

태양전지용 CdSe 나노입자의 합성

김 신호¹⁾, 박 명국²⁾, 이 보람³⁾, 이 현주⁴⁾, 김 양도⁵⁾

Preparation and Characterization of CdSe nanoparticle for Solar Cell application

Shinho Kim, Myoung Guk Park, Boram Lee, Hyun Ju Lee, Yangdo Kim

Key words : CdSe nanoparticle(CdSe 나노입자), solar cell(태양전지), CTAB(CTAB), PVA(PVA), Quantum dot(양자점), core shell(중공구조)

Abstract : CdSe nanoparticles were prepared by chemical solution methods using $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ (or $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) and Na_2SeSO_3 . The characteristics of CdSe nanoparticles were controlled by the reaction time, reaction temperature and reaction method as well as the surfactants. Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) was used as a capping agent to control the chemical reactions in aqueous solution. Polyvinylalcohol(PVA) was used as a templet in sono-chemical method. CdSe nanoparticles synthesized in aqueous solution showed homogeneous size distribution with relatively stable surface. CdSe nanoparticles synthesized in non-aqueous solution containing diethanolamine(DEA) showed the structure transformation from cubic to hexagonal as the reduction temperature increased from 80 to 160°C. Core shell CdSe was synthesized by sono-chemical method. Characteristics of CdSe nanoparticles were analyzed using transmission electron microscopy(TEM), x-ray photoelectron spectroscopy(XPS), x-ray diffraction(XRD), UV-Vis absorption spectra, fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and photoluminescence spectra spectroscopy(PL). This paper presents simple routes to prepare CdSe nanoparticles for solar cell applications.

1. 서론

반도체 나노입자는 그 크기와 형태에 따라 광학적, 물리적 특성이 변화하는 특이한 성질이 있어 최근 나노입자의 제조방법 및 그 응용에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다.^{1,2)} 최근 각광 받는 물질 중에서 카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 II-VI족 반도체 화합물로서 실온에서 에너지 밴드갭이 1.72eV로서 우수한 광감도를 갖고 있다.

수용액 혹은 비수용액으로부터 화학 반응을 이용하는 액상 합성법은 제조비용이 저렴하며 다양한 합성 조건의 조절로 선택적 크기의 따른 분리 실험을 통하여 고른 크기 분포를 형성 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 액상 합성법에 의하여 반도체 나노 입자는 침전 시 갑작스런 용액의 pH 변화에 의한 화학적 충격으로 응집된 입자로 얻어지기 때문에 분산성이 양호한 나노 입자를 제조하는 것이 용이하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 각종 계면 활성제를 사용하여 입자 표면을 주로 유기 상으로 배위시켜 표면처리 하는 방법으로 발광 특성을 저해하는 결함을 막거나, 높은 활성에 의한 입자간의 응집을 억제

하거나 혹은 성분 원소가 액상 매질로 용해 휘발되는 것을 억제하여 양자구속 효과로 인한 발광 효율을 증진시키는 방법이 연구되고 있다. 예를 들면 alkanethiol¹⁾, alkylphosphines²⁾ 및 amine^{3,4)} 등이 대표적이다. 이러한 계면 활성제는 입자가 더 이상 성장하지 않도록 막아 주는 능력에 따라 입자의 크기 뿐 만 아니라 형상 제

- 1) 부산대학교 재료공학과
E-mail : saintsh@nate.com
Tel : (051)510-3439 Fax : (051)514-4457
- 2) 부산대학교 재료공학과
E-mail : saintcookie@nate.com
Tel : (051)510-3439 Fax : (051)514-4457
- 3) 부산대학교 재료공학과
E-mail : boramibabo@daum.net
Tel : (051)510-3439 Fax : (051)514-4457
- 4) 부산대학교 재료공학과
E-mail : speedstar1004@hanmail.net
Tel : (051)510-3439 Fax : (051)514-4457
- 5) 부산대학교 재료공학부
E-mail : yangdo@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2478 Fax : (051)514-4457

어도 가능하기 때문에 안정화제 및 주형(template)으로 작용하기 때문에 반응물의 전구체 물질들의 농도, 리간드의 종류 및 농도, 반응 용액의 pH, 반응 온도, 그리고 반응 시 가스 분위기 등과 같은 많은 합성 조건에 따라 나노 입자의 물성 변화에 많은 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 주로 사용되는 콜로이드 합성법, 초음파 화학법을 통해 CdSe 나노입자를 합성하였고 첨가제의 역할과 이에 따른 나노입자의 구조 및 광학적 특성을 검토하였다.

