

CdS와 CdS/ZnS 코어/셸 구조 합성 및 성질 연구

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

Synthesis and 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. 이렇게 얻은 CdS 결정을 X-ray diffraction (XRD) 분석을 통해 입자의 결정성을 분석하였고, UV-vis 분광법 그리고 Photoluminescence (PL)를 통해 입자의 발광 특성을 분석하였다. 이를 통해 CdS/ZnS 코어/셸 구조가 성공적으로 합성됨을 확인했다.

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 기상증착법을 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 물 비율 $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactant}]$ 가 크기를 조절하는 중요한 요소임이 알려져 있다.⁽²⁾⁽³⁾

나노 발광입자의 발광효율을 증가시키기 위해서 희토류인 Pr, Mn등을 나노입자에 도핑하거나 나노 발광입자를 코어/셸 구조로 합성시키는 방법등이 연구되고 있다.

본 연구에서는 마이크로 이멀션 시스템을 이용하여 실험하였다.⁽⁴⁾ 용매로 물과 Diethyl Ether와 Heptane을 사용하고 계면활성제로 AOT를 사용한다. 이 방법은 상대적으로 많은 양의 나노 입자를 얻을 수 있는 장점이 있다.

실험방법

CdS 나노입자를 합성하는 방법은 우선 0.04M의 질산카드뮴 수용액과 0.05M의 AOT를 Diethyl Ether에 녹인 용액을 반응기에 주입하고 20분간 강하게 교반하여 완전하게 혼합되도록 하였다. 그런 다음 0.12ml의 도데칸사이올(dodecanethiol)을 주입하여 다시 10분간 교반시켜 capping할 수 있도록 하였다. 그 후 0.04M의 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응할 수 있도록 30분간 교반을 해 주었다. 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.

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. 그리고 입자를 얻는 방법은 CdS 나노 입자를 얻는 방법과 동일하다. 이렇게 얻은 입자를 톨루엔같은 유기용제에 분산시켜 분석을 실시했다.

결과

합성 조건에 따른 CdS 나노 입자의 결정성을 확인하기 위해서 XRD분석을 실시했다. Figure 1과 Figure 2는 실험을 통해 얻은 CdS 나노 입자를 건조한 후 측정한 X-ray diffraction(XRD) 결과로서 제조된 CdS 나노 입자가 Hexagonal 구조와 Cubic 구조를 가지고 있음을 보여준다. Figure 1은 hexagonal structure를 가지는 CdS 나노입자의 X-ray diffraction pattern이다. pattern을 보면 25~30° 사이의 커다란 peak와 44 ~ 52° 사이의 2θ영역에서 넓은 영역의 peak를 볼 수 있었다. 25~30° 사이의 커다란 peak는 (002)peak와 (101)peak가 겹치면서 나타나는 것이다. (a)와 (b)를 비교하면 이 부분이 peak가 (b)가 조금 더 broad 하다. 그리고 (a)는 약하지만 peak는 (002) peak와 (101) peak의 영향이 남아있다. 이런 현상은 surfactant의 양이 많아지면서 입자의 크기가 작아지므로 일어난다.⁽⁵⁾ 44 ~ 52° 사이의 넓은 peak는 (110) (103) (112)가 겹치는 peak로 (a)와 (c)를 비교하면 (c)가 조금 더 broad하며 25~30° 사이의 커다란 peak에서도 마찬가지로이다.

Figure 2는 cubic 구조를 가지는 CdS 나노 입자의 Pattern을 나타낸 것이다. (e)의 경우에 cubic 구조의 대표적인 (111), (220) 그리고 (311)의 세 개의 peak가 broad하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 (d)의 경우에는 cubic구조와 hexagonal 구조가 중첩되는 것으로 보인다. 우선 (d)의 25~30° 사이의 커다란 peak가 평평한 형태를 가진다. 이는 hexagonal 구조의 (101) peak와 cubic 구조의 (111) peak가 동시에 나타나는 것으로 보인다. 또 45 ~ 52° 사이의 넓은 peak부분이 hexagonal 구조((103) peak)와 cubic 구조((220) peak and (311) peak)가 동시에 나타나는 것으로 보인다. 그리고 cubic 구조의 (220) peak의 intensity가 (311) peak의 intensity보다 크기 때문에 (311) peak 쪽으로 기울어진 형태의 peak를 가진다.

