

빛을 이용한 CdTe 나노입자의 자기조립과정을 통한 나노리본으로의 변화

이 승 민 · 이 기 선 · 홍 연 기* · 박 병 흥* · 김 기 섭*

한국교통대학교 화공생물공학과

Transformation of Semiconductor Nanoparticles into Twisted-Nanoribbons under Light

Seung-Min Lee · Kisun Lee · Yeon Ki Hong* · Byung Heung Park* · Ki-Sub Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea

(Received 2013. 04. 01. / Accepted 2013. 05. 03)

Abstract : Cadmium telluride(CdTe) nanowires were successfully synthesized from individual nanoparticles via self-assembly and the evolutionary process was investigated. The oxidation of tellurium ions on CdTe nanoparticles resulted in the organization of individual nanoparticle into twisted-nanoribbons. The nanoparticles self-assembled to twisted ribbons under light while nanoparticles under dark transformed to straight nanowires made of several layers of individual nanoparticles. The images of nanoribbons were analysed based on transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The photoluminescence was blue-shifted from 555 to 545nm.

Key words : CdTe, Nanoparticle, Self-assembly, Nanoribbon, Nanopaper

1. 서 론

나노입자(Nanoparticle), 나노선(Nanowire), 나노종이(Nanopaper)등의 다양한 형태의 나노 재료를 전자기계, 센서, 태양전지 등으로 응용하기 위해 이들의 광학적, 전기적 물성에 대한 활발한 연구가 이루어져 왔다. 나노 물질은 여러 독특한 특징을 가지고 있으며 이들을 구성하는 성분과 재료의 모양에 따라 물성이 변하여 다양한 분야에서 응용될 수 있다.¹⁾ 일반적으로 나노구조는 크기가 100nm 이하이기 때문에 입자크기에 따라 특성이 달라지게 된다.

새로운 나노 구조를 발견하고 이들의 모양과 크기를 손쉽게 제어할 수 있다면 예상치 못한 물리적, 화학적, 광학적 특성들을 기대할 수 있다. 이렇듯 새롭게

파생되는 물성들을 기반으로 기존에는 상상조차 할 수 없었던 분야로의 응용도 가능하다.^{2,3)}

현재 과학 기술의 급속한 발전으로 다양한 재료를 사용한 여러 형태의 나노구조체가 합성되어지고 있고 여러 형태의 나노재료를 만들기 위하여 많은 연구자들이 새로운 안정제 및 나노물질을 개발하고 있다. 그러나 연구자들은 이들의 온도와 압력, 농도 등의 조건들을 제어하는 다양한 화학적 합성법에만 초점을 맞춰 왔다.^{4,5)} 그러나 본 논문에서는 나노입자에 빛을 조사하는 물리적인 방법을 이용할 것이다. 비교를 위하여 빛을 완전히 차단하였을 때와 빛을 조사시켰을 때의 나노입자 형성결과를 관찰하여 빛이 CdTe 나노입자의 합성 구조에 어떠한 영향을 끼치는지 살펴본다.

2. 실험

2.1 시료

Thioglycolic acid(C₂H₂O₂S, TGA, 98%), Cadmium per-

*Corresponding author, E-mail: kks1114@ut.ac.kr (Kim K.-S), hongyk@ut.ac.kr(Hong Y. K.), b.h.park@ut.ac.kr (Park B. H.)

chlorate hydrate ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, 99.999%), methanol (CH_3OH , 95%), poly(diallyl-dimethylammonium chloride) ($(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN})_n$, PDDA)와 sodium hydroxide (NaOH)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 실험에 사용하였다. H_2Te 의 제공원으로 사용될 Aluminium Telluride (Al_2Te_3)는 (주)CERAC로부터 구입하여 실험에 사용하였다.

