

리트벨트 구조분석법에 의한 CeO₂의 결정크기 및 미세응력 결정

Determination of Crystal Size and Microstrain of CeO₂ by Rietveld Structure Refinement

황길찬 (Gil Chan Hwang) · 최진범 (Jin Beom Choi)*

경상대학교 지구환경과학과, 경상대학교 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 최근 기능성 나노물질로서 반도체 공정 중 기계·화학적 평탄화(CMP)용 연마제로 중요하게 사용되는 세리아(Ceria, CeO₂)에 대해서 X-선 회절분석을 실시하여 리트벨트법에 의한 상세한 구조해석 및 세리아의 입자크기와 미세응력을 측정하였다. 두 시료(RT735, RT835)의 리트벨트 계산 결과 R 지수 값은 각각 $R_p(\%)=8.50, 8.34$; $R_{wp}(\%)=13.4, 13.5$; $R_{exp}(\%)=11.3, 11.5$; $R_B(\%)=2.21, 2.36$; S(Goff: Goodness of fit)=1.2, 1.2를 보여주며 계산이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. CeO₂는 공간군 $Fm\bar{3}m$ 을 가지며, 격자상수는 $a=5.41074(2), 5.41130(6)$ Å, $V=158.406(1), 158.455(3)$ Å³으로 각각 계산되었다. 입자크기 및 미세응력 계산 결과, RT735의 평균 입자크기와 최대 응력은 37.42(1) nm, 0.0026이며, RT835는 72.80(2) nm, 0.0013으로 각각 결정되었다. 입자크기와 미세응력은 서로 반비례함을 알 수 있다.

주요어 : 세리아, 기계·화학적 평탄화(CMP), 리트벨트법, 결정크기, 미세응력

ABSTRACT : Ceria (CeO₂) becomes one of important functional nanomaterials and a key abrasive material for chemical-mechanical planarization (CMP) of advanced integrated circuits in silicon semi-conductor technology. Two synthetic crystalline ceria (RT735, RT835) are studied by the Rietveld structural refinement to determine crystallite size and microstrain. Rietveld indices of RT735 and RT835 indicate good fitting with $R_p(\%)=8.50, 8.34$; $R_{wp}(\%)=13.4, 13.5$; $R_{exp}(\%)=11.3, 11.5$; $R_B(\%)=2.21, 2.36$; S(Goff: Goodness of fit)=1.2, 1.2, respectively. CeO₂ with space group $Fm\bar{3}m$ show $a=5.41074(2), 5.41130(6)$ Å, $V=158.406(1), 158.455(3)$ Å³ in dimension. Detailed Rietveld refinement reveals that crystallite size and microstrain are 37.42(1) nm, 0.0026 (RT735) and 72.80(2) nm, 0.0013 (RT835), respectively. It also shows that crystallite size and microstrain of ceria are inversely proportional to each other.

Key words : ceria, chemical-mechanical planarization (CMP), Rietveld method, crystallite size, microstrain

*교신저자: jbchoi@gsnu.ac.kr

서 론

세리아(Ceria, CeO₂)는 자동차 엔진 배출가스의 주요 유해 물질 3가지 성분(CO, HC, 및 NO_x)을 동시에 제거하는 3원 촉매제(3 way catalysts)의 주요 소재로 널리 사용될 뿐만 아니라, 산업적으로 활용범위가 매우 넓은 기능성 소재로서 코팅제, 발광/형광제, 세라믹 첨가제, 자외선 흡수제, 산소 감지기 등에 사용되며, 유기합성의 촉매 및 높은 굴절률을 이용한 광학재료로 널리 이용된다(이규종 외, 2000; Feng *et al.*, 2006; Kaspar *et al.*, 1999; Kummer, 1986; Mamontov and Egami, 2000). 한편, 고체산화물 연료전지(SOFC=solid oxide fuel cell)의 고체 전해질로서 중요하게 사용되며 이것은 고온에서 무질서도의 증가에 따라 산소 이온이 전해질로서 작용하는 것으로 알려져 있다(Yashima *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008).

