

CdS/ZnS 코어/셸 나노입자의 발광특성 분석

박관휘, 강현욱, 김상식¹, 김성현*
 고려대학교 화공생명공학과; ¹고려대학교 전기공학과
 (kimsh@korea.ac.kr*)

Luminescence Characterization of CdS and CdS/ZnS Core/Shell Structure

Kwanhwi Park, Hyun Uk Kang, Sangsig Kim¹, Sung Hyun Kim*
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
¹Department of Electrical Engineering, Korea University
 (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⁾ 그리고 발광효율을 증가시키기 위해서 도핑이나 코팅 등 많은 방법이 제시되고 있다. 본 연구에서는 2-6족 나노 화합물 중 하나인 CdS 나노 입자를 이용하여 전계발광 (electroluminescence)용 나노 형광체를 제조하고 이것을 다시 ZnS를 코팅하여 CdS/ZnS 코어/셸 구조를 합성했다. CdS 나노 입자는 카드뮴 아세테이트($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 황화나트륨 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 마이크로이멀션 시스템에서 반응시켜 합성하고 ZnS는 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 사용하여 합성했다. UV-vis Spectrum, Photolumscence (PL) 그리고 Electroluminescence (EL)를 통해 입자의 발광 특성을 분석하였다. 그리고 AFM을 이용하여 필름의 표면과 입자크기를 분석하였다. 이를 통해 CdS/ZnS 코어/셸 구조가 성공적으로 합성됨을 확인했다.

이론

양자점을 이용한 백색발광 소자 기술은 벌크의 에너지 상태는 연속적이거나 양자점의 에너지 상태 밀도는 불연속적이라는 특성을 활용하는 것이다. 즉 양자점에서의 밴드갭 Edge에 전자와 정공의 상태 밀도는 벌크 보다 매우 높아 여기된 전자와 정공이 결합하는 수가 많아 발광 효율이 크다는 원리를 이용하여 적색, 녹색, 청색의 발광소자를 제조하는 것이다. 양자점은 크기가 작아질수록 에너지 갭이 커지는 특징을 나타내므로 조성이 동일한 반도체 물질의 경우에도 그 크기를 조절하면 원하는 색깔의 빛을 얻을 수 있다. 빛의 3원색인 적색, 청색, 녹색의 단색광 광원은 반도체 대상물질을 합성반응에 의하여 크기를 조절하면 제조할 수 있다. 이와같은 합성반응에 의하여 제조된 적색, 녹색, 청색의 양자점 입자들을 투명 적극층에 백색광을 발광할 수 있는 배합비로 균일하게 분산시켜 단일소자를 제조하면 백색광을 얻을 수 있다.

현재까지의 연구는 반도체 II-VI족 화합물을 이용하여 다양한 합성방법으로 양자점을 형성하는 발광소자를 제작하는 것으로 그 대상 물질은 주로 CdSe, CdS, CdTe, ZnS 등이다. CdS나 ZnS, 그리고 CdTe 같은 2-6족 화합물은 벌크일 경우 에너지 갭이 근적외선영역에 해당하나, 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭의 증가와 양자효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광선 영역의 광소자의 소재로 사용될 수 있다.

콜로이드를 이용한 나노 입자 합성법 중의 대표적인 시스템인 물과 oil 마이크로이멀션 시스템에서는 전구체의 농도와 원료물질의 몰 비율 $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactant}]$ 가 크기를 조절하는 중요

한 요소임이 알려져 있다.⁽²⁾⁽³⁾ 전구체의 농도가 높을수록 생성되는 입자의 크기는 작아지고 밴드갭이 커져서 높은 에너지 상태에서 광발광을 한다. 그리고 W의 경우 W가 작을수록 입자의 크기가 작아지고 밴드갭이 증가하는 경향이 있다.

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

CdS/ZnS 코어/셸 구조를 합성하는 방법은 0.01M의 카드뮴 아세테이트와 0.1M의 AOT/Heptane 용액을 반응기에 주입하고 20분간 강하게 교반하여 완전하게 혼합되도록 한다. 그런 다음 0.12ml의 도데칸사이올(dodecanethiol)을 주입하여 다시 10분간 교반시켜 capping할 수 있도록 하였다. 그 후 0.01M의 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응할 수 있도록 20분간 교반을 해 주었다. 그런 다음 셸을 형성하기 위해 0.1M의 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 를 주입하여 20분간 다시 교반한 후 0.1M 황화나트륨을 주입하여 20분간 교반하여 반응이 완전하게 일어나도록 한다. 이렇게 얻어진 용액을 잠시 방치하면 상이 분리되어 생성물이 위층의 헵탄층으로 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.

