(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0104196
(43) 공개일자 2020년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0077 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0043602
(22) 출원일자 2019년04월15일
심사청구일자 2019년04월15일
(30) 우선권주장
1020190022405 2019년02월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
정미희
대전광역시 서구 도솔로245번길 8
(74) 대리인
특허법인리채

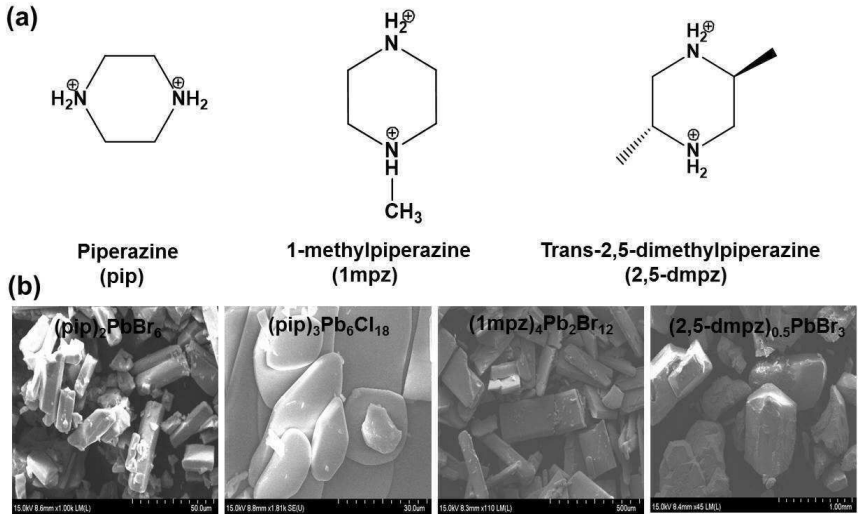
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **신규 페로브스카이트 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 안정적이고, 우수한 백색광을 내는 페로브스카이트 및 이의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345285194
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명 고효율 태양전지에 적용하기 위한 안정성이 높은 저차원 및 무기구조의 peovskite개발
기 여 율 8/10
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2018.09.01 ~ 2019.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0082580
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노팹시설활용지원사업
연구과제명 고효율 광전소자에 적용하기 위한 저차원 나노구조의 유무기하이브리드 peovskite합성
기 여 율 2/10
과제수행기관명 세종대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

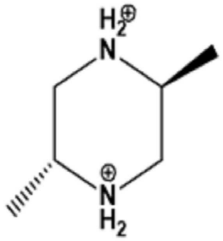
하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 어덕트 화합물:

[화학식 1]

$2,5\text{-dmpz} \cdot PbX_3 \cdot DMSO$

(식 중, 2,5-dmpz는 하기 화학식 2로 표시되는 피페라지늄 유도체, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, DMSO는 $(CH_3)_2SO$)

[화학식 2]



.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화합물은 단사정계 또는 사방정계 공간군(space group)을 갖는 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화합물은 1차 페로브스카이트 어덕트 화합물인 화합물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 피페라지늄 유도체의 서로 다른 N^+-H는 DMSO의 산소 원자 또는 X^-와 수소 상호작용을 형성하는 화합물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 화합물:

[화학식 3]

$(2,5\text{-dmpz})_{0.5n}Pb_nX_{3n} \cdot 2n((CH_3)_2SO)$

(식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상의 정수)

[화학식 4]

$(2,5\text{-dmpz})_nPb_nX_{3n} \cdot n((CH_3)_2SO)$

(식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상의 짝수).

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 X는 Br인 화합물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 화합물의 CRI 값이 70 이상인 화합물.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 하나의 화합물을 포함하는 발광소자.

청구항 9

청구항 8의 발광소자를 포함하는 발광장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 안정적이고, 우수한 백색광을 내는 페로브스카이트 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 페로브스카이트 LED소자는 $CH_3NH_3PbBr_3$ 및 $CH_3NH_3PbBr_2I$ 물질을 이용해서 EQE 0.1-0.4% 및 최대 밝기가 364 cd/m^2로 처음 보고가 되었다. 페로브스카이트는 할라이드 구성에 의해서 밴드갭 조절이 가능하여 다양한 색의 EL 방출을 구현할 수가 있고, 현재 상업화된 III-V족 화합물 반도체, OLED 및 QLED 소자들에 비해서 표면 결함에 기인한 비방사 재결합(nonradiative recombination)이 작고, 용액공정이 가능하여 공정비용을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 공기중의 수분 및 산소에 매우 민감하고 열적 안정성이 떨어져서 양이온이 혼합된 구조 ($[HC(NH_2)_2]_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})_3$) 및 무기기반 $CsPbBr_3$을 도입하여 낮은 turn-on 전압 및 밝기를 향상시켜서 성능을 향상시키고 있다. 하지만 페로브스카이트가 가지는 구조자체의 형성 에너지가 낮아서 공기중에서 쉽게 분해되는 문제는 여전히 페로브스카이트를 LED소자에 적용하는 데는 한계가 되고 있다.

[0004] 페로브스카이트의 불안정을 해결하고자 도입된 구조가 소수성이면서 벌크한 유기 양이온을 도입하여 기존의 3차구조 대신 0차에서부터 2차구조까지 저차원 페로브스카이트가 LED소재로서 보고되고 있다. 특히 2차원 구조중에서는 (110) 방향의 구조적 왜곡에 의해 전자-포논 짝지음에 의해서 self-trapped 여기자(excitons)에 의해서 브로드밴드 방출을 하는 백색 발광 페로브스카이트가 고체상태 발광 및 디스플레이에 적용하는데 잠재력이 큰 물질로 여겨지고 있다. 현재까지 (NMEDA)$[PbBr_4]$(N-MEDA=N1-methylethane-1,2-diammonium), (EDBE)$[PbX_4]$ (EDBE=2,2′-(ethylenedioxy)bis-(ethylammonium); X = Cl 또는 Br), α-(DMEN)$PbBr_4$ (DMEN=2-(dimethylamino)ethylamine), (EDBE)PbI_4(EDBE=2,2-(ethylenedioxy)bis(ethylammonium)), $(CH_3CH_2NH_3)_4Pb_3Br_{10-x}Cl_x$ 및 $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$이 보고되고 있다. 그러나 PLQE가 0.5-9%정도에 그치고 있고 공기 중에 수분, 공기, 열적

안정성을 극복해야 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2019-0007812호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 안정적이고, 우수한 백색광을 내는 페로브스카이트 및 이의 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

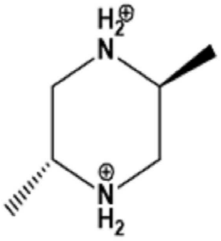
[0009] 1. 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 어덕트 화합물:

[0010] [화학식 1]

[0011] $2,5\text{-dmpz} \cdot PbX_3 \cdot DMSO$

[0012] (식 중, 2,5-dmpz는 하기 화학식 2로 표시되는 피페라지늄 유도체, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, DMSO는 $(CH_3)_2SO$)

[0013] [화학식 2]

[0014] 
.

[0015] 2. 위 1에 있어서, 상기 화합물은 단사정계 또는 사방정계 공간군(space group)을 갖는 화합물.

[0016] 3. 위 1에 있어서, 상기 화합물은 1차 페로브스카이트 어덕트 화합물인 화합물.

[0017] 4. 위 1에 있어서, 상기 피페라지늄 유도체의 서로 다른 N^+-H는 DMSO의 산소 원자 또는 X^-와 수소 상호작용을 형성하는 화합물.

[0018] 5. 위 1에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 화합물:

[0019] [화학식 3]

[0020] $(2,5\text{-dmpz})_{0.5n}Pb_nX_{3n} \cdot 2n((CH_3)_2SO)$

[0021] (식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상의 정수)

[0022] [화학식 4]

[0023] $(2,5\text{-dmpz})_nPb_nX_{3n} \cdot n((CH_3)_2SO)$

[0024] (식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상

의 짝수).

[0025] 6. 위 1에 있어서, 상기 X는 Br인 화합물.

[0026] 7. 위 1에 있어서, 상기 화합물의 CRI 값이 70 이상인 화합물.

[0027] 8. 위 1 내지 7 중 어느 하나의 화합물을 포함하는 발광소자.

[0028] 9. 위 8의 발광소자를 포함하는 발광장치.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 페로브스카이트는 안정적이고, 우수한 백색광을 낼 수 있어, 이의 LED로의 용도 등에 있어서 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1: (a) 다이암모늄 양이온 피페라지늄 유기분자로서, pip = piperazine, 1mpz = 1-methylpiperazine 및 2,5-dmpz = trans-2,5-dimehtylpiperazine, (b) $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$, 및 $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$ 페로브스카이트 결정의 SEM 이미지.

도 2: (a) $(pip)_2PbBr_6$ 페로브스카이트의 Pb-Br 결합길이는 트랜스방향으로 2.89Å과 3.23Å, 축방향으로 2.93Å과 3.07Å이고, 피페라진 유기분자와 N-H-Br 수소결합을 통한 무기사슬로 초분자 사슬을 형성함, (b) 2개의 금속 할라이드 이합체($Pb_2Br_{12}^{8-}$)가 서로 완전히 분리되고, 유기 양이온과 무기사슬이 N-H-Br 결합을 통해 연결되어, 교대로 배열된 $(pip)_2PbBr_6$ 단결정의 구조.

