



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

실리카라이트-1 나노채널에 내포된
헤미시아닌 염료분자 이광자 흡수 형광
연구와 용액공정 기반의 Sb이 도핑된
SnO₂ 및 (200) 면으로 정렬된
PbSe 박막형성 연구

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 다 인

이 학 석 사 학 위 논 문

실리카라이트-1 나노채널에 내포된
헤미시아닌 염료분자 이광자 흡수 형광
연구와 용액공정 기반의 Sb이 도핑된
SnO₂ 및 (200) 면으로 정렬된
PbSe 박막형성 연구

지도교수 김 현 성

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 다 인

김다인의 이학석사 학위논문을 인준함.

2018년 2월 23일



위원장 이학박사 김 돈 (인)

위원 이학박사 강 용 철 (인)

위원 이학박사 김 현 성 (인)

목차

목차	i
표 목록	iv
그림 목록	iv
요약 (한글)	vii
Abstract (English)	ix
1 부	1
I. 서론	2
1. 연구 배경 및 개요	2
2. 이론적 배경	4
2.1. 제올라이트	4
2.2. 주객화학	6
2.3. 이광자 흡수	8
2.4. 비선형 광학 염료	10
II. 실험 방법	11
1. 시약	11
2. 나노크기의 SL-1 분말 합성	11
3. SL-1 채널 내로의 헤미시아닌-6 분자의 구속	12
4. 광학적 특성의 확인	12
5. 기기	14
III. 실험 결과	15
1. 합성된 SL-1 분말의 구조 확인과 시료 준비	15
2. 단일광자 흡수/형광	18
3. 이광자 흡수/형광	21
4. 용매에 의한 영향	25
IV. 결론	27

V. 참고문헌	28
2부	31
I. 서론	32
1. 연구 배경 및 개요	32
2. 이론적 배경	35
2.1. 페열	35
2.2. 제백 효과	36
2.3. 열전물질	38
2.4. 금속 산화물의 특성	39
II. 실험 방법	41
1. 시약	41
2. ATO 나노입자 용액의 준비	41
3. ATO 박막의 형성	42
4. Au 전극의 형성	42
5. 기기	43
III. 실험 결과	44
1. XRD 패턴 분석을 통한 ATO 박막의 구조분석	44
2. AFM 과 TEM 을 이용한 ATO 박막 분석	46
3. XPS 분석	48
4. ATO 의 열전 특성 확인	51
IV. 결론	54
V. 참고문헌	54
3부	58
I. 서론	59
1. 연구 배경 및 개요	59
2. 이론적 배경	60
2.1. 금속 칼코겐화합물	60

2.2. Lead selenide (PbSe)	61
II. 실험 방법	63
1. 시약	63
2. PbSe 전구체 용액의 준비	63
3. PbSe 박막의 형성	64
4. 기기	65
III. 실험 결과	66
1. UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼	66
2. 결정화 온도에 의한 변화	67
3. XRD pole-figure image	71
4. 스핀 코팅 횟수가 주는 영향 확인	72
5. Lead source 의 counter anion 에 의한 변화	74
IV. 결론	78
V. 참고문헌	78

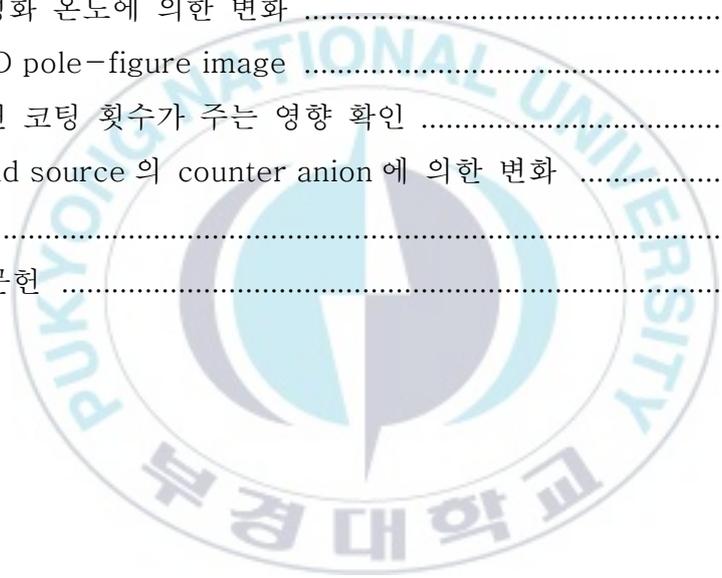


표 목록

표 1. Refractive Index

그림 목록

1부.

그림 1. 실리카라이트-1 제올라이트의 나노채널 구조

그림 2. Host의 종류

그림 3. 단일광자(One-photon)와 이광자 들뜸(Two-photon excitation)

그림 4. 합성된 실리카라이트-1 분말의 SEM 이미지와 XRD 패턴

그림 5. 용매(DMSO, H₂O)에 분산된 SL-1의 투과도

그림 6. 30 μ M Hemi, Hemi/TPA+@SL-1, Hemi@SL-1의 디지털 이미지와, visible emission, UV-vis 스펙트럼, 형광 스펙트럼

그림 7. Hemi, Hemi@SL-1에서 헤미시아닌 염료의 농도에 대한 형광 강도 변화

그림 8. Hemi, Hemi/TPA+@SL-1, Hemi@SL-1의 2PA cross-section 스펙트럼과 2PF 스펙트럼

그림 9. Hemi와 Hemi@SL-1의 단일양자 들뜸과 이양자 들뜸으로 인한 형광 스펙트럼

그림 10. Hemi, Hemi/TPA+@SL-1, Hemi@SL-1의 1PA, 2PA에서의 형광 스펙트럼

그림 11. 440 nm에서 excited 된 Hemi와 Hemi@SL-1의 형광 스펙트럼

2부.

그림 1. Sb 도핑 정도를 달리한 ATO 박막과 (400°C에서 열처리) 열처리 온도를 달리한 1% ATO 박막의 XRD 패턴

그림 2. 다양한 온도에서 열처리된 1% Sb doped ATO 박막의 AFM 이미지와, 1% Sb doped ATO 박막에서 벗겨낸 grain의 TEM 이미지

그림 3. 다양한 온도에서 열처리 한 Sb 1mol% ATO 박막의 Sn 3d, Sb 3d, O 1s의 XPS 결과

그림 4. 400°C에서 열처리 한 Sb x mol% ATO 박막의 Sn 3d, Sb 3d, O 1s의 XPS 결과

그림 5. 300°C, 400°C, 500°C에서 열처리 한 Sb x mol% ATO 박막의 제벡계수와 전기전도도

그림 6. 다양한 열처리 온도와 Sb 도핑 정도에서의 power factor

3부.

그림 1. Lead selenide의 XRD 패턴 (JCPDS# 01-078-1902)

그림 2. 150°C에서 열처리 한 PbSe 박막(on plastic)과 200°C에서 열처리 한 PbSe 박막(on glass)의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼

그림 3. 다양한 온도에서 열처리 한 PbSe 박막의 XRD 패턴

그림 4. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C에서 열처리 한 PbSe 박막의 SPM 이미지

그림 5. 다양한 온도에서 열처리 하여 준비한 PbSe 기관의 전기전도도와 제벡계수

그림 6. 200°C에서 열처리 한 PbSe 박막의 XRD pole figure 2D 이미지와 2.5D 이미지

그림 7. PbSe 박막의 스핀코팅 횟수 증가에 따른 XRD 패턴 변화

그림 8. PbSe 박막의 스핀코팅 횟수 증가에 따른 전기 전도도 변화

그림 9. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의 XRD 패턴

그림 10. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의 전기전도도와 제백계수 (nitrate대 acetate의 비로 표기: nitrate:acetate=xx:yy)

그림 11. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의(acetate x mol%) SPM 이미지



실리카라이트-1 나노채널에 내포된 헤미시아닌 염료분자 이광자 흡수 형광 연구와
용액공정 기반의 Sb이 도핑된 SnO₂ 및 (200) 면으로 정렬된 PbSe 박막형성 연구

김 다 인

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요 약

1부.

헤미시아닌 분자를 나노사이즈의 실리카라이트-1 제올라이트 내부에 가두는 방법을 통해 강한 단일광자, 이광자 형광을 보이는 유무기 복합체를 합성하였다. 용매 내에서 자유롭게 돌아다니는 헤미시아닌 분자와 실리카라이트-1의 나노채널에 구속된 헤미시아닌 분자는 단일광자, 이광자 흡수에서는 동일한 값을 보였지만, 형광의 경우에는 구속된 헤미시아닌 분자가 용액 내의 분자에 비해, 단일광자 형광에서는 5배, 이광자 형광에서는 3.3배 증가하는 모습을 보였다. 형광에서 나타나는 이러한 대조적인 양상은 헤미시아닌을 실리카라이트-1의 나노채널에 가둠으로써 얻어지는 결과로, 이후 단일광자, 이광자 형광물질의 개발과 광학물질로서의 제올라이트 연구에 적용될 수 있을 것으로 보인다.

2부.

용액열 합성을 통해 다양한 도핑 정도의 안티몬 도핑 주석 산화물(Antimony doped tin oxide: ATO) 나노입자를 준비하였다. ATO 박막은 준비된 ATO 나노입자 분산액을 유리 기판 위에 spin-coating 하여 형성하였다. 생성된 박막에 대한 안티몬 도핑 정도(x mol% Sb)와 열처리 온도의 영향은 제백계수와 전기전도도의 측정을 통해 확인되었다. 최적화된 조건은 2 mol% Sb, 열처리 온도 500°C로, 64.43 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 의 power factor를 보였다.

3부.

용액 공정을 통해 완벽하게 (200) 면으로 정렬된 PbSe를 합성하고, 유리 기판, 투명한 전도성 유리 기판, 플라스틱 기판 등 다양한 조건의 기판 위에 그 박막을 형성하였다. PbSe의 orientation에 영향을 줄 수 있는 요소로서 acetate 음이온의 영향, 결정화 온도, 화학적 조성이 고려되었으며, 그 결과는 X-선 회절 패턴과 pole-figure polar distance를 통해 확인되었다. 이 외에도 PbSe의 orientation이 전기전도도, 제벡계수와 같은 열전 성질에 주는 영향에 대해서도 탐구하였다.



Two-photon fluorescence enhancement of hemicyanine dye encapsulated in silicalite-1 nanochannels and solution processed fabrication of Sb doped SnO₂ and (200) oriented PbSe thin film

Dain Kim

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Part 1.

We report strong one- and two-photon fluorescence of hemicyanine dye encapsulated in nanosized silicalite-1 zeolite. The free hemicyanine molecules in solvent and encapsulated hemicyanine molecules in nanochannels of silicalite-1 showed almost identical one- and two-photon absorption coefficient. However, hemicyanine dye confined in silicalite-1 demonstrated higher fluorescence quantum yield than those of hemicyanine dye dissolved freely in solvent. (5- and 3.3-fold from one- and two-photon absorption, respectively) This enhancement of fluorescence is attributed to the isolation and confinement of hemicyanine into silicalite-1 nanochannels.

Part 2.

We prepared antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticles with various doping amounts by solvothermal synthesis. ATO thin films were deposited on glass substrate by spin-coating technique. The effects of doping amount and annealing temperature on thermoelectrical properties of ATO were investigated by measurement of Seebeck coefficients and electrical conductivities. ATO thin films showed power factor of $64.43 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ at the optimized condition (2 mol% Sb, annealing temperature = 500°C).

Part 3.

In this study, we fabricated perfectly (200)-oriented lead selenide (PbSe) films on various substrates, such as glass, transparent conducting glass, and polyethylene terephthalate (PET) substrate by simple solution process. Herein, we investigated the effect of orientation parameters, including crystallization temperature, chemical composition of PbSe precursor solution and acetate anion effect. The results of X-ray diffraction analysis confirmed the formation of perfectly (200)-oriented PbSe thin films.

1부. 실리카라이트-1 나노채널에 구속된 헤미시아닌
염료의 단일광자 및 이광자 흡수에서의 형광증진



I. 서론

1. 연구 배경 및 개요

지금까지 유무기 복합체를 기반으로 하고, 독특한 루미네선스 특성을 보이는 새로운 광루미네선스 물질의 개발에 상당한 연구가 이루어져 왔다.^[1-22] 전통적으로 나노세공 구조를 가지는 제올라이트(zeolite)^[3-17], 금속-유기물 구조체(metal-organic framework)^[18-20], 점토(clay)^[21,22]가 유무기 광루미네선스 물질을 생산하는데 활용되어 왔다. 제올라이트와 다공성 물질들은 무기 host로서 guest 분자들을 나노세공 구조 내부에 가두어 다양한 유무기 복합체를 형성할 수 있기에 광루미네선스 물질^[3-6], 비선형 광학(nonlinear optical, NLO) 물질^[7-12], 마이크로 레이저(micro-laser)^[13], 에너지 전이 물질(energy transfer materials)^[14-17] 등에 널리 적용되고 있다.

이광자 흡수(two-photon absorption, 2PA) 물질의 이광자 들뜸으로 인한 발광은 광학 저장(optical storage)^[23,24], 생물학적 이미징(biological imaging)^[25,26], 광역동 치료(photodynamic therapy)^[27,28]와 같은 분야에서 실용적인 적용이 가능하다는 점에서 그 중요성이 매우 높다고 할 수 있다. 이에 따라 높은 이광자 흡수계수(2PA cross-section coefficient)와 발광 성질을 가지는 물질의 수요도 점차 커지고 있다. 생체 내 적용을 위해서 2PA 물질은

물에 녹거나 분산될 수 있어야 하며, 수용성 매개 내에서 여전히 높은 형광을 보여야 한다.^[29] 하지만 높은 효율을 보이는 2PA 형광 분자들은 일반적으로 강한 소수성을 띠며, 수용성 용액 내에서 서로 응집함으로써 형광 양자 수율(fluorescence quantum yield, QY)을 크게 감소시킨다. 즉, 효율이 높은 2PA 물질을 개발하기 위해서는 물질이 가지는 2PA 활성을 높이고 2PA 과정에서 발광 양자 수율을 향상시킬 방법을 찾아야 한다.^[30,31]

최근 분자간 응집 상태나 고체 상태에서 형광 방출을 증진시키는 몇몇 방법들이 보고된 바 있다. 분자간 진동과 회전을 제한하는 이러한 접근법은 분자간 응집으로 인한 소광(quenching)에 대한 해결책은 제공했지만,^[31,32] 수용성 매개에 실제로 적용하기에는 아직 용해도, 안정성, 농도 조절 등의 문제점이 남아있다.

제올라이트는 고유의 안정성을 가지고, host 물질로서 guest 분자를 나노채널 안에 가둬둘 수 있기에 위에 언급된 문제들에 대해 훌륭한 해결책이 될 것이다. 제올라이트와 다공성 물질들은 host로서 유기 쌍극자 비선형 광학 염료를 정렬되게 내포할 수 있기에 새로운 유무기 복합 비선형 광학 물질의 개발 연구에 사용되고 있다.^[11,12]

본 연구에서는 용매에 완전히 분산되는 나노 사이즈의 실리카라이트-1(SL-1) 제올라이트 분말을 준비하고, 큰 값의 이광자 흡수계수를 가지는 헤미시아닌을 그 나노채널 내에 구속시켰다. 이후 나노채널에 가둬진 헤미시아닌의 단일광자 흡수(one-photon absorption, 1PA)와 이광자 흡수에서의 형광 특성을 확인하고, 이를 용매에 자유롭게 용해된 헤미시아닌이 보이는 특성들과 비교해 보았다. 또한 물질을 둘러싼 주변 환경이 물질의 1PA, 2PA 형광에 미칠 수 있는 영향에 대해서도 탐구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 제올라이트

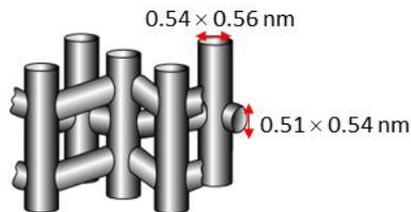
제올라이트는 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자와 정사면체 구조를 이루며 결합하고 있는 결정성 물질로, 오늘날 촉매(catalysts), 흡착제(adsorbents), 분자체(molecular sieves), 이온교환체(ion-exchangers) 등으로 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.

제올라이트의 골격중심 원자인 실리콘과 알루미늄 원자는 산소 원자를 공유하면서 각각 정사면체 구조를 형성하는데, 이때 산소 원자를 공유하며 결합하는 방법이 다양하기에 여러 종류의 제올라이트가 만들어질 수 있다. 제올라이트는 그 구성과 결합 구조에 따라 세공의 모양(cage/channel)과 크기가 다양하지만, 모든 제올라이트는 그 내부에 크기와 모양이 일정한 수많은 세공이 규칙적으로 배열되어있다.

제올라이트의 골격을 구성하는 실리콘과 알루미늄은 단순히 다양한 구조의 제올라이트를 만들어 내는 것 이상의 역할을 수행한다. 제올라이트 골격 내에서 실리콘 원자와 알루미늄 원자는 네 개의 산소 원자와 결합한다. 산소 원자는 -2의 음전하를 띠지만, 이웃의 TO_4 단위와 공유하므로 실제로 실리콘 원자와 알루미늄 원자 하나가 미치는 산소는 -1이라고 할 수 있다. 중심 원자가 실리콘이라면, 산소 원자 4개가 실리콘 원자 1개와 결합하므로 산소 원자가 가지는 -4 음전하는 실리콘의 +4 양전하와 중화되게 된다. 그러나 알루미늄 원자의 가지는 양전하는 +3 이므로, 알루미늄 원자가 중심 원자일 경우, 주위 산소 원자에 의한 음전하에 비해 양전하가 부족하다. 이 때, 제올라이트는

부족한 양전하를 주변의 알칼리 금속, 알칼리 토금속을 이용하여 채움으로써 전기적 중성을 유지하려고 한다. 제올라이트의 양이온은 주변 환경에 따라 다른 양이온으로 바뀔 수 있으며, 이 현상은 양이온 교환(cation exchange) 이라고 불린다. 또한 알루미늄 원자로 인해 제올라이트 내에는 부분적으로 양전하를 띠는 부분과 음전하를 띠는 부분이 나타나는데, 원자의 종류에 따라 전자의 농도가 달라지고, 이 차이로 인해 산·염기성이 나타난다. 제올라이트의 산·염기성은 제올라이트의 종류, Si/Al 비율, 양이온 종류에 따라 달라진다. 제올라이트의 양이온 교환 성질과 산·염기성은 제올라이트를 촉매나 흡착제로 이용하는데 중요한 역할을 한다. 이렇게 다양한 종류의 제올라이트 중에서 본 연구에서 사용되는 실리카라이트-1(SL-1)은 입구가 산소 원자 10개 고리로 이루어진 중간 크기의 세공을 가지는 MFI type의 제올라이트이다.

