



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0045699
(43) 공개일자 2024년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/61 (2006.01) *C09K 11/58* (2006.01)
C30B 11/00 (2006.01) *C30B 29/12* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/616 (2013.01)
C09K 11/58 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0125326

(22) 출원일자 2022년09월30일

심사청구일자 2022년09월30일

(71) 출원인

주식회사 유니크닷

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 106
동805호(울산과학기술원)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박종남

서울특별시 강남구 삼성로85길 11, 102동 103호(대치동, 롯데캐슬아파트)

김강용

부산광역시 동래구 아시야대로181번가길 49(온천동)

장창희

충청남도 아산시 탕정면 탕정로93번길 3-34

(74) 대리인

손승희, 한성용, 이신표

전체 청구항 수 : 총 10 항

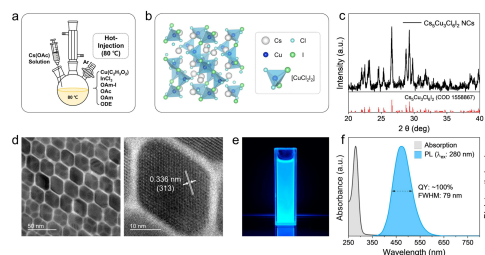
(54) 발명의 명칭 발광성 나노결정 제조방법

(57) 요약

본 발명은 발광 나노결정의 제조방법에 관한 것으로, 더 자세하게는 발광 특성을 가지는 금속할로겐화물 나노결정의 제조방법에 대한 것이다.

본 발명의 제조방법에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정은 우수한 양자 수율(quantum yield, QY) 및 열 안정성을 갖는다. 본 발명의 제조방법에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정은 합성 매개변수의 정확한 제어를 통해 이방성 성장 유도에서 자체 트랩 상태의 에너지 제어에 이르기까지 재료의 다양화를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 11/00 (2013.01)

C30B 29/12 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425145202
과제번호	S3018089
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	TIPS과제
연구과제명	차세대 양자점 나노소재 사업화
기 여 율	65/100
과제수행기관명	주식회사 유니크닷
연구기간	2020.10.01 ~ 2022.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711173835
과제번호	RS-2021-KD000001(KMDF_PR_20210525_0001-01)
부처명	과학기술정보통신부, 보건복지부, 식품의약품안전처
과제관리(전문)기관명	범부처전주기의료기기연구개발사업단
연구사업명	범부처전주기의료기기연구개발
연구과제명	무릎연골재생을 위한 마이크로전달체 기반 치료물질 능동정밀전달 의료기기 개발
기 여 율	35/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (S1) 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3), 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)를 혼합하여 가열한 후에 비활성 기체 분위기에서 유지하여 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 수득하는 단계;
- (S2) 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$)에 히드리오딕산(HI)을 주입하고 가열하여 반응시켜 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액을 수득하는 단계;
- (S3) 구리(I) 아세테이트($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$), 인듐 트리클로라이드(InCl_3), 상기 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액, 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)을 혼합하여 가열하여 반응시켜 반응용액을 수득하는 단계;
- (S4) 상기 S3 단계의 반응용액에 상기 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 주입한 후에 교반하고 냉각한 후에, 원심분리하여 반응용액을 수득하는 단계;
- (S5) 상기 S4 단계의 반응용액의 상청액을 따라내고 침전물을 재분산시켜서 용액을 수득하는 단계; 및
- (S6) 상기 S5 단계의 용액을 원심분리 한 후에, 상청액인 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정 용액을 수득하는 단계; 를 포함하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 S1 단계에서의 가열온도는 110 내지 130℃인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 S1 단계에서의 상기 비활성 기체는 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합기체인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 S2 단계에서의 가열온도는 70 내지 90℃인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 S2 단계에서 가열 후에, 추가로 온도를 상승하여 가열하고 다시 상기 S2 단계의 가열온도 이하로 냉각하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 S3 단계에서의 가열온도는 70 내지 150℃인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 S3 단계에서 가열 후에, 비활성 기체로 퍼징하고, 추가로 온도를 상승하여 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합기체인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 S4 단계에서의 냉각온도는 15 내지 25℃인 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 S5 단계에서의 상기 재분산은 n-헥산, n-옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 클로로포름 중에서 1 또는 2 이상의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x(x=1,2)$ 나노결정의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 발광 나노결정의 제조방법에 관한 것으로, 더 자세하게는 발광 특성을 가지는 금속할로겐화물 나노결정의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 할로겐화물 반도체는 독특한 광전자 특성으로 인하여 연구가 활발한 재료이다. 특히, APbX_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$, Cs^+ , $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)의 공식을 갖는 할로겐화납 페로브스카이트)는 광전자공학 분야에서 눈부신 성과를 거두었다. 연구성과를 통한 APbX_3 의 큰 발전에도 불구하고 Pb의 높은 독성과 이러한 물질의 본질적인 화학적 불안정성은 이러한 물질의 한계로 인하여 실용적인 응용에는 적용이 제한되고 있다.

[0003] Sn^{2+} 또는 Ge^{2+} 와 같은 Pb^{2+} 의 등가 대체물은 무연 금속 할로겐화물 페로브스카이트 개발에 고려되고 있지만, 이러한 종은 주변 조건에서 4가 이온으로 쉽게 산화되고 결정 내에 p-형 도펀트로 자체 도핑되어 광전 특성에 부정적인 영향을 미친다.

[0004] 이들 중에서 페로브스카이트(엘파솔라이트) 및 Bi-, Sb 기반 3가 메탈 할라이드도 제안되었으나 Pb 계열에 비해 광발광(photoluminescence, PL) 효율이 훨씬 낮은 문제점이 존재한다.

[0005] 따라서, 양자 효율과 안정성이 우수한 차세대 메탈 할라이드 반도체에 대한 수요가 증가하고 있다.

[0006] 최근 Cu 기반 금속 할로겐화물은 낮은 독성, 높은 안정성 및 자체 트랩된 엑시톤(self-trapped excitons, STEs)에 의해 매개되는 독특한 PL 공정으로 인하여 관심이 증대되고 있다. STEs는 광여기 과정 중, 국지적으로 변형된 격자에 의해 생성된 국소 포텐셜 우물에 엑시톤이 트랩되는 현상으로, 강한 전자-포논 상호작용을 가진 연성 이온 결정에서 주로 관찰된다. 엑시톤의 편재화는 발광성 재결합을 촉진하기 위한 주요 아이디어로, 이러한 관점에서 STEs는 발광 효율이 우수한 반도체 재료를 설계하기 위한 핵심 아이디어라고도 할 수 있다. 이러한 관점에서 STEs는 발광 효율이 우수한 반도체 재료를 설계하기 위한 핵심 아이디어라고도 할 수 있다.

- [0007] 2018년 Jun et al. 논문에서는 공간적으로 고립된 [Cu-I] 다면체로 구성된 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 단결정을 최초로 합성했으며, 저차원 전자 구조에서 유래한 STEs 기반 방출은 90%에 달하는 우수한 PL 양자 수율(QY)을 보여주었다. 또한, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 는 Cu(I) 기반 인광에서 주로 볼 수 있는 STEs의 특징인 큰 스토크스(Stokes) 이동과 넓은 방출을 나타낸다. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 에 대한 초기 연구에 이어, CsCu_2X_3 및 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)와 같은 유사체가 벌크에서 나노결정(NC)으로 합성되었고 이들의 광물리적 특성에 대한 심층 분석이 이루어졌다.
- [0008] 또한, 신틸레이터에서 발광 다이오드에 이르기까지 다양한 응용 연구도 수행되었다. 2020년에 Hosono의 그룹은 순수한 청색 방출(약 462 nm)을 갖는 혼합 할로젠 화합물 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 단결정의 첫 합성을 보고했다.
- [0009] 기존 청색 발광 양자점 중 CdSe, ZnSeTe 및 $\text{CsPb}(\text{Cl}, \text{Br})_3$ 은 Cd, Te, 및 Pb의 독성으로 인하여 특정 응용분야에 대한 사용이 제한되고 있다. 인화인듐(InP)은 독성이 비교적 낮으나 벌크 밴드갭이 작아(1.35 eV), 순청색 발광 InP 양자점을 환원하여 안정성 및 QY가 높은 물질의 합성에 한계가 있다.
- [0010] 따라서, 독성이 낮고 QY가 우수한 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 는 차세대 청색 발광 재료로 적용될 가능성이 있다. 그러나 이러한 차세대 청색 발광 재료로의 가능성에도 불구하고 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 는 구조와 구성을 조작하는 복잡성으로 인해 연구가 미흡하다.
- [0011] 이에, 2022년 J. Duan et al. 논문은 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ NC에 대한 연구를 보고했지만 벌크 결정과 비교하여 상대적으로 낮은 QY(73.7 %) 및 가열(270~320K) 중 급속 열 소입(thermal quenching)을 나타냈다. 또한, 광학 밴드갭이 4.92eV로 매우 크고 UV 영역에서 흡수가 좁아 광학적 특성을 활용하기 어려워 추가적인 응용 연구에 한계가 있다.
- [0012] 본 발명자들은 상기의 문제점을 인식하고, 이를 해결하기 위하여 우수한 QY(~ 100%) 및 열 안정성을 가진 단분산 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정을 합성하기 위한 효과적인 콜로이드 공정을 설계하였다. 본 발명자들은 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정의 이방성 성장을 유도하고 반응 매개변수를 제어한 결과를 면밀히 분석하여, 할로젠화물 엔지니어링을 통해 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 의 STEs 에너지 수준의 조정 가능성을 확인하고 재료의 비선형 광학 응답을 확인하여 적용 범위를 확장하였다.