2. 콜로이드 합성법에 의한 나노입자합성

2.1 실험 방법

CTAB를 함유한 경우와 함유하지 않은 경우로부터 CdSe 나노 입자를 제조하기 위하여 출발물질로 카드뮴을 제공하는 물질로 $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 셀레늄을 제공하는 물질로 Na_2SeSO_3 을 사용하였다. 이때 Na_2SeSO_3 는 Se powders를 Na_2SO_3 수용액에서 $90^\circ C$, 1시간 동안 교반하여 $0.2M Na_2SeSO_3$ 이 되도록 제조하였다.⁵⁾ 증류수와 2-propanol을 4: 1 (v/v)의 혼합용매 50ml에 $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ $0.2283g(0.001mol)$ 과 CTAB $1.09g(0.003mol)$ 을 첨가하여 10분 동안 교반한 후 Na_2SeSO_3 용액을 5ml 첨가하여 실온에서 60분간 교반하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 이용하여 반복 수세하였고 원심 분리하여 $50^\circ C$ 에서 4시간 동안 진공 건조하였다.

2.2. 결과 및 고찰

CTAB 함유한 수용액과 함유하지 않은 반응생성물에 대한 X-선 회절 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 생성물은 2θ 값이 25.7° , 42.3° , 49.7° 부근에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절피크가 관찰되었다. 입자크기가 작을수록 XRD 회절피크는 broad하기 때문에 Fig. 1의 (111) 피크의 회절곡선을 이용하여 FWHM(full width at half maximum)값을 이용하여 Scherrer식을 이용하여 결정립의 크기를 구하였다. 그 결과, 각각 4.4 nm, 3.7nm 로서 CTAB 함유한 경우가 함유하지 않은 경우에 비하여 다소 낮았다.

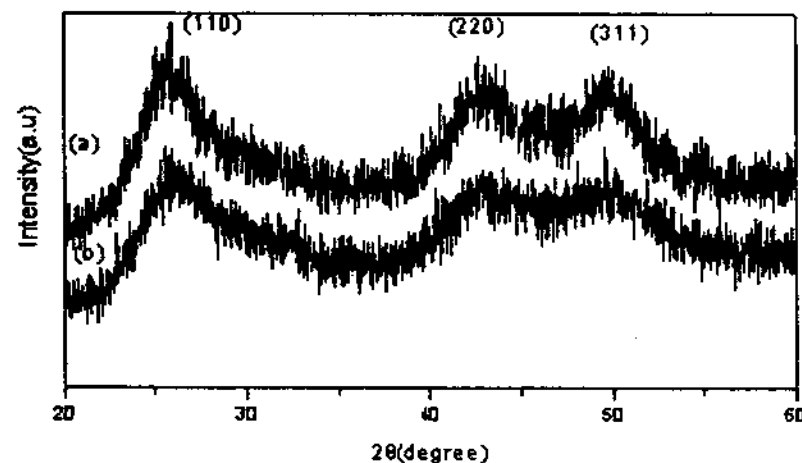


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

Fig. 2는 이들 반응 생성물에 대한 TEM 사진이다. CTAB 함유하지 않은 경우 높은 표면에너지 인하여 크고 작은 구형의 입자들이 심하게 응집된 형태로 관찰되었다(Fig. 2(a)). 반면에 CTAB 함유한 경우 TEM 사진으로부터 명확하게 구분하기 어려웠지만 고배율의 TEM상에서는 내부가 비어 있는 고리모양의 응집체(5~20nm)로서 관찰되었다(Fig. 2(b)). CTAB 함유한 경우 CdSe의 생성 여부 및 순도를 조사하기 위하여

XPS 분석을 행하였다(Fig. 3). CdSe의 전형적인 스펙트럼을 나타내었으며 Cd와 Se를 확인할 수 있었고 C와 O는 재료의 표면과 흡착된 기체 분자에 의한 것으로 추정된다. $405.45eV$ 와 $412.3eV$ 에서 두개의 인접한 강한 피크는 CdSe에서 Cd3d의 결합에너지이고, $53.6eV$ 에서 피크는 Se3d의 결합에너지에 해당하였다.

