

적색광원을 위한 CdS 나노 입자의 제조와 성질

박관휘, 강현욱, 김상식¹, 김성현*고려대학교 화공생명공학과, 고려대학교 전기공학과¹

(kimsh@korea.ac.kr*)

Synthesis of CdS Nanoparticles for the Source of Red Light and Characterization

Kwanhwi Park, Hyun Uk Kang, Sang Sig Kim¹, Sung Hyun Kim*

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

Department of Electrical Engineering, Korea University¹

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

나노미터의 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 그 물리화학적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다른 특성을 보인다. 이러한 성질을 이용하여 최근 들어 나노 반도체 화합물을 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다.⁽¹⁾ 본 연구에서는 2-6족 나노 화합물 중 하나인 CdS 나노 입자를 이용하여 전계발광(electroluminescence)용 나노 형광체를 제조하였다. CdS 나노 입자는 질산카드뮴 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 마이크로이멀션 시스템에서 반응시켜 4~5nm의 구형 형태로 합성하였다. 이렇게 얻은 CdS 결정은 X-ray diffraction(XRD), Transmission electron microscopy (TEM) 분석을 통해 입자의 결정성과 형태를 분석하였고, UV-vis 분광법 그리고 Photoluminescence (PL)를 통해 입자의 발광 특성을 분석하였다. 이를 통해 합성된 CdS 입자를 이용하여 적색 영역의 파장영역을 가지는 나노 형광체로의 적용가능성을 확인할 수 있었다.

이론

CdS나 ZnS, 그리고 CdTe 같은 2-6족 화합물은 벌크일 경우 에너지 갭이 근적외선 영역에 해당하나, 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭의 증가와 양자효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광선 영역의 광소자의 소재로 사용될 수 있다.

현재 이러한 양자 효과를 가지는 나노 반도체 화합물을 합성하는 방법으로 크게 기상 증착법을 이용한 자기조립법과 용액상에서 합성하는 방법이 있다. 후자의 경우, 제조 비용이 적게 들고, 합성 조건을 조절함으로써 입자의 크기를 조절할 수 있고, 크기 분포를 고르게 할 수 있다는 장점이 있어 최근 많이 이용되고 있다.

콜로이드를 이용한 나노 입자 합성법 중의 대표적인 시스템인 물과 oil 마이크로 이멀션 시스템에서는 전구체의 농도와 원료물질의 몰 비율 $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactant}]$ 가 크기를 조절하는 중요한 요소임이 알려져 있다.⁽²⁾⁽³⁾

본 연구에서는 마이크로 이멀션 시스템의 한 종류인 Winsor 2 마이크로 이멀션을 이용하여 실험하였다.⁽⁴⁾ 이 상태는 용매로 물과 Diethyl Ether를 사용하고 계면활성제로 AOT를 사용한다. 이 방법은 상대적으로 많은 양의 나노 입자를 얻을 수 있는 장점이 있다.

실험방법

0.04M의 질산카드뮴 수용액과 0.05M의 AOT를 Diethyl Ether에 녹인 용액을 반응기에 주입하고 20분간 강하게 교반하여 완전하게 혼합되도록 하였다. 그런 다음 0.12 μl 의 도데칸

사이올(dodecanethiol)을 주입하여 다시 10분간 교반시켜 capping할 수 있도록 하였다. 그 후 0.04M 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응할 수 있도록 30분간 교반을 해주었다. 이렇게 얻어진 용액을 잠시 방치하면 상이 분리되어 생성물이 위층의 디에틸에테르 층으로 분리되었다. 이를 추출하여 과량의 용액을 로터리 evaporator를 이용하여 50°C, 감압상태에서 증발시킨 후, 에탄올을 첨가하여 부반응물과 미반응 계면활성제를 제거하고 입자들을 침전시켰다. 에탄올을 첨가한 후 30분 정도가 지나면 입자들의 침전이 어느 정도 진행되고 이를 필터 페이퍼(기공 47nm)를 이용하여 거른 다음, 상온 상압의 상태에서 건조시켜 입자들을 얻었다.

반응 조절 변수로 전구체의 농도와, 물과 계면활성제의 몰 비율을 조절하여 실험한 후 UV-vis spectra 특성을 관찰하였다. 여기서는 몰 비율을 대신해서 계면활성제인 AOT의 농도를 사용하였다. 실험 조성은 표 1과 같다.

액상 분석은 침전시킨 입자를 유기용제에 재분산시켜 수행하였다.