특히 나노크기의 세리아는 웨이퍼 공정 중 실리콘 기판의 기계-화학적 평탄화(CMP=chemical-mechanical planarization)용 연마제로서 용도가 점차 중요해지고 있다. CMP 공정은 지난 십년간 가장 빠르게 성장한 반도체 공정으로서 2005년 기준으로 10억불 규모의 나노소재 시장 중 60%가 CMP용 세리아가 차지하고 있으며, 그 중 일본산(히타치 화학)이 80%로 전 세계 시장을 주도하고 있다(Feng *et al.*, 2006). 따라서 나노입자 크기의 결정질 세리아의 합성이 최근에 경쟁적으로 이루어지고 있으며, 그 중에는 상온 용침법(Chen and Chang, 2005; Zhang *et al.*, 2002), 단파 열수법(Bondioli *et al.*, 2005), 열수 성장법(Shuk and Greenblatt, 1999), 기계-화학적 공정법(Bumajdad *et al.*, 2004), 열용해법(Wang *et al.*, 2002), 분사 열분해법(Lopez-Navarrete *et al.*, 2002; Kodas and Hampden-Smith, 1999), sol-gel법(Hartridge and Bhattacharya, 2002), 열 가수분해법(Hirano *et al.*, 2000), 열-용액 합성법(Yabe *et al.*, 1999) 등 다양한 합성법이 개발되어 있다. 그러나 많은 합성법에도 불구하고 CMP용 연마제로서 특성상 합성되는 입자의 형상이 구형이어야 하며(만약 다면체나 각진 형상은 반도체 박막을 긁어 불량률을 높하게 됨), 균일한 나노 입자의 제어 및 연마시 강도에 영향을 미치는 미세응력(microstrain) 등은 세리아의 합성에 많은 장애가 되어 실제 상업적인 합성은 쉽지가 않다. 국내에서는 수열법에 의한 합성(이규종 외, 2000)이 보고되었으며, 최근

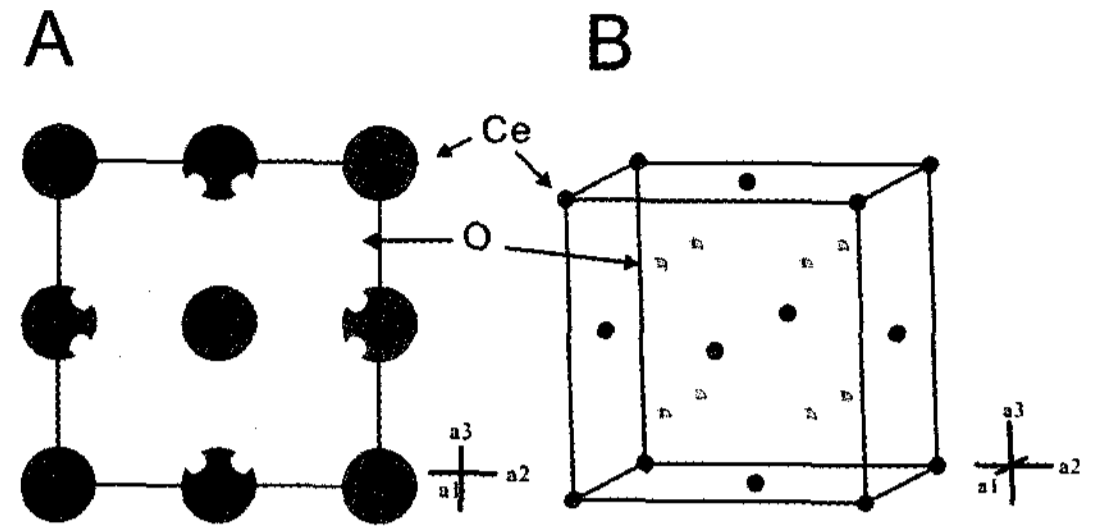


Fig. 1. Crystal structure of CeO₂ shows cubic fluorite-like structure ($Fm\bar{3}m$), whose cell parameters are 5.41074(2) Å (RT735) and 5.41130(6) Å (RT 835), respectively. A is projection to (001). Oxygen ions in the unit cell composed cubic lattice ($a=2.7054$ Å).

에 중소기업인 (주)KC-Tech에서 상업적인 규모로 합성에 성공하여 성능의 우수성은 입증되었으나 일본산 제품의 국내 특허에 규제를 받아 시장 진입에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

CeO₂는 등축정계(공간군 $Fm\bar{3}m$)로서 형석과 같은 구조를 갖으며, Ce⁴⁺의 양이온을 중심으로 한 FCC 구조(Z=4)를 이루고 있다(그림 1). CeO₂는 상온에서 안정한 구조를 이루는데, 산소 이온은 버퍼 역할 및 전도성 역할을 한다. 고온으로 갈수록 산소이온의 무질서도가 증가하며 이온들의 반발력에 따른 CeO₂의 특성이 달라진다. Yashima *et al.* (2003)는 1770°K까지 중성자 분말회절 실험을 통하여 CeO₂의 격자상수는 온도 상승에 따라 증가하며, 열진동인자(B: temperature factor)의 경우 B(O)가 어떠한 온도에서든 B(Ce) 보다 큰 것으로 보고했다. 이것은 곧 CeO₂에서 산소 이온이 전도체로서의 역할을 함을 의미한다. Yashima *et al.* (2006)는 온도에 따른 산소 무질서도의 확산경로에 관해 리트벨트 분석법에 따라 (111)와 (100)의 두 방향의 경로를 제시했는데, 세리아의 물성을 좌우하는 중요한 인자로서 입자크기와 응력을 언급하고 있다. 회절선의 폭에 영향을 주는 입자크기 및 응력 연구는 Scherrer (1918), Williamson and Hall (1953)에 의해 처음 연구되었다. 리트벨트 방법을 이용한 입자크기와 응력 연구는 Keijser *et al.* (1983), Post and Bish (1989), Young (1993)에 소개되고 있으며, 최근에 Karen and Woodward (1998)를 비롯하여 Maciel *et al.* (2003), Balzar and Popa (2005) 및 Corradi *et al.* (2006) 등에 의해 미세

