(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131675
(43) 공개일자 2022년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/665 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0036629
(22) 출원일자 2021년03월22일
심사청구일자 2021년03월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김수영
서울특별시 영등포구 국제금융로 108-6 진주아파트 B동 602호
김하영
경상남도 통영시 무전6길 22-8 주영에이스빌2차 707호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 28 항

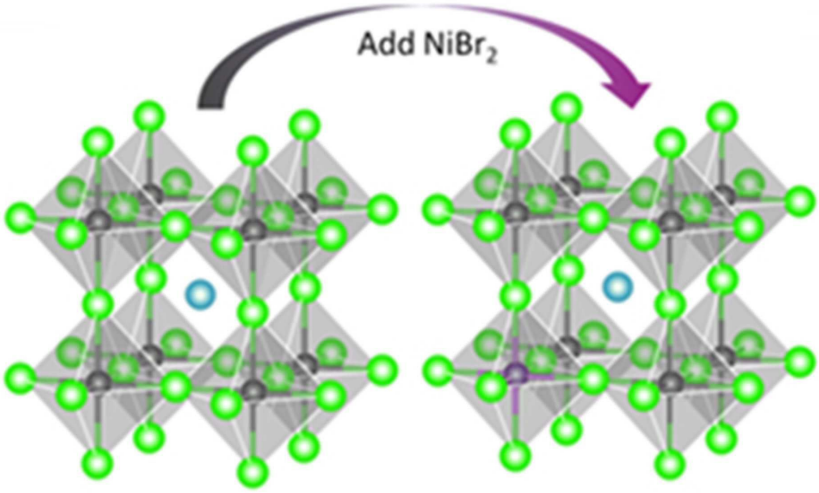
(54) 발명의 명칭 **니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 광전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 페로브스카이트 나노물질과 그 제조방법 및 응용기술에 관한 것으로서, 페로브스카이트 화합물; 상기 페로브스카이트 화합물에 도핑된 니켈;을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 이를 포함하는 광전자 소자를 제안한다.

본 발명에 따르면, 다양한 농도를 갖는 니켈을 포함하는 페로브스카이트 나노물질을 제공 및 이를 응용할 수 있으며, 일반적인 환경(예를 들면, 수분, 열, 빛 등) 또는 이들의 극한 환경에 대해서도 안정성이 우수하면서도 높은 광 특성을 발휘할 수 있으며, 좁은 색순도의 색변환을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 높은 발광효율과 안정성을 높일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711104239
과제번호 2017M3D1A1039379
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2020.01.01 ~ 2023.08.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120639
과제번호 2020R1A2C2100670
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 진공증착을 통한 능동 방식 풀컬러 페로브스카이트 디스플레이
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2020.09.01 ~ 2021.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 화합물;

상기 페로브스카이트 화합물에 도핑된 니켈; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 나노물질은,

결정입자 또는 양자점인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은,

ABX_3 구조를 갖는 조성으로 이루어지고,

상기 ABX_3 구조 중에서,

A는 Cs^+, Rb^+, MA^+(methylammonium), FA^+(Formamidinium) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고,

B는 Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi의 2가 또는 3가 금속이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 나노물질은,

서로 상이한 2종 이상의 2가 또는 3가 금속, Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 제1금속;

Ni에 의한 제2금속; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 나노물질은,

상기 제1금속과 제2금속이 갖는 총 금속의 몰수를 1로 할 때,

상기 Ni에 의한 제2금속은 0.01몰 내지 0.49몰을 함유하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은,

$CsPbX_3$ 구조를 갖는 조성이고,

X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 니켈은,

$NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염에 의해 도핑되는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 나노물질은,

$Ni:CsPbX_3$ 구조로 이루어지고,

X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 나노물질은,

평균 직경 5nm 내지 120nm의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

X-선 광전자분광 스펙트럼의 니켈 2p 스펙트럼 상 금속-니켈 결합에 해당하는 바인딩 에너지에서 피크가 존재하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 11

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

상온(20℃ 내지 30℃)에서의 발광특성 기준한 발광 파장에 있어, 상기 니켈의 도핑 농도에 따라 페로브스카이트 화합물이 갖는 발광 파장에서 블루 쉬프트 또는 레드 쉬프트되는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 12

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

하기 수학식 1이 갖는 광 발광 양자효율을 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

(수학식 1)

PLQY/PLQY(ref) ≥ 1.1

여기서, PLQY는 니켈이 도핑된 나노물질의 광 발광 양자효율(%)이며, PLQY(ref)는 아무것도 첨가하지 않은 페로브스카이트 화합물에 대한 광 발광 양자효율(%)이다.

청구항 13

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

상온(20℃ 내지 30℃)에서의 발광특성 기준한 발광 피크에 있어, FWHM(full width half maximum; 반치전폭)이 50nm 이하인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 14

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

66% 이상의 광발광 양자효율(PLQY; photoluminescence quantum yield)을 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 15

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

시간분해능 광 발광 붕괴 측정시 평균 수명(lifetime)이 3.31ns 이상을 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 16

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

4W의 UV램프를 2일간 연속으로 조사한 기준하여 초기 대비 31% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 17

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

5% 가량의 deionized water을 첨가한 기준하여 40분 후, 초기 대비 22% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 18

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노물질은,

120℃로 5분 동안 가열하는 기준하여 초기 대비 14% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질.

청구항 19

Ni:ABX_3 구조를 갖는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법에 있어서,

(A) 상기 Ni:ABX_3 구조를 갖는 화학식 중, A에 위치시키기 위한 A 소스와 도핑 처리를 위한 니켈(Ni) 소스를 용매에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계;

(B) 상기 Ni:ABX_3 구조를 갖는 화학식 중, B에 위치시키기 위한 B 소스를 용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계;

(C) 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계;

(D) 상기 혼합물을 원심분리하여 니켈이 도핑된 페로브스카이트 나노물질을 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 제조방법은 고온주입법(Hot-injection)에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 21

제 19항에 있어서,

상기 (C)단계에서는,

제2용액에 제1용액을 주입하여 합성반응을 유도하되, 150~250℃의 온도범위로 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 22

제 19항에 있어서,

상기 A는 Cs^+, Rb^+, MA^+(methylammonium), FA^+(Formamidinium) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고,

상기 B는 Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi의 2가 또는 3가 금속이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이며,

상기 X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온인 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 23

제 19항에 있어서,

상기 A 소스는 세슘탄산염(Cs_2CO_3)이고,

상기 니켈 소스는 $NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염이고,

상기 B 소스는 $PbBr_2$, PbI_2, $PbCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염이며,

상기 니켈 소스와 B 소스는 서로 대응하는 할라이드를 사용하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 Ni/Pb의 몰비는 1 내지 3의 범위로 첨가하는 것을 특징으로 하는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 25

청구항 1 내지 청구항 18 중에서 어느 한 항에 의한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을

포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 26

제 25항에 있어서,

상기 광전자 소자는,

발광필름, 발광다이오드, 엘이디(LED) 패키지, 디스플레이장치, 태양전지 중에서 어느 1군인 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 27

청구항 19 내지 청구항 24 중에서 어느 한 항에 의한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법에 의해 제조되는 페로브스카이트 나노물질 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 28

제 27항에 있어서,

상기 광전자 소자는,

발광필름, 발광다이오드, 엘이디(LED) 패키지, 디스플레이장치, 태양전지 중에서 어느 1군인 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 나노물질과 그 제조기술 및 응용에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 이를 이용하는 광전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 AMX_3의 화학식 구조를 갖는 페로브스카이트(perovskite)는 화합물 조성을 갖는 것으로서, 금속과 금속이온 및 Cl, Br, I와 같은 할로겐 원소의 물질을 포함하는 화합물로 이루어지며, 보통 금속 할라이드(할로겐화물) 페로브스카이트로 명명한다.

[0003] 이와 같은 페로브스카이트 물질은 앞서 기술한 바와 같이, 금속과 금속이온 및 할로겐 원소 등 다양한 물질들이 접목되고 있는 것으로서, 현재 발광다이오드, 태양전지, 레이저나 광 검출기, X-ray 검출기, 메모리, 인공 시냅스 등 다양한 장치들에 적용하는 응용 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 이로써 페로브스카이트 물질은 미래 광전지 및 광전자공학 분야의 연구를 번창시킬 수 있는 충분한 잠재성을 가진 물질로 평가받고 있다.

[0004] 하지만, 이러한 금속 할라이드 페로브스카이트는 직접 천이형 밴드갭 (direct band gap), 자발광, 용액 공정이 가능하여 제작이 용이, 낮은 공정 비용, 손쉬운 밴드갭 조절 등의 장점을 가짐에도 불구하고, 납(Pb)이 사용되는 경우 납의 독성 배출에 의한 문제점은 물론 수분, 빛, 열에 노출시 안정성이 떨어지는 요인으로 인해 소자 또는 장치의 적용에 제한이 발생되는 문제점이 있다.

[0005] 이로 인하여, 수분, 빛, 열 등의 일반적인 환경에서도 안정성이 우수하면서도 높은 광 특성을 갖는 페로브스카이트를 제조할 수 있는 방법이나 응용 기술들이 요구되고 있는 실정에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1795774호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1746295호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 소자나 장치 등을 비롯한 응용 기술로 적용함에 있어 겪게 되는 일반적인 환경(예들 들면, 수분, 열, 빛 등) 또는 극한 환경에 대해서도 안정성이 우수하면서도 높은 광 특성을 발휘할 수 있도록 한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 광전자 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 본 발명은 금속 할라이드 페로브스카이트 물질에 있어 그 격자 내에서 금속 할로겐화물 이온이 높은 이동도를 가지므로 다른 금속 할로겐화물 이온과의 치환이 비교적 쉽다는 특성을 활용하여 페로브스카이트 조성에 있어 니켈 금속을 접목하여 부분 치환을 수행함으로써 니켈 치환 이전과는 다른 발광특성을 발휘할 수 있도록 한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 광전자 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0009] 본 발명은 좁은 색순도의 색변환을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 높은 발광효율과 안정성을 높일 수 있도록 한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 및 그 제조방법, 광전자 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은, 페로브스카이트 화합물; 상기 페로브스카이트 화합물에 도핑된 니켈;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 여기에서, 상기 나노물질은 결정입자 또는 양자점의 형태일 수 있다.

[0012] 여기에서, 상기 페로브스카이트 화합물은, ABX_3 구조를 갖는 조성으로 이루어지고, 상기 ABX_3 구조 중에서, A는 Cs^+, Rb^+, MA^+(methylammonium), FA^+(Formamidinium) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고, B는 Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi의 2가 또는 3가 금속이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이며, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0013] 여기에서, 상기 나노물질은, 서로 상이한 2종 이상의 2가 또는 3가 금속, Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 제1금속; Ni에 의한 제2금속;을 포함하는 조성일 수 있다.

[0014] 여기에서, 상기 페로브스카이트 화합물은, $CsPbX_3$ 구조를 갖는 조성이고, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있으며, 상기 니켈은, $NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염일 수 있다.

[0015] 여기에서, 상기 나노물질은, $Ni:CsPbX_3$ 구조로 이루어지고, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0016] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법은, $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법에 있어서, (A) 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중, A에 위치시키기 위한 A 소스와 도핑 처리를 위한 니켈(Ni) 소스를 용매에 용해시켜 제1용액을 제조하는 단계; (B) 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중, B에 위치시키기 위한 B 소스를 용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 단계; (C) 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; (D) 상기 혼합물을 원심분리하여 니켈이 도핑된 페로브스카이트 나노물질을 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 여기에서, 상기 A 소스는 세슘탄산염(Cs_2CO_3)이고, 상기 니켈 소스는 $NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염이고, 상기 B 소스는 $PbBr_2$, PbI_2, $PbCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염이며, 상기 니켈 소스와 B 소스는 서로 대응하는 할라이드를 사용하는 것일 수 있다.

[0018] 또한, 상술한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질 또는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브

스카이트 나노물질의 제조방법에 의해 제조된 나노물질을 포함하는 광전자 소자를 제공할 수 있다.

[0019] 여기에서, 광전자 소자는, 발광필름, 발광다이오드, 엘이디(LED) 패키지, 디스플레이장치, 태양전지 중에서 어느 1군일 수 있다.