결과

Figure 1은 디에틸에테르에 분산되어 있는 dodecanethiol- capped CdS 나노 입자를 UV-vis spectra로 분석한 것이다. CdS 분산용액은 색이 있는 용액이므로 가시광선 영역에서 peak가 나타나야 한다. 하지만 그림을 통해 보듯이 420~450nm의 영역에서 약한 peak만이 보인다. 이러한 결과는 입자들이 수 나노미터 크기를 가져 양자효과를 나타낼 때 보이는 현상이다.⁽²⁾

Figure 2는 AOT의 농도의 증가에 따른 UV-vis spectra 특성이다. AOT의 농도가 증가하면서 물과 계면활성제의 몰 비율이 감소하고 입자의 크기가 작아져서 peak가 왼쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3은 전구체의 농도의 영향을 본 것으로 농도가 증가하면서 peak가 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전구체의 농도가 증가할수록 입자의 크기가 커지기 때문이며 이러한 경향은 Steigerwald 등의 논문에서도 나타난 바 있다.⁽²⁾

실험방법에서 제시한 방법을 이용하여 얻은 입자를 침전하지 않고 Transmission electron microscopy (TEM) 영상을 촬영한 그림이 Figure 4이다. TEM 촬영은 디에틸에테르에 분산되어 있는 CdS 나노 입자를 Carbon-coated copper TEM grid에 올려 실행했다. Figure 4를 통해서 입자들의 모양이 구형의 입자들임을 확인할 수 있고 서로 뭉쳐있더라도 각자의 고유한 형태와 크기가 보존되며, 더 큰 입자들로 응집되지 않음을 확인할 수 있었다. 그리고 그림에서 대부분의 입자들이 4~6nm 정도의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 실험을 통해 얻은 CdS 나노 입자를 건조한 후 측정된 X-ray diffraction(XRD) 결과로서 제조된 CdS 나노 입자가 Hexagonal 구조를 가지고 있음을 보여준다. 그리고 44~52° 사이의 2θ영역에서 넓은 영역의 peak를 볼 수 있었다. 이러한 현상도 양자 효과의 하나로 서로 비슷한 위치에 있던 (110), (103), (112)등의 결정면의 XRD peak가 겹치면서 peak 간의 구별이 힘들어지는 것으로 보인다.

Figure 6에는 제조된 CdS 나노 입자의 Photoluminescence (PL)를 측정결과를 나타내었다. 이 결과로부터 전구체의 농도가 작아지면서 Photoluminescence의 peak가 왼쪽으로 약간씩 이동하는 것을 확인할 수 있었으며 전체적으로 600~620nm의 영역에서 넓은 적색 peak 관찰하였다. 따라서 CdS 나노 입자는 단독으로 적색광원으로 사용하기에는 문제가 있지만 다른 물질의 Capping 물질로 사용하여 적색광원으로 사용될 수 있을 것으로 보인다.

결론

본 연구에서는 마이크로 이멀션 법을 이용하여 CdS 나노 입자를 합성하고 UV-vis 분광법과 Photo-luminescence (PL)분석을 통해 적색 가시광선 영역의 발광원으로서의 응용 가능

성을 확인하였다. 또한 전구체의 농도, 물과 계면활성제의 물 비율을 변수로 사용하여 특성 변화를 관찰하였다.

실험에서 얻어진 CdS 나노 입자는 4~6nm의 구형 입자로서 PL 측정시 620nm 부근에서 넓은 peak를 보이므로 단독으로 적색광원으로 사용하기에는 약간의 어려움이 있다. 이러한 문제는 CdS 나노 입자를 다른 반도체 화합물로 코팅하므로써 해결할 수 있다.

감사의글

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소저감 및 처리개발기술)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Resch, U., A. Eychmuller, M. Haase and H. Weller, *Langmuir*, **8**, 2215 (1992)
- (2) Steigerwald, M. L., A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, *J. Am. chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988)
- (3) 송승환, 박상준, 임종주, 박상권, *Applied Chemistry*, **5**, 216 (2002)
- (4) Khomane, R. B. , A Manna, A. B. Mandale, and B. D. Kulkarni , *Langmuir*, **18**, 8237 (2002)