MFI type 제올라이트는 중심 대칭성의(Pnma 공간군) 제올라이트로, 3차원 채널 시스템: $0.54 \times 0.56 \text{ nm}^2$ 의 직선 채널과 이에 수직하는 $0.51 \times 0.54 \text{ nm}^2$ 의 지그재그형 채널로 구성되어 있으며, 쌍극자 비선형 유기 염료를 그 나노채널에 포함시키는데 이용하는 등 주로 NLO 물질로 사용되고 있다.



SL-1 nanochannel

그림 1. 실리카라이트-1 제올라이트의 나노채널 구조

2.2. 주객화학(Host-guest chemistry)

Host-guest 착물은 두 개 혹은 그 이상의 분자나 이온이 수소결합, 이온결합, 반데르발스 결합, 소수성 결합 등의 비공유 결합을 통해 형성하는 착물을 의미한다.

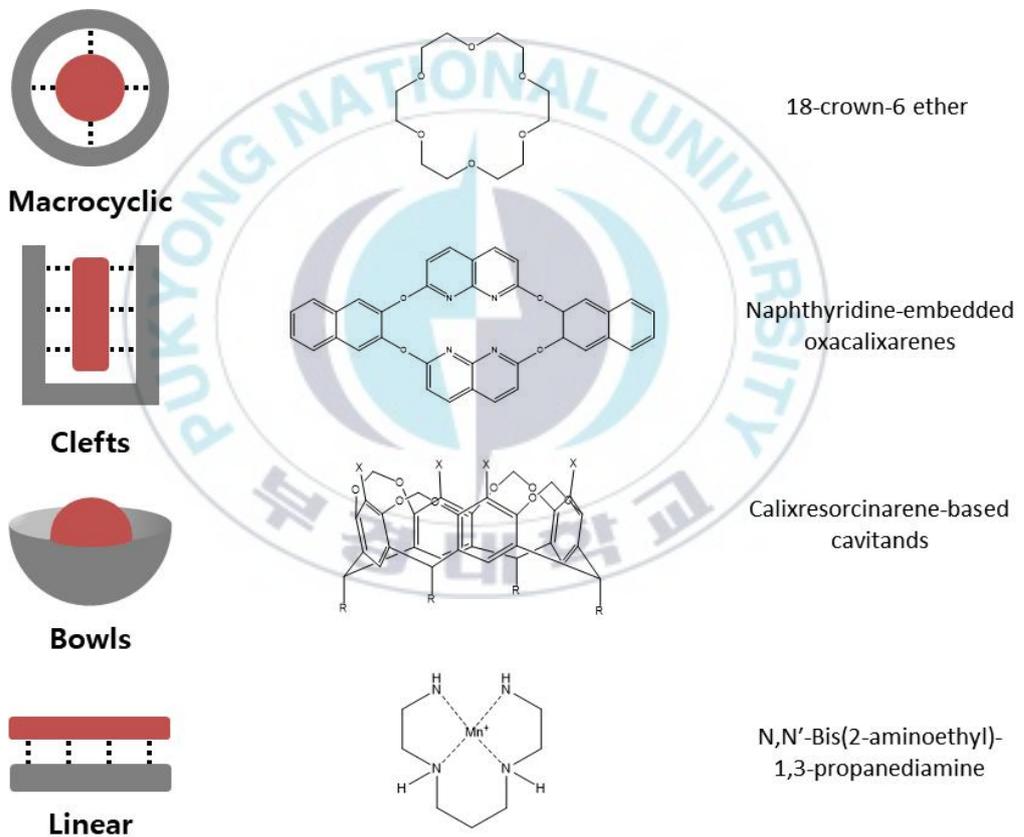


그림 2. Host의 종류

이 착물에서 host는 일반적으로 guest에 비해 큰 분자로 guest와 결합할 수 있는 결합자리를 가지며, 그 형태에 따라 macrocyclic형 (crown ether, cryptand), cleft형 (molecular tweezer), bowl형 (cavitand), linear형 등으로 분류된다.

초기의 주객화학은 주로 환경에 악영향을 줄 수 있는 외인성화합물(xenobiotic)의 제거에 사용되었다. Host에 해당하는 분자가 제거하려는 화합물에 해당하는 guest와 선택적으로 결합하여 host-guest 착물을 형성하면, 생성된 착물을 회수하여 폐기하는 방법이 주로 이용되었다. 현재 host-guest 착물은 단순한 포집 외에도 이온센서(ion sensor), 물질의 분리 등 다양한 목적으로 과학계 전반에서 응용되고 있다. 이는 guest 분자가 host에 선택성을 가지며 이용 목적에 따라 다양하게 디자인 할 수 있다는 장점 외에도, host와 guest가 결합하여 착물을 형성하면서 독특한 특성을 가지기 때문이다.

Guest가 본래 가지던 용매에 대한 용해도는 host와 착물을 형성하면서 변화하게 된다. 따라서 용매에 잘 녹지 않던 guest를 용매에 분산시키거나, 반대로 용매에 분산되어 쉽게 분리해 낼 수 없던 guest를 host 분자 내에 가두어 침전시킴으로써 용매로부터 분리해 내는 것이 가능하다. 이 외에도 host-guest 착물은 guest가 가지던 기존의 반응성을 바꾸어 분자를 안정화시키거나, 포집이 어려웠던 기체분자를 guest로 붙잡을 수 있기에 기체의 포집과 방출 등에 이용되기도 한다.

2.3. 이광자 흡수(Two-photon absorption)

단일광자 흡수(one-photon absorption, 1PA)는 하나의 광자가 분자의 전자를 낮은 에너지 상태에서 높은 에너지 상태로 들뜨게 할 충분한 에너지를 가지고 있을 때 일어나는 흡수이다. 물질이 빛을 흡수할 때는 일반적으로 사용된 빛의 강도에 비례한 선형적인 흡수, 1PA가 일어난다.

하지만 광자의 밀도가 높은 레이저광을 사용할 경우, 두 개의 광자가 동시에 소멸하면서 비선형 광학(non-linear optical) 현상인 이광자 흡수(Two-photon absorption, 2PA)가 발생한다. 2PA는 같거나 다른 주파수를 가지는 두 개의 광자가 동시에 낮은 에너지 상태에서 높은 에너지 상태로 들뜨게 할 때 일어나는 연속적인 흡수로, 이때의 에너지는 두 광자가 가지는 에너지의 합과 동일하다.

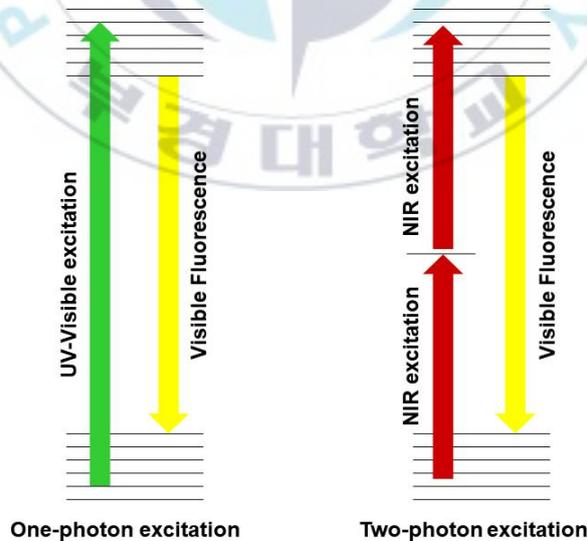


그림 3. 단일광자(One-photon)와 이광자 들뜸(Two-photon excitation)

양자 역학적으로는 물질이 바닥상태에서 하나의 광자를 흡수하여 가상의 중간 상태로 이동하고, 그 상태에서 다시 광자 하나를 더 흡수해서 들뜬 상태로 이동하는 과정이 동시에 일어나는 것으로 여겨진다. 이 과정에서 중간 상태는 가상의 상태이므로 에너지 보존 법칙을 만족시킬 필요는 없으며, 공명구조에 가까울수록 2PA가 강하게 일어난다.

2PA는 전이를 위해 높은 에너지를 가지는 단파장의 광원을 이용할 필요 없이, 그보다 낮은 에너지를 가지는 장파장의 광원을 이용할 수 있기에 바이오이미징 (bioimaging)이나 광역동 치료 (photodynamic therapy)와 같은 분야에서의 적용이 기대되고 있다.



2.4 비선형 광학(Non-linear optical, NLO) 염료

20세기 초, Maria Goeppert-Mayer에 의해 이광자 흡수(2PA) 현상이 알려지면서, 이 비선형 광학(non-linear optical) 현상에 적합한, 효율적인 이광자 흡수를 보이는 염료들의 수요가 증가하기 시작했다.

2PA가 효율적인지를 판단하기 위해서는 화합물의 2PA cross-section 값을 이용한다. 2PA cross-section 값은 Geoppert-Mayer(GM) units: $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecules}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ 으로 표현되며, 일반적으로 그 값이 높을수록 2PA 효율성이 높다고 판단한다.^[34]

효율적인 2PA 분자에서 가장 중요한 것은 분자가 긴 컨쥬게이션(conjugation) 시스템을 형성하는 것이다. 이 시스템은 분자 오비탈에서 $\pi - \pi^*$ 에너지 준위 차이를 줄인다. 이 외에도 분자를 강한 donor, acceptor group으로 치환하여 분자의 비선형성을 유도하고 잠재적인 전자 전이를 증가시키는 방법 등이 분자의 2PA 효율성을 높이기 위해 주로 사용된다.

II. 실험방법

1. 시약

실리카라이트-1을 합성하기 위해 사용된 재료로 tetrapropyldammonium hydroxide (TPAOH, 1 M)는 Alfa aesar사에서, tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%)는 Acros사에서, sodium hydroxide (NaOH) Duksan사에서 구입하였다. 용매로 사용한 dimethyl sulfoxide (DMSO)는 Samchun사에서 구입하였다.

2. SL-1 나노분말 합성

Tetrapropyldammonium hydroxide (TPAOH, 18 g), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 10.4 g), NaOH (12.8 mg), 3차 증류수 18 g을 100 mL 플라스틱 비커 내에서 혼합하고, 상온에서 90분 동안 격렬하게 저어 준다. 겔이 투명한 상태로 변하면, 100 mL 둥근바닥 플라스크로 옮기고, oil-bath 내에서 60°C로 가열하며 7일 동안 교반한다. 반응 이후 생성된 SL-1 분말은 원심분리기를 이용하여 9000 rpm에서 20분 동안 회전시켜 모으고, 에탄올과 증류수의 혼합액으로 (3:5 v/v) 5회

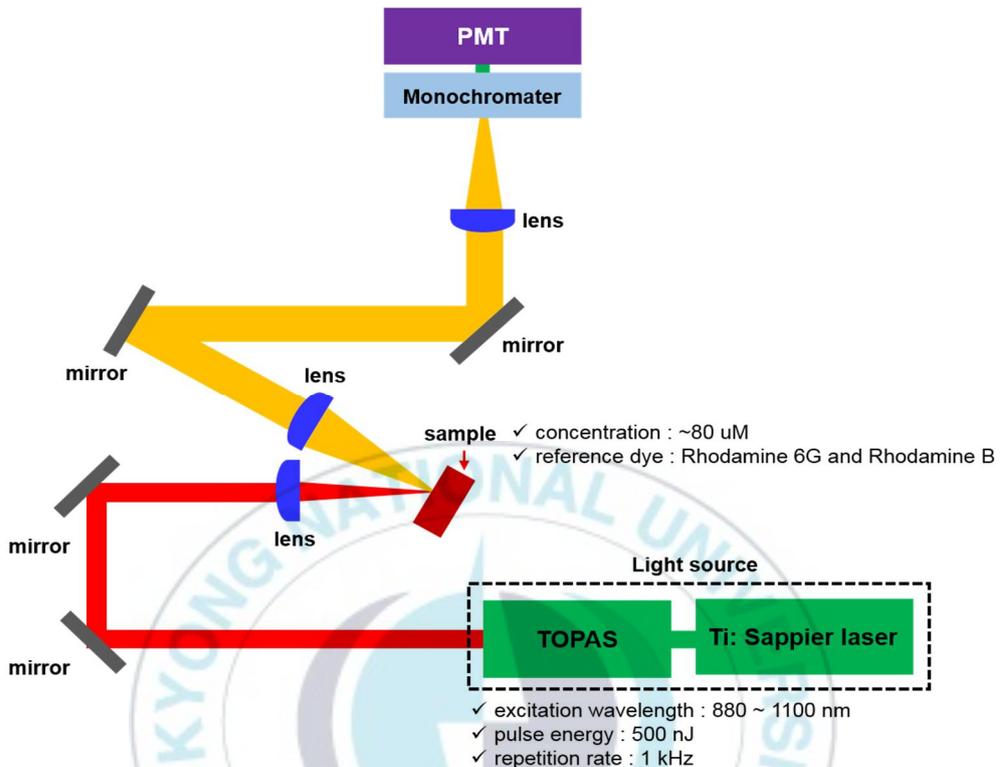
세척한 다음 60℃ 오븐에서 하룻밤 동안 건조한다. 건조가 끝나면 550℃에서 12시간동안 하소한다.

3. SL-1 채널 내로 헤미시아닌-6 분자의 구속

서로 다른 두 용매, dimethyl sulfoxide (DMSO)와 3차 증류수 (DDW) 20 mL에 헤미시아닌-6 (HC-6) 7.8 mg을 녹여 1.0 mM HC-6 용액을 준비한다. 각 용액은 DMSO와 DDW를 이용해 5배 묽힌 뒤, 200 μ M HC-6 용액을 준비하는데 사용된다. 이후 15 mL conical tube에 각각의 HC-6 용액을 10 mL씩 옮겨 담고, 각 tube에 SL-1을 30 mg씩 첨가한다.

4. 광학적 특성의 확인

단일광자 흡수(1PA) 스펙트럼은 UV-Vis 스펙트럼을 통해 확인하였으며, 그 과정에 Shimadzu UV-2600을 이용하였다. 단일광자 들뜸으로 인한 형광 스펙트럼의 측정에는 Jasco FP-6300을 사용하였다. 이광자 흡수(2PA)와 이광자 들뜸으로 인한 형광(two-photon excitation fluorescence, 2PF) 스펙트럼 측정에는 다음과 같은 장치가 이용되었다.



2PA는 Bhaskar et al.^[33]이 묘사한 방법을 이용하여 2PF로부터 얻을 수 있었다.

광원(펄스 주사 시간 = 50 fs, 펄스 주사 속도 = 1 kHz, 펄스당 에너지 = 500 nJ)으로는 티타늄 사파이어 레이저와 파라메트릭 광증폭기(OPA, Coherent TOPAS)가 사용되었다. second harmonic generation에 의해 생성된 OPA 출력 펄스는 800~1100 nm(평균 파워 = ~100 mW)의 들뜸원으로 2PA-induced fluorescence를 유도하는데 사용되었다. 사용하고자 하는 파장의 incident beam은 볼록 렌즈(초점 거리 = 20 cm)에 의해 조정되었고, 시료가 담긴 1 mm cuvette으로 조사되었다. sample은 focused beam에 대해 45°로 기울어져 있다.

형광 시그널은 sample의 135° 에서 모여서 거울과 볼록 렌즈 (초점 거리 = 20 cm)를 통해 1 nm의 해상도를 가지는 단색화장치(MS3504i, SOLAR TII)로 보내져서 광전자증배관(PMH-100, Becker & Hickl)을 통해 측정되었다. sample은 10⁻⁴ M의 농도로 1 mm quartz cuvette에 가해졌다. 세 종류 sample의 2PA cross-section은 880~1100 nm에서 측정되었으며, reference로는 rhodamine 6G와 rhodamine B를 사용하였다. 2PA cross-section은 다음 식을 통해 계산되었다.

$$\delta_s = \frac{S_s n_r \varnothing_r C_r}{S_r n_s \varnothing_s C_s} \delta_r$$

아래첨자 s와 r은 각각 sample과 reference를, S는 2PF 세기를, n은 fluorescence QY를, \varnothing 는 experimental apparatus의 overall fluorescence collection efficiency를, C는 농도를, δ 는 2PA cross-section을 의미한다.

5. 기기

박막의 표면 물성은 FE-SEM(JSM-7500F)를 이용한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 확인하였다. X-선 회절(XRD) 패턴을 얻기 위해서는 Ni-filtered Cu Ka radiation을 장착한 Rigaku DMAX-A diffraction meter를 이용하였다.

Ⅲ. 실험 결과

1. 합성된 SL-1 분말의 구조 확인과 sample의 준비

수열합성법을 통해 합성된 SL-1 분말은 SEM으로 확인했을 때, 100 nm 이하의 균일한 입자 크기를 보였다. SEM 이미지와 XRD 패턴 분석은 합성된 제올라이트가 MFI 구조를 가지는 것을 보여준다.

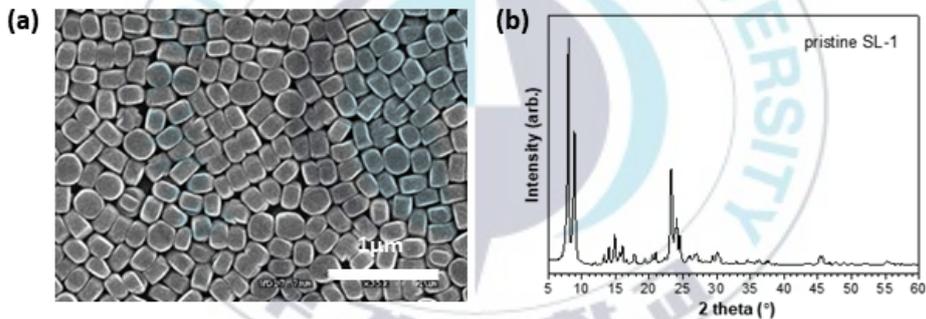


그림 4. 합성된 실리카라이트-1 (SL-1) 분말의 (a) SEM 이미지와 (b) XRD 패턴

본 연구에서 주된 용매로 DMSO가 사용되는 것은, DMSO가 SL-1 제올라이트와 유사한 굴절률(ca. 1.45)을 가지기에 레일리 산란(Rayleigh scattering)을 피할 수 있기 때문이다. 결과적으로 DMSO에 완전히 분산된 SL-1 나노분말은 가시 영역 내에서 광학적으로 완전히 투명하였기에, 유기 형광 염료를 가지고 있는 SL-

1과 투명한 염료 용액의 광학적 특성을 정확하게 비교하는 것이 가능했다.