선행기술문헌

- [0013] 선행기술문헌 1. J. Li, T. Inoshita, T. Ying, A. Ooishi, J. Kim, H. Hosono, Adv. Mater. **2020**, 32, 2002945.
- [0014] 선행기술문헌 2. J. Duan, J. Xi, B. Jiao, J. Dai, Y. Zu, Z. Wu, J. Mater. Chem. C, **2022**, 10, 11323-11328.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기존의 제조된 나노결정의 문제점을 해결할 수 있는 우수한 양자 수율(quantum yield, QY) 및 열 안정성을 가진 단분산 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (S1) 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3), 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)를 혼합하여 가열한 후에 비활성 기체 분위기에서 유지하여 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 수득하는 단계; (S2) 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$)에 히드리오딕산(HI)을 주입하고 가열하여 반응시켜 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액을 수득하는 단계; (S3) 구리(I) 아세테이트($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$), 인듐 트리클로라이드(InCl_3), 상기 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액, 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)을 혼합하여 가열하여 반응시켜 반응용액을 수득하는 단계; (S4) 상기 S3 단계의 반응용액에 상기 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 주입한 후에 교반하고 냉각한 후에, 원

심분리하여 반응용액을 수득하는 단계; (S5) 상기 S4 단계의 반응용액의 상청액을 따라내고 침전물을 재분산시켜서 용액을 수득하는 단계; 및 (S6) 상기 S5 단계의 용액을 원심분리 한 후에, 상청액인 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$) 나노결정 용액을 수득하는 단계;를 포함하는 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 제조방법을 제공한다.

- [0017] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S1 단계에서의 가열온도는 110 내지 130℃로 가열할 수 있다. 또한, 상기 S1 단계에서의 상기 비활성 기체는 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합기체를 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S2 단계에서의 가열온도는 70 내지 90℃으로 가열할 수 있다. 또한, 상기 S2 단계에서 가열 후에, 추가로 온도를 상승하여 가열하고 다시 상기 S2 단계의 가열온도 이하로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S3 단계에서의 가열온도는 70 내지 150℃로 가열할 수 있다. 또한, 상기 S3 단계에서 가열 후에, 비활성 기체로 퍼징하고, 추가로 온도를 상승하여 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 비활성 기체는 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합기체를 사용할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S4 단계에서의 냉각온도는 15 내지 25℃으로 냉각할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S5 단계에서의 상기 재분산은 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, n-헥산, n-옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 클로로포름 중에서 1 또는 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 제조방법에 따른 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ 나노결정은 우수한 양자 수율(quantum yield, QY) 및 열 안정성을 갖는다. 본 발명의 제조방법에 따른 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ 나노결정은 합성 매개변수의 정확한 제어를 통해 이방성 성장 유도에서 자체 트랩 상태의 에너지 제어에 이르기까지 재료의 다양화를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안 된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 의 합성 및 특성에 대한 것이다.

- $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 콜로이드 합성의 개략도
- $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 결정 개략도
- $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 XRD 특성화 결과
- $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 TEM 이미지
- 254 nm 여기에서 $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정 용액의 사진(용매: 헥산)
- $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 흡수 및 PL 스펙트럼

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 반응 매개변수의 변화에 따른 영향 관찰에 대한 것이다.

- TEM 이미지
- 다른 성장 시간으로 합성된 $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 크기 분포 히스토그램 및 가우스 적합성; 각각 10, 20, 30초, 5분
- 다른 OAm 양으로 합성된 $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 TEM 이미지 및 중량비; 각각 3.65, 3.04, 1.82, 1.22mmol

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ 나노결정의 특성에 대한 것이다.

- PL 및 PLE 스펙트럼, 삽입: 254 nm 여기에서 CCH-1 및 2 용액의 사진

- b) 확대된 XRD 패턴
- c) CCH-1 및 CCH-2의 Cu 2p XPS 스펙트럼
- d) 부분 및 전체 DOS
- e) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 의 계산된 밴드 구조
- f) CCH-1 및 CCH-2의 TRPL 스펙트럼

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 온도 관련 특성 변화에 대한 것이다.

- a) 298에서 473K까지의 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 박막의 온도 종속 PL 스펙트럼의 의사 색상 맵
- b) $1000/T$ 의 함수로 통합 PL 강도
- c) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ (실선) 및 CsPbBr_3 (점선)의 PL 강도 다중 가열(100°C , 빨간색 점) 및 냉각(25°C , 파란색 점) 주기 동안 필름; 실험은 주변 조건, 상대 습도: 32%에서 수행
- d) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 박막의 XRD 패턴; 준비 상태(검은색) 및 4회의 가열-냉각 주기 후

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 비선형 광학 응답에 관한 것이다.

- a) 펄스 레이저 여기($\lambda = 850\text{ nm}$)의 입사 전력의 함수로서 3PA 유도 PL 스펙트럼
- b) PL 강도 대 입사 전력의 로그-로그 플롯
- c) 퇴행성 3PA 유도 PL의 도식적 표현

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정에 대한 이미지이다.

- a) TEM 이미지, 크기 분포 히스토그램 및 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정(100개 입자)의 가우스 적합
- b) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 용액(용매: 헥산) 사진.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 흡수 스펙트럼에 관한 것이다.

- a) 성장 중 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 흡수 스펙트럼 변화(~ 5분)
- b) 확대된 흡수 스펙트럼; 화살표는 반응 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 이동 방향을 나타냄

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 반응 온도가 다른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 분석결과에 관한 것이다.

- 반응 온도가 다른 TEM 분석 결과. a) 60°C . b) 120°C . c) 150°C
- d) 반응온도($60, 80, 120, 150^\circ\text{C}$)에 따른 PLQY 및 평균크기의 변화

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 150°C 에서 30분간 반응시킨 시료의 SEM 분석 결과이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 InCl_3 와 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}(\text{OAm}-\text{I})$ 의 비율에 따른 PL 스펙트럼의 변화이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 CCH-1 및 CCH-2에 대한 분석 결과이다.

- a) 흡수 스펙트럼
- b) XRD 패턴

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 CCH-1 및 CCH-2에 대한 분석 결과이다.

- a) XPS 조사 스펙트럼
- b) Cs 3d c) Cl 2p 및 d) I 3d의 고해상도 XPS 스펙트럼
- e) 할로젠화물 원소 정량분석 결과

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 CCH-1 및 CCH-2에 대한 분석 결과이다.

a) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 및 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 의 DFT 결정 구조의 측면 및 b) 평면도

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 결정구조에 관한 것이다.

a) 가능한 Cl 도핑 위치를 갖는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 결정 구조

b) Cl 도핑 순서에 따른 Cl 도핑 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 상대 총 에너지

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 분석 결과이다.

a) 부분 및 전체 DOS 및 b) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 계산된 밴드 구조.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 254 nm 여기에서 25 °C 및 100 °C에서 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 박막의 PL 방출 분석 결과이다.

도 22는 CsPbBr_3 나노결정에 대한 분석 결과이다.

a) 청색 방출 CsPbBr_3 나노결정 용액의 흡수 및 PL 스펙트럼

b) 열 사이클링 테스트 #회 후 CsPbBr_3 나노결정 박막의 PL 스펙트럼

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 다광자 흡수 유도 PL 분석을 위한 실험 설정 계획이다(OPA, 광 매개변수 증폭기; ND, 중성 밀도).

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 분석 결과이다.

a) $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 용액

b) 850 nm 여기에서 3PA 공정에 의한 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 용액의 핀 포인트 청색 발광

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0025]

본 발명의 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 제조방법은 (S1) 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3), 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)를 혼합하여 가열한 후에 비활성 기체 분위기에서 유지하여 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 수득하는 단계; (S2) 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$)에 히드리오딕산(HI)을 주입하고 가열하여 반응시켜 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액을 수득하는 단계; (S3) 구리(I) 아세테이트($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$), 인듐 트리클로라이드(InCl_3), 상기 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액, 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)을 혼합하여 가열하여 반응시켜 반응용액을 수득하는 단계; (S4) 상기 S3 단계의 반응용액에 상기 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 주입한 후에 교반하고 냉각한 후에, 원심분리하여 반응용액을 수득하는 단계; (S5) 상기 S4 단계의 반응용액의 상청액을 따라내고 침전물을 n-헥산으로 재분산시켜서 용액을 수득하는 단계; 및 (S6) 상기 S5 단계의 용액을 원심분리 한 후에, 상청액인 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ ($x=1,2$) 나노결정 용액을 수득하는 단계;를 포함하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 제조방법을 포함한다.

[0026]

도 1을 참조하면, 본 발명의 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 제조방법은 콜로이드 고온 주입법(colloidal hot injection method)을 이용한다(도 1a). 이러한 고온의 용액에 저온의 전구체 용액을 주입하는 콜로이드 고온 주입법은 단량체 농도를 조절하여 표면적 차이로 인해 작은 입자는 빨리 성장하고, 비교적 큰 입자는 천천히 성

장하게 하여 입자 크기가 균일한 결정을 수득하기가 용이하다.

[0027] $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 결정구조는 사방정계 Cmcm 이며(도 1b), $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]_n^{5n-}$ 의 1D 지그재그 체인이 Cs^+ 양이온과 전하 균형을 이루고 있다. 이러한 결정질 특징은 X선 회절(XRD) 패턴을 보고된 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 결과와 비교하여 검증되었으며 패턴은 다른 불순물 없이 일관된 것으로 확인되었다(도 1c).

[0028] $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 나노결정의 형태와 크기 분포는 투과전자현미경(TEM)에 의해 추가로 조사되었으며, TEM 분석 결과에 따르면(도 1d, 도 11a), 평균 크기가 29.8 nm인 등면체 모양(rhombohedral-shaped)의 나노결정이 균일하게 합성되었음을 확인되며, 이들 나노결정은 높은 결정성을 가졌고, 면간 간격은 0.336 nm로 확인되며, 이는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 (313) d-간격과 일치한다.

[0029] 도 11b는 분산성이 높은 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 용액을 보여주며 254nm UV 조사에서 밝고 순수한 파란색의 광루미네선스(Photoluminescence, PL)을 나타낸다(도 1e). UV-vis 흡수 및 PL 분광법은 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 광학 특성을 조사하는 데 사용된다. 합성된 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정은 280 nm에서 급격한 흡수 피크를 보이고, PL과 QY를 분석한 결과 100% QY로 462 nm를 중심으로 순수한 청색 발광을 나타내었다. 이러한 우수한 QY는 STEs의 형성에 대한 증거인 180 nm에 도달하는 큰 스토크스(Stokes) 이동으로 인한 엑시톤의 국소화 및 재흡수의 억제에 의한 재조합 확률의 증가에 기인한다. 또한, 나노결정의 높은 결정도와 크기 균일성으로 인해 벌크 결정에서 관찰된 결과에 비해 반치전폭(FWHM)이 17% 감소하였다.

