

## 저비율의 안정제를 이용한 CdTe 나노선 합성

김기섭<sup>†</sup> · 강정원<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

한국교통대학교 화공생물공학과  
27469 충북 충주시 대학로 50

\*한국교통대학교 교통대학원 교통시스템공학과  
16106 경기도 의왕시 철도박물관로 157

\*\*한국교통대학교 정보기술융합학과  
27469 충청북도 충주시 대학로 50

(2015년 1월 27일 접수, 2015년 4월 1일 수정본 접수, 2015년 4월 3일 채택)

## The Synthesis of CdTe Nanowires Based on Stabilizers with Low Concentrations

Ki-Sub Kim<sup>†</sup> and Jeong Won Kang<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University Of Transportation, 50, Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

\*Graduate School of Transportation, Korea National University of Transportation, 157 Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi 16106, Korea

\*\*Department of IT Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received 27 January 2015; Received in revised form 1 April 2015; accepted 3 April 2015)

### 요 약

Cadmium telluride(CdTe) 나노입자의 자기조립으로 형성된 나노구조체는 독특한 특성 때문에 여러 분야에서 활발히 연구되고 있다. 나노구조체의 광학적, 물리적 특성은 물질 형태에 크게 의존하기 때문에 나노구조를 제어하는 기술은 나노과학 분야에서 가장 핵심적인 요체이다. 이번 실험에서 각 나노입자의 자기조립을 통해 나노선이 제조됨을 확인하였다. 안정제로 사용된 thioglycolic acid(TGA)와 Cd 이온의 비율을 기존의 2.4:1에서 1.3:1로 낮추어 CdTe 나노선을 합성 하였다. 자기조립을 통해 생성된 나노입자는 곧고 긴 형태였으며 다결정을 이루고 있었다. 이렇게 합성된 나노선은 투과전자현미경(TEM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 작게는 500 nm에서 크게는 10  $\mu$ m 이상의 곧고 긴 나노선이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – Nanomaterials (NMs) based on cadmium telluride (CdTe) are the theme of numerous research areas due to their unique chemical and physical properties. NM synthesis via a size-controlled procedure has become an intriguing research topic because NMs exhibit novel optical and physical properties depending on their size and shape. In this study, we prepared CdTe nanowires (NWs) via self-assembly from individual Nanoparticles (NPs). Thioglycolic acid (TGA)-to-Cd ion ratio of 1.3 was used instead of the traditional value of 2.4 and the reduced amount of stabilizer resulted in reorganization from individual NPs into NWs consisting of multi-layers of individual NPs. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) were performed to characterize NWs. The produced nanowires were straight and long in shape and their length ranged from 500 nm to tens of micrometers.

Key words: CdTe, Self-assembly, Nanoparticle, Nanowire

### 1. 서 론

나노물질은 표면에 배치된 원자의 비율이 증가하면서 에너지 밴드 양극단의 새로운 에너지 상태의 발현으로 기존 벌크상태와는 다른

특성화된 물리 화학적 성질을 보인다. 반도체 나노물질은 구조체의 면적이 감소할수록 물질 고유의 밴드갭 범위가 넓어지게 되는데, 이와 같은 효과는 입자의 크기가 보어반경보다 작아질 때 더욱 강력하게 나타난다[1]. 나노재료의 광학적, 전기적, 기계적 성질들은 나노입자들의 크기와 형태에 따라 변하며, 연구자들은 나노물질의 새로운 성질을 발현시키기 위해 나노구조를 제어하기 위한 노력을 기울이고 있다.

나노크기에서 나타나는 성질을 응용하여 포토닉스, 디스플레이, 전자 산업, 센서, 생물학적 표식(Biological labeling) 등의 분야로 응용 범위가 확대되고 있는 추세이다. 가장 활발하게 연구된 일차

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kks1114@ut.ac.kr, jwkang@ut.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

원 반도체 나노구조는 전자소자, 광디바이스, 태양광등에 사용되는 벌크재료를 대체할 새로운 물질로 주목받고 있다[2]. 그렇지만 일차원 나노구조체의 크기와 길이, 형태 등은 조절하기가 매우 까다롭다. 이를 극복하기 위해서는 입자균일성, 화학조성 등이 명확하게 제어되어야 한다. 그렇기 때문에 나노소재의 전기-광학적 성질에 대한 연관성과, 섬세하게 구조를 제어하는 일은 나노 연구의 궁극적 목표로 남아있다. 독특한 구조를 가진 반도체 나노재료의 명확한 구조제어가 차세대 전자, 센서, 광발광 산업을 여는 열쇠라고 평가 받는 이유도 여기에 있다[3-13].