[0020] 이하에서는, 상기 나노물질과 그 제조방법 및 응용기술에 대한 더욱 다양한 실시예와 유형들이 설명된다 할 것이며, 이와 더불어 나노물질 및 응용기술이 갖는 특성 및 조건들이 설명된다 할 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 다양한 농도를 갖는 니켈을 포함하는 페로브스카이트 나노물질을 제공 및 이를 응용할 수 있으며, 일반적인 환경(예들 들면, 수분, 열, 빛 등) 또는 이들의 극한 환경에 대해서도 안정성이 우수하면서도 높은 광 특성을 발휘할 수 있으며, 좁은 색순도의 색변환을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 높은 발광효율과 안정성을 높일 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 물질 내에 결합된 니켈 입자들을 포함시킴으로써 호스트(host) 납의 이온과 동일한 배위 수(+2)를 갖는 니켈이온 입자들을 도펀트(dopant)로 보유할 수 있으며, 이를 통해 페로브스카이트 물질을 제조시 납 대신 니켈로 원활히 치환할 수 있고, 니켈이온 입자들은 페로브스카이트 물질에 있는 납 이온 크기(~119pm)와 비교하여 니켈 이온 크기(~69pm)가 상대적으로 작으므로 이들을 결합 시 페로브스카이트 결정 크기에 영향을 미칠 수 있어 첨가되는 니켈의 양에 따라 검측되는 발광 파장의 위치를 조절할 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 물질과 니켈을 화학적으로 결합할 수 있고, 니켈 도핑이 할라이드 공석(vacancy) 등과 같은 구조적 결함의 형성을 막아 나노물질의 지역 대등 관계(local coordination) 환경을 개선시킬 수 있으며, 이를 통해 페로브스카이트 격자(lattice)의 단거리 질서(short-range order)를 향상시켜 광 특성을 향상시킬 수 있고 니켈이 첨가에 의해 극한 환경에 대해서도 향상된 안정성을 가질 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 처리과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나노물질의 투과 전자현미경 이미지를 나타낸 사진으로서, (a)는 아무것도 첨가하지 않은 $CsPbBr_3$ 나노물질의 투과 전자현미경 이미지이고, (b) 내지 (e)는 니켈의 첨가 비율에 따른 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 투과 전자현미경 이미지이다.

도 3은 본 발명에 있어 일정 비율로 니켈을 첨가한 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 에너지 분산 분광법 매핑(Energy dispersive spectroscopy mapping) 이미지이다.

도 4는 본 발명에 있어 니켈의 첨가 비율에 따른 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 있어 니켈의 첨가 비율에 따른 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 PL(photoluminescence) 강도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 있어 니켈의 첨가 비율에 따른 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 햇빛과 자외선(365nm) 조사상태를 나타낸 이미지이다.

도 7은 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 나노물질들의 Cu-Kα를 이용한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 있어 니켈의 첨가 비율에 따른 $Ni:CsPbBr_3$ 나노물질의 광 발광 양자수율(PLQY)을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 나노물질들의 시간분해능 광발광 붕괴(Time-resolved PL decays) 상태를 측정한 그래프이다.

도 10은 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의

자외선에 대한 안정성을 테스트한 이미지이다.

도 11은 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 자외선에 노출 시 시간에 따른 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 수분에 대한 안정성을 테스트한 이미지이다.

도 13은 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 수분에 노출 시 시간에 따른 PL 강도를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명에 있어 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명에 있어 실시예 6(니켈 첨가)과 실시예 7(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질에 대한 특성을 나타낸 그래프로서, (a)는 니켈을 첨가한 실시예 6의 $Ni:CsPb(Br/Cl)_3$ 나노물질과 니켈을 첨가하지 않은 실시예 7의 $CsPb(Br/Cl)_3$ 나노물질의 PL 그래프이고, (b)는 동일한 샘플을 정규화시킨 PL 그래프이며, (c)는 광 발광 양자효율 그래프이다.

도 16은 본 발명에 있어 실시예 6(니켈 첨가)과 실시예 7(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 열에 대한 안정성을 테스트한 이미지이다.

도 17은 본 발명에 있어 실시예 6(니켈 첨가)과 실시예 7(니켈 미첨가)에서 제조된 페로브스카이트 나노물질의 열에 노출 시 온도에 따른 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을 발광체에 적용한 데이터를 나타낸 것으로서, 구동전압에 의한 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질이 적용된 발광체에 있어 구동전압에 의한 휘도를 나타낸 그래프이다.

도 20은 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질이 적용된 발광체에 있어 전류밀도에 의한 휘도 전력효율을 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질이 적용된 발광체에 있어 전류밀도에 의한 휘도 효율을 나타낸 그래프이다.

도 22는 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질이 적용된 발광체의 CIE 색도를 나타낸 다이아그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0026] 본 발명은 이하에서 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하에서 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과정되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 대해 상세한 설명에서 가능한 한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당해 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있음은 자명하다 할 것이다. 이에 따라 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용 및 기술적 상을 토대로 정의됨이 맞다 할 것이다.

[0027] 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 도 1에 나타낸 바와 같이, 니켈할로겐염을 첨가함에 의해 페로브스카이트 화합물과의 반응에 의한 니켈 도핑이 이루어지게 한 것으로서, 페로브스카이트 화합물과 상기 페로브스카이트 화합물에 도핑된 니켈을 포함하는 구성으로 이루어진다.

[0028] 상기 나노물질은 결정입자 또는 양자점의 형태일 수 있다.

[0029] 여기에서, 도핑은 니켈이 페로브스카이트 화합물의 결정 구조에 위치하는 것을 의미할 수 있으며, 결정 격자 내 침입형 자리(interstitial site), 치환형 자리(substitutional site) 또는 침입형 자리와 치환형 자리에 위치

함을 의미할 수 있다. 보다 구체적으로 도핑은 니켈 이온이 페로브스카이트 화합물의 금속이온 자리에 위치함을 의미할 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어, 양자점에 존재하는 니켈이나 금속 등은 이온 상태일 수 있으며, 이에 니켈은 니켈 이온을 의미하고 금속은 금속 이온을 의미할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어, 상기 페로브스카이트 화합물은 ABX_3 구조를 갖는 조성으로 이루어진다.

[0032] 여기에서, 상기 ABX_3 구조 중에서, A는 Cs^+, Rb^+, MA^+(methylammonium), FA^+(Formamidinium) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0033] 여기에서, B는 Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi의 2가 또는 3가 금속이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0034] 여기에서, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0035] 부연하여, 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 제1금속에 Ni에 의한 제2금속을 포함하는 조성으로 이루어진다.

[0036] 상기 제1금속은 서로 상이한 2종 이상의 2가 또는 3가 금속, Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0037] 여기에서, 상기 제1금속과 제2금속이 갖는 총 금속의 몰수를 1로 할 때, 상기 Ni에 의한 제2금속은 0.01몰 내지 0.49몰을 함유함으로써 니켈 첨가에 따른 특성이 발휘될 수 있도록 함이 바람직하다.

[0038] 여기에서, 니켈이온과 함께 양자점의 광 안정성 및 대기 안정성(수분, 산소등에 대한 안정성)을 향상시킬 수 있는 유리한 일 예로서는 페로브스카이트 화합물은 Pb인 제1금속 및 Ni인 제2금속을 포함할 수 있으며, 니켈 도핑에 의해 더욱 향상된 안정성을 가질 수 있는 구체적인 예로는 도핑형 페로브스카이트 화합물에 대해 $APb_xNi_{(1-x)}X_3$의 구조로 이루어질 수 있다.

[0039] 상기 $APb_xNi_{(1-x)}X_3$의 구조에 있어, A 및 X_3의 X는 상기 ABX_3 구조 중에서 정의한 내용과 동일하며, x는 $0.51 \leq x \leq 0.99$인 실수를 만족할 수 있다.

[0040] 부연하여, 페로브스카이트 화합물에 도핑되는 칼코겐은 할로겐 보다 강한 결합력을 제공하여, 페로브스카이트 화합물의 화학적(수분, 산소 등) 및 광학적 안정성을 향상시킬 수 있으며, 나아가 페로브스카이트 화합물에 존재하는 결함(알로잉에 의한 결함을 포함)을 치유하여 광학 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0041] 상세하게, 상기 페로브스카이트 화합물은 $CsPbX_3$ 구조를 갖는 조성일 수 있다.

[0042] 여기에서, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0043] 이와 함께, 상기 니켈은 $NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 할로겐염을 통해 도핑이 이루어질 수 있다.

[0044] 더욱 상세하게, 본 발명에 있어 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 $Ni:CsPbX_3$ 구조로 이루어질 수 있다.

[0045] 여기에서, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0046] 일 유형으로서, 본 발명을 통해서는 할로겐염의 선택적 첨가에 의한 반응을 통해 다른 발광파장을 갖는 $Ni:CsPb(Br/X)_3$, $Ni:CsPb(I/X)_3$, $Ni:CsPb(Cl/X)_3$ 등의 페로브스카이트 나노물질을 합성할 수 있다.

[0047] 이와 같이, 상술한 구성으로 이루어지는 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 평균 직경 5nm 내지 120nm의 입자크기를 갖는 나노결정을 포함한다.

[0048] 여기에서, 나노결정은 구형, 정사면체, 원통형, 막대형, 삼각형, 원판형(disc), 트리포드(tripod), 테트라포드(tetrapod), 큐브(cube), 박스(box), 스타(star), 튜브(tube)형 중에서 선택된 1군 또는 조합으로 이루어질 수 있으며, 이에 특별히 한정되지 않는다 할 것이다.

[0049] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 X-선 광전자분광 스펙트럼의 니켈 2p 스펙트럼

상 금속-니켈 결합에 해당하는 바인딩 에너지에서 피크가 존재한다.

[0050] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 상온(20℃ 내지 30℃)에서의 발광특성 기준한 발광 파장에 있어, 상기 니켈의 도핑 농도에 따라 페로브스카이트 화합물이 갖는 발광 파장에서 블루 쉬프트 또는 레드 쉬프트되는 특성을 발휘하도록 구비된다.

[0051] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 하기 수학식 1이 갖는 광 발광 양자효율을 만족하도록 구비된다.

[0052] (수학식 1)

[0053] $PLQY/PLQY(ref) \geq 1.1$

[0054] 여기서, PLQY는 니켈이 도핑된 나노물질의 광 발광 양자효율(%)이며, PLQY(ref)는 아무것도 첨가하지 않은 페로브스카이트 화합물에 대한 광 발광 양자효율(%)이다.

[0055] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 상온(20℃ 내지 30℃)에서의 발광특성 기준한 발광 피크에 있어, FWHM(full width half maximum; 반치전폭)이 50nm 이하를 형성함이 바람직하다.

[0056] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 66% 이상의 광발광 양자효율(PLQY; photoluminescence quantum yield)을 만족하도록 구비된다.

[0057] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 시간분해능 광 발광 붕괴 측정시 평균 수명(lifetime)이 3.31ns 이상을 만족하도록 구비된다.

[0058] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 4W의 UV램프를 2일간 연속으로 조사한 기준하여 초기 대비 31% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하도록 구비된다.

[0059] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 5% 가량의 deionized water을 첨가한 기준하여 40분 후, 초기 대비 22% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하도록 구비된다.

[0060] 상기 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질은 120℃로 5분 동안 가열하는 조건에 기준하여 초기 대비 14% 이상의 PL(Photoluminescence; 광 발광) 강도를 만족하도록 구비된다.

[0061] 또한, 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법은 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을 제조한다.

[0062] 상세하게, 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중, A에 위치시키기 위한 A 소스와 도핑 처리를 위한 니켈(Ni) 소스를 용매에 용해시켜 제1용액을 제조하는 제1단계와; 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중, B에 위치시키기 위한 B 소스를 용매에 용해시켜 제2용액을 제조하는 제2단계와; 상기 제2용액에 상기 제1용액을 첨가하여 합성반응에 의한 혼합물을 제조하는 제3단계; 및 상기 혼합물을 원심분리하여 니켈이 도핑된 페로브스카이트 나노물질을 제조하는 제4단계;의 공정을 통해 이루어질 수 있다.

[0063] 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중에서, A는 Cs^+, Rb^+, MA^+(methylammonium), FA^+(Formamidinium) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0064] 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중에서, B는 Pb, Sn, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ge, Yb, Sb, Bi의 2가 또는 3가 금속이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0065] 상기 $Ni:ABX_3$ 구조를 갖는 화학식 중에서, X_3는 Cl, Br, I 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온일 수 있다.

[0066] 더욱 구체적으로, 상기 A 소스는 세슘탄산염(Cs_2CO_3)을 사용할 수 있다.

[0067] 상기 니켈 소스는 $NiBr_2$, NiI_2, $NiCl_2$ 중에서 선택된 1종의 니켈할로겐염을 사용할 수 있다.

[0068] 상기 B 소스는 $PbBr_2$, PbI_2, $PbCl_2$ 중에서 선택된 1종의 납할로겐염을 사용할 수 있다.

