

## 광화학적 방법을 통한 InP계 양자점 표면결함 부동태화 연구

김도연 · 박현수 · 조혜미<sup>a</sup> · 김범성<sup>a</sup> · 김우병\*

단국대학교 에너지공학과, <sup>a</sup>한국생산기술연구원 한국희소금속산업기술센터

### Study on Surface-defect Passivation of InP System Quantum Dots by Photochemical Method

Doyeon Kim, Hyun-Su Park, Hye Mi Cho<sup>a</sup>, Bum-Sung Kim<sup>a</sup>, and Woo-Byoung Kim\*

*Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan-si 311-16, Republic of Korea*

*<sup>a</sup>Department of Korea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology,*

*Incheon Metropolitan City 21999, Republic of Korea*

(Received December 18, 2017; Revised December 21, 2017; Accepted December 21, 2017)

**Abstract** In this study, the surface passivation process for InP-based quantum dots (QDs) is investigated. Surface coating is performed with poly(methylmethacrylate) (PMMA) and thioglycolic acid. The quantum yield (QY) of a PMMA-coated sample slightly increases by approximately 1.3% relative to that of the as-synthesized InP/ZnS QDs. The QYs of the uncoated and PMMA-coated samples drastically decrease after 16 days because of the high defect state density of the InP-based QDs. PMMA does not have a significant effect on the defect passivation. Thioglycolic acid is investigated in this study for the effective surface passivation of InP-based QDs. Surface passivation with thioglycolic acid is more effective than that with the PMMA coating, and the QY increases from 1.7% to 11.3%. ZnS formed on the surface of the InP QDs and S in thioglycolic acid show strong bonding property. Additionally, the QY is further increased up to 21.0% by the photochemical reaction. Electron-hole pairs are formed by light irradiation and lead to strong bonding between the inorganic and thioglycolic acid sulfur. The surface of the InP core QDs, which does not emit light, is passivated by the irradiated light and emits green light after the photochemical reaction.

**Keywords:** InP, Quantum dots (QDs), Surface passivation, Photochemical method

## 1. 서 론

양자점(quantum dots, QDs)은 벌크소재(bulk materials, 3D)가 갖는 물리적, 화학적, 광학적 특성과 다른 고유한 특성을 갖고 있어 많은 연구가 진행되고 있으며, LED, 태양전지, 바이오조영제, 센서 등 다양한 분야에 응용되고 있다[1-5]. 벌크의 전자 상태밀도(density of state, DOS)의 경우 에너지에 대한 로그함수에 의존하여 상태밀도가 증가한다[6]. 그러나, 이 상태밀도는 2D(film), 1D(wire) 그리고 0D(QDs)의 구조를 갖게 됨에 따라 고유의 에너지 준위에서 상태밀도를 나타내게 된다. 특히, 0D인 양자점은

특정에너지에서만 상태밀도를 갖게 되며, 이 상태밀도는 보어반경(Bohr radius)보다 작은 입자크기를 갖게 될 때 불연속에너지(discontinuous energy)가 증가한다. 이로 인해 상태밀도를 갖는 에너지 준위가 변하게 되며 이를 양자구속효과(quantum confinement effect)라 한다[7, 8]. 양자구속효과를 효과적으로 활용한다면 단일 소재의 입자크기 조절에 따른 다양한 발광특성을 가질 수 있어, 조명과 같은 발광소재로 사용할 경우 형성하고자 하는 특정 파장을 단독으로 구현할 수 있게 된다. 따라서 기존 발광소재의 한계점을 해결할 수 있으며 높은 발광특성을 구현할 수 있다. 그러나 이런 양자점의 높은 광학적 특성은 비표

\*Corresponding Author: Woo-Byoung Kim, TEL: +82-41-550-3681, FAX: +82-41-559-7914, E-mail: woo7838@dankook.ac.kr

면적이 증가하는 문제점을 갖게 되며 촉매가 아닌 다른 응용분야에서는 화학적 안정성에 대한 문제를 갖고 있다 [9]. 따라서 화학적 안정성을 확보하기 위한 연구개발이 주목 받고 있다[10, 11].

