



자외선 조사가 수계 용매에서 합성된 셀렌화 아연 양자점의 광학특성에 미치는 영향

백금지 · 강유진 · 강이주 · 임정현 · 홍현선*

성신여자대학교 청정융합에너지공학과

Effect of UV Irradiation on Optical Properties of Water-Based Synthetic Zinc Selenide Quantum Dots

Geum Ji Back, Yu Jin Kang, I Ju Kang, Jeong Hyeon Lim, and Hyun Seon Hong*

Department of Environment & Energy Engineering, Sungshin Women's University, Seoul 01133, Republic of Korea

Abstract: ZnSe quantum-dots were synthesized in an aqueous system and UV irradiation was introduced as a post-treatment process. The synthesis temperature was varied from 25 °C to 90 °C, and the surface of the nano powder was stabilized using different ligands such as glutathione (GSH), 3-mercaptopropionic acid (MPA) and thioglycolic acid (TGA). Then, the effect of UV irradiation on the structure and the absorption/emission properties of the nano powder were investigated. As the UV light was irradiated, the PL intensity of the quantum dots increased. UV irradiation for 16 h increased the PL intensity of the synthesized quantum dots at room temperature to the level of those at 90 °C. Particle aggregation was not found with UV irradiation of at least 24 h. XRD patterns confirmed that the UV irradiation released sulfur from the GSH, inducing the formation of the ZnSe/ZnS composite-typed nano powders. The luminescence characteristics of the GSH or TGA-added quantum dots were enhanced by UV irradiation regardless of temperature, while MPA-added quantum dots were not significantly affected by UV irradiation. The post-treatment process with UV irradiation showed the possibility that even ZnSe quantum dots, which are synthesized at low temperature and have low luminescence intensity, can have luminescence characteristics comparable to those of high-temperature synthesis.

(Received September 13, 2021; Accepted October 25, 2021)

Keywords: ZnSe, nanoparticle, UV irradiation, post-treatment process, PL intensity

1. 서 론

셀렌화 아연(ZnSe)은 2.7 eV의 에너지 밴드갭을 갖는 반도체인데, 입자 크기가 4~5 nm 이하로 줄면 양자구속 효과로 인해 양자점이 만들어진다. ZnSe 양자점은 기존의 발광 다이오드(LED)보다 높은 색 순도, 효율과 안정성을 가지고 있어 조명이나 디스플레이 산업에 쓰일 수 있는 유용한 소재이다 [1-3].

ZnSe 양자점을 제조하기 위해 주로 유기용매를 기반으

로 콜로이드 나노 입자를 합성한다 [4-6]. 유기용매로는 tri-n-octylphosphine (TOP), tri-n-butyl phosphine (TBP) 등을 사용하는데, 이러한 물질은 환경에 유해하기 때문에 이를 대체할 새로운 합성법이 필요한 실정이다. 최근 유기용매를 사용하지 않고 수계에서 ZnSe를 합성하는 연구가 대안으로 대두되고 있다. 수계 합성은 탈 이온수라는 해가 없는 용매를 쓰고 상대적으로 낮은 온도에서 합성할 수 있어서 친환경적 공정으로 관심을 받고 있다 [7-10].

수계에서 ZnSe 나노입자를 제조하면 표면 안정성이 낮고 양자 효율이 낮아지는 단점이 있다. 따라서 최근 발표된 논문들은 이러한 문제를 해결하는 방법을 모색하는 데 중점을 두고 있다. 표면개질 처리는 양자점의 표면구조를 안정화해 광학적 성질 특히 발광강도를 향상할 수 있는 것으로 알려져 있다. 대표적으로 양자점 표면에 껍질 층을

- 강유진 · 강이주 · 임정현: 학부생, 백금지: 석사 과정, 홍현선: 교수

*Corresponding Author: Hyun Seon Hong

[Tel: +82-2-920-2753, E-mail: hshong@sungshin.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

도입해 코어-셸 구조를 만들거나 [11-15], 리간드를 표면에 부착하거나 [16-20], 자외선, 마이크로파 등을 조사하는 방법들이 [21-24] 제안되고 있다.

코어-셸 구조는 표면개질의 탁월한 효과가 인정되어 ZnSe 뿐만 아니라 다른 계에서도 지금까지 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 ZnSe 양자점의 경우 ZnS를 셸로 사용하여 성능을 향상하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, ZnS 이외에도 ZnO, CdS 등을 셸로 적용하는 새로운 시도도 보고되었다 [11-14]. 수계 용매에서 입자 분산과 양자 효율을 증진하기 위해 리간드를 첨가하는 공정은 양자점 표면에 착화합물을 형성하는 분자를 결합해 전하 상태를 안정시키고 입자의 응집을 억제할 수 있다. F. Jiang 등은 리간드를 첨가하여 양자점의 표면을 개질하였는데, 티올기 리간드로 양자점 표면을 안정화하여 광학적 특성을 향상하였다 [17]. 최근에는 수계 ZnSe 합성 시 글루타티온 (glutathione) 리간드를 사용하여 특성을 분석하는 연구가 많이 진행되고 있다 [18-20].

