

온도에 따른 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/다중껍질) 양자점의 형광 특성 변화

손민지^{1,2}, 정현성¹, 이윤기², 구은희¹, 방지원^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 전자융합소재본부

² 경상대학교 나노신소재융합공학과

The Effect of Temperature on the Photoluminescence Properties of the InZnP/ZnSe/ZnS (Core/Multishell) Quantum Dots

Min Ji Son^{1,2}, Hyunsung Jung¹, Younki Lee², Eunhae Koo¹, and Jiwon Bang^{1,a}

¹ Electronic Conversion Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 27, 2018; Revised September 3, 2018; Accepted September 4, 2018)

Abstract: We investigated the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy of colloidal InZnP/ZnSe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots with varying ZnSe and ZnS shell thickness in the 278~363 K temperature range. Temperature-dependent photoluminescence of the InZnP-based quantum dot samples reveal red-shifting of the photoluminescence peaks, thermal quenching of photoluminescence, and broadening of bandwidth with increasing temperature. The degree of band-gap shifting and line broadening as a function of temperature is affected little by shell composition and thickness. However, the thermal quenching of the photoluminescence is strongly dependent on the shell components. The irreversible photoluminescence quenching behavior is dominant for thin-shell-deposited InZnP quantum dots, whereas thick-shelled InZnP quantum dots exhibit superior thermal stability of the photoluminescence intensity.

Keywords: InP, Quantum dots, Photoluminescence, Temperature

1. 서론

콜로이드 반도체 양자점은 입자의 조성과 입자의 크기를 조절하여 흡광 및 발광 파장대역을 자유롭게 조절할 수 있으며, 유기염료에 비해 넓은 파장 영역대의 빛을 흡수하여 band edge에서 좁고 대칭적인 발광 스펙트럼을 보이며, 광화학적 안정성 및 내구성이 뛰어난 특성을 가지고 있다. 뿐만 아니라 양자점의 표면을 다양한 분자체로 개질함으로써 용액공정 및 선택적 표적화가 용이한 장점이 있다 [1-3]. 이처럼 뛰어난 광학적 특성을 가지는 콜로이드 양자점은 디스플레이 [4], 광검출기 [5], 태양전지 [6] 등의 광전자 소자 및 바이오센서 [7] 및 이미징 프로브 [8,9]로의 응용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

다양한 양자점 소재들 중에서 Cd계 및 Pb계 양자점은 합성과정에서의 크기 조절을 통해 가시광선 영역대 및 근적외선 영역의 특정 파장대역에서 높은 발광효율과 매우 좁은 발광 파장폭을 가지는 발광특성을 보이

a. Corresponding author; jwbang@kicet.re.kr

Min Ji Son and Hyunsung Jung equally contributed to this work.

며, 뛰어난 광화학적 안정성을 가지고 있어 차세대 광전자 소자의 핵심소재로 각광받고 있다 [2,4,10]. 하지만 Cd와 Pb의 독성문제로 인하여 이러한 고발광특성의 Cd계 및 Pb계 소재를 대체할 비독성 양자점에 대한 관심이 증대되고 있다. III-V족 InP 기반의 양자점은 Cd 또는 Pb와 같은 중금속이 포함되지 않아 친환경적이며 흡광계수가 매우 크며 크기를 조절하여 가시광 전 영역대를 매우 밝고 뛰어난 색순도로 발광할 수 있어 Cd계 및 Pb계 양자점 소재를 대체할 수 있는 비독성 발광소재로 많은 주목을 받고 있다 [11-14]. 최근 몇 년간 InP 양자점의 합성법 개질 [14,15], Zn 또는 Ga과 같은 불순물 도핑 [16,17] 및 다층구조 [18] 또는 합금구조 [19]의 껍질 코팅 등의 연구들을 통해 80% 이상의 발광효율과 50 nm 이하의 색순도를 가지는 고품질의 InP 기반 양자점이 보고되며 [18], 이러한 소재를 이용하여 고화질의 액정 디스플레이 및 발광 다이오드에 대한 연구가 수행되고 있다. 하지만 아직까지 InP 기반 양자점의 광학적·물리적 특성에 대한 근원적인 특성에 대해서는 많은 연구가 수행되지 않고 있다.