[0030] $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 성장 역학에 따라, 콜로이드 합성을 최적화하기 위해 반응 시간에 따른 나노결정의 성장을 관찰하였다(도 2a, 도 2b). 반응 초기(10초)에는 3nm 이하의 핵부터 20nm 정도의 입자까지 불규칙한 모양과 크기의 입자가 관찰되었지만, 이온도가 높은 이러한 물질은 빠르게 성장하여 20초에서 큰 입자와 작은 종자가 성장한 바이모달 크기 분포를 나타낸다. 이러한 성장 거동은 상대적으로 낮은 반응 온도(80 °C)로 인해 세습 올레이트 주입 후 임계 농도 이하로 단량체가 빠르게 소모되지 않았기 때문이다. 그 결과, 핵형성 단계와 성장 단계를 시간적으로 분리할 수 없었고, 20초에 2차 핵형성 종자와 성장 입자를 함께 관찰하였다. 그러나 반응이 계속되면서 임계반경 이하의 크기를 갖는 입자가 용해되고 크기 집중이 유도된다. 주입 30초 후 균일한 크기와 모양으로 수렴하여 위의 반응이 80 °C에서 열역학적으로 제어된 생성물을 생성함을 나타낸다. 도 12의 단일 흡수 피크는 부산물 생성이 없음을 나타내며 피크의 약간의 적색 편이는 입자 크기의 증가에 기인할 수 있다. 마지막으로, 반응을 추가로 5분 동안 계속하여 결정도가 높은 단분산 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정을 얻었다. 또한, 온도에 따른 결과를 비교하여 80°C 조건이 최적의 반응 온도로 최적의 QY와 바람직한 입도 분포를 확인하였다(도 13). 도 14는 150°C에서 30분간 반응시킨 결과 나노스케일에서 성장이 제한되지 않고 수 마이크로미터 크기의 마름모꼴 입자가 되었다.

[0031] CsPbX_3 (X = Cl, Br, I)와 같은 페로브스카이트를 비롯한 선행 연구 결과는 리간드를 조절하여 다양한 형태의 나노결정을 합성하고 적용 범위를 다양화함으로써 이방성 성장을 유도한다. 이에 따라, 리간드 공학을 통해 형태 제어 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정을 합성하였다. 첨가된 올레일아민의 양이 점진적으로 감소했을 때, 종횡비가 점차 증가하면서 1D 성장이 유도되었다(도 2c). 입자는 올레일아민의 양이 3.65mmol에서 3.04mmol로 감소할 때 마름모에서 육각형 모양으로 바뀌고 1D 나노로드가 되었고 올레일아민이 1.82mmol 및 1.22mmol로 감소할 때 더 길어졌다. 산과 아민 리간드의 비율을 조절하여 형태 변화를 유도한 이전 연구를 고려할 때 성장 방향으로 노출된 면은 아민과의 결합력이 높은 것으로 추론할 수 있다. 이 경우, 아민의 비율이 감소하고 패시(facet) 상의 리간드의 해리 확률이 높아짐에 따라 단량체의 흡착이 촉진되어 표면 에너지가 낮아진다. 이와 같이 합성 매개변수를 제어하여 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 성장 거동을 확인하고 최적화된 실험 조건에서 높은 QY 및 크기 균일성을 갖는 나노결정을 얻고 이방성 성장을 유도할 수 있다.

[0033] 먼저, 세습 카보네이트(Cs_2CO_3), 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) 및 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$)를 혼합하여 가열한 후에 비활성 기체 분위기에서 유지하여 세습 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액을 수득한다(S1 단계).

[0034] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S1 단계에서의 가열온도는 110 내지 130°C로 가열할 수 있다. 또한, 상기 S1 단계에서의 상기 비활성 기체로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 아르곤, 질소 또는 이들의

혼합물을 사용할 수 있다.

- [0035] 이후에, 올레일아민($C_{18}H_{35}NH_2$)에 히드리오딕산(HI)을 주입하고 가열하여 반응시켜 올레일암모늄 아이오다이드($C_{18}H_{38}IN$) 용액을 수득한다(S2 단계).
- [0036] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S2 단계에서의 가열온도는 70 내지 90℃으로 가열할 수 있다. 또한, 상기 S2 단계에서 가열 후에, 추가로 온도를 상승하여 가열하고 다시 상기 S2 단계의 가열온도 이하로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 그리고, 구리(I) 아세테이트($Cu(C_2H_3O_2)$), 인듐 트리클로라이드($InCl_3$), 상기 올레일암모늄 아이오다이드($C_{18}H_{38}IN$) 용액, 올레산($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$), 올레일아민($C_{18}H_{35}NH_2$) 및 1-옥타데신($CH_2=CH(CH_2)_{15}CH_3$)을 혼합하여 가열하여 반응시켜 반응용액을 수득한다(S3 단계).
- [0038] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S3 단계에서의 가열온도는 70 내지 150℃로 가열할 수 있다. 세습 올레이트 용액의 주입 직전 온도가 70℃ 미만이면, 양자효율 및 결정성이 떨어지는 문제가 있으며, 150℃를 초과하면 과성장하여 양자효율 및 분산성의 저하가 관찰된다.
- [0039] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S3 단계에서 가열 후에, 비활성 기체로 퍼징하고, 추가로 온도를 상승하여 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 비활성 기체로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 S3 단계의 반응용액에 상기 세습 올레이트($C_{18}H_{33}CsO_2$) 용액을 주입한 후에 교반하고 냉각한 후에, 원심분리하여 반응용액을 수득한다(S4 단계).
- [0041] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S4 단계에서의 냉각온도는 15 내지 25℃으로 냉각할 수 있다.
- [0042] 상기 S4 단계의 반응용액의 상청액을 따라내고 침전물을 재분산시켜서 용액을 수득한다(S5 단계).
- [0043] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 S5 단계에서의 상기 재분산은 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, n-헥산, n-옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 클로로포름 중에서 1 또는 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0044] 마지막으로, 상기 S5 단계의 용액을 원심분리 한 후에, 상청액인 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$) 나노결정 용액을 수득하여 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 제조한다(S6 단계).
- [0045] 청색 발광 반도체 나노 물질의 발광 효율과 안정성을 향상시킬 필요성이 대두되고 있으며, 현재의 한계를 극복할 수 있는 물질로 Cu계 금속 할로겐화물이 제안되고 있다. 본 발명은 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$)에 초점을 맞추고 우수한 PL과 QY로 균일한 NC를 합성하기 위해 최적화된 프로토콜을 제공한다. 본 발명은 합성 매개변수의 정확한 제어를 통해 이방성 성장 유도에서 자체 트랩 상태의 에너지 제어에 이르기까지 재료의 다양화를 제공한다. 합성 $Cs_5Cu_3Cl_{8-x}I_x$ ($x=1,2$) 나노결정의 우수한 열 안정성과 비선형 광학 특성은 STEs 매개 발광 메커니즘의 중요성을 보여주고 다양한 광전자 장치 응용 분야에 대한 잠재력을 보여준다.
- [0047] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0049] 실시예

[0050] 실시예 1. $Cs_5Cu_3Cl_6I_2$ 나노결정의 제조(CCH-1)

[0051] 재료: 세습 카보네이트(Cs_2CO_3 , 99.9%), 구리(I) 아세테이트($Cu(C_2H_3O_2)$, 99.7%), 인듐 트리클로라이드($InCl_3$, 99.999%), 올레산($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, 90%), 올레일아민($C_{18}H_{35}NH_2$, 70%), 히드리오딕산(HI, 57%), 1-옥

타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, 90%), n-헥산(무수, 95%)은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다.

[0053] 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액의 합성: Cs_2CO_3 (0.408g, 1.25mmol), 2mL의 올레산 및 5mL의 1-옥타데신을 50mL 둥근 바닥 3구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 탈기하면서 천천히 120℃로 가열하였다. 120℃에서 1시간 동안 용액을 탈기시킨 후, Ar 분위기에서 1시간 동안 온도를 유지하였다.

[0055] 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$) 용액의 합성: 10mL의 올레일아민을 50mL 둥근 바닥 3구 플라스크에 첨가하였다. 올레일아민에 HI 1.5mL를 천천히 주입한 후 온도를 120℃로 올려 2시간 동안 반응시켰다. 그런 다음, 용액을 150℃로 가열하고 30분 동안 유지하였다. 그 후, 용액의 온도를 100℃로 낮추고 1시간 동안 탈기시켰다. 형성된 올레일암모늄 아이오다이드 용액을 바이알로 옮기고 Ar이 채워진 글로브 박스에 보관하였다.

[0057] $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정(CCH-1) 용액 합성: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ (0.0368g, 0.3mmol), InCl_3 (0.0445g, 0.2mmol), 올레일암모늄 아이오다이드 용액 0.2mL, 올레산 1.0mL, 올레일아민 1.2mL, 1-옥타데신 8mL를 50mL 둥근 바닥 3구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 탈기하면서 120℃로 천천히 가열하고 1시간 동안 유지하였다. Ar으로 퍼징한 후, 용액을 150℃로 가열하고 5분 동안 반응시켰다. 용액을 80℃로 냉각하고 세슘 올레이트 용액 2mL를 빠르게 주입하였다. 격렬하게 교반하면서 5분간 반응시킨 후, 빙수욕을 이용하여 용액을 상온으로 냉각시켰다. 생성물 용액을 7,830rpm에서 10분 동안 원심분리하였다. 상청액을 따라내고 침전물을 10 mL의 n-헥산으로 재분산시켰다. 다음으로, 용액을 다시 7,830 rpm으로 5분간 원심분리하고 상청액($\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정 용액)을 취하였다.

[0059] 실시예 2. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 나노결정의 제조(CCH-2)

[0060] InCl_3 의 사용량을 0.0511g, 올레일암모늄 아이오다이드 용액의 사용량을 0.12 mL로 하고, 반응온도를 80℃에서 140℃로 변경하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 나노결정 용액을 제조하였다.

