

CdSe 나노입자의 합성과 광학 특징

김찬영 · 김성현* · 정대혁***†

Synthesis and Optically Characterization of CdSe Nanocrystal

Chanyoung Kim, Sunghyun Kim* and Daehyuk Jung***†

Abstract

New issues arise as to surface characterization, quantification and interface formation. Surface and interface control of CdSe nanocrystal systems, one of the most studied and useful nanostructures. Semiconductor quantum dots (QDs) have been the subject of much interest for both fundamental reseach and technical applications in recent years, due mainly to their strong size dependent properties and excellent chemical processibility. In this dissertation, the synthesis of CdSe quantum dots were synthesized by pyrolysis of high-temperature organometallic reagents. In order to modify the size and quality of quantum dots, we controlled the growth temperature and the relative amount of precursors to be injected into the coordinating solvent. Moreover, an effective surface passivation of monodisperse nanocrystals was achieved by overcoating them with a higher-band-gap material. Synthesized CdSe quantum dots were studied to evaluate the optical, electronic and structural properties using UV-absorption, and photoluminescence measurement.

Key words : CdSe, Nanocrystals, Quantum dots, Photoluminescence

1. 서 론

입자 크기에 의존하는 반도체의 양자 점(quantum dots)의 광학적 특징은 나노과학이나 생명과학을 연구하는 과학자들에게 매우 흥미 있는 물질이다. 최근 생명공학 쪽에 표시를 해둔 양자 점에 관하여 관심이 커지고 있다. 양자 점은 넓은 흡광 영역, 높은 발광(PL) 효율, 좁은 발광 폭, 고온에서의 안정도, 양자 점의 크기와 형태에 따라서 다양한 발광 영역을 가질 수 있다^[1,2]. 전자기(electromagnetic) 스펙트럼에서 가시광선부터 근 자외선까지의 영역을 갖고 있는 다른 형태의 양자 점은 상품화 하였고, 최근 활용분야가 많이 개발되어 있다^[3].

양자 점의 합성 시 발생하는 부산물들은 높은 온도의 용매에서 열분해로 인하여 신출되어진다^[4]. 그러나

CdSe 양자 점을 합성하는 데 필요한 cadmium에 이용되는 dimethylcadmium는 매우 값이 비싸고, 유독하고, 발화성이 있다. 따라서 대량 생산의 적용에는 불가능하다. 최근, Cadmium oxide를 이용하는 방법과, selenium을 과량 사용하는 방법, 결정핵성을 분리하는 방법, 그리고 양자 점을 키우는 방법 등을 이용한 합성 방법은 CdSe 양자 점의 개발에 많은 기여를 하였다^[5,6]. 분당 마이크로 리터의 양을 흐려주면서 실험하는 Microfluidic 방법으로 CdSe 양자 점을 합성하였다^[7,8].

CdSe 양자 점의 표면은 화학적 환경에 매우 민감하고, 표면의 변형으로 인하여 소광현상이 발생한다. 게다가, CdSe 양자 점의 표면은 세포독성이 있다. 넓은 띠틈(band gap)을 형성하기 위하여 CdS^[9], ZnSe^[10,11], 과 ZnS^[12,13]과 같은 물질을 이용하여 CdSe의 외부를 감싸주어 외형(shell)을 형성하게 되면 발광이 안정되게 되고, 생체 친화적인 물질이 된다^[14-16].

본 연구에서는 화학적 합성법을 이용하여 CdSe 양자 점을 제작하였으며, 주입온도와 전구체의 양을 조절함으로써 양자 점의 크기를 조절하였다. 그리고 효과적인 표면 Passivation을 위하여 CdSe/ZnS 와 같이 core/shell 구조의 양자 점을 제작하였다.

(주)ORCHEM(Gwangju Technopark, Business Support Department, Gwangju 958-3, Korea)

*광주테크노파크(Regional Office of Kwangju-Chonnam Small and Medium Business Administration, Kwangju 502-723, Korea)

**광주전남지방중소기업청 제품성능기술과(ORCHEM Co., LTD., Ansan, Gyeonggi-Do 714-4, Korea)

†Corresponding author: hyuk-97@hanmail.net

(Received : December 11, 2008, Accepted : December 15, 2008)

2. 실험

2.1. 실험장치

Cadmium oxide (CdO, 99.99%), selenium (Se, 99.5%), trioctylphosphine oxide (TOPO, 90%), tri butylphosphine (TBP, 97%), 1-octadecene (ODE, 90%), octadecylamine (ODA, 97%), Stearic acid (99%)는 Aldrich chemical Co.에서 구매 하였다. 사용한 모든 유기 용매는 Na/benzophenone Ketal 방법으로 아르곤 가스 하에서 준비 하였다. 준비된 유기 용매는 Ar가스에서 보관 되었고, 이용할 때는 Schlenk 와 syringe 기술을 이용하여 사용하였다. 합성에 필요한 장치는 모식도. 1에 나타내었다.

