HgTe와 HgTe/CdTe core-shell 구조의 나노입자의 광학적 특성 비교

박병준, 김현석, 조경아, 김진형, 이준우, 김상식
고려대학교 전기공학과

Optical properties of HgTe and HgTe/CdTe core-shell structured nanocrystals

Byoungjun Park, Hyunsuk Kim, Kyoungah Cho, Jinhyong Kim, Joonwoo Lee, Sangsig Kim
Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

HgTe and HgTe/CdTe core-shell structured nanocrystals(NCs) were synthesized in aqueous solution by colloidal method. HgTe and HgTe/CdTe NCs structure showed very similar XRD patterns because of the same lattice constant and crystal structure of both samples. The absorption and photoluminescence(PL) spectrum of the synthesized HgTe NCs revealed the strong exitonic peak in the IR region. The PL spectrum of HgTe/CdTe NCs have the intense peak in about 700nm shorter than that of HgTe by 400nm. The photocurrent measurement of colloidal NCs are performed using He-Ne laser for light source. The photocurrent of HgTe NCs shows the instant increased current response to light, but HgTe/CdTe NCs revealed a decreased current when lighted to the sample. In the vacuum condition, it shows reverse result that current increased under the illumination of light and it is thought that the molecules like the hydro-oxygen gas in the air give an important effect on the current mechanism.

Key Words : HgTe, HgTe/CdTe, core-shell structure, nanocrystals(NCs), photocurrent, photoluminescence(PL)

1. 서 론

나노입자는 입자의 크기가 작아짐에 따라서 나타나는 양자 구속 효과(Quantumn cnfinement effect)로 인해 전기적, 광학적 특성이 달라진다고 보고되고 있다. 이에 따라 ZnS, CdS, CdTe 등과 같은 II-VI족 화합물 반도체 나노입자에 대한 연구가 활발히 진행되어 이러한 양자 효과를 이용하여 한 나노입자의 크기를 조절함에 따라 다양한 파장의 빛을 낼 수 있음을 보여주었다. 최근에는 이러한 반도체 나노입자들을 이용한 광전자소자, 무선통신을 위한 광증폭기, photovoltaic device 등에 대한 연구 결과들도 보고되고 있다.

지금까지 연구되고 있는 대부분의 나노입자들이 가시광 영역에서 동작하는 광학적 특성을 보여주고 있는 것에 비해 HgTe 나노입자는 적외선 영역에서 작동하는 광소자로써의 가능성을 보여주었다.[1-3] 그러나, HgTe 나노입자를 둘러싸고 있는 thiol 계열의 유기물질은 무기물질에 비해 안정적으로 캡핑해 주지 못하고 있다. 따라서 최근 CdTe, CdSe, ZnTe, ZnS 등을 이용한 core/shell 구조를 구현함으로서 광전자 소자 특성을 향상 시킬 수 있다는 연구 결과가 있으나[4], HgTe 나노입자를 이용한 core/shell 구조에 대한 연구는 활발히 진행되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 HgTe 나노입자와 HgTe/CdTe core-shell 구조의 나노입자를 콜로이드 방법을 이용하여 합성하였다. 이러한 방법으로 제작된 HgTe 나노

입자와 HgTe/CdTe 나노입자를 X-ray diffraction (XRD)를 통해 확인하였다. 또한, Photoluminescence (PL)와 absorption 스펙트럼을 통해 근적외선 영역에서의 광학적 특성을 비교하였다. 마지막으로 He-Ne 레이저에 대한 광전류 측정을 통해 광소자로의 응용에 적합한 나노입자의 구조에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실 험

HgTe와 HgTe/CdTe core-shell 구조의 나노입자를 합성하기 위해 콜로이드 방법을 이용하였다. 우선 HgTe 나노입자를 합성한 후, CdTe shell을 형성하는 방법을 통해 core-shell 구조를 형성하였다. 실험에 사용한 시약은, HgTe 나노입자의 원료가 되는 물질로 $Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$(Aldrich, 98%)와 Al_2Te_3(Cerac, 99.5%)를 사용하였으며, 합성된 HgTe 양자점의 안정제로써 1-Thioglycerol(Aldrich, 95%), 용매로는 초순수를 사용하였다.

