

Inverse Micelle 조건에서 전구체 농도비율에 따른 CdS 나노입자의 합성 및 특성분석

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

Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles by Ratio of Precursor in Inverse Micelle System

Kwanhwi Park, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

CdS나 ZnS, 그리고 CdTe 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.

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 마이크로이멀션 시스템에서는 전구체의 농도와 원료물질의 몰 비율 $W=[H_2O]/[Surfactant]$ 가 크기를 조절하는 중요한 요소임이 알려져 있다.[2] 전구체의 농도가 높을수록 생성되는 입자의 크기는 작아지고 밴드갭이 커져서 높은 에너지 상태에서 발광한다. 그리고 W가 작을수록 입자의 크기가 작아지고 밴드갭이 증가하는 경향이 있다.

본 연구에서는 마이크로 이멀션 시스템의 한 종류인 Winsor II 마이크로 이멀션을 이용하여 실험하였다. 용매로 물과 Diethyl Ether를 사용하고 계면활성제로 AOT를 사용하며 상대적으로 많은 양의 나노 입자를 얻을 수 있는 장점이 있다.[3] 계면활성제, 용매와 황화물 전구체의 조건이 동일한 상태에서 카드뮴의 농도를 조절하여 황화카드뮴(CdS)를 합성하고 광학분석을 통하여 나노입자의 크기와 발광세기를 비교하였다.

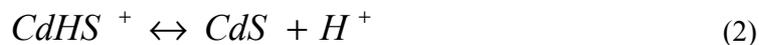
실험방법

질산카드뮴 수용액과 0.05M의 AOT를 Diethyl Ether에 녹인 용액을 플라스크에 주입하고 30분간 강하게 교반하여 완전하게 혼합되도록 하였다. 그런 다음 150 μ l의 도데칸사이올(dodecanethiol)을 주입한 후 10분간 교반시켜 capping할 수 있도록 하였다. 그 후 황화나트륨 수용액을 주입하고 완전하게 반응할 수 있도록 1시간동안 교반을 해 주었다. 반응이 시작되면 순식간에 황적색의 용액이 형성되며, 이렇게 얻어진 용액은 잠시 방치하면 상이 분리되어 생성물이 위층의 디에틸에테르 층으로 분리된다. 이를 추출하여 과량의 용액을 로터리 evaporator를 이용하여 50 $^{\circ}$ C, 감압상태에서 증발시킨 후, 에탄올을 첨가하여 부반응물과 미반응 계면활성제를 제거하고 나노입자들을 침전시켰다. 에탄올을 첨가하여 침전된 나노입자를 필터 페이퍼(기공 47nm)를 이용하여 거른 다음, 상온 상압의 상태에서 건조시켜 입자들을 얻었다. 이러한 방법으로 황화나트륨의 양의 0.04M의 20ml를 유지한 채 질산카드뮴의 농도를 조절하여 전구

체의 농도비에 따라 CdS 나노입자를 합성하였다. 얻은 나노입자들은 헥산이나 톨루엔 등의 유기용매에 잘 분산되는 경향을 가지고 있으며, 이러한 유기용매에 재분산하여 UV-vis 분광법 그리고 Photoluminescence (PL) 분석하였다.

결과 및 토론

그림 1은 질산카드뮴과 황화나트륨의 농도 비에 따른 CdS 나노입자의 UV-vis 흡광도이다. 그림에서 보는 바와 같이 카드뮴의 비율이 증가할수록 흡광피크가 청색영역으로 이동한다. 즉 카드뮴의 비율이 커지면서 나노입자의 크기가 감소하는 경향으로, 이는 많은 연구결과에서도 확인된 바가 있다.[4-5] 카드뮴의 비율이 증가하면 나노입자의 크기가 감소하는 것은 나노입자 표면에서 카드뮴 이온과 결합하는 thiol 과 SH의 경쟁의 영향이다.[6]:



SH은 식(1)과 (2)의 과정처럼 나노입자 표면의 Cd^{2+} 이온이나 카드뮴의 dangling bond와 결합하여 CdS 나노입자를 합성하며 입자의 크기를 성장시킨다. 이에 비해 Cd-SR 합성물 형태는 나노입자의 성장을 종결시키며(식(3)), 이 과정에서 카드뮴의 양이 증가하면 케핑물질인 RS와 반응하는 카드뮴의 비율이 증가하여 더 작고 안정한 나노입자를 형성한다.

그림 2는 질산카드뮴과 황화나트륨의 농도 비에 따른 CdS 나노입자의 PL 스펙트럼으로 카드뮴의 비율이 증가하면 PL 발광 피크가 청색영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이 경향은 UV-vis 분광법의 결과와 마찬가지로 카드뮴의 비율이 증가하면서 나노입자의 크기가 감소하여 밴드갭이 커지므로 발광영역이 고에너지의 파장인 청색으로 이동하기 때문이다. 그리고 전구체의 비율이 3:1~ 4:1인 경우에 발광세기가 1:1 이나 1:2 인 것보다 크며, 8:1인 경우에는 발광을 하지 않았다. 이처럼 입자의 크기에 따른 CdS의 PL 피크의 변화는 다른 시스템에서도 확인된 바가 있다.[5]

