(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월10일
(11) 등록번호 10-2832201
(24) 등록일자 2025년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/88 (2006.01) *H10F 30/10* (2025.01)
H10F 77/14 (2025.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/88 (2013.01)
H10F 30/10 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2024-0075609
(22) 출원일자 2024년06월11일
심사청구일자 2024년06월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190111720 A*
KR1020220002454 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
정광섭
서울특별시 성동구 행당로 79, 118동 1203호
안 웅옥 마이
서울특별시 성북구 안암로 145
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

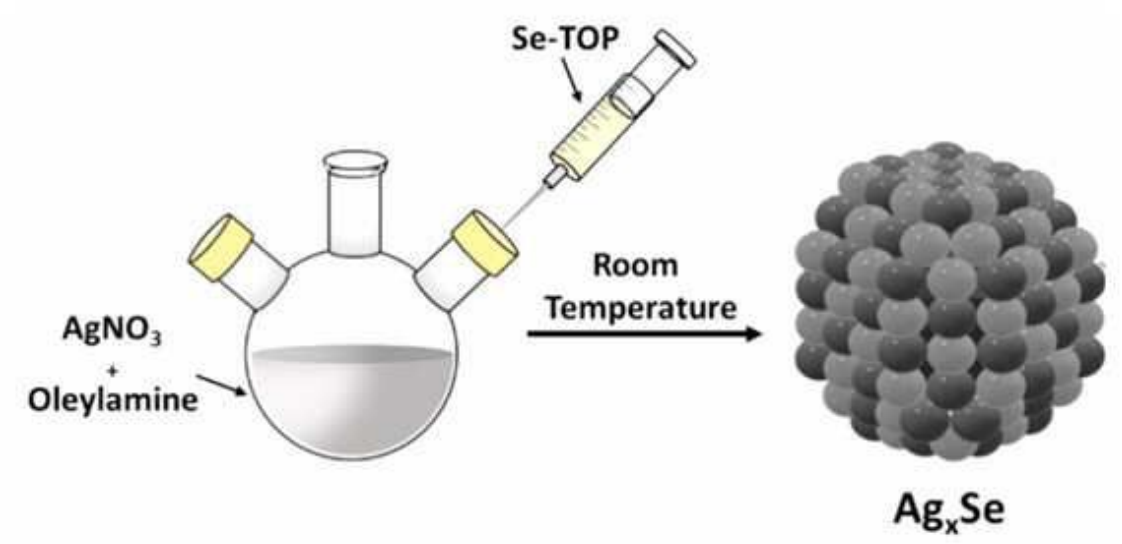
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **셀레늄화은 양자점의 상온 제조방법 및 이를 이용한 적외선 광학장치**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법 및 이를 이용한 적외선 광학장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10F 77/1433 (2025.01)
(72) 발명자
엄소영
강원도 춘천시 약사고개길50번길 18
조민행
서울특별시 용산구 독서당로 111, 125동 302호
이진혁
경기도 남양주시 오남읍 진건오남로759번길 110
송해민
서울특별시 은평구 통일로 660, 313동 2001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711140462
과제번호 2021R1A2C2092053
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 인공원자 양자 플라즈몬
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.09.01 ~ 2026.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711173215
과제번호 2022M3H4A1A03076626
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 전하 자발 증폭을 통한 상온구동 초고감도 도핑 제어형 양자점 소재 기반 근·단적외선 이미지 센서
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2022.04.21 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711098233
과제번호 2019M3D1A1078299
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 공유결합성 인공원자 합성 및 응용
과제수행기관명 성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간 2022.04.21 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 미부여
과제번호 R1431972
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 기초과학연구원
연구사업명 기초과학연구단사업
연구과제명 시분해 분광학 연구
과제수행기관명 기초과학연구원
연구기간 2024.01.01 ~ 2024.12.31

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및

(c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 아민계 화합물은 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민(n-octylamine), 아닐린(aniline), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenedimaine), 에틸렌다이아민(ethylenediamine) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 용액은 무극성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 용액은 25±2℃로 냉각시키는 것을 특징으로 하는, 셀레늄화은 양자점의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 셀레늄화은의 성장은 10분 내지 1,000시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 셀레늄화은 양자점의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 셀레늄화은 양자점의 흡수 피크는 1,800 cm^{-1} 내지 2,500 cm^{-1}이고, 최대 반치(fwhm)는 200 cm^{-1} 내지 1,500 cm^{-1}이며, 평균 크기는 6.0 nm 내지 12.0 nm인 것을 특징으로 하는, 셀레늄화은 양자점의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느한 항에 따라 셀레늄화은 양자점을 제조하는 단계; 및

상기 셀레늄화은 양자점을 전극 상에 증착시키는 단계를 포함하는 적외선 광학장치의 제작방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 셀레늄화은 양자점의 상온 제조방법 및 이를 이용한 적외선 광학장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 적외선(IR) 활성 물질은 위성 영상, 통신, 국방 및 생물의학 분야에서 다양한 응용으로 인해 상당한 관심을 받아 왔다. 최근에는 무인 차량 또는 항공기에 센서를 탑재할 가능성이 높아지면서 빠른 통신에 대한 수요가 증가하고 있다. 일반적으로, IR 영역은 4가지 범위로 분류된다: 근적외선(NIR, 0.7-1.4㎛), 단파 적외선(SWIR, 1.4-3㎛), 중파 적외선(MWIR, 3-8㎛) 및 장파 적외선(LWIR, 8-15㎛). IR 콜로이드 양자점(CQD) 중에서, 황화납(PbS) CQD는 상업용 InGaAs NIR 검출기와 유사한 성능으로 NIR 센서에 성공적으로 구현된 최초의 물질이었다. 그러나, 0.41eV 벌크 밴드 갭의 제한으로 인해 PbS CQD 스펙트럼 범위가 NIR 및 SWIR로 제한되어 MWIR 및 LWIR 검출기용 잠재적인 CQD 재료로서 제로 밴드갭 HgTe의 추구가 용이해졌다. 2014년까지 CQD 기반 IR 장치의 발전은 PbS, PbSe 및 HgTe CQD와 같은 좁은 밴드갭을 가진 Pb 및 Hg 기반 조성에서 밴드갭 전이($1S_h$-$1S_e$)를 통해 달성되었다.

[0004] 정상 상태 밴드내 전이($1S_e$-$1P_e$)는 자체 도핑된 β-HgS CQD에 대해 먼저 측정되었으며, 이를 통해 IR 양자점 물질의 라이브러리를 확장하였다. 자체 도핑된 CQD는 고유한 특성을 가지고 있었고; 독립 실행형 밴드내 전환은 대역간 전환과 명시적으로 분리되어 추가 광학 필터 없이 타겟 주파수를 허용할 수 있었다. 밴드내 전이를 나타내는 CQD 중에서, Ag_2Se CQD는 Pb 또는 Hg 기반 CQD에 대한 환경 친화적인 대체 MWIR 활성 물질로 등장하였고, 이의 다양한 특성에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히, Ag_2Se CQD를 제조하는 방법에 있어서, 손쉬운 합성 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법 등을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 (a) 단계에서 아민계 화합물은 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민(n-octylamine), 아닐린(aniline), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenedimaine), 에틸렌다이아민(ethylenediamine) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 용액은 무극성 용매를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 (b) 단계에서 용액은 25±2℃로 냉각시킬 수 있다.