초순수 125mL에 $Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 0.94g(2.35mmol)과 1-thioglycerol 0.5mL(5.77mmol)를 첨가한 용액에 1M NaOH를 적가하여 용액의 pH(=11.6)를 조절하였다. 이 용액을 3-neck 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분 동안 버블링 한 후, Al_2Te_3 0.028g과 0.5M H_2SO_4 10mL를 반응시켜 발생한 H_2Te 가스를 질소 가스와 함께 용액에 통과시켰다. 이때, 플라스크 내에서 진공을 뽑아주면서 실험을 진행했다. 반응 후, 짙은 갈색으로 변한 용액을 Rotary evaporator를 이용하여 약 40mL 정도로 농축시켰다. 이러한 방법으로 제작된 HgTe 나노입자를 1-Thioglycerol(Aldrich, 95%)과 $Cd(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$를 첨가한 후, 1M NaOH를 적가하여 pH 11.58로 조절하였다. 그 후 위의 실험방법과 같이 3-neck 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분 버블링 한 후, H_2Te 가스를 질소 가스와 함께 용액에 통과시키고, 플라스크 내에서 진공을 뽑아주면서 실험을 진행했다. 반응 후, Rotary evaporator를 이용하여 약 30mL 정도로 농축시켜 HgTe/CdTe core-shell 구조의 나노입자를 합성하였다. 위의 방법으로 합성된 HgTe와 HgTe/CdTe 용액을 원심분리하여 파우더를 얻은 후 아세톤에 세척하여 주위의 유기물을 제거하였다. 이를 다시 물에 재분산시켜 1mm 간격으로 에칭하여 패턴된 ITO기판에 떨어뜨린 후 건조시켜 필름을 제작하였다. 합성된 물질의 XRD 분석을 위하여 RIGAKU D/MAX-IIA X선회절분석기(Cu K_α, 파장 : 1.5418Å)를 사용하였고, 발광특성 분석을 위하여 He-Ne 레이저(여기파장: 633nm, 10mW)를 이용하여 PL(photoluminescence)을 측정하였고, Keithely 237을 이용하여 광전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

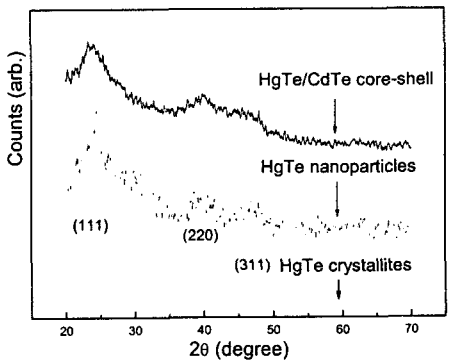

그림 1 HgTe와 HgTe/CdTe 구조의 나노입자의 XRD 패턴.

Fig. 1 The XRD patterns of HgTe and HgTe/CdTe nanocrystals

그림 1은 HgTe 나노입자 파우더와 HgTe/CdTe core-shell 구조를 갖는 나노입자 파우더의 XRD 패턴이다. 우선 HgTe 나노입자는 XRD cubic 구조의 HgTe bulk와 회절 패턴과 일치하는 것을 볼 수 있다. 넓은 피크의 폭은 나노입자의 XRD 패턴에서 일반적으로 나타나는 현상으로 입자의 크기가 작을수록 피크의 폭이 넓어지는 현상에 기인한 것이다. 그림에서 보듯이 HgTe 나노입자와 HgTe/CdTe core shell 구조의 XRD는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 CdTe와 HgTe의 격자 상수가 약 6.4Å로 거의 같으며, 결정 구조도 두 물질 모두 cubic 구조이기 때문에 HgTe와 HgTe/CdTe core-shell의 XRD 패턴이 비슷한 모양을 보이고 있는 것이라 생각된다.

