

## CdTe 양자점 합성과 물리적 특성 분석

### Preparation and Characterization of CdTe Quantum Dots

김현석\*, 송현우\*, 조경아\*, 김상식\*, 김성현\*\*

(Hyun Suk Kim\*, Hyun Woo Song\*, Kyung Ah Cho\*, Sang Sig Kim\*, and Sung Hyun Kim\*\*)

#### Abstract

CdTe quantum dots(QDs) were synthesized in aqueous solution by colloidal method. The synthesized CdTe QDs were identified to be cubic-structured ones by x-ray diffraction(XRD). The photoluminescence(PL) was performed for CdTe QDs prepared as a function of Te precursor concentration, condensation time and aging time. The PL intensity is strongly dependent on Te precursor concentration, indicating that the ratio of Te to Cd ions affects the particle size and size distribution of the CdTe QDs. Our PL study reveals that the intensity of PL peaks strengthens as the condensation time elongates, implying that annealing by thermal energy transferred during condensation would eliminate defects which act as killing centers in CdTe particles. Our photocurrent study suggests that the CdTe QDs materials are one of the prospective materials for optoelectronics including photodetectors.

**Key Words** : CdTe, Quantum Dots(QDs), Photoluminescence(PL), XRD, Photocurrent

#### 1. 서론

최근 나노기술(NT)의 발전과 함께 광소자나 전자소자로의 응용을 위한 반도체 양자점의 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 양자점 구조의 형성시 양자 효과로 인해 기존의 벌크와는 다른 여러 물리적인 성질들이 나타나는 것으로 알려져 있다. 특히 양자점을 발광소자, 수광소자 등의 광소자의 재료로 이용할 경우 양자점 크기에 따른 에너지갭의 변화, 에너지 상태 밀도의 불연속성으로 인한 발광, 수광 효율의 증가, 엑시톤의 결합 에너지의 증가에 따른 상온 발광, 입사된 광자의 편광 방향에 의존하지 않는 등방적인 수광효율 등의 장점을 가

지고 있다.

지금까지 CdTe는 solar cell, 방사선 수광소자 등의 소재로 많이 연구되어 왔다[3-5]. 최근에는 CdTe 양자점을 이용한 광소자 응용을 위한 연구도 보고되고 있다[6,7]. CdTe는 벌크일 경우 에너지갭이 1.58eV으로 근적외선 영역에 해당되나, 크기가 작아짐에 따른 에너지갭의 증가의 양자 효과로 인해 녹색에서 적색의 가시광선 영역의 에너지갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광 영역의 LED 등의 광소자의 소재로 사용될 수 있다.

현재 양자점을 합성하는 방법으로 크게 MBE나 MOCVD의 등의 기상증착법을 이용한 자기조립법과 용액상에서 양자점을 합성하는 콜로이드법이 연구되고 있다. 후자의 경우, 경제적인 측면에서만 아니라, 다양한 합성조건에 조절로써 선택적 크기의 합성과 합성후 크기에 따른 분리 실험을 통해 고른 크기분포를 갖는 양자점을 형성할 수 있다는 장점이 있어 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다[8-10]. 본 연구에서는 이러한 콜로이드 방법에 의해 CdTe 양자점을 합성하였다. 합성된 양자

\* : 고려대학교 전기공학과  
(서울시 성북구 안암동 5가,  
Fax : 02-3290-3894

Corresponding Author : sangsig@korea.ac.kr

\*\* : 고려대학교 화공생명공학과  
2003년 2월 10일 접수, 2003년 2월 27일 1차 심사완료,  
2003년 3월 27일 최종심사완료

점의 광학적, 구조적 특성 분석을 위해 x-ray Diffraction(XRD), Photoluminescence(PL) 측정을 수행하였다. 또한, 광전류(Photocurrent) 실험을 통해 CdTe 양자점의 수광소자 소재로서의 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

실험에 사용한 시약들은, CdTe 양자점의 원료가 되는 물질로써 Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O(Aldrich, 98%)와 Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(Cerac, 99.5%)를 사용하였고, 합성된 양자점의 안정제로써 1-Thioglycerol(Aldrich, 95%), 용매로는 초순수를 사용하였다.

