



세라믹 과학에 중성자과학 (중성자극소각산란 (USANS) 및 중성자소각산란(SANS))의 적용

글 _ 김만호
한국과학기술연구원

1. 서론

중성자극소각산란 (ultra small angle neutron scattering, USANS)과 소각산란 (small angle neutron scattering, SANS)은 다음의 4가지의 어원, 중성자(neutron), 산란(scattering), 소각(small), 그리고 극소각(ultra small)을 포함하고 있다. 중성자는 어원에서 알 수 있듯이 전기적으로 중성의 성질을 갖고 있는 입자를 말한다, 이는 전기적인 성질을 갖고 있는 광이나 x-선과 구별이 되는 성질 중의 하나이다. 산란은 입사되는 중성자가 물질을 통과하면서 주위로 퍼져나가는 현상을 산란이라 한다. 소각과 극소각은 산란되는 중성자의 각도가 작은 것을 뜻하는데, 극소각은 작은 각도 중에서도 더 작은 각도를 말한다, 따라서 SANS 측정기술은 시료 (예: 세라믹)를 통과하면서 사방으로 퍼져나가는 중성자 중에서도 작은 각도로 퍼져나가는 중성자를 검출기로 측정하는 기술을 말한다. USANS는 작은 각도로 퍼져 나가는 중성자 중에서도 훨씬 더 작은 각도로 퍼져나가는 중성자를 측정하는 기술을 말한다. 여기서는 중성자로 산란 각도를 측정하는 기술이 세라믹재료의 구조연구에 어떻게 사용할 수 있는지를 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1. 중성자란 무엇인가?

원자가 양성자 (양의 전하, 무거움), 양성자 주위를 도

는 전자 (음의 전하, 가벼움), 그리고 전기적으로 중성인 중성자 (전하가 없음, 양성자와 비슷하게 무거움)의 3개의 입자로 되어 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이 3가지 입자들 중에서도 중성자가 가장 늦게 발견되었다. 전자가 J.J Thompson에 의해서 제일 먼저 발견되었고, Rutherford가 양성자를 발견하고, 이후 같은 실험실의 Chadwick가 중성자를 발견하였다. 중성자는 질량 $m=1.0087$ amu, spin $1/2$, 자기모멘트 $\mu_n=-1.9132$ nuclear magneton, 무전하 및 원자들간의 불규칙한 중성자 산란 길이 등을 갖는 특성이 있다. 이중에서도 $1/2$ 스핀, 무전하 성질, 그리고 불규칙한 산란길이는 중성자를 광이나, x-선과 구별시키는 핵심이라 할 수 있다. 여기에 하나를 덧붙이면 중성자 에너지가 x-선보다 훨씬 작아 원자 분자들의 운동에너지와 비슷한 특성이 있다. 중성자극소각산란(USANS)과 소각산란(SANS)을 설명하기에 앞서 중성자산란과학의 역사를 간략히 살펴 보고자 한다.

2.2. 중성자과학의 역사

중성자과학의 역사는 중성자 입자의 발견으로부터 시작되는데, 중성자는 1932년에 러더포드 실험실에서 일하던 Charwick가 발견한다. 참고로 러더포드는 알파입자 (즉, 양성자)를 발견하고, 양성자와 양성자 주위를 도는 전자가 같은 갯수로 이루어져 있어 원자가 전기적으로 중성의 성질을 나타낸다는 것을 알아내었다. 그러나 이러한 전하의 균형에도 불구하고, 양성자와 전자 무게를 모두 더해도 원자핵의 무게보다 작다는 사실로 부터 원



자핵을 구성하고 있는 또 다른 입자가 있어야 한다는 생각을 하였다. 그 후 그의 제자 Chadwick가 원자핵의 무게에서 모자란 만큼의 무게를 갖으며, 전기적으로 중성인 중성자 입자를 발견하였다. 전자, 양성자, 그리고 중성자는 같은 연구실의 Thompson, Rutherford, 그리고 Chadwick에 의해 3대에 걸쳐 스승과 제자가 순차적으로 발견하였다는 재미 있는 사실도 있다. 중성자의 발견으로 원자를 구성하는 양성자, 중성자, 전자를 모두 찾아내게 되었다. 참고로 주기율표에서 보는 원자번호(Z)는 양성자의 갯수를, 원자량(A)은 양성자(Z)와 중성자(N) 개수들의 합 $A=Z+N$ 을 나타낸다. 같은 원소이나 중성자개수가 틀린 원소를 동위원소로 불리운다.

2.3. 중성자원 시설

중성자 소각산란 실험을 하기 위해서는 중성자원이 필요하다. 그런데 중성자소각산란에 사용되는 중성자원은 핵융합반응에서 나오는 연속형 중성자원과 가속기를 이용하여 중성자를 많이 포함하고 있는 원자를 파쇄하여 나오는 펄스형 파쇄 중성자원이 있다. 중성자원은 현재 30여 시설에서 중성자산란용으로 이용되고 있으며, 북미에 연속형 중성자원 4개, 가속기를 이용한 파쇄중성자원이 3개 있으며, 이 중 오크리지국립 연구소에는 원자로와 파쇄중성자원 선형가속기 시설을 갖고 있는데 두 시설 모두 세계 최고의 중성자 유량을 생산한다. 중성자전용 원자로와 가속기가 유럽에 13개 이상있으며, 아시아권에서는 일본이 파쇄중성자원과 원자로를 갖추고 있다. 국내에서는 한국원자력연구원이 국내 유일의 중성자과학 연구용 원자로를 운영중이며, 추후 파쇄중성자 생산이 가능한 100MW 양성자 선형가속기가 경주에 건설되었다. 한자력연구원 냉중성자 실험동에는 2대의 소각산란장치 (40m-SANS와 18m-SANS)와 1대의 극속각산란장치(KIST-USANS)가 있다. 전자는 나노구조연구에 후자는 마이크론구조에 적합하므로 SANS와 USANS를 같이 사용하면 나노에서 마이크론까지의 넓은 범위에서 구조를 연구하는 것이 가능하다. SANS와 USANS를 설명하기에 앞서 중성자의 성질을 먼저 알아보려고 한다.