[0062] 비교예. CsPbBr_3 나노결정의 제조

[0063] 재료: 세슘 카보네이트(Cs_2CO_3 , 99.9%), 브롬화납(PbBr_2 , $\geq 98\%$), 올레산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 90%), 올레일아민($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$, $\geq 98\%$), 1-옥타데신($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, 90%), 사이클로헥산 (무수, 99.5%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다.

[0065] 세슘 올레이트($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}_2$) 용액의 합성: Cs_2CO_3 (0.204g, 0.626mmol), 2mL의 올레산 및 10mL의 1-옥타데신을 50mL 둥근 바닥 3구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 탈기하면서 천천히 120℃로 가열하였다. 120℃에서 1시간 동안 용액을 탈기한 후 실온으로 냉각하고 불활성 상태에서 보관하였다.

[0067] 청색 발광 CsPbBr_3 나노결정 용액 합성: 청색 발광 CsPbBr_3 나노결정은 이전에 보고된 방법을 수정하여 합성되었다. PbBr_2 (0.4g, 1.09mmol), 3.50mL의 올레산 및 2.50mL의 올레일아민을 50mL 둥근 바닥 3구 플라스크에 넣었다. 플라스크를 탈기하면서 40℃로 천천히 가열하고 1시간 동안 유지하였다. Ar으로 퍼징한 후, 용액을 140℃로 가열하고 1시간 동안 반응시켰다. 염이 완전히 용해된 후 용액을 40℃로 냉각시키고 세슘 올레이트 용액 2.25mL를 빠르게 주입하였다. 플라스크를 140℃로 가열하고 15분 동안 온도를 유지하였다. 다음으로, 빙수욕을 사용하여 용액을 실온으로 냉각시켰다. 생성물 용액을 7,830rpm에서 10분 동안 원심분리하였다. 상청액을 따라내고 침전물을 30mL의 사이클로헥산으로 재분산시켰다. 다음으로, 용액을 7,830 rpm에서 5분 동안 다시 한 번 원심분리하고, 상청액(청색 방출 CsPbBr_3 나노결정 용액)만을 취하였다.

[0069] 시험예

[0070] 일반적인 시험에 관한 사항

[0071] Shimadzu UV-1800 UV-Vis 분광 광도계를 사용하여 흡수 스펙트럼을 기록하고 Agilent Cary Eclipse 형광 분광 광도계를 사용하여 PL 스펙트럼을 기록하였다. 절대 PLQY는 Hamamatsu C11347-11 분광기를 사용하여 확인하였다. TRPL은 다중 채널 스케일링 모드에서 Edinburgh FS-5로 측정되었다. 가열 중 열 소광 특성은 히터, 온도 컨트롤러 및 열 센서가 통합된 Hitachi F-7000 형광 분광기로 측정되었다. TEM 이미지는 골드 그리드(Ted Pella, USA)를 사용하여 200kV의 가속 전압으로 Tecnai G2 F20 현미경으로 얻었다. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정은 전계 방출 SEM(FE-SEM, Hitachi, SU8220)을 사용하여 분석되었다. X-선 회절(XRD) 분석은 Bruker D2 Phaser X-선 회절계로 수행되었다. XPS는 Thermo Scientific K-Alpha 시스템을 사용하여 측정되었다. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정의 박막은 2,000rpm에서 회전된 스핀 코팅 기술에 의해 유리 기판에 준비되었다.

[0073] 수치계산에 관한 사항

[0074] DFT 계산은 PAW(projector-augmented-wave) 방법과 함께 VASP(Vienna ab initio Simulation Package)를 사용하여 수행되었다. Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 기능이 있는 일반화된 기울기 근사(GGA)는 전자의 교환 상관 가능성을 설명하기 위해 채택되었다. 전자와 기능은 500eV의 운동 에너지 차단으로 설정된 평면파 기반으로 확장되었다. Brillouin 영역은 기하학 최적화를 위한 감마 중심 $1 \times 3 \times 2$ k-포인트 그리드와 전자 구조 계산을 위한 $3 \times 5 \times 4$ k-포인트 그리드와 통합되었다. 일관된 필드 계산의 수렴 기준은 1×10^{-6} eV로 설정되었다. 격자 매개변수와 원자 위치는 Hellmann-Feynman 힘이 0.01 eV/Å 미만일 때까지 완전히 이완되었다.

[0076] MPA-유도 PL 측정

[0077] 200kHz의 반복률과 170fs의 펄스 폭으로 1030nm를 중심으로 하는 적외선 펄스(6W)를 생성하는 증폭된 이테르븀(ytterbium) 기반 레이저 시스템(Pharos SP-06-600-PP, Light Conversion)이 나노결정의 MPA 프로세스에 활용되었다. 출력 빔은 여기를 위해 850nm에서 펌프 펄스를 생성하기 위해 광학 매개변수 증폭기(OPA; Orpheus, Light Conversion)로 향하였다. 결과 펌프 펄스는 830nm 컷온 필터(FSQ-RG830, Newport)를 통과하여 OPA에서 잔류 2차 고조파 펄스를 걸러내고 3mm 전면 투명 큐벳의 내부에 밀접하게 집중되었다(FWHM = 0.3mm).. 샘플로부터 상향 변환된 발광은 여기 빔의 축에 수직인 각도로 수집되었다. 샘플의 발광은 분광 광도계(USB2000+, Ocean Optics)에 시준되고 초점이 맞춰졌다. 여기 빔의 전력은 회전 가능한 중성 밀도 필터에 의해 20에서 90mW로 조정되었다. 모든 발광 스펙트럼은 대기 조건에서 이루어졌다.

[0079] 구체적인 시험예

[0080] 할로젠화물 조성에 따라 밴드갭 가변성을 갖는 Pb 기반 페로브스카이트와 같이 할로젠화물 공학을 통해 방출 파장을 제어할 수 있는지 확인하였다. 도 15는 배치에서 인듐 트리클로라이드(InCl_3)와 올레일암모늄 아이오다이드($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN}$)의 비율을 3:1에서 5:1로 증가시켰을 때 PL의 변화를 보여주고, PL 피크는 462 nm에서 478 nm로 적색 편이된 것으로 나타났다. 또한, Cl의 도핑 수준을 높이기 위해 반응 온도를 80℃에서 140℃로 증가시켰다. 도 3a는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정(CCH-1, $\text{InCl}_3:\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN} = 3:1$, 80 ℃) 및 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 나노결정(CCH-2, $\text{InCl}_3:\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{IN} = 5:1$, 140 ℃)의 PL 및 PL여기(PLE) 스펙트럼 결과입니다. CCH-1 및 CCH-2의 흡수 스펙트럼(도 16a)과 PLE는 거의 동일했지만 PL 파장의 경우 462 nm(QY: 100%)에서 488 nm(QY: 86%)로 적색 편이가 관찰되었다.

[0082] $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ (X = Cl, Br, I)에 대한 선행 연구에 따르면 할로젠화물 조성에 따른 PL 변화는 Pb 기반 페로브스카이트와 반대 경향을 나타낸다. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 의 계산된 밴드갭은 CsPbX_3 는 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 의 순서로 존재하지만 광여기 후 국부적 격자 변형으로 인한 가전자대 최대값의 변화와 여기자 결합 및 자체 포획 에너지의 차이는 방출 에너지의

순서를 역전시킨다. 이러한 관점에서, CCH-2에서 관찰된 PL의 적색 편이는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 I 원자가 Cl로 치환된 것에 기인할 수 있다. 도 16b는 CCH-1 및 CCH-2의 X선 회절(XRD) 결과로, 새로운 상의 형성 없이 동일한 패턴을 보여주지만 더 높은 각도로 약간 이동한다. (313) 피크는 $+0.19^\circ$ 만큼 이동했으며(도 3b), 일부 I 원자(이온 반경: 206pm)가 Cl(이온 반경: 181pm)로 대체됨에 따른 격자 수축의 결과로 보인다.

[0084] 증가된 Cl 혼입의 효과는 X선 광전자 분광법(XPS)에서도 관찰된다. 전기 음성도가 높은 Cl의 양이 증가함에 따라 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x$ 나노결정의 전체 전기 음성도가 변경되고 XPS 피크가 더 높은 결합 에너지 수준으로 이동합니다(도 17, 도 3c). CCH-2에서 관찰된 PL 변화는 Cl 혼입의 증가로 해석될 수 있으며, XPS 정량 분석 결과(도 17e), CCH-2에서 Cl의 비율은 CCH-2에 비해 8% 증가하였다. 또한, 합성을 위한 Cl 소스로 InCl_3 를 사용하였으나 생성물에서 In의 시그널은 관찰되지 않았다. 이 결과는 이중 금속 할로겐화물인 ZnX_2 를 Zn 혼입 없이 CsPbX_3 페로브스카이트 합성에서 할로겐화물 공급원으로 사용한 선행 연구와 양립할 수 있다. 또한, 도 3c의 945eV에서 발견된 약한 위성 피크는 1가 Cu에 기인하여 나노결정에서 Cu의 산화 수에 대한 정보를 제공한다.

[0086] 정량적 분석을 통해 밝혀진 구성 정보와 관찰된 광학 특성 간의 관계를 결정하기 위해 밀도 함수 이론(DFT)을 사용하였다. 도 18은 2개의 1D $[\text{Cu}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_4]$ 사슬을 포함하는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 시뮬레이션된 단위 셀을 보여주며, 이는 단위 셀에 8개의 요오드 이온이 존재함을 나타낸다. 이어서, $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 요오드 자리에 4개의 염소 이온을 도입하여 CCH-2로 볼 수 있는 조성인 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 의 결정 구조를 이론적으로 예측하였다. 열역학적으로 선호되는 도핑 사이트를 비교하기 위해 염소 도핑된 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 구조의 상대 에너지를 계산하였다(도 19). 4개의 염소 이온을 순차적으로 도입하였고, 각 도핑 단계에서 가능한 모든 도핑 부위를 고려하였다. 상대 에너지 결과는 하나의 $[\text{Cu}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_4]$ 사슬에서 4개의 요오드 이온이 염소 이온으로 대체된 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 구조(6→5→7→8 위치)가 가장 열역학적으로 안정함을 시사한다. 이 구조 정보를 기반으로 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 및 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 의 상태 밀도(DOS) 및 밴드 구조를 계산하였다(도 20, 표 1). 두 구조에서 VBM(가전자대 최대값)은 주로 Cu 3d, Cl 3p 및 I 5p 궤도에서 비롯된다. 그러나 Cu 4s 및 Cl 3p 궤도에서 주로 유도되는 전도대 최소값(conduction band minima, CBM)의 경우, I 5s의 기여도는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 에 비해 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 에서 감소하였다. 또한, 직접 밴드갭을 갖는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 와 달리 치환된 구조는 간접 밴드갭을 갖고 있는데, 이는 CCH-2의 비교적 낮은 QY(~86%)와 관련이 있다.