초순수 125mL에 Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.985g(2.35mmol)과 1-Thioglycerol 0.5mL(5.77mmol)를 첨가한 용액에 1M NaOH를 첨가하여 용액의 pH(=11.63)를 조절하였다. 이 용액을 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분동안 버블링을 한후, Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 0.08g과 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 반응시켜 발생한 H<sub>2</sub>Te 가스를 질소 가스와 함께 용액에 통과시켰다. H<sub>2</sub>Te 가스는 용액상의 Cd 이온과 반응하여 CdTe를 생성하였다. 이때, 플라스크내에서 반응이 잘 일어나도록 용액을 저어주었고, 진공을 뽑아주면서 실험을 행했다. 합성된 CdTe 용액을 70℃ 정도까지 온도를 가하면서 이베퍼레이터를 이용하여 각각 농축전, 30mL, 5mL 정도로 농축조건이 다른 세 용액을 얻었다. 침전제로써 2-Propanol을 용액에 혼탁이 발생할때까지 첨가한 후, 용액을 약 3시간 정도 저어주었고, 원심분리를 통해 분말로 얻었다. 같은 조건으로 Te<sup>2-</sup>의 반응전구체 농도를 위의 경우보다 1/2, 2배로 하여 Cd와 Te의 농도비가 다른 CdTe 양자점을 합성하였다.

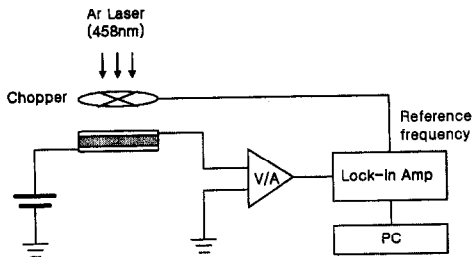


그림 1. 광전도 실험을 위한 장비 구성도.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up used for the measurement of the photocurrent.

합성된 물질의 구조 분석을 위하여 RIGAKU D/MAX-II A X선회절분석기(Cu K<sub>α</sub>, 파장 : 1.5418 Å)를 사용하였고, 광학적 분석을 위하여 Ar-ion 레이저(여기파장: 458nm)를 이용하여 PL을 측정하였다. 또한 농축된 용액을 ITO glass에 떨어뜨리고, 건조시켜 얻은 두 개의 film을 접합시키는 방식으로 ITO/CdTe/ITO 구조의 시료를 제작하였다. 제작된 시료에 1V의 전압을 인가하였고, 광원으로는 Ar-ion 레이저(여기파장: 458nm)를 사용하여 광전류 실험을 수행하였다. (그림 1)

## 3. 결과 및 고찰

콜로이드 방법으로 합성된 CdTe 양자점의 확인을 위해 XRD를 측정하였다. 그림 2는 합성된 CdTe 양자점 분말의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 아래쪽의 cubic 구조의 CdTe bulk 회절 패턴과 일치하는 것을 볼 수 있었다. 피크의 폭이 매우 넓은 것을 확인하였는데, 입자의 크기가 작아지면서 피크의 폭이 넓어지는 현상으로 나노 입자의 XRD 패턴에서 일반적으로 관찰할 수 있다.

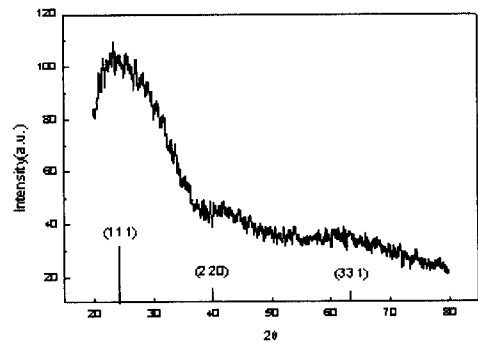


그림 2. CdTe 양자점 분말의 X선 회절 패턴.

Fig. 2. The XRD pattern of the CdTe QD powder.

입자의 크기와 XRD 피크의 반폭 사이의 관계 식인 Scherrer식 (1)을 이용하여 CdTe 양자점의 크기를 계산하였다.

$$L \approx \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 L은 입자의 크기, λ는 x-ray의 파장이며,

$\Delta 2\theta$ 는 XRD 피크의 반축쪽에 해당한다. (111)면의 피크를 이용하여 계산하였을 때, CdTe 양자점의 평균 크기는 약 4nm 정도였다.

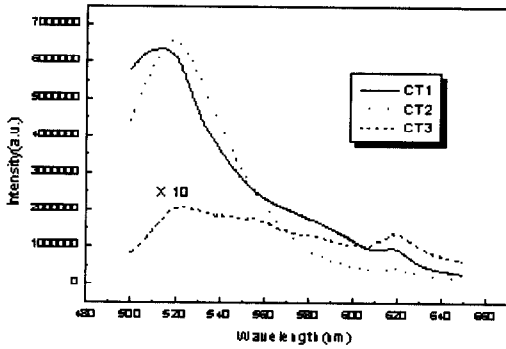


그림 3. Te 전구체의 농도를 다르게 해서 합성된 CdTe의 PL 스펙트라.