2.4. 중성자의 성질과 이의 응용

성질 1 (전기적으로 중성, 즉, 무전하): 중성자는 전하가 없기 때문에 물질 내 원자핵들 주위를 돌고 있는 전자들과 아무런 친화력을 갖고 있지 않다. 중성자(분홍색)는 세라믹과 같은 물질을 만나도 세라믹내 전자들(회색)과 아무런 인력이 없음으로 전자를 보지 못하고 그냥 투과(점선) 된다 (Fig. 1). 참고로 전자기파인 x-선이나 전자선(파랑색)은 전자와 친화력이 있어, 물질 내 전자들을 만나면, 산란(또는 회절)을 하게 된다. 이 산란된 전자기파를 검출기나 카메라로 측정하면, 물질 내 원자, 분자, 입자들의 배열 또는 이들의 모양을 알 수 있게 된다. 그러면 중성자는 어떻게 물질 내에서 산란을 일으키는지 궁금할 수 있다. 중성자는 전기적으로 중성임으로 전자를 볼 수 없지만, 원자핵과의 인력이 있어 물질 내 원자핵을 만나면 중성자-핵 친화력으로 인해 중성자 진행 방향이 바뀌는 산란이 생기게 된다. 이를 중성자 검출기로 검출하게 된다. 중성자산란을 이용한 세라믹 구조 연구는 뒤에서 설명하고 여기서는 이러한 성질의 장점이 무엇인지에 대해 살펴 보도록 한다.

원자핵의 개수는 전자 수에 비해 상대적으로 작고, 핵의 지름은 전자 구름보다도 10,000배 정도 작으므로 원자핵의 수밀도 ($\#/cm^3$)도 비례하여 작게 된다. 이는 중성자가 핵을 만날 확률이 그 만큼 줄어 든다는 것을 의미하며 중성자는 핵을 만나기 전까지 산란을 일으키지 않고 물질 내부를 지나 가다가 핵을 만나면 중성자-핵 친화력으로 산란이 일어난다. 따라서 중성자는 두꺼운 시료의 측정에 유리하다. 참고로 x-선과 전자선 같은 전자

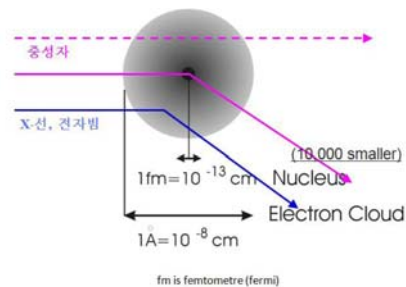


Fig. 1. 중성자, X-선, 전자빔이 원자를 만났을때의 생기는 산란 현상. 회색은 전자구름, 중심의 검은 점은 원자핵, 파랑 실선은 전자기파 빔을 분홍색은 중성자를 나타낸다.



기파선은 물질의 대부분을 차지하는 전자와 친화력이 있으므로 시료의 표면근처에서 이미 전자를 만남으로 물질을 깊이 투과 못하고 표면근처에서 산란이 일어나므로 얇은 시료에 적합하다.

성질 2 (중성자 산란길이의 차): 중성자 산란길이 b 는 원자핵과 중성자의 인력의 세기 정도를 나타내는데, 이를 중성자가 핵에 맞을 면적인 산란 단면적 $\sigma=4\pi^2\langle b \rangle^2$ (간접산란 단면적)으로 표시된다. 따라서 중성자산란 단면적이 클수록 중성자가 원자핵을 만날 확률이 커지며, 산란강도도 세지게 된다. 중성자가 x-선과 구별되는 성질중의 하나가 바로 이 중성자 산란 단면적 (또는 산란길이)이다. X-선 산란길이는 전자가 증가함에 따라 비례하여 증가하므로 원자가가 높은 원소로 이루어진 물질에서 산란이 강하게 나타난다. 이에 반해서 중성자의 산란길이는 경향성이 없어 원소들마다 불규칙한 산란길이 값을 갖게 된다. X-선의 산란길이 $b_{x\text{-ray}}$ 는 전자 반경 r_e 에 원자 번호(Z)를 곱하여 $b_{x\text{-ray}}=Zr_e$ 로 계산할 수 있으며, 중성자의 산란길이는 실험적으로 측정되며 문헌에 동위원소를 포함하여 각 원자들의 산란길이가 보고되어 있다. 중성자 산란 단면적의 예를 Fig. 2에 나타내었다. X-ray 산란 단면적은 원자의 크기가 증가함에 따라 비례하여 증가하나, 중성자는 원자크기와의 어떤 경향성도 보여 주지 않고 있다. 특히 수소와 중수소의 중성자산란 단면적의 차이는 중성자 소각산란에서 중요하게 사용되는 성질중의 하나로 중성자 명암(contrast), 산란강도 등을 조절하는 것을 가능하게 해준다. 이는 기공성 세라믹 연구에 유용하게 사용될 수 있는 성질로 뒤의 응용분야에서 다루기로 하겠다.