[0012] 상기 (c) 단계에서 셀레늄화은의 성장은 10분 내지 1,000시간 동안 이루어질 수 있다.

[0013] 상기 셀레늄화은 양자점의 흡수 피크는 1800 cm^{-1} 내지 2500 cm^{-1}이고, 최대 반치(fwhm)는 200 cm^{-1} 내지 1500 cm^{-1}이며, 평균 크기는 6.0 nm 내지 12.0 nm일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예로, 상기 셀레늄화은 양자점을 포함하는 적외선 광학장치를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 셀레늄화은 양자점의 제조방법은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를

주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함함에 따라, 높은 반응 온도 없이 손쉬운 합성이 가능하여, 제조된 셀레늄화은 양자점은 무독성으로서, 중적외선 영역(3.0 ㎛ 내지 8.0 ㎛ 범위)의 광원에 감응하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이에 따라, 본 발명에 따른 적외선 광학장치는 우수한 광학적 및 전기적 특성과 공기 안정성을 가질 뿐만 아니라, 제작 단가가 낮은 이점을 가지는바, 과학적, 군사적 및 산업적으로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 상온(25℃)에서 $Ag_xSe(x \geq 2)$ CQD 합성의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는 (a) 상이한 성장 시간에서 Ag_xSe 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이고, (b) Ag_xSe CQD(샘플 615시간) 및 개별 원소로서, (c) Ag 및 (d) Se의 XPS 스펙트럼의 광범위 스캔을 각각 나타낸 것이다.

도 3은 상이한 성장 시간을 가진 Ag_xSe CQD의 (a) FTIR 흡수 스펙트럼 및 (b) 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. (a)에서 스펙트럼의 ~2917 및 2857 cm^{-1}에서 날카로운 피크는 입자 표면을 패시베이션하는 OLAm 리간드의 CH 신축 모드이다. (b)에서 이미지의 스케일 바는 20 nm이다. 삽입은 크기 분포 히스토그램을 나타낸다.

도 4는 $Ag_xSe(x \geq 2)$ CQD의 진화에 대응하는 핵생성 및 성장단계의 개략도를 나타낸 것이다.

도 5는 스케일업 배치에서 상이한 성장 시간을 가진 Ag_xSe CQD의 (a) UV-vis-NIR 및 (b) FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 Ag_xSe CQD(샘플 66시간)의 (a) 다양한 온도: 298, 278, 228, 178 및 128K에서 IR PL 스펙트럼, (b) 온도 의존적 PL, (c) 가우스 피팅과 함께 298K에서 FTIR 흡수 및 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 다양한 온도로서, (a) 78K 및 (b) 228K에서 IDA/Ag_xSe CQD 장치의 전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 나타낸 것이고, (c) 0.3V에서 장치의 온도 의존적 반응성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 정상 상태에서 주요 전자 전이로서 대역 내 전이를 활용하는 자가 도핑된 셀레늄화은 콜로이드 양자점(CQD)은 Pb 또는 Hg 기반 CQD에 대한 대체 중적외선(IR) 민감 물질로서 등장하였다. 자가 도핑된 Ag_2Se CQD 합성을 위한 종래 보고된 고온 주입 및 양이온 교환 방법과 비교하여, 자가 도핑된 $Ag_xSe(x \geq 2)$ CQD의 손쉬운 합성 방법은 높은 반응 온도를 요구하지 않았고, 재료 합성 비용을 절감하였으며, 다양한 환경 및 응용 분야에서 자체 도핑된 무독성 CQD를 광범위하게 사용할 수 있다. 결정 구조, 조성 분석, 중IR 흡수, 광발광, 및 광전류 반응에 대한 주의 깊은 조사를 통해, 본 발명자들은 이미 합성된 Ag_xSe CQD가 자가 도핑된 CQD의 독특한 광학적 및 전기적 특성을 나타내어, 잠재적으로 중-IR 기반 광전자공학을 위한 IR 활성 물질로서의 그들의 응용을 강조함을 입증하였다.

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] 셀레늄화은 양자점의 제조방법

[0026] 본 발명은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함하는 셀레늄화은 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0028] 먼저, 본 발명에 따른 셀레늄화은 양자점의 제조방법은 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계[(a) 단계]를 포함한다.

[0029] 구체적으로, 상기 은 전구체는 은 아세테이트(Silver acetate), 은 헥사플로로포스페이트(Silver hexafluorophosphate), 은 네오데카노에이트(Silver neodecanoate), 은 나이트레이트(Silver nitrate), 은 트리플로로메탄설포네이트(Silver trifluoromethanesulfonate), 은 카보네이트(Silver carbonate), 은 클로라이

드(Silver chloride), 은 과염소산염(Silver perchlorate), 은 테트라플로로보라이트(Silver tetrafluoroborate), 은 트리플로로아세테이트(Silver trifluoroacetate), 은 2-에틸헥사노에이트(Silver 2-ethylhexanoate), 은 플루오라이드(Silver fluoride), 과염소산은수화물(Silver perchlorate hydrate), 은 락테이트(Silver lactate), 은 아세틸아세토네이트(Silver acetylacetonate), 은 메탄설포네이트(Silver methanesulfonate), 은 헵타플로로부티레이트(Silver heptafluorobutyrate), 은 클로레이트(Silver chlorate), 은 펩타플로로프로피오네이트(Silver pentafluoropropionate) 및 은 불화수소(Silver hydrogenfluoride)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 은 전구체로서, 은 아세테이트를 사용하였다.

[0030] 상기 아민계 화합물은 상기 은 전구체의 리간드로서, 셀레늄화은 양자점과 일시적으로 결합하기 위한 것이다. 이때, 상기 아민계 화합물은 종래 은 전구체의 리간드로 사용되던 티올계 화합물에 비해, 상기 은 전구체와 결합력이 강하지 않고 치환이 용이한 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 아민계 화합물은 올레일아민(oleylamine), 옥틸아민(n-octylamine), 아닐린(aniline), 4,4'-바이피리딘(4,4'-bipyridine), p-페닐렌다이아민(p-phenylenedimaine), 에틸렌다이아민(ethylenediamine) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 올레일아민(oleylamine)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 선택적으로, 최종 제조된 셀레늄화은 양자점에 결합된 아민계 화합물은 리간드 교환에 따라 감소할 수 있고, 최종 제조된 셀레늄화은 양자점에 아민계 화합물은 전혀 결합되지 않은 상태일 수도 있다.

