

반응 용기법을 이용한 InP/ZnS 양자점 합성과정에서 InP 코어의 성장기구

서한욱^{a,b} · 정다운^a · 이 빈^a · 현승균^b · 김범성^{a,c,*}

^a한국생산기술연구원 한국희소금속산업센터, ^b인하대학교 재료공정공학부
^c과학기술연합대학원 대학교 희소소재 및 반도체패키징공학

Growth mechanism of InP and InP/ZnS synthesis using colloidal synthesis

Han wook Seo^{a,b}, Da-woon Jeong^a, Bin Lee^a, Seoung kyun Hyun^b, and Bum Sung Kim^{a,c,*}

^aKorea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology, Inchoen Metropolitan City 21999, Republic of Korea

^bDepartment of Material progress and Engineering, Inha University, Inchoen 22212, Republic of Korea

^cDepartment of Critical Materials and Semiconductor Packaging Engineering, University of Science and Technology, Daejeon Metropolitan City 34113, Republic of Korea

(Received February 8, 2017; Revised February 19, 2017; Accepted February 21, 2017)

Abstract This study investigates the main growth mechanism of InP during InP/ZnS reaction of quantum dots (QDs). The size of the InP core, considering a synthesis time of 1-30 min, increased from the initial 2.56 nm to 3.97 nm. As a result of applying the proposed particle growth model, the migration mechanism, with time index 7, was found to be the main reaction. In addition, after the removal of unreacted In and P precursors from bath, further InP growth (of up to 4.19 nm (5%)), was observed when ZnS was added. The full width at half maximum (FWHM) of the synthesized InP/ZnS quantum dots was found to be relatively uniform, measuring about 59 nm. However, kinetic growth mechanism provides limited information for InP / ZnS core shell QDs, because the surface state of InP changes with reaction time. Further study is necessary, in order to clearly determine the kinetic growth mechanism of InP / ZnS core shell QDs.

Keywords: InP, Quantum dots, Kinetic growth mechanism, Core/Shell, Migration coalescence

1. 서 론

나노 크기를 갖는 반도체 입자 중에서 양자 구속효과를 갖는 양자점은 그 크기에 따라 가시광선에서 자외선 영역까지 발광 파장 조절이 가능하여 의학, 광학, 전자소자 분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 최근까지 가시광선영역에서 발광파장의 조절이 가능한 양자점인 CdSe가 가장 많이 연구되어 왔지만, 전 세계적인 물질규제 정책과 환경문제에 대응하기 위해 Cd를 대체한 비카드뮴계(Cd-free) 반도체 양자점 개발이 주목 받고 있다[4]. 특히 Cd의 유해성에 대한 논란을 피하기 위한 비카드뮴계 양자점으로서 주목 받고 있는 InP, ZnSe 등에 대

한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 비카드뮴계 반도체 양자점 중에서 InP는 모든 범위의 가시광선을 발광할 수 있는 CdSe와 유사한 광학적 특성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[4, 5].

고효율 고안정의 특성을 갖는 양자점을 합성하기 위해서는 코어(Core)의 표면결함 등으로 인한 효율저하를 방지하기 위해 코어/셸(Core/Shell) 구조가 적합하다고 알려져 있다[5]. 본 연구의 대상 물질인 InP 양자점 또한 단일 Core 형태의 양자점 만을 합성하여 사용할 경우 큰 비표면적, 높은 표면결함 준위 및 높은 산화력을 갖게 된다. 따라서, 산소농도와 습도 등 외부 환경에 대한 안정성이 양자점 낮아져 발광하지 않는 문제점을 가지고 있다[6]. 본

*Corresponding Author: Bum Sung Kim, TEL: +82-32-458-5119, FAX: +82-32-458-5120, E-mail: bskim15@kitech.re.kr

