Injection 온도 및 합성시간에 따른 CdSe 양자점 합성 및 특성

엄누시아*** · 김택수* · 좌용호** · 김범성*†

*한국생산기술연구원 희소금속연구그룹, **한양대학교 기능성 나노재료 연구실

Synthesis and Characterization of CdSe Quantum Dot with Injection Temperature and Reaction Time

Nu Si A Eom***, Taek Soo Kim*, Yong Ho Choa** and Bum Sung Kim*†

*Korea Institute of Industrial Technology, 7-47, Songdo-Dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

**Functional Nano Material Research Lab., Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(2012년 2월 6일 접수 : 2012년 2월 28일 최종수정 : 2012년 2월 28일 채택)

Abstract Compared with bulk material, quantum dots have received increasing attention due to their fascinating physical properties, including optical and electronic properties, which are due to the quantum confinement effect. Especially, Luminescent CdSe quantum dots have been highly investigated due to their tunable size-dependent photoluminescence across the visible spectrum. They are of great interest for technical applications such as light-emitting devices, lasers, and fluorescent labels. In particular, quantum dot-based light-emitting diodes emit high luminance. Quantum dots have very high luminescence properties because of their absorption coefficient and quantum efficiency, which are higher than those of typical dyes. CdSe quantum dots were synthesized as a function of the synthesis time and synthesis temperature. The photoluminescence properties were found strongly to depend on the reaction time and the temperature due to the core size changing. It was also observed that the photoluminescence intensity is decreased with the synthesis time due to the temperature dependence of the band gap. The wavelength of the synthesized quantum dots was about 550-700 nm and the intensity of the photoluminescence increased about 22~70%. After the CdSe quantum dots were synthesized, the particles were found to have grown until reaching a saturated concentration as time increased. Red shift occurred because of the particle growth. The microstructure and phase developments were measured by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffractometry (XRD), respectively.

Key words CdSe, quantum dot, optical absorption, photoluminescence.

1. 서 론

양자점은 벌크 물질과 비교하여 매우 상이한 광학, 전기 및 표면 성질을 보이고 있으며¹⁾ 양자구속 효과에 의해 흡수와 방출파장이 조절되는 물질이다.²⁾ 벌크 상태에서 나노 크기로 작아짐에 따라 양자구속 효과에 의해 가전자대와 전도대 사이의 간격인 밴드갭이 늘어나 흡수 및 방출 파장의 변화를 유도하게 된다. 이러한 양자구속효과를 통해 전 가시광 영역의 빛을 구현할 수 있어 형광 표시, 레이저 광선, 태양전지 등 광전자소자 및 태양전지 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 특히 양자점 기반의 발광 다이오드는 매우 순수한 빛을 발산한다. 전도대의 바닥진동상태에서 가전자대의 바닥진동상태

로의 전이만을 관찰하므로 형광파장이 거의 단색광이기 때문이다. 또한 양자점은 일반적인 유기형광화합물과 달리, 일반적 염료에 비해 흡광계수가 100~1000배 크고 양자효율도 높으므로 매우 센 형광을 발생한다. 일반적인 염료가 들뜬 상태에서 광화학반응에 의해 분해되어 광탈색이 일어나는 반면에, 양자점은 매우 안정하다.⁵⁾ 그 중 CdSe 양자점은 높은 발광효율과 광안정성, 가시영역의 빛을 낼 수 있는 소재로서 현재까지 가장 많은 연구가 진행되어 왔다. 현재 광범위하게 응용하는 CdSe 양자점 합성 방법인 콜로이드법이다. 콜로이드 법에 의한 반도체 나노결정 양자점은 알맞은 전구체의 선택과 표면활성제의 종류와 농도, 성장온도 등을 제어함으로써 다양한 재료와 여러 가지 형상의 나노구조로 선택적으로 제조될 수 있다.^{6,8)} 이러한 특성을 이용하여 본 연구에서는 합성 온도와 합성 시간을 주 변수로 하여 그에 따른 CdSe 양자점을 합성 및 특성을 분석하였다.