Fig. 3. The PL spectra of the CdTe samples prepared with three different Te precursor concentrations.

그림 3은 Te 전구체의 농도에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. CT1은 Te의 반응전구체인  $Al_2Te_3$ 를 0.08g 첨가하였고, CT2와 CT3은 각각 이 양의 1/2배, 2배를 넣고 합성한 CdTe를 나타낸다. CT1과 CT2의 PL 스펙트럼은 피크의 위치나 세기에 큰 차이를 보이지 않았다. 다만 CT2 스펙트럼의 반축폭이 더 작은 것으로부터 CT2의 양자점이 CT1보다 더 고른 크기 분포를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Te 전구체의 농도를 2배로 한 CT3 용액에서는 급격하게 PL의 세기가 작아졌는데 Cd 전구체와 Te 전구체의 농도비는 합성되는 CdTe 양자점의 크기나 크기분포 등의 중요한 변수인 것을 보여주고 있으며, 이는 같은 II-VI족 화합물 반도체인 HgTe 양자점 합성에도 비슷한 경향을 보이고 있는 것으로 보고되고 있다 [11].

그림 4는 농축 조건에 따른 CdTe 양자점의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. CT4, CT5, CT6은 각각 CT2의 합성법을 이용하여 농축하기 전, 30ml, 5ml로 농축시킨 용액을 나타내고 있다. 세 용액 모두 520nm 정도에 피크를 나타내는 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 파장에 해당하는 에너지는 약 2.38eV로 CdTe 벌크의 에너지갭인 1.58eV보다 매우 큼을 알 수 있다. 이는 CdTe 입자의 크기가 작

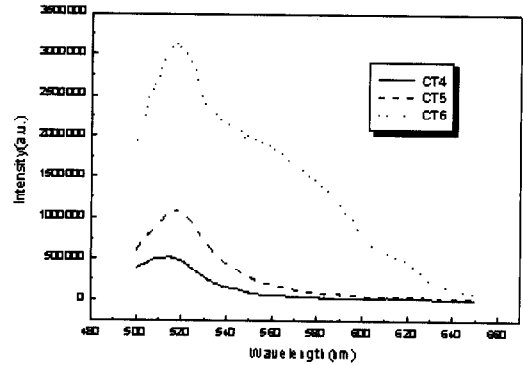


그림 4. 농축 조건을 다르게 해서 합성된 CdTe의 PL 스펙트라.

Fig. 4. The PL spectra of the CdTe samples prepared with three different condensation conditions.

아지면서 양자효과로 인해 에너지갭이 커졌기 때문이다. 이러한 에너지갭의 변화( $\Delta E$ )를 통해 입자의 크기를 다음과 같은 식 (2)를 통해 계산할 수 있었다.

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (2)$$

CdTe의 경우  $m$ 을 진공에서의 전자질량이라 할 때,  $m_c^*$ ,  $m_h^*$ 는 각각 0.11m, 0.35m이며, 유전상수  $\epsilon$ 는  $10.9\epsilon_0$ 이다.  $\Delta E$ 를 1.0eV라 할 때,  $R$ 은 약 3.2nm 정도의 크기로 계산되었다. 이 크기는 XRD 피크에 의해 계산한 값보다 조금 작은 값이며, 이러한 이유로 PL 측정시 용액상에서의 CdTe 양자점의 크기가 분말의 형태에서의 입자의 크기보다 작은 것을 알 수 있다. 실제 CdTe 양자점의 실험에서는 이 정도의 에너지갭의 변화를 보일 때, 약 3~4nm 정도의 크기를 갖는 결과들이 TEM 등의 결과를 토대로 보고되고 있다 [10].

또한 그림 4에서 농축시간에 따라 PL의 세기가 매우 크게 변하고 있음을 볼 수 있다. 이는 농축 시간이 길어짐에 따라 가해진 열에 의한 어닐링 효과로 killing centers 등으로 작용하는 결함들이 제거되어 발광효율이 커지는 것으로 생각되어진다. 이와 더불어 농축 정도가 심한 CT6의 경우 520nm의 피크와 함께 530~650nm의 발광파장에 해당되는 폭이 넓은 PL이 관측되고 있다. 이는 농

측시간이 길수록 입자의 크기가 커지는 경향을 보이고 있는 것으로 농축 중에 입자의 성장이 계속 진행되고 있음을 나타내고 있다.

