

## Zeolite-on-glass를 이용한 CdS 양자점 합성과 특성 분석

이은선\*, 김준형, 하 광, 이현용  
전남대학교

### Synthesis of CdS Quantum Dots Using Zeolite-on-Glass and Analysis of Their Properties

Eun-Sun Lee\*, Jun-Hyung Kim, Kwang Ha and Hyun-Yong Lee  
Chonnam National University

**Abstract :** Zeolite의 이온교환 특성과 균일한 기공과 결정 모양을 가지는 구조적 특성을 이용하여 CdS 양자점 클러스터를 합성하였다. 합성된 CdS-Zeolite는 구조적으로 안정된 나노 크기의 새로운 반도체 물질이 된다. 또한 Zeolite 결정들이 유리판에 밀집하여 배열되는 경향을 이용하므로 CdS 양자점이 합성된 제올라이트를 기판에 정렬, 박막을 형성한다. CdS-Zeolite 결정 박막은 SEM 측정을 통해 구조와 표면 정렬 상태를 알고, photoluminescence 측정으로 양자점 특성의 발광 파장을 가짐을 알 수 있다.

**Key Words :** CdS, zeolite, nanocluster, quantum-dot, photoluminescence

### 1. 서 론

나노 과학은 탄소 나노튜브, 풀러렌(fullerene, C<sub>60</sub>), 메조 포러스 물질, 금속과 반도체 양자점(quantum dot, naocrystal, nanocluster, nanoparticle) 등과 같은 물질 합성 분야를 가진다. 나노 결정은 원자들이 포텐셜 에너지를 낮춰 안정화되려는 경향 때문에 그 크기를 제어하기가 어려워 화학 원리를 이용한 물질 합성 및 제어를 위한 노력은 지난 수년간 지속적으로 진행되어 왔다[1].

또한 반도체 양자점은 양자 크기 효과(quantum size effect) 등에 의해 벌크 결정과는 매우 다른 열역학적, 전기적, 광학적 성질들을 나타내며, 특히 본 연구에서 진행한 나노복합재료는 콜로이드 방법을 통한 용액상에서 양자점을 합성하여 결정간의 뭉침을 방지하고, 반응용기로 쓰인 제올라이트(Zeolite)로 인해 구조적으로 안정된 새로운 나노복합재료로서 비선형 광학, 평판 디스플레이, 광촉매 등 많은 응용 가능성을 갖는다[2].

제올라이트는 3차원 구조를 지닌 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)로 정의되며 Al/Si 비율에 따라 종류 또한 다양하며, 나노 크기의 세공과 채널을 가져 이온교환제, 고체 산촉매, 크기-형상 선택적 촉매, 흡착 및 탈수제 등으로 매우 광범위하게 이용되고 있다. 또한 세공은 분자 한두개 정도를 담을 수 있는 반응용기, 즉 나노 반응기로서 양자점이나 비선형 광학 분자들을 내포할 수 있는 용기로 작용할 수 있다. 제올라이트 결정 내에는 일정한 모양의 세공들이 규칙적으로 배열되어 있어서 다양한 반도체 양자점의 반응기로 이용할 수 있으나, 반도체 양자점이 내포된 한 개의 제올라이트 결정체는 그 크기가 너무 작기 때문에 실용화 가능성이 매우 낮다.

본 연구에서는 반도체 양자점을 제올라이트 세공 내에 담지 시키므로써 반도체 양자점이 내포된 제올라이트 결정체를 합성하고, 분자관을 이용한 공유결합을 통해 단/다층막 결정들을 2차원 혹은 3차원적으로 정렬(zeolite-on-glass)하여 양자 구속 효과(quantum confinement effect)에 의해 더

욱 효율적인 응용 가능성을 기대하게 하는 새로운 나노복합재료를 합성하고자 하였다.

### 2. 실험

반도체 양자점 물질은 II-VI족 화합물 반도체 물질로 널리 쓰이는 황화카드뮴(CdS)을 사용하였다.

제올라이트 A(LTA)와 ZSM-5의 기본 조성은 각각 Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]:27H<sub>2</sub>O, Na<sub>7</sub>[Al<sub>7</sub>Si<sub>189</sub>O<sub>192</sub>]: wH<sub>2</sub>O 이며 이들은 문헌에 알려진 방법에 따라 합성되었다[3-5]. 합성된 제올라이트들은 단층막으로 정렬하기 위해 여과와 원심분리 등을 이용하여 결정들의 크기에 따라 분리하였다. 합성·분리된 제올라이트 A와 ZSM-5는 각각 80~110℃에서 약 12시간, 105℃ 오븐에서 약 24시간 건조시켰다.

