Korean Chem. Eng. Res., 50(6), 1082-1085 (2012)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2012.50.6.1082

CdTe 나노입자의 자기조립과정을 통한 나노리본 합성

오수연* · 강완규* · 강정원** · 김기섭*,† · 이 흔***,†

*한국교통대학교 화공생물공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
**한국교통대학교 컴퓨터공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
***한국과학기술원 생명화학공학과
대전광역시 유성구 구성동 373-1
(2012년 6월 28일 접수, 2012년 7월 28일 채택)

Conversion of CdTe Nanoparticles into Nanoribbons via Self-Assembly

Sooyeoun Oh*, Wan-Kyu Kang*, Jeong Won Kang, Ki-Sub Kim*,† and Huen Lee***,†**

**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea
**Department of Computer Engineering, Korea National University Of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea
***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea*
(Received 28 June 2012; accepted 28 July 2012)

요 약

CdTe 나노입자로부터 형성된 나노리본은 독특한 광학적 특성을 나타낸다. 용액 내 CdTe의 Te^{2-} 이온의 산화는 나노입자에 불규칙적인 결함을 유발하며 이때 여러 층의 나노결정으로 구성된 나노리본을 형성하게 된다. 본 연구에서는 자기조립 된 CdTe 나노입자가 나노리본을 형성하는 과정에서 빛을 조사하였다. 빛은 용액 내 CdTe 나노입자의 표면에 위치한 Te^{2-}의 산화를 촉진시키는 촉매 역할을 수행한다. 합성된 3차원 나노리본의 형태와 특성을 투과전자현미경(TEM)으로 조사하였다. TEM 결과 안정제가 완전히 제거된 부분에서 부분적으로 접힌 꼬인 형태의 다결정 나노리본을 관찰할 수 있었다. Photoluminescence (PL) 측정 결과 550 nm에서 544 nm로 나노입자가 나노리본으로 형성될 때 Blue shift 되었음을 확인하였다. 본 연구에서 제안된 새로운 합성법은 나노물질을 합성하는 새로운 대안을 제시한다.

Abstrsct – CdTe nanoribbons feature their unique optical properties compared with CdTe nanoparticles. Slow oxidation of tellurium ions on CdTe nanoparticles resulted in the organization of individual nanoparticle into nanoribbons. The light-controlled self-assembly of CdTe nanoparticles led to twisted ribbons. It was found that irradiation improved the oxidation of tellurium ions. Transmission electron microscopy (TEM) were performed to characterize the synthesized nanostructures and showed nanowires were twisted after self-assembly. The photoluminescence was slightly blue-shifted from 550 to 544 nm. This synthetic procedure could potentially provide a key step toward the fabrication of nanowires.

Key words: CdTe, Self-assembly, Nanoparticle, Nonoribbon, Nanohelics

1. 서 론

나노입자(Nanoparticle), 나노선(Nanowires), 나노종이(Nanopaper)를 전자기계, 센서, 태양전지 등으로 응용하기 위해서 그들의 광학적, 전기적 물성들에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 새로운 구조의 나노재료는 광학적 특성을 예상하기 어렵고, 이러한 나노구조의 소재는 bulk한 소재와 다르게 넓은 표면적에서 오는 전기적, 광학적, 화학적으로 독특한 특징을 지니고 있어 기존에 생각지 못했던 전혀 새로운 분야로 응용할 수 있다. 나노크기의 구조체들은 구성 성분에 따라서도 특성이 변하지만, 구조체의 모양에 따라서도 물성이 변하고 다양한 분야로의 응용을 기대할 수 있다. 다시 말해서, 새로운 구조를 디자인하고 정확히 만들어 낼 수 있다면, 만들어진 재료에 따라 전혀 새로운 물성을 기대할 수 있기 때문에 나노합성 분야는 앞으로도 많은 연구가 이루어질 것으로 기대된다[1-3].

