



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

홍 현 선 교수 지도
석사학위 청구논문

수계 합성 ZnSe 양자점의
구조 제어 및 광학 특성 향상에
관한 연구

2023

성신여자대학교 대학원
미래응용과학학과
백 금 지

수계 합성 ZnSe 양자점의
구조 제어 및 광학 특성 향상에
관한 연구

홍 현 선 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2022년 11월

성신여자대학교 대학원
미래응용과학학과
백 금 지

인 준 서

백금지의 석사학위 논문으로 인준함

2022년 11월

심사위원장 _____ 한 혁 진 _____ (서명 또는



심 사 위 원 _____ 홍 현 선 _____ (서명 또는

심 사 위 원 _____ 조 준 상 _____ (서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

논문개요

본 연구에서는 수계 ZnSe 양자점을 친환경적인 공정으로 합성된 고효율 ZnSe 양자점의 미세구조 및 광학적 특성을 조사하였다. 수계 분위기에서 ZnSe, 코어/셸 구조의 ZnSe/ZnS, 금속이온을 도핑한 Cu:ZnSe, Mn:ZnSe 양자점을 성공적으로 합성하였다. ZnSe 합성 시 리간드에 대한 영향을 알아보기 위해 MPA, GSH, TGA를 사용하였으며 UV-vis, PL 스펙트럼 분석에 따라 최적의 리간드는 GSH인 것으로 확인되었다. 리간드 GSH 몰 수 변화에도 ZnSe의 광학 특성이 변화하였으며 최적의 GSH 몰 수는 0.6 mmol 이었다. 단일 코어 ZnSe와 비교하여 코어/셸 ZnSe/ZnS는 14일 동안 높은 PL 강도를 유지하면서 장기적으로 우수한 광안정성을 보였다. 또한, ZnSe/ZnS는 시간 경과에도 10 nm 이하의 입자 크기를 유지하였다. 제조된 ZnSe/ZnS의 미세구조 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD 패턴 분석과 EDS를 통해 ZnS 셸 형성을 확인하였다. TEM 입자 이미지를 분석한 결과, 3-5 nm 크기의 구형 ZnSe/ZnS 양자점이 형성된 것을 확인하였다. 표면도핑과 내부도핑 합성법을 비교한 결과, Cu와 Mn을 ZnSe에 도핑할 때 내부도핑 합성법이 적합함을 확인하였다. 내부도핑법으로 합성된 양자점은 발광 강도가 우수하였으며 색순도도 높았다. 리간드 종류는 MPA, GSH, TGA, NAC로 변화시켰으며 MPA를 사용하였을 때 광학특성이 가장 우수하였다. ZnSe계 양자점의 합성매개변수 최적화는 디스플레이 응용을 위한 수용액에서 안정적이고 효율적인 양자점의 친환경적 제조 가능성을 보여주었다.

주제어: 양자점, 도핑, 표면 결함, 리간드, 안정성

목 차

논문개요

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. 양자점	4
2. 양자점 합성	7
1) 코어/셸 구조의 양자점 합성	7
2) 도핑 양자점의 합성	10
III. 실험방법	13
1. 시료 및 시약	13
2. 양자점 합성 방법	14
1) ZnSe	14
2) ZnSe/ZnS	14
3) Cu:ZnSe	15
4) Mn:ZnSe	16
3. 측정기기	17

IV. 실험 결과 및 고찰	18
1. ZnSe	18
1) 리간드 종류에 따른 ZnSe의 광학특성과 입도분석	18
2) GSH 몰 수에 따른 ZnSe의 광학특성	24
2. ZnSe/ZnS	28
1) ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 광안정성 비교	28
2) ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 구조 분석	34
3) 황원에 따른 ZnSe/ZnS 의 발광 특성	39
3. Cu:ZnSe	41
1) 도핑 합성 공정에 따른 Cu:ZnSe의 광학 특성	41
2) 리간드 종류에 따른 Cu:ZnSe 의 발광 특성	45
3) 가열 시간에 따른 Cu:ZnSe 의 발광 특성	47
4. Mn:ZnSe	49
1) 도핑 합성 공정에 따른 Mn:ZnSe의 광학 특성	49
2) 리간드 종류에 따른 Mn:ZnSe 의 발광 특성	53
3) Zn 전구체 pH에 따른 Mn:ZnSe 의 발광 특성	55
4) 도핑 ZnSe 양자점의 색좌표 분석	57
V. 결론	59

그림 목차

그림 1. 양자점 입자 크기에 따른 에너지 밴드갭 변화	6
그림 2. 코어/셸 양자점의 타입별 구조	9
그림 3. 양자점의 표면도핑과 내부도핑 합성법	12
그림 4. 리간드 종류에 따른 ZnSe의 UV-Vis 스펙트럼	19
그림 5. 리간드 종류에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼	21
그림 6. 리간드 종류에 따라 합성된 ZnSe의 Particle size distribution	23
그림 7. 리간드 GSH 몰 수 변화에 따른 ZnSe의 UV-vis 스 펙트럼	25
그림 8. 리간드 GSH 몰 수 변화에 따른 ZnSe의 PL 스펙트 럼	27
그림 9. 시간 경과에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼	29
그림 10. 시간 경과에 따른 ZnSe/ZnS의 PL 스펙트럼	31
그림 11. 시간 경과에 따른 ZnSe와 ZnSe/ZnS의 Particle size distribution	33
그림 12. ZnSe와 ZnSe/ZnS의 XRD 회절 피크	35
그림 13. ZnSe와 ZnSe/ZnS의 EDS 분석	37
그림 14. ZnSe/ZnS의 TEM 이미지	38
그림 15. 황원에 따른 ZnSe/ZnS의 PL 스펙트럼	40

그림 16. 표면도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼	42
그림 17. 내부도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼	44
그림 18. 리간드 종류에 따른 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼	46
그림 19. 가열 시간에 따른 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼	48
그림 20. 표면도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼	50
그림 21. 내부도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼	52
그림 22. 리간드 종류에 따른 Mn:ZnSe의 PL 스펙트럼	54
그림 23. Zn 전구체 pH에 따른 Mn:ZnSe의 PL 스펙트럼 ..	56
그림 24. Rec. 2020과 ZnSe/ZnS, Cu:ZnSe, Mn:ZnSe의 CIE 색좌표	58

I. 서론

4차 산업혁명과 첨단산업의 성장에 따라 디스플레이, 태양전지 분야의 수요량이 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 발광소재인 양자점의 수요량도 증가하고 있다. 양자점은 높은 색재현성과 발광효율을 가지며 유기물질에 비해 안정성이 우수하므로 광학 산업의 핵심 소재이다. 또한, 반도체, 디스플레이뿐만 아니라 바이오 이미징, 태양전지, 광센서 등 다양한 산업에 응용될 수 있는 발광체이다 [1-3].

대표적인 양자점 물질로는 II-VI 족의 CdSe, CdTe, ZnSe와 III-V 족의 InP, GaN이 있다. 그 중 Cd계 양자점은 가시광선 전 영역의 발광과 높은 효율로 많은 연구가 이루어졌다 [4-7]. 하지만 Cd는 생산과 폐기 단계에서 많은 환경오염을 일으키고 인체에 유해하다. 또한, 중금속 사용량을 제한하는 RoHS 규제 강화로 인해 Cd는 100 ppm 이하 수준으로 사용이 가능하다. 양자점이 디스플레이용 소재로 활용되기 위해선 Cd, Pd 등 유해물질을 제외시켜야 한다. 따라서 Cd를 대안할 수 있는 친환경 소재의 양자점 개발이 필요한 실정이다.

ZnSe는 2.7 eV의 에너지 밴드갭으로 발광파장대가 짧아 청색 발광을 나타낸다. ZnSe는 고유 발광이 근자외선 영역의 청색이기 때문에 가시광선 영역의 녹색과 적색 발광을 내기 위해서는 금속 이온의 도핑이 필요하다. 금속 이온의 도핑을 통해 발광 파장대를 red-shift 시켜 가시광선 영역의 발광을 낼 수 있어 차세대 양자점 소재로 적합하다 [8-10].

양자점 합성 시 입자 응집 방지와 효율 향상을 위해 유기용매를 사용하는 것이 일반적이다. ZnSe 합성 시 사용되는 유기용매로는 octadecene, HAD(hexadecylamine), TOP (trioctylphospine) 등이 있으며 같은 족의 Cd계 양자점 합성과 유사하게 유기용매를 이용한 연구가 많이 진행되었다

[11-13]. 하지만 유기용매의 사용은 다량의 폐수가 발생하여 환경오염을 유발하고 대량생산에 어려움이 있다. 따라서 환경 친화적인 공정으로 나아가기 위해서는 수성 용매로 합성되는 양자점 연구가 요구된다.

양자점의 수계 합성은 친환경적이며 인체에 유해하지 않고 대량생산이 가능하여 경제적이라는 이점을 지닌다 [14-16]. 하지만 수계 합성은 이온 간의 영향으로 표면 안정성이 낮고 광효율이 떨어진다는 문제가 있다 [17]. 따라서 수계 분위기에서 양자점을 합성 시 표면 개질 처리가 특성 향상에 중요한 역할을 한다. 양자점의 표면 특성을 향상시키는 방법으로는 코어/셸 구조 양자점 합성, 리간드 부착, 합성 공정의 변화, 후처리 공정 등이 있다 [18-24].

코어/셸 구조는 양자점의 표면 안정성을 개선시킬 수 있는 대표적인 합성 방법이다. 코어 물질의 밴드갭보다 더 넓은 밴드갭을 가지고 있는 물질로 셸을 형성하게 되면 외부 요인에 대한 영향을 줄이고 표면 결함을 제거하여 효율을 향상시킨다. 또한, 발광 지속시간을 증가시켜 디스플레이 응용에 적합하다. ZnSe의 셸로 주로 사용되는 ZnS는 밴드갭이 3.7 eV며, ZnSe와 격자 상수의 차이가 적기 때문에 셸을 균일하게 형성시킬 수 있다 [25-28].

리간드는 양자점 표면에 배위결합을 형성하여 표면 전하를 안정시키고 나노 입자의 응집을 막는다. 대표적인 리간드로는 oleic acid, lauric acid, 3-mercaptopropionic acid (MPA) 및 thioglycolic acid (TGA) 있다. 리간드는 종류에 따라 양자점의 극성과 특성을 결정한다. 동일 물질의 양자점이라도 리간드의 종류, 투입량 등이 변화하면 발광파장대, 양자효율, 안정성이 달라진다 [29-31].

도핑 공정 또한 광학특성에 큰 영향을 끼친다. 양자점의 화학적 안정성은 도핑 방법에 따라 달라진다. 표면도핑은 중심 물질인 모체 양자점을 합성한 후, 금속이온을 넣어 도핑하는 방법이다. 불순물로써 넣어진 금속이온은 모

체 양자점의 표면에 부착되므로 산화가 빠르게 진행되며 광소멸 현상이 수 일 내로 관찰된다. 반면 내부도핑은 도핑 물질을 내부에 넣어 모체 양자점과 함께 핵형성을 하게 된다. 모체 양자점이 반응 시간에 따라 표면에서 성장하게 되고 도펀트는 양자점의 중심에서 외부 요인으로부터 보호되므로 광안정성이 향상된다. 금속이온의 도핑은 제어가 어려워 합성 공정에 따라 발광 유무가 달라진다 [32-34].

리간드와 도핑 합성 공정은 양자점 광학특성의 주요 요인임에도 불구하고 연구결과에 대한 보고가 부족한 상황이다. 특히, 수계합성 ZnSe의 영향에 대한 체계적인 연구는 거의 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 수계 ZnSe의 발광 특성을 향상시키기 위해 ZnS 셸 층을 형성하고 리간드와 도핑 공정에 변화를 주었다. 리간드는 GSH, MPA, TGA, NAC를 사용하였고 Cu와 Mn을 ZnSe의 도펀트 물질로 선정하여 합성공정에 따른 광특성과 구조 분석을 하였다.

II. 이론적 배경

1. 양자점

양자점은 2-10 nm 크기의 반도체 나노 입자이다. 같은 반도체 물질이어도 벌크 크기의 물질과는 다른 광학적, 전기적 특성을 나타낸다. 이는 양자구속효과(quantum confinement effect)로 인해 발생하게 된다. 입자가 나노미터 크기의 영역으로 작아지면 본래의 벌크 반도체가 가지고 있던 연속적인 에너지 밴드갭이 불연속적이게 되고 potential well이 변화하면서 밴드갭이 커지게 된다. 양자구속효과는 물질별 고유의 엑시톤 보어 반경에 의해 일어나게 된다. 엑시톤 보어 반경은 전자와 정공이 물리적으로 분리될 수 있는 최소 거리이다. 나노 입자의 반경이 엑시톤 보어 반경보다 작아지게 되면 양자구속효과가 강하게 나타나고 에너지 준위가 불연속적으로 변한다. 입자 크기에 따라 양자구속효과의 영향이 달라지고 에너지 준위도 변화하게 된다. 크기가 커지면 양자구속효과가 감소하고 그에 따라 에너지 밴드갭도 작아져 장파장의 적색 발광을 하게 된다. 반면, 크기가 작아지면 양자구속효과가 증가하여 에너지 밴드갭이 넓어지고 단파장의 청색 발광을 나타내게 된다 [1-4].

양자점은 밴드갭보다 큰 에너지를 외부에서 받게 되면 에너지를 빛의 형태로 방출한다. 전자는 에너지를 흡수하여 전도대로 여기되고 다시 바닥상태로 가기 위해 가전자대로 떨어져 정공과 재결합하게 되는데, 이때 방출되는 에너지가 빛이다. 양자점은 이러한 일련의 과정을 통해 발광을 하게 되며, 크기와 조성 등을 조절하여 다양한 스펙트럼의 발광 파장대로 변환될 수 있다. 또한, 반치폭이 30 nm 이하로 매우 좁기 때문에 높은 색순도를 나타낸다. 양자효율은 80 % 이상으로 매우 뛰어나기 때문에 다양한 분야에서

응용할 수 있다. 양자점이 디스플레이 등 응용 분야에 적용되기 위해선 높은 양자효율이 요구된다 [2-6].

양자효율은 여기될 때 방출되는 에너지 중 발광 에너지로 변환되는 비율을 의미하며, 엑시톤의 발광결합속도와 비발광속도의 비율로 계산된다. 엑시톤 결합 속도는 각 물질의 조성, 전하 및 에너지 준위에 의해 정해지므로 양자점 고유의 특성이다. 따라서 양자효율을 높이기 위해선 비발광성 결합을 억제시켜야 한다. 비발광성 결합은 양자점 표면 상태에 지대한 영향을 받는다. 양자점 표면에 결합되어 있는 원자의 종류와 결합이 되지 않은 채 남아있는 dangling bond 및 리간드의 존재가 표면 안정성에 영향을 끼친다. 표면이 불안정하여 비발광성 결합이 증가하게 되면 양자점의 색순도와 양자효율을 저하시키고 광퇴색 현상이 일어난다. 이를 개선하기 위해 코어 표면에 셸을 형성하거나 리간드 부착 및 표면 개질 처리 등 합성 공정에 변화를 주는 연구가 다양하게 진행되고 있다 [35-36].

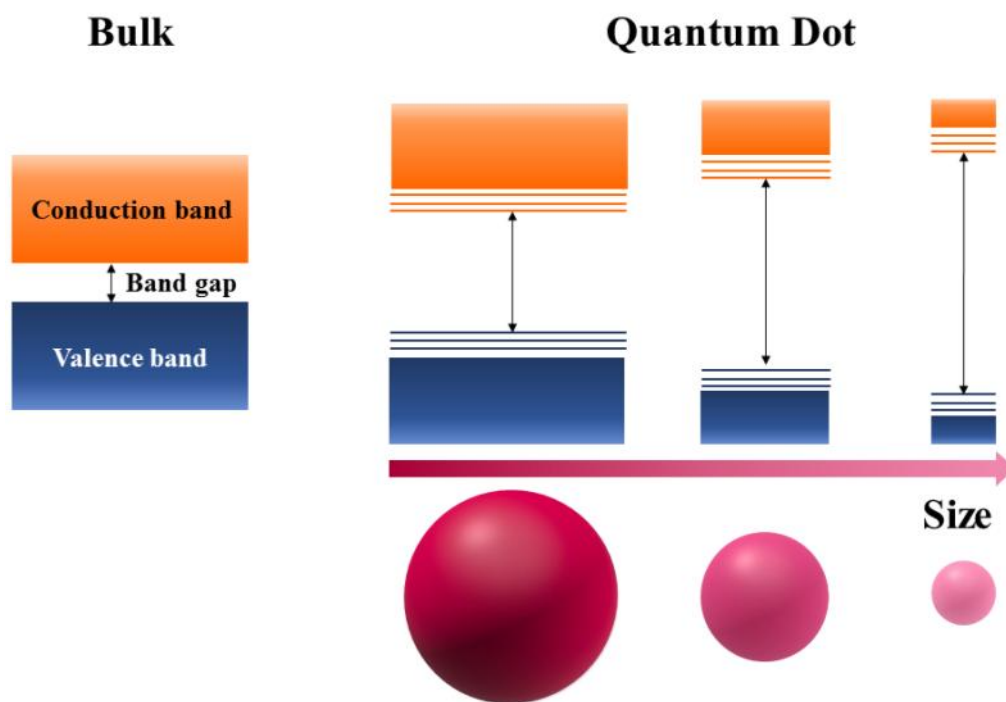


그림 1. 양자점 입자 크기에 따른 에너지 밴드갭 변화

2. 양자점 합성

1) 코어/셸 구조의 양자점 합성

양자점 코어 단일 구조는 10 nm 이하의 크기이므로, 벌크 물질에 비해 표면적대 부피 비율이 매우 높아 불안정한 상태이다. 따라서 표면 결함이 많이 존재하고 에너지가 높은 상태이기 때문에 전자의 손실이 크다. 또한, 표면결함으로 인해 결함을 채우지 못하고 존재하는 dangling bond는 전자를 trap하여 비발광성 재결합을 일으킨다. trap된 전자들은 외부 요인에 의해 쉽게 반응하고 산화되므로 양자점의 화학적 안정성을 저하시켜 효율이 낮아지게 된다. 표면결함을 감소시키고 안정화를 하기 위해 무기물질인 셸로 양자점 코어 표면을 박막 코팅시키는 합성 방법이 고안되었다 [25-28].

