

CdSe나노입자를 이용한 유무기 발광소자의 특성

박관휘, 정원근, 유홍정, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Characterization of Hybrid Electroluminescence Device using CdSe Nanoparticles

Kwanhwi Park, Won-Keun Chung, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

나노미터의 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 그 물리화학적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다른 특성을 보인다[1]. 지난 수년 동안 반도체화합물의 이러한 성질로 인하여 반도체화합물에 관한 연구가 관심을 끌고 있다.[2] 최근 들어서 나노 반도체 화합물에 대한 관심으로 화합물의 성장 메카니즘 규명[3] 뿐 아니라 반도체화합물의 성질을 이용한 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다. [4] CdSe,[5] CdS[6]나 CdTe[7], 그리고 ZnS[8] 같은 II-VI족 화합물은 벌크일 경우 에너지 갭이 근적외선 영역에 해당하나, 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭의 증가와 양자효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광선 영역의 광소자의 소재로 사용될 수 있다.

현재까지의 연구는 반도체 II-VI족 화합물을 이용하여 다양한 합성방법으로 나노입자를 형성하는 발광소자를 제작하는 것으로 그 대상 물질은 주로 CdSe, CdS, CdTe, ZnS 등이다. 반응방법으로는 열용해 합성법이 가장 많이 이용되고 있으며 나노입자를 형성한 예는 미국의 MIT대학에서 CdSe, CdS, CdTe 등의 II-VI족 화합물 반도체를 합성하고 이를 응용하여 간단한 구조의 발광소자를 제작하는 성과를 거두고 있으며, CdSe/ZnS 나노입자를 이용하여 $2,000\text{cd/m}^2$ 수준의 연구 결과를 발표하였다[9]. 독일의 Max-Planck 연구소에서는 CdTe 나노입자를 이용하여 EL (electroluminescence) 구조를 제작하는 연구 결과를 발표하였다[10].

본 연구는 II-VI 족 반도체 나노입자의 분자형태의 전구체에 의한 방법에서 주로 사용되는 용매는 TOPO를 이용하여 TOPD/TOP가 코팅된 CdSe나노입자를 이용하여 유무기 복합구조의 발광소자를 제조하여 발광특성을 분석하였다. 이를 위해서 발광층으로 사용되는 나노입자의 코팅 조건을 조절하여 발광소자를 제조하였다. 그리고 제조된 발광소자를 이용하여 발광특성 결과를 분석하였다.

실험방법

(1) CdSe/ZnS 나노입자 합성 및 분석

CdSe의 전구체로 사용할 물질로 산화카드뮴과 셀레늄 분말을 선택하였다. 먼저 0.45g의 산화카드뮴과 8g의 Stearic acid를 150°C 로 가열한 후 상온으로 낮추어 카드뮴 전구체를 준비하고, 0.7896g의 셀레늄 분말을 Tri-n-octylphosphine(TOP)에 녹여 TOP-Se를 준비한다. 준비된 전구체를 용매로 사용될 8g Trioctylphosphine oxide (TOPO)와 12g의 HDA와 함께 반응기에 주입한다. 반응기의 온도를 110°C 로 유지시키면서 나노입자를 결정화시킨다. 110°C 를 유지하면서 40분간 결정화를 진행하다 12

0°C에서 50분간 결 계속해서 150°C에서 60분간 결정화하여 된 녹색 발광을 하는 나노 입자 생성물을 추출하고, 계속해서 190°C에서 80분간 그리고 220°C에서 100분간 결정 화하여 생성된 적색발광의 나노입자 생성물을 추출한다.

(2) 발광소자 제작

발광소자를 제작하기 위해서 우선 ITO기판을 왕수를 이용하여 에칭하여 기본적인 구조를 제조한 후에 아세톤과 2차 증류수, 톨루엔을 이용하여 세척하여 준비한다. 발광소자를 제조하는 방법으로 준비된 ITO기판에 PEDOT:PSS를 정공수송층으로 코팅한 후에 100°C에서 3분간 baking한 후 다시 150°C에서 3분간 Baking 한다. 발광층으로 50 mg CdSe 나노입자를 100ml Chloroform에 분산시킨 용액을 스핀코팅을 이용하여 PEDOT:PSS/나노입자층을 적층한 후 80°C에서 30분간 baking을 한 후 전자수송층과 알루미늄을 증착하여 전극을 구성하여 Figure 1 r과 같은 형태의 발광소자를 제작하였다.