이렇게 얻은 입자를 톨루엔같은 유기용제에 분산시켜 분석을 실시했다.

유기 용매에 분산된 입자는 스핀코팅을 통해서 필름으로 제작한다. 필름은 먼저 ITO 기판을 왕수를 이용하여 Etching한다. 그 후 2200rpm조건으로 20sec간 PVK (PVK 0.17g/Toluene 20ml)를 스핀코팅한 후 이를 5회 반복한다. 그리고 같은 조건으로 생성된 입자를 25회 반복해서 스핀코팅을 실시한 후 알루미늄 전극을 증착하여 소자를 제조하였다.

결과

그림 1은 합성된 입자들을 bulk CdS와 CdS 나노입자와 흡광도를 비교한 그림이다. 그림에서 보면 bulk CdS의 경우 흡광이 거의 없고 직선의 형태를 가진다. 그리고 CdS와 Core/Shell 구조를 가지는 경우를 비교하면 흡광의 형태가 매우 유사한 것을 확인할 수 있다. 하지만 Core/Shell 구조를 가지지 않는 CdS의 경우 시간이 지남에 따라 Bulk CdS와 매우 유사하게 나타나는 것으로 보아 aggregation이 진행이 되는 것으로 파악된다. 그에 비해서 Core/Shell 구조를 가지는 경우 시간에 따른 aggregation의 영향은 거의 없는 것으로 파악된다. Intensity가 감소하는 원인은 분산시킨 약의 차이로 파악된다.

그림 2은 에테르에 분산된 황화카드뮴 용액을 스핀코팅 한 얻은 AFM 영상이다. 이를 통해서 입자의 평균 크기가 약 5~6nm인 것을 확인 할 수 있으면, 입자의 균일한 코팅에는 만족스러운 결과를 얻지 못했다. 그림 3는 먼저 11-Mercapto-1-undecanol을 먼저 LBL 방법으로 필름을 형성한 후 그 위에 에테르에 분산된 황화카드뮴 용액을 이용하여 LBL 필름을 제작한 결과이다. 역시 입자의 크기는 5~6nm를 가지고 필름의 균일함도 기대에 미치지 못하는 결과를 가진다. 그림 4은 먼저 1,6-hexandithiol을 먼저 LBL 방법으로 필름을 형성한 후 그 위에 에테르에 분산된 황화카드뮴 용액을 이용하여 LBL 필름을 제작한 결과이다. 역시 입자의 크기는 5~6nm를 가지고 필름의 균일성도 만족스러운 결과를 가진다.

그림 5는 합성을 통해서 얻은 Core/Shell 구조의 입자들을 PL (Photoluminescence, 광발광)분석을 한 결과이다. 결과에서 보듯이 얻은 직후의 입자와 표면을 에탄올을 이용하여 세척하고

입자를 얻어 다시 분산한 결과에 큰 차이가 없다. 그리고 소성을 통해서 Core/Shell 구조의 입자들 표면에 있는 계면활성제를 비롯한 유기물의 제거한 경우에도 발광세기에만 변화가 있을 뿐 형태와 발광 위치가 매우 유사함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 합성을 통해서 얻은 Core/Shell 구조의 입자가 우리가 원하고자 하는 구조로 합성된 것을 확인하는 결과이다. 이 경우 발광이 되는 부분은 Core 인 CdS로 Quantum Barrier로 사용되는 물질에 의해서 발광위치가 변화한다. 그런데 유기물이 제거된 상황에서도 같은 발광위치를 가진다는 것은 같은 물질이 Quantum Barrier로 사용된다는 것을 의미하며 이는 Shell로 사용된 ZnS이다.

그림 6은 소자로 만든 Core/Shell CdS/ZnS 입자의 EL(Electro-luminescence, 전계발광) 분석한 결과이다. 전계발광을 확인한 결과 빛이 너무 약해서 발광세기를 측정함에 어려움이 있다. 그리고 전체적인 발광세기가 약해서 위의 그래프에서 보이듯이 노이즈가 많이 나타난다. 결과를 PL 결과와 비교하면, PL 결과는 약 420nm 정도에서 매우 뚜렷한 결과를 얻은 반면에 전계발광의 결과는 PL 결과에서 red shift하여 약 450nm 부근에서 발광세기가 측정된다. 그러나 결과가 매우 약해서 broad 한 peak를 가진다.

결론

본 연구에서는 마이크로 이멀션 법을 이용하여 CdS/ZnS 나노 입자를 합성하고 UV-vis Spectrum을 분석하여 안정성을 확인했다. 그리고 AFM을 통해서 입자가 ITO 기판에 약 5nm 정도의 평균 크기로 필름을 형성하고 있음을 확인했다. 또한 발광특성을 확인하여 약 420~450nm에서 발광하는 것을 확인했다.

