



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0154300
(43) 공개일자 2024년10월25일

(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 11/025 (2021.01)
C09K 11/665 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0050712

(22) 출원일자 2023년04월18일

심사청구일자 2023년04월18일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최지훈

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 W3, 486
(궁동)

전민기

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 W3, 483
(궁동)

(74) 대리인

특허법인오암

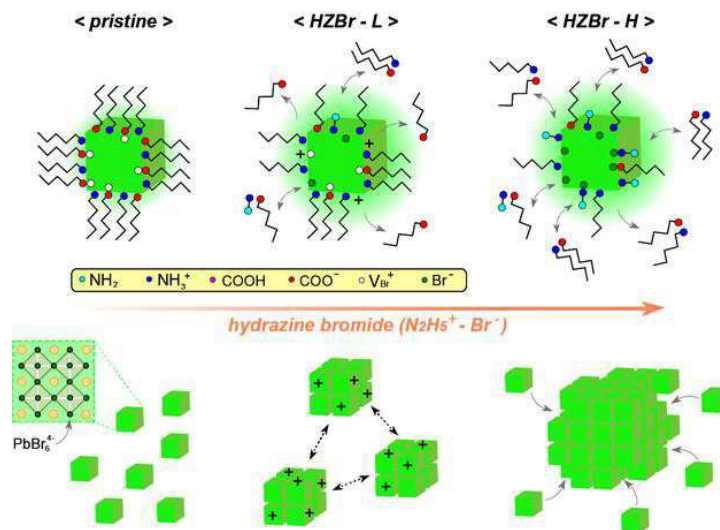
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 나노결정의 표면에 결합된 히드라지늄(NH_2 - NH_3^+) 리간드;를 포함하는 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정과 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711153107

과제번호 NRF-2022R1A2C2003373

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 아미노산 킬레이트 배위결합 기반의 표면결합 제어를 통한 고효율 페로브스카이트

발광소재/소자 연구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 충남대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345356233

과제번호 2021RIS-004

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지자체대학협력기반지역혁신사업

연구과제명 (대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교

기 여 율 1/2

과제수행기관명 (대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교

연구기간 2022.05.01 ~ 2023.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

CsPbX₃(X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정; 및

상기 나노결정의 표면에 결합된 히드라지늄(NH₂-NH₃⁺) 리간드;

를 포함하는 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 입자 크기가 10 nm 이하인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 입자 간 거리가 1.8 nm 이하인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 제타 전위(ζ)가 10 mV 이상인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 Br/Cs 원자비는 2.9 내지 3.5인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 캐리어 트랩을 위한 활성화 에너지(ΔE_{trap}) 값이 60 meV 이상인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정.

청구항 7

a) CsPbX₃(X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정 분산액을 준비하는 단계; 및

b) 히드라지늄 할로젠화물 반응 용액에 상기 나노결정 분산액을 주입하고 교반하는 단계;

를 포함하는, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 CsPbX₃ 페로브스카이트 나노결정 분산액의 농도는 0.5 내지 50 mg/ml인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브

스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액의 농도는 0 초과 10 mM 미만인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정 분산액은,

(i) PbX_2 , 지방산 및 지방아민을 포함하는 전구체 용액 A를 준비하는 단계;

(ii) 상기 전구체 용액 A에 세슘 올레이트를 혼합하는 단계;

(iii) (ii)단계의 반응물로부터 나노결정을 수집하는 단계; 및

(iv) 상기 나노결정을 분산매에 분산시키는 단계;

를 포함하여 제조된 것인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 지방아민은 탄소수 14 내지 24의 포화지방아민 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방아민에서 선택되는 1종 이상인, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탈할라이드 페로브스카이트(Metal halide perovskite, MHP)는 넓은 색영역, 높은 색순도, 높은 광발광 양자 수율(PLQY), 저렴한 용액 공정성 등으로 인해 발광 재료 후보로 유망하다.

[0003] 이러한 특성 때문에 MHP는 파란색, 녹색 및 빨간색 PeLED에 대한 최대 외부 양자 효율성(EQE)이 높은 효율적인 페로브스카이트 발광 다이오드(PeLED) 개발에 상당한 관심을 끌었다.

[0004] 최근 PeLED(EQEs > 20%)의 일렉트로루미네센스(EL) 효율 개선은 나노그레인을 가진 다결정 박막에 대한 안티용매 결정화를 사용하고 콜로이드 MHP 나노결정(NC)을 채택하여 달성되었다. 이는 공간적으로 제한된 엑시톤의 방사성 재조합률을 크게 증가시킨다.

[0005] 또한, 안정성을 향상시키기 위한 다목적 전략은 표면 결합 리간드의 도입을 통해 MHP NC 사이의 경계 및 계면에

서의 비방사성 재조합과 관련된 표면 결함을 감소시키는 것으로 보고되고 있다. 따라서, MHP NC와 유기 분자의 작용기의 계면 상호작용은 전하 주입 및 여기자 재조합의 효율성에 중요한 역할을 하며, 이는 PeLED의 전반적인 성능을 좌우한다.

- [0006] MHP NC의 표면 결함 리간드는 콜로이드 장기 안정성과 높은 PLQY를 제공한다. 그러나 낮은 구조적 무결성과 낮은 발광은 표면 캡핑 분자의 빠른 부착-분리 역학에 의존하기 때문에 제작(즉, 스핀 코팅) 중 MHP NC 필름에서 일반적으로 관찰된다.
- [0007] 특히, V_{Br-} 결함의 형성과 관련된 동적 평형은 MHP NC의 표면에서 일치하지 않는 리간드로 인해 제한되어 비방사성 재조합 중심의 형성을 초래한다.
- [0008] 한편, MHP 표면에 전기적으로 절연된 탄화수소 사슬(예: 올레아민(O1Am) 및 올레산(OA))은 고효율 PeLED의 중요한 전제 조건인 효율적인 전하 주입 및 수송을 불가피하게 방해한다.
- [0009] 이들 리간드를 더 짧은 지방산과 아민의 조합 또는 양성 이온 캡핑 리간드, 방향족 리간드, 유기 할로겐화물 및 무기 리간드와 같은 조작된 표면 리간드로 부분적으로 또는 전체적으로 대체하는 것을 포함하여 이러한 문제를 극복하기 위한 여러 가지 접근 방식이 보고되었다.
- [0010] 예를 들어, Dong 등(비특허문헌 1)은 내부 음이온과 외부 양이온으로 구성된 바이폴라 셸이 EQE 22%의 효율적인 녹색 LED를 위해 고도로 제한된 $CsPbBr_3$ NC를 가능하게 할 수 있음을 입증하였다. Zhao 등(비특허문헌 2)은 긴 사슬의 OA 리간드를 2-나프탈렌술포산의 짧은 방향족 분자로 대체함으로써 순수-녹색 방출 포름아미드 브롬화물($FAPbBr_3$) NC를 기반으로 한 밝은 PeLED에 대해 보고하였다. 보다 반응성이 높은 작용기를 갖는 캡핑 리간드를 사용하는 다른 접근법은 MHP 표면과의 더 강한 화학적 결합을 통해 할로겐화물 이동을 성공적으로 감소시켜 향상된 PeLED 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0011] 그러나 표면 리간드의 합리적인 설계를 통한 PeLED의 효율성의 진전에도 불구하고, 해결되지 않은 많은 문제가 남아 있다. MHP NC의 입자 간 간격을 최소화하기 위한 리간드 전략은 콜로이드 MHP NC 사이의 입체 장애를 상당히 낮추고 따라서 추가 결정 성장과 관련된 확산 속도를 증가시킨다. 이 현상은 2차원 MHP 나노플레이트(NPL)에 매우 중요한데, NPL 두께 증가로 인해 적색 편이 방출 스펙트럼이 발생하기 때문이다. 낮은 입체 방해 또는 정전기 안정화로 인해 발생하는 콜로이드 안정성이 낮으면 핀홀 형성뿐만 아니라 필름 형태 및 균일성과 관련된 또 다른 처리 문제가 발생한다. 또한, 화학적으로 반응하는 작용기에 의해 부과되는 국소적으로 응집된 리간드는 높은 전류 밀도에서 내부 줄 열 및 오거 재조합을 초래할 수 있다. 따라서, 일반적으로 사용되는 리간드 및 이들의 조합의 몇 가지 단점을 극복하기 위해서는 표면 결함 리간드의 분자 구조에 대한 정밀한 제어가 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Nat. Nanotechnol. 2020, 15(8), 668-674, Dong, Y. Bipolar-Shell Resurfacing for Blue LEDs Based on Strongly Confined Perovskite Quantum Dots.
- (비특허문헌 0002) ACS Energy Lett. 2021, 6(7), 2395-2403, Zhao, H. High-Brightness Perovskite Light-Emitting Diodes Based on $FAPbBr_3$ Nanocrystals with Rationally Designed Aromatic Ligands.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 표면 리간드의 합리적 설계를 통해 콜로이드 나노결정 사이의 입체 장애를 상당히 낮출 수 있으며, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 나노결정의 표면에 결합된 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드;를 포함하는 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정에 관한 것이다.
- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 입자 크기가 10 nm 이하일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 입자 간 거리가 1.8 nm 이하일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 제타 전위(ζ)가 10 mV 이상일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 Br/Cs 원자비는 2.9 내지 3.5일 수 있다.
- [0020] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 캐리어 트랩을 위한 활성화 에너지(ΔE_{trap}) 값이 60 meV 이상일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정 분산액을 준비하는 단계; 및 b) 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액에 상기 나노결정 분산액을 주입하고 교반하는 단계;를 포함하는, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정 분산액의 농도는 0.5 내지 50 mg/mL일 수 있다.
- [0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액의 농도는 0 초과 10 mM 미만일 수 있다.
- [0024] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정 분산액은, (i) PbX_2 , 지방산 및 지방아민을 포함하는 전구체 용액 A를 준비하는 단계; (ii) 상기 전구체 용액 A에 세슘 올레이트를 혼합하는 단계; (iii) (ii)단계의 반응물로부터 나노결정을 수집하는 단계; 및 (iv) 상기 나노결정을 분산매에 분산시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.
- [0025] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0026] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 지방아민은 탄소수 14 내지 24의 포화지방아민 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방아민에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 발광 소자에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정의 표면에 보다 긴 탄소사슬을 가지는 리간드가 아닌 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드를 결합시킴에 따라 순수 CsPbX_3 NC 대비 제타 전위 값이 향상될 수 있으며, 이를 통해 콜로이드 분산 안정성이 향상될 수 있고, 콜로이드 나노결정 사이의 입체 장애가 적어 필름 형성 시 핀홀 발생 문제가 방지되며, 필름의 두께 균일성이 향상될 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 필름을 발광 소자에 적용할 시 향상된 발광 안정성을 가진 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 예에 따라 히드라진 모노히드로브로마이드($\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$, HZBr)로 처리한 CsPbBr_3 나노결정(NC)의

표면 리간드 변화 및 콜로이드 안정성 향상을 간략히 나타낸 모식도이다.

도 2는 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) 0.5 mM 농도의 HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC(HZBr-L)의 구조적 특성을 간략히 도시한 모식도로, 각 삽입도는 투과전자현미경(TEM) 이미지이며, 이때 스케일바는 50 nm이다.

도 3은 각각 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L의 입도 분포를 나타낸 자료이다.

도 4는 각각 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L의 흡광도 및 PL 스펙트럼을 나타낸 자료이다.

도 5는 HZBr 처리 농도(0~4 mM)에 따른 CsPbBr₃ NC의 PL 강도, PL 붕괴 시간 및 제타 전위를 나타낸 자료이다.

도 6은 HZBr 처리 농도(0~4 mM)와 CsPbBr₃ NC의 함량에 따른 (a) 흡광도, (b) 용액의 PL 강도, (c) 필름의 PL 강도 및 (d) PLQY 분석 자료이다.

도 7은 HZBr 처리 농도(0~4 mM) 및 HZBr 처리 후 숙성 시간(0~7일)에 따른 PL 강도 분석 결과이다.

도 8은 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) HZBr-L 및 (c) 4 mM 농도의 HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC(HZBr-H)의 80~300K까지의 온도 의존적 PL 특성을 분석한 2D 유사컬러(pseudocolor) 매핑 자료이다.

도 9는 각각 (a, e) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b, f) HZBr-L (c, g) 1 mM 농도의 HZBr로 처리된 CsPbBr₃ NC(HZBr-M) 및 (d, h) HZBr-H의 80~300K까지의 온도 의존적 PL 강도를 분석한 자료이다.

도 10은 각각 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 온도에 따른 PL 에너지 스펙트럼으로, 점선은 영역 I에 대한 선형 피팅 결과이다.

도 11은 각각 순수 CsPbBr₃ NC(파란색 원)와 HZBr-H(빨간색 원)의 온도에 따른 PL 방출 스펙트럼으로부터 추출한 FWHM(Full-Width Half-Maximum) 에너지 값이다.

도 12는 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) HZBr-L, (c) HZBr-M 및 (d) HZBr-H의 온도에 따른 PL 방출 스펙트럼으로부터 추출한 FWHM(Full-Width Half-Maximum) 에너지 값이다.

도 13은 도 12에서 추출한 세로 광학(LO, Longitudinal optical) 포논 에너지(상단) 및 엑시톤-LO 포논 결합 계수(하단) 분석 자료이다.

도 14는 각각 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 온도에 따른 통합된 PL 강도 분석 자료와, 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L의 1/T에 따른 통합 PL 강도 분석 자료로, 이때 원은 실험, 선은 피팅 결과이다. 도 14(우측)의 삽입도는 피팅 곡선에 의해 결정된 ΔE_{trap} 값이다.

도 15는 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) HZBr-L, (c) HZBr-M 및 (d) HZBr-H의 1/T에 따른 통합 PL 강도 분석 자료로, 이때 원은 실험, 선은 피팅 결과이다.

도 16은 HZBr-L의 시간 분해 PL(TRPL) 스펙트럼(상단)과 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 PL 붕괴 시간(하단) 분석 자료이다.

도 17은 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) HZBr-L, (c) HZBr-M 및 (d) HZBr-H의 온도에 따른 TRPL 스펙트럼이다.

도 18은 각각 (a) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b) HZBr-L, (c) HZBr-M 및 (d) HZBr-H의 TEM 이미지이다.

도 19는 각각 순수 CsPbBr₃ NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 나노결정 입자 크기 및 입자 간 거리를 나타낸 그래프이다.

도 20은 각각 (a, e) 순수 CsPbBr₃ NC와 (b, f) HZBr-L (c, g) HZBr-M 및 (d, h) HZBr-H의 나노결정 입자 크기 및 입자 간 거리 분석 자료이다.

도 21은 각각 (a, d) PL, (b, e) TRPL 매핑, (c, f) 해당 TRPL 스펙트럼으로, a-c는 순수 CsPbBr₃ NC 필름에 대한 자료이며, d-f는 HZBr 필름에 대한 자료이다.

