



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0103542
(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)

H10K 30/30 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2021-0194491

(22) 출원일자 2021년12월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제 2공학관 B217호 (신촌동)

오진우

서울특별시 서대문구 연세로 50, 113호(신촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름리온

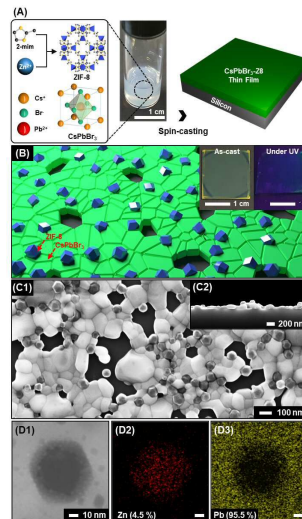
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 보조 금속 이온이 도핑된 무기 페로브스카이트를 포함하는 소자

(57) 요약

본 발명은 보조 금속 이온이 도핑된 무기 페로브스카이트를 포함하는 소자에 관한 것으로, 물을 흡착 할 수있는 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 나노 입자가 분산된 페로브스카이트 필름을 포함하고, 상기 입자는 특정 습도에서 자체 분해되어 양이온을 근처의 페로브스카이트 결정으로 방출하여 결함이있는 페로브스카이트 결정의 저편위 결함 부위를 효율적으로 부동태화하여 안정시키고 나노 입자가없는 것보다 약 24 배 이상 큰 양자 수율로 페로브스카이트의 광 발광을 향상시킬 수 있다,

대표도 - 도1



(72) 발명자

한효원

서울특별시 서대문구 연세로 50, 113호(신촌동)

이혁중

서울특별시 서대문구 연세로 50, 113호(신촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128870
과제번호	2018M3D1A1058536(2021-12-0103)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학단사업비
연구과제명	인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.01.16 ~ 2023.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711145546
과제번호	2020R1A2B5B03002697(2021-11-0309)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	초감각 응답형 바이오메디칼 센싱 디스플레이
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

청구범위유예 : 있음

임시명세서출원 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

Zn을 포함하는 보조 금속 이온이 도핑된 무기 페로브스카이트를 포함하고,
상기 무기 페로브스카이트는 CsPbBr_3 를 포함하는 소자.

청구항 2

제1항에 따른 소자를 포함하는 UV 광 검출기.

청구항 3

제1항에 따른 소자를 포함하는 듀얼 모드 이미지 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보조 금속 이온이 도핑된 무기 페로브스카이트의 금속-유기 프레임워크 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 무기 페로브스카이트는 고효율 광 흡광도 및 광 발광 (PL), 협대역 방출 및 조정 가능한 방출과 같은 중요한 광전자 특성으로 인해 광범위하게 연구되었다. 수많은 연구에서 고성능 태양 전지, 광 검출기, 레이저 및 발광 다이오드의 개발을 위한 페로브스카이트의 우수한 특성을 조사하였다. 그러나, 주변 또는 고습한 환경에서 페로브스카이트의 광흡광도 및 발광의 열화는 추가적인 광전자 응용을 방해하는 한계이다. 이러한 한계를 우회하고 공기 안정성 페로브스카이트 필름을 개발하기 위해 결정 크기, 방향 및 위상 제어를 기반으로 하는 수많은 결정 엔지니어링 전략이 사용되었다. 이러한 몇 가지 전략은 반응매를 사용한 처리, 중간 부가물 상의 형성 및 고분자 제제의 첨가이다. 이러한 전략의 효과적인 구현에도 불구하고, 독성 항용매 또는 전기 절연 폴리머 첨가제의 사용은 산업 응용을 제한한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 도핑된 이온을 갖는 페로브스카이트의 결정 격자 패시메이션은 향상된 구조적 안정성을 갖는 결함없는 페로브스카이트 결정을 개발하기위한 유망한 대안 접근법으로 부상했다. 특히, 다양한 금속 이온을 다양한 CsPbX_3 페로브스카이트 결정에 도핑하여 트랩 결함을 제거하였다. 특히, Mn^{2+} 도핑된 CsPbX_3 , Co^{2+} 도핑된 CsPbBr_3 및 Yb^{3+} 도핑된 CsPbBr_3 은 향상된 PL 양자 수율(PLQYs)을 나타내었고, Ag 도핑된 CsPbBr_3 은 효율적인 전하 수송을 나타내었다. 또한, 청색 방출 도핑된 CsPbBr_3 는 디스플레이 백라이트로서 적합하였고, 희토류 이온 도핑된 CsPbX_3 는 가시광선 및 근적외선 영역에서 광을 방출하였다. 또한, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 와 같은 2가 전이 금속 이온을 갖는 CsPbX_3 페로브스카이트의 도핑이 연구되었고, 이들 페로브스카이트에서 격자 결함 및 왜곡을 제거하는 이들 2가 이온의 역할이 입증되었다. Zn 도핑된 CsPbCl_3 나노 결정이 열 안정성과 함께 향상된 PLQY를 나타내어 고성능 백색 발광 다이오드의 개발을 용이하게 한다고 보고했다. 페로브스카이트로의 금속 이온의 도핑은 종종 용액 기반 페로브스카이트 합성 과정에서 조성 혼합에 의해 달성된다. 합성 과정에서, 결함이있는 페로브스카이트 결정의 저편위 격자 조성의 화학 양론의 균형을 맞추는 것이 필수적이며, 이는 페로브스카이트 결정으로의 금속 이온의 제한적 도핑만 초래한다. 따라서, 추가적인 열처리, 용매 처리 또는 진공 공정을 필요로 하지 않는

보다 실용적인 결정 격자 패시베이션 방법을 개발할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 금속 이온 저장소에서 결정 격자 결함이있는 미리 형성된 페로브스카이트 필름으로 금속 이온 도핑이 발생하는 합성 후 공정이 대안적인 접근법이 될 것이다. 특히, 우리는 다양한 도펀트 금속 이온을 포함하는 금속-유기 프레임워크(MOF)가 이온을 미리 형성된 페로브스카이트 필름으로 적절하게 방출하는 데 적합한 후보가 될 수 있다고 생각했다. 여기서, 우리는 모든 무기 페로브스카이트 필름에 MOOF 보조 금속 이온 도핑을 제시함으로써, 고성능 및 공기 안정성 광전 특성을 달성한다. 이 방법은 CsPbBr₃의 전구체 용액을 물흡착성 제올라이트 이미다졸 프레임워크 물질(ZIF-8) 나노입자와 혼합한 다음 도 1(A)에 개략적으로 도시된 바와 같이 기판 상에 스핀 코팅하는 원스텝 용액 제조를 기반으로 한다. 그 결과, ZIF-8 나노입자가 얇은 결정질 페로브스카이트 필름에 고르게 매립된 복합 필름이 개발되었다. 필름을 60 % 상대 습도 (RH)에 노출시키면 ZIF-8 나노 입자를 가수 분해하여 Zn²⁺ 이온을 방출하였다. 이 체계적인 연구는 ZIF-8로부터의 Zn²⁺ 이온이 인접한 CsPbBr₃ 결정으로 효율적으로 확산되고, 결함이있는 결정의 저편위 격자를 부동 태화시킴으로써 결정 결함을 제거한다는 것을 밝혀냈다. 격자-부동태화된 Zn-도핑된 CsPbBr₃은 환경적으로 안정하였고, MOF 나노입자가 없는 경우보다 실질적으로 개선된 PL 강도 및 약 14% 초과 양자 수율을 24배 초과하여 나타내었다. 또한, Zn-도핑된 페로브스카이트 필름은 UV 광에서 향상되고 신뢰할 수 있는 광흡수도를 나타내어 광전류 및 PL을 기반으로 프로그래밍된 이미지를 시각화하는 듀얼 모드 이미지 센서에 적합한 UV-광검출기 어레이의 개발을 용이하게 했다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 수분에 대한 안정성 및 높은 경시 안정성을 가지면서도 우수한 발광 특성 및 효율을 가지는 소자를 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명은 또한 물을 흡착 할 수있는 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크-8 나노 입자가 분산된 페로브스카이트 필름을 포함하고, 상기 입자는 특정 습도에서 자체 분해되어 양이온을 근처의 페로브스카이트 결정으로 방출하여 결함이있는 페로브스카이트 결정의 저편위 결함 부위를 효율적으로 부동태화하여 안정시키고 나노 입자가없는 것보다 약 24 배 이상 큰 양자 수율로 페로브스카이트의 광 발광을 향상시킬 수 있다,

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 Si 기판 상에 얇은 CsPbBr₃-Z8 복합 필름의 제조를 개략적으로 나타낸 것으로, (A) CsPbBr₃ 박막 3-Z8 복합 필름을 제조하는 개략도, (B) 박막 CsPbBr₃-Z8 필름의 형태, (C1) CsPbBr₃ 박막 필름의 표면 및 (C2) 단면 SEM 이미지 및 (D) CsPbBr₃-Z8 박막에 내장 된 ZIF-8 나노 입자의 TEM-EDX 이미지를 각각 나타낸다.

