(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0020650
(43) 공개일자 2021년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 21/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 21/006 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0100439
(22) 출원일자 2019년08월16일
심사청구일자 2019년08월16일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
중앙대학교 산학협력단
서울특별시 동작구 흑석로 84 (흑석동)
(72) 발명자
오승주
서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)
백태종
서울특별시 동작구 흑석로 84, 310동 841호(흑석동)
전상현
서울특별시 성북구 안암로 93, 604호(안암동5가)
(74) 대리인
김연권

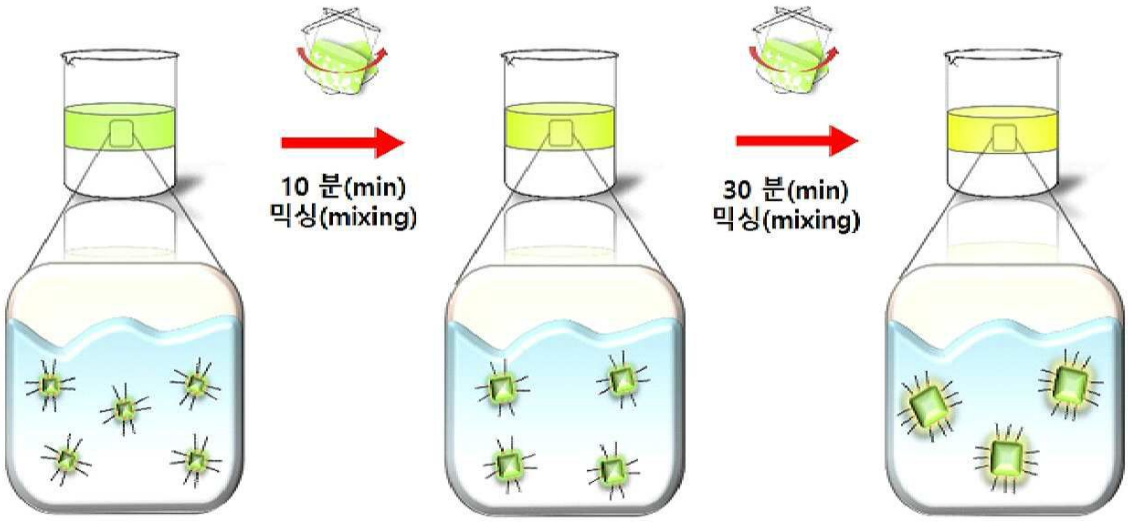
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **무기 페로브스카이트 결정의 크기 성장 방법**

(57) 요 약

본 발명은 극성/무극성 용매 특성을 이용한 무기 페로브스카이트 나노 입자의 표면 처리를 이용한 크기의 성장 방법에 관한 것으로, 극성 용매와 비극성 용매의 극성 차이를 이용하여 나노 입자 표면을 개질하고 이를 통해 크기를 조절하는 무기 페로브스카이트 결정의 크기 조절하는 것에 발명의 목적이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018M3D1A1059001
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천)미래소재디스커버리사업
연구과제명 Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2018.07.16 ~ 2019.01.15
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711085639
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (이공)일반연구자-신진
연구과제명 유연 적외선 아발란지 광검출기 응용을 위한 양자점 다중양자우물 개발 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

비극성 용매에 무기 페로브스카이트 입자가 분산된 페로브스카이트 용액을 제조하는 단계;

상기 페로브스카이트 용액에 극성 용매를 혼합하여 불혼화성 용액(immiscible solution)을 제조하는 단계; 및

상기 불혼화성 용액을 믹싱하는 단계를

포함하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비극성 용매는 헥센(hexane)인 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무기 페로브스카이트 입자는 ABX_3(A=Cs, Sn, Bi, B = Pb, X = Cl, Br, I)로 표시되는 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기 페로브스카이트 입자의 크기는 25 nm이하인 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액의 농도는 5 내지 20 mg/ml인 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는 메탄올(Methanol), 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol), 디에텔렌 글라이콜(Diethylene glycol) 또는 글리세롤(Glycerol)인 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 극성 용매는 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)인 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액과 상기 극성 용매는 0.3 : 1 내지 2 : 1의 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 극성/무극성 용매 특성을 이용한 무기 페로브스카이트 나노 입자의 표면 처리를 이용한 크기의 성장 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어, 높은 발광효율, 전기 전도성 등 우수한 광학적 성능을 가진 할로겐화 납(Lead halide)계열의 페로브스카이트(perovskite) 구조에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 페로브스카이트형 구조 산화물의 단결정들은 광학, 압전, 전자 및 기계 분야에서 응용되고 있으며 앞으로 산업이 고도화될수록 그 응용 분야는 더욱 늘어날 것이다. 순수한 티탄산바륨이나 그 고용체 단결정들은 압전 소자나 광 밸브 및 광차단기 그리고 위상 정합 거울 등과 같은 광학 장치용 소재로서 이용되고 있고 각종 박막 소자의 기판 재료로서도 그 응용이 기대되고 있다. 그 중에서도 안정성이 비교적 높은 무기 페로브스카이트를 이용한 여러 가지 광학소자에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0003] 그러나, 할로겐화 납 계열의 페로브스카이트 구조는 극성 용매, 빛 및 산소에 매우 취약하다는 단점을 가지기 때문에, 표면처리를 통해 크기 및 차원을 조절하는 것에 어려움이 있다.

[0004] 이에, 종래 극성 용매를 통한 표면처리 방법 및 크기/차원 조절을 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

[0005] 종래의 페로브스카이트 나노 입자를 합성하는 방법 중 대표적인 액상법으로 수열합성법의 경우 고온고압 하에서 반응이 이루어져 제조 비용의 상승이 초래한다는 문제가 존재하며, 고상법의 경우 미립의 출발원료 분말들이 승온 구간에서 성장하게 되어 나노 크기의 입자를 제조할 수 없거나 불균일한 입도를 가지는 문제점이 존재한다.

[0006] 추가적으로 졸겔(sol-gel)법의 경우, 반응 자체에서 결정화시키는 것이 용이하지 않으므로 개개의 나노 입자를 수득하는 것이 어려우며, 반응 이후 결정화과정에서 고온의 소결 단계를 거치는 바, 이 때 입자가 성장하게 되어 나노 크기의 입자를 용이하게 제조할 수 없는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1746336호(2017.06.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 극성 용매와 비극성 용매의 극성 차이를 이용하여 나노 입자 표면을 개질하고 이를 통해 크기를 조절하는 무기 페로브스카이트 결정의 크기 조절하는 것에 발명의 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 일 형태에 따른 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장

방법은 비극성 용매에 무기 페로브스카이트 입자가 분산된 페로브스카이트 용액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 용액에 극성 용매를 혼합하여 불혼화성 용액(immiscible solution)을 제조하는 단계; 및 상기 불혼화성 용액을 믹싱하는 단계를 포함한다.