Scherrer formula를 이용하여 최대 peak의 절반의 폭(FWHM)을 이용하여 결정의 결합길이를 구할 수 있다.⁽⁵⁾

$$L = 0.9 \lambda / B \cos \theta$$

여기서 λ 는 X-ray의 wavelength, B는 FWHM, θ 는 diffraction angle을 나타내고 0.9는 form factor를 나타낸다. 그리고 만약 입자가 구형의 균일한 결정으로 구성되어 있다면 입자의 지름인 D는 (4/3)L 과 같다. 식을 이용하여 계산한 결과는 Table 1과 같다.

Figure 3과 Figure 4는 코어/셀 구조와 단순 혼합형태를 분석한 결과이다. Figure 3은 토어/셀 구조와 혼합형태가 서로 다른 Absorption 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다. CdS가 코어인 형태는 약 430nm에서 Absorption Edge를 가지고, ZnS를 코어를 가지는 형태는 약 390nm에서 Absorption Edge를 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 단순 혼합형태는 두 형태를 혼합한 결과를 가진다. 그리고 Figure 4는 각각 일정한 코어의 양에 다른 셀의 양을 코팅한 결과이다. 그림을 통해 알 수 있듯이 Absorption Edge의 이동이 셀의 양에 따라 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 그리고 코어의 종류가 같을 경우에는 Absorption 형태가 같은 것을 확인할 수 있고, 이는 코어/셀 물질이 성공적으로 합성된 결과이다.⁽⁶⁾

Figure 5의 결과는 입자의 증발 시점에 따른 CdS입자와 코어/셀 구조의 입자가 가지는 특성을 비교한 것이다. CdS 입자의 경우에는 반응 직후에 증발시켜 입자를 얻은 결과와 하루 경과 후 입자를 얻은 결과가 매우 큰 차이를 가진다. 그리고 하루 경과 후 입자를 얻은 것의 경우는 벌크의 형태와 매우 유사해진다. 하지만 코어/셀의 경우는 세기의 차이가 있지만, Absorption 형태는 거의 유사함을 알 수 있다. 이를 통해 코어/셀 구조를 가짐으로써 더욱 안정화된 형태를 가진다고 유추된다.

Figure 6을 통해 코어/셀 구조를 가지는 형태의 PL 세기가 더욱 높다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 입자의 크기가 커져 Peak의 위치가 적색으로 이동해야 하는데 그림을 통해 확인할 수 있듯이 위치의 이동이 거의 없다. 이를 통해서 코어/셀 구조가 성공적으로 합성되었고, 발광효율을 증가시키는 것을 확인할 수 있다.

결론

본 연구에서는 마이크로 이멀션 법을 이용하여 CdS 나노 입자를 합성하고 XRD 분석을 통해 합성조건에 따라 결정 구조가 달라지는 것과 입자의 크기가 3~5nm를 가진다는 것을 확인했다. UV-vis 분광법과 Photo-luminescence (PL)분석을 통해 코어/셀 구조가 성공적으로 합성되었고, 안정성과 발광효율이 향상되었음을 확인할 수 있다.

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)
- (5) Curri, M. L., G. Leo, M. Alvisi, A. Agostiano, M. Della Monica, and L. Vasanelli, *J. Coll. & Inter. Sci.*, **243**, 165 (2001)
- (6) Limin Qi, Jiming Ma, Humin Cheng, Zhenguang Zhao, *Coll. and Surf. A*, **111**, 195 (1996)

Table 1. Size of CaS Nanoparticles by Using Scherrer Formula (unit : Å)

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
L	34.7	29.1	33.9	31.5	37.6
D	46.3	38.8	45.2	42.0	50.1

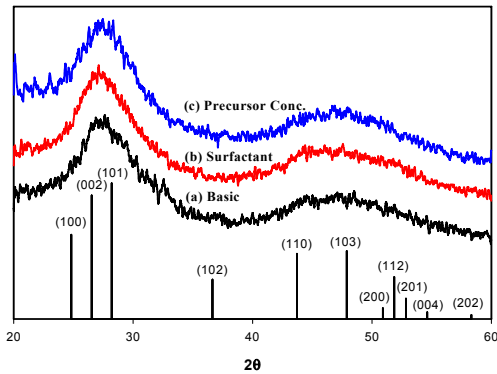


Figure 1 X-ray Diffraction Pattern of the Hexagonal Cadmium Sulfide Nano- particles. (a) basic condition (sample 1), (b) AOT 0.1M condition (sample 3), (c) Precursor ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) & $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 0.02M condition.