온도 변화에 의한 반도체 물질의 형광 스펙트럼의 분석을 통해 반도체 물질에서의 엑시톤 전이, 엑시톤-포논 상호작용, 물질의 전자구조 등을 확인할 수 있으며, 핵/껍질 구조의 나노소재와 같은 복잡한 구조의 반도체 물질에서의 엑시톤 거동을 분석할 수 있다 [20-22]. 따라서 InP 기반의 비독성 핵/껍질 양자점의 온도에 따른 형광 스펙트럼 분석을 통해 이들 양자점에 대한 이해를 넓힐 수 있다. 또한 고온에서의 InP 기반 양자점의 형광 특성 확인 및 안정성 확보는 액정 디스플레이의 색변환 소재와 같은 응용에 활용할 수 있다 [23].

InP 기반의 양자점으로 대표적으로 사용되는 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점에서 InZnP 핵 양자점에 ZnSe 및 ZnS 껍질층을 코팅하면 핵 양자점과 껍질 양자점의 격자 간격이 일치하지 않아 lattice strain이 발생하고, 또한 ZnSe와 ZnS 껍질층의 유전특성에 의해 InZnP 엑시톤의 물성이 차이가 날 수 있다. 본 연구에서는 ZnSe 및 ZnS 껍질층으로 보호된 InZnP 비독성 양자점을 합성하여, 비독성 InP 기반의 핵/껍질 양자점의 껍질층의 종류 및 두께에 의한 온도 변화에 따른 형광 특성을 비교 분석하여 양자점의 엑시톤 거동을 확인하며, 껍질층 두께에 따른 열 안정성을 확인하여 차세대 광전자 소자로서의 활용방안을 제시한다.

2. 실험 방법

2.1 시약

본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다.

Indium(III) acetate ($\text{In}(\text{Ac})_3$, 99.99%, Alfa Aesar), Zinc acetate ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$, $\geq 99.99\%$, Sigma-aldrich), Myristic acid (99%, Sigma-aldrich), 1-Octadecene (1-ODE, technical grade, 90%, Sigma-aldrich), Tri-n-octyl phosphine (TOP, 97%, Strem), Tris (trimethylsilyl) phosphine ($(\text{TMS})_3\text{P}$, $>98\%$, Lake materials), Selenium pellet (99.99%, Sigma-aldrich), Sulfur (99.98%, tracetals basis, Sigma-aldrich).

2.2 InZnP 핵 양자점 합성

50 mL의 three-neck round bottle flask 안에 0.4 mmol의 $\text{In}(\text{Ac})_3$, 1.67 mmol의 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 3.7 mmol의 Myristic acid을 7 mL의 1-ODE와 함께 혼합하여 밀폐시킨다. 이후 110°C 에서 2시간 동안 진공상태를 유지하며 수분과 산소를 제거한다. 그 후 N_2 가스를 흘려주면서 용액을 180°C 까지 빠르게 승온시킨다. P 전구체 물질로, N_2 가스로 채워진 글로브박스 내부에서 1 mL의 TOP에 0.317 mmol의 $(\text{TMS})_3\text{P}$ 을 녹여 만들어진 용액을 flask 안에 빠르게 주입시킨다. 그 후, 300°C 까지 승온시킨 뒤, 동일 온도에서 10분간 유지한 후 온도를 100°C 로 식혀 양자점의 성장을 억제시킨다.