표 1. Refractive Index

	Refractive Index
Water	1.3330
Methanol	1.3284
Ethanol	1.3614
Dimethyl sulfoxide	1.4772
Glycerin	1.4722

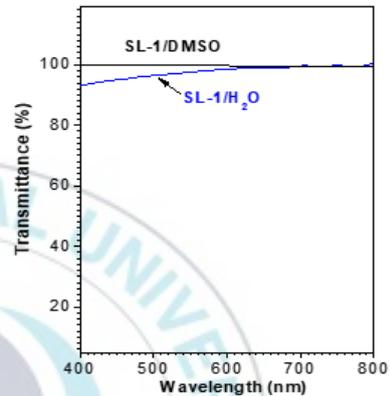


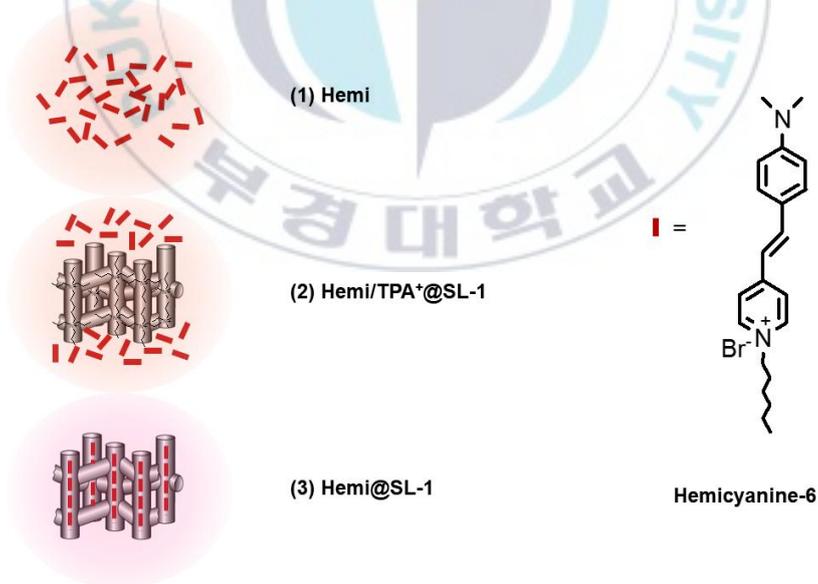
그림 5. 용매 (DMSO, H₂O)에 분산된 SL-1의 투과도

일반적으로 Donor- π -bridge-Acceptor (D- π -A) type 분자 구조는 높은 2PA cross-section을 보인다.^[31,32] 헤미시아닌 염료, 즉 4-(p-(dimethylamino)styryl)-1-alkylpyridinium은 대표적인 D- π -A type 분자로, 큰 2PA cross-section ($\sim 10^4$ GM)을 가지고 뛰어난 루미네선스 특성을 보이기에 루미네선스 물질로서 guest 분자로 채택되었다.^[18,31,32] 하지만 동시에 헤미시아닌과 같은 styryl형의 염료는 루미네선스에서 낮은 QY를 보이는데, 이는 염료의 radiative decay와 연관된 두 가지 요소: trans-cis 광이성질현상과 단일 결합 주변의 분자 내 회전을 통한 변환으로 인함이다.^[35,36]

따라서 헤미시아닌 염료를 SL-1 채널에 가두어 광이성질현상과 회전을 억제시킴으로써 루미네선스 QY를 증진시킬 수 있으리라고 예상하였다.

실험을 위해 총 세 종류의 시료를 준비하였다:

- (1) Hemi : DMSO 내에 헤미시아닌 염료가 분산되어 있는 시료.
- (2) Hemi/TPA⁺@SL-1 : 채널 내부에 tetrapropylammonium (TPA⁺) template를 가지고 있는 SL-1 나노분말을 (1)에 첨가한 시료. 이때, TPA⁺는 헤미시아닌이 SL-1의 채널 내부로 들어오는 것을 막는다.
- (3) Hemi@SL-1 : 헤미시아닌 분자가 SL-1 채널에 갇힌 채 DMSO에 분산되어 있는 시료. 채널 내부의 TPA⁺를 제거해 주기 위해 550°C에서 하소한 SL-1 분말을 (1)에 첨가하여 준비한다.



이 세 종류의 시료를 이용하여 헤미시아닌 염료가 용매 내에 자유롭게 분산된 상태와 SL-1 채널 내에 구속된 상태에서의 광학적 특성을 비교해 보았다.

2. 단일광자 흡수/형광

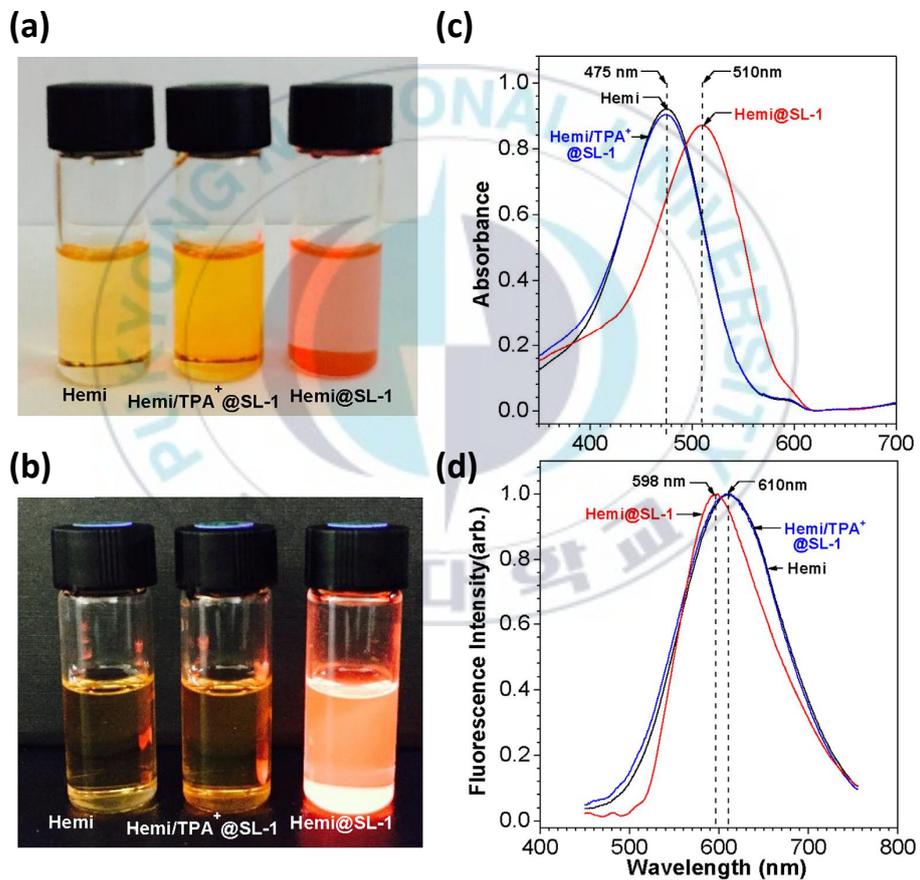


그림 6. 30 μ M Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1의 (a) 디지털 이미지와 (b) visible emission, (c) UV-vis 스펙트럼 (d) 형광 스펙트럼

Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1의 단일광자 흡수(1PA) 스펙트럼을 확인해보면, Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1의 경우 DMSO에 분산된 SL-1이 용매에 의해 영향을 받지 않기 때문에, 최대 흡수가 동일하게 475 nm에서 나타난다. 하지만 Hemi@SL-1의 경우, SL-1 channel 내부가 비극성·비양성자성을 띠기 때문에 최대 흡수가 510 nm에서, 보다 장파장에서 일어나는 것을 확인할 수 있다.

다양한 농도에서(in DMSO)의 흡광도 측정을 통해 얻어낸 Hemi의 몰 흡광계수는 475 nm에서 30720 M⁻¹ cm⁻¹이며, 이는 각각 30115 M⁻¹ cm⁻¹와 29020 M⁻¹ cm⁻¹에 해당하는 Hemi/TPA⁺@SL-1와 Hemi@SL-1의 몰 흡광계수와 유사함을 확인할 수 있다. 이 결과는 SL-1 채널 환경이 최대흡수가 일어나는 파장에 대해서는 헤미시아닌 분자에 영향을 줄 수 있지만, 몰 흡광계수에는 크게 영향을 주지 않음을 보여준다.

헤미시아닌 분자의 SL-1 채널 내부로의 구속과 고립은 분자가 독특한 광학적 특성을 보이는데 기여할 것이라고 예측되었으며, 위의 디지털 사진이 이를 입증해 주고 있다. 실제로 Hemi@SL-1는 다른 두 시료와 비교했을 때, 그 색이 명확히 변화했으며 (그림 6-(a)), 365nm의 빛을 조사해 주었을 때 emission 세기가 눈에 띄게 증가하였음을 (그림 6-(b)) 확인할 수 있다.

Rhodamine 6G (QY = 0.95 at 1.0 mM in ethanol)를 reference로 이용하여 확인한 1PA로부터의 형광 QY 또한 이 결과에 부합한다. 470nm에서 Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1의 QY는 각각 9%, 9%, 45%로, 헤미시아닌 염료가 SL-1 내부에 고립·구속 될 경우 형광 세기는 약 5배가량 증가했다.

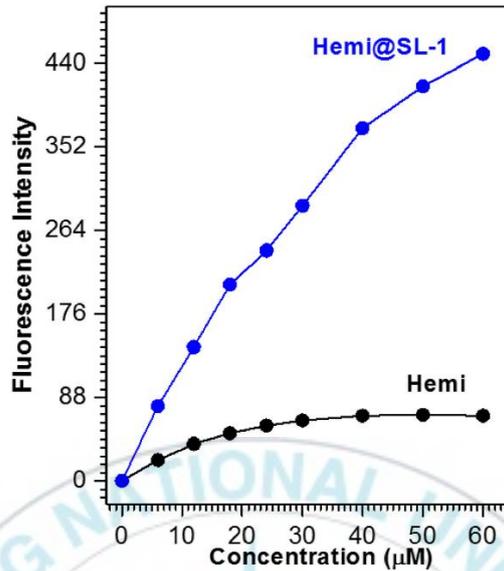


그림 7. Hemi, Hemi@SL-1에서 헤미시아닌 염료의 농도에 대한 형광 강도 변화

낮은 농도에서 free Hemi는 용액 농도 증가에 따른 형광 강도 증가를 보이지만, 어느 지점 이후부터는 용액의 농도가 높아지더라도 더 이상 형광의 세기가 증가하지 않는다. 이는 바닥상태에 있는 다른 분자들에 의해 collisional quenching이 일어나기 때문이다. 따라서 단순히 용액의 농도를 진하게 하여 intensity를 증가시키는 데에는 한계가 있다. 하지만 host-guest chemistry는 분자를 고립시키고 구속함으로써 헤미시아닌 분자에게 특별한 환경을 제공할 수 있다. 들뜬 헤미시아닌 분자가 SL-1에 의해 다른 바닥상태 분자와의 접촉을 제한 받는다면, quenching은 일어나지 않는다. 실험 결과는 Hemi@SL-1의 형광 강도가 헤미시아닌 용액의 농도에 따라 선형적으로 증가하며, SL-1이 헤미시아닌 염료에게 이상적인 형광 시스템을 제공함을 보여준다.

3. 이광자 흡수/형광

헤미시아닌 분자를 SL-1 채널에 가두는 것은 분자 내의 꼬임을 억제하고 구조적인 rigidity를 높일 수 있다. 이는 염료의 응집을 감소시킴으로써 응집으로 인해 야기되는 소광과 radiative decay를 줄일 수 있음을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 헤미시아닌 분자를 채널 내부에 가둠으로써 분자의 emission 특성이 향상되기를 기대하고 3가지 sample: Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1의 emission 특성과 QYs를 확인하였다.

각각의 3가지 경우에서 2PF method를 이용하여 헤미시아닌-6의 2PA cross section을 측정하였다. 헤미시아닌의 2PA cross-section(δ_s)은 2PF를 통해 확인되었고, reference로는 Rhodamine B (δ_R) 에탄올 용액을 사용하였다.

$$\delta_s = \frac{S_s n_r \emptyset_r C_r}{S_r n_s \emptyset_s C_s} \delta_r$$

위 식에서 아래첨자 s와 r은 각각 sample과 reference를 의미한다. S는 2PF 세기를, n은 fluorescence QY를, \emptyset 는 experimental apparatus의 overall fluorescence collection efficiency이며, C는 농도를, δ 는 2PA cross-section을 의미한다.^[33,34,37]

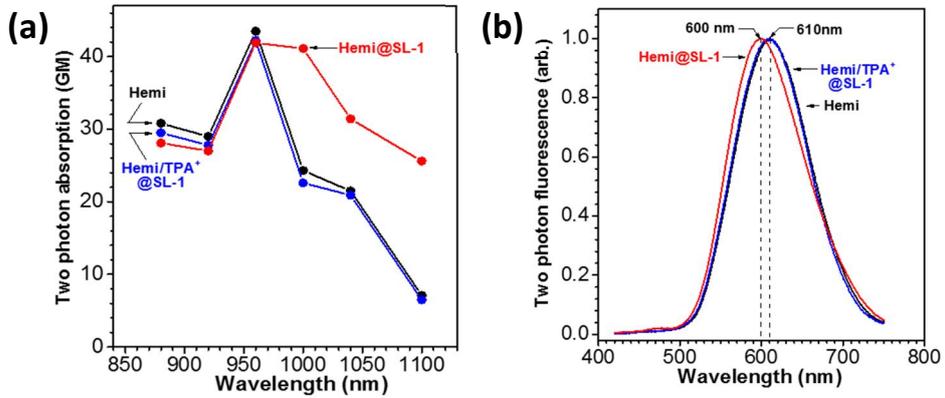


그림 8. Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1의 (a) 2PA cross-section 스펙트럼과 (b) 2PF 스펙트럼

1PA의 경향성과 2PA의 경향성은 거의 동일하게 나타나는데, 세 경우 모두 헤미시아닌의 2PA cross section은 960 nm에서 43.5, 40.2, 38.9 GM ($\text{GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ per molecule}$) 으로 가장 크게 나타난다. 즉, 헤미시아닌을 SL-1 채널 내부에 가두는 것은 2PA에는 영향을 크게 주지 않음을 알 수 있다.

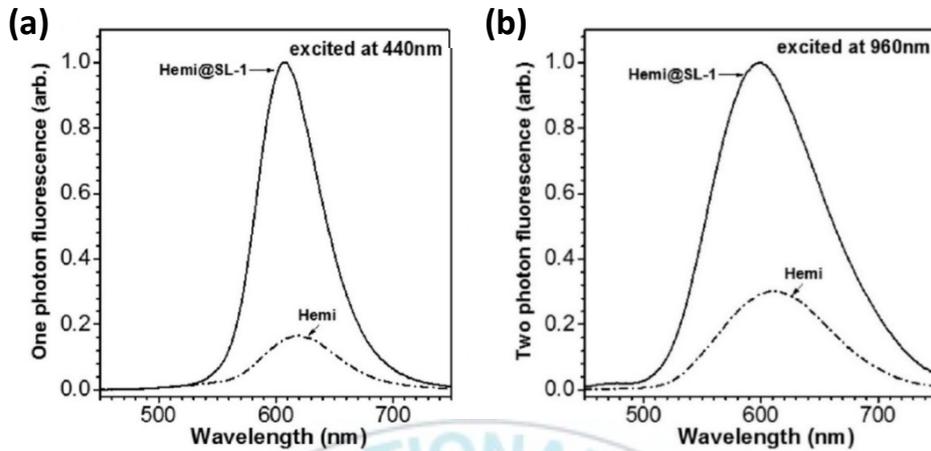


그림 9. Hemi와 Hemi@SL-1의 (a) 단일양자 들뜸과 (b) 이양자 들뜸으로 인한 형광 스펙트럼

2PA 측정에 이어 2PF에서 세 종류의 sample이 보이는 차이를 확인하였다. 그림 9-(b)의 2PF 스펙트럼은 HC-6 30 μ M 농도에서 측정한 단일광자, 이광자의 excited emission 스펙트럼이다. 2PF 스펙트럼을 1PF 스펙트럼과 비교하였을 경우, 스펙트럼의 형태나 최대 intensity가 나타나는 파장이 610 nm로 동일하다는 점에서 (그림 10), 2PF 또한 같은 \emptyset 값을 가지는 S_1 state로부터 기원되었다는 결론을 내릴 수 있었다.

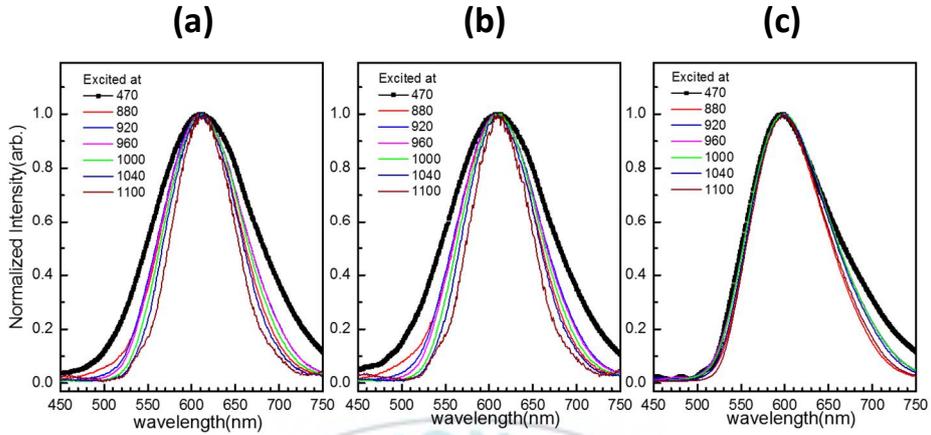


그림 10. (a) Hemi (b) Hemi/TPA⁺@SL-1 (c) Hemi@SL-1의 1PA와 2PA에서의 형광 스펙트럼

960 nm에서 들뜬 Hemi@SL-1의 intensity는 같은 파장에서 free Hemi의 intensity에 비해 3.3배 정도로 높은 수치를 보여준다.

luminescence 세기에서는 Hemi와 Hemi/TPA⁺@SL-1 사이에 약간의 차이가 확인되었는데, 이는 세 종류 sample의 단일광자 흡수(1PA), 형광(1PF) 결과와 일치하는 것으로 보인다. 따라서 2PF QYs를 높이기 위해 dye를 구속하고 고립시키는 전략은 매우 효과적으로 보이며, 이러한 luminescence 효율 증진은 Hemi@SL-1이 훌륭한 two-photon-excited up-conversion emitter로서 적용될 수 있으리라고 생각한다.