Table 1. Experimental details and final parameters of CeO₂

Sample No.	RT735	RT845
Equipment	High resolution X-ray diffractometer (SIEMENS D5005)	
Rad./Mono.	CuK α /graphite (40 kV/30 mA)	
2 θ scan	10° ~ 120°	
Step size & time (total steps)	0.02°, 10 sec (5,501)	
Rietveld software	Fullprof2000 + WinPLOTR	
Space group	$Fm\bar{3}m$	
Starting model	ICSD* #29049 (Harwood, 1949)	
Max. intensity (counts)	4,325	5,963
<i>N-P+C</i>	5,490	5,479
<i>R_p</i> (%)	8.50	8.34
<i>R_{wp}</i> (%)	13.4	13.5
<i>R_{exp}</i> (%)	11.3	11.5
<i>R_B</i> (%)	2.21	2.36
<i>S</i> (GofF)	1.2	1.2
Durbin-Watson d stat	1.7340	1.7693
<i>X</i>	0.386(6)	0.190(4)
<i>Y</i>	0.082(3)	0.061(2)
<i>Z</i>	0.0007(0)	0.0

* ICSD: Inorganic Crystal Structure Database by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe

구조분석 연구가 이루어지고 있다. 이번 연구는 리트벨트법에 의한 나노 물질의 미세구조 분석을 통해 국산 세리아 결정입자의 크기와 미세응력을 결정하여 국내 특허에 나타난 일본산 세리아와의 물성의 차이를 밝히고자 한다.

연구 방법

분말 X-선 회절분석

연구에 사용된 시료는 (주)KC-Tech이 제공한 CeO₂ 분말 시료 2종(RT735, RT835)이며, X-선 회절분석(XRD)은 SIEMENS/Bruker AXS D5005 고분해능 회절분석기를 이용하여 실시되었다. 시료 분석은 원형 형태의 플라스틱 홀더(직경=25 mm, 깊이=1.3 mm)를 사용하여 분당 30회의 속도로 회전시키면서 이루어졌다. 분석조건은 40 kV/35 mA의 조건 하에서 흑연 단결정을 사용한 단색화 장치에 의한 Cu-K α 단일 파장($\lambda=1.5406$ Å)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였

다. 10~120° 2 θ 구간에서 주사 간격 0.02° 2 θ , 주사 시간 10초로 각각 설정하였으며, 총 5,501의 데이터가 얻어졌다. 이 때 2개의 시료에 대한 회절선의 최대강도는 각각 4,325 (RT735) 및 5,963 (RT835) counts의 값을 나타내었다. 회절선은 Bruker사의 분석프로그램인 Eva(v.11)를 이용하여 PDF #34-0394와 일치함을 확인하였고, 또한 세리아 외에 다른 불순물은 합성되지 않았음을 알 수 있었다. 시료에 대한 X-선 회절분석 실험 조건은 표 1에 나타내었다.

리트벨트 방법

합성시료 CeO₂에 대한 리트벨트(Rietveld, 1969) 구조분석은 공간군 $Fm\bar{3}m$ 으로 ICSD #29046 (Harwood, 1949)을 초기 구조모델로 사용했다. 계산에 사용된 프로그램은 FullProf2000 (Rodríguez-Carvajal, 2002)이며, 결과는 WinPLOTR (Roisnel and Rodríguez-Carvajal, 2002)으로 작도하였다. 피크 함수는 Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt

(Finger *et al.*, 1994) 함수를 선택하였으며, 이 때 회절기기의 고유값에 의한 회절선의 영향을 미치는 요소인 반치폭(FWHM)을 정의하는 3개 인자 U, V, W 는 석영 표준시료를 여러 차례 측정한 값인 -0.004219, 0.012128, 0.000475를 사용하였으며, 입자크기와 미세응력에 영향을 미치는 요소인 X, Y, Z 는 계산 도중 결정하도록 하였다. 구조계산 과정은 기저선 설정 후 격자상수를 값을 다시 결정하였고, 다음으로 시료의 편향성 인자와 비대칭성인자를 고려하였다. 비대칭성 인자는 40°까지 보정하였으며, 열등방성 인자와 로렌치안과 가우시안 함수의 인자를 고려한 후 각 원자의 자리를 결정하였다(Rodríguez-Carvajal, 2002).

