



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124868
(43) 공개일자 2019년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/88 (2006.01) H01L 31/0296 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/883 (2013.01)
H01L 31/0296 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0048857
(22) 출원일자 2018년04월27일
심사청구일자 2018년04월27일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
정광섭
서울특별시 성동구 행당동 행당동대림아파트 11
8동 1203호
최동선
경기도 성남시 분당구 산운로 55(운중동 산운마
을관교월든힐스3단지아파트) 307동 104호
윤빛나
서울특별시 동대문구 한천로 248(휘경동 주공아
파트) 101동 1502호
(74) 대리인
특허법인다나

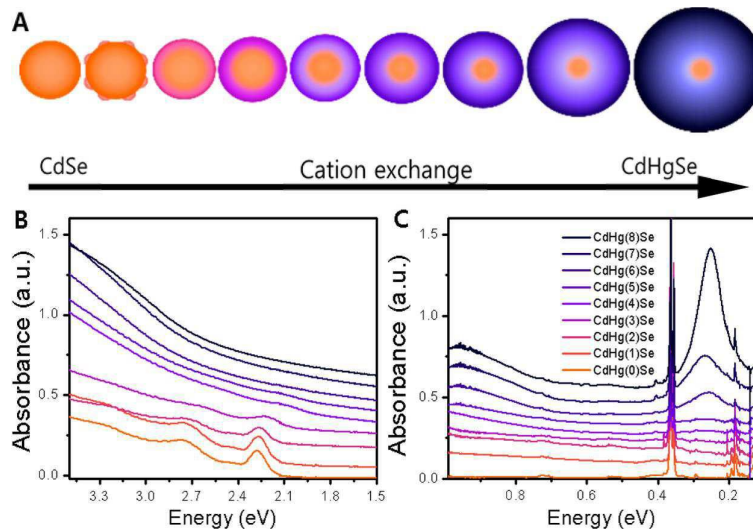
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 양자점 떠내 전자전이 제어법

(57) 요약

본 발명은 양자점의 구성물질 고유의 흡발광 영역을 넘어 고유의 밴드갭보다 작은 영역에서의 전자 전이를 제어하고 나아가 국소 표면 플라즈몬 공명 영역으로의 전자 전이를 제어할 수 있는 양자점, 이를 포함하는 광 검출 소자, 양자점 제조방법, 양자점의 전자 전이 제어방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/02966 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017047421

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원-신진연구

연구과제명 콜로이드 양자점의 전도띠 내 및 원자가띠 내의 락스전이를 통한 중/장파장 적외선 광원
생산 및 광전자적 응용

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구성을 만족하는 양자점:

[화학식 1]

$MxCyTz$

상기 화학식 1에서,

M은 Cd, Zn 및 Hg로 이루어진 군으로부터 선택되고,

C는 M과 다르면서 Hg, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택되며,

T는 Se, S 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x, y 및 z는 각각 M, C 및 T의 원자 수의 비율을 나타내며,

x 및 y는 0.1:99.9 내지 99.9:1의 비율을 만족하고,

x 및 z는 0.1:100 내지 100:0.1의 비율을 만족한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 1은 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 이고, x는 0 초과 1 미만인 양자점.

청구항 3

제2항에 있어서,

Cd:Hg가 12:88 이하일 때 가시광선 영역에서 흡광과 발광을 하고, Cd:Hg가 12:88를 초과할 때 적외선 영역에서 흡광과 발광을 하면서 국소 표면 플라즈몬 공명 현상을 나타내는 양자점.

청구항 4

제2항에 있어서,

Cd:Hg가 12:88 미만일 때 반도체 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm 이하이며, Cd:Hg가 12:88 이상일 때 반-금속 내지 금속 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm를 초과하는 양자점.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 양자점을 포함하는 광 검출 소자.

청구항 6

하기 화학식 1의 구성을 만족하는 양자점의 제조방법으로서,

$MxTz$ 중 M과 C의 양이온 교환을 통해 합금 나노결정을 제조하는 양자점 제조방법:

[화학식 1]

$MxCyTz$

상기 화학식 1에서,

M은 Cd, Zn 및 Hg로 이루어진 군으로부터 선택되고,

C는 M과 다르면서 Hg, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택되며,
T는 Se, S 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고,
x, y 및 z는 각각 M, C 및 T의 원자 수의 비율을 나타내며,
x 및 y는 0.1:99.9 내지 99.9:1의 비율을 만족하고,
x 및 z는 0.1:100 내지 100:0.1의 비율을 만족한다.

청구항 7

하기 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점의 조성을 조절함으로써, 밴드갭 전이로부터 대역간 전이를 포함하여 국소 표면 플라즈몬 공명까지 양자점의 전자 전이를 제어하는 방법:

[화학식 1]

$M_xC_yT_z$

상기 화학식 1에서,

M은 Cd, Zn 및 Hg로 이루어진 군으로부터 선택되고,
C는 M과 다르면서 Hg, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택되며,
T는 Se, S 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고,
x, y 및 z는 각각 M, C 및 T의 원자 수의 비율을 나타내며,
x 및 y는 0.1:99.9 내지 99.9:1의 비율을 만족하고,
x 및 z는 0.1:100 내지 100:0.1의 비율을 만족한다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점의 구성물질 고유의 흡발광 영역을 넘어 고유의 밴드갭보다 작은 영역에서의 전자 전이를 제어하고 나아가 국소 표면 플라즈몬 공명 영역으로의 전자 전이를 제어할 수 있는 양자점, 이를 포함하는 광 검출 소자, 양자점 제조방법, 양자점의 전자 전이 제어방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존 양자점(QD) 재료들의 광검출(photodetection)은 가시광선에 한정되어 있고 적외선을 포함하지 못한다.

[0003] 또한, 현재 판매되는 실제 제품의 성능을 살펴보면, 넓은 영역대를 가지는 실제 제품은 광검출이 아닌 열 출력 센서(thermal power sensor) 제품들로서, 감응성이 낮고 활용도가 넓지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 가시광선뿐만 아니라 적외선 영역에서의 흡발광 및 광검출이 가능한 양자점, 이를 포함하는 광 검출 소자, 양자점 제조방법, 양자점의 전자 전이 제어방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해, 하기 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점을 제공한다.

[0006] [화학식 1]