[0069] 여기에서, 상기 니켈 소스와 B 소스는 서로 대응하는 할라이드를 사용한다.

[0070] 예를 들어, 니켈 소스에 있어 $NiBr_2$을 사용하는 경우, B 소스는 $PbBr_2$를 사용할 수 있다.

[0071] 여기에서, 상기 니켈과 납을 사용하는 경우, Ni/Pb의 몰비는 1 내지 3의 범위로 첨가함이 바람직하다.

[0072] 상기 제3단계에서, 상기 B 소스와 니켈 소스가 용해된 제2용액과 상기 A 소스를 갖는 제1용액을 주입하여 합성 반응을 유도하기 위해 150~250℃의 온도범위로 공정을 수행함이 바람직하다.

[0073] 즉, 이와 같은 상기 제조방법은 고온주입법(Hot-injection)을 이용하여 제조될 수 있다.

[0074] 또한, 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을 포함하는 광전자 소자를 제공할 수 있는데, 앞서 상술한 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을 포함하거나 또는 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 나노물질을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 광전자 소자는 발광필름, 발광다이오드, 엘이디(LED) 패키지, 디스플레이장치, 태양전지 중에서 어느 1군일 수 있다.

[0076] 한편, 이하에서는 본 발명에 따른 이해를 높이기 위해 더욱 구체적인 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하며, 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 특성을 분석함과 더불어 외부 환경에 대한 안정성 평가를 수행하였으며, 그 결과를 아래에서 설명하기로 한다.

[0077] **1. 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 합성 및 특성 분석**

[0078] (실시예 1)

[0079] ($NiBr_2$를 첨가한 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성)

[0080] $CsCO_3$(1.00g), 1-옥타데센(1-ODE)(10㎖), 올레산(OA)(0.7㎖) 그리고 니켈브로마이드($NiBr_2$)를 첨가하되 Ni와 Pb의 몰비가 2.5가 되도록 첨가하여 3구 플라스크(50㎖)에 넣은 뒤 진공오븐을 온도 120℃로 설정하여 1시간 동안 용액 내 수분과 기체들을 날려보냈다. 이후 N_2을 흘려주며 온도를 120℃에서 10분 동안 유지하여 Cs-올리에이트를 제조하고 70~110℃로 온도를 낮추었다.

[0081] 이어서, $PbBr_2$(0.069g), 1-ODE(5㎖), OA(0.5㎖), 올레일아민(OLA)(0.5㎖)를 3구 플라스크(50㎖)에 넣은 뒤 진공오븐을 온도 120℃로 설정하여 1시간 동안 용액 내 수분과 기체들을 날려 보냈다. 이후 N_2을 흘려주며 온도를 150~200℃로 상승시킨 후, 앞서 제조한 Cs-올리에이트를 주입하여 5초 동안 온도를 유지한 후 가열을 종료하고 곧장 차가운 얼음물에 담구어 교반시켰다.

[0082] 합성된 페로브스카이트 $CsPbBr_3$ 나노물질은 원심분리하여 가라앉힌 후 상층액을 제거하고 유기용매에 분산하였다.

[0083] (실시예 2)

[0084] ($CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성)

[0085] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 합성하되, 니켈브로마이드($NiBr_2$)를 첨가하지 않은 상태로 합성하였다.

[0086] (실시예 3)

[0087] ($NiBr_2$를 이용한 농도별 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성)

[0088] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 합성하되, 니켈브로마이드($NiBr_2$)를 Pb 대비 1.25의 몰비율로 변경하여 첨가하였다.

[0089] (실시예 4)

[0090] ($NiBr_2$를 이용한 농도별 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성)

[0091] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 합성하되, 니켈브로마이드($NiBr_2$)를 Pb 대비 3.75의 몰비율로 변경하여 첨가하였다.

[0092] (실시예 5)

[0093] ($NiBr_2$를 이용한 농도별 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성)

[0094] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 합성하되, 니켈브로마이드($NiBr_2$)를 Pb 대비 5의 몰비율로 변경하여 첨가하였다.

[0095] (실시예 6)

[0096] [$NiCl_2$를 이용한 농도별 Ni:$CsPb(Br/Cl)_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성]

[0097] 상기 실시예 1에 있어서, 니켈브로마이드를 첨가하는 것 대신 니켈클로라이드($NiCl_2$)를 기존 $PbBr_2$의 Pb 대비 2.5의 몰비율로 첨가하여 합성하였다.

[0098] (실시예 7)

[0099] [$CsPb(Br/Cl)_3$ 페로브스카이트 나노물질의 합성]

[0100] 상기 실시예 1에 있어서, 니켈브로마이드를 첨가하는 것 대신 납클로라이드($PbCl_2$)를 기존 $PbBr_2$의 Pb 대비 2.5의 몰비율로 첨가하여 합성하였다.

[0101] 이러한 실시예에 대하여, 도 2에서는 투과 전자현미경 이미지를 나타낸 것으로서, (a)는 아무것도 첨가하지 않은 $CsPbBr_3$ 나노물질(실시예 2)을 나타내고 있고, (b) 내지 (e)는 니켈의 첨가 비율에 따른 Ni:$CsPbBr_3$ 나노물질(실시예1, 실시예 3 내지 5)을 나타내고 있는데, 실시예 2에 비해 나머지 실시예들(실시예1, 실시예 3 내지 5)에서 일정 농도에서 니켈의 치환 반응을 통해 유사한 입자평균크기 및 형상을 유지하면서 조성만 변환되다가 일정 농도 이상으로 니켈 소스를 첨가하게 되면 입자 모양이 변형되는 것을 보여주고 있다.

[0102] 도 3 내지 도 5에서 보여주는 이미지 및 그래프에서는 니켈이 첨가되지 않는 $CsPbBr_3$ 나노물질(실시예 2) 대비 일정 비율로 니켈을 첨가한 Ni:$CsPbBr_3$ 나노물질에서 관찰되는 발광색이 니켈의 첨가량에 따라 청색 이동(blue shift) 또는 적색 이동(red shift)을 가짐을 나타내고 있으며, 니켈이 페로브스카이트 화합물 내에 첨가되어 있음을 확인할 수 있다.

[0103] 도 7에서는 실시예 1(니켈 첨가)과 실시예 2(니켈 미첨가)에서 제조된 나노물질들의 Cu-Kα를 이용한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프로서, 니켈이 첨가된 Ni:$CsPbBr_3$ 나노물질에 있어 X-선 광전자분광 스펙트럼의 니켈 2p 스펙트럼 상 금속-니켈 결합에 해당하는 바인딩 에너지에서 피크가 존재함을 나타내고 있으며, 니켈이 페로브스카이트 화합물 내에 첨가되어 있음을 확인할 수 있다.

[0104] 도 8에서는 니켈의 첨가 비율에 따른 Ni:$CsPbBr_3$ 나노물질의 광 발광 양자수율(PLQY)을 나타낸 것으로서, 실시예 2를 기준하여 실시예 1 및 실시예 3에서 광 발광 양자효율이 향상됨을 나타내고 있으며, Ni/Pb에 있어 1 내지 3의 몰비율 범위 내에서 (수학식 1)이 갖는 [PLQY/PLQY(ref) ≥ 1.1]의 조건을 만족시킴을 보여주고 있다.

[0105] 부연하여, 실시예 1에서는 실시예 2의 기준 대비 광 발광 양자효율이 140% 이상으로 현저하게 증가됨을 보여주고 있고, 실시예 3에서는 실시예 2의 기준 대비 광 발광 양자효율이 116% 이상으로 현저하게 증가됨을 보여주고 있다.

[0106] 그리고, 상기 실시예 1 내지 실시예 5에 있어, 니켈(Ni)의 첨가량에 따른 나노물질의 특성 분석을 위한 다수의 실험에 대해 그 결과를 간략하게 정리하여 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0107]

구분	Ni/Pb 몰비율	흡수파장 (nm)	밴드갭 (eV)	방출파장 (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)
실시예 1	2.5	509	2.39	514	18	82.9
실시예 2	0	513	2.38	518	19	56.7
실시예 3	1.25	510	2.38	515	20	66.0
실시예 4	3.75	503	2.40	511	21	23.0
실시예 5	5	500	2.42	508	24	36.3

[0108] 상기 표 1을 통해서는, 니켈을 첨가하지 않는 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질에 비해 니켈이 첨가된 $Ni:CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질에서 흡수파장이 줄어들고 있고, 밴드갭이 점차 커지고 있고, 방출파장이 낮아지고 있고, 발광 피크에 있어 FWHM(full width half maximum; 반치전폭)이 커지고 있으며, 광 발광 양자효율이 실시예 1 및 실시예 3에서 증대됨을 보여주고 있다.

[0109] 즉, 니켈을 첨가하지 않는 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질에 비해 니켈이 첨가된 $Ni:CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질이 전반적인 특성에서 보다 나은 효과를 보여주고 있으며, 니켈의 첨가량에 따라 니켈 치환 이전과는 다른 발광특성을 발휘함을 보여주고 있다.

[0110] 이는 페로브스카이트 나노물질에 있어 발광 파장이 나노결정의 크기, 페로브스카이트 화합물이 갖는 결정입자의 물질뿐만 아니라, 니켈 함량이라는 독립적인 인자(factor)에 의해서도 제어될 수 있음을 나타내고 있으며, 페로브스카이트 나노물질에서 구현되는 색상의 폭을 넓힐 수 있음과 동시에 색상의 미세 설계가 가능함을 나타낸다 할 것이다.

[0111] 또한, 상기 니켈이 일정량 첨가된 실시예 1과 니켈이 첨가되지 않은 실시예 2에 대해 평균 수명을 측정하였으며, 복사 속도 상수 및 비복사 속도 상수를 함께 정리하여 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0112]

구분	평균 수명 (ns)	복사 속도 상수 (k_r, ns^{-1})	비복사 속도 상수 (k_{nr}, ns^{-1})
실시예 1	4.42	0.188	0.039
실시예 2	3.31	0.171	0.131

[0113] 상기 표 2를 통해서는, 시간분해능 광 발광 붕괴 측정방법을 이용하여 측정한 평균수명(lifetime)에 있어 니켈이 첨가되지 않는 나노물질(실시예 2) 대비 니켈이 일정량 첨가된 실시예 1에서 1.11ns 정도 증가함을 나타내고 있다.

[0114] 또한, 양자효율을 통한 복사 속도 상수(Radiative rate constant)와 비복사 속도상수(Non-radiative rate constant)를 계산한 경우에서도, 니켈이 첨가된 실시예 1에서 니켈이 첨가되지 않는 실시예 2에 비해 복사 속도 상수가 $0.017ns^{-1}$ 정도 증가함을 나타내고 있고, 비복사 속도 상수에서는 $0.092ns^{-1}$ 정도 감소함을 나타내고 있다.

[0115] 즉, 본 발명에서는 페로브스카이트 화합물에 니켈 도핑으로 합성시킨 나노물질에서 니켈 도핑을 통한 결함 치유에 의해 현저하게 향상된 광 특성을 가질 수 있음을 보여주고 있으며, 평균 수명을 높일 수 있음을 보여주고 있다.

[0116] **2. 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질의 외부 환경에 대한 안정성 평가**

[0117] 상기 실시예 1 내지 실시예 7에 대해 빛과 수분 그리고 열에 취약한 페로브스카이트 화합물의 니켈 첨가에 따른 안정성 향상 실험을 진행하였다.

[0118] 먼저, 빛에 대한 안정성 향상을 살펴보기 위해, 상기 실시예 1과 실시예 2에 대해 4W의 UV-lamp를 48시간 동안 조사하였으며, 시간별로 PL 측정을 진행하여 보았을 때, 니켈을 첨가하지 않은 실시예 2의 경우 초기의 ~31%의 발광 광도를 유지하는 반면에 니켈을 첨가한 실시예 1의 경우에는 ~82% 발광 광도를 유지하는 것으로서, 빛에 대한 항상성(homeostasis)을 높일 수 있음을 나타내고 있다.(도 10 및 도 11 참조)

[0119] 또한, 수분에 대한 안정성을 살펴보기 위해, 용매에 분산된 페로브스카이트 부피 대비 5% 가량의 deionized water을 첨가하여 시간대별로 40분간 PL 측정을 진행하였을 때, 니켈을 첨가하지 않은 실시예 2의 경우 최종 PL 강도는 ~22%만 유지하는 반면에 니켈을 첨가한 실시예 1의 경우에는 최종 PL 강도가 ~63%를 유지하는 것으로서, 수분에 대한 안정성을 높일 수 있음을 나타내고 있다.(도 12 및 도 13 참조)

[0120] 또한, 상기 실시예 6 및 실시예 7에 대해 일정 온도에서의 발광 특성을 테스트하였는데, 도 15 내지 도 17을 참조하면, 상기 실시예 6 및 실시예 7의 페로브스카이트 나노물질은 120℃ 온도에서의 발광 특성 기준하여 발광

피크의 FWHM(full width half maximum)이 50nm 이하를 그대로 유지할 수 있음을 나타내고 있다.

