Journal of the Korean Chemical Society
2004, *Vol. 48, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

감마선을 이용한 수용액상의 CdS 양자점 제조 및 광학적 특성

정은희 · 이재훈 · 임상엽 · 이창열[†] · 최영수[†] · 최중길[†] · 박승한*
연세대학교 이과대학 물리학과
[†]연세대학교 이과대학 화학과
(2004. 3. 15 접수)

Fabrication and Optical Characteristics of CdS Quantum Dot Structures in Aqueous Solution Using a Gamma-ray Irradiation Technique

Eun-Hee Jeang, Jae-Hoon Lee, Sang-Youp Yim, Chang-Youl Lee[†], Young-Soo Choi[†], Joong-Gill Choi[†], and Seung-Han Park*
Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
[†]Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received March 15, 2004)

요 약. 감마선을 이용하여 수용액상에서 안정화 된 CdS 반도체 양자점을 제조하고, 제조된 양자점의 광학적 흡수스펙트럼을 분석하였다. CdS 양자점 제조시 카드뮴을 제공하는 물질로는 cadmium sulfate를 사용하였고, 황을 제공하는 물질로는 2-mercaptoethanol을 사용하였으며, 매개체로는 감마선이 조사된 물에 존재하는 환원제 e_{aq}^-을 이용하였다. 감마선 조사 전과 후에 제조된 CdS 양자점의 흡수스펙트럼을 비교한 결과, 감마선 조사 후에는 300 nm-400 nm 사이에서 CdS 양자점 형성에 의한 엑시톤 흡수 봉우리가 명확히 관측됨을 확인할 수 있었다. 또한 감마선의 조사 시간을 5분, 10분, 15분으로 증가시켜 감마선의 양을 다르게 조사시킨 결과 엑시톤 흡수 파장이 338 nm, 347 nm, 367 nm로 장파장 쪽으로 이동함을 확인함으로써, 감마선의 조사량을 조절하면 CdS 양자점의 크기를 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

주제어: CdS 양자점, 감마선, 수용액, 엑시톤흡수봉우리

ABSTRACT. CdS semiconductor quantum dot (QD) structures in aqueous solution are fabricated by using a gamma-ray irradiation technique and their optical absorption spectra are investigated. Cadmium sulfate solution, 2-mercaptoethanol solution, and reducing agent e_{aq}^- are employed to produce CdS molecules, leading to CdS quantum dots. The measured linear absorption spectra before and after γ-ray irradiation clearly show exciton peaks between 300 nm and 400 nm, which indicate the formation of CdS QD's. It is also observed that the exciton peaks are red-shifted with increasing the γ-ray irradiation time from 5 min to 15 min. Therefore, it is concluded that the mean QD sizes can be systematically controlled with the dosage of the γ-ray irradiation.

Keywords: CdS Quantum Dot, Gamma-ray Irradiation, Aqueous Solution, Exciton Peaks

서 론

반도체 양자점은 그 크기에 따라 광학적, 물리적 특성이 변하는 특이한 성질이 있어, 그동안 많은 연구 그룹들이 양자점 제조방법 및 그 응용에 관한 연구를 수행하여 왔다.[1,2] 이러한 양자점 제조방법 중에서 가장 오래되고 널리 사용된 제조방법으로 II-VI족 반도체 화합물인 양자점을 유리모재에 제조하는 방법을 들 수 있는데, 이 방법은 안정적인 양자점을 제조하기가 어려운 단점이 있었다.[3] 이와 같은 단점을 보완하여 안정적인

양자점을 제조하기 위해서는 원자들 간의 반응결합이 빨리 일어나게 해야 하고 동시에 크기성장은 천천히 일어나게 해야 하므로 유리모재 대신 용액 상에서 존재하는 양자점을 제조하는 방법이 여러 화학자들에 의해 개발되었다.[1-6]

용액 상에서 양자점을 제조할 경우 모체인 용액은 양자점을 안정화시키는 역할을 하게 되며, 양자점의 구조는 화학적인 반응에 의해 화학적인 평형상태에서 만들어지게 된다. 특히, 양자점간의 뭉침을 방지하고 용해도를 증가시키기 위해서 캡핑 리간드(capping ligand)를 이용하며, 양자점의 크기를 효과적으로 제어하기 위해서 온도 조절을 이용한다. 그러나 이러한 온도조절방법 또한 양자점 크기 변화를 부분적으로 확인할 수밖에 없는 한계가 있다.