[0031] 또한, 상기 은 전구체 및 아민계 화합물의 몰비는 1:30 내지 1:60일 수 있고, 상기 은 전구체 및 아민계 화합물의 몰비는 1:40 내지 1:50인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0032] 한편, 상기 용액은 공지의 다양한 무극성 용매를 포함할 수 있고, 본 발명의 구체적인 실시예에서는 헥산을 사용하였다.

[0034] 다음으로, 본 발명에 따른 셀레늄화은 양자점의 제조방법은 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계[(b) 단계]를 포함한다.

[0035] 상기 제조된 용액은 셀레늄 전구체의 주입 전에, 20℃ 내지 30℃로 냉각시킬 수 있고, 25±2℃로 냉각시키는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0036] 종래 합성과 달리, 이와 같은 상온 냉각은 높은 반응 온도 없이 손쉬운 합성을 가능하게 할 수 있다. 따라서, 스케일업이 용이한 이점을 가진다.

[0038] 다음으로, 본 발명에 따른 셀레늄화은 양자점의 제조방법은 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계[(c) 단계]를 포함한다.

[0039] 상기 셀레늄 전구체는 소수성 리간드-셀레늄일 수 있고, 이때, 소수성 리간드는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), 올레일아민(oleylamine), 도데칸싸이올(dodecanthiol), 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide), 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide), 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 및 올레익에시드(oleic acid)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 셀레늄 전구체로서, 트리옥틸포스핀-셀레늄을 사용하였다.

[0040] 상기 셀레늄 전구체의 주입량은 Ag 이온 및 Se 이온의 몰비가 2:1 내지 2.5:1(바람직하게, 2.2:1 내지 2.5:1)이 되도록 조절될 필요가 있다.

[0041] 또한, 상기 셀레늄 전구체의 성장은 10분 내지 1,000시간 동안 이루어질 수 있고, 소화 숙성 이후 오스왈드(Ostwald) 숙성에 진입하도록 24시간 내지 1,000시간 동안 이루어지는 것이 바람직하고, 충분한 오스왈드(Ostwald) 숙성이 가능하도록 500시간 내지 1,000시간 동안 이루어지는 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 이로써, 상기 셀레늄화은 양자점의 흡수 피크는 1,800 cm^{-1} 내지 2,500 cm^{-1}이고, 최대 반치(fwhm)는 200 cm^{-1} 내지 1,500 cm^{-1}이며, 평균 크기는 6.0 nm 내지 12.0 nm일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 셀레늄화은 양자점의 흡수 피크는 1800 cm^{-1} 내지 2200 cm^{-1}이고, 최대 반치(fwhm)는 900 cm^{-1} 내지 1,000 cm^{-1}이며, 평균 크기는 8.0 nm 내지 12.0 nm일 수 있다.

[0044] 상기 검토한 바와 같이, 본 발명에 따른 셀레늄화은 양자점의 제조방법은 (a) 은 전구체에 아민계 화합물을 첨가하여 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 용액을 20℃ 내지 30℃로 냉각시키는 단계; 및 (c) 상기 냉각된 용액에 셀레늄 전구체를 주입하여 셀레늄화은을 성장시키는 단계를 포함함에 따라, 높은 반응 온도 없이 손쉬운 합성이 가능하여, 제조된 셀레늄화은 양자점은 무독성으로서, 중적외선 영역(3.0 ㎛ 내지 8.0 ㎛ 범위)의 광원에 감응하는 것을 특징으로 한다.

[0046] 적외선 광학장치

[0048] 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 셀레늄화은 양자점을 포함하는 적외선 광학장치를 제공한다.

[0050] 본 발명에 따른 적외선 광학장치는 상기 방법에 따라 제조된 셀레늄화은 양자점을 포함하는 것으로, 우수한 광학적 및 전기적 특성과 공기 안정성을 가질 뿐만 아니라, 제작 단가가 낮은 이점을 가지는바, 과학적, 군사적 및 산업적으로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0054] **[실시예]**

[0055] **화학물질**

[0056] 올레일아민(OLAm, Sigma-Aldrich, 기술 등급, 90%), 트리옥틸포스핀(TOP, Alfa Aesar, 기술 등급, 90%), 셀레늄(Se, Sigma-Aldrich, 분말, 100mesh, 99.99% 미량 금속 기준), 질산은($AgNO_3$, Alfa Aesar, 99.9+%), 1,2-에탄디티올(EDT, Sigma-Aldrich, ≥98.0%), 이소프로필 알코올(IPA, Sigma Aldrich), 클로로포름-d(Sigma-Aldrich, 99.8 atom% D), 헥산(대정), 클로로포름(대정) 및 메탄올(덕산). 추가 실험적 정제 없이 받은 대로 시약을 사용하였다.

[0058] **상온에서 Ag_xSe CQD 합성**

[0059] 일반적인 합성에 있어서, 100℃의 25mL 3구 플라스크에서 1mmol $AgNO_3$를 OLAm 15mL에 용해시켰다. 자기 교반을 통해 공기 및 유리 바이알에서 합성하였다. $AgNO_3$가 완전히 용해되면(약 10분 후), 용액을 25℃(상온, RT)로 냉각시킨 다음, Se-TOP 용액(0.5mmol Se 분말을 TOP 0.25mL에 용해시켜 제조)을 주입하였다. 다양한 반응 시간(성장 시간)에서 Ag_xSe CQD를 클로로포름/메탄올 용매로 분산/침전시키고 3500rpm에서 5분 동안 원심분리하여 수집하였다. 마지막으로, 획득된 Ag_xSe CQD를 헥산 1mL에 재분산하여 추가 측정하였다.

[0061] **Ag_xSe CQD의 스케일업 합성**

[0062] 전구체, 리간드 및 용매의 양을 3배 증가시켜 앞서 언급한 과정과 유사하게 합성하였다. 구체적으로, 100℃의 100mL 3구 플라스크에서 3mmol $AgNO_3$를 OLAm 45mL에 용해시켰다. $AgNO_3$가 완전히 용해되면, 용액을 25℃(상온, RT)로 냉각시킨 다음, 2M Se-TOP 용액 0.75mL를 주입하였다. 30초, 1분, 5분, 10분의 짧은 반응 시간에서 Ag_xSe CQD를 클로로포름/메탄올 용매로 분산/침전시키고 3500rpm에서 5분 동안 원심분리하여 수집하였다. 마지막으로, 획득된 Ag_xSe CQD를 헥산 1 mL에 재분산하여 추가 측정하였다. 10분의 성장 시간을 가진 샘플도 이러한 스케일업 배치에서 수집하여 표준 실험에서 합성된 샘플과 비교하여 광학 특성의 일관성을 나타내었다(도 3a 및 5b). 즉, 스케일업 실험은 Ag_xSe CQD 합성 특성을 유지하였다.

[0064] **푸리에-변환 적외선 흡수**

[0065] 0.482cm^{-1} 해상도의 Nicolet iS10 FT-IR(열과학) 장비를 사용하여 샘플의 적외선 흡수 스펙트럼을 획득하였다. ZnSe 윈도우(2.54mm × 2mm)를 가진 상업용 액체 셀을 채택하여 측정하였다.