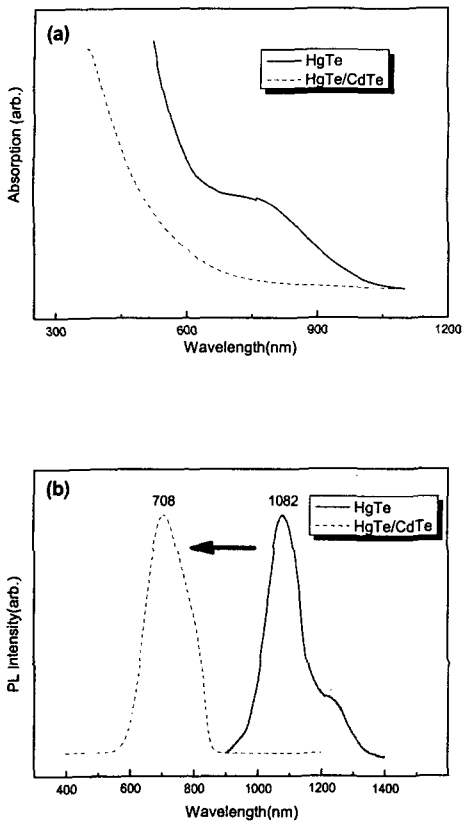

그림 2 HgTe와 HgTe/CdTe 구조의
(a) 흡광 스펙트럼 (b) Photoluminescence

Fig. 2 (a) Absorption spectra (b) Photoluminescence *of HgTe and HgTe/CdTe nanocrystals*

그림 2는 합성된 HgTe와 HgTe/CdTe의 absorption과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. HgTe 벌크의 에너지갭은 상온에서 -0.15eV로 semi-metal의 성질을 가지나 본 실험에서 나타나는 HgTe 나노입자와 HgTe/CdTe 나노입자의 경우 크기가 작아지면서 근적외선 영역의 에너지갭을 갖는 것을 확인할 수 있다. HgTe의 absorption 스펙트럼을 보면 1100nm에서 흡수가 시작되어 800nm에서 강한 엑시톤 흡수 피크를 보여주고 있다. 이에 비해 HgTe/CdTe의 경우 HgTe absorption의 보다 400nm 정도 blue-shift 하여 약 700nm 부근에서 흡수가 시작되고, 엑시톤 피크는 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 PL 스펙트럼을 통해서도 확인할 수 있었는데 HgTe 나노입자의 경우 1080nm 부근에서 강한 발광 피크를 보였으나 HgTe/CdTe 구조에서는 700nm 부근에서 피크가 나타나 absorption의 결과에서 나타난 것처럼 400nm 정도 blue-shift 하였다. 일반적으로 나노입자의 absorption과 PL의 피크가 단파장쪽으로 이동하는 것은 입자의 크기가 작아지면서 나타나는 현상이나 본 실험의 결과에서는 입자의 크기가 아닌 HgTe와 CdTe의 양자우물 구조의 형성으로 인한 에너지갭의 증가로 나타나는 양자효과에 기인한 것으로 보여진다. 이는 HgTe와 CdTe가 alloy를 이루었을 때 보여지는 PL 피크 폭이 넓어지는 현상이 나타나지 않고 피크의 shift만 나타난 것으로 볼 때, HgTe/CdTe core-shell 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

그림 3(a)와 (b)에는 각각 HgTe와 HgTe/CdTe core-shell 구조에서의 광전류 측정을 보여주고 있다. 광원으로는 He-Ne laser(633nm)를 이용하였고, 5V의 전압을 인가한 상태에서 측정하였다. 그림 3(a)는 HgTe의 광전류를 나타내고 있는데, 빛을 조사하였을 때 전류가 증가하고, 빛의 조사를 멈추었을 때 전류가 다시 감소하는 전형적인 광전류 특성을 보여주었다. 그림 3(b)에서는 HgTe/CdTe core-shell 구조에서의 광전류 특성을 보여주고 있는데 빛을 조사하였을 때 전류가 오히려 감소하였다가 빛의 조사를 멈추면 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 진공 중에서는 그림 3(a)의 HgTe의 경우에서와 같이 빛을 조사하였을 때 전류가 증가하는 현상을 보였다. (그림 3(b)의 inset) 이와 더불어 빛을 조사하지 않았을 때의 전류인 암전류의 경우에도 진공 중에서 크게 작아지는 현상을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, HgTe/CdTe의 경우 대기 중에 존재하는 H_2O나 O_2등의 분자가 전류에 대한 영향을 미치고 있는 것으로 생각할 수 있다. 빛에 대한 반응 시간을 살펴볼 때, HgTe의 경우 빛을 조사하였을 때의 전류의 반응 속도가 매우 빨랐으나, HgTe/CdTe의 경우 대기와 진공 중 두 경우 모두 빛에 대한 반응 속도가 매우 느렸다. 이러한 결과들을 고려해 볼 때, HgTe/CdTe에서의 전류의 흐름이 H_2O나 O_2 등의 분자와 밀접한 관계가 있는 것으로 추측되며, 이러한 부분에 대한 추가적인 실험이 필요하다고 생각된다.

