

## CdSe 나노 입자의 이방성 구조 제어 및 특성연구

김신호 · 박명국<sup>a</sup> · 김양도\*

부산대학교 재료공학부, <sup>a</sup>한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 CIS태양전지 실험실

### Preparation and Characteristics of Elongated CdSe nanoparticles

Shinho Kim, Myoung guk Park<sup>a</sup> and Yangdo Kim\*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>a</sup>Korea Institute of Energy Research, Solar Cells Research Center, Daejeon 305-343, Korea

(Received April 23, 2008; Accepted June 9, 2008)

**Abstract** Elongated CdSe nanoparticles with a diameter of 3-7 nm have been successfully synthesized using two surfactants of trioctylphosphine (TOP) and hexadecylamine (HDA) at 160°C. The formation of elongated CdSe nanoparticles is possibly due to the cooperative effects from both the different binding capability of two surfactants (TOP and HDA) and intrinsically anisotropic crystal structure of the CdSe. The electron diffraction pattern of CdSe nanoparticles revealed the formation of wurtzite phase. The CdSe samples showed red-shifted wavelength from 560 to 580 nm with increasing the refluxing time due to the gradual growth of CdSe nanoparticles. The relatively broad absorption band can be attributed to the surface state of CdSe nanoparticles. The possible formation mechanism of elongated CdSe nanoparticles was proposed and the characteristics of CdSe have been discussed as well.

**Keywords** : Cadmium selenide, Elongated structure, Hexadecylamine (HDA)

### 1. 서 론

카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 II-VI족 반도체 화합물로서 실온에서 에너지 밴드갭이 1.72eV로서 우수한 광감도를 갖고 있다. CdSe 나노 입자는 분자빔 에피택시 (beam epitaxy), 화학기상증착법(CVD)[1] 등과, n-heptane, n-octane, iso-octane 등의 alkane류 또는 benzene, toluene, xylene 등 방향족 탄화수소의 비극성 유기용매로부터 역미셀을 형성하여 이것으로부터 입자를 성장시키는 역미셀법[2], 금속 열분해성 원료를 고온의 액상 매체에 주입하고 결정 성장시키는 유기 금속 열분해법[3], 산과 염기 반응을 구동력으로 하여 비교적 낮은 온도에서 반도체 결정을 수반하는 액상 반응법[4] 등의 액상합성법이 있다.

나노입자를 소자 적용할 때 이방성의 나노 로드(nano rod)는 양자점에 비해 우수한 정렬성을 가지며

캐리어의 이동도를 향상시켜 소자의 효율을 증대시킬 수 있다. 최근에는 이방성 구조를 가지는 나노 로드, 나노 와이어(nano wire)를 이용한 소자의 적용연구가 진행되고 있으며 Alivisatos[5]의 그룹의 경우 CdSe, CdTe 나노 로드를 이용한 LED, 광센서 및 태양전지로 개발되어 실용화 연구가 진행되고 있다.

C. B. Murry[4]가 유기 금속 열분해법을 이용한 CdE(S, Se, Te) 형상제어에 관한 연구를 발표한 이후 Tri-octylphosphine(TOP), Tri-octylphosphine oxide (TOPO)를 기반으로 하는 CdE 형상제어에 관한 수많은 연구가 진행되었다. TOP, TOPO를 기반으로 하는 CdSe 나노입자의 합성은 다양한 Cd, Se의 공급원을 이용할 수 있으며 공정 조건에 따른 입자의 크기 및 형상제어에 유리하여 고품질의 나노입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 금속물질의 분해를 위한 공정온도가 200~300°C로 높고, 사용되는 물질이 인

\*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2478; E-mail : yangdo@pusan.ac.kr]

체에 매우 유해하므로, 나노입자의 실용화 연구의 원활한 진행을 위해 보다 안정하고 간단한 공정을 필요로 하게 되었다. 이에 따라 최근에 액상 합성법을 이용한 CdSe의 나노입자 합성 연구가 시행되었으나 낮은 반응온도로 인해서 나노입자의 형상제어에는 큰 이점을 보지 못하고 있다[4].

