

간편한 CdSe 나노 입자의 합성: 입자크기를 결정하는 반응온도의 효과

김성진[†]

Easy and Simple Synthesis of CdSe Nanocrystals: The Effect of Reaction Temperature for The Determination of Nanoparticle Size

Sungjin Kim[†]

Abstract

Easy and simple synthesis of CdSe nanocrystals was achieved through sol-gel process. CdSe nanocrystals were synthesized from the reaction of cadmium oxide and selenium in the presence of trioctylphosphine oxide, tributylphosphine, octadecene, octadecylamine, and stearic acid. The effect of reaction temperature for the determination of size of CdSe nanocrystals was investigated after the addition of selenium. The reaction temperature for the growth of CdSe nanocrystals was increased by every 20°C from 170 to 190, 210, 230, 250, 270, and 290°C. When the reaction temperature was higher, the absorption wavelength in the absorption spectrum was increased which indicated that the size of CdSe nanocrystals was increased. The emission wavelength in the photoluminescence spectrum was increased from 438 to 489, 542, 591, 643, 692, and 745 nm, as the size of CdSe nanocrystals was increased. The control of the reaction temperature illustrated that the color tuning of emission wavelength were successfully obtained.

Key words : CdSe, Quantum dot, Photoluminescence, Nanocrystals

1. 서 론

원자와 같은 미시적인 세계로 들어가면 에너지 레벨이 불연속이 되는 양자효과(Quantum Effect)가 나타나게 된다. 반도체의 경우 유전상수(dielectric constant)가 크고 유효질량(Effective Mass)이 작기 때문에 그 크기가 10 nm (10^{-9} m) 정도가 되면 양자효과가 나타나게 된다.^[1-3]

반도체 내에서 conduction band (CB)에 있는 전자(electron)들과 valence band (VB)내에 있는 홀(hole)들은 공간적으로 세 방향으로 아무런 제약 없이 자유롭게 움직인다. 이러한 반도체의 상태를 “Bulk” 상태라고 하고 3차원(3D) 시스템이라 한다.^[4-6] 그러나 공간상에서 한 방향에 대해 전자와 홀의 운동을 나노미터(nm) 크기 정도로 제한하게 되면, 그 방향으로의 운동은 자유롭게 못하게 되고 전자와 홀은 그 방향으로 양

자화 효과를 느끼게 되어 에너지가 그 방향으로 불연속적인 값을 가지게 된다. 그러나 나머지 두 방향으로서는 여전히 자유롭게 움직일 수가 있다. 이러한 구조를 “양자 우물 (Quantum Well)” 이라고 하고 2차원(2D) 구조라 한다. 이와 같은 방법으로 또 다른 한 방향을 제한하게 되면, 전자와 홀은 두 방향으로의 양자화 효과를 느끼게 되고 나머지 한 방향을 제외한 두 방향으로의 에너지는 불연속적인 값을 가지게 된다. 이러한 상태를 “양자 선(Quantum Wire)” 라고 한다. 이러한 구조는 1차원(1D) 구조이다. 위의 두 경우는 어느 한 또는 두 방향으로의 에너지가 양자화 되어 있지만 여전히 나머지 양자화 되지 않은 방향에 대해서는 전자와 홀이 자유롭게 움직일 수 있고, 그 방향으로의 에너지 역시 연속적인 값을 가진다. 그러나 남아있는 나머지 한 방향마저도 제한한다면, 전자와 홀이 모든 방향으로의 운동에 제한을 받게 된다. 이 경우 전자와 홀은 모든 방향에 대해 양자효과를 느끼게 되고 에너지 역시 모든 방향에 대해 불연속적인 값을 가지게 된다.^[7-9] 이와 같은 상태를 “양자점(Quantum Dot)” 이라고 한다. 양자점의 경우에는 모든 방향으로 양자화 되어 있

한국화학연구원 (Biorefinery Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong, Daejon, 100)

[†]Corresponding author: sazezzine@ampas.com

(Received : August 9, 2009, Accepted : September 21, 2009)

어 영차원 구조(0D)로서 원자와 유사한 성질을 가지게 된다. 이와 같이 영차원 구조에서는 에너지가 연속인 위의 세가지 상태와는 매우 다른 성질을 보이게 되고 소자를 만들었을 때 많은 좋은 성질을 가지게 된다.