양자점을 합성한 다음 후처리 공정으로 자외선 조사 (UV irradiation)를 도입하면 양자점 표면구조와 광학적 물성이 변한다는 연구 결과도 보고되었다. Shavel *et al.*은 티올기 리간드의 ZnSe 나노입자에 자외선을 조사하여 10-30% 발광성능 (photoluminescence, PL) 향상을 보고하였는데, 자외선 조사 후 몇 달 동안 양자점은 안정화 상태를 유지한다고 하였다 [25]. Ding *et al.* 역시 자외선, 마이크로파 등의 빛의 조사는 ZnSe 양자점의 발광강도를 약간 증가시킨다고 발표하였다 [26]. 하지만 자외선 조사의 영향에 대해 다른 연구결과도 존재한다. Fang *et al.*은 ZnSe에 자외선을 1.5 시간 정도 조사한 결과 PL 강도가 거의 영으로 감소했다고 보고하였다. 이들은 UV로 인해 양자점 콜로이드 용액이 혼탁해지는 것을 발견했는데 입자 뭉침이 PL 감소의 원인이라고 분석하였다 [27]. 또한 Lan *et al.*은 자외선 조사가 PL 효율을 증가시킬 수 있으나 0.5 시간 이상의 조사는 입자 뭉침을 초래하여 오히려 효율을 낮춘다고 보고하였다 [28]. 이처럼 후처리 공정의 영향에 대해서는 아직 논란의 여지가 있다.

양자점 표면개질 공정은 양자점의 구조와 광학적 물성에 커다란 영향을 미치지만, 코어-셸 구조나 리간드 첨가와 비교해 자외선 조사 등 합성 후처리 공정에 관한 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 본 연구에서는 유기용매 대신 탈이온수의 수계 용매에서의 ZnSe 양자점을 여러 온도에서 합성하고, 자외선 조사, 자연 시효 등 후처리 공정을 도입하여 양자점 구조, 흡수 및 발광에 미치는 영향을 조사하

였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

본 양자점 합성에 사용된 시약은 zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2$, 99.99%), glutathione ($C_{10}H_{17}N_3O_6S$, 98%), 3-mercaptopropionic acid ($C_3H_6O_2S$, 99%), thioglycolic acid ($HSCH_2COOH$, 99%), sodium borohydride ($NaBH_4$, 99.99%), Se 분말 (Se, 99.99%), sodium hydroxide ($NaOH$, 97%) 이다. 사용된 모든 화학물질은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 모든 시약은 분석 등급을 사용하였다.

2.2 ZnSe 나노 입자 합성

Zn전구체 합성은 deionized water (DIW) 50 mL에 zinc acetate 0.5 mmol과 glutathione (GSH) 0.6 mmol을 녹인 후 $NaOH$ 로 pH를 적정하였다. 리간드 종류에 따른 실험에서도 3-mercaptopropionic acid (MPA), thioglycolic acid (TGA) 모두 GSH와 동일하게 0.6 mmol을 주입하였다. 25, 50, 90 °C의 ZnSe는 이전 연구에 따라 각각 pH 12, 12, 11로 합성하였다. Se 전구체는 pH 12로 맞춘 DIW 10 mL 중 1 mL에 $NaBH_4$ 0.835 mmol과 Se powder 0.2 mmol을 넣어 초음파세척기로 용해시켰다. Zn전구체, pH 12인 DIW 9 mL와 Se powder가 녹아 있는 용액 1 mL를 N_2 분위기인 글로브박스 내에서 합성하였다. Se powder가 녹아 있는 용액 1 mL를 pH 12인 DIW 9 mL에 주입해 Se 전구체를 완성했다. 이후 Se 전구체를 Zn 전구체에 천천히 주입했다. 25 °C의 ZnSe는 1시간 동안 교반을 진행하였고 50, 90 °C의 ZnSe는 1시간 동안 가열 후 천천히 냉각시켰다. 합성된 양자점 용액을 3.5 mL씩 큐벳에 담아 UV 램프 위에 올려 실온에서 24시간 동안 UV 조사하였다. 이때 UV 램프의 출력은 6 W였으며, UV 파장은 365 nm이었다. UV를 조사하는 동안 램프 위에 상자를 씌워 다른 빛의 영향을 줄였으며, 빛의 강도는 방사 범위 내에서 거의 일정하게 유지되었다.

2.3 특성 분석

합성된 ZnSe 양자점 입자의 광 흡수 특성은 자외선-가시광선 분광기인 UV-vis spectroscope (SPECORD PLUS, Analytikjena트사, 독일)를 사용하여 분석하였다. 또한, 양자점 나노 분말의 발광 특성은 PL spectroscope (FP-8500, Jasco사, 일본)를 이용하였다. UV 조사 전후의

양자점 상층정은 X-ray Diffractometer (XRD, D8 Focus, Bruker사, 미국)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnSe 양자점의 합성 온도와 발광 특성

본 연구에서는 ZnSe 양자점을 여러 온도에서 합성한 다음 광학특성을 분석하였다. 그림 1 (a)-(c)는 각각 25 °C, 50 °C, 90 °C 조건에서 ZnSe 코어를 합성한 직후 PL 발광 강도를 측정된 결과이다. 모든 온도 조건에서 발광 피크가 약 380 nm 부근에서만 형성되어 단정곡선(monomodal curve)의 양상을 보였다. 25 °C, 50 °C, 90 °C에서 합성된 양자점의 PL스펙트럼의 반치폭은 각각 16.0 nm, 15.4 nm, 14.5 nm이었으며, 합성온도가 증가할수록 반치폭은 감소하였다. 모든 조건에서 반치폭이 좁고 20 nm 이하의 수준이었고 색표준인 REC. 2020을 만족시켰다 [29]. 이는 색순도가 뛰어난 ZnSe 발광체를 수계에서 성공적으로 합성하였으며, 특히 상온에서도 고 색순도 ZnSe 양자점을 합성할 수 있음을 보여준다. 반면에 PL 강도를 비교한 그림

1(d)를 보면 합성온도가 감소할수록 PL 강도는 감소하는 모습이 나타났다. 25 °C와 50 °C에서 합성된 양자점의 PL 강도는 90 °C에서 합성된 양자점 강도의 20% 이하 수준이었다.