CdSe가 이방성 구조로 성장하기 위해서는 저온 안정상의 입방정 구조보다 고온 안정상인 육방정 구조가 유리하다. 육방정의 경우 이방성을 가져 TOP 등의 첨가제가 상대적으로 표면적이 높은 측면  $[1\bar{1}00]$ 에 흡착되어 입자성장을 방해하게 되고,  $[001]$  방향인 c 축으로 성장을 유도한다. 이러한 점은 CdSe의 나노 로드 합성초기에 육방정상을 형성할 수 있는 일정한 온도가 필요함을 알 수 있게 한다.

본 연구에서는 유기 금속의 분해 온도를 낮추어 기존의 방법보다 합성온도가 낮고 상전이 온도보다 높은 온도에서 나노 로드 보다 종횡비(aspect ratio)가 낮은 이방성 구조를 가지는 CdSe 나노입자를 합성하였고, 이에 따른 상변화 및 형상변화와 광학적 특성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 저온에서 CdSe 나노형상 제어를 위해서 금속분해 온도가 낮은 공급물질을 사용하였다. Ar 분위기 하에서  $CdCl_2 \cdot 4H_2O$  (1000  $\mu\text{mol}$ )를 hexadecylamine(HDA) 4 g과 함께 반응기에 넣고 교반하면서 190°C까지 가열하여 안정화 된 혼합물을 만든 후 반응 온도인 160°C까지 온도를 낮추었다. Se(500  $\mu\text{mol}$ )을 TOP 2 ml에 녹인 TOP-Se를 제조 후 반응온도에서 반응기에 빠르게 주사하였고, 총 반응 시간 3시간 동안 한 시간 간격으로 일정량의 샘플을 채취하여 반응 시간에 따른 입자의 광학적 특성을 검토하였다. 얻어진 샘플은 에탄올을 이용하여 반복 수세하였고, 50°C 진공 하에서 약 4시간 건조하였다.

이렇게 얻어진 반응 생성물에 대하여 CdSe의 결정 구조를 확인하기 위하여 X선 회절장치(XRD)를 사용하였고, 이때 X-선은  $CuK\alpha$ 인 파장 1.542Å를 사용하였다. 입자 크기와 형태를 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였고, X선 형광 분광기(XPS)를 이용하여 나노 입자의 생성여부를 확인하였다. 자외선 분광기(UV-Vis spectrometer)를 사용하여 입자의

성장 과정에 따른 표면 공명흡수 현상을 측정하였으며, PL(photoluminescence)을 이용하여 입자 성장에 따른 발광 특성을 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TOP-HDA를 이용하여 160°C에서 3시간 동안 반응하여 얻어진 반응생성물에 대한 X선 회절 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 회절면 (100), (002), (101), (110), (112)의 5개의 회절피크를 관찰 할 수 있었고, 이를 통해 CdSe의 고온 안정상인 wurtzite 구조임을 알 수 있었다. CdSe의 생성 여부 및 순도를 조사하기 위하여 XPS 분석을 행하였다(그림 2). 405.45 eV와 412.3 eV에서 두 개의 인접한 강한 피크는(그림 2(a)) CdSe에서 Cd3d의 결합에너지이고, 53.6 eV에서 피크는(그림 2(b)) Se3d의 결합 에너지에 해당하였다. Cd와 Se 이외에 불순물에 관한 피크를 확인할 수 없었으며, 전형적인 CdSe의 결과로서, 이는 XRD 회절분석과 일치하는 결과이다.

그림 3은 이들 반응 생성물에 대한 TEM 사진이다. 약 3~7 nm 크기의 좁쌀모형의 나노입자를 얻을 수 있었고, 전자 회절 분석을 통해 육면체의 결정 구조임을 알 수 있었다. 이는 육면체 wurtzite 구조가 c 축으로 성장한 것으로 보이며, XRD 회절 피크와 유사한 결과를 가진다.

어떤 물질의 결정 구조가 이방성을 가지지 않는 경우 나노 결정이 로드 또는 와이어(nano wire) 형태로 성장하기 위해서는 높은 화학포텐셜을 필요로