반도체는 전자가 채워져 있는 공유띠(valence band)와 전자가 비워져 있는 전도띠(conduction band)로 구성되어 있다. 이 띠 간격에 해당하는 에너지 이상의 빛이 반도체에 조사되면 반도체가 exiting 되어 공유띠로부터 전도띠로의 전자가 전달이 이루어지고 공유띠에는 전자가 비어있는 상태(hole)가 된다. 그러므로 다른 띠 간격을 갖는 반도체는 다른 excitation wavelength, 즉 흡수파장을 갖는다.^[10-12] 한편 전도띠의 전자는 특별한 전자 수용체가 없는 한, 공유띠의 hole 과 recombination 현상이 일어나게 되고 재 결합시, 형광이 발생하게 되어 특정 파장, 즉 특정 색깔의 빛이 발생하게 된다. 양자 점은 공유띠와 전도띠 간격의 크기에 따라 간단하게 조작이 가능하고 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 벌크 물질의 보어 엑시톤 반경보다 작은 크기 영역에서 나타난다.^[13]

최근 들어 양자 제한 효과에 따른 입자 크기 조절 가능 및 우수한 화학적 제작 가능성으로 인해 양자점(quantum dot, QD)에 대한 기초적 연구나 기술적 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 주로 -족 반도체 물질이 사용되며 이러한 화학적 합성법에 의해 제작된 양자점은 그 크기나 화학적 조성을 달리하여 원하는 파장의 가시광선영역의 형광을 거의 다 낼 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 광학적 특성을 이용하여 유기/무기 혼성 발광 소자의 발광 층으로 이용 가능하며 이에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.^[14-15]

유기/무기 혼성 발광 소자는 유기물질이 갖는 공정의 용이성과 콜로이드 상태의 나노입자가 가지는 고효율의 발광 특성을 동시에 구현할 수 있으며 발광층이 유기물인 경우와 달리 우수한 열 안정성을 보인다.^[16]

본 연구에서는 화학적 합성법을 이용하여 CdSe 양자점을 제작하였으며, 주입온도와 전구체의 양을 조절함으로써 양자점의 크기를 조절하였다. 그리고 효과적인 표면 passivation을 위하여 CdSe/ZnS 와 같이 core/shell 구조의 양자점을 제작하였다. 이렇게 제작된 양자점은 UV-absorption 및 photoluminescence spectroscopy 그리고 투과 전자 현미경을 이용하여 그 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. Materials

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques를 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 알곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24 시간 이상 환류(reflux)시킨 hexane 등을 사용하였다. Chloroform 및 acetone은 calciumhydride를 이용하여 잔유 수분을 완전히 제거시킨 후 증류하여 사용하였다. Cadmium oxide (99.99%), selenium (99.5%, 100 mesh), trioctylphosphine oxide(TOPO, 90%), tributylphosphine (TBP, 97%), 1-octadecene (ODE), octadecylamine (ODA, 97%), stearic acid (99%)는 Aldrich사에서 구입하여 전처리과정 없이 직접 사용하였다.

2.2. 크기 조절을 통한 CdSe 나노 입자의 합성

CdSe nanocrystal을 합성하는 과정은 0.2 mmol 의 CdO와 0.8 mmol 의 stearic acid 와 2g의 ODE 를 25 mL의 three-neck 플라스크에 혼합하여 200°C 까지 가열 하였다. 가열 하는 중에 혼합된 용매가 투명한 용액이 되면 가열을 멈춘다. 그런 후 실온까지 용매를 식힌다. 실온이 된 후에 Ar gas를 흘려주며 ODA (1.5 g) 과 TOPO (0.5 g)을 플라스크에 넣는다. 두 가지의 시약을 넣은 후 280 까지 재가열을 한다. 280 를 유지한 상태에서 selenium 용액을 넣는다. selenium 용액을 만드는 과정은 2 mmol의 selenium 을 0.472 g의 TBP용액에 넣어서 완전히 녹여서 만든다 제조된 selenium 용액은 1.37 g의 ODE 용액과 함께 재빠르게 실린지를 사용하여 주입한다. 주입한 후 각각의 샘플에 따라 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290 로 유지하면서 CdSe 나노 입자의 발광 특성을 주사하였다. 각각의 온도에 따라 합성된 CdSe 나노 입자는 추출과정을 통하여 불순물과 product를 분리해 냈다. CdSe nanocrystal 을 적당량의 hexane에 녹인다. 같은 양의 CHCl₃/CH₃OH (1:1) 용액을 사용하여 추출한다. 추출하고 나면 2개의 층으로 분리되는데 hexane 층에 CdSe 나노 입자 콜로이드 상태로 존재한다. CdSe 나노입자가 존재하는 hexane 층을 acetone을 사용하여 원심분리하여 고체를 추출한다. 실험과정은 그림 1에서 나타나었다.