본 실험의 주요 합성물인 Cadmium telluride(CdTe)는 상온에서 약 1.45 eV의 직접 천이형 밴드갭을 갖는 반도체이며 높은 광흡수 계수, 태양에너지의 스펙트럼과의 합치성, 에너지 변환의 유용성 등을 고려하였을 때 태양광발전에 이상적인 재료로서 각광받고 있다. 광흡수계수가 높게 형성되어있다는 것은 얇은 두께의 CdTe막을 이용하여도 빛을 능률적으로 흡수할 수 있다는 점을 시사하고, 이는 박막으로 재료를 도포함으로써 실사용량의 감축을 이끌어 낼 수 있다[14]. 일반적인 CdTe박막 태양전지는 투명전극과 금속전극 사이에 p형 반도체인 CdTe박막과 n형 반도체인 CdS 박막을 이중 접합한 구조로 형성시킨다. 하지만 CdTe박막의 높은 일함수는 금속전극간의 Schottky barrier를 형성시켜 저항을 높이고 배면전극을 형성시키는 문제를 야기한다[15,16].

근래에는 CdTe를 수용성 양자점으로 제조하여 생물학적 표식분야에 적용하려는 시도가 활발히 진행 중이다. 기존의 생물학적 표식분야에는 유기발광체를 주로 이용하였는데 유기발광체는 여기발광 스펙트럼의 폭이 넓고 Photobleaching현상이 나타나는 등 여러 문제점을 가지고 있다. 이에 CdTe는 상기문제들을 해결 할 수 있는 대안소재로 대두되고 있다. 그 이유는 CdTe는 무기물로서 광학적으로 매우 안정하고 높은 발광 양자 효율, 좁은 영역의 여기발광 스펙트럼을 갖는 등 유기발광체보다 높은 수준의 적용능력을 갖기 때문이다. 또한 양자점의 크기를 조절하여 여기발광의 파장을 제어할 수 있다는 점도 CdTe의 매력으로 다가온다[17-19].

Thiol 계열의 물질을 안정제로 사용하는 CdTe 나노물질의 합성에는 Horst Weller에 의해 제안된 2.4:1 (TGA: Cd<sup>2+</sup>)의 비율을 이용한 방법이 널리 이용된다[4]. 본 실험에서는 1.3:1의 비율로 안정제의 양을 줄여 나노입자들을 생성시켰고, 생성된 나노입자 용액을 빛을 차단한 상태로 5 °C 및 30 °C의 조건에 각각 두어 나노선을 제조하였다. 이는 안정제 제거 없이 물리적 방법으로 나노선을 생성하는 새로운 방법이 될 것이다.

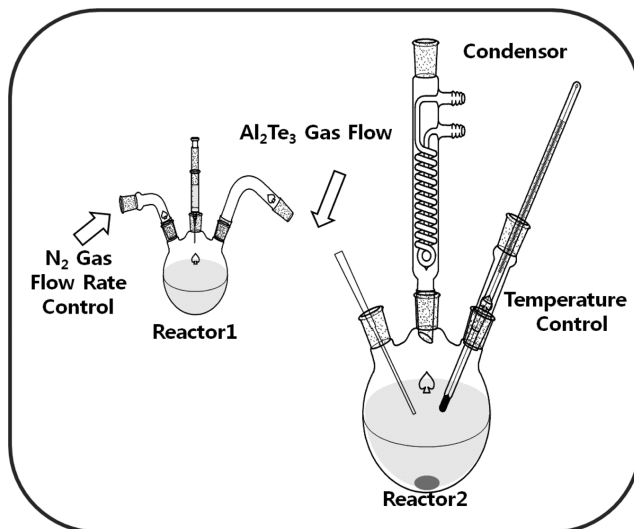
## 2. 실험

### 2-1. 시료

Thioglycolic acid(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, TGA, 98%), Cadmium perchlorate hydrate(Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 99.999%), poly(diallyldimethylammonium chloride) ((C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>CIN)<sub>n</sub>, PDDA)와 수산화나트륨(sodium hydroxide(NaOH))은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별다른 정제과정 없이 실험에 사용하였다. H<sub>2</sub>Te의 제공원으로 사용된 Aluminium Telluride(Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)는 (주)CERAC로부터 구입하여 실험에 사용하였다.