[0010] 상기 비극성 용매는 헥센(hexane)일 수 있다.

[0011] 상기 무기 페로브스카이트 입자는 ABX_3(A=Cs, Sn, Bi, B = Pb, X = Cl, Br, I)로 표시되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 무기 페로브스카이트 입자의 크기는 25 nm이하일 수 있다.

[0013] 상기 페로브스카이트 용액의 농도는 5 내지 20 mg/ml일 수 있다.

[0014] 상기 극성 용매는 메탄올(Methanol), 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol), 디에텔렌 글라이콜(Diethylene glycol) 또는 글리세롤(Glycerol)일 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 극성 용매는 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)일 수 있다.

[0015] 상기 페로브스카이트 용액과 상기 극성 용매는 0.3 : 1 내지 2 : 1의 부피비로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 형태에 따르면, 불혼화성(immiscible) 특성을 갖는 극성 용매 처리를 통해 무기 페로브스카이트 나노입자의 표면을 개질하여 크기를 조절할 수 있는 효과가 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 형태에 따르면, 모든 공정이 상온, 상압에서 용액공정으로 진행되므로, 제조 비용을 절감하면서 용이하게 대량생산이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 페로브스카이트 나노입자의 결정 성장 방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 페로브스카이트 입자의 결정 성장 모식도를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 따른 불혼화성 용액(immiscible solution)의 사진 이미지를 도시한 것이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 10 분(10 min), 믹싱 30 분(min) 후의 결정의 모폴로지를 투과전자현미경(transmission electron microscope(TEM))을 이용하여 분석한 이미지이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정이 성장된 결정입자의 TEM 이미지(도 4b의 (a)) 및 이의 확대 이미지(도 4b의 (b))이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여 초기(0s)와 30분(30 min) 이후의 파수(wavenumber)(cm^{-1})에 따른 흡광도(Absorpbance)을 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 10 분(10 min), 믹싱 30 분(min) 후의 결정에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 30초(30s), 1 분(1 min), 5 분(min), 10 분(10 min) 및 30 분(min)에서의, 파장(wavelength(nm))에 따른 광발광(Photoluminescence) 데이터를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 30초(30s), 1 분(1 min), 5 분(min), 10 분(10 min) 및 30 분(min)에서의 파장(wavelength(nm))에 따른 흡광도(Absorpbance)를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예의 극성용매 종류에 따른 성장된 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정에 대하여, 결정의 모폴로지를 투과전자현미경(transmission electron microscope(TEM))을 이용하여 분석한 이미지이다.

도 10은 본 발명의 실시예의 극성용매 종류에 따라 성장된 $CsPbBr_3$ 결정의 단위 격자 구조를 확대한 TEM 이미지

이다.

도 11은 본 발명의 실시예에서의 극성용매 종류에 따라 성장된 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, X-선 회절분석(XRD) 결과를 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 혼화성 용액(Miscible Solution)과 비혼화성 용액(Immiscible Solution)에서의 $CsPbBr_3$ 결정 성장에 대한 모식도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0020] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0022] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0023] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0024] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0025] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0026] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0027] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0029] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 페로브스카이트 나노입자의 결정 성장 방법을 도식화한 것이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 페로브스카이트 나노입자의 크기 성장 방법은 (a) 비극성 용매에 무기 페로브스카이트 입자가 분산된 페로브스카이트 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 페로브스카이트 용액에 극성 용매를 혼합하여 불혼화성 용액(immiscible solution)을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 불혼화성 용액을 믹싱(mixing)하는 단계를 포함한다.

[0032] 상기 비극성 용매는 알킬기 사슬로 이루어진 비극성 용매일 수 있으며, 보다 상세하게는, 헥센(hexane)일 수 있

다.

[0033] 상기 무기 페로브스카이트 입자는 ABX_3로 표시되는 페로브스카이트 입자일 수 있으며, 상기 A는 알칼리 금속, 희토류 금속 또는 알리토류 금속일 수 있으며, 보다 상세하게는 A는 Cs, Sn 또는 Bi일 수 있다. 상기 B는 전이후 금속(post-transition metal)일 수 있으며, 보다 상세하게는 Pb일 수 있다. 상기 X는 할로겐 원소 일 수 있으며, 보다 상세하게는 Cl, Br 또는 I일 수 있다.

[0034] 상기 무기 페로브스카이트 입자의 나노결정은 중심 금속(B)을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 할라이드 물질(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 할라이드 금속(BX)이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 일례로서, 중심 금속의 예로 Pb를 이용하는 $CsPbBr_3$의 나노 결정 구조를 도 2에 도시하였다.

[0035] 이때 육면체의 모든 면이 90° 를 이루며, 가로길이와 세로길이 및 높이길이가 같은 정육면체(cubic) 구조뿐만 아니라 가로길이와 세로길이는 같으나 높이 길이가 다른 정방정계(tetragonal) 구조를 포함한다.

[0036] 상기 페로브스카이트 입자의 크기는 25 nm이하일 수 있으며, 상기 페로브스카이트 용액의 농도는 5 내지 20 mg/ml일 수 있다.

[0037] 상기 극성 용매는 메탄올(Methanol), 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol), 디에텔렌 글라이콜(Diethylene glycol) 또는 글리세롤(Glycerol)일 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 극성 용매는 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)일 수 있다.

[0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기 페로브스카이트 입자의 결정 성장 모식도를 도시한 것이다.

[0039] 상기 불혼화성 용액을 믹싱하는 단계는 무기 페로브스카이트 입자 표면에 존재하는 올레이트 리간드를 제거하고, 도 2에서와 같이, 리간드가 제거된 표면에 이웃한 다른 무기 페로브스카이트 입자와 결합을 통하여 결정의 크기가 성장된다.

[0040] 상기 불혼화성 용액을 믹싱하는 단계는, 볼텍스 믹서(Vortex mixer, Model MIX-25P)를 이용하거나, 상기 불혼화성 용액을 거세게 흔듦으로서 용액의 믹싱 효과를 극대화할 수 있다. 보다 구체적으로는 코니칼튜브(Conical Tube) 내에 불혼화성 용액을 주입한 후, 코티칼튜브를 볼텍스 믹서에 고정하여 믹싱하며, 4 분 믹싱(mixing) 후 1분 휴지(relaxing) 사이클을 반복한다.