연구에서는 InP 양자점을 Core로 구성하고 ZnS를 Shell로 구성하여 Core/Shell 구조로 합성하였다. 합성된 InP/ZnS 양자점의 광학적 특성을 이해하기 위해서는 Core인 InP의 크기를 예측하고 해석하는 것이 중요하다. InP/ZnS 양자점의 합성과정에서 InP의 성장은 핵생성에 뒤따른 성장기구와 이후 ZnS의 합성반응 과정에서 추가적인 Core의 성장기구로 나누어 생각할 수 있다. 즉, 높은 양자효율을 갖는 InP를 위해서는 Core의 합성반응에서 입자의 성장기구와 Shell의 합성반응 과정에서 추가적인 Core의 성장기구를 이해하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 Core 양자점으로 사용되는 InP의 성장기구를 이해하기 위하여 합성온도를 고정하고, 합성시간에 따른 InP의 크기를 측정하여 시간간지수를 도출하였다. 또한, Core의 합성이 종료된 후 잔류한 인듐(In), 인(P) 전구체를 제거하여 추가적인 Core의 반응없이 Shell을 합성하는 조건에서 Core의 추가적인 시간간지수를 도출하고자 하였다. 이를 통해 양자점의 발광 파장과 광학적 특성을 결정짓는 InP의 성장기구 고찰을 통해 광흡수 및 발광 거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 InP/ZnS 양자점을 합성하기 위해 인듐(In) 전구체로 InCl_3 (99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였으며 용매로는 Oleyamine(70%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 더불어 Core의 성장속도를 높이고 표면결함을 보호하는 것으로 알려진 ZnCl_2 (99%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다 [7]. 인(P) 전구체로 Tris(diethylamin)phosphine(97%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 황(S) 전구체로 Sulfur(98%, Sigma-Aldrich)와 Trioctylphosphine(95%, Sigma-Aldrich)를 혼합하여 사용하였고, 아연(Zn) 전구체로 Zinc stearate(technical

grade, Sigma-Aldrich)를 적용하였다.

먼저 InCl_3 와 ZnCl_2 및 Oleyamine를 아르곤(Ar) 분위기에서 120°C 1시간 동안 탈가스(de-gassing)를 진행하고 용해 시켰다. 탈가스를 마친 혼합 용액을 180°C 까지 승온시킨 후 빠르게 P 전구체를 투입하고 합성시간을 변수로 최소 1분에서 최대 30분까지 6가지 조건에서 Core를 합성하고 광학적 특성을 분석하였다. 광학적 특성평가를 기반으로 Core의 성장거동을 고찰하였다. 합성된 시료를 상온까지 자연냉각하고 Chloroform 및 Ethanol과 혼합 후 원심분리기(Centrifugal separator, Combi 514R)를 사용하여 유기물질 및 잔류한 전구체를 Core와 분리하였다. 분리된 Core는 Oleyamine에 다시 분산시켜 Core의 합성조건(Ar 가스분위기, 180°C)에서 1시간 동안 안정화 시켰다.

Shell이 합성되는 조건에서 Core의 성장을 관찰하기 위하여 Shell의 합성온도인 220°C 까지 승온하여 Zn 전구체를 주입하였다. 최소 1분에서 최대 20시간까지 7가지 조건에서 합성된 양자점을 광학적 특성을 측정하여 Shell의 합성조건에서 추가적으로 성장한 Core의 성장거동을 해석하였다. 최종적으로 20시간 동안 Shell을 반응시킨 InP/ZnS 양자점 시료는 상온까지 자연냉각 하고 Core의 경우와 같은 조건에서 원심분리기를 사용하여 분리된 InP/ZnS를 톨루엔(Toluene)에 분산시켰다.

양자점의 광학적 특성은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrometer, OPTIZEN 2120UV)를 365 nm 파장에 흡광도 0.087을 맞추어 측정한 그래프를 통해 흡수 파장을 확인 하였고, 광루미네선스(PL; Photoluminescence, Maya 2000-pro) 장비를 사용하여 양자점의 발광피크를 분석 하였다.