[0067] **중적외선 방출 분광학**

[0068] 자체제작한 중적외선 방출 분광계를 사용하여 Ag_xSe CQD의 방출 특성을 획득하였다. 5ns 지속 시간 및 10-Hz 반복 속도를 가진 펌프로서, 532nm Nd:YAG SHG 펄스 레이저를 사용하였다. 샘플 조사 영역 및 광여기 펌프 영향은 각각 0.9cm^2 및 3.4mJ/cm^2였다. HgCdTe 검출기로 중-IR 방출 신호를 수집한 다음, FFT 과정을 수행하였다.

[0070] **UV-vis-NIR 분광법**

[0071] Varian Cary 6000i UV-vis-NIR 분광광도계를 사용하여 흡수 스펙트럼을 기록하였다.

[0073] **X-선 회절**

[0074] 흑연-단색화 Cu Kα(ë=1.54056Å) 방사선을 가진 Rigaku D/Max Ultima III X-선 회절계를 사용하여 Ag_xSe CQD의 결정 구조를 식별하였다. 30mA의 조사 전력을 가진 40kV로 회절계를 설정하였고, 0.01° 샘플링 폭으로 20° 내지 60° 로 스펙트럼을 수집하였다.

[0076] **투과 전자 현미경**

[0077] Tecnai G2 F30ST(FEI) 현미경을 사용하여 Ag_xSe CQD의 크기를 측정하였다.

[0079] **X-선 광전자 분광법**

[0080] K-alpha(ThermoVG, UK) 장비를 사용하여 Ag_xSe CQD의 XPS 스펙트럼을 측정하였다. 조사의 에너지 단계 크기를 가진 단색화 Al X-선 소스(1486.6eV)를 이용하여 넓은- 및 좁은-스캔 스펙트럼을 획득하였으며, 좁은 스캔은 각각 1 및 0.1 eV였다. 표준 C 1s=284.8eV를 채택하여 샘플의 결합 에너지를 조정하였다.

[0082] **핵 자기 공명 분광법**

[0083] 0.03%(v/v) 테트라메틸실란을 함유한 클로로포름-d 용매에 Ag_xSe CQD를 재용해시켜 Bruker 500MHz 분광계로 ^1H NMR 스펙트럼을 측정하였다.

[0085] **적외선 CQD 장치 제작**

[0086] 스핀-코팅 방법을 통해 서로 5μm 떨어진 인터디지스트(IDA) 전극 상에 Ag_xSe CQD를 증착한 다음, 전도성을 높이기 위해 기본 리간드를 EDT(0.5% V/V)로 교환하였으며, IPA로 세척하여 잔류 유기 리간드를 폐기하였다. Janis ST-100 저온 유지 장치로 장치를 측정하였다. 게르마늄(Ge) 필터와 함께 적외선 광원을 사용하였다. 반도체 파라미터 분석기(Keithley, 4200A-SCS) 및 보정된 흑체(Omega,BB703)를 사용하여 광전류 응답 스펙트럼을 측정하였다.

[0088] 이에 따라, Ag_xSe CQD 생성물을 합성하였다. $AgNO_3$ 분말을 OLAm에 잠시 용해시킨 다음, 주변 조건 하에 상온(25℃)에서 Se-TOP 용액을 주입하였다(도 1). 나노결정 성장 시간은 10분 내지 615시간으로 다양하였다. 다음으로, 생성물 용액을 클로로포름 및 메탄올의 혼합 용매로 원심분리하여 Ag_xSe CQD를 침전시켰다.

[0089] XRD 및 XPS 분석을 통해 이미 합성된 AgxSe CQD의 결정 구조를 신중하게 분석하였다(도 2). Ag_2Se 결정은 그들의 크기, 환경 조건 및 합성 방법에 따라 다양한 구조를 나타낼 수 있었다. 예를 들어, Ag_2Se 벌크는 저온에서 사방정계상(β-Ag_2Se)으로 안정적이며, 133-140℃의 보다 높은 온도에서 입방상(α-Ag_2Se)으로 변환되었다. 특히, α 또는 β 기호는 동일한 구조를 참조로 나타내기 위해 때때로 상호 교환적으로 사용되었다. 본 발명자들은 사방정계 및 입방상을 각각 β-Ag_2Se 및 α-Ag_2Se로 지칭하였다. 그러한 결정 구조 변형은 나노결정에서도 발생하였다.

[0090] 나노결정 성장 과정 동안, 아민 리간드에 의해 패시베이션된 Ag_2Se CQD에서 입방 내지 정방정계 구조로의 결정 변환이 관찰되었던 반면, 티올 리간드로 패시베이션된 Ag_2Se CQD 경우에는 분명하지 않았다. 본 실험에서, XRD 패턴에서 넓은 회절 피크로 인해 결정 구조를 결정적으로 지정하기가 어렵지만, ~6-9 nm의 나노결정 크기를 갖는 OLAm에 의해 패시베이션된 이미 합성된 Ag_xSe CQD는 (301) 평면에 해당하는 42.67° (2Θ)에서 고유한 회절 피크를 갖는 정방정계 구조에 가까운 상이었다. 이러한 피크는 입방 구조 참조 패턴에 부재하였다(도 2a). 약 30° (2Θ)에서 강한 회절 피크를 갖는 안티-$PbCl_2$ 유사 구조와 비교하여, Ag_2Se의 정방정계 구조는 동일한 피크 위치에서 보다 낮은 신호를 나타내었다. ~6 nm 보다 큰 크기를 갖는 Ag_2Se CQD가 종래 연구에서 확립된 정방정계 구조를 나타낸다는 유사한 관찰도 본 발명자들의 연구 결과를 확증하였다.

[0091] Ag_xSe CQD의 개별 요소에 대한 XPS 조사 스캔 및 좁은 스캔은 CQD의 XPS 스펙트럼에서 Ag 3d 및 Se 3d의 전형적

인 피크를 제공하였다(도 2b-d). XPS에 의한 원소 분석은 성장 시간이 615시간인 Ag_xSe CQD의 원자 비율 Ag/Se = 3.2:1을 결정하였다(샘플 615시간). 비화학양론적 금속이 풍부한 특징은 n형 자가 도핑 나노결정으로부터 자주 관찰되었다. 또한, 성장 시간이 상이한 다른 샘플도 XPS를 통해 분석되었다: 샘플 30분 및 샘플 22시간은 각각 원자 비율 Ag/Se = 3.4:1 및 3.6:1을 나타내었다. 나노결정 내 과도한 Ag는 나노결정이 자가 도핑되도록 허용하여 $1S_e$가 전자를 점유함으로써 정상 상태 밴드내 전이를 발생시켰다. 또한, 본 발명자들은 Ag 원소의 XPS 스펙트럼에 대한 가우스 피팅을 채택하여 Ag_xSe CQD에서 Ag의 존재를 조사하였다. 따라서, 본 발명자들은 각 피크가 373.9eV 및 374.3eV와 367.8eV 및 368.3eV의 두 피크로 분리되는 것을 관찰하였다. 373.9eV 및 367.8eV의 피크는 Ag 3d5/2에 대응하고 Ag_xSe CQD에 대한 Ag 3d3/2의 스핀-궤도 피크에 대응하는 반면, 374.3eV 및 368.3eV의 피크는 Ag(0) 금속 3d5/2 및 3d3/2에 대응하였고, 이는 자가 도핑을 촉진하는 과잉 Ag 양을 나타내었다.

