CuInS₂ 나노 반도체 합성 및 표면 개질을 통한 광학적 효율 분석 연구

양희승^{a,b} · 김유진^{a,*}

^a한국세라믹기술원 엔지니어링 세라믹센터, ^b연세대학교 신소재공학과

Synthesis and Characterization of CuInS₂ Semiconductor Nanoparticles and Evolution of Optical Properties via Surface Modification

Heeseung Yang^{a,b} and YooJin Kim^{a,*}

^aEngineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong,
Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received January 26, 2012; Revised March 5, 2012; Accepted March 19, 2012)

Abstract Copper composite materials have attracted wide attention for energy applications. Especially CuInS₂ has a desirable direct band gap of 1.5 eV, which is well matched with the solar spectrum. CuInS₂ nanoparticles could make it possible to develop color-tunable CuInS₂ nanoparticle emitter in the near-infrared region (NIR) for energy application and bio imaging sensors. In this paper, CuInS₂ nanoparticles were successfully synthesized by thermo-decomposition methods. Surface modification of CuInS₂ nanoparticles were carried out with various semiconductor materials (CdS, ZnS) for enhanced optical properties. Surface modification and silica coating of hydrophobic nanoparticles could be dispersed in polar solvent for potential applications. Their optical properties were characterized by UV-vis spectroscopy and photoluminescence spectroscopy (PL). The structures of silica coated CuInS₂ were observed by transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: CuInS₂, Quantum dot, Semiconductor, Surface modification, Silica coating

1. 서 론

I-III-VI족 화합물인 CuInS₂ 또는 CuInSe와 같은 나노 반도체 형광물질은 근적외선 영역에서 반도체 특성을 나타내는 양자점 재료이다. 나노반도체 형광물질은 우수한 근적외선 영역의 발광 효율 때문에 태양전지 또는 바이오 분야의 이미지 센서로서 응용되고 있다[1]. 특히 근적외선 영역의 빛을 발광할 수 있는 나노 반도체 재료는 태양광 흡수 재료로서 더 높은 효율을 나타내기 때문에 태양전지 분야에 응용성이 우수하다[2]. 기존 나노 반도체 물질로 알려져 있는 CdSe, CdS, CdTe와 같은 II-VI 족의 나노 반도체 물질은 가시광 영역에서 높은 발광특성을 가지며 여러 표면개질을 통한 특성 향상 및 분산성에 관한 연구가

진행되어 왔다[3-4]. 반면에 CuInS₂ 나노 입자는 기존의 Cd 계열 나노 입자와 다르게 발광특성이 낮기 때문에 ZnS, CdS와 같은 물질을 표면에 코팅을 하여 발광특성을 향상시킬 수 있다. 코팅 껍질인 CdS와 ZnS는 코팅 핵인 CuInS₂ 나노입자와 작은 결정 격자비율을 갖고 있어 코팅이 용이하다(2~5%)[1]. 열분해법으로 합성된 나노분말의 표면은 소수성 리간드에 둘러싸여 있기 때문에 hexane, toluene과 같은 무극성 유기용매에만 분산된다[4-5]. 일반적으로 실용적인 응용분야에 사용되기 위해서는 극성용매에 분산이 되어야 하며, 표면 개질을 통해 극성용매에서 분산성을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 단일 공정을 통해 CuInS₂를 합성하고, 3-mercaptopropionic acid(MPA)와 같은 친수성 말단기를 치환하여 친수성 용매에 분산이 잘

*Corresponding Author : YooJin Kim, TEL: +82-31-645-1427, FAX: +82-31-645-1485, E-mail: yjkim@kicet.re.kr

이루어지도록 하였으며, CuInS_2 에 ZnS , CdS 등을 코팅하여 광학적 특성을 향상시키고, 표면에 무기물인 실리카로 코팅을 하여 친수성 용매에도 분산이 가능하도록 하였으며, 실리카 코팅을 통한 광학특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. CuInS_2 나노입자 합성

실험에 사용된 출발 물질로는 Copper(I) acetate(CuAc), Indium(III) acetate($\text{In}(\text{Ac})_3$, 99.99%), 1-octadecene(ODE, 90%), Zn stearate, Oleylamine(OA, 90%), 1-dodecanethiol (97%)이 사용되었다.

CuInS_2 나노 입자는 일반적인 열분해법을 이용하여 합성할 수 있다. 출발물질인 CuAc (24 mg), $\text{In}(\text{Ac})_3$ (58.2 mg), 1-dodecanethiol 5 ml를 ODE 5 ml와 함께 혼합하여 80°C 에서 진공을 유지한 후, N_2 가스를 주입하여 질소 분위기에서 240°C 로 온도를 빠르게 올린다. 반응 시간에 따라서 혼합 용액의 색상은 노란색에서 점점 진한 붉은색으로 변화하며 시간에 따라서 glass syringe를 이용해 추출한다. 추출된 용액은 acetone을 첨가하여 수 차례 10,000 rpm에서 10분간 원심분리를 하여 과량으로 첨가된 유기물을 제거하여 CuInS_2 양자점을 합성한다[6].