[0041] 상기 페로브스카이트 용액과 상기 극성 용매는 0.3 : 1 내지 2 : 1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0043] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0045] **실시예 1. 불혼화성 용액_에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)**

[0046] 8 nm 직경의 $CsPbBr_3$ 나노입자를 헥센(hexane) 용매에 20 mg/ml의 농도로 분산시켜 $CsPbBr_3$ 나노 입자 용액을 제조한다. 제조된 $CsPbBr_3$ 나노 입자 용액과 극성용매로서 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)을 1 : 1 부피비로 혼합하여, 도 3에서와 같은 불혼화성 용액(immiscible solution)을 제조한 후, 코니칼튜브(Conical Tube) 내에 주입하고, 코니칼튜브를 볼텍스 믹서(Vortex mixer, Model MIX-25P)에 고정 후 4 분 믹싱(mixing) 후 1분 휴지(relaxing) 사이클로 믹싱(mixing)하여 결정의 입자를 성장시킨다.

[0048] **실시예 2. 불혼화성 용액_메탄올(Methanol)**

[0049] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 에틸렌 글라이콜 대신 메탄올(Methanol)을 이용하였다.

[0051] **실시예 3. 불혼화성 용액_물(Water, H_2O)**

[0052] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 에틸렌 글라이콜 대신 물(Water, H_2O)을 이용하였다.

[0054] **실시예 4. 불혼화성 용액_디에텔렌 글라이콜(Diethylene glycol)**

[0055] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 에틸렌 글라이콜 대신 디에텔렌 글라이콜(Diethylene glycol)을 이용하였다.

[0057] **실시예 5. 불혼화성 용액_글리세롤(Glycerol)**

[0058] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 에틸렌 글라이콜 대신 글리세롤(Glycerol)을 이용하였다.

[0060] **비교예 1. 혼화성 용액_이소프로필알코올(Isopropylalcohol(IPA))**

[0061] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 에틸렌 글라이콜 대신 이소프로필알코올(Isopropylalcohol(IPA))을 이용하여, 혼화성 용액(miscible solution)용액에서 실시하였다.

[0063] **비교예 2. 혼화성 용액_에탄올(Ethanol(EtOH))**

[0064] 상기 비교예 1과 동일하게 실시하되, 극성용매로서 이소프로필알코올 대신 에탄올(Ethanol)을 이용하였다.

[0066] **측정예. 실시예 1에 따른 페로브스카이트 결정 크기 성장 확인**

[0067] 상기 실시예 1에서 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 10 분(10 min), 믹싱 30 분(min) 후의 결정의 모폴로지를 투과전자현미경(transmission electron microscope(TEM))을 이용하여 분석하였으며, 이를 도 4a에 도시하였다.

[0068] 도 4a를 참조하면, 초기(0s)(도 4a의 (a))에는 작은 $CsPbBr_3$의 나노입자 결정으로 존재하였으나, 믹싱 10분(10 min)(도 4a의 (b)), 30 분(30 min)(도 4a의 (c)의 좌측 이미지)의 믹싱 시간이 증가할수록, 결정 크기가 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 30 분(30 min)간 믹싱한 $CsPbBr_3$의 나노 결정의 경우, 단위 격자의 크기가 0.58 nm임을 확인할 수 있다(도 4a의 (c)의 우측 이미지). 이는 믹싱 과정에서 비혼합 특성을 가지는 헥센과 에틸렌글라이콜의 표면에서의 상호작용을 통해 구조적 파괴 없이 $CsPbBr_3$ 나노입자 표면에 있는 올레이트 리간드는 떨어지게 되고, 리간드가 떨어진 표면이 드러남에 따라 주변에 있는 다른 $CsPbBr_3$ 나노입자와 결합하게 됨으로서, 결정입자 단위의 크기는 리간드의 이탈로 인하여 헥산 용매에 분산시킨 나노입자의 크기보다 작아진다.

[0070] 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 $CsPbBr_3$ 결정이 성장된 결정입자의 TEM 이미지(도 4b의 (a)) 및 이의 확대 이미지(도 4b의 (b))에 관한 것으로, 도 4b의 (a)를 참조하면, 각각 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정들이 90° 의 각도로 결합하여 성장된 것을 확인할 수 있으며, 이는 순수한 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정(Pristine NC)구조의 변형없이 성장된 것을 확인할 수 있으며, 이는 도 4b의 (b)를 참조하면, 확대한 이미지에서도 순수한 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정(빨간색 점선표시)의 구조가 유지되어 성장된 것을 확인할 수 있다.

[0072] 도 5는 실시예 1에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여 초기(0s)와 30분(30 min) 이후의 파수(wavenumber)(cm^{-1})에 따른 흡광도(Absorpbance)를 도시한 것으로, 결정구조 자체에는 변화 없이 결정의 크기만이 성장된 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 6의 경우, 상기 실시예 1에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 10 분(10 min), 믹싱 30 분(min) 후의 결정에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과(Cu-Kα 방사선원(λ = 1.54Å)이 장착된 X선 회절계(X-ray diffractometer, Smartlab, Rigaku, 45 kV, 200 mA), 측정 시편: Si/페로브스카이트 필름, 획득 시간 조건: 1 min / 1')를 도시한 것으로, 초기(0s), 10 분(10 min), 30 분(min)이후 모두 결정이 동일하며, 본 발명에 따른 나노입자 크기 성장의 경우, 결정구조 자체에 대해서는 변화없이 크기만이 성장되는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 도 7은 실시예 1에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 30초(30s), 1 분(1 min), 5 분(min), 10 분(10 min) 및 30 분(min)에서의, 파장(wavelength(nm))에 따른 광발광(Photoluminescence) 데이터를 도시한 것이며, 도 8은 실시예에 따른 $CsPbBr_3$ 결정에 대하여, 초기(0s), 믹싱 30초(30s), 1 분(1 min), 5 분(min), 10 분(10 min) 및 30 분(min)에서의 파장(wavelength(nm))에 따른 흡광도(Absorpbance)를 도시한 것이다.

[0077] 도 7 및 도 8을 참조하면, 혼합(mixing) 시간이 증가할수록 장파장 광을 발광함과 동시에, 장파장의 광을 흡수하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 CsPbBr3 나노입자의 크기 성장에 따른 것이다.

[0079] **측정예 2-1. 극성용매 종류에 따른 페로브스카이트 결정 크기 성장 확인**

[0080] 상기 실시예 1 내지 5, 상기 비교예 1 및 비교예 2에서의 극성용매 종류에 따른 성장된 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정에 대하여, 결정의 모폴로지를 투과전자현미경(transmission electron microscope(TEM))을 이용하여 분석하였으며, 이를 도 9에 도시하였다(도 9에서의, 극성도(polarity)는 물(water)의 극성도 1을 기준으로, 각각의 용매에 대한 흡수 스펙트럼으로부터 정규화한 상대적인 극성도이며, 'Christian Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH Publishers, 3rd ed., 2003.'로부터 얻어진 값이다.).

