(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0157611
(43) 공개일자 2022년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/664 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0065348
(22) 출원일자 2021년05월21일
심사청구일자 2021년05월21일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
정미희
대전광역시 서구 도솔로 245번길 8
(74) 대리인
특허법인이상

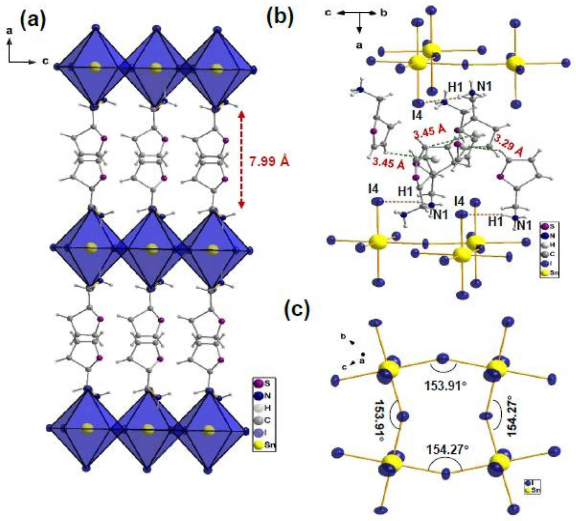
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **적색 발광용 2차원 페로브스카이트 발광체**

(57) 요 약

비납계 2차원 페로브스카이트가 개시된다. $[SnI_6]^{-4}$ 들은 팔면체의 구조를 가지고, 인접한 팔면체와 코너를 공유하는 무기 평면 구조를 형성한다. 무기 평면 구조들 사이에는 유기물의 스페이서들이 배치된다. 스페이서들은 2-티오펜메틸암모늄 유래의 양이온 또는 테트라하이드로퍼퓨릴암모늄 유래의 양이온을 가진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711111933
과제번호 2019R1A2C1003108(20210243)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(유형1-1) 중견연구
연구과제명 광전소자에서 수분 및 공기중에 민감한 perovskite 불안정성을 극복하기 위한 차원 조절을 통한 구조개발
기 여 율 95/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711105216
과제번호 2009-0082580
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노·소재기술개발사업
연구과제명 나노팹시설활용지원사업
기 여 율 5/100
과제수행기관명 (사)국가나노인프라협의체
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

$[SnI_6]^{4-}$에 의한 팔면체 구조들의 코너 공유를 통해 형성된 2차원 무기 평면; 및

상기 2차원 평면 구조들 사이에 배치되는 스페이서를 포함하되,

상기 스페이서는 2-티오펜메틸암모늄(TPM)으로부터 유래된 양이온인 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 TPM 말단의 양이온화된 아민기는 수소 결합을 통해 할라이드인 요오드와 연결되는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 TPM의 질소 원자와 수소 원자는 상기 팔면체 구조의 정점의 요오드와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 2차원 무기 평면 내에서 상기 하나의 팔면체 구조를 형성하는 $[SnI_6]^{4-}$와, 상기 하나의 팔면체에 대향하는 다른 2차원 무기 평면의 $[SnI_6]^{4-}$ 사이에는 2개의 상기 TPM들이 배치되고, 상기 2개의 TPM들은 서로 대향하는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 2차원 페로브스카이트 발광체는 100 K에서 결정구조로 비중심 대칭 공간 그룹 $Cmc2_1$을 형성하고, 298 K에서 내부 대칭 사방정계 공간 그룹 *Pbca*를 형성하는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 6

$[SnI_6]^{4-}$에 의한 팔면체 구조들의 코너 공유를 통해 형성된 2차원 무기 평면; 및

상기 2차원 평면 구조들 사이에 배치되는 스페이서를 포함하되,

상기 스페이서는 테트라하이드로퍼퓨릴암모늄(TFF)으로부터 유래된 양이온이며, 상기 스페이서들 사이는 활공 평면으로 정의되는 이격 공간을 가지는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 TFF 말단의 양이온화된 아민기는 수소 결합을 통해 할라이드인 요오드와 연결되는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 2차원 페로브스카이트 발광체는 100 K 및 298 K에서 단사정 공간 그룹 $P2_1/c$로 결정화된 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 2차원 페로브스카이트 발광체는 광발광 데이터 상으로 결정의 구조적 왜곡에 기인한 STE(self-trapped exciton)에 의한 발광 동작이 주도적으로 발생되는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 2차원 무기 평면 내에서 상기 하나의 팔면체 구조를 형성하는 $[SnI_6]^{4-}$와, 상기 하나의 팔면체에 대향하는 다른 2차원 무기 평면의 $[SnI_6]^{4-}$ 사이에는 2개의 상기 TFF들이 배치되고, 상기 2개의 TFF들은 서로 대향하는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적색 광원으로 작용하는 페로브스카이트 발광체에 관한 것으로 더욱 상세하게는 비납계이며, 2차원 구조를 가지는 유무기 하이브리드 타입의 페로브스카이트 발광체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 페로브스카이트는 체심입방구조와 면심입방구조가 혼합된 결정구조를 가지며, 무기 페로브스카이트와 유무기 페로브스카이트로 구분된다. 또한, 2차원 구조와 3차원 구조를 가질 수 있다.

[0003] 3차원 구조는 나노입자의 형태를 가지며, 대표적으로 ABX_3의 결정구조를 가진다. 최근에는 A site에 유기 소재인 메틸 암모늄 이온이 도입되어 $CH_3NH_3PbBr_3$ 또는 $CH_3NH_3PbI_3$의 나노입자가 합성되었으며, 이를 통해 녹색 및 적색 발광이 확인된 바 있다.

[0004] 2차원 구조는 A_2BX_4의 결정구조를 가진다. 우선 BX_4의 octahedron 구조는 상호 간에 평면을 이루고, 평면들 사이에는 A가 배치된다. 평면들 사이에 배치되는 A는 결정 구조 내에서 일종의 스페이서로 작용한다. 또한, 스페이서로 작용하는 A로는 유기물이 사용된다. 2차원 구조의 페로브스카이트와 관련하여 “Efficient Two-Dimensional Tin Halide Perovskite Light-Emitting Diodes via Spacer Cation Substitution Strategy” [J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 1120-1127]에서는 비납계 구조가 개시된다. 사용가능한 유기물로는 페닐에틸암모늄 이온(phenylethylammonium ion, PEA)이 있으며, 요오드(I)가 B site에 위치하여 중심금속으로 이용된다. 이외에 2-사이오펜에틸 암모늄 이온(2-thiopheneethylammonium ion, TEA)이 사용될 수 있으며, 각각 PEA_2SnI_4 및 TEA_2SnI_4를 형성한다.

[0005] 또한, 최근에는 페로브스카이트의 비납계에 대한 요구가 증가하고 있다. 중심 금속에 해당하는 납(Pb)는 환경 문제를 유발할 수 있으므로, 이를 다른 금속으로 대체하고자 하는 연구가 활발히 진행된다. 특히, 주석(Sn)이 주로 검토된다. 페로브스카이트는 구조식에 도입되는 할로겐 원소에 의해 발광 파장이 결정되는 특징이 있으며, 적색광의 발광을 위해서는 할로겐 원소로 I가 포함될 필요가 있다. 할로겐 원소가 포함된 페로브스카이트 소재는 당업계에서 할라이드 페로브스카이트로 지칭된다. 할라이드 페로브스카이트는 산화물계와 달리 이온 결합을 통해 결정구조가 형성되는 특징이 있다. 따라서, 중심 금속 B와 할로겐 원소 X 사이의 결합력은 산화물계에 비해 상대적으로 약하며, 이는 할라이드 페로브스카이트의 신뢰성을 저하시키는 일 요인이 된다.