도 3: (a) c축 방향을 1D 사슬의 엣지-공유로 구성된 $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$의 결정구조, (b) 무기사슬, $PbCl_5$ 및 유기 양이온 사이의 수소결합(붉은 파선), (c) c축 방향으로 나선형으로 축적됨으로 인한 무기층의 동심원 배열.

도 4: (a) a축을 따라 단사정계 공간 그룹 P2/n을 갖고, $[PbBr_6]^{4-}$ 팔면체 및 1mpz 2가 양이온 사이의 수소결합(노란 파선)을 보이는 0D $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$의 결정구조, (b, c) $[PbBr_6]^{4-}$ 은 c축을 따라 큰 1-메틸피페라진 2가 양이온에 의해 분리됨.

도 5: (a) $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$(단사정계 공간 그룹 $P2_1/C$)의 결정구조, (b) (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$(사방정계 공간 그룹 Pbca)의 결정구조, (c) (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$ 1D 사슬 및 UV선((λ_{ex} = 365 nm) 하에서의 (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$의 백색광 방출, (d, e) 수소결합에 의해 DMSO와 연결된 2,5-dmpz를 갖는 b축을 따르는 $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$의 1D $[PbBr_3]^-$ 무기 사슬.

도 6: $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$ 페로브스카이트 결정구조의 실험적 및 이론적 XRD 패턴.

도 7: (a, b, c) $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{- }dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 페로브스카이트의 라만 스펙트럼, (d) $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{- }dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 페로브스카이트의 밴드갭 결정을 위한 UV 가시 확산 반사 스펙트럼.

도 8: $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{- }dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 페로브스카이트 형광의 광발광 데이터.

도 9: $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{- }dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 대칭 피페라지늄 기반 페로브스카이트의 시간 분해 광발광 decay 곡선.

도 10: $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 페로브스카이트의 (a, b) 정상 상태 PL, (c) CIE 색상 조정, (d) $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 및 $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 페로브스카이트 결정을 주위 광 및 4W 310nm 자외선 하에서 각각 사진화함.

도 11: (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$ 페로브스카이트의 수소구조를 나타낸 것으로서, 점선의 노란색과 빨간색 선은 각각 $[PbBr_3]^-$ 팔면체 및 2,5-dmpz 2가 양이온, 2,5-dmpz 2가 양이온과 DMSO 용매 분자 간 수소결합을 나타내는 것임.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명은 납 할라이드(lead halide)로 구성된 비유기층(inorganic layer)에 2가 유기 양이온(organic dication)인 피페라지늄을 도입하여, 납 할라이드 팔면체 단위구조 연결을 뒤틀리게 함으로써 백색광을 방출하는 신규 페로브스카이트 화합물에 관한 것이다. 이는 흥분된 전자를 오랫동안 포집하고 있고, 후술할 실시예에서 구체적으로 언급될 전자 수명(electron lifetime)이 높은 수치를 나타내어 백색광의 방출 능력이 매우 우수하다.

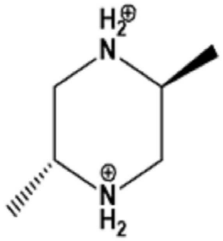
[0037] 이에, 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 어덕트 화합물을 제공한다:

[0038] [화학식 1]

[0039] $2,5\text{-}dmpz \cdot PbX_3 \cdot DMSO$

[0040] (식 중, 2,5-dmpz는 하기 화학식 2로 표시되는 피페라지늄 유도체, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, DMSO는 $(CH_3)_2SO$)

[0041] [화학식 2]

[0042] 
.

[0043] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 X는 구체적으로 Br일 수 있는데, 이는 상기 2가 유기양이온의 양이온기의 수소원자와 X^-간 강한 수소 상호작용을 형성하면서, 과도하게 bulky한 할로겐 원자의 도입으로 인한 비유기층의 과도한 뒤틀림을 방지하여 전기전도도의 우수성을 유지한다는 측면에서 Cl, I에 비해 바람직할 수 있다.

[0044] 상기 어덕트 화합물은 구성 화합물(2,5-dmpz, PbX_3, DMSO)의 혼합비, 용매조건 또는 첨가환경에 따라 다양한 공간군(space group)을 가질 수 있으나, 구체적으로는 단사정계(monoclinic) 또는 사방정계(orthorhombic) 공간군을 가질 수 있다.

[0045] 상기 페로브스카이트 어덕트 화합물은 구체적으로는 1차 페로브스카이트 구조일 수 있는데, 이는 상술한 바대로, 2가 유기 양이온(organic dication)인 피페라지늄을 도입하여, 납 할라이드 팔면체 단위구조 연결을 뒤틀리게 함으로써 형성되는 구조적 형태일 수 있다.

[0046] 상기 피페라지늄 유도체의 서로 다른 N^+-H는 DMSO의 산소 원자 또는 X^-와 수소 상호작용을 형성할 수 있는데, 구체적으로, 상기 서로 다른 N^+-H DMSO의 산소 원자와만 수소 상호작용을 형성할 수 있고, X^-와만 수소 상호작용을

형성할 수도 있으며, DMSO의 산소 원자 및 X^- 모두와 수소 상호작용을 형성할 수도 있는데, 이는 피페라지늄 유도체가 화합물 단위구조 내 안정적으로 존재하도록 하여 화합물 자체의 안정성을 증대시키는 결과를 낳는다.

[0047] 상기 화합물은 보다 구체적으로, 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 화합물일 수 있으나, 반드시 하기와 같은 화학식으로 제한되지 아니하고, 상기 구성 화합물(2,5-dmpz, PbX_3, DMSO)의 혼합비, 용매조건 또는 첨가환경에 따라 다양한 화학식을 가질 수 있다:

[0048] [화학식 3]

[0049] $(2,5\text{-dmpz})_{0.5n}Pb_nX_{3n} \cdot 2n((CH_3)_2SO)$

[0050] (식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상의 정수)

[0051] [화학식 4]

[0052] $(2,5\text{-dmpz})_nPb_nX_{3n} \cdot n((CH_3)_2SO)$

[0053] (식 중, 2,5-dmpz는 상기 화학식 2의 피페라지늄, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 2 이상의 짝수).

[0054] 상기 화합물은 백색 발광을 하는 특수성을 가진 것으로서, 연색성(Color rendering index, CRI) 값이 시판되는 형광등의 경우 60 내외에 불과한 반면, 본 발명의 화합물은 그 값이 70 이상을 유지하여, 매우 우수한 백색 발광을 할 수 있다.

[0056] 본 발명의 화합물은 상기 구성 화합물(2,5-dmpz, PbX_3, DMSO)을 별도로 용해시킨 후, 모두를 당업계에 주지된 방법으로 혼합 교반하여 제조될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구성 화합물들을 각각에 대응하는 당업계 주지된 용매와 가열 교반한 후, 일 화합물 용액을 타 화합물 용액에 적가(drop bt drop)하는 방식으로 혼합시킨 후, 침전되는 본 발명 화합물을 수득할 수 있다. 또한, 본 발명 화합물의 구성 화합물인 납 할라이드의 구조적 결점을 극복하기 위한 당업계의 주지된 방법을 차용하여 사용할 수 있고, 구체적으로는 안티솔벤트 방법(antisolvent method)을 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명은 또한 상기 화합물을 포함하는 발광소자를 제공한다.

[0059] 본 발명의 발광소자는 상술한 바대로, 상기 소자가 포함하는 본 발명의 화합물의 백색의 발광 정도가 높은 수준을 보임에 따라, 백색을 필요로 하는 산업계의 다양한 분야에 광소자로서 우수하게 활용될 수 있다.

[0061] 본 발명은 또한 상기 발광소자를 포함하는 발광장치를 제공한다.

[0062] 본 발명의 발광장치는 상술한 바대로, 상기 장치가 포함하는 본 발명의 소자가 우수한 효율과 밝기로 백색을 발광하므로, 그 장치에 특별한 제한없이, 상기 발광소자를 포함하는 산업계의 다양한 발광장치는 백색 발광에 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0066] **실험방법**

[0067] **1. 실험재료**

[0068] 브롬화 납(PbBr, 98%), 염화 납(PbCl, 98%), 피페라진(piperazine, 99%), 1-메틸피페라진(99%), 하이드로브로민산(HBr, 48%), 염산(HCl, 37%), 차아인산(H_3PO_2, 50 중량% 수용액), N,N-디메틸포름아미드(DMF, 무수물, 99.8%), 디메틸설폭사이드(DMSO, 무수물, 99.9% 이상), 디클로로메탄(무수물, 99.8% 이상) 및 클로로벤젠(CB,

무수물, 99.8%)은 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 추가 정제없이 사용하였다. 트랜스-2,5-디메틸피페라진(98%)은 Thermo Fisher Scientific Korea Co., Ltd.에서 구입하였다. 트랜스-2,5-디메틸피페라지늄 브로마이드는 등몰량(equimolar)의 HBr 및 트랜스-2,5-디메틸피페라진을 중화시켜 합성하였다. 그 후, 0℃에서 2시간 동안 교반하고, 생성된 용액을 50℃에서 1시간 동안 증발시켰다. 침전물을 60℃의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시키고 추가 정제없이 사용하였다. 트랜스-2,5-디메틸피페라지늄 클로라이드도 동일한 방법으로 제조하였으나, HCl을 사용하였다.

