

## ZnSe:Eu 양자점의 표면결함이 광학특성에 미치는 영향

정다운<sup>a,b</sup> · 박지영<sup>a</sup> · 서한욱<sup>a</sup> · 임경묵<sup>a</sup> · 성태연<sup>b</sup> · 김범성<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>한국생산기술연구원 한국희소금속산업기술센터, <sup>b</sup>고려대학교 신소재공학과  
<sup>c</sup>과학기술연합대학원대학교 희소소재 및 반도체 패키징 공학

## The Effect of Surface Defects on the Optical Properties of ZnSe:Eu Quantum Dots

Da-Woon Jeong<sup>a,b</sup>, Ji Young Park<sup>a</sup>, Han Wook Seo<sup>a</sup>, Kyoung-Mook Lim<sup>a</sup>,  
Tae-Yeon Seong<sup>b</sup>, and Bum Sung Kim<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Korea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon Metropolitan City, 21999, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea

<sup>c</sup>Department of Critical Materials and Semiconductor Packaging Engineering, University of Science and Technology, Daejeon Metropolitan City, 34113, Korea

(Received August 1, 2016; Revised August 12, 2016; Accepted August 15, 2016)

**Abstract** Quantum dots (QDs) are capable of controlling the typical emission and absorption wavelengths because of the bandgap widening effect of nanometer-sized particles. These phosphor particles have been used in optical devices, photovoltaic devices, advanced display devices, and several biomedical complexes. In this study, we synthesize ZnSe QDs with controlled surface defects by a heating-up method. The optical properties of the synthesized particles are analyzed using UV-visible and photoluminescence (PL) measurements. Calculations indicate nearly monodisperse particles with a size of about 5.1 nm at 260°C (full width at half maximum = 27.7 nm). Furthermore, the study results confirm that successful doping is achieved by adding Eu<sup>3+</sup> preparing the growth phase of the ZnSe:Eu QDs when heating-up method. Further, we investigate the correlation between the surface defects and the luminescent properties of the QDs.

**Keywords:** ZnSe, Quantum Dots, Degassing, Photoluminescence, Europium

### 1. 서 론

양자점은 양자구속효과로 인해 물질 종류의 변화 없이도 수 나노미터의 결정 크기에 따라 흡수 또는 발광 파장을 제어할 수 있는 반도체 나노 입자로서 독특한 물리적, 광학적 특성을 이용하여 발광다이오드(LED), 디스플레이, 태양전지와 같은 다양한 응용분야에서 연구가 진행되고 있다[1-3]. 가시광선 영역대의 발광파장을 갖는 양자점으로 가장 많은 연구가 진행되어온 물질은 단연 CdSe 양자점이라 할 수 있다[4,5]. 최근에는 중금속인 Cd의 유해성에 대한 논란이 일어남에 따라 Cd를 대체하는 친환경 Cd-

free 양자점으로서 InP, ZnSe 등에 대한 연구가 활발하다[6,7]. 이들 중 InP는 희소금속인 In 을 사용한다는 단점이 있다. ZnSe의 경우 Zn는 지각 속에 널리 분포하는 원소로써 ZnSe 양자점의 밴드갭은 약 2.72 eV 이며 양자점으로 응용할 때 약 400 nm~455 nm의 blue 색상의 빛을 발광한다. 하지만 ZnSe 양자점에 Cu 또는 Mn등을 첨가함으로써 가시광선 전 영역대를 발광할 수 있다는 것이 여러 연구자들에 의해 밝혀졌다[8,9]. 이들 양자점을 포함하여 대부분의 양자점은 한가지 파장의 빛을 발광하는 것이 일반적이지만, 최근에는 ZnSe의 양자점에 란타늄족 물질인 Eu를 첨가하여 Eu<sup>2+</sup> 혹은 Eu<sup>3+</sup> 로의 천이를 이용하여 단일 양자

\*Corresponding Author: Bum Sung Kim, TEL: +82-32-458-5119, FAX: +82-32-458-5120, E-mail: bskim15@kitech.re.kr