[0006] 즉, 대기 중의 수분 및 산소의 영향으로 인해 중심금속인 Pb 또는 Sn이 산화되는 문제가 발생된다. 또한, 2차원 구조에서 스페이서로 작용하는 TEA 또는 PEA가 BX4로 이루어진 octahedron 구조를 캡핑할 필요가 있다. 그러나, octahedron 구조의 캡핑이 원활하지 못한 경우, 열적 안정성 및 동작 안정성이 저하된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 수분 및 산소 환경에서도 안정성을 확보할 수 있고, 적색광을 형성할 수 있는 할라이드 페로브스카이트를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, $[SnI_6]^{4-}$에 의한 팔면체 구조들의 코너 공유를 통해 형성된 2차원 무기 평면; 및 상기 2차원 평면 구조들 사이에 배치되는 스페이서를 포함하되, 상기 스페이서는 2-티오펜메틸암모늄(TPM)으로부터 유래된 양이온인 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명의 상기 과제는, $[SnI_6]^{4-}$에 의한 팔면체 구조들의 코너 공유를 통해 형성된 2차원 무기 평면; 및 상기 2차원 평면 구조들 사이에 배치되는 스페이서를 포함하되, 상기 스페이서는 테트라하이드로퍼퓨릴암모늄(TFF)으로부터 유래된 양이온이며, 상기 스페이서들 사이는 활공 평면으로 정의되는 이격 공간을 가지는 것을 특징으로 하는 2차원 페로브스카이트 발광체의 제공을 통해서도 달성된다.

발명의 효과

[0010] 상술한 본 발명에 따르면, 2차원 무기 평면들이 프레임을 형성하고, 무기 평면들 사이에는 스페이서가 배치된다. 유기물 스페이서는 양이온화되고, 무기 평면의 음이온과 이온성 결합을 이루되, 무기 평면의 할라이드 원소와 수소 결합을 형성한다. 이를 통해 무기 평면은 유기물 스페이서에 의해 캡핑되고, 수분 및 산소의 영향이 차단된다. 또한, 본 발명에 의해 제공되는 2차원 페로브스카이트는 적색광을 발광하며, 이를 통해 높은 색순도가 확보될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 제1 실시예의 제조예 1에 의해 제조된 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 제1 실시예의 제조예 1에 의해 제조된 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 다른 모식도이다.

도 3은 본 발명의 제2 실시예의 제조예 2에 의해 제조된 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 제1 실시예 및 제2 실시예에 따른 페로브스카이트들의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5는 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트 단결정으로부터 분쇄된 분말의 PXRD 패턴을 도시한 그래프들이다.

도 6은 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 감쇠 특성을 나타내는 그래프들 및 이미지들이다.

도 7은 페로브스카이트의 온도에 따른 광발광 특성을 도시한 그래프들이다.

도 8은 본 발명의 제1 실시예의 $(TPM)_2SnI_4$ 및 제2 실시예의 $(TFF)_2SnI_4$의 발광 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0013] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0014] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0016] 제1 실시예

[0017] 본 실시예에서는 2-티오펜메틸암모늄(2-thiophenemethylammonium, $C_4SH_3CH_2NH_3$, 이하 TPM이라 함)을 이용하여 2차원 구조를 가지는 페로브스카이트 $(TPM)_2SnI_4$가 개시된다. $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트는 $[SnI_6]^{-4}$가 무기 평면의 프레임을 구성하고, TMP는 무기 평면들 사이의 스페이서로 작용한다. 무기 평면들 사이에 배치되는 스페이서는 무기 평면의 할라이드 원소 요오드와 수소 결합을 형성한다. 즉, TMP의 말단의 양이온화된 아민기는 무기 평면의 내부 표면을 캡핑한다.

[0019] 제조예 1 : $(TPM)_2SnI_4$의 합성

[0020] 5 ㎖ HI 용액(HI는 H_2O 내에서 57 wt%)에 1 mmol $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 분말이 용해된다. 분말이 용해된 용액은 플라스크 내에서 5분 동안 교반되면서 180 ℃ 내지 220 ℃로 가열된다. 교반 및 가열을 통해 플라스크 내에서는 노란색의 제1 용액이 형성된다. 이를 통해 Sn 양이온 및 할라이드 음이온들이 용액 내에서 부유한다.

[0021] 또한, 별도의 용기에는 2 mmol의 2-thiophenemethylamine이 1 ㎖의 H_3PO_2 용액(H_3PO_2는 H_2O 내에서 50 wt%)에 용해되고, 제2 용액이 형성된다.

[0022] 계속해서, 제2 용액은 가열 상태인 제1 용액에 서서히 첨가된다. 첨가를 통해 2 종류의 용액이 완전히 혼합될 때까지 교반된다. 이후에는 교반이 중지되고, 교반용액은 서서히 냉각된다. 냉각을 통해 혼합 용액의 플라스크 바닥에는 보라색의 판상 결정이 침전된다.

[0023] 수집된 결정은 진공 오븐을 통해 60℃에서 24 시간 동안 건조된다.

[0025] 도 1은 본 발명의 제1 실시예의 제조예 1에 의해 제조된 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 모식도이다.

[0026] 결정구조의 분석을 위해 X-선 회절법이 사용되며, 개시된 결정구조는 100 K 상태에서의 결정구조이다.

[0027] 100 K에서는 a축의 격자상수는 28.881 Å이며, b 축의 격자상수는 8.707 Å이며, c축의 격자상수는 8.638 Å이다. 또한, 격자의 부피는 2172.7 $Å^3$으로 비중심 대칭 공간그룹(noncentrosymmetric space group) $Cmc2_1$ 내에서 결정화된다. 사방정계 공간그룹 $Cmc2_1$ 내에서의 결정화는 $[SnI_6]^{-4}$로 이루어지며, 상호간에 코너를 공유하면서 층상 구조를 형성한다. 또한, 1 가 유기 양이온 TPM^+는 층상 구조들 사이에 배치되며, 말단에서 양이온화된 아민기는 수소 결합을 통해 할라이드인 요오드와 연결된다.

[0028] 특히, 층상 구조를 형성하는 무기 평면 내에서 하나의 팔면체 구조를 형성하는 $[SnI_6]^{-4}$와 다른 무기 평면의 $[SnI_6]^{-4}$ 사이에는 2개의 TMP들이 배치되며, 서로 대향하는 양상으로 배치된다.

[0029] 또한, 스페이서를 형성하는 TPM들 사이는 π-σ 상호 작용을 통해 안정화된다. 파이(π) 결합의 길이는 3.45 Å이며, 시그마(σ) 결합의 길이는 3.29 Å으로 나타나다. 이를 통해 층상 구조들 사이의 스페이서들은 안정화된다.

[0030] 즉, 상기 결정구조에서 무기물인 $[SnI_6]^{-4}$는 무기 프레임을 형성하며, 평면 구조를 이룬다. 평면 구조들 사이의 유기물인 TPM는 스페이서를 형성한다. 스페이서와 무기 프레임 사이의 수소 결합은 밴드갭에 영향을 미치는 Sn-I-Sn의 각도에 영향을 미친다. 또한, Sn-I-Sn의 각도에 의해 결정구조의 왜곡이 감소하는 구조는 Sn의 s 오비탈과 I(요오드)의 p 오비탈의 중첩을 증가시키며, 밴드갭의 감소를 가져와서 발광 대역폭을 넓히는 경향이 있다. Sn-I-Sn의 결합각은 무기 평면을 기준으로 한 각과 층상 구조의 수직축을 기준으로 한 각도로 구분된다.

[0031] 무기 평면을 기준으로 한 결합각은 스페이서의 양이온과의 상호작용에 의한 영향을 적게 받으며, 수직축을 기준으로 한 각도는 유기 양이온에 노출된 무기층이 감안된다.

[0032] 본 발명의 $(TPM)_2SnI_4$의 구조는 무기 프레임에서는 Sn-I-Sn의 각도가 153.91° 이며, 수직축을 기준을 한 각도는 154.27° 로 나타난다. 또한, 100 K에서의 각도가, 298 K에서 측정된 각도보다 더 왜곡된 것으로 나타난다.

[0033] 도 2는 본 발명의 제1 실시예의 제조예 1에 의해 제조된 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 다른 모식도이다.

[0034] 결정구조의 분석을 위해 X-선 회절법이 사용되며, 개시된 결정구조는 상온인 298 K 상태에서의 결정구조이다.

