

CdTe 양자점 합성과 물리적 특성 분석

김현석, 송현우, 조경아, 김상식
고려대학교 전기공학과

Preparation and Characterization of CdTe Quantum Dots

Hyunsuk Kim, Hyunwoo Song, Kyoungah Cho, Sangsig Kim*
Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

CdTe quantum dots(QDs) were synthesized in aqueous solution by colloidal method. Photoluminescence(PL) spectra of the synthesized CdTe QDs revealed the intensity of PL peaks was stronger as the condensation time was longer. This result was thought because annealing effect by thermal energy transferred during condensation eliminated defects which act as traps and recombination centers in CdTe particle. PL intensity has strong dependence of Te precursor concentration. It confirmed the ratio of Te ion to Cd ion added during synthesis affected the particle size and size distribution of the CdTe QDs. Finally, the synthesized CdTe QDs were identified to be cubic structured CdTe quantum dots by X-ray diffraction(XRD).

Key Words : CdTe, Quantum Dots(QDs), Photoluminescence(PL), XRD

1. 서론

최근 나노기술(NT)의 발전과 함께 광소자나 전자소자의 응용을 위한 반도체 양자점의 연구가 활발히 진행되고 있다. 양자점 구조의 형성시 양자 효과로 인해 기존의 벌크와는 다른 여러 물리적인 성질들이 나타나는 것으로 알려져 있다. 특히 양자점을 발광소자, 수광소자 등의 광소자의 재료로 이용할 경우 양자점 크기에 따른 에너지갭의 변화, 에너지 상태 밀도의 불연속성으로 인한 발광, 수광 효율의 증가(그림1), 엑시톤의 결합 에너지의 증가에 따른 상온 발광, 입사된 광자의 편광 방향에 의존하지 않는 등방적인 수광효율 등의 장점을 가지고 있다.

지금까지 CdTe는 solar cell, 방사선 수광소자 등의 소재로 많이 연구되어 왔다.[1][2] 특히 CdTe 양자점을 solar cell의 소재로 이용할 경우 큰 효율의 향상을 가져올 수 있을 것이다. 또한, CdTe는 벌크일 경우 에너지갭이 1.4eV으로 적외선 영역에 해당되나, 양자점 구조 형성시 에너지갭의 증가로

인해 녹색에서 적색의 가시광선 영역의 에너지갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광 영역의 LED 등에도 응용할 수 있을 것이다. [3]

본 연구에서는 콜로이드 방법에 의해 CdTe 양자점을 합성하였고, Photoluminescence(PL), XRD 측정을 통해 물리적 특성을 분석하였다.

2. 실험

실험에 사용한 시약들은, CdTe 양자점의 원료가 되는 물질로써 Cd(ClO₄)₂ · 3H₂O(Aldrich, 98%)와 Al₂Te₃(Cerac, 99.5%)를 사용하였고, 합성된 양자점의 안정제로써 1-Thioglycerol(Aldrich, 95%), 용매로는 초순수를 사용하였다.

초순수 125mL에 Cd(ClO₄)₂ 0.985g(2.35mmol)과 1-Thioglycerol 0.5mL(5.77mmol)를 첨가한 용액에 1M NaOH를 적가하여 용액의 pH(=11.63)를 조절하였다. 이 용액을 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분동안 비버링을 한후, Al₂Te₃ 0.08g과 0.5M H₂SO₄ 를 반응시켜 발생한 H₂Te 가스를 질

소 가스와 함께 용액에 통과시켰다. H_2Te 가스는 용액상의 Cd 이온과 반응하여 CdTe를 생성하였다. 이때, 플라스크내에서 반응이 잘 일어나도록 용액을 저어주었고, 진공을 뽑아주면서 실험을 행했다. 합성된 CdTe 용액을 70℃ 정도까지 온도를 가하면서 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 각각 50, 30, 15 mL 정도로 농축시켜 농축시간이 다른 두 용액을 얻었다. 침전제로써 2-Propanol을 용액에 혼합이 발생할때까지 첨가한 후, 용액을 약 3시간 정도 저어주었고, 원심분리를 통해 분말로 얻었다.