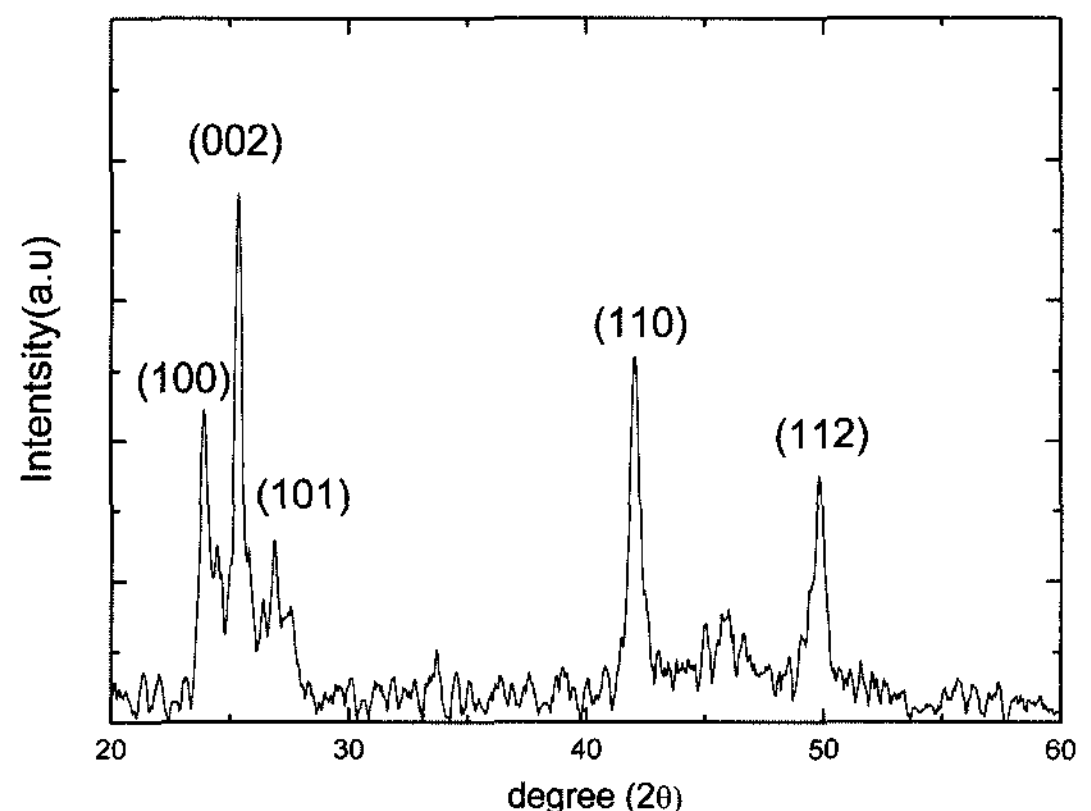


Fig. 1. Typical XRD diffraction pattern of as-prepared CdSe synthesized at 160°C.