[0035] 도 2를 참조하면, 298 K에서 $(TPM)_2SnI_4$는 격자 상수 a=8.797 Å, b=8.688 Å 및 c=29.17 Å의 값을 가지며, 내부 대칭 사방정계 공간 그룹(centrosymmetric orthorhombic space group) *Pbca*를 형성한다. 격자의 체적은 2229.4 $Å^3$이다. $[SnI_6]^{4-}$는 이차원 무기층을 형성하며, 팔면체에서 코너를 상호 공유한다. 또한, 팔면체들로 구성되고, 평면 구조를 형성하는 무기 프레임들은 두층의 TPM들로 분리된다. 또한, TPM의 질소 원자와 수소 원자는 각각 팔면체 정점의 요오드와 수소 결합을 형성하여 안정화된다.

[0036] 또한, 요오드의 전기 음성도가 약한 편이므로 요오드 원자와 수소 원자 사이의 결합의 강도는 약한데 비해 스페이서를 구성하는 암모늄 양이온과 음이온성 이차원 무기층 사이의 정전기적 상호 인력은 더 강하게 나타난다. 또한, TPM의 구조 내에에는 방향족 고리가 포함된다. 따라서, 약한 층간 안정화 인력이 작용하며, 이는 도 2c에 나타나는 바와 같이 C-H 결합의 벡터와 방향족 고리의 중심사이의 거리가 3.60 Å 및 3.58 Å를 가지는 π-σ 상호작용에 의해 발생되는 약한 층간 안정화 인력이다.

[0037] 평면을 이루는 무기 프레임에서의 구조적 왜곡은 페로브스카이트의 광학적 특성 및 전기적 특성에 영향을 미친다. 무기 프레임 내에서 Sn-I-Sn 의 각도는 156.1° 이며, 100 K에서의 구조에 비해 왜곡의 정도가 매우 약하며, 무기층 사이의 거리는 7.99 Å에서 9.32 Å으로 증가한다.

[0039] 제2 실시예

[0040] 본 실시예에서는 상기 제1 실시예와 달리 스페이서로 테트라하이드로퍼퓨릴암모늄(tetrahydrofurfurylammonium, $C_4OH_7CH_2NH_3$, 이하 TFF라 함)이 이용된다.

[0042] 제조예 2 : $(TFF)_2SnI_4$의 합성

[0043] 상기 제조예 1에서 제조된 제1 용액이 준비된다. 또한, 별도의 용기에 2 mmol의 tetrahydrofurfurylamine이 1 mℓ의 H_3PO_2 용액(H_3PO_2는 H_2O 내에서 50 wt%)에 용해되고, 제2 용액이 형성된다.

[0044] 제2 용액은 가열 상태의 제1 용액에 서서히 첨가된다 첨가를 통해 2 종류의 용액이 완전히 혼합될 때까지 교반된다. 이후에는 교반이 중지되고, 교반용액은 서서히 냉각된다. 냉각을 통해 혼합 용액의 플라스크 바닥에는 보라색의 판상 결정이 침전된다.

[0045] 수집된 결정은 진공 오븐을 통해 60℃에서 24 시간 동안 건조된다.

[0047] 도 3은 본 발명의 제2 실시예의 제조예 2에 의해 제조된 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조를 도시한 모식도이다.

[0048] 도 3을 참조하면, (a)에서는 100 K에서 b 축을 따라 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조가 도시되며, (b)에서는 100 K에서의 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조 내에서의 무기 평면을 이루는 Sn-I-Sn의 결합각을 설명하기 위한 구조가 개시된다. 또한, (c)에서는 상온인 298 K에서 (b)측을 따라 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조가 도시되며, (d)에서는 298 K에서의 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 결정구조 내에서의 무기 평면을 이루는 Sn-I-Sn의 결합각을 설명하기 위한 구조가 개시된다.

[0049] $(TFF)_2SnI_4$는 100 K 및 298 K에서 단사정 공간 그룹(monoclinic space group) $P2_1/c$로 결정화된다. 또한, $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트는 TFF로 구성되는 스페이서들 사이에 이격공간을 형성한다. 이격공간을 정의하는 2개의 스페이스들의 표면은 활공 평면으로 정의한다. 상기 활공 평면과 관련된 두 개의 양이온들은 서로 마주보는 방향으로 배열된 테트라하이드로퓨란-$CH_2NH_2^+$ 그룹을 가지며, 이는 도 3에서 설명되는 중심 대칭 공간그룹을 형성한다. 상기 스페이서의 양이온화된 아민기는 무기 평면을 이루는 $[SnI_6]^{4-}$의 요오드(I)와 수소결합을 형성하고, 무기 평면을 안정화시킨다. 또한, 테트라하이드로퓨란에 포함된 산소 원자는 비공유 전자쌍을 가지므로, 무기 평면의 Sn(주석) 원자의 산화 현상을 차단할 수 있다.

[0050] 무기 프레임은 서로 분리된 이중층의 TFF 사슬에 의해 분리되며, $[SnI_6]^{4-}$에 의한 팔면체를 기반으로 상호간에 코너를 공유한다. 이를 통해 2차원의 무기 평면 구조가 형성된다.

[0051] TFF 사슬들 사이의 분리 공간은 2.1235 Å의 폭을 가진다. TFF 사슬은 무기 프레임을 캡핑함을 통해 양자 구속을 극대화하는 구조를 형성한다. 100 K에서 무기 프레임의 평면 방향에서의 Sn-I-Sn 각도는 159.78° 이며, 298 K에서는 161.42° 및 161.44° 이다.

[0052] 298 K에서 층간 요오드들 사이의 거리는 100 K에서 10.02 Å과 비교하여 10.15 Å으로 증가된다. 이는 온도의 증가에 따라 구조적 왜곡이 감소되고, 무기 평면들 사이의 층간 간격이 증가하여 구조 단위의 부피가 증가함을 의미한다.

[0054] 제3 실시예

[0055] 본 실시예에서는 제1 실시예에 따른 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트 및 제2 실시예에 따른 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트에 대한 특성 분석이 수행된다.

[0056] 아래의 표 1은 상기 제1 실시예의 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 100 K 및 298 K에서의 결정학적 데이터들과 제2 실시예의 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 100 K 및 298 K에서의 결정학적 데이터들이 개시된다.

[0057] [표 1]

Empirical formula	$(TPM)_2SnI_4$	$(TPM)_2SnI_4$	$(TFF)_2SnI_4$	$(TFF)_2SnI_4$
Formula weight	854.66	854.66	830.60	830.60
Temperature (K)	100	298	100	298
Wavelength (Å)	0.700	0.700	0.700	0.700
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*Cmc2₁*	*Pbca*	*P2₁/c*	*P2₁/c*
Unit cell dimensions				
a, Å	28.881(6)	8.7970(18)	16.2796(10)	16.3823(11)
b, Å	8.7090(17)	8.6880(17)	8.7331(6)	8.8619(7)
c, Å	8.6380(17)	29.170(6)	8.7397(8)	8.8431(7)
α, deg	90°	90°	90°	90°
β, deg	90°	90°	92.181(6)°	92.704(7)°
γ, deg	90°.	90°	90°	90°
Volume($Å^3$)	2172.7(8)	2229.4(8)	1241.64(16)	1282.40(17)
Z	4	4	2	2
Density (calculated)(Mg/m^3)	2.613	2.546	2.222	2.234
Absorption coefficient(mm^{-1})	6.672	6.502	6.002	5.822
F(000)	1536	1536	784	784
Crystal size(mm^3)	0.360 × 0.089 × 0.045	0.360 × 0.089 × 0.045	0.420 × 0.056 × 0.023	0.420 × 0.056 × 0.023
Theta range for data collection	1.389 to 32.999°	2.663 to 33.381°	2.647 to 30.113°.	2.489 to 30.251°
Index ranges	-40 ≤ h ≤ 40, -12 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 10	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -41 ≤ l ≤ 40	-21 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 12, -9 ≤ l ≤ 11	-22 ≤ h ≤ 22 -12 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	8181	15015	15752	16215
Independent reflections	3123 [R(int) = 0.1050]	3933 [R(int) = 0.0945]	3349 [R(int) = 0.1321]	3458 [R(int) = 0.0955]
Completeness to theta = 25.242°	94.4 %	99.6 %	99.9 %	100.0 %
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	3123 / 11 / 100	3933 / 0 / 80	3349 / 8 / 88	3458 / 11 / 97
Goodness-of-fit on F^2	1.599	1.153	4.333	3.407
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0928 wR2 = 0.2535	R1 = 0.0745, wR2 = 0.2463	R1 = 0.3860, wR2 = 0.7606	R1 = 0.2841, wR2 = 0.6615
R indices (all data)	R1 = 0.1271, wR2 = 0.2790	R1 = 0.0820, wR2 = 0.2555	R1 = 0.3974, wR2 = 0.7714	R1 = 0.2964, wR2 = 0.6695
Absolute structure parameter	0.7(4)			
Extinction coefficient		0.0025(5)		
Largest diff. peak and hole (e $Å^{-3}$)	4.898 and -2.775	2.993 and -2.838	81.354 and -11.091	43.314 and -4.572