[0070] **2. 페로브스카이트의 합성**

[0071] 0.367g의 $PbBr_2$(1 mmol)을 5.0 mL의 HBr 용액에 용해시켰다. 플라스크를 오일 조에서 120℃로 가열한 다음, 고체가 완전히 용해될 때까지 격렬하게 교반하였다. 별도의 비이커에서, 피페라진(0.086g, 1 mmol)을 1mL HBr 용액으로 중화시켰다. 피페라진 용액을 연속적으로 교반하면서, $PbBr_2$ 용액에 서서히 적가(drop by drop)하였다. 열을 제거하고, 플라스크를 교반하지 않고 공기 냉각시켰다. 느린 냉각 동안 판상 결정이 침전되었다. 다른 페로브스카이트도 같은 방식으로 준비했다. $PbBr_2$를 일정한 농도로 유지시키고, 1-메틸피페라진(1 mmol, 0.100 g)의 1 mL 용액을 교반된 5 mL $PbBr_2$ 용액에 적가하였다. 상기 방법으로 합성된 2,5-디메틸피페라지늄 납 브롬화물의 결정은 많은 결점이 있기 때문에, 종래 알려진 안티솔벤트 방법(antisolvent method)을 사용하여 제조하였다. $PbBr_2$(1 mmol, 0.36701 g) 및 트랜스-2,5-디메틸피페라지늄 브로마이드(1 mmol, 0.276g)의 혼합물을 6mL의 DMSO에 용해시켰다. 디클로로메탄은 안티솔벤트로서 사용되었다. 염화 납을 주성분으로 하는 페로브스카이트도 상기와 같이 제조되었고, HCl이 사용되었다.

[0073] **3. 물성분석**

[0074] (1) 고해상도 PXRD 및 단결정 X선 회절

[0075] 분말 XRD(PXRD) 분석은 40 kV/30 mA에서 작동하고, 평평한 샘플 형상을 지닌 위치 감지형 검출기가 장착되었으며, 교정된 CPS 120 INEL 분말 X선 회절계(Cu Kα 흑연-단색화된 방사)를 사용하여 실온에서 수행되었다. 페로브스카이트 결정을 파라톤-N 오일로 코팅하고, 실리콘(111) 이중 결정 단색화기(DCM)를 갖는 BL2D SMC의 ADSC Quantum-210 검출기(Pohang Accelerator Laboratory in Korea)에서, 싱크로트론 방사(l = 0.61000Å)를 이용하여, 298K에서 회절 데이터를 측정하였다. PAL BL2D-SMDC 프로그램은 데이터 수집(검출기 거리 63mm, 오메가 스캔, △ω = 3°, 프레임 당 노출시간 1초)에 사용되었고, HKL3000sm(버전 703r)은 셀 세분화, 축소 및 흡수 보정에 사용되었다. 페로브스카이트의 결정구조는 SHELXT-2014 프로그램을 사용한 직접법을 사용하여 해결되었고, SHELXL-2014 프로그램 패키지로 전체 행렬 최소 자승 계산(full-matrix least-squares calculations)을 이용하여 정제되었다.

[0077] (2) 광 흡수 분광학

[0078] 생성된 반사율 대 파장 데이터는 반사율을 Kubelka-Munk 방정식에 따라 흡수 데이터로 변환하여 물질의 밴드 갭을 추정하는 데 사용되었다:

[0079] [수학식 1]

[0080] $$\alpha/S = (1 - R)^2(2R)^{-1}$$

[0081] (R은 반사율, α와 S는 각각 흡수 및 산란 계수).

[0083] (3) 정상상태 및 시간-분해 광발광

[0084] 페로브스카이트의 방출 및 여기자(exciton) 광발광(PL) 스펙트럼은 FluoroMate FS-2 Fluorescence Spectrometer (Scinco, 대한민국)로 측정하였다. 역전형 스캐닝 공초점 현미경(MicroTime-200, Picoquant, Germany)을 사용하여 60x (공기) 대물 렌즈를 사용하여 시간 분해 PL (TRPL) 연구를 수행했다. 수명 측정은 한

국과학재단(KBSI) 대구센터에서 수행되었다. 단일 모드 펄스 다이오드 레이저(375nm 및 470nm, 펄스 폭은 ~30ps)를 여기원(excitation source)으로 사용하였다. 470nm의 레이저가 조사되었을 때, 샘플에서의 방출을 수집하기 위해, 다이크로익 미러(Z375RDC, AHF), 롱패스 필터(HQ405lp, AHF), 75 μm 핀홀, 밴드-패스 필터 및 아발란체(avalanche) 단일 포톤 다이오드(PDM series, MPD)를 이용하였다. 시간 관련 단광자 계산(time-correlated single-photon counting, TCSPC) 기술은 형광 광자를 계산하는 데에 사용되었다. 200 x 200 픽셀로 구성된 TRPL 이미지는 시간 태그가 달린 시간 분해(TTTR) 데이터 수집방법을 이용하여 기록되었다. Symphotime-64 소프트웨어(버전 2.2)를 지수함수형 붕괴 모델로 사용하여, 16 ps의 시간분해능으로 얻은 PL 쇠퇴에 대한 지수 피팅을 진행했다:

[0085] [수학식 2]

[0086] $$I(t) = \sum A_i e^{-t/\tau_i}$$ (I(t)는 시간-의존 PL 강도, A는 진폭, τ는 PL 수명).

[0088] **실험결과**

[0089] 환원제 H_3PO_2로 농축된 HI 용액에서 페로브스카이트를 합성했는데, 모든 결정체는 무색의 판상 결정구조를 보였다(도 1). 결정학적 데이터와 구조적 정제가 표 1에 제시되어 있다. $(pip)_2PbBr_6$는 중심 대칭 사방정계의 공간 그룹 Pnnm에서 결정화되었다. 도 2a에서 확인할 수 있듯, 두개의 팔면체 사이의 브리징(bridging) 각도는 거의 선형(180°)이다. 그러나, 가장 긴 3.2370(8)Å, 가장 짧은 2.8915(13)Å 및 cis- 위치의 중간 길이로 이루어진 트랜스 위치에서의 Pb-I 거리는 각각 3.0730(11)Å 및 2.9339(11)Å이다. 피페라진 2가 양이온은 a축을 따라 b축으로 이동한 두개의 다이머 $[Pb_2Br_{11}]$ 사이의 의자 형태로 배열되었다. 무기층은 a축을 따라 움직이는 모서리 공유 이합체 $[PbBr_6]$ 팔면체를 포함하고 있지만, 인접한 체인은 b축과 c축을 따라 연결되어 있지 않다. 따라서, 채택된 납 브로마이드 모티프는 1-D였다. 그러나, 각각의 피페라진 2가 양이온은 3차원의 초분자 네트워크를 형성하는 N-H-Br 수소결합을 통해 4개의 무기 체인과 연결되었다. 따라서, 두개의 금속 할라이드 이합체 $[Pb_2Br_{12}]^{8-}$ 는 서로 완전히 분리되어, 주기적으로 유기 양이온 매트릭스에 배열되었다(도 2b).

[0090] 고도로 비대칭적인 단위 때문에, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$은 삼각형 공간 그룹 R3에서 결정화되었다(도 3). $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$은 비대칭 단위의 납 원자를 둘러싼 5개의 고유 염화물을 가지고 있다. $PbCl_5$의 엣지 공유 체인은 단위 셀을 나선형으로 통과했다(도 3a). 수소결합은 무기 체인과 유기 양이온 사이의 빨간 점선으로 3D 초분자 네트워크를 형성한다. 도 3b는 각 유기 양이온이 4개의 무기 사슬에 연결되어 있음을 보여준다. 할로겐의 대체가 페로브스카이트 형태의 착물에서의 간단한 할로겐 치환 반응보다 중요한 구조 변화를 야기한다는 점을 주목할 가치가 있다. $PbCl_5$의 무기 체인이 c축 방향으로 나선형으로 연결되었으므로, 무기층은 동심원을 형성하며 축적된다(도 3c).

[0091] 큰 유기 양이온으로 인해, 1-메틸피페라진의 사용으로부터 분리된 팔면체 0차원(0D) 구조가 얻어졌다. 0D $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$는 중심대칭 단사정계의 공간 그룹 P2/n에서 결정화되어, $[PbBr_6]^{4-}$ 팔면체가 1-메틸피페라진 2가 양이온에 의해 분리되었다. 도 4a에서 볼 수 있듯, 유기 양이온은 $(pip)_2PbBr_6$ 에서와 같이 N-H-Br을 통해 인접 연결된 무기 골격이다. 수소결합은 Br^- 음이온을 페로브스카이트 격자에서 꺼내었고, 이는 격리된 무기 틀(framework)을 만들었다. 도 4b와 4c는 절단된 $[PbBr_6]^{4-}$ 팔면체를 명확하게 보여주고, 이는 c축을 따라 큰 1-메틸피페라진을 분리하여 나타낸다. 결정 응집은 가장 가까운 donor-acceptor 거리가 2.4946(9)Å 및 2.6321(10)Å 인 N-H-Br 수소 결합에 의해 달성된다.