### 2-2. 나노선 제조

CdTe 나노입자 용액은 문헌에 기록되어 있는 방법에 준하여 합

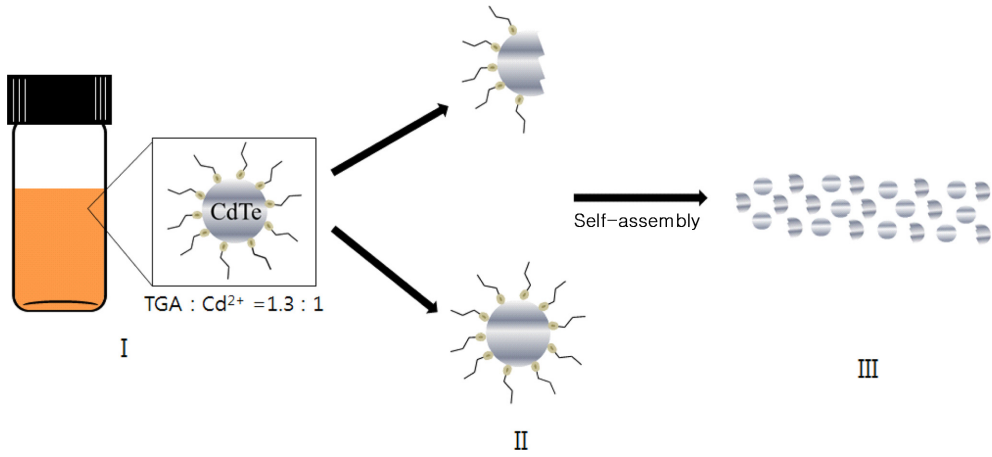


Scheme 1. Schematic presentation of the synthesis of CdTe nanoparticles.

성하였다[4]. Scheme 1과 같이 반응기(reactor)를 설치 후, 질소를 1시간가량 흘려준다. Reactor2에 Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 2.61 mmol을 3차 증류수 200 ml에 용해시켜 넣어준다. 그 후 Cd<sup>2+</sup>에 대한 안정제인 TGA의 비율을 1:1.3로 맞춰 용액에 첨가해 준다. 이때 용액의 pH를 1M의 NaOH 수용액을 사용하여 11.4~11.6 사이로 조정한다. 그 후 용액 속의 용존 기체 제거 및 부반응 방지를 위해 60분 동안 질소 가스를 흘려준다. 질소 분위기로 맞춰준 후 Reactor1에 준비해둔 Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>를 0.2 g 넣어주고 30분간 질소를 흘려준다. 시스템이 안정화 되면 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 Reactor1에 첨가해 주고, 발생된 H<sub>2</sub>Te 가스를 질소를 이용하여 Reactor2로 이동 시키면서 상온에서 20분 동안 교반시켜 준다. 이후 Reactor2의 온도를 100 °C로 조정하여 약 75분간 가열교반하면, 전구체들이 CdTe 나노입자로 형성된다. 이렇게 형성된 나노입자를 5 °C와 30 °C의 어두운 상태에 각각 보관하여 나노선을 제조한다.