도 22는 각각 (a) 순수 CsPbBr_3 NC와 (b) HZBr-L, (c) HZBr-M 및 (d) HZBr-H의 AFM 지형 이미지($500 \times 500 \text{ nm}^2$, 높이 대비)(상단) 및 해당 3차원 이미지(하단)이다.

도 23은 각각 순수 CsPbBr_3 NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 X선 회절 패턴(XRD) 분석 자료이다.

도 24는 각각 순수 CsPbBr_3 NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 FT-IR 분석 자료이다.

도 25는 각각 순수 CsPbBr_3 NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s, (d) Pb 3d 및 (e) Br 3d에 대한 XPS 분석 자료이다.

도 26은 각각 순수 CsPbBr_3 NC와 HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H의 XPS 스펙트럼으로부터 얻은 원소(Cs, Br, Pb 및 N)의 원자비 분석 자료이다.

도 27은 본 발명의 일 예에 따른 LED의 에너지 레벨 다이어그램이다.

도 28은 해당 LED의 인가 전압(5.0-8.0 V)에서의 EL 스펙트럼 분석 자료이다.

도 29는 순수 CsPbBr_3 NC 또는 HZBr 처리된 CsPbBr_3 NC를 사용하여 제작된 LED 장치의 구동 전압에 따른 전류 밀도 곡선으로, 삽입도는 단면 SEM 이미지이다.

도 30은 순수 CsPbBr_3 NC 또는 HZBr 처리된 CsPbBr_3 NC를 사용하여 제작된 LED 장치의 구동 전압에 따른 전류 효율 곡선이다.

도 31은 순수 CsPbBr_3 NC 또는 HZBr 처리된 CsPbBr_3 NC를 사용하여 제작된 LED 장치의 전류 밀도에 따른 EQE 곡선이다.

도 32는 순수 CsPbBr_3 NC 또는 HZBr 처리된 CsPbBr_3 NC를 사용하여 제작된 LED 장치의 구동 전압에 따른 휘도 곡선이다.

도 33은 어두운 조건에서의 순수 CsPbBr_3 NC 또는 HZBr 처리된 CsPbBr_3 NC를 사용하여 제작된 (a) 전자전용 소자(ITO/TPBi/페로브스카이트 QD 필름/TPBi/LiF/Al) 및 (b) 정공전용 소자(ITO/PEDOT:PSS/폴리-TPD/페로브스카이트 QD 필름/TPBi/MoO₃/Ag)에 대한 구동 전압에 따른 전류 밀도 곡선으로, 삽입도는 각 소자의 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 본 발명에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정 및 이의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0032] 도 1을 참조하면, 표면에 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드가 결합되지 않은 페로브스카이트 나노결정은 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정은 올레일아민 및 올레산 리간드가 그 표면에 결합되어 있는데, 이 경우 입체 장애가 다소 크고 콜로이드 분산 안정성이 다소 낮아 필름 형성 시 핀홀이 발생하거나 나노결정의 뭉침에 의해 필름의 두께 균일성이 저하되는 문제가 있었다.

[0033] 이에 본 발명자들은 기존의 올레일아민 및 올레산 리간드 대신 짧은 리간드를 사용하여 입체 장애를 줄이면서도 나노결정 간 분산 안정성을 향상시킬 수 있는 방법에 대하여 거듭 연구한 끝에 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드를 사용할 시 입체 장애를 낮추면서도 표면 제타 전위를 증가시켜 콜로이드 분산 안정성을 향상시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0034] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 나노결정의 표면에 결합

된 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드;를 포함하는 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정에 관한 것이다.

[0035] 이처럼, 본 발명에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정의 표면에 보다 긴 탄소사슬을 가지는 리간드가 아닌 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드를 결합시킴에 따라 순수 CsPbX_3 NC 대비 제타 전위 값이 향상될 수 있으며, 이를 통해 콜로이드 분산 안정성이 향상될 수 있고, 콜로이드 나노결정 사이의 입체 장애가 적어 필름 형성 시 핀홀 발생 문제가 방지되며, 필름의 두께 균일성이 향상될 수 있다.

[0036] 또한, 상기 필름을 발광 소자에 적용할 시 향상된 발광 안정성을 가진 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0037] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0038] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정의 표면에 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드가 결합된 것일 수 있다.

[0039] 상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정에서, X는 할로젠일 수 있으며, 예를 들면 F, Br 또는 Cl일 수 있고, 바람직하게는 Br일 수 있다.

[0040] 상기 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드는 상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정 표면에 결합되어 콜로이드 분산 안정성을 향상시키고 콜로이드 나노결정 사이의 입체 장애를 줄이기 위한 것으로, 예를 들면 $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HBr}$ 및 $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$ 에서 선택되는 1종 이상의 히드라지늄 할로젠화물로부터 유래된 리간드일 수 있다.

[0041] 이처럼, 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드가 표면에 결합된 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정이 우수한 콜로이드 분산 안정성을 확보하기 위해서는 적절한 제타 전위 값을 가지는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제타 전위(ζ)는 10 mV 이상일 수 있고, 보다 좋게는 15 내지 30 mV일 수 있다. 이와 같은 범위에서 보다 우수한 콜로이드 분산 안정성을 가질 수 있다.

[0042] 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 10 mV 이상의 제타 전위 값을 가짐에 따라, 입자 크기가 10 nm 이하일 수 있으며, 입자 간 거리가 1.8 nm 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 입자 크기가 9 내지 10 nm일 수 있으며, 입자 간 거리가 1.6 내지 1.8 nm일 수 있다. 이와 같은 입자 크기 및 입자 간 거리를 가짐으로써 콜로이드 분산 안정성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 Br/Cs 원자비가 2.9 내지 3.5일 수 있다. 반면, Br/Cs 원자비가 2.9 미만일 시 순수 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정에 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드가 충분히 결합되지 않아 입체 장애가 여전히 높을 수 있으며, Br/Cs 원자비가 3.5를 초과할 시 Br 공백이 증가하여 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 팔면체 구조에 결합이 많아질 수 있고, 나노결정 응집체가 형성될 수 있어 좋지 않다.

[0044] 나아가, 상기 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 캐리어 트랩을 위한 활성화 에너지(ΔE_{trap}) 값이 60 meV 이상일 수 있으며, 보다 좋게는 80 meV 이상, 가장 좋게는 90 내지 120 meV일 수 있다. 이와 같은 범위에서 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 리간드가 충분히 결합되어 표면 Br 공백 및 관련 결함이 방지될 수 있다.

[0045] 한편, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게 a) CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정 분산액을 준비하는 단계; 및 b) 히드라지늄 할로젠화물 반응 용액에 상기 나노결정 분산액을 주입하고 교반하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 먼저, a) CsPbX_3 (X는 할로젠) 페로브스카이트 나노결정 분산액을 준비하는 단계를 수행할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 CsPbX_3 페로브스카이트 나노결정 분산액은, (i) PbX_2 , 지방산 및 지방아민을 포함하는 전구체

용액 A를 준비하는 단계; (ii) 상기 전구체 용액 A에 세슘 올레이트를 혼합하는 단계; (iii) (ii) 단계의 반응물로 부터 나노결정을 수집하는 단계; 및 (iv) 상기 나노결정을 분산매에 분산시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 PbX_2 는 $CsPbX_3$ 의 전구체 물질로, 구체적으로 예를 들면 PbF_2 , $PbBr_2$ 및 $PbCl_2$ 에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $PbBr_2$ 일 수 있다.

[0048] 상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 올레산, 팔미톨레산, 박센산 및 파울린산 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 지방산은 PbX_2 1 mol에 대하여 0.001 내지 1 mol로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.005 내지 0.01 mol로 첨가될 수 있다.

[0049] 상기 지방아민은 탄소수 14 내지 24의 포화지방아민 및 탄소수 14 내지 24의 불포화지방아민에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민 및 올레일아민 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 지방아민은 PbX_2 1 mol에 대하여 0.001 내지 1 mol로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.005 내지 0.01 mol로 첨가될 수 있다.

[0050] 상기 전구체 용액 A 준비 시 용매가 더 사용될 수 있으며, 용매는 반응성이 없는 것이면 제한하지 않고 사용 가능하며, 예를 들면 1-옥타데센 등일 수 있다. 상기 용매는 PbX_2 1 mmol에 대하여 5 내지 100 mL로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 50 mL로 첨가될 수 있다.

[0051] 상기 전구체 용액 A가 준비되면, 여기에 세슘 올레이트를 혼합하여 반응시킬 수 있으며, 이때 반응 온도는 70 내지 200°C, 보다 좋게는 100 내지 160°C일 수 있으며, 반응 시간은 2 내지 20초, 바람직하게는 4 내지 8초일 수 있다. 이와 같은 범위에서 나노결정이 효과적으로 합성될 수 있다.

[0052] 이후 합성된 나노결정을 수집하고 분산매에 분산시키는 단계가 수행될 수 있으며, 이때 분산매는 톨루엔 및 아세톤 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 $CsPbX_3$ 페로브스카이트 나노결정 분산액의 농도는 0.5 내지 50 mg/mL일 수 있으며, 보다 좋게는 1 내지 30 mg/mL일 수 있다.

[0053] 다음으로, b) 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액에 상기 나노결정 분산액을 주입하고 교반하는 단계를 수행할 수 있다.

[0054] 상기 히드라지늄 할로겐화물은 히드라지늄 리간드를 제공하기 위한 것으로, $H_2NNH_2 \cdot HF$, $H_2NNH_2 \cdot HBr$ 및 $H_2NNH_2 \cdot HCl$ 에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $H_2NNH_2 \cdot HBr$ 일 수 있다. 이때, 상기 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액 역시 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 톨루엔 및 아세톤 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 히드라지늄 할로겐화물 반응 용액의 농도는 0 초과 10 mM 미만일 수 있으며, 보다 좋게는 0.1 내지 5 mM, 더욱 좋게는 0.2 내지 1 mM일 수 있다. 이와 같은 범위에서 보다 높은 제타 전위를 가진 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정을 효과적으로 합성할 수 있다.

[0055] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 발광 소자에 관한 것이다. 후술하는 바와 같이, 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정은 기존 발광 소자의 페로브스카이트층에 사용될 수 있으며, 우수한 콜로이드 분산 안정성을 가져 필름 형성 시 핀홀 발생이 방지될 수 있으며, 필름의 두께 균일성이 향상될 수 있다. 이를 통해 상기 필름을 발광 소자의 페로브스카이트층에 적용할 시 향상된 발광 안정성을 가진 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0056] 이 외 나머지층은 통상의 발광 소자층과 동일할 수 있음은 물론이다.

[0058] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 콜로이드 안정성이 향상된 페로브스카이트 나노결정 및 이의 제조 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0059] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은

첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0060] HZBr은 히드라지늄($\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$) 양이온과 Br^- 음이온으로 구성된 독특한 화학 성분 때문에 흥미로운 첨가제로서, 도 1에 나타낸 바와 같이, $-\text{NH}_3^+$ 부분과 Br^- 이온 사이의 수소 결합이 긴 사슬 아민 리간드로부터 짧은 $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$ 이온으로의 효율적인 리간드 교환을 촉진한다. 특히, 환원제로 작용하는 과량의 히드라지늄의 존재 하에서 더 많은 Pb^{2+} 이온이 환원되므로 표면 결합 리간드와 함께 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 팔면체를 효과적으로 박리할 수 있다. 결과적으로, NC 표면의 순 양전하는 비배위 Pb 원자에 의해 유도될 수 있으며, 이는 (i) 비공유 전자쌍(lone pair electron)(도 5, N_2H_5^+ 의 계산된 정전 전위 프로파일)을 가진 아민기($-\text{NH}_2$)와 같은 전자가 풍부한 분자(즉, 루이스 염기)와의 배위 결합이 선호되는 자리와 (ii) 콜로이드 CsPbBr_3 NC의 전기적 안정화를 제공한다.

[0061] 한편, V_{Br}^- (즉, 비방사성 재조합 중심)과 관련된 제어된 결합 부위가 있는 안정화된 NC 표면은 NH_3^+ 와 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 팔면체 및 초과 Br^- 음이온 사이의 강한 친화력에 의해 달성될 수 있으며, 이는 Br^- 공백을 효과적으로 부동태화(passivation)하고 전하 운반체의 방사성 재조합을 향상시킨다. 본 연구에서는 HZBr과 CsPbBr_3 NC 표면의 모이 어티 사이의 이온 반응성이 콜로이드 안정성이 매우 향상된 CsPbBr_3 NC의 구조적 무결성을 지배하며, 이는 궁극적으로 CsPbBr_3 NC 기반 PeLED의 성능을 향상시킨다는 가설을 제시하였다.

[0062] [제조예 1] 세슘 올레이트의 제조

[0063] 세슘 올레이트는 이전에 보고된 프로토콜(Nano Lett. 2015, 15 (6), 3692-3696)에 따라 별도로 준비되었다. 1-옥타데센(ODE, 20 ml) 및 올레산(OA, 1.25 ml)을 자석 교반기가 장착된 50 ml 2목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 120℃로 가열하고 질소 흐름 하에서 1시간 동안 유지하였다. 탄산세슘(Cs_2CO_3 , 0.407 g)을 플라스크에 넣고 Cs_2CO_3 가 OA와 완전히 반응할 때까지 150℃에서 교반하여 세슘 올레이트(Cs-올레이트)를 준비하였다.

[0064] [제조예 2] CsPbBr_3 NC의 제조

[0065] CsPbBr_3 NC는 고온주입법(hot-injection method)로 합성하였다. 0.069 g의 PbBr_2 (0.188 mmol) 및 ODE(5.0 ml)을 50 ml 플라스크에 넣고 진공 조건 하에 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 올레산(OA, 0.5 ml)과 OIAm(0.5 ml)을 120℃에서 플라스크에 넣고 N_2 흐름 하에서 온도를 160℃로 높였다. 주위 조건에서 고체인 Cs-올레이트(0.4 ml)를 100℃로 예열하고 강하게 교반하면서 반응 혼합물에 빠르게 주입하였다. 반응 혼합물을 5초 후에 플라스크를 얼음욕조에 담가 냉각시켰다. 냉각된 반응 혼합물을 6000 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 NC 응집체를 제거하였다. NC 반응 혼합물 대비 2.5배 부피의 에틸 아세테이트를 첨가하고 8000 rpm에서 10분 동안 원심분리하여 NC를 추가로 수집하였다. 상청액을 버리고 침전물을 모아서 추가 사용을 위해 톨루엔(1 ml)에 분산시켰다. 농도는 100℃에서 일정 질량까지 일정 부피의 용액을 건조한 후 고체 잔류물의 무게로 결정하였다.

[0066] [실시예 1] 히드라진 모노히드로브로마이드에 의한 CsPbBr_3 NC의 표면 개질

[0067] 히드라진 모노히드로브로마이드($\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$, HZBr)에 의한 NC 표면 개질을 위해 아세톤과 톨루엔에 용해된 HZBr을 강하게 교반하면서 NC 용액에 주입하였다. 톨루엔:아세톤의 부피 비율은 10:1로 유지되었고, 최종 샘플의 NC 및 HZBr의 농도는 1-9 mg/ml에서 0.1-4 mmol/ml 범위로 조절되었다.