[0007] $M_xC_yT_z$

[0008] 상기 화학식 1에서,

- [0009] M은 Cd, Zn 및 Hg로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0010] C는 M과 다르면서 Hg, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- [0011] T는 Se, S 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0012] x, y 및 z는 각각 M, C 및 T의 원자 수의 비율을 나타내며,
- [0013] x 및 y는 0.1:99.9 내지 99.9:1의 비율을 만족하고,
- [0014] x 및 z는 0.1:100 내지 100:0.1의 비율을 만족한다.
- [0015] 본 발명에서 화학식 1은 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 일 수 있고, x는 0 초과 1 미만일 수 있다.
- [0016] 본 발명에서 Cd:Hg가 12:88 이하일 때 가시광선 영역에서 흡광과 발광을 할 수 있고, Cd:Hg가 12:88를 초과할 때 적외선 영역에서 흡광과 발광을 하면서 국소 표면 플라즈몬 공명 현상을 나타낼 수 있다.
- [0017] 본 발명에서 Cd:Hg가 12:88 미만일 때 반도체 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm 이하일 수 있으며, Cd:Hg가 12:88 이상일 때 반-금속 내지 금속 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm를 초과할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상술한 양자점을 포함하는 광 검출 소자를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점의 제조방법으로서, $MxTz$ 중 M과 C의 양이온 교환을 통해 합금 나노결정을 제조하는 양자점 제조방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점의 조성을 조절함으로써, 밴드갭 전이로부터 대역간 전이를 포함하여 국소 표면 플라즈몬 공명까지 양자점의 전자 전이를 제어하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 종래에 CdSe는 가시광선 영역에서 흡광 및 발광을 하는 물질로서 잘 알려져 있으나, CdSe만을 가지고는 중간-적외선 영역에서의 흡광 발광을 할 수가 없었다. 그러나, 본 발명에서는 Hg 양이온 치환방식으로 인하여 CdHgSe를 합금 형태로 합성함으로써, 중간-적외선 영역에서 흡광 및 발광을 할 수 있게 되었다. 이는 양이온 치환에 사용된 Hg 이온에 의한 전자 중-도핑(heavy doping) 현상으로서, 물질번호 8번에서 보여주는 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)이 기인되는 현상을 잘 설명하여 준다. 또한, 이러한 물질을 사용하면, 반도체(물질번호 0~5)에서 반-금속(물질번호 6~8, 8번은 좀 더 금속의 성질)의 성질로 넘어가는 것을 잘 설명하여 주며, 이는 Cd:Hg의 양이 점점 증가함에 따라 기인되는 것으로 확인하였다. 이러한 물질을 사용하면 새로운 광검출기를 만들 수 있을 것으로 기대되며, 이러한 중-도핑을 통한 합성 방법으로 인하여, 종래에 벌크 밴드갭보다 작은 에너지의 밴드갭을 만들거나 사용할 수 없었던 양자점 물질들 또한 작은 에너지의 밴드갭을 사용할 수 있는 것에 큰 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1A는 CdSe(황색)로부터 $Cd_xHg_{1-x}Se$ (적색부터 흑색) 나노결정으로의 양이온 교환의 개략도이고, 도 1B 및 1C는 가시광선 및 적외선 영역에서 CdSe로부터 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 콜로이드성 양자점까지 흡광 스펙트럼 변화를 나타낸다.
- 도 2A는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 정상-상태 광발광, 도 2B는 시간-분해 광발광 스펙트럼, 도 2C는 UV 조사에서 PL을 발광하는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ CQD의 이미지, 도 2D는 EDS 분석에 근거하여 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 금속-대-칼코게나이드 비율을 나타낸다.
- 도 3A 및 3B는 CdSe 및 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지(스케일 바 = 10 nm), 도 3C는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 HRTEM 이미지(스케일 바 = 5 nm), 도 3D는 CdSe(오렌지색) 및 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정(적색부터 흑색)의 X-선 회절 스펙트럼을 나타내며, 상부 및 하부 피크는 HgSe 및 CdSe의 참고 첨가연광 데이터에 해당한다.
- 도 4는 고-각도 환형 암-시야(HAADF)-STEM 이미지(A, F), 그리고 CdHg(5)Se CQD(B-E) 및 CdHg(8)Se CQD(G-J)의 원소 맵핑을 나타내고, 이때 Cd(녹색), Hg(청색) 및 Se(적색)이다.
- 도 5는 실온에서 측정된 CdSe(황색) 및 $Cd_xHg_{1-x}Se$ (적색부터 흑색) 나노결정의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼

을 나타낸다.

도 6은 중간-IR 광전류 측정으로서, 도 6A는 광전류 측정 셋업의 개략도이고, 도 6B는 중간-IR 광에서 $Cd_xHg_{1-x}Se$ QD 고체 및 CdSe QD 고체(삽입도)의 광전류 반응을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0024] 반도체로부터 금속으로의 전이는 나노재료에서 큰 관심이 되었는데, 그 이유는 전자 밀도에 따라 양자 구속 효과가 나노재료의 특성에서 다르게 반영되기 때문이다. 예를 들어, 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)은 나노결정 크기에 불감성이고, 반면에 CdSe 콜로이드성 양자점(CQD)과 같은 반도체 나노결정의 밴드갭 에너지는 나노결정 크기 감소에 따라 증가한다. 화학물질을 이용한 표면 처리를 통해 밴드갭으로부터 대역간 전이로, 또는 대역간 전이로부터 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)으로 주요 전자 전이를 이동시키는 것이 가능하다. 원론적으로, 전자 밀도의 증가는 나노결정의 밴드갭으로부터 LSPR로 주요 전자 전이를 변화시키는데, 이는 반도체로부터 금속으로의 상 변화를 통해 나노결정의 내부로부터 외부, 즉 표면으로 주요 전자 전이의 공간 시프트를 암시한다.

[0025] 캐리어 밀도 제어는 기초 과학뿐만 아니라, 나노결정-기반 장치 응용에서도 중요하다. 예를 들어, 나노결정 필름 상의 금속 이온 처리는 고체-상태 나노결정 트랜지스터에서 캐리어 이동도를 향상시킨다. 나노결정 표면 상의 후-처리는 또한 방사 재결합을 촉진하여, 발광 응용을 위한 양자 수율을 높인다. 또한, 후처리를 이용한 표면 원자의 조심스러운 제어에 의해, 나노결정의 공기-안정성 또한 얻을 수 있다. 따라서, 나노결정 상의 금속 이온 처리를 통한 조성 변화는 장치 응용을 위해 많은 이점을 갖는다.

[0026] 그럼에도, 반도체로부터 금속 나노결정으로의 전이를 모니터링하는데 제한된 정보만이 개시되었다. 합성 중에 원자 수준에서 조심스러운 제어를 통해 반도체로부터 금속으로의 전이를 조사하는 것은 반도체 콜로이드성 양자점의 광학적, 전기적 및 자기적 특성의 명확한 이해를 제공할 것이다. 또한, 반도체 나노결정으로부터 금속 나노결정으로의 전이는 대역간 전이 및 LSPR과 같은 흥미로운 광학 특성을 나타내서, 원칙적으로 밴드갭 전이로 달성될 수 없었던, 벌크 밴드갭보다 작은 에너지에 접근할 기회를 제공한다.

[0027] 간단한 양이온 교환 방법은 대역간 전이를 통해 중간-IR 및 원-IR 범위 파장을 이용할 수 있게 하며, 해당 범위에는 통신에 이용된 3개의 대기 흡수범위가 존재한다. 양이온 교환을 통해 전자 파장을 최적화함으로써 전기적, 광학적 및 생물학적 응용을 위한 밴드갭 전이뿐만 아니라, 나노결정의 많은 가능한 전자 전이를 완전히 이용하여 더 높은 효율의 광발전 등에 사용 가능하다. 합금 또는 코어-셸과 같은 불균일 나노결정은 재료의 전자 전이를 제어하는 다재 다능함을 제공한다. 앞서 많은 종류의 양자점들에 대한 파장 조절 가능성이 연구되었지만, 캐리어 밀도에서 작은 변동을 갖는 짧은-범위 파장의 밴드갭 전이에만 제한되었다. 또한, 불균일 나노재료에서 관측된 전자 전이는 단순히 밴드갭 전이이었다.

[0028] 본 발명은 하기 화학식 1의 조성을 만족함으로써, 양자점의 구성물질 고유의 흡발광 영역을 넘어 고유의 밴드갭보다 작은 영역에서의 전자 전이를 제어하고 나아가 국소 표면 플라즈몬 공명 영역으로의 전자 전이를 제어할 수 있는 양자점을 제공한다.