점으로 다중발광을 유도함으로써 백색광을 내는 연구도 보고되고 있다[10,11]. 본 연구에서는 ZnSe 양자점의 Zn와 Se의 몰비와 합성온도를 주변수로 조절하여 ZnSe의 양자점을 최적화 하였고, ZnSe에 Eu를 첨가하여 합성을 진행하였다. 합성 시 탈기 공정의 유무를 통하여 최종적으로 합성된 ZnSe:Eu 양자점의 표면에 생기는 수화물, 산화물 등의 결합이 광학특성이 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 ZnSe 양자점을 합성하기 위해 ZnSe의 출발 물질로 Zn 전구체로서 Zinc stearate (98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 용매로는 1-Octadecene (ODE, 90%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 캡핑 리간드로는 Octadecylamine (ODA, 97%, Sigma-Aldrich)를 선택하였다. Se 전구체로는 Se powder (99.99%, Sigma-Aldrich)와 Tributylphosphine (TBP, 97%, Sigma-Aldrich) 사용하였다. Eu 전구체로는 Europium acetylacetonate hydrate (99.999%, Sigma-Aldrich)를 ODE에 상온에서 용해시켜 이용하였다. ZnSe 양자점의 합성조건을 최적화 하기 위해 Zn 전구체와 Se 전구체의 몰 비율은 각각 1:1, 1:3, 1:6의 조건으로 260°C에서 60초 동안 합성을 진행하였다. 각 조건에서 ODA의 몰농도는 Se의 1/3로 고정하였다. 최적의 값으로 고정된 1:6의 조건에서 합성온도를 각각 100°C, 150°C, 200°C, 240°C, 260°C, 280°C, 300°C에서 합성하여 온도조건에 따른 특성을 관찰하였다. 구체적으로 1:6 조건의 ZnSe 양자점 합성을 위해 Zn 전구체는 Zn stearate (0.01 mol)와 1-Octadecene (100 ml), Octadecylamine (0.02 mol)을 삼구플라스크에 담아 상온에서 교반시켰다. Se 전구체는 삼구플라스크에 Se powder (0.06 mol)와 Tributylphosphine (7 ml)를 담아 투명해질 때까지 상온에서 교반하였다. Se 전구체가 투명해지면 교반중인 Zn 전구체가 담겨있는 삼구플

라스크에 상온에서 주입 후 탈기 하지 않고 Heating-up 방법으로 양자점을 합성하였다. 이후 ZnSe:Eu 양자점의 합성을 위해 Zn:Se:Eu의 비율을 1:6:1로 고정하여 상온에서 혼합하여 Heating-up 방법으로 260°C에서 각각 15초, 30초, 60초 동안 합성하였다. 탈기공정을 추가한 degassed ZnSe:Eu 양자점의 합성은 Zn 전구체와 Eu 전구체를 상온에서 혼합하여 Ar 가스 분위기에서 150°C 20분동안 탈기공정을 거친 후 상온으로 자연냉각 하였다. 이후 Se 전구체를 주입하여 Heating-up 방법으로 260°C에서 각각 15초, 30초, 60초 동안 합성하였다. 각 조건에서 합성된 양자점은 원심분리기(Centrifugal separator, Combi 514R)를 사용하여 톨루엔과 다량의 무수에탄올을 이용하여 6500 rpm, 10 min, 10°C의 조건에서 2번 정제하였다. 양자점의 광학특성은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrometer, OPTIZEN 2120UV)를 사용하여 흡광도 그래프를 통해 흡수단(Absorption edge)을 확인하였고 365 nm 레이저가 장착된 광루미네선스(Photoluminescence, Maya2000-pro) 장비를 사용하여 양자점의 발광피크를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Zn와 Se의 몰 비율이 각각 1:1, 1:3, 1:6의 조건일 때 260°C에서 60초동안 합성된 양자점의 UV-Vis와 photoluminescence (PL) 데이터이다. 그림 1(a)에서 각 흡수피크는 1:1과 1:3에서는 390 nm, 1:6의 조건에서 395 nm의 파장에서 흡수피크가 나타났다. 그림 1(b)에서 각 발광피크는 1:1과 1:3에서 단일피크가 나타나지 않았다. 이것은 단분산의 양자점이 합성되지 않았음을 의미한다. 1:6에서는 최대발광파장( $\lambda_{max}$ )는 401.8 nm (Full Width at the Half Maximum (FWHM) = 17.6 nm)의 파장에서 가장 높은 강도를 갖는 단일피크의 양자점이 합성되었다. 각 조건 중에서 1:6의 조건이 가장 높은 강도의 균일한 ZnSe 양자점이