같은 조건으로 Te^{2-} 의 반응전구체 농도를 위의 경우보다 1/2, 2배로 하여 Cd와 Te의 농도비가 다른 CdTe 양자점을 합성하였다.

합성된 물질의 조성 및 미세구조 분석을 위하여 RIGAKU D/MAX-IIA X선회절분석기(Cu $K\alpha$, 파장 : 1.5418Å)를 사용하였고, 광학적 분석을 위하여 Ar-ion 레이저(여기파장: 458nm)를 이용하여 PL(photoluminescence)을 측정하였다.

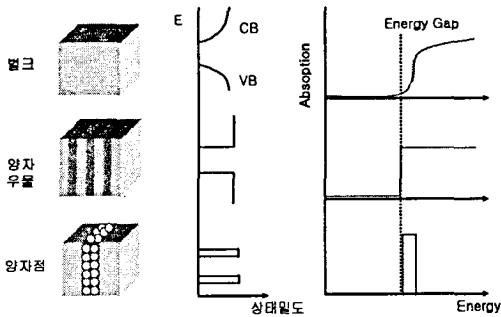


그림 1. 벌크, 양자우물, 양자점의 에너지 구조의 비교

3. 결과 및 고찰

그림 2는 농축 조건에 따른 CdTe 양자점의 Photoluminescence(PL) 스펙트럼을 나타내고 있다. CT1, CT2, CT3는 각각 농축하기 전, 50ml, 30ml로 농축시킨 용액을 나타내고 있다. 세 용액 모두 500nm 정도에 피크를 나타내는 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 파장에 해당하는 에너지는 약 2.5eV로 CdTe 벌크의 에너지갭인 1.5eV보다 매우 큼을 알 수 있다. 이는 CdTe 입자의 크기가 작아지면서 양자효과로 인해 에너지갭이 커졌기 때문이다. 이러한 에너지갭의 변화(ΔE)를 통해 입자의 크기를 다음과 같은 식 (1)를 통해 계산할 수 있었

다.

$$\Delta E = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

CdTe의 경우 m 을 전자의 정지질량이라 할 때, m_e^* , m_h^* 는 각각 0.11 m , 0.35 m 이며, 유전상수 ϵ 는 10.9 ϵ_0 이다. ΔE 를 1.0eV라 할 때, R 은 약 1nm 정도의 크기로 계산되었다. 실제 CdTe 양자점의 실험에서는 이 정도의 에너지갭의 변화를 보일 때, 약 2nm 정도의 크기를 갖는 결과들이 TEM 등의 결과를 토대로 보고되고 있다. [4]

또한 그림 2에서 농축시간에 따라 피크가 조금씩 장파장 쪽으로 이동하였으며 PL의 세기가 매우 크게 변하고 있음을 볼 수 있다. 이는 농축 시간이 길어짐에 따라 가해진 열에 의한 어닐링 효과로 trap이나 recombination center 등으로 작용하는 결함들이 제거되어 발광효율이 커지는 것으로 생각되어진다.

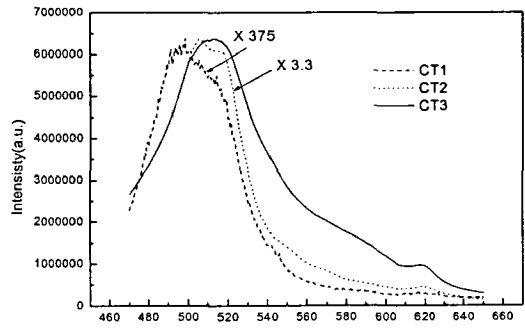


그림 2. 농축시간에 따른 PL 스펙트럼의 변화

그림 3은 Te의 농도에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. CT4는 Te의 반응전구체인 Al_2Te_3 를 0.08g 첨가하였고, CT5와 CT6은 각각 이 양의 1/2배, 2배를 넣고 합성된 CdTe를 나타낸다. CT4와 CT5의 PL 스펙트럼은 피크의 위치나 세기에 큰 차이를 보이지 않았다. 다만 CT5의 스펙트럼의 반축폭이 더 작은 것으로부터 CT5의 양자점이 CT4보다 더 고른 크기 분포를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Te의 농도를 2배로 한 CT6 용액에서는 급격하게 PL의 세기가 작아졌는데 Cd와 Te의 농도비는 합성되는 CdTe 양자점의 크기나 크기분포 등의 중요한 변수인 것을 보여주고 있다.