†Corresponding author

E-Mail : bskim15@kitech.re.kr (B. -S. Kim)

2. 실험 방법

본 연구에서는 CdSe 양자점을 합성하기 위해 출발 물질로 Cd 전구체로써 CdO, Se 전구체로서 Se 분말을 사용하였다. 용매로는 1-octadecene을 사용하였으며, capping agent로는 oleic acid를 선택하였다. CdSe 양자점의 합성을 위해 먼저 Cd 전구체는 CdO (1 mmol)와 1-octadecene (4 ml), oleic acid (3 mmol)을 160°C에서 1시간 용해시켜 투명한 용액을 얻은 후 공냉시켰다. Se 전구체로써 Se 분말(0.1 mmol)과 1-octadecene (9 ml)을 삼구플라스크에 담아 1시간동안 100°C에서 degassed 후 Ar 가스 분위기 하에서 혼합용액이 투명해질 때까지 온도를 270°C로 가열하였다. 이후 반응시키고자 하는 온도(240°C, 270°C, 300°C)로 변화를 주어 설정 온도에 도달하였을 때 Cd 전구체를 빠르게 투입시켜 10분, 20분, 30분, 60분 반응시켰다. 합성된 CdSe 양자점 샘플은 분석을 위하여 과량의 메탄올과 아세톤을 첨가하여 원심분리 과정을 거친 후, 비극성 용매인 헥산에 콜로이드 상태로 분산시켰다.

합성된 CdSe 양자점의 UV-Vis 특성은 OPTIZEN 2120UV를 이용하여 측정하였다. 325 nm Hd-Cd laser가 장착된 Dongwoo optron spectrograph DM320 장비를 사용하여 CdSe 양자점의 합성조건에 따른 PL의 특성변화를 관찰하였다. 325 nm파장의 빛을 조사하여 가시적으로 발광색

을 확인하였으며, XRD의 회절 패턴을 통해 상 분석을 하여 CdSe 양자점의 합성을 확인하였다. TEM분석은 400 kV인 고분해능 투과 전자 현미경인 JEOL사의 JEM-4010을 사용하여 입자의 형상 및 크기를 파악하였다. TEM분석에 사용될 시료는 헥산에 분산시킨 양자점을 구리 그리드(copper grid) 위에 떨어트린 후 진공에서 건조시켜서 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

양자점은 온도, 조성, 합성시간을 변화시켜주면 크기조절이 가능하며, 그에 따른 양자구속효과에 의해 광학적인 특성이 결정된다. 이러한 성질을 이용하여 여러 반응 조건에서 CdSe 양자점을 합성하여 특성을 비교하였다. Fig. 1은 Cd 전구체의 주입 온도를 주변수로 합성한 CdSe 양자점의 UV-Vis 데이터이다. (a) 240°C, (b) 270°C, (c) 300°C의 UV-Vis데이터에서 흡수 가능한 부분을 보면, 합성온도가 증가함에 따라 흡수파장이 증가하였고, 시간이 증가함에 따라 양자점의 흡수파장이 장파장 쪽으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 시간이 증가함에 따라 CdSe 입자 크기증가로 인해 밴드갭의 감소가 일어났기 때문이다. 합성된 CdSe 양자점의 발광은 밴드갭에서 빛에 의해 전자가 들뜨고 다시 안정화되는 과정과 직접적으로

Fig. 1. Absorption spectra of CdSe quantum dot with injection temperature of Cd precursor; (a) 240°C, (b) 270°C and (c) 300°C.

Fig. 2. Photoluminescence of CdSe quantum dot with (a) injection temperature (synthesis time : 60min), (b) synthesis time (synthesis temp. : 240°C) and (c) synthesis time (synthesis temp. : 270°C).

관련이 있다. 같은 온도에서는 시간이 증가할수록, 같은 시간에서는 온도가 증가할수록 양자점 성장에 따라 에너지 띠간격이 줄어들게 되며, 비교적 장파장의 빛을 흡수 및 발광하게 된다. 반면, 크기가 작은 양자점에서는 에너지 띠갭이 늘어나 단파장의 빛을 흡수 및 방출한다.