[0092] $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$의 비대칭 단위는 2,5-dmpz 2가 양이온의 절반, 하나의 $[PbBr_3]^-$ 및 2개의 DMSO 분자로 구성되었다. 완전한 2가 양이온은 의자 형태로 이어진 반전 대칭에 의해 만들어졌고, 메틸 그룹으로 적도 위치를 차지했다(도 5a). 이는 수화된 과염소산 염($C_6H_{16}N_2^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 2H_2O$)의 입체구조와 유사했다. 그것은 중심대칭 단사정계의 공간 그룹 P21/c에서 결정화되었다. 구조 내 무한 무기 체인 $[PbBr_3]$ 는 c축을 따라 확장되었다. 확장된 구조에서, 2가 양이온은 $N\text{-}H\text{-}O_{DMSO}$ 수소결합을 통해 연결되어 (010) 방향을 따라 기어 유형의 체인을 생성한다

(도 5d). 도 5e에 도시된 바와 같이, 각각의 양이온은 수소결합에 의해 4개의 DMSO 분자에 연결된다. Donor-acceptor (N-H-O_{DMSO}) 거리는 대각선 방향으로 각각 1.95Å과 1.89Å을 나타낸다. 수소결합은 무기 체인의 공간에서 고립 격자와 무기 격자로부터의 2가 양이온을 끌어낸다. 이 독특한 수소결합 네트워크는 1D 단일사실의 연속성을 유지하는 데에 도움이 되었다. 유사하게, 2,5-dmpz 2가 양이온 염기성 화합물을 이용하여, (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$ 구조를 합성하였다(도 5b). 이 화합물은 사방정계의 공간 그룹 Pbca에서 결정화되었다. 이들은 1D 단일 사슬 무기 모티프를 보였고(도 6c), $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$ 및 (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$ 간 구조적 현저한 차이가 관찰되었다. 위에서 언급했듯이, $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$에서 수소결합은 2가 양이온 및 인접한 DMSO 분자에서만 발생하는 반면, (2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$에는 2가 양이온과 이에 연결된 DMSO 분자(N-H-ODMSO)에서 발생하며, 무기 골격(N-H-Br)은 수소결합에 의해 연결되어 있다(도 11 및 표 4). 이 화합물은 또한 백색 발광을 일으켰다(도 5c). 이에, 발광재료로서의 성능을 위한 2가 양이온, 용매 분자 및 무기 골격 간 수소결합 효과를 더 연구하였다.

[0093] 르 베일 정제(Le Bail refinement)를 이용하여 피페라진 기반 페로브스카이트의 고해상도 PXRD 데이터를 추출했다(도 6). 모든 페로브스카이트는 불순물 없이 고순도로 결정화된다. 그러나, 위에서 언급한 과포화 합성 제조로 인해, 2차 결정은 용액-공기 계면에서 쉽게 생성되었다. 이들은 XRD 피크에서 추가 피크를 생성하여, 이론적 및 실험적 값의 차이를 초래했다.

[0094] 피페라지늄 기반 납 브롬화물 페로브스카이트의 국소 구조적 역학 효과를 연구하기 위해, 페로브스카이트 결정에 대한 라만 측정을 3가지 다른 주파수 영역에서 수행하였다: a) 200 cm^{-1} 이하 (도 7a), b) 800 내지 1700 cm^{-1} (도 7b), c) 2580 내지 3100 cm^{-1} (도 7c). 라만 스펙트럼은 주변 조건에서 514 nm 레이저 여기(excitation)에서 얻어졌다. 3차원 페로브스카이트에 대한 종래 기술과는 달리, $CH_3NH_3PbB_3$ 및 $CsPbBr_3$ 납 할로겐화 페로브스카이트 화합물은 잘 용해된 스펙트럼을 보였다. 결정구조의 차원성과 연결성 모드에 따라, 이들 시스템의 진동 응답은 무기 네트워크의 연결성 및 양이온 효과와 일치하는 매우 다른 특성을 나타냈다. 이것은 포논-포논, 전자-포논, 스핀-포논 상호작용의 관점에서, 페로브스카이트 재료의 유기 및 무기 재료 간의 상호작용에 대한 유용한 정보를 제공했다. X-Pb-X (X = Br 및 Cl) 결합의 굽힘 및 신장에 상응하는 낮은 파수(15 내지 200 cm^{-1})에서 밴드를 할당하는 반면, 더 높은 파수(> 800 cm^{-1})에서의 피크는 유기 양이온의 유리로부터 유래되었다. 종래 알려진 스펙트럼과 잘 일치하여, 모든 페로브스카이트의 측정된 라만 스펙트럼은 X-Pb-X 결합의 굽힘과 연관된 50cm^{-1} 이하의 두가지 강한 모드를 나타냈다(도 7a). 또한, Pb-X 굽힘 모드에 주로 기인한 $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 에서의 84cm^{-1} 및 $(pip)_2PbBr_6$ 에서의 75cm^{-1} 진동 주파수를 명확하게 관찰한 반면, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 에서의 125cm^{-1} 및 $(pip)_2PbBr_6$ 에서의 135 m^{-1} 밴드는 유기 양이온의 유리에 할당되었다. 800 내지 1700 cm^{-1} 영역에서(도 7b), $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$ 화합물 내 C-N축 주변의 꼬임(881 cm^{-1}) 및 C-N 축의 진동(962 cm^{-1})을 관찰하였다. 모든 페로브스카이트는 1400cm^{-1}과 1459cm^{-1}에서 C-H 결합의 굽힘 모드를 보였다. 2850cm^{-1} 이상의 주파수 영역(도 7c)은 C-H 및 N-H 스트레칭과 관련이 있다. 또한, C-H 대칭적 스트레칭과 연관된 2963cm^{-1} 인근 밴드 및 비대칭적 C-H 스트레칭과 연관된 3000 내지 3017 cm^{-1} 인근의 더블렛(doublet)이 관찰되었다.

[0095] 구조적 형태에 따른 광학 특성은 확산 반사율 측정법을 이용하여 측정되었다(도 7d). 이 물질들의 광학 밴드는 일반적으로 $[PbBr_6]^{4-}$의 연결성에 의해 특징지어지고, 모서리로부터 가장자리를 거쳐서 면-공유로의 연결성은 밴드 갭의 현저한 증가를 낳는다. 이것은 무리 네트워크의 차원 뿐만 아니라 두 개의 인접한 납 이온 사이에 공유되는 요오드화물의 수로부터 기대되는 양자 한정 효과(quantum confinement effect)로 흔히 이해될 수 있다. 구체적으로, $(pip)_2PbBr_6$는 [010] 방향을 따라 리본을 형성하는 이합체 $[PbBr_6]^{4-}$ 빌딩 블록으로 구성된 1D 구조를 형성했다. 무기질 부분의 연결성은 $PbBr_6$ 팔면체를 공유하는 모서리만으로 구성되었고, 시리즈에서 가장 큰 밴드 갭(3.27 eV)을 갖는다. $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$는 밴드갭(3.12 eV)을 넓히는 유일한 $PbBr_6$ 팔면체로 구성되어 있다. 흥미롭게도, $(2,5\text{-dmpz})_3Pb_2Br_{10}$ 페로브스카이트는 이 시리즈 중에서 가장 낮은 밴드갭(2.34 eV)을 보였는데, 위에서

언급한 것처럼, 모서리를 공유하고 더 왜곡된 구조로 간주된다.

[0096] 방출 메커니즘을 연구하기 전에, 백색광 방출이 표면 결함의 결과가 아닌 벌크 효과라고 확증하고자 했다. 따라서, 마이크로미터 크기의 페로브스카이트 파우더에 대해 형광 광발광 측정을 수행했다(도 8). 이들 화합물의 대부분은 실온에서 넓은 밴드 방출 특성을 나타내어, 본 발명 샘플의 광대역 백색광 방출이 본질적인 특성이라는 것을 명확하게 했다. $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$ 페로브스카이트의 경우, 630nm에서 램프 피크와 겹치기 때문에, 장파장에서의 방출 피크가 제거되었다. 그러나, 이 결과를 공초점 현미경 PL 방출(도 10)과 비교하면, 형광 방출의 대역폭이 약간 좁아진다. 이것은 분말 시료에서 여기(excitation) 에너지와 산란 효과의 차이에 기인한 것이다.

[0097] 대칭성 피페라진 페로브스카이트에서 여기자(exciton) 재조합 역학을 연구하기 위해 도 9에 나와있는 시간-분해 광발광 decay를 조사하였고, 375 nm에서 여기(excitation)을 선택했다. PL decay 곡선은 3가지 지수 붕괴 동역학으로 분석되었고, 그 결과는 표 2에 요약되었다. 빠른 붕괴 과정(τ_1)은 여기자의 복사 재결합을 나타내었고, 느린 붕괴 과정(τ_2 및 τ_3)은 페로브스카이트 결정 구조의 STE에 상응한다. $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$는 잠재적 형광 발광 물질을 나타내는 물질로서 종래 알려진 2D 페로브스카이트보다 현저히 긴 평균 수명을 보여주었다. 캐리어의 복사 재결합에 해당하는 $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$ 에서의 τ_1 값은 페로브스카이트 중 가장 컸다. $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$는 28ns의 평균 수명을 나타내었고, STE로 인한 τ_2 성분은 페로브스카이트 중에서 가장 큰 값이었다. 이것은 아마도 $PbBr_6$ 팔면체의 왜곡된 구조 때문일 수 있다. 다른 페로브스카이트에 비해 $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$의 평균 수명은 가장 짧은 4.47ns 이다.