[0092] 밴드내 전이는 $1S_e$ 상태에서 전자에 관여하며, 이는 QD를 강한 전기화학적 전위에 배치하여 도핑하거나 입자 표면 상에 과도한 금속으로 인해 자체 도핑하는데서 발생하였다.

[0093] 도 3a는 입자 성장 시간이 상이한 Ag_xSe CQD의 정상상태 밴드내 전이 스펙트럼을 나타내었다. 파울리 블로킹이라고 불리는, 전자가 $1S_e$ 상태를 차지함으로써 밴드갭 전이가 억제되기 때문에, 밴드갭 전이를 제외한 밴드내 전이는 ~5550 cm^{1} 이상에서 나타났다(도 3a). 성장 시간이 10분인 Ag_xSe CQD는 ~1472cm^{-1}의 최대 반치(fwhm)로 ~1979cm^{-1}에서 광범위 엑시톤 흡수 피크를 특징으로 하였다(도 3a, 표 1). Ag_xSe CQD의 흡수 피크는 성장 시간이 최대 24시간으로 증가하면서 보다 높은 주파수로 약간 청색 이동하였고, 성장 시간이 24시간 내지 615시간으로 증가하면서 보다 낮은 주파수로 적색 이동을 나타내었다.

[0094] 콜로이드 나노입자는 과포화 시스템에서 핵생성 및 성장 과정에 의해 일반적으로 형성되었다. 대부분의 경우, 핵생성 및 성장은 나노입자 형성 전반에 걸쳐 동시에 발생하였다. 여기서, Ag-OLAm 용액에 Se-TOP 전구체를 주입한 직후 핵생성이 빠르게 일어난 다음, Ag_xSe CQD가 성장하였다. CQD 성장 동안 세 가지 주요 과정이 관찰되었다. (i) 처음 10분 동안, 확산 제어 성장 방식은 큰 8.7nm 나노입자의 형성을 촉발하였다. (ii) 최대 24시간의 반응 시간 증가로, 소화 숙성이 발생하여 나노입자 크기가 6.9nm로 감소하였다. 이러한 형성 과정은 보다 큰 나노입자가 재용해되고 더 작은 나노입자가 성장할 때 관찰되었다. (iii) 반응 시간이 615시간에 도달했을 때, 나노입자는 9.2nm까지 성장했는데, 이는 잠정적으로 오스왈드(Ostwald) 숙성에 기인한 것이였다(도 3, 도 4 및 표 1).

표 1

[0096] 상이한 성장 시간에서 Ag_xSe CQD 샘플의 흡수 피크 및 평균 크기 (* 피크는 가우스 피팅으로부터 추출된 것임)

샘플	성장 시간	흡수 피크 (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	평균 크기 (nm)
10분	10분	1979	1472±18.2	8.7±1.1
60분	60분	2006	896±6.2	7.3±1.0
24시간	24시간	2441	643±14.4	6.9±0.7
66시간	66시간	2173	684±5.7	7.5±0.8
310시간	310시간	1893 및 2231	485±7.0 및246 ±15.1	7.8±0.7
615시간	615시간	2061	979±4.1	9.2±1.0

[0097] 일반적으로, 나노입자 성장 과정에서, 나노입자는 평형 상태에 도달할 때까지 성장 중에 지속적으로 용해되고 재침착될 수 있었다. 이러한 용해/재침착 평형은 오스왈드(Ostwald) 숙성이라고 불리는 나노입자의 원자 교환으로 이어질 수 있으며, 이는 광범위한 크기 분포를 초래하였다. 오스왈드(Ostwald) 숙성 성장의 메커니즘은 식 (1)에 나타난 바와 같은, 깁스-톰슨(Gibbs-Thomson) 식에서 설명되는 그들의 크기에 의존하는 나노입자의 용해도 변화에 따라 촉진되었다:

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma\nu}{rk_BT}\right) \quad (1)$$

[0098]

[0099] 여기서, C_r은 r의 함수로서 표현되는 입자의 용해도이다. 또한, v, C_b, T, k_B, r 및 γ는 각각 벌크 결정의 몰 부피, 벌크 용액의 농도, 온도, 볼츠만 상수, 구형 입자의 반경, 및 표면 에너지를 나타낸다. 보다 구체적으로, 깁스-톰슨(Gibbs-Thomson) 효과는 작은 나노입자가 나노입자 보다 낮은 온도에서 그들의 액체 용융(용해)과 평형 상태에 있는 관찰을 나타내었다. 즉, 오스왈드(Ostwald) 숙성에서는, 보다 작은 나노입자의 높은 용해도 및 표면 에너지로 인해, 그들은 재용해되어 보다 큰 나노입자가 더욱 성장하게 되었다.

[0100] 소화 숙성은 오스왈드(Ostwald) 숙성 성장 과정의 반대였고, 이는 역시 용액 내 나노입자의 표면 에너지에 의해 제어되었다. 이 경우, 보다 작은 입자는 깁스-톰슨(Gibbs-Thomson) 식(식 (1))의 적용 가능한 형태가 파생되는 보다 큰 입자를 희생하여 성장하였다. 또한, 소화 숙성은 Ag_2S 또는 Ag_2Te 나노입자 성장에서도 관찰되었다.

[0101] Ag_xSe CQD의 성장 시간에 의한 진화는 도 4에 요약되었다: 0분-10분: 확산-제어된 성장; 10분-24시간: 소화 숙성; 24시간-615시간: 오스왈드(Ostwald) 숙성.

[0102] 나노결정 크기 변화와 함께, Ag_xSe CQD의 흡수 피크는 주파수에서 대응하는 이동을 나타내었다. 이는 중-IR에서 밴드내 전이가 나노결정 성장 메커니즘을 모니터링할 수 있기 때문에 주목할 만 했다.

[0103] 중-IR 밴드내 전이 에너지(식 (2))는 2밴드 k.p 모델을 사용하여 계산되었다. k.p 근사 모델을 사용한 밴드내 전이의 피크 위치는 실험적으로 측정된 밴드내 전이 주파수가 예측된 값과 잘 일치함을 확인하였다.

$$E_{\text{intra}} = \sqrt{\frac{2}{3}E_p\frac{\hbar^2 k_{1P}{}^2}{2m_o} + \frac{E_G{}^2}{4}} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}E_p\frac{\hbar^2 k_{1S}{}^2}{2m_o} + \frac{E_G{}^2}{4}} \quad (2)$$

[0104]

[0105] 여기서, E_g, E_p, ħ, m_0, 및 R은 각각 벌크 밴드갭(565 cm^{-1}), 케인 매개변수(15 eV), 플랑크 상수, 자유 전자 질량, 및 입자의 반경을 나타낸다. 추가로, $k_{1S}=\pi/R$ 및 $k_{1P}=4.49/R$이다.