표 1

$\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 및 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$ 의 결정 구조에 대한 데이터

Chemical formula	$\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$	$\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{I}_1$
Formula weight	1321.69	1230.24
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$C m c m$ (63)	$P m m a$ (51)
Unit cell dimensions	$a = 17.080 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	$a = 16.819 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
	$b = 9.212 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$	$b = 9.190 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$
	$c = 14.248 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	$c = 13.971 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume	$2241.6 \text{ \AA}^3$	$2159.3 \text{ \AA}^3$
Density	3.916 g/cm^3	3.784 g/cm^3

[0087]

[0088] CCH-1과 2의 광학적 특성의 차이를 더 자세히 조사하기 위해 TRPL(time-resolved photoluminescence) 분석을 수행하였다. 이러한 Cs-Cu-X 재료는 STE 기반 PL 메커니즘으로 인해 마이크로 초 단위의 붕괴 수명을 갖는다. TRPL 분석 결과(도 3f, 표 2), CCH-1 및 2는 각각 평균 수명이 45.986 μ s 및 76.747 μ s인 이중 및 삼중 지수 감쇠 거동을 나타내었다. Cs₃Cu₂X₅의 붕괴 수명은 I < Br < Cl의 순서를 따르며, 이를 통해 CCH-2의 수명 증가도 Cs-Cu-X에서 밝혀진 STE 메커니즘에 기인한 것으로 해석될 수 있다.

표 2

TRPL 스펙트럼의 적합 매개변수

Material	$\tau_1(f_1)/\mu$ s	$\tau_2(f_2)/\mu$ s	$\tau_3(f_3)/\mu$ s	χ^2	τ_{avg}/μ s
CCH-1	18.737 (0.229)	54.079 (0.771)	-	1.119	45.986
CCH-2	23.329 (0.098)	70.314 (0.715)	129.34 (0.187)	0.972	76.747

[0089]

[0091] CsPbBr₃와 같은 청색 발광 반도체는 발광 특성이 우수하지만, 대기 중의 수분에 취약하고 소자 작동 중 줄 발열에 쉽게 손상되는 등 고유의 낮은 안정성으로 인해 응용 가능성이 제한적이다. 따라서 Cs₅Cu₃Cl₆I₂ 나노결정의 추가 응용 가능성을 확인하기 위해 열 안정성을 시험을 진행하였다. 도 4a는 Cs₅Cu₃Cl₆I₂ 박막을 298K에서 473K로 가열하여 얻은 온도 의존적 PL 방출 스펙트럼의 등고선 플롯입니다. 시험 결과 473K에서도 상온 대비 28%의 우수한 PL 유지율을 보였고, 스펙트럼 형태의 변화나 이동은 없었다. 현재 가장 주목할만한 청색 발광 재료 중 하나인 양자 구속 CsPbBr₃ 나노결정과 비교하여 Cs₅Cu₃Cl₆I₂ 나노결정의 우수한 열 안정성을 확인하고자 하였습니다. 도 21은 공기 조건에서 25℃ 및 100℃에서 Cs₅Cu₃Cl₆I₂ 및 CsPbBr₃ 박막의 PL 방출을 보여주는 사진이다. 도 21에서 보는 바와 같이 Cs₅Cu₃Cl₆I₂는 100℃에서도 강한 PL을 유지했지만, CsPbBr₃ 막의 PL은 응집에 의한 양자 구속 효과의 감소로 인해 어두워지고 녹색으로 변하였다. PL의 우수한 열 안정성의 기원을 결정하기 위해 여기자 결합 에너지가 계산되었다(도 4b).

[0093] 적분된 PL 강도의 아레니우스(Arrhenius) 플롯은 비복사 과정의 온도 의존성을 나타내며, 여기자 결합 에너지는 다음 식을 통해 계산한다.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp \left(-\frac{E_b}{k_B T} \right)}$$

[0094]

[0095] 여기서 I(T) 및 I₀는 각각 온도 T 및 0K에서 적분된 PL 강도이며, A는 비복사 과정의 비례 매개변수이고, E_b는 여기자 결합 에너지이고 k_B는 볼츠만 상수이다.

[0097] 피팅 결과 E_b의 추출 값은 803 meV로 Pb 기반 페로브스카이트 및 ZnSeTe 양자점과 같은 청색 발광 나노 물질보

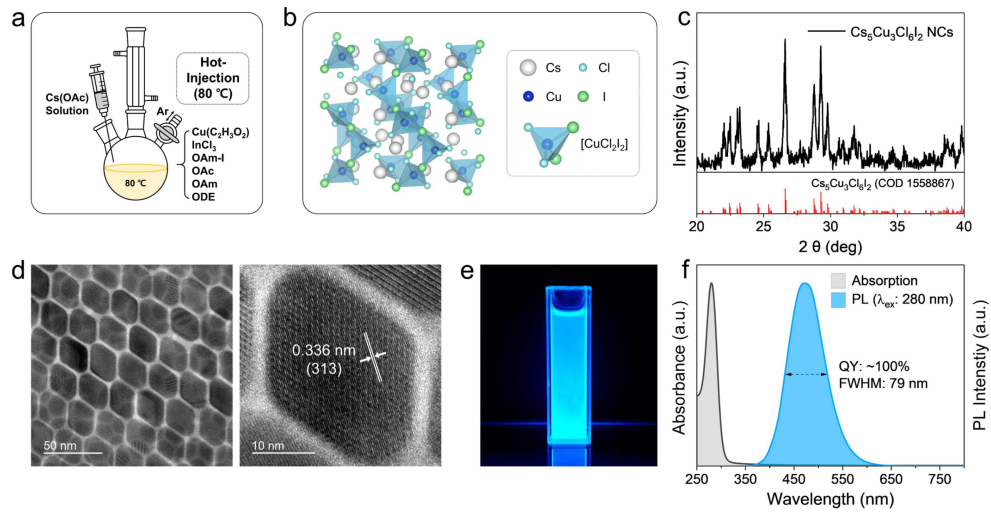
다 훨씬 크다. 이러한 큰 결합 에너지는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 저차원 전자 구조에 의해 자체 트래핑 에너지를 포함하기 때문이며, 이는 높은 QY 및 열 안정성과 직접 관련이 있다. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 우수한 열 안정성을 명확하게 보여주기 위해 현재 가장 매력적인 반도체인 양자 구속 CsPbBr_3 나노결정을 합성하고 열 사이클링 테스트로 비교하였다(도 4c). 초기에 25℃에서 100%의 QY를 가졌던 CsPbBr_3 는 100℃에서 PL 강도를 10% 미만으로 저하시켰다. 사이클이 반복됨에 따라 실온에서 PL 강도도 크게 감소하였으며 입자 응집으로 인해 520 nm에서 새로운 PL 피크가 관찰되었다(도 22). 그러나 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 경우 100℃에서도 PL 강도가 90% 이상 유지되었고 상온에서 다시 회복되었다. 몇 시간 동안 4번의 가열-냉각 사이클 후에도 거동은 동일하여 무독성 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정이 독성 Pb 기반 금속 할로겐화물을 대체할 수 있는 매우 안정적인 물질임을 보여준다. 도 4d는 가열-냉각 사이클 전후의 XRD 패턴을 비교한 결과로서, 새로운 피크나 시프트의 생성 등의 변화가 없어 재료의 높은 구조적 안정성을 보여주고 있다.

[0098] 합성된 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 이러한 우수한 광학적 특성과 안정성에도 불구하고 여기를 위한 단파장($\lambda < 300$ nm)의 요구사항으로 인해 실제 적용 범위는 넓지 않다. 따라서 우리는 응용 가능성을 넓히기 위해 재료가 다광자 흡수(multiphoton absorption, MPA)와 같은 비선형 광학 특성을 갖는지 확인하는 실험을 설계하였다. 도 23은 펄스 레이저 여기(laser excitation)에서 비선형 흡수 분석을 위한 실험 계획이다. 270~300 nm 부근의 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 의 PLE 밴드는 850 nm 파장의 3PA(3-photon absorption)에 의해 여기될 가능성을 보여준다. 850 nm 펄스 레이저 여기에서 핀 포인트 청색 발광이 관찰되었으며 이는 MPA 유도 방출의 증거이다(도 24). 전체 레이저 경로에서 PL을 방출하는 단일 광자 유도 방출과 달리 다중 광자 여기의 비선형 특성은 핀 포인트 방출을 생성한다. 이는 광자의 동시 흡수 조건이 초점 근처의 부피를 제한하기 때문이다.