결정 크기 및 미세응력의 계산

결정 크기와 회절선의 적분 폭과의 관계는 쉐러식(Scherrer, 1918)으로 잘 알려져 있으며(① 식), 응력(ϵ)은 Stokes and Wilson (1944)의 식에 의해 ② 식과 같이 표현된다. 회절선의 적분폭은 브래그 회절각의 영향에 따라 입자 크기와 응력에 영향을 미친다.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{① 식}$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad \text{② 식}$$

여기서 D_{hkl} 는 결정 입자의 크기(Å), λ 는 X선의 파장, θ 는 회절각을 나타낸다. β 는 회절선의 적분폭으로 로렌치안과 가우시안 함수로 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Lorentzian } \beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} + \beta_{\text{inst.}} \quad \text{③ 식}$$

$$\text{Gaussian } \beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{strain}}^2 + \beta_{\text{inst.}}^2 \quad \text{④ 식}$$

따라서 회절선의 적분폭에 영향을 미치는 요소로 시료의 크기와 응력 그리고 회절기기에 의한 회절선의 영향을 고려하여 회절선의 적분폭이 결정된다. 한편, 리트벨트 계산에 주로 사용하는 피크 프로파일 함수는 pV (pseudo-Voigt) 함수이지만, 입자의 크기와 응력을 계산하기 위해 pV 함수를 개량한 Tompson-Cox-Hastings pV (TCH-pV) 함수(Thompson *et al.*, 1987; Finger *et al.*, 1994)를 사용하여 회절선의 프로파일을 계산한다. 식

⑤에서 보듯이 TCH-pV 함수는 로렌치안과 가우시안 함수의 선형 조합에 의한 함수이다.

$$\text{TCH-pV} = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{⑤ 식}$$

$$\text{⑤ 식에서 } \eta = 1.3660q - 0.47719q^2 + 0.01116q^3 \quad \text{⑥ 식}$$

$$\text{⑥ 식에서 } q = H_L/H \quad \text{⑦ 식}$$

⑦ 식에서

$$H = [H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5]^{1/5} \quad \text{⑧ 식}$$

⑧ 식에서 H 는 반치폭(FWHM=full-width at half-maximum)을 나타내며, 상수는 $A=2.69269, B=2.42843, C=4.47163, D=0.07842$ 이며, H_G 와 H_L 은 각각 다음과 같다.

$$H_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta} \quad \text{⑨ 식}$$

$$H_L = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad \text{⑩ 식}$$

⑨와 ⑩ 식에서 3개의 인자 U, V, W 는 석영 표준시료 측정값으로부터 결정된 값을 사용하고, 나머지 3개의 인자 X, Y, Z 는 리트벨트 계산 도중 결정된다. 이 때 결정의 크기는 등방성 기준으로 평균 크기이며 응력은 최대응력을 말해준다. 여기에 대한 상세한 수식은 Thompson *et al.* (1987) 및 Paiva-Santos *et al.* (1999) 등의 논문에 소개되어 있다.

결과 및 토의

리트벨트의 계산결과를 나타내는 R지수(R-index) (Sakata and Copper, 1979)는 표 1에 나타내었으며, RT735에 대한 리트벨트 정밀화 결과를 그림 2에 나타내었다. 여기서 관측 패턴(Observed)은 X-선 회절 실험 데이터, 계산 패턴(Calculated)은 이론적으로 계산한 데이터, 그리고 차이(Residuals)는 두 데이터 간의 차이를 나타내었다. 그림 2에서 보듯이, 두 회절 패턴 간에 회절선의 누락이 전혀 없이 서로 잘 일치하고 있다. 회절각 28° 이하에서는 회절선이 관찰되지 않으며 28°~120° 사이에서 회절선의 수는 총 13개이며 28.5° 근처(111)에서 가장 강하게 나타난다.