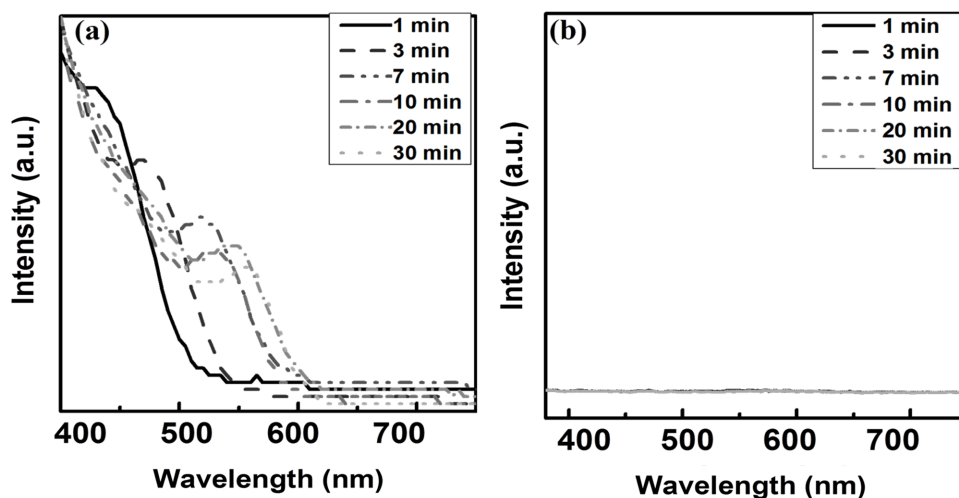


Fig. 1. (a) Absorption spectra and (b) PL spectra of synthesized InP QDs after various reaction times at 180°C .

3. 결과 및 고찰

그림 1은 180 °C 에서 1, 3, 7, 10, 20분 및 30분 동안 합성한 InP Core의 (a) 분광광도계와 (b) 광루미네선스 파장을 나타낸다. 그림 1(a)의 광흡수 그래프에서 합성 시간이 증가함에 따라 InP의 흡광 파장이 장파장 영역으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 실험결과 최대 반응시간 30분에서 Core의 광흡수 파장이 558 nm로 측정 되었으며, 이를 이용하여 계산 한 결과 2.22 eV의 밴드갭 에너지(Bandgap Energy), 직경 3.97 nm를 가지는 것으로 나타났다. 양자점 Core의 크기는 식 (1)을 사용하여 계산하였다[8, 9].

$$D = (-3.7707 \times 10^{-12})\lambda^5 + (1.0262 \times 10^{-8})\lambda^4 - (1.0781 \times 10^{-5})\lambda^3 + (5.4550 \times 10^{-3})\lambda^2 - (1.3122)\lambda + 119.9 \quad (1)$$

위 식 (1)에서 D는 나노 분말의 직경(nm), λ 는 분광광도계 최대 흡수파장(nm)이다. 각 합성 시간대별로 성장한 InP의 양자점 흡수 파장의 결과를 식(1)에 적용한 양자점의 크기를 표 1에 나타내었다. 또한 그림 1(a)의 x축은 흡광파장 y축은 흡광도를 나타내며 시간이 경과함에 따라 흡광파장은 장파장으로 흡광도는 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. InP 합성시간에 따라 흡광도와 흡광파장이 줄어드는 이유는 식 (2)로 표현된 Beer-Lambert 법칙으로 설명이 가능하다[10].

$$A = \epsilon cL \quad (2)$$

여기에서 A는 흡광도, ϵ 는 흡광계수($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), L은 측정 셀의 길이(cm) 및 c는 농도(mol/cm^3)이다. 측정을 위해 분광광도계에 투입되는 시료의 부피와 농도를 고정하면 흡광계수만 흡광도에 영향을 주게 된다. 농도(mol/cm^3)를 고정한 양자점 시료는 입자의 크기가 커짐에 따라 양자점의 수는 적어지게 될 것이다. 그림 2는 합성시간이 1분에서 30분으로 증가함에 따라 양자점의 크기가 2.56 nm에서 3.97 nm로 증가하였고, 이 과정에서 양자점의 수가 감소한 결과를 반영하고 있다고 유추할 수 있다. 그림 1(b)은 InP

Table 1. Absorption and Core Size of InP with Reaction Time

Reaction Time (min)	Absorbance wavelength (nm)	Core size (nm)
1	432	2.56
3	470	3.13
7	519	3.63
10	533	3.76
20	548	3.88
30	558	3.97