Fig. 2은 시간과 온도를 변수로 하여 합성된 CdSe 양자점의 photoluminescence를 측정한 것으로, Fig. 2(a)의 경우 합성 온도 240°C에서 270°C, 300°C로 올라감에 따라 일반적으로 예상된 것과 같이 나노결정 크기가 커지면서 PL 강도가 장파장 쪽으로 천이됨을 볼 수 있다. 합성 온도가 240°C에서 270°C로 증가하면서 PL 강도는 약 22% 증가하였고, 270°C에서 300°C로 온도가 증가하면서 PL 강도가 약 70% 증가하는 경향이 나타났다. 온도가 증가하면서 PL이 증가하는 것은 표면 패시베이션이 일어나는 동안 양자점의 유발된 PL이 증가와 유사한 특성을 가지며, 이는 capping agent에 의한 표면 trap 상태의 열 정류와 유사하다고 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 2(b, c)에서는 시간이 증가함에 따른 특성 변화를 비교하였다. 합성 온도가 가장 낮은 240°C의 경우 메인 피크가 장파장으로 이동을 하지만 단파장부분(< 500 nm)에서 청색이동이 되는 부분이 관찰되었다. 이는 핵생성에 의한 것으로 핵생성 이상의 온도에서 Cd 주입한 후에도 핵생성 이상의 온도가 유지되었기 때문에 계속해서 핵생성이 유도되었다고 예상할 수 있다. 270°C에서는 이러한 특성이 나타나지 않는데 이것은 온도가 낮은 240°C에서는 핵이 생성되더라도 입자 성장이 느리므로 각 시간(10분, 20분, 30분, 60분)마다 분해능이 뚜렷이 구분되기 때문일 것으로 예상된다. Fig. 2(c)에서와 같이 시간이 증가함에 따라 양자점의 고유파장은 양자점이 성장함에 따라 파장영역이 장파장으로 이동하는 적색이동이 일어난다. 10분 반응시켰을 경우 약 600 nm의 파장에서 발광이 관찰되지만 450 nm에서 약한 PL 강도가 관찰되었다. 그러나 시간이 증

가함에 따라 PL 강도가 감소하였는데, 이것은 반응시간이 길어짐에 따라 크기가 큰 나노결정이 작은 나노결정과 합쳐져 커지는 Oswald ripening 효과가 가속화되면서 양자효과를 보일 수 있는 크기보다 큰 입자가 형성되었기 때문일 것으로 예측된다.¹⁰⁾

Fig. 3에서는 양자점의 성분분석을 위한 XRD와 Fig. 4에서는 크기 및 형태를 파악하기 위하여 TEM 이미지를 분석하였다. 위에서 설명한 바와 같이, 합성 온도가 낮을수록 입자 성장이 느리고 합성시간에 따라 포화농도에 도달하기까지 입자가 성장하게 되므로, 균일한 크기의 양자점을 얻을 수 있다. 또한, Fig. 1에서 볼 수 있듯 합성 온도 240°C에서 반응시간을 10~30분까지 변화시킨 CdSe 양자점의 UV-Vis는 분해능이 좋지 않게 나타났지만, 60분의 경우 뚜렷한 UV-Vis 곡선이 나타났다. 따라서 240°C에서 1시간 반응시킨 양자점의 X-ray 패턴을 분석하였다. X-ray 패턴에서 (111), (220), (311)면에 해당하는 3개의 뚜렷한 회절피크가 나타나는데 JCPDS[19-

Fig. 3. XRD patterns of CdSe quantum dots (240°C).

Fig. 4. TEM images of CdSe quantum dots (240°C, 60min).

0191]의 데이터와 일치함으로써 CdSe 양자점의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 22°에서 피크가 관찰되는데 이는 입자의 효율적인 분산을 위해 사용된 capping agent인 oleic acid가 양자점 표면에 잔류하여 나타난 것으로 예상된다.^{11,12)} Cd 전구체 주입 후 30분이 지났음에도 XRD 피크가 뚜렷이 구분되지 않았으며, 60분이 경과하였을 시 XRD 피크가 명확히 구분되었다. UV-Vis와 PL에서는 합성시간 (10~30분)의 흡수 및 발광특성이 뚜렷이 나타났지만 XRD상에서는 CdSe 양자점의 회절피크의 강도가 낮게 나타났다. 이처럼 낮은 온도에서의 양자점 합성에서 반응시간 (30~60분) 사이의 분해능이 명확하다고 예상할 수 있다. 분해능이 명확한 240°C에서의 반응시킨 양자점의 특성을 분석하기 위하여 TEM 분석으로 입자의 크기와 모양을 확인하였다.