[0098] 피페라진 기반 페로브스카이트의 광발광 측정을 수행했는데, 325nm 여기(excitation)에서, $(pip)_2PbBr_6$는 ~403nm에서 더 높은 에너지 숄더 피크, 580nm에서 최대를 갖는 넓은 방출 피크 및 191.30nm의 큰 FWHM을 갖는, 가시 스펙트럼의 전체 범위를 커버하는 넓은 광 방출을 나타내었다(도 10a). $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$은 $(pip)_2PbBr_6$과 같은 기능을 나타내었는데, 535nm에서 최대 방출, 152.61nm(8.12 eV)의 FWHM 및 410nm에서 숄더 피크와 같은 넓은 방출을 보였다(도 10a). $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$ 또한 524nm에서 최대값 및 170.73nm의 FWHM을 갖는 넓은 방출을 나타내었다. $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$는 607nm에서 최대값을 가지며 187.62nm의 FWHM을 갖는 넓은 피크를 나타냈다. 그러나, 이들 화합물은 명백한 고에너지 숄더 피크를 나타내지 않았다(도 10b). 중요하게, 모든 화합물의 CRI는 일광(daylight)에 대비하여 광원으로서 높은 정확성을 나타내는 전형적인 형광 광원(ca. 65) 이상을 나타냈다. 이 화합물의 국제 CIE(국제기준) 색 좌표는, 1931 색 공간 색도 다이어그램에서, $(pip)_2PbBr_6$의 경우 (0.452, 0.472), $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$의 경우 (0.340, 0.371), $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$의 경우 (0.476, 0.456), $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$의 경우 (0.315, 0.401)를 각각 나타냈다(도 10c). $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, 및 $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3$의 상관 색 온도(CCT)는 각각 3247.6K, 5246.0K 및 6076.5K였다(표 3). $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$ 및 $(2,5\text{-dmpz})_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$의 CCT는 실내 조명 적용을 위한 차가운 백색 광원을 5000K 이상에서 보여주는 반면, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$의 CCT는 2810.4K로 따뜻한 오렌지색 빛을 방출했다(도 10d).

표 1

Table 1. Crystal data and structure refinement of the piperazine based perovskites.

Empirical formula	$(pip)_2PbBr_6$	$(pip)_3Pb_6Cl_{18}$	$(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$	$(2,5\text{-}mpz)_{0.5}PbBr_3 \cdot 2((CH_3)_2SO)$
Formula weight	862.96	2145.71	1782.02	661.28
Temperature (K)	293(2)	293(2)	293(2)	296(2)
Wavelength (Å)	0.700	0.700	0.700	0.700
Crystal system	Orthorhombic	Trigonal	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*Pnnm*	*R3*	*P2/n*	$P2_1/c$
Unit cell dimensions a, Å b, Å c, Å α, deg β, deg γ, deg	 26.499(5) 8.4990(17) 9.805(2) 90° 90° 90°	 15.327(2) 15.327(2) 33.107(7) 90° 90° 120°	 9.6500(19) 8.6450(17) 15.562(3) 90° 98.62(3)° 90°	 13.5079(4) 14.8779(4) 9.2938(3) 90° 108.392(2)° 90°
Volume($Å^3$)	2208.2(8)	6736(2)	1283.6(5)	1772.36(9)
Z	4	6	1	4
Density (calculated)(Mg/m^3)	2.596	3.174	2.305	2.478
Absorption coefficient(mm^{-1})	12.404	15.777	10.673	16.507
F(000)	1568	5688	816	1216
Crystal size(mm^3)	0.02 × 0.035 × 0.07	0.032 × 0.037 × 0.046	0.042 × 0.066 × 0.089	0.033 × 0.042 × 0.054
Theta range for data collection	1.319 to 33.641°	1.419 to 33.647°	2.006 to 33.662°	2.097 to 28.393°
Index ranges	$-46 \le h \le 46$, $-15 \le k \le 14$, $-17 \le l \le 16$	$-26 \le h \le 25$, $-25 \le k \le 25$, $-54 \le l \le 54$	$-17 \le h \le 16$, $-14 \le k \le 14$, $-26 \le l \le 26$	$-17 \le h \le 18$, $-16 \le k \le 19$, $-12 \le l \le 12$
Reflections collected	37410	41572	22313	19782
Independent reflections	6078 [R(int) = 0.1022]	16722 [R(int) = 0.0737]	6168 [R(int) = 0.0409]	4414 [R(int) = 0.0492]
Completeness to theta = 21.469°	100.0 %	100.0 %	95.2 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6078 / 0 / 100	16722 / 39 / 255	6168 / 0 / 98	4414 / 0 / 150
Goodness-of-fit on F^2	1.462	1.038	1.119	0.633
Final R indices [I >2sigma(I)]	R1 = 0.0730, wR2 = 0.2521	R1 = 0.0776, wR2 = 0.2468	R1 = 0.0810, wR2 = 0.2505	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1255
R indices (all data)	R1 = 0.1039, wR2 = 0.2687	R1 = 0.0865, wR2 = 0.2628	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2580	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1552
Absolute structure parameter		0.50(2)		
Extinction coefficient	0.0011(3)	0.00202(12)	0.019(2)	
Largest diff. peak and hole (e $Å^{-3}$)	9.632 and -3.169	7.034 and -2.369	8.530 and -4.277	4.039 and -1.532

[0100]

표 2

Table 2. Electron life time result of $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$, and $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$ perovskites from the transient photoluminescence decay analysis.

Perovskites	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns	τ_{avg}/ns	τ_{amp}/ns
$(pip)_2PbBr_6$	3.77	10.00	4.92	2.80	0.07	55.00	11.00	6.33
$(pip)_3Pb_6Cl_{18}$	7.50	0.90	0.06	24.00	1.30	3.50	4.47	1.45
$(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$	4.10	8.60	0.28	74.00	5.10	2.42	28.00	7.23
$(2,5\text{-}mpz)_{0.5}PbBr_3$	3.98	72.00	3.13	27.00	1.80	0.38	61.60	42.00

The emission decay was analyzed using the equation: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + \cdots$, where $\sum_i A_i/(A_1 + A_2 + A_3 + \cdots) = 1$, the average lifetime, <τ>, is defined by $\langle\tau\rangle = \sum_i A_i\tau_i^2/\sum_i A_i\tau_i$ and τ_{amp} is the amplitude of average lifetime.

[0101]

표 3

Table 3. The CIE coordinate (x,y), CCT, color purity, full width at half maximun (FWHM) and the CRI of the $(pip)_2PbBr_6$, $(pip)_3Pb_6Cl_{18}$, $(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$, and $(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$ perovskites.

Perovskites	CIE coordinate (x, y)		CCT (K)	PL λ_{max}, (nm)	FWHM (nm)	CRI
	x	y				
$(pip)_2PbBr_6$	0.452	0.472	3247.6	580	191.30	76.80
$(pip)_3Pb_6Cl_{18}$	0.340	0.371	5246.0	535	152.61	90.31
$(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$	0.476	0.456	2810.4	600	187.62	80.36
$(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$	0.315	0.401	6076.5	524	170.73	74.62

[0102]

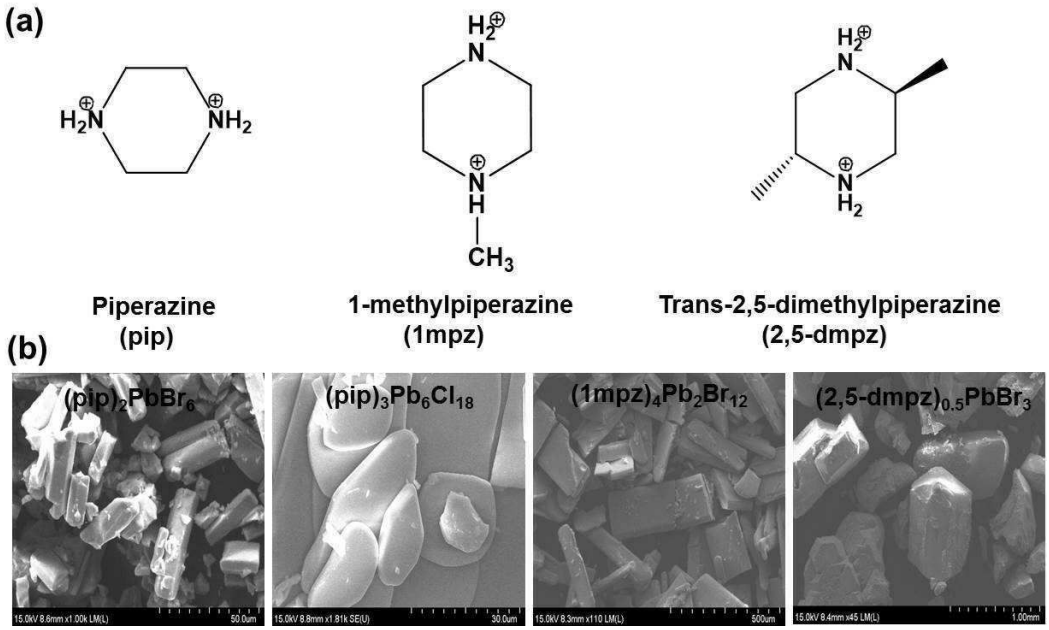
표 4

Compound	(2,5-dmpz) $PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$
Empirical formula	$(C_6N_2H_{16})\ PbBr_3 \cdot (CH_3)_2SO$
Formula weight	641.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	*Pbca*
Unit cell dimensions	a = 18.9362(4) Å α= 90°.
	b = 8.7005(2) Å β= 90°.
	c = 19.8672(4) Å γ = 90°.
Volume	3273.21(12) $Å^3$
Z	8
Density (calculated)	2.603 Mg/m^3
Absorption coefficient	29.709 mm^{-1}
F(000)	2360
Crystal size	0.192 × 0.054 × 0.021 mm^3
Theta range for data collection	4.451 to 74.405°.
Index ranges	$-23 \le h \le 21$, $-10 \le k \le 10$, $-12 \le l \le 24$
Reflections collected	16772
Independent reflections	3247 [R(int) = 0.0785]
Completeness to theta = 67.684°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3247 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F^2	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1797
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1826
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	5.369 and -3.801 $e.Å^{-3}$