코어/셸 구조는 양자점 표면에 무기물질이 둘러싸여진 이중접합 구조이다. 코어/셸 양자점은 코어의 에너지 준위와 셸 에너지 준위의 크기와 위치에 따라 구조가 달라진다. 셸의 에너지 밴드갭이 코어의 에너지 밴드갭보다 커 코어 밴드갭을 중심으로 둘러싸고 있는 구조는 Type 1 이다. Type 1 구조는 양자점의 효율을 증가시켜 발광 소재 분야에서 활용되고 있다. Type 2 는 코어와 셸의 에너지 준위가 어긋난 계단 형태로, 전자와 정공이 각각 코어와 셸에 분리되기 때문에 광촉매와 태양전지에 활용된다.

Type 1 구조는 엑시톤의 손실을 줄여 전자와 정공의 재결합을 증가시킨다. 이는 발광 효율을 증대시킨다. 또한, 코어의 불안정한 표면을 셸이 보호하기 때문에 trap 상태의 에너지 준위를 감소시킨다. 산화를 방지하기 때문에 발광 지속시간이 늘어난다. 셸의 두께가 증가할수록 양자점의 표면결함이 감소하여 안정성도 향상되지만, 적정 두께 이상으로 셸이 쌓이면 코어와 셸의 격자불일치가 일어나 계면 결함이 생긴다. 따라서 적절한 두께의 셸을

합성이 중요하다. 또한, 코어 물질과의 결정상수, 결정구조가 유사한지 고려해야한다. 셸의 균일도는 합성온도, 합성시간 및 주입속도에 따라 달라지므로 이를 최적화 하는 것이 필요하다 [37-38].

ZnS는 에너지 밴드갭이 3.7 eV로 넓기 때문에 Type 1 구조의 셸로 많이 사용된다. 또한, ZnSe와 격자불일치가 약 5 %로 격자상수가 매우 일치하기 때문에 ZnSe/ZnS 코어/셸 구조의 양자점 합성 연구가 활발히 이루어지고 있다.

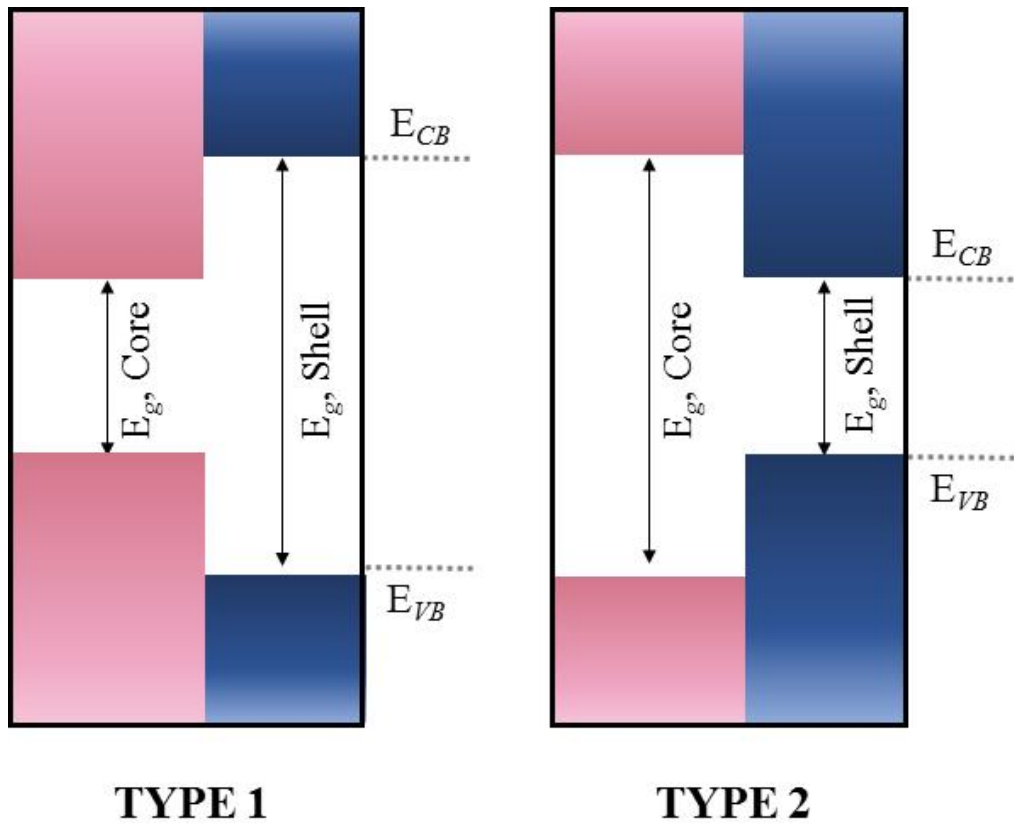


그림 2. 코어/셸 양자점의 타입별 구조

2) 도핑 양자점의 합성

도핑이란 결정격자에 소량의 불순물을 결합시켜 전기적, 광학적 특성을 변화시키는 합성 방법이다. 일반적으로 벌크 물질의 반도체 접합구조에 활용되어 전기적 특성을 변화시키기 위한 목적으로 사용된다. 양자점에서의 도핑은 의미상 차이는 없으나 도핑 효과에서는 다른 영향을 보인다. 양자점은 양자구속효과로 인해 벌크 상태에서의 도펀트의 작용보다 양자점 내의 엑시톤에 미치는 도펀트의 영향이 더 크게 나타난다. 그 결과 매우 적은 양의 도펀트로도 양자점의 광학적 특성을 변화시킬 수 있다. 양자점을 전이금속으로 도핑하게 되면 새로운 에너지 준위가 생성되어 발광 파장대가 이동하게 되고 호스트 양자점의 고유 발광색과는 다른 색을 발광할 수 있다. 따라서 도핑을 통해 양자점의 발광 특성 조절이 가능하다 [32].

ZnSe은 밴드갭이 2.7 eV 로 넓기 때문에 근자외선 영역의 청색 발광을 하게 된다. 가시광선의 다른 파장대에서 발광을 하기 위해선 도핑이 요구된다. 또한, ZnSe는 외부 환경에 영향을 쉽게 받아 광화학적으로 민감하다는 본질적인 문제가 있다. 하지만 도핑을 하게 될 경우, 산소와 열 등 양자효율을 저하시킬 수 있는 요인으로부터 안정적일 수 있다. 일반적으로 양자점은 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼의 파장대 사이에 overlap이 발생하므로 자기 재흡수를 통해 양자효율이 감소된다. 도핑을 하게 되면 호스트 양자점 밴드갭 사이에 도펀트 원자의 준위가 위치하므로 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼의 파장 간 간격이 넓어지게 된다. 이를 통해 입자 간의 광 재흡수를 방지하여 광효율을 향상시킬 수 있다.

적절한 도펀트 첨가량은 1 % 내외로, 과량이 투입되면 오히려 발광특성을 저하시킬 수 있다. 도펀트로 사용되는 전이금속은 주로 Cu^{2+} 와 Mn^{2+} 이다. ZnSe에 Cu를 도핑하면 발광 파장대가 red-shift 되고 약 520 nm 에서 녹색

발광을 한다. Mn을 도핑할 경우, 약 580 nm 에서 적색 발광을 한다 [34-35].

Peng의 연구 그룹은 도펀트의 종류와 합성 공정을 변화시킨 도핑의 새로운 접근법을 연구하였다. 양자점을 도핑하는 두 가지의 합성 공정을 소개하고 있는데 성장 도핑(growth-doping)과 핵생성 도핑(nucleation-doping)이다. 성장 도핑은 호스트 양자점을 형성한 후 도펀트 전구체를 주입하여 양자점 코어 표면에 도핑 물질을 부착하는 방법이다. 따라서 표면도핑이라 명명되기도 한다. 양자점 표면에는 표면결함을 유도하는 표면 원자의 비율이 많으므로 도펀트도 표면에 존재하게 되면 전이금속의 산화로 인해 발광이 빠르게 소멸된다. 반면에 핵생성 도핑은 호스트 양자점과 도핑 물질을 동시에 핵생성하는 방법이다. 전이금속 칼코젠 화합물을 합성한 후에 호스트 양자점의 층을 성장시키는 공정으로 도핑 물질이 내부에 존재하게 된다. 이는 내부 도핑이라고 할 수 있다. 도핑 물질이 내부에 존재하므로 외부 요인으로부터 화학적 안정성을 높일 수 있어 광특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 양자점의 결정격자에 따라 전이금속의 분포를 조절할 수 있어 균일한 도핑이 가능하다는 이점이 있다 [39-40].

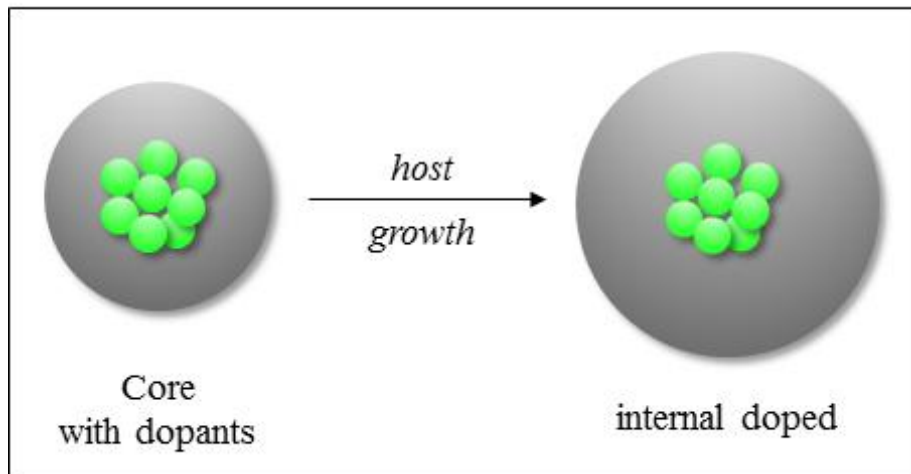
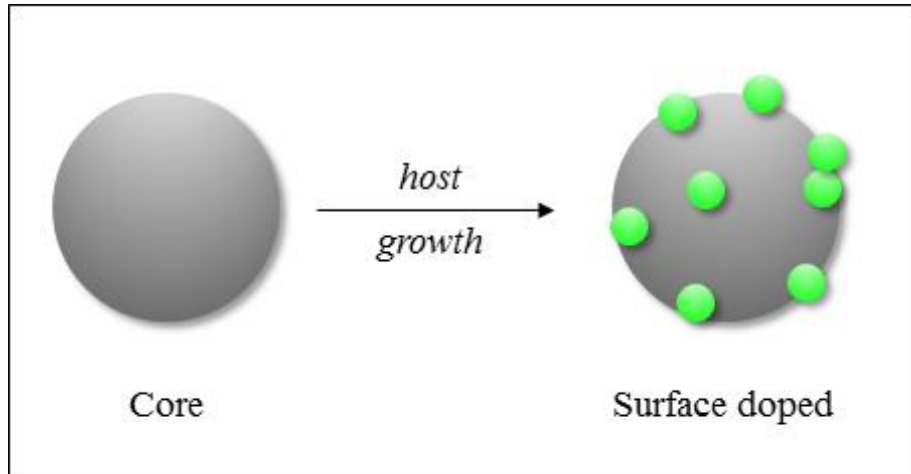


그림 3. 양자점의 표면도핑과 내부도핑 합성법

Ⅲ. 실험방법

1. 시료 및 시약

ZnSe 양자점 합성을 위해 사용된 시약은 다음과 같다.

고순도 시약은 Zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99.99%), Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), Copper nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%), Copper chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.95%), Manganese chloride tetrahydrate ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), Manganese acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), Se powder (Se, 99.99%), Sodium borohydride (NaBH_4 , 99.99%), Thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 99%), Glutathione ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$, 98%), 3-mercaptpropionic acid ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, 99%), Thioglycolic acid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$, 99%), N-acetyl-Lcysteine ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$, 99%), Sodium hydroxide (NaOH , 97%) 이다. 모든 시약은 Sigma-Aldrich 에서 구매하였다.

2. 양자점 합성 방법

모든 실험은 글로브 박스 내의 N_2 분위기에서 진행되며, 용매는 Deionized water (DIW) 를 사용한다.

1) ZnSe

Zn 전구체는 50 mL DIW에 Zinc acetate 0.5 mmol과 Glutathione 0.6 mmol을 용해시켜 합성하였다. NaOH를 사용하여 pH 11로 조정하였다. Se 전구체 합성은 다음과 같다. DIW 10 mL의 pH를 12로 조정한 다음, 그 중 1 mL를 바이알에 옮겨 담았다. 남은 9 mL는 보관하였다. 1 mL가 담긴 바이알에 $NaBH_4$ 0.835 mmol을 용해시키고 Se 0.2 mmol을 첨가하였다. Se가 용해될 수 있도록 초음파를 약 5분 가해주었다. 용액이 투명해지면 보관한 9 mL 용액과 혼합시켰다. 약 1000 RPM 으로 빠르게 교반되고 있는 Zn 전구체에 Se 전구체를 빠르게 주입시켰다. 가열온도는 90 °C로 1시간 열을 가해줬다. 가열이 끝난 후, 서서히 냉각시켰다.

2) ZnSe/ZnS

ZnSe/ZnS는 가열이 끝난 후 상온이 된 ZnSe에 Zinc acetate 0.375 mmol, Glutathione 0.45 mmol과 Thiourea 0.375 mmol을 용해시켰다. NaOH를 사용하여 pH 10.5로 조정하였다. 90 °C에서 1시간 가열을 하고 상온이 될 때까지 교반 시켰다.

3) Cu:ZnSe

(1) 표면 도핑 Cu:ZnSe

표면 도핑 Cu:ZnSe는 합성된 ZnSe에 Cu 전구체를 추가하여 합성되었다. ZnSe의 합성 방법은 2-1) ZnSe 와 동일하게 합성되었다. Cu 전구체는 10 mL DIW에 Copper nitrate hydrate 0.01 mmol 과 Glutathione 0.1 mmol을 용해시키고 pH 11로 조정하였다. 교반하고 있는 ZnSe에 Cu 전구체를 주입시키고 가열온도는 50 °C로 설정하여 1시간 동안 가열했다. 가열 완료 후, 상온으로 온도가 감소할 때까지 교반을 하였다.

(2) 내부 도핑 Cu:ZnSe

내부도핑 Cu:ZnSe는 Cu 전구체와 Se 전구체를 먼저 반응시켜 주었다. Cu 전구체는 200 mL DIW에 Copper chloride dihydrate 0.012 mmol을 용해시킨 후 리간드로 3-mercaptopropionic acid 0.06 mmol을 주입시켰다. Cu 전구체의 pH는 11.4로 맞추었다. Cu 전구체는 30분 동안 약 1000 RPM에서 교반 시켜주었다. Se 전구체는 1 mL의 DIW를 pH 11.8로 맞춘 후, NaBH₄ 0.62 mmol과 Se 0.15 mmol을 넣고 합성되었다. Se를 용해시키기 위해 초음파 세척기를 이용하여 투명한 용액이 될 때까지 약 3분 동안 초음파를 가해 주었다. 교반하고 있는 Cu 전구체에 Se 전구체를 주입하고 90 °C로 10분 가열하였다. Zn 전구체는 3.5 mL DIW에 zinc nitrate 0.35 mmol 과 MPA 0.7 mmol 넣고 교반하여 pH 11.4로 조정하였다. CuSe에 1.5 mL의 Zn 전구체를 주입하고 10분 동안 90 °C로 가열했다. 이후, 남은 2 mL의 Zn 전구체를 넣고 90 °C에서 1시간 가열 후, 상온까지 서냉하였다.

3) Mn:ZnSe

(1) 표면 도핑 Mn:ZnSe

표면 도핑 Mn:ZnSe는 합성된 ZnSe에 Mn 전구체를 추가하여 합성되었다. ZnSe의 합성 방법은 2-1) ZnSe 와 동일하게 합성되었다. Mn 전구체는 10 mL DIW에 Manganese acetate 0.015 mmol 과 Glutathione 0.1 mmol을 용해시키고 pH 12.5로 조정하였다. 교반하고 있는 ZnSe에 Mn 전구체를 주입시키고 가열온도는 90 °C로 설정하여 2시간 동안 가열하였다.