도 2는 습도 에이징 전후의 얇은 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8 필름의 광물리적 특성을 나타낸 것으로, (A) RH 60 % 미만의 에이징 시간을 가진 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8의 사진, (B) RH 60% 하에서의 노출 시간에 따른 PL 강도, (C) 상대 습도의 함수로서 시효된 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8 박막의 광발광 강도, (D) CsPbBr₃, CsPbBr₃-에이징, CsPbBr₃-Z8 및 CsPbBr₃-Z8-에이징 필름의 시간 분해 PL 붕괴 프로파일 및 (E) 5 일 숙성 전후의 얇은 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8 필름의 PLQY를 각각 나타낸 것이다.

도 3은 얇은 CsPbBr₃-Z8 필름의 절단면을 분석한 것으로, (A1) 2일, (A2) 5일 동안 RH 60% 대기하에서 숙성된 CsPbBr₃-Z8 필름의 SEM 이미지, (B) 5일 숙성된 CsPbBr₃-Z8 필름에 내장된 ZIF-8 나노입자의 TEM 이미지, (C) ZIF-8 분말, CsPbBr₃, CsPbBr₃-에이징, CsPbBr₃-Z8 및 CsPbBr₃-Z8-에이징 박막의 XRD 패턴, (D) 5 일 숙성 전후의 얇은 CsPbBr₃-Z8 필름의 금속 - 리간드 결합 스트레치 피크 분해 FT-IR 스펙트럼 및 (E) RH 60% 대기하에서 5일 동안 노화되기 전과 후의 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8 필름의 Cs(3d_{3/2}, 3d_{5/2}), Pb (4f_{5/2}, 4f_{7/2}), Zn (2p_{1/2}, 2p_{3/2}) 및 Br (3d_{3/2}, 3d_{5/2}) 에너지 상태의 HR-XPS 프로파일을 각각 나타낸 것이다.

도 4는 습한 분위기 하에서 ZIF-8을 사용하여 CsPbBr₃-Z8 필름으로 Zn²⁺ 이온 도핑의 메커니즘을 나타낸 것으로, (A) RH 60% 대기하에서 5일간 숙성 전과 후(B)를 다른 배율로 나타낸 것이다.

도 5는 CsPbBr₃-Z8 필름을 광 흡수층으로 사용하는 UV 광 검출기를 개략적으로 나타낸 것으로, (A) 얇은 CsPbBr₃-Z8 필름을 갖는 2 단자 병렬 형 광 검출기의 개략도, (B) 405nm 레이저 노출 하에서 CsPbBr₃, CsPbBr₃-에이징, CsPbBr₃-Z8 및 CsPbBr₃-Z8-에이징 필름을 사용한 광검출기의 I-V 특성, (C) 405nm 레이저 노출 하에서 레이저 출력의 함수로서 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름을 갖는 광 검출기의 I-V 특성, (D) 5V의 바이어스 전압에서 레이저 출력의 함수로서 (B)에서 4 개의 광 검출기의 광 응답성 변화, (E) 327 mW/cm²의 전력으로 펄스 ON / OFF 조명에서 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름을 사용한 광 검출기의 광 스위칭 거동, (F) 광 검출기의 응답 및 회복 시간 및 (G) RH 60 %에서의 노화 시간의 함수로서 CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8을 갖는 광 검출기의 장기 안정성을 각각 나타낸 것이다.

도 6은 CsPbBr₃-Z8-에이징 필름이 있는 듀얼 모드 이미지 센서를 개략적으로 도시한 것으로, (A) 얇은 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름을 포함하는 8 X 8 어레이의 광 검출기가 있는 듀얼 모드 이미지 센서의 회로도, (B1) PL 이미징 및 (B2) 광전류 이미징의 개략도, (C) 듀얼 모드 이미지 센서의 자외선 노출 하에서 다양한 포토 마스크에 의해 생성된 PL 이미지, (D) 어둡고 조명 상태에서 8 픽셀의 광전류 (삽입 : 8 X 8 어레이의 첫 번째 단일 행), (E) 131.3mW cm⁻²의 출력으로 UV 레이저 노출 하에서 "Z", "I"및 "F"의 다른 새도우 마스크가있는 이미지 센서의 광전류 매핑 결과를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] ZIF-8은 높은 다공성과 넓은 표면적으로 인해 유리하며 가스 분리, 촉매 및 센서에 널리 적용되었다. ZIF-8은 2- 메틸이미다졸 유기 링커에 의해 가교된 사면체 배위 Zn²⁺ 금속 중심을 포함하며, 물 노출시 아연 및 이미다졸레이트 이온으로 가수 분해 될 때 Zn²⁺ 이온 공급 업체로 사용되어 다양한 Zn 함유 생성물을 생성한다. 평균 입자 크기가 약 80nm인 ZIF-8 나노입자는 그림 S1(A)와 같이 기존의 용매 기반 합성 기술을 사용하여 성공적으로 제조되었다. ZIF-8 합성 및 복합막의 제조에 대한 자세한 절차는 실험 섹션에 제시되어 있다. 다결정 CsPbBr₃와 ZIF-8 나노 입자 (CsPbBr₃-Z8)의 박막을 dimethyl sulfoxide (DMSO) 에 분산된 ZIF-8 나노 입자를 갖는 CsBr 및 PbBr₂ 전구체를 포함하는 용액의 1 단계 스핀 캐스팅을 통해 제조되었다. 사전 세척된 실리콘 웨이퍼 기판에 60 ° C에서 5 분 동안 열처리하여 그림 1 (A)와 같이 잔류 용매를 제거합니다. CsPbBr₃ 전구체들 (1:1 몰비로 DMSO에 용해된 CsBr 및 PbBr₂) 및 ZIF-8 (DMSO에 분산됨)을 CsPbBr₃: ZIF-8 = 40:1의 중량비로 혼합하여 용액을 제조하였다. 도 1(B)의 삽입물의 사진과 같이 얇은 균일한 필름을 제조하였다. 캐스트 CsPbBr₃-Z8 필름은 그림 1 (B)의 삽입물에서 볼 수 있듯이 PL을 거의 나타내지 않는다. 주사전자현미경(SEM)으로 필름의 형태를 조사한 결과, 도 1(C1)의 결과는 다결정 CsPbBr₃ 필름에 ZIF-8 나노입자가 고르게 분포되어 있음을 보여준다. 그림 1(C2)의 단면 SEM 이미지는 복합필름의 두께가 약 200nm임을 보여준다. 복합 필름의 구성 원자의 분석은 투과 전자 현미경 (TEM) 기기를 사용하여 에너지 분산 X선 (EDX) 분광법에 의해 수행되었으며, 그림 1 (D)의 결과는 충분한 Zn 이온 분포를 갖는 마름모꼴 십이면체 ZIF-8 나노 입자가 특정 원소 Pb로 시각화 된 다결정 CsPbBr₃에 매립되었음을 보여준다.