[0029] [화학식 1]

[0030] $MxCyTz$

[0031] 상기 화학식 1에서,

[0032] M은 Cd, Zn 및 Hg로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0033] C는 M과 다르면서 Hg, Zn 및 Cd로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0034] T는 Se, S 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0035] x, y 및 z는 각각 M, C 및 T의 원자 수의 비율을 나타내며,

[0036] x 및 y는 0.1:99.9 내지 99.9:1의 비율을 만족하고,

[0037] x 및 z는 0.1:100 내지 100:0.1의 비율을 만족한다.

[0038] 바람직하게는, 화학식 1에서 M은 Cd이고, C는 Hg이며, T는 Se이고, 즉 Cd-Hg-Se의 삼원 합금일 수 있다. 이때,

x는 0 초과 1 미만이고, y는 1-x이며, z는 1이고, 즉 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 일 수 있다.

- [0039] $Cd_xHg_{1-x}Se$ 에서 Cd:Hg가 12:88 이하(99.1:0.1 이상)일 때 가시광선 영역에서 흡광과 발광을 할 수 있고, Cd:Hg가 12:88를 초과할(0.1:99.1 이하일) 때 적외선 영역에서 흡광과 발광을 하면서 국소 표면 플라즈몬 공명 현상을 나타낼 수 있다. Cd:Hg는 두 원소의 원자% 비율을 의미할 수 있다. 가시광선 영역은 400 내지 700 nm의 파장 범위를 의미할 수 있다. 적외선 영역은 0.75 μm 내지 1 mm의 파장 범위를 갖는데, 이 중에서 근적외선 영역은 0.75 내지 3 μm , 중간-적외선 영역은 3 내지 25 μm , 원적외선 영역은 25 μm 이상의 파장 범위를 의미할 수 있다.
- [0040] $Cd_xHg_{1-x}Se$ 에서 Cd:Hg가 12:88 미만(99.1:0.1 이상)일 때 반도체 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm 이하(2 nm 이상)일 수 있으며, Cd:Hg가 12:88 이상(0.1:99.1 이하)일 때 반-금속 내지 금속 성질을 갖고 평균 입경이 4 nm를 초과할(15 nm 이하일) 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 실시예와 같이 수은 전구체의 첨가 횟수에 따라 물질번호 0번부터 8번까지 구분하면, 물질번호 0번은 Cd:Hg가 100:0이고, 평균 입경은 2.5 ± 0.4 nm일 수 있다. 물질번호 1번은 Cd:Hg가 약 87:13이고, 평균 입경은 2.4 ± 0.4 nm일 수 있다. 물질번호 2번은 Cd:Hg가 약 58:42이고, 평균 입경은 약 3 nm일 수 있다. 물질번호 3번은 Cd:Hg가 약 31:69이고, 평균 입경은 3.5 ± 0.6 nm일 수 있다. 물질번호 4번은 Cd:Hg가 약 19:81이고, 평균 입경은 3.9 ± 0.5 nm일 수 있다. 물질번호 5번은 Cd:Hg가 약 12:88이고, 평균 입경은 4.4 ± 0.7 nm일 수 있다. 물질번호 6번은 Cd:Hg가 약 8:92이고, 평균 입경은 5.3 ± 1.1 nm일 수 있다. 물질번호 7번은 Cd:Hg가 약 5:95이고, 평균 입경은 8.1 ± 2.8 nm일 수 있다. 물질번호 8번은 Cd:Hg가 약 2:98이고, 평균 입경은 11.3 ± 1.3 nm일 수 있다.
- [0042] 물질번호 0번에서 8번으로 갈수록 점점 금속성으로 변하며, 물질번호 0~5번은 가시광선 영역에서의 흡광 및 발광을 하고, 물질번호 6~8번은 중간-적외선 영역에서의 흡광 및 발광을 하며, 물질번호 7~8번은 국소표면 플라즈몬 공명 현상을 보일 수 있다. 반-금속과 금속 성질을 구분하자면, 반-금속은 물질번호 5~7번에 해당하고, 물질번호 8번은 금속에 가까운 성질을 보일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 상술한 양자점을 포함하는 광 검출 소자를 제공한다. 광 검출 소자는 빛을 검출하여 그 강도를 전기신호로 변환하는 트랜스듀서를 의미할 수 있다. 광 검출 소자의 종류에는 광전지, 광도전 소자, 포토다이오드, 포토트랜지스터, 광전자 증배관, 광전관 등이 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점의 제조방법으로서, $MxTz$ 중 M과 C의 양이온 교환을 통해 합금 나노결정을 제조하는 양자점 제조방법을 제공한다. 예를 들어, 출발 재료로서 CdSe 양자점을 사용하고, Cd를 Hg로 양이온 교환함으로써, $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정을 제조할 수 있다. Cd 전구체로는 CdO를 리간드에 녹인 것을 사용할 수 있다. Se 전구체로는 Se를 리간드에 녹인 것을 사용할 수 있다. Hg 전구체로는 Hg-올레일아민을 사용할 수 있다. Cd 전구체와 Se 전구체를 반응시켜 CdSe 양자점을 먼저 제조한 후, 여기에 Hg 전구체를 한 방울씩 첨가함으로써, 양이온 교환을 통해 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정을 제조할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명은 화학식 1의 조성을 만족하는 양자점의 조성을 조절함으로써, 밴드갭 전이로부터 대역간 전이를 포함하여 국소 표면 플라즈몬 공명까지 양자점의 전자 전이를 제어하는 방법을 제공한다. $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 조성은 Hg 전구체의 첨가 횟수 조절 등을 통해 제어될 수 있다. 상술한 바와 같이, $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 조성 변화에 따라, 가시광선 영역부터 중간 적외선 영역까지, 밴드갭 전이로부터 대역간 전이를 포함하여 국소 표면 플라즈몬 공명까지 양자점의 전자 전이를 제어할 수 있다.
- [0046] [실시예]
- [0047] 본 실시예에서는 양이온 교환 공정을 통해 나노결정 조성을 변화시킴으로써 가시광선부터 중적외선 범위의 넓은 파장-조절 가능한 전자 전이를 갖는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ II-II-VI 합금 나노결정을 제공한다. 주요 전자 전이는 셀 성장과 함께 CdSe CQD의 밴드갭으로부터 중적외선 대역간(하위대역간) 전이로 변하고, 최종적으로 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 대역으로 변한다. 가시광선 밴드갭 흡광 특징으로부터 중적외선 대역간 단일 피크 특징으로의 변화는 양이온-교환된 콜로이드성 나노결정의 독특한 특성이다. 더구나, 나노결정에서 전자 밀도의 증가로부터 일어난 LSPR은 주파수 선택성 및 좁은 밴드폭을 유지하면서 넓은 광학 범위를 커버하는 다재 다능한 콜로이드성 나노결정 성질을 제공한다. 나노결정 내부에서 공간적으로 비국소화된 밴드갭 전이는 나노재료의 표면에서 주로 일어나는 LSPR로 변했고, 이는 전이가 나노결정의 내부로부터 외부, 즉 표면으로 공간적으로 이동하였음을 암시한다. 또한, 양이온 교환 합성 중에 해당 자기 특성이 측정되었고, 불균일 재료를 이용한 양이온 교환 및 셀-성

장에 의해 반도체 나노결정의 관측된 변화의 근본적인 메커니즘을 이해하는 귀중한 정보를 제공한다.