나노물질은 구성소재 뿐 아니라 구조체의 모양에 따라서도 물성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kks1114@ut.ac.kr or hlee@kaist.ac.kr
‡이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

에 많은 영향을 끼친다. 따라서 나노입자(Nanoparticles, NPs)로부터 나노선, 나노리본, 나노종이 등을 합성할 때, 온도, 압력, 농도와 같은 반응조건이 나노입자를 특정한 형태에 도달하게 하는 주요한 요소가 된다. 그러므로 각각의 주요 요소들과 나노입자와의 연관성을 이해하여 제어하는 것이 중요하다. 즉, 나노물질의 구조를 세밀하게 조정할 수 있다면 광학적, 전기적 물성에 대한 설계가 가능해질 것이다. 따라서 반응 조건이 제어된 나노물질의 구조와 광학적, 전기적인 물성에 대한 명확한 이해에 대한 연구가 시급한 상태이다. 현재 나노물질을 구성하는 소재로서는 ZnO, ZnS, AlGaN/GaN, Bi_2S_3, CoO, CdTe, TiO_2 등이 사용되고 있다. 금속 산화물을 단독적으로 사용하거나 금속산화물과 고분자를 함께 합성함으로써 다양한 물성을 가진 나노물질들이 형성되고 있다[2-11]. 그 중 CdTe는 발광다이오드(light-emitting diodes)와 태양전지에 사용되는 물질로서 주목받고 있다. 광학적, 전기적 특성을 가진 CdTe 나노입자와 나노선은 전자소재, 센서, 포토닉스 분야 및 바이오소재로서도 이용되고 있으며, 그 연구가 광범위하게 이루어지고 있다[2,3,12-14].

나노입자에서 나노구조체를 형성하는 방식에서 자기조립과정은 나노물질에 독특한 물성을 가지게 한다. Kotov 연구 팀에 의해 수행된 이전의 연구에서는 자가 조립현상을 통해 자연스럽게 형성되는 1차원 반도체 나노선과 2차원 나노종이의 제조 물질이 발표되었다[2,3,15]. 이번 연구에서는 기존 연구와는 다르게 빛이라는 반응조건을 첨가함으로써 나노입자를 3차원의 CdTe 나노리본으로 합성하는 새로운 방법을 제시하고 광학적 물성을 조사해본다.

2. 실 험

2-1. 시료

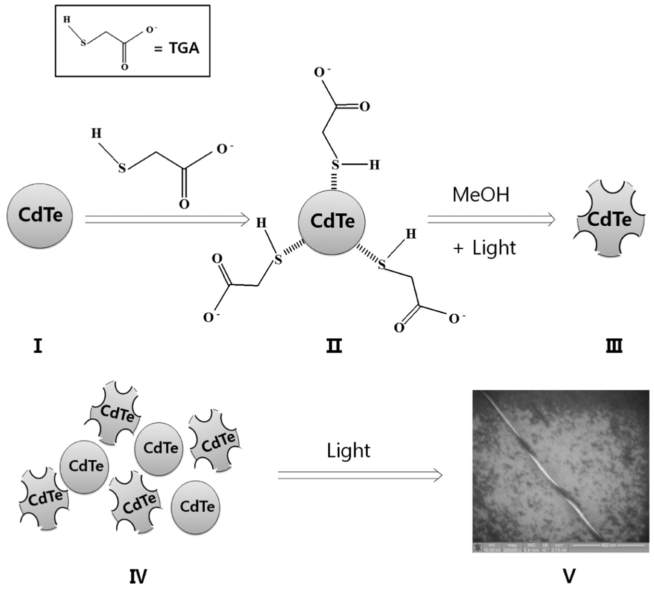
Thioglycolic acid ($C_2H_4O_2S$, TGA, 98%), Cadmium perchlorate hydrate ($Cd(ClO_4)_2$, 99.999%), methanol (CH_3OH, 95%), poly (diallyl-dimethylammonium chloride) ($(C_8H_{16}ClN)_n$, PDDA)와 수산화나트륨(sodium hydroxide (NaOH))은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 실험에 사용하였다. H_2Te의 제공원으로 사용될 Aluminium Telluride (Al_2Te_3)는 (주)CERAC로부터 구입하여 실험에 사용하였다.

2-2. 나노입자 용액 합성

CdTe 나노입자 용액은 문헌에 기록되어 있는 Murase의 방법을 따라 합성하였다[16]. Cd^{2+}에 대한 TGA의 비율은 1:1.5이다. $Cd(ClO_4)_2 6H_2O$ 0.978399 g (2.35 mol)을 3차 증류수 125 ml에 용해시킨다. 그리고 Cd^{2+}에 대한 안정제의 비율을 1:1.5의 비율로 TGA 3.525 mmol (0.245074 g)를 용액에 더하여 준다. 1 M의 NaOH 수용액을 사용하여 용액의 pH를 11.4~11.6 사이로 조정한다. 용액 속의 공기를 제거하기 위해서 60분 동안 N_2 가스를 흘려준다. 0.5 M H_2SO_4 용액을 Al_2Te_3에 첨가하고, 이때 발생된 H_2Te 가스를 운반가스인 N_2의 흐름을 이용하여 상온에서 20분 동안 교반상태에 있는 용액 속으로 흘려준다. 100 °C에서 약 75분간 가열교반하면, 전구체들이 CdTe 나노결정으로 형성된다. 이 용액의 photoluminescence (PL) 측정 결과 550 nm로 나타났으며, UV 램프 조사시 초록색 빛을 띠었다.

