

## 화학적 방법에 의한 CdSe 나노입자의 제조 및 특성

성명석<sup>1)</sup>, 이윤복<sup>2)</sup>, 김형국<sup>3)</sup>, 김양도<sup>4)</sup>

### Preparation and characterization of CdSe nanoparticles through a chemical route

MyoungSeok Sung, YoonBok Lee, HyongKuk Kim, Yangdo Kim

Key words : CdSe, quantum dots, ultrasonic irradiation

**Abstract :** Diethnaolamine(DEA)을 함유한 수용액을 ultrasonic irradiation에 의하여 CdSe 반도체 양자점을 제조하였고 제조된 양자점의 광학적 성질을 조사하였다. CdSe 양자점 제조시 카드뮴을 제공하는 물질로는  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 를, 셀레늄을 제공하는 물질로는 Se powders를  $Na_2SO_3$  수용액에서  $90^\circ C$ , 1시간 reflux 한  $Na_2SeSO_3$ 를 사용하였다. 상온에서 고출력의 초음파 조사 ( $20kHz$ ,  $60Wcm^{-2}$ )에 의한 CdSe 반도체 양자점을 얻기 위하여 초음파 시간을 각각 변화시켰고 XRD, UV-Vis, PL, TEM, XPS를 사용하여 CdSe 나노 입자의 특성을 분석하였다. CdSe 흡수스펙트럼을 분석한 결과  $450 \sim 640nm$  범위에서 양자점 형성에 의한 엑시톤 흡수 봉우리가 관찰되었음을 확인할 수 있었다. 또한 초음파 조사 시간을 5분, 15분, 30분으로 증가시키에 따라  $505nm$ ,  $525nm$ ,  $545nm$ 로서 엑시톤의 흡수 파장이 장파장 쪽으로 이동함을 확인함으로써 초음파 조사 시간에 따라 CdSe 양자점의 크기를 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

II-VI족의 화합물 반도체인 CdSe는 실온에서 밴드갭이 1.72eV로서 우수한 광감도를 갖고 있어 광전자재료로서 기대되어<sup>(1,2)</sup>, 최근에 우수한 광감도를 이용한 광센서, 발광소자 및 태양전지로서 개발되어 실용화로 연구가 진행되고 있다<sup>(3)</sup>. 종래 CdSe 합성법은 Cd와 Se 직접반응 또는 Cd 혹은  $CdCl_2$ 에  $H_2Se$ 를 통하여 합성되고 있다<sup>(4)</sup>.  $H_2Se$ 는 독성이 아주 높기 때문에 취급 시 충분한 주의가 요구된다. 최근 유기금속열분해법(MOCVD) 및 분자선에피택시(MBE) 등에 의한 새로운 결정성장법에 의하여 고품질의 CdSe 박막이 제조되고 있지만 기상반응에 의하여 제조된 고가 진공장치 및 기기를 필요하기 때문에 양산화의 관점에서 많은 제한이 따른다. 보다 안정적인 CdSe 양자점을 제조하기 위해서는 원자들간의 반응 결합이 빨리 일어나게 하고 동시에 크기 성장은 천천히 일어나게 하는 용액상으로부터 양자점을 제조하는 방법이 연구 개발되어 왔다<sup>(5)</sup>. 대표적인 예로서는 콜로이드 합성법(Alivisatos와

Peng's group)<sup>(6)</sup>과 수열(용매가열) 합성법(Qian'group)<sup>(7)</sup>이 알려져 있다. 최근, H.Y. Chen, Shu Xu 등<sup>(8)</sup>은 초음파 조사를 이용하여 상온의 용액상에서 CdSe 양자점을 제조하였다고 보고하였다. 초음파를 조사시켜 양자점을 제조하는 방법은 모체로 사용한 수용액에 짧은 시간 동안 초음파를 조사함으로써 작은 기포 형성에 따른 화학적 효과로 인하여 수많은 이온들간의 화학반응을 발생시키거나 촉진시키는 원인으로 작용하여 특이한 구

1) 부산대 재료공학부

E-mail : zektoma@pusan.ac.kr

Tel : (051) 510-3439 Fax : (051) 512-0528

2) 부산대 유전체 물성 연구소

E-mail : yblee@pusan.ac.kr

Tel : (051) 510-1869 Fax : (051) 515-2390

3) 부산대 유전체 물성 연구소

E-mail : hkkim@pusan.ac.kr

Tel : (051) 510-1869 Fax : (051) 515-2390

4) 부산대 재료공학부

E-mail : yangdo@pusan.ac.kr

Tel : (051) 510-3439 Fax : (051) 512-0528

조를 얻는 것이 가능하여 금속, 산화물, 탄화물, chalcogenide 등의 나노 입자 제조에 활용하고 있다.

