

수용액으로부터 표면 수식된 CdSe 나노 입자의 제조 및 특성

김신호 · 이윤복* · 김용진** · 김양도 · 김인배†

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 유전체 물성연구소

**한국기계연구원 재료기술연구소

Preparation and Characterization of Surface Capped CdSe Nanoparticles from an Aqueous Solution

Shin Ho Kim, Yoon Bok Lee*, Yong Jin Kim**, Yang Do Kim and In Bae Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University

**Materials Research Station, Korea Institute of Machinery and Materials

(2006년 9월 25일 받음, 2006년 11월 1일 최종수정본 받음)

Abstract CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)-capped CdSe nanoparticles were prepared by using a 4 : 1(v/v) distilled water-isopropyl alcohol mixture. The cadmium chloride and sodium selenosulfate were used as the cadmium and selenium source. By the analysis of XRD and XPS, the resultant particle was confirmed to be cubic CdSe phase. TEM image showed CdSe nanoparticles with empty core. The CTAB-capped sample showed an maximum absorption at 418nm, blue-shifting compared with bulk CdSe, which indicated stronger quantum confinement effect compared with uncapped sample. From FT-IR analysis, it was found that the presence of the new peaks in the 850~1250 cm^{-1} range indicated the existence of chemical bonding between CTAB and surface of CdSe nanoparticles. Also TG analysis indicated that there were two weight-loss steps for the CTAB-capped CdSe nanoparticles. It was suggested that CTAB played a significant role in protecting CdSe nanoparticles.

Key words cetyltrimethylammonium bromide, Cadmium Selenide, nanoparticles with empty core.

1. 서 론

반도체 입자는 일반적으로 빛과 전자선과 같은 에너지를 흡수함으로써 2개의 에너지 준위 차이에 반비례하는 파장의 빛을 발광하는 성질을 갖고 있다. 이러한 성질은 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED) 및 플라즈마 디스플레이(PDP) 등의 디스플레이의 형광 재료로서 이용되고 있다. 주로 사용하는 반도체 입자는 벌크(bulk)재료로서 입경은 수 μm (1~10 μm) 정도이다. 그러나 반도체 입자가 수 nm 크기가 되면 즉 벌크의 엑시톤 보어 반지름(Bulk exciton Bohr radius) 보다 비슷하거나 작아지는 경우 양자구속 효과(quantum confinement effect)로 인하여 벌크 재료와는 다른 물리, 화학적 특성을 나타내게 된다. 구체적인 예로서 ZnS, CdS 등과 같은 금속 황화물의 나노 입자는 벌크와는 달리 발광 특성을 보이는데 특히 ZnS 계는 통상, 입자경이 3 μm 이하가 되면 발광 효율은 감소하지만 엑시톤의 보어 반지름이 보다 2배 보

다 작다면 오히려 발광효율이 증가한다.¹⁾ 카드뮴 셀레나이드(CdSe)는 II-VI족 반도체 화합물로서 실온에서 에너지 밴드갭이 1.72 eV로서 우수한 광감도를 갖고 있다. 종래 CdSe의 합성법은 Cd과 Se 직접반응 또는 Cd 혹은 CdCl_2 에 H_2Se 를 통하여 합성되어 왔다. H_2Se 는 독성이 아주 높기 때문에 취급 시 주의가 요구된다.

최근, 반도체 나노 입자는 고진공 프로세스(process)로서 (a) 분사법 에피택시(beam epitaxy), 화학증착법 (CVD) 법²⁾ 등과, 액상 합성법으로 (b) 원료 수용액을 예들 들면 n-heptane, n-octane, iso-octane 등의 alkane류 또는 benzene, toluene, xylene 등 방향족 탄화수소의 미극성 유기용매로부터 역미셀을 형성하여 이것으로부터 입자를 성장시키는 역미셀법,³⁾ (c) 금속 염분해성 원료를 고온의 액상 매체에 주입하고 건정 성장시키는 유기 금속 염분해법,⁴⁾ (d) 산과 염기 반응을 구동력으로 하여 비교적 낮은 온도에서 반도체 건정을 수반하는 액상 반응법⁵⁾ 등이 있다. (a)의 경우는 주로 기상 반응에 의한 고가의 진공장치 및 기기가 필요하기 때문에 양산화의 관점에서는