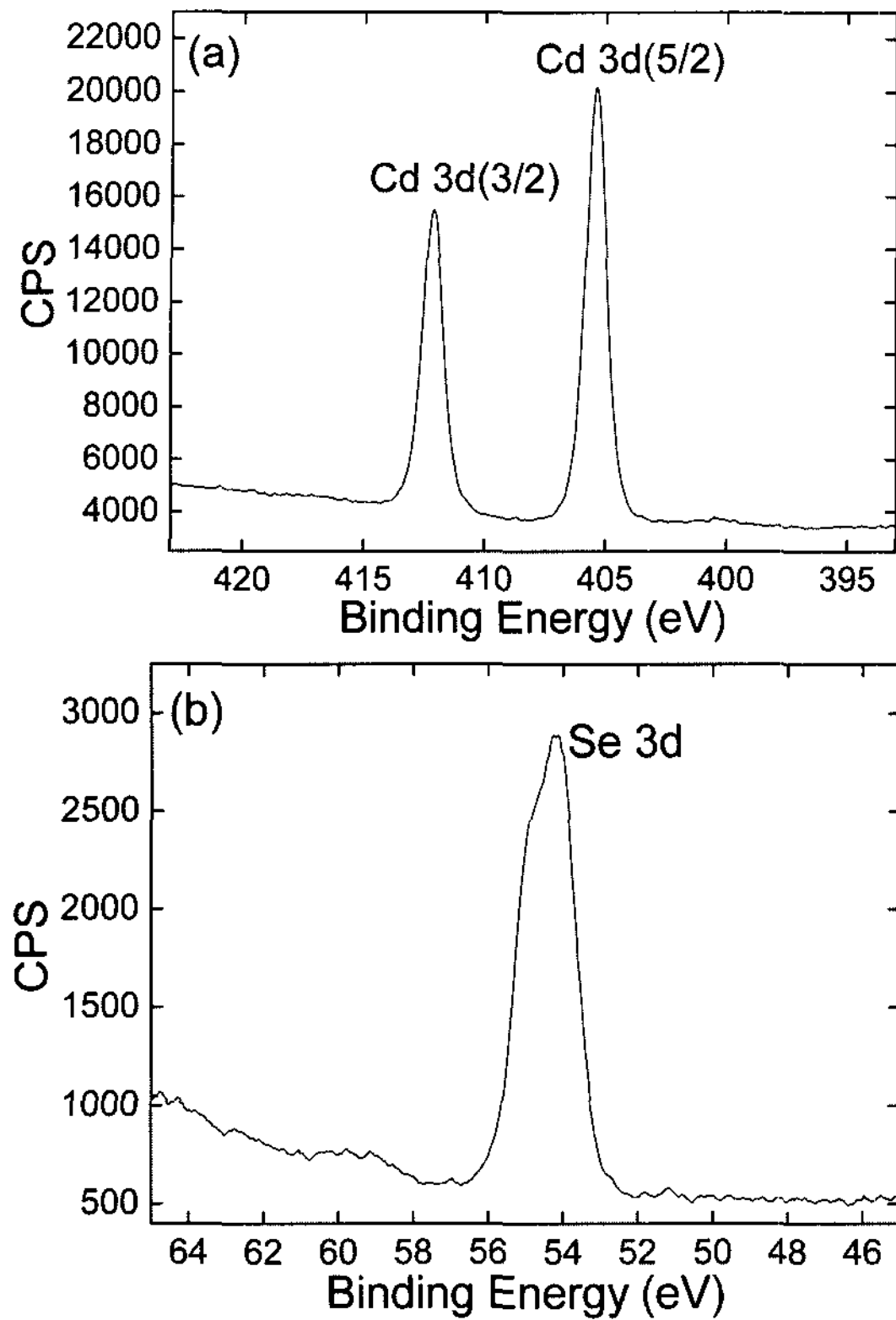


Fig. 2. XPS spectra of as-prepared CdSe synthesized at 160°C.