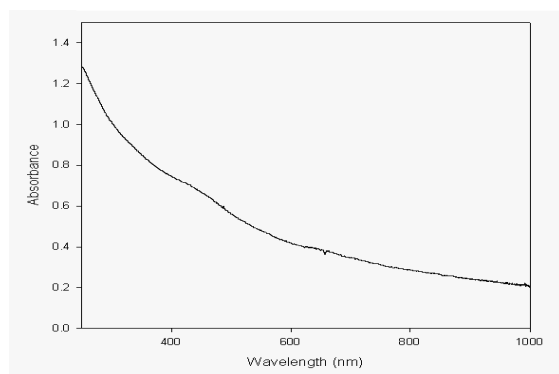


Figure 1. UV-vis spectra of CdS nanoparticles dispersed in diethyl ether

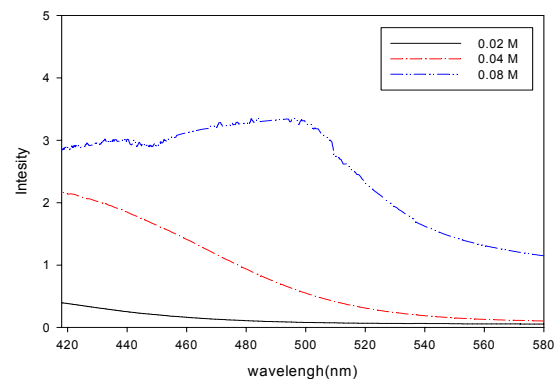


Figure 2. UV-vis spectra of CdS nanoparticles with concentration change of Cd²⁺ & S²⁻

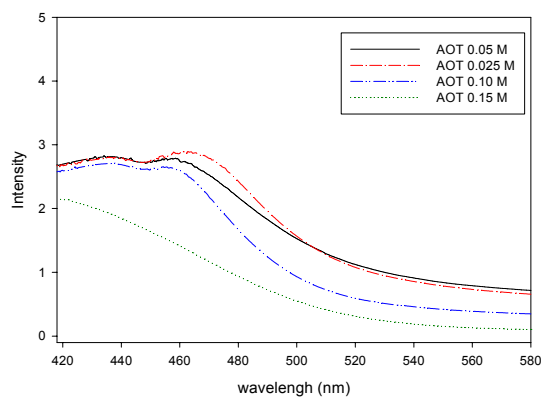


Figure 3. UV-vis spectra of CdS nanoparticles with concentration change of AOT

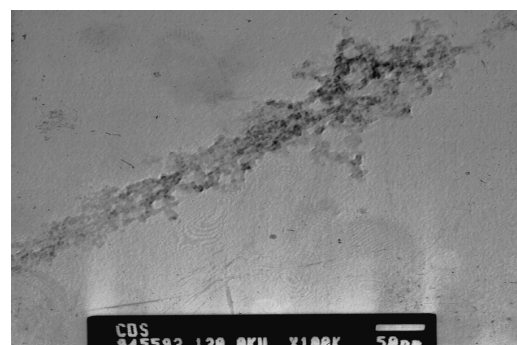


Figure 4. TEM image of CdS nanoparticles

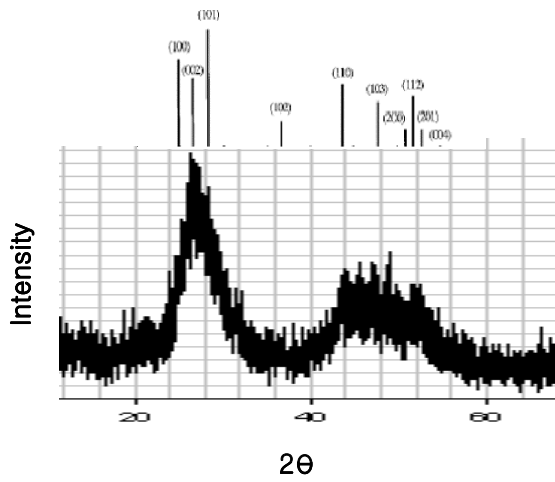


Figure 5. XRD pattern of CdS nanoparticles

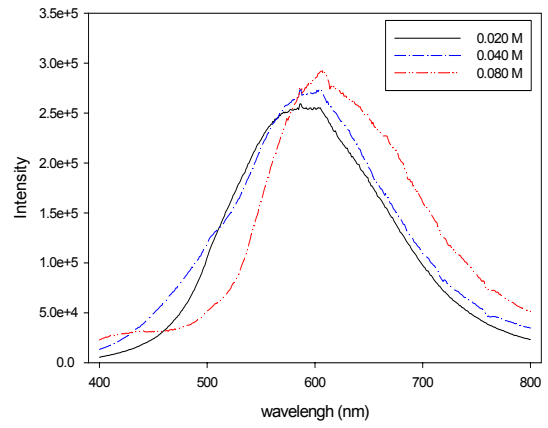


Figure 6. PL of CdS nanoparticles

Table 1. 반응 용액의 계면활성제 및 원료물질 농도

계면활성제 농도		질산카드뮴과 황화나트륨의 농도	
1	0.025 M	1	0.02 M
2	0.050 M	2	0.04 M
3	0.100 M	3	0.08 M
4	0.150 M		