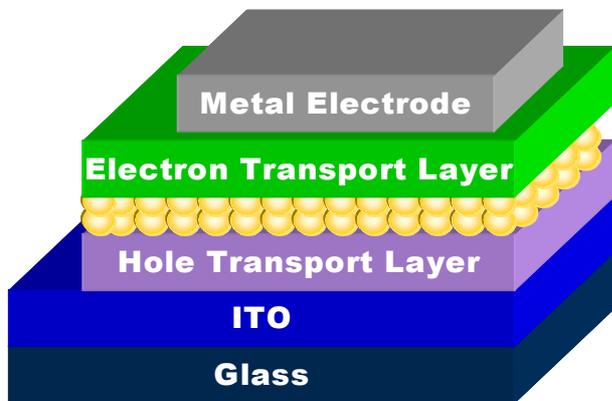


Figure 1. Scheme of ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al device CdSe nanoparticles

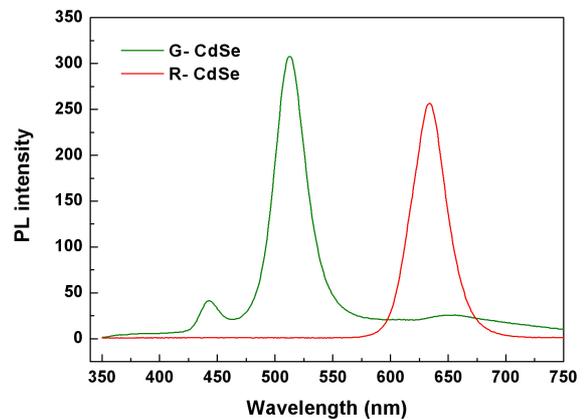


Figure 2. PL spectra of CdSe nanoparticles

결과 및 토론

Figure 2는 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자와 적색발광을 하는 CdSe 나노입자의 PL Spectra 결과이다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 매우 좁고 선명한 발광피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. 발광피크는 녹색발광의 CdSe 나노입자는 약 530nm이며 적색발광의 CdSe 나노입자는 약 640nm로 색 순도도 매우 우수하다.

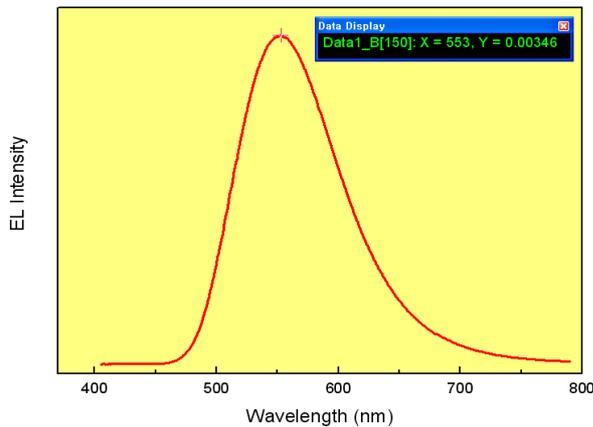


Figure 3. EL spectra of ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al device

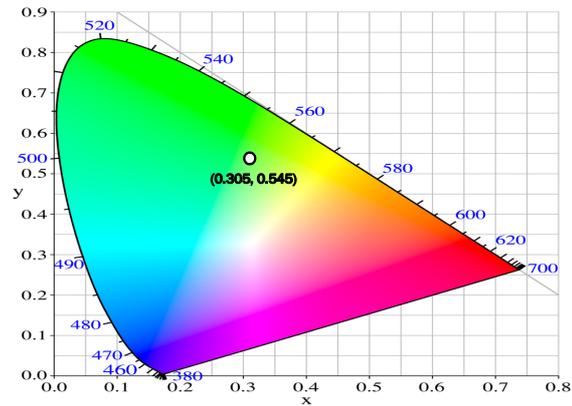


Figure 4. CIE Index of ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al device

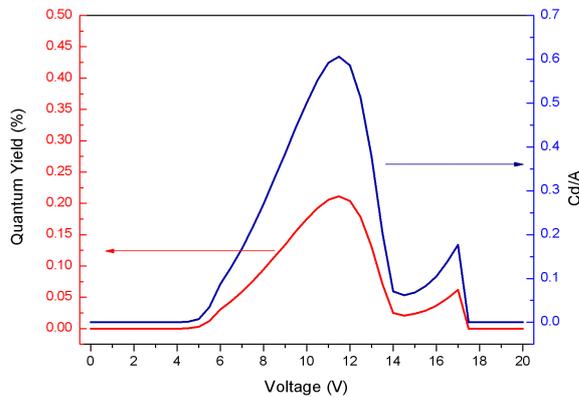


Figure 5. Quantum Yield of ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al device