ZnSe 양자점은 표면의 결함에 의해 특성이 좌우된다. 예를 들면 표면에 존재하는 불포화 결합(dangling bond)은 표면 산화를 일으켜 양자점의 효율을 저하시킨다. 이를 극복하기 위해서는 불포화 결합을 감소시키거나 안정한 셀들을 형성하여 표면 결함을 감소시켜야 한다. 높은 온도에서 만들어진 양자점의 경우 Zn 전구체와 Se 전구체의 결합반응이 상대적으로 용이하여 결함을 하지 못한 채 남은 불포화 결합을 감소시켜 발광 특성을 향상시킨다 [30]. 수계에서 ZnSe 코어 단일구조를 합성하는 경우 양자점의 발광 강도는 합성온도에 강하게 반응하였으며, 90 °C 합성 양자점에 비해 상온에서 합성된 양자점의 발광강도는 10% 이하로 크게 감소하였다.

3.2 자외선 (UV) 조사의 영향

상온 및 고온에서 ZnSe 양자점을 합성한 다음 후처리 공

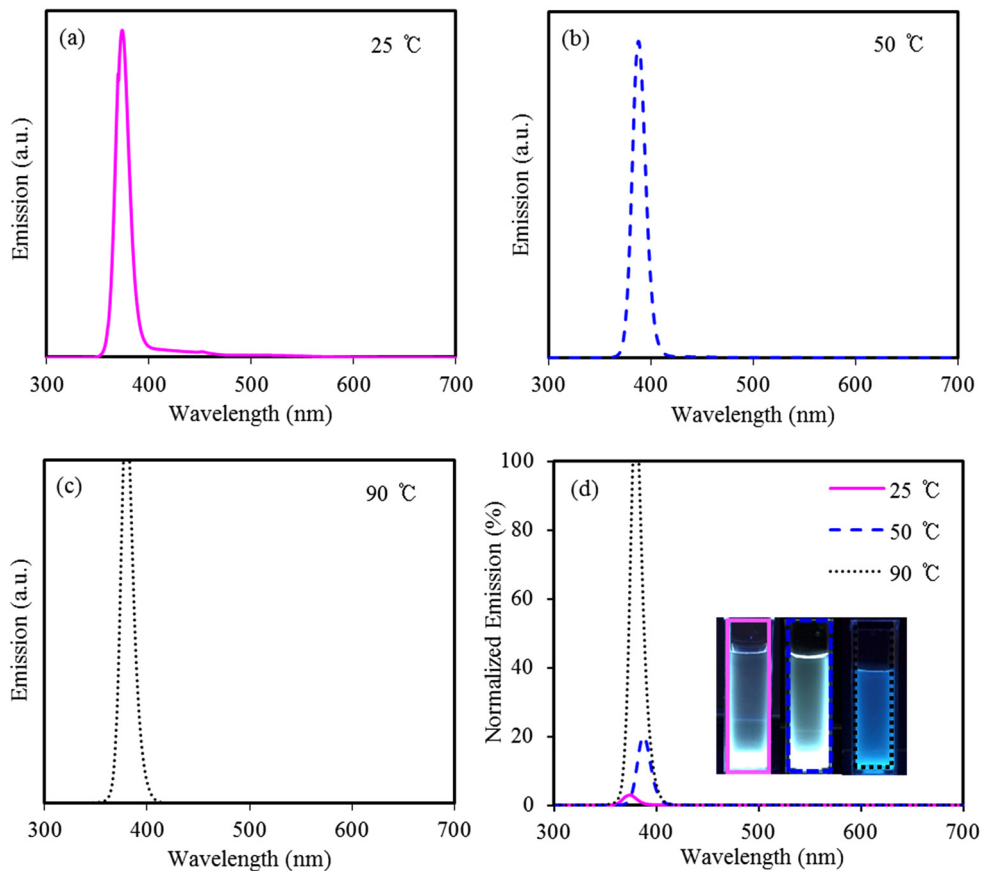


Fig. 1. PL emission spectra of ZnSe core synthesized at (a) 25 °C (b) 50 °C (c) 90 °C and (d) PL intensity comparison according to synthesis temperatures.