[0121] 상기 실시예 7의 니켈을 첨가하지 않은 페로브스카이트 나노물질이 실온(20℃ 내지 30℃) 대비 120℃의 온도로 가열시 발광 강도가 ~14%로 감소한 반면에 실시예 6에서의 니켈을 첨가한 페로브스카이트 나노물질은 실온 대비 120℃의 온도로 가열시 발광 강도가 ~49%로 감소하여 열 저항성이 증가하였음을 나타내고 있다.

[0122] 여기에서, 120℃ 온도에서의 발광 특성은 365nm UV 램프를 조사하여 120℃ 온도에서 측정하였으며, 페로브스카이트 나노물질의 발광 스펙트럼을 의미한다.

[0123] 한편, 본 발명에 따른 니켈이 첨가된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노물질을 광전자 소자에 접목하는 일 구현으로서, 페로브스카이트 발광체를 제조하였으며, 그 성능을 테스트하였다.

[0124] (실시예 8)

[0125] 니켈이 첨가된 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질을 이용하여 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 발광체를 제조하였다.

[0126] ITO 기판에 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate]으로 정공주입층을 형성하고, 정공주입층 위에 NPB[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine]로 정공수송층을 형성하고, 상기 정공수송층 위에 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질로 발광층을 형성하고, 상기 발광층 위에 BCP[2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]로 전자수송층을 형성하고, 상기 전자수송층 위에 Alq3[tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum]로 전자주입층을 형성하며, 상기 전자주입층 위에 LiF/Al의 적층 구조에 의한 전극층을 포함하는 구조로 제조하였다.

[0127] (실시예 9)

[0128] 니켈이 첨가되지 않은 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질을 이용하여 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 발광체를 제조하였다.

[0129] ITO 기판에 PEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate]로 정공주입층을 형성하고, 정공주입층 위에 NPB[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine]로 정공수송층을 형성하고, 상기 정공수송층 위에 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질로 발광층을 형성하고, 상기 발광층 위에 BCP[2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]로 전자수송층을 형성하고, 상기 전자수송층 위에 Alq3[tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum]로 전자주입층을 형성하며, 상기 전자주입층 위에 LiF/Al의 적층 구조에 의한 전극층을 포함하는 구조로 제조하였다.

[0130] 이와 같은 실시예 8(니켈 첨가)과 실시예 9(니켈 미첨가)에 대해, 도 18에서는 전압이 '0V'에서 '11V'로 증가할 때 전류밀도의 변화를 보여주는 그래프로서, Ni의 첨가 정도에 따른 전류밀도의 변화가 크지 않음을 나타내고 있다.

[0131] 도 19에서는 전압이 '0V'에서 '11V'로 증가할 때 휘도를 보여주는 그래프로서, 턴온 전압(10 $cd \cdot m^{-2}$에서)은 각각 3.5V, 3.3V, 3.4V, 3.6V, 3.6V로 확인되었으며, Ni가 0, 1.25, 2.5, 3.75, 5의 비율로 첨가하였을 때, 이중에서 Ni가 2.5의 비율로 첨가되었을 때 최대 휘도 $872cd \cdot m^{-2}$를 나타내었다.

[0132] 이때, 실시예 8인 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 발광체에서 실시예 9에 비해 결정도가 향상되고 결함 밀도는 감소로 표시됨을 확인할 수 있다.

[0133] 도 20에서는 실시예 8과 실시예 9에 대해 휘도 전력 효율($lm \cdot W^{-1}$)을 나타내고 있는데, Ni가 1.25의 비율로 첨가된 항목에서 $2.27lm \cdot W^{-1}$로 최대의 휘도 전력 효율을 나타내고 있다.

[0134] 도 21에서는 실시예 8과 실시예 9에 대해 휘도 효율($cd \cdot A^{-1}$)을 나타내고 있는데, Ni가 1.25의 비율로 첨가된 항목에서 $2.98lm \cdot A^{-1}$로 최대의 휘도 효율을 나타내고 있다.

[0135] 도 22에서는 실시예 8과 실시예 9에 대해 좌표 표시된 상태의 CIE 색도를 나타내고 있다.

[0136] 상기 실시예 8과 실시예 9의 비교를 통해서도 니켈이 첨가된 Ni:$CsPbBr_3$ 페로브스카이트 나노물질을 발광체에

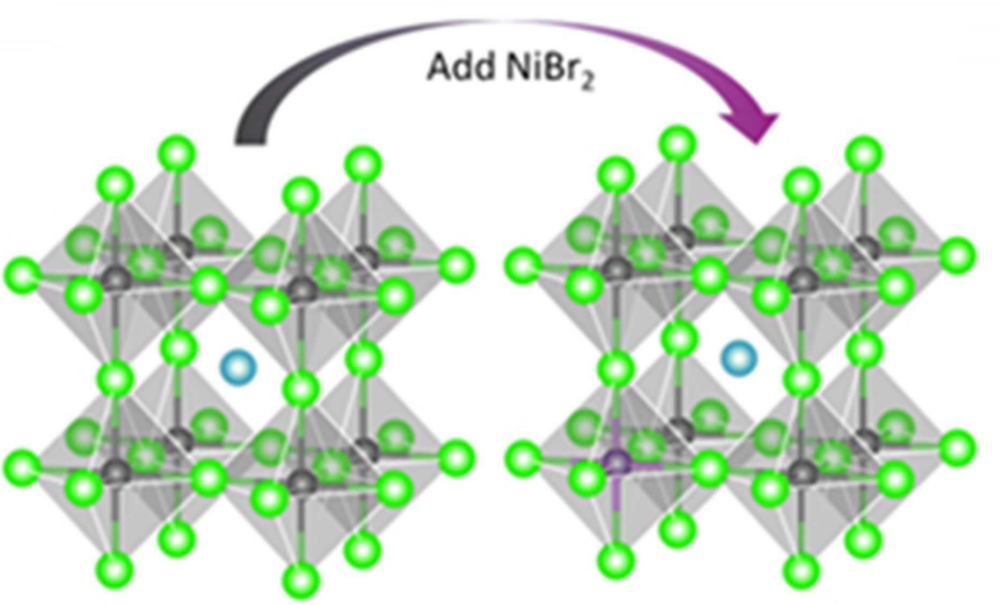
응용하여 접목하였을 때, 니켈을 첨가함에 의해 Pb가 갖는 단점인 대기 안정성을 높일 수 있고, 광전자 소자로 응용시 성능을 높일 수 있으며, 응용분야에서도 성능 향상에 기여함을 확인할 수 있다.

[0137] 따라서, 상술한 본 발명을 통해서는 다양한 농도를 갖는 니켈을 포함하는 페로브스카이트 나노물질을 제공할 수 있고 이를 광전자 소자에 접목하는 등 응용할 수 있으며, 일반적인 대기 환경(예들 들면, 수분, 열, 빛 등) 또는 이들의 극한 환경에 있어서도 안정성이 우수하면서도 높은 광 특성을 발휘할 수 있으며, 좁은 색순도의 색변환을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 높은 발광효율과 안정성을 높일 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

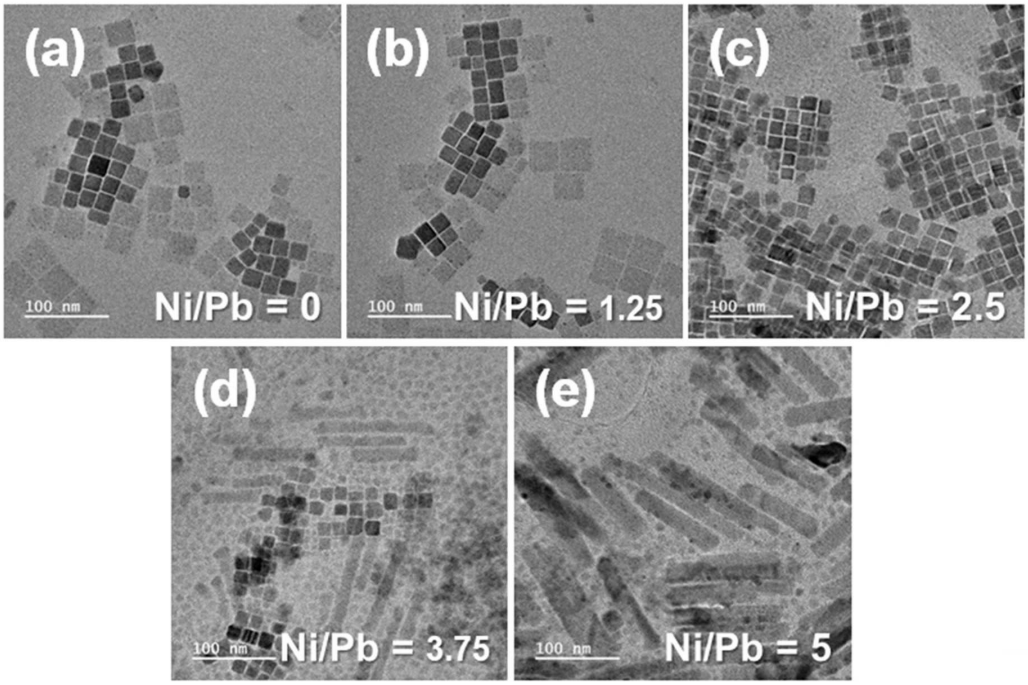
[0138] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