## 3. 결과 및 고찰

Scheme 2는 이번 연구의 기본 개념을 모식화한 것으로, 제조된 나노입자들이 직선의 나노선으로 자기조립되는 원리를 간략히 보여준다. CdTe 나노입자 용액 제조시 사용되는 TGA와 Cd<sup>2+</sup>의 전형적인 몰비는 2.4:1 이고, 이렇게 합성된 나노입자 용액은 매우 안정하다. 그러나 안정제의 양을 이번 실험과 같이 1.3:1로 줄였을 경우, 용액내의 NP는 다소 불안정(반안정 상태)하여 서로 뭉치려는 경향을 보일 것이다(Step. I). 여기에 NP 표면의 Te는 쉽게 산화되려는 경향이 있고, 이는 입자 표면의 미세한 결함을 야기 시킨다(Step. II). 안정제의 부족으로 인한 반안정 상태와 Te의 산화로 인한 입자 표면의 결함이 구동력이 되어 NP는 자기조립을 하게 되고 최종적으로 다결정의 나노선이 된다(Step 3.) Fig. 1(a)와 (b)는 30 °C에서 형성된 나노선의 SEM 사진이다. 나노입자의 자기조립현상으로 형성되는 나노선은 침전되기 전까지 최대 수십 micrometer 까지 성장한다. Fig. 1(c)는 형성된 나노선의 TEM 그림을 보여준다. 여기서 관찰되는 특징은 자기조립된 나노선은 단결정을 이루지 못하고 다결정을 이룬다는 점이다. 이러한 구조형성의 이유는 의도적으로 낮은



Scheme 2. Self-assembly of CdTe nanoparticle into nanowires.

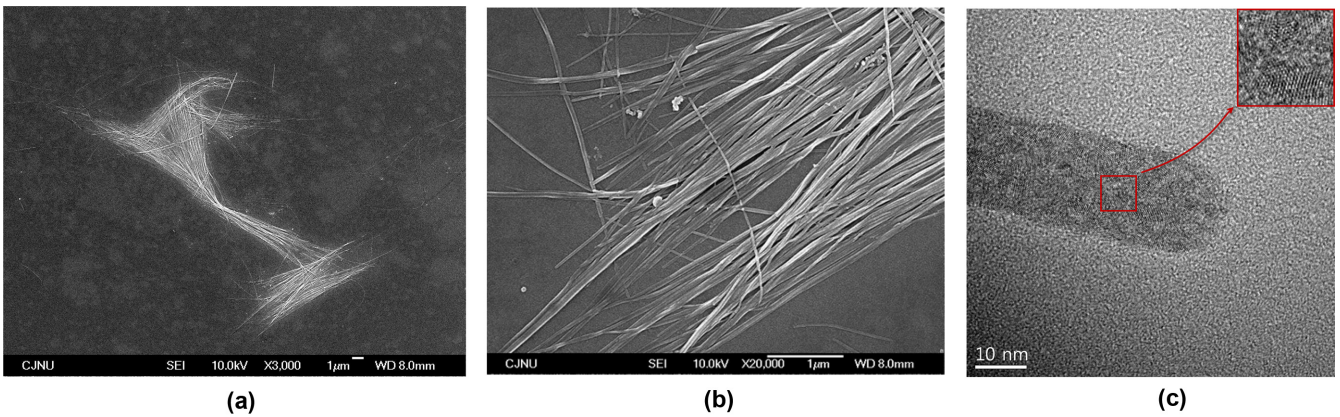


Fig. 1. SEM and TEM images of NWs synthesized at 30 °C. (a) SEM image (the bar length: 1 μm), (b) SEM image (the bar length: 1 μm), (c) TEM image (the bar length: 10 nm).

