(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148184
(43) 공개일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/76 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 27/04 (2006.01) *G01N 31/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/76 (2013.01)
G01N 21/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0043662
(22) 출원일자 2023년04월03일
심사청구일자 2023년04월03일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
송명관
울산광역시 울주군 언양읍 내곡능골길 93-20 양우내안애더퍼스트아파트 118동 1402호
최진우
서울특별시 성북구 아리랑로19가길 20 정릉꿈에그린아파트 101동 1001호
이다슬
경상남도 창원시 마산합포구 문화남8길 8 유록빌라 501호
(74) 대리인
특허법인이지

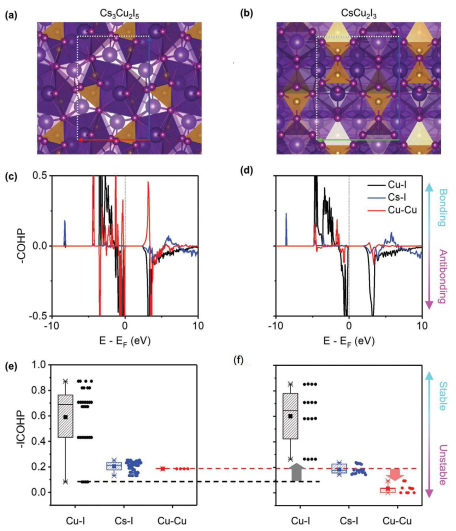
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **상전이를 이용하여 하이드록실기를 검출하는 멀티모달 센서**

(57) 요 약

본원은 상전이를 이용하여 하이드록실기를 검출하는 멀티모달 센서에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본원은 친환경적일 뿐만 아니라, 실온에서 저전력으로 작동 가능하고 가역성 및 안정성이 우수한, 상전이에 의한 광학적 신호 및 전기적 신호 변화를 이용하여 하이드록실기를 검출하는 멀티모달 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/04 (2021.01)
G01N 31/22 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하고, A, B, 및 X는 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는 조합으로 구성되는, 멀티모달 센서:

[화학식 1]

$A_jB_kX_l$

(여기서, A는 금속 또는 유기 양이온을 나타내고, B는 금속 양이온을 나타내고, X는 할로겐 음이온을 나타내고, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 포함하고, 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는, 멀티모달 센서:

[화학식 2]

$Cs_jCu_kI_l$

(여기서, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화합물은 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 나타내는, 멀티모달 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 알코올계 극성 용매 또는 수분을 검출하는, 멀티모달 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 광학적 신호의 변화와 전기적 신화의 변화 비율에 따라 물질을 검출하는, 멀티모달 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 실온에서 작동하는, 멀티모달 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 청색 발광에서 황색 발광으로 변화하는, 멀티모달 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 주변조건에서 1년 이상 안정성을 유지하는, 멀티모달 센서.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 5 V 이하의 전력으로 구동되는, 멀티모달 센서.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 반응 시간이 1 분 이내이고, 회복 시간이 4 분 이내인, 멀티모달 센서.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 동물의 날숨의 수분을 검출하여 동물의 폐 또는 목의 상태를 분석하는 의료용 센서인, 멀티모달 센서.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는,

기판;

상기 기판 상에 제1항에 기재된 화합물로 구성된 검출박막; 및

상기 검출박막 상에 형성된 전극;을 포함하는, 멀티모달 센서.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 멀티모달 센서는 반도체형 센서인, 멀티모달 센서.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 멀티모달 센서의 제조방법에 있어서,

i) 기판을 준비하는 단계;

ii) 상기 기판 상에 제1항의 화합물로 구성된 검출박막을 형성하는 단계; 및

iii) 상기 검출박막 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 멀티모달 센서의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

단계 ii)에서 상기 검출박막은 용액공정에 의해서 형성되는, 멀티모달 센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 상전이를 이용하여 하이드록실기를 검출하는 멀티모달 센서에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본원은 친환경적일 뿐만 아니라, 실온에서 저전력으로 작동 가능하고 가역성 및 안정성이 우수한, 상전이에 의한 광학적 신호 및 전기적 신호 변화를 이용하여 하이드록실기를 검출하는 멀티모달 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화학센서는 화학물질을 측정대상으로 하는 센서로써, 이온 선택성 전극, 가스센서나 습도 센서, 바이오 센서 등이 이에 포함된다. 이중 가스센서나 습도 센서는 메탄, 산소, 이산화탄소 등의 가스 형상의 화합물이나 습기의 계측에 사용된다.

[0004] 상기 가스센서는 반도체식 가스센서, 고체 전해질식 가스센서, 전기화학식 가스센서 및 접촉 연소식 가스센서 등이 있다.

[0005] 산화물 반도체형 가스센서는 감도가 뛰어나고 반응속도가 빠르며 생산공정이 간단하고 생산비용과 유지비용이 저렴할 뿐만 아니라 장기적으로 안정성이 보장된다는 장점 때문에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, 종래의 산화물 반도체형 가스센서는 높은 작동 온도, 낮은 선택성, 고전력 소모, 및 산화 반응성이 낮은 기체에 대해서는 낮은 감도라는 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 가소크로믹(gasochromic) 가스센서는 활성 물질의 광학적 파라미터의 변화를 통해서 실온에서 타겟 가스를 검출하며, 우수한 선택성 및 정확도라는 이점을 가지고 있다. 그러나, 상기 광학적 변화를 전기적 신호로 전환할 필요가 있고 이를 위해 전환 시스템이 필요한 단점이 있다.

[0007] 한편, 특허문헌 1에는 극성 용매 검출용 유기금속 할라이드 화학센서가 기재되어 있다. 그런데, 특허문헌 1의 화학센서는 납을 포함하는 페로브스카이트 구조의 화합물을 이용하여 동물에 유해하고 친환경적이지 않은 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 대한민국 공개특허 제10-2017-01420361호(공개일자: 2017년 12월 27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원의 목적은 납 등을 유해물질을 포함하지 않는 화합물을 이용하는 친환경적인 화학센서를 제공하는 것이다.

[0011] 본원의 다른 목적은 실온에서 저전력으로 작동가능하고, 가역성 및 안정성이 우수한 화학센서를 제공하는 것이다.

[0012] 본원의 또 다른 목적은 선택성 및 감도가 우수한 화학센서를 제공하는 것이다.

[0013] 본원의 또 다른 목적은 친환경적이고 비접촉식으로 수분 또는 알코올을 실온에서 신속하게 정확하게 검출할 수 있는 화학센서를 제공하는 것이다.

[0014] 본원의 또 다른 목적은 낮은 작동온도 및 구동전력, 우수한 가역성, 안정성, 선택성, 및 감도를 가진 화학센서를 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하고, A, B, 및 X는 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는 조합으로 구성되는, 멀티모달 센서가 제공된다:

[0018] [화학식 1]

[0019] $A_jB_kX_l$

[0020] (여기서, A는 금속 또는 유기 양이온을 나타내고, B는 금속 양이온을 나타내고, X는 할로겐 음이온을 나타내고, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

[0021] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 포함하고, 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는, 멀티모달 센서일 수 있다:

[0022] [화학식 2]

[0023] $Cs_jCu_kI_l$

[0024] (여기서, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

[0025] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서에 포함되는 상기 화합물은 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 나타낼 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 알코올계 극성 용매 또는 수분을 검출할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 광학적 신호의 변화와 전기적 신화의 변화 비율에 따라 물질을 검출할 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 실온에서 작동할 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 청색 발광에서 황색 발광으로 변화할 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 주변조건에서 1년 이상 안정성을 유지할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 5 V 이하의 전력으로 구동될 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 반응 시간이 1 분 이내이고, 회복 시간이 4 분 이내일 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 동물의 날숨의 수분을 검출하여 동물의 폐 또는 목의 상태를 분석하는 의료용 센서일 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는, 기판; 상기 기판 상에 본원에 기재된 화합물로 구성된 검출박막; 및 상기 검출박막 상에 형성된 전극;을 포함할 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는 반도체형 센서일 수 있다.

[0037] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 멀티모달 센서의 제조방법에 있어서, i) 기판을 준비하는 단계; ii) 상기 기판 상에 본원의 화합물로 구성된 검출박막을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 검출박막 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 멀티모달 센서의 제조방법이 제공된다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서의 제조방법은 단계 ii)에서 상기 검출박막은 용액공정에 의해서 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0040] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 상전이가 일어나는 화합물을 이용하여 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 검출하여, 납 등을 유해물질을 포함하지 않아 친환경적이다.

[0041] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 상전이가 일어나는 화합물을 이용하여 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 검출하여, 실온에서 저전력으로 작동가능하고, 가역성 및 안정성이 우수하다.

[0042] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서에 포함된 하이드록실기 부착에 따라 상전이가 일어나는 화합물은 물질에 따라 광학적 신호 및 전기적 신호 변화의 차이가 커서, 선택성 및 감도가 우수한 화학센서를 제공할 수 있

다.

[0043] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서는 실온에서 저전력으로 구동되고 제조단가가 낮아, 휴대용 및 일회용으로 유용하게 이용할 수 있는 이점이 있다.

[0044] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서는 친환경적이고 비접촉식으로 알코올계 극성 용매 또는 수분을 실온에서 신속하고 정확하게 검출할 수 있다.

[0045] 일 실시예에 의하면, 본원의 멀티모달 센서의 제조방법은 낮은 작동온도, 우수한 가역성, 안정성, 선택성, 및 감도를 가진 화학센서를 저비용으로 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1의 (a) 및 (b)는 DFT 계산에 의해 얻어진 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsC_{u2}I_3$의 원자구조를 각각 나타내고, 도 1의 (c) 및 (d)는 본원의 일 실시예에 의한 벌크 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 결합 안정성을 나타낸다. 도 1의 (e) 및 (f)는 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$. Cu-I, Cs-I, 및 Cu-Cu 상호작용을 각각 흑색, 청색, 및 적색으로 나타낸 것이다.

도 2의 (a) 내지 (c)는 시뮬레이트된 XRD 패턴에 의한 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$ 단결정의 XRD 패턴을 각각 나타내고(내부의 작은 도면은 254nm UV 조사 하에서의 사진을 나타냄), 도 2의 (d) 내지 (f)는 유리 기판상에 형성된 $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$ 박막의 PL 스펙트럼(300nm 단색광에 의해 여기된)을 각각 나타낸다.

도 3은 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ (blue), $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH (red), 및 $CsCu_2I_3$ (orange)의 Cu 2*p*, Cs 3*d*, I 3*d*, 및 O 1*s* 피크의 XPS 스펙트럼(도 3의 (a)), UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy) 스펙트럼(도 3의 (b)), 및 에너지 레벨 다이아그램(도 3의 (c))을 나타낸다.

도 4의 (a)는 HOH 흡수 유무에 따라 활성화된 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsC_{u2}I_3$의 원자구조 및 결합 안정성을 시각화하여 가스-유도 가역적 상전이 센서의 작동 메카니즘을 나타낸다. 도 4의 (b)는 가스 노출 하에서 센서의 가소크로믹 특성을 PL 스펙트럼에서의 변화를 이용하여 측정된 결과를 나타낸다. 도 4의 (c)는 하이드록실기의 노출에 대한 반도체 센서의 전기적 반응을 나타낸다. 도 4의 (d)는 전기적 반응 및 광반응에 대한 하이드록실기의 극성의 오버레이를 나타낸다. 도 4의 (e)는 실온에서 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막에 기반한 센서의 선택성을 보여주기 위해, 다양한 가스와 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막이 노출된 경우의 전기적 반응 및 광반응을 정규화한 것을 나타낸다.

도 5는 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ ((a) 및 (b)) 및 $CsC_{u2}I_3$ ((c) 및 (d))의 원자구조를 나타낸다. 보라색, 황색, 및 마젠타 원은 Cs, Cu, 및 I 원자를 각각 나타낸다. 황색 영역은 Cu^+ 이온에 기반한 다면체(polyhedrons)를 나타낸다. 유닛 셀 벡터, a, b, 및 c는 각각 적색, 청색, 및 녹색 화살표로 나타내어진다.

도 6은 본원의 일 실시예에 의한 (a) $Cs_3Cu_2I_5$ 및 (b) $CsCu_2I_3$의 XRD 패턴의 JCPDS를 나타낸다.