[0068] 다양한 양의 HZBr로 처리된 CsPbBr_3 NC의 대표 샘플은 (1) HZBr-L(0.5 mM), (2) HZBr-M(1 mM), (3) HZBr-H(4 mM)로 표시되었으며, 특별히 기재되어 있지 않은 경우 NC의 농도는 3 mg/ml이고, HZBr의 농도는 0.5 mM이다.

[0069] HZBr 주입 후 샘플을 20초 동안 교반한 다음 필름 캐스트하거나 또는 특성 평가를 위해 처리했다. AFM 특성 평가를 위해, 준비된 NC 용액을 폴리(에틸렌디옥시테오펜):폴리스티렌-설포네이트(PEDOT:PSS)(3500 rpm, 60초)에 스핀 코팅하였다. XRD 및 XPS 특성 평가를 위해, NC 용액을 11000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 NC를 수집하였다. 수집된 NC는 120℃에서 건조되거나 유리 슬라이드 또는 Si 웨이퍼에 드롭 캐스트하였다. PL, 흡광도 및 제타 전위를 포함한 NC 용액에 대한 모든 광학 측정은 PL의 재흡수를 방지하기 위해 새로 준비되고 희석된 콜로이드 용액에서 수행되었다.

[0070] [특성 평가]

[0071] 1) 분석 방법:

[0072] 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 200 keV에서 작동하는 JEM 2010 전자 현미경을 사용하여 획득했다. X선 회절(XRD) 패턴은 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 에서 Cu-K α 방사선을 사용하는 Bruker AXS D8 회절계로 수집했다. X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)의 단색 X선 소스가 장착된 Thermofisher Scientific/K-Alpha+ X선 광전자 분광계를 사용하여 수집되었다. 고체 대 유기 계면활성제 비율은 N₂ 하에서 10℃/분의 가열 속도로 최대 800℃까지 열중량 분석(TGA/DSC1, Mettler-Toledo)을 사용하여 결정되었다. Bruker ALPHA-P를 사용하여 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) 스펙트럼(400-4000 cm⁻¹)을 얻었다. UV-vis 흡수 및 광발광 스펙트럼은 각각 Shimadzu UV-2600 UV-vis 및 Hitachi F-7000 형광 분광계를 사용하여 대기 조건에서 기록되었다. 시간 분해 PL(TRPL) 붕괴 스펙트럼은 375 nm 레이저 여기 소스와 함께 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC, Horiba Scientific)가 있는 Fluorolog3를 사용하여 얻었다. 형광 붕괴 곡선은 3중 지수 피팅(tri-exponential fitting)으로 피팅되었다.

$$I(t) = C + \alpha_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \alpha_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (1)$$

[0074] 여기서 $I(t)$ 는 PL 강도, τ 는 수명, α 는 사전 지수 계수, C 는 상수이다. 평균 수명(τ_{avg})은 3중 지수 감쇠의 평균으로 계산되었다.

$$\tau_{avg} = \frac{\alpha_1 \tau_1^2 + \alpha_2 \tau_2^2 + \alpha_3 \tau_3^2}{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2 + \alpha_3 \tau_3} = f_1 \tau_1 + f_2 \tau_2 + f_3 \tau_3 + A \quad (2)$$

[0076] 여기서 f 는 각 감쇠 성분의 부분 기여도이고 A 는 상수이다. 피팅의 정확도는 χ^2 에 의해 1 ± 0.2 로 결정되었다. 표면개질된 NC 용액 계면의 제타 전위는 Zetasizer Nano ZS(Malvern)를 사용하여 측정되었다. 극저온 PL 분광 측정은 spectrofluorometer FS5 (Edinburgh Instruments, United Kingdom)를 사용하여 80 ~ 300K의 온도 범위에서 수행되었다.

[0077] 밀도 범함수 이론(DFT) 및 B3LYP 방법을 사용하여 분자 구조를 최적화하여 브롬화 히드라진의 정전위 지도를 얻었다. Gaussian 09 소프트웨어와 GaussianView 6.0 인터페이스를 사용하여 모델을 생성하고 시각화했다.

[0078] PL 및 TRPL 매핑 측정: 상온에서 마이크로-PL/라만 분광법(XperRam-RF, Nanobase)을 사용하여 정상 상태 PL 및 TRPL 매핑을 얻었습니다. 샘플은 여기 파장이 405 nm(FWHM < 50 ps)이고 반복 속도가 40 MHz인 피코초 펄스 다이오드 레이저(LDH-D-C-405, PicoQuant)로 여기되었다. 여기 레이저는 PL 및 TRPL 측정에 따라 연속파 및 펄스 모드로 변조되었다. PL 및 TRPL 측정의 레이저 출력 및 노출 시간은 각각 대물 렌즈(40x, N.A 0.75, MPlanFLN, Olympus) 및 1 ms로 500 nW로 설정되었습니다. PL 측정을 위해 격자는 600 gr/mm로 설정되었다. TRPL 신호는 단일 광자 사태 다이오드(SPAD, PMD 시리즈, PicoQuant) 및 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC, TimeHarp260, PicoQuant)를 사용하여 감지되었다.

[0079] 저잡음(LN, Low-noise) AFM 측정: 맞춤형 LN AFM 시스템은 한국표준과학연구원(KRISS)에서 $21.8 \pm 0.1^\circ \text{ C}$ 의 온도와 $21 \pm 0.5\%$ 의 습도 수준에서 개발되었다. 온도는 온도 제어 액체를 순환시켜 제어할 수 있다. 샘플 표면은 약 2 nm의 정상 프로브 반경과 40 N/m의 캔틸레버 스프링 상수를 갖는 고밀도 탄소 프로브(SuperSharpStandard-NCHR; Nanotools, Germany)를 사용하여 태핑 모드에서 검사되었다. 캔틸레버는 533의 Q 값으로 3.18 nm(자유 공기 진폭)로 진동했다. 프로브와 샘플 사이의 거리에 대한 설정점은 2.31 nm였다. AFM 프로브가 샘플에 맞물렸을 때 프로브 손상을 줄이기 위해 넓은 이격 거리를 보장하기 위해 설정점을 7 nm로 유지했다. 그런 다음 프로브는 큰 비례 및 적분 이득 계수를 사용하여 0.1 nm 간격으로 샘플에 천천히 접근했다.

[0080] 2) 분석:

[0081] 도 2는 각각 (a) 순수(pristine) PbBr₃ NC 및 (b) 0.5 mM HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC(HZBr-L)의 구조적 특성 및 광학적 특성을 나타낸 모식도이다. 두 경우 모두 암모늄기는 페로브스카이트 격자의 표면에서 Br⁻ 이온과 잘 배위되어 있다. 도 3은 도 2의 투과전자현미경(TEM) 이미지(도 2 삽입도)의 순수 및 HZBr-L에 대한 평균 에지 길이를 나타낸 것으로, 순수 CsPbBr₃ NC는 $9.1 \pm 1.6 \text{ nm}$, HZBr-L는 $9.5 \pm 1.7 \text{ nm}$ 로, 균일한 큐브 모양의 나노 결정을

나타냈다. 도 4는 순수 CsPbBr₃ NC 및 HZBr-L의 흡광도와 PL 방출 스펙트럼 자료로, 두 표본 모두 유사한 흡광도와 PL 방출 스펙트럼이 관찰되었다.

[0082] HZBr의 존재가 PL 방출 및 전하 완화에 어떤 영향을 미치는지 이해하기 위해 다양한 HZBr 농도(0-4 mM)에 대해 최대 PL 강도, PLQY 및 붕괴 시간을 관찰하였다(도 5 및 6).

[0083] 도 5를 참조하면, 처음에는 낮은 농도의 HZBr(< 1 mM)에 노출되었을 때 PL 강도와 붕괴 시간이 모두 크게 증가했다. 이는 HZBr의 첨가가 성공적으로 CsPbBr₃ NC의 방사성 재조합을 향상시키고, 더 낮은 입체 장애를 가진 히드라지늄 리간드가 큰 입체 장애를 가진 OIAm을 대체함으로써 [PbBr₆]⁴⁻ 팔면체의 표면에서 조밀하게 조정될 수 있음을 나타낸다. 그러나 HZBr 농도가 증가함에 따라 CsPbBr₃ NC의 상당한 집결로 두 값 모두 초기 수준으로 회복되었다. 흡광도와 PL 강도를 모니터링하여 콜로이드 CsPbBr₃ NC 용액의 농도가 거의 동일하도록 주의 깊게 제어하여 나노플레이트(NPL)의 희석 유도 형성과 같은 가능한 영향을 방지하였다(도 6).

[0084] HZBr 재표면화 과정 중 콜로이드 분산의 안정성을 조사하기 위해, 우리는 HZBr 농도에 따른 CsPbBr₃ NC의 제타 전위(ζ)를 측정했다(도 5). 초기에 HZBr-L에 대해 +8에서 +27 mV로 양의 값이 갑자기 증가하는 것이 관찰되어 NH₂-NH₃⁺ 이온의 흡착과 NC 표면의 더 강한 정전기적 반발을 확인하였다. 이는 짧은 표면 결합 리간드의 입체 장애가 상당히 적음에도 불구하고 필름 제작을 위한 콜로이드 안정성이 표면 전하 밀도 증가에서 기인한다는 것을 시사한다.

[0085] 또한, HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC의 분산은 초기 PL 강도와 FWHM(Full-Width Half-Maximum)을 1주일 이상 유지하여 비교적 양호한 장기 PL 안정성을 나타내었다(도 7). 그러나 HZBr 농도가 1 mM(HZBr-M) 이상으로 증가한 후 무시할 수 있는 값으로 급격히 감소하여 콜로이드 안정성 및 응집이 좋지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 최적화된 HZBr 농도는 HZBr 리간드의 셀과 CsPbBr₃ NC의 콜로이드 분산을 달성하기 위해 필요하다.

[0086] 범용 열팽창 모델에 기초한 엑시톤 특성과 엑시톤-포논 상호작용을 밝히기 위해 극저온 PL 분광 측정을 HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC에서 수행하였다(도 8). II-VI 및 III-V 반도체 양자점의 경우, PL 피크 파장의 적색 편이는 온도가 증가함에 따라 관찰될 수 있다. 이것은 경험적인 바르쉬니 관계에 의해 설명되는 격자 변형 전위와 여기자-포논 결합 때문이다. 그러나 온도 의존적 PL 방출 스펙트럼의 2-D 유사색도는 모든 샘플에 대해 온도가 100에서 300K로 증가함에 따라 블루 시프트와 피크 확장을 보여준다(도 8 및 도 9). PL 피크 에너지는 격자 열팽창과 전자-포논 상호작용에서 발생하는 온도 의존성을 나타낸다. 밴드갭 에너지의 증가는 더 높은 온도에서 격자가 팽창함에 따라 밴드갭 변형 전위가 양수임을 나타낸다. 격자 팽창은 페로브스카이트의 원자가 밴드 최대 상태에 해당하는 Br의 4p 궤도와 Pb의 6s 궤도 사이의 하이브리드화를 감소시킨다. 위상 외 밴드 에지 상태를 안정화하여 밴드갭 에너지를 증가시킬 수 있다. 도 10은 225 K(영역 I) 미만의 온도에서는 기울기가 282.8 $\mu\text{eV/K}$ 인 선형 함수에 의해 PL 에너지를 근사할 수 있음을 보여준다. 그러나 225K 이상의 온도에서는 서브 선형 거동(영역 II)을 보여 더 높은 온도에서 여기자-포논 결합의 지배적인 역할을 나타낸다.

[0087] CsPbBr₃ NC에 대한 결합 밀도 및 엑시톤-포논 커플링에 대한 HZBr 처리의 영향은 온도 의존적 PL 스펙트럼을 맞춤형으로 조사할 수 있다. 도 11 및 도 12는 HZBr 처리된 CsPbBr₃ NC의 PL 대역폭을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 온도 의존성은 음향 및 종방향 광학(LO) 포논을 이용한 엑시톤 산란에서 비롯된다:

$$I(T) = I_{inh} + \Gamma_{AC}T + \Gamma_{LO}(e^{\hbar\omega_{LO}/k_B T} - 1)^{-1} \quad (1)$$

[0089] 여기서 Γ_{inh} 는 격자의 무질서 및 불완전과 관련된 산란 과정뿐만 아니라 NC 크기, 형태 및 구성의 변화로 인해 발생하는 온도 독립적인 불균일 선폭이며, Γ_{AC} 는 여기자 음향 포논 결합 계수이고, k_B 는 볼츠만 상수이다, 그리고 Γ_{LO} 와 $\hbar\omega_{LO}$ 는 각각 여기자-LO 포논 결합 계수와 LO 포논 에너지이다.

[0090] 선형 Γ_{AC} 성분은 낮은 에너지의 음향 포논으로 인해 $T < 75$ K일 때 지배적이지만, LO 포논 에너지(Γ_{LO}) 성분은 보스-아인슈타인 통계에 의해 지배되는 $T > 75$ K일 때 중요해진다. 추출된 $\hbar\omega_{LO}$ 및 Γ_{LO} 의 값은 도 13 및 하기 표 1과 같다.

표 1

	순수	HZBR-L	HZBR-M	HZBR-H
Γ_{inh}	51.5	56.5	55.2	55.0
σ	0.005	0.005	0.005	0.005
Γ_{LO}	228.1	170.0	148.2	97.8
E_{LO}	37.4	35.0	31.5	26.1

[0092] $\hbar \omega_{LO}$ 는 순수 CsPbBr₃의 경우 37.4 meV이며, HZBr 농도가 증가함에 따라 26.1 meV(HZBr-H)로 약간 감소하였다. 이러한 값은 CsPbBr₃ NC에서 15.5 ~ 52.4 meV의 범위로 이전 연구와 잘 일치한다. 대조적으로, Γ_{LO} 는 HZBr 농도가 증가함에 따라 $\Gamma_{LO} = 228.1$ 에서 97.8 meV로 현저하게 감소하며, 이는 PL의 확대에 대한 엑시톤-LO 포논 결합의 기여도가 더 약해진다는 것을 시사한다. 마찬가지로, CsPbBr₃ NC의 (3-아미노프로필)트리에톡시실란 리간드는 기계적 댐퍼로 작용하고 격자 진동을 억제하여 약한 엑시톤-포논 결합 강도를 초래한다. 이는 $[PbBr_6]^{4-}$ 팔면체의 표면에서 조정된 히드라지늄 리간드가 CsPbBr₃ NC의 표면에서 엑시톤-LO 포논 결합을 감소시킴으로써 영구적인 엑시톤 트랩과 과도적인 엑시톤 트랩의 형성을 효과적으로 억제한다는 것을 보여준다.