[0013] CsPbBr₃-Z8 필름은 수분 흡착과 관련된 ZIF-8 나노 입자의 가수 분해를 촉진하기 위해 습한 대기 (RH 60 %)에 노출된 후 필름의 PL 변화를 습도 노화 시간의 함수로 조사하였다. 도 2(A)에 도시된 바와 같이, CsPbBr₃-Z8 막이 습한 분위기 하에서 노화되었을 때 자외선 하에서 PL의 실질적인 향상이 관찰되었으나, PL에서의 유의한 변화는 ZIF-8이 없는 CsPbBr₃ 막에서 관찰되지 않았다. CsPbBr₃-Z8 필름의 PL 강도는 최대 3일의 노출 시간에 따라 급격히 증가하고, 그림 2(B)에 도시된 바와 같이 5일 후에 포화되었다. (도 S2 참조) 최대 PL 강도에서의 파장은 필름의 노출에 의해 거의 변경되지 않았다(그림 S3). RH에 대한 CsPbBr₃-Z8 필름의 PL 향상은 상당했으며 그림 2 (C)의 결과는 수분에 노출된 ZIF-8의 분해에 대한 우리의 추측을 뒷받침한다. PL의 향상은 80%의 RH에서 필름의 노출시 미미하게 관찰되었으며, 이는 주로 CsPbBr₃이 수화된 생성물로 분해되었기 때문이다(그림 S4).

[0014] 습도에 노출된 CsPbBr₃-Z8 필름(CsPbBr₃-Z8-Aged)의 개선된 PL에 대한 추가 통찰력을 얻기 위해 시간 분해능 PL 실험을 수행했으며 그 결과를 그림 2(D)에 나타내었다. 4개의 대표적인 표본(CsPbBr₃, CsPbBr₃-에이징, CsPbBr₃-

Z8 및 CsPbBr₃-Z8-노화 필름)의 시간 분해능 PL 스펙트럼은 365nm 광여기 하에서 시간 상관 단일 광자 계수 방법을 사용하여 얻었다. 모든 샘플은 다중 지수 붕괴를 나타내었고, 계산된 평균 수명(τ_{ave})은 표 S1에 열거되어 있다. 그림 2 (D)의 결과는 CsPbBr₃-Z8 에이징 필름의 PL 붕괴가 CsPbBr₃ 에이징 필름의 PL 붕괴보다 훨씬 느리다는 것을 보여준다(표 S1). 빠른 비방사성 재조합은 감소한 반면, 느린 방사성 재조합은 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름에서 증가하였다. CsPbBr₃-Z8 필름의 PLQY도 노출에 따라 증가하여 5일 노출 후 약 13.79%에 도달한 반면 CsPbBr₃-Aged 필름에서는 그림 2(E)와 같이 약 0.56%의 PLQY가 관찰되었다. CsPbBr₃-Z8-Age의 PL 강도 및 PLQY 모두의 향상은 CsPbBr₃-Z8 에서 CsPbBr₃ 결정의 표면의 결함 트랩 부위가 습도에 노출될 때 효과적으로 부동태화되어 트랩 보조 재결합을 효율적으로 억제한다는 것을 나타낸다.

[0015] CsPbBr₃-Z8-Aged 필름의 형태학적 및 구성 특성화는 필름의 향상된 광 물리적 특성의 기원을 추가로 설명하기 위해 수행되었으며 그 결과는 그림 3에 나와 있다. 주조된 CsPbBr₃-Z8 필름(그림 1D)에서 관찰된 날카로운 결정 모서리를 갖는 마름모꼴-십이면체 ZIF-8 나노입자는 도 3(A) 및 3(B)에 도시된 바와 같이 노화 시간이 증가함에 따라 크기가 점차 감소하고 무딘 결정 가장자리를 나타내었으며, 이는 습도에 노출된 상태에서 ZIF-8 나노입자의 가수분해 진행을 나타낸다. CsPbBr₃-Z8-Aged 필름에서 Zn 원자의 원소 매핑은 TEM-EDX를 사용하여 수행되었으며, 그림 3(B)의 결과는 Zn 원자가 ZIF-8과 CsPbBr₃ 사이의 결정 경계를 넘어 CsPbBr₃ 결정으로 점진적으로 확산됨을 보여준다. 형태학적 분석은 ZIF-8 나노 결정이 습도 하에서 가수분해되어 결정이 분해되는 것을 시사했다. 동시에, 나노 결정으로부터 방출된 Zn 이온은 근처의 페로브스카이트 결정으로 확산되어, 결함이있는 CsPbBr₃ 결정에서 Zn 이온의 도핑을 유발한다. Zn 이온에 대한 SEM-EDX의 점별 원소 스캐닝을 통해 Zn 이온의 CsPbBr₃ 내로의 확산을 확인하였고, 그 결과 CsPbBr₃-Aged 막의 CsPbBr₃ 결정 영역에서 Zn 이온이 검출되는 것으로 나타났으나, CsPbBr₃-Z8 막의 CsPbBr₃ 결정 영역에서는 어떠한 신호도 관찰되지 않았다(도 S5).

[0016] CsPbBr₃-Z8-Aged 필름에서 ZIF-8 나노 결정의 분해는 도 3(C)와 같이 X선 회절(XRD) 분석을 통해 확인하였다. 그림 3 (C)에서 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름의 XRD 패턴은 ZIF-8 결정 에서 발생하는 특징적인 회절 피크가 억제됨을 보여 주지만, CsPbBr₃ 결정의 피크는 습도 노출로 거의 변경되지 않았다. CsPbBr₃, CsPbBr₃ 에이징, CsPbBr₃-Z8 및 CsPbBr₃-Z8 에이징 필름의 방목-입사 광각 X선 산란(GIWAXS) 스펙트럼을 비교하고, 그 결과를 도 S6A에 나타내었다; 특히, 결과는 습도 노출에 따른 ZIF-8의 결정 분해를 확인합니다. GIWAXS 패턴을 주의 깊게 분석한 결과, 그림 S6B와 같이 CsPbBr₃-Z8-Age의 (100) 및 (110) 피크가 더 높은 각도로 이동했음을 알 수 있습니다. Pb²⁺ 이온(119 pm)보다 작은 가수분해된 ZIF-8로부터의 Zn²⁺ 이온(74 pm)을 모 CsPbBr₃ 격자의 [PbBr₆]⁴⁻ 팔면체 내로 혼입시켰고, 그 결과 페로브스카이트 격자의 수축이 발생하였다. ZIF-8의 가수 분해 구동 분해에 대한 추가 증거는 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 분광법에 의해 달성되었으며 그 결과는 그림 3 (D)에 나와 있다(그림 S7 참조). CsPbBr₃-Z8-Aged 필름의 FT-IR 스펙트럼은 Zn과 N 사이의 이온 결합에서 나오는 약 407cm⁻¹에서의 흡광도가 CsPbBr₃-Z8 필름의 흡광도에 비해 실질적으로 감소했음을 보여준다. Zn-N 결합의 감소 된 흡광도는 ZIF-8 나노 결정의 가수 분해에 기인 한 결합의 약화를 나타내며, 이는 전자 현미경 및 X 선 산란의 결과와 일치한다.

[0017] ZIF-8에서 방출되어 근처의 CsPbBr₃ 결정으로 확산된 Zn 이온에 의한 페로브스카이트 결정의 변형을 해명하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하였고, 그 결과를 도 3(E)에 나타내었다. 그림 3 (E) (그림 S8)과 같이 4개의 대표적인 표본 (CsPbBr₃, CsPbBr₃-Ageed, CsPbBr₃-Z8 및 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름)의 Pb 4f, Cs 3d 및 Br 3d 신호에 해당하는 고해상도 XPS (HR-XPS) 스펙트럼을 비교했습니다. CsPbBr₃ 및 CsPbBr₃-Z8 샘플은 Pb, Cs 및 Br 원자에 상응하는 특징적인 피크를 나타내었다 -Pb : 137.2 및 142.1 eV에서 4f_{7/2} 및 4f_{5/2} 신호; Cs : 736.4 및 722.6 eV에서 3d_{3/2} 및 3d_{5/2}; Br: 각각 69.7 및 70.2 eV에서 3d_{5/2} 및 3d_{3/2};를 각각 나타내었다. Zn²⁺ 이온이 ZIF-8에 인접한 CsPbBr₃ 결정에 혼입된 CsPbBr₃ 에이징 필름에서, Cs⁺(3d_{3/2} 및 3d_{5/2}), Pb²⁺(4f_{7/2} 및

$4f_{5/2}$) 및 $\text{Br}^- (3d_{5/2} \text{ 및 } 3d_{3/2})$ 는 더 높은 값으로 이동하여 안정적인 격자 구조를 갖는 CsPbBr_3 결정의 형성을 의미한다. 대조적으로, ZIF-8이 없는 CsPbBr_3 에이징 필름은 CsPbBr_3 -Z8 에이징 필름보다 낮은 결합 에너지를 나타내었다. 또한, $\text{Br}^- (3d_{5/2} \text{ 및 } 3d_{3/2})$ 의 결합 에너지의 향상은 약 0.22 eV (그림 3 (E3))였으며, 이는 Zn-Br 의 형성 때문일 수 있다. 결과는 Zn^{2+} 이온이 CsPbBr_3 페로브스카이트 격자로 확산되고 Pb^{2+} 공석을 효율적으로 부동태화시켰음을 시사하며, 이는 Zn -도핑된 CsPbCl_3 및 공동 도핑된 CsPbBr_3 페로브스카이트에 대한 결과와 일치한다. 또한, Pb^{2+} 이온보다 작은 Zn^{2+} 이온은 결합 및 빈 Pb 부위를 쉽게 점유할 수 있고, 결과적으로 $[\text{ZnBr}_6]^{4-}$ 팔면체가 생성된다. Zn^{2+} 및 Br^- 이온의 결합 길이가 Pb^{2+} 및 Br^- 이온의 결합 길이보다 짧기 때문에 Zn^{2+} 및 Br^- 이온 사이의 화학 결합이 강해졌다.