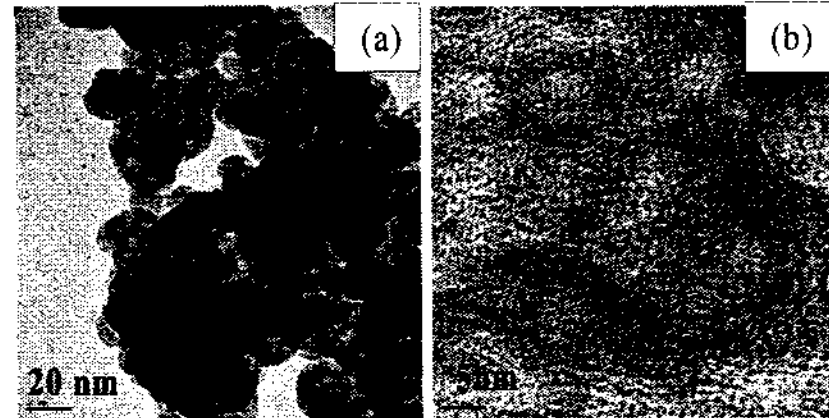


Fig. 2 TEM image of the (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

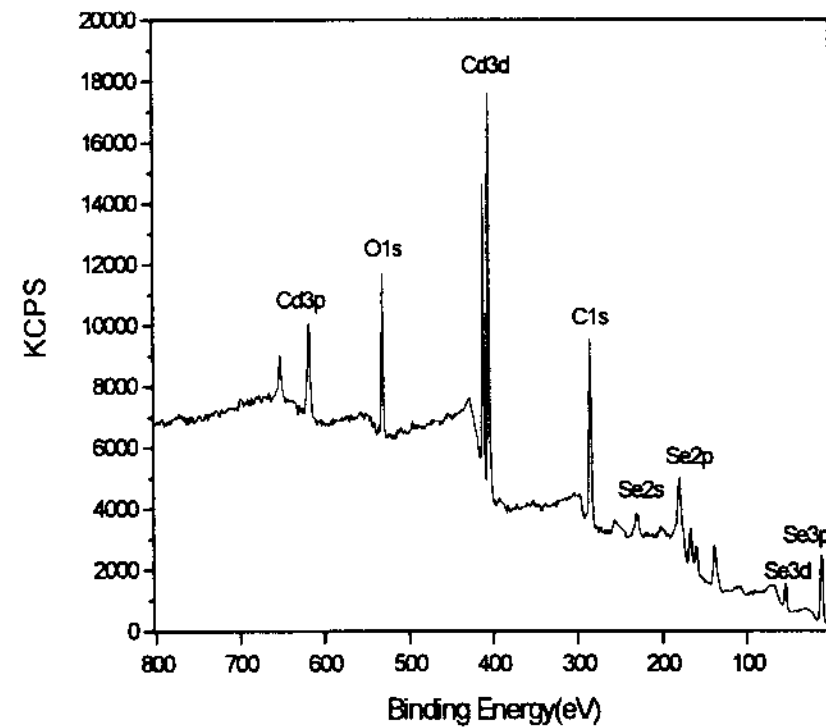


Fig. 3 XPS result of CTAB-capped product.

