

양자점으로부터 탄소나노튜브로의 전하전달 메커니즘 연구 Investigation on charge transfer mechanism from QD to carbon nanotube

*한창수¹, 정소희¹, 심형철^{1,2}, 김수현²

*, #C. -S. Han (cshan@kimm.re.kr)¹, S. Jeong¹, H. C. Shim^{1,2}, S. Kim²

¹ 한국기계연구원 나노역학실, ²KAIST 기계공학과

Key words : quantum dot, carbon nanotube, charge transfer

1. 서론

나노결정 양자점(Nanocrystal Quantum Dot, NQD)은 뛰어난 광학적 특성으로 인해 의료용 영상분야, [1-3] 광전소자 [4] 그리고 태양광 발전 소자[5]에 널리 이용되어 왔다. 특히 반도체성 NQD는 단순히 크기를 조절함으로써 밴드갭 에너지를 바꿀 수 있다는 장점 때문에 파장별 선택성[6]을 가질 수 있는 소자에 핵심 소재로써 떠오르고 있다. 이러한 반도체성 양자점을 소자로 응용하기 위해서는 우리가 원하는 위치에 양자점을 조립할 필요성이 있으므로 필름형태로의 제작을 많이 하게 되는데 이런 경우에 전하를 추출하는데 문제가 발생하게 된다. 따라서 양자점에 1차원적 나노소재인 나노 와이어나 나노튜브를 연결하여, 1차원적 나노소재를 전하가 이동하는 통로로 사용함으로써 양자점에서 생성된 전하의 이동성을 향상시킬 수도 있다.

본 논문에서는 전기적 성질이 뛰어난 1차원 나노소재인 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 양자점에서 생성된 전하가 이동하는 통로로 이용함으로써 전하가 손실 없이 이동하도록 하되, 카드뮴 셀레나이드 (Cadmium Selenide, CdSe) 양자점과 나노튜브는 피리딘 (Pyridine, py) 분자를 기반으로 한 파이 오비탈 간의 결합 (π - π conjugation)을 통해 연결하여, 본래 탄소나노튜브가 가지고 있던 전기적 성질의 손실을 최소화하고자 했다. 또한, 광루미네선스 (Photoluminescence, PL) 측정을 통해 나노튜브에 부착된 양자점의 비율을 최적화하여 CdSe-py-SWNT로 구성된 광전소자의 신호변화가 양자점에서 비롯된 전하만으로 이뤄지게 하였다. 마지막으로, 이렇게 합성된 이종 구조체인 CdSe-py-SWNT를 교류 유전영동 (AC Dielectrophoresis) 힘을 이용하여 미세 전극 사이에 조립하고 정렬함으로써 제작 공정에 있어서 반복도와 신뢰도를 높이고 나노튜브 간의 저항을 최소화하였다. 이러한 CdSe-py-SWNT 광전소자는 양자점에서 생성된 전하가 탄소나노튜브를 통해 이동함으로써 빠른 응답성과 높은 민감도를 가질 수 있고, 부착되는 양자점의 종류에 따라 입사되는 빛에 대한 선택성을 지니게 할 수도 있다.

2. 실험방법

실험에 쓰인 SWNT는 HiPCo (High pressure carbon mono oxide process) 공정을 통해 합성된 것으로 CNI사의 제품을 사용하였고, 평균길이와 직경은 약 1 μ m 및 1 nm이며, 순도는 대략 70% 정도이다. CdSe NQD는 일반적인 콜로이드 용액 기반 합성법을 이용하여 만들되, 표면개질을 통하여 표면을 피리딘 분자로 치환하였다[7,8]. 합성된 CdSe-py와 SWNT를 초음파 분산과정을 통해 파이(π) 오비탈끼리 결합시켜서 CdSe-py-SWNT 복합체를 구성한다. 나노튜브와 반응하지 않은 양자점들을 제거하기 위해 Fisher Scientific사의 비바플로우 필터 (Vivaflo filter)를 사용해 투석과정을 거친다. 유전영동 힘은 나노 소재를 원하는 곳에 빠르고 쉽게 정렬하는데 널리 쓰이는 방법 중에 하나다. 간극이 2 μ m인 Cr/Au 미세 전극을 일반적인 광 식각 (Photo lithography) 공정을 통해 제작 한 후, 함수 발생기를 이용하여 정렬과 기반의 전기 신호를 인가한다. 인가되는 신호의 크기는 10 Vpp 이고 주파수의 크기는 5 MHz 이다. 위와 같