2.2. $\text{CuInS}_2@\text{ZnS}$ 나노입자 합성

합성된 CuInS_2 의 광학적 효율 향상을 위해 ZnS 와 같은 물질의 코팅이 필수적이며, ZnS 코팅을 위해서는 CuInS_2 양자점 합성 시, 240°C 에서 30분간 반응된 용액을 상온으로 냉각시킨 후, 다시 질소 분위기에서 180°C 로 온도를 올려 유지한다. Zn stearate 60 mg을 ODE 4 ml와 oleylamine 1 ml 혼합 용액에 첨가하여 180°C 의 CuInS_2 용액에 천천히 주입한 후, 230°C 로 빠르게 온도를 올려 30분간 반응을 진행한다. 반응이 끝난 용액은 상온으로 냉각시켜 CuInS_2 와 같은 방법으로 원심분리를 하여 $\text{CuInS}_2@\text{ZnS}$ 양자점을 얻었다.

2.3. $\text{CuInS}_2@\text{CdS}$ 나노입자 합성

CdS 코팅을 위해서는 Cd 용액을 제조하여 CuInS_2 와 반응을 통해 표면 코팅을 하게 된다. 우선, Cd 용액 제조는 CdO 13 mg을 ODE 4 ml와 oleylamine 1 ml 혼합 용액에 첨가하여 질소 분위기에서 300°C 로 빠르게 온도를 올려준다. 반응 용액의 색상이 투명해지면 준비된 Cd 용액을 ZnS 코팅 때와 동일한 방법으로 준비된 180°C 의 CuInS_2 용액에 천천히 주입한 후, 230°C 로 빠르게 온도를 올려 30분간 반응을 진행한다. 반응이 끝난 용액은 상온으로 냉각시켜 CuInS_2 와 같은 방법으로 원심분리를 하여 $\text{CuInS}_2@\text{CdS}$

양자점을 얻었다.

2.4. CuInS_2 양자점의 리간드 치환을 통한 표면 개질

합성된 2 mg의 CuInS_2 양자점을 2 ml의 chloroform에 분산시킨 후, 교반한 상태에서 3-Mercaptopropionic acid (MPA) 5 ml를 천천히 주입한다. CuInS_2 혼합 용액이 뿌옇게 변하면 30분간 교반하여 용액내 MPA와 chloroform간의 상분리가 이루어지도록 혼합 후, 80°C 중탕으로 가열하여 4시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 용액은 14,000 rpm에서 10분간 원심분리를 하여 수득하고, chloroform에 재분산 시켜 원심분리를 2~3회 반복하여 물에 분산시킨다.

2.5. CuInS_2 양자점의 친수성 표면 개질

합성된 CuInS_2 양자점은 소수성 나노 분말로써 친수용매에 분산하기 위해 무기물인 실리카를 이용하여 표면 코팅을 진행하였다. 따라서, 본 연구에서는 실리카 코팅을 하기 전에 미리 나노 분말 표면 개질을 위해 surfactant로써 Igepal(CO-520)을 사용하였다. 실리카 코팅은 이미 잘 알려진 문헌을 실험방식에 맞게 수정시켜 합성할 수 있다 [7]. Igepal(CO-520) 0.22 g과 cyclohexane 4.5 ml를 혼합 후, sonication과 vortex 기기를 이용하여 잘 분산시켜 준다. 그런 다음, 합성된 CuInS_2 양자점과 cyclohexane은 1:1의 비율로 혼합한 CuInS_2 양자점 용액 160 μl 를 취하여 Igepal과 cyclohexane 용액에 주입 후, 일정 속도로 교반하였다. 10분 후 NH_4OH 40~50 μl 를 주입하고, 15분 후 tetraethylorthosilicate(TEOS) 30 μl 를 넣고 6시간 동안 교반 하였다. 반응이 끝난 용액은 methanol 10 ml를 첨가한 후, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리를 하여 ethanol에 재분산 시켜 TEM을 통해 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CuInS_2 및 $\text{CuInS}_2@\text{ZnS}$ 나노입자 합성