2-3. 나노리본 합성

CdTe 나노입자 용액 2 ml과 메탄올(methanol) 8 ml을 섞은 다음,



Scheme 1. Formation of nanoribbon.

원심분리를 통하여 CdTe 나노입자들을 코니컬 튜브 아래에 침전시킨다. 코니컬 튜브에서 메탄올(methanol)을 제거한 다음, CdTe 나노입자를 pH9 이상으로 조절된 증류수에 재분산시킨다. 분산된 용액은 210lux 빛에 노출시켜 산화시킨다. 이 용액은 점차 어두운 녹색으로 변한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험가정

이번 연구는 Kotov 연구팀에서 2002년에 발표한 실험방법을 기초로 하여 두 가지 큰 변화를 주었다[2].

첫 번째 가정으로 CdTe 나노입자 합성과정에서 Cd^{2+} 이온에 대한 안정제인 Thiolglycolic acid (TGA)의 비율을 1:2.4에서 1:1.5로 줄였다. 그 이유는 감소된 안정제 비율에서도 용액은 여전히 안정할 수 있으며, CdTe 나노결정은 오히려 높은 photoluminescence (PL)를 보인다는 보고가 있었기 때문이다[16].

둘째, CdTe 나노입자의 경우 불포화된 표면의 Te^{2-} 이온은 굉장히 산화되기 쉬운 성질을 지니고 있다. 여기에 빛을 조사할 경우, 빛은 산화를 빠른 속도로 촉진시키는 촉매 역할을 하게 된다[17]. 상기의 언급처럼 인위적으로 TGA의 비율을 줄인 반안정 상태의 나노입자 표면에 형성된 안정제를 제거해주면 표면은 불안정해진다. Scheme1.에서 보여주는 것과 같이 메탄올(methanol)으로 안정제를 부분적으로 제거한 후 불안정해진 표면의 Te^{2-}는 빛에 의해 빠르게 산화되어 용액 내로 떨어져 나가고 나노입자 표면에 형성된 결함(defect)을 중심으로 나노입자가 응집(aggregation) 되어 새로운 형태의 구조를 이룰 것이다. 결론적으로 최종 구조는 나노리본 형태를 보이게 된다.

3-2. 결과 및 토의

Fig. 1과 2는 자가조립 현상으로 형성된 CdTe 나노리본의 TEM 이미지이다. 독특한 경사 구조를 가진 CdTe 나노리본은 여러 층으로 구성되어있으며, 접힌 부분의 두께는 접히지 않은 부분에 비하여 약 두 배 정도 되었다. 또한 나노리본은 단결정이 아닌 다결정의 구조

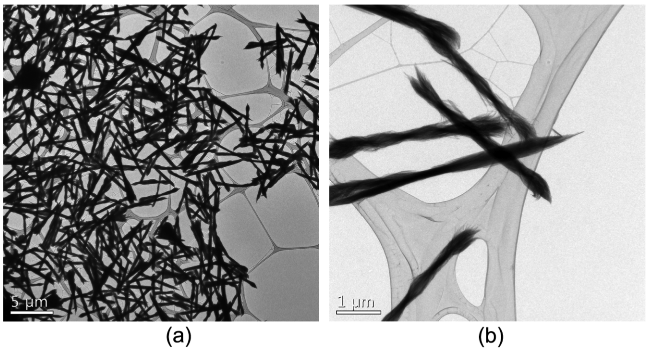


Fig. 1. TEM image of nanoribbons. (a) The bar length is 5 μm, (b) The bar length is 1 μm.

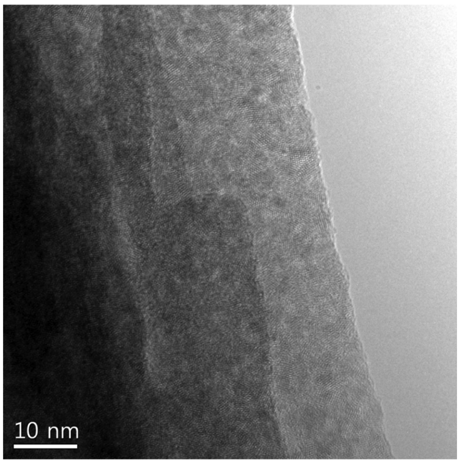


Fig. 2. The high resolution TEM image of nanoribbons (the bar length is 10 nm).