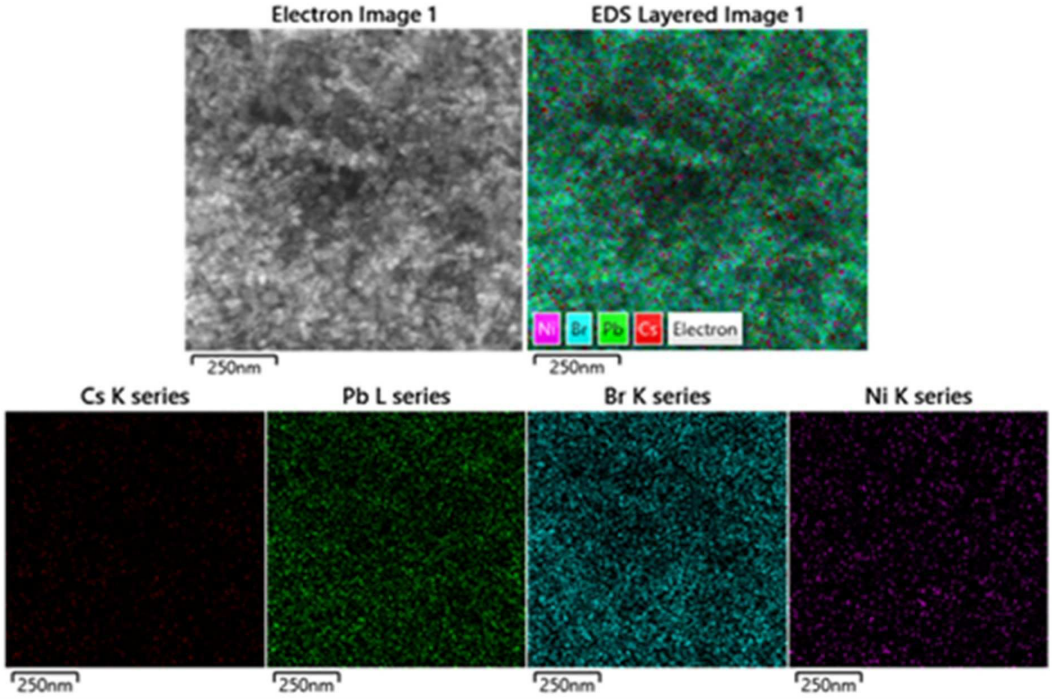
도면1



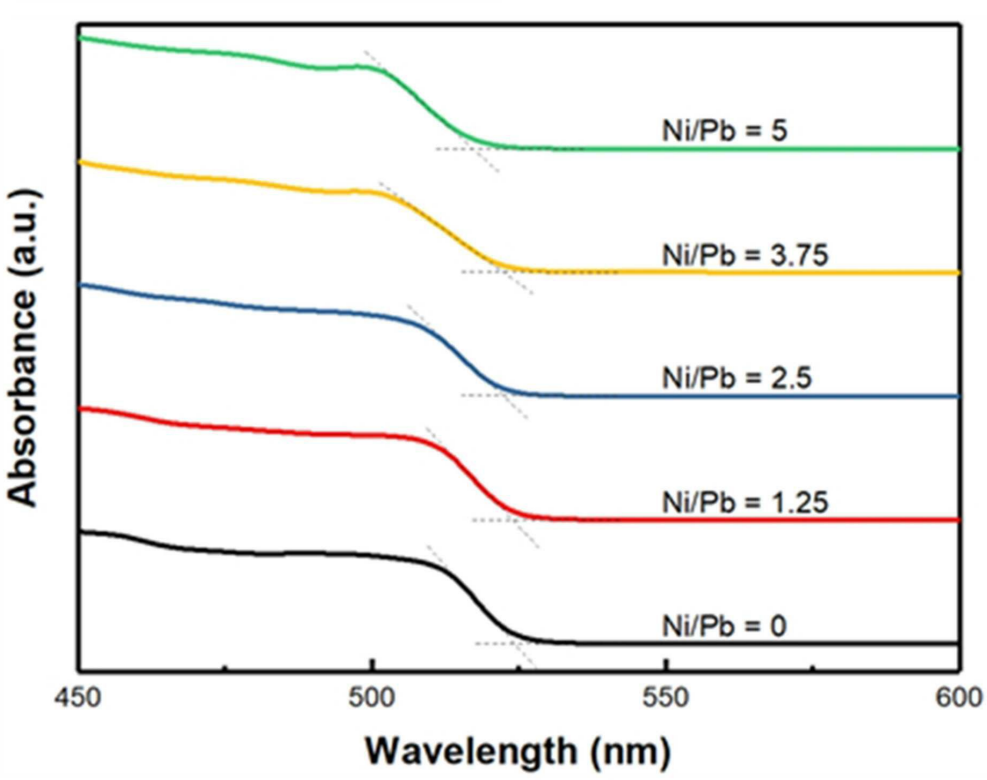
도면2


(a)
100 nm
Ni/Pb = 0
(b)
100 nm
Ni/Pb = 1.25
(c)
100 nm
Ni/Pb = 2.5
(d)
100 nm
Ni/Pb = 3.75
(e)
100 nm
Ni/Pb = 5

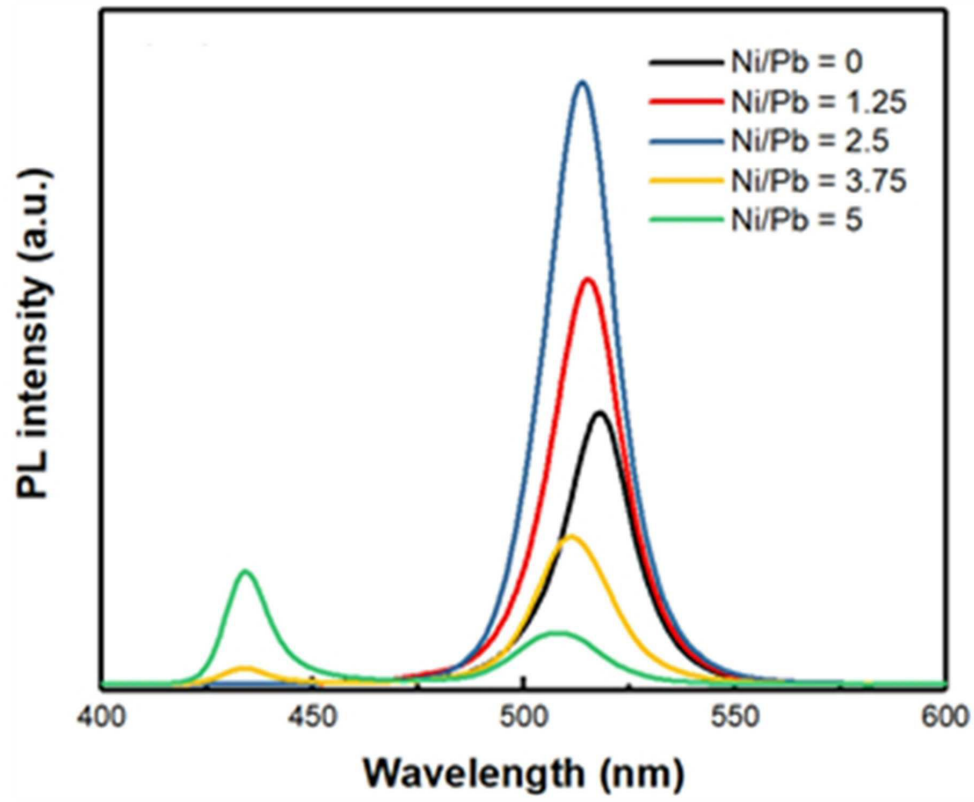
도면3


Electron Image 1
EDS Layered Image 1
Ni
Br
Pb
Cs
Electron
250nm
250nm
Cs K series
Pb L series
Br K series
Ni K series
250nm
250nm
250nm
250nm

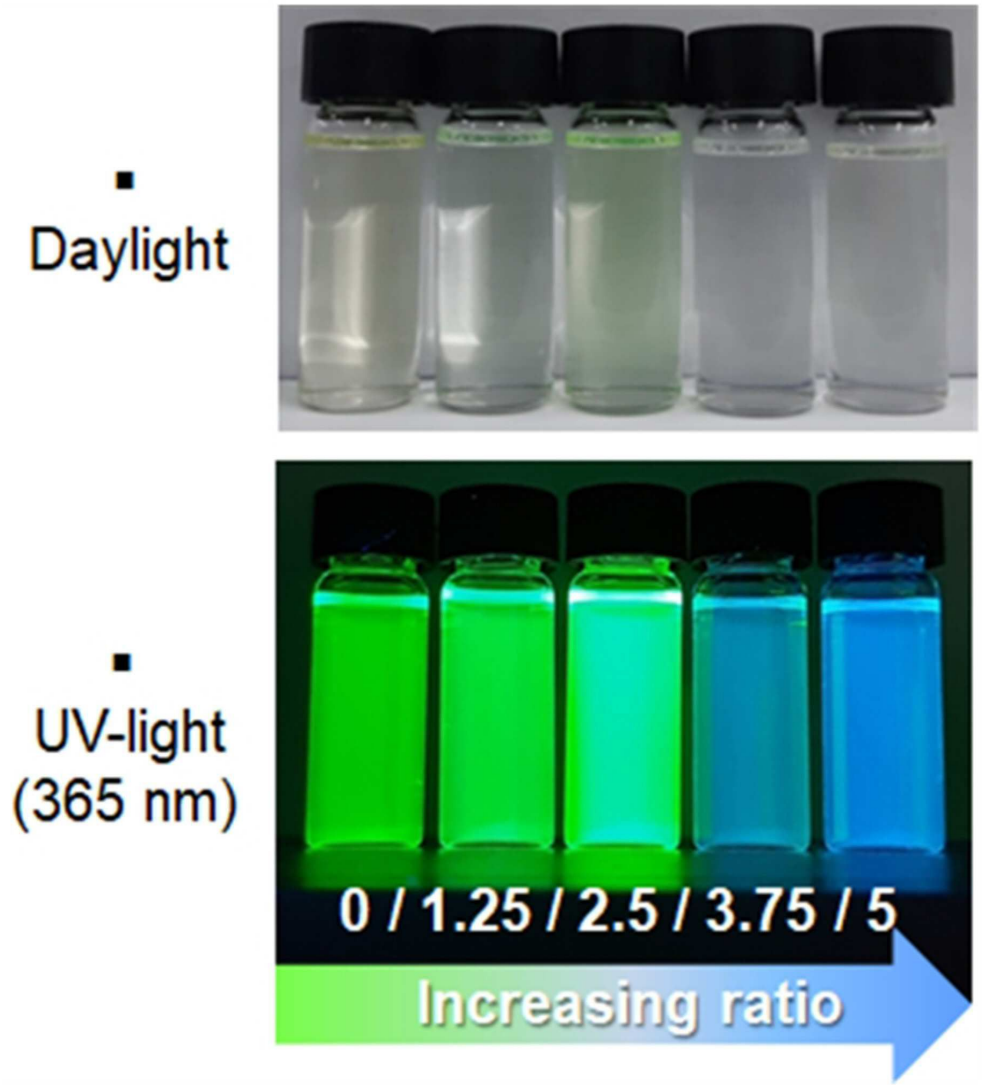
도면4


Absorbance (a.u.)
Ni/Pb = 5
Ni/Pb = 3.75
Ni/Pb = 2.5
Ni/Pb = 1.25
Ni/Pb = 0
450
500
550
600
Wavelength (nm)

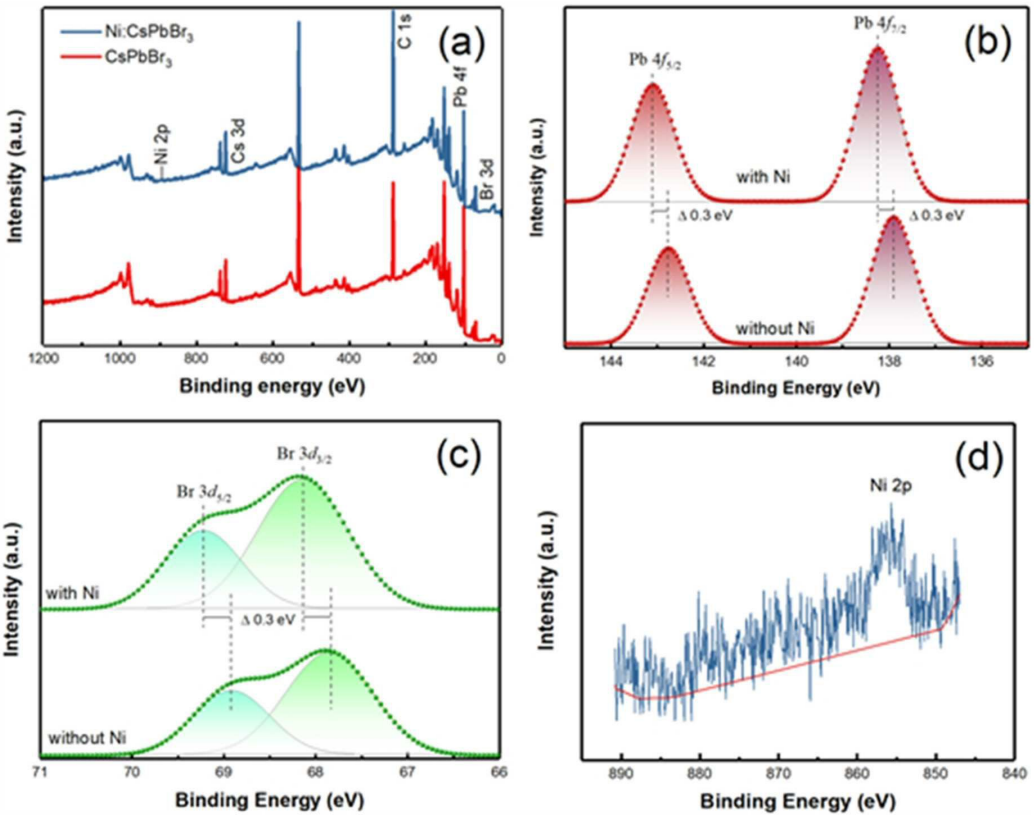
도면5


PL intensity (a.u.)
Ni/Pb = 0
Ni/Pb = 1.25
Ni/Pb = 2.5
Ni/Pb = 3.75
Ni/Pb = 5
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)