2.3 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/다중껍질) 양자점 합성

ZnSe 및 ZnS 껍질층은 successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) 방법을 기반으로 코팅하였다. InZnP 합성 용액을 200°C 로 승온시킨 뒤, Zn 전구체로 zinc oleate 및 Se 전구체로 TOP-Se를 교차하여 주입한다. 이후 반응용기의 온도를 300°C 로 승온시켜 20분 동안 반응시킨다. 이 과정을 총 3회 반복하여 3층의 ZnSe 껍질층을 성장시키고, 이후 ZnS 껍질층을 성장하기 위해, 300°C 의 반응용기에서 Zn 전구체로 zinc oleate 및 S 전구체로 TOP-S를 교차하여 주입한 뒤, 동일 온도에서 20분 동안 반응시키며, 이 과정을 총 2회 수행하여 2층의 ZnS 껍질층을 형성한다. ZnSe 및 ZnS 껍질층 형성 시 주입하는 Zn, Se 및 S

전구체의 양은 양자점의 크기 및 껍질층의 두께를 계산하여 정량을 주입하였다. 껍질층 형성 이후 반응용기를 상온으로 식혀 반응을 종결한 뒤, 과량의 acetone 및 ethanol을 주입한 뒤 원심분리하여 양자점 샘플을 정제한 뒤, hexane, toluene 또는 1-ODE에 분산시킨다.

2.4 광학 특성 평가

상온에서의 흡수 스펙트럼은 SCINCO UV-visible spectrophotometer (model S-3100), 형광 스펙트럼은 Ocean Optics spectrophotometer (model QE65000)를 사용하여 측정하였다. 온도 변화에 따른 형광 스펙트럼 측정은 펠티어 소자가 장착된 SCINCO spectrophotometer (model No.FS-2)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 heat-up 방법으로 합성한 InZnP 핵 양자점 및 InZnP 핵 양자점에 ZnSe 및 ZnS 껍질층을 성장시킨 양자점의 흡수 및 형광 스펙트럼을 도시하였다. In, Zn 및 P 전구체가 포함된 플라스크를 300°C로 온도를 올려 InZnP 양자점을 합성하였으며, 이 양자점은 약 482 nm에서 매우 약한 band edge 형광이 관찰된다. InZnP 양자점의 광학적 밴드갭을 통하여 양자점은 2 nm 이하의 크기를 가짐을 확인하였다 [15]. InZnP 양자점의 표면에는 많은 결함들이 존재하며 이러한 표면 결함에 광여기된 전하들이 트랩되어 복사 재결합을 억제하기 때문에 InZnP 핵 양자점은 매우 약한 형광 세기를 보인다 [24]. InZnP 양자점 합성 용액에 3 monolayer (ML)의 ZnSe 및 2 ML의 ZnS 껍질층을 순차적으로 성장시키는 과정에서 aliquot을 채취하여 흡수 및 형

광 피크를 관찰하였을 때, 1 ML의 ZnSe층을 코팅한 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점의 흡수 및 형광 피크가 장파장으로 이동함을 확인하였다. 이 양자점의 band edge 흡수 및 형광 피크가 각각 480 nm, 536 nm에서 나타남을 확인하였다. InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점에서, 비록 ZnSe 전도띠의 에너지 레벨이 InZnP의 전도띠보다 높고, ZnSe의 가전자띠의 에너지 레벨이 InZnP의 가전자띠의 에너지 레벨보다 낮음에도 불구하고, InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점에서 광여기된 엑시톤은 강한 양자 제한 효과를 가지는 InZnP 양자점에 국한되는 것이 아니라, ZnSe층까지 퍼져나가기 때문에 유효 밴드갭이 작아지고 이에 따라 흡수 및 형광 피크가 장파장으로 이동하는 것으로 해석된다 [25]. InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점에 ZnSe 및 ZnS층을 추가로 코팅하였을 때에는 엑시톤이 더 이상 퍼지지 않으며, 흡수 및 형광 피크의 이동이 거의 일어나지 않는다. 한편 표면 결함에 의해 매우 약한 형광을 보이는 InZnP 핵 양자점에 ZnSe 및 ZnS 껍질층을 코팅하였을 때, InZnP 핵 양자점의 표면 결함을 제거하고 엑시톤을 보호함에 따라 양자점의 형광 세기가 급격히 증가함을 확인하였다. InZnP 핵 양자점은 1% 미만의 양자 효율을 보이는 반면, InZnP/1ZnSe (핵/껍질), InZnP/3ZnSe (핵/껍질), 그리고 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점의 형광 효율은 각각 44.9%, 47.5%, 그리고 58.1%를 보였다. 즉 껍질층 코팅 횟수를 증가하여 껍질층의 두께가 증가함에 따라 양자점의 엑시톤 분포가 양자점 표면에서 점차적으로 멀어지면서, 광여기된 전하들이 표면 결함에 trap되지 않고 복사 재결합 확률이 증가하여 형광 효율이 향상된다.