[0093] 한 NC 표면에서 비방사성 과정과 관련된 엑시톤의 국제 깊이는 다음 방정식에 의해 설명된 것처럼 통합 PL 강도에 대한 온도 의존성으로부터 추정할 수 있다:

$$I(T) = I_0(1 + Ae^{-\Delta E_{trap}/k_B T})^{-1} \quad (2)$$

[0095] 여기서 I_0 는 $T = 0$ K에서의 통합 PL 강도, ΔE_{trap} 은 캐리어 트랩을 위한 활성화 에너지 및 A는 트랩 상태와 관련된 주파수 인자이다.

[0096] 온도의 함수로서 정규화된 PL 영역은 도 14 및 도 15와 관련된 피팅 곡선과 함께 표시된다. 도 14는 HZBr-L이 순수 CsPbBr₃에 비해 감소된 열 담금질 특성을 나타내는 것을 명확하게 보여준다. 피팅 곡선에 의해 결정된 ΔE_{trap} 값은 도 14의 삽입값과 같다. 순수 CsPbBr₃의 경우 포획 활성화 에너지는 57.4 meV로 Br 공백의 얇은 상태에 대한 값과 맞먹는다. 또한, 약 30 meV의 활성화 에너지를 갖는 PL 담금질 과정은 일반적으로 내재적 결합 상태와 얇은 결합 상태 사이의 전이를 통해 관찰된다. 흥미롭게도, HZBr-L의 경우 ΔE_{trap} 값이 101.9 meV까지 증가하여 표면 Br 공백 및 관련 결합 상태가 잘 부동태화되었음을 알 수 있었다. HZBr 처리 후, 상대적인 Br/Cs 원자비의 증가도 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석에 의해 확인되었으며, 이에 대해서는 후술한다.

[0097] 온도에 따른 캐리어 재결합 역학을 이해하기 위해 시간 분해 PL(Time-resolved PL, TRPL) 붕괴 곡선을 얻었다(도 16, 도 17). PL 수명은 온도가 80에서 300 K로 증가함에 따라 모든 검체에 대해 단조롭게 증가했다. 낮은 온도에서 PL 수명이 짧다는 것은 자유 여기자가 트랩 상태에 의해 효율적으로 포착된다는 것을 나타낸다. 더 높은 온도에서 캐리어 붕괴 과정이 길어지는 것은 여기자 열 해리에 기인할 수 있으며, 이는 재조합을 방해한다.

[0098] HZBr 처리에 따른 CsPbBr₃ NC 필름의 표면 특성을 조사하기 위해 투과전자현미경(TEM)과 원자간력현미경(AFM) 이미지를 얻었다(도 18~20 및 22).

[0099] 도 18은 다양한 농도의 HZBr로 처리된 CsPbBr₃ NC의 TEM 이미지를 보여준다. NC의 전체적인 사각 형상은 유지되는 반면, 크기는 9.2 nm에서 10.6 nm로 약간 증가하였다. 입자 간 거리는 HZBr의 농도가 증가함에 따라 약 1.8 nm에서 1.4 nm로 감소하였다(도 19, 도 20). 우리는 과잉 HZBr 존재 시 박리된 $[PbBr_6]^{4-}$ 팔면체의 재용해로 인하여 용액 매체 내 NC의 화학적 포텐셜(chemical potential)을 유지하기 위한 추가 성장이 발생한다고 가정하였다. CsPbBr₃ NC의 부분적인 크기 감소는 종종 PL 스펙트럼에서 그러한 양자 구속 효과를 초래하기 때문에 HZBr 노출 시 CsPbBr₃ NC에 대해 관측된 PL 피크 에너지의 청색 편이에 의해 뒷받침된다(도 10).

[0100] PL 및 TRPL 매핑으로 얻어낸 이미지를 통해 CsPbBr₃ 나노결정 필름의 균일한 PL 방출 및 수명을 확인하였다(도 21). 해당 AFM 측정 이미지는 순수, HZBr-L, HZBr-M 및 HZBr-H에 대해 각각 2.384, 2.230, 2.253 및 2.067 nm

의 낮은 루트 평균 제곱 거칠기(Rq)를 갖는 균일한 NC 필름의 표면 토폴로지를 보여준다(도 22). XRD 패턴은 모든 NC가 Pnma($a = 8.165$, $b = 8.425$, $c = 12.011$ Å)의 공간군을 갖는 잘 정의된 사방정계 CsPbBr₃ 상(PDF#01-072-7929)을 갖는 것을 나타낸다(도 23).

[0101] NH₂-NH₃⁺ 이온의 존재는 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)에 의해 확인되었다(도 24). HZBr에 노출되었을 때, CsPbBr₃ NC는 951 cm⁻¹에서 떨림 ν_1 (NH₂), 1138 cm⁻¹에서 신축 ν_2 (N-N), 1577 cm⁻¹에서 굽힘 ν_3 (N-H)에 해당하는 신호의 증폭을 분명히 보였다. 특히, N-N 신축 모드(ν_2)에서 더 높은 파수로의 상당한 이동이 관찰된 반면, NH₂ 떨림 및 N-H 굽힘 모드(ν_1 및 ν_3)는 순수 HZBr에 비해 최소 피크 이동을 보였다. 또한, HZBr과 OlAm에서 각각 발생하는 NH₂ 떨림이 970 cm⁻¹인 순수 CsPbBr₃와 비교하여 951 cm⁻¹에서 추가적인 NH₂ 떨림 ν_1 이 HZBr 처리 샘플에 대해 나타났다. 진동대의 이동의 기원은 NH₂-NH₃⁺ 이온이 CsPbBr₃ NC의 표면배위 부위와 강하게 상호작용할 때 NH₂-NH₃⁺ 이온의 약한 진동운동과 연관될 수 있으며, 이는 HZBr의 적절한 첨가가 CsPbBr₃ NC의 표면을 효과적으로 부동태화하고 안정화시킬 수 있음을 시사한다.

[0102] CsPbBr₃ NC의 독특한 특성은 HZBr 첨가에 따라 CsPbBr₃ NC로 구성된 [PbBr₆]⁴⁻ 팔면체, Pb²⁺ 이온 및 Br⁻ 공백을 포함하는 각각의 표면 부분과의 화학 반응과 밀접한 관련이 있다. CsPbBr₃ NC의 표면 화학은 XPS에 의해 추가로 조사되었다. 도 25는 HZBr로 처리된 CsPbBr₃ NC의 대표적인 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 순수 CsPbBr₃의 C 1s 스펙트럼은 287.9(0=C-O) 및 285.6 eV(C-O)에서 눈에 띄는 숄더 피크(shoulder peak)를 나타내며, 이는 CsPbBr₃ NC의 표면에 올레산과 같은 유기 리간드가 존재함을 나타낸다(도 25의 (a)). 그러나 287.9 eV(0=C-O)에서 숄더 피크는 HZBr 농도가 증가함에 따라 완전히 사라졌으며, 이는 HZBr 처리가 올레산의 양을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 시사한다(도 25의 (a), 삽입). 마찬가지로 -NH₃⁺(401.2 eV) 및 -NH₂(398.6 eV)에 해당하는 잘 분해된 신호가 N 1s의 XPS 스펙트럼에서 관찰되었다(도 25의 (b)). HZBr 처리 후, 양성자화된 아민기(-NH₃⁺)에 해당하는 N 1s 피크는 낮은 결합 에너지(398.6 eV)에서 무시할 수 있는 서브 피크(-NH₂)로 지배적이 되어 CsPbBr₃ NC의 표면에 NH₂-NH₃⁺ 이온의 존재를 드러냈다. 이러한 결과는 짧은 NH₂-NH₃⁺ 이온이 긴 탄화수소 사슬을 대체한다는 것을 확인시켜준다. 순수 CsPbBr₃의 O 1s 스펙트럼에서는 O-Pb 결합에 기인한 추가적인 숄더 피크가 530.7 eV에서 보였지만, HZBr 농도가 증가함에 따라 상기 숄더 피크가 현저하게 감소하였다(도 25의 (c)). 이러한 결과는 HZBr이 Pb²⁺-RCOO⁻의 해리와 Pb²⁺-Br⁻ 배위의 형성에 의해 표면 재구성을 성공적으로 촉진할 수 있음을 의미하며, 결과적으로 표면 결합 리간드의 박리를 초래한다. 한편, 비공유 전자쌍을 갖는 NH₂-NH₃⁺ 이온의 아민기(-NH₂)는 비배위 Pb 원자와 우선적으로 배위할 수 있으며, 제타 전위 측정과 일치하는 정전 안정화 CsPbBr₃ NC를 가능하게 한다(도 5). 단, 초과량의 HZBr(즉, HZBr-M 및 HZBr-H)은 CsPbBr₃ NC의 표면을 심하게 에칭하여 응집체의 콜로이드 분산이 불량할 수 있음에 유의해야 한다.

[0103] Pb 4f 및 Br 3d 특징의 XPS 스펙트럼에는 큰 변화가 없는 반면, HZBr-H에 대해서는 눈에 띄는 피크 이동이 관찰되었다(도 25의 (d, e)). Pb 4f_{5/2} 및 Pb 4f_{7/2} 피크 모두 각각 138.2 및 143.1 eV에서 138.7 및 143.9 eV로 더 높은 결합 에너지로 이동하였다. 반면, Br 3d_{5/2}와 3d_{3/2} 피크는 각각 68.0과 69.1 eV에서 67.8과 68.8 eV로 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하였다. 이러한 피크 이동은 HZBr 농도가 높은 Br-이온의 과잉량으로 Br 공백이 채워짐에 따라 [PbBr₆]⁴⁻ 팔면체의 구조적 무결성이 향상되었기 때문일 수 있다. Br/Cs 원소비는 순수, HZBr-L, HZBr-M, HZBr-H에 대하여 각각 2.83, 3.11, 3.17, 3.66으로 결정되어 HZBr 처리에 의해 Br 공백이 억제됨을 확인하였다. 질소 함량은 또한 HZBr 농도가 0.27에서 0.55(N/Cs 원소비)로 지속적으로 증가하는 것으로 관찰되었다(도 26).

[0104] [제작예 1] 히드라진 모노히드로브로마이드 처리된 CsPbBr₃ NC LED의 제작

[0105] 패턴이 있는 ITO 유리 기판(25 mm × 25 mm)을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 순차적으로 15분 동

안 초음파 처리했다. 기판은 N_2 블로잉 후 15분 동안 UV-오존 처리에 의해 추가로 세정되었다. PEDOT:PSS(poly-(ethylenedioxy thiophene):polystyrene-sulfonate) 용액($0.45 \mu m$ PES 필터를 통해 여과된 Clevios P VP A14083)을 8000 rpm에서 15초 동안 기판에 스핀 코팅했다. $150^\circ C$ 에서 15분 동안 어닐링한 후, 기판을 질소가 채워진 글러브 박스(H_2O 및 O_2 가 1 ppm 미만)로 옮겼다. 정공 수송층을 위해, Poly-TPD(poly(N,N' -bis(4-butylphenyl)- N,N' -bis(phenyl)-benzidine), Sigma Aldrich, 클로로벤젠 중 $1 mg/ml$) 및 포름아미디늄 브로마이드(디메틸포름아미드 중 $7.5 mg/ml$)를 4000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅에 의해 순차적으로 증착시켰다. 준비된 $CsPbBr_3$ NC 용액(HZBr-L, NC 농도 $20 mg/ml$)을 2000 rpm에서 15초 동안 스핀 코팅하였다. 준비된 기판을 열 증발기로 옮겼다. TPBi(1,3,5-tris(N -phenylbenzimidazol-2-yl) benzene, $42.5 nm$), LiF($2 nm$) 및 Al($80 nm$) 층은 0.35 , 0.1 및 $2.0 \text{ \AA/s}$ 의 증착 속도로 $> 2.0 \times 10^{-5}$ torr의 압력 이상의 고진공 조건에서 순차적으로 각각 증착되었다. 마지막으로 광학 에폭시(NO471)를 사용하여 글러브 박스 안에서 장치를 캡슐화했다. 장치의 활성 영역($4 mm^2$)은 ITO와 Al 전극 사이의 중첩 영역으로 정의된다.

[특성 평가]

1) 분석 방법:

Keithley 2450 소스 측정 장치를 사용하여 전류-전압(I-V) 특성을 측정했다. 휘도 및 EL 스펙트럼은 SR-3AR 분광복사계(TOPCON)를 사용하여 측정하였다. EQE는 얻어진 EL 특성과 Lambertian 방출 프로파일로부터 계산되었다. 모든 장치 측정은 실온의 대기 조건에서 수행되었다.

2) 분석:

$CsPbBr_3$ NC를 기반으로 한 녹색 LED는 모든 기능 계층에 대한 플랫폼 에너지 레벨 다이어그램(flat band energy level diagram)으로 제작되었다(도 27). 상기 제작에 1에서 제작된 것과 같이, 이들은 패터닝된 ITO 애노드, PEDOT:PSS($30 nm$) 필름, Poly-TPD($10 nm$) 필름, $CsPbBr_3$ NC 필름($50 nm$), TPBi($42.5 nm$) 필름 및 LiF/Al 캐소드(ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $CsPbBr_3$ /TPBi/LiF/Al)의 여러층으로 구성되었다. HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ LED의 EL 스펙트럼은 최대 EQE가 3.92%인 $513 nm$ 에서 안정적인 단일 피크를 보였다(도 28). HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ LED의 낮은 전압에서 전류 밀도가 크게 증가함에 따라 절연 리간드(즉, 올레아민 및 올레산)가 보다 짧은 히드라지늄 리간드로 효과적으로 대체됨을 확인할 수 있었고, 따라서 $CsPbBr_3$ NC로의 효율적인 정공-전자 주입을 촉진시켰다(도 29). 그 결과 LED의 전류 효율은 순수 $CsPbBr_3$ 의 경우 $6.75 cd/A$ 에서 HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ 의 경우 $12.16 cd/A$ 로 증가하였다(도 30). 또한 EQE는 순수 $CsPbBr_3$ 의 경우 2.17%에서 HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ 의 경우 3.92%로 개선되었다(도 31). HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ LED의 최대 휘도는 $4100 cd/m^2$ 였다(도 32).