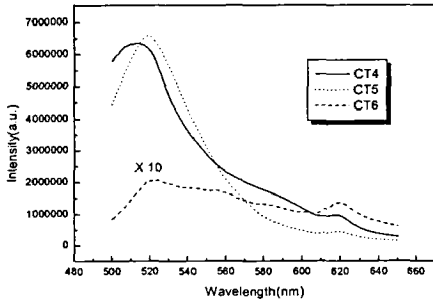


그림 3. Te 농도에 따른 PL 스펙트럼

그림 4는 합성된 CdTe 양자점 분말의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 아래쪽의 cubic 구조의 CdTe bulk 회절 패턴과 일치하는 것을 볼 수 있었다. 피크의 폭이 매우 넓은 것을 확인하였는데, 입자의 크기가 작아지면서 피크의 폭이 넓어지는 현상으로 나노 입자의 XRD 패턴에서 일반적으로 관찰할 수 있다. 이러한 현상을 이용하여 Scherrer식 (2)을 이용하여 CdTe 양자점의 크기를 계산하였다.

$$L \approx \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta} \quad (2)$$

여기서 L은 입자의 크기, λ 는 x-ray의 파장이며, $\Delta 2\theta$ 는 XRD 피크의 반폭에 해당한다. (111)면의 피크를 이용하여 계산하였을 때, CdTe 양자점의 평균 크기는 약 4nm 정도였다. 이 크기는 에너지 갭의 변화에 의해 계산한 값보다 크며, 이러한 이유로 PL 측정시 용액상에서의 CdTe 양자점의 크기보다 분말의 형태에서의 입자의 크기가 더 큰 것을 알 수 있다.

4. 결론

용액상에서 콜로이드 방법에 의해 CdTe 양자점을 합성하였다. 합성된 CdTe 양자점의 농축조건에 따른 PL 측정 결과 농축시간이 길어짐에 따라 피크의 세기가 커지는 것을 알 수 있었고, 그 원인으로는 농축하는 동안 가해진 열에 의한 어닐링으로 trap이나 recombination center 등으로 작용하는 결함들이 제거된 것으로 생각된다. 또한 합성시 첨가한 Te의 농도에 따라 PL의 세기의 변화가 컸다. Cd와 Te의 농도비의 합성 조건이 CdTe 양자점의 크기나 크기 분포 등을 결정하는 중요한 변수인

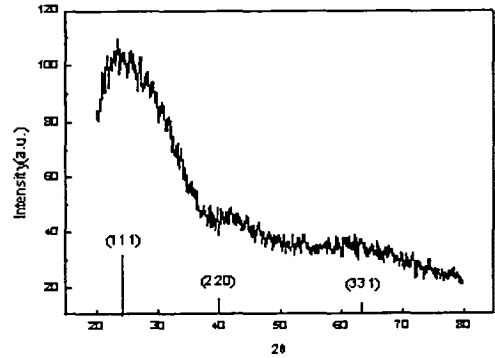


그림 4. CdTe 양자점의 X선 회절 패턴

것을 확인하였다. 또한, XRD 측정을 통해 cubic 구조의 CdTe 양자점이 합성된 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 삼성종합기술원의 위탁연구개발사업의 지원에 의해 수행된 것입니다.

참고 문헌

- [1] T. Okamoto, A. Yamada and M. Konagai, "Optical and electrical characterizations of highly efficient CdTe thin film solar cells", *Thin Solid Film*, Vol. 387, No.1-2, p.6, 2001
- [2] M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Y. Tomita and Y. Hatanaka, "Stability issues of high-energy resolution diode type CdTe nuclear radiation detectors in a long-term operation", *Nucl. Instrum. Methods A*, Vol. 491, No. 1-2, p.168, 2002
- [3] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, H. Weller, "Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films" *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 5, p. 2297, 2000
- [4] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals : An Alternative to Organometallic Synthetic Routes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, No. 29, p. 7177, 2002