*E-Mail : pnuibkim@hanmail.net

많은 제한이 따른다. 한편, (b)~(d)의 경우는 수용액 혹은 비수용액으로부터 화학 반응을 이용하는 액상 합성법으로 제조비용이 낮고 대량 생산이 가능한 합성법으로 다양한 합성 조건의 조절로 선택적 크기의 합성과 합성 후 크기에 따른 분리 실험을 통하여 고른 크기 분포를 형성 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 액상 합성법에 의하여 제조된 반도체 나노 입자는 침전 시 갑작스런 용액의 pH 변화에 의한 화학적 충격으로 응집된 입자로 얻어지기 때문에 분산성이 양호한 나노 입자를 제조하는 것이 용이하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 각종 계면 활성제를 사용하여 나노 입자를 합성하는 방법이 활발히 진행되고 있다. 즉 이것은 고체 입자 표면을 주로 유기 상으로 배위시켜 표면처리 하는 방법으로 발광 특성을 저해하는 결함을 막거나, 높은 활성에 의한 입자간의 응집을 억제하거나 혹은 성분 원소가 액상 매질로 용해 휘발되는 것을 억제시키기 때문에 양자구속 효과로 인하여 발광 효율을 증진시킬 수 있다. 예를 들면 alkanthiol,⁶⁾ alkylphosphines⁴⁾ 및 amine^{5,7)}등이 대표적이다. 이러한 계면 활성제는 입자가 더 이상 성장하지 않도록 막아주는 능력에 따라 입자의 크기 뿐 만 아니라 형상 제어도 가능하며 안정화제 및 주형(template)으로 작용하기 때문에 반응물의 전구체 물질들의 농도, 리간드의 종류 및 농도, 반응 용액의 pH, 반응 온도, 그리고 반응 시 가스 분위기 등과 같은 많은 합성 조건에 따라 나노 입자의 물성 변화에 많은 영향을 줄 수 있다. 특히, PL 스펙트럼에서 보여 주는 발광 효율은 계면활성제에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 보고되고 있다.^{4,6)} CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide)는 대표적인 양이온 계면 활성제로서 주로 금속이나 산화물 등에 주로 사용하고 있는 물질로서 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 주로 다양한 고체 표면에 CTAB 분자의 흡착에 관한 고체 표면구조 및 결합상태 등에 관한 연구가 이루어 졌지만 친수성 입자 표면에 CTAB 분자의 조립(assembly)에 대해서는 불분명한 점이 없지 않다.

본 연구에서는 양이온 계면활성제인 CTAB를 사용하여 CdSe 나노 입자를 제조하였다. 출발물질로 염화카드뮴($CdCl_2$)과 아황산셀레늄나트륨(Na_2SeSO_3)을 사용하여 캡핑 유무에 따른 입자의 형성과정 및 나노 입자의 물성에 미치는 영향을 대하여 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 CTAB를 함유한 경우와 함유하지 않은 경우로부터 CdSe 나노 입자를 제조하기 위하여 출발물질로 카드뮴을 제공하는 물질로 $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 셀레늄을 제공하는 물질로 Na_2SeSO_3 을 사용하였다. 이때 Na_2SeSO_3 는 Se powders를 Na_2SO_3 수용액에서 90°C, 1시간 동안

교반하여 0.2 M Na_2SeSO_3 이 되도록 제조하였다. 증류수와 1-propanol을 4:1 (v/v)의 혼합용매 50 ml에 $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.2283 g(0.001 mol)과 CTAB 1.09 g (0.003 mol)을 첨가하여 10분 동안 교반한 후 Na_2SeSO_3 용액을 5 ml 첨가하여 실온에서 60분간 교반하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 증류수와 알코올을 이용하여 반복 수세하였고 원심 분리하여 50°C에서 4시간 동안 진공 건조하였다.

이렇게 얻어진 반응 생성물을 대하여 CdSe의 결정구조 및 격자상수를 확인하기 위하여 X-선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 X-선은 $CuK\alpha$ 인 파장 1.542 Å를 사용하였다. 입자 크기와 형태를 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였고, X-선 형광 분광기(XPS)를 이용하여 나노 입자의 생성여부를 확인하였다. 자외선 분광기(UV-Vis spectrometer)를 사용하여 입자의 성장 과정에 따른 표면 공명흡수 현상을 측정하였다. 또한 나노 입자 표면에 존재하는 잔류기에 대해서는 적외선 분광기(FIR)를 사용하였으며, 표면 수식된 나노 입자에서 열적 특성을 산화분위기 하에서 열중량 분석(TGA)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