[0018] CsPbBr_3 결정에서 ZIF-8 보조 Zn -이온 도핑은 도 4에 도시된 바와 같이 하기 두 단계에 의해 달성되었다. 먼저, CsPbBr_3 -Z8 막의 다공도가 높고 표면적이 넓은 ZIF-8 나노입자를 60% RH 분위기에 노출시켰을 때 H_2O 증기분자를 천천히 흡착시켰다. ZIF-8 나노 입자의 가수 분해는 특정 시간에 발생하여 나노 입자가 해당 이온으로 분해되도록 한다. 무딘 결정 가장자리를 갖는 마름모꼴-십이면체 나노 입자는 그림 4 (A) 및 4 (B)의 TEM 이미지에 의해 확인된 바와 같이 노출과 함께 점점 작아졌다. 제 2 단계에서, ZIF-8 (Zn^{2+} -리치 영역)로부터 방출된 Zn^{2+} 이온은 Zn 이온 농도 구배로 인해 CsPbBr_3 (Zn^{2+} -푸어 영역 : 낮은 화학적 전위 영역)으로 확산된 후, 금속 공석으로 배위하여 그림 4 (C)와 같이 광전 특성이 향상된 얇은 결합 부동태화 CsPbBr_3 결정이 생성된다.

[0019] Zn^{2+} 이온 이외에 가수분해된 ZIF-8로부터 방출된 2-메틸이미다졸 링커는 CsPbBr_3 결정의 결합 패시베이션에 거의 영향을 미치지 않았다(도 S9). 특히, 2-메틸이미다졸을 갖는 얇은 CsPbBr_3 막을 제조하고 습도에 노출시켰을 때, 노광 전후의 PL의 변화를 나타내지 않았다. M^{2+} 도핑된 $\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Cd}$ 및 Zn) 필름에 대한 최근 연구에 따르면 페로브스카이트에서의 양이온 확산 과정은 양이온 공석 형성을 위한 높은 활성화 에너지와 격자 확산을 위한 격자 부위의 부족으로 인해 느리게 발생했다고 보고했다. 유사하게, 우리의 CsPbBr_3 -Z8- 에이징 필름에서, Zn^{2+} 이온에 의한 Pb 공석의 패시베이션은 며칠(3-5 일)에 걸쳐 천천히 발생했다. Zn^{2+} 를 CsPbBr_3 에 혼입하면 PL 수명이 길어졌으며, 이는 비방사성 붕괴율의 현저한 감소에 기인한다 (그림 2(D)). 또한, Zn^{2+} 를 갖는 CsPbBr_3 의 격자 패시베이션은 Pb-Br 이온 쌍의 결합을 소멸시키고 격자에서 Zn 이온을 갖는 비배위 Pb 공석의 효율적인 패시베이션을 위해 과잉 Br 원자를 끌어 당겼다. 이것은 비 방사 경로를 크게 감소시켜 그림 2 (E)와 같이 밴드 에지 방출을 개선하였다.

[0020] 제조된 CsPbBr_3 -Z8-Aged 필름을 도 5(A)에 도시된 바와 같이, 광전 특성 및 내습성이 우수한 2단자 평행형 광검출기에서 광흡수층으로서 채용하였다. CsPbBr_3 -Z8 필름을 SiO_2/Si 기판 상에 스핀 코팅한 후, 습도 노출시켰다. 그 후, 채널 길이가 50m 인 두 개의 평행한 Au 전극 쌍이 열적으로 증착되어 그림 5 (A)의 삽입 사진과 같이 4개 X 4 개의 광 검출기 어레이가 생성되었다. 우리는 CsPbBr_3 페로브스카이트에 의해 효율적으로 흡수된 여기 파장 405nm의 레이저를 사용했으며, 레이저 출력을 변화시켜 바이어스 전압의 함수로 광전류를 추정하였다. CsPbBr_3 -Z8-Aged 장치는 그림 5(B)와 같이 5V의 바이어스에서 유사 옴 광전류 거동을 나타낸다. 광전류는 그림 5 (C)와 같이 어둠 속에서 약 $19.95\text{W}/\text{cm}^2$ 로 여기 전력이 증가함에 따라 5V의 바이어스에서 약 0.06에서 $613.7\mu\text{A}$ 로 선형 적으로 증가하였다. 대조적으로, ZIF-8이 없는 CsPbBr_3 -Aged 필름으로 제작된 제어 장치는 페로브스카이트 필름의 환경 저하로 인해 광전류의 상당한 감소를 보였다. 습도 노출 후 5V의 바이어스에서 약 $613.7\mu\text{A}$ 의 신뢰할 수 있는 광전류는 CsPbBr_3 로의 ZIP-8 보조 Zn 이온 도핑으로 인해 페로브스카이트 격자의 결합 부위를 효율적으로 패시베이션하고 결정질 품질을 향상시켰다. 광응답성(R)은 $R=\Delta I/(PXA)$ 관계에 기초하여 얻어졌으며, 여기서 $\Delta I=I_{\text{photo}}-I_{\text{dark}}$, P는 광도이고, A는 장치의 활성 영역이다. 그림 5 (D)의 결과는 CsPbBr_3 -Z8 필름을 포함하는 장치의 응답성과 비교하여 CsPbBr_3 -Aged 필름을 사용하는 장치의 응답성이 크게 감소한 것을 보여준다.