2.2. CdSe 나노입자 합성

2.2.1. Cd 용액 합성

CdO (0.025 g, 0.2 mmol) 와 ODE (2.5 mL)를 모식도 1에 나타난 것과 같이 3구 schlenk flask에 넣고 진공을 약 30 min 잡는다. Ar 가스로 치환을 한 후 stearic acid (0.227 g, 0.8 mmol)를 첨가 하고, 온도를 200 까지 교반 하면서 가열 한다. 갈색의 혼탁한 용액이 투명해 지면 5 min 정도 교반 하면서 가열하고, 실온으로 온도를 낮춘다.

2.2.2. Se 용액 합성

Se (0.158 g, 2 mmol)을 schlenk flask에 넣고 30 min 간 진공을 잡는다. Ar 가스로 치환을 한 후, TBP (1.7 mL)를 첨가하여 selenium 고체가 완전히 용해가 될 때까지 교반하여 준다. 완전히 용해가 되면 ODE (1.8

mL) 첨가하여 용액을 묽혀 준다.

2.2.3. CdSe 나노입자 합성

실온으로 온도가 낮아진 Cd용액에 Ar 가스를 불어 주면서 ODA (1.5 g, 0.6 mmol)과 TOPO (0.5 g, 0.1 mmol)를 첨가하고 280°C 까지 교반 하면서 가열 한다. 280°C 를 유지하며 Se 용액을 빠르게 첨가 하고 온도를 250°C 로 낮춘다. 250°C 의 온도에서 5 min 정도 유지하면서 교반하여 준다. 교반 후 실온으로 온도를 낮춘다.

2.3. CdSe 나노입자 추출

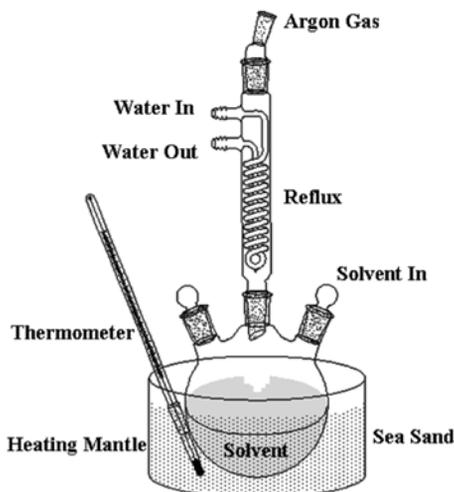
합성된 CdSe 나노입자는 추출과정을 통하여 불순물과 나노입자로 분리한다. CdSe 나노입자를 hexane 15 mL에 녹인다. CHCl₃:CH₃OH=1:1 (v/v)로 15 mL 준비하여 CdSe 나노입자가 녹아 있는 hexane 용액을 첨가 하여 추출한다. 상층 용액에는 CdSe 순수한 나노입자가 녹아 있기 때문에 상층 용액만 분리하여 준비한다. 분리된 상층 용액에 acetone을 사용하여 centrifugation 한다.

2.4 측정기계

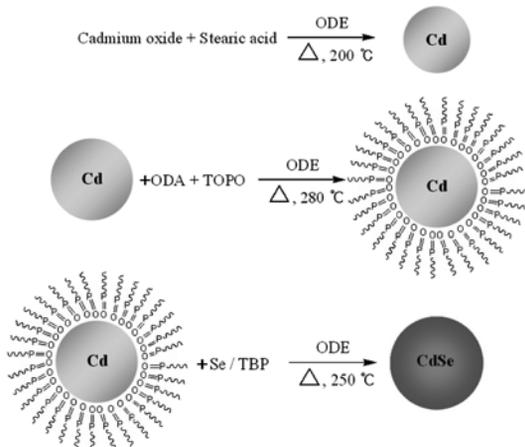
흡수 파장영역을 조사하기 위해서 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, shimazu)를 사용 하였고, 광 발광성을 측정하기 위해서 Fluorescence (Perkin-Elmer Luminescence Spectra LS 55)를 이용하였다. spectroscopy용 용매인 Hexane은 HPLC grade를 Aldrich Chemical Co.에서 구매 하여 사용하였다.fluorescence측정에 사용된 CdSe 나노입자의 농도는 10 µg/L이 되게 항상 일정한 농도를 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