2.3. 측정기계

흡수 파장영역을 조사하기 위해서 UV-vis spectrometer

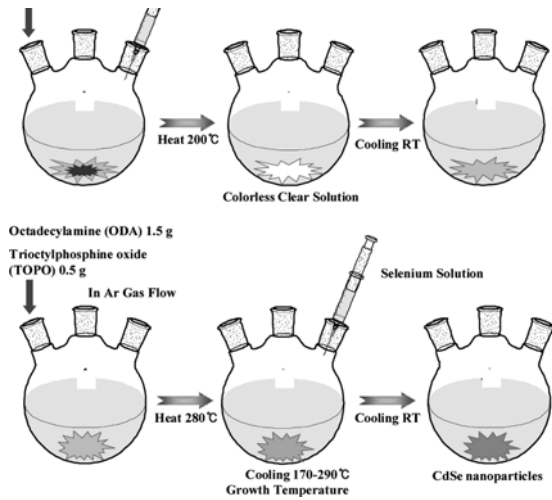


그림 1. CdSe 나노입자의 합성과정
Fig. 1. Schematic diagram for the synthesis of CdSe nanocrystal

(UV-2401 PC shimazu)를 사용 하였고, 광 발광성을 측정하기 위해서 Fluorescence는 Perkin-Elmer Luminescence Spectra LS 55를 이용하였다. spectroscopy용 용매인 hexane은 HPLC grade spectroscopy용을 이용하여 다른 후처리 없이 사용하였다. fluorescence측정에 사용된 CdSe nanocrystal의 농도는 10 µg/L이 되게 항상 일정한 농도를 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

CdSe는 II-VI 화합물 반도체로써, 상온에서 에너지 띠 간격이 2.69 eV이기 때문에 가시광, 특히 청색 영역에서의 발광 및 수광 소자를 제작할 수 있는 물질이다. 본 연구에서는 다양한 파장대의 발광 띠를 갖는 CdSe 나노입자를 합성하기 위해, trioctylphosphine oxide를 이용한 cadmium oxide와 selenium을 결합하여 CdSe 나노입자를 합성하였다. 실험 과정 중 selenium 용액을 넣은 후 가열 온도를 170, 190, 210, 230, 250, 270, 그리고 290°C 이렇게 7가지 샘플을 준비하고 합성하여 그들의 발광 파장 영역을 조사하였다. 합성된 CdSe 나노입자의 발광성을 휴대용 자외선발광 램프를 사용하여 눈으로 확인한 후 실제의 흡수 파장을 확인하기 위하여 먼저 UV-vis spectrometer를 사용하여 각 샘플들의 absorbance 값을 측정하였다. 이때의 농도는 10 µg/L를 유지하였고 UV-vis 흡수 분광기에 사용된 용매는 추출할 때와 같은 용매인 HPLC grade hexane을 사