리트벨트 지수를 살펴보면(표 1), 리트벨트 구조계산 후 이론적으로 예상되는 지수(R_{exp} : ex-

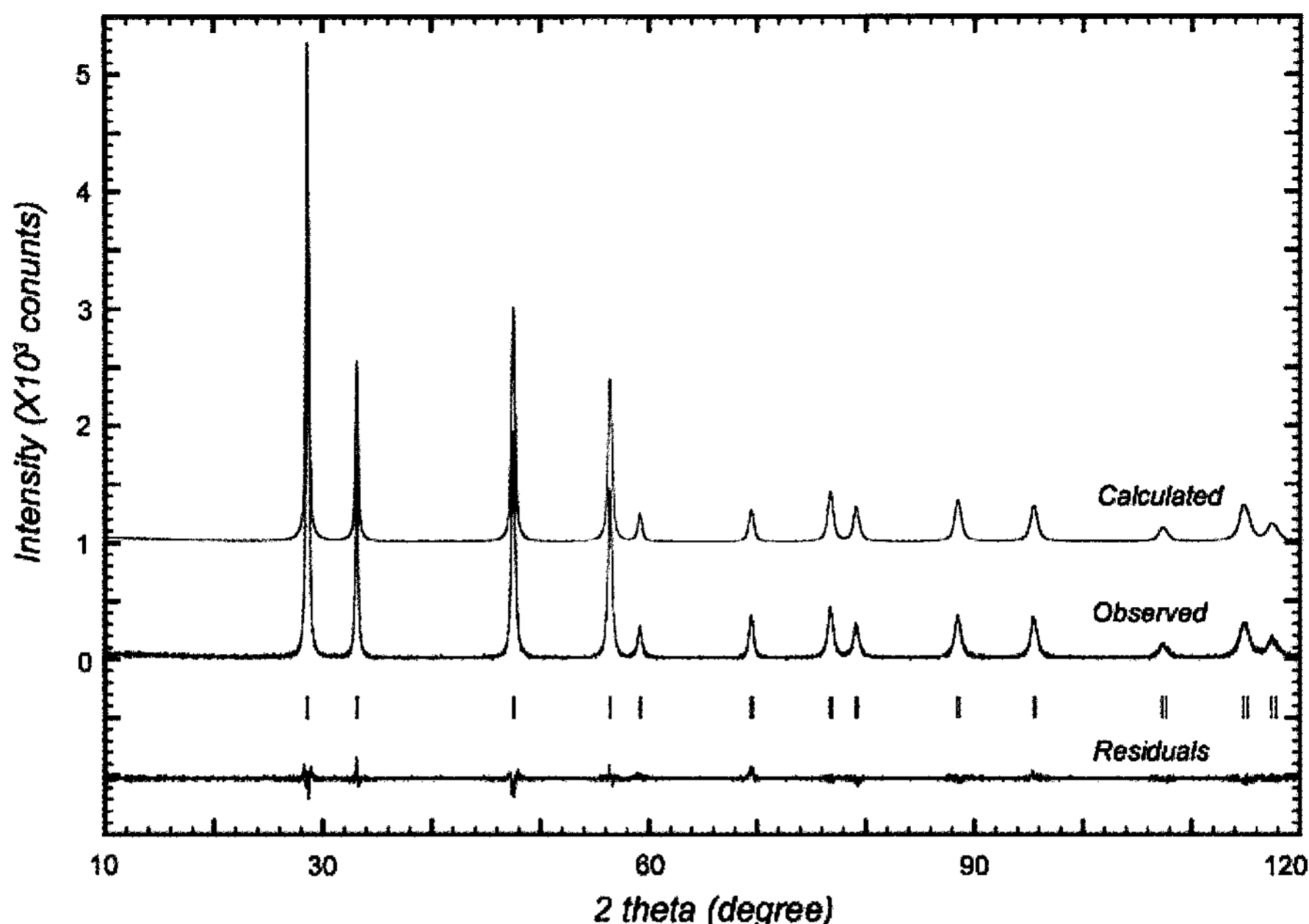


Fig. 2. Observed and calculated X-ray powder diffraction and residuals for CeO₂ (RT735). Vertical bars indicate Bragg reflections.

pected R)는 RT735와 RT835 각각에 대해 11.3와 11.5%를 보여주며, 패턴 지수(R_p : pattern R)는 각각 8.50와 8.34%, 가중치 지수(R_{wp} : weighted pattern R)는 각각 13.4와 13.5%를 보여준다. 여기서 R_{wp} 값의 크기가 중요한 것이 아니라 R_{exp} 에 대한 R_{wp} 의 비교인데, fitting의 양호, 불량정도를 지시하는 S 값(Goodness of fit: R_{wp}/R_{exp})으로 나타내며 모두 1.2가 얻어졌다. 통상 리트벨트 계산 결과 S 값이 1.5 내외이면 계산이 잘 진행된 것으로 고려하는데(Post and Bish, 1989), 이번 계산에서 얻어진 1.2는 아주 이상적인 계산 결과로 판단된다. 이는 합성된 세리아의 높은 결정도와 실험 데이터의 최대강도와 기저선(background)의 비가 충분히 클 뿐만 아니라 기저선의 기복이 매우 낮은 데도 일부 기인한다. 브래그 지수(R_B : Bragg R)는 각각 2.21과 2.36%를 보여주는데 계산이 잘 되었음을 보여준다.