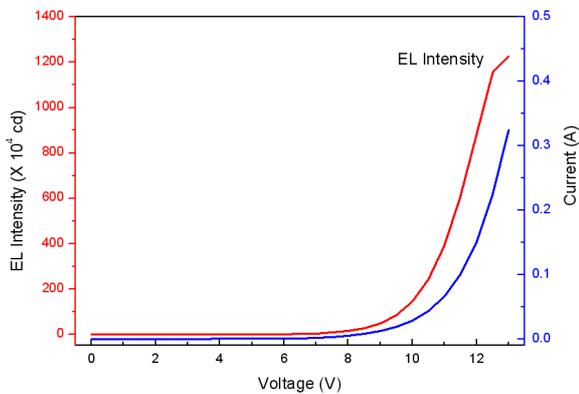


Figure 6. I-V-L Curve of ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al device

Figure 3은 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자를 발광층으로 사용한 전계발광소자의 EL spectra이다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 전계 발광소자의 발광피크는 약 550nm 수준으로 CdSe 나노입자의 PL spectra에서 확인한 PL 피크에 비해서 약 20nm 정도 적색 영역으로 이동하였다. 그리고 매우 좁고 선명한 발광피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. Figure 4는 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자를 발광층으로 사용한 전계발광소자의 CIE Index로 색좌표가 (0.305, 0.545)로 녹색발광영역에 해당하며 약 560nm 영역으로 Figure 3에서 확인된 EL spectra 결과와 비슷한 값을 가진다.

Figure 5는 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자를 발광층으로 사용한 전계발광소자의 양자효율을 측정한 결과로 발광이 시작되는 6V 부근에서 효율이 상승하기 시작하다 약 12V에서 최대값인 0.4%를 보인 후 감소된다. 감소되는 이유는 12V 부근에서 발광소자의 열화로 인하여 발광성능이 급격하게 감소하기 때문으로 캡슐화 연구를 진행하면 이를 개선할 수 있을 것으로 판단된다. Figure 6은 녹색발광을 하는 CdSe 나노입자를 발광층으로 사용한 전계발광소자의 I-V-L곡선을 측정한 결과로 6~8V 이후로 급격하게 상승하다가 발광소자의 열화가 나타나는 12V 부근에서 급격하게 감소함을 확인하였다. 발광소자의 발광세기는 10V에서 약 100cd/m²수준이며 12V에서는 최대 1200cd/m²에 도달하였다.

결론

결정성이 우수한 분자형태의 전구체를 이용하여 TOPO가 코팅된 CdSe나노입자를 합성한 후에 나노입자를 코팅하여 발광소자를 제조하고 발광소자의 성능을 향상시키는 연구를 진행하였다. 제조된 나노입자는 녹색 광 적색영역에서 매우 우수한 발광성능을 보였으며, 녹색 발광 나노입자를 이용한 발광소자의 발광 성능도 PL 결과와 유사한 형태를 가짐을 확인하였다. 제조된 발광소자는 10V에서 약 100cd/m^2 수준이며 12V에서는 최대 1200cd/m^2 에 도달하였다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소저감 및 처리기술)의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

- [1] A.P. Alivisatos, *Science*, 271 (1996) 933.
- [2] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature*, 404 (2000) 59.
- [3] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmiiller, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 7665.
- [4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C.; Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924.
- [5] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Physica E*, 14 (2002) 237.
- [6] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 1598.
- [7] Mingyuan Gao, Stefan Kirstein, and Helmuth Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8360.
- [8] Y. Zhang, X. Wang, D. G. Fu, J. Q. Cheng, Y. C. Shen, J. Z. Liu, Z. H. Lu, J. *Phys. Chem. Solids*, 62 (2001) 903.
- [9] Seth Coe, Wing-Keung Woo, Mounji Bawendi, and Vladimir Bulovic, *Nature*, 420 (2002) 200
- [10] Mingyuan Gao, Constanze Lesser, Stefan Kirstein, and Helmuth Möhwald, *J. Appl Phys.*, 67(5) (2000) 2297