CdS 나노입자와 CdS/ZnS 나노입자의 열처리 특성 분석

박관휘, 유홍정, 정원근, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Heat-Treatment Effect of CdS Nanoparticles and CdS/ZnS Core-Shell Nanoparticles

Kwanhwi Park, Hong Jeong Yu, Won Keun Jeong, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical & Biological 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[1]. 지난 수년 동안 반도체화합물의 이러한 성질로 인하여 반도체화합물에 관한 연구가 관심을 끌고 있다.[2] 최근 들어서 나노 반도체 화합물에 대한 관심으로 화합물의 성장 메카니즘 규명[3] 뿐 아니라 반도체화합물의 성질을 이용한 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다.[4] CdSe,[5] CdS[6] 그리고 ZnS[8] 같은 II-VI족 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. 나노입자의 성능을 향상시키는 방법으로 발광이온의 도핑[8], 광학 어닐링[9] 그리고 코어/셀 방법[10]등이 연구되어졌다. 하지만 열처리 방법은 나노입자의 유기물을 제거하여 발광성능을 향상시킬 수 있는 가능성이 있는 방법이지만 현재 수행된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 일반적인 마이크로이멀젼 방법으로 합성된 CdS 및 CdS/ZnS 나노입자의 열처리 특성 영향을 분석하여 발광성능 향상 가능성을 조사하였다.

실험방법

0.01M의 카드뮴 아세테이트와 0.1M의 AOT/Heptane 용액을 반응기에 주입하고 60분간 강하게 교반하여 완전하게 혼합되도록 한다. 그런 다음 0.25ml의 도데칸사이올(dodecanethiol)을 주입하여 다시 30분간 교반시켜 capping할 수 있도록 하였다. 그 후 0.01M의 황화나트륨 수용액을 주입하고 60분간 교반을 해 CdS 나노입자를 합성하였다. 그런 다음 셀을 형성하기 위해 0.1M의 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$를 주입하여 30분간 다시 교반한 후 0.1M 황화나트륨을 주입하여 60분간 교반하여 CdS/ZnS 나노입자를 합성하였다. 과량의 용액을 로터리 evaporator를 이용하여 50℃, 감압상태에서 증발시킨 후, 에탄올을 첨가하여 부반응물과 미반응 계면활성제를 제거하고 입자들을 침전시켰다. 에탄올을 첨가하여 침전된 입자들을 휠터 페이퍼를 이용하여 거른 다음, 상온 상압의 상태에서 건조시켜 입자들을 얻었다. 제조된 입자를 일반대기에서 상온에서 570℃로 2시간 동안 승온하면 가열한 후 570℃에서 2시간 동안 유지하면서 유기물을 제거한 후 냉각하여 입자를 열처리 했다. 제조된 입자들은 FT-IR, TEM, UV-vis 분광법과 PL (photoluminescence) 분광법을 이용하여 분석하여 열처리 전후의 나노입자의 특성을 비교하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 CdS 나노입자 (a), CdS/ZnS 나노입자 (b), 열처리한 CdS 나노입자 (c), 열처리한 CdS/ZnS 나노입자 (d)와 순수한 AOT (e)의 FT-IR 그래프이다. 그리고 관련된 화합물의 FT-IR 피크를 Table 1에 기술하였다. CdS 나노입자 (a)와 CdS/ZnS 나노입자 (b)의 FT-IR 결과는 CdS (720와 1730cm^{-1}), ZnS (720, 1350와 1730 cm^{-1})그리고 AOT (1400~1500와 2800~2900 cm^{-1})밴드와 일치한다. 이을 통해서 AOT가 코팅된 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다. 열처리된 나노입자의 경우는 유기물이 제거되었으므로 AOT에 관련된 영향이 많이 줄어들었고, SO_4에 관련된 영향이(600~650와 1100~1200cm-1) 커졌다. 이는 고온의 열처리 과정에서 산화반응이 진행되어 $CdSO_4 \cdot 7H_2O$와 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 같은 물질이 합성되었기 때문이다.

Figure 2는 CdS 나노입자 (a), CdS/ZnS 나노입자 (b), 열처리한 CdS 나노입자 (c),열처리한 CdS/ZnS 나노입자 (d)의 TEM 이미지이다. 열처리 전의 나노입자는 4~5nm의 크기를 가지는 구형입자를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 CdS 나노입자에 코팅된 ZnS 층이 매우 얇다는 것을 의미하며, 이는 밀도, 분자량등의 물리적 특성치로 계산된 결과와 일치한다. 그리고 합성된 나노입자가 응집되지 않고 자기의 크기를 유지하고 있으며 결정성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 하지만 Heptane 같은 유기용매의 영향으로 선명한 이미지가 나타나지 않는다. 열처리를 한 나노입자의 TEM 이미지인 Figures 2(c)와 2(d)는 수십에서 수백 나노미터로 다양한 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 결정성이 더욱 우수해졌고, 유기물의 영향도 많이 줄어든 것을 확인할 수 있다.

