

다중기포 음파발광을 이용한 CuInS₂ 나노 입자 합성

강기문, 김효원, 변기택¹, 곽호영*
 중앙대학교, ¹(주)코캠
 (kwakhy@cau.ac.kr*)

Synthesis of CuInS₂ nanoparticles by Multi-bubble Sonoluminescence

Ki-Moon Kang, Hyo-Won Kim, Ki-Taek Byun¹, Ho-Young Kwak*
 Department of Mechanical Engineering, Chung-Ang University
¹Kokam Inc.
 (kwakhy@cau.ac.kr*)

서론

자원의 고갈 및 고유가에 따른 대체 에너지 개발에 있어서 태양광발전에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이전 태양광 전지 물질에 사용되는 실리콘은 높은 에너지 변환 효율을 가지고 있으나 원료자체를 쉽게 구하기 힘들고 고가이기 때문에 최근 들어서 화합물 반도체 태양전지 개발에 관한 연구가 활발해지고 있다. 그 중 높은 효율을 보이는 CuInSe₂는 selenium의 환경적인 문제가 발생하기 때문에 이와 bandgap 차가 비교적 작은 CuInS₂를 원료물질로 사용한다. CuInS₂ 합성 방법으로 CVD (Chemical Vapor Deposition)[1], PVD (Physical Vapor Deposition)[2] 및 hydrothermal method[3]를 많이 사용하고 있다. 그러나 CVD는 비교적 비싼 유기금속화합물을 사용해야하며, PVD는 장치비 및 합성시 높은 에너지를 필요하므로 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 다중기포 음파발광(Multi-bubble Sonoluminescence, MBSL) 현상[4]을 이용하여 CuInS₂ 나노 입자를 생성하고자 하였다.

재료 및 실험방법

1. CuInS₂ 합성

CuInS₂ 나노 입자의 합성은 앞에서 언급한 다중기포 음파발광(MBSL) 현상을 이용하여 합성을 하였다. 본 연구는 증류수를 용매로 하여 Copper sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O, 99.999%, Aldrich), Indium Sulfate hydrate (In₂(SO₄)₃·xH₂O, 99.99%, Aldrich), Thioacetamide (CH₃CSNH₂, 99.0%, Aldrich)를 첨가하여 제조하였다. CuInS₂ 나노 입자를 제조하기 위하여 Fig.1에 나타낸 장치와 같이 quartz cell 내부의 시료를 증류수에 녹인 후, MBSL 조건에서 30분간 가진시켜 생성물을 합성하였다. 초음파 장치를 이용한 MBSL 조건을 확인하기 위하여 sonicator (Misonix S-4000)의 amplitude를 40~60%로 변화시키면서 나노 입자의 합성을 확인하였으며 항온 수조를 이용하여 반응기 주변의 온도를 25℃로 일정하게 유지하였다. 생성된 CuInS₂를 증류수 및 acetone을 이용하여 수차례 세척한 후 상온에서 교반하면서 건조하였다. CuInS₂ 나노 입자의 결정생성을 위하여 2시간 동안 소성하였으며 furnace의 온도를 200~400℃로 변화시키면서 소성온도에 따른 결정 생성을 확인하였다. 그리고 소성할 때 furnace 내부 환경에 따른 생성물 확인을 위하여 충전 가스를 argon 및 air를 사용하여 다른 소성 환경을 조성

하였다.