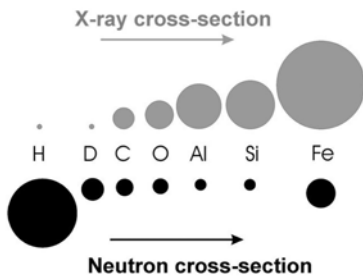


Fig. 2. 중성자 산란 단면적과 xray 산란 단면적

성질 3 (1/2 스핀): 중성자 입자는 스핀(1/2)을 갖고 있는데, 이름에서 알 수 있듯이 스핀은 회전을 의미하고, 이는 각운동이 있다는 것을 의미한다. 스핀의 각 운동으로 인해 생기는 마그네틱 모멘트는 중성자가 철, 코발트, 니켈 등의 자성체와 간섭 산란을 일으켜, 자성체구조, 자성 모멘트 분포 등의 연구에 중성자를 독보적으로 이용하게 된다.

이와 같은 3가지 성질 이외에도 중성자 에너지 (파장)는 원자의 운동에너지와 유사하여, 원자분자의 동력학연구에도 중성자가 많이 이용된다. 여기서는 중성자의 독특한 성질을 이용하여 세라믹의 구조를 나노에서 마이크론까지 측정할 수 있는 중성자 소각산란과 극소각산란에 대해서 살펴 보고자 한다.

2.5. 중성자 소각 산란의 소개

중성자 산란은 여러 산란 현상을 포함 하고 있다. 에너지 변화의 관점에서는 산란 전후의 에너지 변화가 없다는 점에서 탄성산란이다. 중성자 소각산란으로 세라믹과 같은 시료를 측정하면 탄성산란인 중성자소각산란 (small angle neutron scattering, SANS)과 중성자 극소각산란(ultra small angle neutron scattering, USANS)은 간접산란과 비간접 산란을 포함하는 중성자세기가 측정된다. 여기서는 간접 산란과 비간접 산란을 간단히 유도하고 이를 구형인 입자에 적용해보고자 한다.

중성자소각산란 (다른 산란도 마찬가지로)에서 중성자세기 $I(Q)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$I(Q)=A(q) \cdot A(q)^* = \langle b \rangle^2 \sum_{j,k} e^{-iq \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} + N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (1)$$

여기서 $(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$ 는 두 산란체 (j 와 k , 즉 $j \neq k$)간의 거리 (즉, 크기)를 나타내며, b 는 산란길이를, $\langle \rangle$ 은 평균값을 나타낸다. 식(1)은 모든 소각산란에서 관찰되는 현상을 포함하고 있다. 식(1)을 자세히 보면, 첫번째 항은 구조의 크기 (입자의 크기, 또는 입자간 거리 등), 입자의 모양 등에 대한 정보를 갖고 있다. 이에 반해 두번째 항은 입자간의 거리를 나타내는 항이 없이 (즉, $j=k$) 단순히 산란길이의 변화 (즉 산란길이의 분산)만을 포함하고 있는 비탄성산란을 나타내며, 잡음 (background)으로 측정된다. 시료의



투과율, 시료 두께, 기타 소각산란측정관련된 인자 등을 수정한 후, 최종적으로 식(1)을 다시 표현하면, 아래 식(2)와 같이 중성자 절대세기 (단위: $\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)로 표현된다. 중성자과학 분야에서는 중성자 절대세기는 전체 중성자 산란 단면적(total differential cross-section, $d\Sigma/d\Omega(Q)$)으로 불려지나 여기서는 x-ray나 광 산란에 친근한 독자를 위해 중성자세기로 표현하겠다.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \varphi(1-\varphi)(\Delta SLD)^2 P(Q)S(Q) + \text{background} \quad (2)$$

식(1)과 식(2)의 첫번째와 두번째 항은 각각 대응되는 같은 표현이다. 식(2)의 φ 은 입자의 부피분율을, $(\Delta SLD)^2$ 는 입자와 주위와의 중성자명암대비 (contrast)를, $P(Q)$ 는 입자 또는 기공의 모양을 나타내는 모양인자이며, $S(Q)$ 는 입자들 사이의 거리를 나타내는 구조인자이다. 모양이나 구조에 대한 정보를 갖고 있지 않는 시료의 비탄성 산란으로부터 잡음이 측정된다

USANS와 SANS는 나노 크기에 있는 구조를 정량, 정성적으로 측정하는 중성자 산란 기술로, 입자의 모양 (구형, 판상, 원통, 네트워크 등)을 구별 할 수 있게 하며 이들 입자의 부피분율, 밀도, 계면 구조 등을 알 수 있다. 다음에서는 간단히 USANS와 SANS원리 및 무엇을 측정하는지 대해서 살펴보도록 한다. 구조에는 크게 두 가지가 있다 하나는 단일 입자의 모양이고, 또 다른 하나는 두 개 이상 입자의 거리이다. 이들로 부터 구조가 판상(lamellae), 육각형(hexagonal)인지, 아니면 이보다 더 복잡한 구조인지를 알 수 있게 해준다. 전자는 모양인자(form factor), 후자는 구조인자(structure factor)이다.

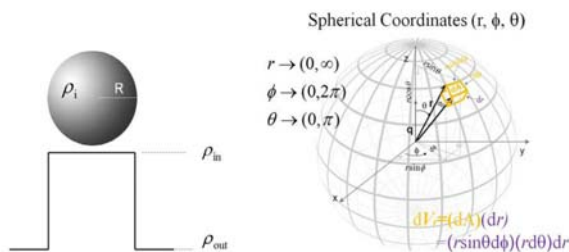


Fig. 3. 내부기($r \leq R$) 일정한 밀도 ρ_{in} 로 되어 있는 구형입자 (a. 왼쪽)와 구형좌표(b. 오른쪽).

모양인자 (Form factor): 식(2)의 모양인자의 이론적 근거와 측정 예를 소개하고자 한다. 먼저 모양인자가 무엇인지를 이해하기 위해서 구형 입자 (예, colloids, SiO_2 입자등)의 모양은 어떤 원리로 측정되는지 살펴보고자 한다. Fig. 3 에서 구형 입자의 내부 밀도가 외부보다 크다고 가정한 경우에 대해 다음과 같이 주어진다.