[0058]

[0060] 흡수 스펙트럼 분석

[0061] 도 4는 본 발명의 제1 실시예 및 제2 실시예에 따른 페로브스카이트들의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0062] 도 4를 참조하면, 흡수 스펙트럼의 측정을 위해 형광 크세논 램프가 사용된다. 사용되는 형광 크세논 램프는 연속광을 방출하여 샘플을 여기시킨다. 높은 광량으로 인해 구조적 왜곡으로 인한 여기보다는 밴드갭 에너지에 따른 여기가 주도적으로 발생된다.

[0063] 흡수 스펙트럼의 데이터들은 Kubelka-Munk 방정식을 통해 계산된다.

[0064] (a)에서는 밴드갭이 결정된다. 밴드갭은 흡수 스펙트럼 그래프에서 선형 부분에 삽입되는 직선과 에너지 축 사이의 교차점으로 결정된다. 두 종류의 화합물 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$는 모두 흡수 스펙트럼의 급준한 영역 부근에서 엑시톤 피크를 나타내며, 이는 직접 밴드갭 소재임을 나타낸다. 따라서, 발광 재료로 사용될 수 있다. $(TPM)_2SnI_4$의 밴드갭은 1.8 eV이며, $(TFF)_2SnI_4$의 밴드갭은 1.73 eV이다. $(TPM)_2SnI_4$는 $(TFF)_2SnI_4$ 보다 더 작은 Sn-I-Sn의 결합각을 가지며, 이는 무기 프레임에서 $(TPM)_2SnI_4$이 더 많이 왜곡된 것을 의미한다. 따라서, 무기

프레임에서의 왜곡으로 인해 $(TPM)_2SnI_4$가 $(TFF)_2SnI_4$ 보다 더 큰 밴드갭을 가진다.

[0065] (b)에서는 여기 및 방출 스펙트럼이 도시된다. 두 화합물의 여기 스펙트럼은 535 nm에서 가장 큰 피크를 가진다. 또한, 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼 사이에는 큰 스토크스 이동(Stokes Shift)을 보인다. 즉, 에너지가 최대인 파장은 에너지가 흡수될 때와 방출될 때의 스펙트럼이 크게 이동된다. $(TPM)_2SnI_4$의 적색 방출은 621 nm를 중심으로 하며, 좁은 피크를 나타낸다. 상기 물질이 반치폭(FWHM)은 20 nm이다. 또한, $(TFF)_2SnI_4$의 적색 방출은 상대적으로 넓은 대역에 걸쳐 나타나며, 675 nm의 숄터 피크를 가지고, 600 nm 내지 750 nm의 광대역 방출을 나타낸다. $(TFF)_2SnI_4$의 광대역 방출은 벌크 결정 내에서 TFF 양이온에 의해 무기 프레임이 분리되고, 분리된 무기 프레임 내에서 국부적으로 형성되는 엑시톤들에 기인한다.

[0066] 도 4c 및 도 4d는 각각 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$의 온도에 따른 라만 분광 그래프를 도시한다. 샘플의 온도는 80 K, 200 K 및 300 K이며, $[SnI_6]^{4-}$의 팔면체 구조의 격자 진동이 조사된다.

[0067] 도 4c를 참조하면, 80 K에서 $(TPM)_2SnI_4$의 라만 스펙트럼은 22 cm^{-1}, 33 cm^{-1}, 44 cm^{-1}에서 세가지의 활성 라만 모드를 나타내며, 이들은 무기 프레임을 구성하는 $[SnI_6]^{-4}$에서의 I-Sn-I의 휨 모드에 할당된다. 또한, 101 cm^{-1} 및 124 cm^{-1}에서의 넓은 대역폭은 Sn-I에 결합되는 유기 양이온의 librational mode에 기인한다.

[0068] 온도가 200 K로 증가함에 따라 26 cm^{-1} 및 34 cm^{-1}의 모드들은 저온에서의 22 cm^{-1}, 33 cm^{-1} 및 44 cm^{-1} 모드들이 청색 편이되면서 상호 병합되어 형성된 것으로 이는 비교적 고온에서의 동적 무질서 산란이 증가함을 나타낸다. 이 피크들은 300 K에서는 25 cm^{-1} 및 30 cm^{-1}에서 나타나며, 낮은 파수(적색 편이)로 이동된 것이다.

[0069] 도 4d에서는 $(TFF)_2SnI_4$의 라만 스펙트럼이 개시되며, 80 K 조건에서 62 cm^{-1}에서 관찰되는 대역은 I-Sn-I의 휨 현상에 기인한 것으로 추측된다. 또한, 80 K에서 113 cm^{-1}, 127 cm^{-1} 및 150 cm^{-1}에서의 3개의 피크들은 결합된 $[SnI_6]^{4-}$ 및 TFF 양이온의 진동 모드에 해당한다. 다만, 이 결합의 진동 모드는 200 K 및 300 K에서 회전 모드의 활성화로 인해 사라진다. 200 K 및 300 K에서 I-Sn-I의 대칭 모드들이 21 cm^{-1} 및 20 cm^{-1}에서 각각 관찰되는 바, 이들은 진동 대역에 해당한다.

[0071] 페로브스카이트 단결정의 확인

[0072] 도 5는 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트 단결정으로부터 분쇄된 분말의 PXRD 패턴을 도시한 그래프들이다.

[0073] 도 5를 참조하면, 단결정 분말의 순도가 나타난다. 도 5에서 bulk crystal은 실제로 분쇄된 분말의 측정 결과를 도시한 것이며, calculated는 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 단결정 구조로부터 계산된 결과를 도시한 것이다. 계산치와 실측치들은 상호간에 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0075] 감쇠 특성의 확인

[0076] 도 6은 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 감쇠 특성을 나타내는 그래프들 및 이미지들이다.

[0077] 도 6a에서는 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 시간에 따른 광발광 감쇠 특성이 도시되며, 도 6b에서는 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 발광 감쇠의 맵핑 이미지가 개시된다. 도 6c에서는 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 시간에 따른 광발광 감쇠 특성이 도시되며, 도 6d에서는 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 발광 감쇠의 맵핑 이미지가 개시된다. $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 광발광 감쇠는 이중 지수 함수(biexponential function)를 이용하여 그래프로 도출(fitting)될 수 있으며, $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 광발광 감쇠는 지수감쇠 역학을 사용하여 분석된다.

[0078] 아래의 표 2는 천이 광발광 감쇠 분석을 통해 제1 실시예의 $(TPM)_2SnI_4$ 페로브스카이트 및 제2 실시예의 $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트의 광발광 수명을 조사한 표이다.

[0079] [표 2]

Perovskites	A_1/%	τ_1/ns	A_2/%	τ_2/ns	A_3/%	τ_3/ns	τ_{avg}/ns	τ_{amp}/ns
$(TPM)_2SnI_4$	90.43	0.51	9.14	1.49			0.73	0.60
$(TFF)_2SnI_4$	8.18	88.00	38.11	20.00	51.64	3.90	47.00	17.00

[0080]

[0081] 상기 표 2에서 발광 감쇠는 다음의 방정식 1에 의해 연산될 수 있다.