그림 1(a), (b)는 열분해법을 이용하여 합성된 CuInS_2 나노입자와 $\text{CuInS}_2@\text{ZnS}$ 나노입자의 TEM 및 형광이미지이다. 합성된 CuInS_2 나노입자는 균일한 크기를 갖는 구형의 형태인 것을 확인 할 수 있으며, 형광 이미지를 통해 붉은 색의 형광특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 진한 붉은 색의 형광 특성은 근적외선을 포함한 빛을 발하는 양자점의 특징으로 600~1000 nm 이상의 파장대역에서 발광 특성을 갖는다[5, 8]. 그림 1(b)는 ZnS 가 코팅된 CuInS_2 의 TEM 이미지이며, 붉은 색의 형광 이미지를 확인 할 수 있다. ZnS 코팅 층의 형성에 따라 광학적 특성이 증가되는데, 그림 2는 CuInS_2 양자점의 ZnS 코팅 전, 후의 UV 흡수, PL 발광 데이터이다. UV 흡수 데이터를 통해 ZnS

Fig. 1. TEM and Photograph images of (a) CuInS₂ nanocrystals after heating at 240 for 30 min, (b) CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals at growth temperature 230 for 30 min.

Fig. 2. (a) Absorption spectra of CuInS₂ nanocrystals for 30 min at reaction temperature and CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals for 30 min at growth temperature, (b) PL data for CuInS₂ and CuInS₂/ZnS core/shell.

코팅 후 CuInS₂ 나노입자의 500 nm의 광흡수도가 증가된 것을 확인할 수 있다(그림 2(a)). 특히, 그림 2(b)의 PL 데이터를 보면, ZnS 코팅 후 발광특성이 약 8배 증가된 것을 확인할 수 있다. 근적외선 영역의 빛을 발광하는 반도체 나노입자의 가장 큰 단점인 낮은 발광효율이 ZnS와 같은 반도체 물질의 코팅을 통해 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는 CuInS₂보다 밴드갭이 큰 shell 물질을 성장시켜 광여기에 의해 생성된 전하를 공간적으로 가두고, 재결합을 용이하게 하여 발광효율이 증가되며, CuInS₂ 표면의 dangling bond의 표면 결함을 통해 발광효율이 증가된다[3, 9]. CuInS₂ 나노입자의 발광 파장은 680 nm인데 반해, ZnS 코팅 후의 발광파장은 643 nm로 blue shift 된 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 코팅층이 형성되면서 Zn 이온이 CuInS₂의 내부로 확산되면서 내부 입자 외 외부 코팅층간의 접합 면에서 결정의 재배치에 의한 결과로 판단된다[9].

3.2. CuInS₂ 양자점의 리간드 치환을 통한 친수성 표면 개질

합성된 CuInS₂ 나노입자는 소수성의 표면 특성을 띄고 있어, 바이오 분야의 응용을 위해서는 친수성으로의 개질이 필요하다. 합성된 CuInS₂ 나노입자는 oleylamine과 같은 아민 그룹으로 쌓여져 있으며 MPA를 통해 표면 작용

Fig. 3. Photograph of surface modification of CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystal using MPA. After (left) and before (right) surface modification.

기를 카르복실그룹으로 치환하여 친수성의 특성을 갖게 하였다[10]. 그림 3은 CuInS₂@ZnS 나노입자의 친수성 리간드 치환 전, 후의 형광 이미지이다. 이미지에서 하층의 용액은 Chloroform이며, 상층의 분리된 용액은 증류수이다. 리간드 치환 전에는 소수성 작용기에 쌓여있는 CuInS₂@ZnS 나노입자가 Chloroform에 분산되어 있지만, MPA에 의해 친수성으로 개질된 CuInS₂@ZnS 나노입자는 증류수에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4. TEM image of (a) silica-coated CuInS₂ nanocrystals and (b) silica-coated CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystal after coating for 4 hours at room temperature.

