

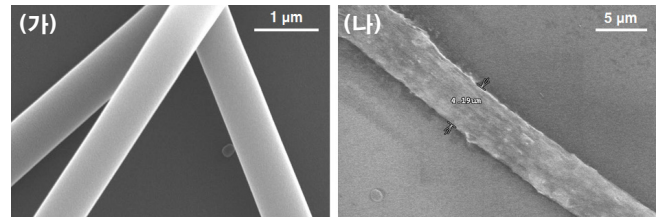
전기방사법으로 제작된 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사의 발광특성

김광은, 조경아, kwak기열, 윤창준, 김상식
고려대학교 전기전자전파공학과, 나노과학연구소

Optoelectrical Characteristics of Electrospun PVP Nanofibers Incorporated with ZnS:Mn Nanoparticles

Kwangeun Kim, Kyoungah Cho, Kiyeol Kwak, Changjoon Yoon, and Sangsig Kim
Department of Electrical Engineering and Institute for Nano Science, Korea University

Abstract - ZnS:Mn 나노입자가 포함된 PVP 고분자 하이브리드 나노사를 전기방사법으로 제작하였다. 하이브리드 나노사의 표면 특성은 주사 전자 현미경으로 관측하였으며, 형광분광광도계와 공초점 주사 현미경 (CLSM)을 이용하여 하이브리드 나노사의 발광특성을 조사하였다. 순수한 PVP 나노사와 하이브리드 나노사의 photoluminescence (PL) 스펙트럼 비교를 통하여, 586 nm에서 관찰된 PL 피크는 ZnS:Mn 나노입자에서 기인되었음을 알 수 있었으며, CLSM을 이용하여 ZnS:Mn 나노입자의 발광을 이미지화 하였다.



〈그림 1〉 전기방사법으로 제작한 PVP 나노사 (가)와 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사 (나)의 SEM이미지.

1. 서 론

최근 나노입자와 고분자 물질을 혼합하여 전기방사법으로 제작하는 나노사 광도파로에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 나노사 광도파로는 기존에 나노차원에서 연구되어 온 나노선 광도파로에 비해 상당히 길게 제작될 수 있으며, 무기물-유기물의 혼합물로 구성될 수 있어 다양한 응용성을 가질 수 있다는 장점이 있다 [2]. 현재 발광소재로 주목받고 있는 ZnS:Mn 나노입자는 600 nm 근처의 파장영역에서 발광 특성을 가진 입자로서 광도파로의 연구에 응용될 수 있으며, 전기방사법으로 용이하게 나노사로 제작되는 polyvinylpyrrolidone (PVP)은 무기물과 혼합하게 되면 굴절률이 증가하는 것으로 알려져 있다 [3]. 본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 ZnS:Mn 나노입자와 PVP 고분자를 혼합하여 하이브리드 나노사를 제작하고, ZnS:Mn 나노입자의 발광 특성 확인 및 분석을 통하여 하이브리드 나노사가 광도파로로서 응용될 수 있는지를 알아보려 하였다.

2. 실험

PVP (Mw = 1,300,000, Sigma-Aldrich) 1.7 g을 에탄올 13.2 ml에 녹여 PVP 용액을 만들었다. ZnS:Mn 나노입자 용액은 증류수 5.6 mL에 Zinc acetate (Sigma-Aldrich) 1.3 g과 Mangan acetate (Sigma-Aldrich) 0.03 g을 혼합하여 만들었다. PVP 용액과 Zn:Mn 나노입자용액을 혼합하고 90 °C까지 가열한 후, Na₂S (Sigma-Aldrich) 1.4 g을 넣고 5 시간동안 교반하였다. ZnS:Mn 나노입자가 PVP 용액에 충분히 골고루 섞이도록 48 시간동안 실온에서 교반하여 ZnS:Mn 나노입자-PVP 용액을 만들었다.

