

## ZnS 합성 및 유기물과의 혼합특성 분석

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

## Synthesis of ZnS nanoparticles and Characterization of ZnS/organic nanocomposite

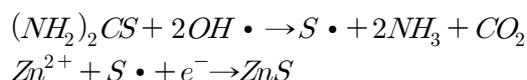
Won-Keun Chung, Kwan-Hwi Park, Hong-Jeong Yu, Sung-Hyun Kim\*  
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
(kimsh@korea.ac.kr\*)

## 서론

나노미터의 크기를 가지는 화합물은 벌크일 때와는 다른 광학적, 물리화학적 성질을 가지며, 이러한 성질을 이용하여 LED, 레이저, 센서, 촉매 그리고 생물학적 라벨링등에 많이 응용되고 있다. 특히 CdS, CdSe, ZnS 등의 II-VI 반도체 화합물은 벌크일 경우 근적외선 영역의 에너지를 가지나 크기가 작아짐에 따라 양자구속효과와 에너지 갭의 증가로 인해서 가시광선 영역의 에너지준위를 가지게 된다. 또한 나노입자의 크기를 조절함으로써 여러 파장대의 빛을 낼 수 있기 때문에 가시광선용 광소자 소재로 많은 각광을 받고 있다. 이를 위해 균일한 크기를 가지고, 발광특성이 좋은 나노입자 합성 및 나노입자의 크기조절에 대한 연구가 많이 진행되고 있고[1,2], 이와 더불어 나노입자와 유기물을 혼합하여 밴드 갭이 큰 물질에서 작은 물질로의 에너지 전이를 이용하여 물질의 발광세기를 높이려는 연구도 진행 중이다[3]. 본 연구에서는 청색 파장대를 갖는 ZnS를 합성해서 그 특성을 분석하고, 합성된 ZnS 나노입자를 황색 발광 특성을 가지는 유기물인 Rubrene와 혼합하여 발광특성의 변화를 살펴보았다.

## 이론

ZnS 나노입자를 합성하는 방법에는 콜로이드 방법[4], hydrothermal 방법[5] 등 다양한 방법이 있다. 그중에서 hydrothermal 방법은 입자의 크기와 형태를 조절이 용이하기 때문에 많이 이용되고 있다. Zinc 전구체로 Zinc Acetate [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ], Sulfur 전구체로 Thiourea [ $SC(NH_2)_2$ ], 용매로 pure water와 ethylenediamine을 이용해서 hydrothermal 방법으로 ZnS 나노입자가 형성되는 메커니즘은 다음과 같다.



Thiourea는 물에 녹으면서 Sulfur 자유라디칼을 생성된다. 상온에서는 그 속도가 느리지만 온도가 높아질수록 더 빠른 속도로 Sulfur 자유라디칼을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 Sulfur 자유라디칼이  $Zn^{2+}$ 와 결합하여 핵을 생성하고, 시간이 지남에 따라서 나노입자가 성장하게 된다. 이때 나노입자의 성장속도나 형태는 전구체의 농도와 용매의 염기도등에 영향을 받는다.

발광물질의 발광세기를 증가시키기 위해서 Fig.1에서와 같이 host의 발광 스펙트럼과 dopant의 흡수 스펙트럼의 파장이 중첩되는 물질을 혼합해서 이용하기도 한다. 두 물질을 혼합하게 되면 밴드 갭이 큰 host에서 방출되는 에너지가 상대적으로 밴드 갭이 작은 dopant로 전이되면서 dopant의 발광세기가 커지게 된다. 이런 원리를 이용하여 ZnS의 발광스펙트럼과 같은 흡광파장을 가지는 Rubrene을 ZnS 나노입자와 혼합하여 Rubrene의 발광세기를 향상시키는 실험을 하였다.

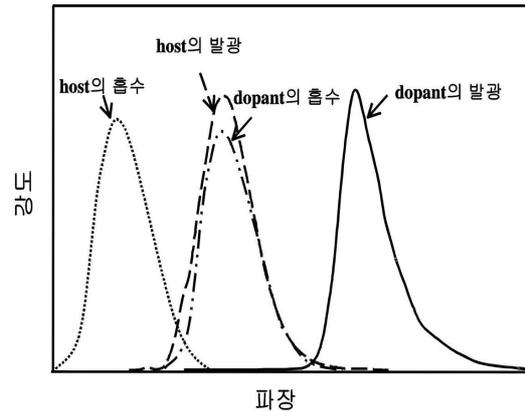


Fig1. host/dopant system

### 실험

Hydrothermal 방법을 이용하여 ZnS 나노입자의 합성하였다. 2구 플라스크에 0.004M의 Zinc Acetate  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 와 0.004M의 thiourea  $[SC(NH_2)_2]$ 를 넣고, 용매로 pure water 10ml와 ethylenediamine 10ml를 주입시킨 후 180°C까지 열을 가하면서 8시간동안 교반을 시킨다. 합성이 완료된 이후 상온에서 ethyl alcohol과 초순수로 여러 번 필터링해 주면서 불순물을 제거한다. 필터링 된 나노입자를 진공상태, 50°C에서 4시간동안 건조시켜 분말형태의 나노입자를 얻었다. 합성된 나노입자의 특성을 분석하기 위해서 Hexane에 분산시켜 UV와 PL을 측정하였다.