(2) 내부 도핑 Mn:ZnSe

Mn:ZnSe의 합성과정은 Mn 전구체와 Se 전구체를 반응시켜 MnSe를 합성한 후, Zn 전구체와 혼합시킨다. Mn 전구체는 200 mL DIW에 Manganese chloride 0.015 mmol과 3-mercaptopropionic acid 0.06 mmol를 넣고 교반시키며 pH 12로 조정하였다. Mn 전구체는 약 1000 RPM에서 30분 동안 교반시켰다. Se 전구체 합성은 1 mL의 DIW를 pH 12로 조정하고 이 용액에 NaBH₄ 0.62 mmol를 용해시킨다. Se 0.15 mmol을 첨가하고 투명한 용액을 얻기 위해 약 3분 동안 초음파를 가해준다. 교반 중인 Mn 전구체에 Se 전구체를 주입시키고 30분 동안 95 °C에서 가열했다. Zn 전구체는 3.5 mL의 DIW에 zinc nitrate 0.35 mmol 과 MPA 0.7 mmol를 용해시키고 pH 11.9로 조정하였다. MnSe 용액의 온도가 90 °C로 감소하면 1.5 mL의 Zn 전구체를 주입하고 90 °C로 10분 동안 가열했다. 이후 2 mL의 Zn 전구체도 혼합한 후, 2시간 동안 90 °C로 가열했다. 가열이 끝나면 상온으로 온도가 감소할 때까지 교반을 하였다.

3. 측정기기

ZnSe 양자점의 발광 특성과 색좌표는 PL spectroscopy (FP-8500, Jasco 사, 일본) 분광기를 사용하여 분석하였다. 흡수 특성은 UV-vis spectroscopy (SPECORD PLUS, Analytikjena트사, 독일) 자외선-가시광선 분광기를 이용하였다. 또한 입도 분석은 PSA (Nano Plus HD, Micromeritics사, 미국)를 사용하여 측정하였다. 미세 결정 구조는 XRD (D8 Focus, Bruker사, 독일)를 사용하여 측정하였다. 양자점 구성 원소의 정량 및 정성 분석은 FE-SEM/EDS (JSM-7500F, JEOL사, 일본)을 이용하였다. 입자 크기와 구조 분석을 위해 TEM (JEM-2100F, JEOL사, 일본)를 이용하였다.

IV. 실험 결과 및 고찰

1. ZnSe

1) Ligand 종류에 따른 ZnSe의 광학특성과 입도분석

본 연구에서는 리간드 종류에 따라 ZnSe의 광학특성의 변화를 분석하였다. 리간드 존재의 영향을 확인하기 위해 리간드를 넣지 않은 ZnSe와 티올기 리간드인 TGA, MPA, GSH를 동일 몰 수 0.6 mmol 로 투입하여 실험을 진행하였다. 그림 4는 리간드 종류에 따라 합성된 ZnSe의 흡수 특성인 UV-Vis 스펙트럼이다. 리간드가 주입되지 않은 ZnSe는 흡수 파장대를 확인할 수 없다. 반면에 리간드가 첨가된 ZnSe는 약 400 nm 에서 흡수 파장대가 관찰되었다. TGA와 GSH 리간드인 경우 비슷한 양상의 UV 스펙트럼이 관찰되었다. GSH가 리간드로 사용된 ZnSe는 TGA와 MPA와 비교하여 흡수단이 blue-shift 된 것을 확인할 수 있다. 흡수 파장대는 370 nm 로 근 자외선 영역이었다. 리간드가 TGA인 ZnSe는 400 nm 에서 흡수가 일어났다.

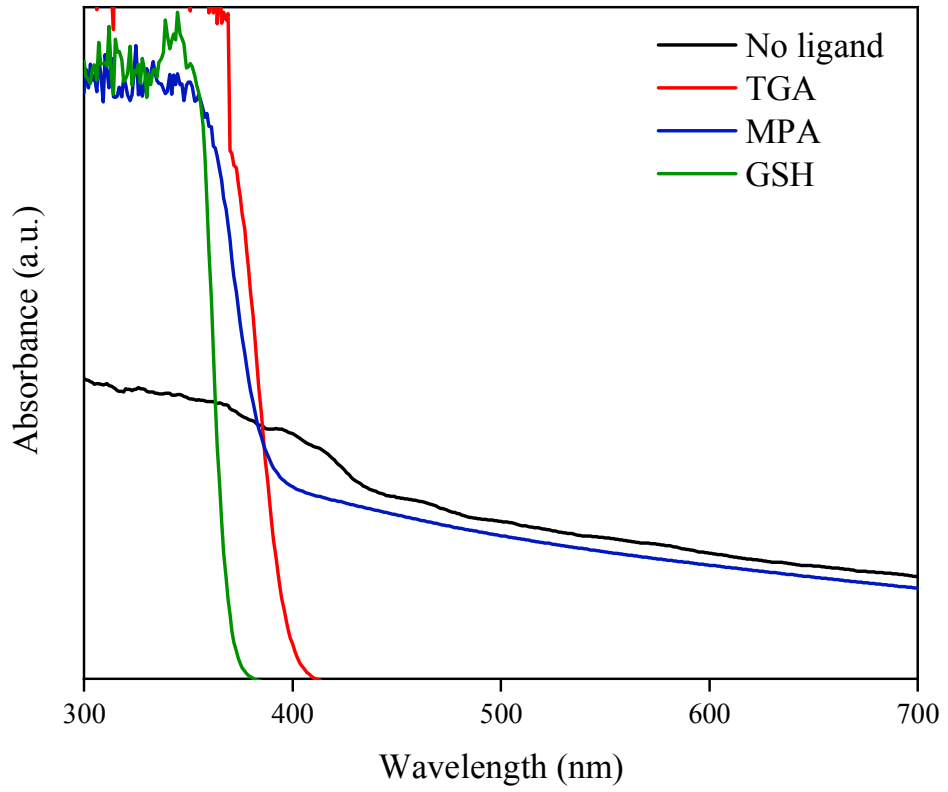


그림 4. 리간드 종류에 따른 ZnSe의 UV-Vis 스펙트럼

그림 5는 리간드 종류에 따른 ZnSe의 발광 특성을 나타내는 PL 스펙트럼이다. 리간드가 함유되지 않은 ZnSe는 발광강도가 가장 낮았으며 PL 스펙트럼이 broad 하게 나타났다. 벌크 크기의 ZnSe는 460 nm의 파장대를 가지므로 ZnSe가 나노 크기가 되면 에너지 밴드갭이 넓어져 460 nm보다 짧은 파장대를 갖게 된다. 하지만 리간드가 없는 ZnSe는 460 nm 이상에서 발광 피크가 뚜렷하게 나타나므로 나노 크기의 입자가 생성되지 않은 것으로 판단된다. 또한, 고유 발광 피크 이외의 여러 피크가 나타나는데 이는 표면 트랩에 의한 피크로 표면 결함이 존재한다는 것을 알 수 있다. GSH가 첨가된 ZnSe는 우수한 발광강도가 두드러지며 발광파장대가 가장 짧은 것을 확인할 수 있다. 발광피크는 380 nm이며, 고유 발광 피크 이외의 피크는 관찰되지 않았다. TGA를 사용한 경우, 발광 피크 410 nm로 고유 발광 피크만 관찰되나 발광강도가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다. MPA가 부착된 ZnSe의 PL 스펙트럼은 여러 피크가 중첩되어 나타나고 있다. 리간드를 사용하지 않은 ZnSe의 스펙트럼과 유사하였다. 390 nm 에서의 발광피크의 강도가 가장 높았으며 이는 ZnSe 나노 입자가 생성되었음을 의미한다. 하지만 460 nm에서의 발광피크도 관찰되므로 벌크 ZnSe도 합성된 것으로 판단된다. 주 발광피크 이외의 broad하게 형성된 피크는 표면 결함에 의해 나타난 것으로, MPA는 ZnSe의 표면 안정성을 향상시키지 못한 것을 확인할 수 있다.

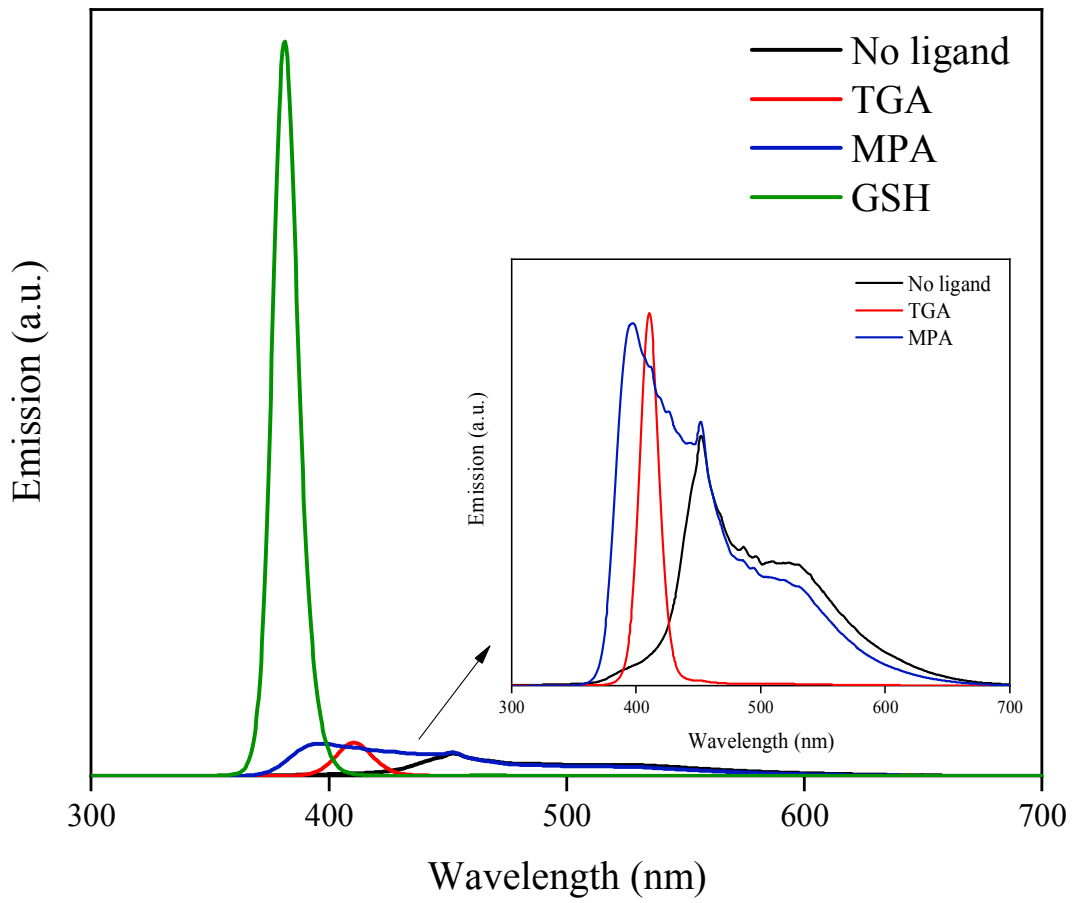


그림 5. 리간드 종류에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼

그림 6은 리간드 종류에 따라 ZnSe의 입자 크기를 분석한 것이다. 리간드를 사용하지 않은 ZnSe의 입자 분포는 100 nm 이상으로 10 nm 이하의 입자는 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 리간드의 부재로 응집된 나노 입자들과 벌크 ZnSe가 콜로이드 용액 내에 분포하는 것으로 판단된다. 리간드가 MPA인 ZnSe도 마찬가지로 10 nm 이하의 입자는 형성되지 않았다. 하지만 10-100 nm 크기의 소량의 입자들이 존재하였으며 100-1000 nm 입자가 대다수였다. 100 nm 이상의 입자들로 인해 양자효율의 저하가 발생하였다. TGA가 리간드인 ZnSe는 입도가 26 nm 로, 분포도를 보면 10 nm 내외의 입자가 생성된 것을 확인할 수 있다. 10 nm 이하의 입자가 존재하므로 ZnSe 양자점이 합성된 것으로 판단된다. GSH가 사용된 ZnSe는 입도 분포가 10 nm 이하 였으며 평균 크기는 3.6 nm 이다. 다른 리간드에 비해 입도가 매우 작으며 10 nm 이상의 입자는 측정되지 않았다. GSH를 리간드로 사용할 경우 콜로이드 용액 내의 분산성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 또한, ZnSe의 엑시톤 보어 반경 4.5 nm 이하의 입자들이 생성되었으므로 ZnSe 양자점이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. 따라서 ZnSe 양자점 합성을 위한 최적의 리간드는 ZnSe 이다.

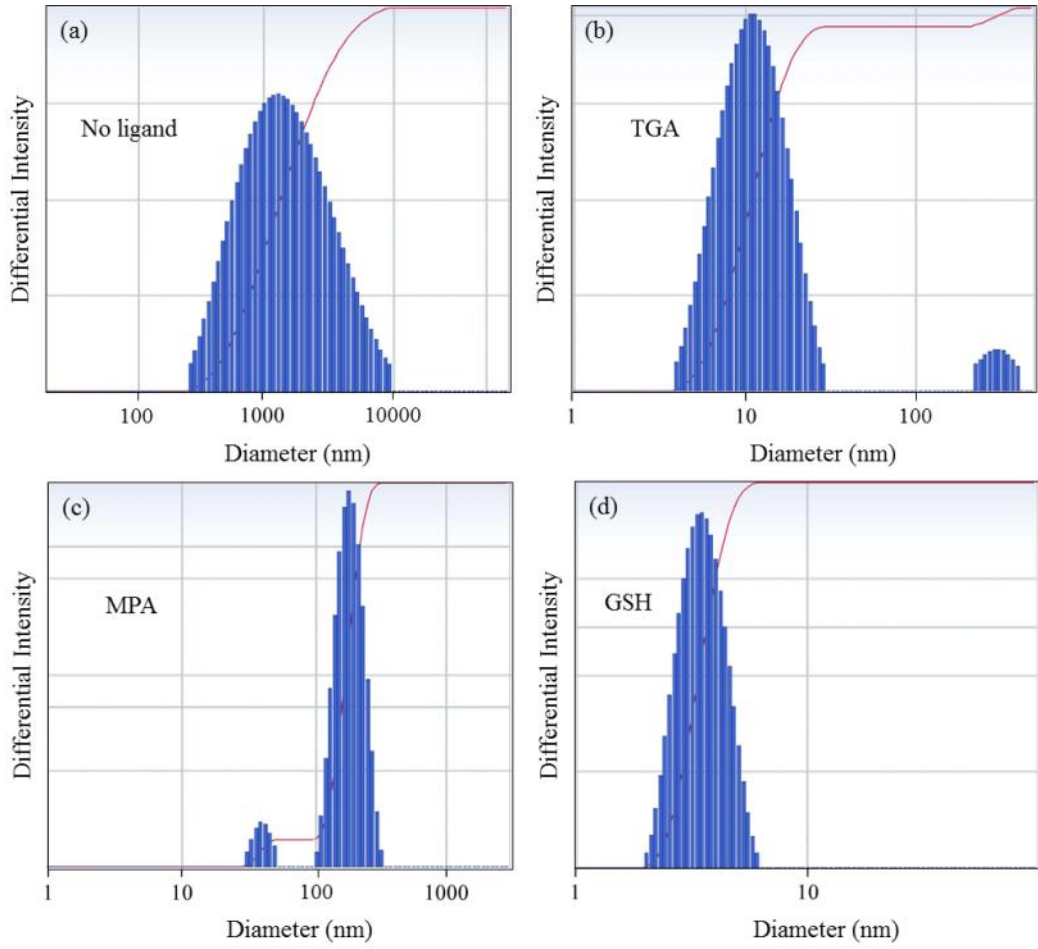


그림 6. 리간드 종류에 따라 합성된 ZnSe의 Particle size distribution

2) GSH 몰 수에 따른 ZnSe의 광학특성

본 연구에서는 앞선 리간드 영향에 관한 분석을 통해 리간드로서의 역할이 뛰어났던 GSH의 몰 수를 변화시켜 ZnSe의 광학 특성을 관찰하였다. 몰 수는 0.2 mmol 간격으로, 0.2 mmol 부터 1 mmol 까지의 범위로 변화시켰다. 그림 7은 GSH 몰 수의 변화에 따른 ZnSe의 UV-vis 스펙트럼이다. 가장 적은 0.2 mmol을 투입한 ZnSe의 스펙트럼을 보면 흡수단이 명확하지 않다. 0.4 mmol의 경우에도 유사한 스펙트럼이 나타난다. GSH의 몰 수 가 0.6 mmol 이상일 경우, 스펙트럼의 양상이 유사했으며 흡수단도 뚜렷하였다. 약 380 nm의 파장대에서 광흡수를 하는 것을 확인할 수 있다.

