

초음파 화학법에 의한 CdSe 나노 입자의 합성

성명석 · 이윤복* · 김용진** · 김영석*** · 김양도†

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 유전체 물성연구소

**한국기계연구원 재료기술연구소

***한국생산기술연구원 부산지역본부 차세대생산공정팀

Sonochemical Synthesis of CdSe Nanoparticles from Mixed Aqueous Solution

Myoung Seok Sung, Yoon Bok Lee*, Yong-Jin Kim**, Young Seok Kim*** and Yangdo Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University

**Materials Research Station, Korea Institute of Machinery and Materials

***Korea Institute of Industrial Technology, Busan Research Center Advanced Manufacturing Technology Team

(2005년 2월 8일 접수, 2006년 3월 13일 최종수정문 접수)

Abstract Cadmium selenide (CdSe) nanoparticles with the diameter of about 3.4nm have been synthesized from the mixed aqueous solution of distilled water and diethanolamine at room temperature. The cadmium chloride (CdCl_2), sodium selenosulfate (Na_2SeSO_3) were used as the cadmium and selenium source, respectively. The properties of CdSe nanoparticles were characterized by using transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis measurements. CdSe nanoparticles were analyzed to be cubic phase with the absorption excitation peaks between 540 and 600 nm. CdSe nanoparticles also showed red-shifted excitation peaks with increasing the sonication time. This paper mainly presents the sonication effects on the formation of CdSe nanoparticles prepared from the mixed aqueous solution of distilled water and diethanolamine.

Key words cadmium selenide, nanoparticle, sonochemical method.

1. 서 론

반도체 양자점의 그 크기와 형태에 따라 광학적, 물리적 특성이 변화하는 특이한 성질이 있어 최근 양자점의 제조방법 및 그 응용에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다.¹⁾ 그 중에서도 카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 II-VI족의 반도체 화합물로서 실온에서 에너지 갭이 1.72 eV로서 우수한 광감도를 갖고 있어 최근에 우수한 광감도를 이용한 광센서, 발광소자 및 태양전지로서 개발되어 그 실용화 연구가 진행되고 있다.²⁾ 종래, CdSe의 합성법은 Cd와 Se 직접반응 또는 Cd 혹은 CdCl_2 에 H_2Se 를 통하여 합성되고 있다.³⁾ H_2Se 는 특성이 아주 높기 때문에 취급 시 주의가 요구된다. 최근, 유기금속열분해법(MOCVD) 및 분자선에피택시(MBE) 등에 의한 새로운 결정성장법에 의하여 고품질의 CdSe 박막이 제조되고 있

지만 기상 반응에 의한 고가의 진공장치 및 기기가 필요로 하기 때문에 양산화의 관점에서는 많은 제한이 따른다. 그러나 액상의 매질 내에서 화학종의 화학반응을 이용하는 액상 합성법은 제조비용이 낮고 대량 생산이 가능한 합성법으로, 다양한 합성조건의 조절로 선택적 크기의 합성과 합성 후 크기에 따른 분리 실험을 통해 고분 크기 분포를 형성 할 수 있다는 장점이 있다. 액상 합성법 중에서도 현재 가장 활발하게 진행 중인 것은 콜로이드(colloid) 합성법으로 반도체 나노 입자를 유기용매로부터 제조하거나, 수용액으로부터 제조할 수 있다.⁴⁻⁶⁾ 비수용매로부터 제조하는 방법은 즉, hot-soup법으로, 열분해성 원료를 고온의 유기용매 중에 주입하여 나노 결정을 성장시키는 방법이다. 이러한 방법은 모든 제조공정이 고온 하에서 유기용매로 이루어지며 유기용매의 가열 분해로 인하여 표면이 수식된 반도체 나노 입자를 형성하여 분산성이 우수한 입자를 얻을 수 있지만 출발원료가 특성이 강하고 유기용매를 고온 가열시 화재 및 폭

