

The Effect of Acetic Acid in Synthesizing PbSe Quantum Dots by Hot Solution Chemical Process

In Chan Baek,^{***} Sang Il Seok,^{*†} and Yong-Chae Chung^{**}

^{*}Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

^{**}Department of Materials and Science Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 17, 2006; Accepted December 1, 2006)

고온 열분해 반응법을 이용한 PbSe 나노입자의 Acetic Acid 첨가에 대한 영향

백인찬^{***} · 석상일^{*†} · 정용재^{**}

^{*}한국화학연구원 광전기능성소재팀

^{**}한양대학교 신소재공학과

(2006년 11월 17일 접수; 2006년 12월 1일 승인)

ABSTRACT

PbSe, with a band gap in the mid-infrared and a small effective mass, is an interesting material for optical and electrical applications in infrared region. Various colloidal synthetic routes for synthesizing PbSe quantum dot nanoparticles have been developed in the last couple of years. In this work, stable colloidal solutions containing crystalline PbSe particles in the order of 5-15 nm were synthesized using different amount of acetic acid in high boiling coordinating solvents. The size and shape of PbSe nanoparticles was greatly influenced by coexistence of acetic acid in synthetic medium. It was observed by TEM that the shape of PbSe nanoparticles with different amount of acetic acid was changed from spherical to cube or star types.

Key words: Particle size control, PbSe quantum dots, Acetic acid

1. 서 론

반도체 나노입자는 벌크와는 달리 입자의 크기에 따른 독특한 특성을 보이기 때문에 많은 주목을 받아오고 있다. 다시 말해, 나노입자의 크기가 벌크에서의 엑시톤 보어 반지름²⁾(Bulk exciton Bohr radius) 보다 비슷하거나 작아질 때, 벌크와는 다른 물리적 화학적 특성을 나타내며 에너지 갭의 변화나 불연속적인 에너지 상태밀도 등을 보인다.¹⁾ 최근 CdSe보다 약 8배 이상의 큰 엑시톤 보어 반지름과 좁은 bandgap(0.28 eV at 300 K)을 가지는 PbSe (46 nm)는 이러한 이유로 많은 이들의 흥미있는 재료로 인식이 되고 있다. 이와 같이 PbSe 나노입자는 NIR 레이저,³⁾ 태양전지,^{4,5)} 광 스위치²⁾ 등 광전기능성 재료⁶⁾로의 응용에 많은 각광을 받아오고 있다.

반도체 나노입자를 합성하기 위하여 수많은 방법들,⁷⁻⁹⁾ 특히 분자선 에피택시(MBE), 유기금속 화학증착법(MOCVD), 전착법(Electrodeposition) 등이 많이 사용되어 오고 있다. 하지만 이런 방법들은 가격이 비싸거나 결정이 기질에 불

거나 매트릭스에 embedding되는 등 그 응용에 많은 제한을 받아오고 있다. 반면에 2001년 Murray 등이¹⁰⁾ 나노입자를 합성하는 방법으로 입자의 성장을 방지하고 용해도를 증가시키는 캡핑 리간드(capping ligands or stabilizer)를 이용하여 나노입자를 합성하기 시작한 콜로이드 방법(colloidal method)은 쉽게 다룰 수 있는 장점으로 많이 이용되기 시작하였다.

콜로이드 방법을 이용하여 PbSe 나노입자 합성시 Pb-oleate 전구체를 만드는데 있어 Pb-acetate를 이용한 경우, Du¹¹⁾ 등이 발표한 논문에 의하면 Pb-oleate 전구체를 만드는데 있어서 140°C-1시간 아르곤 분위기 하에서 실험을 하였으며, XRD 결과로 볼 때, 약간의 미 반응물이 남아있는 것으로 보아 세척과정에서 문제가 있는 것으로 판단이 되며, TEM 결과로 볼 때 나름대로 단분산된 PbSe 나노입자를 얻었으나 재연성 실험은 힘들 것으로 판단되어진다. 이는 본 실험에서도 비슷한 조건에서 수십 번의 실험 끝에 세 번의 좋은 결과를 얻은 것으로 볼 때 다음과 같이 판단되며 상세한 내용은 다음에 기술될 것이다. Bruner¹²⁾ 등이 발표한 논문에 의하면 Pb-oleate 전구체를 합성하는데 있어서 100~120°C-1시간 진공하에서 실험을 하였으며 상당히 잘 분산된 PbSe 나노입자를 보여준다. 하지만 이 결과 또한 재연성에 문제가 있을 것으로