도 7은 본원의 일 실시예에 의한 (a) $Cs_3Cu_2I_5$, (b) $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 (c) 건조된 $C_{s3}Cu_2I_5$@R-OH의 원자힘 현미경 이미지를 나타낸다. 각 금속 할라이드 필름의 표면 거칠기는 제곱 평균(Rrms) 값으로 표시된다.

도 8은 본원의 일 실시예에 의한 (a) $Cs_3Cu_2I_5$ 및 (b) $CsCu_2I_3$의 정공-온리 소자와 (c) $Cs_3Cu_2I_5$ 및 (d) $CsCu_2I_3$의 전자-온리 소자의 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성을 나타낸다.

도 9는 본원의 일 실시예에 의한 (a) (100) 면이 있는 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 (110) 면이 있는 (b) $CsCu_2I_3$의 결정 표면을 나타내고, (c) HOH 분자와 결정 표면 다면체 사이의 흡착 에너지 그래프이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 의한 Cu(I) 기반 가스센서의 가스 검출 가능성을 평가하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸다.

도 11은 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막에 (a) HOH, (b) MeOH, (c) EtOH, 및 (d) PrOH를 2초 동안 노출시켜 측정된 가소크로믹 가스 감지 광반응에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 12는 실온에서 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막에 기반한 센서의 선택성을 보여주기 위해, 다양한 가스와 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막이 노출된 경우의 전기적 반응 및 광반응을 정규화한 것을 나타낸다. (a)는 3.5 내지 15의 범위에서 정규화된 방응을 나타내고, (b)는 다양한 가스에 대한 저항 그래프이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막이 노출된 경우의 박막이 호흡 및 공기 중에 노출되었을 때 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 14는 본원의 일 실시예에 의한 (a) $Cs_3Cu_2I_5$ 단결정 및 (b) 가스센서의 주변조건 하에서의 안정성을 나타낸다.

도 15는 다양한 가스 농도에 대한 본원의 일 실시예에 의한 가스센서의 특성을 나타낸다. Cu(I) 박막의 반응 시간 및 회복 시간은 각각 1 분 및 4 분이었다.

도 16은 다양한 상대습도 값에 대한 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 가스센서의 특성을 나타낸다. (a)는 다양한 상대습도에서의 습도센서의 I-V 곡선을 나타내고, (b)는 1 V 바이어스 하에서의 전류와 상대습도의 관계를 나타낸다.

도 17은 1 V 바이어스 하에서의 (a) HOH, (b) MeOH, (c) EtOH, 및 (d) PrOH에 대한 가스센서의 반응 시간(T_{res}) 및 회복 시간(T_{rec})을 나타낸다. 반응 및 회복 시간은 각각 최대 반응의 90% 및 10%에 달하는 시간을 정의된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0049] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0050] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0051] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0052] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0053] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0054] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0055] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0057] 일 측면에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는, 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하고, A, B, 및 X는 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는 조합으로 구성된다:

[0058] [화학식 1]

[0059] $A_jB_kX_l$

[0060] (여기서, A는 금속 또는 유기 양이온을 나타내고, B는 금속 양이온을 나타내고, X는 할로겐 음이온을 나타내고, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

[0061] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 포함하고, 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나는, 멀티모달 센서일 수 있다:

[0062] [화학식 2]

[0063] $Cs_jCu_kI_l$

[0064] (여기서, j, k, l은 각각 1 내지 5의 정수이다).

[0065] 본원에 있어서, $Cs_3Cu_2I_5$로부터 $CsCu_2I_3$로의 상전이(*d1*)는 Cu-I 결합의 안정성 및 Cu-Cu 상호작용의 불안정성에 따라 발생한다. 반면, $CsCu_2I_3$로부터 $Cs_3Cu_2I_5$로의 반대 상전이(*d2*)는 Cu-I 결합의 불안정화 및 Cu-Cu 상호작용의 안정화에 의한다. 시뮬레이션 결과에 기초하여 볼 때, Cu-I와 Cu-Cu 원자간 상호작용의 안정성 사이의 상호작용을 기반으로 *d1* 및 *d2* 방향의 가역적 상전이가 발생할 수 있다. 따라서 결합 재조직을 위한 하이드록실기와 같은 외부유인이 있을 경우, *d1*과 *d2*의 가역적 상전이가 일어난다.

[0067] 본원의 멀티모달 센서에 포함되는 상기 화합물은 하이드록실기의 부착에 따라 상전이가 일어나 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 나타낼 수 있다. 따라서, 본원의 멀티모달 센서는 상전이를 이용하고 다중 모드로 작동하기 때문에, 페로브스카이트 구조의 화합물을 이용하는 센서와는 작동원리가 상이하고 납 등을 유해물질을 포함하지 않아 친환경적이다.

[0068] 나아가, 본원의 멀티모달 센서에 포함된 하이드록실기 부착에 따라 상전이가 일어나는 화합물은 물질에 따라 광학적 신호 및 전기적 신호 변화의 차이가 커서, 선택성 및 감도가 우수한 화학센서를 제공할 수 있다.

[0069] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기를 가진 물질을 선택적으로 고감도로 검출할 수 있다. 즉 본원의 멀티모달 센서는 알코올계 극성 용매 또는 물(HOH)을 검출할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 알코올계 극성 용매는 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EthOH), 및 프로판올 (PrOH)일 수 있다.

[0070] 또한, 본원의 멀티모달 센서는 물 (HOH), 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EthOH), 및 프로판올 (PrOH)에 노출되었을 때 445 nm에서 하이드록실기의 종류에 따라 상이한 광반응 및 전기적 반응의 변화를 나타낸다. 따라서, 광반응 및 전기적 반응의 변화 정도를 이용하여 물질을 검출할 수 있다. 광반응 및 전기적 반응의 변화의 정도는 물 (HOH), 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EthOH), 및 프로판올 (PrOH) 순으로 나타났다.

[0071] 나아가, 본원의 멀티모달 센서는 광학적 신호의 변화와 전기적 신호의 변화 비율에 따라 물질을 검출할 수 있다. 즉, 광학적 신호의 변화와 전기적 신호의 변화 비율은 프로판올 (PrOH), 에탄올 (EthOH), 메탄올 (MeOH), 및 물 (HOH)의 순으로 나타났다.

[0073] 또한, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 상전이가 일어나는 화합물을 이용하여 광학적 신호 및 전기적 신호의 변화를 검출하여, 실온에서 저전력으로 작동가능하고, 가역성 및 안정성이 우수하다.

[0074] 본원의 멀티모달 센서는 실온에서 작동할 수 있어, 고온 환경을 요구하는 센서와 달리 장소 등에 구애받지 않고 누구나 용이하게 타겟 물질을 검출할 수 있다.

[0075] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기 부착에 따라 청색 발광에서 황색 발광으로 변화할 수 있다. 따라서, 광학적 변화를 전기적 신호로 전환할 필요가 없어 전환 시스템이 불필요한 이점이 있다.

[0076] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 하이드록실기가 제거되면 30초 이내에 원래 상태로 돌아오는데, 이는 가스센서 적용을 위한 충분한 가역성을 가지고 있음을 나타낸다.

[0077] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 주변조건에서 1년 이상 안정성을 유지할 수 있다. 본원의 $Cs_3Cu_2I_5$의 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY)은 대기 중에 1 년 동안 보관된 후 93%에서 83%로 감소하였다. 상기와 같은 10%의 감소라는 수치에 기초하여 볼 때, 본원의 멀티모달 가스센서는 대기 중 수분 민감도가 높음에도 불구하고 소재의 안정성이 매우 높은 것을 알 수 있다.

[0078] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 5 V 이하의 저전력으로 구동될 수 있고, 4 V 이하의 저전력으로 구동될 수 있고, 3 V 이하의 저전력으로 구동될 수 있고, 2 V 이하의 저전력으로 구동될 수 있고, 1 V 이하의 저전력으로 구동될 수 있다.

[0079] 또한, 본원의 멀티모달 센서는 상기와 같이 실온에서 저전력으로 구동되고 제조단가가 낮아, 휴대용 및 일회용으로 유용하게 이용할 수 있는 이점이 있다.

[0080] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 친환경적이고 비접촉식으로 알코올계 극성 용매 또는 수분을 실온에서 신속하고 정확하게 검출할 수 있다.

[0081] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 반응 시간이 1 분 이내일 수 있고, 30 초 이내일 수 있고, 20 초 이내일 수 있고 10 초 이내일 수 있고 5 초 이내일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 회복 시간이 4 분 이내일 수 있고, 3 분 이내일 수 있고, 2 분 이내일 수 있고, 1 분 이내일 수 있고, 30 초 이내일 수 있다.

[0083] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 동물의 날숨의 수분을 검출하여 동물의 폐 또는 목의 상태를 분석하는 의료용 센서일 수 있다. 본원의 일 실시예에 의하면 탈수 조건에서 박막의 PL 강도는 변화하며, 검출박막은 흰색이었으나 물을 마신 후 30 분이 지나면 호흡에 수분을 공급하여 박막이 맑은 노란색으로 변해 5초도 안 되는 호흡에서도 변화를 육안으로 감지할 수 있었다. 또한, 검출박막은 공기 중에 노출되었을 때 30초 이내에 원래 색으로 회복되었다. 이처럼 수분을 확인하기 쉬운 저가의 광학 가스센서는 의료용으로 특히 유망하다 할 것이다.

[0085] 일 실시예에 따르면, 본원의 멀티모달 센서는, 기판; 상기 기판 상에 본원에 기재된 화합물로 구성된 검출박막; 및 상기 검출박막 상에 형성된 전극;을 포함할 수 있다.

[0086] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 멀티모달 센서는 반도체형 센서일 수 있다.

[0087] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 기판은 유리 기판일 수 있다. 또한, 반도체형 센서로 제작된 경우, 상기 기판은 유리 기판에 ITO 또는 FTO가 코팅된 기판일 수 있다.

[0088] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 검출박막은 본원의 화합물로 구성되어 하이드록실기와 접촉 시 상전이에 의해 광학적 및 전기적 반응의 변화를 나타낼 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 검출박막은 용액공정에 의해 형성된 것일 수 있다. 상기 용액공정은 공지의 기술을 이용할 수 있고, 열 증착 또는 스핀 코팅일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 검출박막은 그 두께가 1 내지 400 ㎚인 것인 타겟 분자 검출의 반응 속도 및 감도 향상에 적합할 수 있다.

[0089] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전극은 패턴화된 맞물린 전극일 수 있고, 공지의 재료로 구성될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전극 재료는 MoO_3, Ag, LiF, Al 등으로 구성될 수 있다. 또한, 상기 전극은 공지의 기술을 이용하여 형성할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전극은 열 증착 또는 스핀코팅으로 형성될 수 있다.

[0090]

[0091] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 멀티모달 센서의 제조방법은, i) 기판을 준비하는 단계; ii) 상기 기판 상에 본원의 화합물로 구성된 검출박막을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 검출박막 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0092] 상기 단계 i)은 기판을 준비하는 단계로, 상기 기판을 세척하는 단계 및 UV 오존 플라즈마로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나 상기 기판은 유리 기판으로 준비할 수 있다.

[0093] 또한, 반도체형 센서로 제작된 경우, 상기 기판은 유리 기판에 ITO 또는 FTO가 코팅된 기판일 수 있다. 또한, 정공-온리 소자로 제조하는 경우, ITO가 코팅된 유리 기판 상에 PEDOT:PSS 및 폴리비닐카르바졸이 순서대로 스핀 코팅된 후 어닐링될 수 있다. 나아가, 전자-온리 소자로 제조하는 경우, FTO가 코팅된 유리 기판 상에 TiO_2:EtOH가 스핀 코팅된 후 어닐링될 수 있다.

[0095] 상기 단계 ii)는 검출박막을 형성하는 단계로, 이에 한정되는 것은 아니나 상기 검출박막은 용액공정에 의해서 형성될 수 있다. 상기 용액공정은 공지의 기술을 이용할 수 있고, 열 증착 또는 스핀코팅일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 검출박막은 1 내지 400 nm의 두께로 형성하는 것이 타겟 분자 검출의 반응 속도 및 감도 향상에 적합할 수 있다.