은 전기적 신호의 조건은 이전에 합성한 이종 나노 소재인 CdSe-py-SWNT가 미세전극에 부착 및 정렬될 수 있게끔 하는 양의 유전영동 힘을 유발시키는 범위 안에 있다. 합성된 CdSe-py-SWNT 용액을 미세 전극 위에 떨어뜨린 후, 전기신호를 인가한다. 용액이 마르면, 나머지 잔여 소재를 전극 상에서 배제시키기 위해 피리딘 용액을 이용하여 씻어내는 작업을 반복한다. 또한, 300 $^{\circ}$ C 미만의 온도에서 10분정도 열처리를 해줌으로써, 전극과 이종 복합 소재간의 접촉저항을 낮춰준다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1(a)는 합성된 CdSe NQD의 TEM 사진이며, 크기는 약 2.8 nm이다. 이렇게 합성된 CdSe는 최초 그 표면이 양자점간의 뭉침 현상 (Aggregation)을 막기 위해 트리옥틸포스핀 (Trioctylphosphine, TOP)으로 둘러싸여 있으나, 나노튜브와의 결합을 위해 표면개질 과정을 거쳐 피리딘 분자로 치환하였다. 이렇게 합성된 CdSe 양자점에서 UV-vis 흡수도 측정결과 약 522 nm에서 1S 천이를 발견할 수 있었다. 이는 양자점의 고유한 밴드갭 에너지 특성과 연관되는 지표로써 CdSe 양자점의 본래의 광 특성을 나타낸다. Fig. 1(b)의 ①번과 ②번 그래프에서 기존 양자점의 표면을 피리딘으로 치환해도 1S 천이 지점의 변화가 없기 때문에 CdSe 양자점의 광학적 특성이 표면개질 후에도 그대로 유지됨을 알 수 있다. 또한, 양자점이 불기 전에는 522 nm 근방에서 아무런 피크가 보이지 않던 SWNT의 흡수도 그래프(Fig. 1(b)의 ④번 그래프)에서, 피리딘 분자를 이용하여 양자점을 부착한 후에는 1S 천이가 관찰 되는 것(Fig. 1(b)의 ③번 그래프)을 통해 정성적으로도 CdSe 양자점이 나노튜브에 잘 연결이 되었음을 알 수 있다.

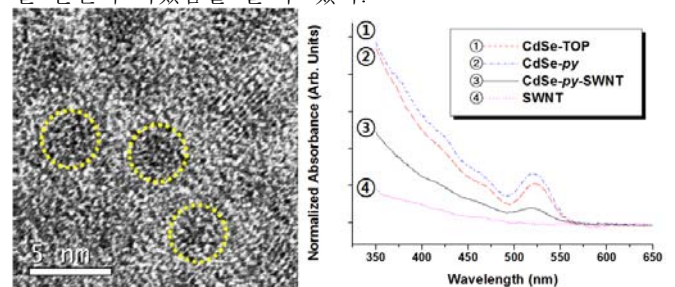


Fig. 1 (a)TEM image of CdSe NQD, (b)UV-vis absorption spectra show the optical transitions of synthesized CdSe particles prior to surface modification (trioctylphosphine-capped CdSe in toluene), CdSe-py, CdSe-py-SWNT hybrid nanostructure, and SWNT.

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 합성된 CdSe-py-SWNT TEM 및 FESEM 이미지를 보여준다. SWNT의 벽면을 따라 잘 부착되고 정렬된 CdSe NQD를 TEM 사진(Fig. 2(a))을 통해 확인할 수 있으며, FESEM 이미지를 통해 CdSe-py-SWNT 이종 나노 복합체가 미세전극 사이에 잘 부착되고 정렬되었음을 확인할 수 있었다.

Fig.3(a)는 CdSe-py-SWNT로 구성된 광전 소자에 자외선램프를 이용하여 빛을 조사했을 시에 나타나는 저항변화

를 나타내는 그래프이다. 365 nm 의 파장 길이와 1.2 mW/cm² 의 강도를 지닌 자외선패스트가 디바이스에 입사되면, 양자점에서 생성된 전하가 SWNT 로 이동하게 되고, 이렇게 이동된 전하는 전극 양단의 전위차를 생성하므로 결국 광전류가 흐를 수 있는 환경이 조성되어 디바이스의 전도성이 좋아지게 된다.

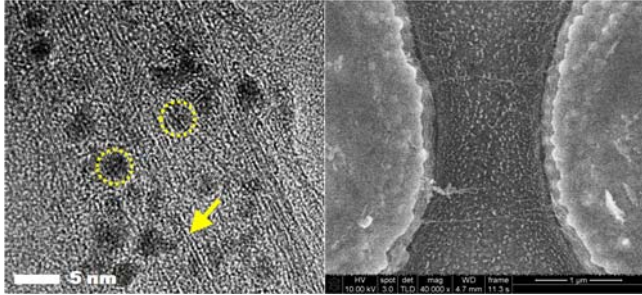


Fig. 2 (a)TEM image of CdSe-py-SWNT (An arrow indicate the wall of SWNT), (b)FESEM image of CdSe-py-SWNT

Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이, 자외선에 노출된 디바이스의 전도성은 약 10 % 증가한다. 이러한 저항의 변화는 디바이스에 입사되는 빛의 강도가 매우 약하므로, 열에 의한 반응(Thermal reaction)이라고 보기 힘들며 양자점에서 나노튜브로 전하가 이동하기 때문에 생기는 현상이라고 설명할 수 있다. 또한, Fig. 3(b)에서 관찰할 수 있듯이 입사되는 파장의 길이에 따라 디바이스의 저항변화율은 달라지며, 이것은 파장대별로 CdSe-py-SWNT 의 전도성이 변화할 수 있음을 의미한다.