CTAB 함유한 수용액과 함유하지 않은 $CdCl_2$ 수용액에 Na_2SeSO_3 용액을 첨가한 후, 실온에서 60분간 반응하여 얻어진 반응생성물에 대한 X-선 회절 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 생성물은 2θ 값이 25.7°, 42.3°, 49.7° 부근에서 회절면 (111), (220), (311)에 해당하는 broad한 3개의 회절피크가 관찰되었다. 또한 격자 정수는 각각 $a=6.01, 5.97$ Å로서 보고된 값(JCPD Card file No. 19-0191)과 거의 유사한 입방정 CdSe이었다. 입자크기가 작을수록 XRD 회절피크는 broad하기 때문에 Fig. 1의 (111) 피크의 FWHM (full width at half maximum) 값을 이용하여 Scherrer식을 이용하여 결정립의 크기를 구하였다. 그 결과, 각각 4.4, 3.7 nm로서 CTAB 함유한

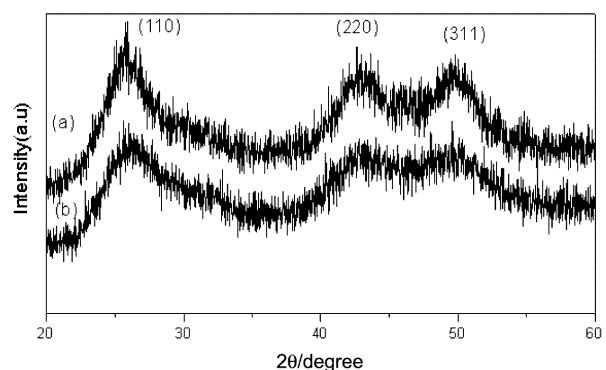


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

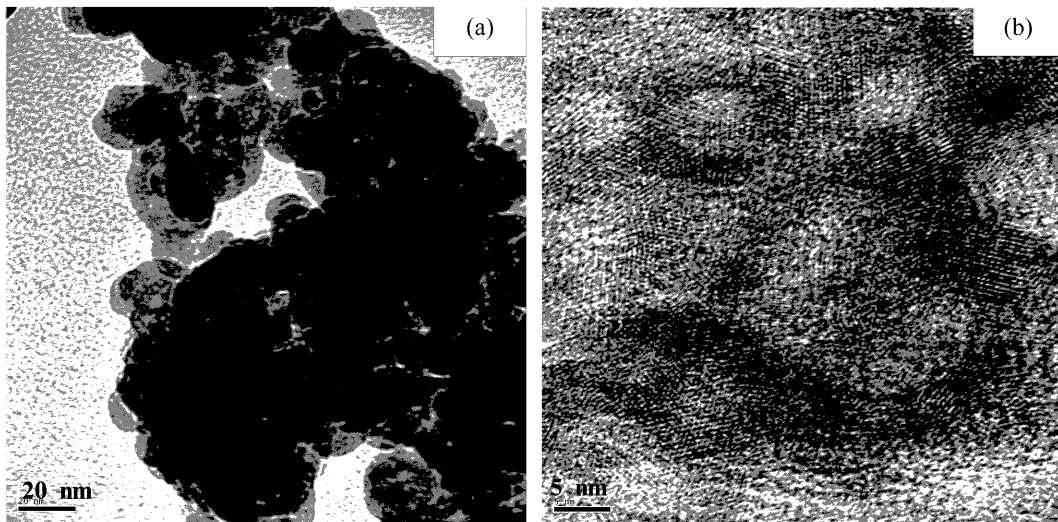


Fig. 2. TEM images of the (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

경우가 함유하지 않은 경우에 비하여 다소 낮았다.

Fig. 2는 이들 반응 생성물에 대한 TEM 사진이다. CTAB 함유하지 않은 경우 높은 표면에너지 인하여 크고 작은 구형의 입자들이 심하게 응집된 형태로 관찰되었다(Fig. 2(a)). 반면에 CTAB 함유한 경우 TEM 사진으로부터 명확하게 구분하기 어려웠지만, 고배율의 TEM 상에서는 내부가 비어 있는 고리 모양의 응집체(5~20 nm)로서 관찰되었다(Fig. 2(b)). CTAB 함유한 경우 CdSe의 생성 여부 및 순도를 조사하기 위하여 XPS 분석을 행하였다(Fig. 3). CdSe의 전형적인 스펙트럼을 나타내었다. Cd와 Se를 확인할 수 있었고 C와 O는 재료의 표면에 흡착된 기체 분자에 의한 것으로 추정된다. 405.45 eV와 412.3 eV에서 두개의 인접한 강한 피크는 CdSe에서 Cd3d의 결합에너지이고, 53.6 eV에서 피크는 Se3d의 결합 에너지에 해당하였다.