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_{in} & \text{for } r \leq R \\ \rho_{out} & \text{for } r \geq R \end{cases} \quad (3)$$

여기서 ρ_{in} 과 ρ_{out} 은 구형입자의 내부 ($r \leq R$) 및 외부 밀도($r \geq R$)를 나타낸다. 일반적으로 빛이나 x-ray 산란과 같이 단일 입자에 기인하는 중성자 산란의 증폭 (A)은 공간에서 산란벡터의 함수로 다음과 같이 푸리에 변형(Fourier transform)으로 표시된다.

$$A(Q) = \int_V \rho(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV_r \quad (4)$$

산란벡터 Q와 실제 구형입자의 치수 (예, 반지름 r)와 의 관계는 $\vec{q} \cdot \vec{r} = qr \cos \theta$ (Fig. 3-(b))로 표시되는데, 구형으로부터 산란되는 산란증폭 A(Q)는 식(4)를 구형의 공간 dV_r ($dV_r = r^2 \sin \theta d\phi \cdot d\theta \cdot dr$)에서 표시하면 다음식 (5)와 같이 된다.

$$A(Q) = \int_{r=0}^{r=R} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \rho(r) e^{-iqr \cos \theta} r^2 d\phi \cdot \sin \theta d\theta \cdot dr \quad (5)$$

지루하지만, 식(5)을 한정된 부피 ($r \rightarrow R$)에 대해서 풀면 아래 식(6)과 같은 증폭이 얻어진다.

$$A(Q) = 4\pi \int_{r=0}^{r=R} \rho(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} \cdot dr \quad (6)$$

그런데 실제로 소각산란에서 측정되는 중성자세기 I(Q)는 식(1)에서와 같이 $I(Q) = |A(Q)|^2$ 로 측정되므로, 식(6)을 식(1)에 넣고 얻은 결과에서 얻어진 밀도차 ($\rho_{in} - \rho_{out}$)를 산란길이차 ($\sum_i (\frac{b_i}{V})_{in} - \sum_i (\frac{b_i}{V})_{out}$)로 바꾸면 식(7)과 같이 표현 된다.

$$P(Q) = \left(\sum_i (\frac{b_i}{V})_{in} - \sum_i (\frac{b_i}{V})_{out} \right)^2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \frac{9(\sin QR - QR \cos QR)^2}{(QR)^6} \quad (7)$$

$1/V$ 은 입자 수의 밀도 ($\#/\text{cm}^3$)로 밀도를 나타내며, 입자를 구성하고 있는 원소의 분자량을 알면 쉽게 $1/V = N_A \cdot \rho / M_w$ (여기서, $N_A = 6 \times 10^{23} / \text{mole}$ 아보가드로수,



$\rho(\text{g/cm}^3)$ 밀도, $M_w(\text{g/mole})$ 분자량)으로 전환된다. 구형 뿐만 아니라 판상 및 원통의 경우도 유사한 방법으로 유도되며 Fig. 4은 이들 각각의 경우에 대한 이론적인 소각산란세기를 나타낸다. 몇 가지 특징을 간단히 살펴보면, 판상인 경우는 기울기가 -2로 감소하며, 원통형인 경우 기울기가 -1로 감소됨을 보여주는데, 구형인 경우는 특정 기울기를 보여 주지 않고 반복적인 중성자세기의 진동을 보여 준다. 이러한 주기적인 진폭의 변화는 모양에 상관 없이 모두 -4의 기울기를 보여준다. 따라서 중성자 세기의 기울기로부터 간단히 재료의 모양을 알 수 있다. 또한 진폭의 깊이 변화는 입자의 크기 분포와 관계가 있어, 크기분포가 작을수록 깊은 진폭을 보여주고, 크기 분포가 너무 넓으면 (대략 30% 이상) 진폭을 관찰 할 수 없게 된다.

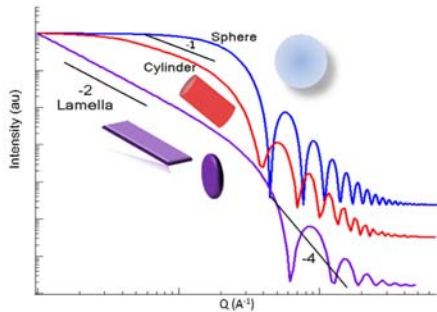


Fig. 4. 구형, 판상, 원통형 구조에 대해 계산된 중성자산란 세기.

그런데 현실 세계에서는 입자의 크기가 100% 균일한 재료가 없으므로, 입자크기의 분산을 고려해야 한다. 이 경우 식(7)을 입자크기 분포를 나타내는 함수 $N(R)$ (예를 들면 크기 분산이 정규분포 함수나 로그정규분포 함수 등)를 사용하면, 식(8)과 같이 표현된다.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \int N(R)R^6 P(Q) dR \quad (8)$$

구형의 입자의 모양은 식(8)과 실험 데이터를 비교하여 구해진다. 참고로 식(8)에서 구조인자 $S(Q)=1$ 로 가정하여 입자간의 간섭으로 생기는 소각산란을 무시하였다. 실험에서 입자간의 간섭효과를 없애고 입자의 모양(즉, 식(7))이나 식(8)에만 해당되는 중성자 산란 단면적을 측정하기 위해서는 입자 농도가 아주 작아야 한다. Fig. 5는 물에 저농도로 분산된 구형 입자를 측정된 중성자극