1. 실험 섹션

(1) CdSe 합성, 양이온 교환, 및 셀 성장

1.25 mmol의 CdO 및 0.5 mmol의 스테아르산을 10 mL의 옥타데센(ODE)이 들은 100 mL 둥근-바닥 플라스크에 넣었다. 혼합물을 85℃에서 30분 동안 진공 처리하였다(~700 mTorr). 이후 온도를 200℃로 올리고 2시간 동안 Ar 하에 두어 맑고 투명한 용액을 형성하였다. 가열원을 반응 플라스크로부터 제거하고, 1 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 및 1 g의 옥타데실아민(ODA)을 85℃에서 플라스크에 주입하였다. 혼합물을 85℃에서 30분 동안 탈가스 처리하고, 반응을 위해 온도를 280℃로 설정하였다. Se 전구체의 경우, 0.25 mmol의 Se를 4 mL의 트리옥틸포스핀(TOP)에 음파처리로 용해시켰다. 280℃에서, Se 전구체를 강한 교반 속도에서 신속하게 주입하였고, 온도는 일시적으로 230-240℃로 떨어졌다. 반응을 2분 동안 진행하고, 공기 송풍으로 냉각시켰다. CdSe 양자점(QD)은 아세톤, 메탄올 및 클로로포름을 이용하여 원심분리에 의해 잔류 유기 재료로부터 분리하였다. ODE (6 mg/mL) 중 5 밀리리터의 CdSe 콜로이드성 양자점(CQD)을 50 mL 둥근-바닥 플라스크에서 제조하고 85℃에서 1시간 동안 탈가스 처리하였다. 0 내지 1 mL의 80 mM Hg-올레일아민을 150℃에서 한 방울씩 주입하였다. Hg²⁺가 CdSe 나노결정에 효율적으로 확산될 수 있도록 교반 속도를 낮췄다. 양이온 교환을 2분 동안 유지한 후, 온도를 실온까지 점차 냉각시켰다. 비극성 용매를 첨가함으로써, 나노결정을 과잉의 유기 리간드 및 양이온으로부터 수집하였다.

(2) UV/Vis 및 IR 광학 측정

자외선(UV)/가시광선 흡광 스펙트럼은 Agilent 8453 다이오드 어레이 분광 광도계(Agilent technologies, U.S.)를 이용하여 얻었다. 여기 소스는 텅스텐/듀테륨 램프이었고, 그레이팅 및 슬릿을 이용하여 단색화하였다. 형광 측정은 Hitach F-7000 형광 분광계(Hitachi, Ltd., Japan)로 수행하였다. 발광 스펙트럼은 5 nm의 대역폭 및 400 V의 광전자 증배관(PMT) 전압을 이용하여 수집하였다. 1×1 cm² 석영 큐벳은 모든 UV/가시광선 광학 측정에서 사용되었다. Cd_xHg_{1-x}Se 합금의 대역간 전이 및 표면 리간드의 진동 모드는 0.482 cm⁻¹의 해상도를 갖는 Nicolet iS10 푸리에 변환 적외선 분광계(FTIR, Thermoscientific)를 이용하여 얻었다. 콜로이드성 나노결정(NC)을 ZnS 윈도우(25.4×2 mm) 사이에 500 μL 스페이서를 갖는 탈착 가능한 액체 샘플 셀에 로딩하였다. 적외선-투명 용매인 테트라클로로에틸렌을 사용하여 적외선(IR) 흡광을 위해 NC를 분산시켰다.

(3) 시간-분해 형광 분광법

각 샘플의 광자 수명은 시간-상관 단광자 계수(TCSPC) 방법을 이용하여 측정하였다. 샘플은 520 nm 펄스 레이저(LDH-P-C-520)를 이용하여 여기시켰다. 형광 발광은 정상-상태로 관측된 최고 발광 강도의 파장에서 측정하였고 PMT 검출기를 이용하여 수집하였다. 상기 TCSPC 장비의 장비 응답시간 함수는 약 570 ps 반치폭을 가졌다.

(4) 중간-IR 발광

적외선 발광 온/오프 측정을 위해, CQD 필름에 1.84 W/cm²의 레이저 출력을 갖는 532 nm 펄스 레이저를 조사하였다. 펄스 레이저는 CQD 필름 및 빔 덤프에 분할되어 일정한 빔 직경 및 펄스 시간을 얻었다. 대역간 광발광은 HgCdTe(MCT) 검출기로 수집하였다. 게르마늄(Ge) 윈도우를 검출기의 앞쪽에 두어 가시광선을 차단하였다.

(5) X-선 회절

흑연-단색화 Cu Kα(λ=1.54056Å)를 구비한 Rigaku D/Max Ultima III X-선 회절계를 이용하여 합금의 격자 구조를 확인하였다. 조사 출력은 40 kV 및 30 mA로 설정하였다. 회전 패턴은 0.01° 샘플링 폭으로 기록하였다.

(6) TEM 이미지/EDS 분석/HAADF-STEM

NC의 크기 및 원소 분석은 300 kV의 가속 전압에서 에너지-분산형 X-선 분광법(EDS)으로 Tecnai G2 F30ST(FEI) 현미경을 이용하여 수행하였다. 고-각도 환형 암-시아-주사 투과 전자 현미경(HAADF-STEM) 이미지는 Chemi-STEM 기술을 갖는 FEI Double Cs Corrected Titan3 G2 60-300 S/TEM 장치를 이용하여 얻었다. EDS 원소 맵핑 데이터는 XFEG 고효율 검출 시스템을 갖는 Super-X 검출기를 이용하여 수집하였고, 샘플 영역에 매우 가까운 4개의 FEI-설계 실리콘 드리프트 검출기를 통합하였다.