Fig. 4는 CTAB 함유한 경우와 함유하지 않은 경우에 대하여 광흡수 스펙트럼을 분석한 결과이다. CTAB 함유하지 않은 경우, 약 518nm에서 최대흡수가 관찰되어 bulk CdSe(713nm)에 비하여 청색 편이(blue-shift)하였다. 이러한 청색편이는 입경 감소로 인한 강한 양자구속효과에 기인한 것이다. 마찬가지로 CTAB 함유한 경우, 약 478nm에서 최대 흡수로서 bulk CdSe에 비하여 청색 편이하여 강한 양자구속효과를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이들 반응 생성물에 대한 최대 흡수 피크 값을 이용하여 평균 입자의 크기를 Brus식⁶⁾을 이용하여 구하였다. 그 결과 CTAB 함유하지 않은 것은 4.6nm 이었고 함유한 경우 4.0nm 로서 앞의 XRD 결과와 거의 유사하였다.

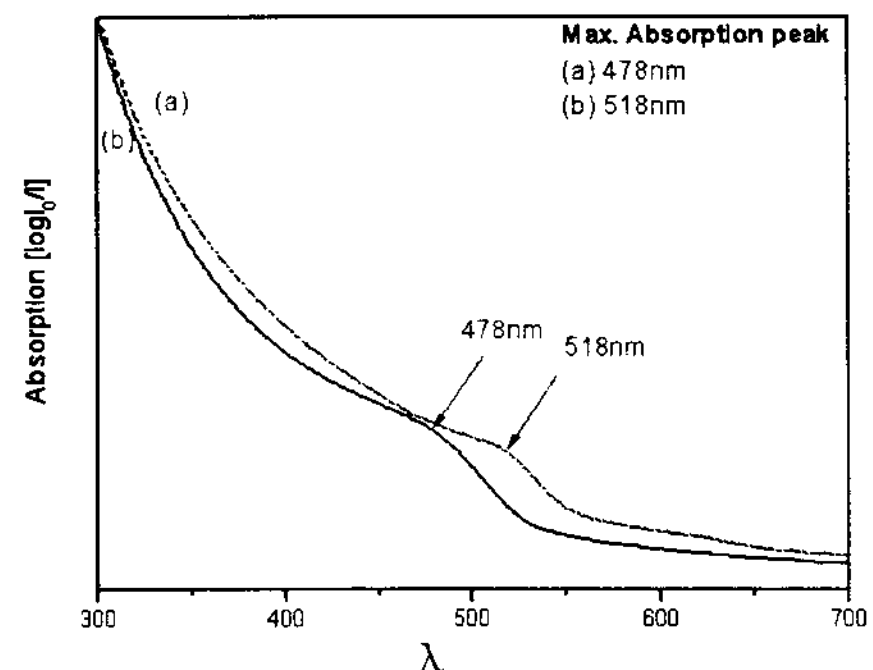


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

CTAB 함유한 CdSe 나노 입자에 대하여 표면 결합 상태를 조사하기 위하여 적외선 흡수 분광 스펙트럼 분석(FT-IR)을 하였다. 순수 CTAB와 CTAB 함유한 CdSe 나노 입자를 비교하였다 (Fig. 5). CTAB 함유한 경우 순수 CTAB 스펙트럼의 특성 흡수 띠와 유사하였다. 2900~2800cm⁻¹ 영역에서 methylene chain의 CH₃ 말단기와 CH₃-N⁺의 C-H의 비대칭과 대칭 stretching vibration 2개의 흡수 띠가 관찰되었고, 1400~1680cm⁻¹ 영역에서는 trans methylene chain의 평행 충진에 따른 CH₂ scissoring mode와 head group 주위에 결합된 수분의 O-H bending mode 가 존재하였다. 특히 750~1350cm⁻¹ 영역에서는 C-N⁺ stretching mode 이외에 다수의 broad한 흡수 띠가 존재하였다. 이것은 CTAB 분자가 CdSe 나노 입자 표면과의 결합에 기인한 것이다⁷⁾.