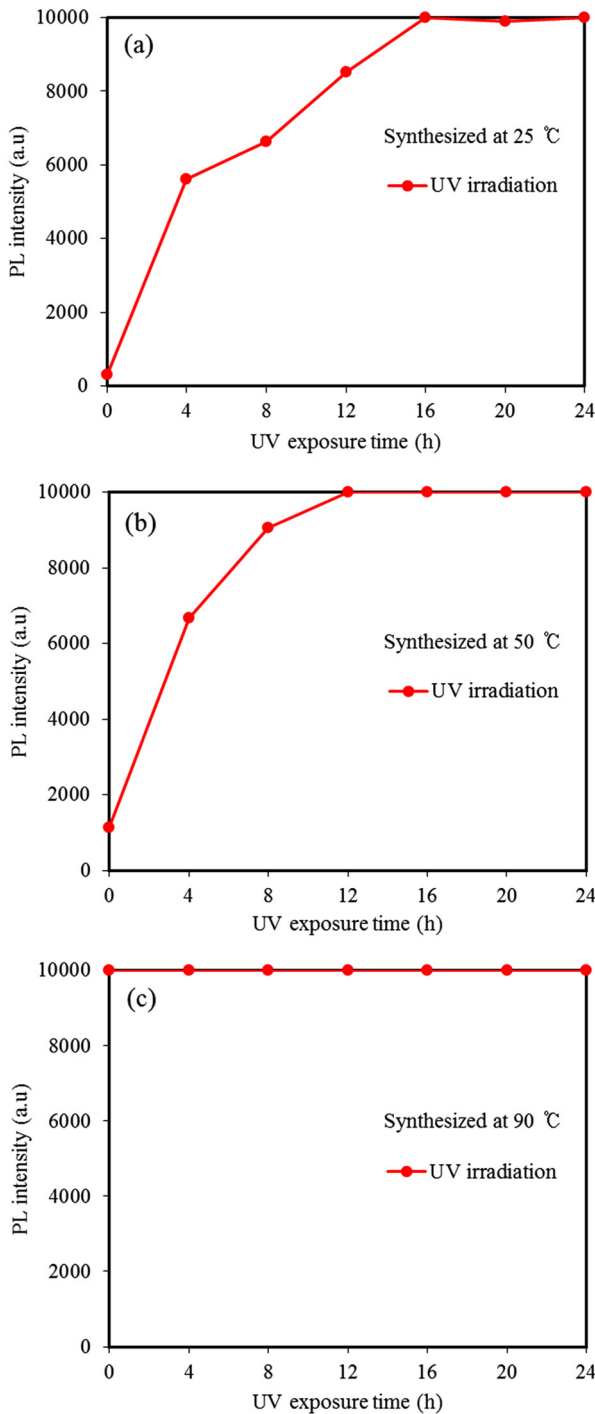


Fig. 2. Changes in PL intensity of GSH capped ZnSe core by UV irradiation process (a) 25 °C, (b) 50 °C and (c) 90 °C.

정으로 자외선을 조사하고 조사시간에 따른 발광강도의 변화를 관찰하였다. 25 °C에서 합성된 양자점의 경우 자외선 조사 후 PL 강도가 크게 증가하였으며, 그림 2(a)에서 보

듯이 초기 발광강도 302 (arbitrary unit)에서 16 시간 조사하였을 경우 PL강도 분석기기의 측정값 한계치 10,000 (arbitrary unit)까지 증가하였다. 50 °C에서 합성된 경우에도 자외선 조사 후 PL 강도가 증가하였으며, 그림 2(b)에 나타나듯 초기 1,140 (arbitrary unit)에서 12시간 조사하였을 때 측정값 한계치 10,000까지 증가하였다. 한편, 90 °C에서 합성된 경우는 초기 강도가 이미 측정값 한계치 10,000을 초과하였고, UV를 24시간 조사하여도 최대 강도 값을 유지하였다.

25 °C 또는 50 °C에서 합성되어 상대적으로 낮은 PL 발광 강도를 가진 ZnSe 양자점에 자외선 조사한 결과 90 °C에서 합성된 ZnSe와 대등한 발광 강도를 갖는 것을 확인하였다. 이는 저온에서 합성되어 발광강도가 낮은 ZnSe 양자점이라도 후처리 공정을 통해 고온 합성과 대등한 발광 특성을 가질 수 있다는 가능성을 보여준다. 본 연구에서는 리간드로 티올(thiol) 계 GSH를 사용하였는데, 자외선 조사로 인해 GSH가 분해되고 표면이 개질되어 발광특성이 향상된 것으로 판단된다. 티올계 리간드는 유기 황 화합물로서 외부 에너지에 의해 시스테인 결합의 황이 분해될 수 있다. 분해된 황은 양자점 표면의 Zn^{2+} 와 ZnS 결합을 형성한다. ZnS 결합은 표면에 존재하는 결합을 제어하며 여기자를 나노 입자 내부에 효과적으로 가두어 발광 강도를 향상시킨 것으로 판단된다 [26].

그림 1의 결과를 보면 고온에서 합성된 양자점의 초기 PL 강도가 상대적으로 높은 것을 알 수 있는데, 이는 고온일 경우 황이 가열에 의해 효과적으로 분해되어 고발광 특성에 기여하지만 저온 경우는 황이 분해되어 ZnS결합을 형성하기에 외부 에너지가 부족했던 것으로 보인다. 따라서 저온에서 합성된 ZnSe는 표면 결합이 제거되지 않아 낮은 발광 강도가 나타났으며 이를 극복하기 위해 외부 에너지를 가열이 아닌 자외선 조사로 후처리 하였을 경우, 가열과 마찬가지로 황이 방출되어 ZnS 결합을 형성하게 된 것으로 판단된다.