본 연구에서는 초음파를 이용한 양자점 제조방법을 이용하여 DEA를 함유한 수용액상에서 cadmium chloride와 sodium selenosulfate 용액을 혼합한 후, 초음파 조사에 의하여 CdSe 나노입자를 제조하였다. 특히 초음파 시간을 변화시켜 가면서 양자점을 제조하고 그 광학적 흡수스펙트럼을 측정 분석함으로써 초음파 시간에 따른 양자점의 성장단계를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 CdSe 나노입자의 합성

II-VI 족 반도체 화합물을 수용액으로부터 CdSe 나노입자를 제조하기 위하여 본 연구에서는 사용한 제조 방법의 특징은 모체로 사용한 수용액에 초음파를 조사함으로써 수많은 이온 상태의 물질이 존재하도록 하여 화학반응이 이루어지도록 하는 것이다. 본 실험에서 CdSe 양자점 제조시 카드뮴을 제공하는 물질로는  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 를, 셀레늄을 제공하는 물질로는 Se powders를  $Na_2SO_3$  수용액과 함께  $90^\circ C$ , 1시간 reflux 한  $0.2M Na_2SeSO_3$  용액을 사용하였다. 10ml DEA(99%)를 함유한 90ml 증류수에  $0.4567g(1.9mmol)$   $CdCl_2$ 을 첨가한 후  $0.2M Na_2SeSO_3$  용액을 10ml 첨가하여 전체 용액이 100ml가 되게 하였다. 이렇게 얻어진 혼합 수용액을 상온에서 고출력의 초음파(20kHz,  $60Wcm^{-2}$ )로 5 ~ 30분 동안 조사하여 CdSe 나노 입자를 콜로이드 상태로 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리한 후 50 ~ 120분 동안 진공 건조하였다.

### 2.2 CdSe 양자점의 특성 분석

분말의 결정구조 및 격자상수를 확인하기 위하여 X-선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 X-선은 Cu K $\alpha$ 인 파장  $1.542\text{\AA}$ 를 사용하였다. 나노 입자 크기와 형태를 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였고, X-선형광분광기(XPS)를 이용하여 CdSe 나노 입자의 생성 여부를 확인하였다. 자외선-가시광선분광기(UV-Vis spectrometer)를 사용하여 나노 입자의 성장 과정에 따른 표면 공명흡수 현상을 측정하였고, 또한 Photoluminescence spectroscopy

를 사용하여 입사광원이  $\lambda=380nm$  인 조건하에서 CdSe의 발광 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD Analysis

10 vol.% DEA를 함유한 수용액을 30분 동안 초음파 조사한 후 얻어진 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $2\theta$  값이  $26.34^\circ$ ,  $43.62^\circ$ ,  $50.2^\circ$ 에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절피크가 관찰되었다. 격자정수는  $a = 6.415\text{\AA}$ 으로서 보고된 값(JCPDS Card file No. 19-0191)과 거의 유사한 입방정의 CdSe 이었다. CdSe의 결정립 크기가 작아 XRD 회절피크는 broad하였으며, 결정립 크기를 Scherrer 식을 이용하여 구한 결과  $d=2.7nm$ 이었다.

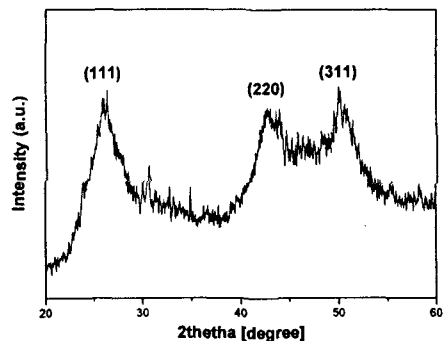


Fig. 1. XRD pattern of CdSe nanoapeticles synthesized in 10 Vol.% DEA with sonication time 30 minutes.