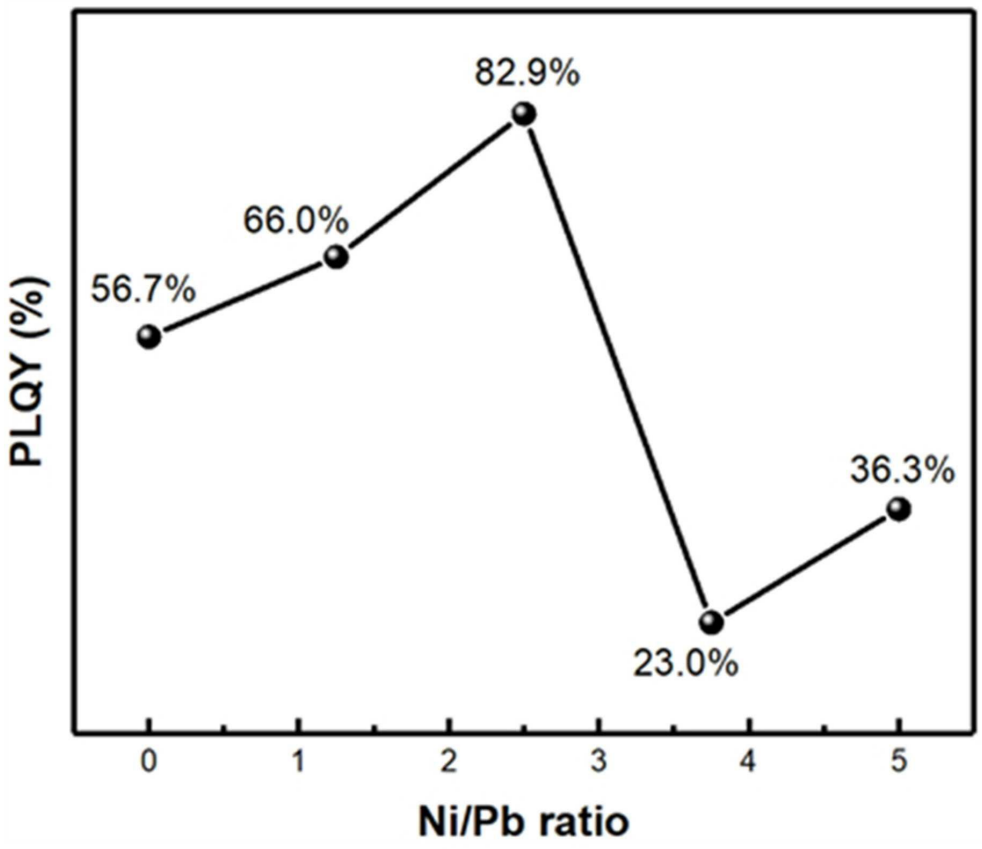
도면6



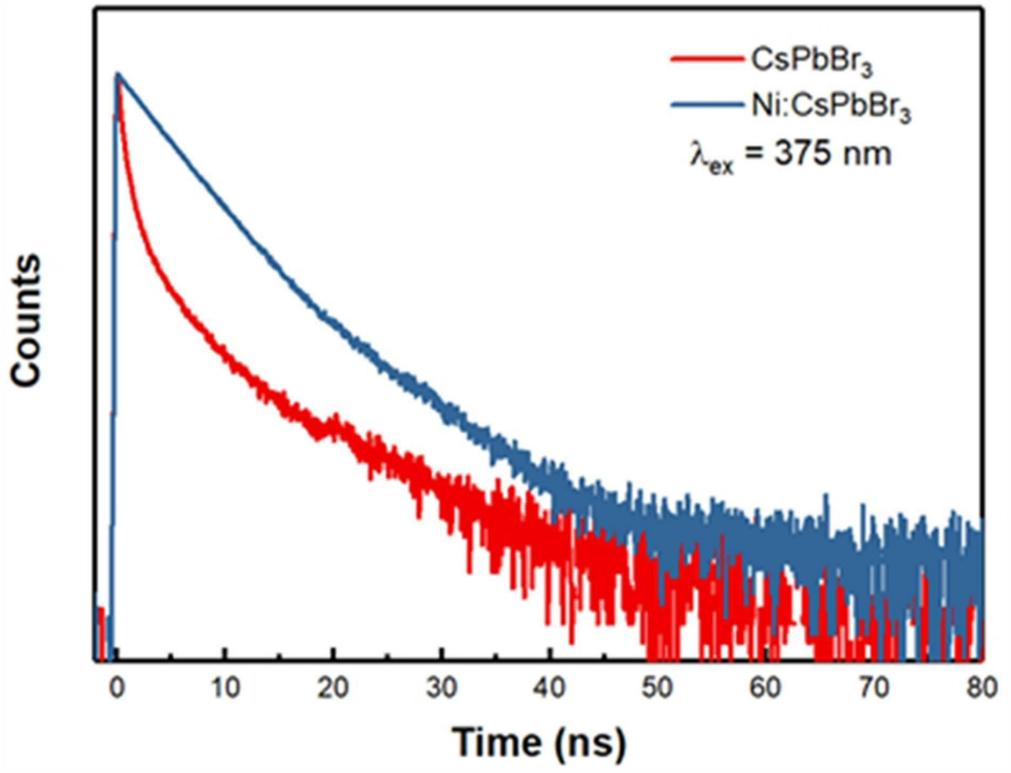
도면7


Ni:CsPbBr3
CsPbBr3
(a)
C 1s
Pb 4f
Br 3d
Ni 2p
Cs 3d
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(b)
Pb 4f5/2
with Ni
without Ni
Δ 0.3 eV
Binding Energy (eV)
(c)
Br 3d5/2
with Ni
without Ni
Δ 0.3 eV
(d)
Ni 2p

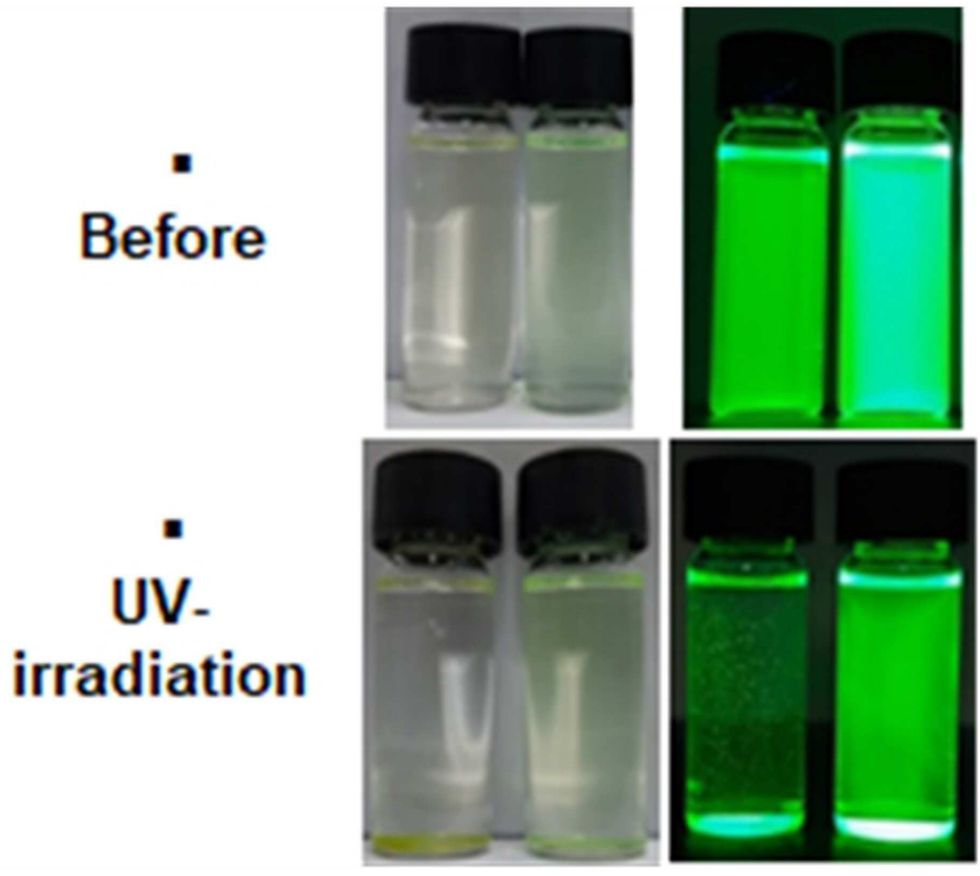
도면8


82.9%
66.0%
56.7%
36.3%
23.0%
PLQY (%)
Ni/Pb ratio

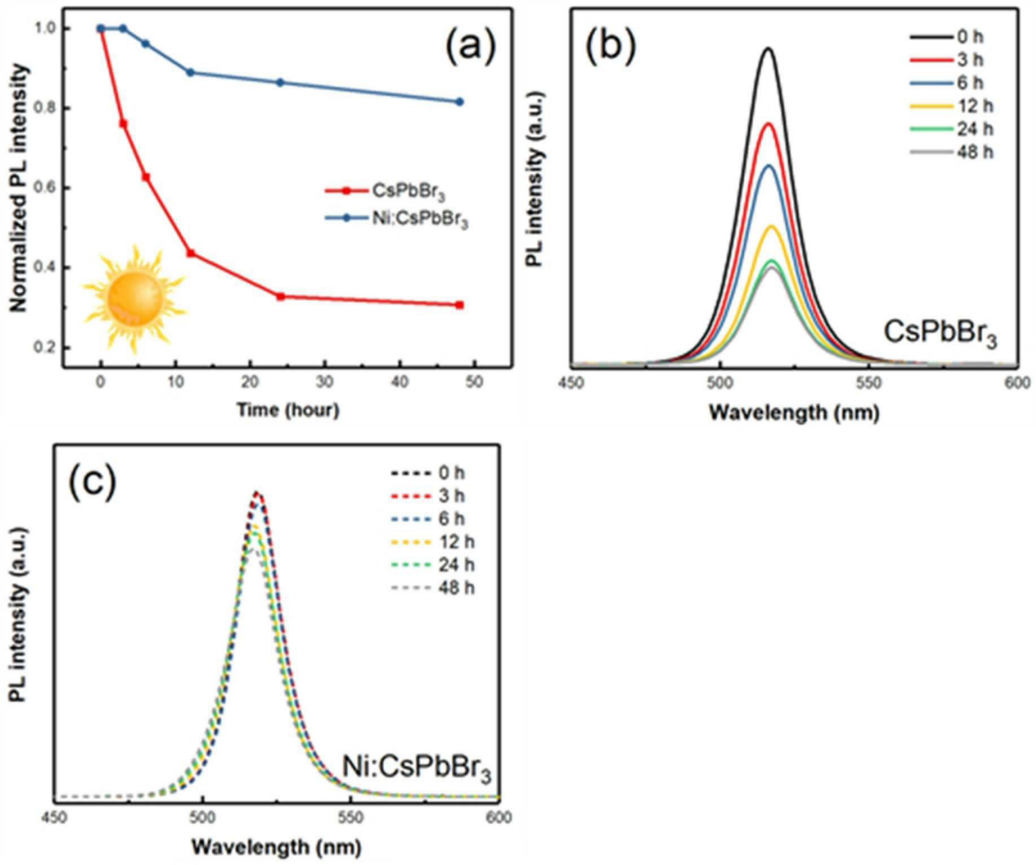
도면9


CsPbBr3
Ni:CsPbBr3
λex = 375 nm
Counts
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Time (ns)