[0082] [방정식 1]

[0083] 발광 감쇠 $I(t) = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) + A_3\exp(-t/\tau_1) + \ldots$

[0084] 상기 방정식 1에서 $\Sigma_i A_i/(A_1+A_2+A_3+\ldots)=1$이다.

[0085] 또한, 상기 표 2에서 평균 수명 τ_{avg}는 아래의 방정식 2에 의해 도출된다.

[0086] [방정식 2]

[0087] $\tau_{avg} = \Sigma_i A_i \tau_i^2/\Sigma_i A_i \tau_i$, 또한, τ_{amp} 는 평균 수명의 진폭을 나타낸다.

[0089] 상대적으로 빠른 감쇠 성분(시간) τ_1은 엑시톤의 복사 재결합에 기인하는 반면, 느린 감쇠 성분(시간) τ_2 및 τ_3은 층상 구조 내에서의 트랩 상태의 형성에 기인한다.

[0090] 상기 표 2에서 나타나는 바와 같이 $(TPM)_2SnI_4$는 0.51 ns의 값을 가지는 감쇠 성분 τ_1이 90.43%이고, 1.49 ns의 값을 가지는 감쇠 성분 τ_2가 9.14%에 불과하다. 즉, $(TPM)_2SnI_4$에서는 엑시톤의 재결합에 따른 광발광이 주도적으로 일어난다.

[0091] 반면, $(TFF)_2SnI_4$는 88 ns의 값을 가지는 감쇄 성분 τ_1이 8.18%에 불과하고, 20 ns의 값을 가지는 감쇠 성분 τ_2가 38.11%이며, 3.9 ns의 값을 가지는 감쇄 성분 τ_3이 51.64%를 가진다. 즉, 층상 구조의 트랩 상태에 의한 발광 동작이 주도적임을 알 수 있으며, 이는 구조적 왜곡에 기인하는 self-trapped exciton(STE)에 의한 발광 동작임을 나타낸다. 결론적으로 $(TPM)_2SnI_4$의 평균 감쇠 성분 τ_{avg}는 0.73 ns이며, $(TFF)_2SnI_4$의 평균 감쇠 성분 τ_{avg}는 47 nm이다.

[0092] 도 6b 및 도 6d에서의 맵핑 이미지들이 개시되는 바, $(TMP)_2SnI_4$는 전체 분말 결정을 통해 매우 짧은 시간 동안 균일한 발광 동작이 수행됨을 알 수 있으며, $(TFF)_2SnI_4$는 상대적으로 긴 방출 시간 동안 균일한 발광 동작을 수행함을 알 수 있다.

[0094] 페로브스카이트의 온도에 따른 광발광 특성의 조사

[0095] 도 7은 페로브스카이트의 온도에 따른 광발광 특성을 도시한 그래프들이다.

[0096] 광발광 특성을 측정하기 위해 514 nm의 레이저가 샘플에 인가되며, 레이저는 30 ps의 주기를 가진다. 또한, 펄스 레이저의 광량은 상기 도 4에서 인가되는 형광 램프에 비해 약하다.

[0097] 도 7a를 참조하면, $(TPM)_2SnI_4$는 10 K 온도에서 615 nm와 665 nm의 피크 파장을 보이며, 이는 각각 I-Sn-I의 휨 현상에 따른 longitudinal 광학 포논 모드 및 I-Sn의 결합에 따른 longitudinal 광학 포논 모드에 의한 것이다. 온도에 따른 PL 발광의 분포가 넓어지는 현상은 페로브스카이트의 팔면체 구조에서의 왜곡과 관련된다.

[0098] 온도가 증가함에 따라 PL 스펙트럼의 피크 파장은 단파장으로 이동하는 청색 편이를 보이고, 스펙트럼이 폭이 넓어지며, 발광의 세기는 감소한다. 온도에 따라 페로브스카이트의 PL 피크에서 나타나는 현상은 100 K에서 왜곡된 사방정계상 (*Cmc2*$_1$)으로부터 상온에서 덜 왜곡된 사방정계상 (*Pbca*)로의 구조적인 변화에 따른 것이다.

[0099] 이와 유사하게 도 7b에서는 $(TFF)_2SnI_4$이 광발광 데이터가 개시되는 바, 10 K에서의 강한 광발광 방출은 저온에서 열 진동이 감소하기 때문이다. 또한 온도가 증가함에 따라 광발광 스펙트럼은 넓어지며, 청색 편이가 나타난다. 이는 온도의 증가에 따른 격자의 팽창과 엑시톤-포톤 결합에 기인한 것이다. 온도가 증가하면, 팔면체 구조의 열적 요동은 무기 평면을 형성하는 $[SnI_6]^{4-}$ 프레임 주변의 강한 극성을 유발하는 동기가 된다.

[0100] 도 8은 본 발명의 제1 실시예의 $(TPM)_2SnI_4$ 및 제2 실시예의 $(TFF)_2SnI_4$의 발광 특성을 도시한 것이다.

[0101] 도 8을 참조하면, (a)는 페로브스카이트의 색 좌표를 나타내고, (b)는 페로브스카이트에 470 nm이 여기 파장이 입사된 경의의 안정화된 광발광 특성을 도시한다. 또한, (c)는 365 nm의 적외선에서 여기된 페로브스카이트들의 적색 발광을 도시하는 이미지이다.

[0102] 제조된 화합물의 CIE 색 좌표는 도 8a에서 적색 영역에서 상호 동일한 지점에 나타난다. 색 좌표(CIE color coordinates)와 상관 색온도(correlated color temperature, CCT)는 오스람사의 ColorCalculator를 사용하여 계산되었다.

[0103] 다음의 표 3은 페로브스카이트들의 색 좌표, 상관 색온도, 색순도(color purity), 연색 평가 지수(color rendering index, CRI 및 PLQY를 도시한다.

[0104] [표 3]

Perovskites	CIE coordinate (x, y)		CCT (K)	Color Purity (%)	CRI	PLQY (%)
	x	y				
$(TPM)_2SnI_4$	0.6216	0.3740	1217.9	50.87	57.10	0.30
$(TFF)_2SnI_4$	0.6211	0.3733	1196.6	86.08	52.26	1.71

[0105]

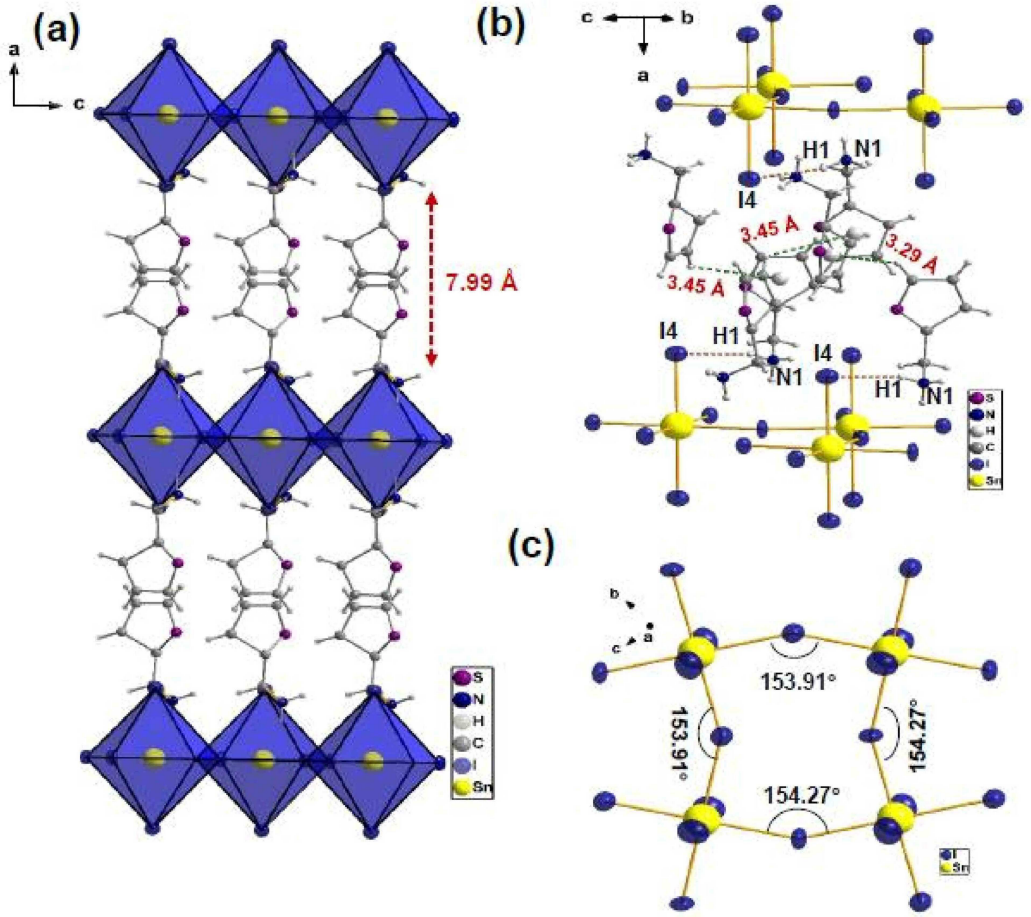
[0106] 표 3에 개시된 바와 같이 $(TPM)_2SnI_4$의 색 좌표는 (0.6216, 0.3740)이며, $(TFF)_2SnI_4$의 색 좌표는 (0.6211, 0.3733)이다. 또한, $(TPM)_2SnI_4$의 CCT는 1217.9K이며, $(TFF)_2SnI_4$의 CCT는 1196.6 K로 상기 물질들이 따뜻한 빛을 방출함을 알 수 있다. 또한, 표 3에서는 $(TPM)_2SnI_4$ 및 $(TFF)_2SnI_4$의 연색성 지수(CRI)가 57.1 및 52.26으로 나타난다.