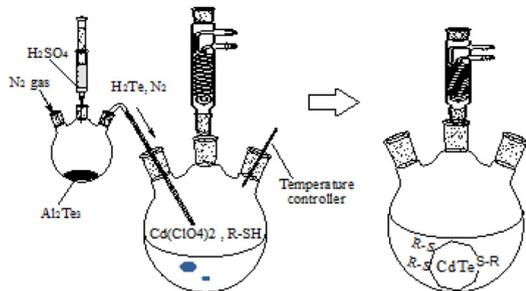
2.2 나노입자 용액 합성

CdTe 나노입자 용액은 문헌에 기록되어 있는 방법에 따라 합성하였다.²⁾ Cd^{2+} 에 대한 안정제 TGA의 비율은 $\text{Cd}^{2+}:\text{TGA}=1:1.4$ 로 합성하였다.

반응기는 Scheme 1 과 같이 준비한 후 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.087g(2.61mmol)을 3차 증류수 200ml에 용해시킨다. 다음으로 Cd^{2+} 에 대한 안정제의 비율을 1:1.4로 하여 TGA 3.654mmol(0.255ml)를 용액에 더해준다. 이때 1M의 NaOH 수용액을 이용하여 용액의 pH를 11.4~11.6 사이로 조정한다. 용액 내의 공기를 제거하기 위해 60분 동안 N_2 가스를 흘려준다. 그 다음 0.5M의 H_2SO_4 용액 20ml을 Al_2Te_3 가 담겨 있는 작은 반응기에 한 번에 주입하는데 이 때 발생된 H_2Te 가스를 N_2 의 흐름을 이용하여 20분 동안 큰 반응기로 흘려준다. 이후 온도를 100°C 로 맞춰주고 100°C 가 된 이후부터 약 10분간 가열 교반하면, 전구체들이 CdTe 나노결정으로 형성된다. 이렇게 합성한 용액을 UV 조사 했을 때에 용액이 연두색을 띠었다.

2.3 나노물질 합성

CdTe 나노입자 용액 2ml를 코니컬 튜브에 넣고 Methyl alcohol(99.7%) 8ml를 튜브에 넣어 부피합이 10ml가 되도록 섞은 다음, 원심분리기를 사용하여 나노입자 용액과 Methyl alcohol을 분리하면 원심분리 후 나노입자들이 튜브 아래로 침전된다.



Scheme 1. CdTe 용액 제조 개략도

이후 코니컬 튜브에서 상층액인 Methyl alcohol을 최대한 따라내 제거한 다음 pH9 이상으로 조절된 증류수에 재분산시켜 실험을 시작한다. 본 연구에서는 두 개의 샘플을 만들어 한 개의 샘플은 빛에 노출시키고, 나머지 한 개의 샘플은 빛을 차단시켜 어두운 상태에서 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

SEM과 TEM을 통하여 시간의 경과에 따른 나노입자의 자기조립 현상을 살펴보았다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 빛에 노출시킨 나노선들은 꼬인 나노리본으로 변화되었다. 반면에 Fig. 1(b)는 빛을 차단시켜 어두운 조건에서 반응시킨 이미지로 직선형태의 곧은 나노선로 합성된 것을 볼 수 있다. 어둠과 빛의 노출이