양자점의 화학적 안정성, e.g., 표면산화, 높은 표면결함 밀도(surface defect state), 확보를 위한 많은 연구가 진행되었다[9, 12]. 특히 코어를 단독으로 사용할 경우 공기중의 수분 및 산소에 의한 표면산화로 인해 장시간 사용이 불가능하다. 이를 해결하기 위해 코어보다 넓은 에너지밴드갭(energy band gap)을 갖는 무기물 셸을 형성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 무기물 셸을 ~ 2 nm 이상의 두께의 막으로 형성할 경우 내부 코어로부터 방출되는 발광특성을 저하시키는 문제점을 갖게 되며, 결국 양자효율의 감소를 야기시킨다[8]. 또한, ~2 nm 이하의 막 형성을 제어하기 위해서는 초(sec)단위의 반응공정 제어가 요구되는데, 이는 대량생산 및 균일 입도 제조의 관점에서 해결해야 하는 문제다. 이외의 구조적 결함을 살펴보면, 양자점의 코어 및 셸의 표면은 작은 입도로 인해 높은 결합밀도를 갖게 되어, 두 무기질 사이에 계면결함밀도(interface state density)를 형성하게 된다. 특히, 전통적으로 높은 발광효율을 나타내는 카드뮴계(CdSe, CdS, 등) 양자점의 사용규제로 인해 최근 주목 받고 있는 InP계 양자점의 경우, 카드뮴계보다 높은 결합밀도로 갖고 있어 이를 해결하기 위한 연구가 요구된다[3]. 예를 들어, InP 양자점의 경우 코어로 InP를 단독으로 사용할 경우 높은 결합밀도로 인해 발광피크를 확인할 수 없어 형성한 코어의 입도를 셸을 형성한 후에 확인이 가능하다. 따라서 셸 형성 이전에 간단한 처리 공정을 통해 양자점의 발광을 확인할 수 있다면 균일한 입도 및 발광특성을 갖는 양자점 제조가 가능하다. 본 연구진은 이런 무기물을 통한 양자점 표면처리 문제점을 해결하기 위해 유기물을 이용한 양자점 표면처리 기술을 개발하였다[13-15]. CdSe 양자점을 제조한 후 amino계 및 acrylic계 유기물을 이용한 표면처리를 통해 양자효율을 향상시키는 연구를 진행하였다. 특히 무기물과 유기물의 결합의 경우, 광원을 조사함으로써 형성된 전자와 정공으로 인해 두 물질간 높은 결합에너지를 갖게 되어 효과적으로 표면 결함이 passivation 되는 것을 확인하였다[14].

따라서 본 연구에서는 InP계 양자점의 효과적 표면처리를 위해 광원을 이용한 화학공정을 도입하여 양자점의 결합밀도를 passivation 하고자 하였다. 효과적인 표면처리를 위해 표면 처리하는 유기물은 선행연구에서 우수한 특성을 나타낸 acrylic계 유기물인 PMMA를 이용하여 수행하였다.

## 2. 실험 방법

비카드뮴계 양자점의 화학적 안정성을 확인하기 위해 InP 코어 양자점과 InP/ZnS 코어/셸 양자점을 제조 및 구매하였다. InP 코어 양자점을 합성하기 위해 인듐(In) 전구체인 InCl<sub>3</sub> (99%, Sigma-Aldrich) 와 ZnCl<sub>2</sub> 를 Oleyamine에 넣고 아르곤(Ar) 분위기에서 120°C 1시간 동안 용해시켰다. 용액을 180°C로 승온 시킨 후 Tris(diethylamin)phosphine(97%, Sigma-Aldrich)를 사용하여 제조한 인(P) 전구체를 투입하고 30분 간 반응시킨다. 황(S) 전구체는 trioctylphosphine 용액에 황 분말을 넣고 상온에서 교반시켜 제조한다. 아연(Zn) 전구체는 1-Octadecene(technical grade, 90%, Sigma-Aldrich)에 Zn(stearate)<sub>2</sub>를 담아 교반시켜 제조하였다. 제조된 InP 코어 양자점에 황(S) 전구체를 주입하고 220°C로 온도를 올린 후 아연(Zn) 전구체를 주입하여 ZnS 셸을 합성 하였다[16].