황색발광 특성을 가지는 유기물인 Rubrene(98%)은 Adirich로부터 구입하여 그 특성을 UV와 PL측정을 통해서 확인하였다. 그리고 합성된 ZnS 나노입자와 Rubrene를 Table.1과 같이 혼합하여 Hexane에 분산시킨 후 PL특성을 살펴보았다.

Table. 1 ZnS/Rubrene nanocomposite

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
ZnS nanoparticle	0g	0.001g	0.002g	0.003g	0.004g
Rubrene	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g
Solvent	Hexane 70ml				

### 결과 및 토론

Fig.2의 SEM 이미지를 통해서 합성된 ZnS 나노입자가 구형을 하고 있으며, 크기는 약 20nm정도인 것을 알 수 있다. 또한 합성된 나노입자의 광학적 특성을 보기 위해서 0.001g의 ZnS를 70ml의 Hexane에 분산시킨 후 UV와 PL을 측정하였다. Fig.3와 Fig.4에서 볼 수 있듯이 UV와 PL측정결과 각각 330nm와 430nm에서 흡수와 발광 피크를 보인다. 따라서 430nm 정도의 청색영역의 에너지를 가지는 ZnS가 합성되었음을 알 수 있다. 하지만 430nm외에 400nm에서도 약한 발광 피크가 나타나는 것을 Fig.4에서 확인 할 수 있는데 이는 Fig.2에서 볼 수 있듯이 합성된 ZnS 나노입자의 크기가 균일하지 못하기 때문인 것으로 보인다.

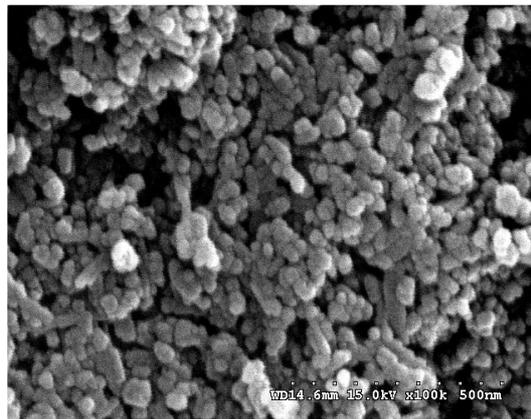


Fig.2 SEM image of the ZnS nanoparticles

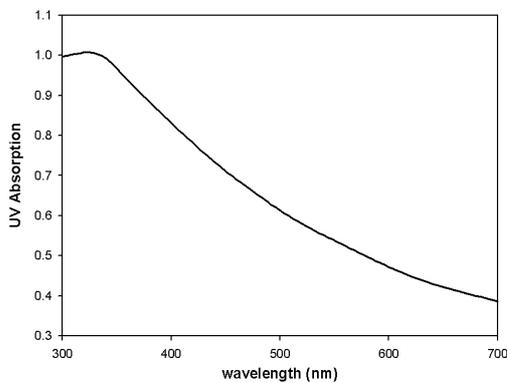


Fig.3 UV absorption of ZnS nanoparticles

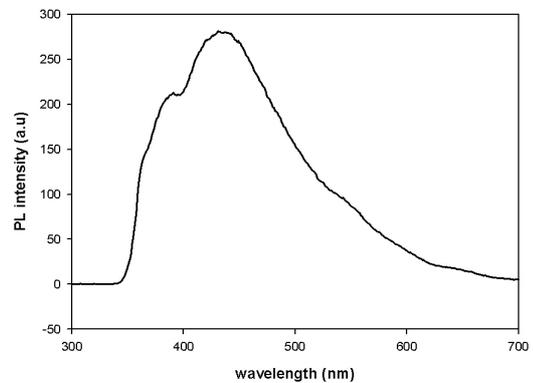


Fig.4 PL Spectra of ZnS nanoparticles

앞서 합성된 ZnS 나노입자와 Rubrene를 혼합하기 전에 구입한 Rubrene의 광학적 특성을 UV와 PL측정을 통해서 확인하였다. Fig.5의 UV측정 결과 490nm와 510nm에서 흡수 피크를 보였다. 이를 바탕으로 PL측정결과를 정규화시킨 데이터인 Fig.6을 통해서 550nm에서 큰 발광 피크를 가지는 황색형광물질임을 확인할 수 있었다.