[0097] 상기 단계 iii)은 전극을 형성하는 단계로, 상기 전극은 패턴화된 맞물린 전극일 수 있고, 공지의 재료로 구성될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전극은 MoO_3, Ag, LiF, Al 등으로 구성될 수 있다. 또한, 상기 전극은 공지의 기술을 이용하여 형성할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전극은 열 증착 또는 스핀코팅으로 형성될 수 있다.

[0099] 상기와 같은 본원의 멀티모달 센서의 제조방법은 낮은 작동온도, 우수한 가역성, 안정성, 선택성, 및 감도를 가진 화학센서를 저비용으로 효율적으로 제조할 수 있다.

[0101] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0103] **실시예**

[0104] **1. $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 단결정 성장**

[0105] CsI-CuI (CsI:CuI 몰비는 3:2 및 1:2) 용액은 DMF를 이용하여 제조되었다. 전구체의 농도는 0.6 M이었다. 전구체는 60 ℃에서 4 h 동안 교반되었다. 이들 전구체는 PTFE 0.45 μm 공극 크기의 필터로 여과되었다. 여과된 전구체는 바이알(vial)에 주입되고 작은 구멍을 가지는 파라핀 필름으로 덮였다. 덮인 바이알은 MeOH로 채워진 더 큰 바이알 내에 넣어져, 60 ℃에서 48 h 동안 핫플레이트 상에 계속 유지되어 단결정을 성장시켰다.

[0107] **2. $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$ 박막의 제조**

[0108] 유리 기판은 아세톤 및 PrOH 내에서 초음파를 이용하여 세척되었다. 오븐에서 건조된 후, 기판은 UV 오존 플라즈마로 15 분 동안 처리되었다. CsI-CuI (CsI:CuI 몰비는 3:2 및 1:2) 전구체는 DMF를 이용하여 제조되었고, 전구체의 농도는 0.4 M이었다. 전구체는 밤새 60 ℃에서 교반된 후, PTFE 0.45 μm 공극 크기의 필터를 이용하여 여과되었다. 박막은 여과된 전구체 용액을 3000 rpm, 60 s로 스핀코팅에 의해 증착되었다. 그다음 $Cs_3Cu_2I_5$에 대해서는 150 ℃에서 1 h 동안 핫플레이트 상 또는 $CsC_{u2}I_3$에 대해서는 120 ℃에서 10 min 동안 핫플레이트 상에 어닐링되었다.

[0110] **3. 가스센서 장치 제조**

[0111] 가스센서 장치는 유리 기판상에 코팅된 ITO(Indium Tin Oxide) 상에서 제조되었다. ITO 유리는 아세톤 및 PrOH 내에서 초음파를 이용하여 세척되었다. 기판은 UV 오존 플라즈마로 15 분 동안 처리되었다. $Cs_3Cu_2I_5$ 박막은 상부에 전구체 용액을 스핀-코팅한 후, 150 ℃에서 1 h 동안 어닐링하여 제조되었다. 샘플은 상층 전극으로 핑거 마스크(finger mask)로 100 nm-두께의 Au을 증착하여 제조되었다.

[0113] **4. 검출 가스의 정상상태 반응(Steady-State Response)**

[0114] 반응 및 회복 시간은 보충도면인 도 17에 나타난 대로 실온에서 1V 바이어스 하에서 검출 가스의 정상상태 반응을 측정하여 설정되었다. HOH, MeOH, EtOH, 및 PrOH에 대한 반응 및 회복 시간은 각각 1:25/3:51, 1:03/3:41, 1:23/3:56, 및 0:46/3:42 (m:ss)이었다. 모든 가스는 ≈ 1 분에 반응 및 ≈ 4 분에 회복의 80 내지 90 %를 나타내었다. 시간 단위를 통일하기 위해, 반응 시간 및 회복 시간은 모든 가스에 대해 1 분 및 4 분으로 설정되었다.

[0116] **5. 정공-온리 소자(Hole-Only Device, HOD)의 제조**

[0117] 정공-온리 소자는 ITO-코팅된 유리 기판상에 제조되었다. 패턴된 ITO 유리는 아세톤 및 PrOH 내에서 초음파를 이용하여 세척되었다. 다음, 기판은 UV 오존 플라즈마로 15 분 동안 처리되었다. PEDOT:PSS (AI4083)는 ITO 유리 상에 스핀코팅되고 150 ℃에서 30 분 동안 열적으로 어닐링되었다.

[0118] 제조된 PEDOT:PSS 층상에 폴리비닐카르바졸(Polyvinylcarbazole, PVK)이 스핀 코팅된 후, 180 ℃에서 20 분 동안 열적으로 어닐링되었다. 그런 다음, Cu(I) 금속 할라이드 층도, 상부에 스핀 코팅되었다. 그런 다음, 샘플은 열증발기(thermal evaporator)로 이동되고, 마지막으로 5 nm의 MoO_3 및 100 nm의 Ag가 상층 전극으로 증착되었다. 장치의 활성 영역은 탑 컨택트(top contact)의 새도우-마스킹에 의해 한정되었다. 광전류 밀도-전압(*J-V*) 특징은 솔라 시뮬레이터(solar simulator, Newport 450 W 3 A solar system, Oriel)를 이용하여 측정되었다.

[0120] **6. 전자-온리 소자(Electron-Only Device, EOD)의 제조**

[0121] 전자-온리 소자는 FTO(fluorine-doped tin oxide)-코팅된 유리 기판 상에 제조되었다. 패턴된 FTO 유리는 아세톤 및 PrOH 내에서 초음파를 이용하여 세척되었다. 그런 다음, 기판은 UV 오존 플라즈마로 15 분 동안 처리되었다. TiO_2:EtOH (1:3) 혼합 용액이 FTO 유리 상에 스핀코팅되고 80 ℃에서 10 분 동안 열적으로 어닐링되었다. 무연 금속 할라이드 층이 제조된 TiO_2 층 상에 스핀코팅된 후, 180 ℃에서 20 분 동안 열적으로 어닐링되었다. 그런 다음, 샘플은 열증발기(thermal evaporator)로 이동되고, 마지막으로 1 nm의 LiF 및 100 nm의 Al가 상층 전극으로 증착되었다. 장치의 활성 영역은 탑 컨택트(top contact)의 새도우-마스킹에 의해 한정되었다. 광전류 밀도-전압(*J-V*) 특징은 솔라 시뮬레이터(solar simulator, Newport 450 W 3 A solar system, Oriel)를 이용하여 측정되었다.

[0123] **실험예**

[0124] **1. 재료**

[0125] CsI(99.9%)는 Alfa Aesar에서 구입되었고, CuI(98%) 및 DMF(99.8%)는 Sigma-Aldrich에서 구입되었다. MeOH, EtOH, 및 i-PrOH은 Chemitop에서 구입되었다. 모든 화학물질은 추가 정제 없이 사용되었다.

[0127] **2. 방법**

[0128] **2-1. 특성평가 방법**

[0129] $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$ 상은 스캔각도 10° 내지 50° 범위에서 XRD(X-ray diffraction spectroscopy, D/Max 2500, Bruker)로 확인되었다. PL 스펙트럼은 150 W 제논 램프로 UV (400 nm) 조사하에서

absolute PLQY spectrometer (Quantaurus-QY, Hamamatsu)를 이용하여 수행되었다. XPS 스펙트럼은 변형된 XPS 시스템(ESCALab MK II, VG Scientific) 및 Al Ka X-레이 소스(1486.6 eV)를 이용하여 14 kV의 고압 및 30 mA의 빔 전류에서 얻어졌다.

[0130] **2-2. 계산 방법**

[0131] DFT 계산이 VASP(Vienna ab Initio Simulations Package)에서 구현된 대로 PAW(projector augmented wave) 슈도포텐셜(pseudopotential)을 이용하여, $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 결정의 전기적 에너지 및 릴렉스된 원자 구조를 얻기 위해 수행되었다. 플레인웨이브(planewave) 컷오프는 520 eV로 설정되었고, 익스체인지-코릴레이션 포텐셜(exchange-correlation potentials)은 GGA(generalized gradient approximation)의 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 기능을 통해 설명되었다.

[0132] 기하학적 최적화를 위해, 모든 비고정 원자 상의 헬만-페인만 포스(Hellmann-Feynman forces)가 0.001 eV A^{-1} 미만으로 감소되었다. 0.05 eV의 가우시안 스미어링으로 4 × 4 × 4 의 Monkhorst-Pack k-grid가 유닛-셀 계산을 위해 채용되었다.

[0133] $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 결정 표면 모델은 슬랩(slab) 사이에 적어도 12 Å의 진공 갭을 가지며, (100) 및 (110) 면을 각각 포함하여 구성되어, 플레인-노말 디렉션(plane-normal directions)을 따라 이웃하는 세포 사이에 인공적 상호작용을 회피하였다. 디폴 코렉션(dipole corrections)은 슬랩 상에 부여되어, 이웃하는 세포 사이의 인공적 디폴 상호작용으로 인한 에러를 피하였다.

[0134] 각 표면상의 HOH 분자의 에너지는 분자 흡수를 위한 수 밀도(number density)가 0.006 $Å^{-2}$ 보다 작게 되도록 계산되었다. 반데르발스 상호작용의 향상을 위하여, Becke-Johnson damping을 가진 PBE를 위한 D3 코렉션이 채택되었다. 흡수 에너지는 $E_{ads} = E - E_{HOH} - E_{slab}$ 로서 정의된다. 여기서, $E_{HOH+slab}$, E_{HOH}, 및 E_{slab}은 각각 흡수된 HOH(adsorbed HOH)를 가지는 슬랩, 분리된 HOH(isolated HOH), 및 흡수된 HOH가 없는 슬랩의 전체 에너지를 나타낸다. 금속 할라이드 결정 표면 상의 흡수 에너지는 상당히 표면 다면체 및 HOH 분자 사이의 국소 상호작용에 의존하기 때문에, 국소 원자간 배열(표면당 20개)이 고려되었다. 표면상의 고밀도의 수분 흡수를 모델링하기 위해, 몬테 카를로 시티뮬레이티드 어닐링 방법(Monte Carlo simulated annealing method)가 유니버셜 포스필드(universal forcefields)를 보조로 채택되었다. 결정 내의 원자 상호간의 결합은 LOBSTER 패키지에 구현된 COHP(Crystal Orbital Hamilton Population)을 이용하여 탐색되었다.

[0136] **결과**

[0137] 도 1의 (a) 및 (b)는 DFT 계산에 의해 얻어진 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 원자구조를 각각 나타낸다.

[0138] 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, $Cs_3Cu_2I_5$는 orthorhombic crystal system의 Pnma 스페이스 그룹에 속하고, 2 타입의 Cu^+ 사이트(테트라헤드랄 및 트리고날 사이트)에 기반한 $[Cu_2I_5]$의 (0D) 다면체로 구성되고, 이것은 Cs^+ 이온에 의해 분리되어 있다. 한편, 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, $CsCu_2I_3$는 3개의 co-edge를 통해서 연결된 $[CuI_4]^{3-}$ 로 구성된 더블-스트랜디드 구조의 (1D)를 가지는 Cmcm 스페이스 그룹으로 분류된다. 2개의 결정 구조의 원자적 배열에 대한 보다 상세한 사항은 보충도면인 도 5를 참조할 수 있다. 원자적 종의 구성은 동일하지만, $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 특징적 결정 구조는 다른 이론적 밴드갭을 가지고 이로 인해 다른 광학적 및 전기적 특성을 가지게 된다. 따라서, $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$ 간의 상전이는 광학적 및 전기적 변화를 통해서 검출될 수 있어, 센서 장치의 중요한 특성으로 이용될 수 있다.

[0140] 도 1의 (c) 및 (d)는 본원의 일 실시예에 의한 벌크 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 결합 안정성을 나타낸다.

[0141] $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$ 간의 상전이의 원자적 기원을 이해하고, 가스센서용 키 디자인 원리로서 적절하게 이용하기 위해, 상전이의 고유의 추진력(driving force)이 먼저 이론적으로 조사되었다.