그림3는 CdS 나노 입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. (b)의 경우에 초음파 조건에서 합성한 CdS 나노입자의 패턴으로 cubic구조의 대표적인 (111), (220) 그리고 (311)의 세 개의 피크가 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 (a)의 경우에는 cubic구조와 hexagonal 구조가 중첩된 것으로 보인다. 우선 (a)의 25~30°사이의 커다란 피크가 평평한 형태를 가진다. 이는 hexagonal 구조의 (101) 피크와 cubic 구조의 (111) 피트가 동시에 나타나는 것으로 보인다. 또 45~52° 사이의 넓은 피크 부분이 hexagonal 구조((103) 피크)와 cubic 구조((220) 피크와 (311) 피크)가 동시에 나타나는 것으로 보인다. XRD 패턴과 UV-vis 흡광도와 PL 스펙트럼을 통해서, 발광영역과 흡광피크의 이동은 전구체의 비율에 따른 입자의 크기변화와 결정의 변화가 동시에 영향을 주는 것으로 판단된다.

Scherrer formula를 이용하여 최대 피크의 절반의 폭(FWHM)을 이용하여 결정의 결합길이를 구할 수 있다.[7]

$$L = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

여기서 λ 는 X-ray의 파장, B는 FWHM, θ 는 회절각을 나타낸다. 그리고 입자가 구형의 균일한 결정으로 구성되어 있다면 입자의 지름인 D는 $(4/3)L$ 과 같다. 식을 이용하여 계산된 나노입자의 크기는 4.2nm로 비율이 1:1인 나노입자의 크기(4.6nm)보다 작다.

결론

합성된 CdS 나노입자는 전구체인 질산카드뮴과 황화나트륨의 농도 비율에 따라서 다른 발광 위치를 가진다. 이는 나노입자 표면에서 카드뮴과 Thiol과 SH-의 경쟁적인 반응에 의한 입자의 크기 조절 영향으로 이를 XRD 분석을 통해서 확인할 수 있다. 또한 XRD 분석을 통해서 나노입자의 크기가 감소할 뿐 아니라 결정성에도 변화를 가지고 오며, 이 또한 나노입자의 발광 위치 변화에 영향을 미친다.

감사의 글

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

Reference

- [1] Resch, U., A. Eychmuller, M. Haase and H. Weller, *Langmuir*, 8 (1992) 2215.
- [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 (1988) 3046.
- [3] Khomane, R. B., A Manna, A. B. Mandale, and B. D. Kulkarni, *Langmuir*, 18 (2002) 8237.
- [4] Herron, N., Y. Wang, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1322.
- [5] Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1993) 41.
- [6] Swayambunathan V., D. Hayes, K. H. Schmidt, Y. X. Liao, D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3831.
- [7] Curri, M. L., G. Leoz, M. Alvisi, A. Agostiano, M. Della Monica, and L. Vasanell, *J Colloid and Interface Science* 243 (2001) 165.

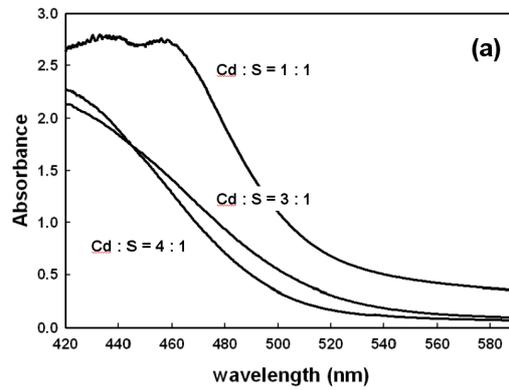


그림 1. 질산카드뮴과 황화나트륨의 농도비율에 따른 CdS 나노입자의 UV-vis 흡광도.

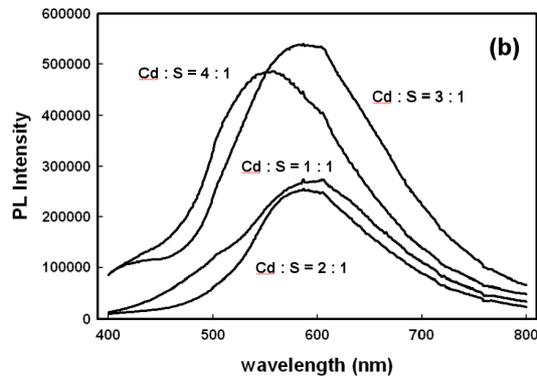


그림 2. 질산카드뮴과 황화나트륨의 농도비율에 따른 CdS 나노입자의 PL 스펙트럼.

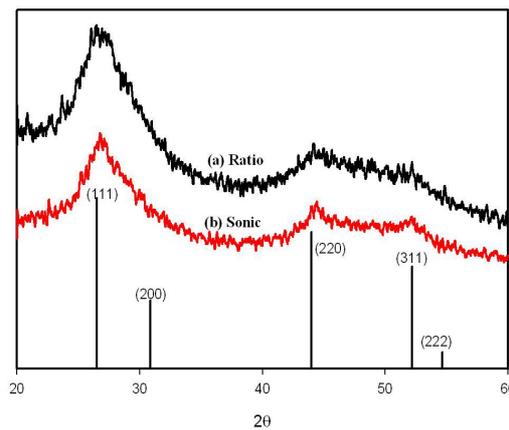


그림 3. $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) : (\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1$ 인 조건에서 합성된 CdS 나노입자(a)와 초음파 조건에서 합성된 CdS 나노입자의 XRD Pattern(b). 수직선은 Cubic CdS의 회절선.