†E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr

발의 위험성이 있어 취급상에 주의가 요구된다. 반면에 종래, 수용액으로부터 제조하는 경우는 침전 반응 시 갑작스런 용액의 pH 변화에 의한 화학적 충격으로 응집된 입자가 얻어지기 때문에 단분산 초미립자를 제조하는 것이 용이하지 않다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위하여 정제 후 용액의 pH를 정제 후의 용액의 pH를 감소시키거나,⁷⁾ 초음파를 조사하거나⁸⁾ 및 광을 조사시키는⁹⁾ 등의 새로운 합성법이 시도되고 있다. 그 중에서도 금속염 수용액에 초음파를 조사하는 방법은 기존의 화학적 첨가제의 사용과는 달리 공동효과(cavitation)로 인하여 교반효과, 반응속도의 증대, 크기가 조절된 입자 등을 얻을 수 있다는 특징이 있어 최근 금속, 산화물, 탄화물, chalcogenide 등에 나노 입자 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{8,10,11)}

본 연구에서는 염화카드뮴(CdCl_2)과 아황산셀레늄나트륨(Na_2SeSO_3)을 출발원료로 사용하여 디에탄올아민(DEA)을 함유한 수용액에 초음파를 조사하여 CdSe 나노 입자를 합성하였고, 초음파 조사에 따른 광학적 스펙트럼을 측정 분석함으로써 CdSe 나노 입자의 형성 과정을 검토하였다.

2. 실험 방법

II-VI 족 반도체 화합물인 CdSe 나노 입자를 제조하기 위하여 본 연구에서는 사용한 제조 방법의 특징은 모체로 사용한 수용액에 초음파를 조사함으로써 순간적으로 수많은 이온 상태의 물질이 존재하도록 하여 결합반응이 이루어지도록 하였다. 출발원료로는 카드뮴(Cd)을 제공하는 물질로는 시약급의 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를, 셀레늄(Se)을 제공하는 물질로는 Se powders를 Na_2SO_3 수용액에서 90°C , 1시간 동안 reflux하여 0.2 M Na_2SeSO_3 를 제조하여 사용하였다. 증류수와 DEA 용액을 부피비로 9:1로 함유한 수용액에 0.4567 g(1.9 mmol) CdCl_2 을 첨가한 후 0.2 M Na_2SeSO_3 를 10 ml 첨가하였다. 이렇게 얻어진 혼합수용액을 상온에서 고출력의 초음파(20 kHz, 60 W cm^{-2})를 5~30분 동안 조사하여 CdSe 나노 입자를 콜로이드 상태로 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 사용하여 반복 수세하고 원심 분리한 후 50°C 에서 2시간 동안 진공 건조하였다.

반응 생성물의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 장치(XRD)를 사용하였다. 이때 X-선은 $\text{CuK}\alpha$ 인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다. 반응 생성물의 입자 크기와 형태는 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였고, X-선 형광 분광기(XPS)를 이용하여 CdSe의 생성여부를 확인하였고 화합물의 조성도 계산하였다. 또한 자외선 분광기(UV-Vis spectrometer)를 사용하여 입자의 형성 과정에 따른 표면 공명흡수 현상을 측정하였고, 또한 발광 분광

기(Photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 입자광이 $\lambda=420 \text{ nm}$ 인 조건하에서 CdSe의 발광 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DEA를 함유한 혼합 수용액을 사용하여 30분 동안 초음파를 조사한 후 얻어진 생성물에 대하여 XRD 분석한 결과를 나타내었다. 2θ 값이 25.9° , 42.6° , 50.2° 에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절피크가 관찰되었다. 격자정수는 $a=5.989 \text{ \AA}$ 로서 보고된 값(JCPDS Card file No. 19-0191)과 거의 유사한 입방정 CdSe이었다. 입자 크기가 작을수록 XRD 회절피크는 broad 하기 때문에 Fig. 1의 (220) 피크의 회절곡선의 FWHM(full width at half maximum) 값을 이용하여 Scherrer 식을 이용하여 결정립의 크기를 구하였다. 그 결과 약 2.7 nm 이었다.