[0082] 도 9를 참조하면, 실시예 1의 경우, 극성용매로서 상대적으로 높은 끓는점(B.P)을 가지는 에틸렌 글리콜(EG)을 이용하여 불혼화성 용액 하에서 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정 구조를 유지하면서, 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 도 9를 참조하면, 실시예 2(메탄올(MeOH)) 및 실시예 3(물(Water)의 경우, 극성용매로서 각각 상대적으로 낮은 끓는점(B.P)을 갖는 메탄올(MeOH)과 물(Water)을 이용하여 불혼화성 용액 하에서 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정 구조를 상대적으로 덜 파괴하면서 결정이 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0084] 도 9를 참조하면, 실시예 4(디에틸렌 글리콜(DEG)) 및 실시예 5(글리세롤(Gly))의 경우, 극성용매로서 각각 상대적으로 높은 끓는점(B.P)을 갖는 디에틸렌 글리콜(DEG)과 글리세롤(Gly)을 이용하여 불혼화성 용액 하에서 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정 구조를 상대적으로 덜 파괴하면서 결정이 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 도 9를 참조하면, 비교예 1(이소프로필알코올(IPA))과 비교예 2(에탄올(EtOH))의 경우, 극성용매로서 각각 상대적으로 낮은 끓는점(B.P)을 갖는 이소프로필알코올(IPA)과 에탄올(EtOH)을 이용하여 혼화성 용액하에서 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정 구조를 보다 더 파괴하면서, 결정의 성장이 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

[0086] 도 10을 참조하면, 실시예 2(메탄올(EtOH))(도 10의 (a)), 실시예 4(디에틸렌 글리콜(DEG))(도 10의 (a)), 실시예 5(글리세롤(Gly)(도 10의 (a))에서의 성장된 $CsPbBr_3$ 결정 구조에 대한 단위 격자의 크기가 0.58 nm임을 확인할 수 있으며, 이는 실시예 1(에틸렌 글리콜(EG)(도 4의 (c)의 우측 이미지)와 동일함을 확인할 수 있다.

[0087] 또한, 도 8 내지 도 10을 참조하면, 불혼화성 용액(Immiscible solution)을 형성하는 극성용매이며, 끓는점(B.P)이 상대적으로 높은 극성용매일수록 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정 구조를 유지하면서, 결정크기가 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0089] **측정예 2-2. 극성용매 종류에 따른 페로브스카이트 결정 크기 성장 확인**

[0090] 본 발명의 실시예에 이용된 성장되지 않은 $CsPbBr_3$ 나노입자(이하, '본 측정예 2-2'에서 '$CsPbBr_3$ 나노입자'라 함)의 결정과, 상기 실시예 1 내지 5, 상기 비교예 1 및 비교예 2에서의 극성용매 종류에 따라 성장된 $CsPbBr_3$

결정에 대하여, X-선 회절분석(XRD) 결과(Cu-Kα 방사선원(λ = 1.54Å)이 장착된 X선 회절계(X-ray diffractometer, Smartlab, Rigaku, 45 kV, 200 mA), 측정 시편: Si/페로브스카이트 필름, 획득 시간 조건: 1 min / 1')를, 이를 도 10에 도시하였다.

[0091] 도 11의 (a)(빨강선(red line): $CsPbBr_3$ 나노입자, 파랑선(blue line): 실시예 2(MeOH), 노랑선(yellow line): 실시예 3(H_2O))을 참조하면, 실시예 2에서의 극성용매로서 메탄올(MeOH)을 이용한 경우, $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 대비하여 단사정계(Monoclinic) $CsPbBr_3$, 정방정계(Tetragonal) $CsPbBr_3$ 및 $PbBr_2$의 결정구조를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 3에서의 극성용매로서 물(H_2O)을 이용한 경우 상대적으로 실시예 2의 메탄올과 대비하여 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 구조가 유사함을 확인할 수 있다.

[0092] 도 11의 (b)(빨강선(red line): $CsPbBr_3$ 나노입자, 파랑선(blue line): 실시예 4(DEG), 노랑선(yellow line): 실시예 1(EG), 초록선(Green line): 실시예 5(Gly))을 참조하면, 실시예 3에서의 극성용매로서 디에틸렌 글리콜(DEG)을 이용한 경우, $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 대비하여 단사정계(Monoclinic) $CsPbBr_3$의 결정구조를 보이는 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 1에서의 극성용매로서 에틸렌 글라이콜(EG)을 이용한 경우 상대적으로 실시예 4의 디에틸렌 글리콜과 대비하여 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 구조가 유사함을 확인할 수 있는 바, 구조의 변형없이 입자가 성장될 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 5에서의 극성용매로서 글리세롤(Gly)를 이용하는 경우, 상대적으로 실시예 4의 디에틸렌 글리콜과 대비하여 $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 구조가 유사함을 확인할 수 있는 바, 상대적으로 구조의 변형없이 입자가 성장될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0093] 도 11의 (c)(빨강선(red line): $CsPbBr_3$ 나노입자, 파랑선(blue line): 비교예 1(IPA), 노랑선(yellow line): 비교예 2(EtOH))을 참조하면, 상술한 실시예 1 내지 5에서와 같이 불혼화성 용액(Immiscible solution)이 아닌 혼화성 용액(Miscible solution)을 형성하는 극성용매인 이소프로필 알코올(IPA)(비교예 1), 에탄올(EtOH)(비교예 2)을 이용하는 것이므로, $CsPbBr_3$ 나노입자 결정과 대비하여 각각 단사정계(Monoclinic) $CsPbBr_3$의 결정구조(비교예 1(IPA), 파랑선)와 단사정계(Monoclinic) $CsPbBr_3$, 정방정계(Tetragonal) $CsPbBr_3$ 및 $PbBr_2$의 결정구조(비교예 2(EtOH), 노랑선)를 보이는 것을 확인할 수 있는 바, 이는 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정구조가 유지하지 못하는 것을 확인할 수 있으며, 극성용매로서 에탄올(EtOH)를 이용하는 경우, $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정구조를 보다 더 파괴하는 것을 확인할 수 있다.