그림 2를 보면 자외선을 조사할 경우 측정 최대치까지 발광강도가 증가하였고, 그 값을 최대 측정시간인 24시간까지 유지하였다. 자외선 조사 시간이 길어질수록 GSH에서 더 많은 양의 황이 분해되고 ZnSe 격자 표면에 흡착되어 표면 개질이 일어난다. 하지만 지속적인 자외선 조사는 티올에서 S^{2-} 의 방출을 가속화하여 리간드 효과가 줄어들기 때문에 조사 시간이 길어질수록 ZnSe 양자점의 응집이 발생하여 불안정성을 초래한다 [28]. 문헌에 의하면 0.5~1.5 시간의 자외선 조사만으로도 입자 뭉침을 초래하여 발광특성을 저해한다고 보고하였다 [27-28]. 하지만 본

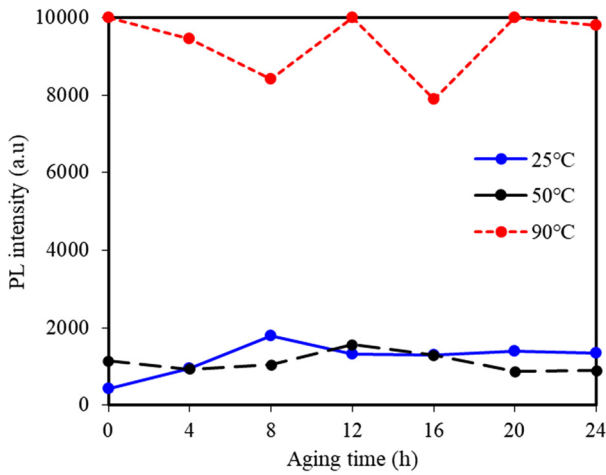


Fig. 3. Changes in PL intensity of GSH capped ZnSe core according to aging time in a dark room.

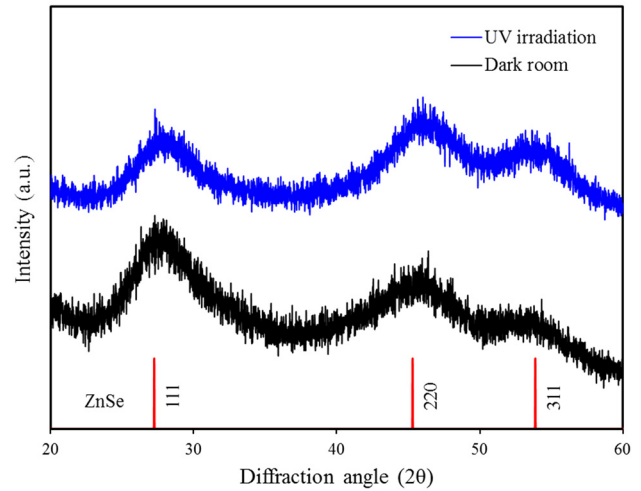


Fig. 4. XRD patterns of ZnSe core in a dark room and by UV irradiation process at 25 °C.

연구에서는 24시간까지 자외선 조사로 인해 입자 뭉침 현상은 발견되지 않았고 발광강도 역시 감소하지 않았다.

그림 3은 자외선의 영향이 없는 경우도 발광특성이 변할 수 있는지를 확인하기 위해 실시한 자연적 시효(aging)에 따른 PL 강도 관찰 결과이다. 대기 중에서는 태양이나 형광등에 기인하여 소량의 자외선 조사가 가능할 수 있어 자연적 시효는 암실에서 진행되었다. 암실에서 24시간 유지 하면서 강도를 측정 한 결과 모든 합성 온도에서 PL 강도의 변화가 뚜렷하지 않았으며, 평균적으로 합성 직후의 발광 강도가 유지되었다. 따라서 자외선이나 가시광선의 조사가 제한된 암실에서 진행된 자연시효는 ZnSe 발광특성에 영향을 미치지 않았다. 결론적으로 후처리 공정으로 도입된 UV조사로 인해 ZnSe의 발광 강도가 증가하였음을 알 수 있었다.

그림 4는 상온에서 합성하여 암실에서 보관한 ZnSe와 상온 합성 후 16시간동안 자외선을 조사한 ZnSe의 XRD 패턴을 각각 보여주고 있다. 일반적으로 ZnSe 결정은 입방정 아연 혼합 구조 (JCPDS No. 00-001-0690)를 가지고 있다. 암실에서 보관한 ZnSe의 회절 피크는 ZnSe의 (111), (220) 및 (311) 결정면에 해당하는 약 27.8°, 45.6°, 53.5°에 3개의 피크가 나타났다. 자외선 조사 후 ZnSe의 XRD 패턴은 입방 구조의 일반적인 패턴을 유지하지만 회절 피크는 28.2°, 46.5°, 53.9° 더 큰 각도로 이동하였다. 이는 ZnSe와 ZnS상 (JCPDS No. 00-003-0524) 사이에 위치함을 나타내며 자외선을 조사한 ZnSe에 ZnS 셀이 형성되었음을 보여주고 있다.

본 연구에서 수계 합성된 양자점에 UV를 조사할 경우

일어난 반응을 다음과 같이 정리할 수 있다. 합성된 ZnSe 표면에 흡착되어 있거나 용액 속에 잔존하는 리간드 글루타티온 (GSH)의 S-H결합이 UV 조사에 의해 분해되었으며 황이 S²⁻ 형태로 방출되었다. 방출된 S²⁻는 ZnSe 표면에 결합하지 못한 채 남아있는 Zn²⁺와 결합하여 ZnS를 형성하였다. ZnS형성은 XRD 피크 이동으로 확인하였고, 이러한 ZnS형성으로 인해 산화를 일으키는 표면결합 상태의 밀도가 감소되고, 불순물 준위에 속박되어 있는 여기자를 효과적으로 감소시키게 되었다. 이러한 이유로 UV 조사는 발광 강도의 향상을 초래하였다.