[0107] $(TPM)_2SnI_4$의 PLQY는 0.3%이며, $(TFF)_2SnI_4$의 PLQY는 1.17%이다 $(TPM)_2SnI_4$에 비해 $(TFF)_2SnI_4$의 PLQY가 높은 이유는 양자 구속 효과를 증가시키는 TFF양이온에 의한 것으로 상호간에 크게 분리된 무기 사슬에 기인한다. 특히, $(TFF)_2SnI_4$ 페로브스카이트는 내부에 무기 프레임을 분리하는 이중층의 TFF들에 의해 전하 균형이 이루어지며, 중간에 빈 공간이 형성되고, 무기 프레임의 내부 표면을 캡핑하여 양자 구속을 극대화한다.

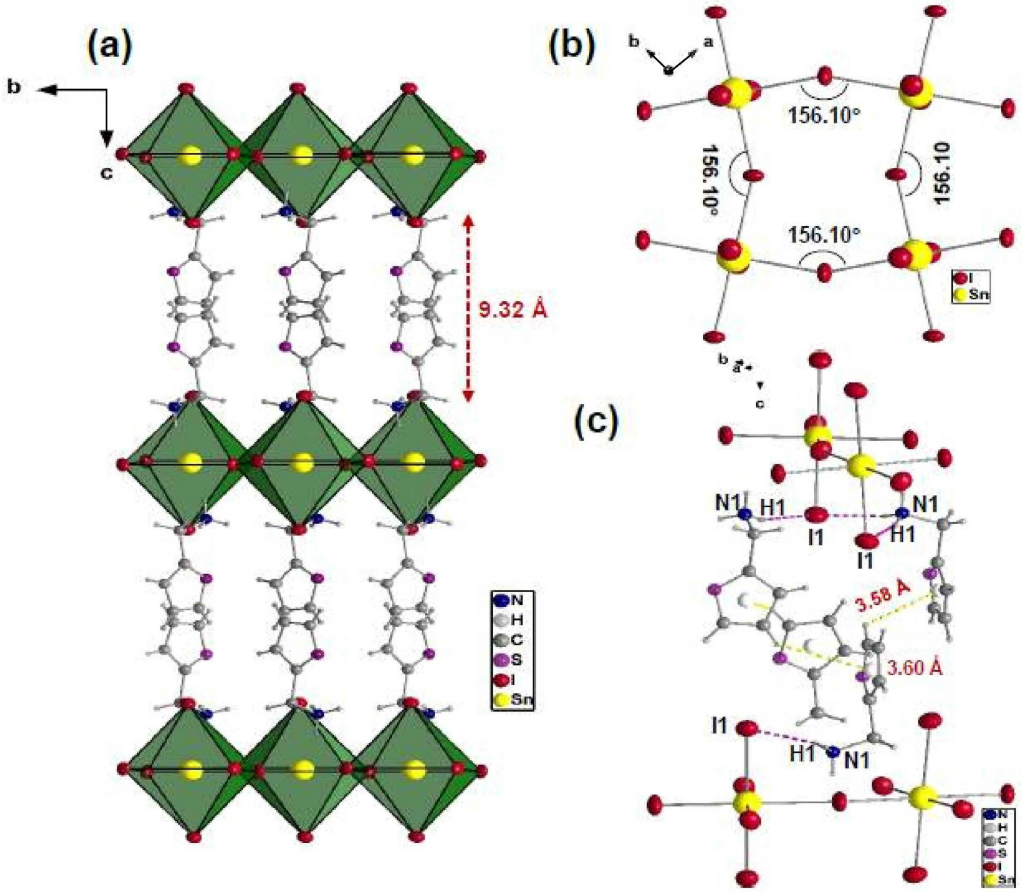
[0108] 상술한 본 발명에서는 2차원 무기 평면들이 프레임을 형성하고, 무기 평면들 사이에는 스페이서가 배치된다. 유기물 스페이서는 양이온화되고, 무기 평면의 음이온과 이온성 결합을 이루되, 무기 평면의 할라이드 원소와 수소 결합을 형성한다. 이를 통해 무기 평면은 유기물 스페이서에 의해 캡핑되고, 수분 및 산소의 영향이 차단된다. 또한, 본 발명에 의해 제공되는 2차원 페로브스카이트는 적색광을 발광하며, 이를 통해 높은 색순도가 확보될 수 있다.

도면

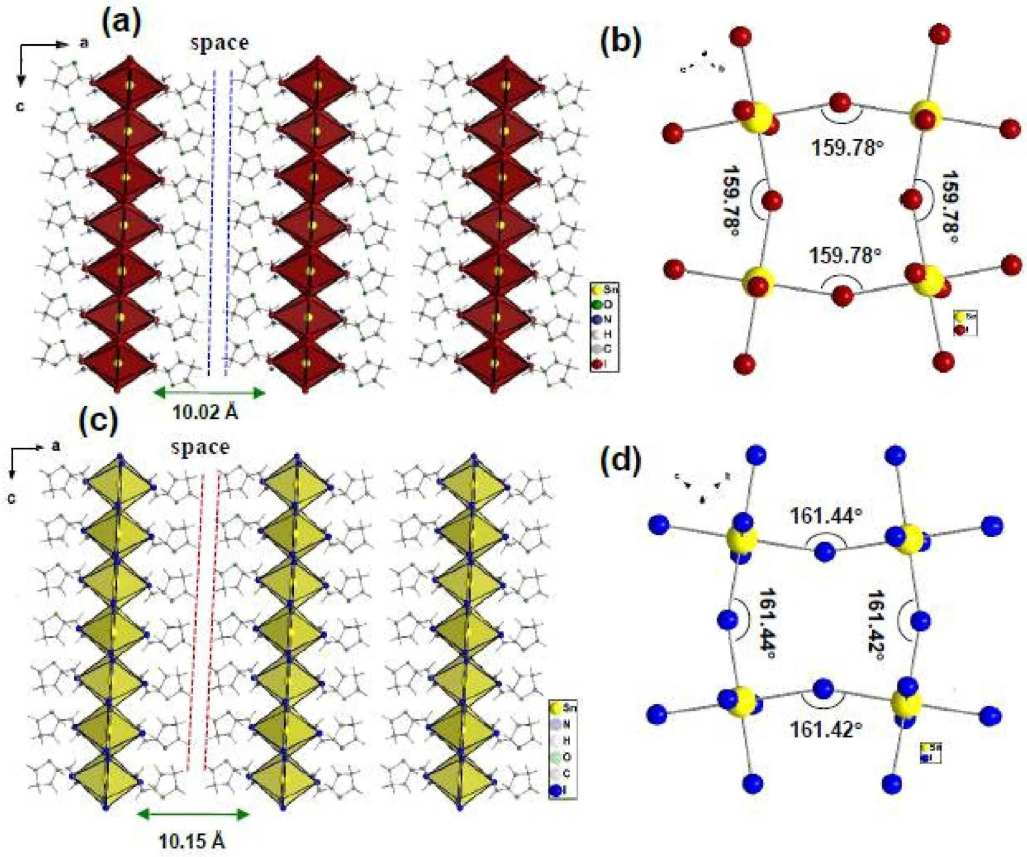
도면1


(a)
a
c
7.99 Å
(b)
c
b
a
H1
N1
I4
3.45 Å
3.29 Å
3.45 Å
I4
H1
N1
I4
H1
N1
S
N
H
C
I
Sn
(c)
b
a
c
153.91°
153.91°
154.27°
154.27°
I
Sn