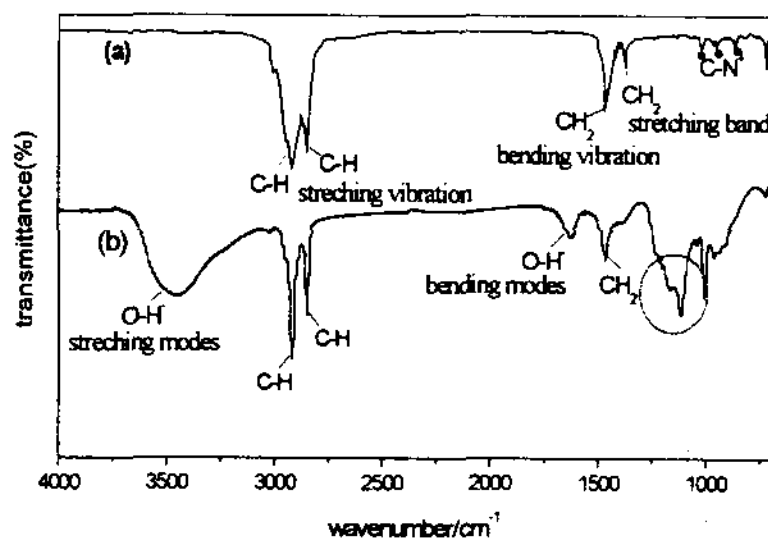


Fig. 5 FT-IR spectra of the (a) pure CTAB and (b) CTAB-capped product.

Fig. 6은 DEA를 사용한 고온 반응에서 반응 온도에 따라 얻어진 반응 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 반응온도가 100 °C에서 120 °C로 증가함에 따라 Cubic 구조에서 hexagonal 형태로의 전이함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 구조적 전이는 Banadaranyake 등⁸⁾이 보고한 annealing에 의한 전이 온도(300 °C~400 °C) 보다 낮았다.

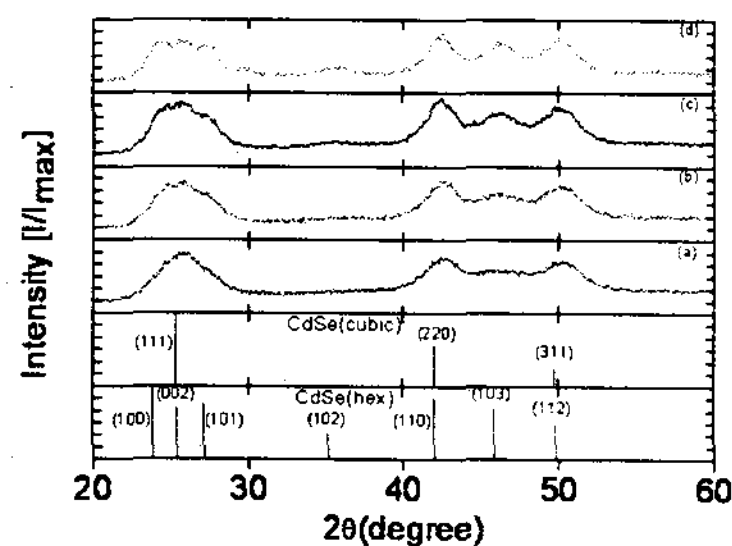


Fig. 6 XRD patterns of the products synthesized at various temperature. (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 200 °C

3. 초음파 화학법에 의한 나노입자 합성

3.1 실험 방법

CdSe 중공 입자를 제조하기 위하여 본 실험에서는 실온에서 Cd(NO₃)₂ 수용액에 PVA를 도입하여 초음파 조사함으로써 적합한 PVA 농도 조건하에서 고분자 주형(template)을 형성한 후, 외측 계면에서 SeSO₃²⁻ 이온과

의 반응이 이루어지도록 유도하였다. 본 실험에서는 Cd를 제공하는 물질로는 Cd(NO₃)₂·4H₂O, Se를 제공하는 물질로는 Na₂SeSO₃을 사용하였다.⁵⁾ 90ml 증류수에 0.616g(2mmol) Cd(NO₃)₂·4H₂O 와 1g PVA를 함유한 Cd(NO₃)₂수용액에 10ml(2 mmol) Na₂SeSO₃를 첨가하였다. 이렇게 얻어진 혼합 수용액을 상온에서 고출력의 초음파(20kHz, 60cm²)를 5-30분간 하여 하여 밝은 노란색의 콜로이드를 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리한 후 50 °C에서 4시간 진공 건조하였다.