- [0021] CsPbBr₃-Z8-Aged 필름으로 제작된 광검출기는 그림 5(E)와 같이 0.327W/cm²의 전력 밀도와 3V의 바이어스 전압에서 50회 스위칭 주기에 걸쳐 안정성과 견고성을 보여주었다. 또한, 광전류의 신뢰할 수 있는 빠른 스위칭이 관찰되었으며, 각각 약 461 및 723ms의 상승 및 하강 시간이 관찰되었다. 따라서 이 장치는 그림 5(F)와 같이 유사 옴 광감지를 지원한다. 제작된 광검출기의 장기적인 안정성을 더욱 강조하기 위해 RH 60% 노출 시간의 함수로 3V의 바이어스에서 추가 캡슐화 없이 장치의 광전류를 모니터링했으며 그 결과를 그림 5(G)에 나타내었다(그림 S10). 얇은 CsPbBr₃-Z8 필름을 사용한 장치는 15 일 동안 연속 노출시 광전류의 저하가 무시할 수 있는 수준으로 나타났으며, 그 후 초기 광전류의 약 90 %가 보존되었다. 대조적으로, 얇고 베어 CsPbBr₃ 필름을 가진 장치의 광전류는 노출시 빠르게 저하되었으며 15 일 후에 초기 광전류의 약 12% 만 보존되었다. 이러한 결과는 Zn 이온에 의한 얇은 결함 패시베이션을 통해 페로브스카이트 장치의 수화 저항성을 향상시키는 측면에서 CsPbBr₃ 필름에서 ZIF-8의 중요성을 강화한다. CsPbBr₃-Z8-Age의 이러한 향상된 광전류 안정성은 얇은 결함 패시베이션이 할라이드 음이온 및 무기 양이온의 고정화를 촉진하여 이온 이동을 차단하고 소자 안정성을 개선함을 명확하게 나타낸다(그림 4 참조).
- [0022] 고발광 및 광전도성 CsPbBr₃-Z8-Aged 필름을 갖춘 8개 X 8개의 광검출기 어레이로 구성된 듀얼 모드 이미지 센서가 개발되어 PL 및 광전류 이미징이 모두 가능하며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 포토마스크로 지시된 PL 이미지는 먼저 그림 6(B1)과 같이 이미지 센서에 배치된 UV 램프에 포토마스크를 노출시켜 시각화하였다. 이미지 센서에 적층된 포토마스크를 UV 레이저로 조사하면 노출된 셀에 광전류가 발생하여 그림 6(B2)와 같이 광전류 측면에서 포토마스크 이미지가 생성된다. 전술한 듀얼 모드 이미지 센서를 개발하기 위해 8 개 X 8 개의 병렬 형 광 검출기 어레이가 설계되었으며, 각 광 검출기 셀은 그림 6 (A2) - (A4)와 같이 정전압 소스에 직렬로 연결되었다. 또한 제작된 이미지 센서로 PL 시각화를 수행했으며 그림 6(C)의 결과는 문자 "Z", "I" 및 "F"의 PL 패턴과 해당 포토마스크로 정의된 새의 이미지를 성공적으로 획득했음을 보여준다.
- [0023] 제작된 이미지 센서를 기반으로 한 포토마스크 패턴의 광전류 시각화에 앞서, 상위 8개 픽셀(첫 번째 단일 행)의 광전류 및 암전류에 대한 통계 분석을 수행했으며, 그림 6(D)의 결과는 모든 장치의 광전류 및 암전류가 모두 신뢰할 수 있으며 상대적으로 작은 변화로 신뢰할 수 있음을 나타낸다. 또한, 300 이상의 높은 I_{ON}/I_{OFF} 비율이 확인되었다. 문자 "Z", "I" 및 "F"가 있는 일련의 포토 마스크를 적용하고 제작된 이미지 센서를 UV 레이저에 노출시켰다. 모든 픽셀의 광전류는 131.3mW cm⁻²의 전력 밀도에서 UV 레이저 조명 하에서 분석되었다(그림 S11). 그림 6 (D)에 표시된 2D 광전류 맵은 문자 "Z", "I" 및 "L"이 광전류 맵에 표현되었음을 보여준다. 결과는 MOF 보조 Zn 도핑 페로브스카이트 필름으로 제작된 광검출기 어레이가 향상된 환경 안정성을 갖춘 새로운 이중 모드 이미지 센서를 개발하는 데 적합하다는 것을 시사한다.
- [0025] 우리는 얇은 페로브스카이트 필름에 내장된 수분 흡착성 MOF 나노입자가 향상된 광전자 특성을 갖는 결정 공학 페로브스카이트 필름을 개발하기 위한 금속 이온 공금속체로 적합하다는 것을 입증했다. 결과는 ZsPbBr₃-Z8 복합 필름의 습도 노출시 ZIF-8 나노 입자가 자체 가수 분해되어 Zn²⁺ 이온을 방출하는 것을 보여준다. 확산된 이온은 결함이 있는 결정의 저편위 격자를 부동 태화하여 얇은 결함을 효율적으로 제거하여 얇고 환경 적으로 안정한 Zn 도핑 된 CsPbBr₃을 생성했다. 생성된 필름은 환경적으로 안정했으며, 향상된 PL 강도, 양자 수율 및 광 흡수도를 가졌다. 특히, PL 및 광전류의 약 90 %는 RH 60 % 대기에 15 일 노출 된 후에도 유지되었다. 또한 듀얼 모드 이미지 센서에 적합한 8 X 8 개의 광 검출기 어레이가 성공적으로 개발되었다. 이 센서를 사용하여 광전류와 PL을 기반으로 프로그래밍된 이미지를 시각화했다. 페로브스카이트 필름에 MOF 보조 금속 이온 도핑을 적용하는 당사의 전략은 보편적일 수 있으며 페로브스카이트 결정의 조성 결함 엔지니어링에 대한 합리적인 이해를 제공한다. 또한 환경 적으로 안정적인 고성능 페로브스카이트 광전자 장치를 설계하는 데 큰 잠재력을 가지고 있다.
- [0027] 2. 실험 섹션
- [0028] 재료 : CsBr (99.999 %), PbBr₂ (99.999 %), 2-메틸이미다졸 (99 %), 질산 아연 6 수화물 (98 %) 분말 및 메탄올 (무수, 99.8 %) 및 DMSO (무수, 99.9 %)를 포함한 기타 모든 화학 물질을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.
- [0029] ZIF-8 나노입자의 제조: ZIF-8은 질산아연 6수화물(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 1.2970 g, 4.38 mmol) 전구체 및 2-메틸이미

다졸(3.3060 g, 40.3 mmol) 리간드의 두 가지 개별 용액을 혼합하여 합성하고, 이를 메탄올 50 mL에 용해시켰다. 상기 금속 전구체 용액에 2-메틸이미다졸 용액을 빠르게 붓고, 상온에서 30분 동안 교반하여 반응을 진행하였다. ZIF-8은 원심분리 및 과량의 메탄올로 후속 행굼에 의해 획득하였다. 정제 단계를 5회 반복하였다. 수득된 백색 생성물을 70° C에서 밤새 건조시켰다.

[0030] CsPbBr₃ 및 CaPbBr₃-Z8 박막의 제조: 불활성 조건하에서 스핀 코팅 및 후속 열 어닐링에 의해 실리콘 기판 상에 CsPbBr₃ 박막을 제조하였다. CsBr 및 PbBr₂ 전구체 분말(200 mg mL⁻¹)을 1:1 몰비로 격렬하게 교반하면서 70° C에서 DMSO에 용해시켰다. CsPbBr₃-Z8 필름 제조를 위해, ZIF-8 분말 (5 mg mL⁻¹)을 30 분 동안 부드러운 초음파 처리에 의해 CsBr/PbBr₂/DMSO 용액에 분산시켰다. 모든 필름은 CsPbBr₃ 전구체의 이러한 고정된 농도에서 제조되었다. ZIF-8 분말을 CsPbBr₃ 전구체 용액과 혼합하여 70° C에서 용해시켰다. CsPbBr₃-Z8 필름을 제조하기 위해, 유리 또는 실리콘 기판을 먼저 아세톤 및 2- 프로판올에서 각각 15 분 동안 초음파 처리하여 15 분 동안 UV-O₃로 처리 하여 기판을 친수성으로 렌더링 할 수 있으며, 이는 280nm 두께의 SiO₂ 층을 갖는 Si 웨이퍼로 장치 제조 공정과 유사합니다. ZIF-8과 블렌딩된 예비용해된 CsPbBr₃ 전구체 용액을 스핀 코팅 전에 RT로 냉각시켰다. 이어서, 용액을 N₂-충전된 글러브 박스 (10ppm 미만의 H₂O 및 O₂)에서 120초 동안 2000rpm으로 기판 상에 스핀-코팅하였다. 투명한 전구체 상태를 나타내는 캐스트 필름을 즉시 80° C에서 5분 동안 열 어닐링을 위해 핫 플레이트 상으로 옮겼다. 투명 필름은 열처리로 인해 잔류 DMSO가 빠르게 증발함에 따라 얇은 고체 필름으로 변형된다.