4. 용매에 의한 영향

앞서 DMSO를 용매로 이용하였을 경우, SL-1 채널에 구속된 헤미시아닌 염료가 우수한 광학적 특성을 보임을 확인하였다. 하지만 생체의 대부분은 물로 구성되어 있기에 생물학적, 의학적인 적용을 위해서는 용매를 물로 하여 다시금 그 결과를 확인할 필요가 있었다.

스펙트럼에서의 shift는 용매와 염료간 상호작용의 지시자로 사용된다. 용매를 DDW로 하여 단일 양자 흡수와 그 형광을 측정하였을 때, Hemi의 경우 용매의 극성이 증가함에 따라 최대흡수파장에서 눈에 띄는 blue-shift (negative solvatochromism)가 있었다. 이 현상은 DMSO보다는 DDW에서 더 현저하게 나타났다.

염료의 루미네선스는 사용하는 용매에도 크게 영향을 받을 수 있기에, DMSO 외에도 DDW 내에서 Hemi(Hemi/DW)와 Hemi@SL-1(Hemi@SL-1/DW)의 루미네선스 세기를 비교하여 용매가 emission QY에 미치는 영향을 확인하였다.

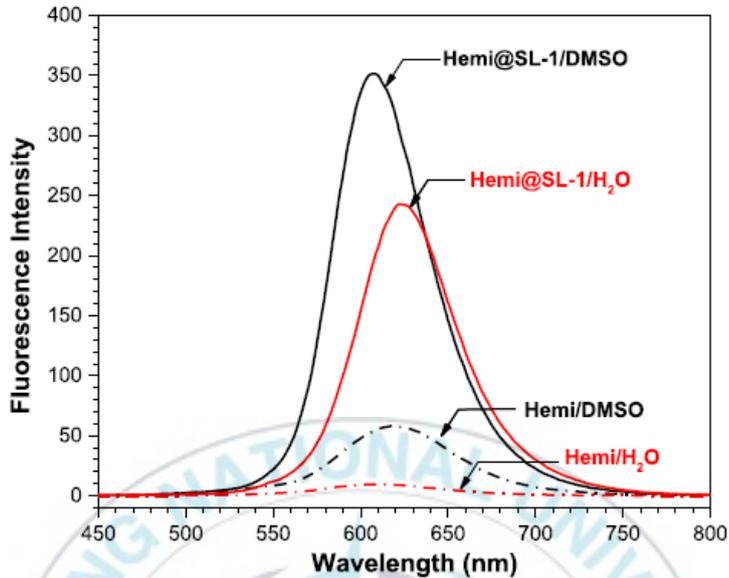


그림 11. 440 nm에서 excited 된 Hemi와 Hemi@SL-1의 형광 스펙트럼

Hemi의 QY는 DDW에서 급격하게 변화했지만, 이와 대조적으로 Hemi@SL-1의 emission spectra와 QYs는 크게 변화하지 않았다. 이는 헤미시아닌이 SL-1 채널에 구속됨으로 인해 용매 분자와의 상호작용이 어려웠기 때문으로 보인다.

따라서 어떤 용매를 이용하더라도 Hemi@SL-1이 단일광자, 이광자 들뜸에서 가장 이상적인 형광 특성을 보인다고 말할 수 있다.

2PF sensitivity 또한 용매에 의해 영향을 받지 않음을 확인하였다. SL-1 나노채널에 헤미시아닌을 가두는 전략은 1PF, 2PF에의 적용이 가능할 것으로 보인다.

IV. 결론

나노크기의 실리카라이트-1(SL-1) 제올라이트를 host로, 헤미시아닌-6를 guest로 하여 유기 복합체를 형성하고, SL-1 나노채널에 구속된 헤미시아닌 분자가 보이는 독특한 광학 특성을 확인하였다.

DMSO를 용매로 하여 준비한 세 종류의 시료: Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1, Hemi@SL-1 에서의 1PA, 2PA, 형광 특성을 비교하였을 때, SL-1 내부에 구속된 헤미시아닌 염료는 우수한 광학적 특성을 보였다. 모든 sample의 1PA, 2PA coefficient는 거의 동일했지만, 1PA, 2PA의 형광에서는 SL-1 채널에 구속된 Hemi의 경우가 다른 두 경우에 (Hemi, Hemi/TPA⁺@SL-1) 비해 각각 5배, 3.3배의 형광 증진을 보였다. 이러한 결과는 SL-1 채널에 가두어진 헤미시아닌 염료의 1PA, 2PA에서의 형광 증진이 SL-1 내부로의 구속으로 인한 것임을 의미한다. 1PA, 2PA 루미네선스에서의 높은 효율은 미래에 biomarker 분야에서의 신물질 개발에 새로운 관점을 줄 수 있으리라고 생각된다.

V. 참고문헌

- [1] K.V. Rao, A. Jain, S.J. George, *J. Mater. Chem.* C 2 (2014) 3055–3064.
- [2] A. Zürner, J. Kirstein, M. Döblinger, C. Bräuchle, T. Bein, *Nature* 450 (2007) 705–708.
- [3] D. Brühwiler, G. Calzaferri, T. Torres, J.H. Ramm, N. Gartmann, L.Q. Dieu, I. López-Duarte, M.V. Martínez-Díaz, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8040–8067.
- [4] A. Devaux, Z. Popović, O. Bossart, L.D. Cola, A. Kunzmann, G. Calzaferri, *Microporous Mesoporous Mater.* 90 (2006) 69–72.
- [5] M. Bockstette, D. Wöhrle, I. Braun, G. Schulz-Ekloff, *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 83–96.
- [6] F. Marlow, M. Wübbenhorst, J. Caro, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12315–12319.
- [7] S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky, J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2986–2987.
- [8] S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 2 (1990) 609–619.
- [9] F. Marlow, J. Caro, L. Werner, J. Kornatowski, S. Dähne, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11286–11290.
- [10] I. Braun, G. Schulz-Ekloff, M. Bockstette, D. Wöhrle, *Zeolites* 19 (1997) 128–132.
- [11] T.C.T. Pham, H.S. Kim, K.B. Yoon, *Science* 334 (2011) 1533–1538.

- [12] H.S. Kim, T.C.T. Pham, K.B. Yoon, *Chem. Commun.* 48 (2012) 4659–4673.
- [13] U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4628–4631.
- [14] N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1250–1257.
- [15] E. Fois, G. Tabacchi, A. Devaux, P. Belser, D. Brühwiler, G. Calzaferri, *Langmuir* 29 (2013) 9188–9198.
- [16] H. Lim, S.E. Choi, H. Cheong, J.S. Lee, *Microporous Mesoporous Mater.* 192 (2014) 89–94.
- [17] J.L. Meinershagen, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 448–449, 23 (1998).
- [18] J. Yu, Y. Cui, H. Xu, Y. Yang, Z. Wang, B. Chen, G. Qian, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2719.
- [19] T.T. Han, J. Yang, Y.Y. Liu, J.F. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.* 228 (2016) 275–288.
- [20] D. Yan, Y. Tang, H. Lin, D. Wang, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [21] N. Epelde–Elezcano, V. Martínez–Martínez, E. Duque–Redondo, I. Temiño, H. Manzano, I. López–Arbeloa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8730–8738.
- [22] T. Tsukamoto, E. Ramasamy, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir* 32 (2016) 2920–2927.
- [23] J.C.H. Chan, W.H. Lam, V.W.W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16994–16997.
- [24] J. Yu, Y. Cui, C.D. Wu, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4026–4029.

- [25] Y.I. Park, K.T. Lee, Y.D. Suh, T. Hyeon, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1302–1317.
- [26] P. Zhang, H. Huang, Y. Chen, J. Wang, L. Ji, H. Chao, *Biomaterials* 53 (2015) 522–531.
- [27] J. Schmitt, V. Heitz, A. Sour, F. Bolze, H. Ftouni, J.F. Nicoud, L. Flamigni, B. Ventura, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 169–173.
- [28] H. Liu, Y. Yang, A. Wang, M. Han, W. Cui, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2561–2570.
- [29] CL. Sun, Q. Liao, T. Li, J. Li, JQ. Jiang, ZZ. Xu, XD. Wang, R. Shen, DC. Bai, Q. Wang, SX. Zhang, HB. Fu, HL. Zhang, *Chem. Sci.* 6 (2015) 761–769.
- [30] C.L. Devi, K. Yesudas, N.S. Makarov, V.J. Rao, K. Bhanuprakash, J.W. Perry, *Dyes Pigments* 113 (2015) 682–691.
- [31] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3244–3266.
- [32] G. Ding, Y. Lu, Y. Gong, L. Ma, Z. Luo, S. Zhang, F. Gao, H. Li, *Tetrahedron* 72 (2016) 3040–3056.
- [33] A. Bhaskar, G. Ramakrishna, Z. Lu, R. Twieg, J.M. Hales, D.J. Hagan, E. Van Stryland, T. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 11840–11849.
- [34] M. Goeppert–Mayer, *Ann. Phys.* 401 (1931) 273–294.
- [35] A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1973–2011.
- [36] H. Ephardt, P. Fromherz, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4540–4547.
- [37] C.H. Heo, A.R. Sarkar, S.H. Baik, T.S. Jung, J.J. Kim, H. Kang, I.M. Jung, H.M. Kim, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4600–4606.

2부. 용액 공정을 통한 Antimony doped tin oxide
(ATO) 박막의 형성 및 열전 성질



I. 서론

1. 연구 배경 및 개요

현재 지구상에서 사용되고 있는 전체 에너지 중에서 60%는 일반적으로 열의 형태를 띠고 대기 중으로 방출된다. 이렇게 버려지는 열을 폐열(waste heat)이라 하며, 폐열은 사용되지 않고 버려지는 에너지 중에서도 상당한 부분을 차지한다. 만약 이렇게 버려지는 열을 다시 전기에너지로 변화시켜 사용할 수 있다면, 이는 환경적으로도, 경제학적으로도 이득이라고 할 수 있을 것이다.^[1] 열전물질은 제벡(Seebeck)효과를 통해 열에너지를 전기에너지로 변화시킨다. 제벡 효과란 물질의 양 끝단에 가해지는 온도가 다를 경우, 기전력(electromotive force)이 발생하는 현상을 의미하며 다음 수식과 같은 관계를 가진다.

$$E_{emf} = -S\Delta T \text{ [2]}$$

이 때 S는 제벡계수를 의미한다.

물질의 열전효율은 figure of merit (Z)에 의해 수치화 될 수 있으며,

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$$

전기전도도(σ), 제벡계수(S), 열전도도(κ) 라는 세 종류의 물리적 값에 의해 결정된다.^[3] 이 관계에 따르자면, 좋은 열전 물질은 높은 power factor ($PF = \sigma S^2$) 값과 낮은 열전도도를 가져야 한다.^[4] 하지만 여기에는 문제점이 있다. Widemann-Franz 법칙^[5]에 의하면 거의 모든 물질에서 열의 이동은 전기의 이동과 비례한다. 즉, 일반적으로 높은 전기전도도를 가지는 물질은 동시에 높은 열전도도를 가지는 경향이 있고, 이는 열전물질의 적용에 있어 문제점으로 작용한다. 따라서 현재로서 열전 효율을 높이는데 있어서 가장 중요한 문제점은 열전도도를 낮추는 동시에 power factor를 높이는 것이다.^[6]

금속 산화물(metal oxide)은 고유의 높은 전기전도도, 낮은 열전도도, 높은 화학적·열적 안정성 덕분에 새로운 열전물질로서 주목받고 있다.^[7-12] 그 예로 최근 strontium titanate^[4], lanthanum strontium manganite^[13] 등 몇몇 perovskite 금속 산화물질에서의 연구^[14,15]에서 성취가 있었다. 하지만 이런 물질들은 높은 전기전도도와 열적 안정성을 가지더라도, 동시에 낮은 제벡계수와 높은 열전도도를 가지는 탓에 실용화되기에는 충분히 높지 않은 PF 값을 보인다는 문제점이 있었다.

주석을 기반으로 한 금속 산화물은 높은 전기전도도와 가시광선 영역에서의 높은 투과도를 보여준다. metal-based 주석 산화물의

도핑은 carrier 농도를 높임으로서 전기전도도를 높인다. 안티몬으로 도핑된 주석 산화물도 이러한 투명한 금속 산화물질의 한 예이다.^[16-17]

현재 박막을 기반으로 한 몇몇 bulk 열전물질의 상용화가 가능해졌지만, 효율 면에서는 아직 부족하다.^[18-23] 더욱이 높은 성능을 보이는 무기 Thermoelectric 박막들은 fabrication 공정에서 대부분 비싸고 시간이 오래 소모되는 vacuum-based deposition을 채택한다. 따라서 금속 산화물을 기반으로 한 TE 박막의 준비에서 새롭고 손쉬우며 저렴한 방법이 필요하다는 인식이 증가하고 있다. 이 문제에 대한 대안으로 solution-based deposition이 제기되고 있다. 이 방법은 가격 면에서도 저렴하며 준비 시간이 짧기에 넓은 면적의 TE 박막을 준비하는데 전도유망한 기술로 여겨진다.^[24]

본 연구에서는 열처리 온도와 도핑 정도를 조절함으로써 금속 산화물 박막의 열전성질을 증진시키고자 하였다. 용액열 합성을 통해 준비된 ATO (Antimony doped tin oxide) 나노입자 분산용액을 유리 기판위에 스핀코팅하여 박막을 형성하고, 제백계수, 전기전도도, PF 등에서의 변화를 측정함으로써 열처리 온도와 안티몬(Sb) 도핑 정도가 주석 산화물의 열전물질로서의 성능 개선에 미친 영향을 확인하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 폐열(Waste heat)

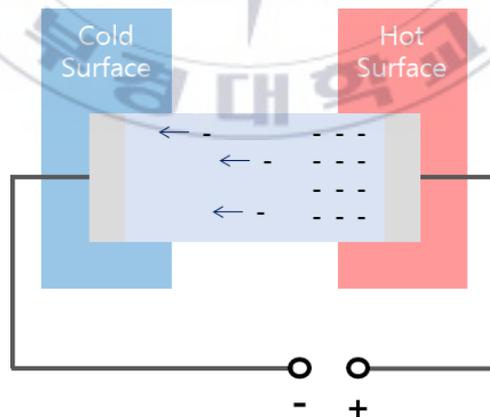
폐열(waste heat)은 공장이나 발전소 등지에서 연료의 연소가 일어날 때 반드시 수반되는, 사용되지 못하고 외부로 버려지는 열을 의미한다. 전체 에너지의 60% 가량을 차지하는 폐열은 자원적인 면에서도 낭비이지만, 충분한 냉각과정을 거치지 않고 대기 중으로 방출될 경우 환경에 악영향을 줄 수 있다. 이때 버려지는 열을 에너지로서 다시 사용할 수 있다면 이는 경제적으로도 이득이면서 동시에 연료 사용으로 인한 추가적인 이산화탄소의 배출도 줄일 수 있기에 환경적인 면에서도 이득이라고 할 수 있다. 최근에는 폐열을 재활용하는 방안에 대한 국가적, 기업적 연구가 활발하게 진행되고 있다.

기존의 폐열 재활용에는 물을 끓일 때 발생하는 수증기의 압력을 이용하여 터빈을 돌리는 방식을 채택해왔다. 하지만 이 방법은 발생하는 폐열이 물을 한 번에 끓여오르게 할 만큼의 고온이 아닐 경우 발전기의 효율이 떨어지며, 폐열을 재사용하기 위해 기존의 설계를 변형하고 장치를 새로 설치해야 한다는 점에서 경제적 문제점이 있다. 발전기의 효율 문제는 물을 대신하여 물보다 낮은 온도에서 기화하면서 기체가 되었을 때 부피가 크게 늘어나 강한 힘으로 터빈을 돌릴 수 있는 다른 화학물질을 사용하는 등의 보완 방법이 나오고 있지만, 장치를 새로 설치할 때 추가 비용이 든다는 단점은 여전히 해결해야 할 문제점으로 남아있다.

이로 인해 열전물질을 이용한 폐열의 재사용이 주목 받고 있다. 열전물질을 이용할 경우 발생한 폐열의 온도에 관계없이 재료 양단에 온도차만 존재하면 되기에 중저온의 폐열도 회수 가능하다. 또한 기계적인 구동부가 없어 발전기를 사용할 때와는 달리 유지 관리가 크게 필요하지 않아 경제적인 부담이 덜하다는 장점이 있다.

2.2. 제백 효과(Seebeck effect)

제백 효과란 재료 양단에 가해지는 온도가 다를 경우, 기전력이 발생하는 에너지 변환 현상을 의미한다. 각각의 금속에 열이 가해지면 전자가 에너지를 받아 이동하는 위치(에너지 준위)가 다르기에 접촉면에서는 전위차가 생성되게 된다. 이 때 발생하는 전위차가 전기적 흐름을 유도한다.



N-type semiconductor

열전물질을 구성하는 N형, P형 반도체에 열이 가해지면 에너지를 받은 전자는 결정 내에 정공을 남기고 자유롭게 이동한다.

N형 반도체의 경우 온도차가 주어지면 고온부(hot surface)의 전자가 저온부(cold surface)로 이동하면서, 고온부의 전자 밀도는 낮고 저온부의 전자 밀도는 높게 유지된다. N형 반도체에서 나온 전자는 회로를 타고 다시금 저온부에서 P형 반도체의 정공을 채운다. 온도차가 존재하는 한, 이러한 이동은 계속해서 일어난다.

고온부에서 열의 형태로 에너지를 받은 전자는 저온부로 이동하게 되는데, 이때 고온에서 저온으로 향하는 전기장이 형성되게 되면서 반도체 내부의 에너지 준위가 차이를 보이게 된다. 이로 인해 기전력이 발생한다.