(7) ¹H NMR 분광법

- [0062] ^1H 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼은 Bruker 500 MHz 분광계에 기록하였다. NMR 용매, 0.03% 테트라메틸실란을 함유하는 CDCl_3 을 내부 표준으로 사용하였다.
- [0063] (8) X-선 광전자 분광법(XPS)
- [0064] X-선 광전자 분광법(XPS) 측정은 여기 소스로서 단색 Al K α X-선을 갖는 X-틀 시스템(ULVAC-PHI)에서 수행하였다. 패스 에너지는 서베이 스캔을 위해 280 eV에 고정하였다.
- [0065] (9) 전자 상자성 공명 분광법(EPR)
- [0066] $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ 합금 CQD의 자성은 실온에서 X-밴드 EPR 분광계(ELEXSYS E500, Bruker, Germany)를 이용하여 검출하였다. 합금 CQD 샘플은 5 mm의 내경을 갖는 EPR 튜브에 넣었다. EPR 측정 전에 용매를 진공에서 제거하였다. 마이크로파 주파수는 100 kHz의 변조 주파수로 9.84 GHz로 설정하였다.
- [0067] (10) 광전류 측정
- [0068] 인터디지테이트드 전극(IDA) 상의 CdSe 및 CdHg(6)Se CQD 필름의 전류-전압(I-V) 특성 및 광전류는 HP4145B 반도체 파라미터 분석기를 부착한 현미경 프로브 스테이션을 이용하여 측정하였다. I-V 특성 측정을 위해, 0-9 V의 스위핑 전압을 반도체 파라미터 분석기로 샘플에 인가하고, 전류를 측정하였다. 적외선 조사용 적외선 소자, Newport 6580는 외부 DC 전원에 연결하였다. 금 도금된 축 이탈 거울을 이용하여 입사광을 평행하게 하고 Ge 윈도우로 여과하여 가시광선 광자를 제거하였다. IR 광-오프 IV를 측정하는 동안에 적외선 소자를 완전히 차단하였고, IR 광-온을 측정할 때에는 차단을 제거하였다. 광전류 측정을 위해, 9 V의 일정한 전류를 각 샘플에 인가하였고, 적외선 소자에 조사하는 동안에 소스 및 드레인의 전류를 측정하였다. 필름은 IDA 전극 상에 드랍-캐스팅하고 및 주위 조건에서 건조함으로써 제조하였다. 건조된 필름을 2% 1,2-에탄디티올에 디핑하고 메탄올로 세정하였다.
- [0069] 2. 결과 및 토의
- [0070] 도 1B 및 C는 가시광선 및 적외선 영역에서 흡광 스펙트럼의 변화를 나타낸다. 출발 재료는 약 140 meV의 fwhm을 갖고 542 nm(=2.29 eV)에서 밴드갭 흡광을 갖는 CdSe CQD이었다. 카드뮴 수는 셀렌화물($\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$) 합금 나노결정을 합성하기 위해, 아르곤 대기 하에 120°C에서 올레일아민으로 염화 2 수은을 용해시킨 후, 아르곤 하에 150°C에서 CdSe CQD 용액에 순차적으로 주입함으로써, 수은 전구체($\text{Hg-NH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$)를 먼저 제조하였다. 이후 0-1.00 mL의 수은 전구체(liq)를 5 mL의 25 mM CdSe CQD 용액에 첨가하고 플라스크에서 강하게 교반하였다. 수은 전구체의 첨가 횟수는 범례에서 괄호로 표시하였다(도 1C). CdSe CQD의 첫 번째 수은 처리 중에 일어날 수 있는 2개의 가능한 공정이 있었다. HgSe 콜로이드성 나노플레이트렛에 CdSe의 양이온 교환에 근거하여, CdSe 나노결정 표면의 첫 번째 층은 HgSe로 효율적으로 교체될 수 있었다. 가능한 메커니즘은 다음과 같을 수 있다:
- [0071] [반응식 1]
- [0072] $(\text{CdSe})_n + m(\text{Hg}(\text{RNH})_2) \rightarrow (\text{CdSe})_{n-m}(\text{HgSe})_m + m(\text{Cd}(\text{RNH})_2)$
- [0073] 표면에서 양이온 교환 공정은 코어 CdSe 크기 감소에 의한 엑시톤 흡광 피크가 블루-시프트하는 이유의 원인일 수 있다. 그러나, 수은 셀렌화물 층의 좁은 밴드갭 생성(또는 낮은 밴드갭 에너지)으로 인해 레드-시프트를 발생시켰다. 따라서, HgSe의 좁은 밴드갭에 의해 유도된 전환된 타입 I 구조는 코어 CdSe 크기 감소로부터 발생된 피크의 블루-시프트를 상쇄하여, 무시할만한 흡광 피크의 이동이 발생되었다. 두 번째 가능한 설명은 수은 이온으로 나노결정 표면의 부분적 피복이다. 부분적 표면 피복은 밴드갭 전이의 무시할만한 흡광 피크의 이동을 또한 설명할 수 있다. 첫 번째 및 두 번째 경우 모두 나노결정 표면의 공기 안정성과 관련하여 광발광 강도의 향상을 이해하는데 여전히 효과적이다. PL 강도는 수은 전구체의 첨가에 의해 약 45(± 10)% 향상된다. 초기 CdSe CQD의 측정된 PL 양자 수율은 8.0×10^{-2} 이고, CdHg(1)Se CQD의 양자 수율은 1.2×10^{-1} 이다. CdHg(1)Se 및 CdHg(2)Se 의 첫 번째 몇몇 샘플의 PL 향상은 높은 재현성으로 관측되었다. 수은 처리된 나노결정의 표면은 물의 환원 전위($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, -4.5 eV vs 진공)를 고려할 때 CdSe보다 습기에 상대적으로 더 안정적이다. CdSe CQD(1Se)의 최저 점유 전자 상태는 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 환원 전위를 넘고, 따라서 광여기는 PL 강도의 감소에 의해 반영된 광발생 전자의 손실을 쉽게 초래할 수 있으나, 반면에 HgSe CQD의 광발생 전자는 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 환원 전위보다 1Se의 낮은 전자

상태로 인해 산화에 불활성이다. 또 다른 가능한 해석은 수은 전구체의 첨가에 의한 표면 쌍극자의 변화이다. 양 전하는 수은 전구체로부터 생성되기 때문에, 전체 전자 밴드 구조는 더 음으로(vs 진공) 이동되고, 나노결정은 더 n-타입으로 되어 밴드갭 PL 강도를 증가시킨다. 수은 전구체의 첫 번째 두 첨가, 즉 CdHg(1)Se 및 CdHg(2)Se는 가시광선 영역 엑시톤의 폭 증대 및 근적외선 영역으로 엑시톤 방출 스펙트럼의 레드-시프트를 유발한다. 근적외선 발광 스펙트럼의 폭 증대는 전도대에서 전자 파동 함수의 폭 증대 및 분리에서 초래한다. 전도대(vs 진공)의 전자 상태를 낮춤으로써, 전자 파동 함수는 셀 물질에 효율적으로 비국소화되어, 가전자대에서 정공 파동 함수와의 비교적 낮은 효율적 중첩으로 인해 발광 피크의 중심에서 강도 감소와 함께 발광 스펙트럼의 레드-시프트가 유발한다. CdHg(6)Se의 강한 중적외선 전이가 IR 흡광 스펙트럼에서 나타났다. 중적외선 전이는 CdHg(5)Se 이후에 관측되고 수은 전구체의 연속적인 첨가에 의하여 더 긴 파장으로 변경된다. 이전 보고에서 나타나듯이, 중적외선 전이는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 나노결정의 대역간 전이에 영향을 받는다. $Cd_xHg_{1-x}Se$ CQD의 대역간 전이의 흡광 계수는 초기 나노결정인 CdSe CQD의 밴드갭 전이와 비슷하고, 이전 보고와 또한 일치한다.

[0074] 넓은 흡광 특징이 근적외선 영역에서 CdHg(3)Se부터 CdHg(5)Se 샘플까지 관측되어, 주요 전자 전이가 대량의 수은을 갖는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 나노결정의 밴드갭 전이로 이동함을 암시한다. X-선 광전자 스펙트럼의 결과에 근거하여, CdSe 코어는 HgSe로 완전히 대체되지 않는다. CdHg(8)Se CQD에서 약 2.0 원자%의 잔류 Cd 이온이 존재한다. 따라서, 도 1C에서 정상-상태 대역간 전이는 순수한 HgSe 나노결정으로부터 유래되지 않고, 나노결정 내부에 잔류 Cd를 갖는 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 나노결정으로부터 유래된다. 약한 강도를 갖는 가시광선 PL 스펙트럼 및 대역간 흡광 스펙트럼 모두가 CdHg(4)Se 및 CdHg(5)Se 샘플에서 동시에 관측된다. 대역간 전이로부터 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)으로의 전이가 또한 CdHg(6)Se CQD에서 관측된다.

[0075] 중적외선 LSPR 흡광 피크는 Lorentzian 피팅 특성과 잘 맞고, 677 cm^{-1} (84 meV)의 fwhm을 갖는다. 또한, 합금 나노결정 밴드갭 전이의 레드-시프트는 셀 성장 방법에 의해 제어될 수 있다. 수은 및 셀렌화물 전구체를 이용한 연속적인 셀 성장은 전자 전이의 레드-시프트를 느리게 한다. 전자 전이의 시프트를 제어하고, $Cd_xHg_{1-x}Se$ 나노결정의 색상을 연속적으로 조정하는데 2개의 다른 수은 전구체가 이용되었다.