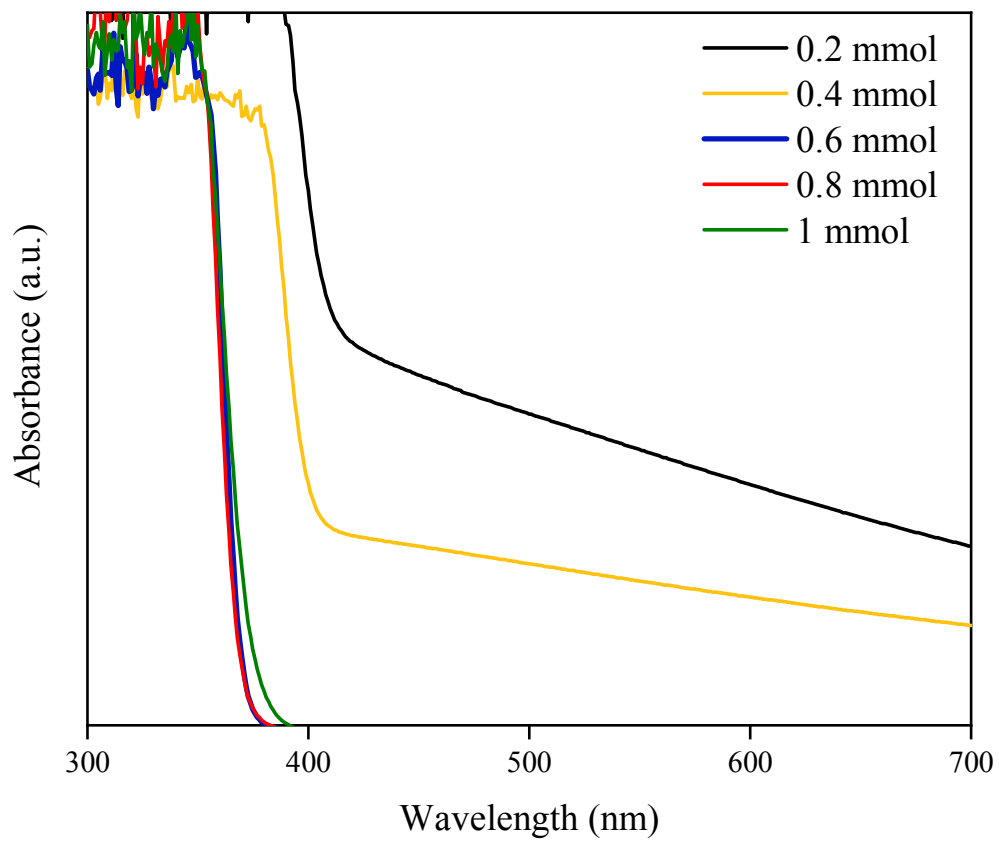


그림 7. 리간드 GSH 몰 수에 따른 ZnSe의 UV-vis 스펙트럼

그림 8은 GSH 몰 수에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼이다. 0.2 mmol의 경우 발광강도가 매우 낮으며 발광피크가 board하게 존재한다. 0.4 mmol을 첨가한 ZnSe도 마찬가지로 발광강도가 낮으며 발광피크가 넓게 분포되었으나 410 nm 의 blue-shift된 피크가 관찰되었다. GSH가 0.6 mmol 이상으로 첨가되면 발광 강도가 향상되고 400 nm 이하에서 단일 피크가 관찰되었다. 0.6 mmol 이상일 경우, 발광 파장대가 유사하며 blue-shift 되었다. GSH가 0.6 mmol로 첨가된 ZnSe는 가장 높은 발광 강도를 보였고 그 이상이 될 경우 오히려 발광강도의 감소가 발생하였다.

발광 사진을 보면 0.2, 0.4 mmol 의 경우 발광강도가 낮아 발광이 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 0.6 mmol 이상에서는 청색 발광이 나타나며, GSH 0.6 mmol의 ZnSe가 가장 선명하게 발광이 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

리간드의 첨가량이 적을 경우, 양자점 표면의 결함을 감소시키기에 불충분하여 양자점 표면층이 보호되지 않는다. 표면 안정성을 향상시키기 위해서는 양자점 코어를 캡핑할 수 있는 충분한 양의 리간드가 필요하다. 하지만 적정량 이상의 리간드가 첨가되면 과도한 리간드 층이 형성되어 반응활성이 저하된다. 이는 발광강도의 감소를 초래하게 된다. 따라서 적절한 양의 리간드를 첨가하는 것이 발광특성 향상을 위해 중요하며 최적의 GSH의 몰수는 0.6 mmol로 판단된다.

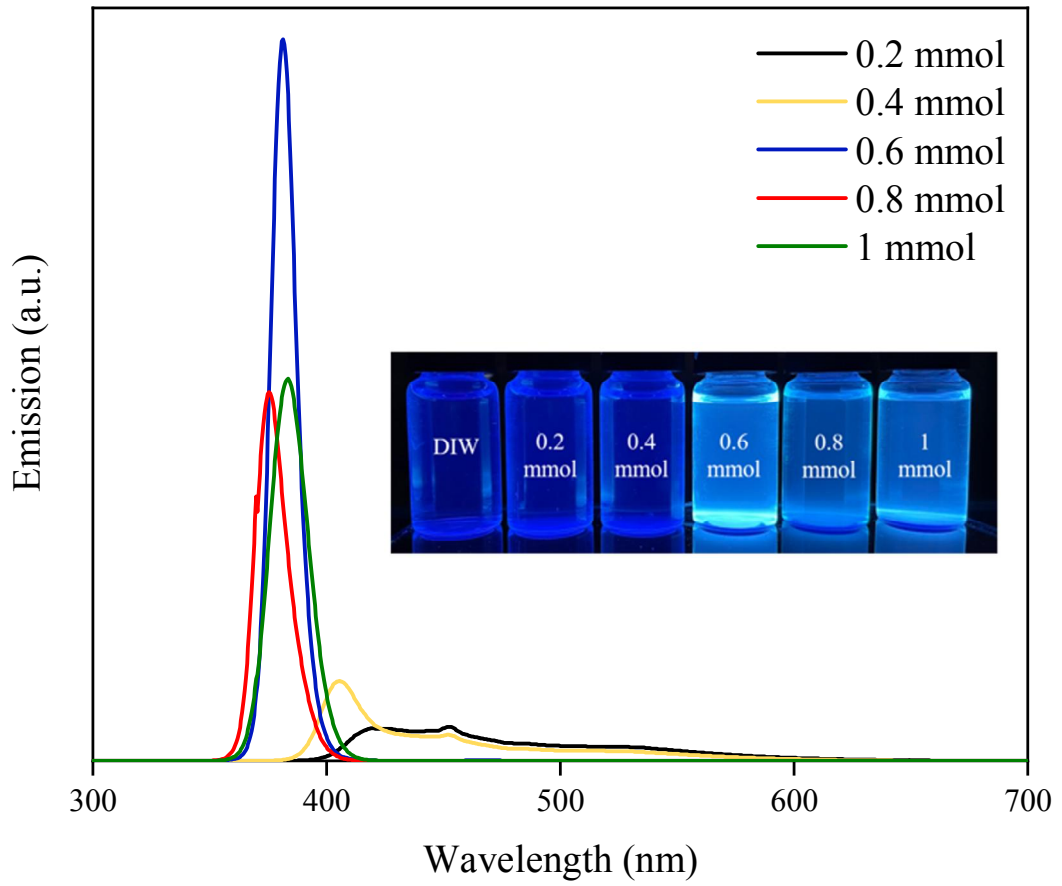


그림 8. 리간드 GSH 몰 수에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼

2. ZnSe/ZnS

1) ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 광안정성 비교

본 연구에서는 ZnSe 양자점 코어 단일 구조의 표면 안정성을 향상시키기 위해 Type 1 구조의 코어/셸을 합성하였다. 셸로 사용된 물질은 ZnS로 밴드갭이 넓어 Type 1 구조를 형성하기 쉽고 ZnSe와 격자상수의 불일치가 적어 균일하게 셸을 코팅할 수 있다. 셸은 표면원자가 많이 존재하는 코어를 감싸 결함을 감소시키며 산화 반응으로부터 보호하기 때문에 안정성이 향상된다. 셸의 영향을 알아보기 위해 ZnSe 코어 단일 구조와 ZnSe/ZnS 코어/셸 구조의 시간에 따른 안정성을 비교하였다. 그림 9는 시간 경과에 따른 ZnSe의 PL 발광 스펙트럼이다. 시간이 경과함에 따라 발광 강도가 감소하며 발광 파장대가 red-shift 되는 것을 확인할 수 있다. 발광 사진에서도 시간 경과에 따라 발광이 소멸되는 것을 볼 수 있다. 또한, 합성 직후 투명했던 용액이 점점 뿌옇게 변하며 입자들이 뭉치는 것을 관찰하였다. ZnSe는 합성 시간이 지남에 따라 표면 원자들이 산소와 반응하여 발광 강도를 저하시키고 입자들이 aggregation되며 침전된 것으로 보인다. 또한, 입자의 뭉침으로 인해 크기가 커져 발광 피크가 red-shift 된 것으로 판단된다.

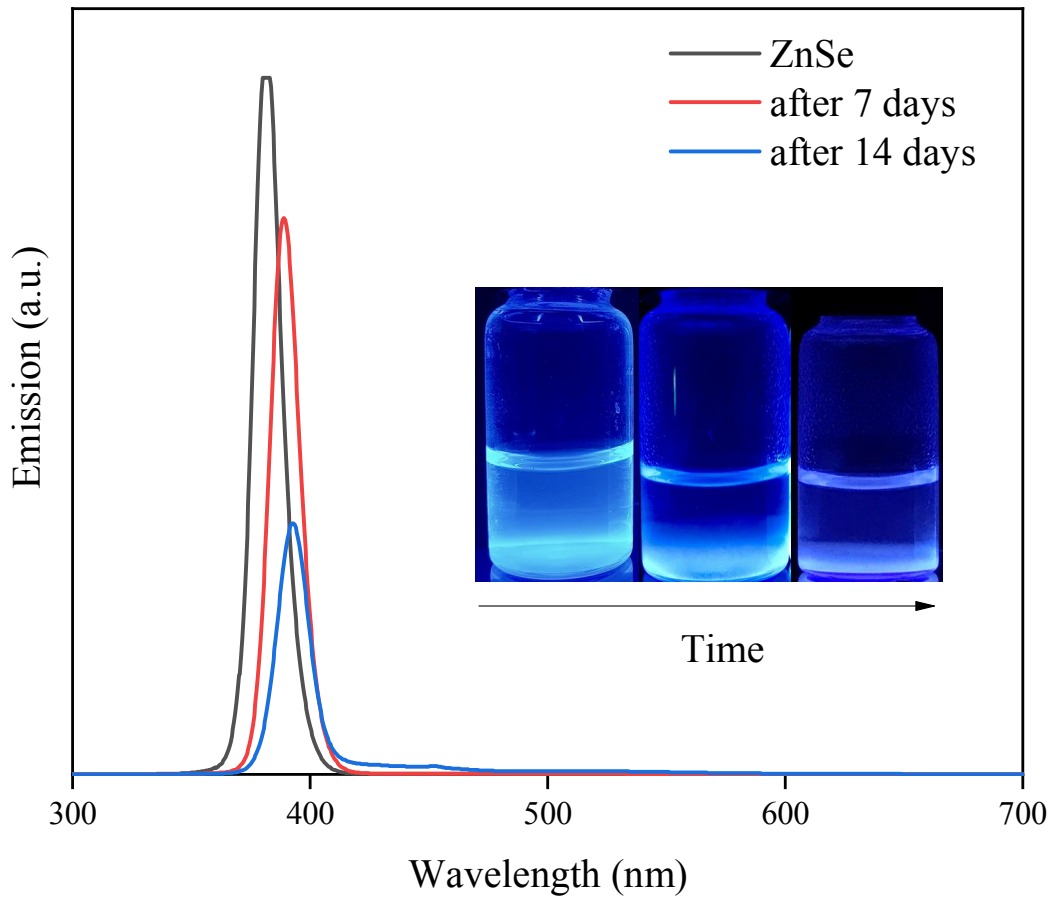


그림 9. 시간 경과에 따른 ZnSe의 PL 스펙트럼

그림 10은 시간 경과에 따른 ZnSe/ZnS 의 PL 스펙트럼이다. 합성 직후의 PL 스펙트럼은 ZnSe와 거의 유사하였다. 발광피크는 약 380 nm에서 나타났으며 발광강도도 우수하였다. 시간이 지남에 따라 발광 강도가 감소한 ZnSe와는 달리 ZnSe/ZnS는 발광강도가 그대로 유지되며 스펙트럼의 변화가 없었다. 발광 사진에서도 확인할 수 있듯이 청색의 고발광이 유지된 것을 볼 수 있다. 또한, 14일이 경과한 후에도 투명한 콜로이드 용액 상태였다. ZnS 셸은 ZnSe 코어를 효과적으로 패시베이션하여 dangling bond의 결함을 제거하여 발광 특성을 향상시켰다. 또한, 화학적 안정성도 증가하여 발광 수명을 연장시켰다.

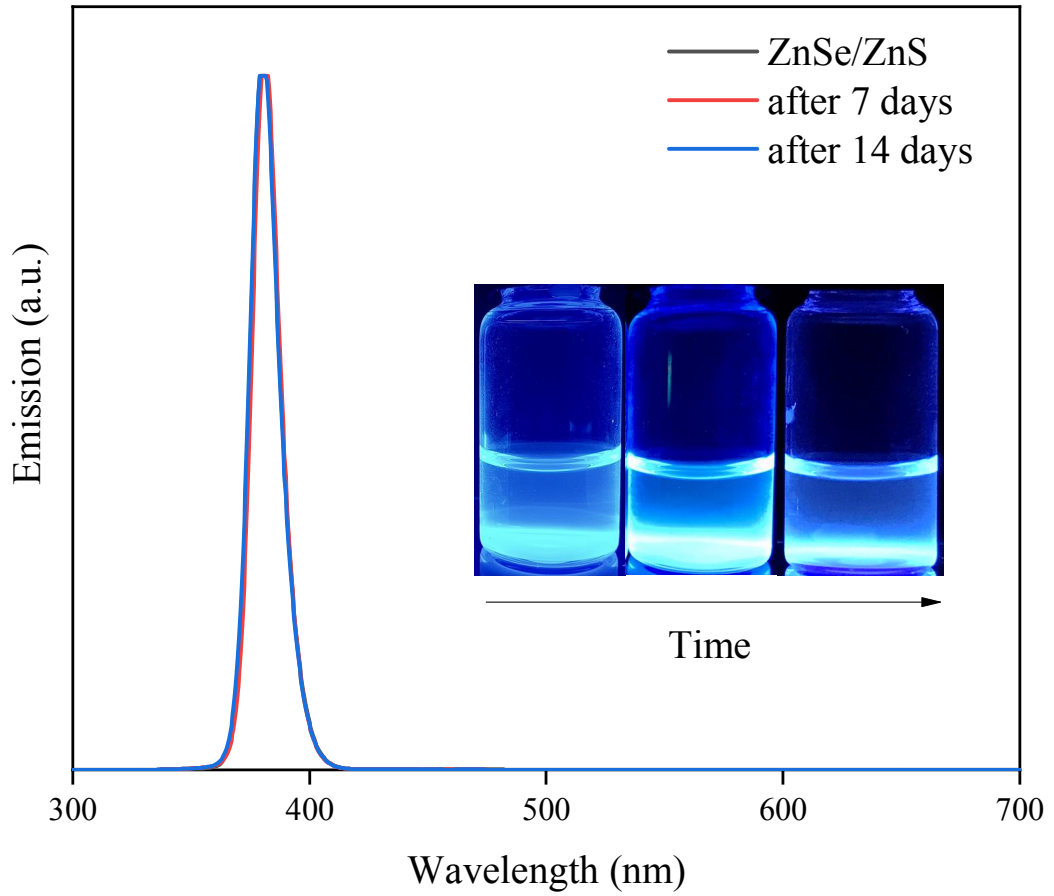


그림 10. 시간 경과에 따른 ZnSe/ZnS의 PL 스펙트럼

그림 11은 시간 경과에 따른 ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 입도 분석이다. 합성 직후의 입도 분포인 그림 9 (a)와 (d)를 보면 ZnSe와 ZnSe/ZnS 모두 10 nm 이하의 입자 존재가 많은 것을 볼 수 있다. 하지만 ZnSe의 경우 평균 입자 크기가 106.2 nm 로 100 nm 이상의 ZnSe도 상당 부분 존재하는 것으로 판단된다. ZnSe/ZnS도 마찬가지로 100 nm 이상의 입자가 존재하였으나 그 비율이 크지 않았으며 평균 입도는 6 nm 이다. ZnS 셸을 형성할 경우 ZnSe의 평균 입자 크기와 비교하여 매우 작았는데 이는 ZnS 셸의 표면 패시베이션의 효과로 판단된다. ZnSe 코어 단일 구조는 표면 결함과 결합하지 못한 채 남아있는 원자들로 인해 표면 에너지가 높으며 불안정하다. 이는 나노 입자들의 응집을 유도하므로 ZnSe가 콜로이드 용액 내에 불균일하게 분포된 것으로 판단된다.

그림 11의 (b)와 (c)를 보면 ZnSe는 시간이 경과할수록 10 nm 이상의 입자 분포가 증가하였다. 7일 경과 후의 평균 입도는 181.3 nm 로 합성 직후의 입도보다 커졌으며 100 nm 이상의 입자 분포가 증가하였다. 14일 경과 후의 입도 분포를 보면 1000 nm 이상의 입자도 생성되었으며 평균 입자 크기는 2631.1 nm 로 입도가 급격히 증가하였다. 14일 경과 후의 ZnSe 콜로이드 용액은 불투명했으며 입자가 침전된 것이 육안으로 확인되었다. 응집된 입자들로 인해 입자 크기가 증가한 것으로 판단된다.