Figure 3는 CdS 나노입자 (a), CdS/ZnS 나노입자 (b), 열처리한 CdS 나노입자 (c),열처리한 CdS/ZnS 나노입자 (d)의 UV-vis 분광 그래프이다. Figures 4(a)와 4(b)를 통해서 CdS 나노입자와 CdS/ZnS 나노입자의 흡광영역이 약 380nm임을 확인할 수 있다. Figures 4(c)와 4(d)는 열처리를 한 나노입자의 UV-vis 분광 그래프로 그 형태가 일반적인 나노입자와 달리 일반 벌크 입자의 분광그래프 형태처럼 특정 흡광영역이 없는 평평한 형태이다. 이 결과는 Figures 2(c)와 3(d)에서 확인한 것처럼 열처리에 의한 입자의 성장 영향으로 파악된다.

Figure 4는 CdS 나노입자 (a), CdS/ZnS 나노입자 (b), 열처리한 CdS 나노입자 (c),열처리한 CdS/ZnS 나노입자 (d)의 PL 그래프이다. CdS 나노입자와 CdS/ZnS 나노입자의 발광영역은 약 410nm 부근이고, CdS/ZnS 나노입자의 발광세기가 CdS 나노입자에 비해 크다. 이것은 비슷한 격자구조를 가지며 밴드갭이 더 큰 물질에 의해서 표면이 코팅된 passivation 현상으로 발광세기가 향상되었기 때문이다. Figures 4(c)와 4(d)는 열처리를 한 CdS 나노입자와 CdS/ZnS 나노입자의 PL 결과로 유기물에 의해 코팅된 나노입자에 비해서 발광영역이 약 20nm 정도 큰 파장대로 이동하였다. 이것은 열처리를 통해 입자의 크기가 증가했기 때문이다. 열처리를 한 경우 나노입자의 발광세기는 CdS 나노입자의 경우가 약 2배정도 상승하였고, CdS/ZnS 나노입자의 경우에는 약 3배가 향상되었다. 열처리를 한 나노입자의 발광세기 향상은 열처리를 통해서 결정성이 향상되었고, 표면에 산화반응을 통해서 SO_4 화합물이 형성되었기 때문이다.

결론

Heptane-AOT-water 마이크로 이멀젼 방법을 이용하여 4~5nm 크기의 CdS 및 CdS/ZnS 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 나노입자의 열처리 특성은 FT-IR, UV-vis 분광법 그리고 PL 분광법을 이용하여 분석하였다. SO_4 화합물이 고온의 공기로 인한 산화반응으로 생성된 것을 확인하였다. 그리고 UV-vis 분광법의 모양은 일반적인 CdS 화합물처럼 특정한 피크가 없는 형태로 나타났다. 그리고 열처리를 한 나노입자와 하지 않은 경우에 발광영역의 차이는 크지 않았고, 열처리를 통해서 발광효율이 약 2~3배 향상되

는 것을 확인하였다.

감사의 글

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

Reference

[1] A.P. Alivisatos, *Science*, *271 (*1996) 933.E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, *Science,* 277 (1997) 1971.
[2] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatons*, Nature,*404 (2000) 59.
[3] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmiiller, and H. Weller, *J. Phys. Chem.,* 98 (1994) 7665.
[4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C.; Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924.
[5] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Physica E,* 14 (2002) 237.
[6] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem., 1990, 94,* 1598.
[7] Y. Zhang, X. Wang, D. G. Fu, J. Q. Cheng, Y. C. Shen, J. Z. Liu, Z. H. Lu, J. *Phys. Chem. Solids,* 62 (2001) 903.
[8] A.B. Stambouli, S. Hamzaoui, and M. Bouderbala, *Thin Solid Films* **283** (1996) 204.
[9] T. Tang, M. Yang, and K. Chen, Ceramics International **26** (2000) 153.
[10] K. K. Song and S. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **1** (00) 167