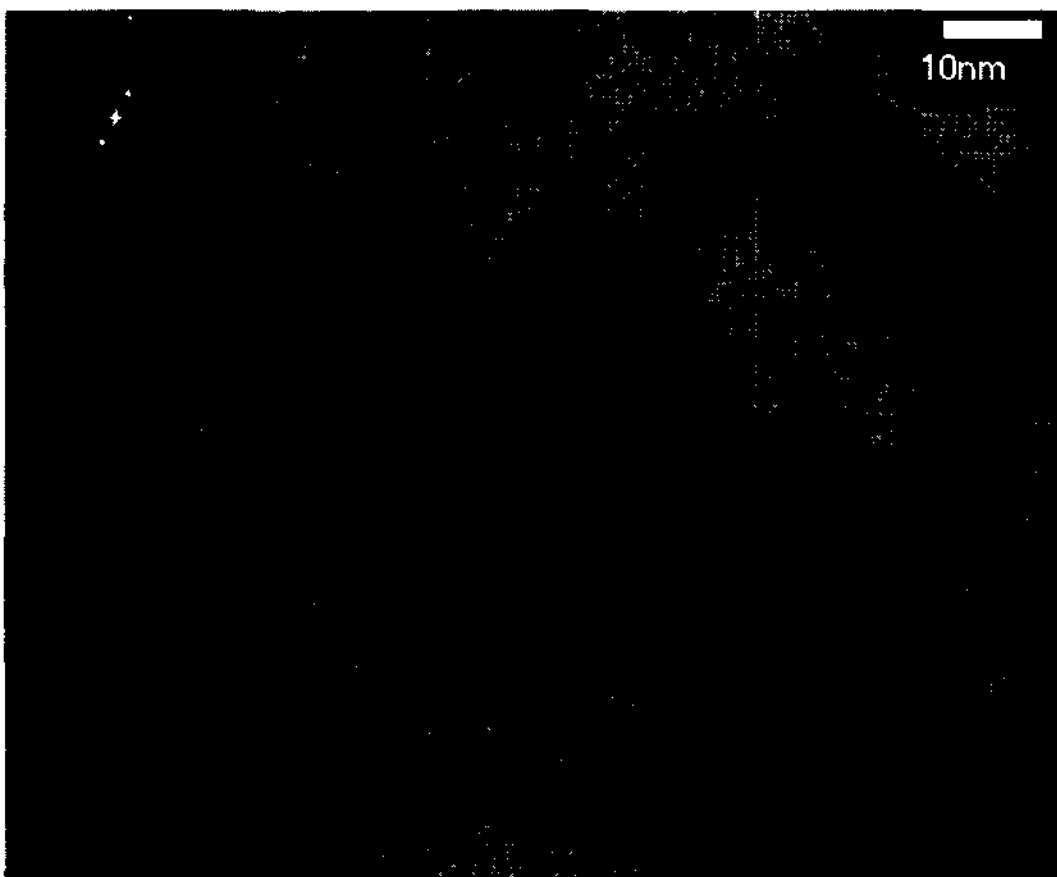


Fig. 3. TEM image of as-prepared CdSe sample stirred for 3 hours. Inset shows the single electron diffraction pattern of CdSe.

하게 된다. 결과적으로 이방성 구조를 성장시키기 위해서는 상대적으로 높은 화학 단위체의 농도가 필요하게 되는데, 이러한 조건은 가늘고 긴 형상의 형성

을 위한 외부 환경의 온도에 의해 공급된다[6-8]. Würzite CdSe의 경우 일정 길이의  $c$  축을 가지고 있어  $c$  축 방향으로 내부의 broken symmetry가 존재한다[8-11]. 입자의 크기가 Bohr 반지름 보다 작은 나노입자의 경우, 입자의 표면적은 bulk 상태에 비해 넓은 표면적을 가지게 된다. 넓은 표면적으로 인해 나노입자의 표면은 불안정해지고, 표면 안정화를 위해서 불순물의 흡착 또는 입자간의 응집이 발생한다. 육방정 나노입자의 경우 (100), (010) 면은 (001) 보다 더욱 넓은 면적을 가지고 있어,  $a$ ,  $b$  축으로의 성장이  $c$  축보다 더 빠르게 일어난다. 그러므로 입자의  $c$  축 성장을 위해서는 측면 성장을 방해할 수 있는 강한 첨가제가 필요하다. CdSe 나노입자의 일축 성장은 내부의 이방성 구조와 TOP, HDA의 첨가제의 상호 작용에 의해 이루어진 것으로 보이는데, 상대적으로 넓은 표면적을 가지는 육면체 측면에 강한 결합력을 가지는 TOP가 흡착되어 측면 성장을 방해하고, 결과적으로  $c$  축으로 성장하게 된 것으로 보인다. 종래의 합성방법에서 Cd 공급원의 분해는 높은 온도(200~300°C)에서 일어나게 되는데[3],  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 낮은 온도(200°C 이하)에서 분해되었고, würtzite 구조의 형성 온도 이상에서 첨가제의 상호 작용에 의해 이방성 구조의 CdSe 나노 입자 합성을 가능하게 하였다.

그림 4는 입자 성장 시간에 따른 CdSe 나노 입자의 광흡수 스펙트럼을 분석한 결과이다. 반응 시간이 1시간 일 때 샘플은 약 560 nm에서 최대흡수 파장