Fig. 2는 반응 생성물에 대한 TEM 사진을 나타내었다. 높은 표면에너지로 인하여 CdSe 입자들이 약간 응집된 형태로 관찰되었다(Fig. 2(a)). 그러나 TEM 사진을 확대한 분석한 결과, 구형에 가까운 입자들이었고 평균 입경은 3.4 nm 이고 표준편차는 0.58이었다(Fig. 2(b)). 이러한 크기는 XRD 분석에 의한 것과 거의 유사하였다. 또한 전자 회절선(Fig. 2(c))에서 CdSe는 cubic blend 구조이며 각 회절선은 (111), (220), (311)이었다.

CdSe의 생성 여부 및 순도를 조사하기 위하여 XPS 분석을 하였다. Fig. 3은 CdSe의 전형적인 스펙트럼을 나타내었다. Cd와 Se를 확인할 수 있었고, C와 O는 재료의 표면 혹은 흡착된 기체 분자에 의한 것으로 추정된다. 405.4 와 412.3 eV 에서 두 개의 인접한 강한 피크는 CdSe에서 Cd 3d의 결합에너지이고, 54.4 eV 에서 강한 피크는 Se 3d의 결합에너지에 해당하였다. 또한 Cd와 Se

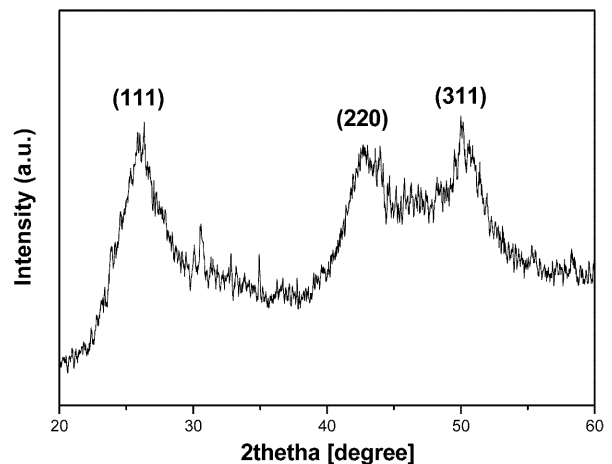


Fig. 1. XRD pattern of the as-prepared CdSe.

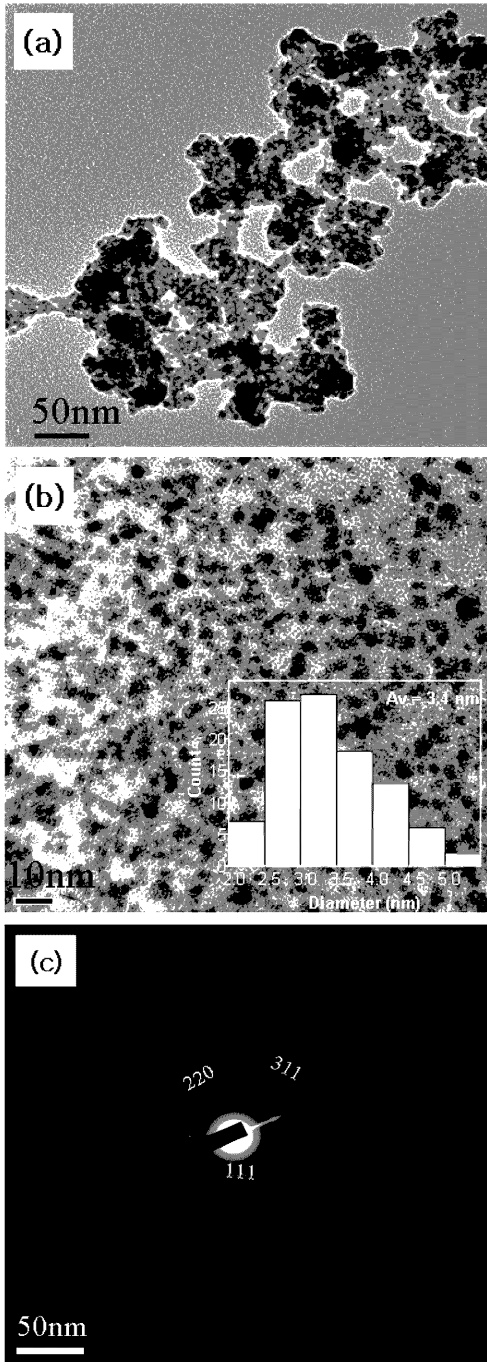


Fig. 2. TEM images (a), HRTEM (b) and SAED pattern (C) of CdSe nanoparticles.