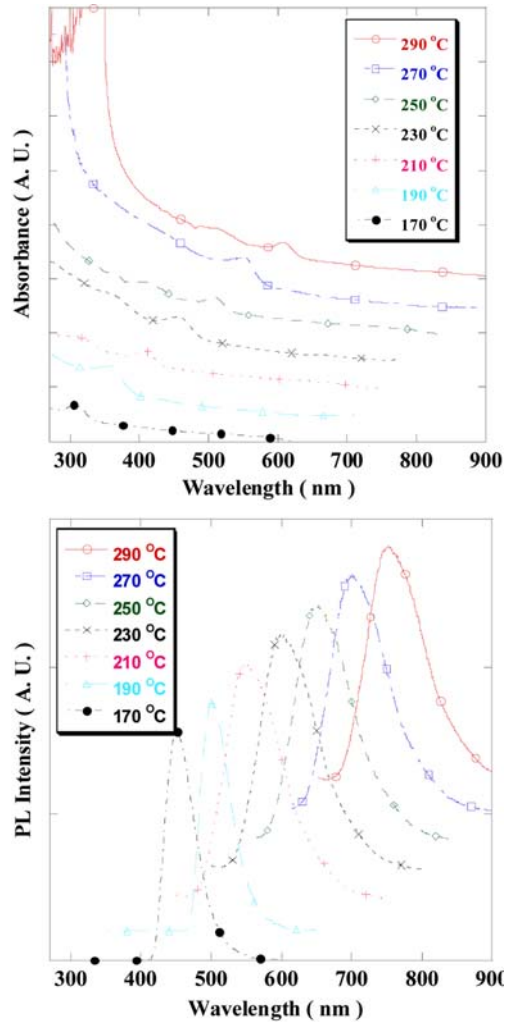


그림 2. CdSe 나노입자의 흡광 및 발광 스펙트럼
Fig. 2. Absorbance and photoluminescence spectra of CdSe nanocrystal

용하였다. UV-vis흡수 분광기기를 통해 확인한 CdSe 나노입자의 흡수 파장이 온도가 증가함에 따라 304, 342, 378, 425, 481, 538, 592 nm에서 나타나 온도 증가에 따라 흡수파장이 적색이동 (red-shift) 되는 결과를 얻었다. 이 결과는 CdSe 나노입자의 형성은 나노입자의 크기가 온도가 높을수록 증가되는 결과를 얻었다. UV-vis 흡수 스펙트럼을 통해 확인한 흡수파장을 Luminescence Spectra LS 55 에서 광원으로 하여 photoluminescence를 측정 하였다. 그 결과 각각의 샘플의 발광 영역은 438, 489, 542, 591, 643, 692, 745 nm로 측정되었다.

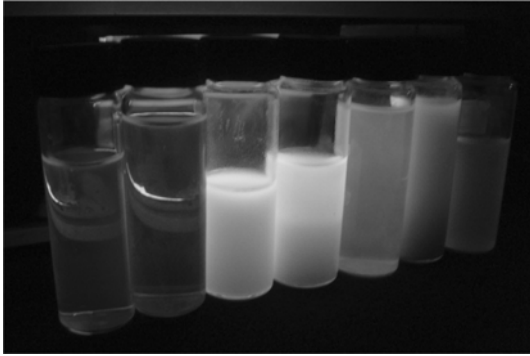


그림 3. 다양한 발광 영역의 CdSe 나노입자의 실제 이미지
Fig. 3. Photograph of various CdSe nanocrystals

Selenium 용액을 첨가하여 입자가 형성되는 과정에 온도를 조절한 결과, 각각 서로 다른 흡광도와 발광영역을 갖는 CdSe 나노입자가 합성되었다. 그림 2는 이렇게 합성된 7가지의 CdSe 나노입자의 흡수 전자전이 및 와 형광 스펙트럼을 측정 한 결과이다. 그림2에서 나타난바와 같이, selenium 용액을 첨가하고 가해주는 온도가 높을수록 합성된 CdSe 나노입자의 발광 영역은 장파장으로 이동해서 나타났다. 이는 selenium 용액을 첨가한 후, CdSe 나노입자가 형성되는 순간 높은 온도의 영향을 받을수록 입자의 크기가 커지고 이렇게 커진 입자의 크기는 장파장의 발광 영역의 결과로서 나타난다는 것을 말한다.

그림 3에서 보여주는 것은 합성된 7가지의 각각의 서로 다른 발광 영역을 나타내는 CdSe 나노입자의 실제 이미지 사진을 보여주는 것이다.