[0106] 자가 도핑된 Ag_xSe CQD(막 두께 ~82 nm의 샘플 66시간)의 흡수 계수(α)는 ~2.3 × 10^3 cm^{-1}로 추정되며, 이는 예상보다 낮았다. 자가 도핑된 Ag_2Se CQD의 이전 IR 분광전기화학적 스펙트럼을 고려하면, 밴드내 전이의 표백은 밴드갭 전이의 것과 거의 유사하므로, 다른 경우에는 흡수 계수가 보다 클 수 있었다. 엘립소메트리와 같은 다른 측정을 사용하면 보다 정확한 값을 얻을 수 있었다.

[0107] 이전에 보고된 입자 크기 2.6 nm의 Ag_2Se CQD에서 밴드갭 전이(1055 nm)의 관찰과 관련하여, 본발명자들은 30초, 1분, 및 5분에서 보다 짧은 반응 시간으로 Ag_xSe CQD의 합성을 수행하여 상온에서 자가 도핑되지 않은 COD를 획득하였다. 특히, 이러한 짧은 성장 시간을 가진 CQD 생성물의 수율은 심각하게 낮았다. 따라서, 본 발명자들은 QD 합성을 스케일업하여 정확한 측정값을 얻었다. UV-vis-NIR 및 FTIR 흡수 스펙트럼은 상온에서 성장 시간 10분 전에 수집된 Ag_xSe CQD 샘플에 정상상태 밴드내 전이가 여전히 나타나는지를 증명하였다(도 5). 비록 본 발명자들은 상온 합성으로부터 자가 도핑되지 않은 경우를 관찰하지 못하였지만, 원칙적으로, 추가 최적화를 통해 상이한 리간드를 사용하여 밴드갭 전이를 나타내는 자가 도핑되지 않은 QD를 재현할 수 있을 것이다.

[0108] 다양한 온도에서 Ag_xSe CQD(샘플 66시간)의 IR 광발광(PL)을 측정하였다(도 6a). 본 발명에 따른 Ag_xSe CQD는 1930 cm^{-1}에서 IR PL를 나타내었고, 이전 보고에서 유사한 입자 크기를 가진 양이온 교환 Ag_xSe CQD의 2000cm^{-1}의 IRPL 주파수 값과 일치하는 219 cm^{-1}의 스트로크 이동을 나타내었다(도 6c). IR PL은 128K에서 298K로 온도가 증가함에 따라 감소하였고(도 6b), 이는 고온주입법에서 합성된 Ag_2Se CQD로부터 관찰된 것과 유사한 경향이었다.

[0109] Ag_xSe CQD의 밴드내 PL 스펙트럼으로부터 엑시톤을 검증한 후, 여러 연구에서 이러한 재료를 중-IR 센싱에 활용하려고 시도하였기 때문에 고체 필름에서 엑시톤 해리를 식별하는 것도 중요하였다. Ag_xSe CQD의 중-IR 광반응을 검증하기 위해, 본 발명자들은 Ag_xSe CQD(샘플 66시간)를 인터디지스트된 전극 내에 통합함으로써 장치를 제작하여 선형 전류 밀도-전압 특성(JV) 곡선을 측정하였다(도 7a 및 도 7b). 8.4 mW/cm^2의 전력 밀도로 IR 조사하에 광전류(특정 온도에서 피크 파장)는 온도에 따른 특성을 명확하게 나타내었다. Ag_xSe CQD 장치의 반응성은 온도가 증가함에 따라 향상되었다(도 7c). 온도가 높을수록 전하 캐리어 생성 및 이동성이 향상되어 광전류를 증가시켰다. 장치의 광전류 및 온도 사이의 유사한 상관관계는 이전 보고에서도 관찰되었다.

[0110] 228K에서 0.3V 하에 최대 광전류 밀도는 0.524 mA/cm^2이였고, 장치 감도는 0.002이였으며, 반응성은 62.4A/W였다. 광반응 특성은 중-IR 기반 광전자공학을 위한 IR 활성 물질로서 상온에서 합성된 Ag_xSe CQD의 잠재력을 검증하였다(표 2).

표 2

[0112] 다양한 온도에서 Ag_xSe CQD 장치의 반응성

	반응성 (mA/W)	
	78K	228K
0V	2.7	1.5
0.1V	20.4	50.9
0.2V	40.0	45.3
0.3V	2.7	62.4

[0113] 나노재료의 공기 안정성은 광전자공학 및 측정 시간 내 기본 특성을 연구하는데 있어 중요한 매개변수이다.

[0114] 따라서, 본 발명자들은 Ag_xSe CQD의 공기 안정성을 조사하였다. Ag_xSe CQD(샘플 66시간)는 n-헥산에 분산되었고, 7개월 동안 주변 조건 하에 보관되었다. 광학 및 광반응 특성은 CQD 합성 후 7개월 동안 유지되는 것으로 결정되었다. 자가 도핑된 Ag_xSe CQD의 흡수 및 PL 스펙트럼의 뚜렷한 여기 특성은 그대로 관찰되었다. 또한, 7개월된 Ag_xSe CQD를 IDA 전극에 사용함으로써, 본 발명자들은 J-V 곡선을 측정하였는바, 중-IR 감도를 확인하였다.

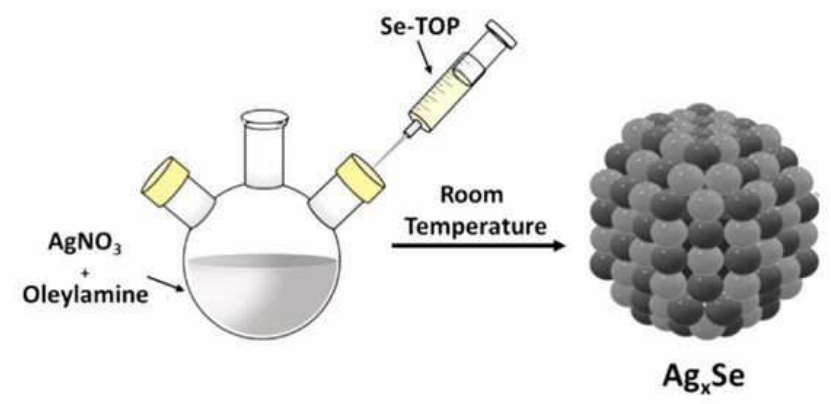
[0116] 본 발명자들은 자가 도핑 특성을 나타내는 무독성 Ag_xSe CQD의 손쉬운 상온 합성을 보고하였다. 조정 가능한 밴드내 전이는 중-IR 영역에서 정상 상태에서 성공적으로 관찰되었으며, 적외선 광응답은 적외선에서 전기 에너지로의 에너지 변환을 보여주었다.