고분자를 이용한 표면처리 시 양자효율과 표면처리에 사용한 유기물의 종류에 따른 영향을 보기 위해 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)와 thioglycolic acid를 이용하여 실험을 진행하였다. 양자점 표면처리 전, 합성 후 용액 내 잔류하고 있는 유기물을 제거하기 위해 18000 rpm에서 10분 동안 원심분리를 실시하고 톨루엔(Toluene)에 분산시켰다. 고분자 표면처리를 위해 PMMA 분말을 톨루엔에 용해시켜 만든 0.0001M 농도의 PMMA solution을 제조하였고, PMMA solution에 양자점을 1:1 비율로 넣어 교반시키며 표면코팅을 진행하였다. Thioglycolic acid 표면처리는 양자점 1 ml를 원심분리하여 톨루엔 5 ml에 분산시키고 thioglycolic acid 0.5 μl를 넣어 교반시켜 진행하였다. 또한, 광화학반응을 통한 표면처리를 진행하였으며, 양자점에 thioglycolic acid를 교반시키는 동시에 할로겐 램프를 이용하여 높은 에너지의 광을 조사하며 표면처리 하였다.

표면처리공정 후 유기물 코팅의 효과를 확인하기 위해 UV-visible spectroscopy 장비를 이용하여 양자점의 광학밀도를 0.09로 고정된 후, Photoluminescence 분석을 하였다. PL 분석은 Xe램프가 장착된 장비에 1 cm 퀴츠 큐벳에 양자점을 넣어 효율을 측정하였고, 양자효율은 에탄올에 희석한 Rhodamine 6G(QY=95%, Sigma-Adrich Inc., USA)를 기준으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)은 상용 InP/ZnS 양자점의 안정성을 확인하기 위한 발광특성 그래프를 나타낸다. 상용 양자점은 530 nm, 620 nm의 발광파장을 갖는 양자점으로 초기 양자효율은 각각 34.5%와 13%의 양자효율을 나타냈다. 그러나 보관

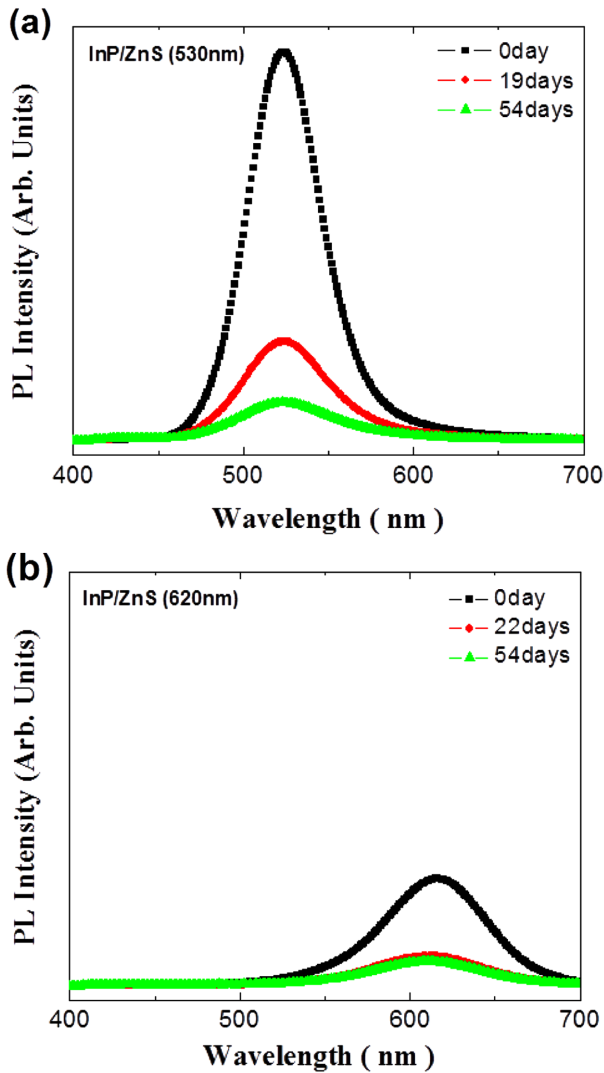


Fig. 1. PL emission spectra obtained for the (a) InP/ZnS (530 nm) and (b) InP/ZnS (620 nm) QDs with respect to storage time.