그림 11의 (e)와 (f)는 시간 경과 후의 ZnSe/ZnS의 입도 분포이며 합성 직후의 입도와 비교하여 100 nm 이상의 입자가 생성된 것을 확인할 수 있다. 7일 경과 후의 ZnSe/ZnS의 평균 입자 크기는 19.5 nm로 합성 직후의 입도보다 증가하였으나 20 nm 이하였다. 14일 경과 후의 ZnSe/ZnS도 18.5 nm로 유사한 입자 크기를 가지고 있었다. ZnSe에 ZnS 셸층을 형성하게 되면 표면 보호 효과가 뛰어나 안정성을 향상되었음을 확인하였다.

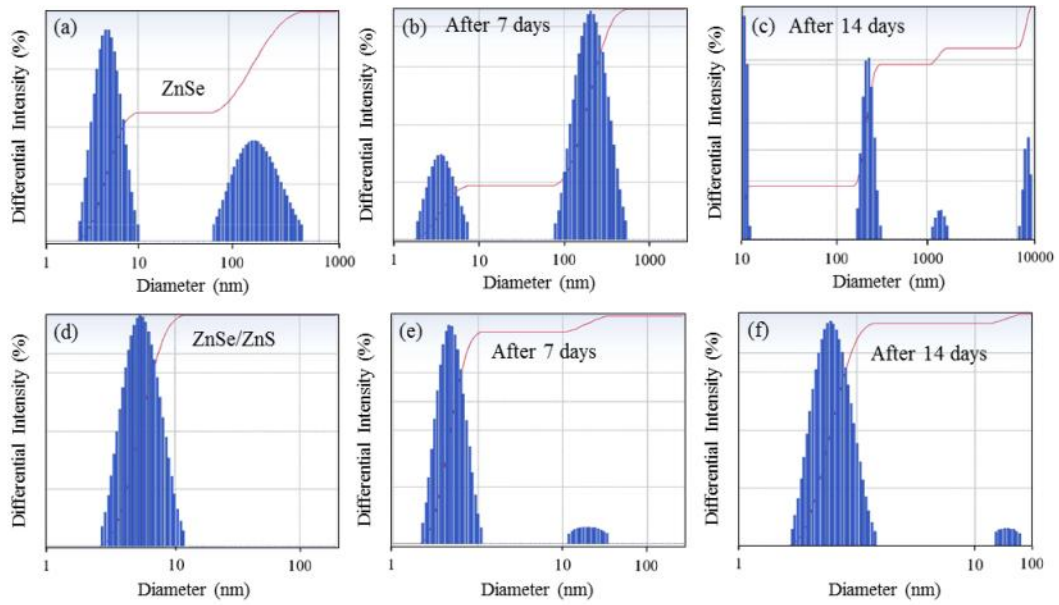


그림 11. 시간 경과에 따른 ZnSe와 ZnSe/ZnS의 Particle size distribution

2) ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 구조 분석

그림 12는 시간 경과에 따른 ZnSe와 ZnSe/ZnS 의 X선 회절 패턴이다. ZnSe는 ZnSe (JCPDS No.00-001-0690 ZnSe cubic)와 피크가 일치하며 ZnSe의 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 피크가 board하게 나타나는데 이는 나노 입자의 생성을 의미한다. ZnSe의 회절 피크는 28.1°, 46.3°, 54.4°에 위치하였고, 각각 ZnSe의 결정면 (111), (22), (311)에 대응하였다. 반면에 ZnSe/ZnS 코어/셸의 XRD 피크는 ZnSe 보다 높은 각도에 위치하였다. 회절 피크의 위치는 28.5°, 46.9°, 54.9°에 회절 피크가 나타났다. ZnSe/ZnS 코어/셸의 XRD 패턴은 ZnSe와 ZnS (JCPDS No. 00-003-0524) XRD 피크 사이에 위치한다. ZnSe/ZnS의 XRD 피크 위치가 높은 각도로 shift된 것은 ZnSe 코어 층 위에 ZnS가 형성되었음을 의미한다.

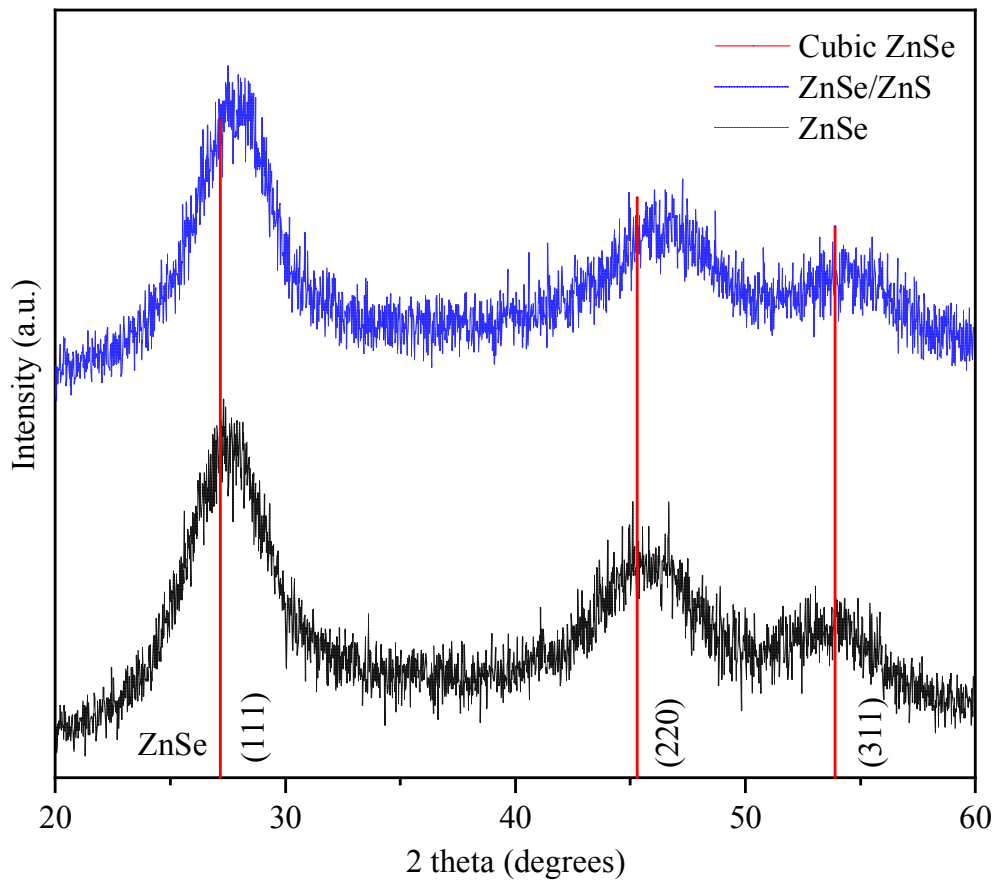


그림 12. ZnSe와 ZnSe/ZnS의 XRD 회절 피크

그림 13은 양자점의 구성 원소를 분석하기 위한 ZnSe와 ZnSe/ZnS의 EDS 분석이다. ZnSe와 ZnSe/ZnS 모두 주요 원소 이외의 다른 원소는 관찰되지 않았다. ZnSe에서 S이 검출되었는데 이는 GSH의 티올기가 열로 인해 시스테인 결합이 분해되며 방출된 S으로 판단된다. 방출된 S는 결합하지 못한 채 남아있는 Zn^{2+} 와 반응하여 ZnS 결정을 생성한다. 이는 ZnSe 코어 표면에 부착되어 표면을 보호하기도 한다. ZnSe/ZnS의 EDS 분석을 보면 ZnS와 비교하여 S의 비율이 증가한 것을 확인할 수 있고 이를 통해 ZnS 셸이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 14는 ZnSe/ZnS의 TEM 이미지이다. ZnSe/ZnS가 구형의 입자로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 입자 크기가 평균 3.96 nm로 10 nm 이하의 입자들이 생성된 것을 알 수 있다.

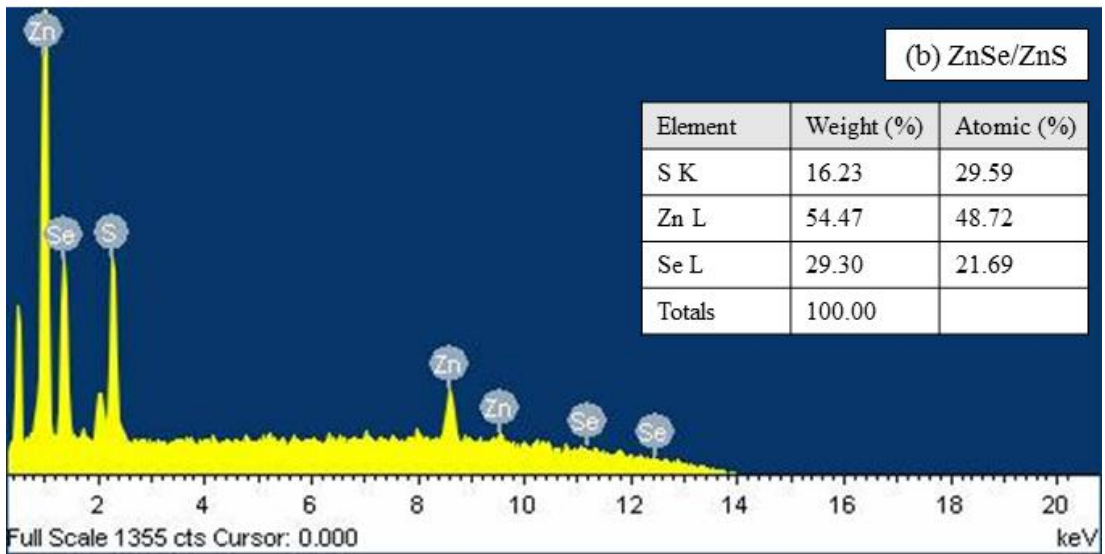
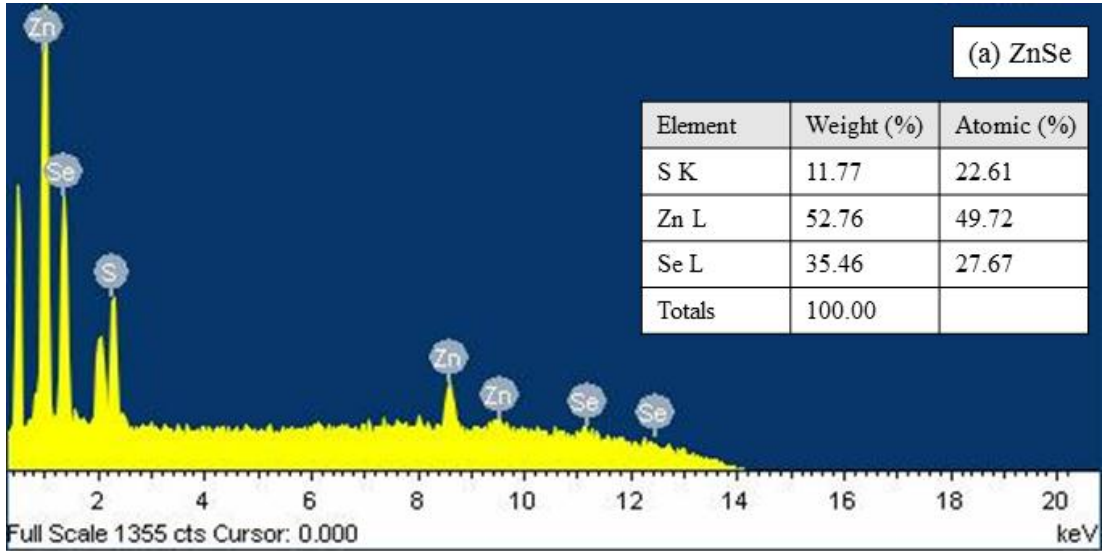


그림 13. ZnSe와 ZnSe/ZnS의 EDS 분석

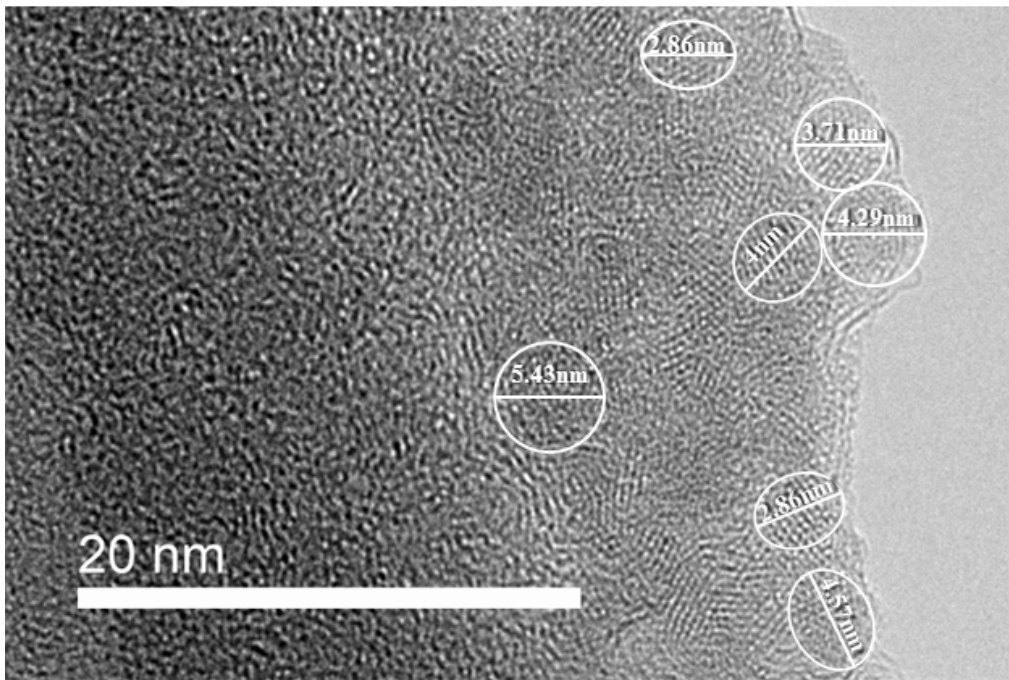
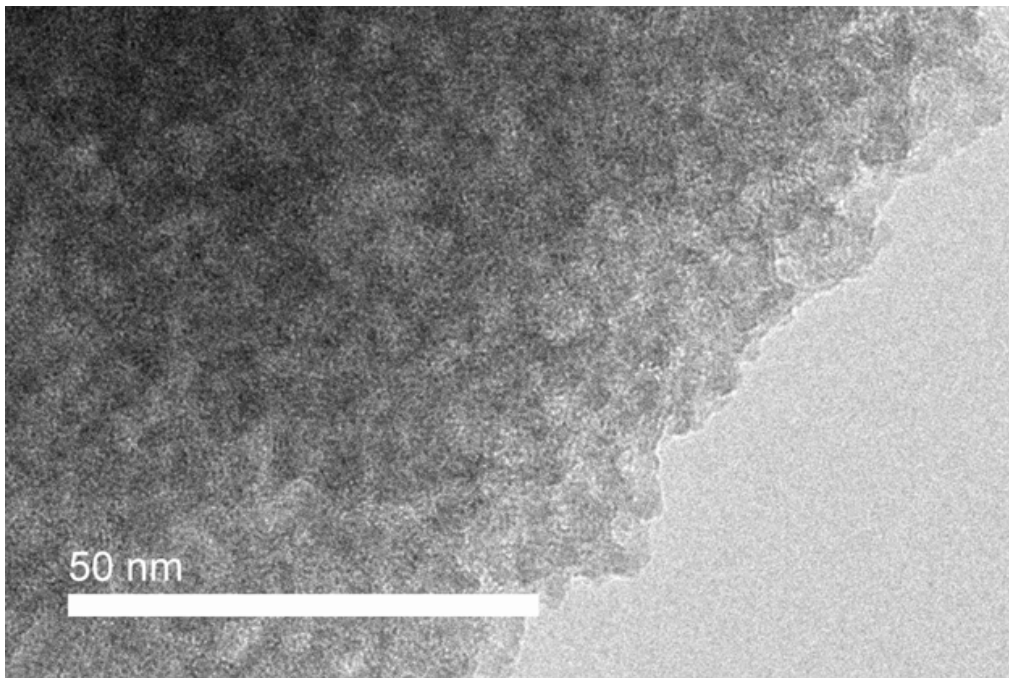


그림 14. ZnSe/ZnS의 TEM 이미지

3) 황원에 따른 ZnSe/ZnS 의 발광 특성

그림 15는 ZnS 셀의 황원 종류에 따라 합성된 ZnSe/ZnS의 PL 스펙트럼이다. 황원으로는 GSH, Na₂SO₄, thiourea를 사용하였다. GSH는 리간드이지만 열을 가해주면 티올기의 -SH 결합이 분해되어 황을 방출하는 특성이 있어 황원으로 사용되었다. 황원으로 GSH를 사용한 경우 발광 강도가 가장 낮았으며 발광피크는 395 nm 였다. 열에 의해 방출된 GSH의 황은 ZnS 셀을 형성하기에 부족하였다. Na₂SO₄를 황원으로 사용한 경우 GSH보다 발광 강도가 상승하였고 주 발광피크는 398 nm 였다. 또한, 450 nm 이상의 발광 피크가 board하게 존재하였다. 450 nm 이상에서의 발광피크는 고유 발광 피크가 아닌 표면 결함에 의하여 트랩된 피크로 발광 효율을 저하시킨다. 황원으로 thiourea를 사용한 ZnSe/ZnS는 발광강도가 가장 높았으며 384 nm 에서 발광피크를 나타냈다. 가장 짧은 파장대에서 발광을 나타냈으며 표면 결함에 의한 발광피크도 관찰되지 않았다. thiourea를 황원으로 사용한 경우 균일한 ZnS 셀이 형성되어 ZnSe의 표면 결함을 효과적으로 제거하였으며 엑시톤 내의 재결합을 증가시켜 발광특성을 향상시켰다. 황원으로서 가장 적합한 물질은 thiourea로 판단된다.