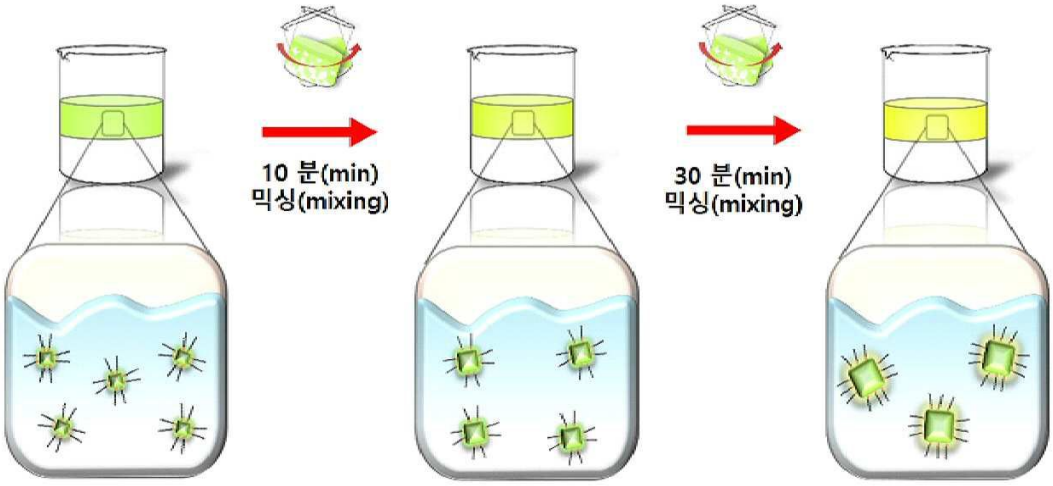
[0095] 이하, 상술한 실시예 및 측정예를 종합하면, 도 12에서와 같이, 순수한 $CsPbBr_3$ 나노입자의 결정의 경우, 불혼화성 용액(Immiscible Solution) 하에서 극성 용매와 무극성 용매의 층 분리 사이에, $CsPbBr_3$ 나노입자가 위치하며, 이때, 무극성 용매과 극성 용매의 표면에서의 상호작용을 통해 구조적 파괴 없이 $CsPbBr_3$ 나노입자 표면에 있는 올레이트 리간드는 떨어지게 되고, 리간드가 떨어진 표면이 드러남에 따라 주변에 있는 다른 $CsPbBr_3$ 나노입자와 결합하게 됨으로서, $CsPbBr_3$ 나노입자가 구조를 유지하면서 결정이 성장되는 것이다.

[0096] 이에 비하여, 혼화성 용액(Miscible Solution)을 형성하는 극성 용매(IPA, EtOH)를 이용하는 경우, 극성용매과 무극성용매 사이에 층 분리가 발생되지 않으며, 이로 인하여 무극성용매과 극성용매 표면에서의 상호작용이 존재하지 않으며, 따라서, $CsPbBr_3$ 나노입자가 주변에 있는 다른 $CsPbBr_3$ 나노입자와의 결합이 용이하지 않게 되며, 이로 인하여 결정의 성장이 용이하지 않는 것이다.

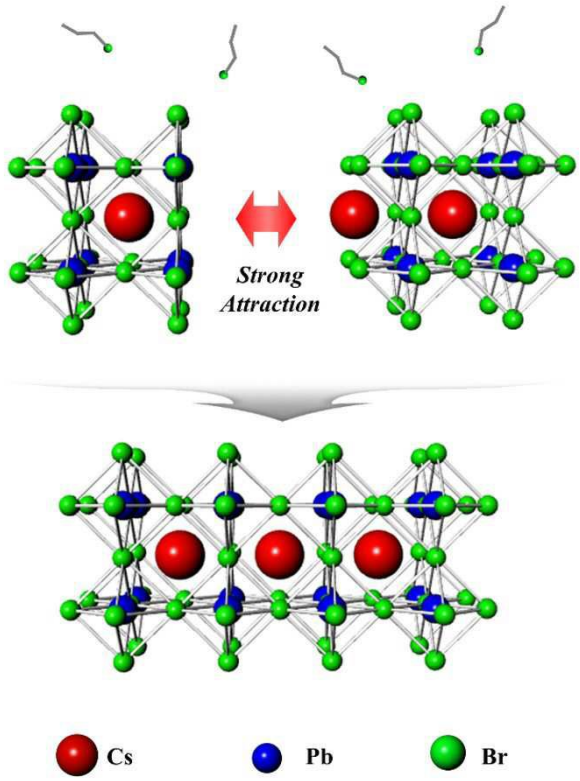
[0098] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

도면1


10 분(min)
믹싱(mixing)
30 분(min)
믹싱(mixing)

도면2

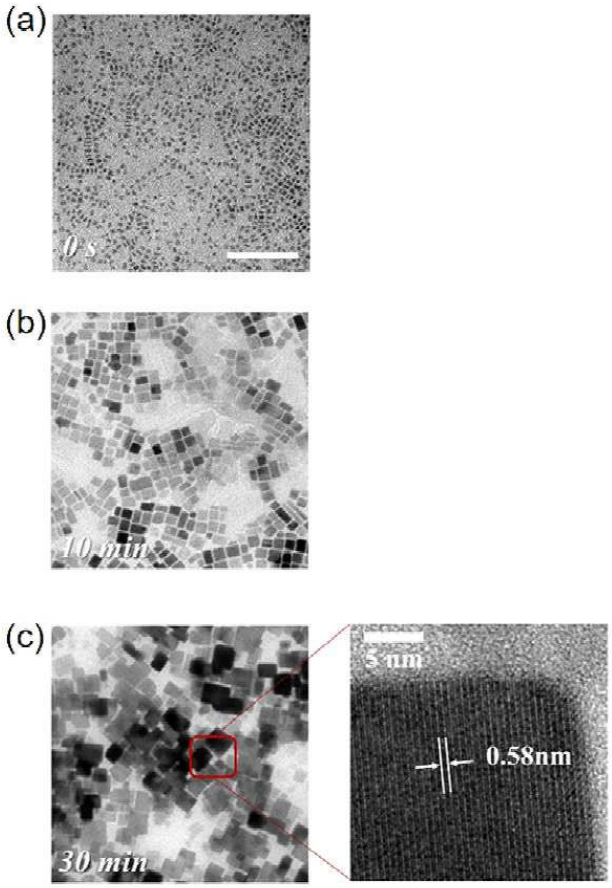

Strong
Attraction
Cs
Pb
Br

도면3

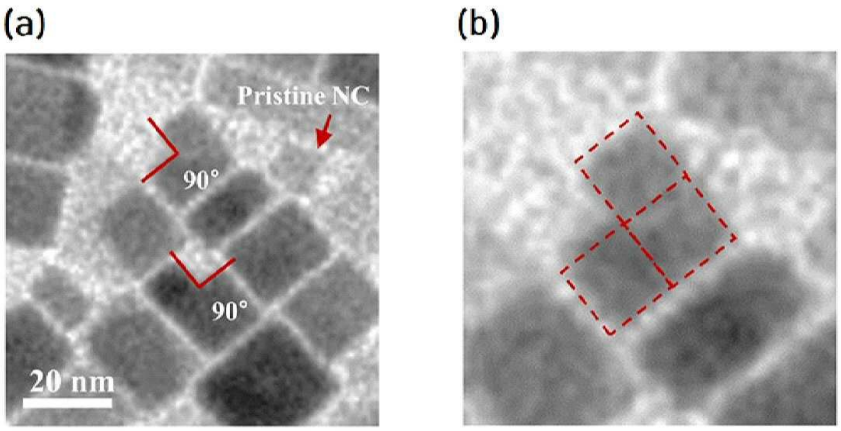


불혼화성 용액 상 혼합
(Immiscible Solution Phase Mixing)