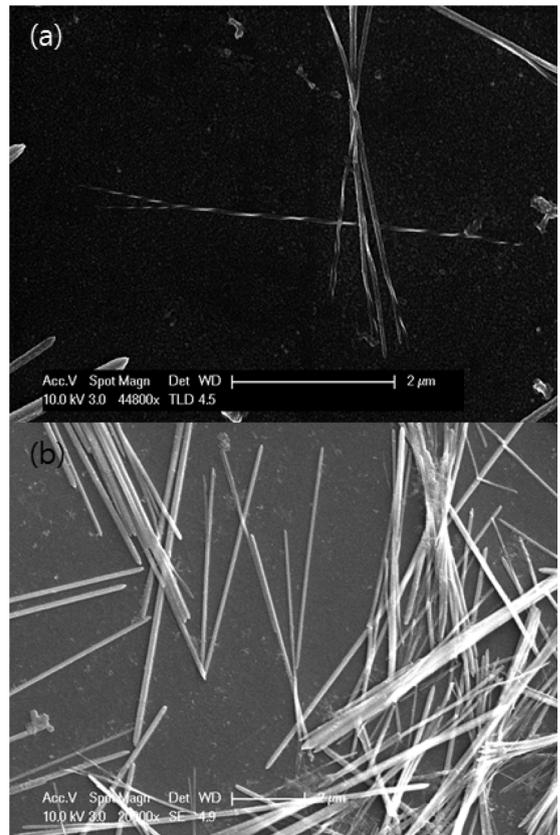


Fig. 1 SEM image of nanoribbons. (a) 빛에 노출시킨 CdTe 나노리본 (the bar length is $2\mu\text{m}$), (b) 빛을 차단시킨 CdTe 곧은 나노와이어 (the bar length is $2\mu\text{m}$)

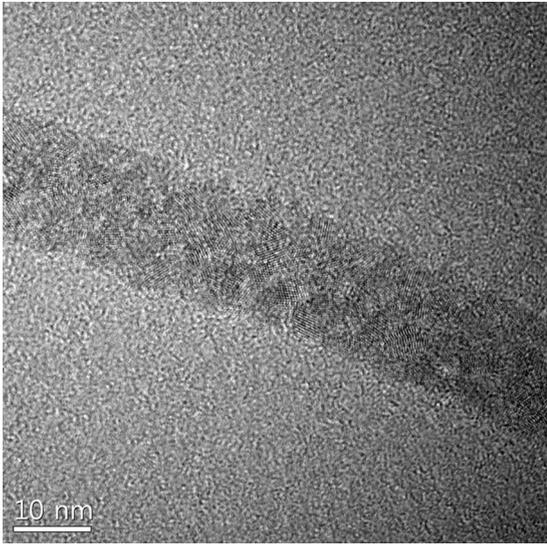


Fig. 2 빛에 노출시킨 CdTe 나노리본의 TEM image

라는 양쪽 모두의 합성 조건에서 생성된 와이어들은 TEM의 고배율로 확인 했을 때에 Fig. 2의 이미지처럼 각각의 나노입자가 뭉쳐진 다결정의 구조를 갖고 있음을 확인하였다.

나노리본의 형성에 영향을 미치는 주요 요인은 다음과 같이 예상해 볼 수 있다.

첫째, CdTe 나노입자 용액 내의 TGA 양의 조절이다. 이전의 보고서와는 달리 Cd^{2+} 와 TGA의 비는 2.4 대신 1.4를 사용하였다. 안정제의 비율을 감소시켰어도 용액은 여전히 안정할 수 있으며, CdTe 나노입자는 오히려 높은 photoluminescence(PL)을 보였다는 보고가 있었다.^{6,7)}

둘째, 인위적으로 TGA의 비율을 줄인 상태의 나노입자 표면의 안정제를 제거해주면 표면이 더욱 불안정해진다. 메탄올로 안정제를 부분적으로 제거한후 불안정해진 표면의 Te^{2-} 는 빛에 의해 빠르게 산화된다.⁸⁾ 빛은 용액을 투과할 때에 CdTe 나노입자 표면의 Te^{2-} 이온의 산화를 촉진시키고 이로 인해 나노입자 표면에 결함(defect)을 형성시키는데, 결함이 있는 부분을 중심으로 나노입자 사이에 응집현상(aggregation)이 일어나면서 꺾이는 부분이 발생하여 새로운 형태를 보이게 된다.^{9,10)}

이러한 과정을 걸쳐 최종적으로 나노리본이 형성된다. 빛에 노출되지 않은 경우 똑같은 조건에서 나노입자가 나노선으로 자기조립할 경우, 꼬인 부분이 없는 직선 형태의 나노선이 형성된다는 점에서 나노리