시간이 증가함에 따라 530 nm의 발광파장을 갖는 양자점의 효율은 34.5%에서 10.5% 그리고 4.5%까지 감소하는 것을 확인하였다. 이런 현상은 상대적으로 낮은 발광효율을 갖는 620 nm 발광파장을 갖는 양자점에서도 동일하게 나타났다. 이상의 내용은 표 1에 정리되어있다. 양자효율의 감소는 공기 중 산소의 확산으로 인한 산화 및 계면의 결함준위 증가, 불안정한 셸 형성 등 다양한 이유로 나타날 수 있다[15]. 그러나 최고발광파장(maximum photoemission wavelength)의 변화가 없는 것으로 볼 때, 코어의 입도 변화가 아닌 다른 이유에 의한 것으로 판단된다. 따라서, 양자효율 감소의 원인은 코어 보다는 계면과 셸의 표면에 존재 혹은 형성된 결함에 의한 것으로 예상된다. 이런 표면 및 계면의 결함을 passivation하기 위해 유기물을 이용하여 표면처리 하였다.

Table 1. The optical properties of InP/ZnS (530 nm) and InP/ZnS (620 nm) QDs

	InP/ZnS (530 nm)			InP/ZnS (620 nm)		
	Time (day)	QY(%, 6G)	$\Lambda_{0m}$ (nm)	Time (day)	QY(%, 6G)	$\Lambda_{0m}$ (nm)
	0	34.5	524	0	13.0	615
	19	10.5	525	22	5.1	613
	54	4.5	523	54	3.3	614
			FWHM (nm)			FWHM (nm)
			50			77
			57			80
			66			82

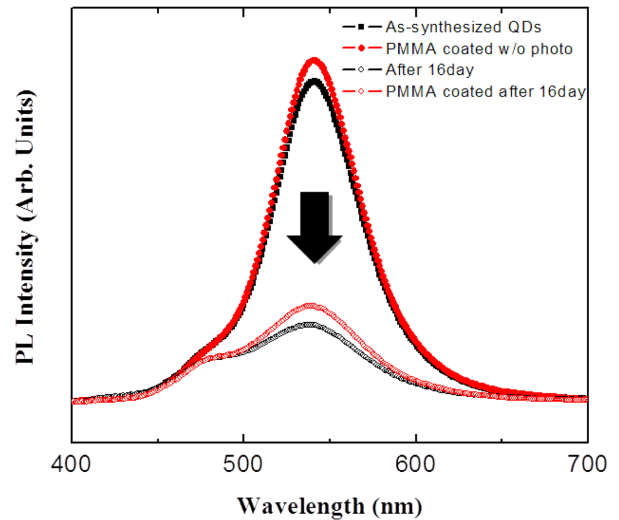


Fig. 2. The emission spectra of InP/ZnS core/shell, PMMA-coated InP/ZnS without light irradiation and after 16 days.

Table 2. The change of optical properties obtained for the InP/ZnS QDs, PMMA coated QDs and after 16days

	Washed QDs		PMMA coated w/o photo	
	Time (day)	QY(%, 6G)	Time (day)	QY(%, 6G)
	0	24.6	0	25.9
	16	8.4	16	10.1
		$\Lambda_{0m}$ (nm)		$\Lambda_{0m}$ (nm)
		541		541
		538		540
		FWHM (nm)		FWHM (nm)
		60		60
		98		80