소각산란(USANS)을 보여준다. 측정된 중성자 데이터에 이론값이 최적으로 맞는 조건을 찾기 위해서 입자 농도, 중성자 명암, 입자 반지름, 크기분포, 잡음 등을 바꿔가며 비교하여 실험치와 가장 잘 맞는 조건에 사용된 인자들을 찾으면 된다. 그런데 입자를 물과 같은 용매에 분산시킬 때 들어간 입자의 양이나, 입자의 화학적 구조, 밀도 등은 이미 알고 있으므로 실제로 이론치와 실험치의 비교는 크기와 입자분포를 변화 시켜 가면서 찾으면 된다. 과거에는 식(8)과 이를 측정치와 비교하여 최적의 조건을 찾기 위해서 컴퓨터 언어로 코딩하는데 많은 시간이 걸렸으나 요즘은 이용자 친화적으로 개발된 프로그램¹⁾을 사용하면 되므로 많은 시간을 줄일 수 있다. Fig. 5는 수용액에 분산된 저농도의 구형입자를 USANS로 측정 한 예이다. 단지 입자의 모양 뿐만 아니라, 입자의 부피 분율, 반지름 및 입자가 정규분포함수를 따른다는 가정 하에 입자크기 분포를 알 수 있다. 입자의 크기 분포는 $\sigma/\langle R \rangle$ 로 표현하는데, σ 는 표준편차이다. 측정된 데이터와 이론 값이 잘 일치됨을 보여준다.

구조인자 (Structure factor): 지금까지는 USANS와 SANS를 이용하여 입자의 모양을 알아내는 이론적 근거 및 USANS 실험 데이터를 살펴보았다. 입자의 모양을

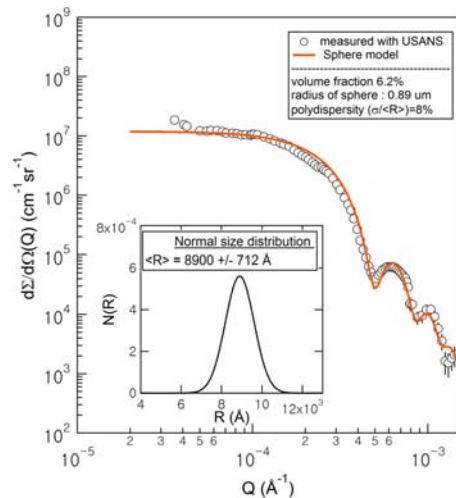


Fig. 5. 물에 낮은 농도로 분산된 구형입자의 USANS 측정 예 (open circle). 실선은 크기 분포를 갖는 구형 입자를 가정하여 측정된 데이터에 fitting 한 것으로, 반지름은 0.89 μm, 크기분포(size distribution)는 8%로 측정되었으며, 크기분포도는 삽입되어 있음.



구별하기 위해서는 측정하고자 하는 입자의 개수 (즉 농도)가 작아야 한다고 했다. 그러면 입자 수가 많아지면 어떻게 되는지 알아보자. 입자 수가 많아지면 결국 이들 입자가 자유 에너지가 낮은 쪽으로 응집하게 된다. 입자가 응집된 재료에서는 중성자가 이들 응집물질을 통과할 때 산란된 중성자들 사이에 간섭이 생기게 된다. 다시 식 (2)로 돌아가서 응집된 입자들 사이의 거리 관계를 나타내는 구조인자 $S(Q)$ 를 살펴 보고자 한다. 모양인자 $P(Q) \sim 1$ 로 가정한다. 입자들의 밀도가 많아지면 여러 형태의 패턴으로 응집하는데, 일반적으로 결정학(crystallography)에서 보여지는 다양한 격자(lattice) 규칙을 따른다. 예를 들면, 반복적인 판상구조의 경우 Fig. 6과 같이 소각산란을 x-축으로 첫 번째 피크 위치 (Q_1)를 기준으로 $1:2:3:4 \dots$ (즉, $Q_1: 2Q_1: 3Q_1: 4Q_1: \dots$)의 상수 비율로 피크가 나타난다. Fig. 6는 판상구조가 다수 적층된 재료의 소각산란계산 예이다. 이웃하는 판상간의 거리 (d)가 멀어질수록 더 작은 각도 (즉, 작은 Q)에서 첫 번째 피크 ($Q_1 = 2\pi/d$)가 나타나며, 이 후에 나타나는 피크는 $1:2:3:4 \dots$ 의 위치에 나타난다. 소각산란을 통해서 구조가 적층된 판상으로 되어 있는지를 구별할 수 있고, 반복되는 거리(d)를 측정할 수 있다. 적층된 판상이외에도 다른 구조도 쉽게 그 구조를 알아 낼 수 있다.

예를 하나 더 들면, 육각형(hexagonal)의 구조를 갖는 재료에서 피크 위치들간의 관계는 입자의 격자층 간의

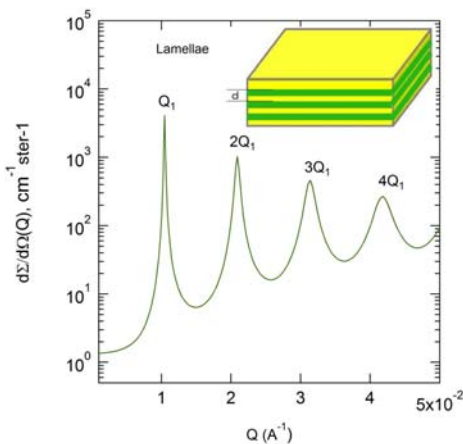


Fig. 6. 규칙적인 판상구조의 중성자소각산란계산 예 (피크 위치 $1:2:3:4 \dots$ 로 나타남).