따라서 최근 Treguer *et al.*[7], Belloni *et al.*[8], Mostafavi et al.[9]와 같은 학자들을 중심으로 감마선을 이용하여 상온의 용액 상에서 양자점 구조를 제조하고자 하는 연구가 활발히 개발되고 있다. 감마선을 조사시켜 수용액상에서 양자점을 제조하는 방법은 양자점이 원자크기의 상태에서 더 큰 크기로 진행하는 과정을 단계별로 관측할 수 있어 양자점의 크기를 정교하게 조절할 수 있다는 장점이 있으며,[9] 모든 제조과정이 상온에서 수용액상에서 이루어지므로 생물학적인 연구에 쉽게 활용될 수 있다는 장점이 있어 큰 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 감마선을 이용한 양자점 제조방법을 이용하여 수용액상에서 cadmium sulfate와 2-mercaptoethanol을 혼합하고 감마선으로 이온화시킴으로써 CdS 양자점을 제조하였다. 특히, 감마선의 양을 변화시켜 가면서 양자점을 제조하고 그 광학적 흡수스펙트럼을 측정하여 분석함으로써 감마선 조사량에 따라 양자점의 크기를 체계적으로 조절할 수 있음을 확인하였다.

실 험

II-VI족 반도체 화합물인 CdS 양자점을 수용액상의 콜로이드 상태로 제조하기 위하여, 본 연구에서 사용한 제조방법의 특징은 모체로 사용한 수용액에 감마선을 조사시킴으로써 수많은 이온상태의 불질들이 존재하도록 하고 이들 간에 화학적인 반응이 이루어지도록 한다는 점이다. 감마선 조사로 생성된 환원제 e_{aq}^-가 카드뮴과 황을 결합시켜주는 매개체 역할을 하므로 CdS 양자점이 생성될 수 있다. 실험에 사용한 시약은 Aldrich사의 cadmium sulfate($CdSO_4$, M.W.=78.1), 2-mercaptoethanol ($HOCH_2CH_2SH$, M.W.=208.5), sodium phosphate (Na_3PO_4)이었다. 이 때 cadmium sulfate는 카드뮴의 모체용액이 되고, 2-mercaptoethanol는 황의 모체용액이 된다.

실험을 시작하기 전 불순물을 제거하기 위하여 HNO_3:HCl=1:2로 섞은 왕수로 용기들을 세척하였다. 이는 감마선 조사방법이 결정핵 생성반응을 이용한 방법이므로 미세한 불순물에도 민감하게 반응하기 때문이다. 왕수로 세척을 마친 후, 왕수를 완전히 제거하기 위하여 용기들을 다시 증류수로 깨끗이 세척하였다. 모든 제조과정은 산화를 억제하기 위해 아르곤 기체 내에서 수행되었다. 카드뮴의 모체용액은 10^{-3} M의 농도의 $CdSO_4$를 사용하고 약 10분정도 stirring 시킨 뒤, pH를 측정한 결과 4.6으로 유지되어 산성임을 확인하였다. 황의 모체용액을 제조하기 위해 우선 완충용액(buffer solution)인 sodium phosphate를 증류수에 용해시켜 몰농도가 2.0×10^{-2} M 되도록 만들었다. 이 완충용액은 마지막 작업에서의 CdS 용액의 pH가 7.5가 되도록 하여 반응을 최적화시킴은 물론, CdS를 생성할 때 필요한 H^+ 이온을 계속 공급해준다. 이렇게 제조된 완충용액은 pH가 11.3으로서 강한 염기성을 가지고 있었다. 만들어진 완충용액에 2-mercaptoethanol($HOCH_2CH_2SH$)을 0.1 M이 되도록 넣어 황의 모체용액을 제조하였다. 이렇게 만든 2-mercaptoethanol은 산성이므로 완충용액을 섞어 pH가 9.0 이 되게 하였다. CdS 양자점 제조 시 필요한 시약과 각각의 몰농도와 pH는 *Table* 1에 요약하였다.