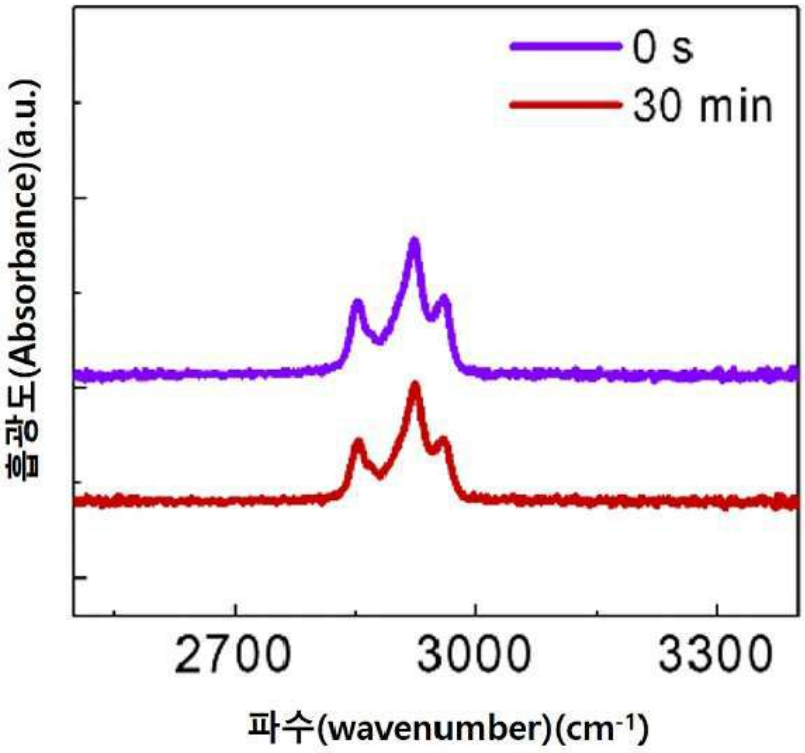
도면4a



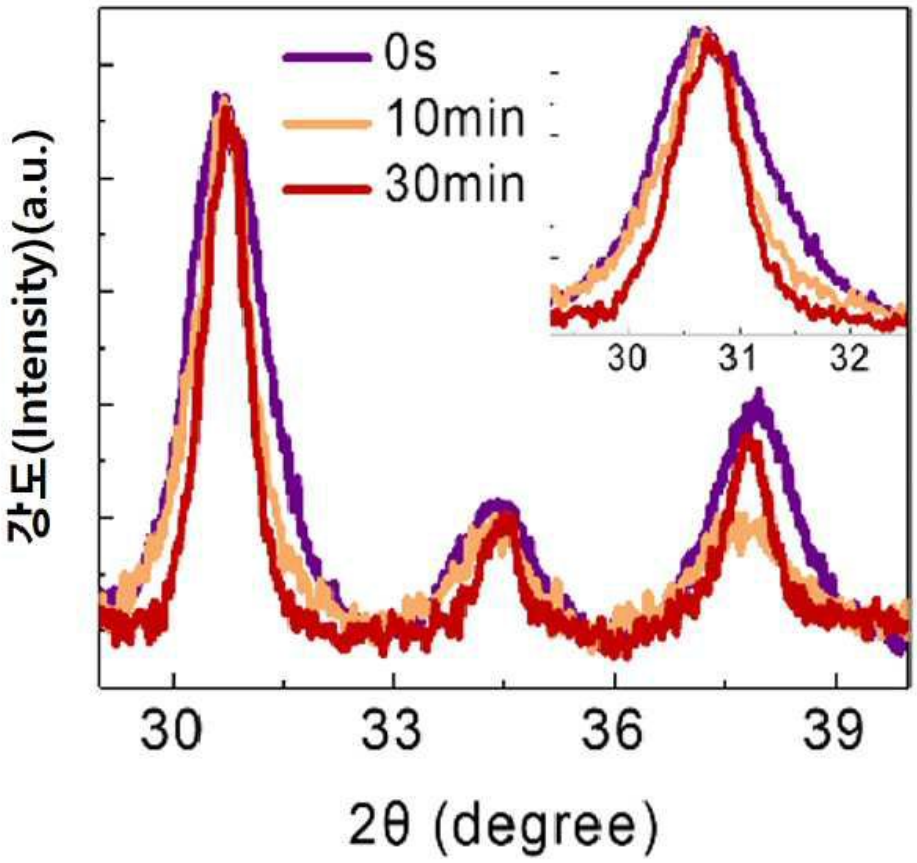
도면4b


(a)
(b)
Pristine NC
90°
90°
20 nm

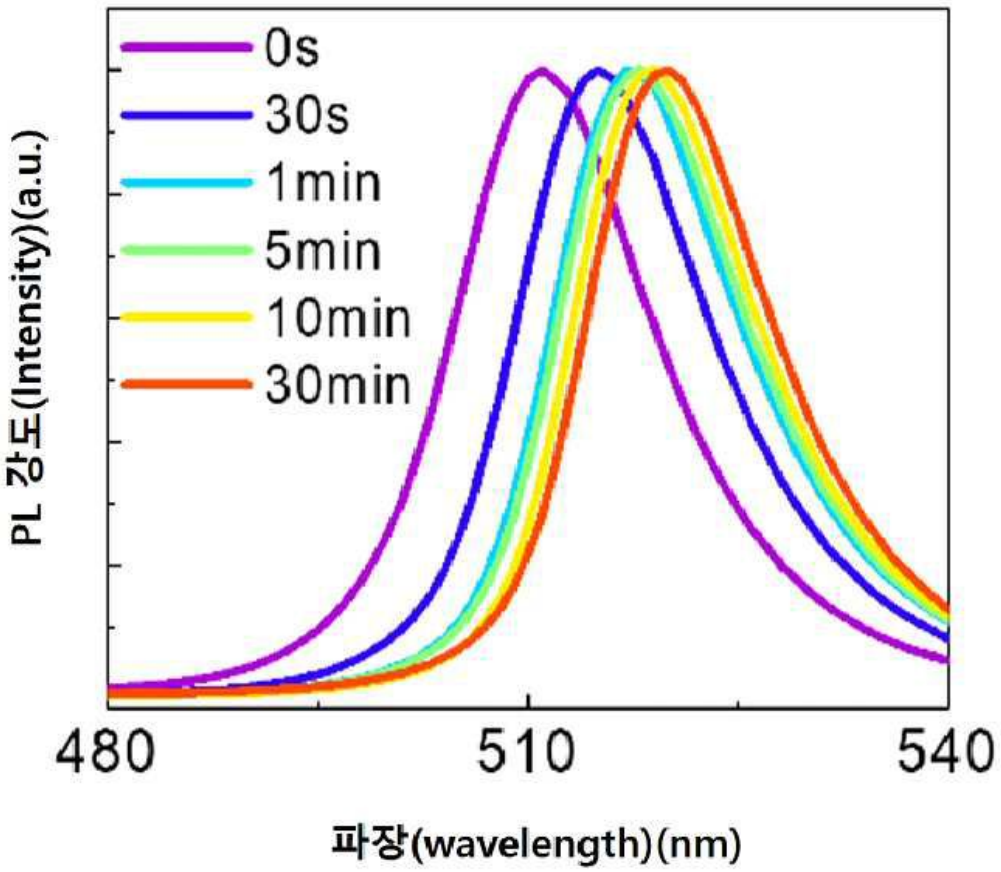
도면5


0 s
30 min
흡광도(Absorbance)(a.u.)