이에 따라 계산된 격자상수는 표 2에 나타내었으며, 등축정계로서 공간군 $Fm\bar{3}m$ 을 가지며, RT735에 대하여는 $a=5.41074(2)$ Å, $V=158.406(1)$ Å³, RT835에 대하여는 $a=5.41130(6)$ Å, $V=158.455(3)$ Å³으로 각각 결정되었다. 격자상수는 RT835가 RT735에 비해 미소하게나마 큰 값을

가진다. 표 2에서 보듯이, ICSD #28709 (Brauer and Grading, 1954)의 경우 다른 연구결과들과 비교하여 격자상수가 다소 낮은 값을 보여준다. 이는 시료의 합성 방법 및 분석 방법에 의한 차이 값으로 생각된다. 이번 연구의 단위포와 이전의 연구들과 비교했을 때, 두 시료(RT735, RT835)는 기존의 값들의 평균적인 값을 보여주고 있다.

원자간 평균거리와 각도를 표 3에 나타내었다. 그림 1에서 보듯이, 실질적으로 각 이온들 간에 상호작용하는 인력은 모서리와 각 면의 중앙에 존재하는 Ce 양이온의 영향에 의해 O 음이온의 무질서에 영향을 주게 되며 O-O 거리에 따른 영향도 고려가 될 것으로 판단된다. RT735 및 RT835의 원자 간의 평균거리(Ce-O)는 각각 2.342919(8), 2.34316(2) Å이다. 결합각(O-Ce-O)은 RT735의 경우 70.5288(5)°, 109.4712(7)°이며, RT835의 경우 70.5288(12)°, 109.4712(15)°이다.

한편, 리트벨트 구조 계산에서 결정된 가우시안 인자 값은 RT735가 0.0183(4)이고 RT835가 0.0020(1)이다. 이 값에 따라 두 시료에 대한 입자크기 및 응력을 계산하였으며 표 4에 나타내었다. RT735의 평균 입자크기는 37.42(1) nm이고, 최대응력은 26.427(6)%% (0.0026)이며, RT835의

Table 2. Unit cell parameters of various CeO₂

Sample	a (Å)	V (Å ³)	References
ICSD #28709	5.389	156.5	Brauer & Gradinger (1954)
ICSD #28753	5.411(1)	158.43	Ruedorff & Valet (1953)
ICSD #29046	5.411(2)	158.4	Harwood (1949)
ICSD #52887	5.411	158.43	Taylor (1984)
ICSD #53995	5.41	158.34	Goldschmidt & Thomassen (1924)
ICSD #61595	5.4109	158.42	Whitfield <i>et al.</i> (1966)
ICSD #72155	5.4124(1)	158.55	Wolcyryz & Kepinski (1992)
RT735	5.41074(2)	158.406(1)	This study
RT845	5.41130(6)	158.455(3)	This study

Table 3. Interatomic bond-distance (Å) and angle (°) of the CeO₂ determined by the Rietveld structural refinement

Sample No.	Distance (Å)	Angle (°)
RT735	Ce-O: 2.34292(1) × 8	O-Ce-O: 70.5288(5) × 12 109.4712(7) × 12
RT835	Ce-O: 2.34316(2) × 8	O-Ce-O: 70.529(1) × 12 109.471(2) × 12

Table 4. Crystallite size and microstrain of CeO₂

Sample No.	RT735	RT835
Avg. size (nm)	37.42(1)	72.80(2)
Japan*	30~100	
Max. microstrain	0.0026	0.0013
Japan*	0.01~0.7	

* Ceria from Hitachi Chemicals, Japan

평균 입자크기는 72.80(2) nm이고, 최대응력은 12.992(2)%% (0.0013)으로 각각 계산되었다. 입자크기의 경우 RT835가 약 2배 정도의 크기를 보여준다. 그러나 평균 최대응력의 경우 이와는 반대로 RT835가 RT735의 약 1/2 값을 보여준다. 이것은 입자의 크기와 응력의 관계가 응력의 역수에 비례함을 알 수 있으며, Maciel *et al.* (2003)의 SnO₂에 대한 연구 결과와 일치한다. 표 4에서 보듯이, 특히 출원한 히타치 화학 CeO₂의 평균 입자크기와 최대응력을 각각 30~100 nm, 0.01~0.7의 범위로 정하여 특히 침해의 소지를 피하기 어렵게 하고 있다. (주)KC-Tech의 CeO₂의 입자 크기는 일본산 세리아 입자의 크기 범위에 포함되지만, 다행히 최대응력은 일본산보다

적은 값을 보여주고 있다. 따라서 반도체 공정 중 가장 빠르게 성장하고 있는 CMP용 연마제로서 국내산 CeO₂의 시장진입이 본격적으로 이루어지고 향후 수출의 길도 열렸다고 판단된다.