이렇게 만들어진 카드뮴의 모체용액과 황의 모체용액을 적당한 부피로 혼합하여 각각의 몰농도를 조절하였다. 이 때 각각의 몰농도는 $CdSO_4$가 2.5×10^{-4} M, $HOCH_2CH_2SH$가 7.5×10^{-2} M 되도록 하여 $CdSO_4$와 $HOCH_2CH_2SH$의 몰농도의 비율을 1:300으로 유지하게

Table 1. CdS 양자점 제조 시 사용된 시약, 몰농도 및 pH 조건

시 약	몰농도	pH
Cadmium sulfate	10^{-3} M	4.6
Sodium phosphate	$2\cdot10^{-2}$ M	11.25
2-mercaptoethanol	$2.5\cdot10^{-2}$ M $5.0\cdot10^{-2}$ M $7.5\cdot10^{-2}$ M	9

하였다. 이때 pH는 카드뮴의 산성과 황의 염기가 섞여 7.5가 되었다. 이 작업에서 pH의 역할은 반응을 최적화 할 뿐만 아니라 안정화시키는 역할을 하므로 매우 중요하다. 만약 pH가 7.5로 유지가 되지 않으면 안정화된 화학반응이 잘 일어나지 않게 된다.[9] 몰농도 비율이 1:300으로 한 이유는 Cd^{2+} 이온이 e_{aq}^-와 반응하는 속도가 $HOCH_2CH_2SH$가 e_{aq}^-와 반응하는 속도보다 훨씬 빠르기 때문이다. 따라서 Cd^{2+} 이온과 SH 이온이 반응할 확률이 많아지도록 SH^-를 더 많이 첨가하였다. 이 때 Cd^{2+} 이온이 e_{aq}^-와 반응하는 속도는 $5.5\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ 이고 $HOCH_2CH_2SH$가 e_{aq}^-와 반응하는 속도는 $1.2\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ 이므로 Cd^{2+} 이온의 반응속도가 $HOCH_2CH_2SH$ 경우보다 약 4.5배 정도 빠르다고 알려져 있다.[10] 이와 같이 몰농도의 비로 섞여진 CdS 용액은 공기로부터 밀폐되어야 하므로 질소로 탈기체화(degassing) 시킨 후 CdS 용액이 화학반응을 통해 CdS 양자점이 생성될 수 있도록 ^{60}Co 7000Ci를 이용하여 감마선을 조사시켰다. 감마선을 조사시킬 때 CdS 양자점의 크기를 조절하기 위하여 5분, 10분, 15분씩 조사시간을 변화시켜 가면서 용액에 감마선을 조사하였다.

감마선에 의해 조사된 물은 다음 식 (1)과 같이 이온화된다.[9,11]

$$H_2O \rightarrow e_{aq}^-, H^-, H^\bullet, OH^\bullet, H_2, H_2O_2 \qquad (1)$$

이 때 라디칼 종류인 H•와 OH•는 식 (2)와 같이 2-mercaptoethanol과 결합하여 아래와 같이 제2황화물로 재결합하게 된다.

$$OH^\bullet(H^\bullet) + HOCH_2CH_2SH \rightarrow HOCH_2CH_2S^\bullet + H_2O(H_2) \qquad (2)$$

위의 (2)반응에서 생성된 라디칼들은 다시 아래의 (3)반응으로 결합하게 된다.

$$2HOCH_2CH_2S^\bullet \rightarrow (HOCH_2CH_2S)_2 \qquad (3)$$

또한, 감마선에 의해 이온화된 물에 생성된 수많은 환원제 e_{aq}^-는 $HOCH_2CH_2SH$와 반응하여 SH 이온을 생성한다.