3.3 리간드에 따른 UV 조사 영향

그림 5는 50 °C에서 리간드 변화에 따른 자외선 조사 효과를 비교하기 위한 UV-vis흡수와 PL 발광 분석 결과이다. 리간드는 GSH, MPA, TGA로 변화하였으며 그 밖에 다른 조건은 동일하게 실험하였다. 그림 5(a)와 (b)는 GSH를 사용하여 합성한 ZnSe의 흡수와 발광특성 변화이다. 그림 5(a)의 UV-vis 스펙트럼 분석 결과를 보면 자외선 조사 시간에 상관없이 모두 395 nm의 같은 파장대에서 흡수가 일어났다. 그림 5(b)는 PL 스펙트럼 분석 결과로 자외선 조사 시간이 길어질수록 발광강도가 증가하였다. 초기 발광강도 2011 (arbitrary unit)에서 1시간 후에는 3940으로 대략 96% 증가하였다.

그림 5(c)와 (d)는 MPA를 사용하여 합성한 ZnSe의 다른 흡수와 발광특성 변화이다. 그림 5(c)는 UV-vis 스펙트럼 분석 결과로 조사 시간과 상관없이 모두 비슷한 흡수단을 보였다. 그림 5(d)는 PL 스펙트럼 분석 결과로 GSH가

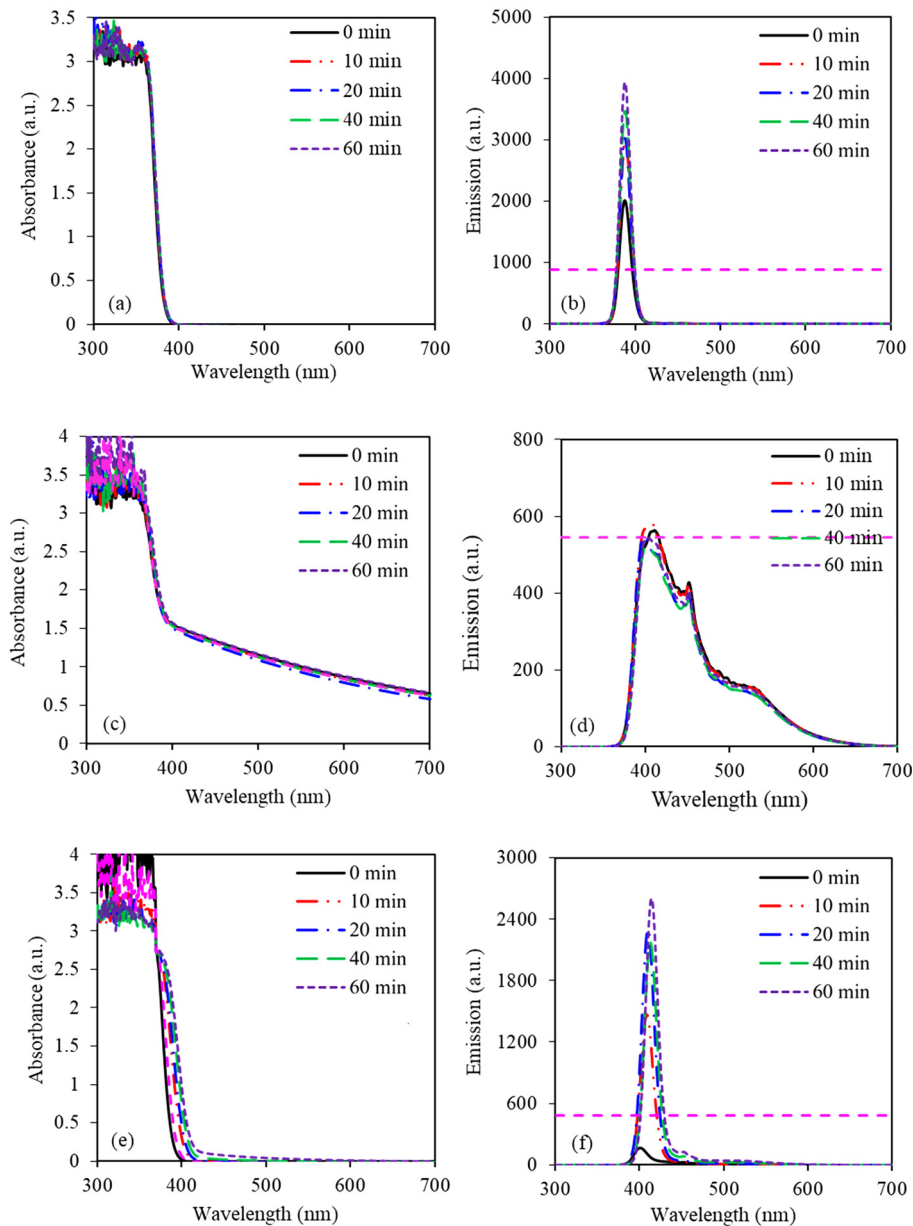


Fig. 5. UV-vis absorption spectra and PL emission spectra of ZnSe with varying ligands at 50 °C: (a) absorbance with GSH, (b) emission with GSH, (c) absorbance with MPA, (d) emission with MPA, (e) absorbance with TGA and (f) emission with TGA. In Fig. 4(b), (d), and (f), the horizontal dotted line represents the luminescence intensity value after aging for 60 minutes in a dark room.