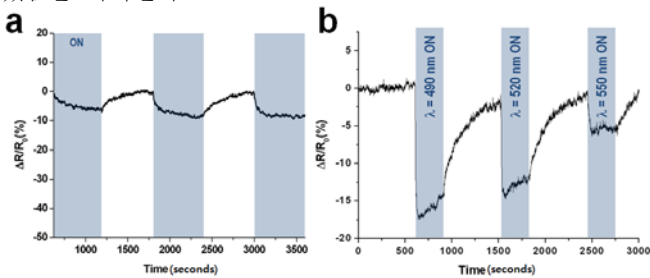


Fig. 3 Changes in resistance value of CdSe-py-SWNT under (a)UV irradiation (λ=365 nm, I=1.2 mW/cm²), (b)Various wavelength irradiation (λ=490 nm, 520 nm, 550 nm)

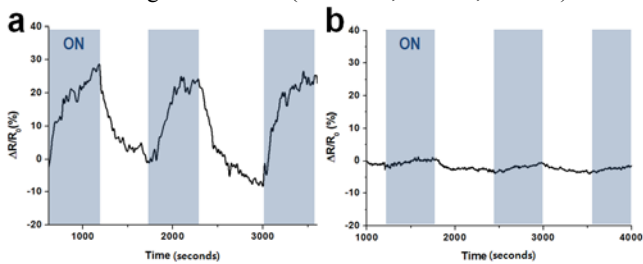


Fig. 4 Changes in resistance value of (a) bare SWNT, (b) py-SWNT under UV irradiation (λ=365 nm, I=1.2 mW/cm²)

Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, SWNT 자체로만 소자를 구성했을 때는 광 해리 효과로 인해 소자의 전도성이 감소한다. 그러나 이는 Fig 3.에 명시된 CdSe 양자점이 부착된 SWNT 의 광전 반응과는 완전 다른 반응을 보임을 알 수 있다. 즉, CdSe 양자점에서 SWNT 로 전하의 이동이 발생하기 때문에 CdSe-py-SWNT 소자의 전도성이 증대되는 것이다. 또한, Fig. 4(b)에서도 볼 수 있듯이 SWNT 에 피리딘 분자만을 연결시켰을 때도, 변화 폭의 차이만 줄어들었을 뿐, 순수한 SWNT 에서 발생한 광 반응성과 같은 양상을 보이

기 때문에, Fig. 3 에서 관찰할 수 있었던 소자의 양상은 CdSe 양자점으로부터 기인한 반응이라고 할 수 있다. 즉, 피리딘은 양자점과 나노튜브를 연결시키는 역할만을 할 뿐 광전 반응에는 전혀 관여를 하지 않음을 Fig. 4 의 그래프를 통해 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서 우리는 CdSe-py-SWNT 이중 나노소재로 이뤄진 광전소자를 제작 및 평가하였다. 디바이스가 광원에 노출되었을 때, 양자점에서 나노튜브로의 전하이동 현상으로 인해 소자의 전도성이 향상되는 것을 확인할 수 있었고, 입사되는 파장의 길이에 따라 저항 변화의 정도가 달라짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 광전소자는 나노크기의 파장별 선택성을 갖는 광센서로 유용하게 쓰일 수 있을 것이다..

후기

본 연구는 21 세기 프론티어 연구개발사업의 나노 소재기술개발 사업단의 지원 및 부분적인 BK21 2 단계 사업의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 본 연구는 부분적으로 지식경제부와 한국 산업 기술진흥원의 전략기술 인력 양성사업과 한국과학재단을 통한 교육과학기술부의 나노기술개발사업(2009-0083219)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. P. Alivisato, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, **271**, 933-937, 1996.
2. X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics," *Science*, **307**, 538-544, 2005.
3. K. Yun, D. Lee, H. Kim, E. Yoon, "Microbead-based bio-assay using quantum dot fluorescence in a microfluidic chip," *Journal of Korean Sensors Society*, **14**, 308-312, 2005.
4. H. Lee, K. Baek, M. Lee, J. Lee, S. Hahm, "Properties and SPICE modeling for a Schottky diode fabricated on the cracked GaN epitaxial layers on (111) silicon," *Journal of Korean Sensors Society*, **14**, 96-100, 2005.
5. A.J. Nozik, "Quantum dot solar cells," *Physica E*, **14**, 115-120. 2002.
6. P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, "Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum," *Nano Lett.*, **9**, 2532-2536. 2009.
7. M. Olek, T. Bu1sgen, M. Hilgendorff, M. Giersig, "Quantum Dot Modified Multiwall Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12901-12904, 2006.
8. B. K. Yen, A. Gunther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, "A microfabricated gasliquid segmented flow reactor for high-temperature synthesis: the case of CdSe quantum dots," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5447-5451, 2005..