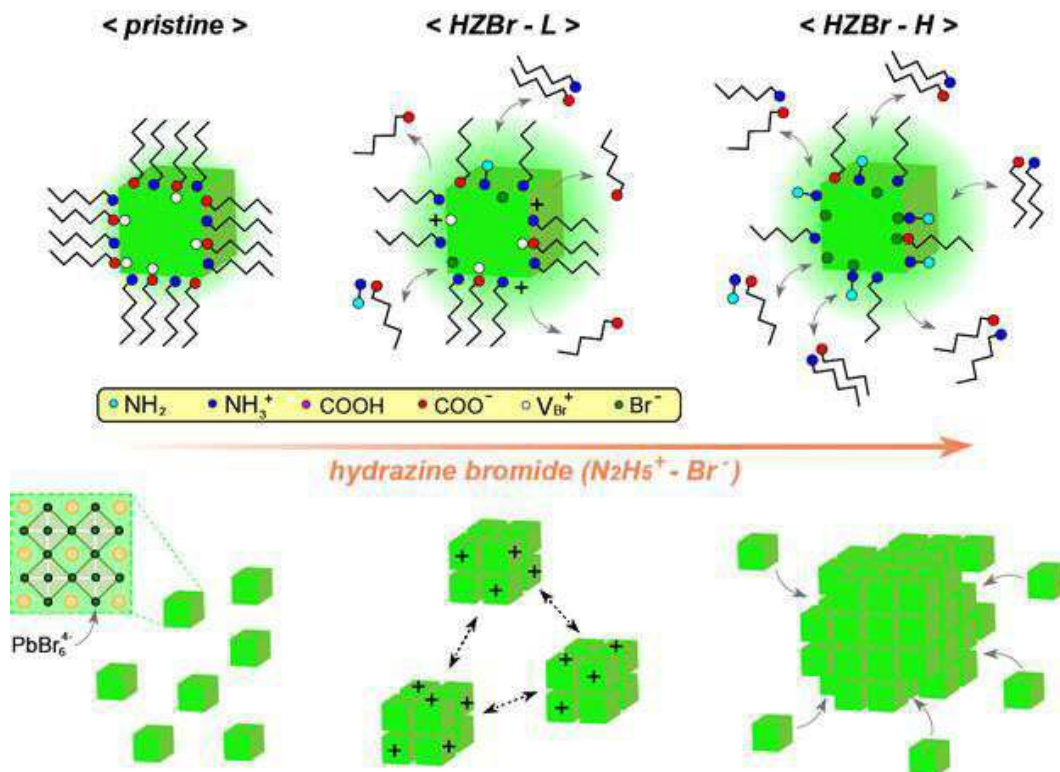
또한, 정공전용 소자는 HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ 에 대해 트랩 충전 전압이 감소하여 낮은 전류 밀도를 나타내는 반면, 전자전용 소자는 순수 $CsPbBr_3$ 과 HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ NC 간에 큰 차이를 보이지 않았다(도 33). 이 결과는 HZBr 처리된 $CsPbBr_3$ LED에서 정공 수송 행동의 지배적인 역할을 시사한다. 따라서 이러한 결과는 더 높은 그래프팅 밀도를 갖는 더 짧은 HZBr 리간드 셸이 전하 전달 효율과 절연 리간드 사이의 일반적인 타협 없이 표면 Br 공백 및 관련 결함 상태를 부동태화함으로써 전하 캐리어의 방사성 재결합을 개선한다는 것을 분명히 나타낸다. 이러한 결과는 $CsPbBr_3$ NC의 표면에서 전하 캐리어 비편재화를 촉진하여 향상된 전하 주입 효율을 나타낸다.

이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

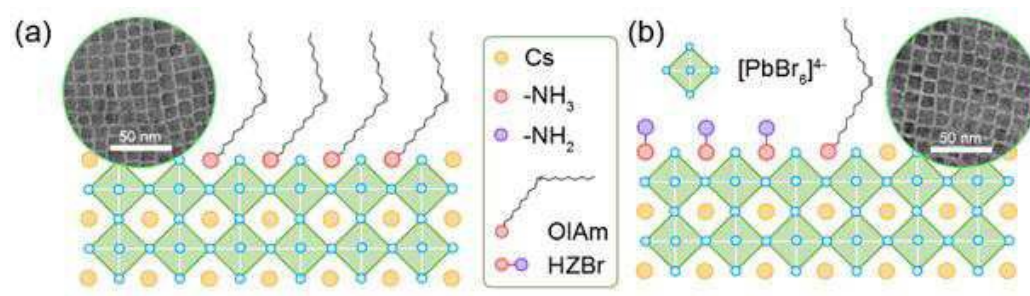
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