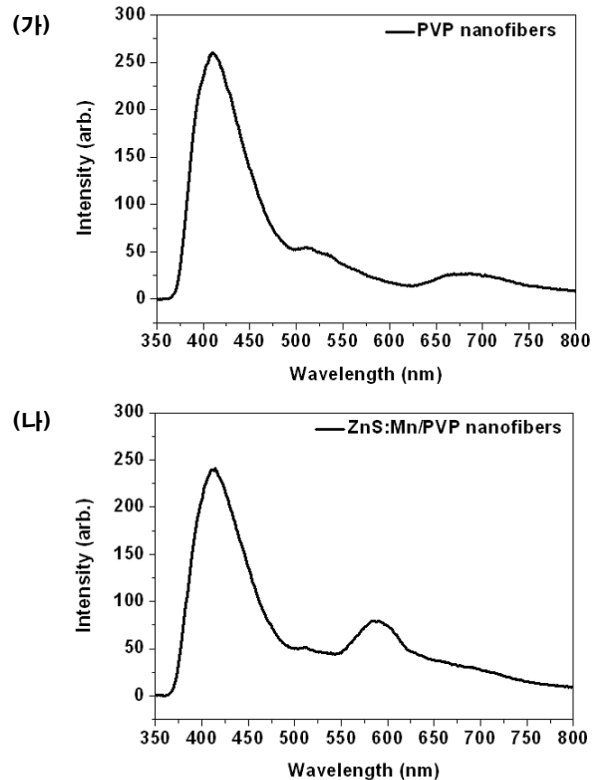
ZnS:Mn 나노입자/PVP 용액을 전기방사법을 이용하여 quartz 기판위에 ZnS:Mn 나노입자/PVP 하이브리드 나노사를 제작하였다. 전기방사할 때의 용액의 방출속도는 0.5 ml/h, 인가전압은 5.8 kV, 용액 방출 팁의 직경은 0.1 mm, 팁과 quartz 기판과의 거리는 10 cm이었다.

나노사의 표면은 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscopy; SEM, Hitachi S-4300) 으로 관찰하였으며, 형광분광광도계 (Shimadzu RF-5301PC)와 공초점 주사 현미경 (Confocal laser scanning microscopy; CLSM, Carl-Zeiss LSM 5 Exciter)은 제작된 나노사의 광학적 특성을 조사하는데 사용하였다.

3. 결 과

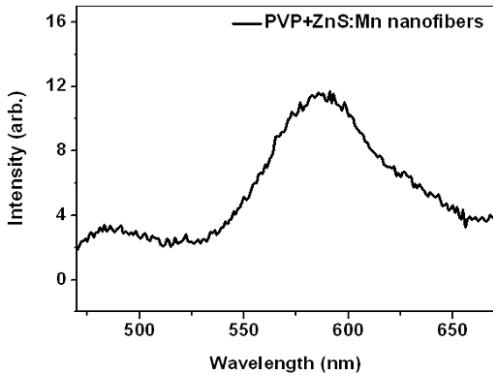
그림 1은 전기방사법으로 제작한 순수한 PVP 나노사 (가)와 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사 (나)의 SEM 이미지이다. 순수한 PVP 나노사는 표면이 균일한 반면 하이브리드 나노사의 표면은 ZnS:Mn 나노입자의 존재로 인하여 불균일한 것을 알 수 있다. PVP 나노사의 평균직경은 700 nm이며 하이브리드 나노사의 평균직경은 4 μm으로서 ZnS:Mn 나노입자의 혼합에 따른 농도의 증가로 인하여 평균직경이 증가하였음을 알 수 있다.

그림 2는 순수한 PVP 나노사 (가)와 하이브리드 나노사 (나)를 325 nm 파장의 빛을 조사하였을 때 측정된 PL 스펙트럼이다. 순수한 PVP 나노사에서는 PVP 분자구조에서 피롤리돈 고리의 카르보닐 그룹이 관여하여 발생하는 418 nm 파장의 PL 피크가 관찰되었으며 [4], 하이브리드 나노사에서는 418 nm와 586 nm의 파장에서 두 개의 PL 피크가 관찰되었다. (가)와의 비교를 통하여 586 nm 파장에서 관찰된 피크는 ZnS:Mn 나노입자에서 기인된 것을 알 수 있다. 이 결과는 기존에 보고된 PVP와 ZnS:Mn 하이브리드 나노사의 PL 특성과 일치하였다 [5].



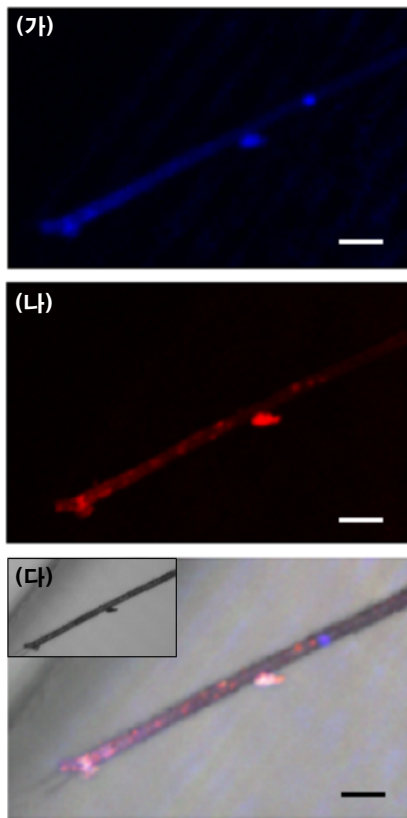
〈그림 2〉 325 nm 파장의 빛이 조사되었을 때의 PVP 나노사 (가)와 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사 (나)의 PL 스펙트럼.