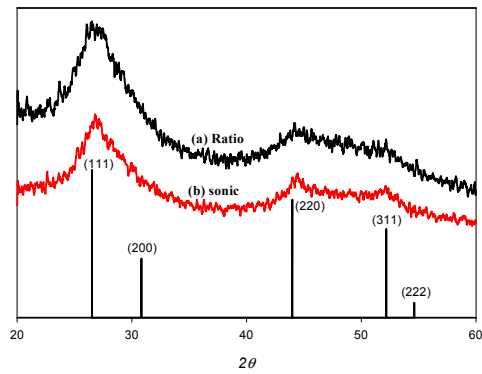


Figure 2 X-ray Diffraction Pattern of the Cubic Cadmium Sulfide Nanoparticles. (a) ratio of precursor = 2:1 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$) condition (sample 8), (b) Ultrasonic condition (sample 11).

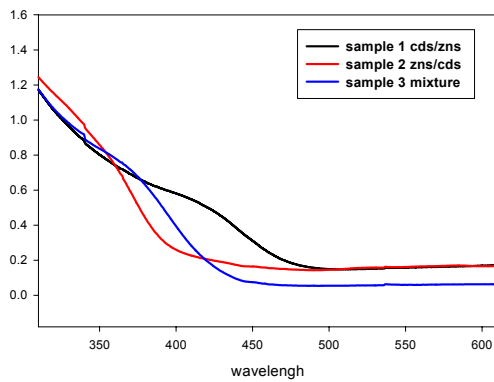


Figure 3. UV-vis Absorption of Core/shell & mixture structure

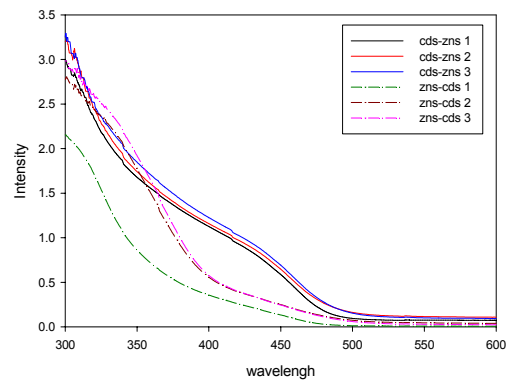


Figure 4. UV-vis Absorption of Core/shell structure

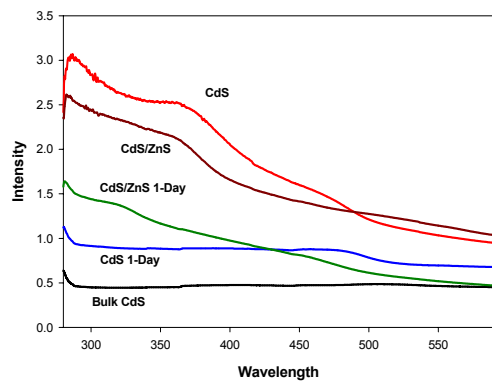


Figure 5. UV-vis Absorption of Core/shell for Stability

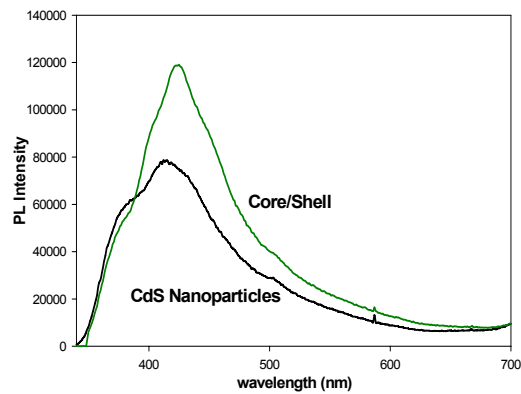


Figure 6. PL Data of Core/shell structure