Fig. 4는 CTAB 함유한 경우와 함유하지 않은 경우에 대하여 광흡수 스펙트럼을 분석한 결과이다. CTAB 함유하지 않은 경우, 약 518 nm에서 최대흡수가 관찰되어 bulk CdSe(713 nm)에 비하여 청색 편이(blue-shift)하였다. 이러한 청색편이는 입경 감소로 의한 강한 양자구속 효과에 기인한 것이다. 마찬가지로 CTAB 함유한 경우, 약 478 nm에서 최대 흡수로서 bulk CdSe에 비하여 청색 편이하여 강한 양자구속효과를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이들 반응 생성물에 대한 최대 흡수 피크 값을 이용하여 평균 입자의 크기를 Brus식⁸⁾을 이용하여 구하였다. 그 결과 CTAB 함유하지 않은 경우 4.6 nm 이었고 함유한 경우 4.0 nm로서 앞의 XRD 결과와 거의 유사하였다.

CTAB 함유한 CdSe 나노 입자에 대하여 표면 결합 상태를 조사하기 위하여 적외선 흡수 분광 스펙트럼 분석

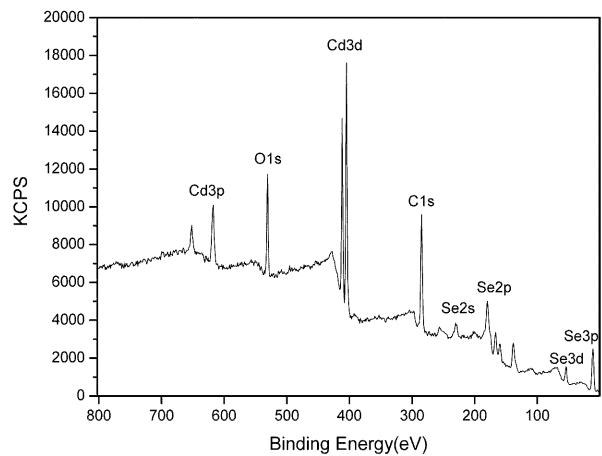


Fig. 3. XPS result of CTAB-capped product.

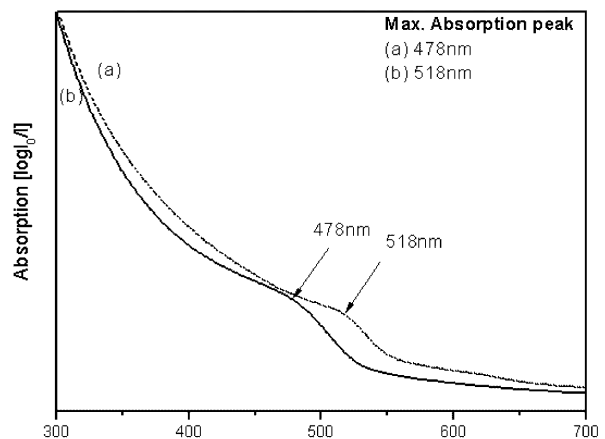


Fig. 4. UV-Vis absorption spectra of (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

(FT-IR)을 하였다. 순수 CTAB와 CTAB 함유한 CdSe 나노 입자를 비교하였다(Fig. 5). CTAB 함유한 경우 순수 CTAB 스펙트럼의 특성 흡수 띠와 유사하였다. 2900~2800 cm^{-1} 영역에서 methylene chain의 CH_2 말단기와 $\text{CH}_3\text{-N}^+$ 의 C-H의 비대칭과 대칭 stretching vibration 2개의 흡수 띠가 관찰되었고, 1400~1680 cm^{-1} 영역에서는 trans methylene chain의 평행 충진에 따른 CH_2 scissoring mode⁹⁾와 head group 주위에 결합된 수분의 O-H bending mode 가 존재하였다. 특히 750~1350 cm^{-1} 영역에서는 C-N⁺ stretching mode 이외에 다수의 broad한 흡수 띠가 존재하였다. 이것은 CTAB 분자가 CdSe 나노 입자 표면과의 결합에 기인한 것이다.¹⁰⁾ Fig. 6은 CTAB 함유한 CdSe 나노 입자에 대하여 열중량 분석(TG)한 결과이다. 3단계 분해 과정이 진행되었다. 100~210°C 부근에서 흡착수의 방출로 완만한 중량 감소가 있었다. 220~320°C에서 급격한 중량 감소와 320~850°C에서 점차적인 중량 감소가 관찰되었다. 이것은 CTAB의 가열 분해에 기인한 것으로 CTAB 분자가 CdSe 입자 표면에 2가지 다른 형태로 존재하는 것으로 생각한다. 첫째, 형