건조된 제올라이트 A에 CdS를 합성하기 위해 먼저 제올라이트 내의 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)과 염화카드뮴(CdCl<sub>2</sub>)의 카드뮴 이온(Cd<sup>2+</sup>)을 이온 교환하였다. 이온 교환을 위해 1g의 제올라이트 A를 Cd<sup>2+</sup>의 출발물질인 cadmium chloride hemipentahydrate(CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, SIGMA-ALDRICH) 0.1M 수용액에 첨가하여 상온에서 약 하루동안 방치하여 이온교환시킨 후 여과장치를 이용하여 10~15회 탈이온수(DI-water)로 카드뮴 이온(Cd<sup>2+</sup>) 잔여물을 제거하였다. 이온교환이 완료된 Cd-A(Cd<sup>2+</sup> 이온 교환된 제올라이트 A)는 80~100℃ 오븐에서 건조되었다.

Cd-A에 황처리를 하기 위해 출발물질을 두 가지로 하여 결과를 비교하기로 하고 이를 위해 황화나트륨(Na<sub>2</sub>S)과 thiourea(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)를 준비하였다. 먼저 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O(sodium sulfide nonahydrate 98+%, SIGMA-ALDRICH) 0.1M 수용액에 Cd-A 1g을 첨가하여 상온에서 12시간 동안 교반한 후 100℃ 오븐에서 건조하였다. Thiourea(SIGMA-ALDRICH)를 사용한 황처리는 부가적으로 thiourea 수용액에 NaOH(SIGMA-ALDRICH) 10mg 10ml를 첨가하여[6] 약 pH 10의 염기성 용액으로 조성한 후 약 60℃에서 환류 및 교반하였으며[2], 이 외의 조건은 위와 동일하게 실험하였다.

CdS-A 합성이 완료된 시료는 유리기판 표면에 존재하는

하드록실기(-OH)를 CP-TMS(3-Chloropropyltrimethoxysilane, ALDRICH)로 처리하여 클로로프로필기로 바꾸고 CdS-A의 하드록실기는 APTES(3-Aminopropyltriethoxysilane, 99%, ALDRICH) 처리를 통해 아미노프로필기로 치환하여 이들을 "Sonication with stacking(SS)"[7,8]으로 소개된 방법을 통해 단시간 내에 그림 1과 같이 유리기판 위에 박막으로 정렬하였다. 정렬된 CdS-A 박막은 FE-SEM으로 표면 정렬 상태를 확인하고, 정렬 전,후 박막의 광 특성은 HeCd 레이저(325nm)를 이용한 상온 포토루미네선스(photoluminescence; PL)을 측정하여 분석하였다.

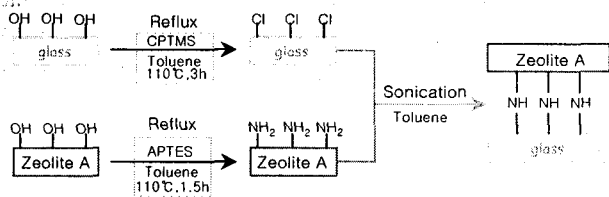


그림 1. 분자판을 이용한 CdS-A 형성 방법의 개략도

### 3. 결과 및 고찰

합성된 CdS-A는 제올라이트 A의 나노크기의 세공 속에 CdS 양자점이 담지되어 있어 합성된 분말은 침전체로 황화나트륨, thiourea를 사용하였을 때 각각 진한 노란색과 연한 노란색으로 생성된다. 그림 2는 SS 방법에 의해 정렬된 제올라이트 A와 ZSM-5의 SEM 이미지로 CdS 양자점을 세공 내에 합성하였을 경우와 동일하게 정렬된다. 사진 내에 하얗게 뭉쳐있는 제올라이트 덩어리들은 추가적인 초음파 분해를 통해 제거하게 된다.