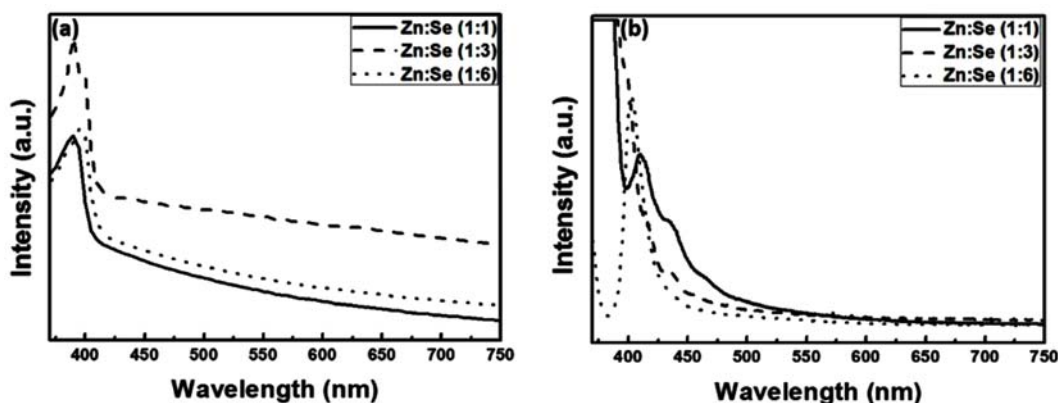


Fig. 1. (a) Absorption spectra and (b) PL spectra of synthesized ZnSe QDs with different precursor concentrations.

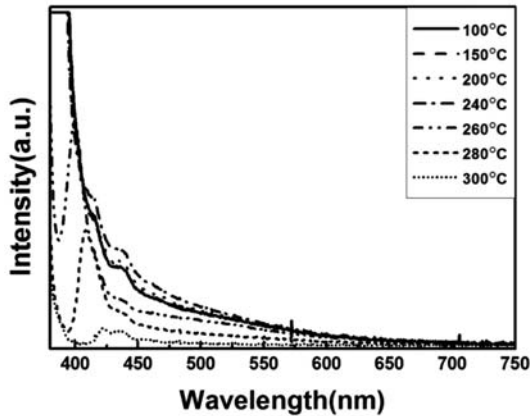


Fig. 2. PL spectra of ZnSe(1:6) QDs synthesized with various temperature.

합성되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 ZnSe 양자점의 크기를 Brus equation을 이용하여 계산하였다[12].

$$E_{G_{QD}} = E_{G_{bulk}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (1)$$

위 식에서,  $E_{G_{bulk}}$ 는 ZnSe의 벌크 밴드갭으로 2.72 eV 이며,  $m_o = 9.11 \times 10^{-28}$  g,  $m_e = 0.15 m_o$ ,  $m_h = 0.53 m_o$ 으로 전자와 홀의 유효질량이다.  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C 으로 전자의 전하량,  $\epsilon = 9.1$ 로 ZnSe의 유전상수,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>으로 진공 유전률,  $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$  eV 으로 플랑크 상수,  $d$ 는 ZnSe 양자점의 크기이다.  $E_{G_{QD}}$ 는 UV-Vis 흡수스펙트럼의 엑시톤 흡수 봉우리가 나타난 파장을 이용하여 계산하였다. 위의 식을 이용하여 1:6의 몰비에서 합성된 ZnSe는 약 5.1 nm의 크기를 갖는 것으로 계산되었다. 이러한 결과는 Peng's이 보고한 바와 유사한 것으로 판단된다[13].