를 하고 있으며 각각의 나노입자들로 이루어져 있다. 응집된 나노입자들은 같은 방향으로 배열된 것이 아니라 그들 각각의 격자 방향을 지니고 있다. 그러므로 격자배치의 부조화는 각각의 나노입자들 사이의 융합으로부터 단결정으로 성장하는 것을 방해한다.

실험가정 부분에서 언급한 가정을 바탕으로 이 현상을 관찰해보면, 합성과정에서 사용된 낮은 농도의 안정제는 나노입자가 나노리본으로 형성되게 하는 원인이 됨을 알 수 있다. 본 연구에서 기존에 사용되는 Cd^{2+}에 대한 TGA 몰 비율인 1:2.4를 사용하지 않고 1:1.5를 사용하였다. 안정제인 TGA 양의 감소는 나노입자들의 표면을 완벽하게 감싸지 못하게 되고 형성된 나노리본은 메탄올(methanol)로 안정제를 제거하기 전인 초기 상태보다 상대적으로 표면이 불안정하게 된다. 메탄올(methanol)의 사용은 나노입자 표면에 있는 안정제를 부분적으로 제거시킴과 동시에 용액 내에 과량으로 존재하던 안정제 역시 상당부분 제거시키게 된다. 즉 나노입자용액은 안정제가 부족한 반안정 상태에 도달하게 되는 것이다.

안정제 비율 감소와 함께 자기조립 과정에서 용액에 빛을 투과시키는 것은 나노리본 형성 있어서 중요한 요소이다. 빛 투과는 불안정한 상태의 Te^{2-} 이온의 산화를 촉진시키고 이로 인해 필연적으로 나노입자 표면에 결함(defect)을 형성시키며, 입자의 크기를 감소시킨다. 따라서 결합이 있는 부분을 중심으로 나노입자 사이의 응집현상(aggregation)이 일어나며 꺾이는 부분이 발생되게 된다. 이런 일련의 과정을 걸쳐 최종적으로 나노리본이 형성된다.

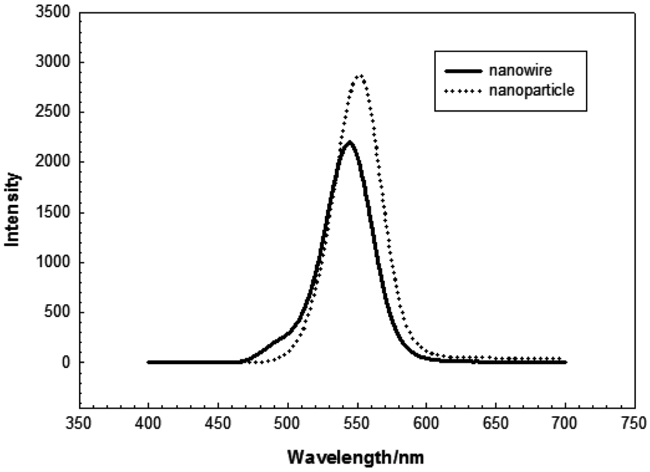


Fig. 3. Luminesence spectra of parent CdTe nanoparticle (dotted line) and nanoribbon (solid line).

Cd^{2+}에 대한 TGA의 비가 1.0 이하일 때, 불충분한 안정제의 양으로 인하여 나노입자들은 불안정한 상태로 쉽게 침전된다. 반면, 보통의 나노로드와 나노선은 안정제의 비율이 높을 때 형성된다. 그 비가 1:1.3까지는 1차원 나노선의 형성이 두드러지며, 3차원 나노리본의 형성은 Cd^{2+}에 대한 TGA의 몰비율 1:1.5에서 이상적으로 형성되는 것으로 관찰된다.

이러한 나노입자와 나노리본의 광학적 물성을 확인하기 위하여 photoluminescence (PL) 를 통해서 조사해보았다. Fig. 3은 메탄올(methanol)로 안정제를 제거하기 전의 CdTe 나노입자들과 자기조립 과정을 거친 후의 나노리본의 광학 스펙트럼을 나타낸 것이다. 빛의 노출 후 나노입자의 표면에 결함이 생기면서 절대적인 크기가 감소하여 PL 수치 또한 550 nm에서 544 nm로 blue-shift 하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