캡핑된 ZnSe에 비해 넓은 스펙트럼이 나타났다. 발광 피크는 403 nm이외에 460 nm와 530 nm에서도 피크가 나타났다. 첫 번째 403 nm에서의 피크는 전자와 정공 쌍의 재결합에 기인한 양자점의 고유 엑시톤 방출이다. 두 번째 피크는 나노 크기에서 관찰되는 표면 결함 상태와 관련될 수 있다. 530 nm 부근의 넓은 피크는 deep level 상태에서 발생하며, Zn과 Se의 공공과 침입형 원자 사이의 결합으로 인한 방출이다 [31]. 고유 여기 발광을 제외한 피크

는 표면 트랩 상태와 관련하여 발광 특성을 저하시키므로 MPA는 ZnSe의 리간드로서 적절하지 않음을 알 수 있다. 또한, 자외선 조사에도 흡발광 특성에 변화가 없었으므로 자외선 조사에 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 그림 5(c)와 (d)는 TGA를 사용하여 합성한 ZnSe의 자외선 조사시간에 따른 흡수와 발광특성 변화이다. 그림 5(e)는 UV-vis 스펙트럼 분석 결과로 자외선 조사시간이 증가하면서 점차 red shift 되는 모습을 보였다. 그림 5(f)는 PL

스펙트럼 분석 결과로 발광강도가 초기 164에서 자외선 조사 1시간 후에는 2607로 약 16배 증가했다.

리간드 종류에 따른 자외선 조사 분석 결과, TGA를 사용한 ZnSe가 자외선 조사로 인한 영향을 가장 많이 받았다. 단시간 내에 PL 강도의 상승세가 컸다. 하지만 60분 동안 자외선 조사 후 최종 PL intensity는 2607로, GSH가 캡핑된 ZnSe의 자외선 10분 조사 후와 값이 근접했다. 리간드가 GSH인 ZnSe는 자외선 조사로 인한 발광 강도의 변화 폭이 TGA만큼 크지 않지만, 초기 발광 강도가 다른 리간드에 비해 확연히 높다. 따라서 세 종류의 리간드 중 ZnSe의 발광 특성 향상에 적합한 리간드는 MPA 보다 GSH와 TGA임을 확인하였다.

그림 5의 (a), (c), (e)를 보면 리간드 종류에 상관없이 UV-vis 스펙트럼에는 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다. 자외선의 조사가 ZnSe 나노 입자의 흡수 메커니즘에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 하지만 MPA를 제외한 GSH와 TGA를 사용한 경우에는 ZnSe 발광 특성에 큰 영향을 미쳤다. 이는 흡수와 달리 방출특성은 표면 결합 상태에 기인하기 때문이다 [32]. GSH와 TGA가 캡핑된 ZnSe에 자외선 조사 시간이 늘어날수록 발광 특성이 향상되는 것은 표면 결합 상태의 영향이 줄어들었다는 것을 나타내고 있다.

그림 6는 25 °C와 50 °C에서 각각 다른 리간드를 사용하여 합성한 양자점에 자외선을 조사한 후 발광강도 변화를 측정된 결과이다. GSH를 첨가한 ZnSe는 25 °C와 50 °C 모두에서 시간에 따라 발광강도가 증가하였다. 반면 MPA를 첨가한 것은 발광강도에 변화 없이 값이 유사하였다. TGA를 첨가한 것은 50 °C에서는 발광강도가 계속 증가하였으나, 25 °C에서는 10분 뒤 가장 높은 발광강도를 보이

고 이후로는 약간 감소하였다. GSH첨가 양자점은 온도와 무관하게 자외선 조사의 영향을 받으며 자외선을 조사할수록 발광강도가 증가하였다. 한편 MPA양자점은 자외선 조사에 크게 영향을 받지 않았으며, TGA양자점은 저온보다는 고온에서 자외선 조사 영향이 컸다.

4. 결 론

여러 온도에서 고발광 특성을 나타내는 ZnSe 나노 분말을 성공적으로 합성하였고, 자외선 조사가 ZnSe광물성에 미치는 영향을 조사하였다. 25 °C와 50 °C에서 합성된 ZnSe는 고온의 90 °C에서 합성된 나노 분말과 비교하여 높은 색 순도를 유지하였지만, 발광 강도에 있어서 약 20% 이하로 효율이 낮았다. 하지만 후처리 공정으로 자외선을 조사했을 경우, 일정 조사 시간 이후에 강도가 측정 한계치 10,000까지 향상되었는데, 이는 고온에서 합성된 ZnSe의 발광 강도와 대등한 결과이다. 또한 암실에서 자연 시효결과 각 온도에서 합성된 양자점 모두 발광강도의 변화가 측정되지 않아 자외선 조사에 의하여 강도가 증가하였음을 뒷받침하였다. 결론적으로 상온의 수계에서 합성된 ZnSe 양자점의 경우 낮은 발광강도의 단점을 후처리 공정인 자외선 조사로 극복할 수 있는 가능성을 제시하였다. UV 조사의 영향은 리간드에 따라 다르다는 것이 밝혀졌다. MPA가 캡핑된 ZnSe는 UV 조사에도 흡발광 특성 변화가 관찰되지 않았고, 표면 결합에 기인한 PL피크가 형성되어 ZnSe의 리간드로서 적합하지 않은 것으로 판명되었다. 반면에 GSH나 TGA가 첨가된 ZnSe는 UV 조사에 의해 발광 특성이 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 2021년도 성신여자대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Reiss, *New J. Chem.* **31**, 1843 (2007).
2. Y. G. Kim, *Ceramist*, **16**, 42 (2013).
3. M. B. Kim and J. W. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 476 (2021)
4. P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, and A. Pron, *Mater. Chem. Phys.* **84**, 10 (2004).
5. B. S. Song, J. Heo, and C-J Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **35**, 3601 (2014).