3.2 결과 및 고찰

PVA를 함유한 수용액을 30분간 초음파 조사한 후 얻어진 반응 생성물에 대하여 XRD 분석하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전형적인 입방정의 CdSe 이 관찰되었으며 결정자 크기를 Scherrer식을 이용하여 구한 결과 약 3.5nm 이었다.

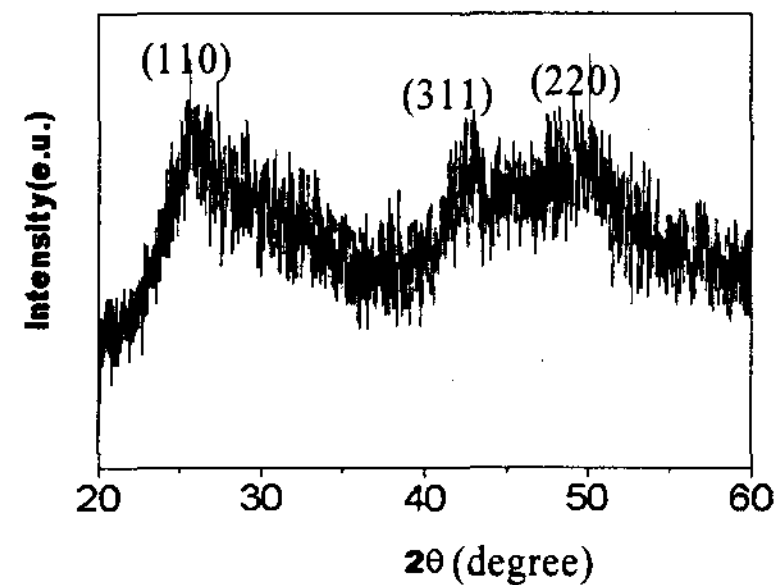


Fig. 7 XRD pattern of the as-prepared product.

이들 반응 생성물에 대한 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 전반적으로 구형에 가까운 입자들이 관찰되었다. 이것을 고배율로 확대한 경우 입자의 어두운 가장자리 부분과 밝은 중심 부분이 선명하게 관찰되어 중공 입자 구조의 특성을 나타내었다. 이때 입자 크기는 30-50nm 이었고 외측의 shell의 두께는 약 10nm 이었다.

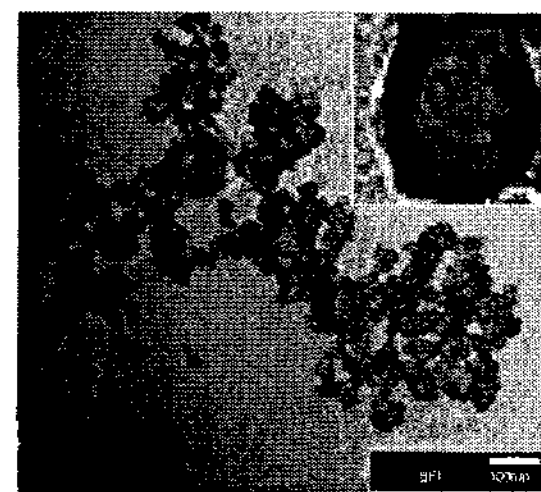


Fig. 8 TEM image of the CdSe hollow sphere.

Fig. 9는 초음파 시간에 따라 얻어진 CdSe 콜로이드 용액의 PL 발광 특성을 나타낸 것이다. 초음파 시간이 5분, 15분 30분으로 증가함에 따라 555nm, 570nm 및 575nm의 위치에서 단계적으로 최대 피크를 나타내었다. 초음파 시간이 증가함에 따라 적색편이(red-shift)함을 알 수 있었으며 피크 폭도 초음파 시간이 5분인 경우가 15분과 30분으로 조사한 경우에 비하여 다소 넓다는 사실을 보여주고 있다. 이것은 크기가 작을수록 결정 형태를 이루는 반응이 불안정하고 크기 제어가 어려워진다는 것을 의미한다. 따라서 초음파 시간을 충분히 조사시켜야만 나노입자의 합성 반응이 안정적으로 이루어

지게 되어 균일한 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있으며 이에 따라 피크 봉우리의 폭도 좁게 진행할 것이다.