그림 2는 CdSe 양자점의 표면처리에 사용했던 PMMA를 이용하여 표면처리한 InP/ZnS 양자점의 발광특성 그래프이다. 그림에서 확인 할 수 있는 것처럼 PMMA를 통해 표면처리 하지 않은 양자점은 약 24.6%의 양자효율을 나타내는 것을 확인 할 수 있으며, PMMA를 통해 표면처리한 경우는 이보다 조금 높은 25.9%를 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 기존의 CdSe양자점과는 다르게 16일 후 양자효율이 급격하게 감소하여, 양자효율이 8.4%로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 더욱이 PMMA를 처리한 샘플의 경우도 25.9%에서 10.1%까지 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이상의 내용은 표 2에 정리되어있다. 이를 통해 PMMA를 통한 InP/ZnS 양자점의 표면 passivation은 효과적이지 않은 것을 알 수 있다. PMMA를 통한 표면 결함은 카르복실기(carboxyl)의 산소와 무기물 양자점

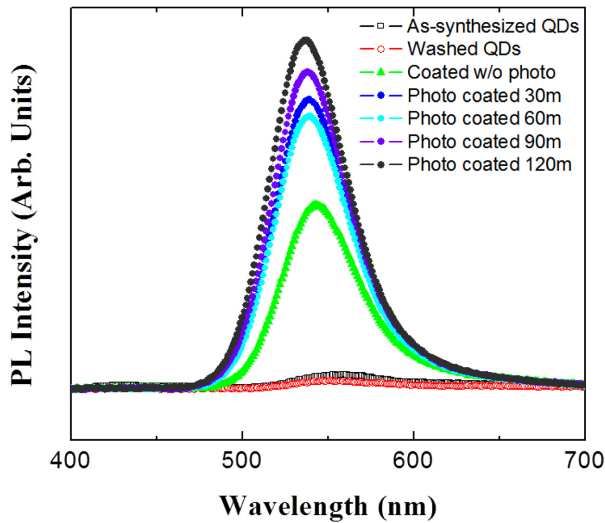


Fig. 3. PL emission spectra obtained for as-synthesized InP/ZnS core/shell, washed InP/ZnS, thioglycolic acid coated InP/ZnS and fabricated from the photo chemical reaction under 30, 60, 90 and 120 mins irradiation.

과의 결합을 형성하는 것을 의미한다. 따라서 이렇게 형성된 무기물과 산소와의 결합에너지보다 큰 유기물을 통한 양자점 passivation이 요구된다. 또한, PMMA의 경우 분자량이 상대적으로 커 입자크기가 아주 작은 양자점 표면과의 반응에서 입체장애효과(Steric hindrance effect)가 발생하는 문제를 갖고 있다[17-19]. 따라서 본 연구에서는 PMMA를 대신하여 thioglycolic acid를 이용하여 표면처리를 실시하였다.

그림 3은 thioglycolic acid를 통해 표면처리한 양자점의 PL emission 그래프를 나타낸다. 합성한 양자점은 InP/ZnS 코어/셸 구조임에도 불구하고 매우 낮은 양자효율인 1.7%를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 유기물을 이용한 표면처리를 위해 합성 후 잔류하는 유기물은 세척과정을 통해 제거하였다. 그 결과 최초 합성한 양자점보다 낮은 0.8%의 양자효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 합성과정에서 잔류하는 유기물이 비록 약한 결합에너지를 갖고 있으나 양자점 표면에 흡착되어 일부 결합을 passivation 한 것으로 판단되며, 세척과정에서 이 유기물이 제거 되어 양자효율이 감소한 것으로 판단된다. 그러나 thioglycolic acid를 통해 2시간 표면처리를 실시한 결과 1.7%의 양자효율이 11.3%까지 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과는 표 3에 정리되어있다. 그림 2의 PMMA를 통한 표면처리에 비해 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 급격한 증가를 확인할 수 있는 것은 무기물과 thioglycolic acid의 sulfur의 높은 결합에너지에 의한 것으로 판단된다. 표면에 형성된 ZnS는 저온 안정상인 zinc blende 구조와 고

Table 3. The optical properties obtained for as-synthesized InP/ZnS QDs, washed QDs, thioglycolic acid coated QDs without light and with light under 30, 60, 90 and 120mins irradiation