화학적으로 반도체는 그 기본 특성상 전자가 채워져 있는 공유띠(valence band)와 전자가 비워져 있는 전도띠(conduction band)로 구성되어 있다. 공유띠와 전도띠의 간격은 띠 간격(band gap)이라 불리는 데 각 띠의 위치와 더불어 반도체에서 매우 중요한 요소로 여겨진다. 만일 이 띠 간격에 해당하는 에너지 이상의 빛이 반도체에 조사되면 반도체가 들뜬상태가 되어 공유띠로부터 전도띠로의 전자가 전달이 이루어지고 공유띠에는 전자가 비어있는 상태(hole)가 된다. 그러므로 다른 띠 간격을 갖는 반도체는 다른 흡수파장을 갖는다. 한편 전도띠의 전자는 특별한 전자 수용체가 없는 한, 공유띠의 홀과 재결합 현상이 일어나게 되고 재결합시, 형광이 발생하게 되어 특정 파장, 즉 특정 색깔의



모식도 1. Cdse 나노입자 합성
Diagram 1. Synthesis of CdSe Nanoparticles



식 1. CdSe 나노입자 합성.
Scheme 1. Synthesis of CdSe nanocrystal

빛이 발생하게 된다. 양자 점은 띠 간격의 크기에 따라 간단하게 조작성이 가능하고 양자 점의 방사 주파수가 띠 간격에 의존하므로 크기에 따라 다양한 스펙트럼이 나타난다. 나노영역의 물질에서는 전자의 파동성이 두드러지게 되고 운동이 한정되고 경계되어짐으로 인하여 에너지 준위가 띄엄띄엄해지는 양자화 현상이 강하게 나타나게 된다. 물질의 크기 변화에 따른 에너지 준위의 변화를 양자 국한 현상이라 하고 거대(bulk) 물질의 보어 엑시톤 반경보다 작은 크기 영역에서 나타난다. 이러한 특징을 갖는 CdSe 양자 점을 Scheme 1. 과 같이 최근 발전을 이루고 있는 유기금속 방법을 통하여 얻었다⁴⁾.

Cdse 나노입자를 합성과정에서 se 용액을 넣은 후 250°C를 유지하는 시간에 따라서 각각의 크기가 다른 CdSe 나노입자를 합성 할 수 있었고 이번 실험에서는 온도를 유지하는 시간에 따라 다른 세 가지의 CdSe 나노입자를 합성하였다. 첫 번째 샘플은 나노입자의 크기를 결정하는 250°C에서의 유지 시간을 10분으로 하였고, 두 번째 샘플은 5분으로 하였고 세 번째 샘플은 2분으로 하여 제작 하였다. 아래의 Fig. 1의 (A)는 합성한 CdSe 나노입자를 백색광에서의 CdSe 나노입자를 나타낸 것 이고 Fig. 1의 (B)는 자외선램프에서의 CdSe 나노입자의 모습이다. 그림에서 보는 바와 같이 백색광에서는 발광 효과가 없지만 자외선램프에서는 독특한 발광 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 1 에서 보는 바와 같이 온도를 유지하면서 첨가하는 시간에 따라 각각 다른 발광 영역을 알 수 있었다. 유지시간을 10분대는 주황색, 5분대는 노란색, 그리고

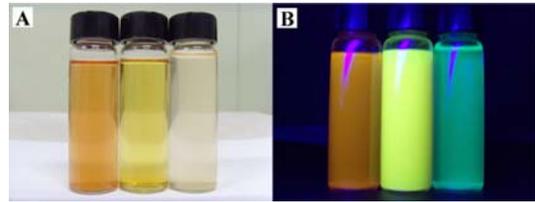


그림 1. CdSe 나노입자의 발광성(A; 백색광 B; 자외선)
Fig. 1. Photoluminescence of CdSe nanocrystal (A; White light B; UV light)