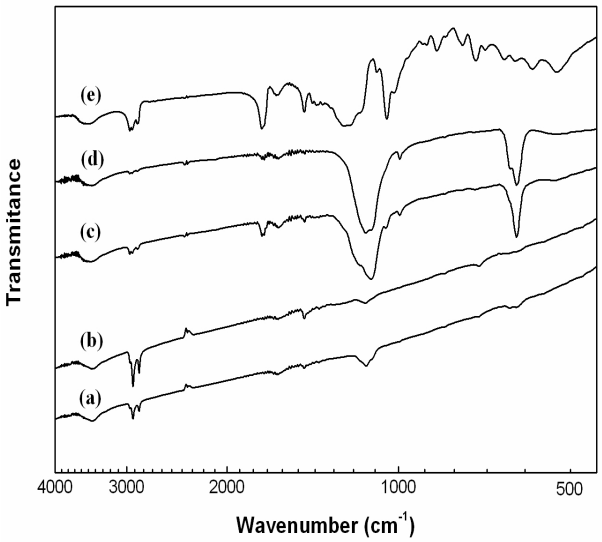

Figure 1. FT-IR spectra of CdS nanoparticles (a), CdS/ZnS nanoparticles (b), heat-treated CdS nanoparticles (c), heat-treated CdS/ZnS nanoparticles (d), and pure AOT (e)

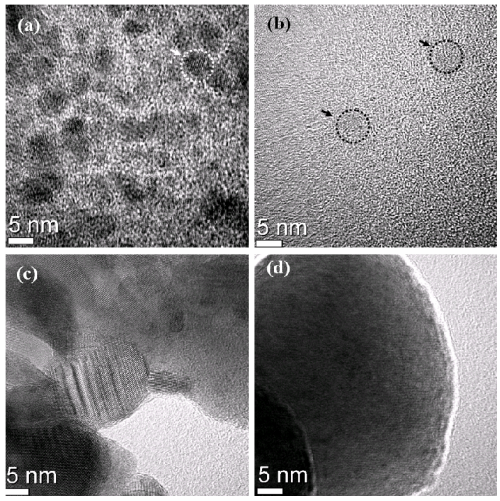

Figure 2. TEM image of the CdS nanoparticles (a), CdS/ZnS nanoparticles (b), heat-treated CdS nanoparticles (c), and heat-treated CdS/ZnS nanoparticles (d).

Table 1. FT-IR Bands for Related Cd^{2+} and Zn^{2+} Compounds

Compound		Band Position (cm-1)
Sulfide Compound	CdS	720, 1730
	ZnS	720, 1350, 1730
Sulfate Compound	$CdSO_4 \cdot 7H2O$	595, 620, 650, 895, 995, 1085, 1180, 1555
	$ZnSO_4 \cdot 7H2O$	615, 670, 1100, 1650
Oxide Compound	CdO	725
	ZnO	725, 1350

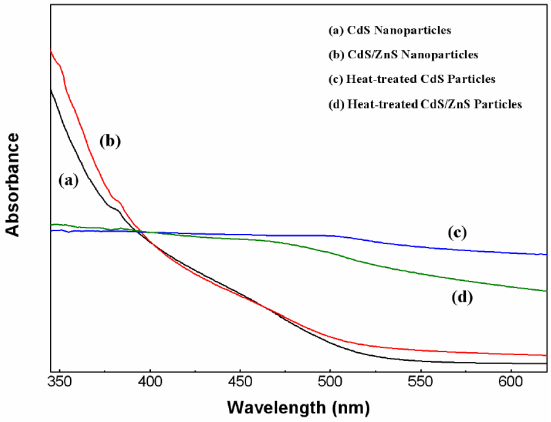

Figure 3. UV-vis spectra of the CdS nanoparticles (a), CdS/ZnS nanoparticles (b), heat-treated CdS nanoparticles (c), and heat-treated CdS/ZnS nanoparticles (d). All nanoparticles were dispersed in THF.

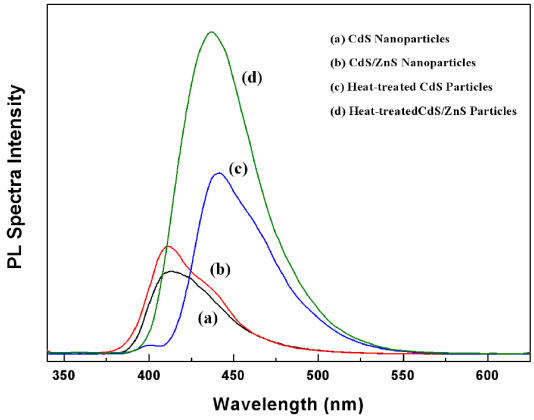

Figure 4. PL spectra of the CdS nanoparticles (a), CdS/ZnS nanoparticles (b), heat-treated CdS nanoparticles (c), and heat-treated CdS/ZnS nanoparticles (d). All nanoparticles were dispersed in THF.