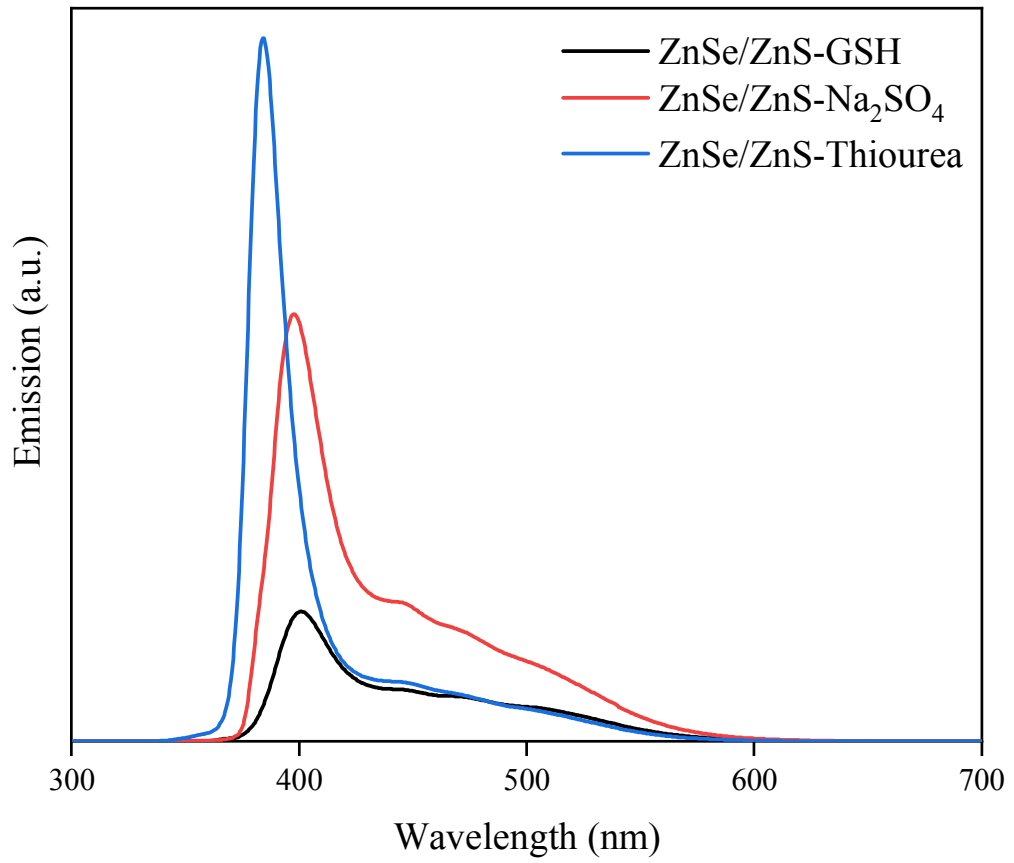


그림 15. 황원에 따른 ZnSe/ZnS의 PL 스펙트럼

3. Cu:ZnSe

1) 도핑 합성 공정에 따른 Cu:ZnSe의 광학 특성

본 연구에서는 ZnSe에 Cu^{2+} 를 도핑하는 공정을 변화시켜 그에 따른 광학 특성을 관찰하였다. 표면도핑과 내부도핑 두 가지의 공정으로 Cu:ZnSe를 합성하여 비교하였다. 표면도핑은 모체 양자점인 ZnSe가 합성된 후에 Cu 전구체를 주입하여 ZnSe 표면에 Cu^{2+} 를 도핑하는 합성 방법이다. 그림 16은 표면도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼이다. ZnSe의 PL 스펙트럼과 비교하여 Cu:ZnSe의 발광 스펙트럼의 강도는 현저히 낮았다. 또한, 여러 개의 발광피크가 overlap 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 가장 발광 강도가 강한 피크의 파장대는 538 nm이며, 이는 Cu 도핑으로 인한 발광이다. ZnSe의 발광 파장대와 비교하여 전체적으로 red-shift가 일어나 Cu^{2+} 가 도핑된 입자의 존재를 확인할 수 있었다. 하지만 460 nm 에서도 발광피크가 나타났는데 이는 벌크 상태의 ZnSe에 의한 것으로 도핑이 이루어지지 않은 입자도 공존함을 알 수 있다. 또한, 고유 발광 피크 이외에 나타난 피크의 존재로 표면 상태가 불안정하다는 것을 확인할 수 있었다. 표면도핑은 도핑물질로 사용되는 불순물이 입자 표면에 흡착되기 때문에 금속 이온의 산화로 광안정성이 떨어진다. 따라서 PL 스펙트럼 분석을 통해 일정한 입자가 형성되지 않고 Cu^{2+} 의 도핑이 잘 이루어지지 않아 ZnSe의 Cu^{2+} 도핑 공정으로 표면도핑 합성법은 적합하지 않다고 판단하였다.

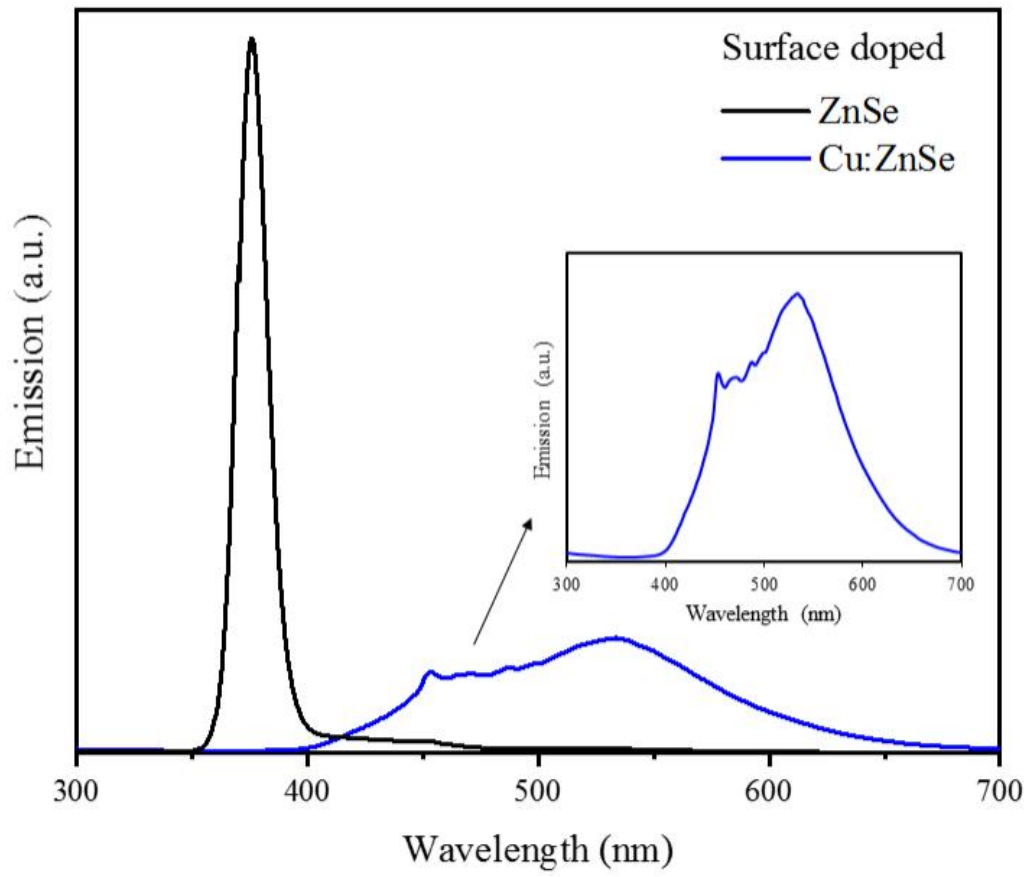


그림 16. 표면도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼

그림 17은 내부도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼이다. 내부도핑은 금속이온의 전구체와 Se 전구체를 먼저 반응시켜 전이금속 칼코젠 화합물을 생성한다. 그 후에 Zn 전구체를 주입하여 도핑 물질과 ZnSe 양자점의 핵성장을 유도한다. 따라서 CuSe는 코어 핵 중심에 위치하게 되어 내부에 존재하게 된다. 내부 도핑법으로 합성된 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼을 보면 ZnSe의 발광 파장대에 비해 크게 red-shift 된 것을 알 수 있다. ZnSe의 발광피크는 380 nm 이고 Cu:ZnSe는 530 nm로, 약 150 nm 장파장으로 이동하였다. 이때 530 nm 에서의 발광피크는 Cu 도핑으로 생성된 준위에 의한 발광이다. 또한, 내부도핑 Cu:ZnSe는 단일피크로 고유 발광만 스펙트럼에 나타나고 있다. 고유 발광피크 이외의 피크는 관찰되지 않고 ZnSe와 유사한 발광강도를 나타내므로 표면 결함에 의한 영향 없이 Cu 도핑이 성공적으로 이루어졌음을 나타낸다. 표면도핑의 Cu:ZnSe와 비교하여 내부도핑 Cu:ZnSe는 Cu^{2+} 가 도핑된 입자가 증가하고 금속이온이 내부에 존재하여 외부 환경에 대해 보호되므로 발광특성이 향상되었다. 따라서 Cu^{2+} 를 ZnSe에 도핑하기 위한 합성 공정으로는 내부 도핑법이 적합한 것을 알 수 있다.

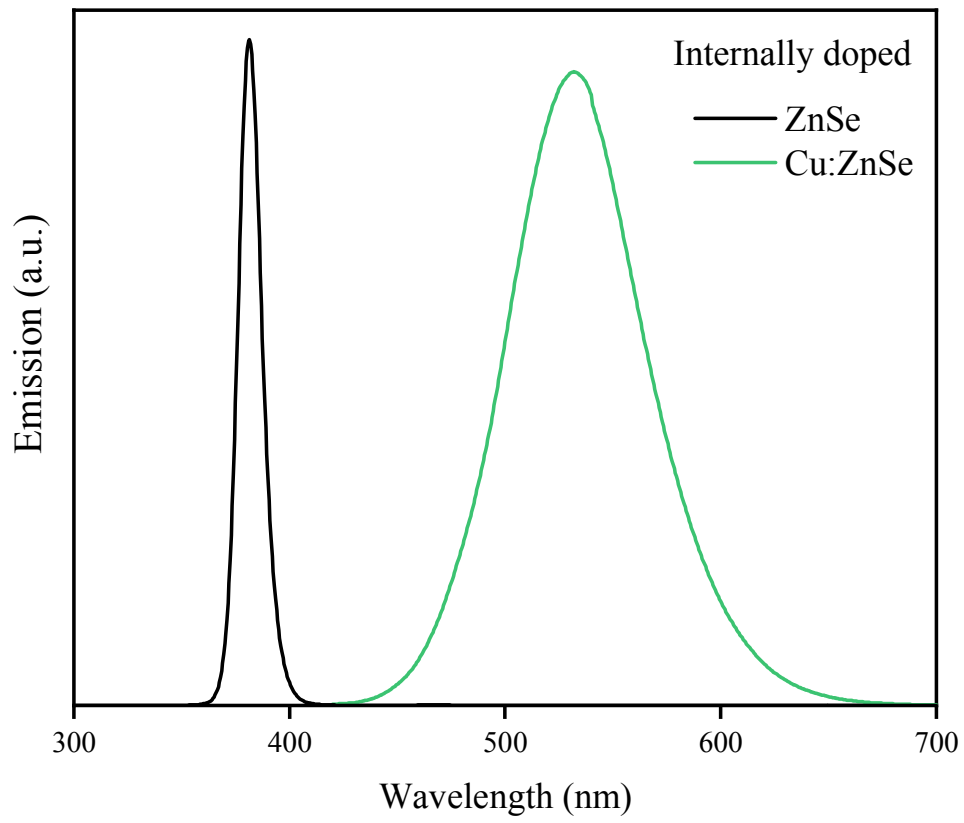


그림 17. 내부도핑으로 합성된 Cu:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼

2) 리간드 종류에 따른 Cu:ZnSe 의 발광 특성

그림 18은 리간드 종류에 따른 Cu:ZnSe의 발광 스펙트럼이다. 리간드로는 티올기 리간드 MPA, GSH, TGA 및 NAC를 사용하였다. 리간드 종류에 관계없이 Cu가 도핑되어 ZnSe의 발광피크인 380 nm 보다 red-shift된 발광 파장대를 나타내고 있다. TGA가 사용된 Cu:ZnSe의 발광강도는 가장 낮았으며 517 nm에서 발광하였다. 또한, NAC를 사용한 Cu:ZnSe도 TGA와 유사한 발광 강도를 보이며 540 nm 에서 가장 red-shift된 발광 피크가 관찰되었다. GSH가 사용된 Cu:ZnSe는 발광강도가 높았으나 발광 파장대가 가장 짧은 것을 확인할 수 있다. 이때의 발광피크는 489 nm 로 청녹색의 발광이 나타났다. 또한, 반치폭 (FWHM)이 95 nm로 넓기 때문에 색순도가 낮았다. MPA가 사용된 Cu:ZnSe는 발광 강도가 가장 우수했으며 532 nm 에서 발광을 하였다. 반치폭도 64 nm로, 모든 조건의 Cu:ZnSe 중 가장 짧은 반치폭을 나타냈다. 따라서 Cu 도핑을 위한 리간드로는 발광 특성이 가장 향상된 MPA가 리간드로 적합하다고 판단하였다.

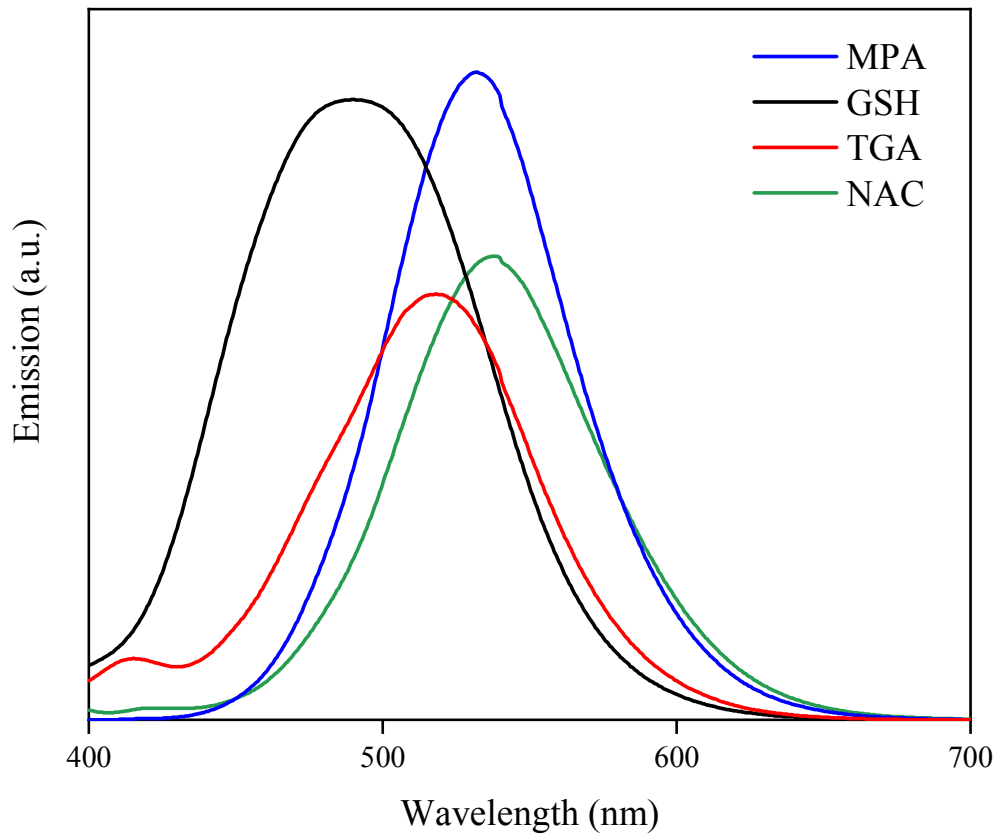


그림 18. 리간드 종류에 따른 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼

3) 가열 시간에 따른 Cu:ZnSe 의 발광 특성

그림 19는 가열 시간에 따른 Cu:ZnSe의 발광 스펙트럼이다. 가열시간은 30분 간격으로 CuSe에 Zn 전구체를 주입한 직후부터 가열 2시간 까지 실험을 진행하였다. 가열 온도는 90 °C로 유지하였다. 가열을 하지 않았을 때의 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼을 보면 420 nm와 524 nm 에서 두 개의 발광 피크가 확인된다. 420 nm 의 피크는 도핑되지 않은 ZnSe 입자의 발광이며, Zn 전구체가 주입된 후 가열이 되지 않았기 때문에 Cu^{2+} 와 결합하지 못한 ZnSe 나노 입자로 예측된다. 524 nm 에서의 피크는 Cu^{2+} 으로 인한 발광이며 가열을 하지 않아도 도핑된 입자가 생성되었음을 알 수 있다. 가열을 하지 않은 Cu:ZnSe는 ZnSe의 존재로 청녹색의 발광을 하는 것을 볼 수 있다. 30분 가열한 Cu:ZnSe은 ZnSe에 의한 발광 피크가 감소하고 Cu 도핑에 의한 피크는 red-shift 되었다. 또한, 녹색 발광을 하는 것을 볼 수 있다. 가열 시간의 증가로 반응성도 증가하여 Cu 도핑이 더 활발히 이루어진 것으로 판단된다. 가열 1시간의 Cu:ZnSe는 발광 강도가 약간 감소하였으나 30분 가열 Cu:ZnSe의 스펙트럼과 거의 일치한다. 가열 1시간 이상이 되면 발광강도의 급격한 감소가 일어났다. 특히 가열 2시간이 되었을 경우 발광 강도가 매우 낮았으며 430 nm 에서의 발광 피크가 관찰되었다. 이 430 nm의 피크는 가열시간의 증가가 초래한 리간드의 열분해로 발생된 나노 입자 응집에 관한 것으로 판단된다. 또한, 발광 사진에서도 2시간 가열 Cu:ZnSe의 발광이 약해진 것을 확인할 수 있다. 따라서 Cu:ZnSe의 최적의 가열 시간은 1시간 이내인 것으로 판단된다.