거의 모든 물질에서 제백 현상이 일어나기는 하지만, 같은 온도차가 주어진다고 하더라도 물질에 따라 발생하는 기전력의 정도는 모두 다르다. 이 물질 고유의 정도를 제백계수(Seebeck coefficients)라고 칭하며, 제백계수는 온도차, 기전력에 대해 다음 수식과 같은 관계를 가진다.

$$E_{emf} = -S\Delta T$$

2.3. 열전물질(Thermoelectric material)

열전물질은 제백 효과(Seebeck effect)를 통해 열에너지를 전기에너지로 변화시키는 물질이다. 열전물질의 경우, 현재의 폐열회수 시스템을 적용할 수 없는 중저온의 폐열원에도 적용할 수 있다는 점이 가장 큰 장점으로 꼽힌다. 하지만 그 외에도 한 번 설치하면 외부적 조건에 의해 별다른 영향을 받지 않기에 하루 24시간 계속하여 에너지를 얻어낼 수 있다는 점, 출력 안정성이 높아 그 발전량을 예측 가능하다는 점, 기계적 구동부가 없어 장기간 사용하면서 발생하는 마모나 파손의 가능성이 낮기에 유지, 관리비도 적게 든다는 점 등 다양한 장점이 부각되면서 열전물질은 차세대 폐열회수장치로 떠오르고 있다. 열전현상은 거의 모든 물질에서 일어나는 현상이지만, 물질마다 열전현상이 일어나는 정도는 모두 다르다. 열전물질의 효율은 제백계수, 전기전도도, 열전도도를 이용하여 열전 성능지수(Z)로 나타낼 수 있다.

$$Z = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

위 수식에서 S는 제백계수(Seebeck coefficient), σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도를 의미한다. 높은 열전 성능지수를 보이는 좋은 열전물질은 높은 제백계수와 전기전도도, 낮은 열전도도를 보여야 한다. 하지만 자연계에 존재하는 물질의 제백계수, 전기전도도, 열전도도는 독립적으로 조절할 수 없고, 상호 연관되어 있기에 물질의 열전 효율을 높이기 위해서는 별도의 조작이 필요하다.

금속계 재료의 열전성능지수는 실생활에 적용하기에는 지나치게 작기 때문에, 일반적으로는 도핑 등을 통해 전자 농도를 최적화하는 방법이 주로 사용되고 있다. 현재는 0.8 이상의 높은 열전성능지수를 보이는 BiTe계(주로 200℃ 이하에서 사용), PbTe계(200~500℃에서 사용), SiGe계(500℃ 이상에서 사용)와 같은 chalcogenide나 silicide계가 열전물질로서 주류를 이루고 있지만, 재료의 희소성이 높아 상용화하기에는 고가라는 문제점이 따른다. 따라서 열전물질로 사용할 수 있을 만큼 높은 열전성능지수를 보이면서 상용화 할 수 있을 정도로 제작 단가가 낮은 새로운 열전물질의 개발을 위한 많은 노력이 이루어지고 있다.

2.4. 금속 산화물(Metal oxide)의 특성

금속은 열전 효율이 매우 낮아 열전물질로는 적합하지 않다. 하지만 이러한 금속이 산소와 결합하여 형성하는 금속 산화물(metal oxide)은 금속과는 다른 특성을 보인다. 금속 산화물은 높은 화학적·열적 안정성, 고온초전도성, 다중강성, 초거대 자기저항성 등 다양한 특성을 가지며 반도체를 대신할 차세대 물질로서 주목받고 있다. 높은 안정성, 기존의 BiTe계 등의 열전물질들에 비해 비용 면에서 경제적인 등등 금속 산화물이 주목받는 이유는 다양하지만, 그 중 가장 큰 이점으로 손꼽히는 것 중 하나는 외부적인 조작을 통해 금속 산화물의 특성을 손쉽게 바꿀 수 있다는 것이다.

Mott 부도체 상태의 산화물에서 양이온 원소를 치환하거나 산소 성분을 변화시킬 경우, 산화물을 구성하는 격자 구조가 변형되거나 전도

전자의 도핑이 일어난다. 산화물 내에서 산소의 이동성은 통제하기 어려운 변수인 반면에 화학적 조성이나 격자 구조는 비교적 쉽게 인위적으로 제어할 수 있는 요소이다. 오늘날 원소를 치환하거나 도핑하여 결정의 격자 구조를 뒤틀고 불균일성을 의도적으로 발생시킴으로써 산화물의 열전 특성을 조절하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.



II. 실험방법

1. 시약

ATO 나노입자의 합성에 사용된 tin chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98.0~103.0%) 와 antimony chloride (SbCl_3 , 99+%) 는 Alfa aesar사에서, isopropyl alcohol(99.5%)은 Duksan사에서 구입하였다.

2. ATO 나노입자 용액의 준비

안티몬 도핑 주석 산화물(ATO) 나노입자 용액은 x mol% ATO로 label 되었다. 여기서 x 는 $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Sn}) \times 100$ 으로, 0.5~5%의 용액을 준비했다. 7 mL 합성 겔 내에 함유된 안티몬(Sb)과 주석(Sn)의 합은 4.76 mol으로 항상 일정하게 유지한다.

ATO-1% 나노입자의 준비과정은 다음과 같다.

15 mL glass vial에 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.7124 mmol과 SbCl_3 0.0476 mmol이 녹아있는 isopropyl alcohol 용액을 준비한다. 형성된 겔을 상온에서 1시간동안 교반하며 aging 한다. aging이 끝나고 투명하게

변한 겔을 오토클레이브 내의 테플론 용기로 옮기고 100°C로 예열해 둔 오븐에서 20시간동안 가열한다. 오토클레이브를 이용한 용액열 반응이 끝나면 1% ATO 나노입자가 isopropyl alcohol에 분산된 용액이 얻어진다. 다른 농도의 ATO 용액도 같은 방법으로 얻을 수 있다.

3. ATO 박막의 형성

Absolute grade ethanol로 sonication 한 유리 기판을 (2.0 cm × 2.0 cm) 70% conc. H₂SO₄ 와 30% H₂O₂ (30% H₂O₃ in H₂O)로 구성된 piranha solution으로 세척하고 N₂를 이용하여 건조시킨다. 이어서 oxygen plasma로 1분 동안 기판의 표면을 닦아낸다.

유리기판 위에 ATO 나노입자 분산액을 스핀코팅 (1200 rpm, 30초) 한다. 스핀코팅이 끝나고 기판 위에 박막이 형성되면, 원하는 온도로 예열해둔 hot-plate를 이용해 10분 동안 가열한다. 가열이 끝나면 기판을 hot-plate에서 내리고 상온까지 식힌다. 기판이 완전히 식고 나면 코팅을 반복한다.

4. Au 전극의 형성

박막 위의 Au 전극은 체백계수 측정을 위해 형성한 것으로, shade mask 위로 열증착 (pressure ~ 10⁻⁶ Torr)하여 길이 14 mm, 폭 2 mm, 두께 50 nm의 Au 전극을 형성하였다.

5. 기기

ATO 박막의 glancing angle X-선 회절 패턴은 (incident angle = 3°) Ni-filtered monochromatic Cu $K\alpha$ radiation를 장착한 X-선 회절계(PHILIPS/X' Pert-MPD system)를 이용하여 확인하였다. 박막의 표면 물성의 확인에는 원자 현미경(AFM/BRUKER/Icon-PT-PLUS)을 사용하였다.

X-선 광전자 분광에 대한 연구는 1487 eV 의 광자 에너지를 가지는 Al $K\alpha$ excitation source가 장착된 VG Multilab 2000 spectrometer(Thermo VG Scientific, UK)를 통해 이루어졌다.

전기전도도는 Mitsubishi low resistivity meter(Loresta-GP MCP-T600)가 장착된 four-point-probe system을 통해 측정되었다.

제백계수의 측정은 probe station, 온도차를 주기 위한 두 개의 heating block, Keithley 2400 source meter로 구성된 home-made 장치를 통해 이루어졌다. sample의 온도 data는 T-type thermocouple을 통해 즉각적으로 수집하였으며, 그로 인해 발생하는 전위차는 Labview 프로그램과 GPIB communication을 통해 확인하였다. 제백계수는 온도 차에 대해 발생한 전위차를 plot 하였을 때, 그 기울기로부터 얻을 수 있다.^[25]

III. 실험결과

1. XRD 패턴 분석을 통한 ATO 박막의 구조분석

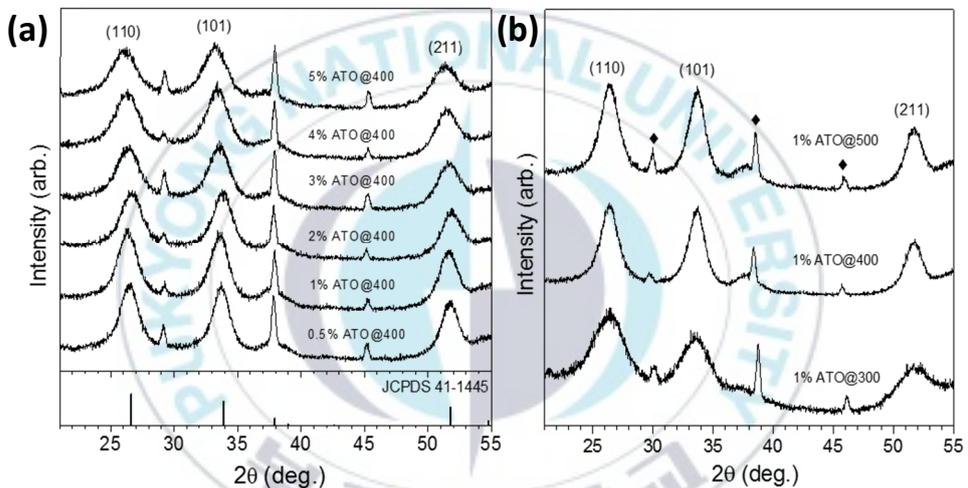


그림 1. (a) Sb 도핑 정도를 달리한 ATO 박막과 (400°C에서 열처리) (b) 열처리 온도를 달리한 1% ATO 박막의 XRD 패턴. ◆는 Si 기판에 대한 peak를 표기한 것이다.

ATO 나노입자 용액을 (Sb 도핑 정도는 x mol%로 표기, $x = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$) Si wafer에 스핀코팅하고 400°C에서 열처리하여 ATO 박막을 얻고, 그 X-선 회절(XRD) 패턴을 확인하였다. 위의 XRD data에서 볼 수 있듯, ATO 박막의 peak는 Sb 도핑 정도와 관계없이 bulk SnO_2 (cassiterite) 가 보이는 peak의 위치와 거의 일치한다. 이는

ATO 나노입자가 SnO₂와 동일한 rutile lattice structure를 가짐을 의미한다.^[26] 또한 XRD 패턴에서는 이를 제외하고는 다른 crystalline phase가 관찰되지 않았다. 이 결과는 Sb 도핑 정도가 5% 미만에서는 고유의 결정 구조에 거의 영향을 주지 않음을 보여준다.

이어서 ATO 박막의 형성에서 열처리 온도가 주는 영향도 확인하였다. ATO 나노입자 용액을 silicon (100) wafer에 스핀코팅 하고, 300, 400, 500°C에서 열처리하여 준비한 박막들의 (각각 1%ATO@300, 1%ATO@400, 1%ATO@500으로 표기) XRD 패턴은 peak broadening 정도가 눈에 띄게 차이를 확인할 수 있다.

peak broadening은 작은 crystalline domain size를 보여준다. 이 크기는 구형 입자의 대략적인 크기를 추정하는데 사용되는 Debye-Scherrer formula를 통해 추정할 수 있다. 각 peak의 FWHM을 대입하였을 때, 1%ATO@300은 1.6nm, 1%ATO@400은 2.3nm, 1%ATO@500은 2.4nm의 domain size를 보였다. 이러한 domain size는 high-resolution atomic force microscopy (AFM) 이미지로부터 얻어낸 roughness factor와도 일치한다.

2. AFM과 TEM을 이용한 ATO 박막 분석

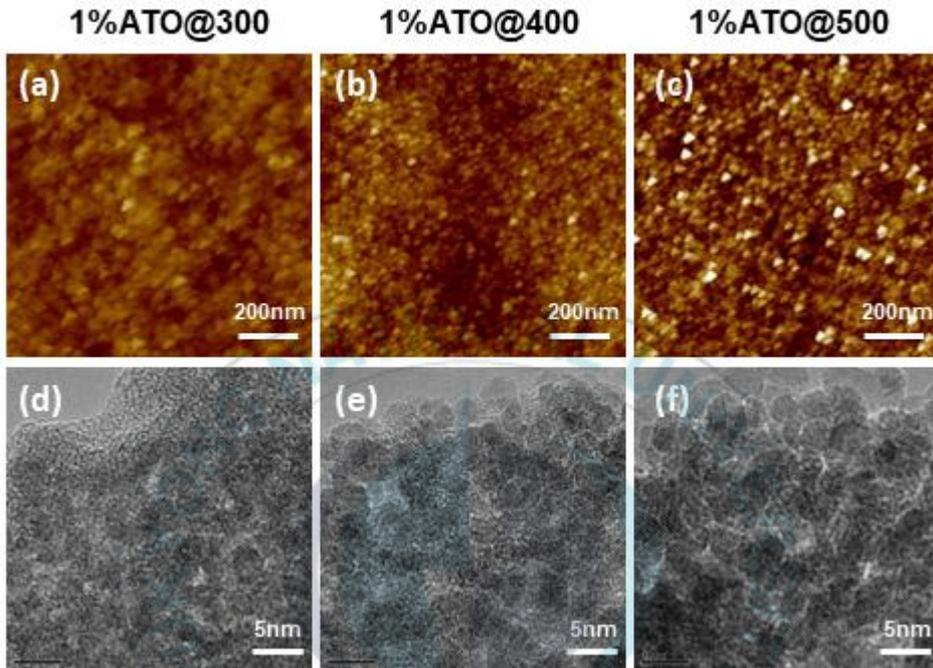


그림 2. 다양한 온도에서 열처리된 1% Sb doped ATO 박막의 (a)–(c) AFM 이미지와, 1% Sb doped ATO 박막에서 벗겨낸 grain의 (d)–(f) TEM 이미지

다양한 온도에서 열처리한 시료들의 morphology 과 표면 거칠기는 contact-mode AFM을 이용하여 확인하였다. 현미경 이미지를 통해 본 ATO 박막의 표면 물성은 촘촘하고 조밀하며 균일하다.

1%ATO@300, 1%ATO@400, 1%ATO@500의 roughness (RMS) value는 각각 0.38, 0.41, 0.59 nm로 확인되었다. 온도가 증가함에 따라 RMS value가 증가하는 모습을 확인할 수 있는데, 이는 XRD 분석 결과에서 나타난 grain size가 증가하는 모습과 일치한다.

이와 대조적으로 안티몬 도핑 정도는 박막의 물성과 XRD 분석 결과에 영향을 주지 않는데, 이 결과는 열처리 온도가 phase와 결정성을 결정하는 주된 요인임을 보여준다.

투과전자현미경을(TEM) 통한 연구는 ATO 박막의 정확한 domain size와 형태를 얻기 위해 이루어졌다. TEM 시료는 ATO 박막을 기관으로부터 벗겨내고 ultrasonication을 통해 에탄올에 분산시킨 것을 사용하였다.

비정질(amorphous) 상태와 결정질(crystalline) 상태가 혼합되어 있는 1%ATO@300에 반해, 1%ATO@400, 1%ATO@500 이미지에서는 비정질 상태에 해당하는 부분이 관찰되지 않았다.

열처리 온도가 400°C를 넘어가면, 대부분의 입자에서 lattice fringe가 분명하게 보인다. 이 결과는 400°C 이상의 온도에서 열처리하는 경우, ATO의 완벽한 결정화가 이루어짐을 나타낸다. 300°C에서 열처리한 시료는 결정질 상태 외에도 비정질상태가 혼합되어있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 매우 작은 입자로 인함이거나 반응이 일어나지 않은 ATO 합성 겔에서 기인한 것이다.

XRD 패턴에서도 열처리 온도가 400°C를 넘어서면 어떠한 비정질의 모습도 관찰되지 않았다. 이러한 TEM 측정 결과는 XRD 결과 분석과 일치한다고 할 수 있다.

결과적으로, 제백계수나 전기전도도로 확인된 열전 성질이 열처리 온도에 따라 변화한 것은 ATO 입자의 크기나 결정성이 연관되어 있음을 알 수 있다.

3. XPS 분석

ATO 박막이 보이는 전도도를 이해하기 위해 X-선 광전자 분석법(XPS)을 이용하였다. 특히, 열처리 온도가 ATO 박막에 준 화학적, 구조적 변화를 확인하기 위해 metal-oxygen(M-O) 결합에 해당하는 peak를 집중하여 관찰하였다.

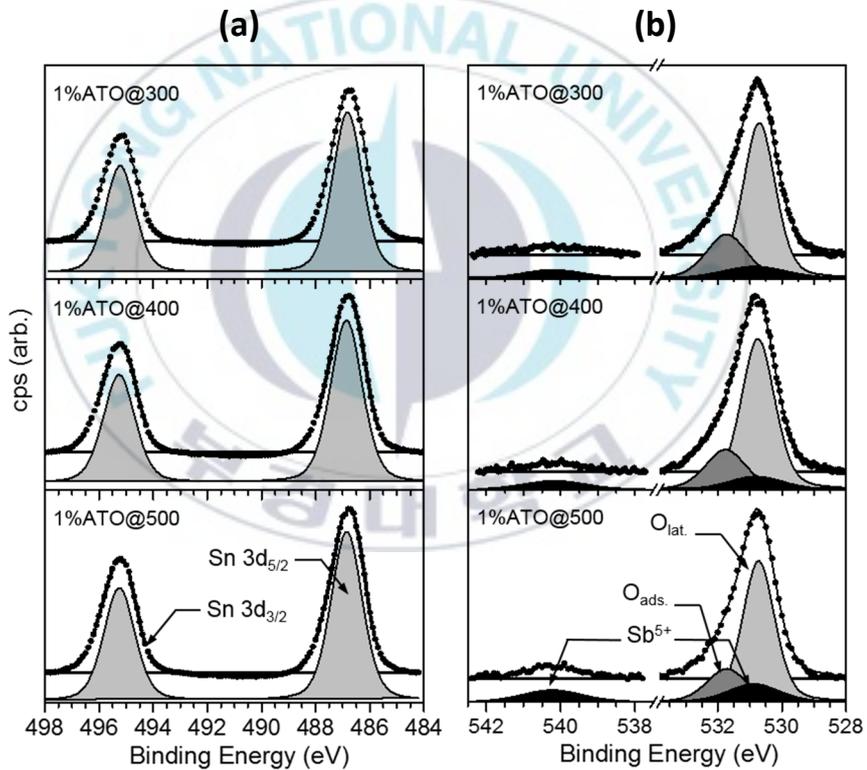


그림 3. 다양한 온도에서 열처리 한 Sb 1 mol% ATO 박막의 (a) Sn 3d와 (b) Sb 3d, O 1s의 XPS 결과

그림 3-(a)를 보면 1% ATO 박막의 XPS 결과는 486.8과 494.9 eV에서 Sn $3d_{5/2}$ 와 Sn $3d_{3/2}$ 에 해당하는 두개의 대칭적인 peak를 보인다. Sn $3d_{5/2}$ 는 486.5 ± 0.1 eV 의 결합 에너지에서 나타나는 단일 peak으로, +4 산화상태의 Sn을 의미한다.^[27]

그림 3-(b) 또한 1% ATO 박막의 XPS 결과이며, 528 eV는 Sb에 534eV는 O에 해당된다.^[28] Sb $3d_{5/2}$ 에 해당하는 peak는 O peak의 뒤에 가려져 있지만, 1.44의 peak intensity의 비(Sn $3d_{3/2}$: Sb $3d_{5/2}$)를 통해 O peak에서 분리해 낼 수 있다.