감사의 글

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)

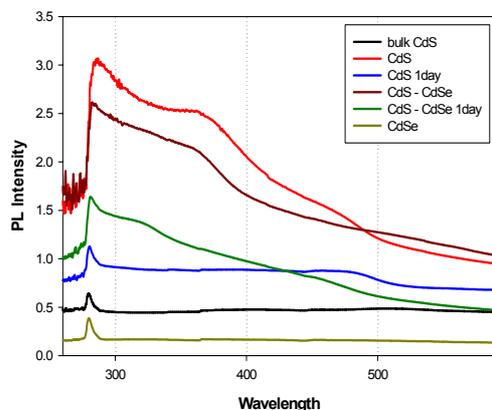


그림 1. UV-vis Spectrum of CdS/ZnS Core & Shell Nanoparticles.

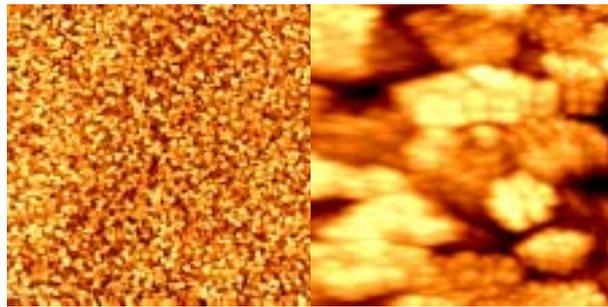


그림 2. AFM Image of SC Film of CdS nanoparticles dispersed in diethyl ether (10 μm*10 μm & 1 μm*1 μm)

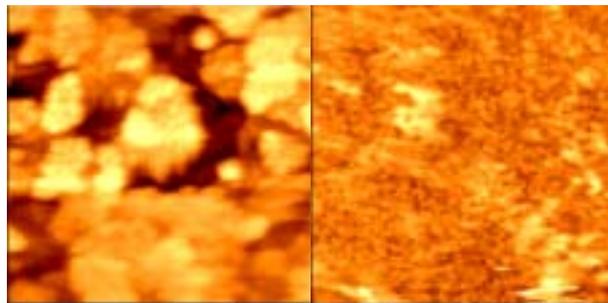


그림 3. AFM Image of 11-Mercapto-1-undecanol and CdS SAMs (10 μm*10 μm & 1 μm*1 μm)

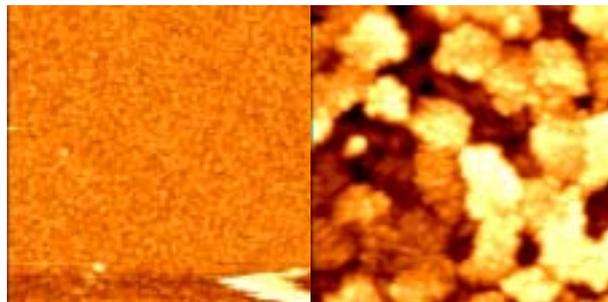


그림 4. AFM Image of 1,6-hexandithiol and CdS SAM (10 μm*10 μm & 1 μm*1 μm)

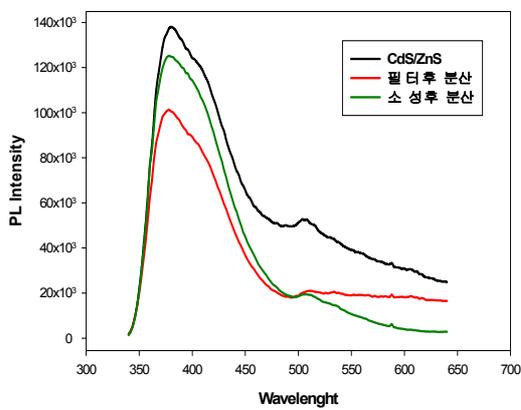


그림 5. Photoluminescence of CdS/ZnS Core & Shell Nanoparticles.

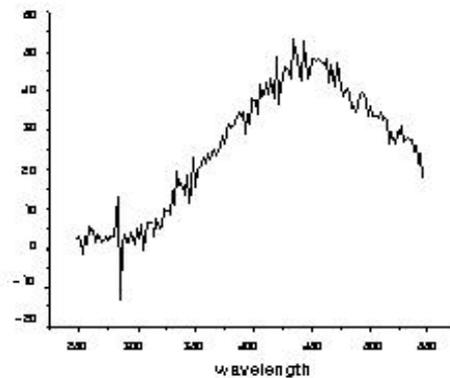


그림 6. Electro-luminescence of CdS/ZnS Core & Shell Nanoparticles.