[†]Corresponding author : Sang Il Seok

E-mail : seoksi@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7314 Fax : +82-42-6/861-4245

예상되어지며, Lu와 Fang¹³⁾ 발표한 논문에 의하면 그들은 130°C-30분 아르곤 분위기 하에서 실험을 하였으며 PbSe 합성온도를 230°C로 선택하였으며, 5초의 실험에도 작은 입자들이 뭉친 것을 볼 수 있었다. 또한 180°C로 실험한 경우에는 반응시간을 25분으로 실험을 하였으며, 수 분의 실험에서는 그들이 제시한 모델인 작은 구형의 나노입자들이 뭉친 것으로 보여져야 하는데 그들은 초기의 구형의 나노입자들을 보여주지 않았다. 이는 반응시 남아있는 acetic acid에 대한 영향으로 구형의 입자가 아닌 형상이 작은 불균일한 모양의 나노입자를 합성한 것으로 판단되어진다.

이러한 이유로 인하여 본 실험에서는 콜로이드 방법을 이용하여 PbSe 나노입자를 합성하는데 있어서 구형의 PbSe 나노입자를 만들기 위해서는 lead 전구체중의 acetate가 완전히 제거되어야 한다는 사실을 알 수 있었다. 그러므로, 본 실험에서는 acetic acid의 양의 변화가 PbSe 나노입자의 크기와 형상에 어떤 영향을 줄 것인지를 보였다.

2. 실험 방법

출발물질로 PbO(99.999%), Se(99.999%), Phenyl ether (99%), Oleic acid(90%), Trioctylphosphine(90%)와 Anhydrous Chloroform(99%)는 Aldrich사의 것을 특별한 정류과정을 거치지 않고 그대로 사용을 하였으며, Hexane(HPLC grade)와 Methanol(HPLC grade)는 Burdick & Jackson사의 것을 정류를 한 후 실험에 사용하였다.

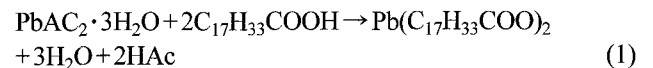
모든 준비과정은 glove box에서 측량을 한 후, 반응은 Schlenk line을 이용하여 아르곤 분위기 하에서 실험을 하였다. 입자의 성장을 방지하고 용해도를 증가시키기 위하여 캡핑 리간드(capping ligand)를 이용한 콜로이드 방법(colloidal method)을 이용하여 높은 분산도를 가지는 PbSe 나노입자를 합성할 수 있었으며, 이는 Murray¹⁰⁾ 등이 이용한 방법을 약간 변형하여 본 실험에 사용하였다. 분산성이 좋은 PbSe 나노입자를 합성하기 위하여 PbO(4 mmol)과 oleic acid(18 mmol)을 25 mL의 phenyl ether에 혼합하여, 진공 하에서 150°C에서 30분 동안 반응을 시킨 후, 상온으로 온도를 내리고, 여기에 12 mL의 1 M trioctylphosphine selenide(TOPSe)을 첨가하였다. Acetic acid의 양을 변화시키면서 (PbO:Se:Oleic acid(OA):Acetic acid(AA)=1:3:4.5:(0~2.0)) 반응용액에 첨가를 한 후, 30분 교반을 시켰다. 이 혼합 용액을 PbSe 나노입자의 빠른 핵생성과 입자의 성장을 위해서 58 mL의 phenyl ether가 들어있는 용액속에 빠르게 주입을 하고, 교반을 시켜주었다. 반응 온도 150~200°C까지 반응시간은 20초에서 15분까지 변화를 시키면서 입자의 성장과 형태의 변화를 관찰하였다. 용액의 주입이 끝난 후, 콜로이드 PbSe 나노입자들은 short chain 극성 알코올 용매를 이용하여 침전을 시키고 원심