합성한 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점, InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점을 정제한 뒤, octadecene 용매에 분산시켜 278 K부터 363 K까지 온도를 상승시키면서 양자점 샘플의 형광 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 일반적인 화합물 반도체 물질에서 온도가 올라가면 열에너지에 의해 엑시톤이 자유전자와 자유정공으로 분리(dissociation)되어 엑시톤 복사 재결합이 억제되어 형광 세기가 감소하며, 열에너지에 의한 격자 진동과 전하와의 상호작용으로 인해 형광 반치폭이 증가한다. 또한 온도가 올라가면서 격자 내 이종 원소 사이의 거리가 가까워지고, 전자-포논 커플링에 의해 전도띠와 가전자대띠의 간격이 좁아져서 밴드갭이 감소하는 특징을 보인다 [20,21]. 그림 2에서와 같이 InZnP/ZnSe (핵/껍질) 및 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점 샘플의 온도가 올라갈수록, 형광

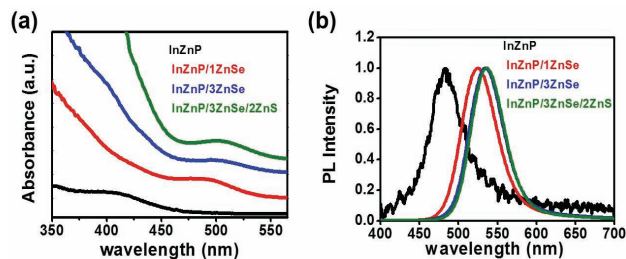


Fig. 1. Optical (a) absorption and (b) photoluminescence spectra of the InZnP core (black), InZnP/1ZnSe core/shell (red), InZnP/3ZnSe core/shell (blue), and InZnP/3ZnSe/2ZnS core/shell/shell (green) QDs.

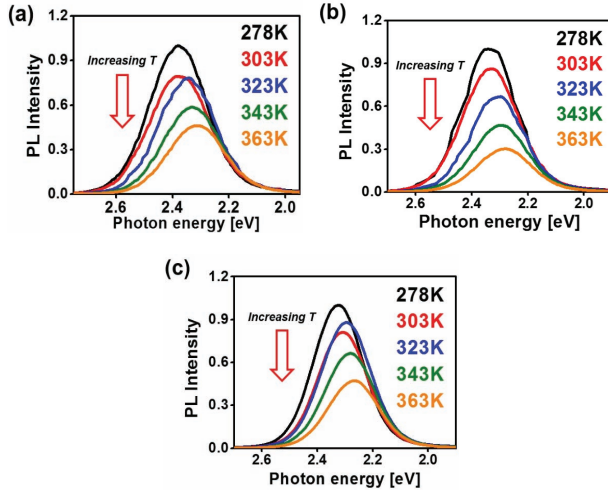


Fig. 2. Photoluminescence spectra of (a) InZnP/1ZnSe (core/shell) QDs, (b) InZnP/3ZnSe (core/shell) QDs, and (c) InZnP/3ZnSe/2ZnS (core/shell/shell) QDs as function of temperature.