그림 2는 1:6의 고정된 몰비율에서 각각의 합성온도에서 60초동안 합성된 양자점의 PL 데이터를 보여준다. 각각 100°C, 150°C, 200°C, 240°C 까지는 발광피크가 입사

빔과 영역이 구분되지 않을 정도로 발광 강도가 낮고 단분산 되어있지 않음을 볼 수 있다. 260°C에서의  $\lambda_{max}$ 는 401.2 nm (FWHM = 27.7 nm)의 파장에서 발광피크를 나타냈고, 280°C에서는 11.4 nm가 red shift 되어  $\lambda_{max}$ 가 412.6 nm (FWHM = 22.67 nm)의 파장에서 발광피크가 관찰 되었고, 300°C에서는 280°C에 비해 8.8 nm가 red shift 되었고  $\lambda_{max}$ 는 421.4 nm의 파장에서 낮은 강도의 발광피크를 나타냈다. 이를 크기로 환산하면 260°C, 280°C, 300°C의 온도에서 각각의 양자점의 크기는 약 5.1 nm, 5.6 nm, 6.1 nm로 계산되며, 합성온도가 증가함에 따라 약 0.5 nm씩 크기가 증가 된 것으로 보인다. 결과적으로 1:6의 몰비율과 260°C의 합성 조건에서 약 5.1 nm의 크기를 갖으며 상대적으로 가장 높은 발광강도의 ZnSe 양자점이 합성되는 것을 알 수 있었다. 우리는 ZnSe에 Eu를 첨가하여 합성하기 위해 위의 방법을 이용하였다.

그림 3은 Zn, Se, Eu의 몰비율을 1:6:1로 고정하여 탈기 공정 없이 Heating-up 방식으로 260°C에서 각각 15초, 30초, 60초에서 합성한 양자점의 (a) UV-Vis와 (b) PL 데이터이다. 그림 3(a)에서 각 조건 모두 엑시톤 흡수 봉우리는 약 405.0 nm 부근에서 나타났으며 이는 모든 조건에서 ZnSe 양자점이 합성되었음을 보여준다. 그림 3(b)에서 15초, 30초 동안 합성시킨 ZnSe의 발광피크는 각각 424.1 nm, 425.5 nm에서  $\lambda_{max}$ 를 나타냈다. 이러한 현상은 위의 실험결과 중 Eu를 첨가하지 않은 ZnSe:Eu의  $\lambda_{max}$ 보다 동일한 온도와 시간 동안 약 23 nm 정도 red shift 되어 발광피크가 나타남을 알 수 있고, 이는 결과적으로 입자의 성장속도가 증가했음을 의미한다. 따라서, 전구체 내에서 형성되는 Eu-복합체가 ZnSe 양자점의 핵생성 이후의 성장을 촉진시키는 것으로 보인다. 이는 다른 연구 그룹에서도 유사한 결과가 보고된 바 있다[14]. 60초 동안 합성시킨 ZnSe:Eu의 발광피크는 발광강도가 상대적으로 낮아짐에 따라 단일피크의 형태로 존재하지 않아서 PL 발광피크의  $\lambda_{max}$ 로 양자점

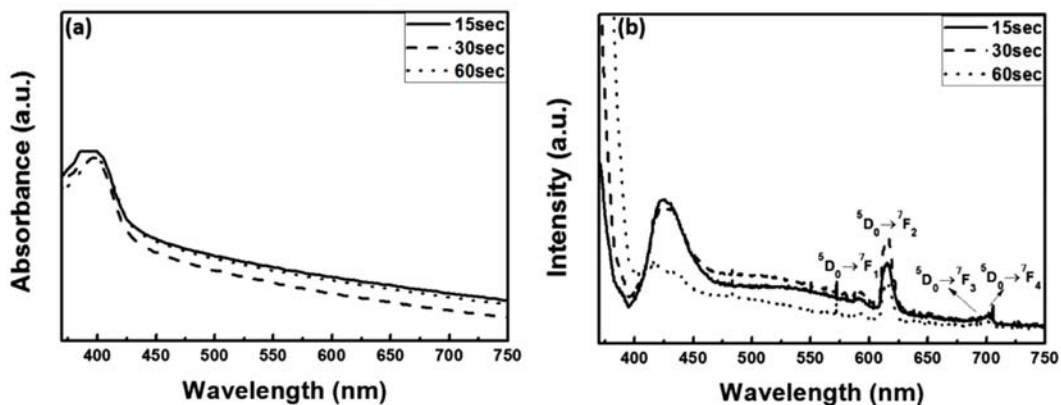


Fig. 3. (a) Absorption spectra and (b) PL spectra of ZnSe:Eu(1:6:1) QDs after various reaction times at 260°C.