$$HOCH_2CH_2SH + e_{aq}^- \rightarrow CH_2CH_2OH + SH^- \qquad (4)$$

(4)반응의 속도는 $K_4 = 1.2\ 10^{10} M^{-1}s^{-1}$이고, 아래와 같은 환원제 e_{aq}^-와 카드뮴이온과의 (5)반응은 반응속도가 $K_5 = 5.5\ 10^{10} M^{-1}s^{-1}$로 알려져 있으며 아래와 같은 반응에 의하여 카드뮴 이온에 전자를 공급하게 된다.[10]

$$Cd^{2+} + e_{aq}^- \rightarrow Cd^+ \qquad (5)$$

CdS 용액을 제조하는 과정에서 설명하였듯이, $HOCH_2CH_2SH$의 농도가 $CdSO_4$의 농도의 300배정도가 되므로 (5)반응은 (4)반응에 비해 무시될 수 있다. 비록 (5)에 의해서 Cd^+가 생성된다하더라도 그것의 redox potential이 매우 낮으므로 Cd^+는 SH^- 이온 생성에 간접적으로 영향을 미치게 된다. 즉 환원제 e_{aq}^-는 (5)반응보다 (4)반응에 기여하므로 e_{aq}^-와 반응을 하지 않은 카드뮴이온들은 (4)반응으로 생성된 SH 이온과 아래와 같이 반응하여 CdS와 H^+ 이온을 만들게 된다.

$$Cd^{2+} + SH^- \rightarrow CdS + H^+ \qquad (6)$$

따라서 수용액상에서 분자로 존재하던 카드뮴과 황은 CdS로 만들어 지게 된다[9]. 또한 감마선의 조사량이 모든 Cd^{2+} 이온들이 CdS로 반응할 정도로 충분하면 CdS는 다음의 뭉침 과정을 통해서 CdS 클러스터를 형성하게 된다.[7]

$$\begin{aligned} CdS + Cd &\rightarrow (CdS)_2 \\ CdS + (CdS)_2 &\rightarrow (CdS)_3 \\ &\vdots \\ (CdS)_m + (CdS)_n &\rightarrow (CdS)_{m+n} \end{aligned} \qquad (7)$$

Fig. 1은 감마선을 이용한 수용액상의 CdS 양자점 제조과정을 요약하여 간단하게 도식화한 것이다.

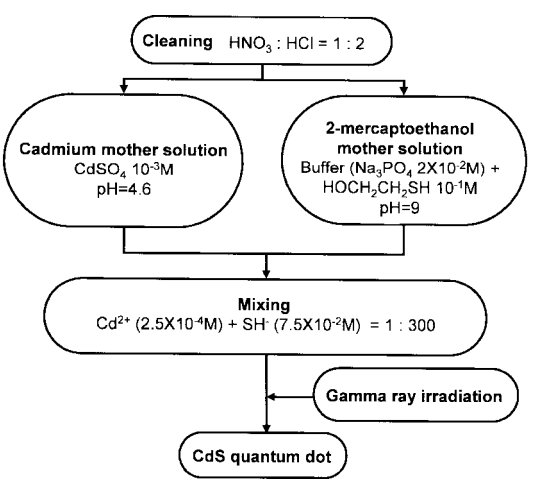

Fig. 1. 감마선을 이용한 CdS 양자점의 제조 과정.

결과 및 고찰

Fig. 2는 CdS 양자점의 생성과 크기 변화를 확인하기 위하여 감마선을 조사시키기 전에 측정한 카드뮴과 황을 섞은 용액의 흡수스펙트럼과, 감마선을 조사시킨 후 측정한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. *Fig.* 2에서 볼 수 있듯이 감마선을 조사하기 전에는 3.0 eV(413 nm)에서 4.0 eV(310 nm)의 파장 사이에서 CdS 양자점 구조의 엑시톤에 의한 흡수 봉우리가 관측할 수 없었으나, 감마선을 조사한 후에는 3.78 eV(328 nm)에서 CdS 양자점 형성에 의한 흡수 봉우리를 선명하게 관측할 수 있었다. 이 흡수 봉우리의 위치로부터 CdS 반도체 양자점의 크기를 이론적으로 계산하여 보면 CdS 양자점의 크기는 ~0.9 nm 임을 예측할 수 있다.[1] 따라서 감마선에 의하여 제조한 CdS 양자점의 크기는 일반적으로 온도 조절에 의한 합성법으로 제조한 양자점의 크기보다 더 작을 수 있음을 알 수 있다.[1-6]