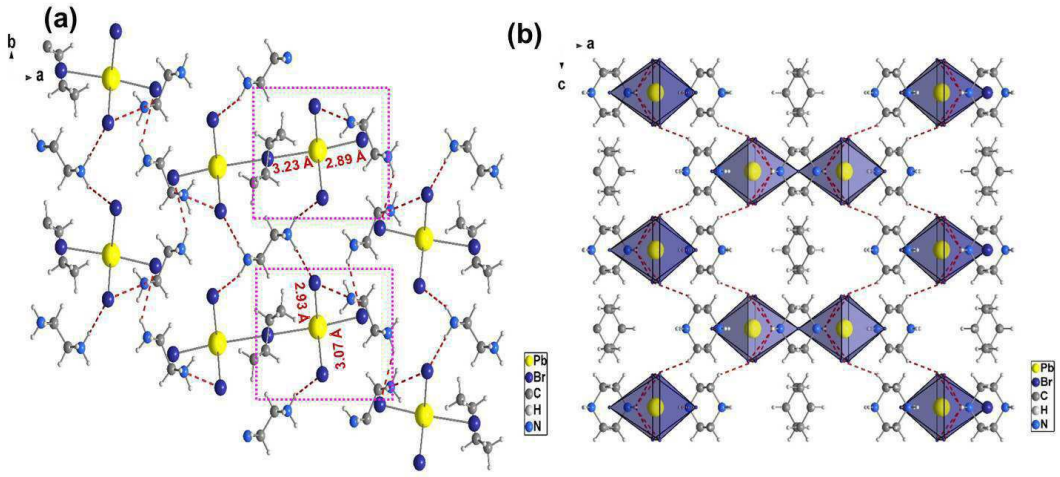
[0103]

도면

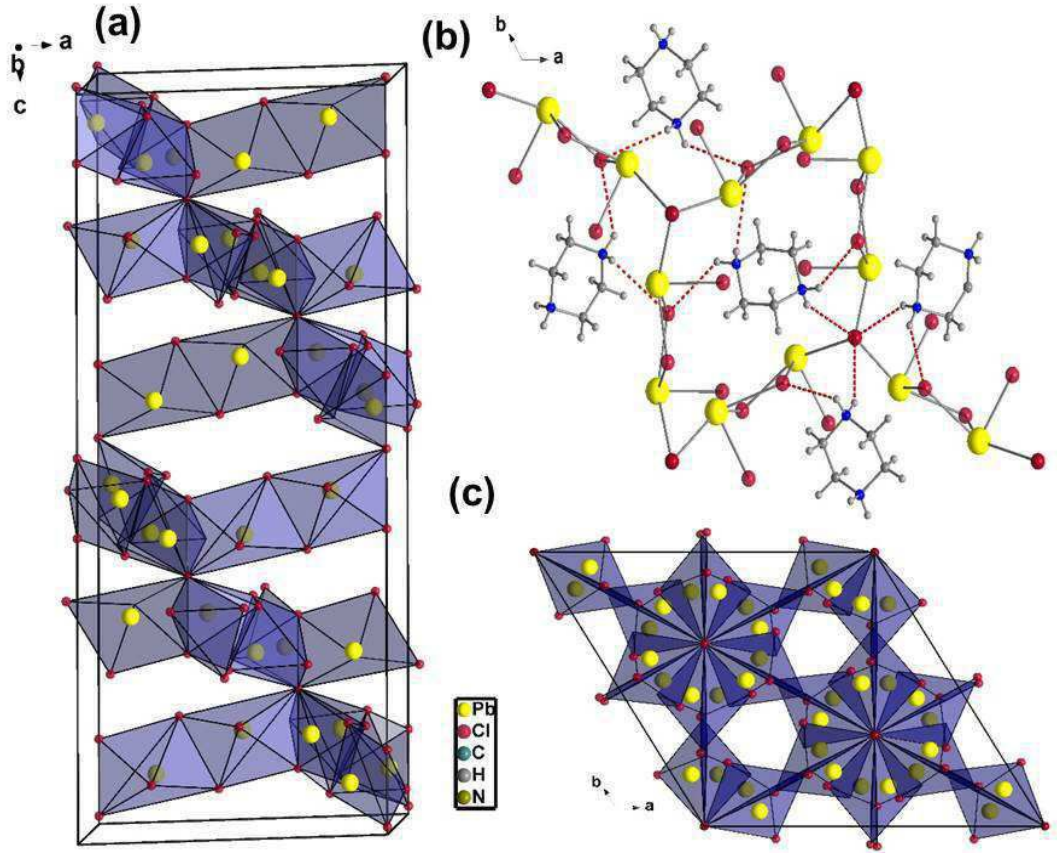
도면1


(a)
Piperazine
(pip)
1-methylpiperazine
(1mpz)
Trans-2,5-dimethylpiperazine
(2,5-dmpz)
(b)
$(pip)_2PbBr_6$
$(pip)_3Pb_6Cl_{18}$
$(1mpz)_4Pb_2Br_{12}$
$(2,5\text{-}dmpz)_{0.5}PbBr_3$