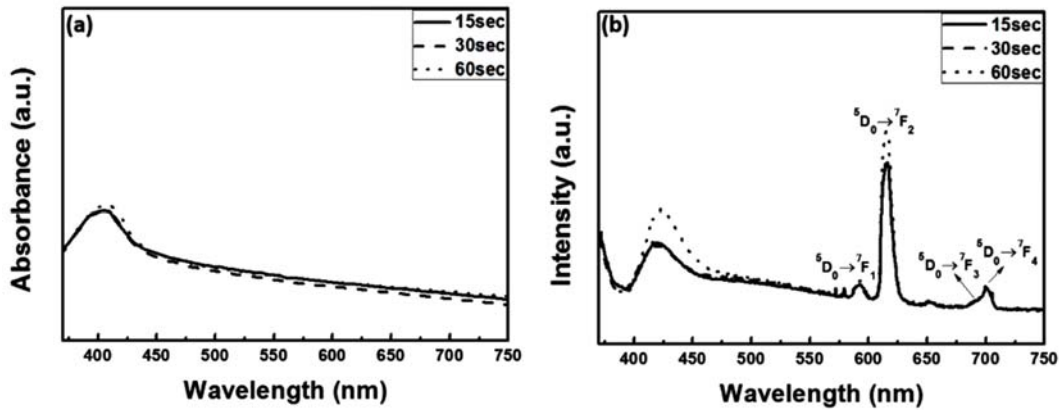


Fig. 4. (a) Absorption spectra and (b) PL spectra of the degassed ZnSe:Eu(1:6:1) QDs after various reaction times at 260°C.

의 크기를 논하기는 어려우나 UV-Vis의 Absorption edge를 보면 비슷한 크기를 갖고 있음을 예상할 수 있다. 또한 그림 3(b)에는  $\text{Eu}^{3+}$ 의 천이에 따른 발광피크인  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ , 그리고  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 의 4가지 피크를 볼 수 있다. 주 천이 피크인  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 발광강도는 두드러지게 변화하는 것을 볼 수 있으며, 발광강도는 30초 > 15초 > 60초의 순서로 30초의 조건에서 가장 높게 나타났다. 이것은 30초의 조건에서 ZnSe에서  $\text{Eu}^{3+}$ 로 에너지 천이가 비교적 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다. 추가적으로 우리는 ZnSe의 표면에 존재하는  $\text{Eu}^{3+}$ 가 광학특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 표면에 결함을 줄 수 있는 수화물 및 산화물을 제거하고 합성을 진행하였다.

그림 4는 각각 Zn, Se, Eu의 몰비율은 1:6:1로 고정하고, Zn와 Eu 전구체를 상온에서 혼합한 후 150°C에서 20분간 탈기 공정을 진행하고 상온으로 온도가 하강되면 Se 전구체를 주입하여 Heating-up 방식으로 260°C에서 각각 15초, 30초, 60초 동안 합성한 양자점의 (a) UV-Vis와 (b) PL 데이터이다. 그림 4(a)에서 각 조건 모두 엑시톤 흡수 봉우리는 약 407.0 nm 부근에서 나타났으며 이는 모든 조건에서 ZnSe 양자점이 합성되었음을 보여준다. 그림 4(b)를 보면 degassed ZnSe:Eu의  $\lambda_{\text{max}}$ 는 15초와 30초의 조건에서는 동일하게 421.4 nm에서 나타났고, 60초의 조건에서 422.7 nm에서 나타났다. 이는 탈기 공정이 없는 조건의 발광피크  $\lambda_{\text{max}}$ 와 약 3 nm 이하의 차이로 유사한 크기의 양자점이 합성된 것으로 볼 수 있다. 하지만 15초, 30초, 60초 모든 조건에서  $\text{Eu}^{3+}$ 의 천이피크의 강도는 높아졌고,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 발광강도가 매우 강하게 나타나는 경향을 보였다. 이는 degassed ZnSe:Eu 양자점의 표면에 발생하는 수화물 및 산화물에 의한 Se-O 등의 표면결합이 감소됨에 따라 더 많은 양의 Eu-복합체가 표면에 결합되어 효과적으로 에