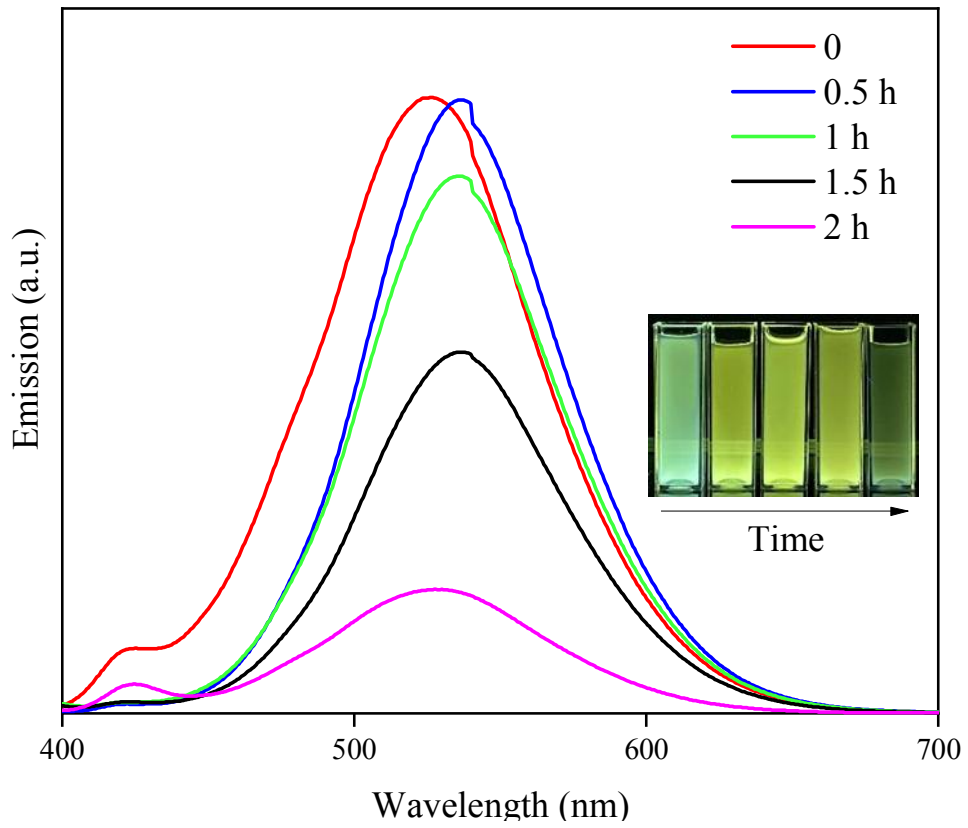


그림 19. 가열 시간에 따른 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼

4. Mn:ZnSe

1) 도핑 합성 공정에 따른 Mn:ZnSe의 광학 특성

본 연구에서는 ZnSe에 Mn^{2+} 를 도핑하는 공정을 변화시켜 그에 따른 광학 특성을 관찰하였다. Cu:ZnSe의 합성과 마찬가지로 표면도핑과 내부도핑 공정을 비교하였다. 그림 20은 표면도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼이다. ZnSe의 PL 스펙트럼과 비교하여 표면 도핑 Mn:ZnSe의 발광 스펙트럼의 강도는 매우 낮았으며 ZnSe의 발광 강도와 확연한 차이가 났다. ZnSe 발광 파장대와 비교하여 red-shift 된 것을 확인하였다. 다양한 파장대의 발광피크가 동시에 나타났다. 550 nm 의 발광피크는 Mn 도핑에 의한 발광으로 판단된다. 460 nm 에서도 발광피크가 나타났으며 이를 통해 도핑 되지 않은 벌크 크기의 ZnSe가 존재함을 확인하였다. 또한, 400 nm 이하의 발광은 우선적으로 합성된 호스트 양자점 ZnSe에 의한 것으로 판단할 수 있다. 표면도핑 Mn:ZnSe는 표면도핑 Cu:ZnSe의 PL 스펙트럼과 유사한 양상을 나타냈으며 피크의 형상이 불완전하였다. 표면도핑 공정은 ZnSe 표면에 Mn^{2+} 결합이 불충분하게 생성되었으며 적색 발광을 위한 Mn 도핑이 이루어지지 않았기 때문에 적합하지 않은 합성 방법으로 판단된다.

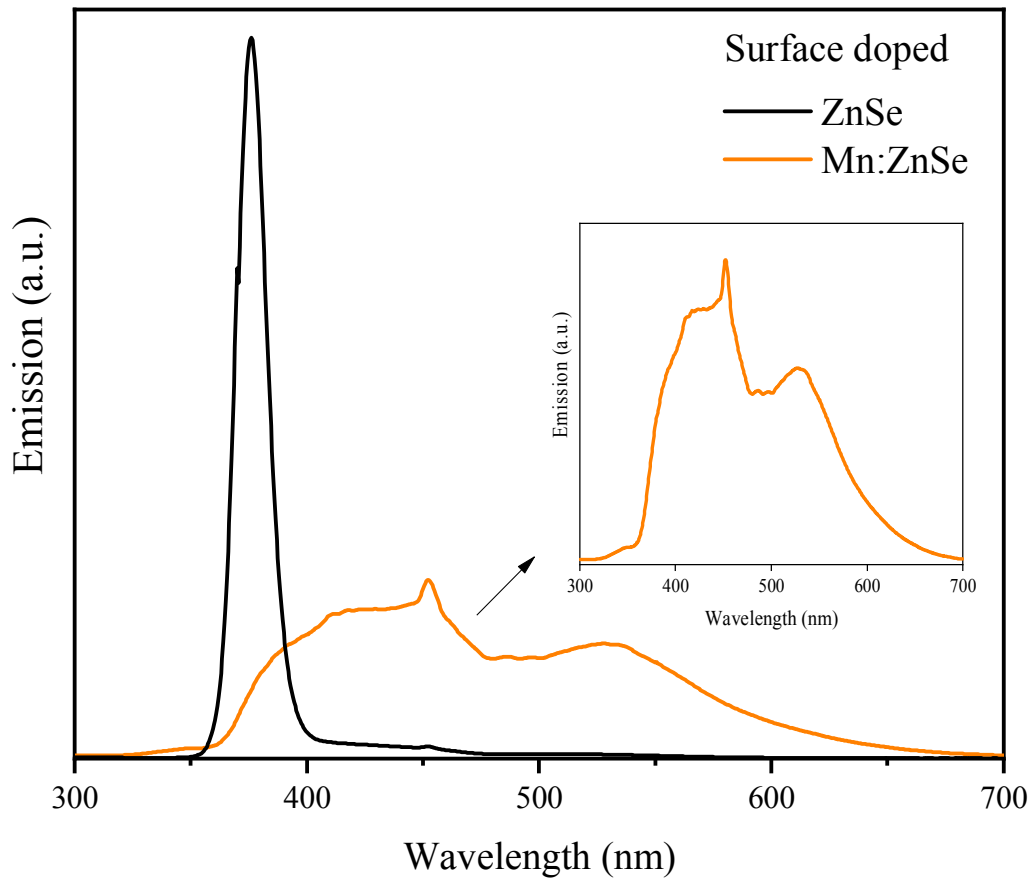


그림 20. 표면도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼

그림 21은 내부도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼이다. Mn:ZnSe의 PL 스펙트럼과 ZnSe를 비교하면 Mn:ZnSe는 ZnSe 만큼의 우수한 발광강도를 나타냈다. 또한, 발광파장대의 red-shift가 두드러진다. Mn:ZnSe의 발광 피크는 580 nm로, 장파장 방향으로 약 200 nm 이동하였다. 580 nm의 발광 피크는 도핑으로 인해 생성된 Mn^{2+} 의 에너지 준위에 의한 것으로 Mn 도핑이 된 ZnSe 양자점이 합성되었음을 의미한다. 또한, Mn:ZnSe의 고유 발광 피크 이외의 피크는 나타나지 않으므로 도핑되지 않은 ZnSe 입자가 감소하고 나노 사이즈의 입자 생성이 증가하였음을 알 수 있다. 표면 트랩 상태에 의한 피크도 관찰되지 않으므로 양자점의 표면 안정성을 저해하지 않으며 Mn이 도핑된 것을 알 수 있다. 표면도핑의 Mn:ZnSe의 발광특성과 비교하여 내부도핑 Mn:ZnSe는 화학적 안정성을 향상시켜 높은 효율의 적색 발광을 하였다. 전이금속의 도핑은 합성 공정을 변화시켜 제어하기 어렵지만 내부도핑 공정을 통해 표면을 안정화하여 고발광 도핑 양자점의 합성이 가능함을 보여주었다.

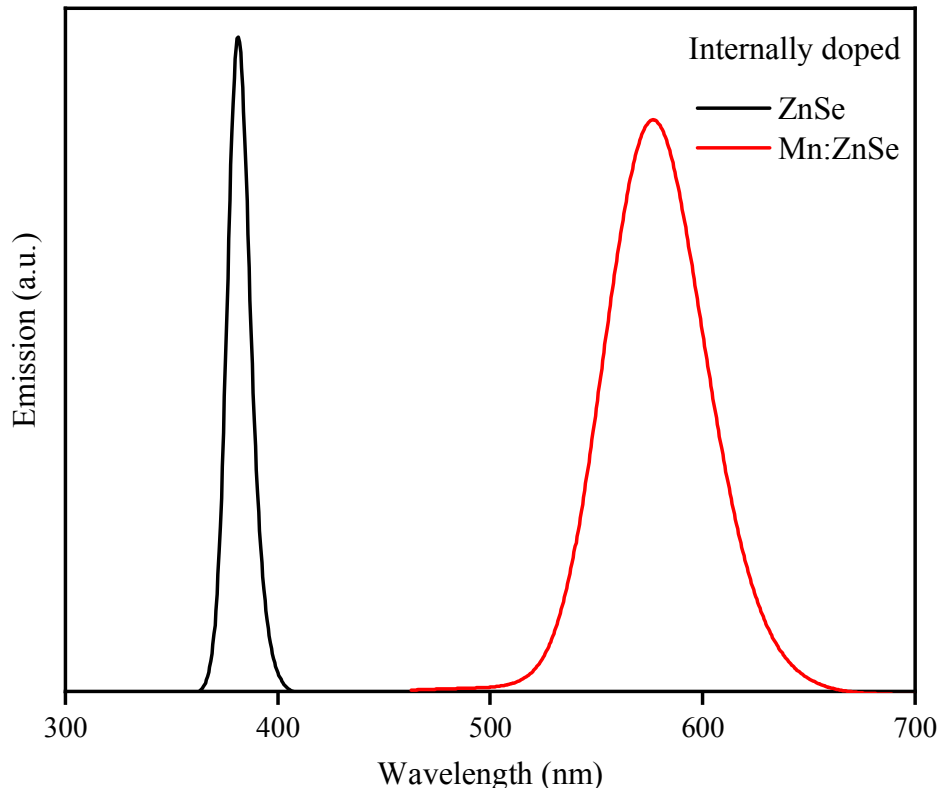


그림 21. 내부도핑으로 합성된 Mn:ZnSe와 ZnSe의 PL 스펙트럼

2) 리간드 종류에 따른 Mn:ZnSe 의 발광 특성

그림 22는 리간드 종류에 따른 Mn:ZnSe의 발광 스펙트럼이다. 리간드로는 Cu:ZnSe에 첨가한 것과 동일한 티올기 리간드 MPA, GSH, TGA 및 NAC를 사용하였다. PL 스펙트럼을 보면 모든 리간드에서 발광 파장대가 red-shift되며 발광 피크의 위치가 동일하였다. 이때의 발광피크는 575 nm 이며 Mn 도핑으로 인한 고유 발광 피크이다. 리간드 종류에 따라 발광강도의 차이가 명확하게 나타났다. TGA, NAC, GSH, MPA 순으로 발광강도가 강하였으며 TGA가 캡핑된 Mn:ZnSe는 발광이 거의 나타나지 않았다. 또한, GSH를 사용한 Mn:ZnSe는 420 nm 에서의 피크도 관찰되었다. 이 피크는 ZnSe 나노 입자의 피크로 모체 양자점의 스펙트럼이 동시에 나타났다. MPA를 사용한 Mn:ZnSe는 발광 강도가 가장 우수하였으며 GSH가 리간드로 사용된 Mn:ZnSe에 비해 강도가 약 1.8 배였다. 따라서 발광 특성이 가장 우수한 MPA가 Mn:ZnSe의 리간드로 적합하다.

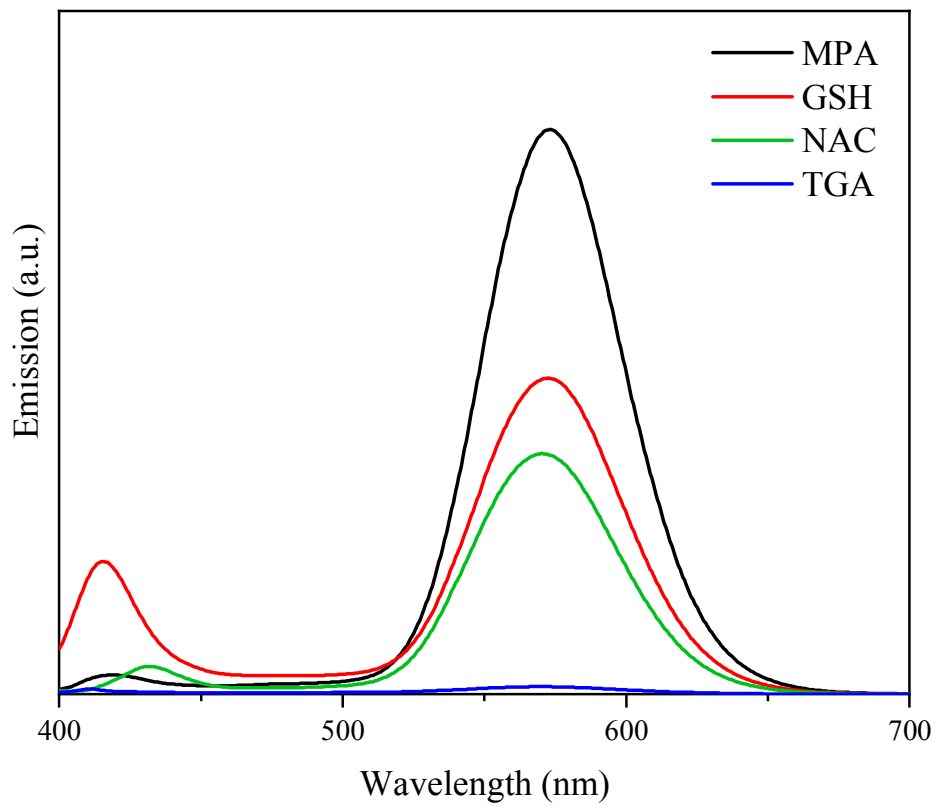


그림 22. 리간드 종류에 따른 Mn:ZnSe의 PL 스펙트럼

3) Zn 전구체 pH에 따른 Mn:ZnSe 의 발광 특성

그림 23은 Zn 전구체의 pH에 따른 Mn:ZnSe의 발광 스펙트럼이다. Zn 전구체의 pH는 간격 1로, pH 10, 11, 12에서 실험을 진행하였다. 스펙트럼을 살펴보면 발광 파장대는 변화없이 573 nm 로 동일하였다. 하지만 pH 변화에 따라 발광 강도의 차이가 존재하였다. Zn 전구체의 pH가 증가함에 따라 Mn:ZnSe의 발광 강도도 증가하였다. pH 12일 때 가장 높은 발광 강도를 보였는데 이는 Zn 전구체의 pH가 10인 Mn:ZnSe의 약 1.9 배의 수준이었다.

Zn 전구체의 pH가 증가할수록 OH^- 가 증가하여 Zn^{2+} 와 HSe^- 반응이 활성화 되어 ZnSe 핵생성이 유리해진다. 따라서 pH가 증가할수록 더 많은 양의 ZnSe 핵이 성장하게 된다. 이러한 메커니즘을 통해 Zn 전구체의 pH가 증가할수록 발광강도도 향상되었던 것으로 판단된다. 따라서 Mn:ZnSe를 합성하기 위한 최적의 Zn 전구체의 pH는 12인 것으로 확인하였다.