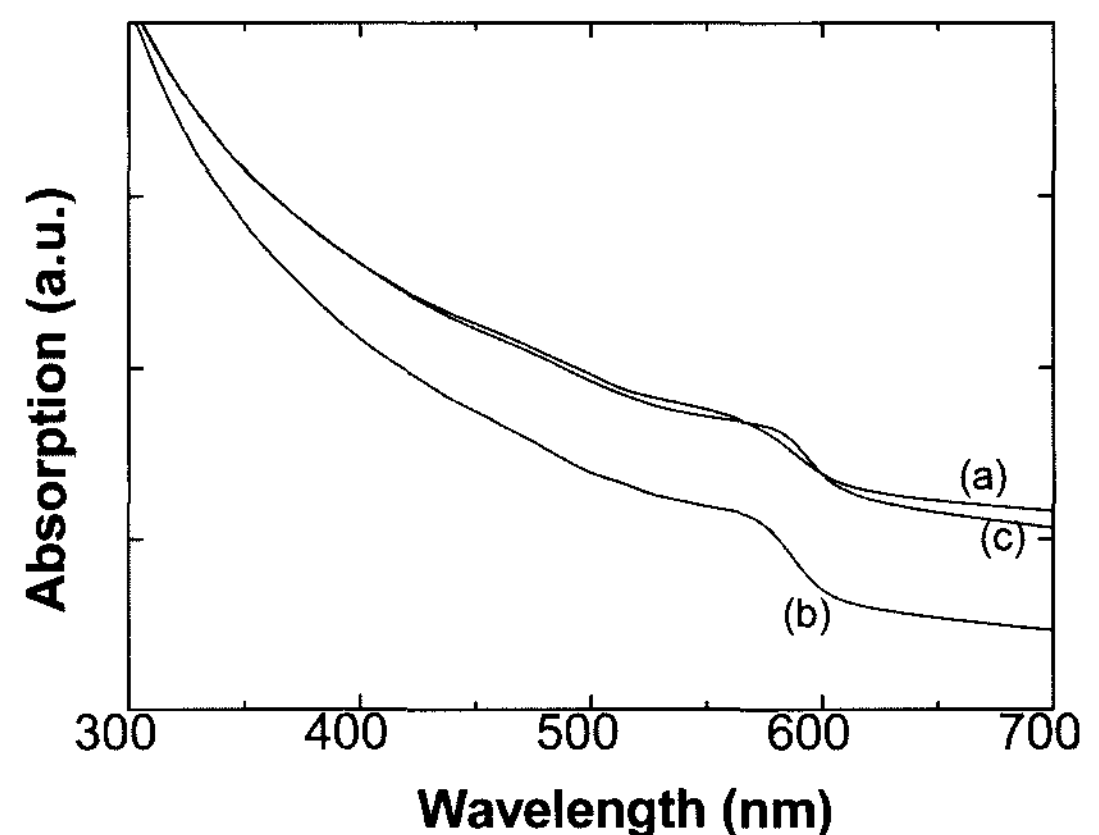


Fig. 4. UV-vis spectra of CdSe samples synthesized with different stirring times for (a) 1 hour, (b) 2 hours and (c) 3 hours.