[0117] 상온 합성 방법은 비용 절감 및 나노결정 성장 메커니즘을 모니터링할 수 있는 기회를 제공하였다. 10분의 성장 시간 내 CQD를 형성한 후, 자가 도핑된 CQD는 에칭 및 복구 과정(소화 및 오스왈드(Ostwald) 숙성 방식)를 경험하였고, 이는 나노결정 성장 메커니즘에 대한 일반적인 이해에 반직관적이었다. 추가적으로, 본 발명자들은 자가 도핑된 CQD에 대한 공기 안정성 연구를 수행하였다. 특히, 숙성된 CQD는 공기 조건 하에 7개월 동안 보관한 후에도 뚜렷한 밴드내 흡수, 중-IR 밴드내 PL, 및 대응 중-IR 광응답을 여전히 유지하는 것으로 나타났다. 따라서, 상온에서 합성된 무독성 자가 도핑된 Ag_xSe CQD는 통신, 중-IR 바이오이미징, 바이오-광전자공학, 및 광전지 응용과 같은 수많은 중-IR 광전자 응용에 유망한 적외선 재료로서 사용될 수 있다.

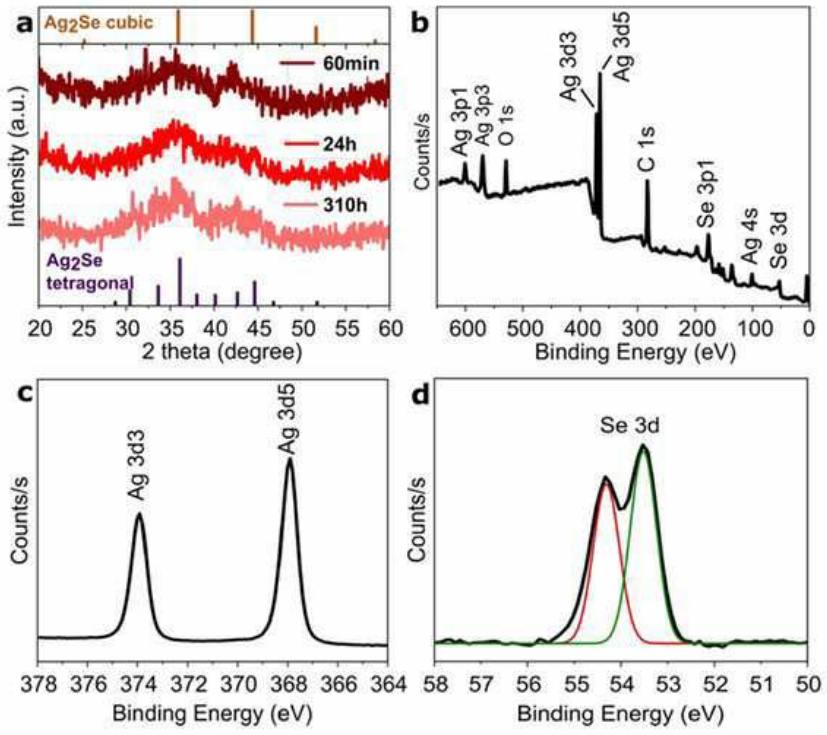
[0119] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

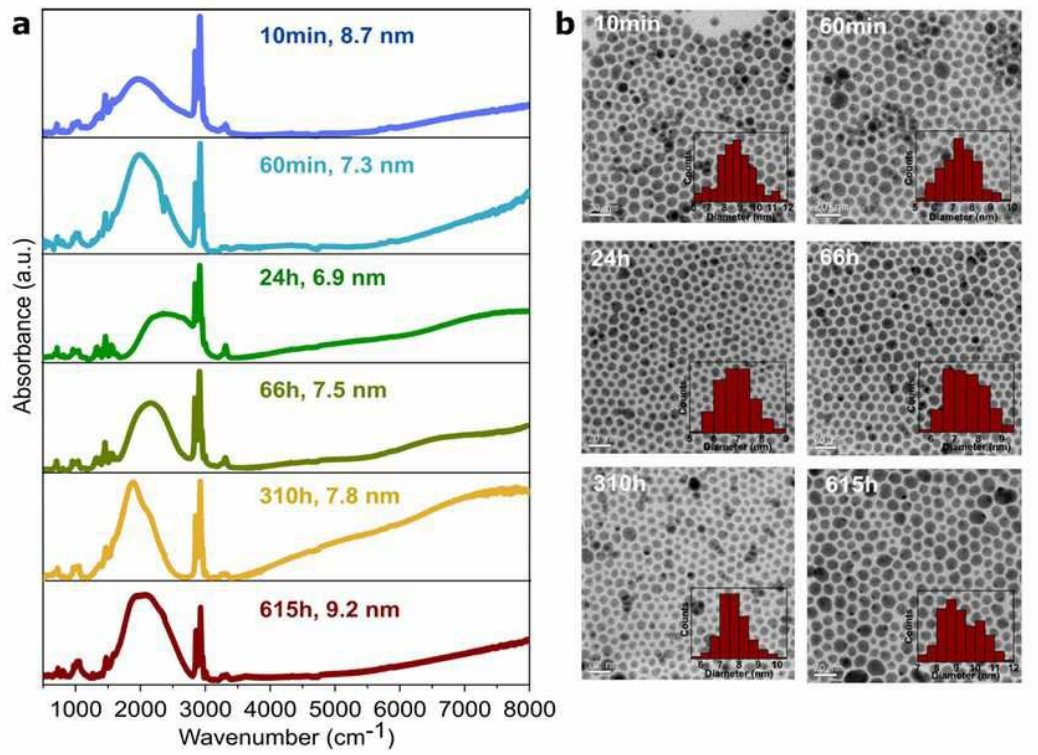
도면1


Se-TOP
Room
Temperature
$AgNO_3$
+
Oleylamine
Ag_xSe

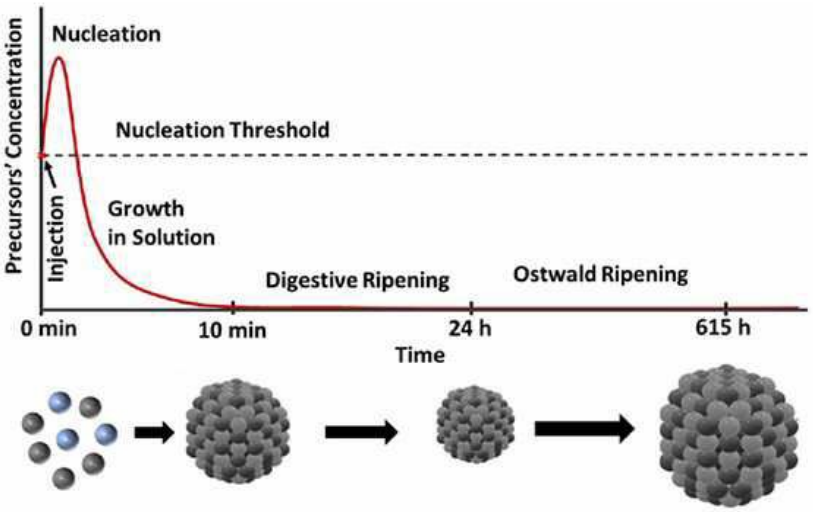
도면2


a
Ag2Se cubic
60min
24h
310h
Ag2Se
tetragonal
Intensity (a.u.)
2 theta (degree)
b
Ag 3p1
Ag 3p3
O 1s
Ag 3d3
Ag 3d5
C 1s
Se 3p1
Ag 4s
Se 3d
Counts/s
Binding Energy (eV)
c
Ag 3d3
Ag 3d5
Counts/s
Binding Energy (eV)
d
Se 3d
Counts/s
Binding Energy (eV)