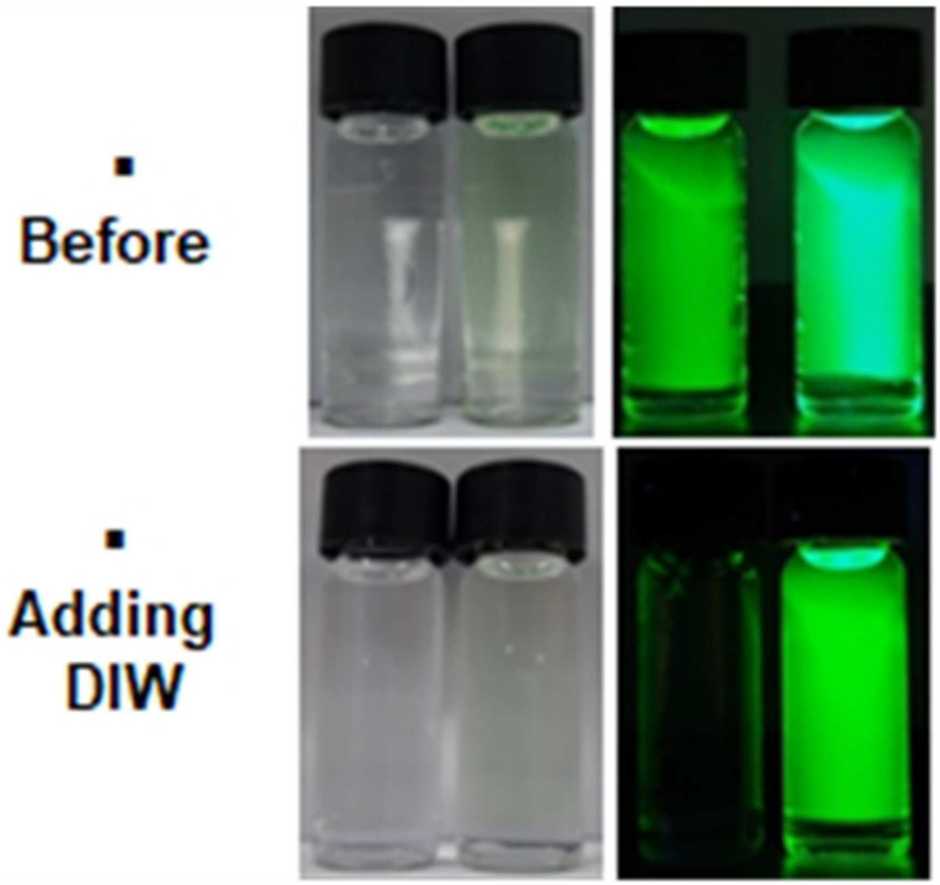
도면10


Before
UV-irradiation

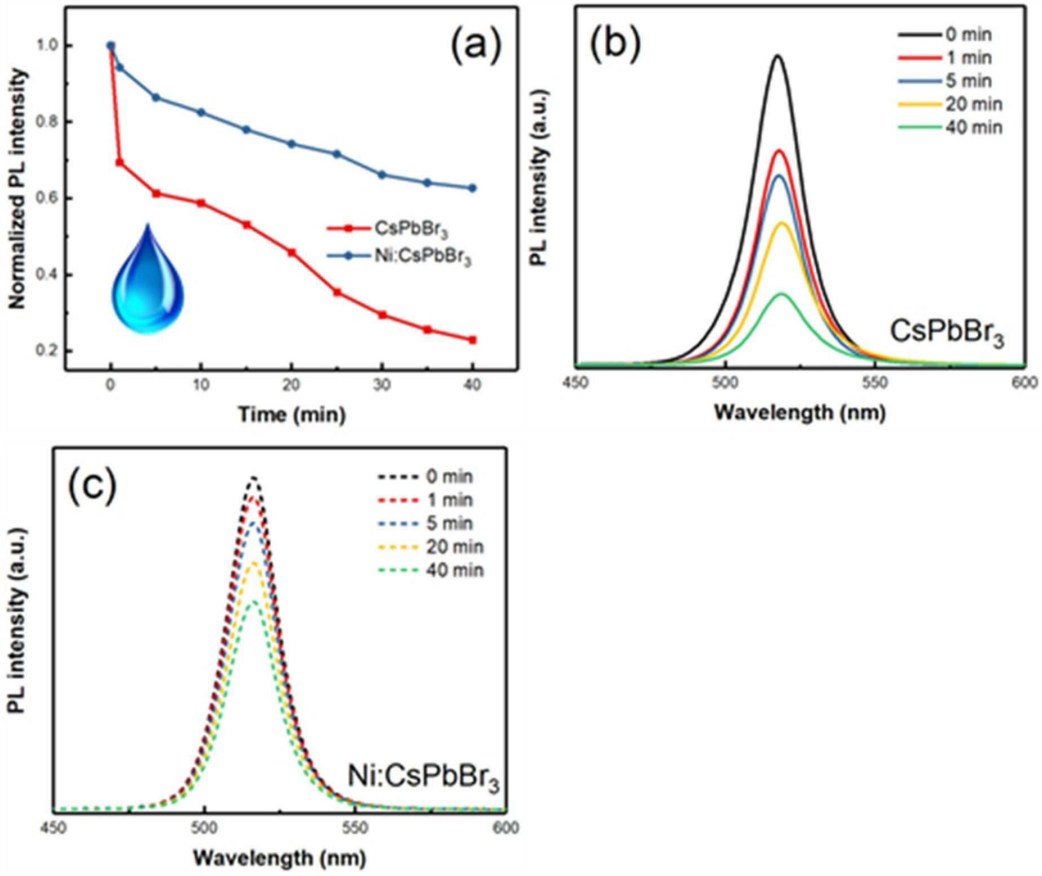
도면11


(a)
Normalized PL intensity
Time (hour)
CsPbBr3
Ni:CsPbBr3
(b)
PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
48 h
CsPbBr3
(c)
PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
48 h
Ni:CsPbBr3

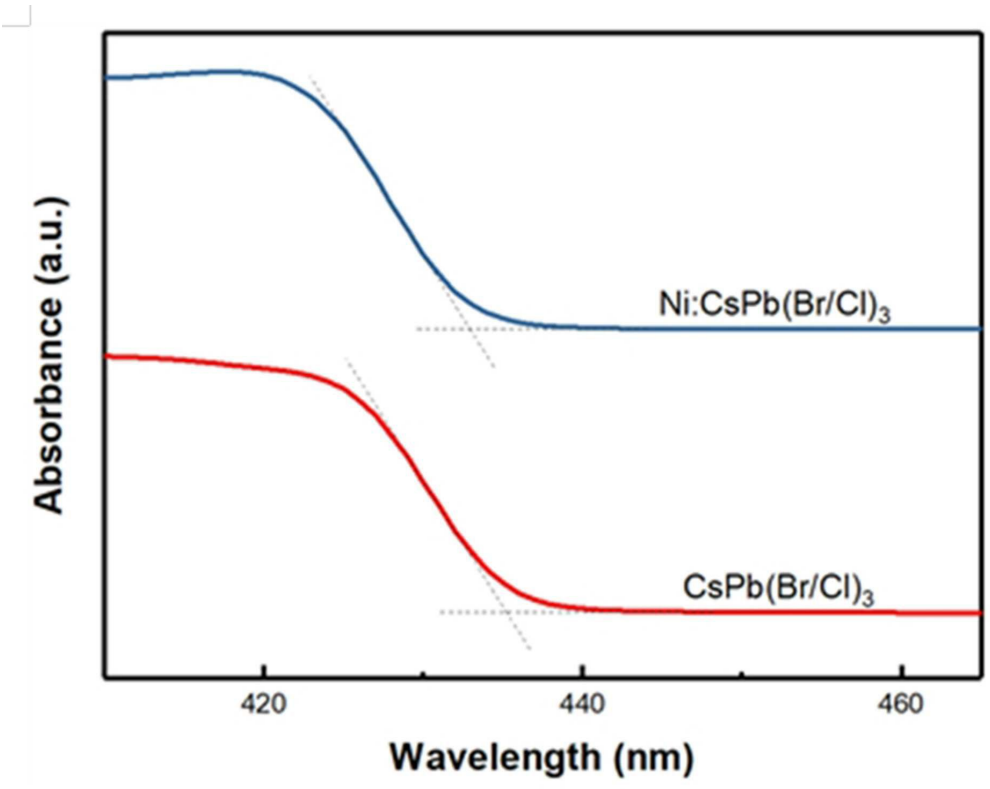
도면12



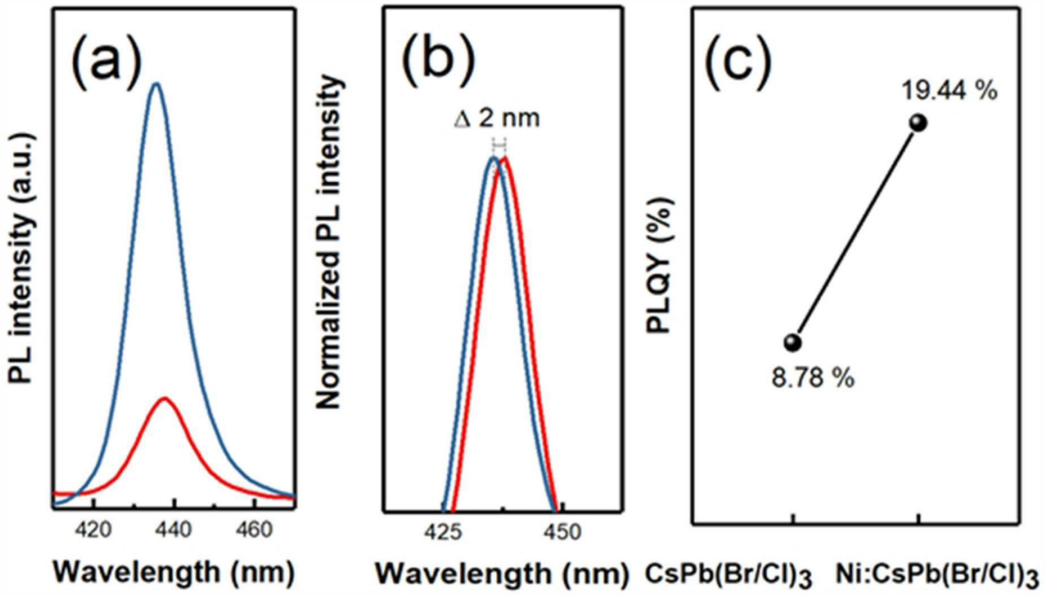
도면13


(a)
Normalized PL intensity
Time (min)
CsPbBr3
Ni:CsPbBr3
(b)
PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0 min
1 min
5 min
20 min
40 min
CsPbBr3
(c)
PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0 min
1 min
5 min
20 min
40 min
Ni:CsPbBr3

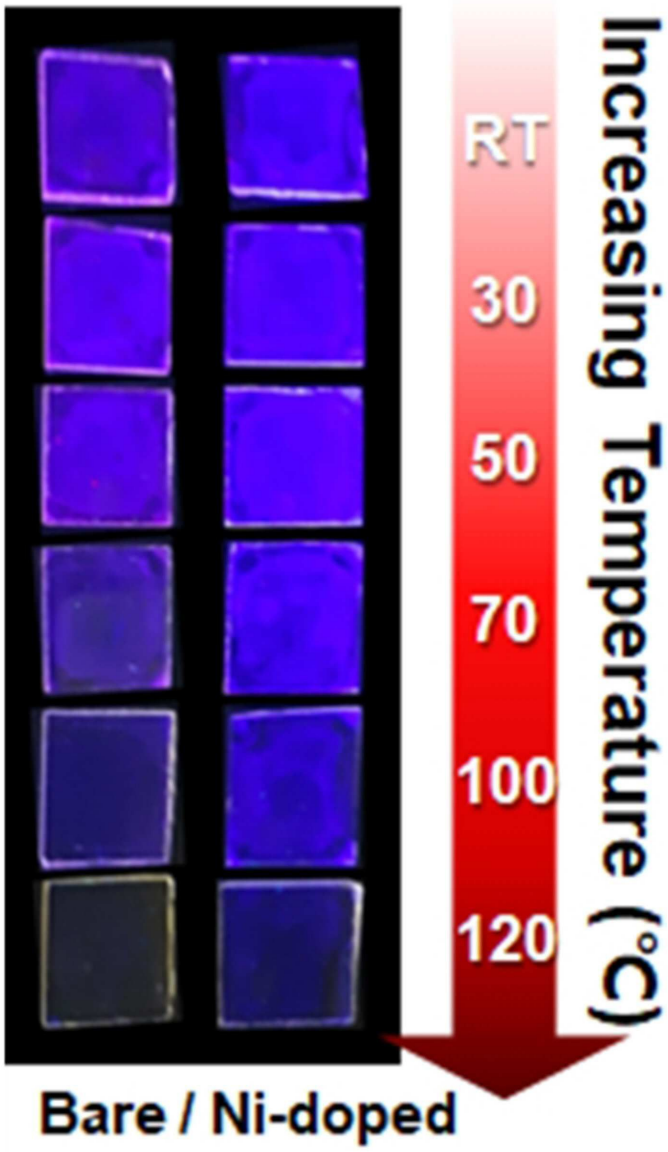
도면14


Absorbance (a.u.)
Ni:CsPb(Br/Cl)3
CsPb(Br/Cl)3
420
440
460
Wavelength (nm)

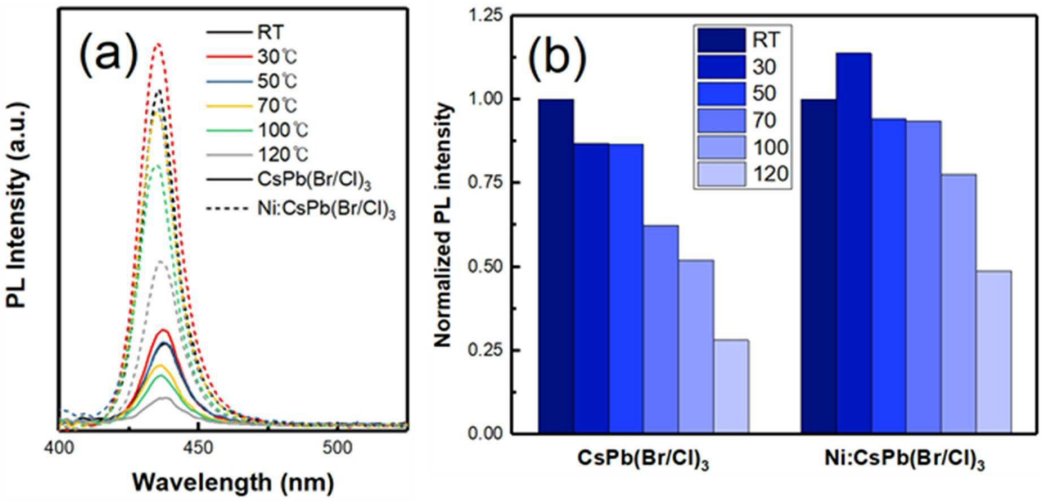
도면15


(a)
PL intensity (a.u.)
420
440
460
Wavelength (nm)
(b)
Δ 2 nm
Normalized PL intensity
425
450
Wavelength (nm)
(c)
19.44 %
8.78 %
PLQY (%)
CsPb(Br/Cl)3
Ni:CsPb(Br/Cl)3