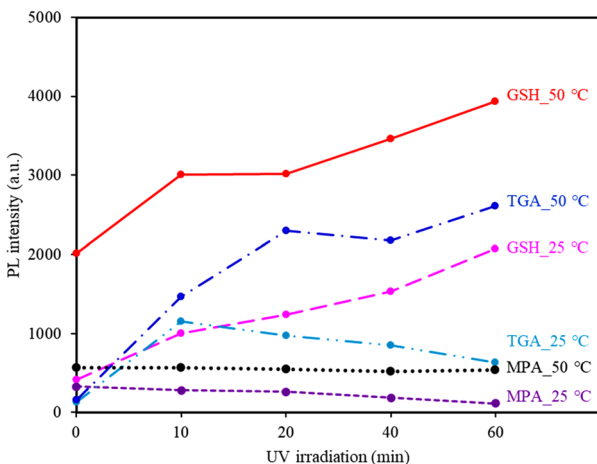


Fig. 6. Changes in PL intensity of ZnSe with varying ligands at 25 °C and 50 °C.

6. J. Y. Park, D. W. Jeong, K. M. Lim, Y. H. Choa, W. B. Kim, and B. S. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **415**, 8 (2017).
7. F. Mirnajafizadeh, D. Ramsey, S. McApline, F. Wang, P. Reece, and J. A. Stride, *Mater. Sci. Eng. C*, **64**, 167 (2016).
8. R. Hernández, E. Rosendo, R. Romano-trujillo, A. I. Oliva, G. García, and G. Nieto, *Mater. Lett.* **159**, 229 (2015).
9. P. Shao, Q. Zhang, Y. Li, and H. Wang, *J. Mater. Chem.* **21**, 151 (2011).
10. G. Xue, W. Chao, N. Lu, and S. Xingguang, *J. Lumin.* **131**, 1300 (2011).
11. D. Zhao, J.-T. Li, F. Gao, C. Zhang, and Z. He, *RSC Adv.* **4**, 47005 (2014).
12. Z. H. Lin, M. Q. Wang, L. Z. Wei, X. H. Song, Y. H. Xue, and X. Yao, *J. Alloys Compd.* **509**, 8356 (2011).
13. X. Xu, Z. Qi, Z. Zhao, C. Wang, C. Lu, S. Xu, and Y. Cui, *New J. Chem.* **39**, 8818 (2015).
14. X. Guo, Y. Kuang, S. Wang, Z. Li, H. Shen, and L. Guo, *Nanoscale*, **10**, 18696 (2018).
15. W. H. Sim, S. Y. Kim, W. H. Shin, and H. M. Jeong, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 137 (2020)
16. S. Mabrouk, H. Rinnert, L. Balan, S. Blanchard, J. Jasniewski, G. Medjahdi, R. B. Chaabane, and R. Schneider, *J. All. Comp.* **858**, 158315 (2021).
17. F. Jiang and A. J. Muscat, *Langmuir*, **28**, 12931 (2012).
18. Z. Deng, F. L. Lie, S. Shen, I. Ghosh M. Mansuripur, and A. J. Muscat, *Langmuir*, **25**, 434 (2009).
19. L. Sun, F. Gong, C. Zhou, H. Wang, and S. Yao, *Mater. Express*, **5**, 219 (2015).
20. G. J. Back, H. Y. Song, M. S. Lee, and H. S. Hong, *J. Korean Powder Metall. Inst.* **28**, 44 (2021)
21. F. Amirian, M. Molaei, M. Karimipour, and A. R. Bahador, *J. Lumin.* **196**, 174 (2018).
22. D. Souri, K. Ahmadian, and A. R. Khezripouri, *J. Elec. Mater.* **47**, 6759 (2018).
23. R. Khafajeh, M. Molaei, and M. Karimipour, *Luminescence*, **32**, 581 (2017).
24. H. Qian, X. Qiu, L. Li, and J. Ren, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9034 (2006).
25. A. Shavel, N. Gaponik, and A. Eychmulle, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5905 (2004).
26. L. Ding, Z. Peng, P. Zhou, G. J. Cheng, Q. Nian, D. Lin, J. Zhou, and Y. Liang, *J. Fluoresc.* **16**, 1663 (2015).
27. Z. Fang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhong, and L. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14145 (2009).
28. G. Lan, Y. Lin, Y. Huang, and H. Chang, *J. Mater. Chem.* **17**, 2661 (2007).
29. R. Zhu, Z. Luo, H. Chen, Y. Dong, S.-T. Wu, *Opt. Express*, **23**, 23680 (2015).
30. A. Sobhani and M. Salavati-Niasari, *J. Mol. Liq.* **219**, 1089 (2016).
31. R. Khafajeh, M. Molaei and M. Karimipour, *Luminescence*, **32**, 581 (2016).
32. B. Ke, X. Bai, R. Wang, Y. Shen, C. Cai, K. Bai, R. Zeng, B. Zou, and Z. Chen, *RSC Adv.* **7**, 44867 (2017).