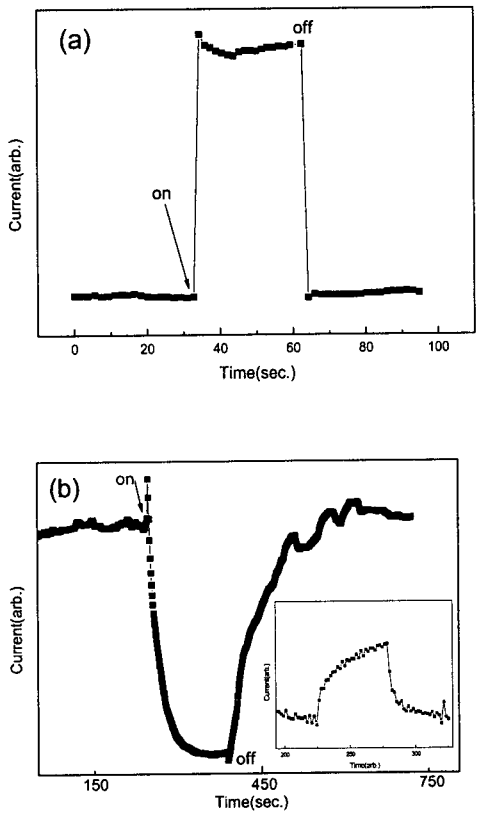

그림 3 HeNe 레이저에 대한 광전류 특성
(a) HgTe (b)HgTe/CdTe(inset은 진공상태)
Fig. 3 Photocurrent for the HeNe laser
(a) HgTe (b) HgTe/CdTe
(inset shows photocurrent in the vacuum)

4. 결 론

용액 상에서 콜로이드 방법에 의해 HgTe와 HgTe/CdTe core-shell 구조의 나노입자를 합성하였다. 합성된 나노입자의 XRD 측정 결과 비슷한 패턴을 나타냈는데, 이는 CdTe와 HgTe의 격자 상수와 결정 구조가 같기 때문이라 생각되어진다. 두 시료에 대해 PL과 absorption 스펙트럼을 통해 적외선 영역에서의 광학적 특성을 비교하였다. HgTe/CdTe의 경우 HgTe보다 PL과 absorption 모두 400nm 정도 단파장 방향으로 피크가 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 나노입자의 경우 보여지는 입자의 크기에 따른 피크의 이동이 아니라 HgTe와 CdTe의 양자 우물 구조의 형성으로 인한 에너지 갭의 증가로 나타나는 양자효과에 기인한 것으로 보여진다. 마지막으로 He-Ne laser에 대한 두 시료의 광전류 특성을 조사하였다. HgTe/CdTe의 경우 빛을 조사하였을 때 대기 중에서는 전류가 감소하였으나, 진공 상태에서는 전류가 증가하는 경향을 보였다. 빛에 대한 반응 속도도 HgTe보다 매우 느린 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, HgTe/CdTe에서의 전류의 흐름이 대기 중에 존재하는 H_2O나 O_2 등의 분자와 밀접한 관계가 있는 것으로 추측된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(이산화탄소저감 및 처리기술개발)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] A. Rogach, S. V. Kershaw, M. G. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, "Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence", Adv. Mater., Vol. 11, p. 552, 1999.

[2] 송현우, 조경아, 김현석, 김상식, "콜로이드 합성법에 의한 HgTe 양자점의 제조와 특성 분석" 한국전기전자재료학회 2002 추계학술대회논문집, p. 31, 2002.

[3] Hyunsuk Kim, Kyoungah Cho, Hyunwoo Song, Byungdon Min, Jong-Soo Lee, Gyu-Tae Kim, Sangsig Kim, Sung Hyun Kim, Taeyong Noh, "Photocurrent mechanism in a hybrid system of 1-thioglycerol-capped HgTe nanoparticles", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 4619, 2003.

[4] M. C. Schlamp, Xiaogang Peng, and A. P. Alivisatos, "Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer", J. Appl. Phys., Vol. 82, p. 5837, 1997.