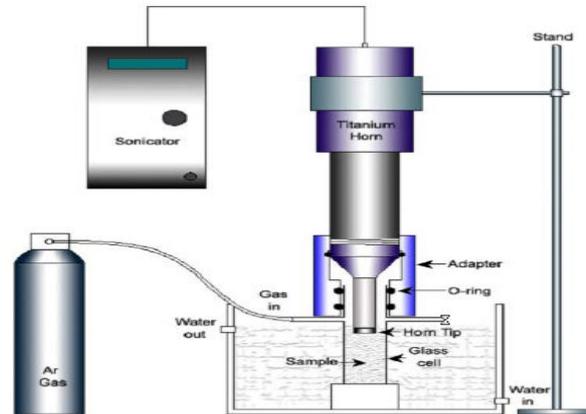


Fig. 1 Schematic diagram of experimental process for MBSL experiment

2. 특성 분석

제조된 CuInS_2 나노 입자는 X-선 회절분석기 (XRD, Scintag XDS-2000)를 이용하여 합성 여부 및 결정성을 확인하였고 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-3400N) 및 고분해능 투과전자현미경 (HR-TEM, JEOL JEM-3010)을 이용하여 CuInS_2 나노 입자의 형상 및 크기를 측정하였다. 또한 증류수에 제조된 CuInS_2 나노 입자를 분산 시킨 후 자외/가시선 분광광도계 (UV/Vis. spectroscopy, Scinco S-3100)를 이용하여 흡광도를 측정하여 bandgap을 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 다중기포 음파발광의 조건을 찾기 위해 반응기 내의 압력을 일정하게 한 후, sonicator의 power를 40~60%로 바꾸어 CuInS_2 나노 입자의 생성을 XRD를 이용하여 분석한 결과이다. 반응기 내의 압력이 2기압일 때, amplitude 값이 40% 미만이거나 70%이상인 경우에는 Copper와 Indium이 서로 반응하지 않고 세척과정에 녹아 나오는 것을 확인하였다. 40~60% 사이의 범위에서는 생성된 CuInS_2 나노 입자의 XRD의 peak는 $2\theta = 27.9^\circ, 32.1^\circ, 46.3^\circ, 46.5^\circ$ 및 55.4° 에서 형성되었고 이에 상응하는 결정면은 (112), (200), (204), (220) 및 (312)인 tetragonal 형태를 가진다. (JCPDS #27-159) Fig. 2에 나타나듯이 amplitude를 40%로 하여 합성하였을 때가 가장 뚜렷한 peak가 나타나는 것으로 보아 반응기내 압력을 2기압으로 하였을 때는 amplitude를 40%로 하여 MBSL 조건을 설정하여야 한다.

이러한 조건을 바탕으로 합성된 CuInS_2 나노 입자는 amorphous 형태로 존재하기 때문에 적정 환경에서 소성을 하여야한다. 먼저 argon 가스가 채워진 furnace 내에서 온도에 따른 CuInS_2 나노 입자의 결정 생성을 확인한 결과, Fig. 3과 같이 나타났다. 소성 온도가 200°C 까지는 결정이 완전히 생성되지 않았고 300°C 이상에서 peak이 뚜렷하게 나타났다. 그러나 소성 온도가 400°C 일 때는 $2\theta = 27.9^\circ$ 인 peak가 줄어들고 $2\theta = 30.5^\circ$ 인 peak가 나타나는 것으로 보아 CuInS_2 가 고온에서 분해되어 다른 물질을 생성하는 것으로 보인다. 또한, Fig. 4에서는 소성시 furnace 내부의 산소 존재 유무에 따른 CuInS_2 결정 생성에 관한 실험 결과이다. Furnace 내에 argon을 충전시키지 않고 산소 분위기에서 소성을 할 경우에는 CuO 및 In_2O_3 와 같은 금속산화물이 생성됨을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 기존의 합성법 중 hydrothermal method를 이용해 제조된 CuInS_2 의 XRD peak를 보여주고 있다.[3] MBSL을 이용한 합성법은 hydrothermal method에 비해 주변온도가 상온인 25°C

에서 합성이 가능하므로 반응시 투입시켜야 되는 에너지가 작고 반응시간 짧게 소요되었다.

생성된 CuInS_2 나노 입자의 결정 및 크기를 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 분석한 이미지는 Fig. 6에 나타냈다. XRD 분석을 통해 예측한 Roquesite는 tetragonal 결정구조를 가지고 있으며 입자 크기를 구하는 Sherrer' s equation을 이용하여 입자의 크기를 구하였을 때 나온 60nm 이하의 비교적 균일한 CuInS_2 나노 입자가 생성되었다.

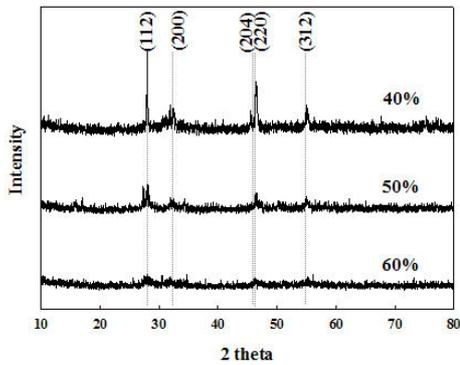


Fig. 2 XRD pattern for CuInS_2 nanoparticles in various power of amplitude for MBSL condition (400°C, 2hr in argon)

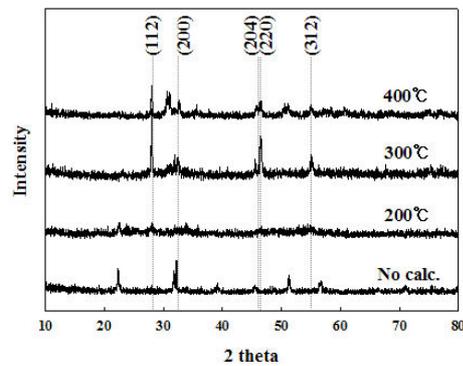


Fig. 3 XRD pattern for CuInS_2 nanoparticles in various firing temperature (2hr in argon)

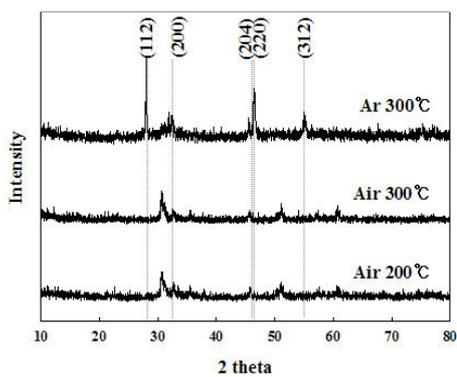


Fig.4 XRD pattern for CuInS_2 nanoparticles in using gas comparing Ar with Air (2hr)