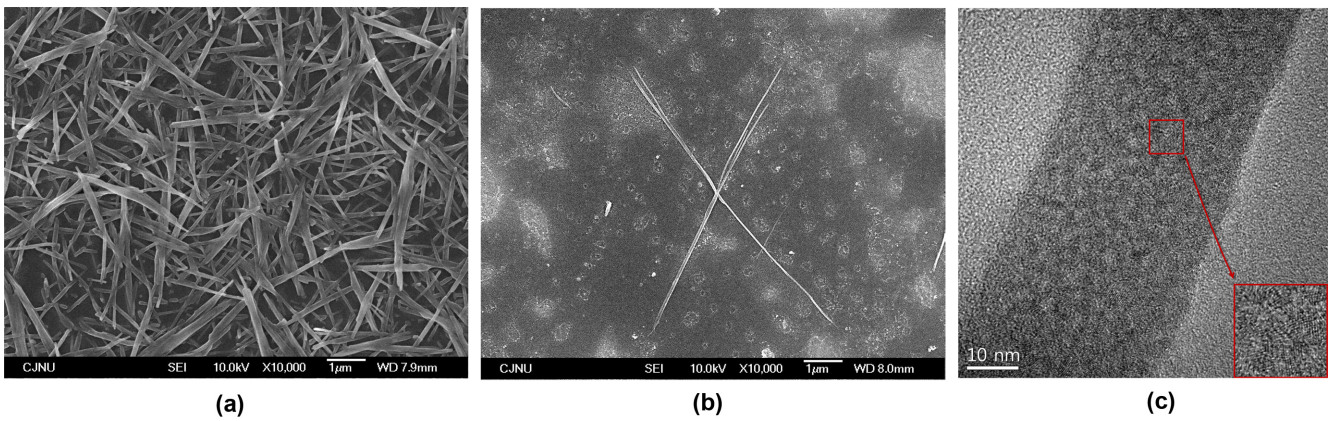


Fig. 2. SEM and TEM images of NWs synthesized at 5 °C. (a) SEM image (the bar length: 1 μm), (b) SEM image (the bar length: 1 μm), (c) TEM image (the bar length: 10 nm).

비율의 안정제를 사용하여서 나노입자의 표면을 완전히 안정하지도 그렇다고 완전히 불안정하지도 않은 반안정상태로 유도했기 때문이다. 반안정상태의 나노입자는 불안정한 표면 에너지를 낮추기 위해 결함이 생성된 위치를 중심으로 뭉치게 된다. 이를 구동력으로 해서 지속적인 자기조립이 일어나고 나노선이 생성되는 것이다. 상기 나노선을 고배율로 관찰하여 보면, Fig. 1(c)에 나타난 바와 같

이 응집된 나노입자들이 동일한 방향으로 배열된 것이 아니라 각각 상이한 격자 배향을 띄고 있는 것을 확인할 수 있다. 이로 인한 격자배치의 부조화가 나노선을 단결정이 아닌 다결정으로 성장하게 하였다.

Fig. 2(a)와 (b)는 같은 조건하에서, 단지 온도를 5 °C로 낮춰 제조한 나노선의 SEM 사진이다. 30 °C와 동일한 변화과정을 통해 나

노선이 형성된다. 나노선은 용액에서 침전하기 전까지 수십 나노까지 자라며, 너비는 약 20-50 nm로 확인된다. Fig. 2(c)의 TEM 그림에서 확인할 수 있듯이 자기조립된 나노선은 단결정을 이루지 못하고 다결정을 이룬다.

본 실험에서는 저비율의 안정제를 이용하여 생성시킨 나노입자들을 5 °C 및 30 °C에서 빛을 차단한 어두운 조건 하에 자기조립시켜 나노선으로 전환시켰다. 용액에서 TGA와 Cd<sup>2+</sup>의 몰비는 널리 알려진 2.4:1의 전통적인 비율과 다르게 1.3:1로 안정제의 양을 대폭 감소시켰다. 이와 같이 부족한 양의 안정제를 사용하게 되면 나노입자 표면은 부분적인 불안정 상태, 즉 반안정 상태가 된다. 어느 정도 불안정한 상태에 놓인 나노입자는 서로 응집하려는 경향을 보이는데, 이와 동시에 CdTe 입자 표면의 Te 이온이 용액 내의 산소에 의해 산화되면서 입자 표면에 결함이 발생하게 된다. 이들 입자는 자기조립을 형성하게 되며 다결정의 나노선으로 성장하게 된다. 성장 속도에 영향을 주는 인자는 온도이다. 30 °C와 5 °C의 비교 실험에서 자기조립 진행과정 및 최종 나노선의 모습은 거의 동일함을 알 수 있다. 그러나, 30 °C에서는 수 일 내에 나노선이 성장하는 반면 5 °C에서는 3주 이상이라는 오랜 시간이 걸려야 나노선이 완성되었다. 온도 또한 나노선의 성장에 영향을 주는 것임을 확인할 수 있었으며 낮은 온도상태에서는 느린 속도로 성장함을 확인하였다. 반면, 50 °C 이상의 고온에서는 나노선을 이루지 않고 입자들끼리 무질서하게 뭉쳐 침전되는 현상을 관찰할 수 있었다.