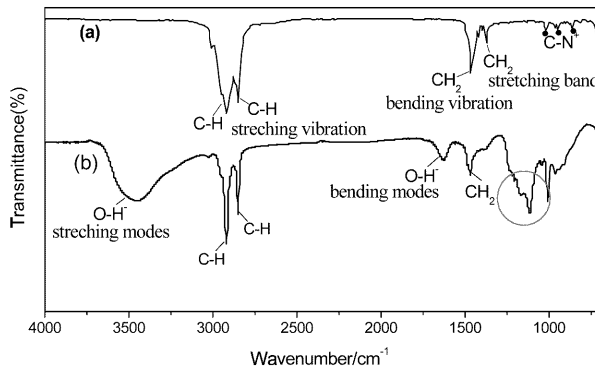


Fig. 5. FT-IR spectra of the (a) pure CTAB and (b) CTAB-capped product.

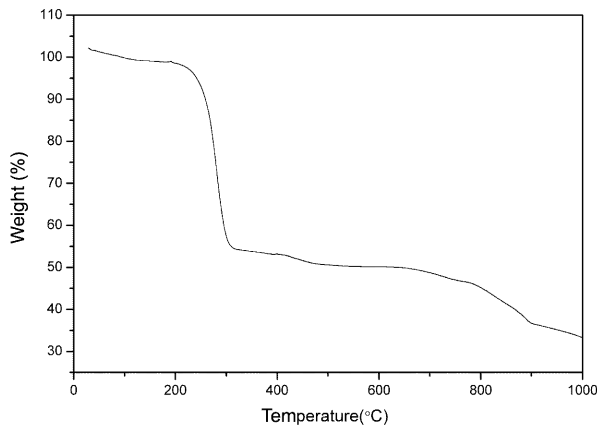


Fig. 6. TGA curve of CTAB-capped product.

성된 아주 작은 CdSe 핵입자 표면에 수용액에 존재하는 OH^- 가 흡착하여 음(-) 전하를 띄게 되어 양전하를 갖는 CTAB 분자가 CdSe 핵입자 표면에 정전 인력에 의하여 결합할 것이다. 이러한 경우 피복된 CTAB 분자는 SeSO_3^{2-} 확산을 어렵게 하기 때문에 Cd^{2+} 이온과 SeSO_3^{2-} 와 반응이 제한되어 결국에는 이러한 피복층은 CdSe 핵입자를 고립시키거나 입자간의 응집을 억제시키는데 기여할 것이다. 둘째, 양이온 계면활성제인 CTAB 분자는 2층 구조(bilayer structure)를 갖는 vesicle을 우선 형성하고 H_2O 분자는 CTAB head group의 Br^+ 이온과 수소 결합하여 OH^- 이온을 방출할 것이다. 이러한 과정에서 Cd^{2+} 이온은 vesicle의 외층에 분산된 형태로 존재하고 다른 한 부분은 vesicle의 내부에 고립될 것이다. vesicles의 표면에서 2층의 존재와 정전 인력으로 인하여 Cd^{2+} 이온은 vesicle 표면에 주위에 존재한다. SeSO_3^{2-} 의 첨가는 Cd^{2+} 이온과 반응에 의하여 vesicle의 표면에서 CdSe를 외층으로 형성할 것이다. 그러나 vesicle 내부에 고립된 Cd^{2+} 이온은 vesicle의 bilayer의 장벽과 양이온 계면활성제와 Cd^{2+} 이온 간의 반발력으로 인하여 SeSO_3^{2-} 이온이 vesicle 내부로 들어가는 것을 막기 때문에 고립될 것이다. 따라서 형성된 CdSe 나노 입자는 내부가 비어 있는 구조로서 vesicle의 표면 주위로 성장할 것이다. 따라서 상기의 TG 분석 결과로 미루어 보아 2와 3단계에서 CTAB의 분해로 추정되는 중량 감소는 외부 층과 내부 층에서 CTAB 분자의 분해 방출에 기인한 것으로 이러한 결과는 Nikoobakht와 El-Sayed가 제안 Au nanorod 표면에서의 양이온 계면활성제의 assembly에 대한 것과 유사하였다.¹¹⁾