몰비가 약 2.3:1으로 Cd성분이 상대적으로 높았다.

DEA를 함유한 수용액으로부터 CdSe 입자의 성장과정을 조사하기 위하여 초음파 시간을 5분, 15분, 30분으로 변화시켜 얻어진 콜로이드 용액에 대하여 색의 변화와 광 흡수스펙트럼을 조사하였다. Fig. 4는 초음파 시간에 따른 UV-Vis 흡수스펙트럼 분석한 결과이다. 초음파 시간이 5분인 경우 yellow-orange seed particles로써 약

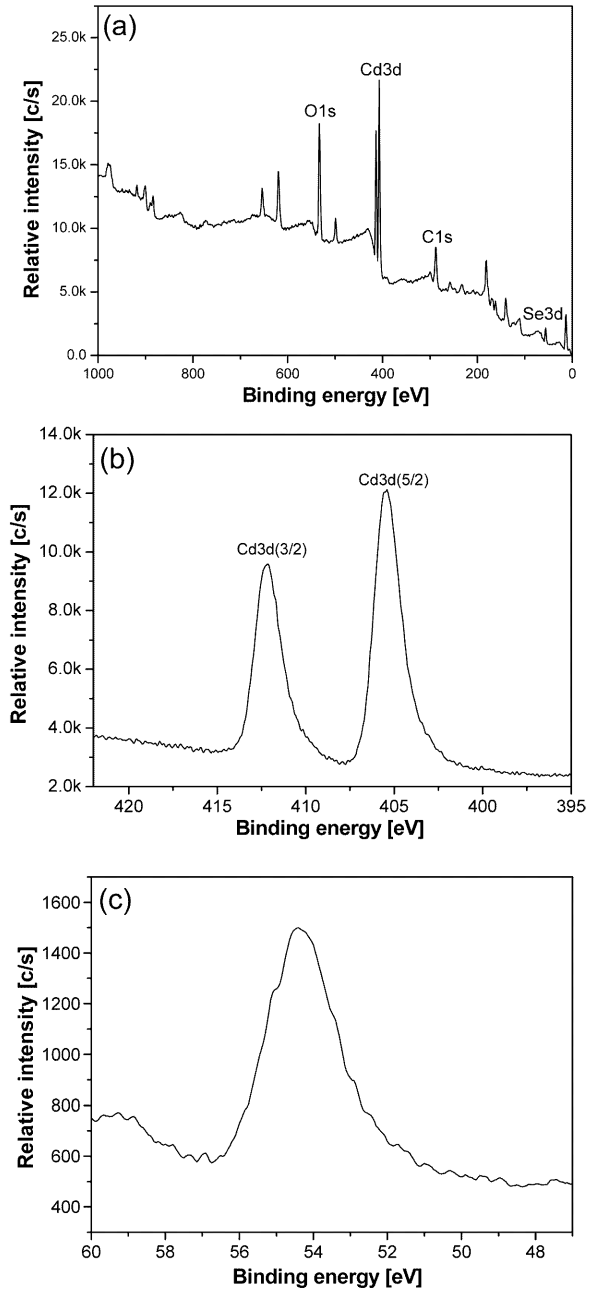


Fig. 3. XPS spectra of the as-prepared CdSe; a) wide XPS spectrum, b) Cd(3d) and c) Se(3d).