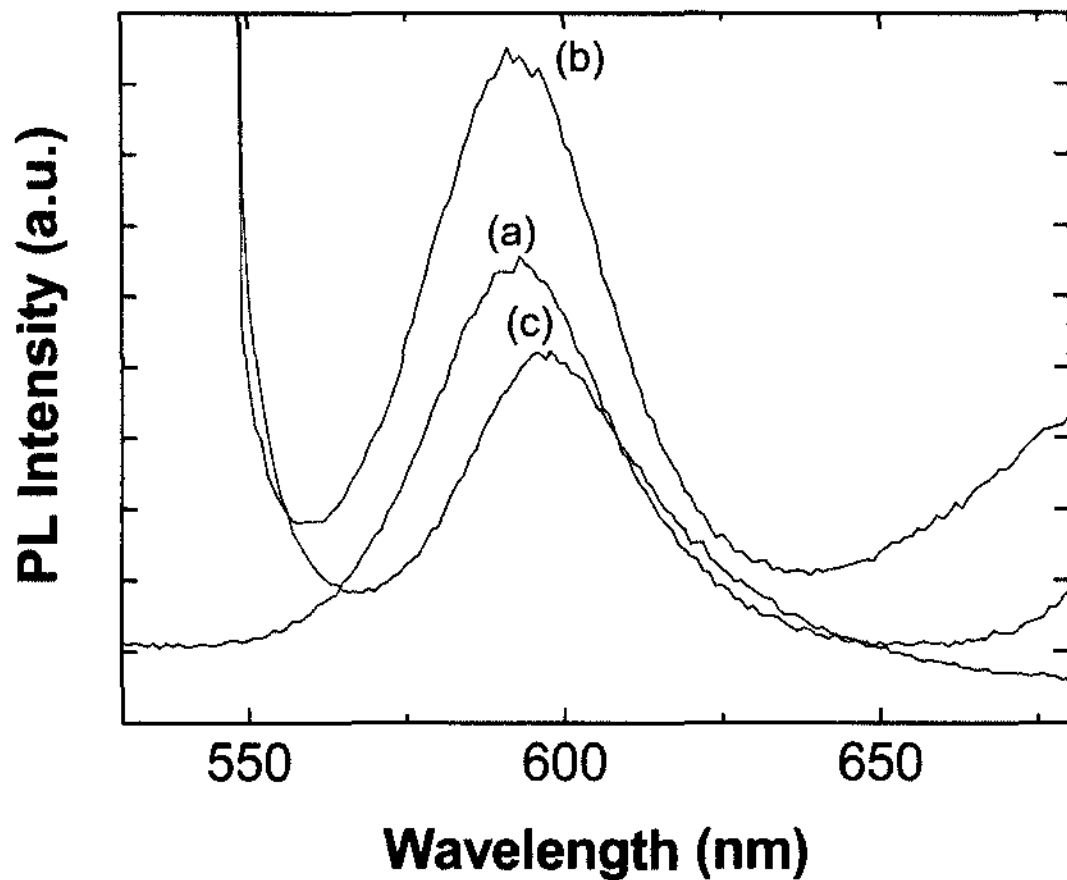


Fig. 5. Photoluminescence spectra of CdSe samples synthesized with different stirring times for (a) 1 hour, (b) 2 hours and (c) 3 hours.

을 가졌으며, 약 2.19 eV의 밴드갭 에너지를 가진 것을 알 수 있었다. 일반적인 CdSe(1.74 eV)와 비교할 때 제조된 나노 입자는 약 165 nm의 청색편이(blue shift)가 일어난 것이며, 양자구속효과(quantum confinement effect)에 따른 입자 크기에 따른 밴드갭 에너지의 증가를 확인하였다. 반응 시간이 2시간일 때에는 570 nm( $E_g=2.10$  eV), 3 시간에서는 580 nm( $E_g=2.01$  eV)의 최대 흡수 피크를 보였으며, 시간에 따른 입자성장으로 인한 적색편이(red shift)를 관찰할 수 있었다. 180분 샘플의 흡광 파장에서 Brus Equation[12]을 적용하여 보았을 때 약 6 nm의 결정립 크기를 가졌고, 이는 TEM 결과와 거의 유사하였다.

그림 5는 PL 분석 결과를 나타내었다. 넓은 범위의 흡광 피크는 입자의 표면 상태에 기인한 것으로 보이며, 반응 시간에 따른 최대 발광 피크의 적색편이는 UV-vis 결과와 일치하였다. 반응 시간에 따라 발광파장의 최대 피크가 단파장에서 장파장으로 이동하였으며, 이는 나노입자의 크기 의존적 성질, 즉 나노입자의 크기가 증가할수록 입자의 에너지 밴드갭의 크기가 감소하여 발광 파장의 적색편이가 일어난 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

기존의 유기금속열분해법 보다 낮은 온도인 160°C

에서 TOP-HDA 기반의 이방성 구조를 가지는 CdSe 나노 입자를 합성하였고, 이에 따른 상분석 및 시간에 따른 광학적 특성을 검토하였다. CdSe 나노 입자는 약 3-7 nm 크기를 가졌으며, XRD 분석결과 wurtzite 구조를 가진 것을 알 수 있었다. Cd 공급원으로 사용된  $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ 는 저온에서 쉽게 분해되어 고온이 아니더라도 첨가제의 상호작용과 결정구조로 인해 이방성 구조의 나노 입자 합성이 가능한 것을 알 수 있었다. UV-vis, PL의 결과에서 흡광 및 발광 파장의 피크가 장파장으로 이동하는 적색편이 현상을 통해 나노입자의 크기 성장을 확인할 수 있었고, 반응 시간 조절을 통한 흡광 및 발광에 적합한 샘플의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(과제번호: R01-2007-000-20757-0)의 지원으로 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] M. Adachi, S. Tsukui and K. Okuyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 77.
- [2] T. Hirai, M. Nanba and I. Komasaawa: *J. Collid. Sci.*, **268** (2003) 394.
- [3] C. B. Murry, D. J. Norris and M. G. Bawendi: *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8706.
- [4] Y. Li, H. Liao, Y. Fan, L. Li and Y. Qian: *Mater. Chem. Phys.*, **58** (1999) 87.
- [5] W. U. Huynh, J. J. Dittmer and A. P. Alivisatos: *Science*, **295** (2002) 2425.
- [6] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos: *Nature*, **404** (2000) 59.
- [7] Z. A. Peng and X. G. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 1389.
- [8] L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos: *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 12800.
- [9] V. F. Puentes, K. M. Krishnan and A. P. Alivisatos: *Science*, **291** (2001) 2115.
- [10] M. A. Malik, N. Revaprasadu and P. O'Brien: *Chem. Mater.*, **13** (2001) 913.
- [11] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lacante and B. Chaudret: *Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2984.
- [12] L. E. Brus: *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 2555.