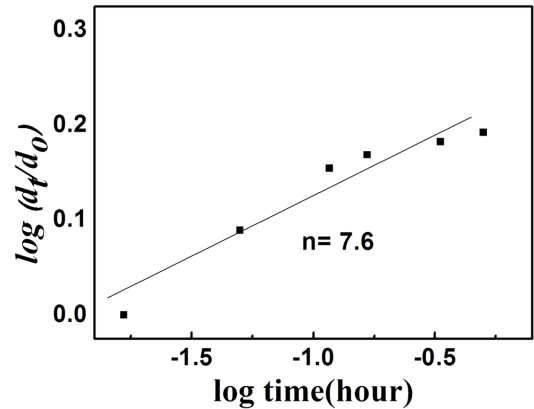


Fig. 2. InP synthetic growth index (d_t/d_0) from 1 to 30 minutes at 180°C.

양자점을 광루미네선스로 측정된 결과 값으로 x축은 발광 파장 y축은 발광의 세기이다. InP 양자점의 발광 피크(Peak)가 관찰 되지 않았다. 이것은 서론에서 설명한 것과 같이 Core의 전도대(Conduction band)와 가전자대(Valence band)사이의 에너지를 가진 홀 전자(Lone pair electron)에 의해 전하가 트랩 되는 표면결함이 발생하기 때문에 발광하지 않는 것으로 판단된다[11].

Core의 성장기구를 이해하기 위하여 시간에 따른 InP의 크기 결과를 입자성장 속도론적 식 (3)에 적용하여 시간지수(n) 값을 구하였다[12].

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (3)$$

위 식 (3)에서 d_0 는 초기 입도, d_t 는 t시간 후의 입도, k는 속도상수 및 t는 반응시간이다. 시간이 변수인 시간지수(n)는 반응기구에 영향을 받는 인자이고, 양변에 로그를 취하면 다음을 구할 수 있다.

$$n \log(d_t / d_0) = \log t + c \quad (4)$$

여기서 C는 상수이므로 영향을 주지 않는다. 식 (3)에서 구한 시간지수의 변화를 식 (4)로 간단히 정리하면 시간지수 n에 의해 나노분말의 성장 정도와 반응기구를 추측할 수 있다. 표 1에서 계산한 합성 시간대별로 합성된 양자점의 크기를 식(4)에 적용한 결과를 그림 2에 도시하였다. 기울기로부터 얻어진 Core의 시간지수(n)의 값은 7.6을 나타낸다. 나노분말의 경우 입자의 직접이동에 의한 합체기구(Migration coalescence)에 의해 입자가 성장할 때 시간지수는 7에 유사한 값을 갖는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서, 본 연구의 Core의 합성조건에서 InP의 성장은 직

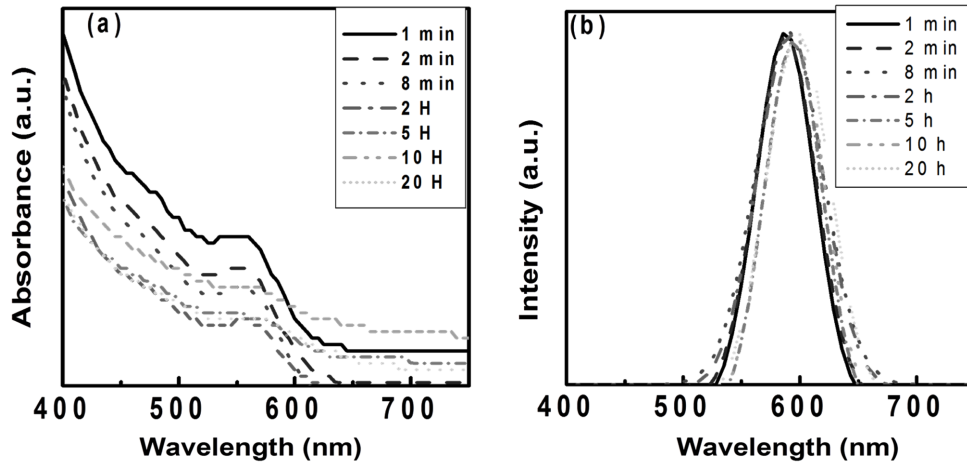


Fig. 3. (a) Absorption spectra and (b) Normalized PL spectra of synthesized InP/ZnS QDs after various reaction times at 220°C.