분리를 이용하여 PbSe 나노입자를 얻을 수 있었다. 입자를 회수한 후, hexane 속에 분산을 시켜 아르곤 분위기로 유지를 하였다. 합성된 PbSe 나노입자의 결정상은 샘플 홀더에 몇 방울의 용액을 떨어뜨린 후, 증발을 시키고 이를 이용하여 X-ray diffraction(XRD, Rigaku D/Max-2200V)를 사용하여 얻었다. 미세구조를 관찰하기 위해 carbon 코팅된 copper grid 위에 한 방울 떨어뜨려 용액을 증발시킨 후, TEM(TEM, Tecnai GII, FEI)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Murray¹⁰⁾의 보고에 의하면 PbSe 나노입자는 100°C 이하의 온도에서도 핵생성과 입자성장이 비교적 잘되는 물질로 알려져 있다. 본 실험은 적절한 반응조절과 균일한 핵생성을 이루기 위한 조건으로 핵생성 온도를 170°C로 설정하고 반응시간을 2분으로 선택을 하였으며, 물(Pb:H₂O=1:15), 그리고 acetic acid 농도(Pb:Acetic acid=1:(0~2.0))의 변화를 주면서 PbSe 나노입자에 미치는 영향을 보았으며, 반응온도(220°C), 반응시간(30분) 등을 비교군으로 실험을 하였다.

고온 열분해법을 이용하여 합성한 PbSe 나노입자의 Pb-oleate 전구체에 대한 반응은 다음의 식 (1)과 같다.



위의 반응식에서 Pb-oleate 전구체를 만드는데 있어서 150°C에서 30분 동안 진공 하에서 반응을 시켰는데, 상기 반응식에서 생기는 물과 acetic acid가 혼합용액 내에 존재 할 수가 있다. 만일 용액내에 위의 반응식에서 발생하는 물과 acetic acid를 완전히 제거하지 않고 실험을 진행시켰을 경우, 제어되지 않은 입자의 크기와 모양의 PbSe 나노입자가 생성됨을 반복된 실험으로 알 수 있었다. 또한 구형의 PbSe 나노입자를 합성하기 위해서는 70°C 이상의 온도, 10^{-3} mbar의 압력 그리고 1시간 이상의 반응이 임계조건임이 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서, 본 실험에서는 PbSe 나노입자를 합성하는데 있어서 상기의 조건들이 얼마나 나노입자의 형성과 성장에 영향을 줄 것인지를 알아보고자 하였으며, 완전히 물과 acetic acid를 제거한 상태에서 정량적으로 첨가를 함으로써 실험을 하였다.

물의 양의 변화가 PbSe 나노입자의 크기와 형상에 미치는 영향을 알기 위해 Pb:H₂O=1:15까지 물의 양을 증가시킨 후, PbSe 나노입자의 크기와 형태변화를 관찰해 보았다. 하지만 Fig. 1(b)에서 보이듯이 물이 첨가되지 않은 경우(Fig. 1(a))와 비교해 보았을 때, 입자의 크기변화에는 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 또한 반응온도를 증가시켰을 경우, Fig. 1(c)에서 보이듯이, 170°C에서 220°C 증가시킨 경우에도 PbSe 나노입자에 대한 영향은