[0076] 합금 나노결정에 대한 시간-분해 광발광 스펙트럼은 520 nm의 레이저로 여기된 각 PL 발광 스펙트럼의 중심피크인 562, 564, 573, 668, 679, 730 및 730 nm에서 측정되었다(도 2A 및 2B). 전자 파동 함수가 셀에 침투함에 따라, 전자 및 정공 파동 함수의 공간 중첩은 비효율적으로 되어, CdSe로부터 CdHg(5)Se까지 연속적인 순서로 발광 수명이 증가한다. CdHg(5)Se로부터 CdHg(6)Se까지 수명의 갑작스런 감소는 나노결정의 최저 양자 상태 에너지 준위의 전자 점유로 인해 밴드갭 전이의 억제에 일어나기 때문이다. 달리 말하면, 합금 나노결정의 최저 에너지 준위의 전자 점유는 밴드갭 전이를 어렵게 하고, 이는 효율적인 밴드갭 발광의 감소를 야기한다. 동시에, 전도대에서 일어나는 대역간 전이는 도 1C에 나타난 바와 같은 전자 점유로 인해 일어난다. 또한, CdHg(7)Se 나노결정의 중적외선 발광 신호는 합금 나노결정의 최저 양자 상태의 전자 점유를 증명한다.

[0077] 실온에서 측정된 시간-분해 광발광 세기의 점차적 감소는 2개의 지수 함수로 분석되었다. $\tau_1 = 5.5\text{--}6.3\text{ ns}$ 의 첫 번째 시간 상수는 밴드갭 전이의 광방사 재결합에 해당하고, $\tau_2 = 31\text{--}42\text{ ns}$ 의 두 번째 시간 상수는 트랩 발광에서 기인한다. 수은 전구체의 첨가량이 증가할수록, 지수 앞자리 인자 a_2 의 기여는 0.3에서 0.45로 증가하였고, 물질의 결함의 밀도가 양이온 교환에 의해 증가함을 암시했다. 하기 식에서 얻어진 평균 수명 τ_{avg} 는 각 기 다른 수은 함량에 따라 26.6-47.1 ns이었다.

[0078] [수학식 1]

$$\tau_{avg} = \frac{\sum_i^n (a_i \tau_i^2)}{\sum_i^n a_i \tau_i}$$

[0079]

[0080] 놀랍게도, 도 2A의 정상-상태 광발광 스펙트럼의 적분 면적은 평균 수명과 유사-반-상관관계에 있으며 비방사 재결합(트래핑)이 $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정에서 수은 함량 증가에 따라 더 강해짐을 암시했다.

[0081] $Cd_xHg_{1-x}Se$ 합금 나노결정의 크기 성장은 도 3의 TEM 이미지, XRD 및 XPS 스펙트럼에 의해 확인되었다. 수은 전구체의 첫 번째부터 3번 샘플까지의 첨가는 흥미롭게도 양이온의 교환 때문에 나노결정 크기를 실질적으로 증가시키지 않았다. 수은 전구체의 연속적인 첨가로, 합금 나노결정은 구형을 유지하며 $11.3 \pm 1.3\text{ nm}$ 까지 성장한다. XPS 스펙트럼은 합금 나노결정에서 각 조성의 변화를 나타낸다. CdSe 나노결정의 67% Cd 비율은 CdHg(1)Se에서

51%로 감소하고, 함량은 수은 전구체 첨가의 횟수 증가에 따라 더 적어진다. CdSe 및 HgSe의 결정 구조 사이의 무시할만한 격자 미스매치 때문에, 합금 나노결정은 에피택시얼 성장한다(또는 Schottky 성장). 따라서, 피크는 시프트를 나타내지 않지만, 크기-성장으로 인해 폭이 더 좁아진다. 25°, 42° 및 49° 에서 나타난 피크는 각각 CdSe 및 HgSe 나노결정의 (111), (220) 및 (311) 면에 해당하고, 이전에 보고된 결과와 일치한다. HgSe 및 CdSe에 대한 심야연광 참고 피크는 도 3D에서 상부 및 하부에 제공된다. Cd_xHg_{1-x}Se 합금 나노결정의 이 결정 구조는 HgSe의 우르즈 다형체를 나타내는 최근 보고 결과와 명백하게 다르다.

[0082] Cd_xHg_{1-x}Se 합금 나노결정의 원소 분포는 도 4에서 고-각도 환형 암-시아(HAADF)-STEM과 함께 EDS 원소 분석에 의해 성공적으로 분석되었다. CdHg(5)Se(도 4C, 4D) 및 CdHg(8)Se(도 4H, 4I) CQD를 비교할 경우, Hg 전구체의 연속적인 첨가에 의해 Cd 원소의 감소 및 Hg 원소의 증가를 쉽게 확인할 수 있다. 이들 원소 맵핑 이미지는 카트륨 이온을 효과적으로 교환하는 수은 이온에 대한, 그리고 Cd_xHg_{1-x}Se 합금 나노결정의 연속적인 성장에 대한 직접적인 증거를 제공한다.

[0083] ¹H NMR 분광법은 양이온 교환 전과 후에 나노결정의 주변에 대한 정보를 제공한다. 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO) 분자는 CdSe 나노결정의 원래 리간드이고, Hg-올레일아민 전구체의 첨가를 통해 올레일아민 리간드로 효율적으로 대체된다. 나노결정 표면에 결합된 리간드는 일반적으로 표면에 대한 금속 원자의 영향으로 인해 넓은 밴드폭을 나타낸다. 흥미롭게도, δ = 5.84, 5.01 및 4.95에서 날카로운 피크가 나타난다. 불균일 촉매 반응이 금속-풍부 표면에서 일어날 수 있다라도, 잔류 옥타데센 분자에 기인한다고 이해하는 것이 더욱 합리적이다.

[0084] 도 5는 일련의 Cd_xHg_{1-x}Se 나노결정에 대해 실온에서 얻어진 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼을 나타낸다. 흥미롭게도, CdHg(1)Se에서 g = 2.37에서 뚜렷한 피크가 나타나는데, 이것은 HgSe 나노결정에 대한 이전 보고에서 나타난 바와 같은 표면에서의 홀전자인 것 같다. 놀랍게도, 단일 피크가 신속히 사라지고, 큰 밴드폭을 갖는 피크가 g = 2.39에서 나타난다. 넓은 특징이 다시 사라지고, 새로운 특징이 g = 4.44에서 나타난다. 기존 보고에 따르면, 페르미 에너지에서 벌크 HgSe에서 전도 전자의 g-인자는 전자 밀도가 7.0×10¹⁸ cm⁻³인 경우에 4에 가깝다. Cd_xHg_{1-x}Se 합금 나노결정 집합의 전도대에서 양자화된 전자 상태를 점유하는 전자의 정확한 수를 알지 못하지만, 2개 전자로 추정되고, 이는 대역간 전이를 나타내는 나노결정 당 전도대에서의 가장 작은 수이며, 11.3 (±1.3) nm 직경 및 1.0 nm 리간드 길이를 갖는 Cd_xHg_{1-x}Se 나노결정의 최소 도핑 밀도는 약 2.1×10¹⁸ cm⁻³ (±0.8×10¹⁸)로 추정된다. 따라서, 추정된 g-인자는 하기 식에 의해 얻어진 값의 범위에 가깝다.