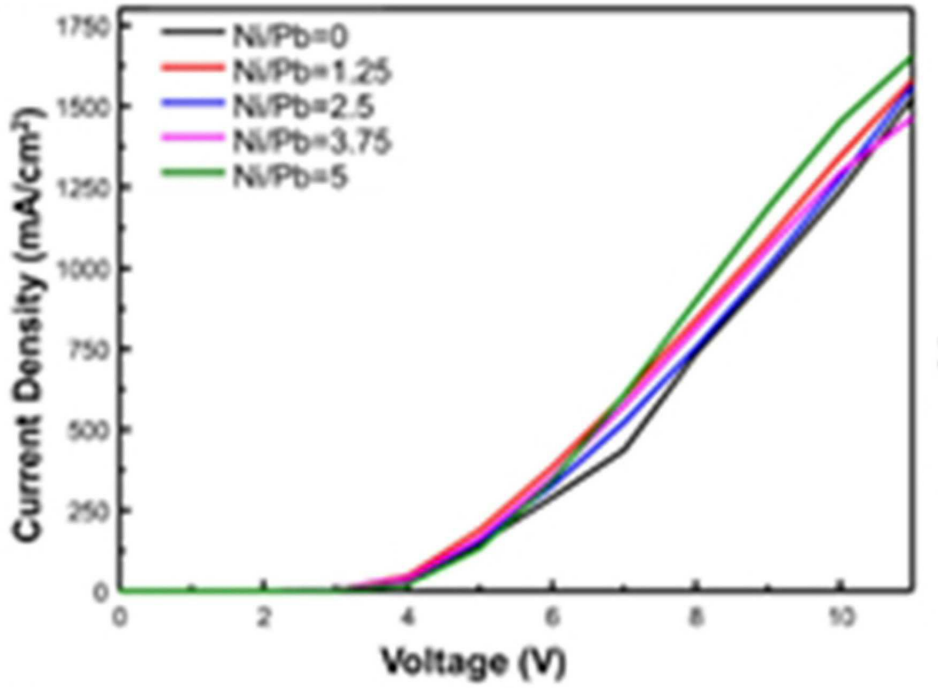
도면16


RT
30
50
70
100
120
Increasing Temperature (°C)
Bare / Ni-doped

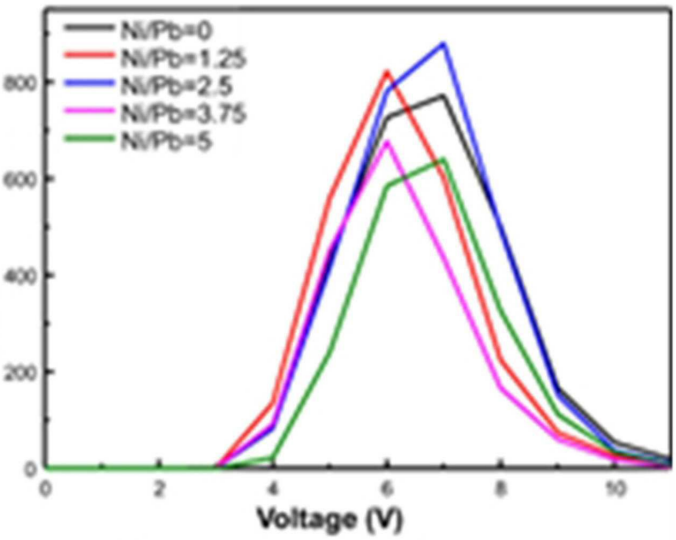
도면17


(a)
RT
30℃
50℃
70℃
100℃
120℃
CsPb(Br/Cl)3
Ni:CsPb(Br/Cl)3
PL Intensity (a.u.)
400
450
500
Wavelength (nm)
(b)
RT
30
50
70
100
120
Normalized PL intensity
1.25
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
CsPb(Br/Cl)3
Ni:CsPb(Br/Cl)3

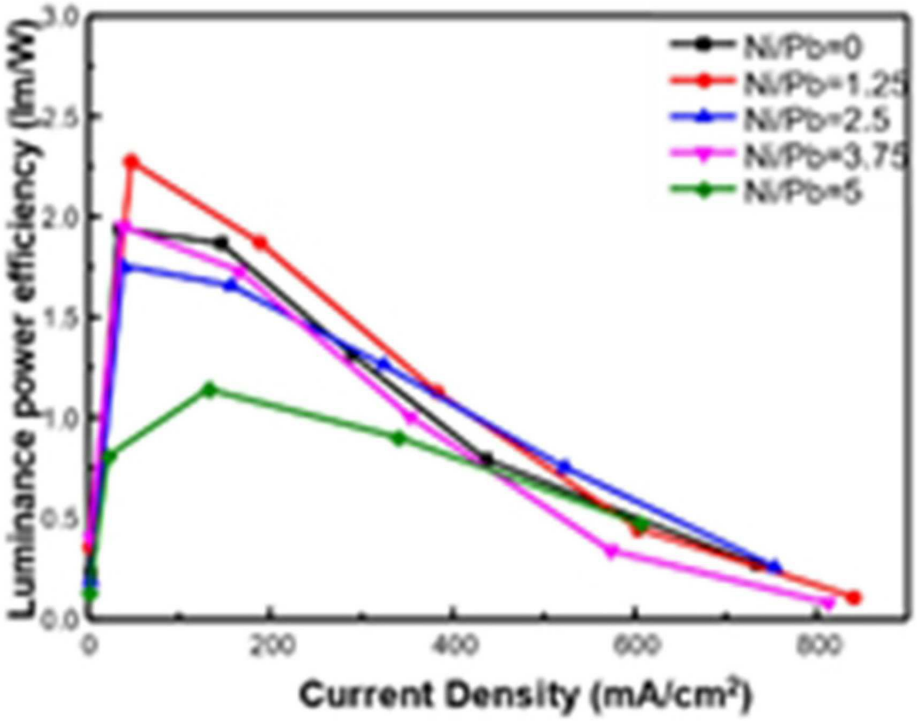
도면18


Ni/Pb=0
Ni/Pb=1.25
Ni/Pb=2.5
Ni/Pb=3.75
Ni/Pb=5
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
0
250
500
750
1000
1250
1500
1750
0
2
4
6
8
10

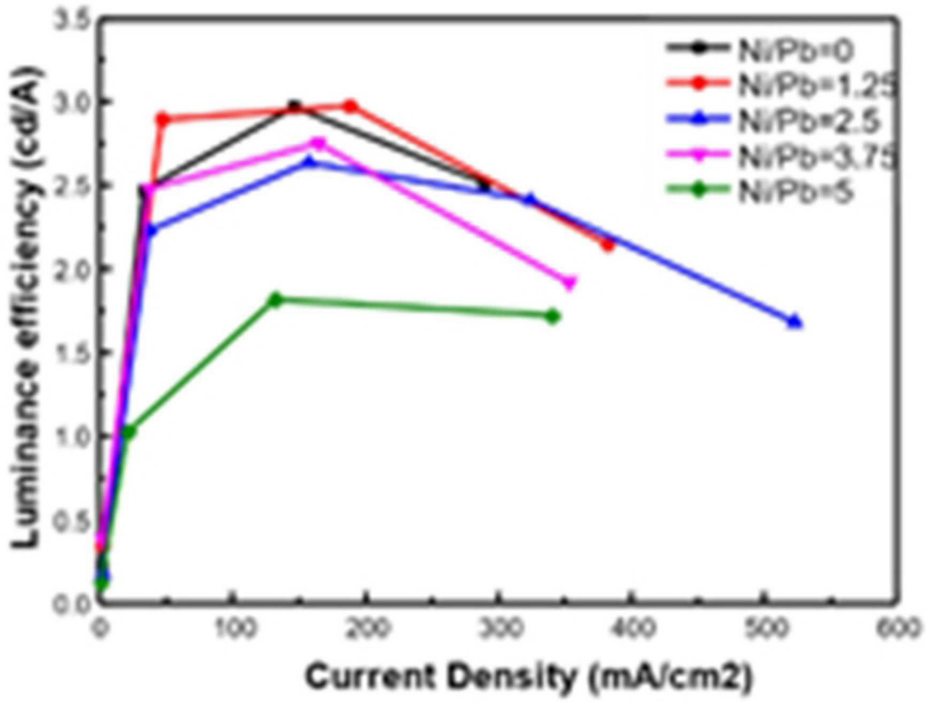
도면19


Ni/Pb=0
Ni/Pb=1.25
Ni/Pb=2.5
Ni/Pb=3.75
Ni/Pb=5
Voltage (V)
0
200
400
600
800
0
2
4
6
8
10

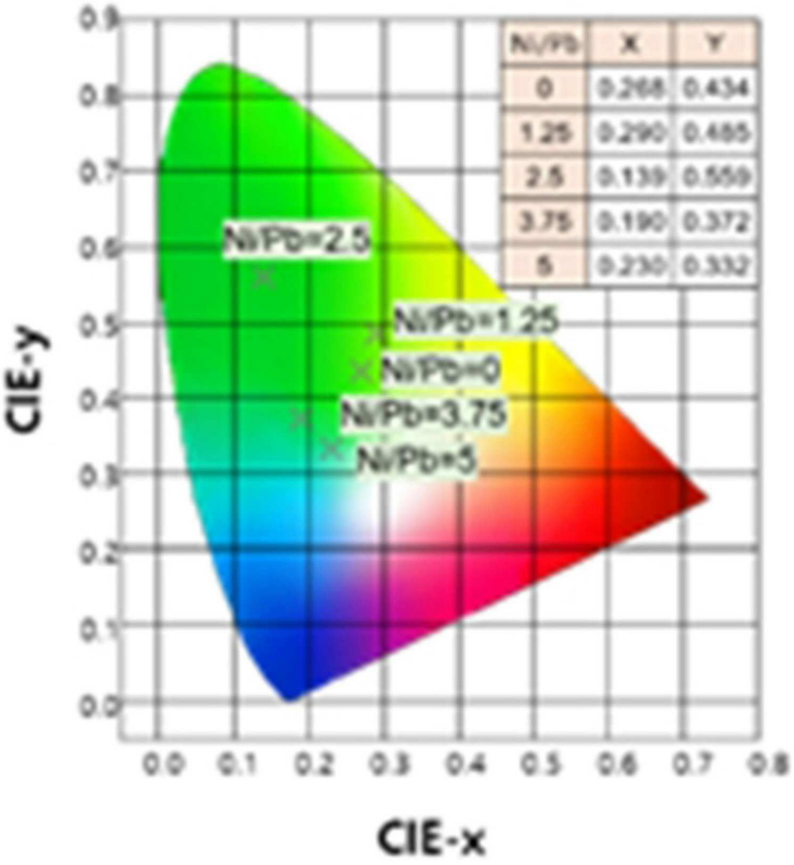
도면20


Luminance power efficiency (lm/W)
Current Density (mA/cm²)
Ni/Pb=0
Ni/Pb=1.25
Ni/Pb=2.5
Ni/Pb=3.75
Ni/Pb=5

도면21


Luminance efficiency (cd/A)
Current Density (mA/cm2)
Ni/Pb=0
Ni/Pb=1.25
Ni/Pb=2.5
Ni/Pb=3.75
Ni/Pb=5

도면22


Ni/Pb
X
Y
0
0.268
0.434
1.25
0.290
0.485
2.5
0.139
0.559
3.75
0.190
0.372
5
0.230
0.332
Ni/Pb=2.5
Ni/Pb=1.25
Ni/Pb=0
Ni/Pb=3.75
Ni/Pb=5
CIE-y
CIE-x
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8