Sb $3d_{5/2}$ 에 해당하는 결합 에너지는 540.3eV이다. 다른 Sb transition은 ($3d_{3/2}$) Sb의 산화상태를 구별하기 위해 사용되었다. 관찰된 peak는 540.3 eV로 Sb(V)에 해당된다. 따라서 Sb는 1% ATO 박막에서는 완전히 산화된 상태(Sb(V))로 존재하며, 이러한 모습은 Sn⁴⁺와 대부분 5+ 상태의 Sb로 구성되어있는 ATO n-type doped 반도체와 거의 흡사하다.^[29]

O 1s의 XPS peak는 Sb $3d_{5/2}$ 피크의 간섭을 제거하고 나면 그림 3-(b)에서와 같이 두 개의 Gaussian peak로 deconvolution 할 수 있다. 530.7eV의 peak는 금속 원자와 직접적으로 결합된 oxygen 1s 와 연관되어있다. 이러한 종류의 oxygen은 “lattice oxygen(O_{lat})” 이라고 불린다. 531.8eV에서 좀 더 높은 결합 에너지를 가지는 다른 peak는 metal hydroxide이나 표면에서 hydrated species에 묶인 oxygen(O_{ads})에 해당된다.^[30] O_{lat}와 O_{ads}는 그 비가 3.5:1으로 거의 일정한데, 이것은 oxygen에 의한 structural defect 정도가 열처리 온도와 관계없이 거의 동일함을 보여준다.

Sb는 dopant로서 전기전도도에 중요한 영향을 미친다. 본 연구에서는 Sb 도핑 정도가 SnO₂라는 electronic 구조물에 미치는

영향을 연구하였다.

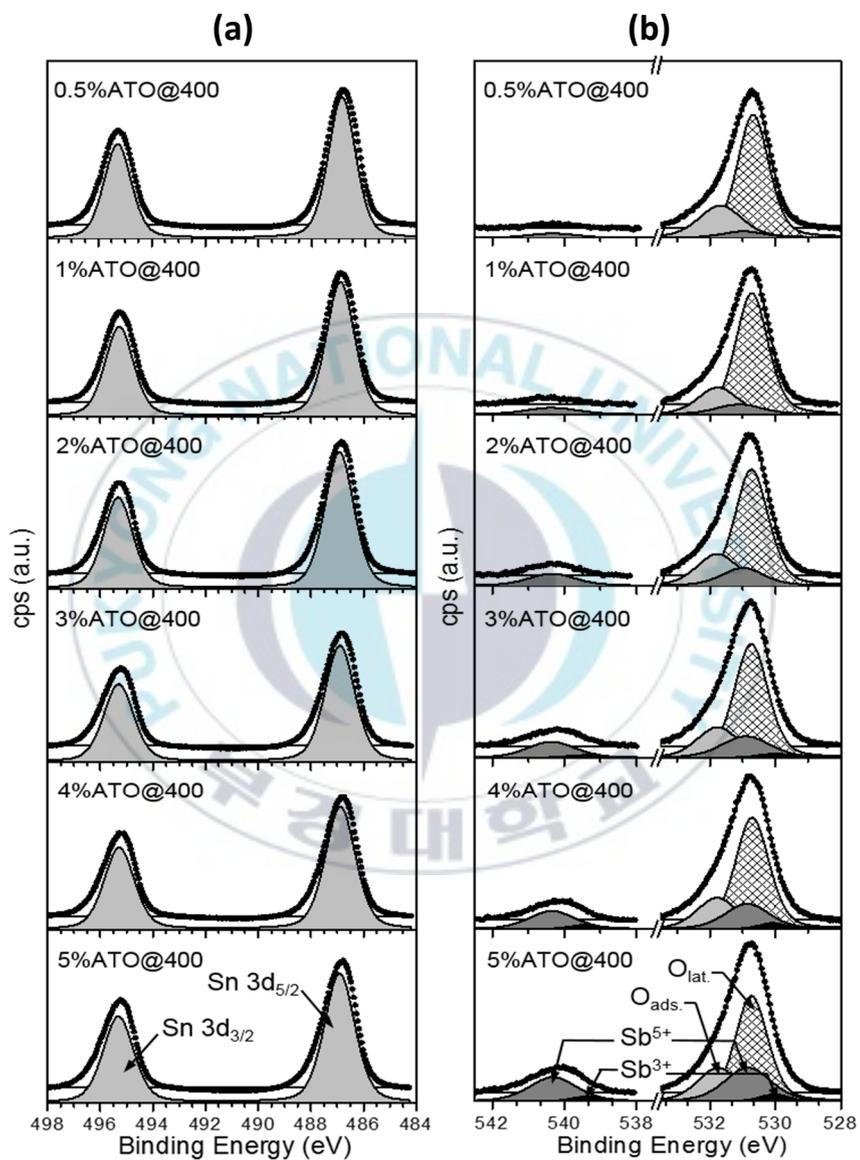


그림 4. 400°C에서 열처리한 Sb x mol% ATO 박막의 (a) Sn 3d와 (b) Sb 3d, O 1s의 XPS 결과

그림 4-(b)는 Sb 도핑 정도에 따른 XPS 분석 결과를 보여준다. Sn $3d_{5/2}$ transition의 결합 에너지는 Sb가 도핑 된 정도에 따라 변화하지 않는데, 이는 SnO_2 의 구조물이 Sb dopant의 함량에 의한 영향을 받지 않음을 의미한다. 흥미롭게도 Sb 산화상태는 Sb 도핑 정도가 2 mol% 이하일 경우, 오직 Sb(V)에 해당하는 산화상태만이 나타나지만, 도핑 정도가 2%를 넘어서면 Sb(III)에 해당하는 XPS peak가 539.4eV에서도 나타난다. 이 결과는 Sb 도핑 정도가 전기전도도에 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

4. ATO의 열전 특성 확인

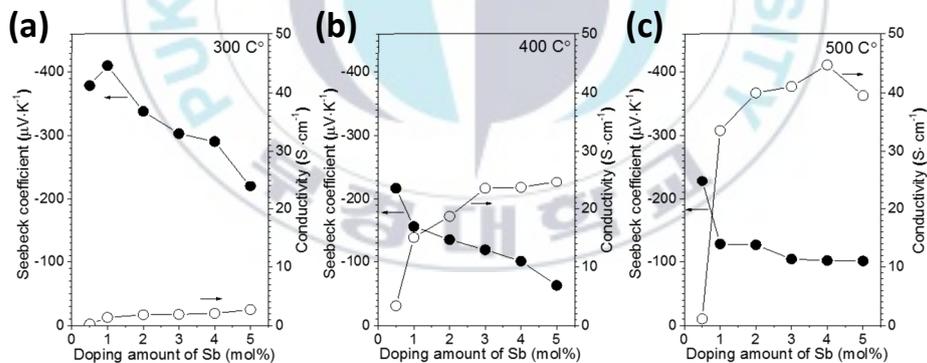


그림 5. (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C에서 열처리한 Sb x mol% ATO 박막의 제벡계수와 전기전도도

ATO 박막은 제벡계수에서 음의 값을 보이는데, 이는 ATO 박막이 n-type 반도체의 특성을 보인다는 것을 나타낸다.

홍미롭게도 Sb 도핑 정도는 1%에서 5%로 증가할 때, 제백계수가 서서히 증가하는 모습을 보여준다. 그리고 전기전도도는 모든 열처리 온도에서 carrier 농도의 증가로 인해 증가하는 모습을 보여준다. 달리 말하자면 대부분의 박막의 열처리 온도가 증가할 때, 제백계수는 감소하고 전기전도도는 이와 반대로 증가하는 양상을 보인다.

이러한 반비례 경향은 도핑과정에서 carrier 농도의 증가로 인한 전도도 향상에서 기인한 것이다. 일반적으로 Mott equation^[31]에서 기술하듯, 제백계수는 전자 이동도에는 비례하지만, carrier 농도에는 반비례한다. 따라서 ATO 박막에서 Sb 도핑에 의한 carrier 농도의 증가는 전기전도도의 증가를 이끌지만, 동시에 제백계수를 감소시킨다.

Sb 함량과 산화상태는 눈에 띄게 ATO의 전기적 특성에 영향을 준다. XPS 분석에서 확인하였듯, 적어도 3% 아래에서 Sb는 오직 +5의 상태로만 존재한다. 이때는 전기전도도가 도핑 정도에 따라 급격하게 증가한다. 대조적으로 3%부터는 두 가지 산화상태가 함께 존재하게 되면서 (Sb³⁺와 Sb⁵⁺가 7.5:1의 비율로 공존) 전기전도도가 증가하는 정도가 감소하게 된다.

ATO 박막의 power factor(PF)는 다음의 간단한 수식을 통해 얻을 수 있다.^[32]

$$PF = S^2/\sigma$$

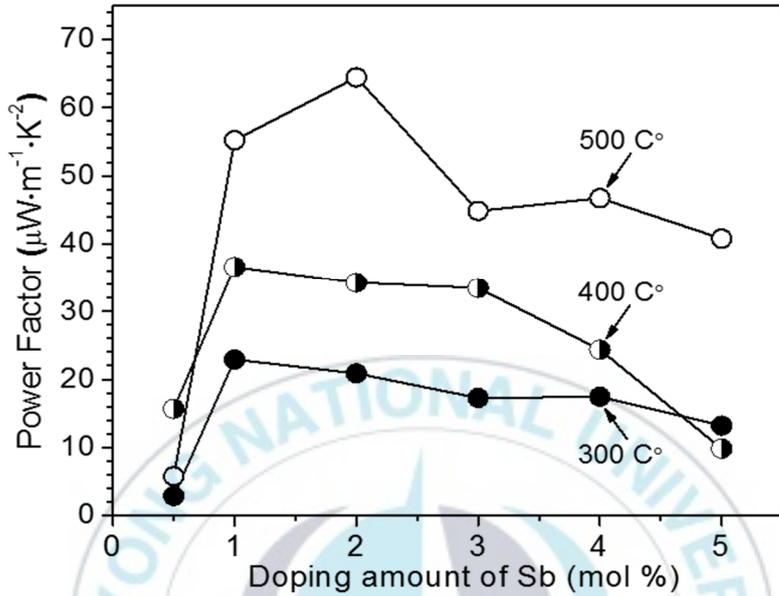


그림 6. 다양한 열처리 온도와 Sb 도핑 정도에서의 power factor (PF)

서로 다른 열처리 온도에서 Sb x mol% ATO의 PF를 계산해 본 결과, 모든 경우 중에서, Sb 2 mol%, 500°C 열처리 조건에서 준비한 ATO 기판이 64.43 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 가장 높은 PF는 값을 보여주었다.

IV. 결론

본 연구에서는 용액 공정을 통해 ATO 박막의 안티몬 도핑 정도(x mol%)와 열처리 온도에 대한 전기전도도와 열전 성질의 변화를 확인하였다. ATO 박막의 전기전도도와 제벡계수는 ATO 분산액의 화학적 조성과 열처리 온도의 통제를 통한 결정성 조절을 통해 변화하였다. 실험 결과, 최적의 PF는 $64.43 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 Sb 2 mol% 도핑, 500°C 열처리 조건에서 얻어졌다. 이 결과는 ATO가 전도유망한 열전물질로, 화학적 조성 조절과 열처리 온도 조절과 같은 단순한 조작을 통해 carrier 농도와 결정성 조작을 통한 열전 성질 조절이 가능함을 보여준다.

V. 참고문헌

- [1] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 8616–8639.

- [2] E.A. Mondarte, V. Copa, A. Tuico, C.J. Vergara, E. Estacio, A. Salvador, A. Somintac, *Material Science in Semiconductor Processing* 45 (2016) 27–31.
- [3] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O' Quinn, *Nature* 413 (2001) 597–602.
- [4] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, *Nature Materials* 6 (2007) 129–134.
- [5] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nature Materials* 7 (2008) 105–114.
- [6] K.J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M.E. Foster, C.D. Spataru, R.E. Jones, B.M. Foley, P.E. Hopkins, M.D. Allendorf, A.A. Talin, *Advanced Materials* 27 (2015) 3453–3459.
- [7] Y. Liu, W. Xu, DB. Liu, M. Yu, YH. Lin, CW. Nan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 11229–11233.
- [8] X. Chen, O.J. Gregory, M. Amani, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 854–860.
- [9] G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho, *Solid State Science* 52 (2016) 141–148.
- [10] S. Saini, P. Mele, K. Miyazaki, A. Tiwari, *Energy Conversion and Management* 114 (2016) 251–257.
- [11] A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, P. Tailhades, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 6012–6024.
- [12] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939–942.
- [13] CS. Park, HS. Lee, D.I. Shim, H.H. Cho, HH. Park, KH. Kwon, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 4433–4439.

- [14] H. Guo, J. Burgess, S. Street, A. Gupta, T.G. Calvarese, M.A. Subramanian, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 022509.
- [15] H. Jeon, W.S. Choi, J.W. Freeland, H. Ohta, C.U. Jung, H.N. Lee, *Advanced Materials* 25 (2013) 3651–3656.
- [16] H.S. So, J.W. Park, D.H. Jung, K.H. Ko, H. Lee, *Journal of Applied Physics* 118 (2015) 085303.
- [17] K.G. Kreider, *Sensors and Actuators A: Physical* 34 (1992) 95–99.
- [18] Z. Lin, C. Hollar, J.S. Kang, A. Yin, Y. Wang, H.Y. Shiu, Y. Huang, Y. Hu, Y. Zhang, X. Duan, *Advanced Materials* (2017).
- [19] M. Benwadih, R. Coppard, K. Bonard, A. Klyszcz, D. Vuillaume, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 34513–34519.
- [20] J. Kim, J.Y. Lee, J.H. Lim, N.V. Myung, *Electrochimica Acta* 196 (2016) 579–586.
- [21] Y.D. Li, P. Fan, Z.H. Zheng, J.T. Luo, G.X. Liang, S.Z. Guo, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 880–884.
- [22] Z.H. Zheng, P. Fan, J.T. Luo, G.X. Liang, P.J. Liu, D.P. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 668 (2016) 8–12.
- [23] N.F. Hinsche, S. Zastrow, J. Gooth, L. Pudewill, R. Zierold, F. Rittweger, T. Rauch, J. Henk, K. Nielsch, I. Mertig, *Acs Nano* 9 (2015) 4406–4411.
- [24] R.B. Balow, E.P. Tomlinson, M.M. Abu-Omar, B.W. Boudouris, R. Agrawal, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 2198–2204.
- [25] N. Preissler, O. Bierwagen, A.T. Ramu, J.S. Speck, *Physical Review B* 88 (2013) 085305.
- [26] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins, I. Ferreira, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 647–653.

- [27] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M.H. Engelhard, J. Peloquin, K.M. Reddy, *Physical Review B* 72 (2005) 075203.
- [28] F. Montilla, E. Morallón, A.D. Battisti, S. Barison, S. Daolio, J.L. Vázquez, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 15976–15981.
- [29] K. Peters, P. Zeller, G. Stefanic V. Skoromets, H. Neřmec, P. Kuzěel, D. Fattakhova–Rohlfing, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 1090–1099.
- [30] S. Fujihara, T. Maeda, H. Ohgi, E. Hosono, H. Imai, S.H. Kim, *Langmuir* 20 (2004) 6476–6481.
- [31] Y.H. Kang, K.S. Jang, C. Lee, S.Y. Cho, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 5216–5223.
- [32] ZH. Zheng, F. Li, F. Li, YZ. Li, P. Fan. JT. Luo, GX. Liang, B. Fan, AH. Zhong, *Thin Solid Films* 632 (2017) 88–92.

3부. 용액 공정을 통한 (200) 면으로 정렬된 lead selenide (PbSe) 박막 형성



I. 서론

1. 연구 배경 및 개요

Metal chalcogenide 박막은 넓은 면적의 photodiode array^[1], solar selective coating, 태양 전지^[2], 광전도체^[3], X-선 검출기^[4], 광센서^[5] 등 다양한 분야에서의 폭넓은 응용이 가능하기에, 현재 주목받고 있는 물질이다.

이러한 metal chalcogenide 중 하나인 lead selenide(PbSe)는 상온에서 0.26 eV 라는 좁은 band-gap과 우수한 전기전도도를 가지는 물질로, IR 영역에서의 광학 전자 장치로서 적용하기 적합하다는 평가를 받고 있다.^[6]

PbSe 박막의 구조적, 광학적, 형태적, 전기적 특성들은 박막의 준비 방법과 실험적 변수들에 의존하며, 그 중에서도 특히 PbSe의 광학적, 전기적 특성은 반도체 물질의 orientation에 상당히 의존하는 모습을 보인다. 따라서 PbSe 박막을 준비하는 방법에 대한 연구가 현재하게 이루어지고 있다. 현재 사용되는 방법으로는 vacuum deposition^[7], electrodeposition^[8], chemical bath deposition^[9], spray pyrolysis, successive ionic layer adsorption^[10]등 이 있다.

PbSe의 전기적, 광학적 특성을 최적화하기 위해서는 orientation을

조절하는 기술이 필수적이지만^[11,12], anisotropic orientation을 완벽하게 통제하는 것에는 어려움이 있다.^[13]

오늘날까지 oriented PbSe 박막을 형성하는데 있어 가장 일반적인 fabrication 방법은 vacuum technique 이지만, 이 방법은 비용 면에서 비싸고, 특별한 설비가 필요하며, 때때로 정교한 장치들이 추가로 요구되기도 한다. 이에 비해 용액 공정은 가격 면에서 저렴하고, 수율이 높으며 넓은 면적의 박막을 형성하는데 적합하다.^[14] 하지만 이러한 이점에도 불구하고 anisotropic을 통제하는 관점에서는 효율이지 못하다는 평가를 받고 있었다.