일반적인 거리 $d_{hkl} = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$ 로 주어지며, 이에 대응하는 산란벡터는 $Q_{hkl} = d_{hkl}^{-1}$ 로 표현된다. 따라서 육각형 모양으로 응집된 구조를 중성자 (또는 x-ray)로 측정하면 첫 번째 피크를 기준으로 $Q_{100}:Q_{110}:Q_{200}:Q_{210} = 1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7} \dots$ 의 순서로 피크가 나타나야 된다. 실제로 잘 알려진 메조 포어 기공체인 MCM-41 (Mobil composite material - 41) silicate의 중성자소각산란을 측정한 예가 Fig. 7에 보여진다. 피크 위치는 정확히 Q_{10} 를 기준으로 $Q_{10}:\sqrt{3}Q_{10}:2Q_{10}:\sqrt{7}Q_{10}$ 의 비율로 나타남으로 MCM-41은 육각형으로 응집된 구조로 이루어져 있다는 것을 알 수 있다²⁾. 이 경우 입자간 거리는 $a = (4\pi/\sqrt{3}Q_{10}) = 44.7 \text{ \AA}$, 층간 거리 $d_{10} = (2\pi/Q_{10}) = 38.8 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있다. 이외에도 $a = 2r + t_w$ 의 관계로부터 MCM-41의 벽의 두께(t_w) 나 원통의 지름(r) 중 하나를 알면 다른 하나를 알 수 있다. 그럼 이러한 중성자 데이터들이 어떻게 측정되는지를 살펴 보고자 한다.

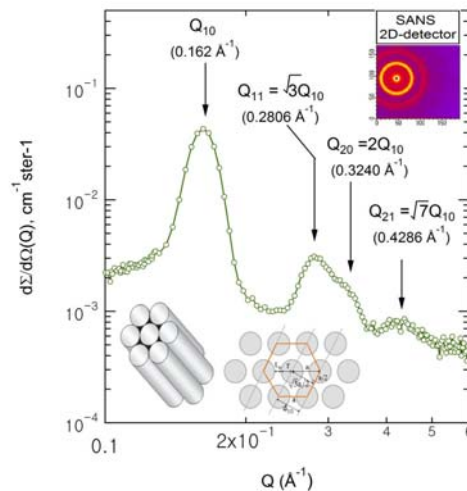


Fig. 7. 육각형으로 응집된 다공성 MCM-41 silicate 구조의 중성자 소각산란 예. 피크 위치는 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ 의 비율로 나타남.

2.6. USANS와 SANS 장치소개

USANS와 SANS 측정 장치는 중성자 광학적인 관점에서 약간 차이가 있으나, 기본적으로 중성자원, 시료 (예: 세라믹, sol, gel, 입자, 액체, 고체등), 시료로부터 산란되어 나오는 중성자신호를 검출하는 검출기로 구성된다. 중성자의 세기나 분해능을 향상시키기 위해 중성

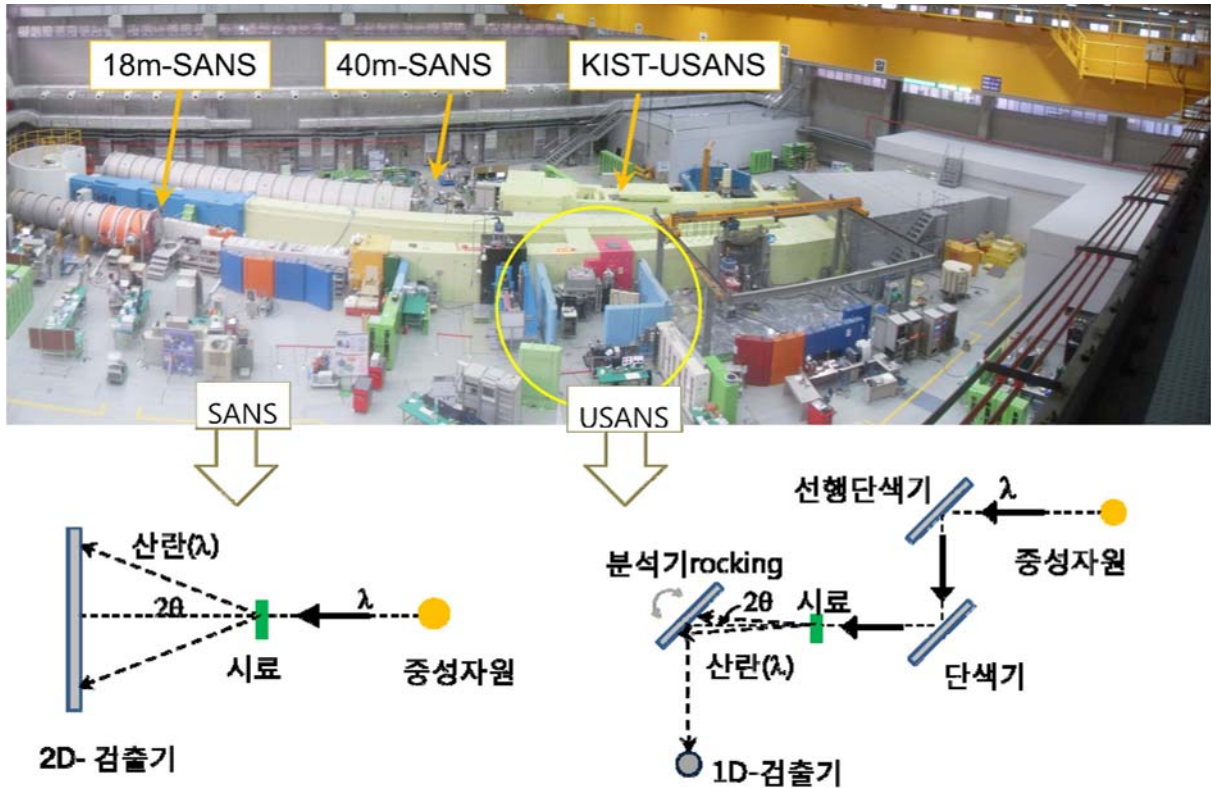


Fig. 8. 한국원자력연구원 냉중성자 실험동에 설치된 하나로 SANS (18m-SANS, 40m-SANS) 측정장치와 한국과학기술연구원 KIST-USANS 측정장치 사진(위). SANS와 USANS에서 구조가 측정되는 단순화된 원리 개념도(아래).