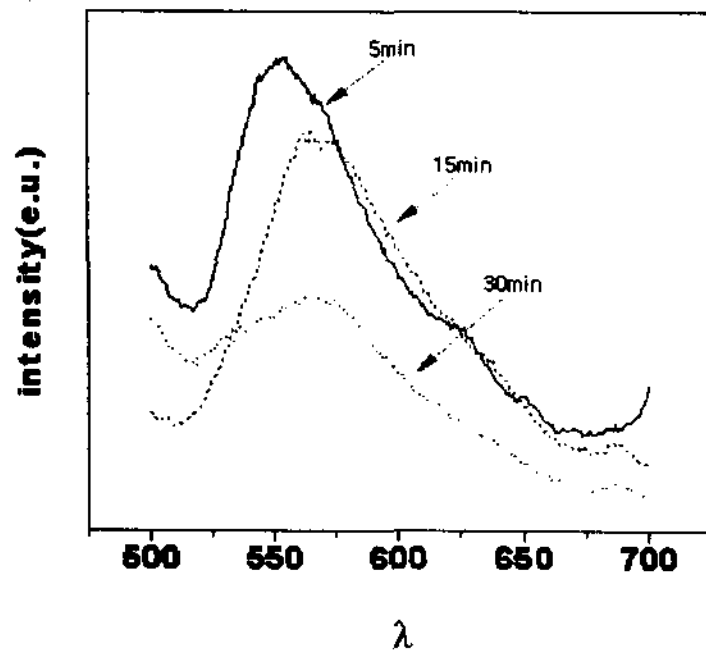
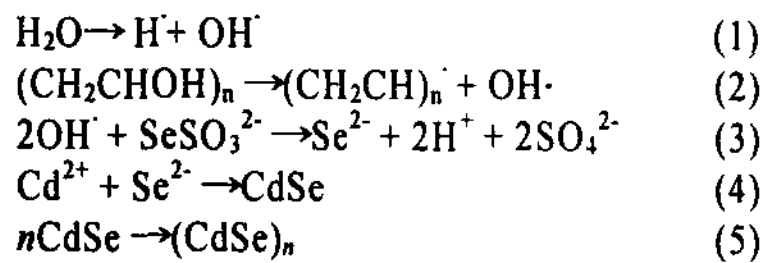


Fig. 9 Photoluminescence spectra of the CdSe nanoparticles synthesized with different sonication time.

수용액상에 초음파를 조사하는 경우 공동(cavitation) 현상으로 인하여 분자의 화학 결합이 깨어지고 자유 라디칼이 생성되어 이것이 반응 결합에 나노 입자의 형성에 아주 중요한 역할을 할 것이다. 본 실험에서 사용한 폴리비닐알코올(PVA)은 친수성 고분자로서 초음파 조사하는 경우 다음과 같은 과정에 의하여 CdSe 입자가 형성될 것이다.



식(1)과 (2)는 각각 물 분자와 폴리비닐알코올의 공동의 파괴과정에서 형성된 H·와 OH· radical의 형성 반응이다. 식(3)~(5)는 CdSe 나노 입자를 형성하는 주요 반응으로 식(3)은 식(1)과(2)에서 형성된 높은 환원성 라디칼인 OH·이 식(3)과 같이 SeSO_3^{2-} 를 분해 반응하여 Se^{2-} 을 형성하며 이렇게 얻어진 Se^{2-} 이온은 식(4)와 같이 Cd^{2+} 과 결합하여 CdSe 입자를 형성할 것이다. 이러한 초기 과정에서 형성된 CdSe 입자는 불안정하며 초음파 시간이 경과함에 따라 입자는 성장할 것이다. 즉, 초기과정에서 형성된 미세한 입자들은 식(5)에 의한 과정으로 점차적으로 성장할 것으로 생각한다. 한편, CdSe 중공 입자의 형성은 in situ polymerization 과정에 의한 것⁹⁾으로 이의 모식도를 Fig. 10에 나타내었다.