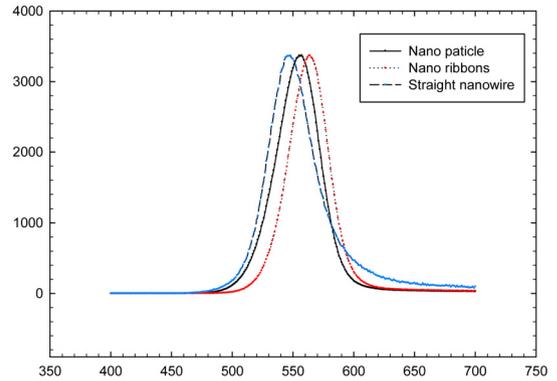


Fig. 3 Luminescence spectra of CdTe Nano particle (Solid line), Nano ribbons (blue line) and straight nanowires (red line)

본 형성에 빛의 조사가 결정적 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

하지만 Cd^{2+} 에 대한 안정제의 비가 너무 낮으면 나노입자들은 불안정한 상태로 쉽게 침전된다.

나노리본의 형성은 Cd^{2+} 에 대한 안정제의 몰비율이 1:1.4에서 이상적으로 형성되는 것을 관찰하였다. 이러한 나노리본과 나노선의 광학적 물성을 확인하기 위해 PL(photoluminescence)을 이용하였다. 빛에 노출하여 나노입자의 표면에 결함이 생김으로써 PL의 수치가 555nm에서 545nm로 줄어들어 blue-shift되고 빛을 차단시킨 용액의 PL의 수치는 555nm에서 563nm로 증가되어 red-shift 됨을 Fig. 3에서 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 CdTe 나노입자가 자기 조립 과정에 의해 자발적으로 나노리본으로 변하는 과정에 대해 관찰하였고 형성된 나노선의 광학적 특성을 확인하였다. 그 과정에서 표면에너지는 증가하였으며 나노리본이 형성되었을 때 blue-shift 되었다. 나노리본을 형성하는데 있어서 안정제인 TGA의 양의 변화와 빛의 투과가 구동력으로 작용했다. 이는 CdTe 나노입자가 빛을 차단한 어둠 조건에서는 자기조립 과정을 통해 리본형태가 아닌 곧은 모양의 나노선으로 변화되었다는 점을 증명해준다. 즉, 빛의 조사 여부에 따라 최종 형성되는 나노선의 모양이 바뀌게 된다. 나노파티클 대비 나노리본의 경우 PL은 blue-shift 한 반면, 곧은 나노선의 경우는 red-shift 하였다.

References

- 1) M.B. Sigman, and B.A. Korgel, "Solventless Synthesis of Bi₂S₃(Bismuthinite) Nanorods, Nanowires, and Nanofabric", *Chem. Mater*, 17(7), 1655-1660, 2005.
- 2) Z. Tang, N.A. Kotov, and M. Giersing, "Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles Into Luminescent Nanowires", *Science*, 297, 237, 2002.
- 3) E.A. Meulenkamp, "Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles", *J. Phys. Chem, B*, 102, 5566-5572, 1998.
- 4) X. Duan, and C.M.R. Liebe, "Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires", *J. Am. Chem. Soc*, 122, 188-189, 2000.
- 5) C. Li, and N. Murase, "Surfactant-dependent Photoluminescence of CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution", *Chem. Lett*, 34, 92, 2005.
- 6) K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, and G. Madras, "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity", *Langmuir*, 20(7), 2900-2907, 2004.
- 7) S. Wang, Y. Li, J. Bai, Q. Yang, Y. Song, and C. Zhang, "Characterization and Photoluminescence Studies of CdTe Nanoparticles Before and After Transfer From Liquid Phase to Polystyrene", *Bull. Mater. Sci*, 32(5), 487-491, 2009.
- 8) Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S.C. Glotzer, and N.A. Kotov, "Self-assembly of CdTe Nanocrystals Into Free-floating Sheets", *Science*, 314, 274, 2006.
- 9) X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, "Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts", *Science*, 303, 1348, 2004.
- 10) H. Sun, H. Wei, H. Zhang, Y. Ning, Y. Tang, F. Zhai, and B. Yang, "Self-Assembly of CdTe Nanoparticles into Dendrite Structure: A Microsensor to Hg²⁺", *Langmuir*, 27(3), 1136- 1142, 2011.