본 연구에서 이용한 콜로이드 합성법은 다양한 나노 결정 모양을 만들 수 있으며, 이를 통해 광학·전기적 특성을 설계하는 것이 가능하다.¹³⁾ 다시 말하면, 다양한 형상의 양자점이 합성될 수 있으므로 이미지를 통해 양자점의 형상 및 분포를 확인할 필요가 있다. Fig. 4의 TEM 사진은 240°C에서 1시간 반응시킨 것으로, <6 nm 정도의 크기 분포로 분산된 구형의 양자점을 확인하였다. 이미 고온에서 생성된 결정핵 뿐만 아니라 나중에 형성된 핵도 시간이 경과할수록 성장하여 포화농도에 도달할 때까지 입자가 계속해서 성장하게 된다. 이는 비교적 균일한 크기의 양자점을 합성 할 수 있게 해준다. 1시간 반응시 약 6 nm의 크기가 나타났다면, 10분, 20분, 30분에는 이보다 작은 크기의 양자점이 예상되며, UV-Vis, PL의 파장 범위로 보아 합성된 양자점은 녹색부터 적색까지 발광이 예상된다.

Fig. 5에서 각 온도와 시간을 변수로 합성한 CdSe 양자점에 UV-light를 조사하여 발광을 관찰하였다. 240°C에서 합성된 양자점은 10분에는 녹색의 발광을 하며 60분 반응시켰을 때에는 적색의 발광을 하였다. 즉, 시간이 증가하면서 장파장 쪽의 색으로 발광하였다. 이는 앞에서

Fig. 5. Image of a representative sample of CdSe cores under illumination (a) 10min, (b) 20min, (c) 30min and (d) 60min.

언급한 것과 같이 합성 시간이 증가하면서 CdSe 양자점이 성장으로 인해 밴드갭이 감소하였고 이에 따라 장파장으로 이동한 것으로 해석된다.

4. 결 론

본 연구에서는 합성 온도와 시간을 주변수로 하여 CdSe 양자점 합성하였다. 합성 온도가 고정되었을 때 시간이 증가할수록, 온도를 변수로 합성 시간을 고정하였을 때 합성 온도 증가에 따라 양자점의 흡수 및 발광 파장이 장파장으로 이동하였다. 합성 시간이 증가함에 따라 CdSe의 성장에 의해 밴드갭의 증가를 확인하였다. 합성된 양자점은 550~750 nm의 파장을 나타냈으며, 합성 온도가 증가함에 따라 photoluminescence 강도는 약 22%~70% 증가하는 경향이 나타났다. 또한 CdSe 합성 후 시간(10분~60분)이 증가하면서 입자 성장이 이루어 지며, 입자 성장은 포화농도에 도달하기까지 진행된다. 이러한 입자의 성장에 의해 적색이동을 확인하였다. 합성된 CdSe 양자점의 크기는 (<6 nm)로 나타났으며, UV 빛 조사시 녹색부터 적색까지 발광하였다. XRD의 회절 패턴을 통해 CdSe 양자점의 합성을 확인되었고 HR-TEM을 이용하여 구형의 형상 등의 미세구조를 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 희소금속산업 육성인프라 기반구축사업(과제번호: N000600001)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. P. Thomas, B. M. Walsh and M. C. Gupta, Nano-

- technology, **22**, 185503 (2011).
2. M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 477 (1990).
 3. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, **281**, 2013 (1998).
 4. S. K. Poznyak, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko and H. Weller, *Nano Lett.*, **4**, 693 (2004).
 5. J. W. Lee, I. W. Lee and J. Lee, *J. Clinical Otolaryngol.*, **20**, 119 (2009). (in Korean).
 6. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
 7. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
 8. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
 9. V. Biju, Y. Makita, A. Sonoda, H. Yokoyama, Y. Baba and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13899 (2005).
 10. S. H. Kang, K. Kumar, K. C. Son, H. H. Huh, K. H. Kim, C. Huh and E. T. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(7), 379 (2008). (in Korean).
 11. G. G. Yordanov, H. Yoshimura and C. D. Dushkin, *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.*, **322**, 177 (2008).
 12. G. G. Yordanov, H. Yoshimura and C. D. Dushkin, *Colloid Polymer Sci.*, **286**, 1097 (2008).
 13. V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith and M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2469 (2008).