결론

산업적으로 활용도가 매우 높은 기능성 나노소재인 세리아(CeO₂)의 두 시료(RT735, RT835)에 대해서 X-선 회절분석을 실시하여 리트벨트법으로 상세한 구조해석 및 세리아의 입자크기와 미세응력을 측정하였다. RT735와 RT835의 리트벨트 정밀화 결과 R 지수 값은 각각 $R_p(\%)=8.50, 8.34$; $R_{wp}(\%)=13.4, 13.5$; $R_{exp}(\%)=11.3, 11.5$;

$R_B(\%)=2.21, 2.36$; $S(\text{GofF})=1.2, 1.2$ 을 보여주며 계산이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그 결과, 세리아는 등축정계(공간군: $Fm\bar{3}m$)를 가지며 RT735와 RT835의 단위포는 각각 $a=5.41074(2), 5.41130(6)$ Å; $V=158.406(1), 158.455(3)$ Å³으로 계산되었다. 또한 세리아의 입자크기 및 응력 계산을 통해 RT735의 평균 입자크기와 최대 응력은 $37.42(1)$ nm, $26.427(6)\%$ (0.0026)이며, RT835는 $72.80(2)$ nm, $12.992(2)\%$ (0.0013)으로 각각 결정되었다. 입자의 크기와 미세응력은 서로 반비례함을 알 수 있다. 특히 일본산과 비교하여 국내산 세리아의 미세응력 값이 서로 달라 국내외 반도체 공정에서 CMP용 연마제로서 특히 침해를 하지 않고 경쟁할 수 있게 되었다. 따라서 본격적인 국내 시장 진출과 수출의 기회도 얻게 되어 이 연구는 학문적인 성과와 더불어 국가 산업발전에 기여할 수 있는 중요한 역할을 하였다고 판단된다.

참고문헌

- 이규종, 박병규, 이태근, 황연, 김철진, 최성철 (2000) 수열법에 의한 CeO₂ 분말 합성. 한국결정학회, 11, 52-57.
- Balzar, D. and Popa, N.C. (2005) Analyzing microstructure by rietveld refinement. The rigaku journal, 22, 16-25.
- Bondioli, F., Ferrari, A.M., Lusvarghi, L., and Manfredini, T. (2005) Synthesis and characterization of praseodymium-doped ceria powders by a microwave-assisted hydrothermal (MH) route. J. Mater. Chem., 15, 1061-1066.
- Brauer, G. and Gradinger, H. (1954) Die Oxydsysteme des Cers und des Praseodyms. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 277, 89-95.
- Bumajdad, A., Zaki, M.I., Eastoe, J., and Pasupulety, L. (2004) Microemulsion-based synthesis of CeO₂ powders with high surface area and high-temperature stabilities. Langmuir, 20, 11223-11233.
- Corradi, A.B., Bondioli F., Ferrari A.M., and Manfredini T. (2006) Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. Mater. Res. Bull., 41, 38-44.
- Chen, H. and Chang, H.Y. (2005) Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. Ceram. Int., 31, 795-802.
- Feng, X., Sayle, D.C., Wang, Z.L., Paras, M.S., Santora, B., Sutorik, A.C., Sayle, T.X.T., Yang, Y., Ding, Y., Wang, X., and Her, Y.S. (2006) Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres. Science, 312, 1504-1508.
- Finger, L.W., Cox D.E., and Jephcoat, A.P. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. J. Appl. Cryst. 27, 892-900.
- Goldschmidt, V.M. and Thomassen, L. (1924) Crystal structure of natural and synthetic oxides of U, Th and Ce. Phys. Rev., 23, 763-764.
- Hartridge, A. and Bhattacharya, A.K. (2002) Preparation and analysis of zirconia doped ceria nanocrystal dispersions. J. Phys. Chem. Solid, 63, 441-448.
- Harwood, M.G. (1949) Variation in density and colour of cerium oxide. Nature, 164, 787-787.
- Hirano, M., Fukuda, Y., Iwata, H., Hotta, Y., and Inagaki, M. (2000) Preparation and spherical agglomeration of crystalline cerium(IV) oxide nanoparticles by thermal hydrolysis. J. Am. Ceram. Soc., 83, 1287-1289.
- Karen, P. and Woodward, P.M. (1998) Liquid-mix disorder in crystalline solids: ScMnO₃. J. Solid State Chemistry, 141, 78-88.
- Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M. (1999) Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today, 50, 285-298.
- Keijser, T.H.D., Mittemeijer, E.J., and Rozendaal, H.C.F. (1983) The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. J. Appl. Cryst., 16, 309-316.
- Kodas, T.T. and Jampden-Smith, M.J. (1999) Aerosol Processing of Materials. John Wiley Sons.
- Kummer, J.T. (1986) Use of noble metals in automobile exhaust catalysts. Am. Chem. Soc., 90, 4747-4752.
- Li, G.R., Qu, D.L., Yu, X.L., and Tong, Y.X. (2008) Microstructural evolution of CeO₂ from porous structures to clusters of nanosheet arrays assisted by gas bubbles via electrodeposition. Langmuir, 24, 4254-4259.
- Lopez-Navarrete, E., Caballero, A., and Gonzales-Elipse, A.R. (2002) Low-temperature preparation and structural characterisation Pr-doped ceria solid solutions. J. Mater. Res., 17, 797
- Maciel, A.P., Lisboa-Filho, P.N., Leite, E.R., Paiva-Santos, C.O., Schreiner, W.H., Maniette, Y., and Longo, E. (2003) Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. J. Euro. Ceram. Soc., 23(5), 707-713.
- Mamontov, E. and Egami, T. (2000) Structural defects in a nano-scale powder of CeO₂ studied by pulsed neutron diffraction. J. Phys. Chem. of Solids, 61(8),