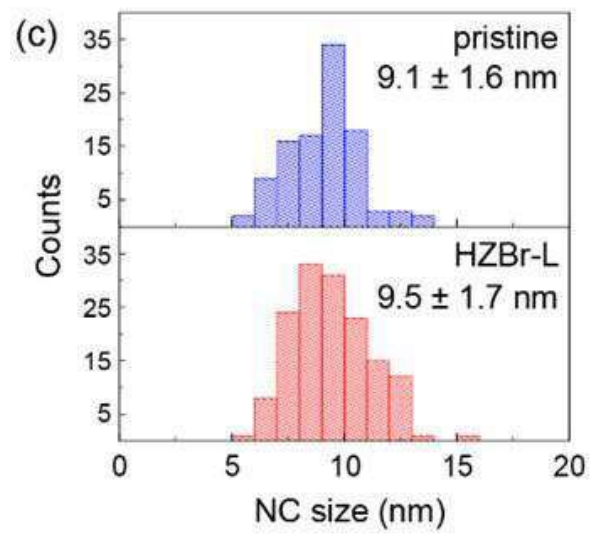
도면1



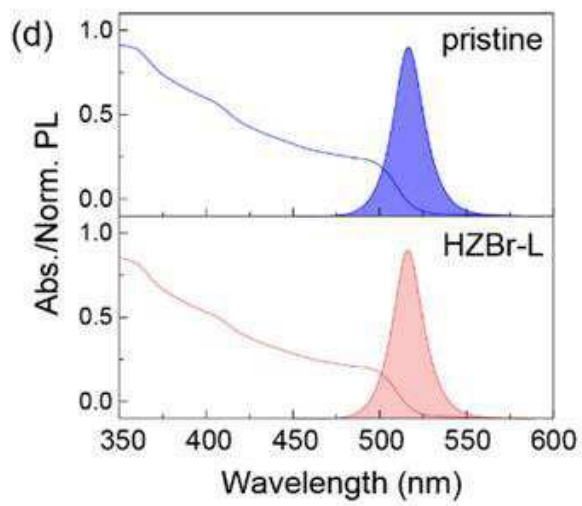
도면2



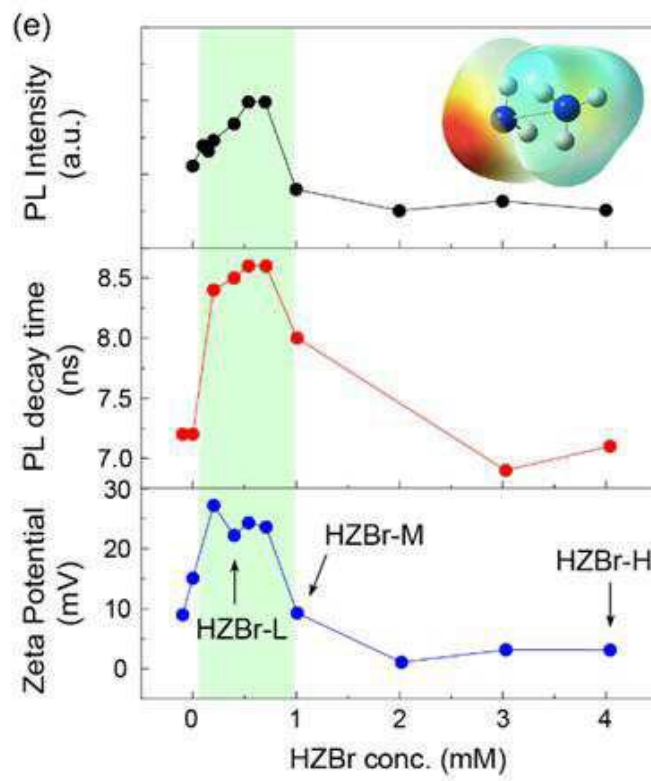
도면3



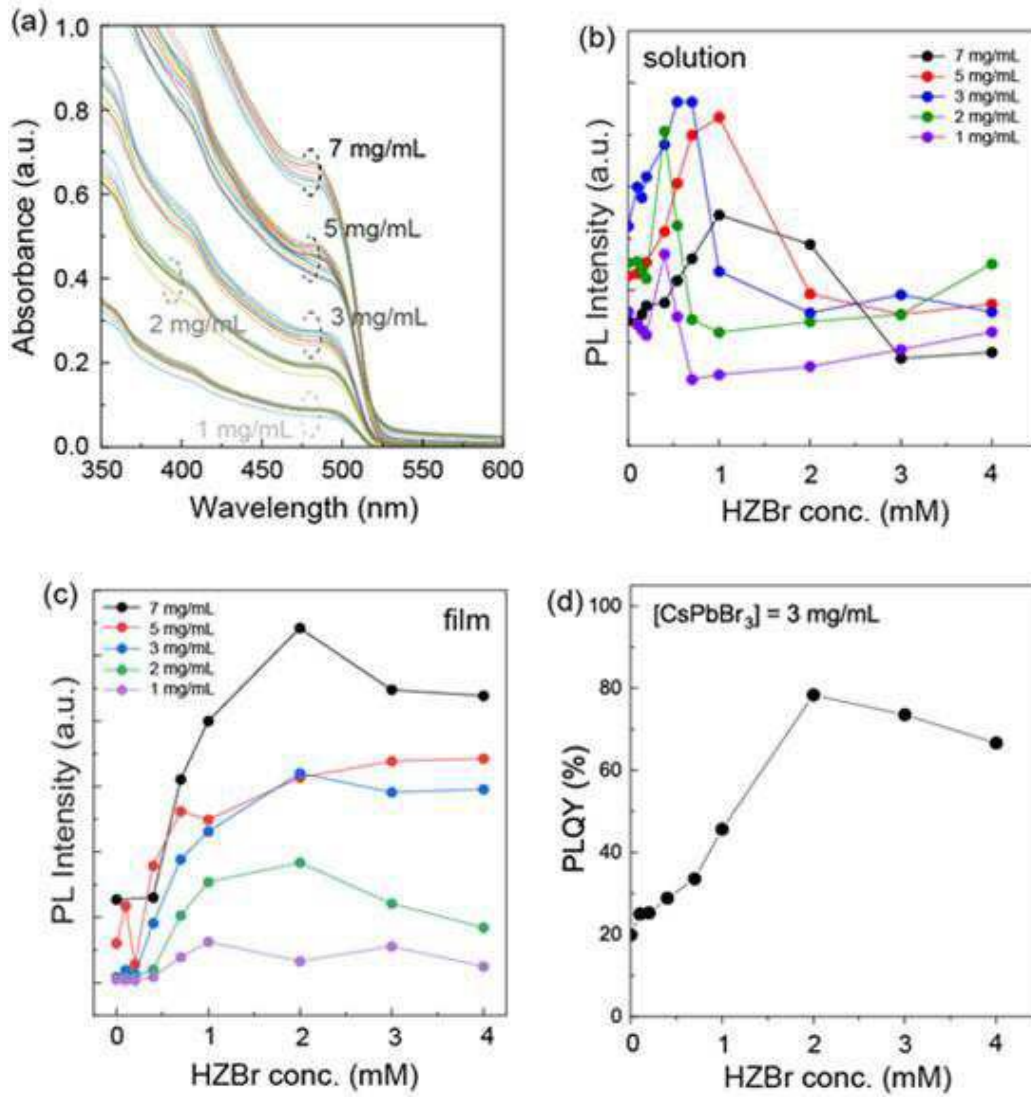
도면4



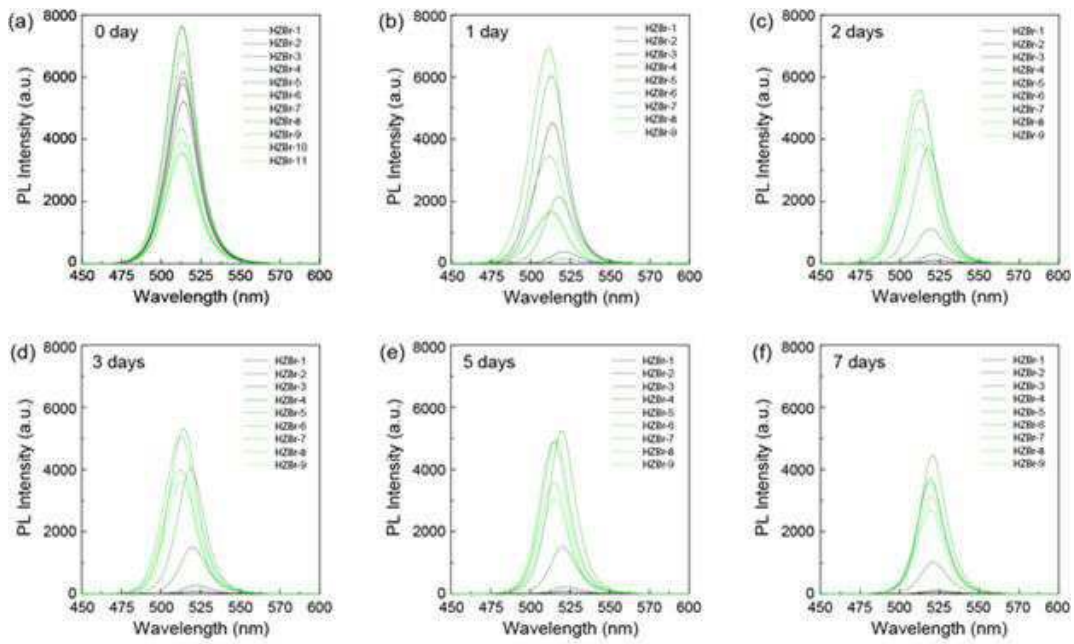
도면5



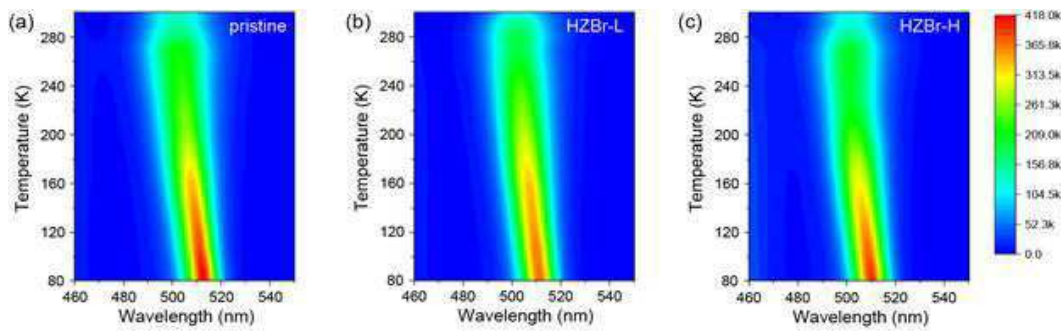
도면6



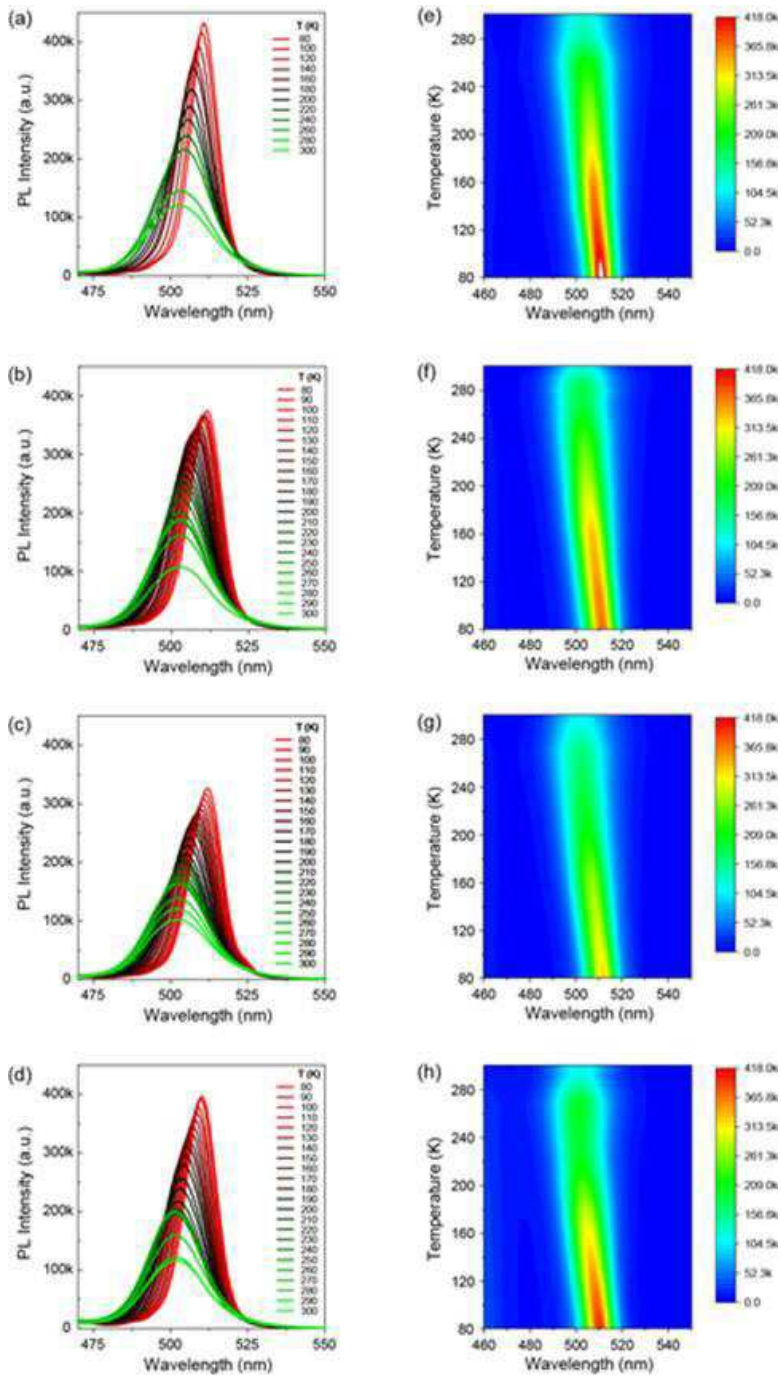
도면7



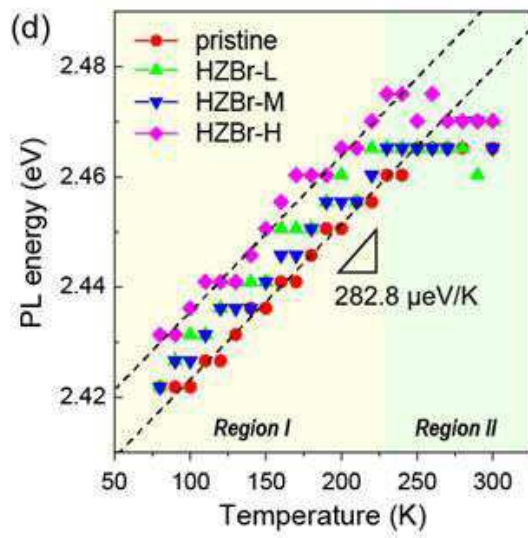
도면8



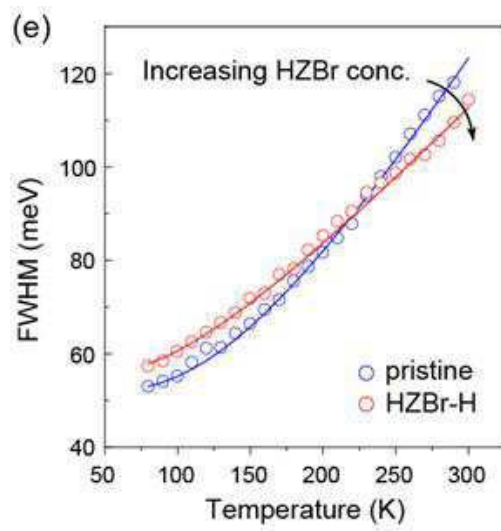
도면9



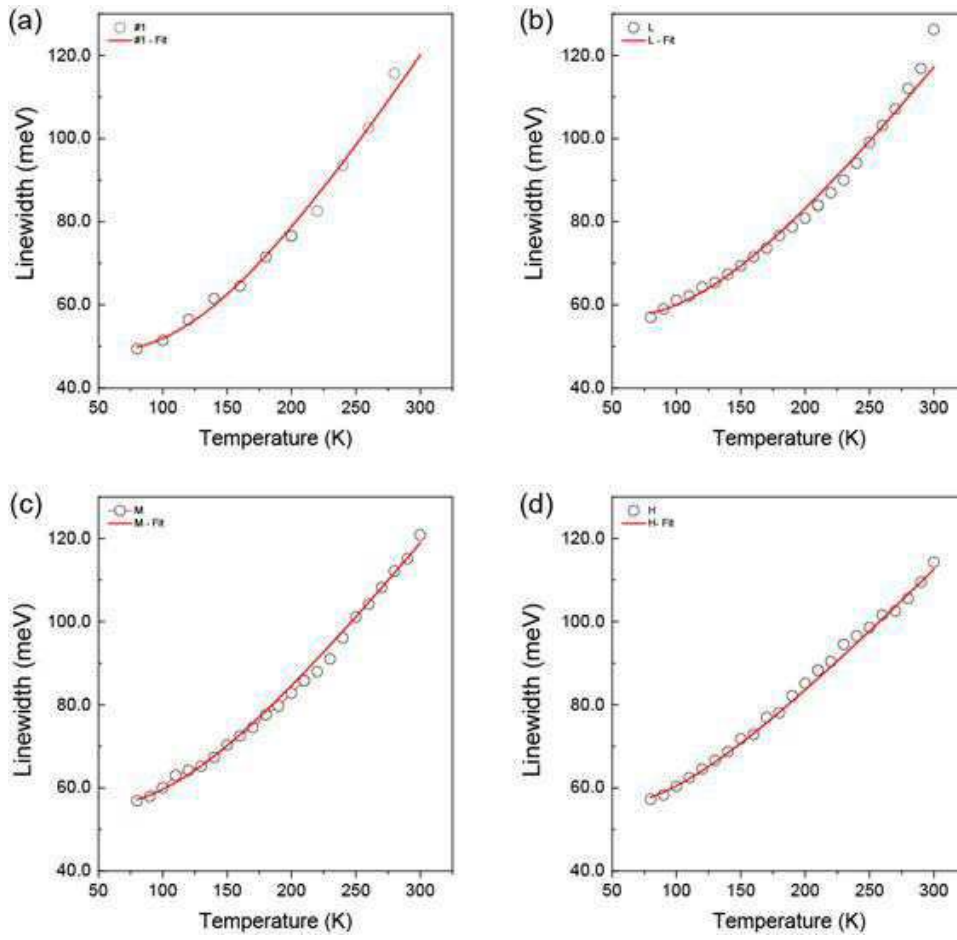
도면10