본 연구에서는 lead acetate와 selenourea로 구성된 PbSe 전구체 용액을 이용하여 다양한 기판에 박막을 입히고, 100℃ 이상의 온도에서 결정화하는 간단한 일련의 과정들을 통해 완벽한 (200) 면으로 정렬된 PbSe 박막을 형성하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 금속 칼코젠화합물 (Metal chalcogenide)

금속 칼코젠화합물은 금속 원소와 하나 또는 그 이상의 칼코젠 원소(S, Se, Te, Po 와 같은 16족 원소들)로 구성된 공유결합성 물질이다.

금속 칼코젠화합물은 단일 층 내에서는 금속 원소와 칼코젠 원소들이 강한 공유결합을 이루고 있지만, 각각의 층 사이는 약한 반데르발스 결합으로 구성된 층상 구조를 이루고 있다. 이러한 구조는

칼코겐화합물의 층간 분리를 통해 원자 수준의 두께를 가지는 박막을 만들어 낼 수 있음을 의미한다.

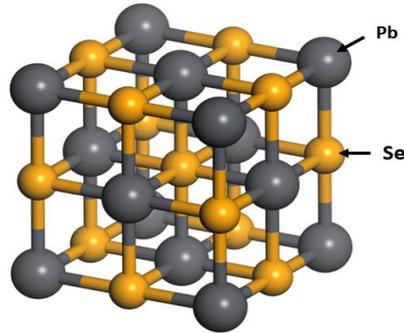
또한 화합물을 구성하는 금속과 칼코겐 원소들에 조성에 의해 다양한 종류의 반도체 물질을 형성할 수 있으며, 두 원소가 가지고 있는 오비탈 및 혼성 오비탈의 변화 인해 고유의 전도대와 band-gap을 가지게 된다.

쉽게 박막을 형성할 수 있고, 기계적으로 유연하며, 구성하는 원소의 종류를 바꾸어 band-gap을 조절할 수 있는 특성은 칼코겐화합물을 차세대 전자소자로서 주목받게 하고 있다.

금속 칼코겐화합물의 또 하나 주목할 만한 특성은 칼코겐화합물은 비정질과 결정질 상태로 존재할 수 있다는 것이다. 낮은 광학적 반사도와 높은 전기적 저항성을 가지는 비정질 상태는, 가열을 통해 높은 반사도와 낮은 저항성을 보이는 결정질 상태로 변환될 수 있다. 이러한 독특한 특성은 칼코겐화합물을 rewritable optical disk나 phase-change memory device와 같은 광학 저장 장치로 적용할 수 있도록 한다.

2.2. Lead selenide (PbSe)

Lead selenide (PbSe)는 cubic crystal 구조를 가지는 반도체 물질로 상온에서 0.26 eV의 band-gap를 보이는 물질이다.



PbSe는 일반적으로는 적외선(IR)에 민감한 물질로서, 1.5 ~ 5.2 μm IR 영역대에서 별도의 냉각 과정 없이도 높은 검출능을 보이기에 IR detector로서 gas와 flame의 열화상이미지를(thermal imaging) 얻는데 사용되어 왔다.

하지만 동시에 PbSe는 Lead chalcogenide 중에서도 가장 좁은 band-gap을 가지는 물질이므로, 합성 방법도 간단하고 높은 제백계수와 전기전도도와 같은 높은 열전 성질을 가지므로 그 열전물질로서의 가능성도 주목받고 있다.

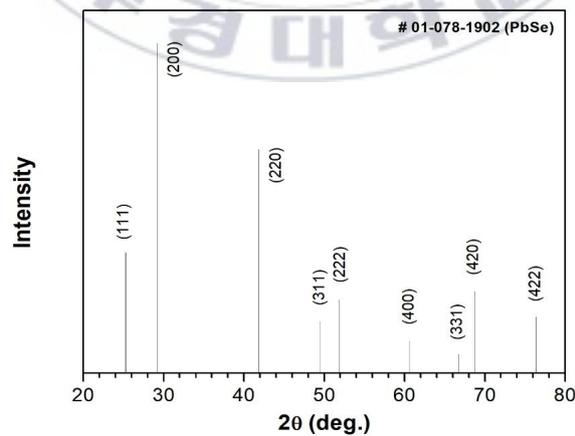


그림 1. Lead selenide의 XRD 패턴 (JCPDS# 01-078-1902)

II. 실험방법

1. 시약

PbSe precursor 용액을 준비할 때, Lead source로서 lead acetate trihydrate ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)는 Duksan사에서 lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99.7%)는 Mallinckrodt사에서, selenium source로서 selenourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$, 99.97%)는 Alfa aesar사에서 구입하여 사용하였다.

2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, 99.0%)은 Junsei 사에서, acetic acid glacial (CH_3COOH)은 Duksan사에서 구입한 것을 사용하였다.

2. PbSe precursor 용액의 준비

Lead acetate trihydrate와 lead nitrate를 원하는 비율로 혼합하여 (총 합은 1.2 mmol으로 유지) 2-methoxyethanol 3 mL에 가하고 1시간 동안 상온에서 교반하여 lead source 용액을 준비한다. 교반 후의 용액은 침전물이 없이 투명하고 안정하다.

Selenourea 0.185 g을 2-methoxyethanol 3 mL에 가하고 상온에서 1시간 동안 교반하여 0.5 M Selenourea 용액을 준비한다. 교반 후 용액은 투명한 색을 띤다.

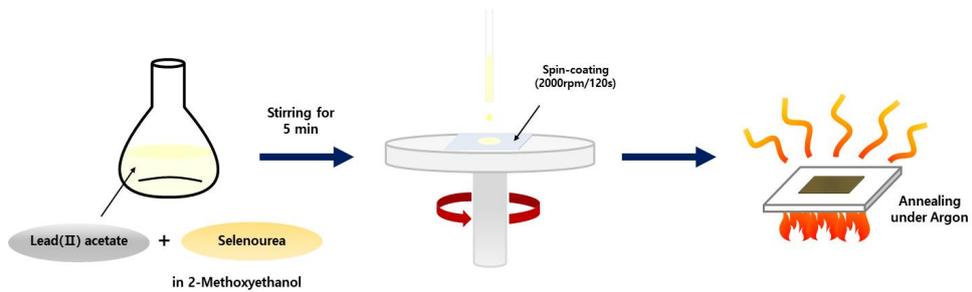
위의 두 용액이 준비되면 각 용액을 250 μ L씩 vial에 옮겨 담고 -10°C 에서 5분 이상 교반한다. 두 용액의 온도가 충분히 낮아지면, 0.5M Selenourea 용액 250 μ L에 0.4 M lead acetate trihydrate 용액 250 μ L를 첨가한다. 혼합된 용액은 연한 노란색을 거쳐 갈색으로 빠르게 변한다. 혼합된 용액을 -10°C 에서 5분 동안 더 교반시킨다.

3. PbSe 박막의 형성

absolute ethanol로 sonication 한 유리 기판을 (2.0 cm \times 2.0 cm) 70% conc. H_2SO_4 와 30% H_2O_2 (30% H_2O_3 in H_2O)로 구성된 piranha solution으로 세척하고 N_2 를 이용하여 건조시킨다. 이어서 oxygen plasma로 1분 동안 기판의 표면을 닦아낸다.

유리기판 위에 PbSe 전구체 용액을 스핀코팅(2000 rpm, 120초)한다. 코팅이 끝나면 형성된 박막은 즉시 고순도 아르곤(99.999%)이 흐르는 관 내부로 옮겨진다. 이후 30분 동안 관 내부로 아르곤 기체를 흘려준다. 이어서 미리 예열해 둔 furnace에 박막이 들어있는 관을 넣고, 30분 동안 아르곤을 흘려주면서 열처리한다.

열처리 과정이 끝나면, 관을 furnace에서 꺼내 아르곤을 흘려주면서 상온에서 1시간 동안 식혀준다.



4. 기기

PbSe의 X-선 회절(XRD) 패턴은 Ni-filtered monochromatic Cu $K\alpha$ radiation를 장착한 X-선 회절계(PHILIPS/X' Pert-MPD system)를 이용하여 확인하였다.

PbSe 박막의 결정방향성을 확인하기 위해 고해상도의 X-선 회절계(PHILIPS/X' pert PRO-MRD)를 이용하여 XRD pole-figure를 얻었으며, 표면 물성의 확인에는 원자 현미경(AFM/BRUKER/Icon-PT-PLUS)을 사용하였다.

전도도는 Keithley 2182A nanovoltammeter와 6221 current source를 장착한 four-point-probe system을 이용하여 얻을 수 있었다.

Ⅲ. 실험결과

1. UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼

PbSe 전구체 용액은 lead source에 해당하는 lead acetate와 selenium source에 해당하는 selenourea를 단순히 2-methoxyethanol에 녹임으로써 손쉽게 준비할 수 있다. PbSe 전구체 용액은 스핀코팅을 통해 기판에 입혀질 때 까지만 해도 투명한 연노란색을 띠지만, 아르곤 기체를 흘려주면서 열처리를 시작하는 순간 투명하던 박막은 어두운 갈색으로 빠르게 변화한다.

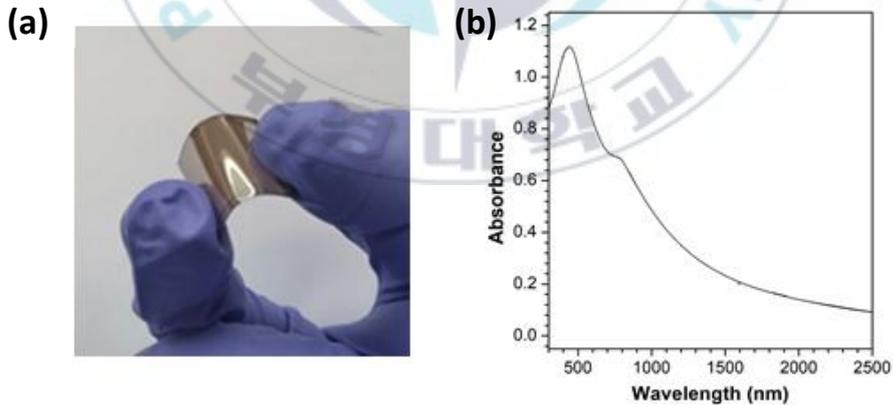


그림 2. (a) 150°C에서 열처리 한 PbSe 박막(on plastic)과 (b) 200°C에서 열처리 한 PbSe 박막(on glass)의 UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼

UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼을 보면, 300 nm에서 2500 nm까지 넓은 흡수가 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 문헌에 나온 PbSe의 흡수 양상과 일치한다.

형성된 박막은 그 두께가 균일하고 좋은 광학적 특성을 보였다.

2. 결정화 온도에 의한 변화

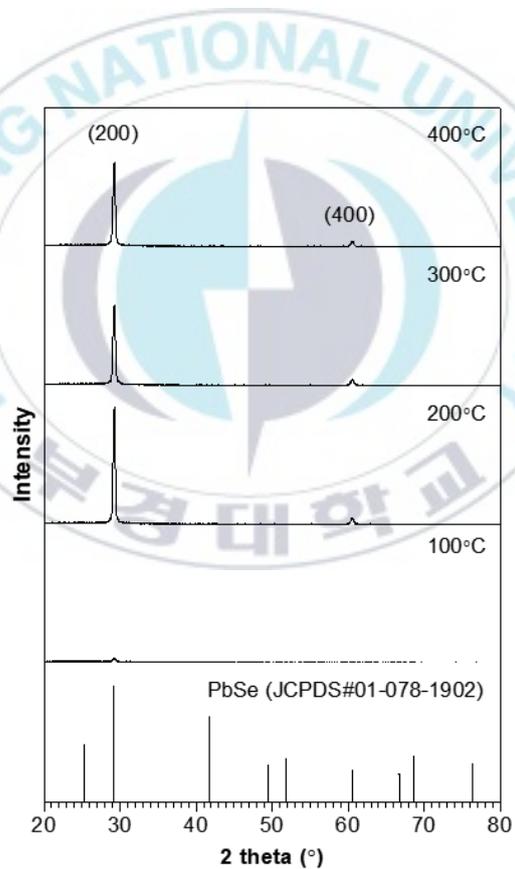
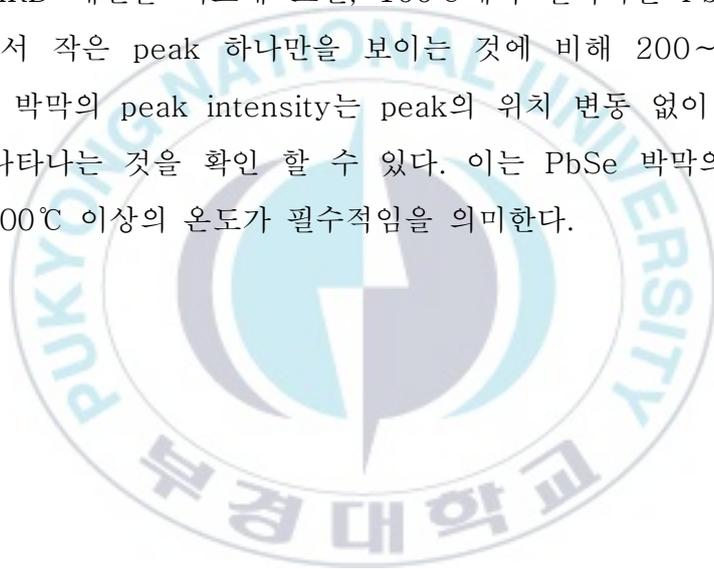


그림 3. 다양한 온도에서 열처리한 PbSe 박막의 XRD 패턴

유리 기판 위에 PbSe 전구체 박막을 형성한 이후 이루어지는 열처리 과정은 PbSe의 결정화 정도를 결정한다.

그림 3의 다양한 온도에서 열처리된 기판의 XRD 패턴을 살펴보면, 오직 $2\theta = 29.2^\circ$ 와 60.6° 에서 두 개의 peak 만이 관찰된다. 이는 각각 (200)면과 (400)면에 해당하며, 생성된 PbSe 박막이 완벽하게 (200) 면으로 정렬되어있음을 나타낸다.

100℃에서 열처리된 PbSe 박막과 그 이상의 온도에서 열처리된 박막의 XRD 패턴을 비교해 보면, 100℃에서 열처리된 PbSe 박막이 29.2° 에서 작은 peak 하나만을 보이는 것에 비해 200~400℃에서 열처리된 박막의 peak intensity는 peak의 위치 변동 없이 눈에 띄게 강하게 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이는 PbSe 박막의 결정화를 위해서 100℃ 이상의 온도가 필수적임을 의미한다.



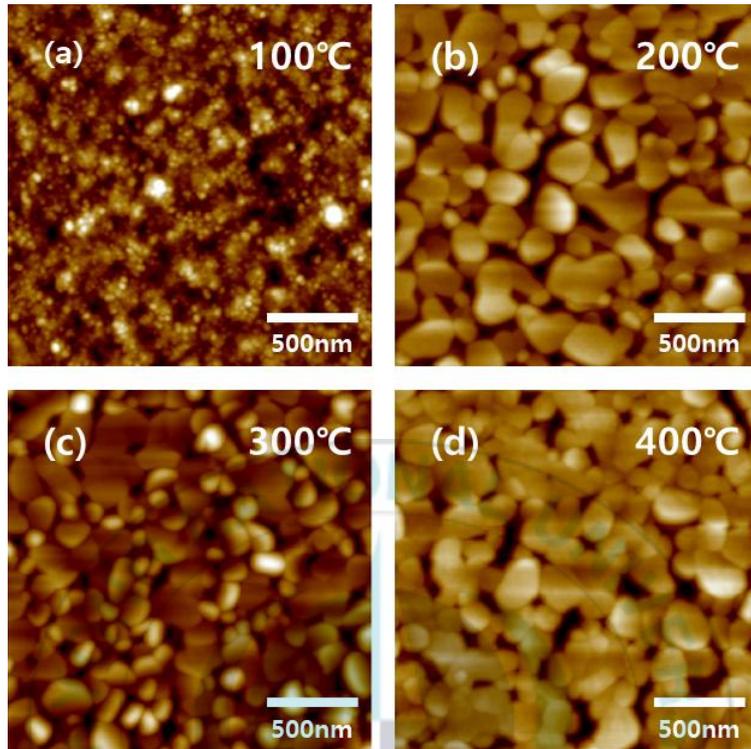


그림 4. (a) 100°C (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C에서 열처리한 PbSe 박막의 SPM 이미지

유리 기판 위에 입혀진 PbSe 박막의 온도별 표면 형태와 모양을 알아보기 위해 AFM 분석을 수행하였고, 그 대략적인 grain size도 확인하였다.

위의 AFM 이미지는 결정화 온도가 입자의 모양과 grain size에 주는 영향을 명확하게 보여주고 있다. 12.2 nm로 눈에 띄게 작은 grain size를 보이는 100°C에서 열처리된 기판을 제외하고 200~400°C에서 열처리한 기판들의 grain size는 34.8 nm로 거의 유사한 크기를 보인다.

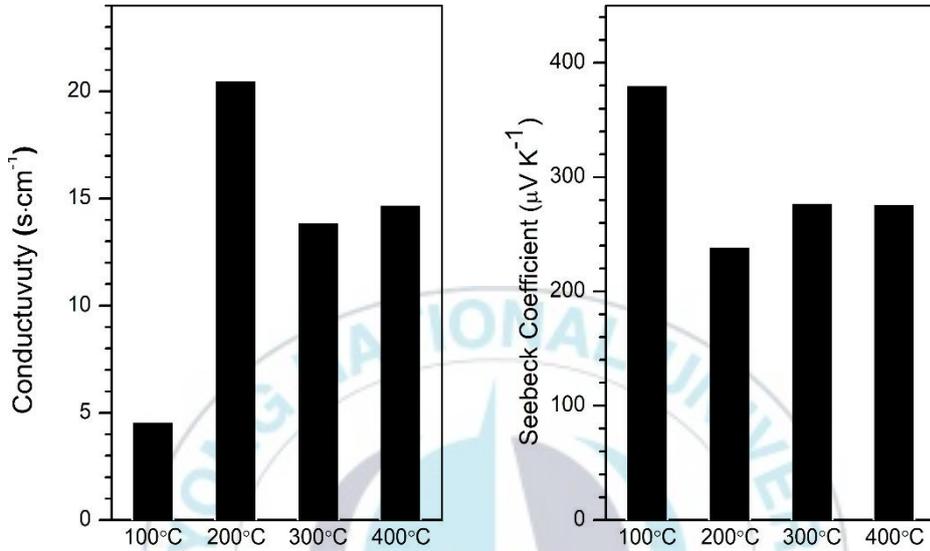


그림 5. 다양한 온도에서 열처리 하여 준비한 PbSe 기판의 전기전도도와 제백계수

PbSe의 결정화(crystallization)를 정하는 열처리 온도는 박막의 결정화 정도가 열전 성질에 영향을 미쳤음을 보여준다.