[0085] [수학식 2]

$$g(k) = 2 \left\{ 1 - \left(\frac{m_0}{m^*(k)} - 1 \right) \frac{\Delta}{3\varepsilon'(k) + 2\Delta} \right\}$$

[0087] 여기서, g(k), m₀, m^{*}(k), Δ 및 ε'(k)는 각각 g-인자, 자유 전자 질량, 유효 질량, 스핀-궤도 스플리팅 및

$$\varepsilon'(k) = \varepsilon(k) - \frac{\varepsilon^2 k^2}{2m_0}$$

이다.

[0088] 가시광선부터 중적외선 영역까지 광학 파장의 변화를 증명하고 광전자 응용 가능성을 조사하기 위해, 주위 조건에서 적외선 발광체 및 게르마늄 광학 필터로 광전류 측정을 수행하였다. 게르마늄 광학 필터는 2.0 μm보다 짧은 광을 차단하기 때문에, 중적외선 광자만이 투과되었다. 도 6은 중적외선 광원 하에 인터디지테이트드 전극(IDA) 상에 증착된 CdSe(삽입도) 및 Cd_xHg_{1-x}Se 나노결정 필름의 광전류 결과를 나타낸다. 리간드 교환은 에탄디티올(EDT) 가교제를 이용하여 수행되었다. 명백하게, CdSe CQD 필름의 광전류는 Ge 윈도우로 여과된 연속파(cw) 중적외선 광(삽입도, 5.18×10⁻¹¹ A)에서 무시할만하고, 반면에 Cd_xHg_{1-x}Se 합금 나노결정은 7.66×10⁻⁵ A를 갖는 중적외선에 즉각 반응한다. 놀랍게도, CdHg(7)Se 및 CdHg(8)Se 합금 나노결정은 식별 가능한 광전류를 생성하지 못한다. 이것은 아마도 큰 오프-전류를 생성하는 연속적인 전자 상태로부터 일어난 것이며 물질의 금속 특성 때문인 것 같다. CdHg(6)Se 합금 필름의 오프-전류는 주변환경 열 복사로부터 일어난 현상이다. 따라서, 광전류 결과는 CdHg(6)Se 합금 나노결정의 중적외선 전이의 존재를 연속적으로 증명하여, 광전자 응용의 큰 가능성을 나타낸다.

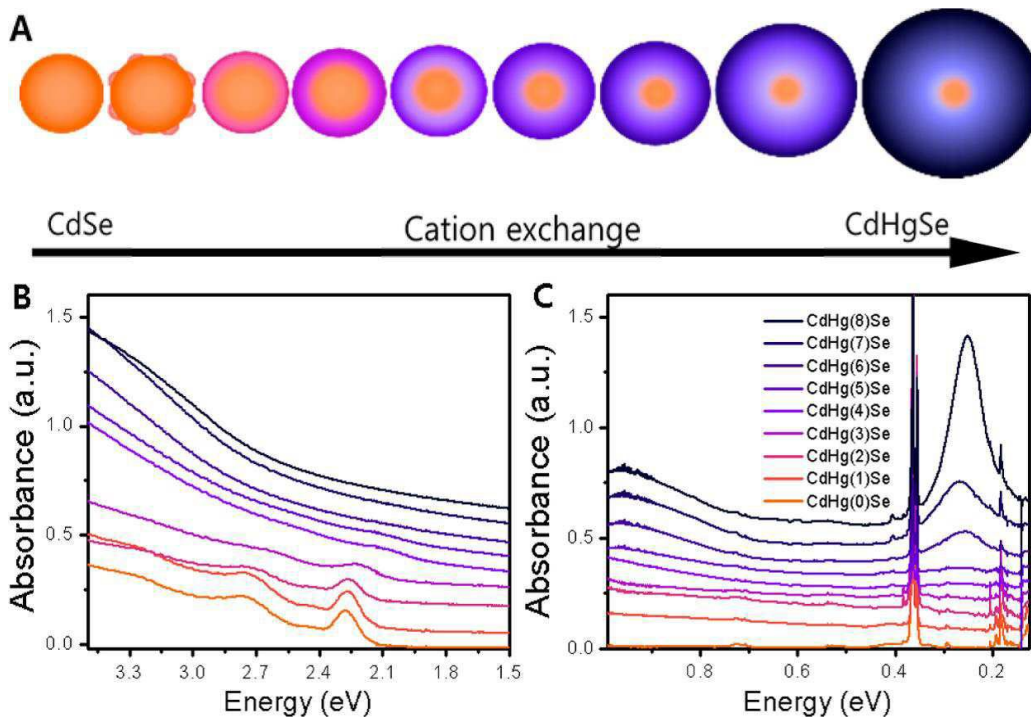
[0089] 3. 결론

[0090] 반도체 나노결정의 조성 변화는 나노결정의 비국소화된 상태에서 일어나는 밴드갭 전이로부터 대역간(또는 하위 대역간)까지, 심지어 표면에서 국소화된 상태와 주로 관련된 중적외선 영역의 LSPR까지 주요 전자 전이를 변경할 수 있다. 해당 자성 특성이 EPR 분광기에 의해 조심스럽게 조사되었고, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ 합금 나노결정에서 Hg의 함량에 따라 상자성의 출현 및 소멸을 나타냈다. 나노결정 구조의 변화, 원소 교체 및 리간드 교환은 XRD, XPS, ^1H NMR, HAADF-STEM 및 EDS 원소 맵핑에 의해 철저히 조사되었고, 양이온 교환 및 추가 나노결정 성장을 통해 합금 나노결정의 형성을 이해하는 귀중한 구조 및 조성 정보를 제공하였다. 중적외선 광원에서 얻어진 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ 합금 양자점 필름의 광전류 신호는 중적외선 영역에서 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ 의 양자화된 에너지 준위들의 존재를 증명하였고, 반면에 출발 재료인 CdSe QCD는 중적외선영역에서 광-유도된 반응을 나타내지 못했다. 또한, LSPR 나노결정 특성을 나타내는 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ 는 Hg의 금속 특성으로부터 야기되는 연속적인 에너지 준위의 생성으로 인해 광반응을 갖지 못한다.