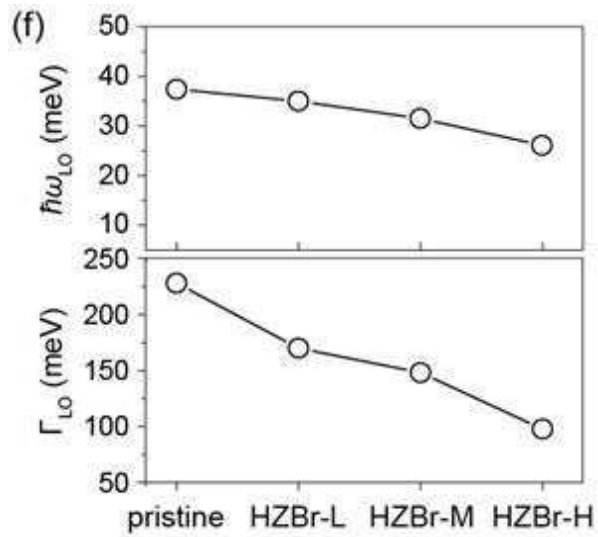
도면11



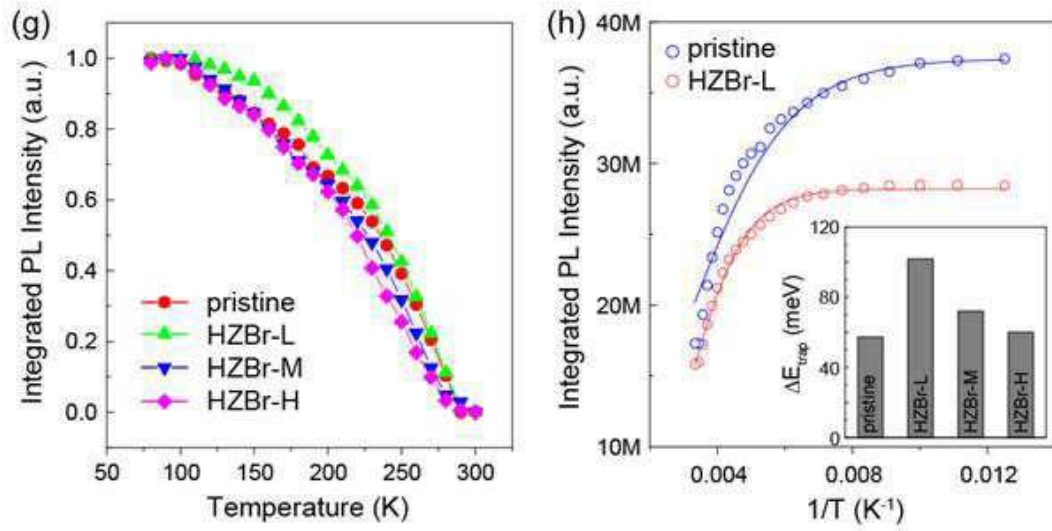
도면12



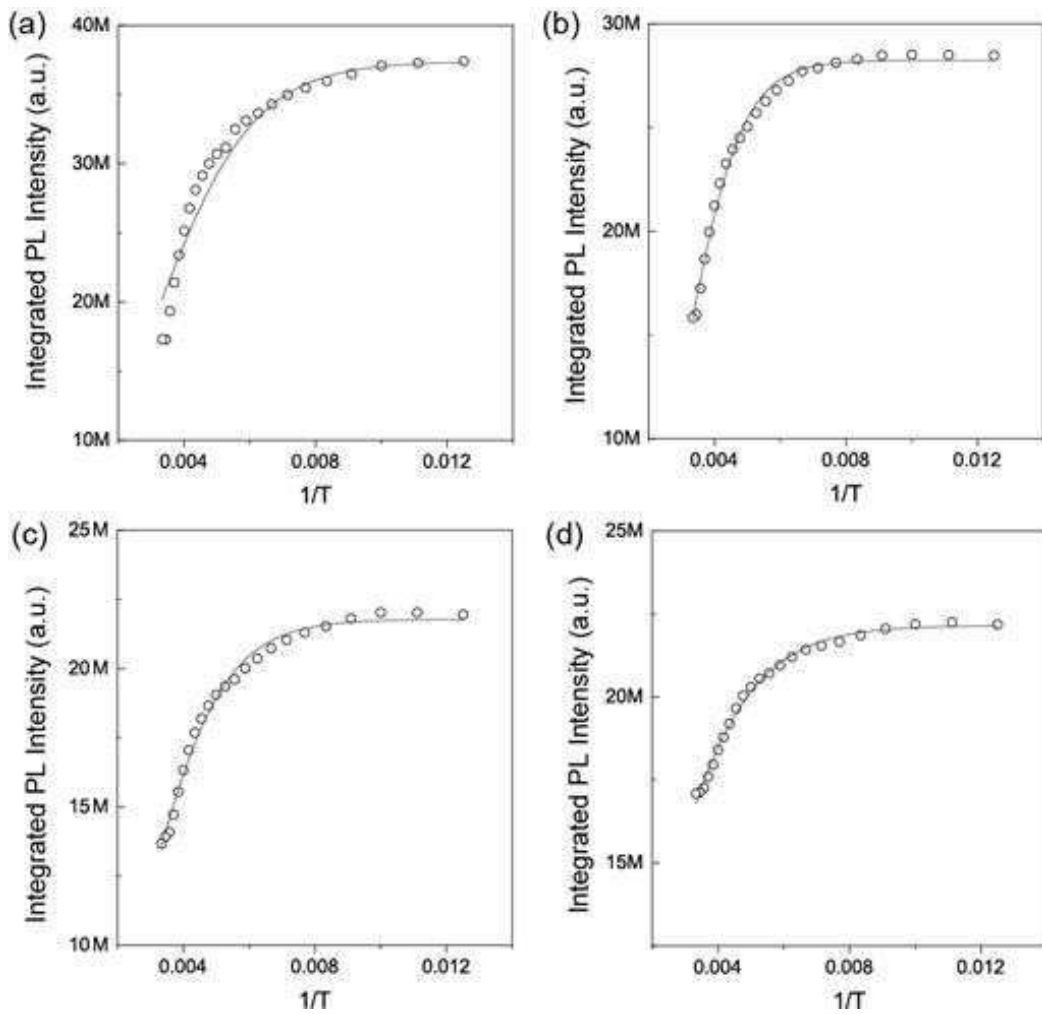
도면13



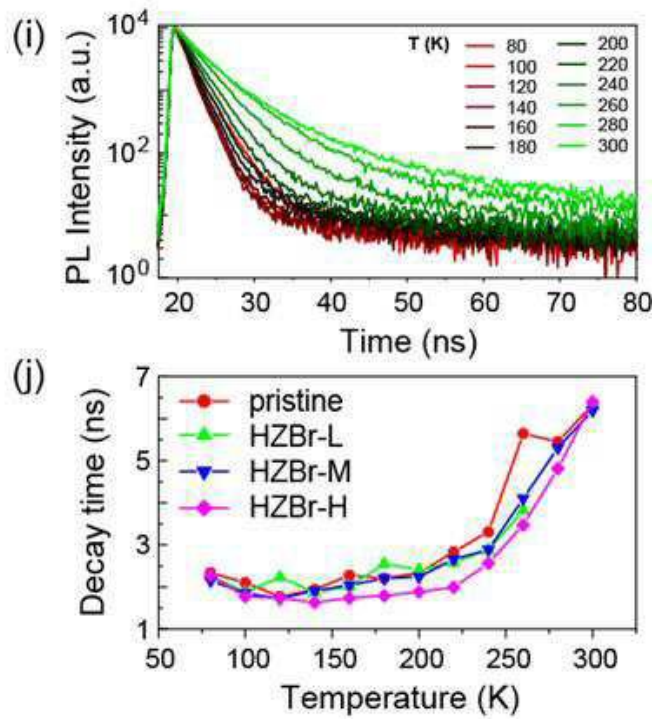
도면14



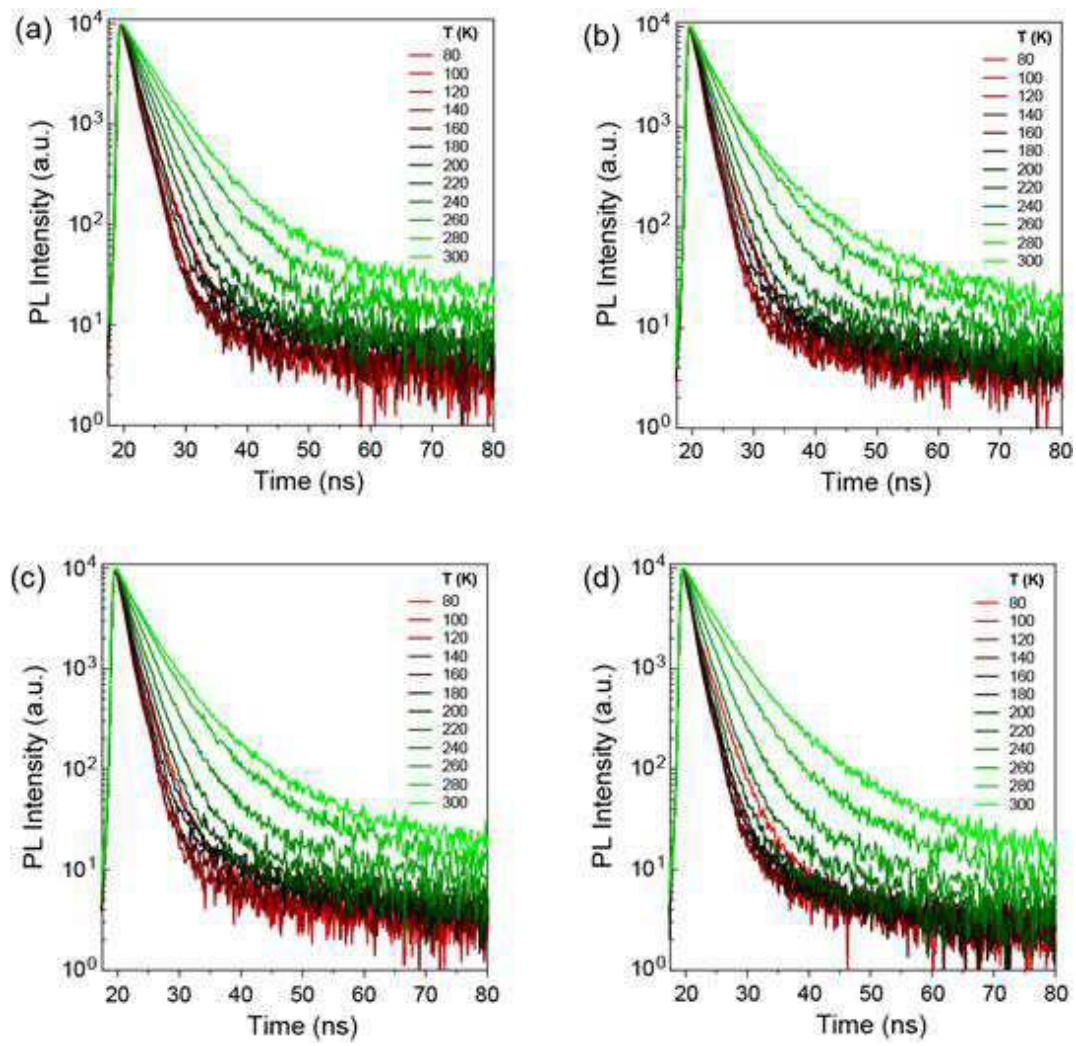
도면15



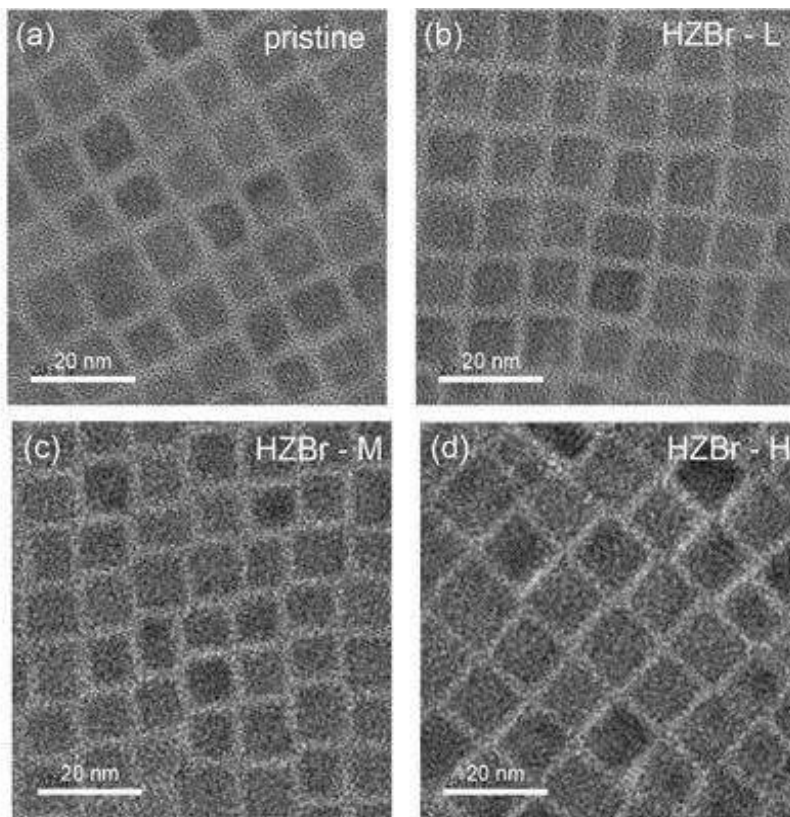
도면16



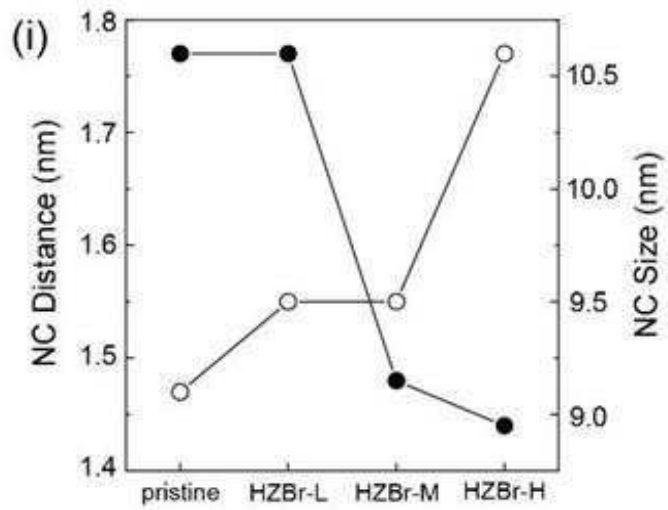
도면17



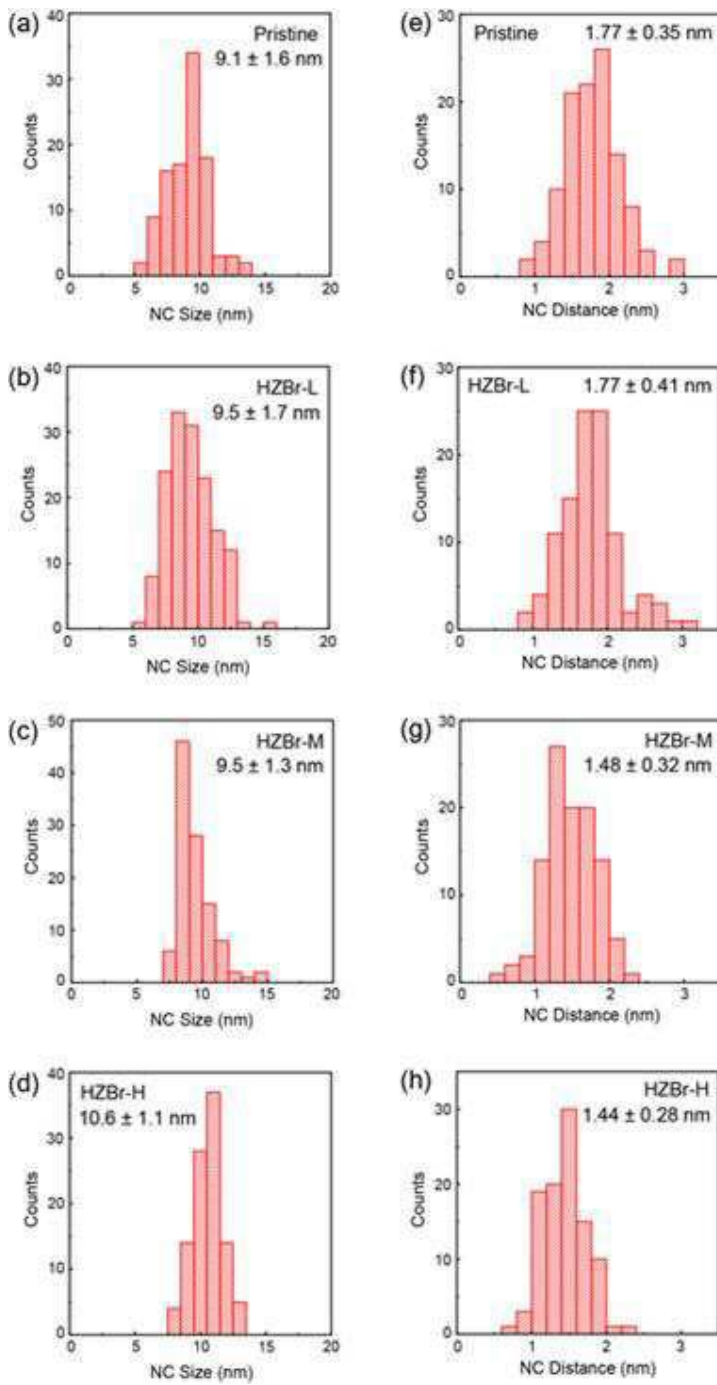
도면18



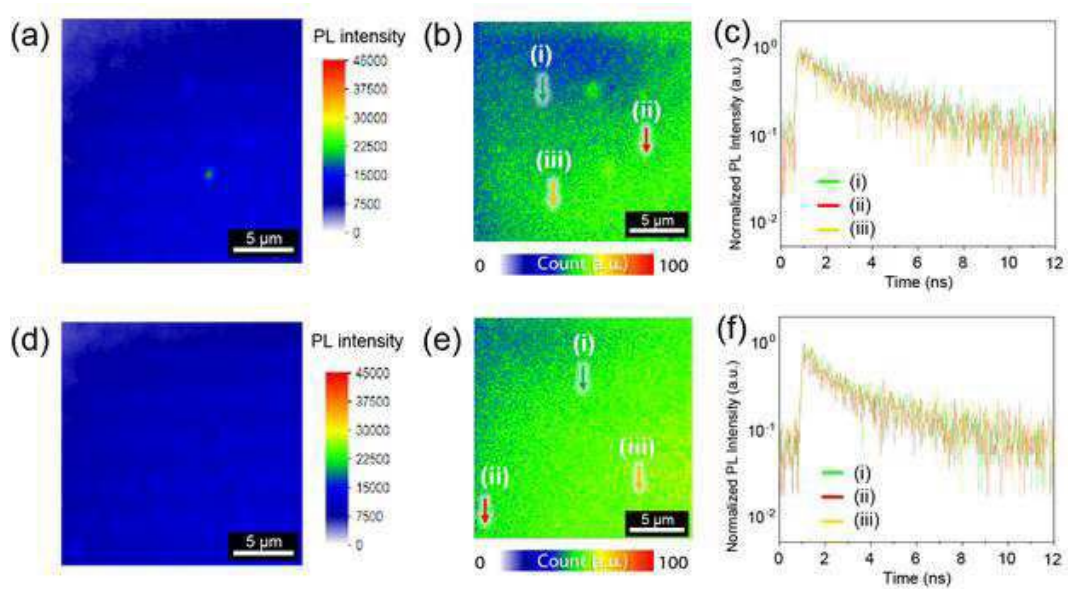
도면19



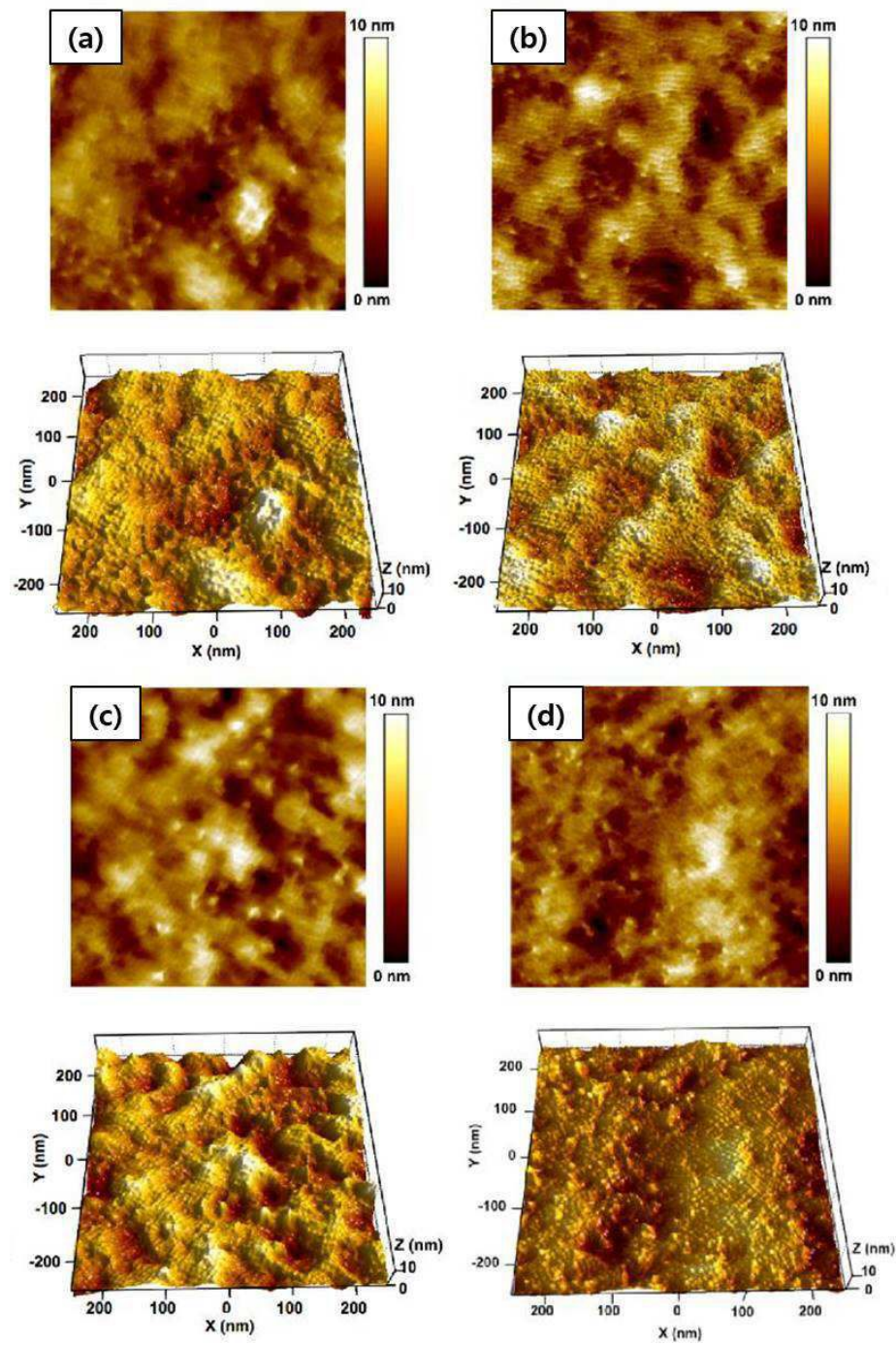
도면20