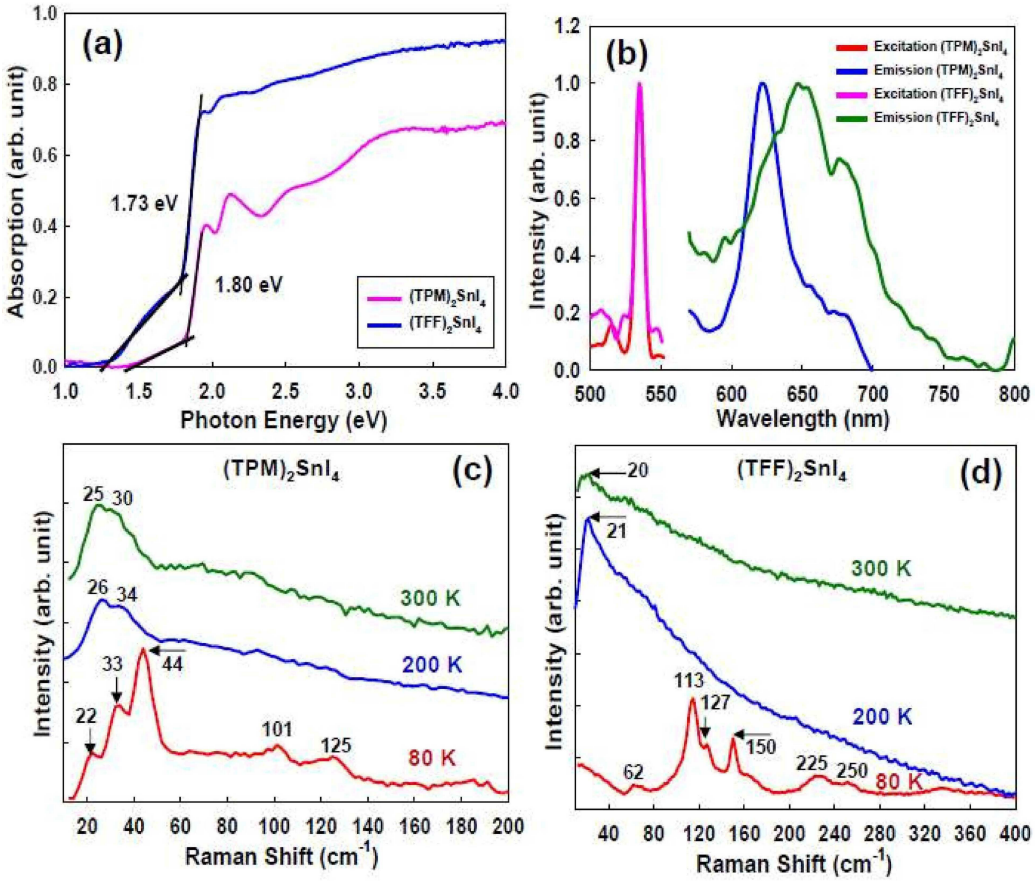
도면2


(a)
b
c
9.32 Å
N
H
C
S
I
Sn
(b)
b
a
156.10°
156.10°
156.10°
156.10
I
Sn
(c)
b
c
N1
H1
I1
N1
H1
I1
3.58 Å
3.60 Å
I1
H1
N1

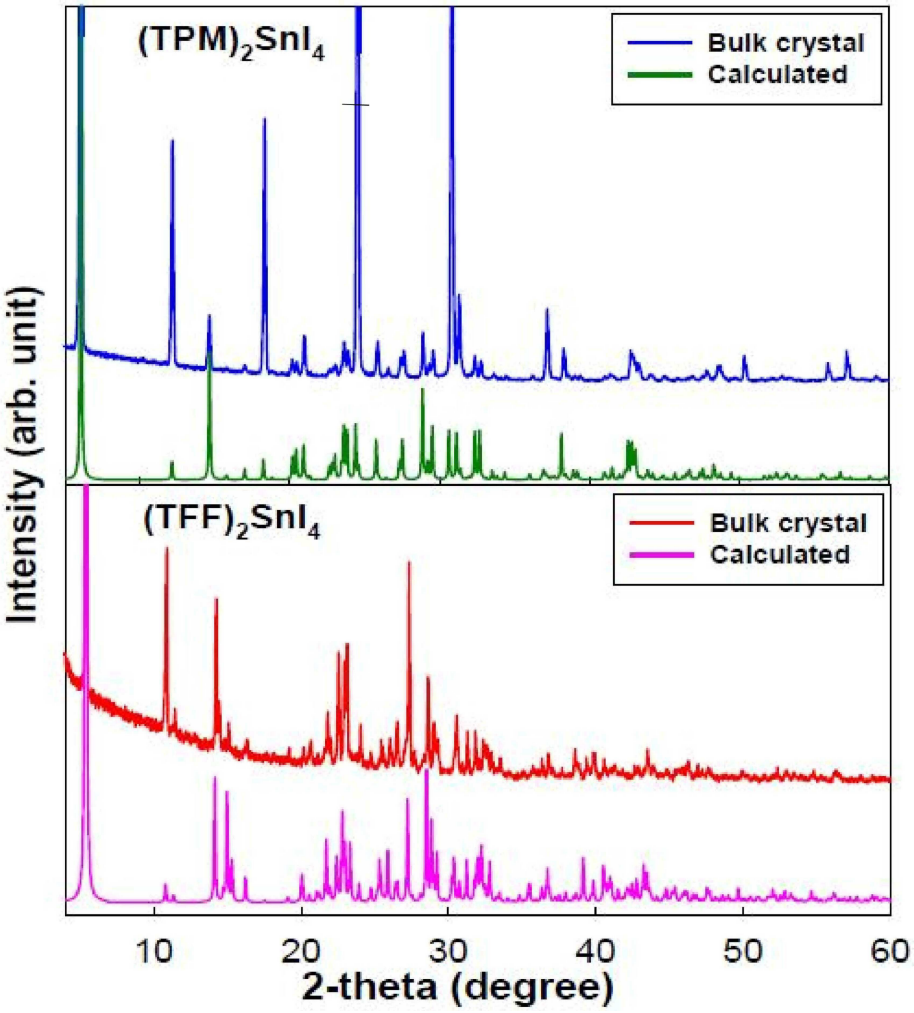
도면3


(a)
space
a
c
10.02 Å
(b)
159.78°
159.78°
159.78°
159.78°
(c)
space
a
c
10.15 Å
(d)
161.44°
161.44°
161.42°
161.42°