하이브리드 나노사를 458 nm 파장의 빛을 조사하여 얻은 PL 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. 이 PL 스펙트럼에서도 <그림 2>의 (나) 에서와 동일하게 586 nm 파장에서 PL 피크가 관찰되었다.



<그림 3> 458 nm 파장의 빛이 조사되었을 때의 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사의 PL 스펙트럼.

그림 4는 CLSM의 이미지로 각기 다른 파장의 빛을 조사하여 얻은 ZnS:Mn/PVP 하이브리드 나노사의 발광 이미지이다. (가)는 하이브리드 나노사를 405 nm 파장의 빛을 조사하여 얻은 발광 이미지이고, (나)는 543 nm 파장의 빛을 조사하여 얻은 발광 이미지로서 PL 스펙트럼과의 비교를 통하여 푸른색과 붉은색은 각각 PVP 고분자와 ZnS:Mn 나노입자에서 발광된 것임을 알 수 있다. 이 때 보여지는 붉은 색은 나노사전 영역에서 관찰되었으며, 이것은 ZnS:Mn 나노입자가 PVP 나노사에 균일하게 분포한다는 것을 알 수 있다. (다)는 하이브리드 나노사를 405 nm와 543 nm의 두 파장의 빛을 동시에 조사하여 얻은 발광 이미지로 푸른색과 붉은 색의 발광이 동시에 일어나는 것을 확인할 수 있다.



<그림 4> CLSM을 이용한 하이브리드 나노사의 발광 이미지. (가) 405 nm, (나) 543 nm 파장의 빛을 조사 (다) 405 nm와 543 nm 파장의 빛을 동시에 조사. Inset : 하이브리드 나노사의 현미경 이미지. Scale bar = 100 μm.

4. 결 론

ZnS:Mn 나노입자가 포함된 PVP 고분자 하이브리드 나노사를 quartz 기판위에 제작하고 그것의 발광 특성을 확인하였다. ZnS:Mn 나노입자는 하이브리드 나노사에 균등하게 분포하며 붉은색의 가시광선을 발광하였다. 또한 입사 광원의 파장을 조절하여 하이브리드 나노사에서 ZnS:Mn 나노입자의 발광을 분리할 수 있었다. 따라서 ZnS:Mn 나노입자는 발광 소재로서 광도파로의 광원으로 효율적으로 사용될 수 있다. ZnS:Mn 나노입자의 발광 특성과 PVP 고분자의 나노선 형성 특성을 동시에 지니는 하이브리드 나노사가 나노스케일 광도파로로서 응용되기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 나노원천기술개발사업 (CINS), 국가지정연구실사업 (NRL), 세계수준의 연구중심대학 육성사업 (WCU) 과 한국학술진흥재단이 지원하는 중점연구소지원사업, 한국산업기술개발원이 지원하는 중기거점기술개발사업, 중소기업청이 지원하는 중소기업 기술혁신개발사업, 한국산업기술평가원이 지원하는 핵심기반기술개발사업 (시스템IC2010)의 연구비에 의하여 수행되었다.

[참 고 문 헌]

- [1] H. Liu, J. B. Edel, L. M. Bellan, and H. G. Graighead, "Electrospun Polymer Nanofibers as Subwavelength Optical Waveguides Incorporating Quantum Dots", *Small*, vol 2, pp 495-499, 2006.
- [2] E. H. Sanders, R. Kloefkorn, G. L. Bowlin, D. G. Simpson, and G. E. Wnek, "Two-Phase Electrospinning from a Single Electrified Jet: Microencapsulation of Aqueous Reservoirs in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Fibers", *Macromolecules*, vol 36, pp 3803-3805, 2003.
- [3] M. Habib Ullah, Jin-Hoe Kim and Chang-Sik Ha, "Highly transparent o-PDA functionalized ZnS-polymer nanocomposite thin films with high refractive index", *Materials Letters*, vol 62, pp 2249-2252, 2008.
- [4] A. Mishara and S. Ram, "Surface Enhanced Optical Absorption and Photoluminescence in Nonbonding Electrons in Small Polyvinylpyrrolidone Molecules", *The Journal of Chemical Physics*, vol 126, pp 084902, 2007.
- [5] Y. Tong, Z. Jiang, C. Wang, Y. Xin, Z. Huang, S. Liu, and C. Li, "Effect of Annealing on the Morphology and Properties of ZnS:Mn Nanoparticles/PVP Nanofibers", *Materials Letters*, vol 62, pp 3385-3387, 2008.