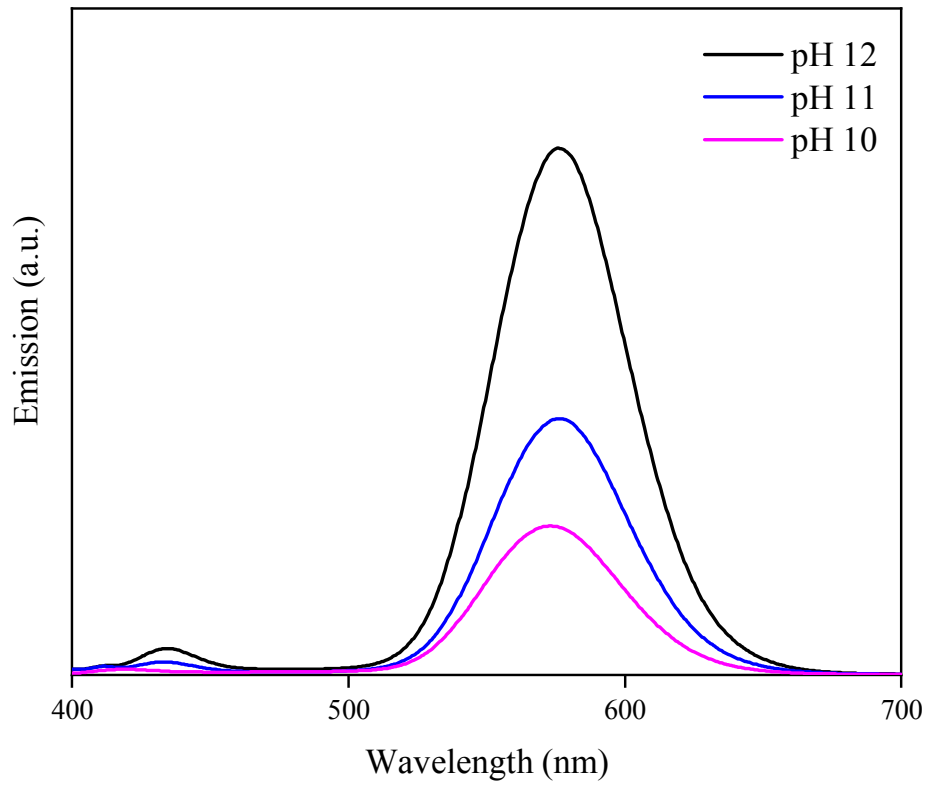


그림 23. Zn 전구체 pH에 따른 Mn:ZnSe의 PL 스펙트럼

4) 도핑 ZnSe 양자점의 색좌표 분석

본 연구에서는 최적화된 공정으로 제조된 양자점의 발광색 특성을 분석하였다. 그림 24에 제시된 CIE 1931 diagram은 ZnSe/ZnS와 Cu:ZnSe, Mn:ZnSe 발광 빛의 색좌표 위치를 나타낸다. 각각의 CIE 좌표는 ZnSe/ZnS (0.155, 0.136), Cu:ZnSe (0.279, 0.597), Mn:ZnSe (0.458, 0.475)로 각각 청색, 녹색, 적색 방출을 나타내며 특히 청색의 경우 RGB 색상 표준과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. Cu:ZnSe는 청녹색에 가까운 색좌표에 위치하며 Mn:ZnSe는 주황색 좌표에 존재하였다.

디스플레이 산업의 성장으로 Rec. 2020 영역의 색재현성이 강조되고 있다. 본 연구에서 합성된 양자점은 Rec. 2020 색영역에 속하며 발광 강도도 우수하였다. Rec. 2020 색좌표의 양자점을 합성하여 디스플레이용 소재로서의 활용이 기대어진다.

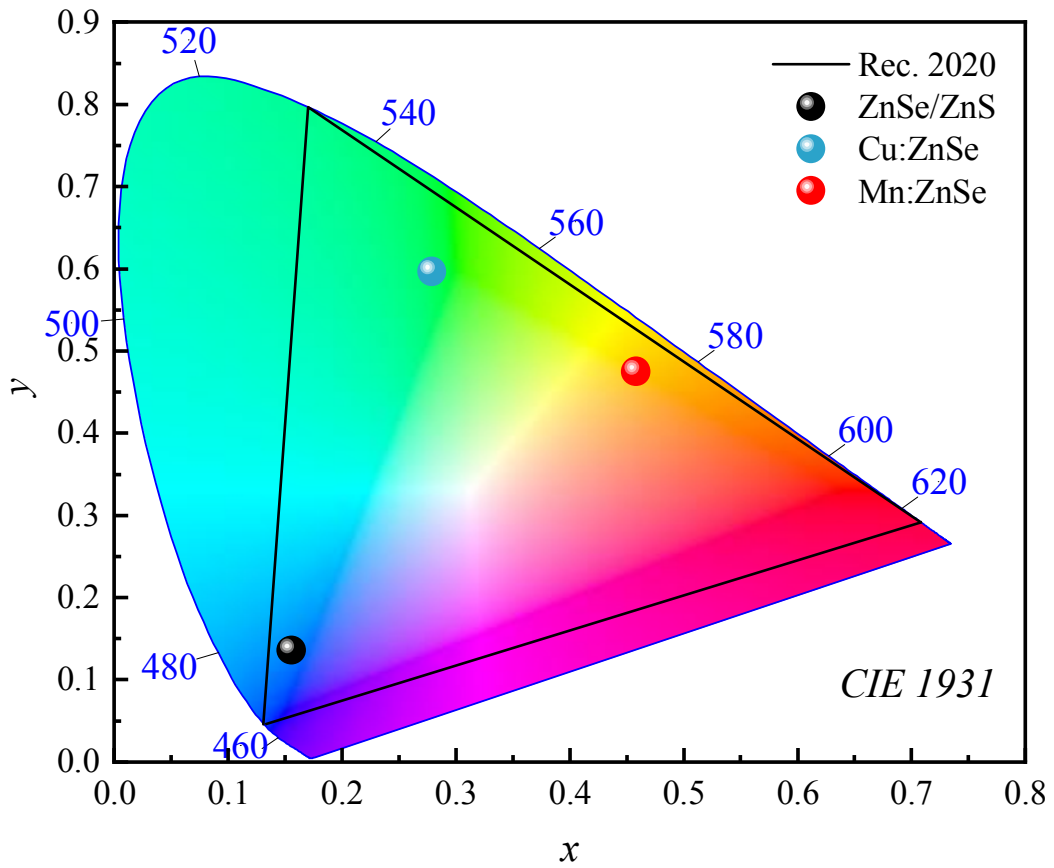


그림 24. Rec. 2020과 ZnSe/ZnS, Cu:ZnSe, Mn:ZnSe의 CIE 색좌표

V. 결론

수계에서 합성한 ZnSe계 양자점의 안정성과 발광특성 향상을 위해 ZnSe 코어에 ZnS shell 층 형성하여 ZnSe/ZnS 코어-셸 양자점을 합성하였다. 또한, 다양한 파장대에서의 발광을 위해 금속이온 Cu, Mn을 ZnSe에 도핑하였다. 리간드 종류, GSH 함량, 황원의 종류, 도핑 방법, pH, 온도를 변화시켜 광학특성을 조사하였다. 합성된 ZnSe계 양자점의 구조와 안정성을 확인하였고 발광 특성과 관련하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) ZnSe 코어는 청색 발광을 나타내며 리간드 GSH를 사용하였을 때 발광강도가 우수하며 반치폭은 20 nm 이하으로 색순도가 높았다. GSH를 사용한 ZnSe는 10 nm 이하의 입자로만 구성되었다. 리간드 GSH 몰 수에 따라 ZnSe의 발광 강도가 변화하였다. 0.6 mmol 이하의 경우, 리간드의 함량이 부족하여 리간드로서의 역할을 하지 못해 발광 강도가 낮았다. 하지만 0.6 mmol 이상일 경우에도 발광 강도가 감소하였는데 이는 과도한 리간드로 반응이 저하된 것으로 판단된다, 따라서 최적의 GSH 몰 수는 0.6 mmol 이다.

2) 코어/셸 구조의 ZnSe/ZnS 양자점은 ZnSe와 비교하여 14일까지 입자 뭉침이 생기지 않았고 발광강도도 초기상태를 유지하여 long-term stability를 가지고 있는 것으로 판단되었다. XRD 회절 패턴 분석을 통해 ZnSe/ZnS가 높은 각도로 이동한 것을 확인하였고 이는 ZnS 셸 형성을 의미하였다. EDS 분석한 결과, ZnSe/ZnS는 S 함량이 ZnSe에 비해 증가하였다. TEM 이미지를 통해 구형 입자의 평균 4 nm인 ZnSe/ZnS 양자점의 생성을 확인하였다. ZnS 셸의 황원으로는 Thiourea가 적합하였다.

3) Cu:ZnSe 합성 시 표면도핑은 여러 개의 발광 피크가 나타나며 발광 강도가 매우 낮았으나 내부도핑은 Cu에 의한 발광피크만 나타나며 발광강도가 높았다. 내부도핑은 표면도핑에 비해 화학적 안정성이 뛰어난 양자점이 합성되었다. Cu를 ZnSe에 도핑하는 합성법으로는 내부도핑이 적합하다. 리간드 종류를 MPA, GSH, TGA, NAC 로 변화시켰으며 MPA를 사용한 Cu:ZnSe의 발광특성이 가장 우수하였다. 가열 시간 증가에 따라 Cu:ZnSe의 발광 강도가 변화했으며 1시간 이내의 가열시간에 가장 높은 발광강도를 보였다.

4) Mn:ZnSe 합성도 Cu:ZnSe와 마찬가지로 내부도핑된 Mn:ZnSe의 발광특성이 우수하였다. ZnSe의 금속 이온을 도핑하는 합성법으로는 내부도핑이 최적임을 확인하였다. 리간드 종류를 MPA, GSH, TGA, NAC 로 변화시켰으며 MPA를 사용한 Mn:ZnSe의 발광특성이 가장 우수하였다. Zn 전구체 pH 증가에 따라 Mn:ZnSe의 발광 강도가 증가하였으며 pH 11.9에서 가장 높은 발광강도를 보였다. 색좌표 분석을 통해 Cu:ZnSe는 녹색, Mn:ZnSe는 적색으로 발광색을 확인하였고 Rec. 2020의 색을 재현하였으므로 디스플레이 소재로의 응용 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- [1] A.P. Alivisatos: *Science*, 271 (1996) 933.
- [2] D. J. Norris, A. L. Efros, S. C. Erwin: *Science*, 319 (2008) 1776.
- [3] A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S. M. Farkhani, N. Zarghami, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, S. Davaran: *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 480.
- [4] C. J. Barrelet, Y. Wu, D.C. Bell, C.M. Lieber: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11498.
- [5] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercher, C. B. Carter, U. R. Korshagen, D. J. Norris, E. S. Aydil: *Nano letters*, 7 (2007) 1793.
- [6] D. J. Norris, M. G. Bawendi: *Physical Review B*, 53 (1996) 16338.
- [7] L. W. Wang, A. Zunger: *Physical Review B*, 53 (1996) 9579.
- [8] P. Reiss: *New J. Chem.*, 31 (2007) 1843.
- [9] Y. G. Kim: *Ceramist*, 16 (2013) 42.
- [10] M. B. Kim, J. W. Kim: *Korean J. Met. Mater*, 59 (2021) 476.
- [11] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, A. Pron: *Mater. Chem. Phys*, 84 (2004) 10.
- [12] B. S. Song, J. Heo, C. S. Hwang: *Korean Chem. Soc*, 35 (2014) 3601.
- [13] J. Y. Park, D. W. Jeong, K. M. Lim, Y. H. Choa, W. B. Kim, B. S. Kim: *Appl. Surf. Sci.* 415 (2017) 8.
- [14] F. Mirnajafizadeh, D. Ramsey, S. McApline, F. Wang, P. Reece, J. A. Stride: *Mater. Sci. Eng. C*, 64 (2016) 167.
- [15] R. Hernández, E. Rosendo, R. Romano-trujillo, A. I. Oliva, G. García, G. Nieto: *Mater. Lett*, 159 (2015) 229.

- [16] P. Shao, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang: *J. Mater. Chem*, 21 (2011) 151.
- [17] N. Pradhan, D. M. Battaglia, Y. Liu, X. Peng: *Nano letters*, 7 (2007) 312.
- [18] D. Zhao, J. T. Li, F. Gao, C. Zhang, Z. He: *RSC Adv*, 4 (2014) 47005.
- [19] Z. H. Lin, M. Q. Wang, L. Z. Wei, X. H. Song, Y. H. Xue, X. Yao: *J. Alloys Compounds*, 509 (2011) 8356.
- [20] Z. Fang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhong, L. Zhu: *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 14145.
- [21] G. Lan, Y. Lin, Y. Huang, H. Chang: *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 2661.
- [22] L. Sun, F. Gong, C. Zhou, H. Wang, S. Yao: *Mater. Express*, 5 (2015) 219.
- [23] X. Guo, Y. Kuang, S. Wang, Z. Li, H. Shen, L. Guo: *Nanoscale*, 10 (2018) 18696.
- [24] G. J. Back, H. Y. Song, M. S. Lee, H. S. Hong: *J. Korean Powder Metall. Inst*, 28 (2021) 44.
- [25] P. Wu, R. Huang, G. Li, Y. He, C. Chen, W. Xiao, P. Ding: *J. Nanosci. Nanotechno*, 18 (2018) 3654.
- [26] B. Ji, S. Koley, I. Slobodkin, S. Remennik, U. Banin: *Nano Lett*, 20 (2020) 2387.
- [27] X. Xu, Z. Qi, Z. Zhao, C. Wang, C. Lu, S. Xu, Y. Cui, *New J. Chem.*, 39 (2015) 8818.
- [28] V. V. Nikesh, S. Mahamuni: *Semicond. Sci. Tech.*, 16 (2001) 687.
- [29] Z. Deng, F. L. Lie, S. Shen, I. Ghosh, M. Mansuripur, A. J. Muscat: *Langmuir*, 25 (2009) 434.
- [30] C. Lee, U. Lee, H. Che: *Vacuum Magazine*, 6 (2017) 29.

- [31] F. O. Silva, M. S. Carvalho, R. Mendonça, W. A. Macedo, K. Balzuweit, P. Reiss, M. A. Schiavon: *Nanoscale research letters*, 7 (2012) 1.
- [32] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17586.
- [33] C. Wang, Z. Hu, S. Xu, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Wang, Y. Cui: *Nanotechnology*, 26 (2015) 305601.
- [34] S. Xu, C. Wang, Z. Wang, H. Zhang, J. Yang, Q. Xu, H. Shao, R. Li, W. Lei, Y. Cui: *Nanotechnology.*, 22 (2011) 275605.
- [35] W. G. Bae, B. G. Jeong, I. J. Jo, D. H. Ham: *Information Display*, 8 (2017) 4.
- [36] S. W. Kim and M. J. Kang: *Polymer Science and Technology.*, 23 (2012) 493.
- [37] S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong, P. Reiss: *Chem. Mater*, 28 (2016) 2491 .
- [38] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, S. W. Kim: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3804 .
- [39] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, and X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 7586 .
- [40] N. Pradhan, X. Peng; *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 3339 .

ABSTRACT

A Study on Structural Control and Optical Properties Improvement on optimization of Water-Based Synthesis of ZnSe Quantum Dots

Back, Geum Ji

Department of Next-generation Applied Science

Graduate School of

Sungshin University

In this study, the microstructure and optical properties of high efficient ZnSe quantum dot (QD) synthesized using an eco-friendly process were investigated. Three types of quantum dots, single core ZnSe structure, core/shell ZnSe/ZnS structure and metal ion-doped structure (Cu:ZnSe and Mn:ZnSe) were successfully synthesized in an aqueous atmosphere. The effects of the ligand such as MPA, GSH, and TGA were investigated during the QD synthesis and it was confirmed that GSH was the optimal ligand based on UV-vis and PL spectral analysis. With the change in amounts of GSH, the optical properties of ZnSe were also changed, and the optimal number of moles of GSH was found to be 0.6 mmol. Compared with single core ZnSe, core/shell ZnSe/ZnS showed better long-term photo stability while maintaining high PL intensity for

14 days. In addition, the ZnSe/ZnS QD maintained a particle size of 10 nm or less over time. The microstructure and optical properties of the prepared ZnSe/ZnS were also investigated. The ZnS shell formation was confirmed through XRD pattern and EDS analysis. By analyzing the TEM particle image, it was confirmed that spherical ZnSe/ZnS quantum dots with a size of 3–5 nm were formed. Through the comparison of the surface doping and internal doping synthesis methods, it was confirmed that the internal doping method is suitable for doping Cu and Mn in ZnSe. The quantum dots synthesized by the internal doping method had excellent luminescence intensity and high color purity. The ligand type was changed to MPA, GSH, TGA, and NAC, and when MPA was used, the optical properties showed the best performance. The optimization of the synthesis parameters of ZnSe-based quantum dots showed the possibility of environmentally friendly manufacturing of stable and efficient quantum dots in aqueous solutions for display applications.

Keywords: Quantum dots, doping, surface defects, ligands, stability