세기가 감소하고, 형광 스펙트럼이 넓어지며, 형광 피크가 장파장으로 이동함을 확인하였다. 온도 변화에 따른 각 양자점 샘플들의 형광 반치폭 변화, 형광 세기 변화, 형광 피크 에너지의 변화를 그림 3에 도시하였다.

그림 3(a)는 온도에 따른 양자점 샘플들의 형광 반치폭 변화를 나타내었다. 콜로이드 양자점 용액은 용액 내 양상불 상태의 양자점의 크기 분포에 의해 온도와 무관하게 형광 스펙트럼의 broadening 현상이 나타나며, 온도가 올라감에 따라 전하와 포논의 상호작용에 의해 형광 피크가 넓어지는 현상이 발생한다 [20,21]. InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점은 278 K에서 약 52 nm의 형광 반치폭을 가지는 것에 비해, InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점은 동일 온도에서 형광 반치폭이 48 nm로 감소함을 확인할 수 있다. 이는 아마도 ZnS 껍질층 코팅 과정에서 고온으로 열처리하는 과정에서 size-focusing 성장이 유발되어 양자점의 크기 분포가 좁아지는 것으로 생각된다 [26]. 한편, 온도가 증가함에 따라 모든 샘플에서 점차적으로 형광 스펙트럼이 넓어지며, 온도 변화에 따른 형광 반치폭의 broadening은 모든 샘플에서 유사한 경향을 보이는 것으로 확인하였다. 온도에 따른 형광 반치폭의 broadening 정도는 포논 에너지 및 엑시톤과 포논 상호작용 정도에 기인하는데 [20,21], 이를 통해 InZnP/ZnSe (핵/껍질) 양자점 샘플들 및 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점 샘플은 유사한 엑시톤-포논 상호작용 및 포논 에너지를 가진다는 것을 추정할

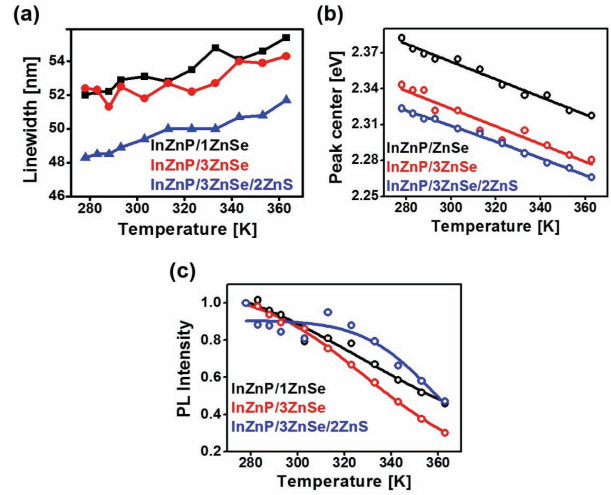


Fig. 3. (a) Photoluminescence band widths, (b) band-edge Photoluminescence peak centers, and (c) band-edge Photoluminescence intensities as functions of temperature for the InZnP/1ZnSe (black), InZnP/3ZnSe (red), and InZnP/3ZnSe/2ZnS (blue) QD samples.

수 있다. 이는 모든 양자점 샘플에서 ZnSe 및 ZnS 껍질층 두께가 다르지만 엑시톤이 퍼져 있는 공간적인 분포가 유사하며 InP 양자점에 비해 본 실험에서 사용한 Zn가 함유된 InZnP 핵 양자점은 ZnSe 및 ZnSe/ZnS 껍질층의 격자 부정합도 완화되어 [16] 각 샘플의 포논 에너지가 크게 상이하지 않을 것이기 때문이다.