자광학 기술이나 부품이 첨가된다. Fig. 8는 한국원자력연구원 냉중성자 실험동에 설치된 여러 중성자 산란 장치중 SANS와 USANS 장치를 보여주고 있다. 앞에서 중성자 여러 성질 중의 전기적으로 중성인 성질이 있음을 살펴보았는데, 그러면 전기적으로 중성인 중성자 입자를 어떻게 측정 할 수 있는지 의문이 들 수 있다. 엄밀히 말해 중성자 검출기는 중성자를 직접 측정 할 수 없고 간접측정한다고 볼 수 있다. 산란된 중성자가 검출기에 들어가면, 검출기 내에서 핵 반응이 일어나는데, 이때 생기는 전하를 띤 입자를 전기적 신호로 바꾸어 중성자 개수를 검출하게 된다.

SANS는 Fig. 7(삽입된 부분)과 Fig. 8에서 보듯이 시료에서 산란되어 나가는 앞면에 2차원 검출기를 놓고 x축과 y축 양쪽 방향에서 중성자를 동시에 측정하며, 후에 이를 1차원 그래프 원주 방향으로 평균을 취하여 중성자 세기 vs. 산란벡터로 바꾸게 된다. USANS는 시료에서

여러 각도로 산란되어 나오는 중성자를 분석기(analyzer)를 아주 작은 각도로 회전시켜 가면서, 하나의 각도에서 중성자를 검출한 후 다음 각도로 회전(rocking이라고 부름)하여 다음 신호를 순차적으로 검출하게 된다. 2차원 검출기 대신에 1차원 검출기를 사용한다. 이 두 산란 장치 (USANS와 SANS)가 측정하는 산란 각도와 크기를 비교하면, Fig. 9 개념도와 같이 표현 될 수 있다.

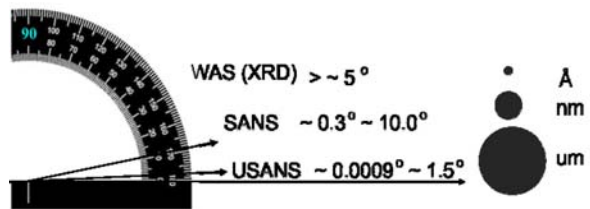


Fig. 9. 극소각산란과 소각산란의 비교 극소각산란은 마이크로의 크기를, 소각 산란은 나노 크기를 측정.



여기서 산란 각도는 산란벡터 (scattering vector) Q (단위, \AA^{-1})와 구조의 크기 d (단위, \AA)와 다음의 관계로 표시 된다.

$$Q (= \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}) = \frac{2\pi}{d} \quad (9)$$

여기서 2θ 와 λ 는 산란각도와 중성자 파장을 표시한다. 식(9)은 크기와 산란벡터 Q (또는 산란각도, 2θ)와는 역수의 관계가 있으므로, 작은 각도에서는 큰 크기를, 반대로 큰 각도에서는 작은 크기를 측정하게 된다.

USANS 장치가 개발되기 전에는 주로 나노 크기의 연구가 주를 이었으나, USANS 장치의 개발로 메조에서 마이크로 영역에서의 연구가 활성화 되고 있으며, 특히 USANS와 SANS를 사용하여, 마이크로에서 나노까지의 광범위한 범위에서의 구조를 이해하고자 하는 노력이 진행되고 있으며, 요즘 많이 언급되고 있는 계층구조 (hierarchical structure) 분야도 넓은 크기에서 구조를 측정하여야 관찰되는 구조이므로 USANS가 자주 사용되는 추세이다.

2.7. 중성자 소각산란 실험시 고려해야 할 사항

측정하고자 하는 크기: 중성자 극소각 또는 소각산란을 측정하기 위해서는 다음 사항을 고려해야 한다. 측정하고자 하는 구조의 크기가 나노크기면 SANS를, 마이크로 크기이면 USANS를, 그리고 마이크로에서 나노까지 넓은 범위에서의 구조를 측정하기 위해서는 USANS와 SANS를 사용하여 둘의 중성자세기를 한 그래프로 나타낸 후 해석을 하면 된다.

명암대비 (Contrast): 식(2)에서 보듯이 측정하고자 하는 시료의 구조와 주위 사이에 중성자산란 길이에서 차이 즉 명암대비 (ΔSLD)²가 있어야 한다. 만약 명암대비가 없으면 (ΔSLD)²=0이 되므로 중성자세기는 측정되지 않게 된다. 물질을 특정 용매에 녹이거나 분산시킬 수 있는 경우 용매가 입자에 대해 명암대비를 갖도록 적절한 동위원소로 치환한다.

농도: 입자의 모양을 보기 위해서는 입자들간의 응집과 간섭산란을 피하는 것이 요구되며, 이를 위해서 희박한 농도 (1% 이하)에서 소각산란을 측정한다 (Fig. 5).

이와는 달리 응집된 구조를 측정하기 위해서는 진한 농도에서 소각산란을 측정한다.

중성자소각산란은 이제까지 소개한 입자의 모양이나 구조 이외에도 기공의 연구에 유용하게 사용될 수 있다.