### 3.2 TEM analysis

Fig. 2는 CdSe 나노 입자에 대한 TEM 사진을 나타내었다. 나노 입자들이 큰 표면장력으로 인하여 응집된 형태로 관찰되었다. TEM 사진을 확대하여 분석한 결과 2-6nm 크기를 갖는 구형에 가까운 형상이 확인 되었다. 입도 분석 결과 평균입경은 3.4nm이고, 표준편차는 0.58 이었다. 이러한 결과는 XRD 분석 결과와 거의 유사하였다. 또한 전자회절선으로부터 CdSe는 Zinc blend 구조이며 각 회절선은 (111), (220), (311)이었다.

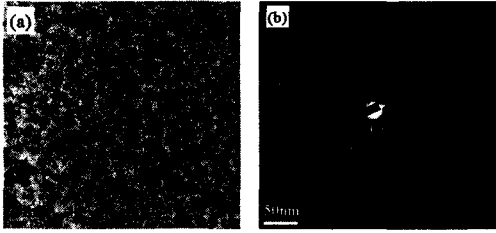


Fig. 2. TEM image (a) and SAED pattern (b) for CdSe nanoparticles synthesized in 10 Vol.% DEA with sonication time 30 minutes.

### 3.3 XPS analysis

CdSe 나노입자에 대한 XPS분석을 행하였다. CdSe의 전형적인 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Cd와 Se를 확인할 수 있었고, C와 O는 재료의 표면 혹은 흡착된 기체 분자에 의한 것이다. 405eV와 411.8eV에서 두 개의 인접한 강한 피크는 CdSe에서 Cd 3d의 결합에너지이고, 53.6eV에서 강한 피크는 Se 3d의 결합에너지에 해당하였다. 이러한 결과는 순수 CdSe에 가까운 것으로 XRD 분석한 결과와 거의 일치하였다.

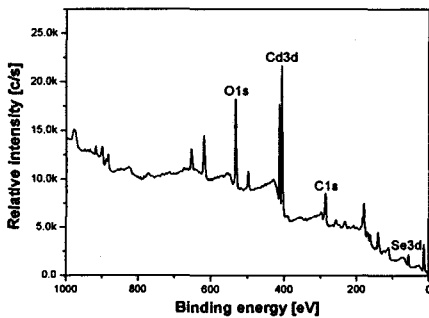


Fig. 3. Typical XPS spectra of CdSe nanoparticles synthesized in 10 Vol.% DEA with sonication time 30 minutes.

### 3.4 UV-Vis Spectra

10 Vol.% DEA를 함유한 수용액으로부터 CdSe 나노입자의 성장과정을 조사하기 위하여 초음파 조사 시간을 5분, 15분 30분으로 변화시켜 콜로이드 용액의 색변화 및 광흡수 스펙트럼을 조사하였다. Sonication time이 5분일 때 yellow-orange seed

particles은 약 545nm에서 absorption edge를 나타내었고, 산출된 에너지밴드 값(Eg)은 2.26eV로 벌크 CdSe (Eg=1.74eV)보다 160nm 이상 blue-shifted 된 흡수피크를 나타내었다. 또한 15분과 30분인 경우 흡수피크는 567nm와 590nm (Eg=2.17eV와 2.09eV)로서 orange-red 색으로 변하였다. 따라서 초음파 시간이 증가함에 따라 흡수피크는 장파장으로 전이하는데 이것은 입자의 성장에 기인한 것이다. 나노 입자의 성장은 일반적으로 과포화용액으로부터 CdSe seed로부터 입자가 성장하거나 Ostwald ripening에 의한 것으로 일어난다.

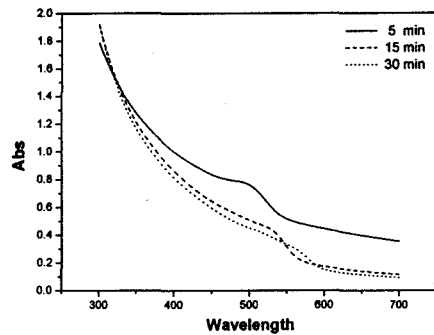
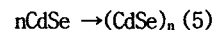
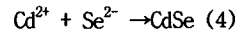
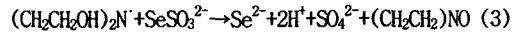
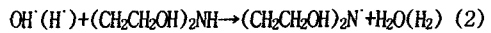
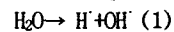


Fig. 4. UV-Vis spectra of CdSe nanoparticles with different sonication time : 5, 15, and 30minutes.