Fig. 7는 PL 분석한 결과를 나타내었다. CTAB 함유한 경우 최대 발광 피크는 530 nm로서 함유하지 않은 경우 550 nm에 비하여 청색 편이 하였으며, 또한 최대 발광 intensity도 높게 났다. 이러한 발광 intensity의 증

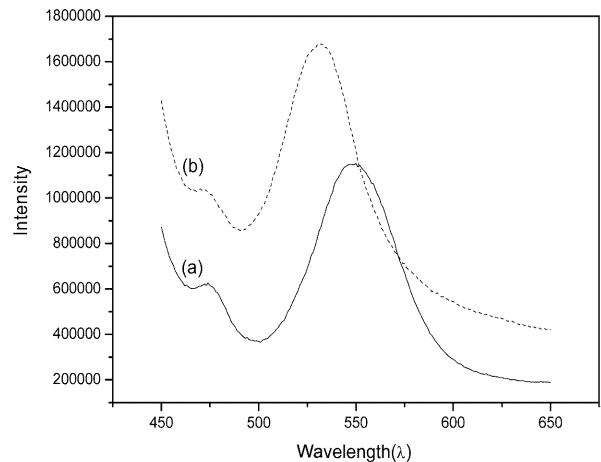


Fig. 7. PL spectra of the (a) uncapped and (b) CTAB-capped product.

가는 CdSe 나노 입자의 정공을 갖는 Se 내부에 속박된 전자와의 재결합에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 상기의 결과로 미루어 보아 CTAB는 CdSe 나노 입자 표면과의 화학적 결합을 형성하여 표면에 존재하는 결함을 억제하는 것으로 작용하여 결국에는 전자-정공간의 재결합의 가능성을 향상시키는데 기여한 것으로 생각한다.

4. 결 론

CTAB 함유한 수용액과 함유하지 않은 CdCl₂ 수용액에 Na₂SeSO₃ 용액을 첨가한 후 실온에서 60분간 반응하여 CdSe 나노 입자를 제조하였고 나노의 입자 특성을 비교 검토하였다.

(1) CTAB 함유한 경우 입방정의 CdSe 상이었고 CTAB를 함유하지 않은 경우 미하여 결정자 크기는 3.7 nm로서 작았다.

(2) UV-Vis 흡수 스펙트럼 분석에서 CTAB 함유한 경우 약 478 nm에서 최대 흡수 피크로서 bulk CdSe에 미하여 청색 편이하였고, 평균입자 크기는 약 4.0 nm로서 XRD 분석 결과와 거의 유사하였다.

(3) FT-IR 분석에서 750-1350 cm⁻¹ 영역에서 다수의 broad한 피크의 존재와, TG 분석에서 2, 3단계 중량 감소는 CTAB 분자가 CdSe 나노 입자 표면을 배위하거나 혹은 내부가 미어 있는 구조를 형성하는데 중요한 매개체로서 작용하였음을 알 수 있었다.

(4) PL 분석에서 CTAB 함유한 경우 발광 강도가 상대적으로 높아 CTAB가 CdSe 나노 입자 표면과의 화학

적 결합을 형성하여 표면에 존재하는 결함(defect)을 억제하는데 기여하였다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 사육과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. Trindade, P. O'Brien and N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13**, 3843 (2001).
2. M. Adachi, S. Tsukui and K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 77 (2003).
3. T. Hirai, M. Nanba and I. Komazawa, *J. Collid. Sci.*, **268**, 394 (2003).
4. C. B. Murry, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
5. Y. Li, H. Liao, Y. Fan, L. Li and Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 87 (1999).
6. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Comm.*, **801** (1994).
7. O. Leif, L. O. Brown and J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 882 (1999).
8. L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555 (1986).
9. J. Umemura, T. Kawai and T. Takenaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **112**, 293 (1984).
10. A. R. Hide, S. K. Bharagava and S. C. Grocott, *Langmuir*, **13**, 3483 (1997).
11. B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, *Langmuir*, **17**(20), 6368 (2001).