이번 연구에서 CdTe 나노입자들이 어떻게 자기조립 과정을 통해 3차원 나노리본으로 형성되는지를 알아보고 자기조립 과정으로 인한 나노리본의 광학적 특성을 확인하였다. 그 과정에서 표면에너지는 증가하였으며 나노입자가 나노리본을 형성하였을 때 blue shift 되었다. 나노리본을 형성하는 데 있어서 표면활성물질, 즉 안정제로 쓰인 TGA의 양의 변화와 빛에 노출이 구동력으로 작용하였다. 이와 같이 합성환경의 작은 변화는 최종 나노물질의 구조에 큰 변화를 초래할 수 있음을 알 수 있다. 이 제안된 합성 절차는 잠정적으로 나선구조의 나노헬릭스 합성법에 대한 중요한 해답을 제공한다. 본 연구를 토대로, 빛을 이용하여 새로운 구조체를 디자인하고 정확히 만들어낼 수 있다면, 만들어진 재료에 따라 새로운 물성을 기대할 수 있다. 따라서 빛이 나노물질에 끼치는 영향에 대한 이해와 빛을 이용하여 나노구조 제어방법에 대한 연구의 필요성이 부각된다. 3차원 나노리본과 합성조건에 관련된 추가 연구가 현재 진행 중이며, 앞으로도 많은 연구가 이루어질 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구

재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(과제번호-20120003783).

참고문헌

1. Nam, K. M., Shim, J. H., Ki, H., Choi, S.-I., Lee, G., Jang, J. K., Jo, Y., Jung, M.-H., Song, H. and Park, J. T., "Single-Crystalline Hollow Face-Centered-Cubic Cobalt Nanoparticles from Solid Face-Centered-Cubic Cobalt Oxide Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9504-9508(2008).
2. Tang, Z., Kotov, N. A. and Giersing, M., "Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles Into Luminescent Nanowires," *Science.,* **297**, 237(2002).
3. Tang, Z., Zhang, Z., Wang, Y., Glotzer, S. C. and Kotov, N. A., "Self-assembly of CdTe Nanocrystals Into Free-floating Sheets," *Science.,* **314**, 274(2006).
4. Meulenkamp, E. A., "Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*., **102**, 5566-5572(1998).
5. Jing, Z., Wang, J., Li, F., Tan, L., Fu, Y. and Li, Q., "Gas Sensors Based on ZnO Nanostructures," *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **2**, 133-142(2012).
6. Margaret, A. H. and Philippe, G.-S., "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, **100**(2), 468-471(1996).
7. Duan, X. and Liebe, C. M. R., "Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188-189(2000).
8. Sigman, M. B., Jr. and Korgel, B. A., "Solventless Synthesis of Bi_2S_3 (Bismuthinite) Nanorods, Nanowires, and Nanofabric," *Chem. Mater.*, **17**(7), 1655-1660(2005).
9. Sun, S. and Zeng, H., "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc*., **124**(28), 8204-8205(2002).
10. Nagaveni, K., Hegde, M. S., Ravishankar, N., Subbanna, G. N. and Madras, G., "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO_2 with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity," *Langmuir*, **20**(7), 2900-2907(2004).
11. Wang, S., Li, Y., Bai, J., Yang, Q., Song, Y. and Zhang, C., "Characterization and Photoluminescence Studies of CdTe Nanoparticles Before and After Transfer From Liquid Phase to Polystyrene," *Bull. Mater. Sci.*, **32**(5), 487-491(2009).
12. Green, M., Harwood, H., Barrowman, C., Rahman, E., Paula, A., Festry, F., Dobsonb, P. and Ng, T., "A Facile Route to CdTe Nanoparticles and Their Use in Bio-labelling," *J. Mater. Chem.*, **17**, 1989-1994(2007).
13. Kong, X. Y., Ding, Y., Yang, R. and Wang, Z. L., "Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts," *Science*, **303**, 1348(2004).
14. Gao, P. X., Ding, Y., Mai, W., Hughes, W. L., Lao, C. and Wang, Z. L., "Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices," *Science*, **390**, 1700(2005).
15. Sun, H., Wei, H., Zhang, H., Ning, Y., Tang, Y., Zhai, F. and Yang, B., "Self-Assembly of CdTe Nanoparticles into Dendrite Structure: A Microsensor to Hg^{2+}," *Langmuir*, **27**(3), 1136-1142(2011).
16. Li, C. and Murase, N., "Surfactant-dependent Photoluminescence of CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution," *Chem. Lett*, **34**, 92(2005).
17. Gaponik, N., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Hoppe, K., Shevchenko, E. V., Kornowski, A., Eychmuller, A. and Weller, H., "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177-7185 (2002).