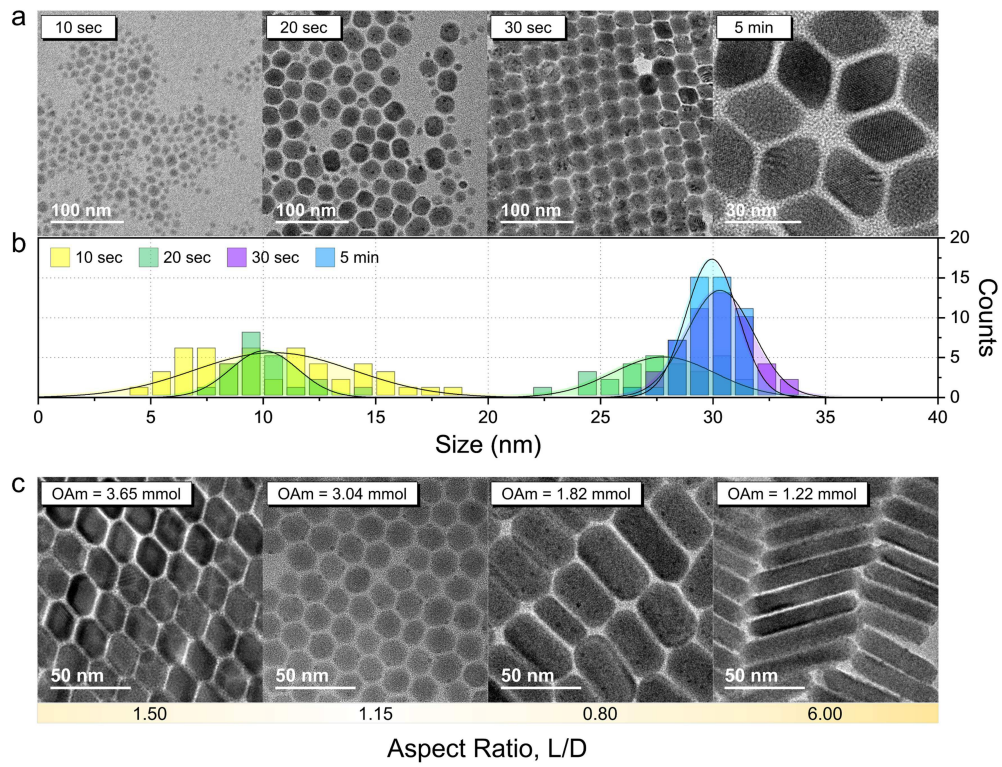
[0099] 도 5는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 3PA 유도 광학 응답에 대한 실험 결과를 보여주며, 입사 레이저의 출력이 증가함에 따라 PL 강도가 증가한다(도 5a). 그러나 도 5b의 log-log plot의 기울기는 1.68 ± 0.12 로 세제곱에 비례하는 일반적인 3PA 패턴(기울기 ≈ 3)과 다르다. 830 nm 파장 이하의 여기광은 필터에 의해 제거되면 2-광자 흡수(2PA)에 의한 PL의 가능성이 낮다. 이러한 결과가 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 self-trapped 상태에 기인한 것으로 추측된다. 도 5c는 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 3PA 유도 PL 과정을 나타낸 도식이다. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 나노결정의 이러한 MPA 특성은 우수한 발광 특성 및 열 안정성과 결합되어 재료의 응용 가능성을 더욱 확장할 수 있다.