- 1345-1356.
- Paiva-Santos, C.O., Gouveia, H., Las, W.C., and Varela, J.A. (1999) Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Materials Structure*, 6, 111-114.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Bish, D.L. and Post, J.E. (eds.) *Modern Powder X-ray Diffraction*. Chap. 9. Review in *Mineral.*, 20, 277-308.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2002) An Introduction to the Program Fullprof 2000 (Version July 2001) (PDF electronic manual) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Roisnel, T. and Rodríguez-Carvajal, J. (2002) WinPLOTR, a Graphic Tool for Powder Diffraction (PDF electronic manual) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- Ruedorff, W. and Valet, G. (1953) Über das Ceruranblau und Mischkristalle im System CeO₂-UO₂-U₃O₈. *Zeitschrift für Anorgan. und Allgem. Chemie*, 271, 257-272.
- Sakata, M. and Cooper, J.J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Crystal.*, 12, 554-563.
- Scherrer, P. (1918) Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. II. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2, 98.
- Stokes, A.R. and Wilson, A.J.C. (1944) The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates-I. *Proceedings of the Physical Society*, 56(3), 174-181.
- Shuk, P. and Greenblatt, M. (1999) Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} solid solutions. *Solid State Ionics*, 116, 217-223.
- Taylor, D. (1984) Thermal expansion data: II. Binary oxides with the fluorite and rutile structures, MO₂, and the antiferroite structure M₂O. *Transactions and J. British Ceram. Soc.*, 83, 33-37.
- Thompson, P., Cox, D.E., and Hastings J.B. (1987) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *J. Appl. Cryst.*, 20, 79-83.
- Wang, Y., Mori, T., Li, J.G., and Ikegami, T. (2002) Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 3105-3107.
- Williamson, G.K. and Hall, W.H. (1953) X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22-31.
- Wolcyrz, M. and Kepinski, L. (1992) Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La₂O₃ in La-Pd-O system. *J. Solid State Chemistry*, 99, 409-413.
- Whitfield, H.J., Roman, D., and Palmer, A.R. (1966) X-ray study of the system ThO₂-CeO₂-Ce₂O₃. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28, 2817-2825.
- Yabe, S.M., Yamashita, S., Yoshida, M., Hasegawa, S., and Sato, K. (1999) *Kidorui*. 36, 24-25.
- Yashima, M., Ishimura, D., Yamaguchi, Y., Ohoyama, K., and Kawachi, K. (2003) High-temperature neutron powder diffraction study of cerium dioxide CeO₂ up to 1770 K. *Chemical Physics Letters*, 372(5-6), 784-787.
- Yashima, M., Kobayashi, S., and Yasui, T. (2006) Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497°C. *Solid State Ionics*, 177(3-4), 211-215.
- Young R.A. (Ed.) (1993) *The Rietveld Method*. IUCr., Oxford, chap. 8, p. 146
- Zhang, F., Chan, S.W., Spanier, E., Apak, Q., and Jin, R.D. (2002) Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 127.

접수일(2008년 6월 4일), 수정일(1차 : 2008년 6월 14일),
 게재확정일(2008년 6월 14일)