[0142] 먼저, 도 1의 (c) 및 (d)에 나타난 바와 같이, 결합의 각 타입에 대한 오비탈 프로젝션(-COHP)의 네거티브 크리스탈 오버랩 조건에서 벌크 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 결합 안정성을 조사하였다. $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$ 모두 페르미 에너지 레벨(E_F) 이하의 강한 안티본딩 상태를 가지며, 이는 매우 안정하지 않다는 것을 의미한다. 따라서, 국소 결합 구조의 안정화가 양쪽 구조의 상전이에 대한 추진력일 수 있다.

[0143] 도 1의 (e) 및 (f)는 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$. Cu-I, Cs-I, 및 Cu-Cu 상호작용을 각각 흑색, 청색, 및 적색으로 나타내어 전체 에너지 범위(-ICOHP) 이상의 -COHP를 통합한 결과를 나타낸다. $Cs_3Cu_2I_5$로부터 $CsCu_2I_3$로의 상전이(*d1*)는 Cu-I 결합의 안정성 및 Cu-Cu 상호작용의 불안정성에 따라 발생한다. 반면, $CsCu_2I_3$로부터 $Cs_3Cu_2I_5$로의 반대 상전이(*d2*)는 Cu-I 결합의 불안정화 및 Cu-Cu 상호작용의 안정화를 겪는다. 시뮬레이션 결과에 기초하여 볼 때, Cu-I와 Cu-Cu 원자간 상호작용의 안정성 사이의 상호작용을 기반으로 *d1* 및 *d2* 방향의 가역적 상전이가 발생할 수 있다고 합리적으로 가정할 수 있다. 따라서 결합 재조직을 위한 외부유인이 있을 경우, *d1*과 *d2*의 가역적 상전이가 일어날 것으로 예상되었다.

[0145] 따라서, $Cs_3Cu_2I_5$와 $CsCu_2I_3$을 실험적으로 합성하여 두 구조 간의 결합 재조직 및 상전이가 실제적으로 기체 분자의 흡착 및 탈착에 의해 일어날 수 있는지 다양한 측정을 통해 확인하였다. $Cs_3Cu_2I_5$와 $CsCu_2I_3$ 분말 및 박막은 증기 확산 유도 단결정 성장 및 스핀 코팅 방법을 사용하여 제작되었다. 이 가정은 극성 분자가 비극성 분자보다 $Cs_3Cu_2I_5$ 표면과 더 강하게 상호작용하여 원자간 결합의 형성/파괴를 더 유도한다는 것이다. 다양한 극성 분자 중에서, 하이드록실기는 물(HOH)을 검출할 수 있는 잠재력 때문에 선택되었다.

[0146] 극성 기체 분자의 영향을 조사하기 위해 $Cs_3Cu_2I_5$, $CsCu_2I_3$, $Cs_3Cu_2I_5$ 상에 하이드록실 용매 증기에 노출된 $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH가 준비되었다.

[0147] 먼저, Cu(I) 할로겐화물의 결정 구조를 확인할 수 있는 X선 회절 (XRD) 패턴을 측정하였다. 그 결과를 도 2의 (a) 내지 (c) 및 보충도면인 도 6에 나타내었다.

[0148] 즉, 도 2의 (a) 내지 (c)는 시뮬레이트된 XRD 패턴에 의한 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$ 단결정의 XRD 패턴을 각각 나타낸다. 내부의 작은 도면은 254nm UV 조사 하에서의 사진을 나타낸다.

[0149] $Cs_3Cu_2I_5$와 $CsCu_2I_3$는 시뮬레이션으로 계산된 X선 회절 패턴과 잘 일치하며, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH의 X선 회절 패턴은 $CsCu_2I_3$의 패턴과 일치하여, 용매의 증기에 노출되는 것을 통해 부분적 요소의 세척 없이 $Cs_3Cu_2I_5$에서 $CsCu_2I_3$로의 상전이가 일어난다는 것을 알 수 있다. 용매에 의해 구성요소 원자의 부분적 용해 없이 상전이가 일어났다는 것은 가스-유도 상전이가 가역적이어서 다양한 용도의 센서로 응용될 수 있다는 것을 의미한다. $CsPbBr_3$에서 Cs_4PbBr_6로의 상전이의 경우, DMSO 세척하여야 상전이가 일어난다.

[0151] 도 2의 (d) 내지 (f)는 유리 기판상에 형성된 $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$ 박막의 광발광(PL) 스펙트럼(300nm 단색광에 의해 여기된)을 각각 나타낸다.

[0152] 도 2의 (d) 및 (f)에 나타난 바와 같이, 이에 상응하게 광발광 (PL) 또한, 증기 노출이 상전이를 유도한다는 것을 나타낸다. 300 nm 여기 파장하에서 합성된 $Cs_3Cu_2I_5$는 450 nm 부근에서 청색 방출 파장을 나타내며, $CsCu_2I_3$는 580 nm 부근에서 황색 방출 파장을 나타낸다.

[0153] 도 2의 (e)에 나타난 바와 같이, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH는 575 nm 부근에서 $CsCu_2I_3$과 비슷한 방출 파장이 나타나기 때문에, R-OH 증기가 $Cs_3Cu_2I_5$에서 $CsCu_2I_3$으로의 상전이를 유도함을 알 수 있다. 메인 PL 피크에서의 레드-쉬프트에 더하여, 445 nm에서의 약간의 숄더 피크(shoulder peak)는 전이되지 않은 $Cs_3Cu_2I_5$ 의 존재를 나타낸다. 따라서, 2개의 XRD 결과 및 PL 특성은 하이드록실 증기 가스의 노출에 의해 $Cs_3Cu_2I_5$가 $CsCu_2I_3$로 전환되었다는 것을 나타낸다. 또한, 반응된 $Cs_3Cu_2I_5$의 질량은 상전이 전후에 감소하지 않았고, 이는 하이드록실 용매는 용해되지 않은 것을 의미하고, 남은 CsI는 세척되었다.

[0154] 또한, 증기 하에서 $Cs_3Cu_2I_5$가 $CsCu_2I_3$로 상전이가 일어나는 동안 표면 형태 및 거칠기 변화를 확인하기 위해, 원자힘 현미경(AFM)으로 관찰하였다(보충도면인 도 7 참조). $Cs_3Cu_2I_5$ 표면의 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rrms)는 R-OH에 노출되었을 때 30 nm에서 27 nm로 변한 후 다시 30 nm로 돌아오는 가역적인 변화를 보여준다. 이를 통해 하이드록실 증기 가스에 노출되면 $Cs_3Cu_2I_5$와 $CsCu_2I_3$ 사이에서 가역적인 상전이가 일어나게 되며, 광학 및 형태학적 변화를 모니터링하여 감지할 수 있기 때문에 가소크로믹 센서로 적용할 수 있는 동기를 제공한다.

[0156] 도 3은 본원의 일 실시예에 의한 $Cs_3Cu_2I_5$ (blue), $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH (red), 및 $CsCu_2I_3$ (orange)의 Cu 2*p*, Cs 3*d*, I 3*d*, 및 O 1*s* 피크의 XPS 스펙트럼(도 3의 (a)), UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy) 스펙트럼(도 3의 (b)), 및 에너지 레벨 다이아그램(도 3의 (c))을 나타낸다.

[0158] 도 3의 (a)를 참조하면, X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼에서는 $Cs_3Cu_2I_5$, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, 및 $CsCu_2I_3$에 대한 결합에너지를 보여준다. 특히, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH에 대한 Cs 3d, Cu 2p 및 I 3d의 결합에너지가 각각 $\approx$ 0.8 eV, $\approx$ 0.8 eV, 및 $\approx$ 1.2 eV 증가하였다. 증가된 결합에너지는 대부분의 경우 원소의 산화를 뜻하지만, Cs *3d*의 점진적인 증가는 원소의 환원을 의미한다. 반면, Cu 및 I는 하이드록실기의 첨가에 의해 산화됨을 나타낸다. 또한, O 1s의 스펙트럼은 $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH의 피크 강도가 다른 샘플에 비해 -OH의 추가에 의해 극적으로 증가함을 보여준다. $Cs_3Cu_2I_5$에서 Cu 2p의 결합에너지는 $CsCu_2I_3$와 유사하여 사면체에 Cu^+가 포함되어 있음을 나타낸다. 두 결정 구조의 중심 이온인 Cu^+는 동일한 결합에너지를 나타내지만, 외부 이온인 I^- 및 Cs^+의 화학적 환경이 두 결정에서 다르기 때문에 Cs 및 I의 결합에너지는 $CsCu_2I_3$가 $Cs_3Cu_2I_5$에 비해 0.24 eV 및 0.36 eV 증가한다.

[0160] 또한, 결정 구조 및 광학 특성의 변화 외에도 하이드록실 증기 가스에 노출됨에 따라 전기적 특성도 변경되었다. Cu(I) 재료의 전기적 특성을 연구하기 위해, UV 광전자 분광법 (UPS) 및 UV-가시광선 (UV-vis) 흡수 분광법을 사용하여 에너지 준위 다이어그램을 특성화하였다.

[0161] 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이, 발란스 밴드 맥시엄(valence band maximum, VBM)은 방정식, VBM-22.22eV-VB edge를 이용하여 계산되었다. 하이드록실 용매 처리된 $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH는 VBM이 약간 증가하여 $CsCu_2I_3$와 유사하게 나타났다. 동시에 일함수도 $Cs_3Cu_2I_5$의 4.71 eV에서 $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH의 4.52 eV로 이동하였고, 이것은 $CsCu_2I_3$의 수치와 유사한 것이다. UV-vis 흡수 스펙트럼에서 3개의 Cu(I) 금속 할로겐화물의 밴드갭이 특성화되었으며, $Cs_3Cu_2I_5$의 경우 3.91 eV, $Cs_3Cu_2I_5$@R-OH, $CsCu_2I_3$ 경우 3.49 eV로 측정되었다. 측정된 VBM, CBM, 및 일함수를 통해 모두 p 형 반도체인 것을 알 수 있다(도 3의 (c) 참조).

[0163] 합성된 Cu(I) 금속 할라이드의 전하 수송 특성을 평가하기 위해, 정공-온리소자(hole-only devices, HOD)와 전자-온리 소자(electron-only devices, EOD)를 모두 제작하였다.

[0164] 보충도면인 도 8은 $Cs_3Cu_2I_5$ 또는 $CsCu_2I_3$ 층 내의 HOD 및 EOD의 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성을 나타낸다. *J-V* 곡선의 모양은 SCLC(space-charge-limited conduction) 특성을 나타내며, 여기서 정공 및 전자 이동도(mobility)는 식 (1)과 같이 Mott-Gurney 법칙에 따라 결정된다:

[0165] $$J = \frac{9}{8}\mu\varepsilon_s \frac{(V - V_{built-in})^2}{L^3} \quad (1)$$

[0166] 여기서 μ는 전하-캐리어 이동도, ε_s는 소재의 유전율, L은 필름 두께이다.

[0167] 정공 및 전자 이동도, μ는 $Cs_3Cu_2I_5$의 경우 14.12 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 및 0.10 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 및 $CsCu_2I_3$ 층의 경우 6.80 ×

10^{-7} ㎠ V^{-1} s^{-1} 및 0.09 ㎠ V^{-1} s^{-1}로 얻어졌다. -1(표 1 참조).

표 1

Hole mobility and electron mobility of $Cs_3Cu_2I_5$ and $CsCu_2I_3$ thin films.

Sample	Hole mobility [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$]	Electron mobility [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$]
$Cs_3Cu_2I_5$	14.12	0.10
$CsCu_2I_3$	6.80×10^{-7}	0.09

[0168]

[0170] 이는 전기적 모드에서 가스센서의 활성화에 대한 강력한 근거를 제공한다. 센서는 $Cs_3Cu_2I_5$에서 $CsCu_2I_3$로의 가스-유도 결정 상전이로 인한 전기 신호의 변화로 증가된 저항을 감지하여 가스를 감지한다.

[0172] 이러한 결과에 기초하여, Cu(I) 결정 구조를 도입하여 발광색 및 전기 전도도의 변화를 통해 타겟 가스를 감지하는 멀티모달 가스센서를 설계 및 제작하였다.

[0173] 도 4의 (a)는 HOH 흡수 유무에 따라 활성화된 $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 원자구조 및 결합안정성을 시각화하여 가스-유도 가역적 상전이 센서의 작동 메카니즘을 나타낸다.