도면

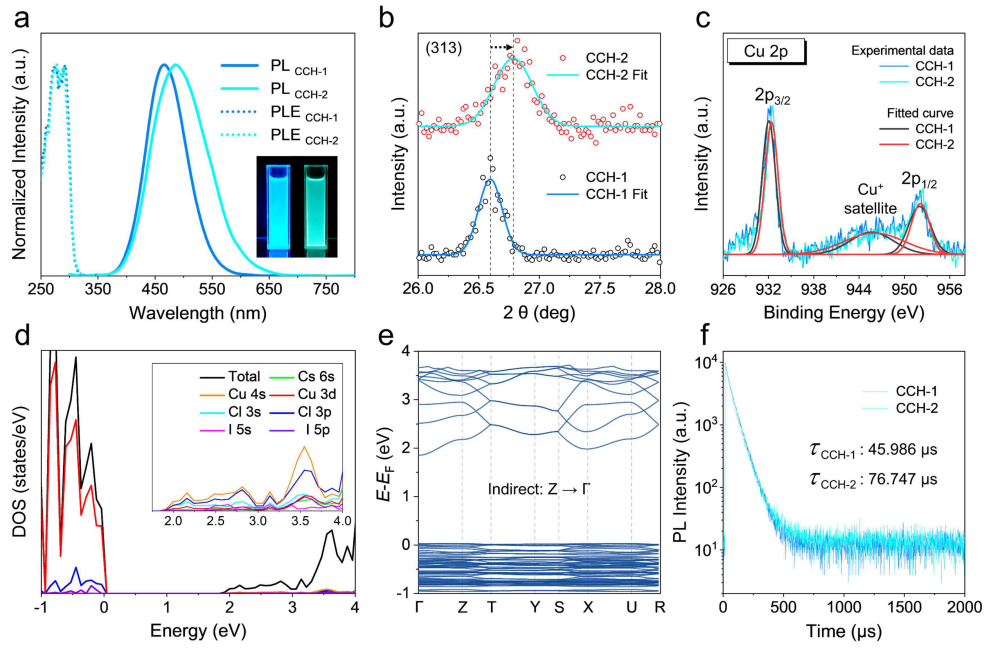
도면1



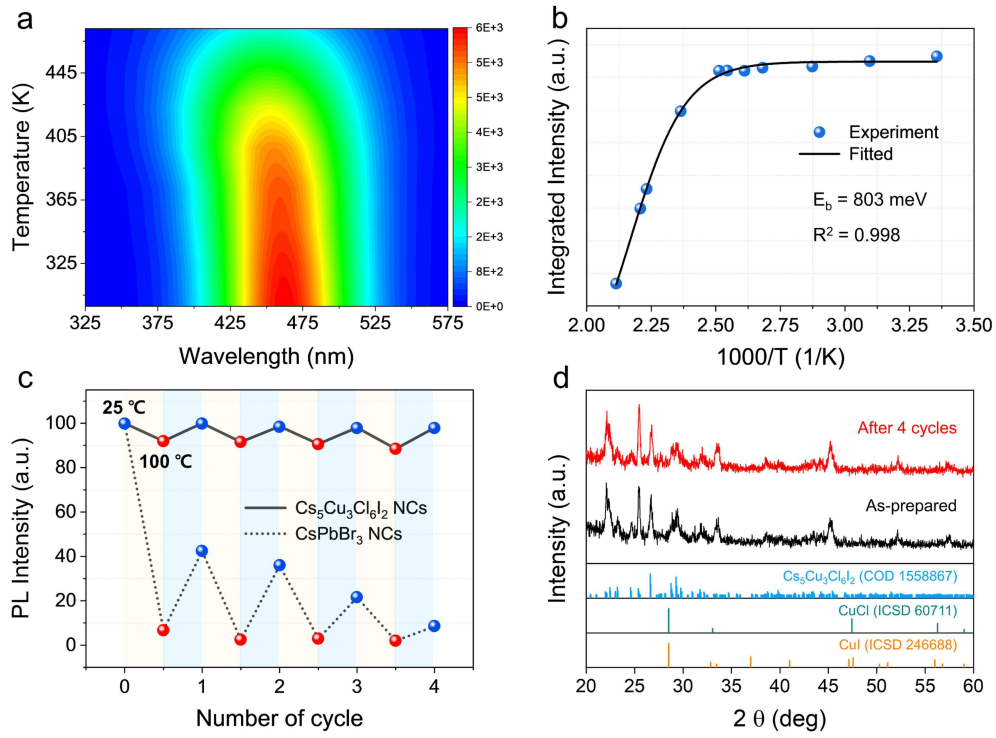
도면2



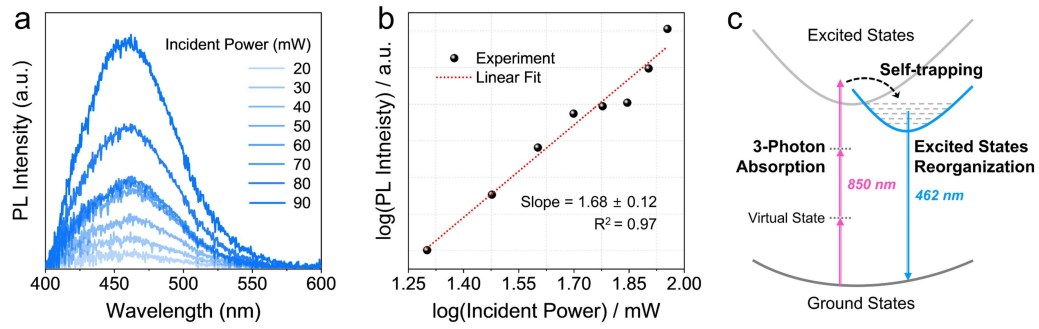
도면3



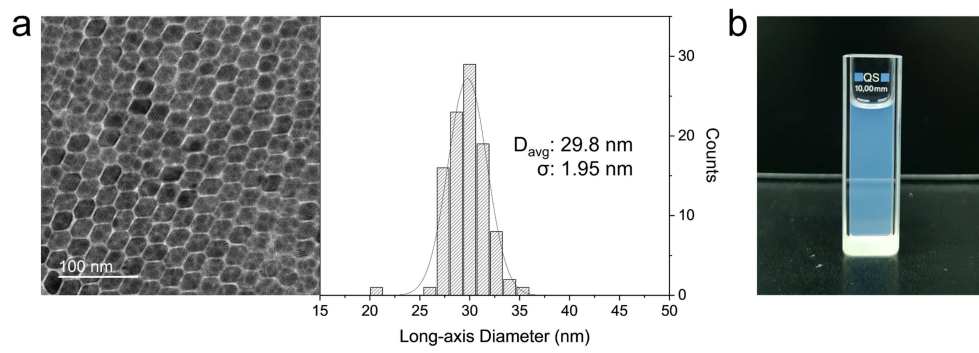
도면4



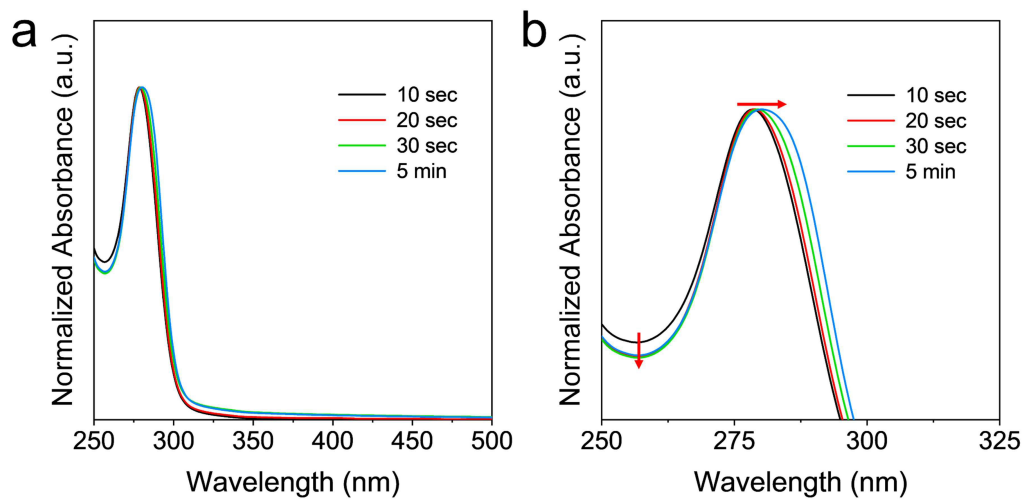
도면5



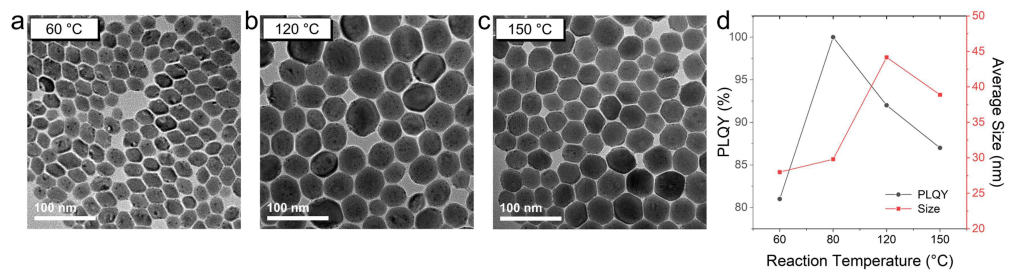
도면11



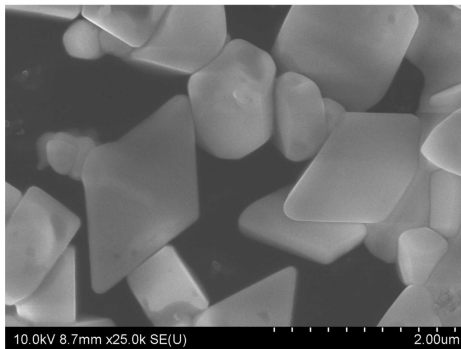
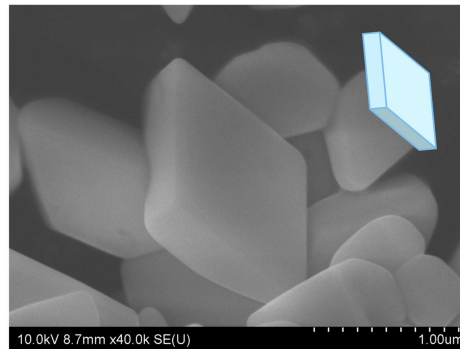
도면12