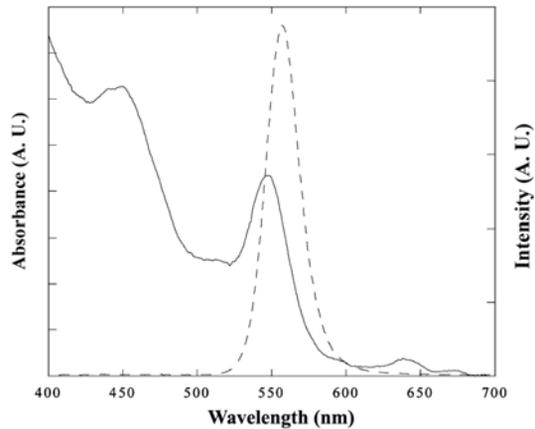


그림 2. 발광 과 흡수 스펙트럼
Fig. 2. Photoluminescence and absorbtion spectra

2분대는 녹색발광을 하는 것을 알 수 있었다.

우리는 유지시간을 10분 하였던 CdSe 나노입자를 UV-vis spectrometer를 사용하여 CdSe 나노입자의 Absorbance 값을 측정하였다. 이때의 농도는 10 μmol 을 유지하였고 UV-vis에 사용된 용매는 추출할 때와 같은 용매인 HPLC용 hexane을 사용하였다.

UV-vis를 통해 확인한 Absorbance는 450, 550 nm로 나타났다. luminescence Spectra LS 55에서 λmax의 파장을 UV-vis를 통해 확인한 흡수파장인 450 nm를 광원으로 하여 photoluminescence를 측정 하였다. 측정된 UV-vis absorbance와 PL 데이터는 Fig. 2 를 통하여 확인 가능 하고 그때의 발광 스펙트럼은 557 nm에서 관측되었다.

4. 결 론

이번 실험을 통하여 CdSe 나노입자를 합성하는데 성공하였고, CdSe 나노입자의 흡수파장을 확인하여 발광 스펙트럼을 확인하였다. 또한 CdSe 나노입자의 크

기는 250°C에서의 유지 시간에 비례함을 확인하였고 네 종류의 CdSe 나노입자를 합성하는데 성공하였고, 각각의 PL 스펙트럼을 측정하여 보았다. 양자 점은 광발광 소재로써 특유한 성질들을 갖고 있기 때문에 VOCs 센서, 생화학 병기센서로 응용가능하다. 또한 의학 및 보건 분야에서도 quantum dot을 이용한 진단 장비나 인체 내에서의 약물 전달 시스템, 유전자 치료제, bioelectronics, 특정 분자의 감지 등에 이용될 수 있다.

참고문헌

- [1] X. Michalet, F. F. pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. C. Yoo, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics", *Science* Vol. 307, No. 5709, p. 538, 2005.
- [2] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing", *Nat. Mater.* Vol. 4, p. 435, 2005.
- [3] D. Gershon, "Quantum dots show their true colours", *Nature* Vol. 247, p. 432, 2004.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 115, p. 8706, 1993.
- [5] Z. A. Peng and X. Peng, "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 123, p. 183, 2001.
- [6] L. Qu, X. Peng, "Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, p. 2049, 2002.
- [7] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, and P. Mulvaney, "Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor", *Chem. Commun.* p. 2844, 2002.
- [8] E. M. Chan, R. A. Mathies, and A. P. Alivisatos, "Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals", *Nano Lett.* Vol. 3, p. 199, 2003.
- [9] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, "Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119, p. 7019, 1997.
- [10] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, "Synthesis of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with an Overlay of ZnSe", *Chem. Mater.* Vol. 8, p. 173, 1996.
- [11] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion", *Nano Lett.* Vol. 2, p. 781, 2002.
- [12] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem.* Vol. 100, p. 468, 1996.
- [13] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "ZnS Core-shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B* Vol. 101, p. 9463, 1997.
- [14] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, and S. N. Bhatia, "Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots", *Nano Lett.* Vol. 4, p. 11, 2004.
- [15] A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, and K. Yamamoto, "Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification", *Nano Lett.* Vol. 4, p. 2163, 2004.
- [16] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. M. Javier, H. E. Gaub, S. Stolzle, N. Fertig, and W. J. Parak, "Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles", *Nano Lett.* Vol. 5, p. 331, 2005.