[0174] 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, HOH 증기의 흡착이 상전이가 가능한 외부 트리거라는 가정 하에 시뮬레이션된 원자 구조와 $Cs_3Cu_2I_5$의 결합 안정성을 시각화 하여 가스 유도 가역 상전이 센서의 작동 메커니즘이 제안되었다. $Cs_3Cu_2I_5$ 필름이 HOH 증기 환경에 노출되면, Cs-I 결합의 전반적인 안정성이 벌크 상태보다 증가한다(도 1 참조). $[Cu_2I_5]^{3-}$ 다면체의 표면에는 -OH가 부착되어 있기 때문에, Cu-Cu 상호작용 일부를 안정화시키기 위해 결합 재조직이 일어나는 반면, 다른 Cu-Cu 상호작용과 Cu-I 결합은 불안정해진다. 이러한 결합 재구성은 $CsCu_2I_3$라는 비교적 안정적인 다른 상으로의 상전이를 일으킨다. 이것은 상전이를 위한 화학량론을 수용하기 위해, 표면확산을 통해 Cs^+-I^- 아웃고잉(Cu^+-I^- 인커밍)을 포함하는 결합 파괴와 형성을 수반한다. 도 1에 살펴본 바와 같이, 표면에서 유래한 이러한 추진력은 벌크 파트의 결합 재구성을 트리거한다. HOH는 $Cs_3Cu_2I_5$에 비해 $CsCu_2I_3$에 더 강하게 부착된다는 점에 유의하여, $CsCu_2I_3$가 용매 환경에서 둘 중 더 안정하다는 것을 알 수 있다(보충도면인 도 9 참조). $CsCu_2I_3$ 표면에서 HOH 분자를 제거한 후, Cu-Cu 상호작용과 Cu-I 결합을 안정화시키기 위해 역방향 왜곡이 발생하며, 다른 Cu-Cu 상호작용은 불안정해진다. 그 후 구조는 Cs^+-I^- 인커밍(또는 Cu^+-I^- 아웃고잉)으로 다시 $Cs_3Cu_2I_5$로 돌아간다.

[0176] 보충도면인 도 10은 Cu(I) 기반 가스센서의 가스 검출 가능성을 평가하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸다. 센서는 가스 챔버에 놓이고, 가스 챔버는 다양한 가스 발생기 및 N_2 유입구/유출구에 연결되어 있다. N_2의 유량은 MFC를 통해 100 sccm으로 조절되었다. N_2의 흐름을 통해 증발된 입자의 농도가 측정되고, 판매용 가스센서에 의해 교정되었다. 센서의 가소크로믹한 특성은 가스 노출 시 PL 스펙트럼의 변화를 이용하여 조사되었다. 그 결과를 도 4의 (b)에 나타내었다. 즉, 도 4의 (b)는 가스 노출 하에서 센서의 가소크로믹 특성을 PL 스펙트럼에서의 변화를 이용하여 측정된 결과를 나타낸다.

[0177] 도 2에 나타난 바와 같이, $Cs_3Cu_2I_5$ 결정 물질이 하이드록실기에 노출되면 방출 파장이 445 nm에서 575 nm로 변

화하고 방출 색도 시간이 지남에 따라 청색에서 황색으로 변화한다.

[0179] 보충도면인 도 11은, $Cs_3Cu_2I_5$ 박막이 물 (HOH), 메탄올 (MeOH), 에탄올 (EthOH), 및 프로판올 (PrOH)에 노출되었을 때 445 nm에서 하이드록실기의 종류에 따라 PL 강도의 변화를 나타낸다. 가소크로믹 센서에서 가스 반응은 하이드록실기에 노출되었을 때의 PL 강도 변화의 비율로 정의된다. 반응의 크기는 HOH > MeOH > EtOH > PrOH의 순서로 나타나며, 강도 변화의 양은 하이드록실기의 극성과 타겟 분자의 크기에 의해 결정됨을 알 수 있다. 분자의 극성이 강하다는 것은 Cu^+와 I^- 이온과의 흡착력이 더 강하다는 것을 의미하며, 이는 결정상 전이가 더 쉽게 일어난다는 것을 나타낸다. 또한, 센서에 추가적인 기하학적 선택성을 제공하여 더 작은 분자들이 쉽게 침투할 수 있다. 따라서 크기가 가장 작고 쌍극자 모멘트가 가장 큰 HOH는 특히 강한 반응을 보인다. 하이드록실기가 제거되면 30초 이내에 강도가 원래 상태로 돌아오는데, 이는 가스센서 적용을 위한 충분한 가역성을 가지고 있음을 나타낸다.

[0180] 가소크로믹 모드에서의 Cu(I) 가스센서의 선택성을 다양한 가스와 휘발성 유기 화합물(VOCs)로 시험하였다. 도 4의 (c)는 하이드록실기의 노출에 대한 반도체 센서의 전기적 반응을 나타낸다. 도 4의 (d)는 전기적 반응 및 광반응 대 하이드록실기의 극성의 오버레이를 나타낸다. 또한, 각 가스에 대한 반응성을 비교하기 위하여, 모든 가스의 광반응은 정규화되고, 도 4의 (e) 및 보충도면인 도 12에 정리되었다. 즉, 도 4의 (e) 및 보충도면인 도 12는 실온에서 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막에 기반한 센서의 선택성을 보여주기 위해, 다양한 가스와 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막이 노출된 경우의 전기적 반응 및 광반응을 정규화한 것을 나타낸다(광반응은 투명한 막대로 나타남). 광반응은 H_2, O_2, CO_2, NO 등 다양한 기체에서도 변화가 없었으며, 아세톤, 벤젠, 사이클로벤젠, 톨루엔, 클로로포름, n-헥산 등의 VOCs는 광반응을 통해 검출할 수 없었다. 게다가 극성 용매인 N, N-디메틸메탄아미드(DMF), DMSO도 검출되지 않았다. 이는 가소크로믹한 센서가 하이드록실기에 대해 상당한 선택성을 가지고 있음을 확인하며, 습도 센서로서 특히 유망할 것으로 예상된다.

[0182] 한편, 습도 감지 가스센서는 날숨을 통해 호흡기 질환을 감지하는 데 잠재적으로 사용될 수 있다. 공기 중의 H_2, N_2, O_2, CO_2, 및 소량의 휘발성 유기화합물과 같은 가스에 노출됨에도 불구하고 Cu(I) 센서는 HOH에만 반응한다. 따라서 이러한 센서를 이용하면, 날숨의 습도를 추적하고 폐와 목의 상태를 추적하는 것이 가능할 수 있다.

[0183] 보충도면인 도 13에 나타난 바와 같이, 숨을 내쉬는 다양한 조건은 PL 스펙트럼 통해 가소크로믹한 거동을 보여준다. 탈수 조건에서 박막의 PL 강도는 변화하며, 미처 변하지 못한 $Cs_3Cu_2I_5$ 구조와 변화된 $CsCu_2I_3$ 구조가 혼합되어 박막은 흰색이 되었다. 그러나 물을 마신 후 30 분이 지나면 호흡에 수분을 공급하여 박막이 맑은 노란색으로 변해 5 초도 안 되는 호흡에서도 변화를 육안으로 감지할 수 있다. 박막은 공기 중에 노출되었을 때 30 초 이내에 원래 색으로 회복되었다. 이처럼 수분을 확인하기 쉬운 저가의 광학 가스센서는 의료용으로 특히 유망하다.

[0184] 또한, 안정성 측면에서 $Cs_3Cu_2I_5$의 광발광 양자 수율(PLQY)은 대기 중에 1 년 동안 보관된 후 93%에서 83%로 감소하였다(보충도면인 도 14의 (a) 참조). 상기와 같은 10%의 감소라는 수치에 기초하여 볼 때, 본원의 가스센서는 대기 중 수분 민감도가 높음에도 불구하고 소재의 안정성이 매우 높은 것을 알 수 있다.

[0186] 전기적 모드의 가스센서는 저항성 센서이며, 열 증착에 의해 $Cs_3Cu_2I_5$ 박막 상에 맞물린 핑거 전극이 증착되었다. 가스센서는 1 V의 인가 전압으로 실온에서 작동되었다. 도 4의 (c)는 하이드록실기의 노출에 대한 반도체 센서의 전기적 반응을 나타낸다. 타겟 가스인 하이드록실 가스의 유입/유출 주기 동안 박막의 저항 반응이 측정되었다. 보다 구체적으로는 측정된 저항은 하기 반응식 (2)에 의해 저항 반응으로 치환되었다.

$$Resp._R = \frac{\Delta R}{R_{air}} \times 100 = \frac{R_t - R_{air}}{R_{air}} \times 100 \qquad (2)$$

[0187]

[0188] 여기서, R_{air} 및 R_t는 공기 중의 저항의 안정값 및 실시간 저항의 안정값을 각각 나타낸다.

[0189] 타겟 가스의 유입/유출 주기 하에서, 박막의 저항은 또한 주기적 특성을 나타낸다(도 4의 (c) 참조). Cu(I) 박막의 가역적 반응은 상전이가 일어나는 동안 센서가 씻겨 나가지 않는다는 것을 의미하며, 반응 시간과 회복 시간은 각각 1 분과 4 분이었다. 보충도면인 도 15는 가스 농도가 증가에 따라 증기 농도-의존적 저항 반응이 비례하여 증가한 결과를 나타낸다. 보충도면인 도 16의 (a)에 나타난 바와 같이, 상대 습도(RH)에 대한 전류-전압(I-V) 곡선은 15%에서 75% 범위로 측정되었다. 보충도면인 도 16의 (a)에 나타난 바와 같이, 각 커브의 1 V에서의 전류값이 비교되었다. 상대습도 15% 내지 25%에서 감소한 후 RH가 증가함에 따라 전류의 점진적인 감소가 관찰되었다. 이것은 활성층의 상전이가 습한 분위기에서 더 잘 일어날 수 있음을 의미하며, 25% RH에서 점차 감소하는 것은 습도의 농도가 전이 정도에 영향을 미친다는 것을 보여준다. 전기적 모드는 전극 사이의 제한된 부분만을 반응 영역으로 사용하기 때문에 광학 모드보다 반응 시간이 더 길다.

[0190] 도 4의 (e) 및 보충도면인 도 12의 막대는 테스트 가스에 노출된 Cu(I) 결정 가스센서의 전기적 반응성 및 선택성을 보여준다. 센서는 두 개의 서로 다른 Cu(I) 결정 구조 차이를 이용하기 때문에, 전기적 센서는 광학적 센서와 유사한 선택성을 가질 것으로 예상된다. 광학적 모드에서처럼 전기적 모드의 가스센서도 하이드록실 분자에 대해 각각 다른 반응을 보여준다. 도 4의 (d)에 나타난 바와 같이, 이러한 센서 반응은 하이드록실 그룹의 극성에 따라 전기적 및 광반응이 나타나며, 전기적 모드에서는 두 번째로 높은 반응성을 갖는 메탄올보다 물에 대해 35 배 더 높은 반응성을 보여준다. $Cs_3Cu_2I_5$ 및 $CsCu_2I_3$의 PL 강도 및 전하 캐리어 모빌리티에 기초하여, PL 특성 및 전기적 반응성은 각각 30 배 및 $\approx 10^7$ 배 변경될 수 있다. 따라서, 본원의 가스센서의 전기적 반응이 광반응 보다 높다.

[0191] 본원의 가스센서에 사용되는 박막층은 용액공정으로 쉽게 제작할 수 있으며, 이 센서의 구조는 반도체형 가스센서와 유사하다. 따라서 제작 비용이 저렴하고 크기가 작기 때문에, 저전력 소모, 무선 및 휴대용 장치에 유연하게 사용할 수 있다. 또한, 이 센서는 광학적 특성으로 관찰할 수 있는 가소크로믹 센서의 역할도 하기 때문에 멀티 모달 가스센서로 적용할 수 있다. 개발된 친환경 Cu(I) 가스센서는 다른 페로브스카이트 센서에 비해 저전압, 실온에서 1 년 이상 작동할 수 있어 휴대용 시스템의 낮은 에너지 소비 요구 사항을 충족한다(표 2 참조). 따라서 높은 선택성에서 작동하는 센서는 의료 및 환경 모니터링을 비롯한 다양한 응용 분야에서 사용할 수 있다.