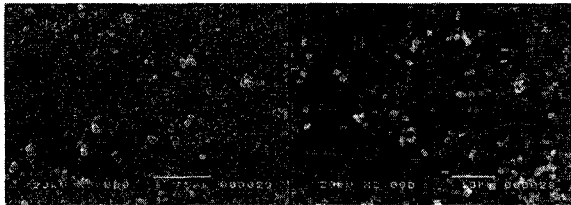


그림 2. 정렬된 제올라이트 A, ZSM-5

그림 3은 합성된 CdS-A 분말에 대한 상온 PL 특성으로 400~460nm 파장대의 피크가 공통적으로 생성되어 있으며 이는 제올라이트 A의 세공 속에 담지된 CdS 양자점 피크로 CdS 단결정 벌크 시료의 경우 에너지 갭이 약 2.42eV로 512nm의 파장대의 발광을 보이는 것과 비교해 양자 구속 효과에 의해 단파장으로 이동된 것을 확인 할 수 있다. 이를 박막으로 정렬한 경우 CdS-A 양자점의 광발광 특성은 더욱 뚜렷한 피크를 보일 것이라고 예상할 수 있다. 510~600nm 내의 피크는 전형적인 CdS 벌크 결정의 피크로 이온 교환 실험에서 충분히 카드뮴이온이 제거되지 않았을 경우나 제올라이트 A가 친수성이므로 세공 내에 이온 교환되었던 카드뮴 이온이 공기 중의 수분과 반응하여 세공 밖으로 나와[8] 황처리 과정에서 황과 결합하여 생성된 벌크 결정들이다. 이는 황처리 실험 과정에서도 육

안으로 확인 할 수 있는데 교반 중에 CdS-A의 색이 점차 진해지는 것을 볼 수 있다. 또한 양자점 피크는 낮은 광발광 세기를 보이고 있어 정렬을 통해 단/다층막으로 생성하여 그 특성을 강화시킬 필요성을 보인다.

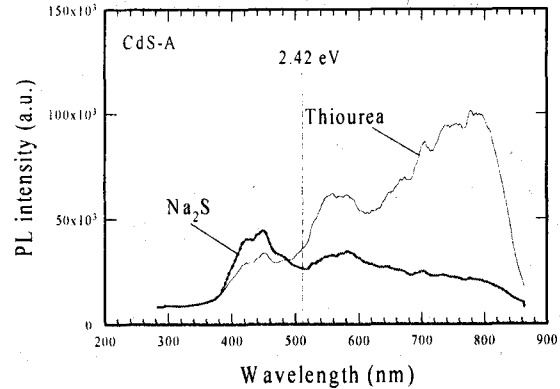


그림 3. 전구체로 Na<sub>2</sub>S와 Thiourea를 사용하여 합성된 CdS-A 분말의 상온 PL 특성

### 4. 결론

본 연구에서는 일정한 모양의 세공들을 규칙적으로 가지고 있는 제올라이트를 나노 반응기로 이용하여 반도체 양자점을 제올라이트 세공 내에 담지하고 이로써 반도체 양자점을 갖는 제올라이트 결정체를 합성하였다. 합성된 양자점-제올라이트 결정체들을 박막으로 정렬하여 그들의 응용 가능성을 보이고자 하였다. 실험을 통해 제올라이트 세공 내에 양자점이 생성될 수 있음을 확인하였고, 매우 간단한 방법을 통해 제올라이트를 정렬할 수 있었다. 즉, 제올라이트 단층막을 이용한 양자점의 합성 및 정렬은 매우 간단한 방법으로 정렬을 가능하게 하므로 나노 화학 분야에서 결정의 합성과 제어에 있어서 매우 효용성 있는 이용 가능성을 보여주고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RT104-03-03) 지원으로 수행되었음.

### 참고 문헌

- [1] 21세기 과학과 반도체 나노화학, 천진우
- [2] R. Ochoa-Land'in et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2003, 245
- [3] T. Ban et al., *Inter. J. Inorg. Mater.* 1, 1999, 243
- [4] G. Zhu et al., *Chem. Mater.* 1998, 10, 1483
- [5] H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*.
- [6] H. Tong, Y. J. Zhu, *Nanotechnology*, 17, 2006, 845
- [7] K. Ha et al., *Adv. Mater.* 2000, 12, 1114
- [8] J. S. Lee et al., *Adv. Mater.* 2005, 17 837
- [9] N. Herron, Y. Wang, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1990, 1322