그림 4는 CuInS₂와 CuInS₂@ZnS 나노 입자의 실리카 코팅 후의 TEM 이미지이다. 실리카 코팅은 마이크로 에칭전법을 이용하여 진행하였으며[7], 실리카는 비정질의 재료로서 광학적 특성에 미치는 영향이 작고, 화학적 안정성을 증가시켜주는 재료로 TEOS의 농도 및 반응 시간에 따라서 두께 조절이 가능하다[11]. 그림 4(a)는 CuInS₂의 실리카 코팅 후의 TEM 이미지이다. 몇 개의 CuInS₂ 분말은 코어셸 구조로 존재하지만 다수의 입자는 실리카가 입자가 생성되고, 따로 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 반면에, ZnS 코팅 후 실리카 코팅을 한 경우에는 실리카 외부에 따로 존재하는 나노입자의 수가 줄어든 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 코팅 과정에서 나노입자 용액을 만들 때 ZnS 코팅 전, 후의 밀도 차에 의해 더 높은 농도의 CuInS₂ 나노입자가 첨가된 것으로 판단된다. 일반적으로 양자점을 실리카 코팅 시, 첨가되는 암모니아와 같은 친수용매에 의해 양자점의 PL 특성이 감소할 수 있다. 이것은 소수성의 양자점 표면에 친수 암모니아가 에칭해서 일어나는 현상이며, 이런 경우 암모니아 첨가 전에 APTES(3-aminopropyltriethoxysilane)를 첨가하여 표면보호를 통해 암모니아와의 반응을 최소화하여 양자효율의 감소를 최소화 할 수 있다[12]. 실리카 코팅 시 APTES 효과를 확인하기 위해 CuInS₂ 나노입자를 암모니아만 사용하였을 경우와 암모니아 사용 전에 APTES 첨가 후 실리카 코팅을 진행하여 PL 데이터를 측정하였다(그림 5). 일반적인 실리카코팅시 PL의 intensity는 실리카 코팅전보다 현저하게 감소하였다. APTES 첨가 후 실리카 코팅시에도 마찬가지로 현저하게 감소하였는데 이것은 Cu 이온이 APTES의 아민기에 의해 쉽게 산화 및 에칭되기 때문이다. 과장범위는 CuInS₂의 발광파장이 680 nm에서 실리카 코팅 후 560 nm로 크게 blue shift된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 CuInS₂의 Cu 이온이 실리카 코팅 시 첨가하는 암모니아와의 반응에 의해 다음 반응식과 같이 해리된 것으로 판단된다[13].

Fig. 5. PL data of CuInS₂ nanocrystal, silica-coated CuInS₂ nanocrystal without APTES and silica-coated CuInS₂ nanocrystal with APTES.

Fig. 6. PL data of CuInS₂ nanocrystal, ZnS-coated CuInS₂ nanocrystal, and CdS-coated CuInS₂ nanocrystal.

CuInS₂의 표면이 Cu 이온이 반응식과 같이 암모니아와 반응하여 발광효율을 감소시키고, 표면 에칭에 의해 blue shift 현상이 일어난 것이다[7].

그림 6은 CuInS₂ 나노입자에 CdS, ZnS를 코팅하여 광학적 특성을 비교한 PL 데이터이다. ZnS, CdS를 코팅한 후에 픽 위치가 코팅전보다 blue shift 되었다[9].

4. 결 론

결과적으로, 본 연구는 열분해법을 이용하여 근적외선 영역에서 우수한 발광 특성을 갖는 CuInS₂ 나노입자를 합성하였고 ZnS, CdS와 같은 반도체 물질의 코팅을 통한 광학적 효율을 향상시키고, MPA 및 실리카 코팅을 통한 CuInS₂의 표면 개질에 관한 연구를 진행하였다. ZnS와 CdS와 같은 반도체 물질의 표면 코팅을 할 경우, 발광효율이 약 8배 이상 증가되었으며, 리간드 치환을 통해 소수성의 나노입자를 친수성으로 개질하여 친수성 용매에도 분산이 가능하였다. 실리카와 같은 무기물 코팅을 통해 친수성으로 표면 개질 하였다. 나노 반도체 물질인 CuInS₂의 표면에 CdS와 ZnS 코팅하여 광학적 특성을 증가시키고 유기 용매 뿐만 아니라 극성 용매에도 분산이 가능하였다.

감사의 글

이 연구는 중소기업청에서 지원하는 창업성장기술개발 사업의 연구비로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem and P. Reiss: Chem. Mater., **21** (2009) 2422.
- [2] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn and A. Dodabalapur, P. F. Barbara and B. A. Korgel: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 16770.
- [3] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi: J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 9463.
- [4] N. Pradhan, D. M. Battaglia, Y. Liu and X. G. Peng: Nano Lett., **7** (2007) 312.
- [5] P. M. Allen and M. G. Bawendi: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 9240.
- [6] M. Kruszynska, H. Borchert, J. Parisi and J. Kolny-Olesiak: J. Am. Chem. Soc., **132** (2010) 15976.
- [7] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya and J.Y. Ying: J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 4990.
- [8] R. Xie, M. Rutherford and X. G. Peng: J. Am. Chem. Soc., **131** (2009) 5691.
- [9] A. M. Smith and S. Nie: Acc. Chem. Res., **43** (2010) 190.
- [10] J. Aldana, Y. A. Wang and X. G. Peng: J. Am. Chem. Soc., **123** (2001) 8844.
- [11] Y. Kim, J. H. Pee, Chang, K. Choi, K. Kim and D. Y. Jung: Chem. Lett., **8** (2009) 843.
- [12] B. Zhang, X. Gong, L. Hao, J. Cheng, Y. Han and J. Chang: Nanotechnology, **19** (2008) 465604.
- [13] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon and H. Song: Adv. Mater., **21** (2009) 803.