Sample	QY (% , 6G)	$\lambda_{0m}$ (nm)	FWHM (nm)
As-synthesized QDs	1.7	560	59
Washed QDs	0.8	552	49
Coated without photo	11.3	542	52
Coated with photo 30 m	17.4	539	54
Coated with photo 60 m	16.3	539	41
Coated with photo 90 m	19.0	538	55
Coated with photo 120 m	21.0	537	55

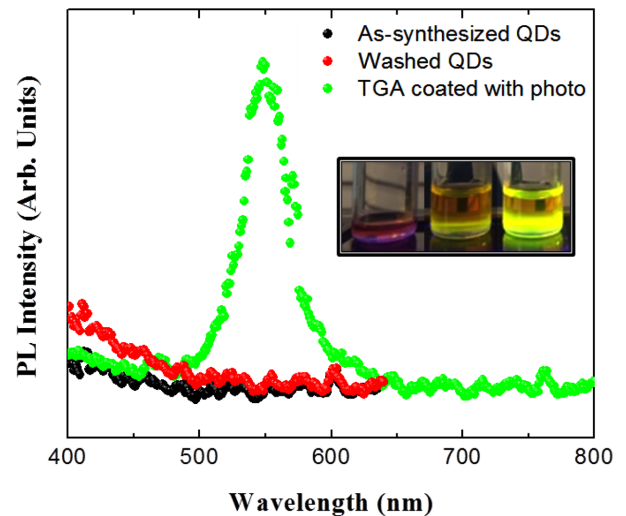


Fig. 4. The emission spectra of as-synthesized InP core, washed InP and thioglycolic acid coated InP from the photo chemical reaction under 2 h light irradiation.

온 안정상인 wurtzite의 결정구조를 갖고 있다. 본 연구에서는 저온에서 제조하여 Zinc blende 구조를 갖고 있어 Zn와 S 원자가 층상배열구조를 형성하게 된다. 따라서 thioglycolic acid의 S와 셸인 ZnS의 Zn 원자가 높은 결합특성을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 광화학적 공정을 통해 반응을 진행한 경우, 광원이 없는 조건보다 높은 양자효율을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 30분, 60분, 90분 그리고 120분 반응한 결과, 17.4%, 16.3%, 19.0%, 21.0%의 양자효율을 나타내었으며, 이는 광원이 없는 동일시간(2시간)의 11.3% 보다 높은 양자효율이 달성되었음을 알 수 있다. 입사광으로 인해 반도체의 내부에는 전자와 정공이 형성되고, 형성된 전자와 정공은 무기물과 유기물의 높은 결합력을 유도하게 된 것으로 판단된다. 이는 기존의 CdSe의 PMMA 표면처리 결과와 일치하는 것으로 광화학적 공정을 통해 높은 결합특성을 얻을 수 있음을 의미한다[13].