Fig. 3은 감마선의 조사시간을 변화시키며 측정한 흡수스펙트럼을 관측한 것이다. 5분, 10분, 15분 동안 감마선을 조사시킨 후의 엑시톤 흡수 봉우리의 위치가 각각 3.67 eV(338 nm), 3.57 eV(347 nm), 3.38 eV(355 nm)이므로, 감마선의 양이 증가할수록 흡수 봉우리가 적색편이(red shift) 함을 알 수 있다. 조사 시간이 5분, 10분, 15분일 경우 조사된 감마선의 양은 각각 약 0.4 kGy, 0.9 kGy, 및 1.4 kGy에 해당한다. 따라서 엑시톤 흡수 봉우리의 위치를 바탕으로 이론적으로 예측해 볼 때 엑시톤 흡수 봉우리의 적색편이 결과는 CdS 반도체 양자점이 ~0.9 nm에서 ~1.5 nm의 크기로 성장하였음을 보여주고 있다. 또한 *Fig.* 3에서 점선으로 표시한 흡수 스펙트럼에 대한 Gaussian fitting 결과는 가장 낮은 에너지를 갖는 엑시톤 흡수 봉우리의 폭이 감마선을 10분, 혹은 15분 조사한 양자점의 경우 보다 감마선을 5분 조사한 CdS 양자점의 경우에 더 넓다는 사실을 보여주고 있다. 이는 크기가 작을수록 결정의 형태를 이루는 반응이 불안정하고 크기의 제어가 어려워진다는 것을 의미한다. 따라서 감마선을 충분히 조사시켜야만 양자점의 합성반응을 안정적으로 이루어지게 할 수 있어 결정의 크기도 균일하게 만들 수 있으며, 이에 따라 흡수 봉우리의 폭도 좁게 할 수 있음을 알 수 있다. 또한 *Fig.* 3은 10분 이상 감마선을 조사시킨 CdS 용액의 흡수봉우리 위치가 10분 이하로 조사시킨 경우보다 더 적색편이 하였음을 보여주고 있다. 즉 감마선을 0.4 kGy에서 0.9 kGy로 증가시킨 경우에는 파장이 9 nm 만큼 장파장으로 이동하였지만, 0.9 kGy에서 1.4 kGy로 증가시킨 경우에는 20 nm 이동하였음을 알 수 있다. 따

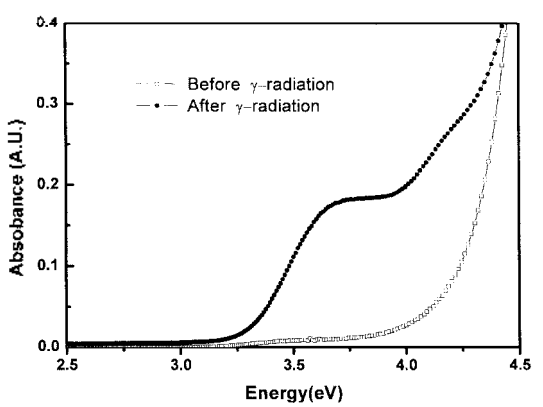

Fig. 2. 감마선 조사 전과 조사 후의 흡수스펙트럼의 변화.