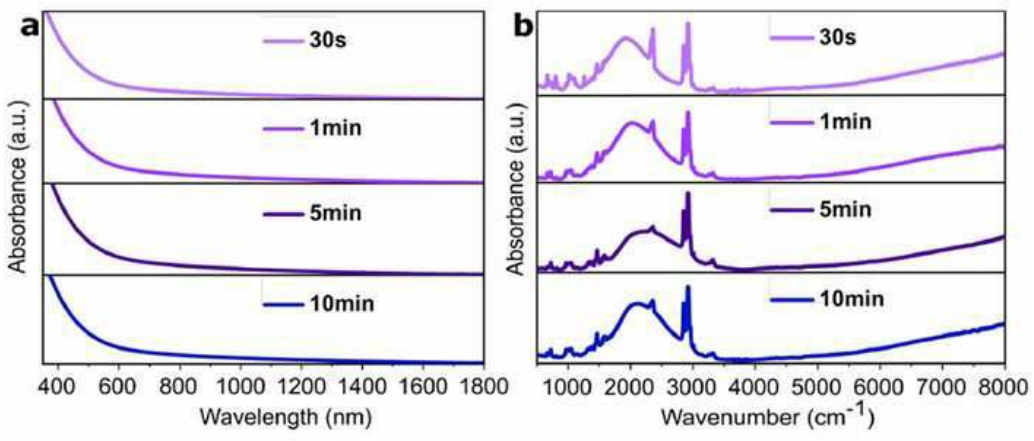
도면3


a
10min, 8.7 nm
60min, 7.3 nm
24h, 6.9 nm
66h, 7.5 nm
310h, 7.8 nm
615h, 9.2 nm
Absorbance (a.u.)
1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000
Wavenumber (cm-1)
b
10min
60min
24h
66h
310h
615h

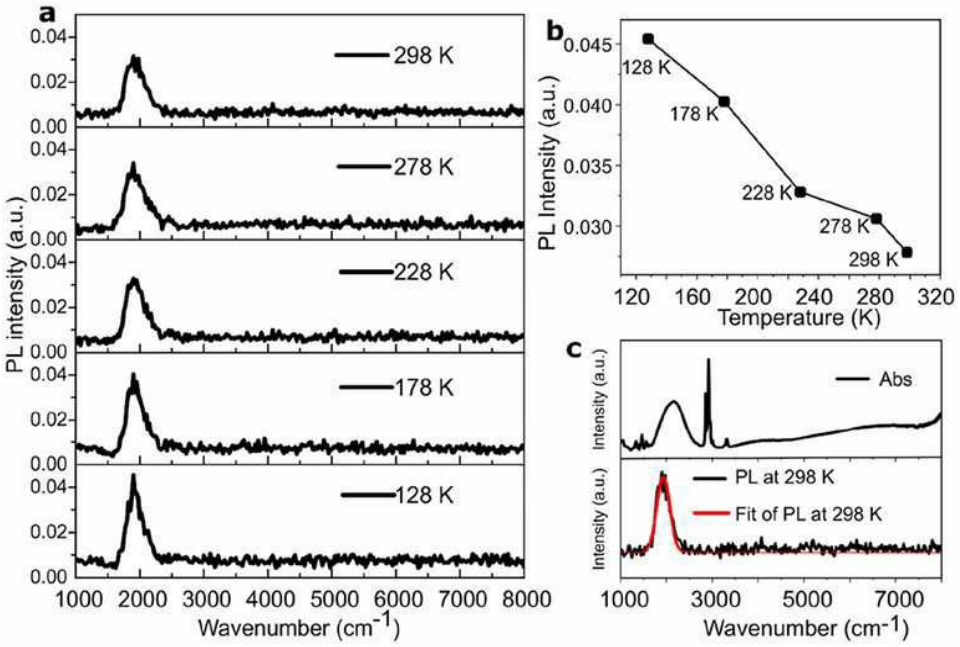
도면4


Precursors' Concentration
Nucleation
Nucleation Threshold
Injection
Growth
in Solution
Digestive Ripening
Ostwald Ripening
0 min
10 min
24 h
615 h
Time

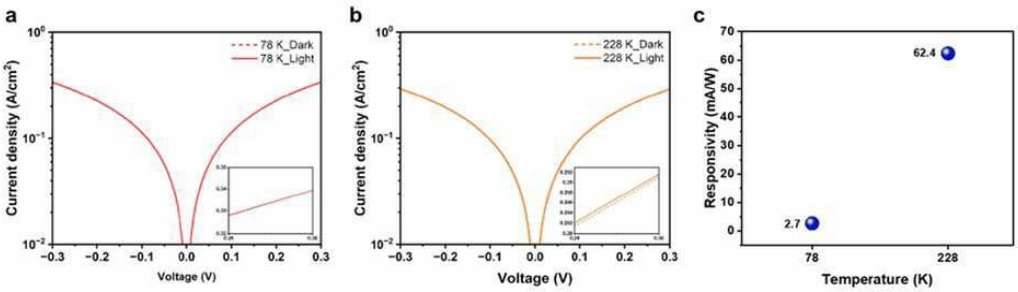
도면5


a
30s
1min
5min
10min
Absorbance (a.u.)
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800
Wavelength (nm)
b
30s
1min
5min
10min
Absorbance (a.u.)
1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000
Wavenumber (cm-1)

도면6


a
298 K
278 K
228 K
178 K
128 K
PL intensity (a.u.)
1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000
Wavenumber (cm-1)
b
128 K
178 K
228 K
278 K
298 K
PL Intensity (a.u.)
120 160 200 240 280 320
Temperature (K)
c
Abs
PL at 298 K
Fit of PL at 298 K
Intensity (a.u.)
1000 3000 5000 7000
Wavenumber (cm-1)

도면7


a
78 K_Dark
78 K_Light
Current density (A/cm2)
Voltage (V)
b
228 K_Dark
228 K_Light
Current density (A/cm2)
Voltage (V)
c
62.4
2.7
Responsivity (mA/W)
78
228
Temperature (K)