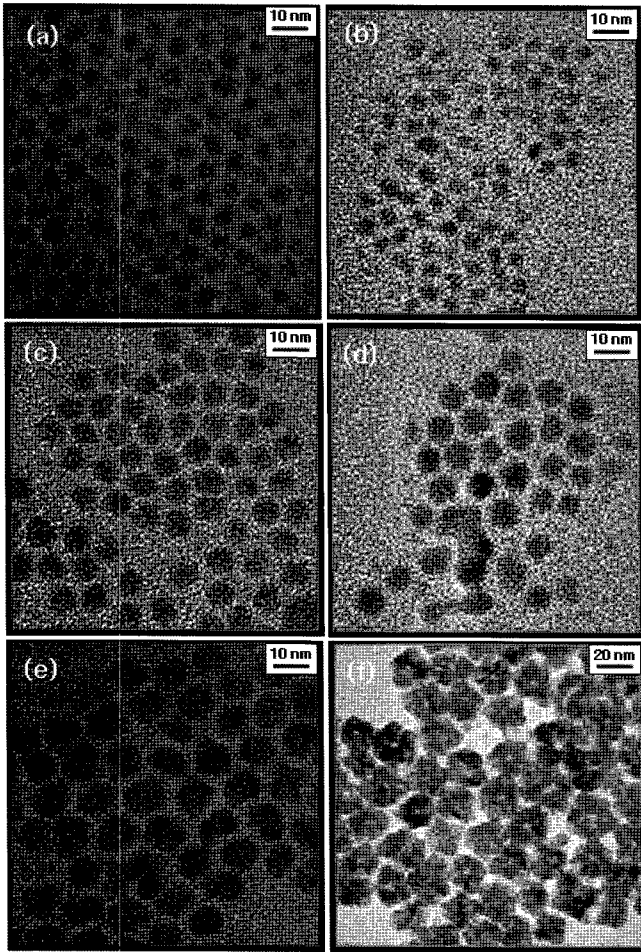


Fig. 1. TEM micrographs of PbSe QDs prepared with various conditions; (a) Oleate capped only, (b) Water effect, PbO:Se:OA:H₂O=1:3:4.5:15, (c) Reaction temperature effect, 220°C-2 min, (d) Reaction time effect, 170°C-30 min, (e) Acetic acid concentration effect, PbO:Se:OA:AA=1:3:4.5:0.5, and (f) PbO:Se:OA:AA=1:3:4.5:2.0.

별로 크지 않으며, Fig. 1(d)에서 보이듯이, 반응시간을 최초 2분에서 30분으로 반응시간을 증가시켰지만 구형의 PbSe 나노입자에는 큰 영향을 주지 않았다. 반면에 소량의 acetic acid를 첨가하더라도 PbSe 나노입자의 크기와 형상에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 본 실험에서도 Houtepen¹⁴⁾ 등이 발표한 논문과 비슷한 결과를 얻을 수 있었으나 본 실험과는 핵형성 온도의 차이와 반응 시간 차이 때문에 같은 농도에서도 약간 다른 양상을 띄었다.

Lu¹³⁾과 Houtepen¹⁴⁾ 등이 발표한 논문에 의하면 핵형성 온도를 230°C로 선택을 하였으며 입자성장시간은 5~30 초 정도로 실험을 하였다. 합성된 초기 입자를 TEM을 이용하여 관찰하면 수 nm 크기의 입자들이 형성되고 빠른 시간에 입자의 표면에너지를 낮추기 위하여 입자들의 성