545 nm에서 absorption edge를 나타내었다. 이때 산출된 에너지 밴드갭(E_g)은 2.28 eV이었다. 이것은 벌크의 CdSe ($E_g=1.74$ eV) 보다 160 nm 이상 청색편이(blue-shift)하였다. 초음파 시간이 15분과 30분인 경우 흡수피크는 567 nm와 590 nm ($E_g=2.19$ eV와 2.10 eV)로서 orange-red 색으로 변화하였다. 따라서 초음파 시간이 증가함에 따라 흡수피크는 장파장으로 편이하였는데 이것은 입자의 성장에 기인한 것으로 과포화용액으로부터 CdSe seed로부터 입자가 성장하거나 Ostwald ripening에 의한 것이

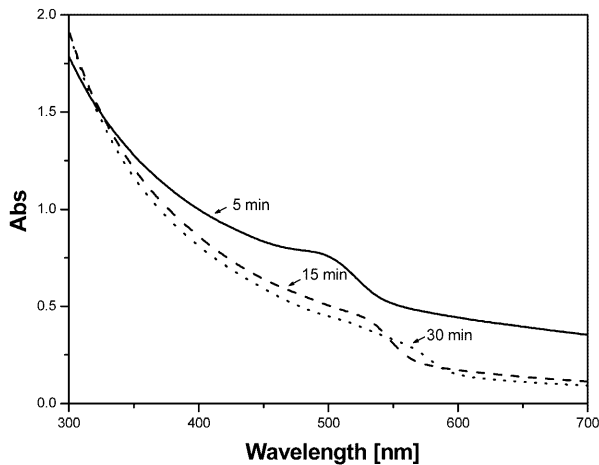


Fig. 4. UV-Vis spectra of the products CdSe synthesized with different sonication time.

다. 통상, 액상의 매질에 대하여 초음파를 이용하는 경우는 용매 증기 공동(cavity)의 생성, 성장, 파괴에 의한 공동현상(cavitation)이 일어나며, 이것은 반응의 선택성의 증가, 분자의 활성화 증가 등의 효과를 주고 특히 불균일한 반응에서 입자 표면의 계속적인 sweeping에 의하여 반응 부위의 활성도 유지 및 빠른 재생효과를 준다. 더욱이, 용매 증기 공동의 파괴가 일어나는 경우 상당히 높은 온도와 압력이 발생하는데 sonochemical hot spot의 연구에 의하면¹²⁾ 반응영역에서 기체상과 액체상의 실제적인 온도는 각각 5000°C와 1600°C로 보고되어 있으며 이로 인하여 빠른 반응 속도를 기대할 수 있다. 따라서 액상의 매질로부터 초음파를 이용하여 합성하는 경우 합성에 대하여 영향을 줄 수 있는 요인은 상당히 많다. 즉, 온도와 압력 물론, 액체 중에서 공동효과에 영향을 줄 수 있는 용매의 점도, 표면장력, 증기압의 물리적 성질과 공동화의 수에 결정짓는 초음파 강도가 중요한 인자로서 알려져 있다. 초음파가 수용액상에 조사가 되면 공동 현상으로 인하여 분자의 화학 결합이 깨어지고 자유 라디칼이 생성되어 이것이 반응 결합에 나노 입자의 형성에 아주 중요한 역할을 할 것이다. 다음은 DEA를 함유한 수용액으로부터 초음파를 조사한 경우 CdSe 입자의 형성 과정을 나타내었다.

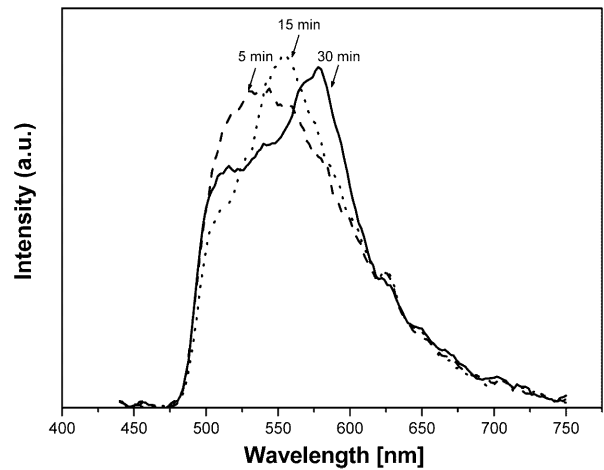
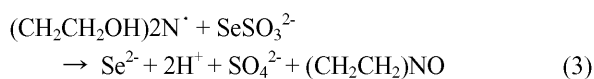
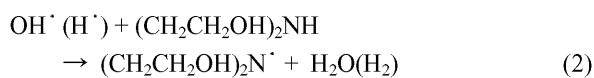


Fig. 5. Photoluminescence spectra of the products CdSe synthesized with different sonication time.