표 2

Comparison of the various metal halide humidity sensor.

Materials	Type	Toxicity	Stability	RH range	Refs.
$Cs_3Cu_2I_5$	Multimodal (semiconductor, gasochromism)	Nontoxic	Over 1 year	15–75%	**본발명**
$CH_3NH_3PbBr_3$	Colorimetric	Toxic	24 hours	7–98%	[1]
$CH_3NH_3PbI_3$	Chemiresistor	Toxic	-	10–95%	[2]
$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$	Chemiresistor	Toxic	-	30–90%	[3]
$Cs_2BiAgBr_6$	Chemiresistor	Moderate	13 days	5–75%	[4]
$Cs_3Bi_2Br_9$	Chemiresistor	Moderate	35 days	5–90%	[5]

[0192]

[0193] [1] W. Xu, F. Li, Z. Cai, Y. Wang, F. Luo, X. Chen, J. Mater. Chem. C 2016, 4, 9651.

[0194] [2] M. A. Haque, A. Syed, F. H. Akhtar, R. Shevate, S. Singh, K.-V. Peinemann, D. Baran, T. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 29821.

[0195] [3] K. Ren, L. Huang, S. Yue, S. Lu, K. Liu, M. Azam, Z. Wang, Z. Wei, S. Qu, Z. Wang, J. Mater. Chem.

C 2017, 5, 2504.

[0196] [4] Z. Weng, J. Qin, A. A. Umar, J. Wang, X. Zhang, H. Wang, X. Cui,X. Li, L. Zheng, Y. Zhan, Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1902234.

[0197] [5] C. Pi, W. Chen, W. Zhou, S. Yan, Z. Liu, C. Wang, Q. Guo, J. Qiu, X. Yu, B. Liu, X. Xu, J. Mater. Chem. C 2021, 9, 11299

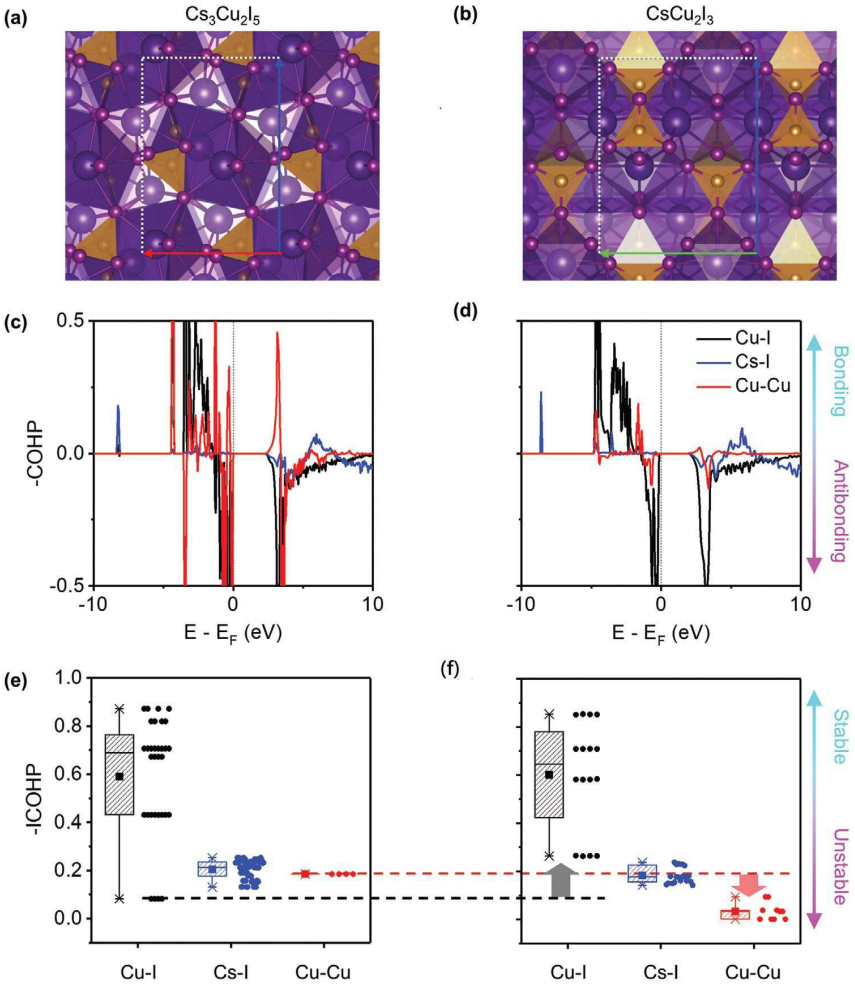
[0199] **결론**

[0200] 본원의 멀티모달 센서는 높은 선택성을 가지고 있으며, Cu(I) 결정 상전이 메카니즘을 이용하여 제조될 수 있다. $Cs_3Cu_2I_5$ 구조는 하이드록실기를 가진 가스 분자에 노출되면, $CsCu_2I_3$ 구조로 가역적으로 변경될 수 있다. $Cs_3Cu_2I_5$와 $CsCu_2I_3$는 광학적 및 전기적 특성이 상이하여, 실온 및 1 V와 같은 낮은 구동 전압 하에서도 높은 선택성으로 가스 분자에 대한 가소크로믹 및 전기저항의 반응을 제공할 수 있다. 본원의 멀티모달 반응 가스센서는 1회용 및 휴대용 센서 시스템으로 사용될 수 있다. Cu(I) 구조는 주변 조건(ambient conditions)에서 1년 이상의 높은 안정성을 가질 수 있다. 종래의 반도체 또는 가소크로믹-기반 가스센서가 물리적 흡수-관련 작동 원리 때문에 낮은 선택성을 가진 것에 반해, 본원의 화학적 반응-기반 상전이 멀티모달 센서는 센서 응용을 위한 독특한 활성물질의 적용에 대한 새로운 접근방식을 제공할 수 있다.

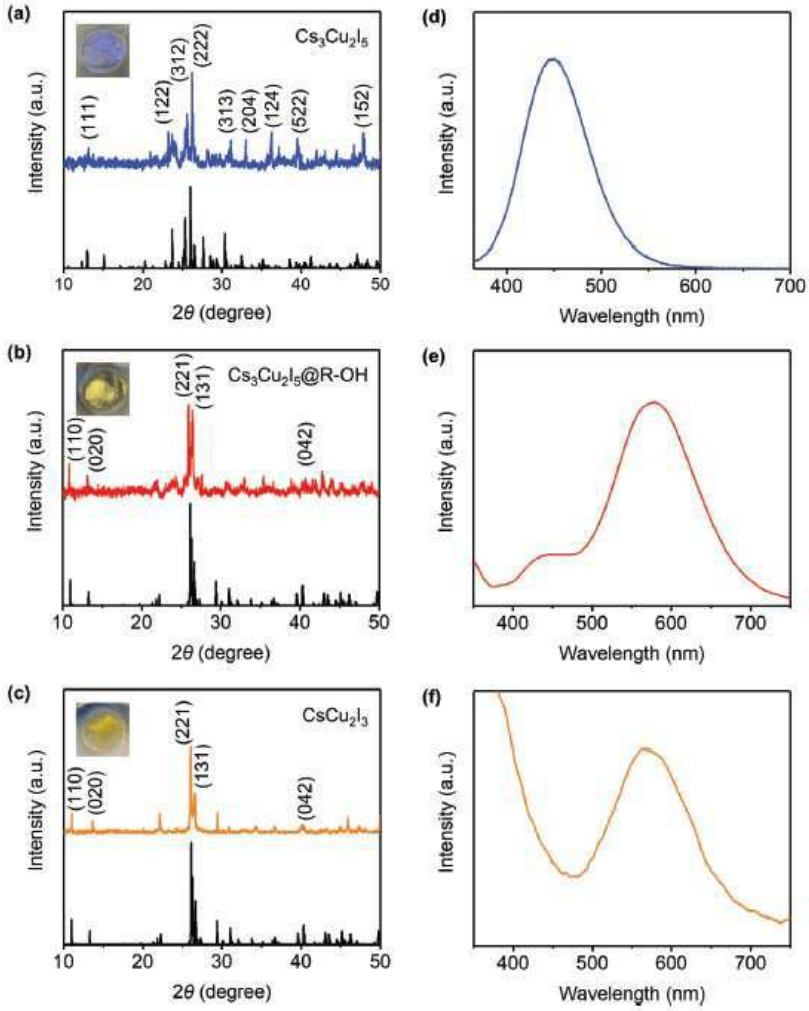
[0202] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

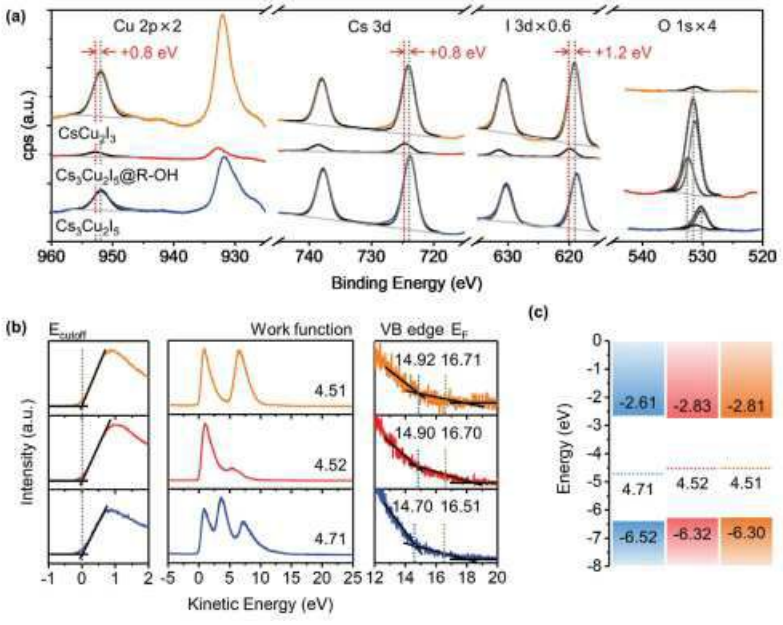
도면1


(a)
$Cs_3Cu_2I_5$
(b)
$CsCu_2I_3$
(c)
-COHP
0.5
0.0
-0.5
-10
0
10
E - E_F (eV)
(d)
Cu-I
Cs-I
Cu-Cu
Bonding
Antibonding
-10
0
10
E - E_F (eV)
(e)
-ICOHP
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Cu-I
Cs-I
Cu-Cu
(f)
Stable
Unstable
Cu-I
Cs-I
Cu-Cu

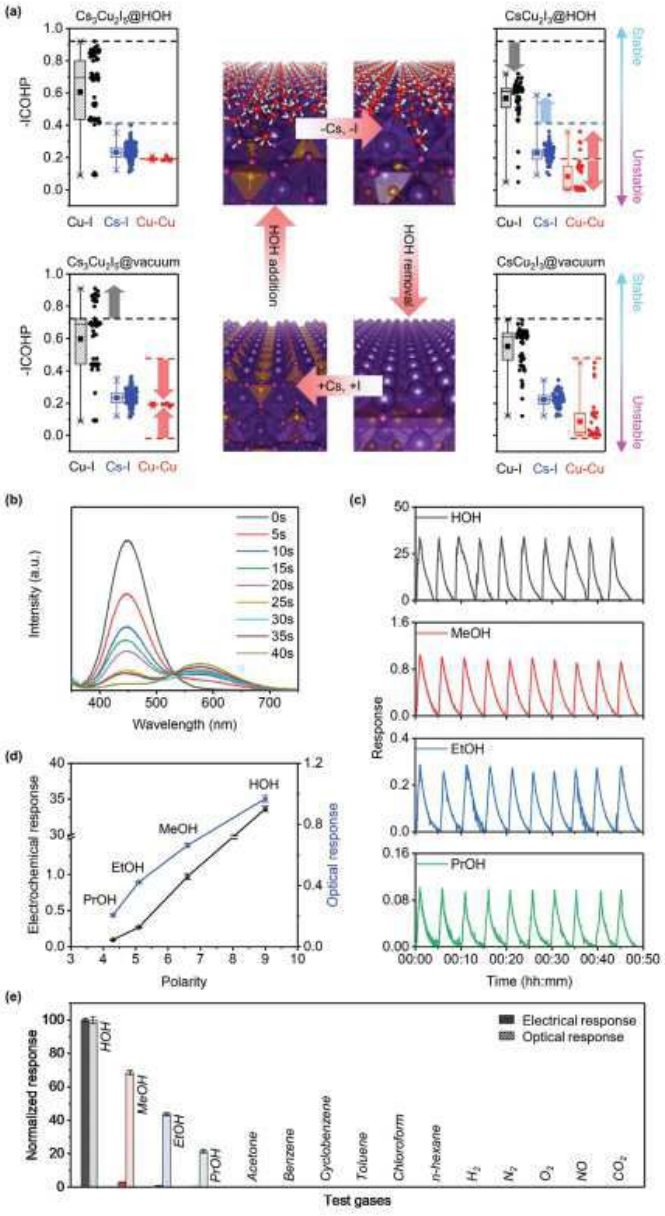
도면2


(a)
$Cs_3Cu_2I_5$
(111)
(122)
(312)
(222)
(313)
(204)
(124)
(522)
(152)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(d)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
(b)
$Cs_3Cu_2I_5$@R-OH
(110)
(020)
(221)
(131)
(042)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(e)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
(c)
$CsCu_2I_3$
(110)
(020)
(221)
(131)
(042)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(f)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