온도 변화에 따른 형광 피크 에너지 측정값을 그림 3(b)에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 모든 샘플이 거의 선형적으로 형광 피크 에너지가 감소함을 확인할 수 있다. 그리고 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점 샘플의 경우 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점 샘플 및 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 샘플에 비해 상대적으로 온도 변화에 따른 형광 피크의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있는데, 이는 아마도 온도가 올라감에 따라 반도체의 밴드갭이 감소하는 효과와, ZnS 껍질층의 S 이온이 엑시톤이 퍼져 있는 ZnSe 껍질층까지 확산되어 유효 밴드갭이 상승하는 효과가 동시에 발생하면서 상대적으로 InZnP/ZnSe (핵/껍질) 양자점 샘플들에 비해 온도에 따른 밴드갭 변화가 둔감한 것으로 생각된다 [21]. 온도에 따른 형광 피크 에너지 값은 아래와 같은 Varshni relation [22] 모델에 따라 피팅하였다.

$$E_g(T) = E_{g,0K} - \alpha \frac{T^2}{(T + \beta)} \quad (1)$$

여기서 $E_g(T)$ 는 절대온도에 따른 형광 피크 값이며, $E_{g,0K}$ 는 0 K에서의 밴드갭 에너지(형광 피크), α 는 온도계수, β 는 반도체 물질의 Debye 온도를 나타낸다. 측정값을 Varshni 모델의 관계식으로 피팅한 것을 그림 3(b)의 실선으로 표시하였으며, 이때 피팅 오차를 최소화하기 위하여 모든 샘플에서의 Debye 온도를 InP의 Debye 온도 값으로 알려진 301K [27]으로 고정한 뒤 피팅하였다. 이를 통해 본 실험에서 사용한 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점, InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점의 온도계수는 각각 0.965, 0.966, 0.882 meV/K로 확인되었다.

또한 온도에 따른 형광 세기의 변화를 그림 3(c)에 도시하였다. InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 샘플은 올라갈수록 형광 세기의 감소가 두드러지게 나타나는 반면, InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점 샘플은 320 K까지는 형광 감쇄가 거의 일어나지 않는다. 앞서 언급한 바와 같이 반도체 물질의 온도가 상승하면 광여기된 엑시톤이 자유전자로 분리된 뒤 표면 결함에 trapping되어 형광 방출을 억제하여 형광 세기가 감소할 수 있다. 이때 온도에 따른 형광 세기의 변화는 아래와 같은 Arrhenius식에 따라 피팅할 수 있다.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)} \quad (2)$$

I_0 는 0 K에서의 형광 세기, E_a 는 activation energy, A는 pre-exponential coefficient, 그리고 K_B 는 볼츠만 상수를 나타낸다. 본 실험 데이터를 Arrhenius식으로 피팅한 결과를 그림 3(c)의 실선으로 표시하였으며, 이 피팅에 의해 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점, InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점의 엑시톤이 복사 재결합 상태에서 비복사 재결합 상태로 전이되기 위한 activation energy 값은 각각 240, 360, 651 meV로 확인되었다. 온도 변화에 의한 형광 세기 변화를 Arrhenius 모델에 적용하였을 때 나타나는 activation energy는 일반적으로 열에너지에 의해 exciton이 분리되는 exciton dissociation energy와 밀접한 관계를 가진다 [21]. 하지만 본 실험에서는 고온에서 양자점 표면이 산화되어 표면 결함이 증대되고, 이에 따라 exciton이 trap

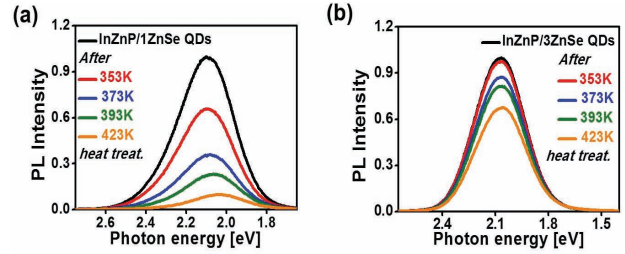


Fig. 4. Photoluminescence spectra of (a) InZnP/1ZnSe, and (b) InZnP/3ZnSe QD samples before heat treatment (black) and after heat treated at desired temperature.