2700
3000
3300
파수(wavenumber)(cm-1)

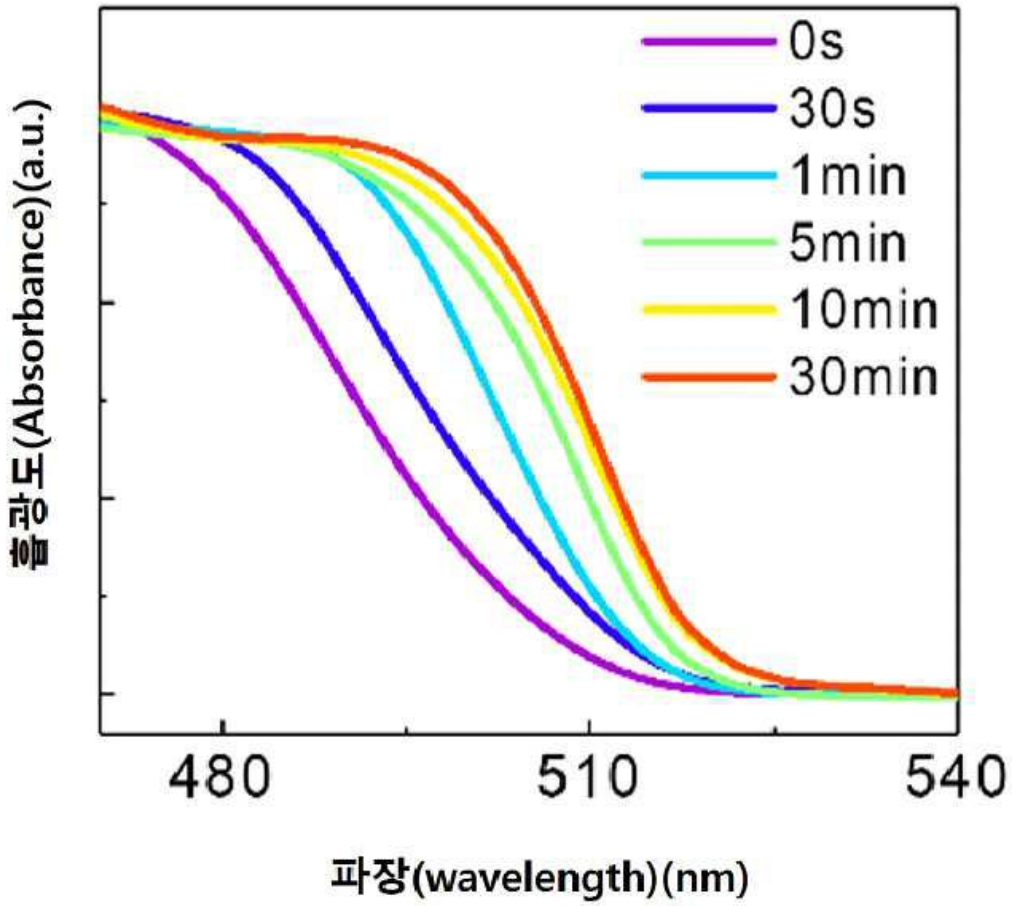
도면6



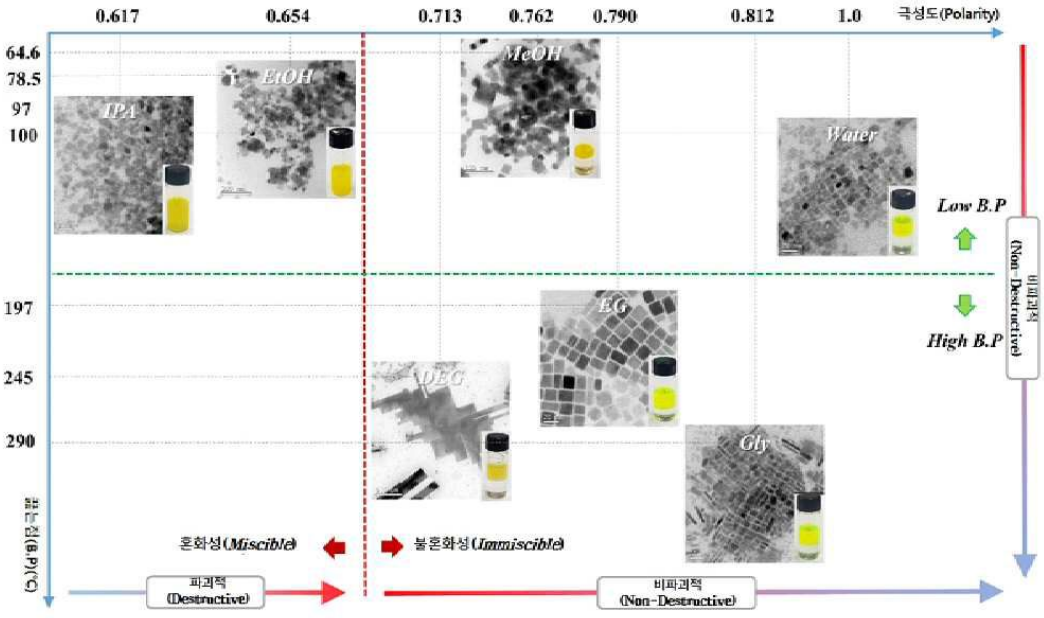
도면7


0s
30s
1min
5min
10min
30min
PL 강도(Intensity)(a.u.)
480
510
540
파장(wavelength)(nm)