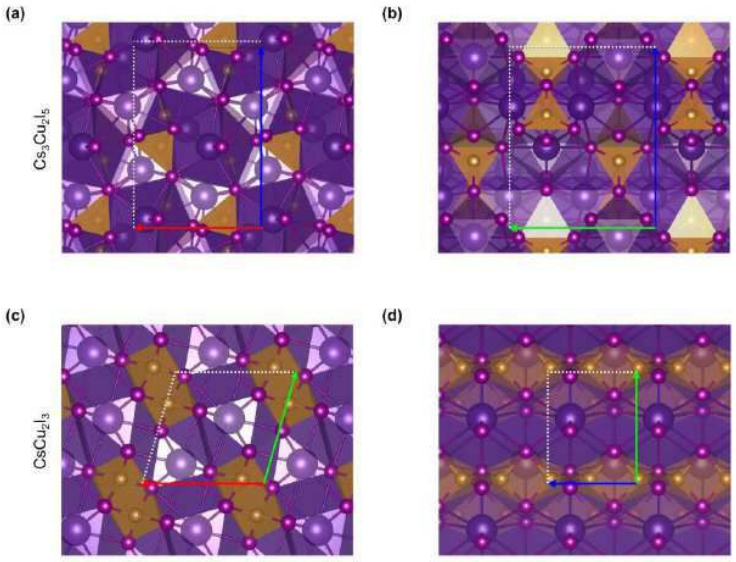
도면3


(a)
Cu 2p×2
+0.8 eV
Cs 3d
+0.8 eV
I 3d×0.6
+1.2 eV
O 1s×4
$CsCu_2I_3$
$Cs_3Cu_2I_5$@R-OH
$Cs_3Cu_2I_5$
cps (a.u.)
Binding Energy (eV)
(b)
E_{cutoff}
Work function
VB edge E_F
14.92 16.71
14.90 16.70
14.70 16.51
4.51
4.52
4.71
Intensity (a.u.)
Kinetic Energy (eV)
(c)
-2.61
-2.83
-2.81
4.71
4.52
4.51
-6.52
-6.32
-6.30
Energy (eV)

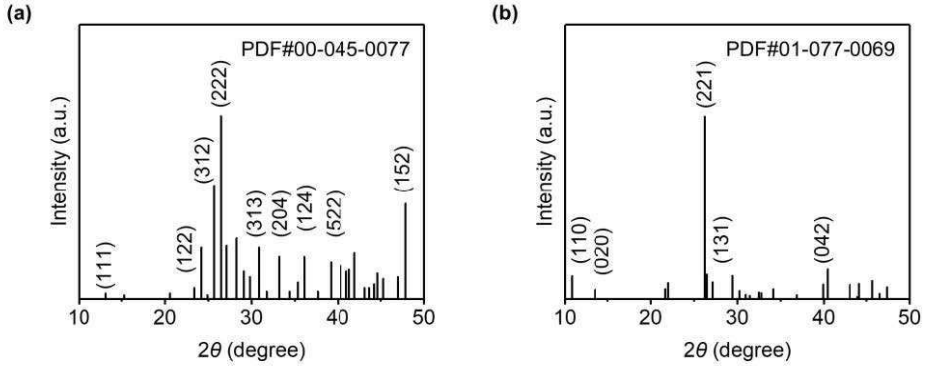
도면4


(a)
Cs3Cu2I5@HOH
CsCu2I3@HOH
-ICOHP
Cu-I Cs-I Cu-Cu
Stable
Unstable
-Cs, -I
HOH addition
HOH remove
Cs3Cu2I5@vacuum
CsCu2I3@vacuum
+Cs, +I
(b)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0s
5s
10s
15s
20s
25s
30s
35s
40s
(c)
HOH
MeOH
EtOH
PrOH
Response
Time (hh:mm)
(d)
Electrochemical response
Optical response
Polarity
(e)
Normalized response
Electrical response
Optical response
Test gases
Acetone
Benzene
Cyclobenzene
Toluene
Chloroform
n-hexane

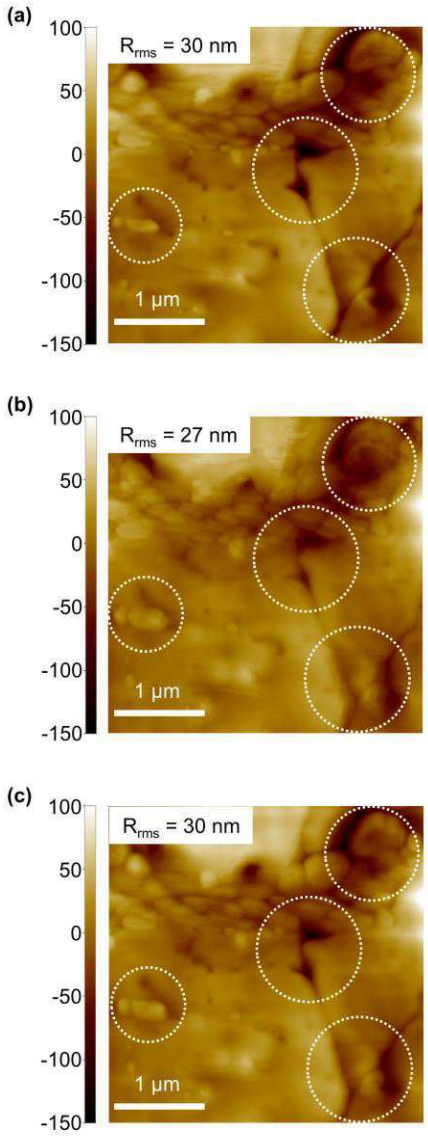
도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
$Cs_3Cu_2I_5$
$CsCu_2I_3$

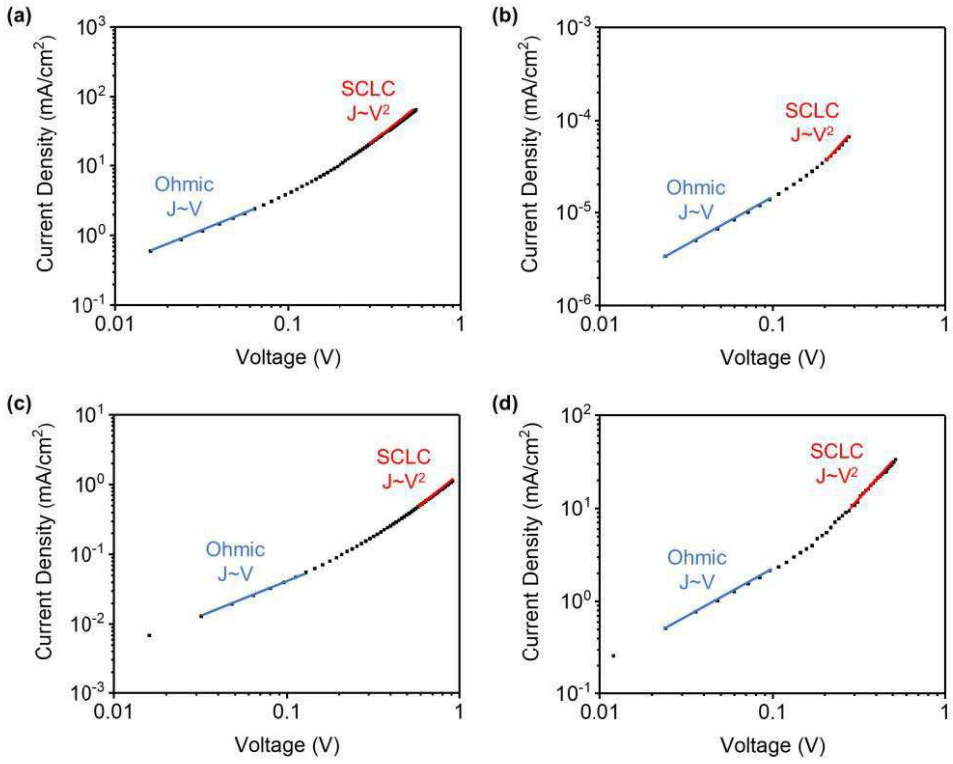
도면6


(a)
PDF#00-045-0077
Intensity (a.u.)
(111)
(122)
(312)
(222)
(313)
(204)
(124)
(522)
(152)
10
20
30
40
50
2θ (degree)
(b)
PDF#01-077-0069
Intensity (a.u.)
(110)
(020)
(221)
(131)
(042)
10
20
30
40
50
2θ (degree)

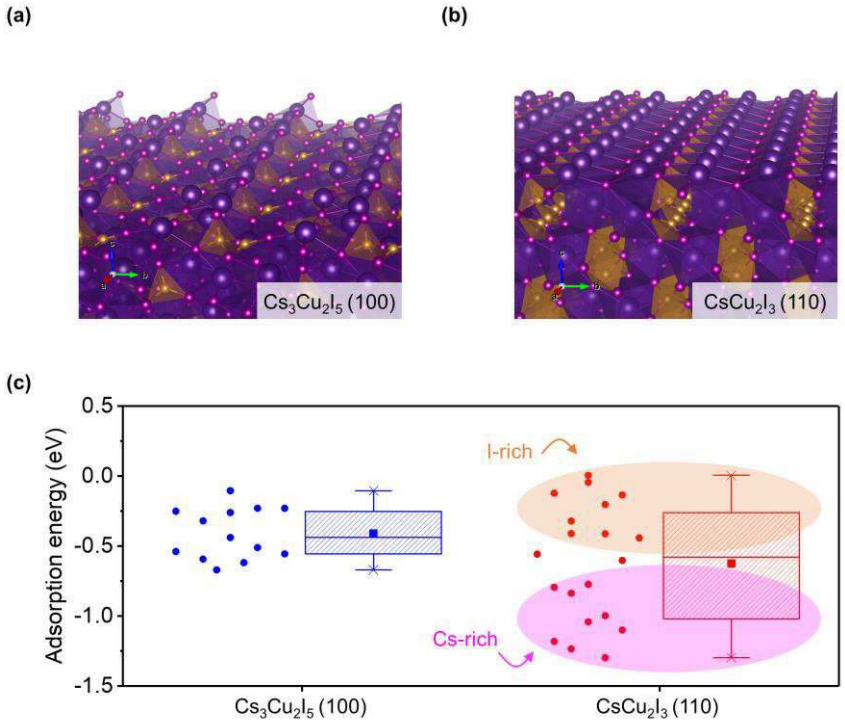
도면7


(a)
100
50
0
-50
-100
-150
R_{rms} = 30 nm
1 μm
(b)
100
50
0
-50
-100
-150
R_{rms} = 27 nm
1 μm
(c)
100
50
0
-50
-100
-150
R_{rms} = 30 nm
1 μm