2.8. 열린 기공, 닫힌 기공, 연결된 기공 (open pores, closed pores, networked pores)

다공성 물질은 주로 촉매에서 비표면적을 늘리거나, 불순물을 걸러내거나, 또는 기공 내에서 분자를 넣고 물리 화학적 현상 등을 이해하는데 많이 사용된다. 특히 중성자 명암대비 조율 기술 (contrast matching technique)을 사용하면, 다공성 물질(멤브레인 등)의 열린기공/닫힌기공 등을 확인할 수 있다. 앞에서 살펴본 중성자 성질 (2)에 따르면, 동위원소간의 산란 단면적이 많이 틀리므로 동위 원소를 적절히 혼합하며, 중성자 명암을 조율 할 수 있다. 예를 들어 잘 알려진 다공성 재료인 Vycor 유리의 기공들이 서로 연결되어 있는지 아니면 고립되어 있는지를 알기 위해서 Vycor matrix 인 SiO_2 와 중성자산란밀도를 맞춘 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (60:40 부피비) 혼합 수용액으로 vycor를 적실 경우 기공이 서로 연결되어 열려 있으면, 물이 모든 기공 안을 채우게 되므로 SiO_2 matrix와 기공간의 명암이 사라지게 된다 ($(\Delta SLD)^2 \rightarrow 0$)³⁾. 만약 기공이 고립되어 있으면 물이 기공을 채우지 못하므로 기공으로 부터의 중성자 신호가 관찰된다. Fig. 10의 실험결과는 혼합

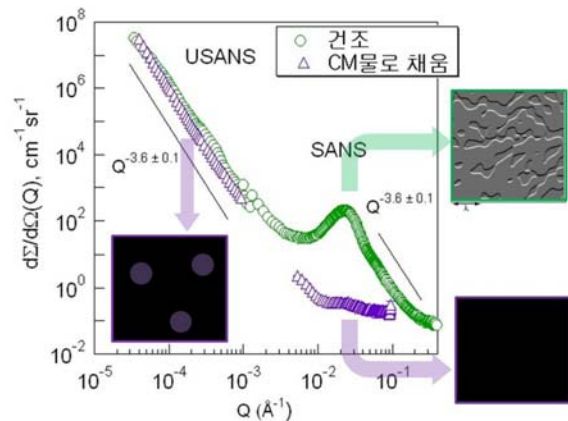


Fig. 10. 건조 Vycor (circle)와 명암일치된 물로 채워진(triangle) 다공성 Vycor. 네모는 계산된 Vycor image로 물로 채워진 경우 image가 사라지게 됨.



수용액에서 대략 1000정도 SANS 측정치가 줄어드는 것을 보여주므로 다공성 유리인 vycor의 기공은 열려져 있음을 알 수 있다. 또한 USANS에서 사라지지 않은 신호는 vycor 제조중에 남아 있는 잔류 B₂O₃에 기인할 수 있다. 이외에도 다공성 물질의 비표면적(면적/부피)이나, 기공뿔대의 밀도를 구할 수도 있다.

3. 결론

USANS와 SANS는 세라믹 재료에서 입자, 기공 등의 모양이나 그 구조를 정량 정성적으로 이해하는데 유용한 측정기술이다. 나노크기는 SANS를 마이크론 크기는 USANS로 측정하며, USANS와 SANS를 둘 다 측정하면 나노에서 마이크론 크기까지 넓은 범위에서 구조를 측정하는 것이 가능하다. 이는 30 cm 길이의 표준자로 3 km의 거리를 측정하는 것과 같다고 할 수 있다. 이와 같은 넓은 범위에서 구조를 측정하게 되면 계층구조(hierarchical structure), 입자들의 엉킴(cluster, aggregation)등도 알 수 있게 된다. 또한 다공성 재료의 경우 열린기공 닫힌 기공의 여부와 기공의 비표면적, 밀도 등을 측정하는 것이 가능하다. 본 총설에서는 USANS와 SANS의 과학적 이용에 대해 극히 일부만 소개한 것이다. 중성자산란 장치는 이용자지원 국가연구시설에서만 가능하므로 이들 기관의 홈페이지를 참고하는 것이 도움이 된다. 국내에서는 국내유일의 중성자산란용 중성자원이 있는 한국원자력연구원 하나로 중성자 시설⁴⁾, 해외에서는 미국표준연구원 중성자산란시설⁵⁾, 오크리지 구립연구소의 중성자시설에 홈페이지⁶⁾에 중성자 산란 관련 유용한 내용이 있다.

감사의 글

본 총설을 작성할 수 있도록 격려해 주신 KIST 박사장 박사님께 진심으로 감사드립니다. 또한 소각산란(SANS) 측정에 도움을 준 한국원자력연구원 중성자과학부 성백석, 한영수 박사님과, MCM-41을 제공해 준 한수경 학생, 고문규 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. S. R. Kline, "Reduction and analysis of SANS and USANS Using Igor Pro," *J. Appl. Cryst.*, **39** 895-900 (2006).
2. M.-H. Kim, J.-M. Doh, S. C. Han, K. H. Chae, B.-Y. Yu, K. T. Hong, A. Jackson, and L. M. Anovitz, "The Pore Wall Structure of Porous Semi-crystalline Anatase TiO₂," *J. Appl. Cryst.*, **44** 1238-45 (2011).
3. M.-H. Kim and C. J. Glinka, "Ultra Small Angle Neutron Scattering Study of the Nanometer to Micrometer Structure of Porous Vycor," *Micro. Meso. Mater.*, **91** 305-11 (2006).
4. <http://hanaro4u.kaeri.re.kr/main.html>
5. <http://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/tutorials/index.html>
6. <http://neutrons.ornl.gov/>

●● 김만호



- 1988년 한국과학기술연구원(KIST) 연구원
- 1996년 University of Tennessee, Materials Science & Engineering 박사
- 1996년 Florida State University, Tallahassee, Postdoc
- 1998년 Oak Ridge National Laboratory, Post Doc and Visiting Scholar
- 2001년 NIST, Center for Neutron Research, Gaithersburg, Instrument Scientist UMD, College Park Faculty Research Associate
- 2006년 한국원자력연구원, Visiting Scholar
- 2007년 한국과학기술연구원(KIST) 선임, 책임연구원