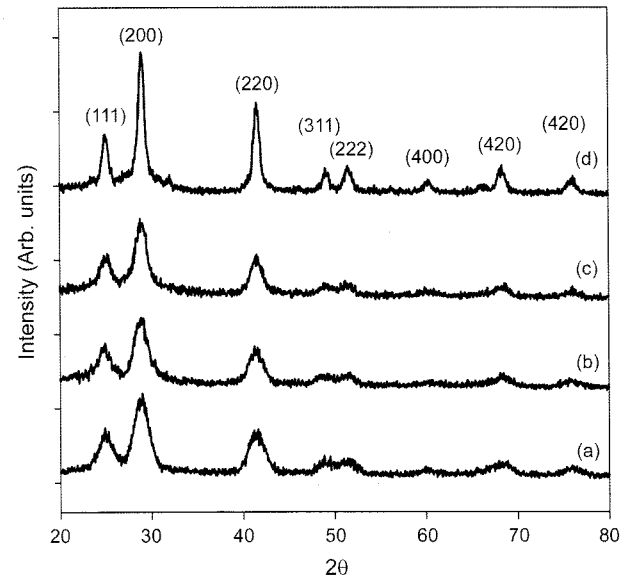


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PbSe QDs prepared with different amounts of AA to the reaction mixture. PbO:Se:OA:AA=1:3:4.5:X [where, X=0.0, 0.02, 0.2, 1.0, (a)~(d), respectively]. The XRD patterns of all the synthesized nanocrystals were indexed to the bulk rock salt structure.

장(Ostwald Ripening)이 일어났다기 보다는 micrometer 크기의 입자들이 성장하는 형태(Agglomeration)로 발전했음을 보여준다.¹⁶⁾ 그리고 입자의 크기가 점점 커질 경우에는 Cho¹⁷⁾ 등이 발표한 논문에서 보이듯이 모두 특정 방향으로 성장이 정해져 있다는 것을 제안했듯이 여기에서는 모두 별 모양의 입자로 성장함을 보여주었다. 본 실험에서는 위에서 선택한 핵형성 온도보다 훨씬 낮은 온도를 선택하여 실험을 한 결과, 초기에 형성된 수 nm 크기의 PbSe 나노입자들은 소량의 acetic acid가 첨가된 경우, 다시말해, Pb:Se:OA:AA=1:3:4.5:(0~0.5)까지 농도를 증가시킨 경우(Fig. 2(e))에는 입자의 성장이 일어남을 알 수 있었다. 하지만 위의 논문에서 고온의 핵형성 온도가 적용된 경우, 높은 에너지를 가진 입자의 안정화를 위해 작은 PbSe 나노입자의 응집이 일어나는 반면, 본 실험의 경우는 어느 정도의 크기까지는 그 에너지를 입자가 성장하는데 사용이 됨을 알 수가 있었으며, 입자의 크기가 더 커지는 경우는 (Fig. 2(f), Pb:Se:OA:AA=1:3:4.5:2.0) bulk volume이 전체 입자의 에너지에 지배적이며 결정구조가 입자의 모양에 많은 영향을 끼쳐 위의 실험과 같이 별 모양의 PbSe 나노입자가 형성됨을 알 수 있었다. 이는 결국, 반응 용액내에 acetic acid의 첨가는 PbSe 나노입자 표면의 Pb site의 oleate를 부분적으로 치환을 시키게 된다. 이는 acetate가 oleate보다 훨씬 작기 때문에 가능하며 이것으로 인해 입체효과(steric hindrance)를 줄이게 되어 입자가 성장하며 별 모양으로 입자의 성장을 가져온다.^{14,18)}

Fig. 2에서는 acetic acid의 변화에 따른 PbSe 나노입자의 XRD 패턴을 나타내었다. Acetic acid의 양이 증가할수록 PbSe 나노입자의 결정성이 증가하는 것을 보여준다. 즉, acetic acid의 함량이 증가할수록 peak이 sharp 해지고 peak의 broadening이 줄어드는 것으로 알 수 있었다. 또한 합성된 PbSe 나노입자의 표면이 잘 캡핑되었는지를 알아보기 위하여 FT-IR을 통하여 측정해 본 결과, 표면이 모두 oleate로 잘 캡핑되었음을 보여주었다.¹⁵⁾ 또한 나노입자의 크기를 XRD와 TEM을 통하여 측정한 결과, (± 0.7 nm) 범위의 오차를 보였으며 두 개의 결과가 잘 일치함을 알 수 있었다.¹⁸⁾

4. 결 론

고온 열 분해법을 이용하여 PbSe 나노입자를 합성 시 acetic acid의 양을 변화시키면서 관찰한 결과, 첨가되는 물의 양, 반응온도(170~220°C), 반응시간(30초~30분) 보다 소량의 acetic acid의 양이 PbSe 나노입자의 크기와 형상을 변화시키는 가장 큰 요인임을 알 수 있었다. 또한 acetic acid의 첨가가 PbSe 나노입자의 표면에 캡핑된 oleate를 부분적으로 치환시키면서 입체장애효과(steric hindrance effect)를 줄이게 되어 입자들의 성장을 가져오고, 계속된 acetic acid의 증가는 입자의 성장과 함께 입자의 변형을 가져오며 구형에서 별 모양의 입자의 변형을 가져왔다.