식 (1)은 공동의 파괴과정에서 형성된 H^\cdot 와 OH^\cdot 라디칼의 형성 반응이다. 식 (2)~(5)는 CdSe 나노 입자를 형성하는 주요 반응으로 식 (2)는 H^\cdot 와 OH^\cdot 라디칼에 의하여 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$ 이 탈수소하여 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{N}^\cdot$ 라디칼을 형성하는 것이다. $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{N}^\cdot$ 은 높은 환원성 라디칼으로 식 (3)과 같이 SeSO_3^{2-} 를 분해 반응하여 Se^{2-} 을 형성하며 이렇게 얻어진 Se^{2-} 이온은 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.

Fig. 5는 초음파 시간에 따라 얻어진 CdSe 콜로이드 용액의 발광 특성을 나타낸 것이다. 초음파 시간이 5분, 15분 30분으로 증가함에 따라 520, 550 및 575 nm의 위치에서 단계적으로 최대 피크를 나타내었다. 이것은 Fig. 4의 UV-Vis 스펙트럼 분석한 피크위치와는 다소 차이가 있었지만 초음파 시간이 증가함에 따라 적색편이(red-shift)함을 알 수 있었다. 또한 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 양자점의 합성 반응이 안정적으로 이루어지게 되어 균일한 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있으며 이에 따라 피크 봉우리의 폭도 좁게 진행할 것이다.

4. 결 론

CdCl_2 , Na_2SeSO_3 , DEA를 함유한 수용액으로부터 초음파법에 의한 CdSe 나노입자를 제조하였고 그 광학적

특성을 조사 검토하였다.

(1) 실온에서 초음파를 30분 조사한 경우 입방정의 CdSe이었고 구형에 가까운 입자들로서 평균 입径은 3.4 nm 이었고 표준편차는 0.58이었다.

(2) DEA를 함유한 수용액을 초음파 조사 시 공방 현 상에 의하여 형성된 환원성 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{N}^{\cdot}$ 는 CdSe 나 노 입자의 형성에 대하여 Cd^{2+} 과 Se^{2-} 를 결합시켜 주는 매개체 역할을 하였다.

(3) UV-Vis 흡수 스펙트럼 분석에서 540-600 nm 영역에서 최대 흡수 피크가 관찰되었고 초음파 시간에 따라 적색편이(red-shift)하였는데 이것은 CdSe 입자의 성장에 기인한 것이다.

(4) PL 분석에서 초음파 시간이 증가함에 따라 520-580 nm 영역에서 단색적인 최대피크가 관찰되었고 초음 파 시간이 증가함에 따라 안정한 표준 구조로의 전이합 을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국기체연구원 기관교육사업 연구비와 2003 년도 부산대학교 신인교수연구 정착금 지원으로 이루어

졌음.

참 고 문 헌

1. T. Trindade, P. O'Brien and N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13**, 3843 (2001).
2. X. G. Peng, L. Manna and W. D. Yang, *Nature*, **404**, 59 (2000).
3. Y. M. Gao, P. Wu, K. M. Dwight and A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 1215 (1989).
4. L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000).
5. X. G. Peng, *Adv. Mater.*, **15**, 459 (2003).
6. Z. A. Peng and X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).
7. D. J. Suh, O. O. Park, H. T. Jung and M. H. Kwon, *Kor. J. Chem. Eng.*, **19**(3), 529 (2002).
8. X. Zhang, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang and A. Yan, *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 311 (2002).
9. X. Zhang, Y. Xie, D. Xu and X. Liu, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 417 (2004).
10. G. Henshaw, I. P. Parkin and G. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **231** (1997).
11. T. Hyeon, M. Fang and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5492 (1996).
12. K. S. Suslick, *Science*, **247**, 1439 (1990).