

Stannite 나노입자의 자기적 특성연구

김성백*, 박일진, 김삼진, 이보화¹, 김철성

국민대학교 물리학과

¹한국의외국어대학교 물리학과

1. 서론

Stannite($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)는 잘 알려진 칼코겐 화합물로 과학적, 기술적인 중요성으로 인해 많은 연구가 진행된 물질이다. 최근에는 태양전지의 흡수체로 사용될 수 있는 높은 기능성으로 인해 새롭게 주목받고 있다. 박막형 태양전지에 사용될 수 있는 칼코겐 화합물 태양전지 물질은 최근 가격이 비싼 indium 화합물을 대체할 수 있는 물질로 많은 각광을 받고 있다[1]. Stannite 구조는 Fe 이온과 Cu 이온의 자리교환이 이루어진다고 알려져 있으며 이와 같은 결과는 Fe 이온과 Cu 이온의 전하상태가 바뀌는 결과를 나타낸다[2]. 이에 본 연구에서는 박막형 태양전지에 사용될 수 있는 stannite 나노분말을 다른 반응온도에서 제조하여 Fe 이온과 Cu 이온의 자리교환에 의한 각 이온의 전하상태를 뫼스bauer 분광실험을 통해 분석하고 저온영역에서의 자기적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말은 고온 열분해법을 이용하여 제조하였다. 고순도의 copper(II) acetylacetonate, iron acetylacetonate, tin(IV) bis(acetylacetonate) dibromide를 Schlenk line이 연결된 3-neck 플라스크에 oleylamine과 함께 넣고 130°C 까지 진공분위기에서 온도를 올린후 Ar gas로 purge를 시킨 후 230°C 까지 천천히 올렸다. Oleylamine에 녹인 1M의 sulfur용액을 혼합물에 빠르게 투입 시켜준 후 230°C 에서 30분을 유지시켜 주었다. 반응온도에 따른 stannite 나노입자에서 Fe 이온의 전하상태 변화를 확인하기 위하여 위의 단계에서 320°C 까지 반응온도를 상승시켜 30분을 유지시켜 준 후 heating mantle를 제거하여 온도를 상온까지 하강시켰다. 이렇게 얻어진 혼합용액에 toluene과 isopropanol을 넣어 원심분리기에 돌려 최종 나노분말을 제조하였다.

제조된 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말의 결정구조 확인을 위하여 x-선 회절장치(XRD)를 사용하였고, Fe 이온의 전하상태 및 미시적 자성을 조사하기 위하여 뫼스bauer 분광기를 이용하였다. Fe 이온의 전하상태에 따른 거시적 자성을 조사하기 위하여 진동시료 자화율 측정 장치(VSM)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 반응온도를 다르게 제조된 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말 시료들에서 Fe이온의 전하상태 변화와 자기적 특성의 변화를 연구하고자 하였다. 제조된 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 XRD 측정을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 각각 230°C 와 320°C 의 반응온도에서 제조된 시료들은 모두 단일상의 stannite구조를 가짐을 확인할 수 있었다. Scherrer equation을 이용하여 입자크기를 계산한 결과 230°C 와 320°C 의 반응온도에서 제조된 시료들의 입자크기는 각각 6 nm와 28 nm로 분석되었다. 뫼스bauer 스펙트럼으로부터 반응 온도에 따른 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말에서 Fe 이온의 전하상태 변화를 분석하였으며 상온에서 측정된 뫼스bauer 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 뫼스bauer 스펙트럼의 분석결과 Fe이온은 두 가지 다른 거동을 하고 있는 것으로 나타났고, 전기사중극자 분열치는 각각 2.88 mm/s와 0.507 mm/s의 값을 가지며 이성질체 이동치는 0.495 mm/s와 0.197 mm/s의 값을 가지는 것으로 분석되었다. 분석결과 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 나노분말에서 Fe이온의 전하상태는 Fe^{+2} 와 Fe^{+3} 의 전하상태가 공존하고 있음을 확인할 수 있었다. 반응온도에 따라 각각의

전하상태의 비율은 뫼스bauer 스펙트럼의 흡수 면적비를 계산하여 얻었다. 230°C의 반응온도에서 제조된 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 는 Fe^{+2} 는 40.7 %, Fe^{+3} 는 59.3 %로 분석되었고, 320°C의 반응온도에서 제조된 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 는 Fe^{+2} 는 75.3%, Fe^{+3} 는 24.7%로 분석되었다.

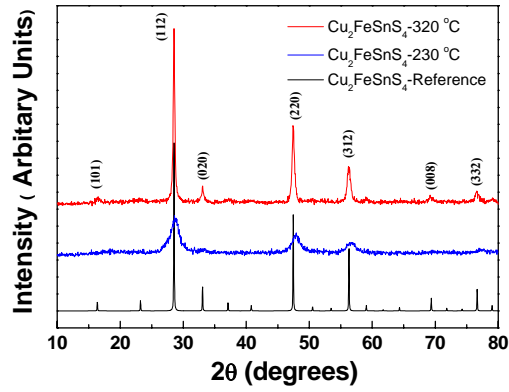


Fig. 1. XRD pattern of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals.

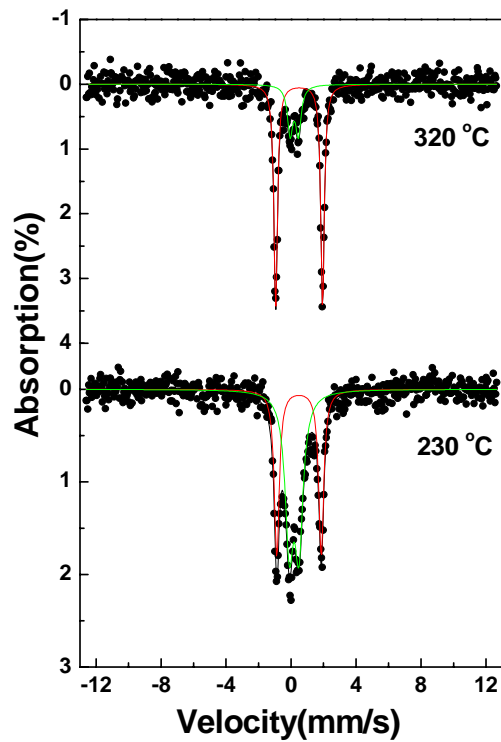


Fig. 2. The Mössbauer spectra at room temperature for $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

참고문헌

- [1] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* **22**, 1 (2010).
- [2] V. S. Rusakov, N. I. Chistyakova, I. A. Burkovsky, A. M. Gapochka, T. L. Evstigneeva, and S. Schorr, *AIP Conf. Proc.* **1070**, 96 (2008)