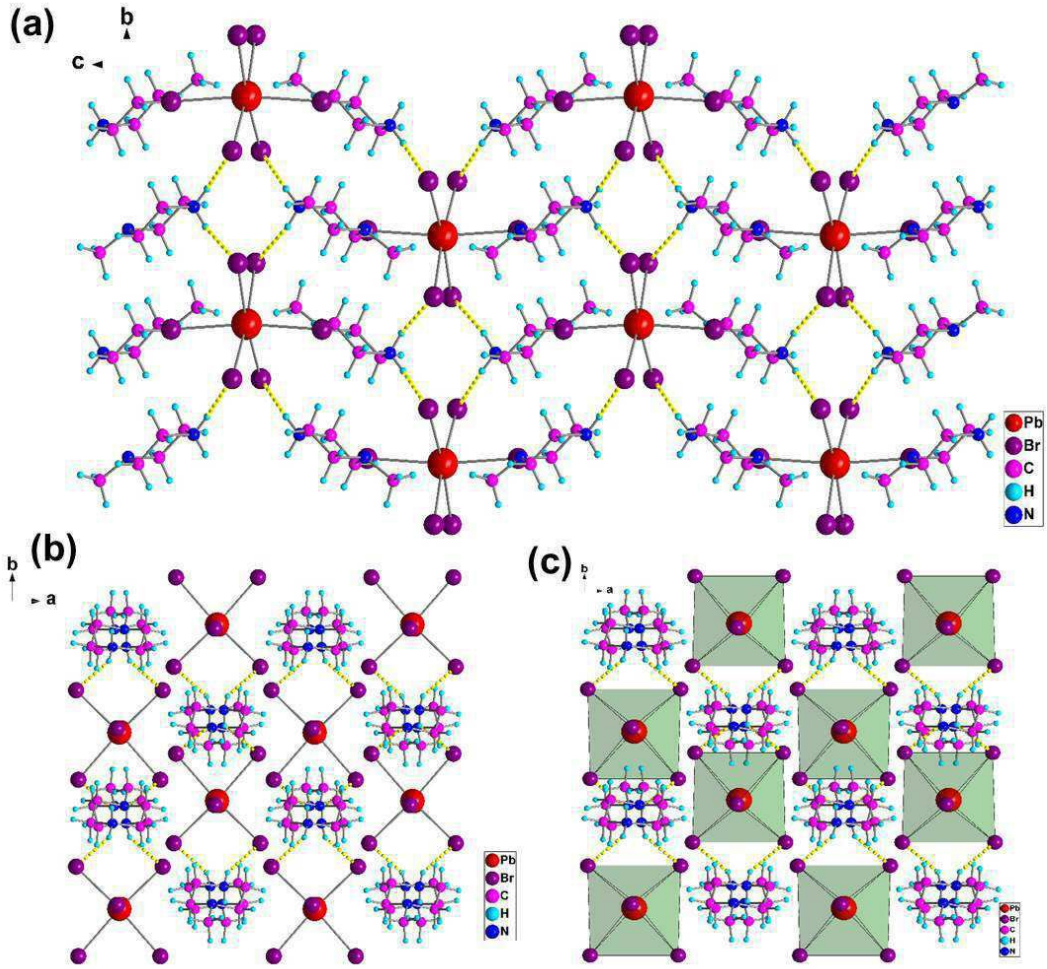
도면2


(a)
3.23 Å
2.89 Å
2.93 Å
3.07 Å
(b)
Pb
Br
C
H
N

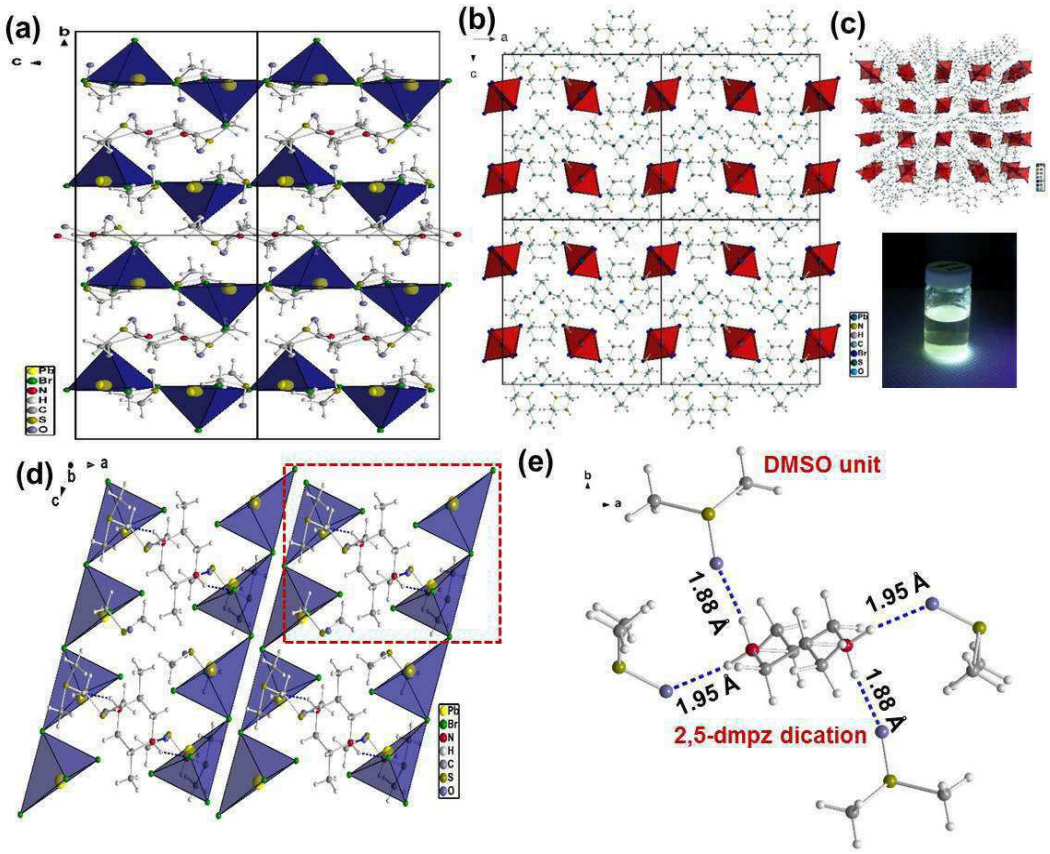
도면3



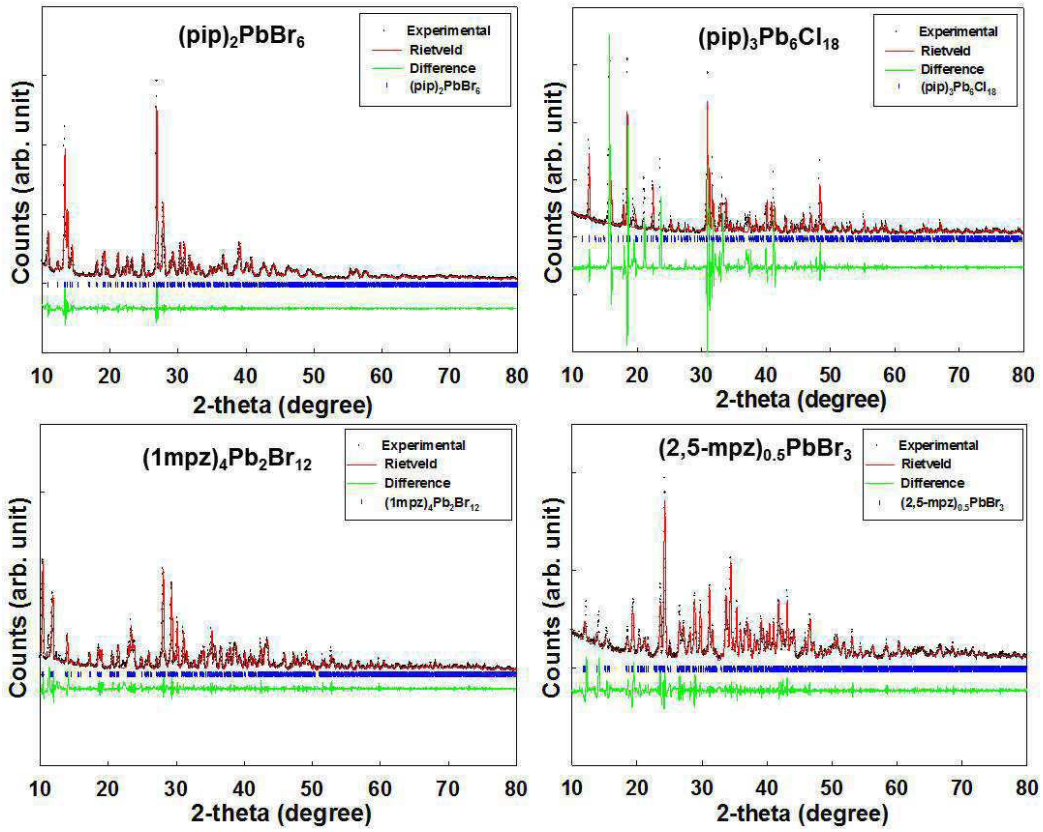
도면4



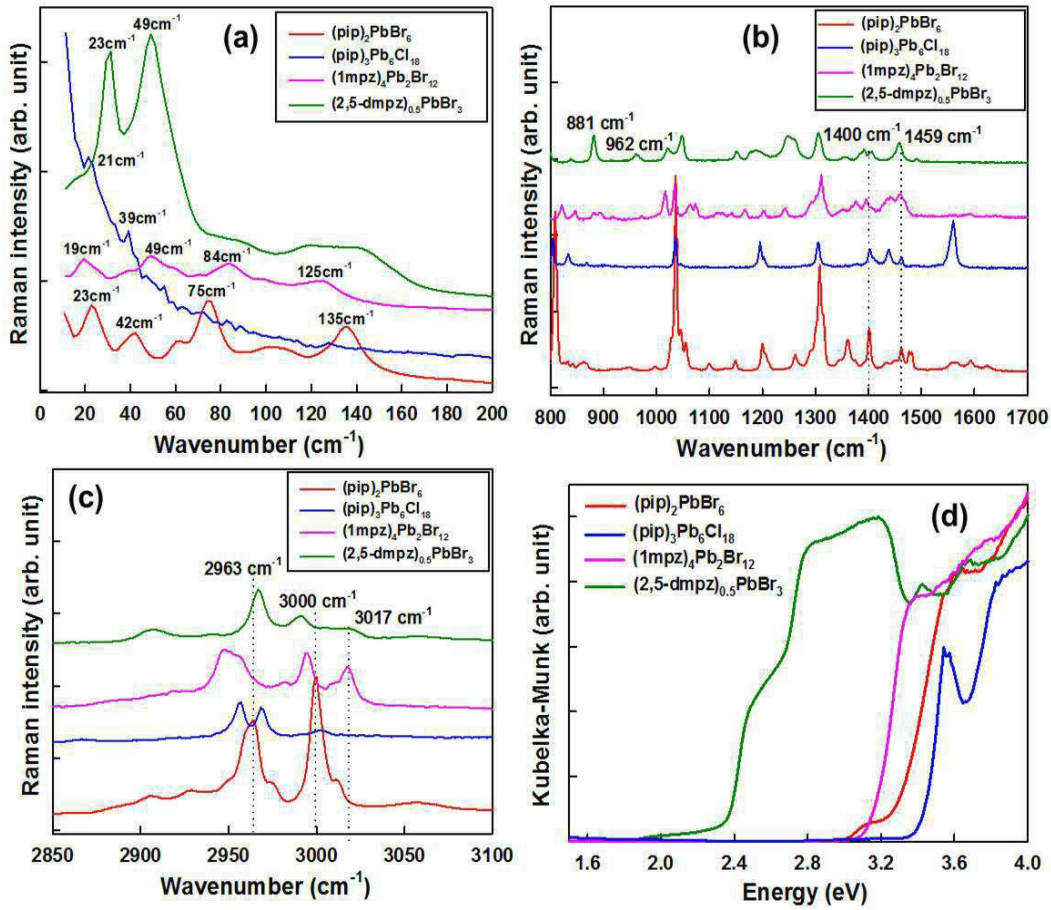
도면5



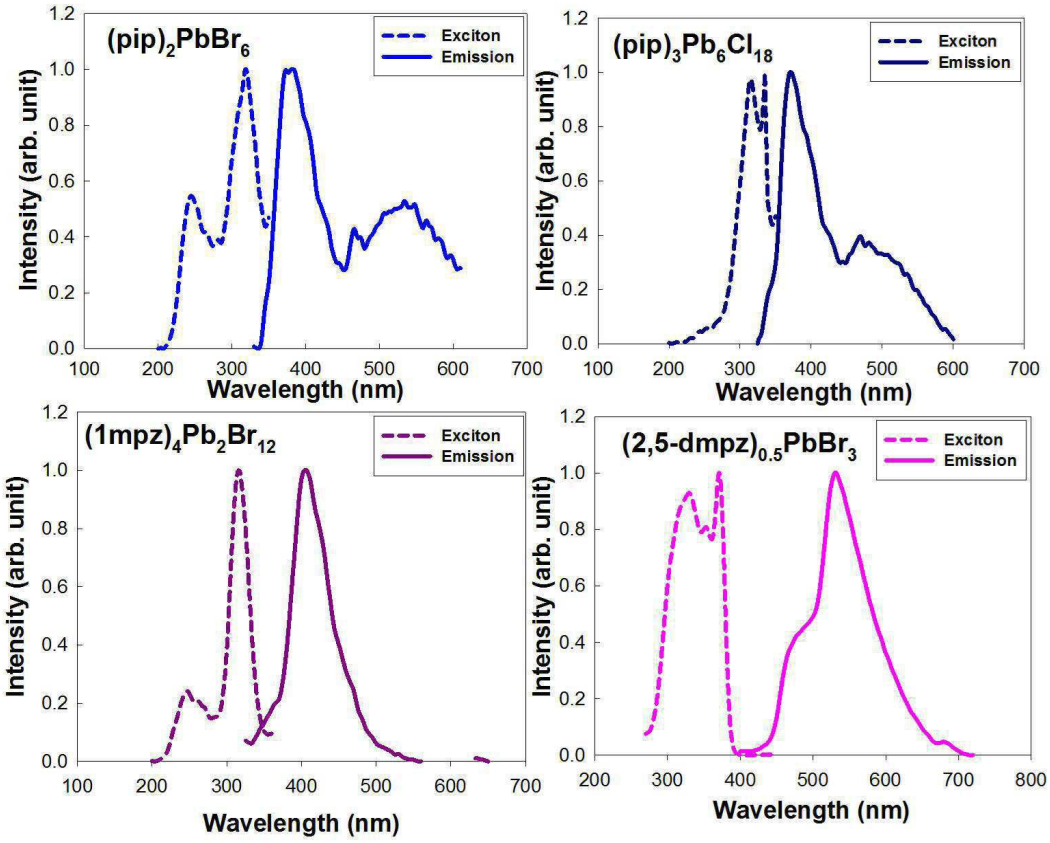
도면6


(pip)2PbBr6
Experimental
Rietveld
Difference
(pip)2PbBr6
Counts (arb. unit)
2-theta (degree)
(pip)3Pb6Cl18
Experimental
Rietveld
Difference
(pip)3Pb6Cl18
Counts (arb. unit)
2-theta (degree)
(1mpz)4Pb2Br12
Experimental
Rietveld
Difference
(1mpz)4Pb2Br12
Counts (arb. unit)
2-theta (degree)
(2,5-mpz)0.5PbBr3
Experimental
Rietveld
Difference
(2,5-mpz)0.5PbBr3
Counts (arb. unit)
2-theta (degree)

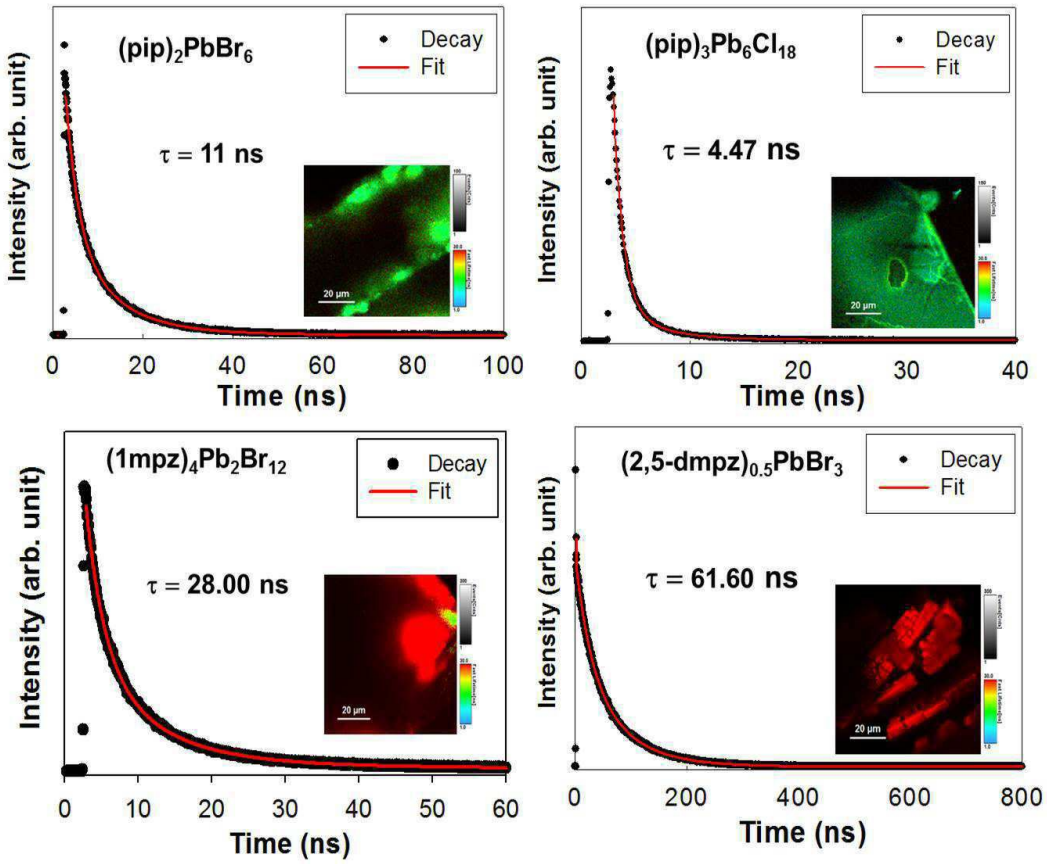
도면7


(a)
(pip)2PbBr6
(pip)3Pb6Cl18
(1mpz)4Pb2Br12
(2,5-dmpz)0.5PbBr3
49cm-1
23cm-1
21cm-1
39cm-1
19cm-1
49cm-1
84cm-1
125cm-1
23cm-1
75cm-1
42cm-1
135cm-1
Raman Intensity (arb. unit)