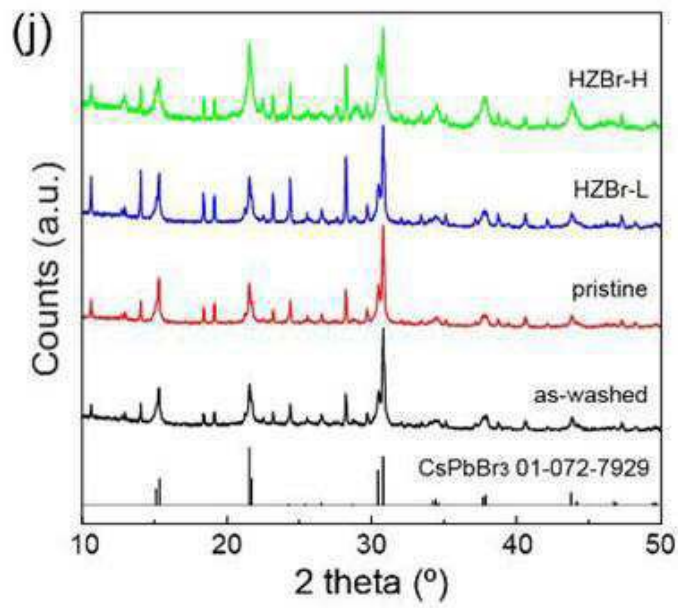
도면21



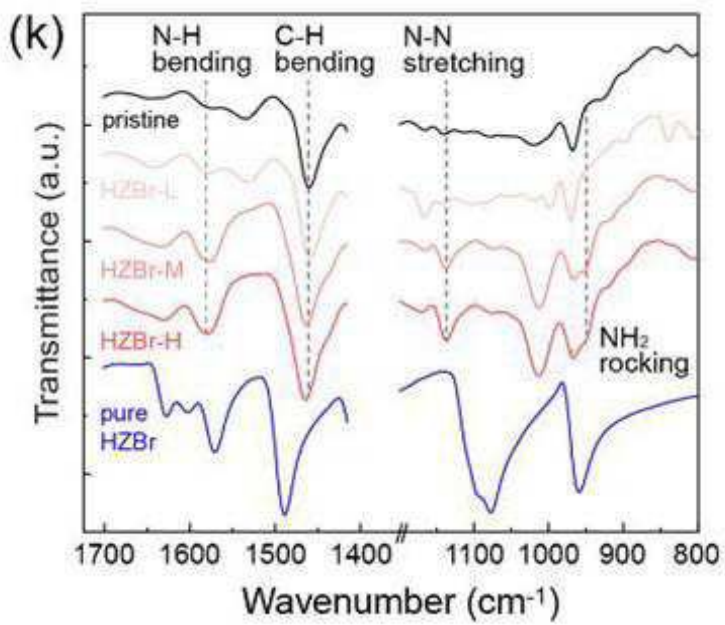
도면22



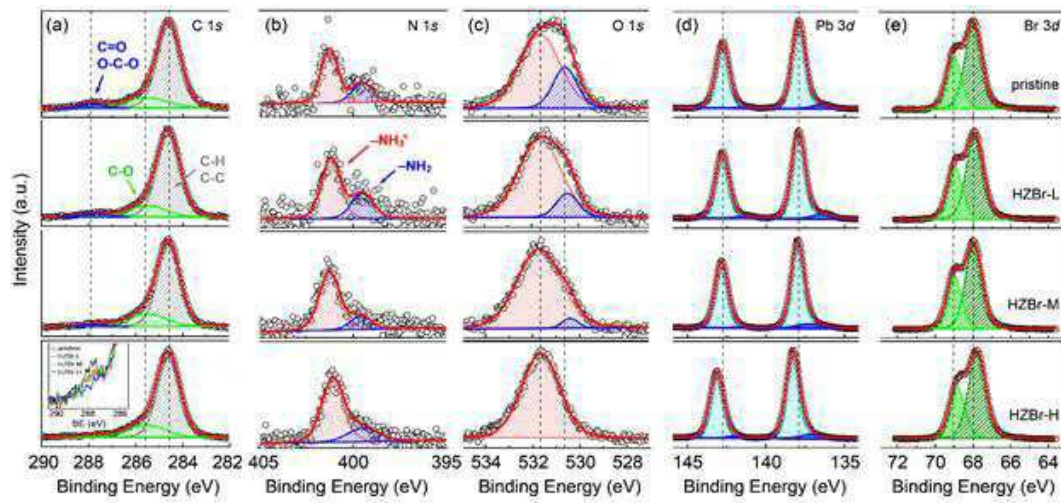
도면23



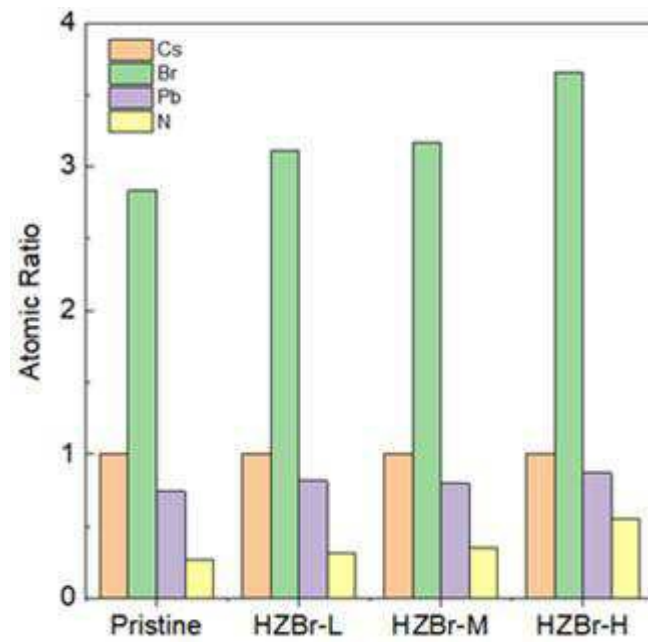
도면24



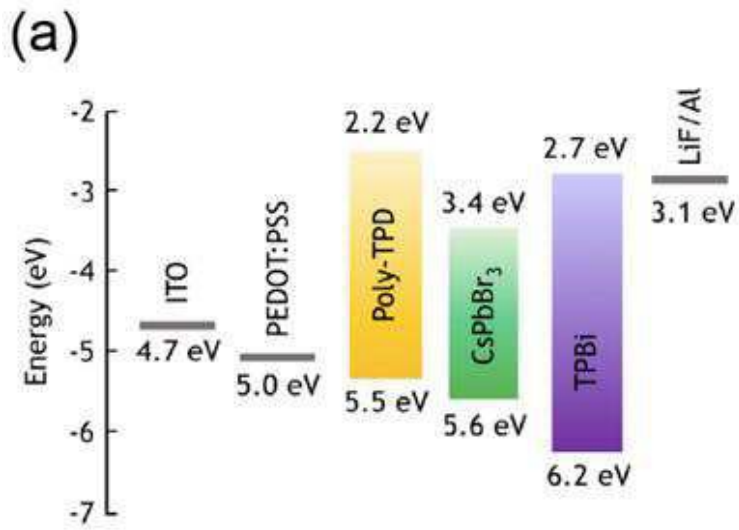
도면25



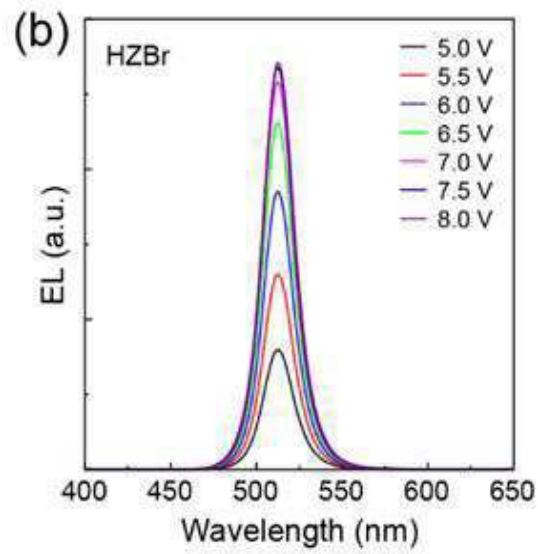
도면26



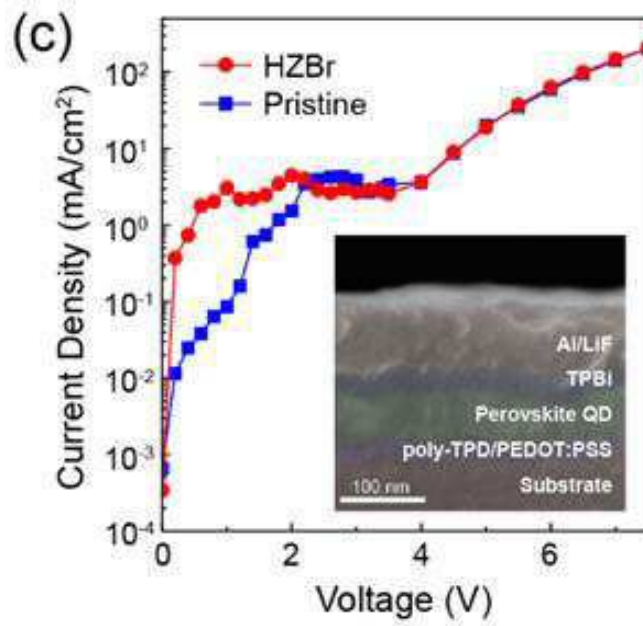
도면27



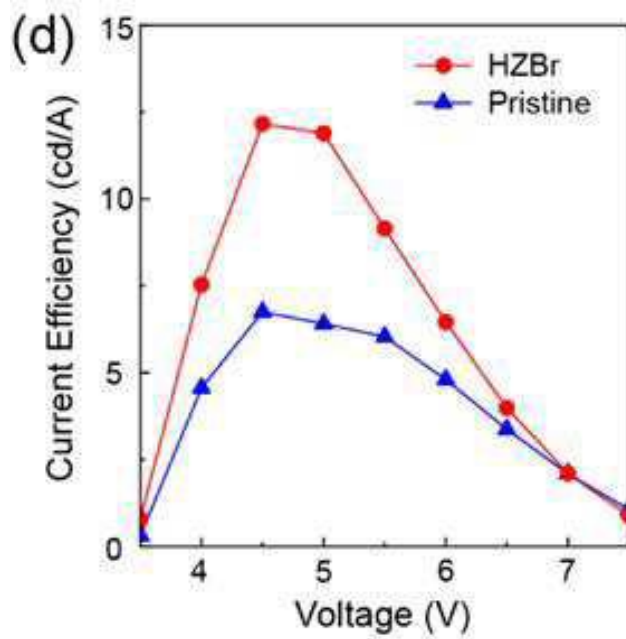
도면28



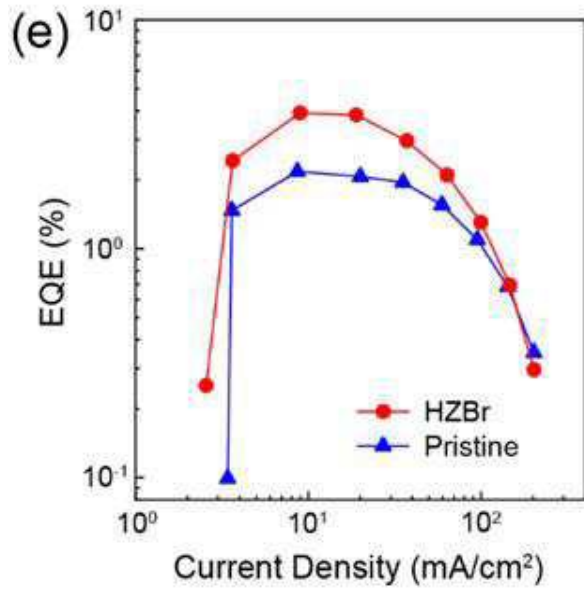
도면29



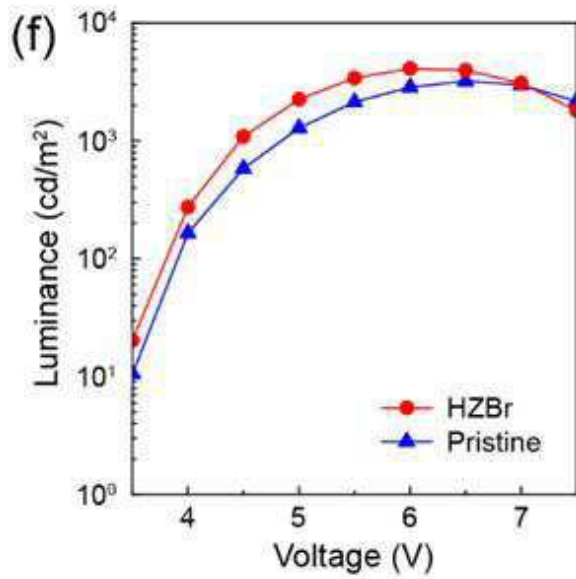
도면30



도면31



도면32



도면33