100°C에서 열처리 한 기판은 4개의 온도 조건 중에서 가장 비정질 상태에 가까웠으며, 200~400°C에서 열처리한 기판들에 비해 현저하게 낮은 전기전도도를 보였다.

3. XRD pole-figure image

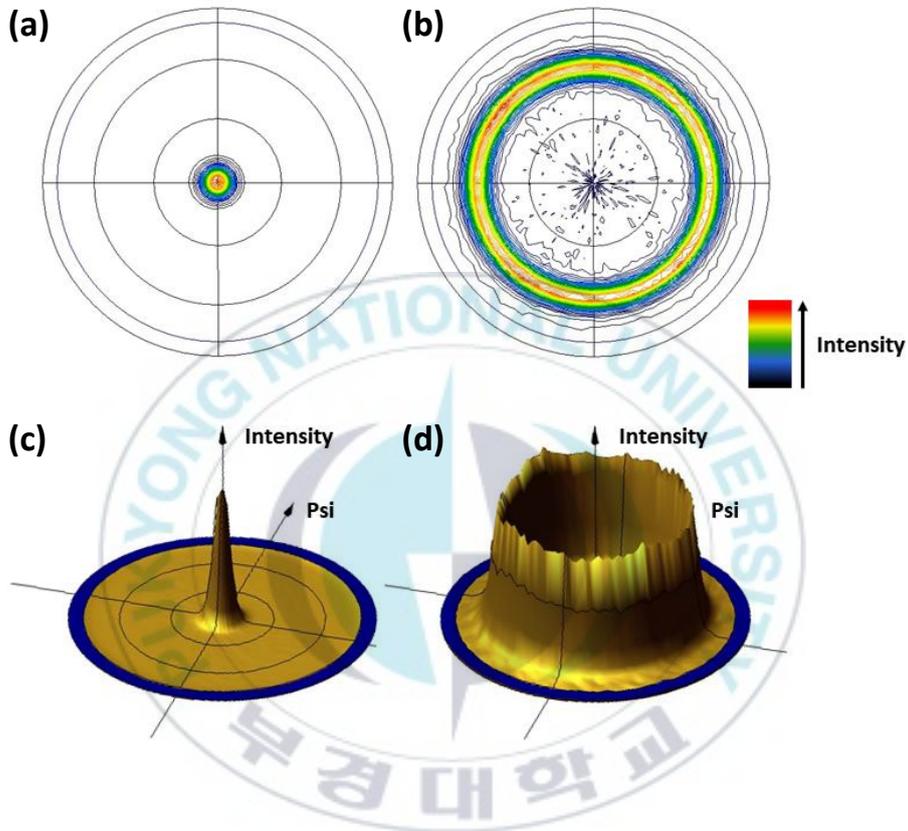


그림 6. 200°C에서 열처리한 PbSe 박막의 (a) (200) (b) (111) XRD pole figure의 2D 이미지와 (c) (200) (d) (111) XRD pole figure의 2.5D 이미지

XRD pole figure는 박막의 anisotropic orientation을 관찰하기에 적합한 방법이다. 그림 6-a와 6-c의 (200) XRD pole figure를 보면 최대 intensity가 tilt angle = 0° 에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 대부분의 (200) 면이 기판과 평행하다는 것을 의미한다.

(111) XRD pole figure는 이와는 다소 다른 양상을 보이는데, 하나의 강한 intensity 만을 보였던 (200) XRD pole figure와는 달리, -55와 +55 psi에서 고리모양의 패턴을 보인다. 이는 (200)과 (111) 면 사이의 interfacial angle에 해당하며, PbSe 박막이 (200) 면으로 정렬되어 있음을 다시 한 번 보여준다.

4. 스펀코팅 횟수가 주는 영향 확인

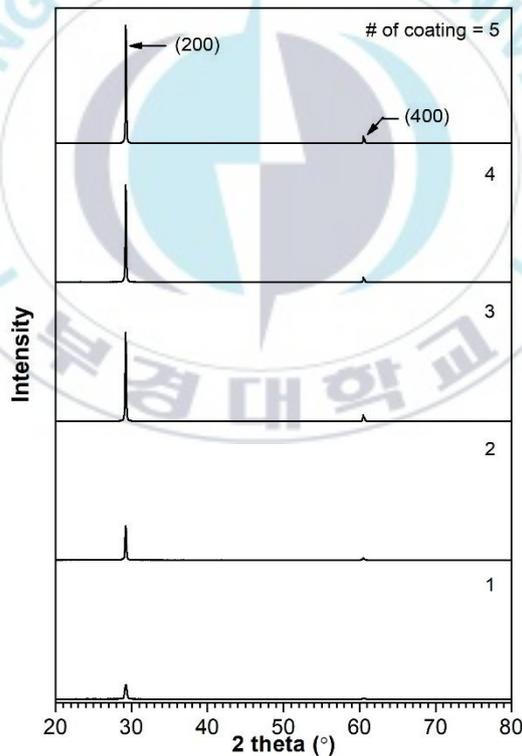


그림 7. PbSe 박막의 스펀코팅 횟수 증가에 따른 XRD 패턴 변화

박막의 형성에서는 두께 조절 또한 중요한 요소이다. 스펀코팅 횟수를 1에서 5회로 늘려가며 측정하였을 때, 박막의 두께는 52 nm에서 260 nm로 점차적으로 증가하는 모습을 보였다.

하지만 박막의 두께가 증가하더라도 XRD peak는 여전히 (200) 면에 해당하는 29.2° 와 (400) 면에 해당하는 60.6° 에서만 나타나는 모습을 보인다. 이 결과는, 스펀코팅을 반복하여 박막의 두께가 변화하더라도 (200) orientation의 성향에는 영향을 주지 않음을 보여준다.

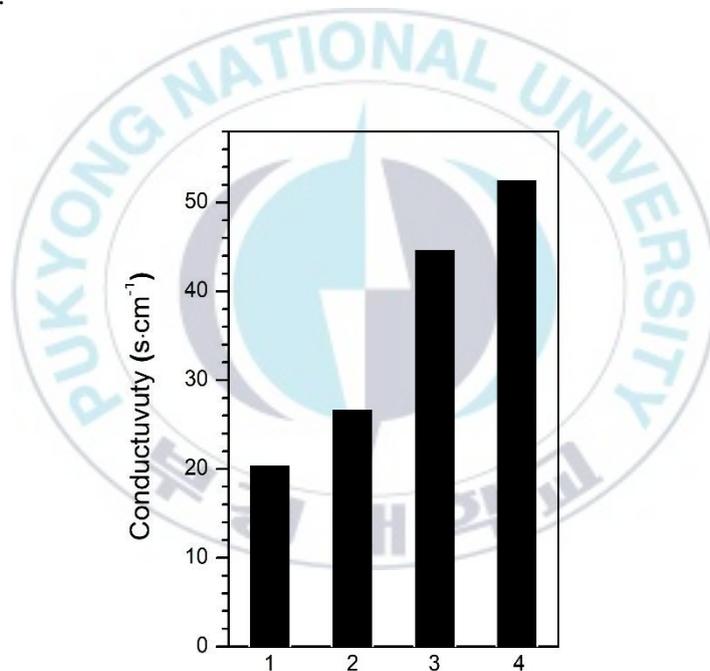


그림 8. PbSe 박막의 스펀코팅 횟수 증가에 따른 전기 전도도 변화

그림 8을 보면 스펀코팅 횟수가 반복됨에 따라 전기전도도가 서서히 증가하는 모습을 볼 수 있다. 이는 박막이 균일하게 형성되어

있는 것처럼 보이더라도 그 표면에는 미세하게 비어있는 공간들이 존재할 수 있고, 스펀코팅을 반복하여 본래 비어있던 부분을 메워 주었기 때문에 추측된다.

5. Lead source의 counter anion에 의한 변화

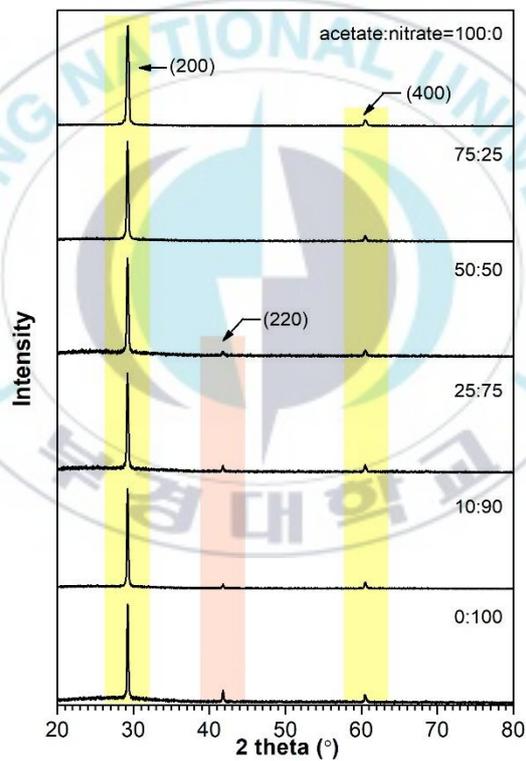


그림 9. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의 XRD 패턴

PbSe 합성 과정에서 lead source의 음이온은 PbSe 나노결정의 형태에 큰 영향을 준다.^[15] 본 연구에서도 lead source의 counter anion이 PbSe 박막의 특성에 영향을 줄 수 있는지를 확인해 보기 위해, 두 종류의 lead source: lead acetate와 lead nitrate를 일정 비로 혼합하여 전구체 용액을 준비하였다. 이어서 혼합된 lead source로 만들어진 PbSe 박막을 형성하고 박막의 XRD 패턴과 열전 성질을 확인하였다.

혼합 용액으로 박막을 형성하였을 때, acetate 음이온 만을 이용하여 형성한 PbSe는(acetate 100%) 어두운 갈색을 띠며 유리 기판 위에 균일하게 입혀진다. 이에 반해 nitrate 음이온으로만 구성되거나 (acetate 0%) nitrate 함량이 높은 PbSe는 박막이 회색을 띠었을 뿐만 아니라 표면이 균일하지 못했으며, 기판에 대한 부착력도 떨어져 작은 접촉만으로도 PbSe 분말이 떨어져 나가는 모습을 확인할 수 있었다.

그림 9에 나타난 XRD 패턴을 보면, nitrate 음이온의 존재가 PbSe 박막의 orientation에 큰 영향을 주었음을 분명히 알 수 있다. 음이온의 혼합비가 acetate : nitrate = 0 : 100 부터 50 : 50까지는 기존에 보이던 2개의 peak: 29.2° 의 (200) peak 와 60.6° 의 (400) peak 외에도 41.8° 에서 (220) 면에 해당하는 peak가 관찰된다. 41.8° 에서의 peak는 acetate 음이온의 비율이 전체 lead source의 75%를 넘어가면서 사라진다.

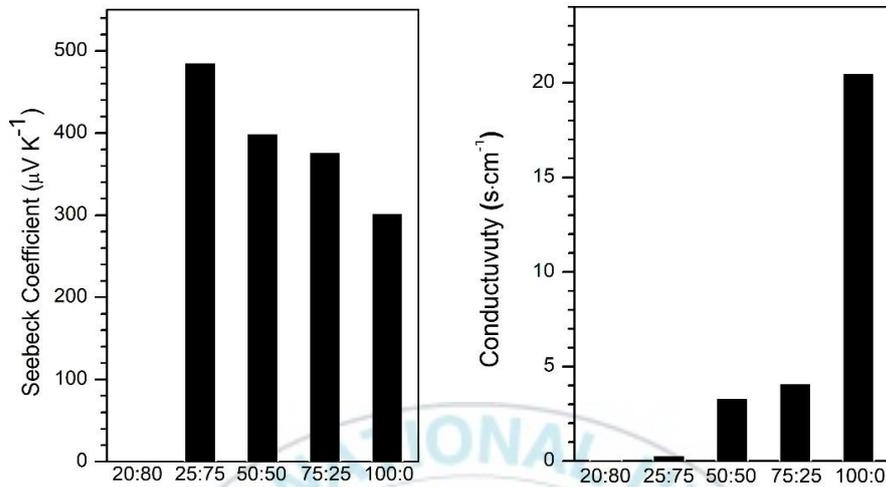


그림 10. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의 전기전도도와 제백계수 (nitrate대 acetate의 비로 표기: nitrate:acetate=xx:yy)

두 종류의 lead source를 사용하여 형성한 PbSe 박막의 전기전도도와 제백계수는, counter anion이 PbSe에 구조적 변화를 주는 동시에, 열전 성질에도 영향을 주었음을 확인할 수 있다. XRD 패턴에서는 acetate 음이온의 비율이 전체 lead source의 75%를 넘어가는 순간, 더 이상 (220) peak가 나타나지 않았지만, acetate 75%와 100%의 전기전도도에서는 거의 4배 이상의 차이를 보인다. 또한 제백계수를 확인하면 같은 온도에서 열처리 하고 같은 농도의 lead source를 사용하였음에도 제백계수가 nitrate의 함량 증가에 따라 증가하는 모습을 확인할 수 있다.

이 결과는 PbSe의 열전 성질이 소량의 nitrate에도 크게 영향을 받을 수 있다는 것을 보여준다.

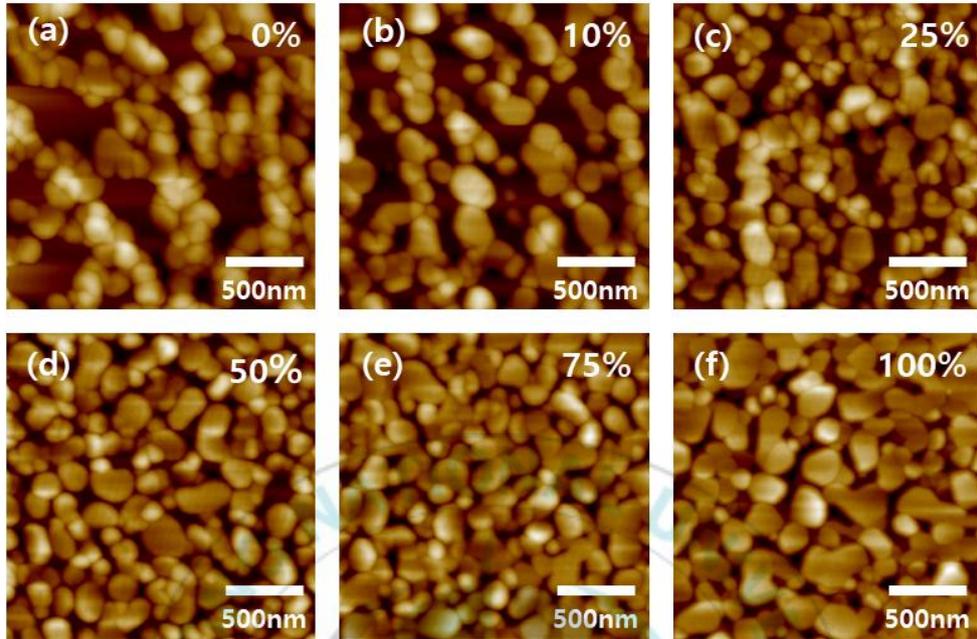


그림 11. Lead acetate와 lead nitrate, 두 종류의 lead source를 다양한 비율로 혼합하여 형성한 PbSe 박막의 (acetate x mol%) SPM 이미지

AFM 결과를 보면, acetate 함량이 낮고 nitrate 함량이 높을수록 빈 공간이 많이 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 AFM 결과는 nitrate의 함량이 높을수록 전도도가 현저하게 떨어지는 현상을 설명할 수 있다.

IV. 결론

새로운 용액 공정을 통해 유리, 투명한 전도성 유리, 플라스틱 등 다양한 기판 위에 완벽하게 (200) 면으로 정렬된 PbSe 박막을 형성하였다. 박막의 열전 성질은 metal source의 counter anion, 열처리 온도, 스펀코팅 횟수, PbSe 전구체 용액에서 lead source와 selenium source의 비율 등 다양한 요소에 의해 영향을 받지만, PbSe의 orientation에 영향을 줄 수 있는 요소는 metal source의 counter anion 뿐이었다. 이 간단한 합성법은 다른 chalcogenide-oriented 박막을 형성하는데도 유용하게 사용 될 수 있을 것으로 보인다.

V. 참고문헌

- [1] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, *Nat. Photonics* 5 (2011) 141-148.
- [2] M.R. Gao, Y.F. Xu, J. Jiang, S.H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2986-3017.

- [3] J.S. Lee, M.V. Kovalenko, J. Huang, D.S. Chung, D.V. Talapin, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 348–352.
- [4] S. Yakunin, M. Sytnyk, D. Kriegner, S. Shrestha, M. Richter, G.J. Matt, H. Azimi, C.J. Brabec, J. Stangl, M.V. Kovalenko, W. Heiss, *Nat. Photonics* 9 (2015) 444–449.
- [5] F.P.G. de Arquer, A. Armin, P. Meredith, E.H. Sargent, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16100.
- [6] S. Gorer, A. Albu–Yaron, G. Hodes, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442–16448.
- [7] V.D. Damodara, K.B. Seetharama, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 7696.
- [8] A.N. Molin, A.I. Dikumar, *Thin Solid Films* 265 (1995) 3–9.
- [9] I. Grozdanov, M. Najdoski, S.K. Dey, *Mater. Lett.* 38 (1999) 28–32.
- [10] T. Kannianen, S. Lindroos, J. Ihanus, M. Leskelä, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 983–986.
- [11] M. Law, J.M. Luther, Q. Song, B.K. Hughes, C.L. Perkins, A.J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5974–5985.
- [12] X. Qiu, Y. Zhao, I.M. Steward, J.S. Dyck, C. Burda, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1095–1100.
- [13] V. Arivazhagan, M.M. Parvathi, S. Rajesh, *Vacuum* 86 (2012) 1092–1096.
- [14] D.J. Milliron, D.B. Mitzi, M. Copel, C.E. Murray, *Chem. Mater.* 18 (2006) 587–590.
- [15] A.J. Houtepen, R. Koole, D. Vanmaekelbergh, J. Meeldijk, S.G. Hickey, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6792–6793.