접이동에 의한 합체기구가 초기 성장기구를 지배함으로 이해할 수 있었다.

또한, 추가적인 Core의 반응이 없이 Shell을 합성하는 조건에서 Core의 추가적인 성장을 이해하기 위해 측정된 Shell의 합성 시간에 따른 (a) 분광광도계와 (b) 광루미네선스 파장 변화를 그림 3에 도시하였다. 실험방법에서 기술한 바와 같이 잔류한 인듐(In), 인(P) 전구체의 변수를 제거하여 Core만의 성장거동에 의한 효과를 도시한 결과이다.

그림 3(a)의 Shell을 합성하는 과정의 흡광수 거동에서도 합성 시간이 증가함에 따라 InP의 흡광 파장은 초기 8분 동안은 약 560 nm를 유지하였으며 이후 20시간 동안 Shell을 합성하는 과정에서 558 nm에서 580 nm로 장파장 영역으로 이동하였다. 20시간 조건에서 식 (1)을 이용하여 계산한 Core의 직경은 초기 3.97 nm에서 최대 4.19 nm로 약 5% 성장하였음을 의미한다. 따라서, Shell의 합성 과정에서 Core의 추가적인 성장이 일어났음을 확인 할 수 있었다.

그림 3(b)에 Shell이 합성된 양자점을 광루미네선스로 측정된 결과를 정상화(normalizing)하여 도시하였다. Shell이 합성된 InP는 그림 1(b)와 다르게 발광특성을 발현하고 있다. 이는 InP 표면에 합성된 ZnS가 표면결함을 제거한 효과로 판단된다. 또한, 그림 3(a)의 결과에서 예측한 바와 같이 시간이 증가함에 따라 작은 InP를 의미하는 단파장 영역의 발광 피크가 장파장 영역으로 이동하였음을 알 수 있었다. 합성된 양자점의 크기분포를 지시하는 반가폭(FWHM: Full Width at Half Maximum)은 각각의 합성 조건에서 54-61 nm 값을 가지므로 양자점의 크기가 상대적으로 균일 함을 알 수 있었다. 각 조건에서 측정된 흡수파장, 식 (1)에 의해 계산된 Core의 크기 및 반가폭을 표 2에 나타내었다.

Table 2. Absorption, Core Size and FWHM of InP/ZnS with Reaction Time

Reaction Time (^a min, ^b hour)	Absorbance Wavelength (nm)	Core Size (nm)	FWHM (nm)
1 ^a	558	3.97	57
2 ^a	560	3.99	58
8 ^a	558	3.97	63
2 ^b	568	4.07	61
5 ^b	572	4.11	54
10 ^b	575	4.14	58
20 ^b	580	4.19	61

표 2에서 계산한 Shell의 합성 과정에서 추가적으로 성장한 InP Core의 크기를 식 (4)에 적용한 결과를 그림 4에 도시하였다. 기울기로부터 얻어진 Core의 시간지수는(n)의 값은 136으로 본 연구에서 적용한 속도론적 모델에서 정의할 수 없는 매우 느린 성장기구를 확인 할 수 있었다. 즉, Core의 합성과정에서 직접이동에 의한 합체기구로 성장한 InP는 Shell의 합성과정에서 매우 느린 기구로 성장함을 알 수 있었다. Core의 합성온도(180°C)보다 높은 온도인 Shell의 합성온도(220°C)에서는 확률적으로 입자의 직접충돌이 더욱 증가할 것을 고려하면 그림 4에서 얻어진 상대적으로 느린 성장기구에 대한 고찰이 필요하다. 그림 4의 결과는 시간이 증가함에 따라 InP의 표면을 감싸는 ZnS의 면적과 두께가 지속적으로 증가하는 방향으로 변화하여 속도론적 관점에서 InP Core의 성장기구를 명확히 할 수 없기 때문이다. 즉, 시간지수 136의 물리적 의미를 부여할 수는 없으나 Shell의 합성과정에서 InP Core가 광학적 특성에 변화를 줄 수 있는 성장을 하고 있음을 밝힐 수 있었다.