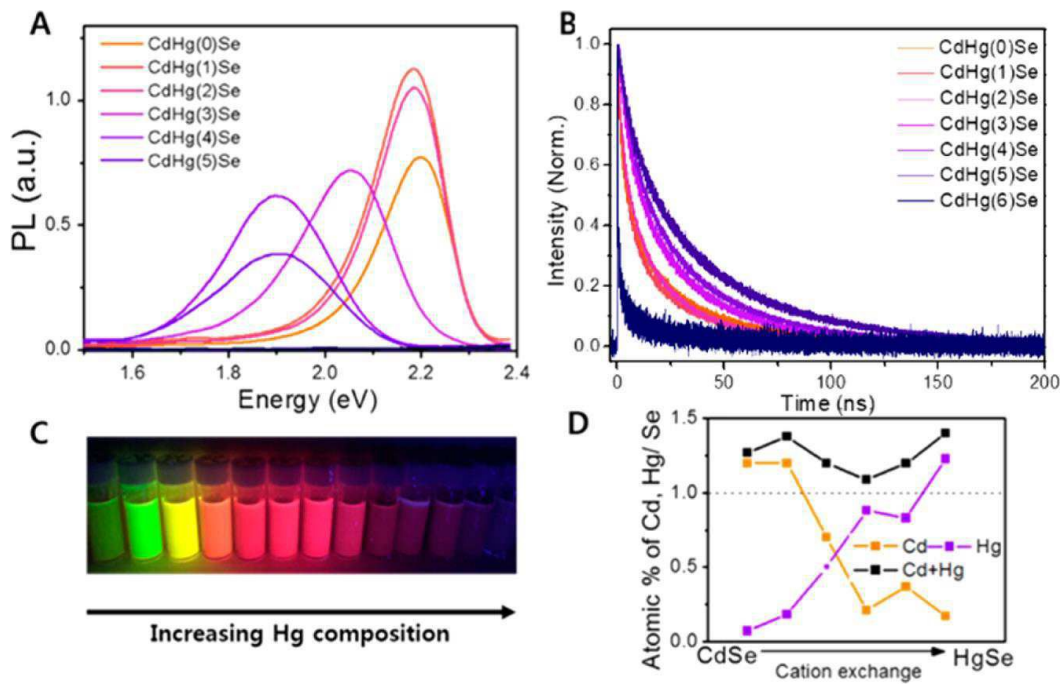
[0091] 합금 반도체 나노결정의 조성 제어는 나노결정의 광학적, 전기적 및 자기적 특성을 전자밀도 조절로서 변화시키는 유망한 방법 중 하나일 것이다. 또한, 이 방법은 금속 산화물 및 좁은 밴드갭 재료의 최적 조합으로 UV부터 원-IR까지 그리고 테라헤르츠(THz) 전이까지 전자 전이의 범위를 확장할 수 있을 것이다.

도면

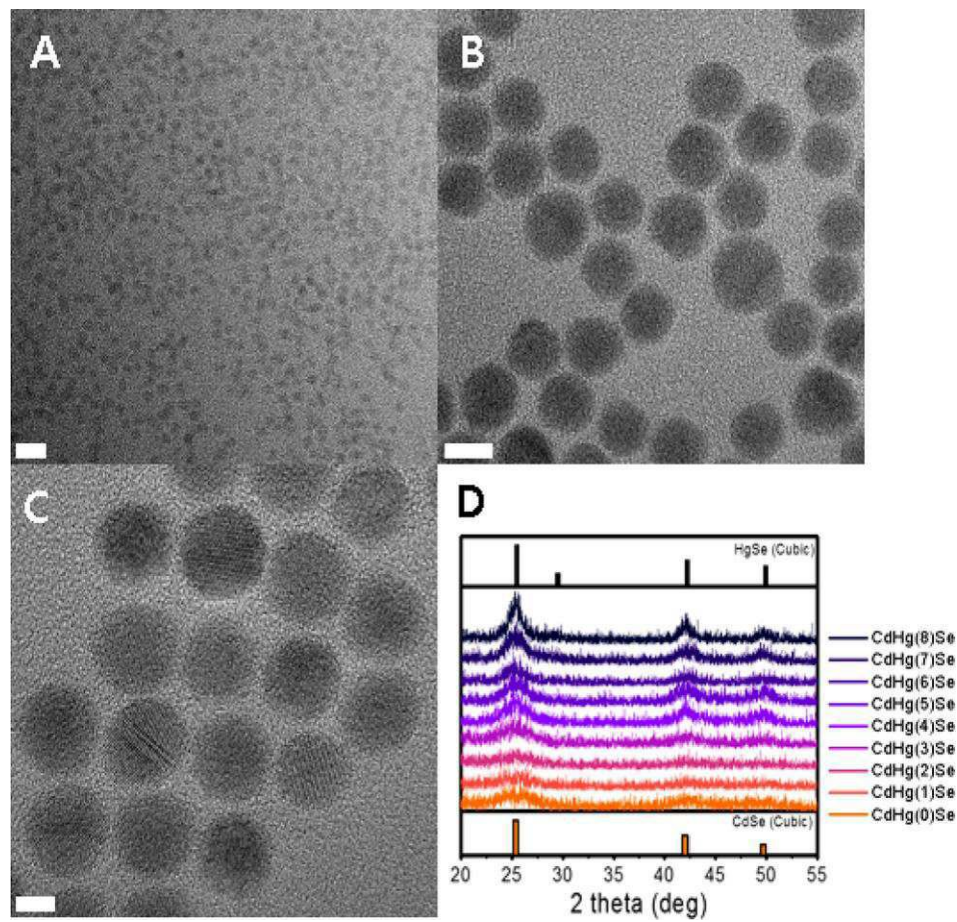
도면1



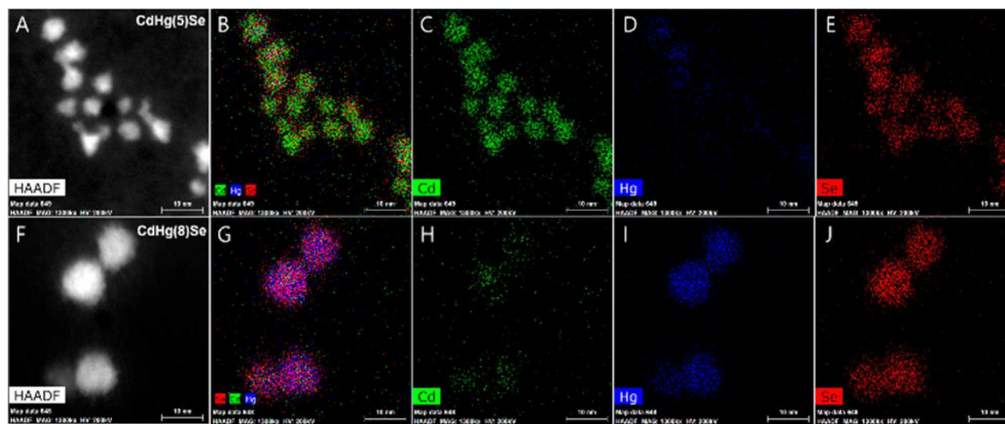
도면2



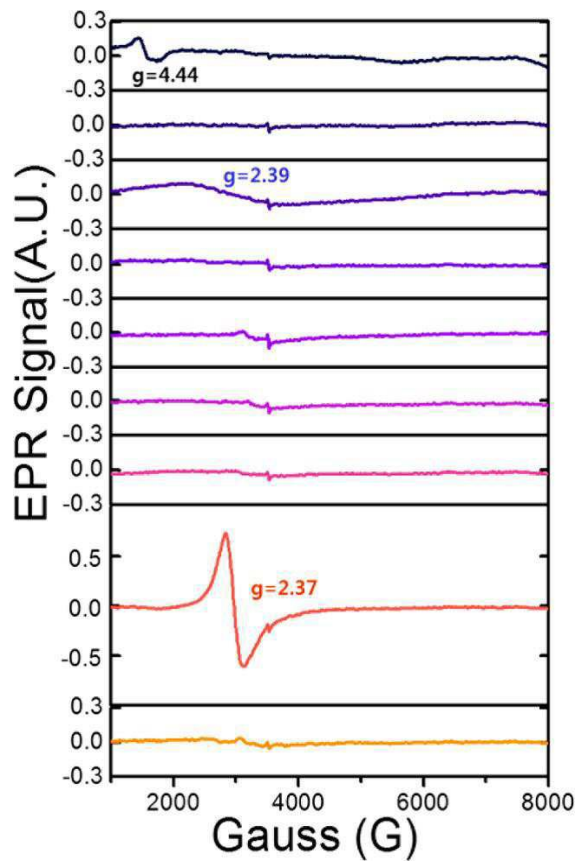
도면3



도면4



도면5



도면6