TGA의 양도 중요한 역할을 하는데, TGA에 대한 Cd<sup>2+</sup>의 비가 2.4:1 일 경우 나노 입자는 매우 안정하여 나노선으로 자기조립하려는 경향을 보이지 않는다. 이들 용액은 1년이 지나도 안정한 나노입자 상태를 유지함을 관찰 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 저비율의 안정제를 이용하여 CdTe 나노입자를 합성한 후, 나노입자의 자기조립을 통해 나노선이 형성됨을 관찰하였다. 뿐만 아니라 자기조립 과정을 두 가지 온도에서 진행시키고, 온도에 따른 차이를 관찰하였다. 형성된 나노선은 다결정을 이루고 있었으며, 각 나노입자들은 서로 상이한 배치를 하고 있었다. 안정제 양의 감소로 인해 나노입자 용액은 반안정 상태로 합성되었으며, CdTe 나노입자의 Te 이온의 산화는 입자 표면의 불안정함을 유도하였다. 이들은 자기조립의 주요 구동력이 되었고, 결국 자기조립을 통해 나노선이 형성됨을 관찰하였다. 새로운 변수로 제안된 온도의 경우 5 °C와 30 °C에서 생성된 나노선이 큰 차이를 보이지 않았지만, 반응속도에는 영향을 끼침을 알 수 있었다. 낮은 온도에서는 높은 온도 조건에 비해 나노선이 매우 느리게 형성됨을 알 수 있었다. 안정제의 양이 나노물질에 끼치는 영향에 대한 이해와 이를 이용한 나노구조 제어방법에 대한 연구는 지속적으로 진행되어야 할 것이다.

#### 감 사

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 것입니다(NRF-2014R1A1A2053658). 또한 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다(No. 2014H1C1A1066414). TEM 기기 지원을 해 준 나노융합기술원에 감사드립니다.

#### References

1. Alivisatos, A. P., *J. Phys. Chem.*, **100**, 13226(1996).
2. Li, P., Wang, L. Wang, L. and Li, Y., *Chem.-Eur. J.*, **14**, 5951 (2008).
3. Dung The Nguyen and Kyo-Seon Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 1289 (2014).
4. Nikolai Gaponik, Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, Kathrin Hoppe, Elena V. Shevchenko, Andreas Kornowski, Alexander Eychmuller, and Horst Weller, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177 (2002).
5. Li Chunliang and Murase Norio, *Chem. Lett*, **34**, 92 (2005).
6. Meulenkamp Eric A., *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 5566 (1998).
7. Jing Zhihong, Wang Jun, Li Fen, Tan Lihua, Fu Yucai, and Li Qian, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **2**, 133 (2012).
8. Margaret A. Hines and Philippe Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, **100**, 468 (1996).
9. Duan Xiangfeng and Liebe Charles M.r, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188 (2000).
10. Sigman Michael B., Jr. and Korgel Brian A., *Chem. Mater.*, **17**, 1655 (2005).
11. Kim, S.-K., Moon, S.-K. and Oh, S.-G., *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 727 (2004).
12. Nagaveni, K., Hegde, M. S., Ravishankar, N., Subbanna, G. N., and Giridhar, M., *Langmuir*, **20**, 2900 (2004).
13. Wang Shugang, Li Yaoxian, Bai Jie, Yang Qingbiao, Song Yan and Zhang Chaoqun, *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 487 (2009).
14. Liang, H. W., Liu, S., Wu, Q. S. and Yu, S. H., *Inorg. Chem.*, **48**, 4927 (2009).
15. Batzner, D. L., Romeo, A., Terheggen, M., Dobeli, M., Zogg, H. and Tiwari, A. N., *Thin Solid Films*, **451-452**, 536 (2004).
16. Alnajjar, A., Jawad, S. A. and Yusuf, N., *Renew. Energy*, **27**, 417 (2002).
17. Green Mark, Harwood Hannah, Barrowman Claire, Rahman, Eggeman Paula Alex, Festry Fred, Dobson Peter and Ng Tony, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1989 (2007).
18. Yang, K. X., Yong, D., Rusen, Y. and Lin, W. Z., *Science*, **303**, 1348 (2004).
19. Xian, G. P., Yong, D., Wenjie, M., Hughes William L., Changshi, L. and Lin, W. Z., *Science*, **309**, 1700 (2005).