너지 천이가 되는 것으로 판단된다. 즉, degassed ZnSe:Eu 양자점에서  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 로 전달되는 에너지 천이보다  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 로의 에너지 천이가 양자점의 표면의 결합상태에 의존하는 것으로 해석된다.  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 로 일어나는 에너지 천이는  $\text{Eu}^{3+}$ 의 전체 에너지 준위에서 가장 강한 재결합이 일어나는 루트이며, 이는 ZnSe:Eu 양자점의 표면결합은  $\text{Eu}^{3+}$ 의 에너지 천이에 강하게 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ZnSe 양자점의 합성 최적화를 위하여 온도와 몰비를 주변수로 하여 합성을 진행하였고, 또한 탈기 공정에 따른 ZnSe:Eu 양자점의 광학특성을 고찰하였다. 260°C의 온도에서 Zn:Se의 몰비는 1:6 일 때 최대발광파장( $\lambda_{\text{max}}$ )이 401.2 nm (FWHM = 27.7 nm)에서 가장 높은 발광강도를 갖는 ZnSe 양자점을 합성 되는 것을 확인했다. 최종적으로 Eu를 첨가하여 Zn:Se:Eu의 몰비를 1:6:1로 고정하여 260°C에서 ZnSe:Eu 양자점을 합성하였고, 양자점 표면에 발생하는 결함은  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 로의 에너지 천이에 강하게 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이는  $\text{Eu}^{3+}$ 의 전체 에너지 준위에서 강한 재결합이 일어나는 루트이다. 즉, ZnSe:Eu 양자점의 표면에 발생하는 수화물 및 산화물에 의한 결함은  $\text{Eu}^{3+}$ 의 에너지 천이에 강하게 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 기능성 화학소재 경제협력권산업육성사업(과제번호: R0004019)의 지원을 받아 수행

되었습니다.

## References

- [1] V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Allvisatos: *Nature*, **370** (1994) 354.
- [2] T. Kim, K. Cho, E. Lee, S. Lee, J. Chae, J. Kim, D. Kim, J. Kwon, G. Amaratunga, S. Lee, B. Choi, Y. Kuk, J. Kim and K. Kim: *Nat. Photonics*, **5** (2011) 176.
- [3] S. K. Poznyak, D. V. Talapin and E. V. Shevchenko: *Nano Lett.*, **4** (2004) 693.
- [4] V. Brunetti, R. Fiammengo, A. Galeone, M. A. Malvindi, G. Vecchio, P. P. Pompa, H. Chibli, J. I. Nadeau and R. Cingolani: *Nanoscale*, **5** (2013) 307.
- [5] D.-W. Jeong, B. Swain, T.-Y. Seong, K.-T. Park, C.G. Lee and B.S. Kim: *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, **13** (2015) 223.
- [6] N.S.A. Eom, T.-S. Kim, Y.-H. Choa, W.-B. Kim and B.S. Kim: *Mater. Lett.*, **99** (2013) 14.
- [7] W. Ji, P. Jing, W. Xu, X. Yuan, Y. Wang, J. Zhao and A.K.-Y. Jen: *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 53106.
- [8] P. Reiss: *New J. Chem.*, **31** (2007) 1843.
- [9] A. Aboulaich, L. Balan, J. Ghanbaja, G. Medjadhi, C. Merlin and R. Schneider: *Chem. Mater.*, **16** (2011) 3706.
- [10] B. Kwon, H. Jang, H. Yoo, S. Kim, D. Kang, S. Maeng, D. Jang, H. Kim and D. Jeon: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 12812.
- [11] N. Liu, W. Zhou, L. Xu, L. Tong, J. Zhou, W. Su, Y. Yu, J. Xu and Z. Ma: *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (2012) 2353.
- [12] L.E. Brus: *J. Chem. Physics*, **80** (1984) 4403.
- [13] L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang and X. Peng: *Nano Lett.*, **4** (2004) 2261.
- [14] B. Kwon, H. Jang, H. Yoo, S. Kim, D. Kang, S. Maeng, D. Jang, H. Kim and D. Jeon: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 12812.