REFERENCES

1. A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, **271** 933-37 (1996).
2. F. W. Wise, "Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement," *Acc. Chem. Res.*, **33** 773-80 (2000).
3. R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov, "Tunable Near-Infrared Optical Gain and Amplified Spontaneous Emission Using PbSe Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, **107** 13765-68 (2003).
4. R. D. Schaller and V. I. Klimov, "High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion," *Phys. Rev. Lett.*, **92** 186601-1-4 (2004).
5. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, "Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots," *Nano Lett.*, **5** 865-71 (2005).
6. K. R. Choudhury, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, and P. N. Prasad, "Efficient Photoconductive Devices at Infrared Wavelengths Using Quantum Dot-Polymer Nanocomposites," *Appl. Phys. Lett.*, **87** 073110-1-3 (2005).
7. H. T. Jiang and J. Singh, "Self-Assembled Semiconductor Structures: Electronic and Optoelectronic Properties," *IEEE J. Quantum Elect.*, **34** 1188-96 (1998).
8. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. N. Allen, D. Picard, M. Spanner, J. P. McCaffrey, and P. G. Piva, "Manipulating the Energy Levels of Semiconductor Quantum Dots," *Phys. Rev. B*, **59** 15368-73 (1999).
9. C. Heyn and C. Dumat, "Formation and Size Evolution of Self-Assembled Quantum Dots," *J. Cryst. Growth*, **227-228** 990-94 (2001).
10. C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan, "Colloidal Synthesis of Nanocrystals and Nanocrystal Superlattices," *IBM J. Res. Dev.*, **45** 47-56 (2001).
11. H. Du, C. Chen, R. Krishnan, and T. D. Krauss, "Optical Properties of Colloidal PbSe Nanocrystals," *J. M. Harbold, F. W. Wise, G. Thomas, J. Silcox, Nano Lett.*, **2** 1321-24 (2002).
12. M. Brumer, Ariel, L. Amirav, A. Sashchiuk, O. Solomesch, N. Tessler, and E. Lifshitz, "PbSe/PbS and PbSe/PbSe_xS_{1-x} Core/Shell Nanocrystals," *Adv. Funct. Mater.*, **15** 1111-16 (2005).
13. W. Lu, J. Fang, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Formation of PbSe Nanocrystals: A Growth Toward Nanocubes," *J. Phys. Chem. B*, **109** 19219-22 (2005).
14. A. J. Houtepen, R. Koole, D. Vanmaekelbergh, J. Meeldijk, and S. G. Hickey, "The Hidden Role of Acetate in the PbSe Nanocrystal Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 6792-93 (2006).
15. F. Soderlind, H. Pedersen, R. M. Petoral Jr. P. O. Kall, and K. Uvdal, "Synthesis and Characterisation of Gd₂O₃ Nanocrystals Functionalized by Organic Acids," *J. Colloid and Interface Science*, **288** 140-48 (2005).
16. Z. L. Wang, Y. Liu, and Z. Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*. Vol. 1. pp. 59-61 (2003).
17. K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, and C. B. Murray, "Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 7140-47 (2005).
18. I. C. Baek, S. I. Seok, N. C. Pramanik, S. Jana, M. A. Lim, B. Y. Ahn, C. J. Lee, and Y.-C. Chung, "Ligand Dependent Particle Size Control of PbSe Quantum Dots," *J. Colloid Interface Sci.* Submitted (2006).