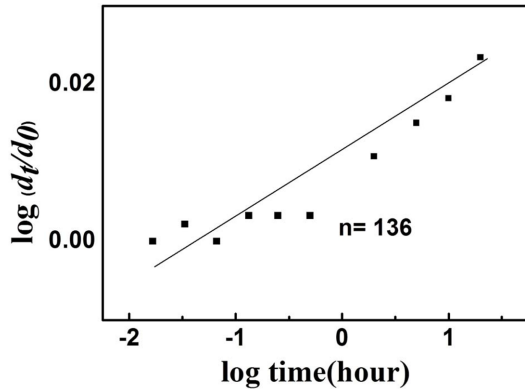


Fig. 4. InP/ZnS synthetic growth index (d_t/d_0) from 1 min to 20 hour at 220°C.

4. 결 론

본 연구를 통해 InP/ZnS 양자점의 합성에서 InP의 성장 기구를 고찰하였고 ZnS의 합성과정에서 추가적으로 InP Core의 성장이 일어남을 알 수 있었다. 먼저, Core의 합성 과정에서 합성시간 30분을 최대로 관찰한 결과 InP의 크기는 초기 2.56 nm에서 3.97 nm로 증가하였다. 입자성장의 결과를 속도론적 모델식으로 계산한 결과 시간지수는 7을 나타냈으며, 이것은 InP Core가 직접이동에 의한 합체(Migration coalescence) 기구에 의해 성장됨을 알 수 있었다. 또한, ZnS의 합성과정에서 추가적인 InP의 성장거동을 잔류한 인듐(In), 인(P) 전구체를 제거한 상태에서 관찰한 결과 InP의 직경이 최대 4.19 nm로 초기 대비 약 5% 성장한 것을 알 수 있었다. Core/Shell로 합성 되는 경우 압축응력에 의해 Core의 흡수 및 발광파장이 작은 입자의 거동을 보이지만 단순히 Shell 합성으로 장파장 영역으로 거동은 보고되지 않고 있다. 따라서 장파장 영역으로 이동하는 흡수 파장은 코어의 성장이라 해석된다. 합성된 InP/ZnS 양자점의 반가폭은 약 59 nm로 상대적으로 균일하였다. 그러나, 시간의 증가에 따른 InP의 표면이 계면으로 변화하는 ZnS Shell 공정과정에서 InP의 속도론적 성장기구를 정의하는 것은 한계가 있었다. 본 연구의 결과를 통해 InP/ZnS 양자점 광학적 특성을 제어하기 위해서는 Core의 크기 제어를 InP 합성공정 과정뿐만 아니라 ZnS

Shell의 합성공정까지 확대해야 발광파장을 제어 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본연구는 산업통상자원부 기능성 화학소재 경제협력권 산업육성사업(과제번호: R0004019)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos: *Nature*, **370** (1994) 354.
- [2] H. S. Hong, K. S. Park, C. G. Lee, B. S. Kim, L. S. Kang and Y. H. Jin: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 451.
- [3] J. Lovrić, S. J. Cho, F. M. Winnik and D. Maysinger: *Chem. Biol.*, **12** (2005) 1227.
- [4] O. I. Micić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague and A. J. Nozik: *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 4966.
- [5] S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski and H. Weller: *Chem. Phys. Chem.*, **2** (2001) 331.
- [6] S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller and T. Möller: *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 084706.
- [7] W. S. Song, H. S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi and H. Yang: *J. Nanopart. Res.*, **15** (2013) 1750.
- [8] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Guo and X. G. Peng: *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2854.
- [9] O. I. Micić, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas and A. J. Nozik: *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 4904.
- [10] K. Fuwa and B. L. Valle: *Anal. Chem.*, **35** (1963) 942.
- [11] J. D. Dow and R. E. Allen: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20** (1982) 659.
- [12] B. S. Kim, J. S. Lee, S. T. Oh, Y. H. Choa, T. Sekino and K. Niihara: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **7** (2000) 237.
- [13] P. J. F. Harris, E. D. Boyes and J. A. Cains: *J. Catal.*, **82** (1983) 127.
- [14] U. T. D. Thuy, A. Maurice, N. Q. Liem and P. Reiss: *Dalton Trans.*, **42** (2013) 12606.
- [15] R. Xie, Z. Li and X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 15457.