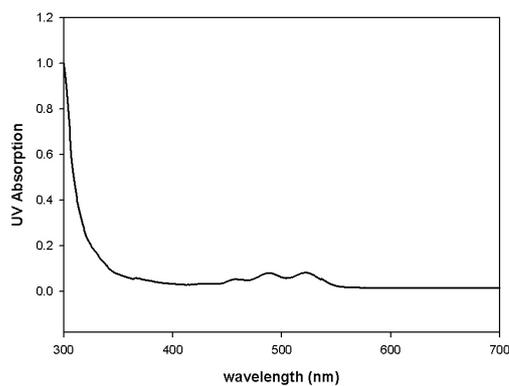


Fig.5 UV absorption of Rubrene

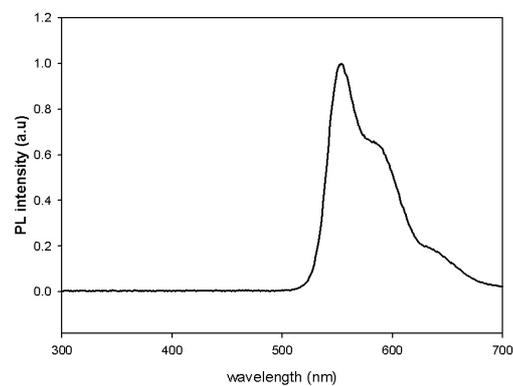


Fig.6 PL Spectra of Rubrene

Fig.7을 보면 ZnS 나노입자와 Rubrene를 혼합한 경우가 Rubrene만 이용하였을 때 보다 발광세기가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 무기물과 유기물사이의 에너지 전이로 인

한 것으로 보인다. 즉, 430nm의 파장을 가지는 상대적으로 밴드 갭이 큰 ZnS 나노입자 무기물이 host, 550nm의 파장을 보이는 상대적으로 밴드 갭이 작은 유기물인 Rubrene이 dopant 역할을 해서 ZnS 나노입자의 방출에너지가 Rubrene로 전해져서, Rubrene의 발광세기를 증가 시킨 것으로 볼 수 있다. 또한, ZnS 나노입자의 비율이 높아질수록 Rubrene의 발광세기는 더 크게 증가하지만 ZnS 나노입자와 Rubrene의 질량비가 3:1이 넘어가면 Rubrene의 발광세기의 증가폭은 줄어드는 것도 확인 할 수 있었다.

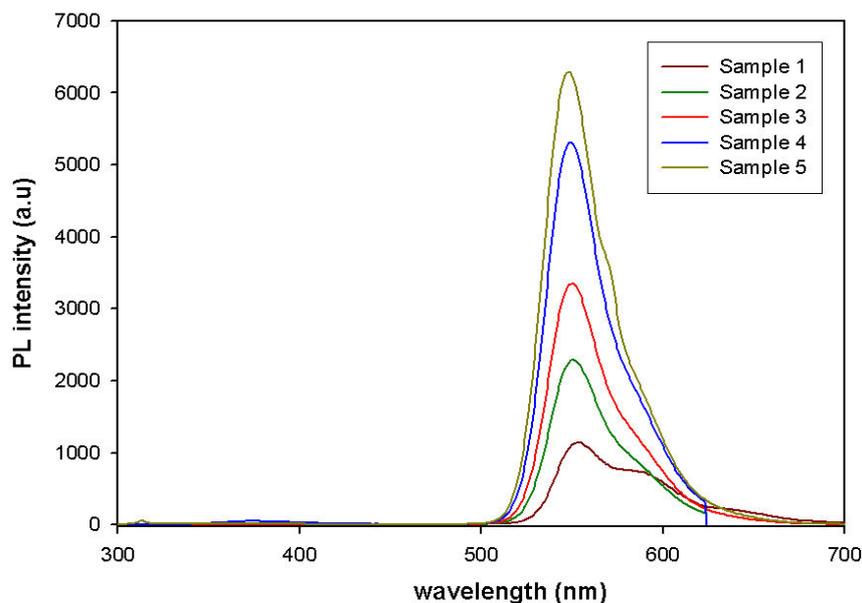


Fig.7 PL spectra of ZnS/Rubrene nanocomposite (Sample 1-5)

## 결론

Zinc Acetate와 thiourea를 전구체로, 용매로 ethylenediamine과 pure water를 1:1 부피비로 이용하여 430nm의 청색파장을 가지는 ZnS 나노입자를 합성하였다. 그리고 550nm의 황색파장을 가지는 Rubrene와 혼합한 결과, ZnS로부터의 에너지 전이를 통해 Rubrene의 발광세기가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 ZnS의 비율이 커질수록 Rubrene의 발광세기는 더 커졌다.

## 참고문헌

- [1] Genoveva Zlateva, Zhivko Zhelev, and Iwao Kanno, *Inorg. Chem* 46 (2007) 6212-6214
- [2] Jonathan S. Steckel, John P. Zimmer, Seth Coe-Sullivan, and Mounqi G. Bawendi, *Angew. Chem.* 43 (2004) 2154-2158
- [3] Periyayya Uthirakumar,, Youn-Sik Lee, Eun-Kyung Suh, and Chang-Hee Hong, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 287--296
- [4] Jin Joo, Hyon Bin Na, Taekyung Yu, Jung Ho Yu, Young Woon Kim, Fanxin Wu, Jin Z. Zhang, and Taeghwan Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11100-11105
- [5] G. H. Yue, P. X. Yan, D. Yan, X. Y. Fan, and J. Z. Liu, *Appl. Phys. A.* 84 (2006) 409-412