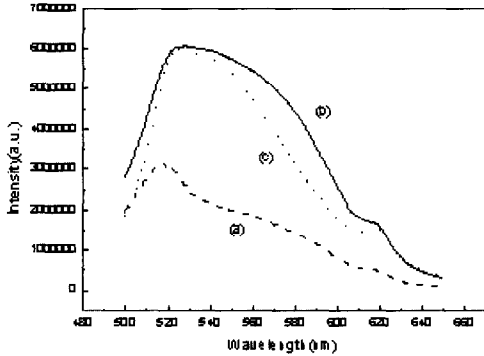


그림 5. CdTe 양자점의 PL 스펙트럼 (a) 합성 후 1일 지난 용액 (b) 14일 지난 용액 (c) 필름.

Fig. 5. The PL spectra of CdTe QDs (a) solution 1 day lapsed after the synthesis, (b) solution 14 days lapsed after the synthesis, and (c) film.

그림 5는 시간이 지남에 따른 CT6 용액의 PL 스펙트럼 변화를 보여주고 있다. 520nm에서 보였던 피크는 더 폭이 넓어지고, 피크의 크기는 더 커지는 현상을 나타내고 있다. 합성후 시간이 지남에 따라 PL의 세기가 더 강해지는 것은 CT4, CT5의 경우에도 같은 현상을 보였다. 그림 5(c)는 농축된 용액으로부터 얻은 필름의 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. CdTe 양자점 필름의 PL 스펙트럼의 전반적인 형태는 합성후 2주후의 CdTe 양자점 용액의 스펙트럼과 비슷하게 나타났다. 520nm를 중심으로 하여 매우 폭이 넓은 피크를 나타내고 있는데 필름의 형성시 양자점의 분포는 용액의 크기 분포를 따르는 것을 알 수 있었다. 또한, 필름으로 형성된 후에는 용액의 형태로 보존한 것과는 달리 시간이 지남에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 보이지 않는 안정한 형태를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6, 7은 CdTe 양자점 필름의 광전류 실험의 결과를 보여주고 있다. CdTe 양자점 필름에 빛이 들어오면 양자점내에는 전자-정공쌍이 생성되고, 생성된 전하는 전기장에 의해 전극으로 이동하여 전류를 발생시킨다. 양자점은 벌크의 경우보다 큰

수광효율의 장점을 가지고 있어 양자점을 이용한 수광소자의 많은 연구가 진행중이다[12-13].

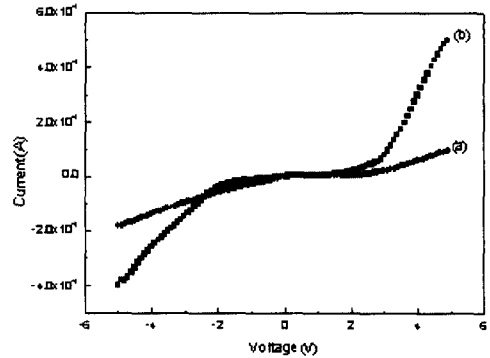


그림 6. CdTe 양자점 필름의 I-V 곡선 (a) 광을 조사하지 않을 때 (b) 광을 조사하였을 때.

Fig. 6. The I-V curves of the CdTe QDs film (a) without exposure, and (b) with the exposure of the light.

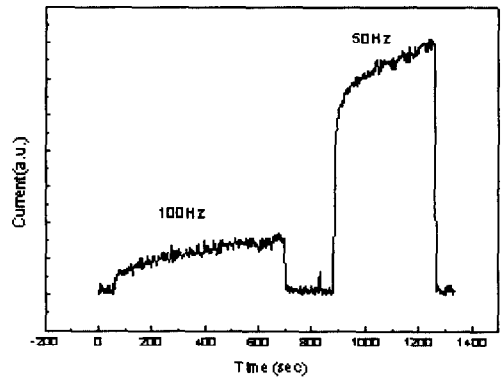


그림 7. CdTe 양자점 필름의 광전류 측정.

Fig. 7. The photocurrent of the CdTe QDs film.