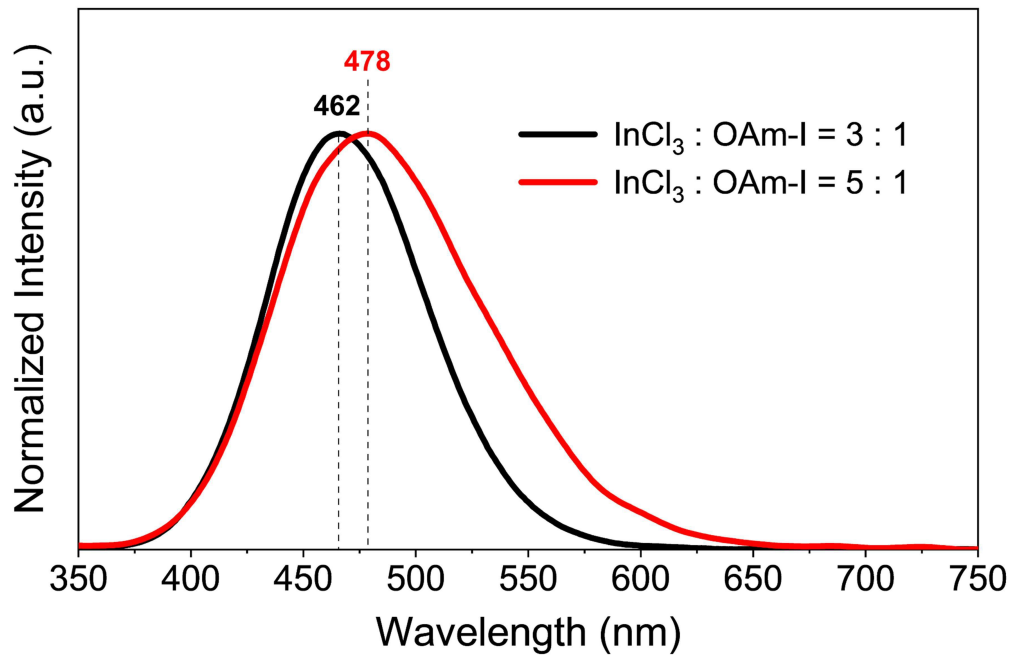
도면13



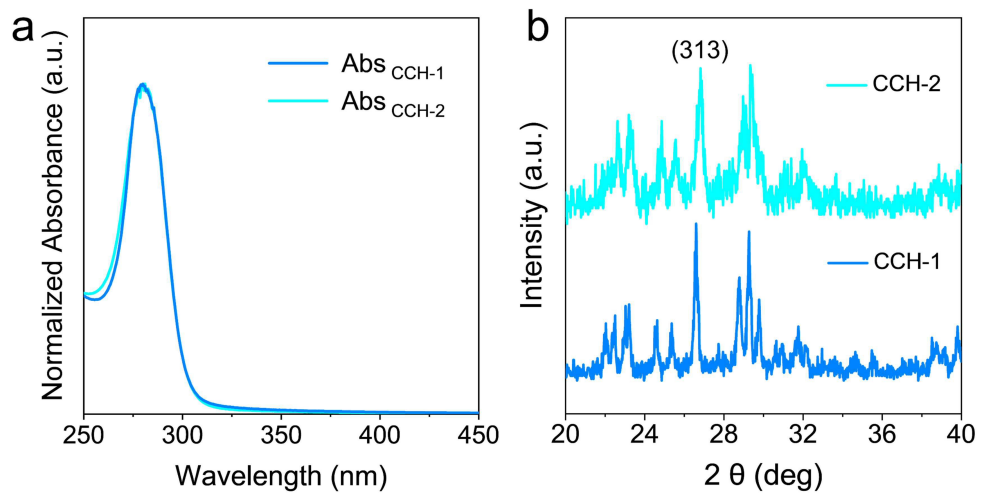
도면14



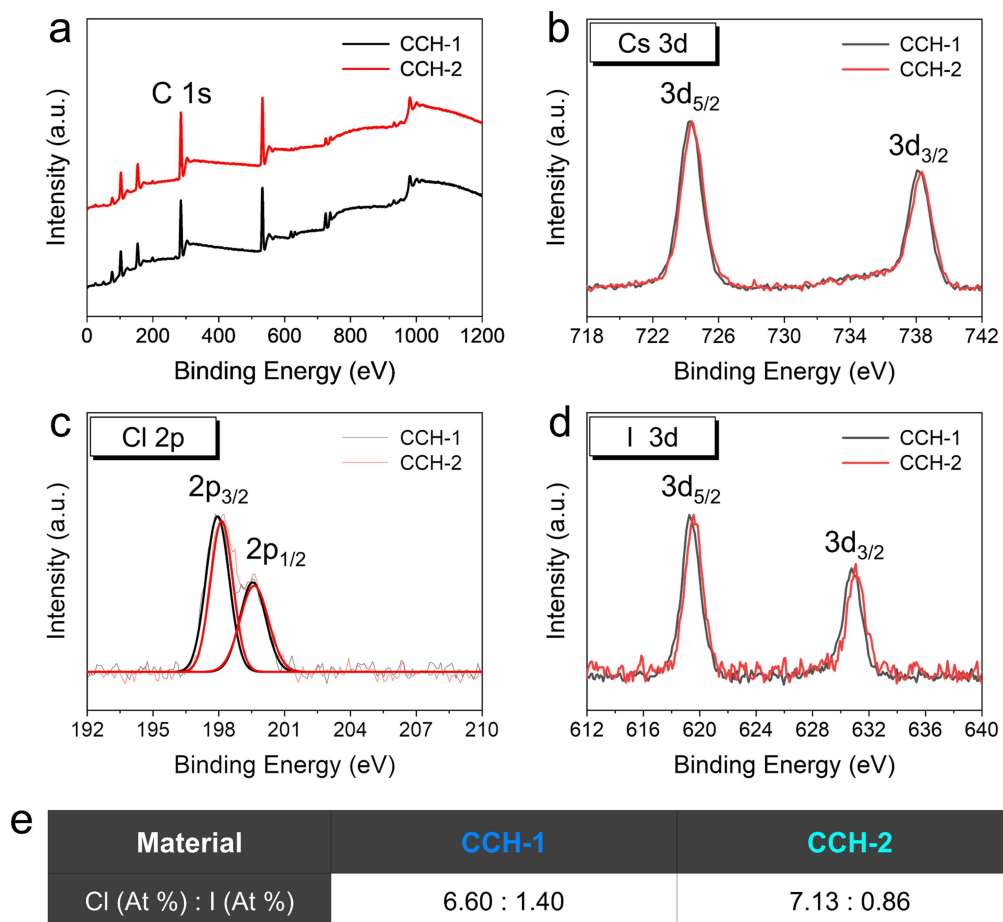
도면15



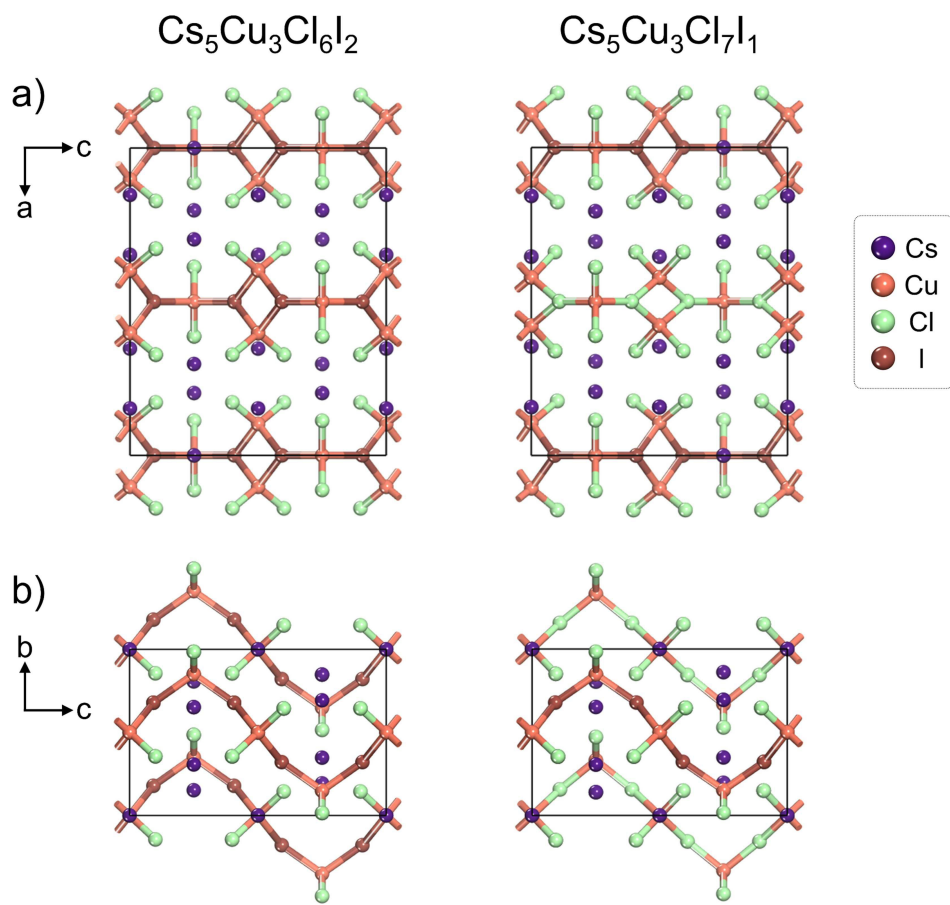
도면16



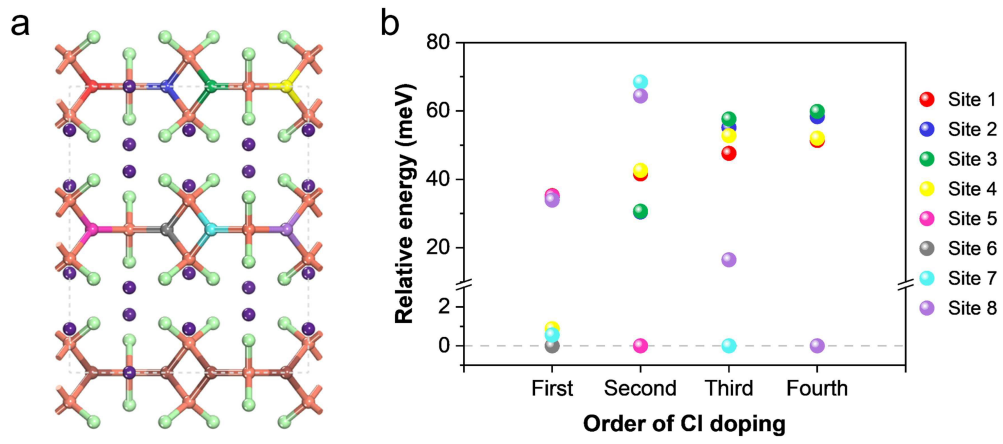
도면17



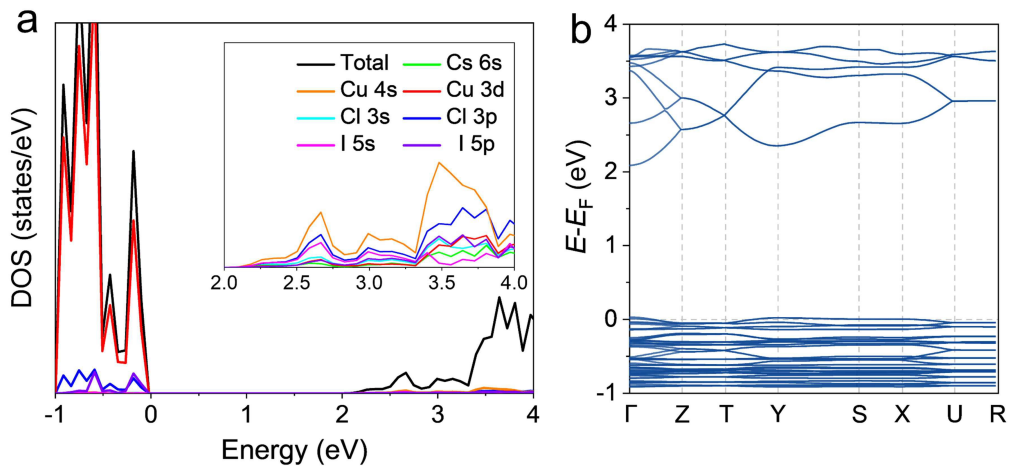
도면18



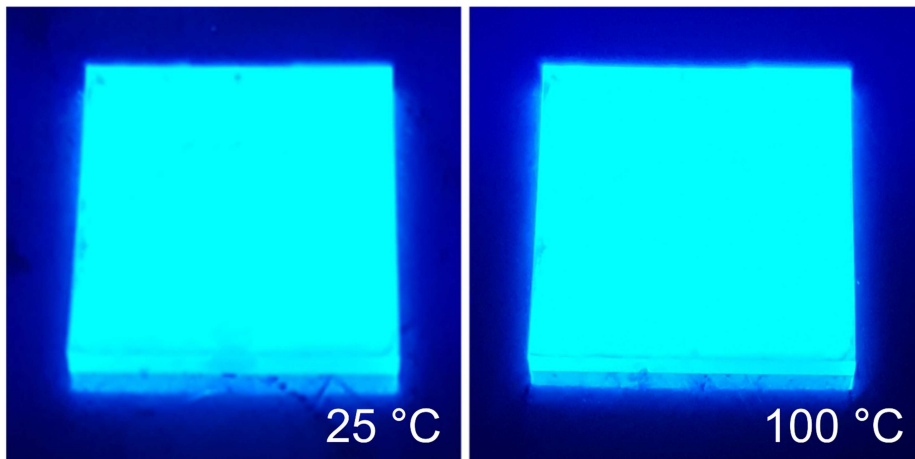
도면19



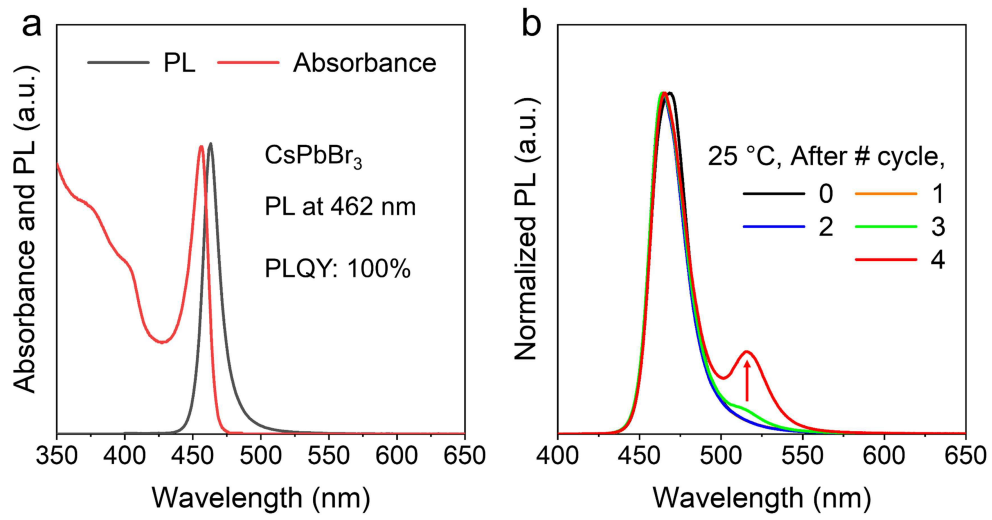
도면20



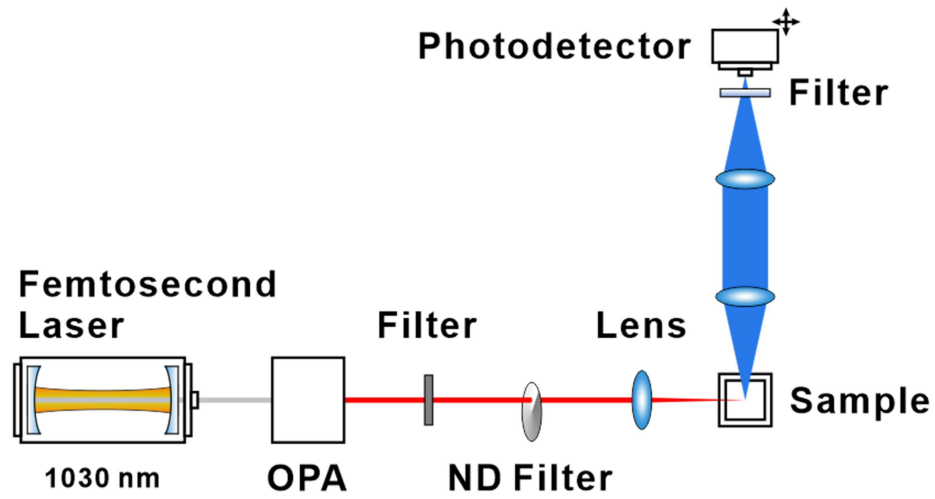
도면21



도면22



도면23



도면24