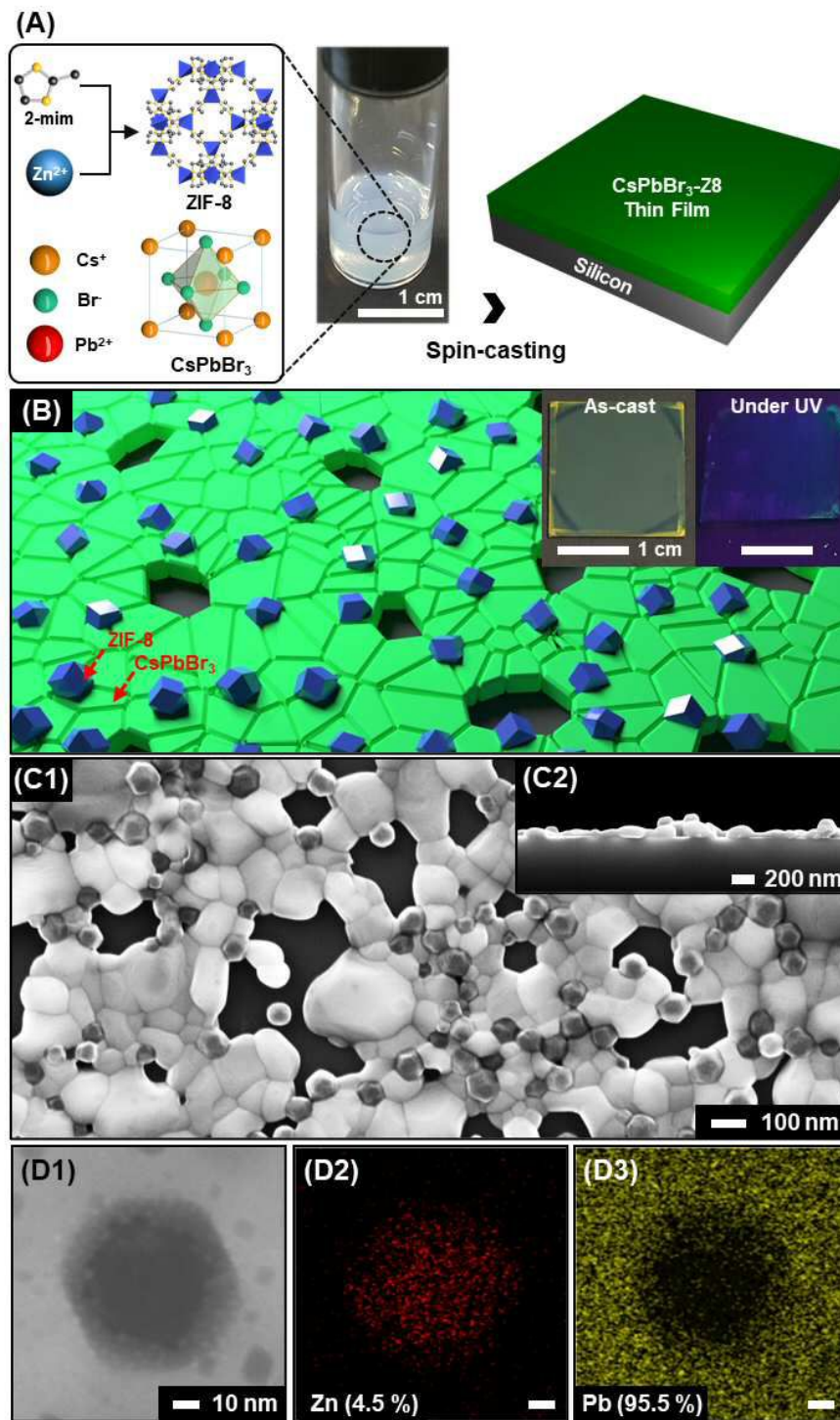
[0031] CsPbBr₃-Z8 박막을 사용한 UV 광검출기 어레이 제조: 10nm 두께의 Cr 층과 20nm Au 전극을 패터닝된 금속 포토 마스크로 열 증발시켜 SiO₂ 기판 상에 순차적으로 증착하였다. 열 증착 후, Cr/Au 전극을 갖는 SiO₂ 기판을 각각 15 분 동안 초음파 처리에 의해 아세톤 및 2- 프로판올에서 세척하고 15 분 동안 UV-O₃로 처리했다. CsPbBr₃-Z8 층은 CaPbBr₃-Z8 박막의 제조에 사용된 것과 동일한 방법을 사용하여 Cr/Au 어레이 패터닝된 전극으로 사전 세척된 SiO₂ 기판 상에 코팅되었다.

[0032] 특성화: CsPbBr₃ 층의 표면 형태 및 EDX 원소 맵 은 20.0kV의 가속 전압에서 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 조사되었다(IT-500, JEOL, Japan). TEM 이미지는 가속 전압 200kV의 JEM-F200 현미경(JEOL, Japan)을 사용하여 수집하였다. 박막 HR-XRD 패턴은 리가쿠 스마트랩 장비를 사용하여 기록하였다. FT-IR 스펙트럼은 Jasco FT/IR-4700 (JASCO Global, Japan)을 사용하여 수집하였다. 방목 입사 광각 X선 산란 스펙트럼 측정은 대한민국 포항에 있는 포항 가속 연구소에서 9A 빔라인을 사용하여 수행되었다. 입사각은 19.785keV의 강도에서 0.13° 로 고정되었고, 모든 필름에 대한 측정은 218.662mm의 샘플 대 검출기 거리에서 주변 조건에서 수행되었다. CsPbBr₃-Z8 필름의 화학적 조성은 XPS 시스템 (모델 K-알파, 씨모 사이언티픽, 미국)을 사용하여 조사하였다. 필름의 PL 스펙트럼을 LS 55 형광 분광기(피킨 엘머)를 사용하여 수득하였다. 샘플의 시간 분해 PL 붕괴 곡선은 실온에서 405nm 여기 광원이 장착된 FlouTime 300(PicoQuant, 독일)에서 측정되었습니다. 2단자 병렬형 광검출기의 전류-전압(I-V) 특성은 반도체 측정 시스템(Keithley 4200-SCS)을 사용하여 얻었다. 광전류를 측정하기 위해 MDL-III-405(CNI Lasers, China)로부터 파장 405nm의 연속적인 광을 발생시켰다.