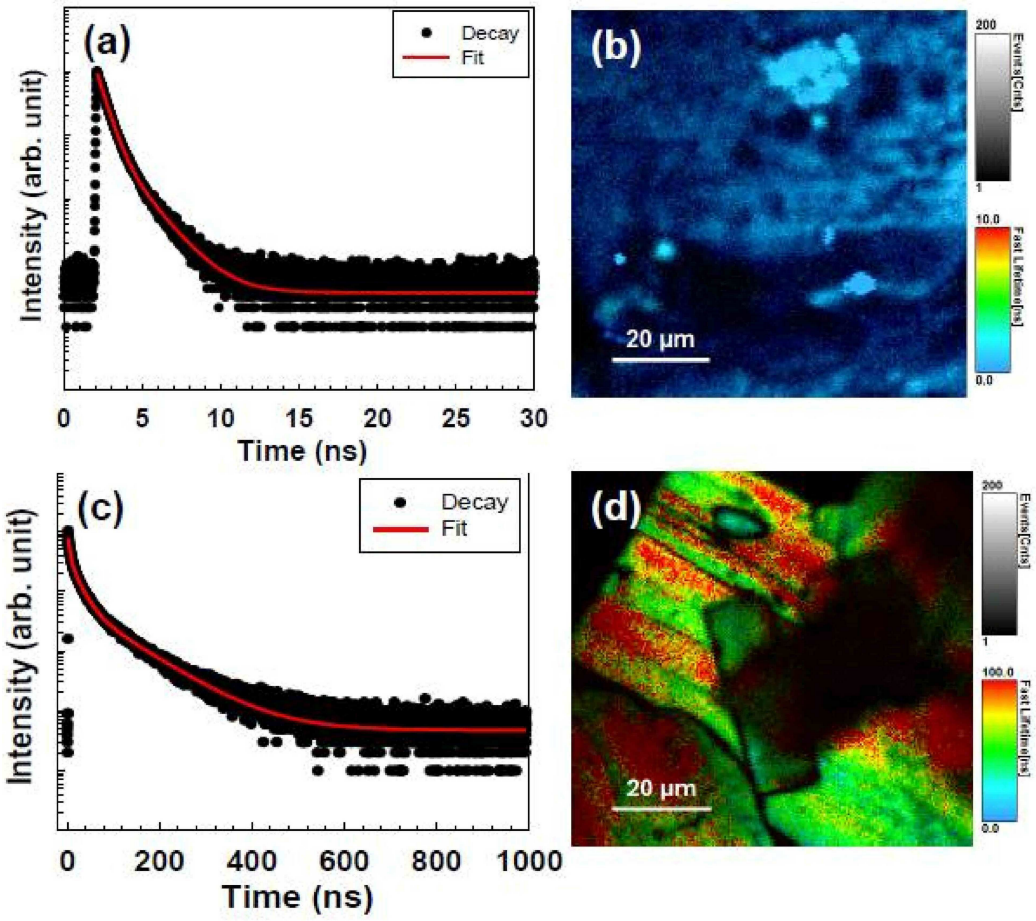
도면4


(a)
Absorption (arb. unit)
Photon Energy (eV)
1.73 eV
1.80 eV
(TPM)2SnI4
(TFF)2SnI4
(b)
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
Excitation (TPM)2SnI4
Emission (TPM)2SnI4
Excitation (TFF)2SnI4
Emission (TFF)2SnI4
(TPM)2SnI4
(c)
Intensity (arb. unit)
Raman Shift (cm-1)
300 K
200 K
80 K
25 30
26 34
33
44
22
101
125
(TFF)2SnI4
(d)
Intensity (arb. unit)
Raman Shift (cm-1)
20
21
300 K
200 K
80 K
113
127
150
62
225 250

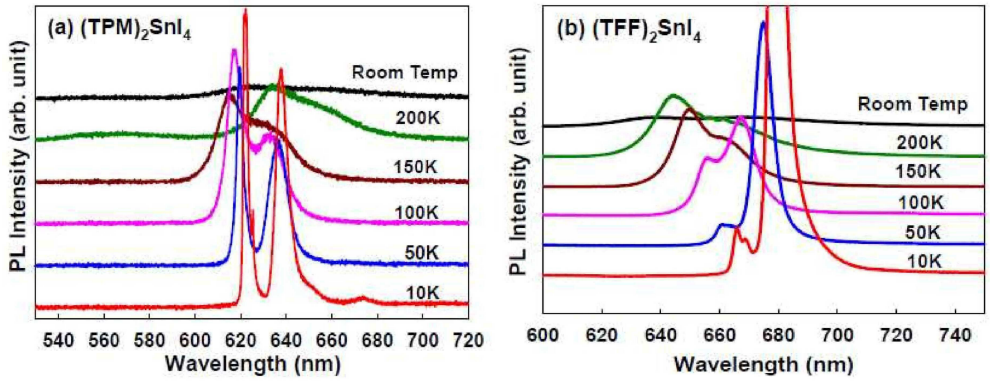
도면5


(TPM)2SnI4
Bulk crystal
Calculated
(TFF)2SnI4
Bulk crystal
Calculated
Intensity (arb. unit)
10
20
30
40
50
60
2-theta (degree)

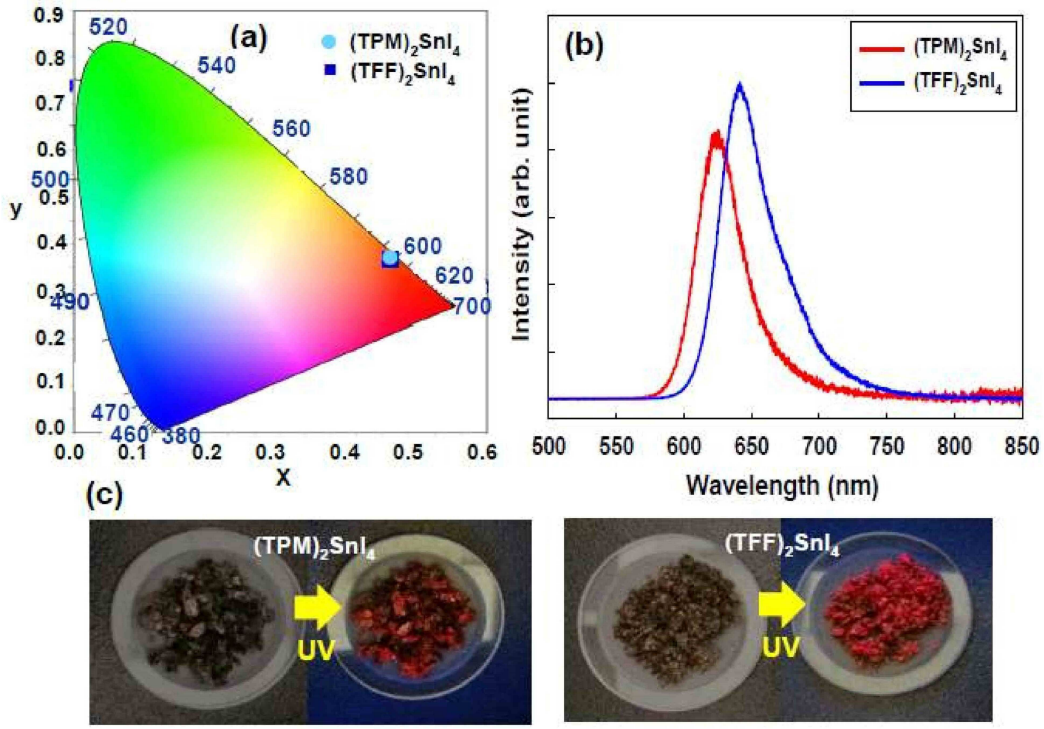
도면6


(a)
Decay
Fit
Intensity (arb. unit)
0
5
10
15
20
25
30
Time (ns)
(b)
20 μm
200
Events[Cnts]
1
10.0
Fast Lifetime[ns]
0.0
(c)
Decay
Fit
Intensity (arb. unit)
0
200
400
600
800
1000
Time (ns)
(d)
20 μm
200
Events[Cnts]
1
100.0
Fast Lifetime[ns]
0.0

도면7


(a) (TPM)2SnI4
PL Intensity (arb. unit)
Room Temp
200K
150K
100K
50K
10K
540
560
580
600
620
640
660
680
700
720
Wavelength (nm)
(b) (TFF)2SnI4
PL Intensity (arb. unit)
Room Temp
200K
150K
100K
50K
10K
600
620
640
660
680
700
720
740
Wavelength (nm)

도면8


(a)
(TPM)2SnI4
(TFF)2SnI4
520
540
560
580
600
620
700
490
500
470
460
380
y
x
(b)
Intensity (arb. unit)
Wavelength (nm)
(c)
(TPM)2SnI4
UV
(TFF)2SnI4
UV