초음파를 이용하여 CdSe 나노 입자의 형성 반응은 다음과 같다.



식(1)은 거품의 붕괴과정에서 형성된 H와 OH 라디칼의 형성 반응이다. 반응식(2) ~ (5)는 CdSe 나노 입자를 형성하는 주요 반응으로 식(2)는 H와 OH 라디칼에 의하여  $(CH_2CH_2OH)_2NH^+$ 로부터 탈수소하여  $(CH_2CH_2OH)_2N^+$  라디칼을 형성하는 것이다.  $(CH_2CH_2OH)_2N^+$ 은 높은 환원 라디칼로서 식(3)과 같이  $SeSO_3^{2-}$ 와 분해 반응하여  $Se^{2-}$ 을 형성하며 이렇게 얻어진  $Se^{2-}$  이온은  $Cd^{2+}$  과 결합하여 CdSe 나노 입자를 형성한다. 이와 같은 초기 과정에서 형성된 CdSe 나노입자는 불안정하며, 초음파 조사 시간이 경과함에 따라 입자는 성장할 것이다. 즉, 초기과

정에서 형성된 미세한 입자들은 식(5)에 의한 과정에 의하여 점진적으로 성장할 것이다. 이러한 입자 성장 과정은 초음파 조사 시간에 따른 흡광스펙트럼 분석 결과(Fig. 4)와 일치하였다.

#### 4. 결론

II-VI 족 반도체 화합물인 CdSe를 수용액으로부터 제조하기 위하여, 본 연구에서 사용한 제조 방법의 특징은 모체로 사용한 수용액에 초음파를 조사함으로써 수많은 이온 상태의 물질이 존재하도록 하여 화학반응을 촉진되게 하는 것이다. 초음파 조사로 형성된  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{N}^+$ 이  $\text{Cd}^{2+}$  과  $\text{Se}^{2-}$ 을 결합시켜 주는 매개체 역할을 하므로 CdSe 나노입자가 형성될 것이다. 초음파를 조사시켜 수용액에서 양자점이 원자 크기 상태에서 더 큰 크기 상태로 진행되는 과정을 조사 시간에 따라 단계별로 관찰하여 나노 입자의 크기를 정밀하게 제어할 수 있었다. 이러한 모든 제조과정이 상온 중, 수용액으로부터 이루어지므로 보다 효율적인 반도체 양자점 합성 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

#### References

- [1] Weixin Zhang, Cheng Wang, Lei Zhang, Xiaoming Liu, Kaibin Tang, and Yitai Qian, 2000. "Room Temperature Synthesis of Cubic Nanocrystalline CdSe in Aqueous Solution", *Journal of Solid State Chemistry* 151., 241-244
- [2] B.J. Landi, S.L. Castro, H.J. Ruf, C.M. Evans, S.G. Bailey, and R.P. Raffaele, 2005. "CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells", *Solar Energy Materials & Cells* 87. 733-746
- [3] J.H. Fang, X.M. Lu, X.F. Zhang, D.G. Fu and Z.H. Lu, 1998. "CdSe/TiO<sub>2</sub>nanocrystalline solar cells", *Supermolecular Science* 5., 709-711
- [4] Z. Adam peng and Xiaogang peng, 2002. "Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nsnocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.124, No. 13, 3343-3353
- [5] Ivan Sondi, Olavi Siiman, and Egon Matijevic, 2004. "Synthesis of CdSe nanoparticles in the presence of aminodextran as stabilizing and capping agent", *Journal of Colloid and Interface Science* 275., 503-507
- [6] Yadong Li, Zhaoyu Wang, and Yi Ding, 1999. "Room Temperature Synthesis of Metal Chalcogenides in Ethylenediamine", *Inorganic Chemistry Vol. 38., No. 21,* 4737-4740
- [7] Yi Xie, Bin Li, Huilan Su, Xianming Liu and Yitai Qian, 1999. "SOLVOTHEMAL ROUTE TO C<sub>6</sub>Te<sub>2</sub> NANORODS", *NanoStructured Materials,* Vol. 11, No. 4, 539-544
- [8] Jun-Jie Zhu, Shu Xu, Hui Wang, Jian-Min Zhu, and Hong-Yuan Chen, 2003. "Sonochemical Synthesis of CdSe Hollow Spherical Assemblies Via an In-Situ Template Route", *Advanced Materials Vol 15., No. 2*