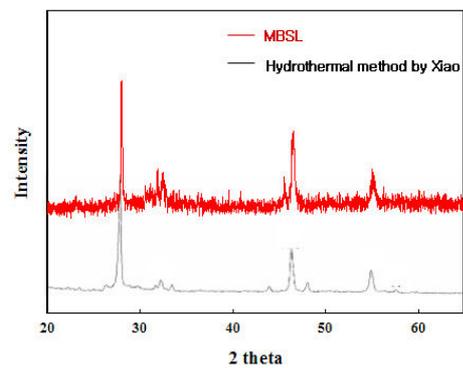


Fig.5 XRD pattern for CuInS_2 nanoparticles comparing with hydrothermal method by Xiao[3]

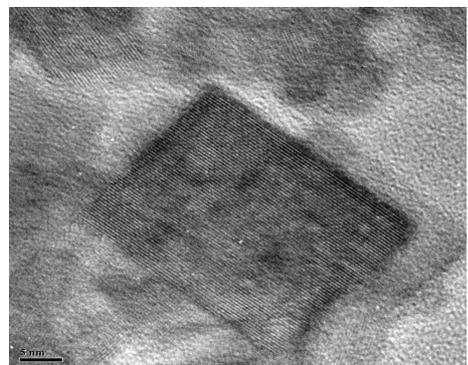
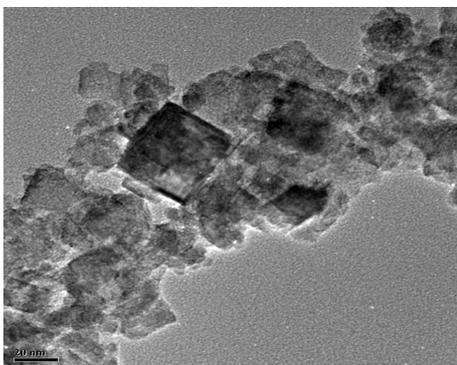


Fig. 6 TEM image of CuInS_2 nanoparticles (300°C, 2hr)

Fig. 7에서는 UV/Vis. spectroscopy를 이용하여 계산된 $(\alpha h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 값을 plot하여 bandgap을 측정한 결과 약 0.52 eV가 나왔으며, N. Kavcar[5] 가 계산한 값인 0.96 eV에 비해 비교적 작게 나왔다.

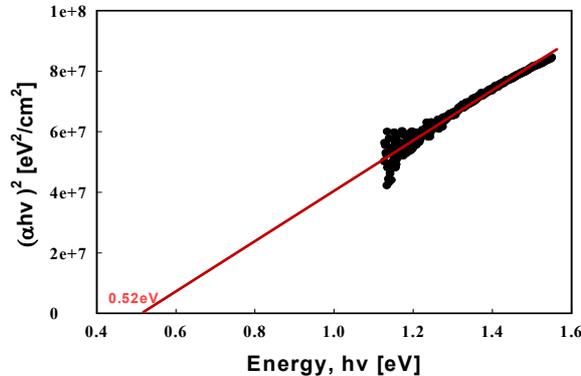


Fig. 7 Bandgap of CuInS₂ nanoparticles using UV/Vis. spectroscopy (300 °C, 2hr)

결론

MBSL현상을 이용한 CuInS₂ 나노 입자 생성에 있어서 다음과 같은 조건을 확인하였다.

- 1) 반응기 내 압력을 2기압으로 하였을 때 MBSL 조건을 구현하기 위한 amplitude는 40%이다.
- 2) 비정질 CuInS₂ 생성 후 결정 생성을 위해 소성 온도는 300 °C 일 때 가장 뚜렷한 결정 구조를 확인하였으며 무산소 분위기에서 소성을 하여야 한다.

CuInS₂ 나노 입자를 합성하는데 있어서 MBSL 현상을 이용하여 합성하는 방법은 기존의 다른 방법에 비해 낮은 에너지를 필요로 하지만 더 빠르게 균일한 입자를 생성할 수 있다는 장점이 있고, 생성된 CuInS₂ 나노 입자의 크기는 약 20~60nm 이고 약 0.52 eV의 bandgap을 가진다.

후기

본 연구는 서울시 직접과제(과제 No.10543)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. S. Lee, K. W. Seo, I. W. Shim, Inorg. Chem., **46**, 1013-1017 (2007)
2. B. M. Basol and V. K. Kapur, Proc. 21st IEEE PVSC, **546** (1990)
3. J. Xiao, Y. Xie, R. Tang, and Y. Qian, J. Solid State Chemistry, **161**, 179-183 (2004)
4. H. Y. Kwak and H. Yang, J. Phys. Soc. Jpn., **64**, 1980-1992 (1995)
5. N. Kavcar, Solar Energy Materials and Solar Cell, **52**, 183-195 (1998)