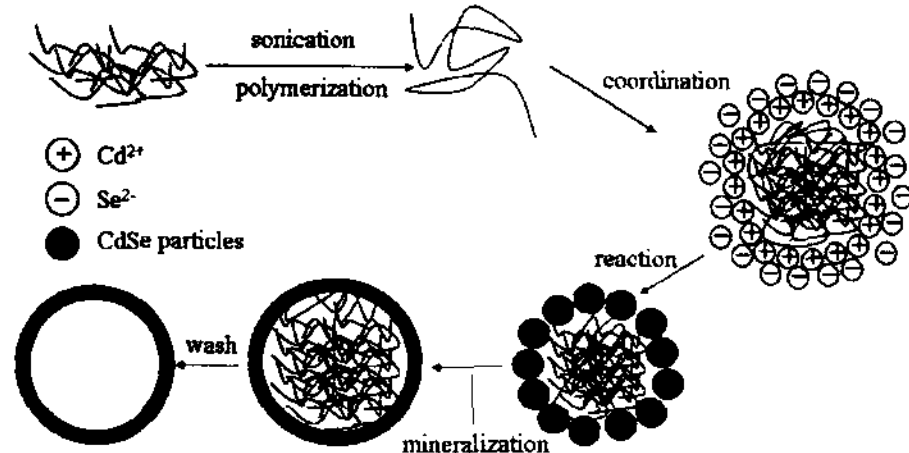


Fig. 10 Schematic illustration of formation of hollow sphere CdSe.

4. 결론

콜로이드 합성법과 초음파화학법을 이용하여 CdSe

나노 입자를 합성하였다. 콜로이드 합성법에서 CTAB를 첨가함으로써 입자 표면 capping에 입자 크기 감소를 확인할 수 있었고 이에 따른 광흡수 스펙트럼의 청색편이를 확인할 수 있었다. 또한 고온에서 반응을 통해 100°C에서 120°C 범위에서 CdSe 나노 입자의 상전이가 일어남을 확인할 수 있었다. PVA는 초음파 화학법에서 형상을 제공하는 템플릿 역할을 하였으며 이를 통하여 CdSe 중공입자를 형성 할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 태양광사업단 신재생에너지 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, 1994, "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system" *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, Vol.7, pp801-802.
- [2] C. B. Murry, D. J. Norris and M. G. Bawendi, 1993, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.115, No.19, pp8706-8715
- [3] Y. Li, H. Liao, Y. Fan, L. Li, Y. Qian, 1999, "A solvothermal synthetic route to CdE (E = S, Se) semiconductor nanocrystalline" *Mater. Chem. Phys.*, Vol.58, pp87-89
- [4] O. Leif, L.O. Brown, J. E. Hutchison, 1999, "Controlled Growth of Gold Nanoparticles during Ligand Exchange", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.121, No.4, pp882-883
- [5] B. Pejova, M. Najoski, I. Grozdanov and S. K. Dey, 2000, "Chemical bath deposition of nanocrystalline (111) textured Ag₂Se thin films," *Mater. Lett.*, Vol.43, pp.269.
- [6] L. E. Brus, 1986, "Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory", *J. Phys. Chem.*, Vol.90, pp.2555-2560.
- [7] A. R. Hide, S. K. Bharagava, S. C. Grocott, 1997, "Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of the Solid/Aqueous Interface of Low Surface Area, Water-Soluble Solids in High Ionic Strength, Highly Alkaline, Aqueous Media", *Langmuir*, Vol.13, pp.3483-3487.
- [8] R. J. Bandaranayake, G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and C. M. Sorenses, 1995, "Structural phase behavior in II-VI semiconductor nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.67, No.6, pp.831-833.
- [9] X. Zheng, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang, A. Yan, 2002, "Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution," *Ultrasonics Sonochemistry.*, Vol.9, pp.311-316.97