되어 형광이 비가역적으로 소광되는 메커니즘도 동시에 발생할 것으로 추측된다 [28]. 그림 3(c)에서 관찰되는 바와 같이, InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점이 상대적으로 온도가 상승하더라도 형광 세기가 크게 감소하지 않는데, 이 양자점 샘플과 같이 InZnP 핵 양자점에 ZnSe 및 ZnS 껍질층이 두껍게 성장되어 있으면 양자점의 중앙부에 밀집한 엑시톤 분포와 표면 결함의 공간적인 중첩이 감소한다. 따라서 껍질층이 두꺼운 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점에서는 표면산화에 의한 비가역적인 형광 소광이 억제되기 때문이다. 하지만 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점과 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점은, 비록 ZnSe 껍질층의 두께가 다르지만 온도에 따른 형광 세기의 변화는 큰 차이가 없으며, 310 K 이상의 고온에서는 오히려 껍질층의 두께가 상대적으로 두꺼운 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점에서 형광 소광이 더 활발히 일어남을 확인할 수 있다. 그림 3(c)에서 보이는 온도에 의한 형광 세기 변화는 가역적인 형광 세기 변화와 비가역적인 형광 세기 변화가 복합적으로 나타나 이를 분리하여 확인하기가 어렵다. 이에, ZnSe 껍질층의 두께가 다른 두 양자점의 온도에 따른 비가역적인 형광 소광 특성을 비교하기 위해 octadecene 용매에 분산된 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점과 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점을 353 K부터 423 K까지 150 분간 열처리한 뒤, 다시 샘플들을 상온(298 K)으로 식힌 다음에 형광을 측정하였다(그림 4). 열처리 이후에 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점은 형광 세기가 크게 감소함을 확인할 수 있고, 423 K 열처리 이후에는 형광 세기가 초기 형광 세기와 대비하여 10% 수준밖에 되지 않는다. 하지만 ZnSe 층을 3ML 성장시킨 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점의 경우에는 423 K 열처리 이후에도 초기 형광 세기의 68%를 유지한다. 이를 통해

InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점과 InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점은 초기 형광 효율은 유사하지만, ZnSe 껍질층이 두껍게 형성된 InZnP/3ZnSe 양자점에서 엑시톤을 열에 의한 비가역적인 소광 현상으로부터 효과적으로 보호하여 열 안정성을 향상시킴을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 비독성 InZnP 양자점에 ZnSe 및 ZnS 껍질층을 성장시켜 고발광특성을 가지는 친환경 InZnP/ZnSe/ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점을 합성하였다. 껍질층 조성 및 두께가 다른 InZnP/1ZnSe (핵/껍질) 양자점, InZnP/3ZnSe (핵/껍질) 양자점 및 InZnP/3ZnSe/2ZnS (핵/껍질/껍질) 양자점 샘플들의 온도에 따른 형광 세기, 형광 반치폭, 형광 에너지와 같은 발광 특성의 변화를 확인하였을 때, 형광 반치폭 및 형광 에너지의 변화는 껍질층의 종류에 크게 영향을 받지 않는 반면, 껍질층이 두꺼운 양자점 샘플에서는 온도 상승에 따른 형광 세기의 감소 정도가 완화됨을 확인하였으며, 이는 표면 산화에 따른 비가역적인 소광 현상이 줄어들기 때문이다. 이와 같이, InP 기반 양자점의 온도에 따른 형광 스펙트럼 분석을 통해 양자점의 엑시톤 거동에 대한 이해를 넓히고, 온도에 안정적인 비독성 양자점 구조 설계를 통해 차세대 광전자 소자의 발광 소재로의 응용성을 확보할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업(KPP-18005)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. Bruchez Jr, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science*, **281**, 2013 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2013>]
- [2] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, **12**, 1102 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200008\)12:15<1102::AID-ADMA1102>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200008)12:15<1102::AID-ADMA1102>3.0.CO;2-J)]
- [3] J. Owen and L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 10939 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05267>]
- [4] Y. Jiang, S. Y. Cho, and M. Shim, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2618 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TC05972H>]
- [5] K. S. Cho, K. Heo, C. W. Baik, J. Y. Choi, H. Jeong, S. Hwang, and S. Y. Lee, *Nat. Commun.*, **8**, 840 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00893-x>]
- [6] R. Liu, B. P. Bloom, D. H. Waldeck, P. Zhang, and D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5924 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00010>]
- [7] P. T. Snee, R. C. Somers, G. Nair, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13320 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0618999>]
- [8] T. T. Xuan, J. Q. Liu, C. Y. Yu, R. J. Xie, and H. L. Li, *Sci. Rep.*, **6**, 24459 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep24459>]
- [9] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, *Science*, **307**, 538 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1104274>]
- [10] B. Xing, W. Li, X. Wang, H. Dou, L. Wang, K. Sun, X. He, J. Han, H. Xiao, J. Miao, and Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5664 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM00221F>]
- [11] E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y. H. Suh, H. W. Ban, J. S. Son, and J. Park, *Chem. Mater.*, **29**, 4236 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00254>]
- [12] S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong, and P. Reiss, *Chem. Mater.*, **28**, 2491 (2016) [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b05044>]
- [13] W. Shen, H. Tang, X. Yang, Z. Cao, T. Cheng, X. Wang, Z. Tan, J. You, and Z. Deng, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 8243 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TC02927F>]
- [14] P. Ramasamy, N. Kim, Y. S. Kang, O. Ramirez, and J. S. Lee, *Chem. Mater.*, **29**, 6893 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02204>]
- [15] P. Ramasamy, K. J. Ko, J. W. Kang, and J. S. Lee, *Chem. Mater.*, **30**, 3643 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02049>]
- [16] F. Pietra, L. D. Trizio, A. W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F. C. Grozema, P. J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, and A. J. Houtepen, *ACS Nano*, **10**, 4754 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01266>]
- [17] F. Pietra, N. Kirkwood, L. D. Trizio, A. W. Hoekstra, L. Kleibergen, N. Renaud, R. Koole, P. Baesjou, L. Manna, and A. J. Houtepen, *Chem. Mater.*, **29**, 5192 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00848>]
- [18] J. P. Park, J. J. Lee, and S. W. Kim, *Sci. Rep.*, **6**, 30094 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep30094>]
- [19] J. Lim, W. K. Bae, D. Lee, M. K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char, and S. Lee, *Chem. Mater.*, **23**, 4459 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm201550w>]

- [20] S. M. Lee, C. J. Moon, H. Lim, Y. Lee, M. Y. Choi, and J. Bang, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 26054 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06301>]
- [21] B. Chon, J. Bang, J. Park, C. Jeong, J. H. Choi, J. B. Lee, T. Joo, and S. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 436 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp109229u>]
- [22] K. P. O'Donnell and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2924 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.104723>]
- [23] H. Chen, J. He, and S. T. Wu, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **23**, 1 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2017.2649466>]
- [24] J. Zhang, J. Wang, T. Yan, Y. Peng, D. Xu, and D. Deng, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 8152 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TB02324C>]
- [25] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18826 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp046481g>]
- [26] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5343 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja9805425>]
- [27] G. A. Slack, *Solid State Phys.*, **34**, 1 (1979). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60359-8)]
- [28] Y. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, R. Koole, C. M. Donegá, and A. Meijerink, *ACS Nano*, **6**, 9058 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn303217q>]