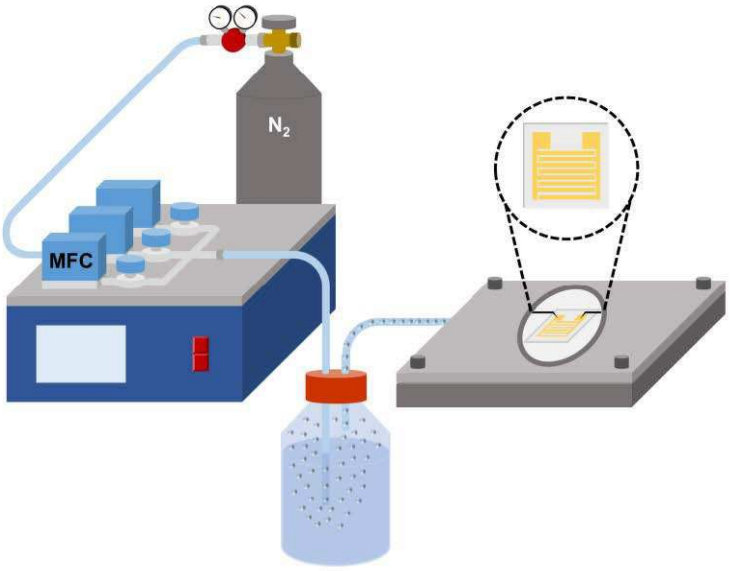
도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
SCLC
J~V²
Ohmic
J~V

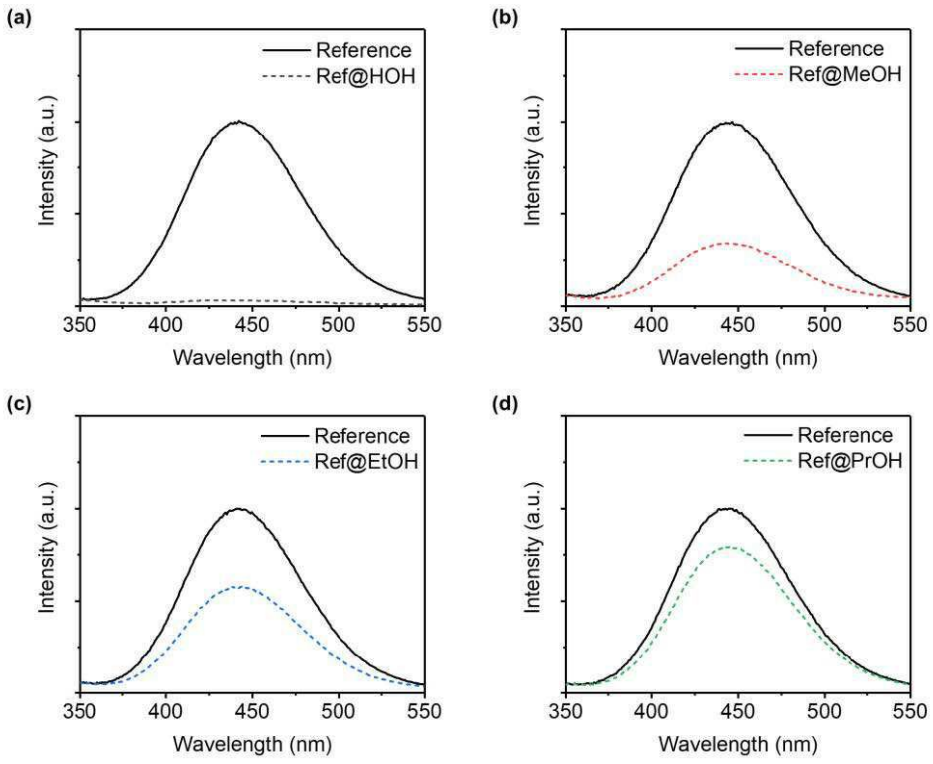
도면9


(a)
(b)
(c)
Cs3Cu2I5 (100)
CsCu2I3 (110)
Adsorption energy (eV)
I-rich
Cs-rich

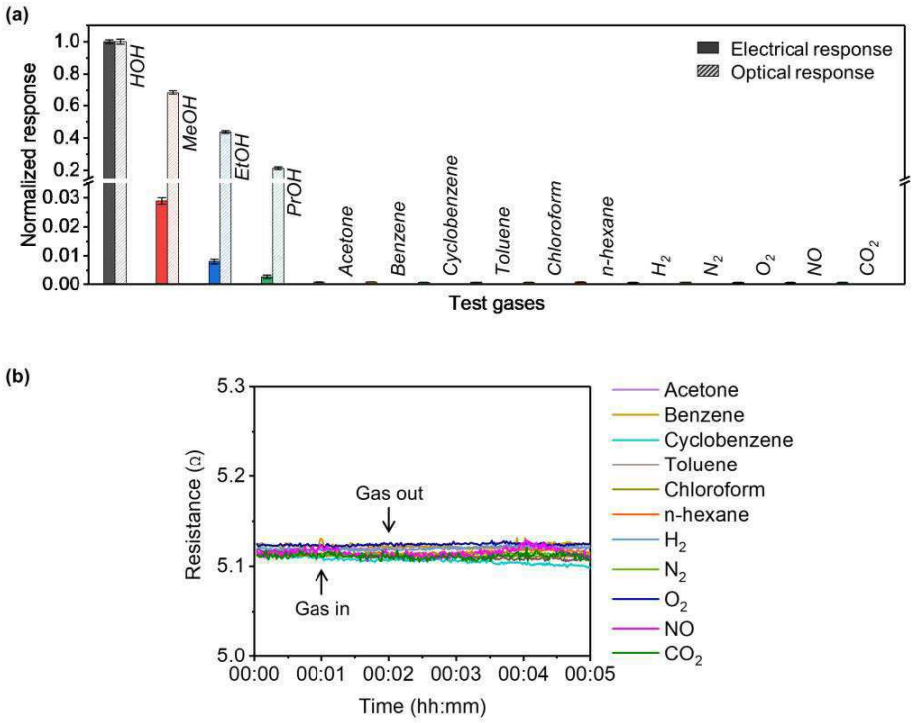
도면10


N_2
MFC

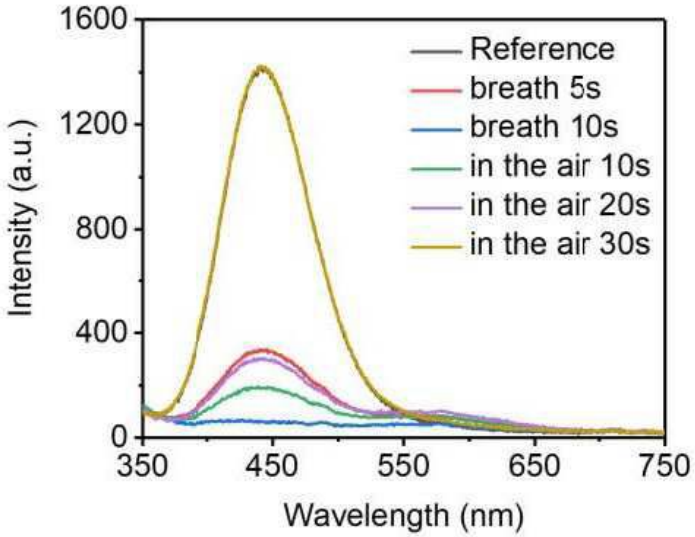
도면11


(a)
Reference
Ref@HOH
Intensity (a.u.)
350
400
450
500
550
Wavelength (nm)
(b)
Reference
Ref@MeOH
Intensity (a.u.)
350
400
450
500
550
Wavelength (nm)
(c)
Reference
Ref@EtOH
Intensity (a.u.)
350
400
450
500
550
Wavelength (nm)
(d)
Reference
Ref@PrOH
Intensity (a.u.)
350
400
450
500
550
Wavelength (nm)

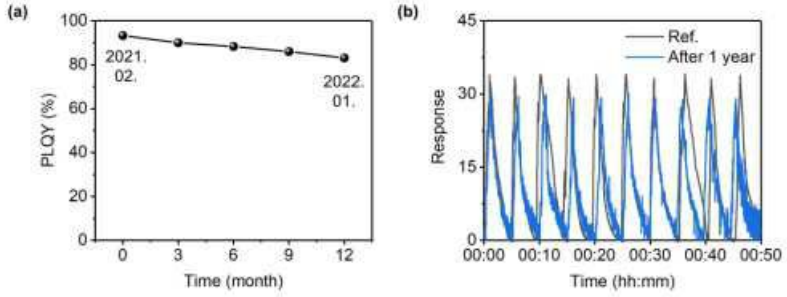
도면12


(a)
Normalized response
Electrical response
Optical response
HOH
MeOH
EtOH
PrOH
Acetone
Benzene
Cyclobenzene
Toluene
Chloroform
n-hexane
H2
N2
O2
NO
CO2
Test gases
(b)
Resistance (Ω)
Gas out
Gas in
Time (hh:mm)
Acetone
Benzene
Cyclobenzene
Toluene
Chloroform
n-hexane
H2
N2
O2
NO
CO2

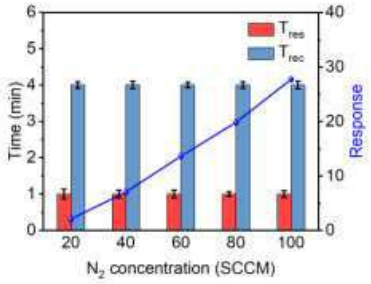
도면13


Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
Reference
breath 5s
breath 10s
in the air 10s
in the air 20s
in the air 30s

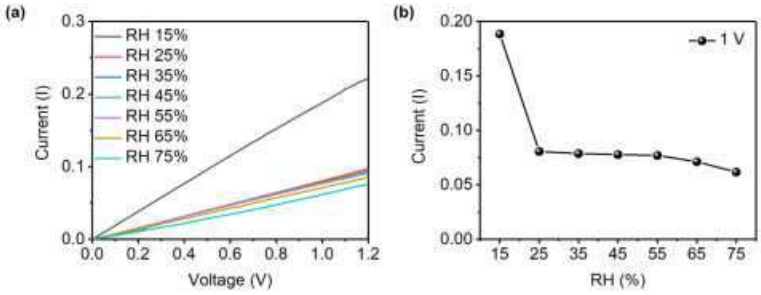
도면14



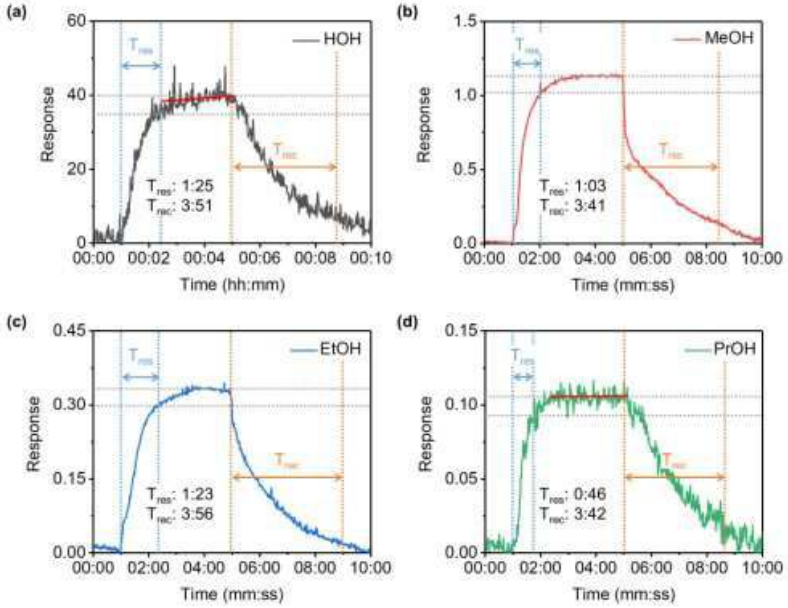
도면15



도면16



도면17


(a)
HOH
Response
Time (hh:mm)
T_{res}: 1:25
T_{rec}: 3:51
(b)
MeOH
Response
Time (mm:ss)
T_{res}: 1:03
T_{rec}: 3:41
(c)
EtOH
Response
Time (mm:ss)
T_{res}: 1:23
T_{rec}: 3:56
(d)
PrOH
Response
Time (mm:ss)
T_{res}: 0:46
T_{rec}: 3:42