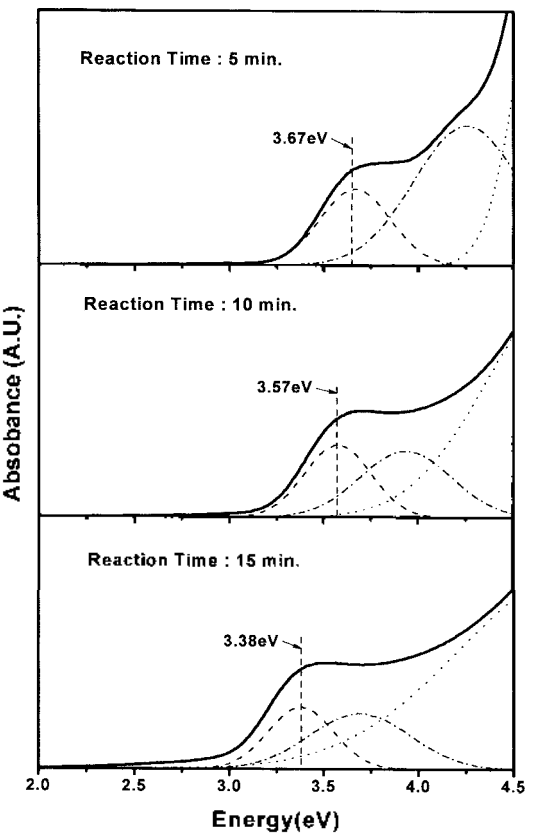

Fig. 3. 조사 감마선의 양에 따른 CdS 양자점의 흡수스펙트럼의 변화.

라서 감마선의 양을 0.9 kGy이상 조사하면, CdS 양자점 크기의 조절이 더욱 용이함을 알 수 있다.

결 론

감마선을 조사하여 양자점을 제조하는 방법은 모든 제조과정이 상온에서 이루어진다는 장점을 갖고 있다. 또한 감마선의 양을 조절함으로써 양자점의 크기를 1 nm 이하의 수준에서 정밀하게 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 그 변화과정도 단계별로 확인 할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 카드뮴과 황을 불속에서 혼합하고 감마선을 조사시킴으로써 안정적인 화학반응을 일어나게 하여 CdS 양자점을 제조하고, CdS 양자점의 형성을 흡수스펙트럼으로 관측하여 간접적으로 확인하였다. 또한 감마선의 양을 변화시켜 조사시킨 결과 CdS 엑시톤 흡수 봉우리가 적색편이하는 것을 확인함으로써 양자점의 크기를 체계적으로 조절할 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 특히 감마선의 양이 0.9 kGy 이상이 될 때 안정적인 CdS 양자점을 제조할 수 있음을 알 수 있었으며 0.9 kGy 이상에서 감마선의 양을 조절하면 양자점의 크기 조절이 용이함을 알 수 있었다.

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실(NRL: M1-0203-00-0082)사업의 지원으로 수행되었습니다.

인 용 문 헌

1. Banyai, L.; Koch, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*; World Scientific: London, U.K., 1993; p 14.
2. Ko, M-J.; Plawsky, J.; Birnboim, M.; Mater. J. *Sci. Lett.* **1998**, *17*, 917.
3. Borelli, N. F.; Hall, D. W.; Holland, H. J.; Smith, D. W. *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 5399.
4. Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
5. Weller, H.; Schmidt, H. M.; Koch, U.; Fojtik, A.; Baral, S.; Henglein, A.; Kunath, W.; Weiss, K.; Dieman, E. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 557.
6. Alivisatos, A. P.; Harris, A. L.; Levinos, N. J.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4001.
7. Treguer, M.; de Cointet, Remita, C. H.; Khatouri, J.; Mostafavi, M.; Amblard, J.; Belloni, J.; de Keyzer, R. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 4310.
8. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J. L.; Delcourt, M. O. *New. J. Chem.* **1998**, *22*, 1239.
9. Mostafavi, M.; Liu, Y. P.; Pernot, P.; Belloni, J. *Radiation Phys. and Chem.* **2000**, *59*, 49.
10. Buxton, G.; Grenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *17*, 513.
11. Swayambunathan, V.; Hayes, D.; Schmidt, K.; Liao, X. Y.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3831.