그림 6은 광을 조사하지 않을 때와 조사했을 때의 I-V curve를 비교하고 있다. 전반적인 curve는 광 조사시에 전류가 더 흐르는 것을 보여주고 있다. 4V의 전압을 증가하였을 경우, 광을 조사하였을 때 전류는 약 300 $\mu$ A로 광을 조사하지 않았을 때보다 5배 정도의 값을 갖는 것을 나타내고 있다. 그림 7은 Lock-in amplifier를 이용하여 측정된 광전류를 보여주고 있다. 광을 조사하지 않을 경우 거의 흐르지 않던 전류는 광을 조사하기 시작하면

매우 빠른 반응을 보이며 전류가 흐르기 시작했다. 또한, chopper의 reference 주파수에 따른 변화를 확인할 수 있었는데, 필름에 조사하는 광의 주기가 길면 광전류가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

용액상에서 콜로이드 방법에 의해 CdTe 양자점을 합성하였다. XRD 측정을 통해 cubic 구조의 CdTe 양자점이 합성된 것을 확인하였다. 합성시 첨가한 Te 전구체의 농도에 따라 PL의 세기의 변화가 컸다. Cd와 Te의 농도비의 합성 조건이 CdTe 양자점의 크기나 크기 분포 등을 결정하는 중요한 변수인 것을 확인하였다. 합성된 CdTe 양자점의 농축조건에 따른 PL 측정 결과 농축시간이 길어짐에 따라 피크의 세기가 커지는 것을 알 수 있었고, 그 원인으로는 농축하는 동안 가해진 열에 의한 어닐링으로 killing centers 등으로 작용하는 결함들이 제거된 것으로 생각된다. 합성 후 시간이 지남에 따라 용액상에서 양자점들이 성장하는 aging effect를 관찰할 수 있었다. 합성된 양자점 용액을 필름의 형태로 제작하였으며, 광전류 측정을 수행하였다. 이를 통해 가시광 영역의 수광소자와 solar cell 등의 광소자의 소재로 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소저감 및 처리기술개발) (M102KP010001-02K1601-01310)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] 박성주, 박래만, 문용태, “나노테크놀로지 : 전자재료와 응용 ; 반도체 나노상을 이용한 발광 소자”, 전기전자재료, 14권 9호, p. 19, 2001.

[2] S. V. Kershaw, M. T. Harrison, A. L. Rogach, and A. Kornowski, “Development of IR-emitting colloidal II-VI quantum-dot materials”, IEEE Journal of Selected Topics

in Quantum Electronics, Vol. 6, No. 3, p. 534, 2000.

- [3] 신성호, 이재형, 박용관, 송우창, 남준현, 박광자, “CdS/CdTe 태양전지 특성에 미치는 CdTe 박막의 기판온도 영향에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 10권, 4호, p. 369, 1997.
- [4] T. Okamoto, A. Yamada and M. Konagai, “Optical and electrical characterizations of highly efficient CdTe thin film solar cells”, Thin Solid Film, Vol. 387, No. 1-2, p. 6, 2001.
- [5] M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Y. Tomita and Y. Hatanaka, “Stability issues of high-energy resolution diode type CdTe nuclear radiation detectors in a long-term operation”, Nucl. Instrum. Methods A, Vol. 491, No. 1-2, p. 168, 2002.
- [6] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, H. Weller, “Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films” J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 5, p. 2297, 2000.
- [7] Wei Chen, Dennis Grouquist, and Joel Roark, “Voltage tunable electroluminescence of CdTe nanoparticle Light-Emitting Diodes” J. Nanosci. Nanotech., Vol. 2, No. 1, p. 47, 2002.
- [8] Dmitri V. Talapin, Andrey L. Rogach, Elena V. Shevchenko, Andreas Kornowski, Markus Haase, and Horst Weller, “Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, No. 20, p. 5782, 2002.
- [9] Z. Adam Peng, and Xiaogang Peng, “Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, p. 183, 2001.
- [10] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, and H. Weller, “Thiol-

Capping of CdTe Nanocrystals : An Alternative to Organometallic Synthetic Routes", J. Phys. Chem. B, Vol. 106, No. 29, p. 7177, 2002.

- [11] 송현우, 조경아, 김현석, 김상식, "콜로이드 합성법에 의한 HgTe 양자점의 제조와 특성 분석" 한국전기전자재료학회 2002 추계학술대회논문집, p. 31, 2002.
- [12] K. S. Narayan, A. G. Manoj, J. Nanda, and D. D. Sarma, "Dual function hybrid polymer-nanoparticle devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 6, p. 871, 1999.
- [13] D. S. Ginger and N. C. Greenham, "Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals", J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 3, p. 1361, 2000.