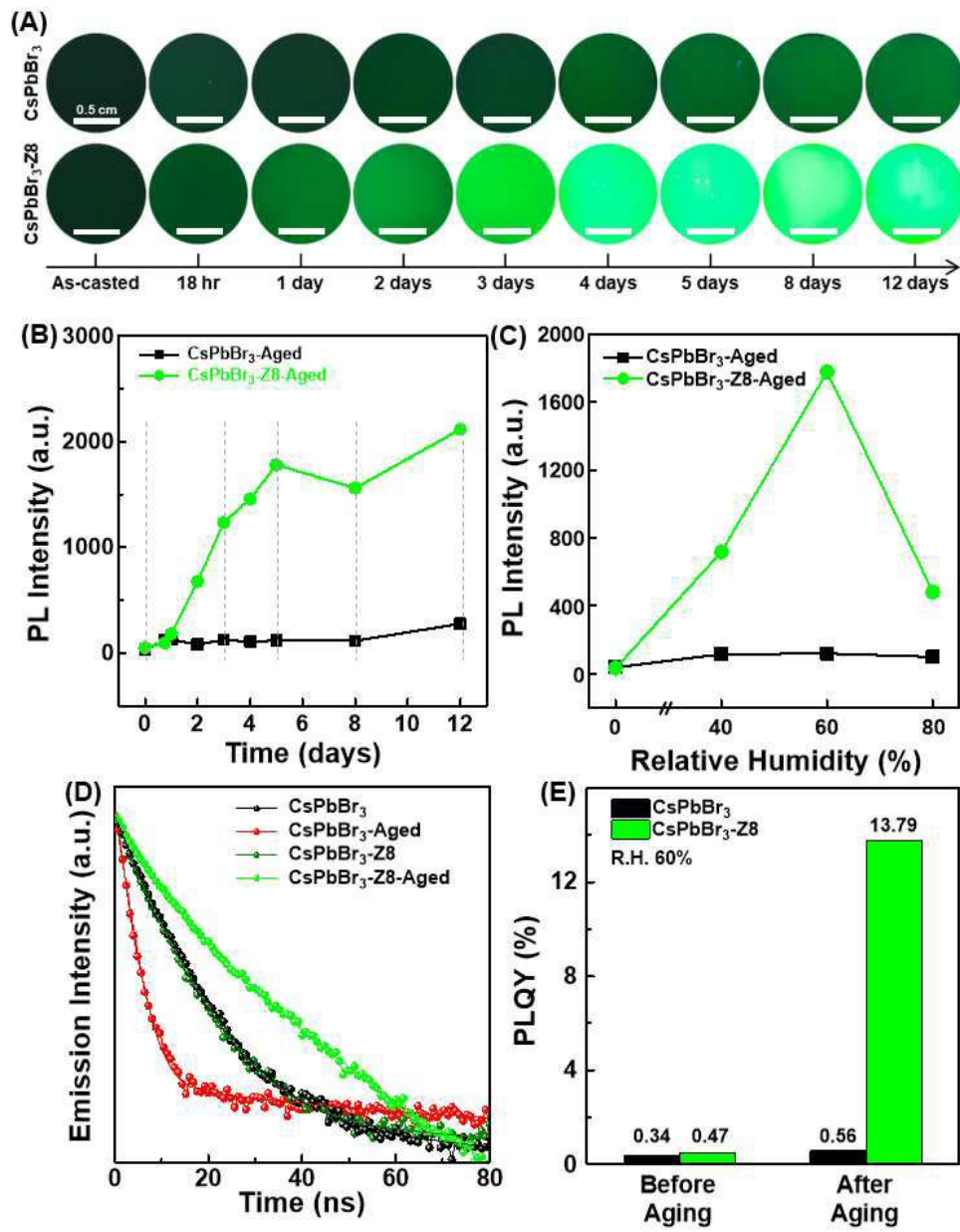
부호의 설명

도면

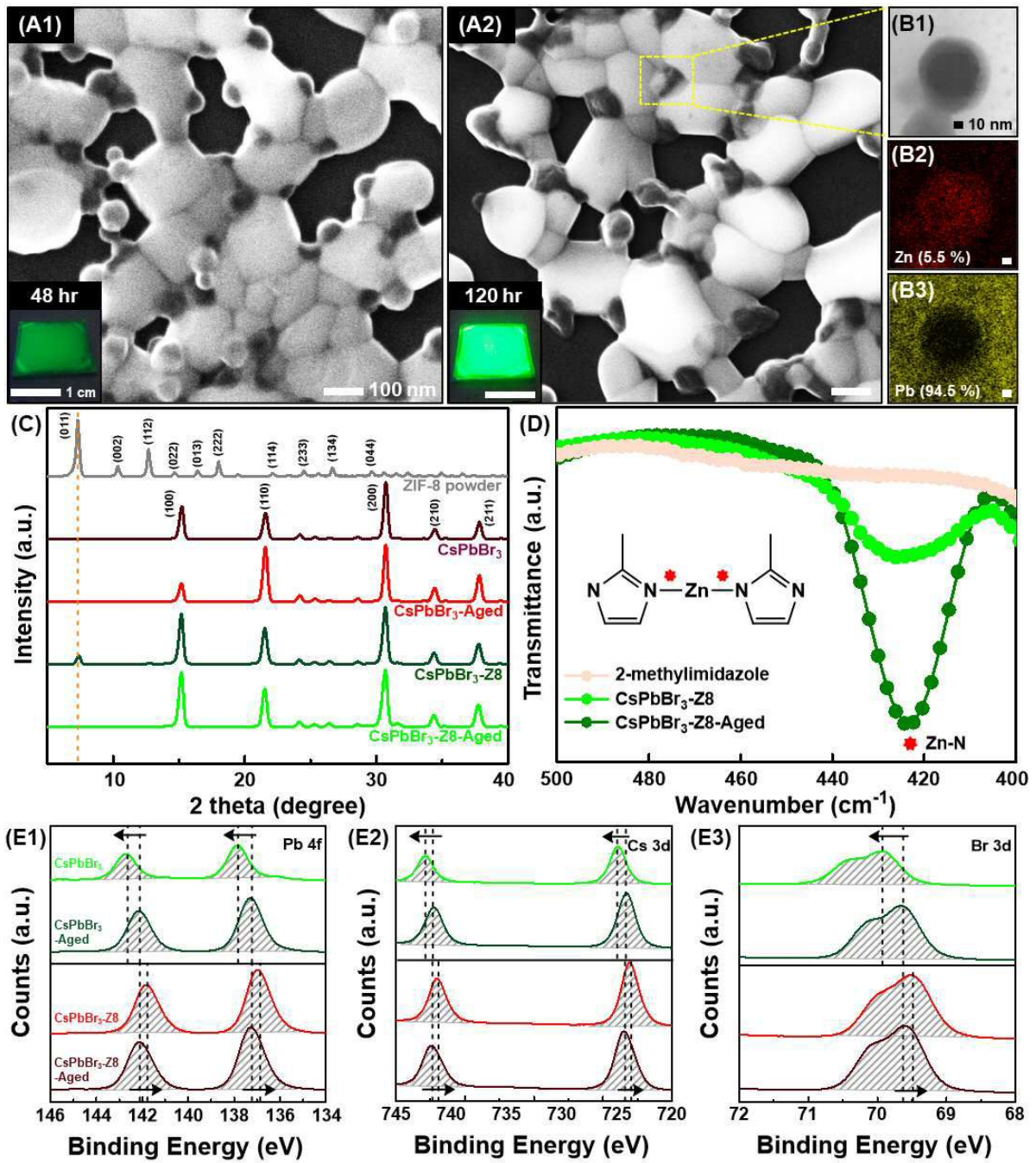
도면1



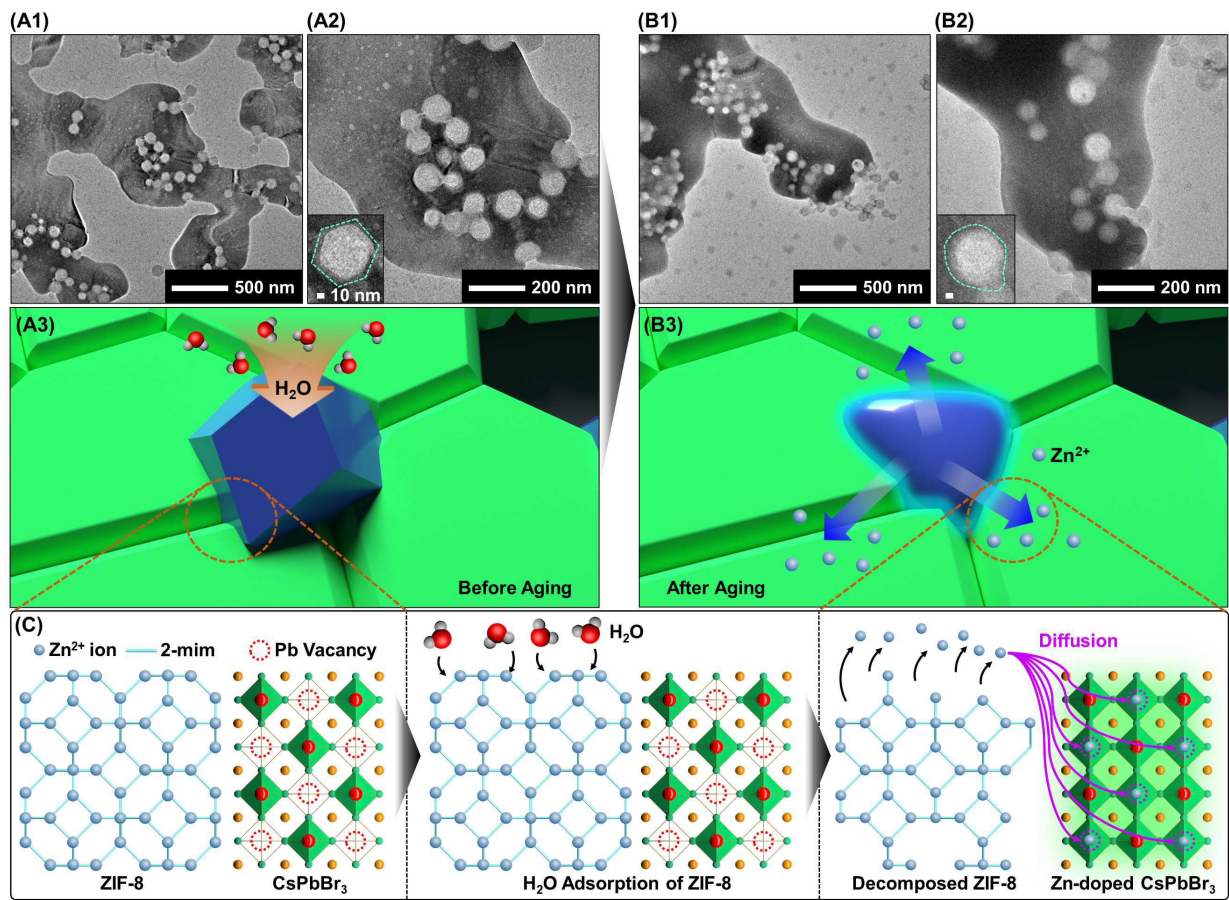
도면2



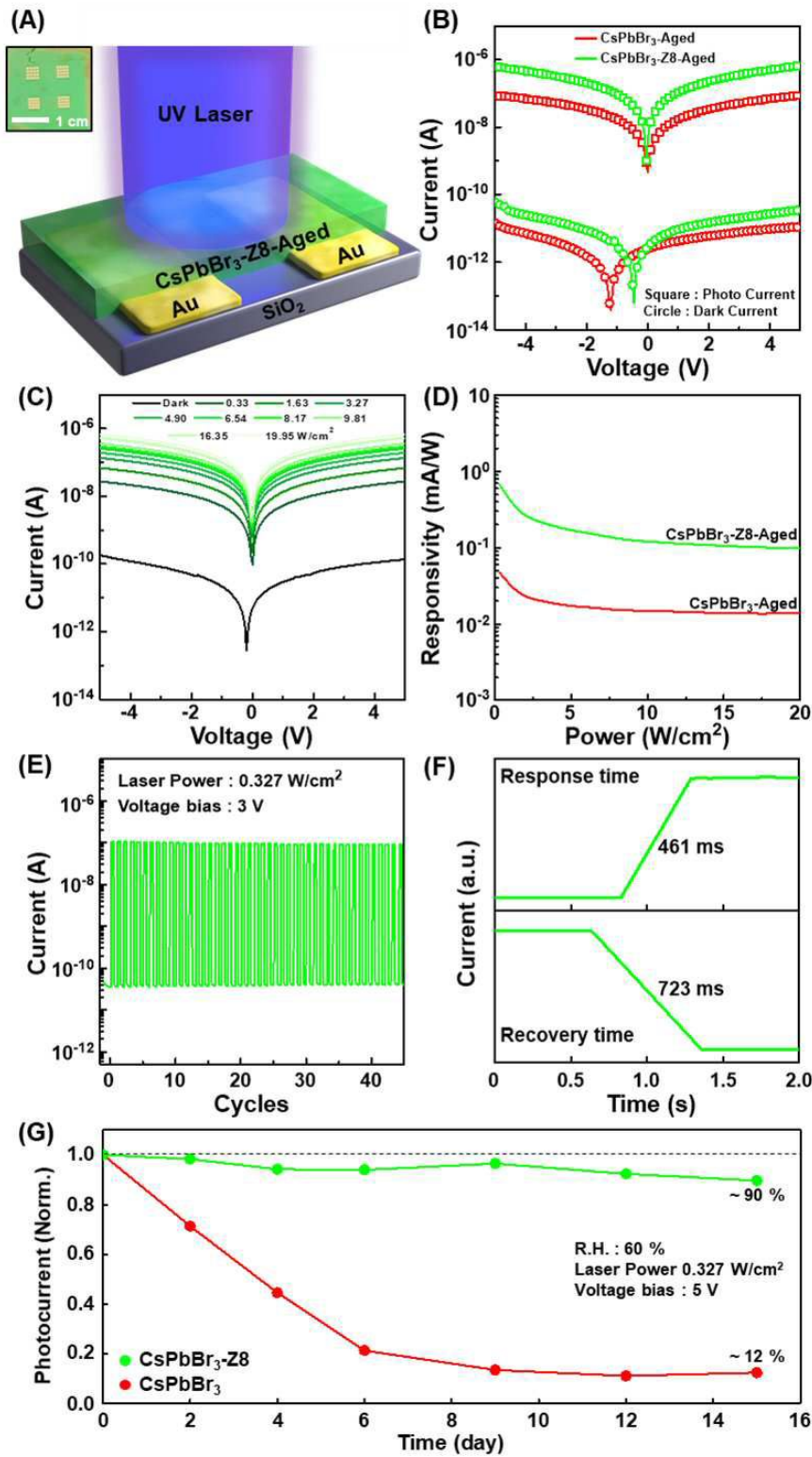
도면3



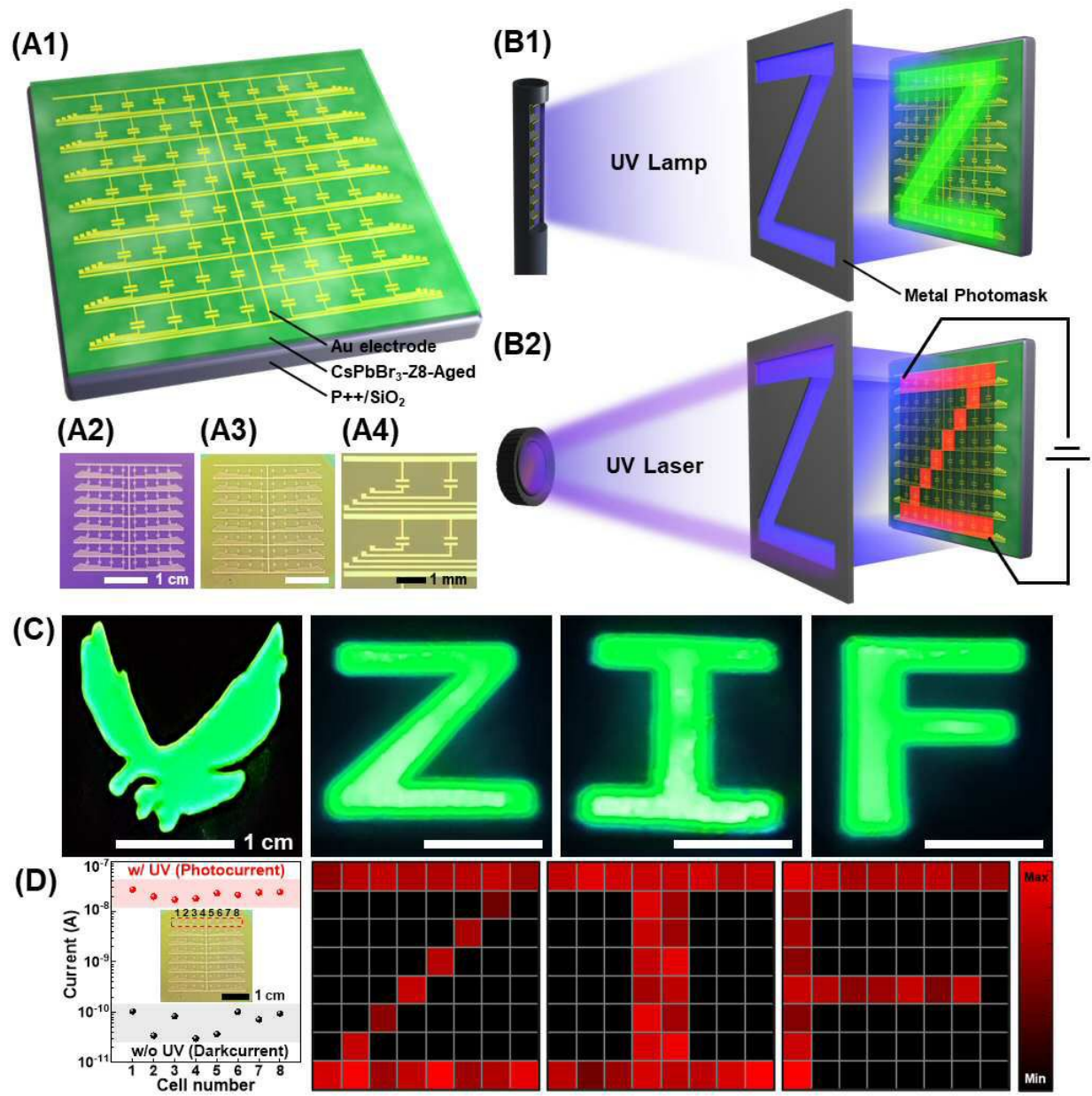
도면4



도면5



도면6



임시명세서(첨부)



아이콘을 더블 클릭하시면 임시명세서 파일이 열립니다.

본 공보 PDF는 첨부파일을 가지고 있습니다. Acrobat Reader PDF뷰어를 제공하지 않는 브라우저(크롬, 파이어폭스, 사파리 등)의 경우 첨부파일 열기가 제한되어 있으므로 Acrobat Reader PDF뷰어 설치 후 공보 PDF를 다운로드 받아 해당 뷰어에서 조회해주시기 바랍니다.