4. 결 론

본 실험에서는 높은 발광 효율을 갖고, 다양한 형광 영역대의 CdSe 나노입자를 합성하기 위한 방법을 제시 하였다. Cadmium oxide를 출발 물질로 하여, selenium 용액을 넣은 후 가열 온도를 170, 190, 210, 230, 250, 270, 그리고 290°C로 각각 7가지 샘플을 준비하고 합성하여 그들의 발광 파장 영역을 조사하여, 나노입자의 크기를 조절함으로써 다양한 발광 영역을 갖는 CdSe 나노입자를 합성하였으며, 각각의 흡수파장과 발광 스펙트럼을 확인하였다. CdSe 나노입자는 합성온도가 온도 증가에 따라 흡수파장이 적색이동 (red-shift) 되는 결과를 얻었다. 이 결과는 CdSe 나노입자의 형성은 나노입자의 크기가 온도가 높을수록 증가되는 결과를 얻었다. 이렇게 제작된 CdSe 나노입자는 광 발광 소재로

써 다양한 파장 영역의 발광성을 갖고 있으며, 이를 이용하여 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 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, and S. K. Narayandass, "Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films" *Physica B* Vol 47, p. 393, 2007.
- [2] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, and A. V. Nurmikko, "Quasi-two-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells: Reduced exciton-LO-phonon coupling due to confinement effects" *Phys. Rev. B* Vol. 45, p. 6037 1992.
- [3] N. T. Pelekanos, H. Haas, N. Magnea, H. Mariette, and A. Wasiela, "Room-temperature exciton absorption engineering in II-VI quantum wells" *Appl. Phys. Lett.* Vol. 61, p. 3154, 1992.
- [4] V. Pellegrini, R. Atanasov, A. Tredicucci, and F. Beltram, "Excitonic properties of Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe strained quantum wells" *Phys. Rev. B* Vol. 51, p. 5171, 1995.
- [5] L. M. Hernandez-Ramirez and I. Hernandez-Calderon, "Determination of the Exciton Binding Energy in ZnCdSe Quantum Wells by Resonant Raman Scattering" *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* Vol. 220, p. 205, 2000.
- [6] R. Cingolani, P. Prete, D. Greco, P. V. Giugno, M. Lomascolo, and L. Calcagnile, "Exciton spectroscopy in Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe quantum wells" *Phys. Rev B*, Vol. 51 p. 5176, 1995.
- [7] W. Shan, S. J. Hwang, and Z. W. Zhu, "Optical properties of highly strained CdSe/ZnSe quantum wells" *J. Appl. Phys.* Vol. 74, p. 5699, 1993.
- [8] P. Diaz-Arencia, I. Hernandez-Calderon, L. M. Hernandez-Ramirez and M. C. Tanargo, "Photoluminescence properties of intra-well exciton migration in Zn_{1-x}Cd_xSe quantum wells" *Microelectron. J.* Vol. 31, p. 443, 2000.
- [9] J. Ding, H. Jeon, A. V. Nurmikko, H. Luo, and J. K. Furdyna, "Room-temperature blue lasing action in (Zn, Cd)Se/ZnSe optically pumped multiple quantum well structures on lattice-matched (Ga, In)As substrates" *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, p. 2756, 1990.
- [10] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt, and H. Cheng, "Heavily doped p-ZnSe:N grown by molecular

- beam epitaxy” Appl. Phys. Lett. Vol. 59, p. 2992, 1991.
- [11] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, W. Xie, and R. L. Gunshor, “Blue-green injection laser diodes in (Zn, Cd) Se/ZnSe quantum wells” Appl. Phys. Lett. Vol. 59, p. 3619 1991.
- [12] J. Y. Jen, T. Tsutsumi, I. Souma, Y. Oka, and H. Fujiyasu, “Stimulated emission processes in $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ multiquantum wells” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, p. 1542, 1993.
- [13] H. J. Lozykowski and V. K. Shastri, “Excitonic and Raman properties of ZnSe/ZnCdSe strained-layer quantum wells” J. Appl. Phys. Vol. 69, p. 3235, 1991.
- [14] H. Zajicek, P. Juza, E. Abramof, O. Pankratov, and H. Sitter, “Photoluminescence from ultrathin ZnSe/CdSe quantum wells” Appl. Phys. Lett. Vol. 62, p. 717, 1993.
- [15] M. C. Netti, M. Lepore, A. Adinolfi, R. Tommasi, and I. M. Catalano, “Excitonic properties in $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ multi-quantum well structures by one- and two-photon spantumscopy” J. Appl. Phys. Vol. 80, p. 2908, 1996.