그림 4는 위의 결과로부터 확인한 광화학적 공정의 높은 결합특성, 즉 결합 passivation 특성을 코어 단독인 InP

양자점에 적용한 결과이다. 그림 4(a)에서 알 수 있는 것처럼 제조한 InP 양자점은 발광특성을 확인할 수 없다. 또한 잔류 유기물을 제거하기 위한 세척공정에서도 발광특성을 확인할 수 없다. 그러나 광화학적 공정을 통해 thioglycolic acid를 이용하여 passivation한 후에는 명확하게 발광피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 UV 램프를 통해 발광을 확인하였을 경우 합성초기에 나타나지 않았던 녹색의 발광을 확인할 수 있다. 코어/셸 구조와는 다르게 단일 InP 코어의 경우 광화학적 공정을 통해 발광특성이 형성된 것은 코어/셸과 유사하게 In 원자와 S 원자간 결합으로 인해 indium sulfide구조가 표면에 형성되었으며 광원으로 형성된 전자와 정공으로 인해 높은 결합력을 갖게 된 것으로 판단된다[14]. 이상의 결과를 통해 광화학적 공정과 thioglycolic acid를 통해 InP계 양자점의 효과적인 결합 passivation을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 InP계 양자점의 표면처리 공정과 광원을 이용한 효과적인 유기물 표면처리 기술을 적용하기 위해 InP 코어와 InP/ZnS 코어/셸 구조 양자점을 합성하였다. 제조하여 세정한 양자점은 공기 중 산소의 확산으로 인한 결합준위 증가 등의 이유로 시간이 경과함에 따라 양자효율이 최대 34.5%에서 10.5%로 크게 감소함을 보였다. 이러한 양자점의 표면결합을 줄이기 위해 세정공정 후 acrylic계 유기물인 PMMA와 thiol계 유기물인 thioglycolic acid로 passivation하여 그 차이를 비교하였다. PMMA를 이용하여 InP/ZnS 양자점의 표면을 코팅한 결과 약 1.3%의 양자효율 증가를 보였지만 16일 후 급격한 감소를 보였다. 따라서 thioglycolic acid를 이용하여 표면처리를 실시하였고, 양자효율은 1.7%에서 11.3%까지 큰 폭으로 증가함을 보였다. 추가적으로 할로겐 램프를 이용하여 2시간 동안 광화학반응을 시켜준 결과 21.0%까지 양자효율이 증가하였다. InP 코어 구조 양자점의 경우 합성직후 발광특성을 확인할 수 없었지만, thioglycolic acid를 이용한 광화학공정을 통해 발광피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

#### References

- [1] S. A. Emedocles and M. G. Bawendi: *Science*, **278** (1997) 2114.
- [2] S. K. Poznyak, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko and H. Weller: *Nano Lett.*, **4** (2004) 693.
- [3] A. Narayanaswamy, L. F. Feiner, A. Meijerink and P. J. Van der Zaag: *ACS Nano*, **3** (2009) 2539.
- [4] M. Yu, G. W. Fernando, R. Li, F. Papadimitrakopoulos, N. Shi and R. Ramprasad: *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 231910.
- [5] N. S. A. Eom, T. S. Kim, Y. H. Choa and B. S. Kim: *Korean J. Mater. Res.*, **22** (2012) 140.
- [6] T. A. DeTemple and C. M. Herzinger: *IEEE J. Quantum Electron.*, **29** (1993) 1246.
- [7] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon and C. W. Pitt: *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 3789.
- [8] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi: *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9463.
- [9] S. A. Majetich and A. C. Carter: *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 8727.
- [10] A. M. Derfus, W. C. Chan and S. N. Bhatia: *Nano Lett.*, **4** (2004) 11.
- [11] Y. T. Kwon, Y. M. Choi, K. H. Kim, C. G. Lee, K. J. Lee, B. S. Kim and Y. H. Choa: *Surf. Coat. Technol.*, **259** (2014) 83.
- [12] Y. T. Kwon, N. S. A. Eom, Y. M. Choi, B. S. Kim, T. S. Kim, C. G. Lee and Y. H. Choa: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14** (2014) 7636.
- [13] H. S. Park, D. W. Jeong, B. S. Kim, S. Y. Joo, C. G. Lee and W. B. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **24** (2017) 1.
- [14] S. Y. Joo, D. W. Jeong, C. G. Lee, B. S. Kim, H. S. Park and W. B. Kim: *J. Appl. Phys.*, **121** (2017) 223102.
- [15] H. Fu and A. Zunger: *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 1496.
- [16] H. W. Seo, D. W. Jeong, M. Y. Kim, S. H. Hyun, J. S. On and B. S. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **24** (2017) 321.
- [17] W. W. Zhao, Z. Y. Ma, P. P. Yu, X. Y. Dong, J. J. Xu and H. Y. Chen: *Anal. Chem.*, **84** (2011) 917.
- [18] I. C. Baek, S. I. Seok, N. C. Pramanik, S. Jana, M. A. Lim, B. Y. Ahn and Y. J. Jeong: *J. Colloid Interface Sci.*, **310** (2007) 163.
- [19] T. Nishio, T. Shimizu, J. C. Kwak and A. Minakata: *Biophys. Chem.*, **104** (2003) 501.