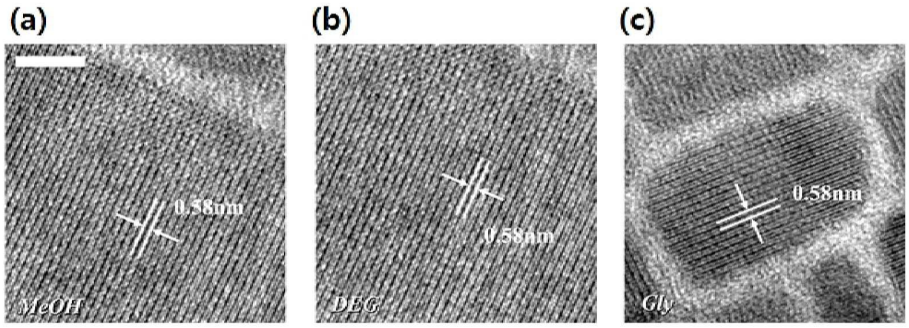
도면8


0s
30s
1min
5min
10min
30min
흡광도(Absorbance)(a.u.)
480
510
540
파장(wavelength)(nm)

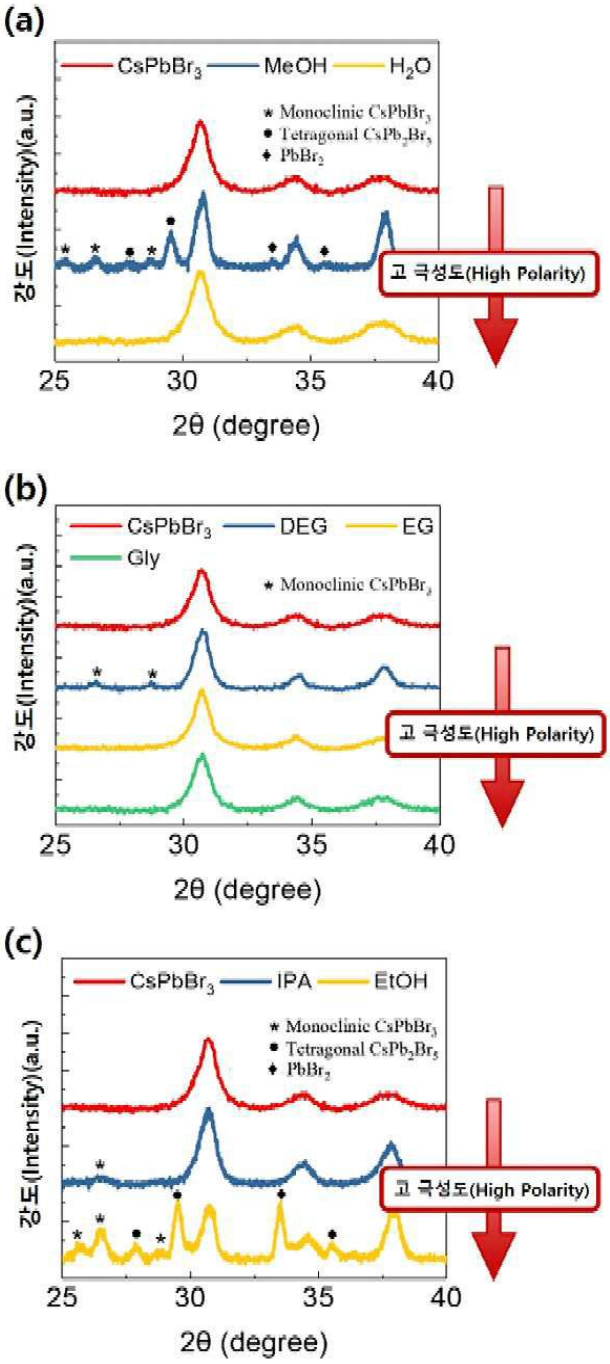
도면9


0.617
0.654
0.713
0.762
0.790
0.812
1.0
극성도(Polarity)
64.6
78.5
97
100
197
245
290
IPA
EtOH
MeOH
Water
EG
DEG
Gly
Low B.P
High B.P
비파괴성 (Non-Destructive)
혼화성(Miscible)
불혼화성(Immiscible)
파괴적 (Destructive)
비파괴적 (Non-Destructive)

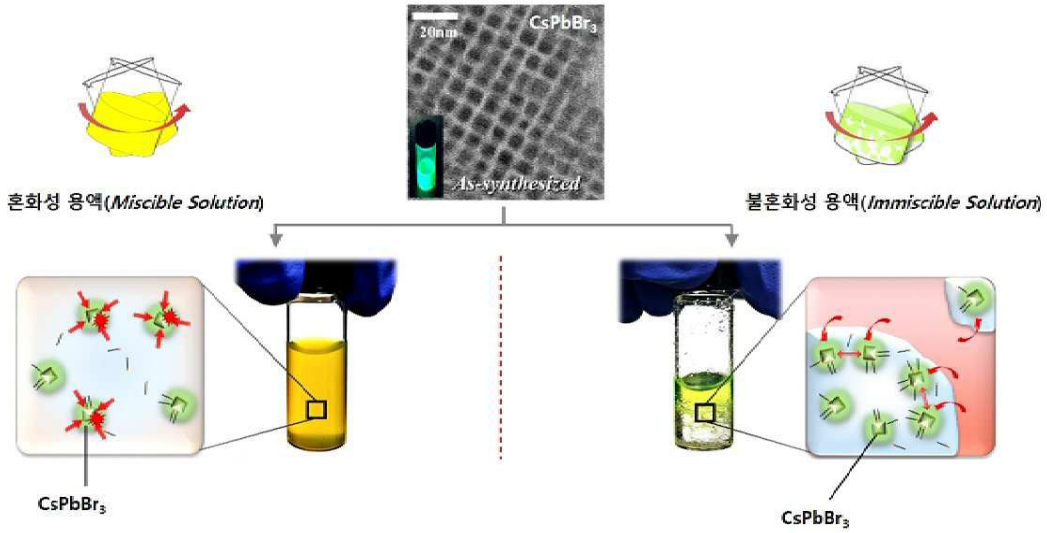
도면10



도면11


(a)
CsPbBr3
MeOH
H2O
* Monoclinic CsPbBr3
● Tetragonal CsPb2Br5
♦ PbBr2
강도(Intensity)(a.u.)
고 극성도(High Polarity)
25
30
35
40
2θ (degree)
(b)
CsPbBr3
DEG
EG
Gly
* Monoclinic CsPbBr3
강도(Intensity)(a.u.)
고 극성도(High Polarity)
25
30
35
40
2θ (degree)
(c)
CsPbBr3
IPA
EtOH
* Monoclinic CsPbBr3
● Tetragonal CsPb2Br5
♦ PbBr2
강도(Intensity)(a.u.)
고 극성도(High Polarity)
25
30
35
40
2θ (degree)

도면12


20nm
$CsPbBr_3$
As-synthesized
혼화성 용액(Miscible Solution)
불혼화성 용액(Immiscible Solution)
$CsPbBr_3$
$CsPbBr_3$