Wavenumber (cm-1)
(b)
881 cm-1
962 cm-1
1400 cm-1
1459 cm-1
(c)
2963 cm-1
3000 cm-1
3017 cm-1
(d)
Kubelka-Munk (arb. unit)
Energy (eV)

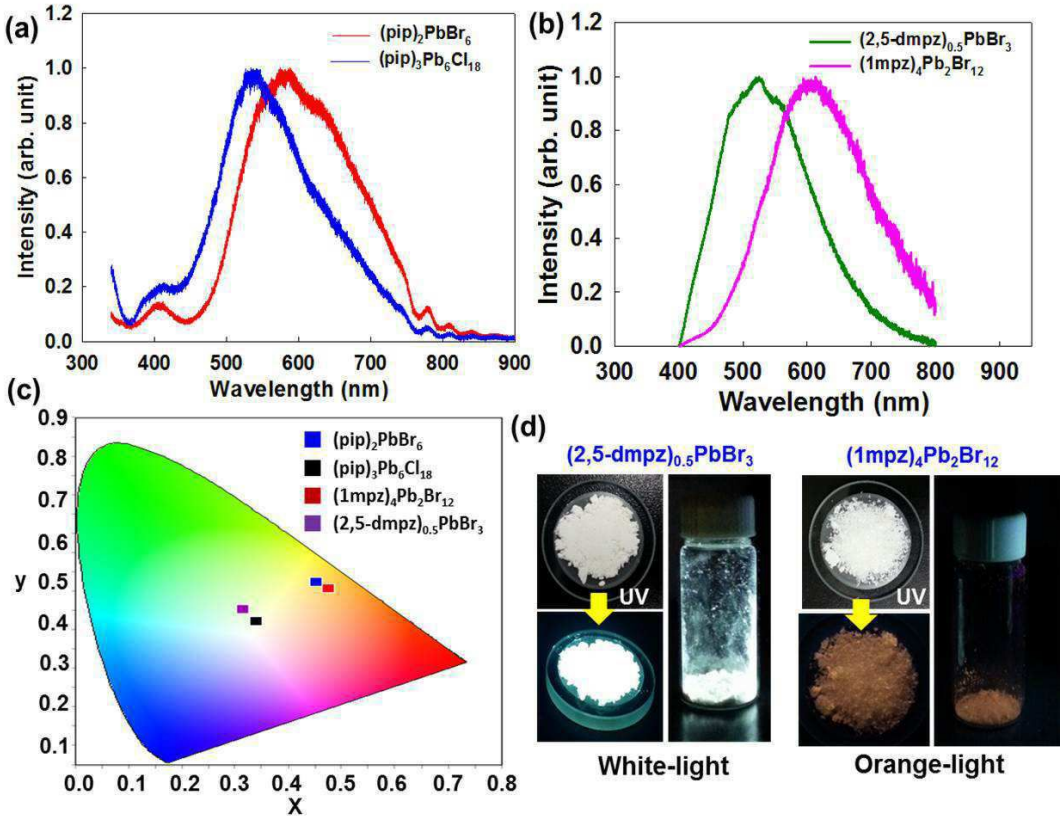
도면8


(pip)2PbBr6
Exciton
Emission
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
(pip)3Pb6Cl18
Exciton
Emission
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
(1mpz)4Pb2Br12
Exciton
Emission
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
(2,5-dmpz)0.5PbBr3
Exciton
Emission
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)

도면9


(pip)2PbBr6
Decay
Fit
τ = 11 ns
Intensity (arb. unit)
Time (ns)
(pip)3Pb6Cl18
τ = 4.47 ns
(1mpz)4Pb2Br12
τ = 28.00 ns
(2,5-dmpz)0.5PbBr3
τ = 61.60 ns
20 μm

도면10


(a)
(pip)2PbBr6
(pip)3Pb6Cl18
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
(b)
(2,5-dmpz)0.5PbBr3
(1mpz)4Pb2Br12
(c)
(1mpz)4Pb2Br12
(2,5-dmpz)0.5PbBr3
x
y
(d)
UV
White-light
Orange-light

도면11

