

RESEARCH

실리콘 오일을 사용한 합성을 통해 페로브스카이트 나노결정 발광효율개선

이수승^{1†}, 김재일^{1,2†}, 이태우^{1,2,3*}

¹서울대학교 공과대학 재료공학부, ²서울대학교 신소재공동연구소, ³서울대학교 공학연구원

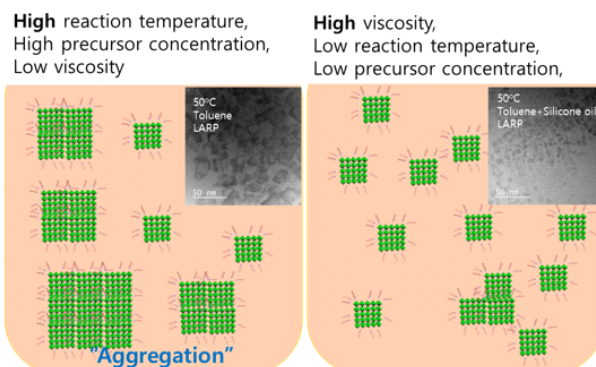
Improvement of Photoluminescence Quantum Efficiency of Perovskite Nanocrystals Via Synthesis Using Silicone Oil

Su-Seung Lee^{1†}, Jae Il Kim^{1,2†}, Tae-Woo Lee^{1,2*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

²Research Institute of Advanced Materials, Seoul National University, Seoul, Korea

³Institute of Engineering Research, Seoul National University, Seoul, Korea



ABSTRACT

The size and photoluminescence quantum efficiency of FAPbBr₃ perovskite nanocrystals could be adjusted by adjusting the viscosity of the solvent and the reaction temperature. If toluene and silicone oil were mixed at a weight ratio of 1:1, FAPbBr₃ perovskite nanocrystals can be synthesized at an elevated temperature of 50 °C according to the ligand-assisted re-precipitation method. As a result, perovskite nanocrystals with optimal peak wavelength of 535 nm, full width at half maximum of 24.8 nm, and photoluminescence quantum efficiency of 87.5% were achieved. TEM analysis confirmed that the particle was an average size of 10 nm. This synthetic method provides a more convenient route to synthesize perovskite nanoparticles while avoiding aggregation of particles.

Key Words: Perovskite nanocrystal, Ligand-assisted reprecipitation, LARP, Silicone oil, Viscosity

*Correspondence: twlees@snu.ac.kr

†These authors contributed equally to this work.



1. 서론

금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정(Metal Halide Perovskite Nanocrystals, PeNCs)은 높은 흡광성, 우수한 발광성, 그리고 좁은 발광스펙트럼반치폭으로 인해서 차세대 디스플레이 물질로 활발히 연구되고 있다[1-5].

PeNC는 같은 크기를 가지는 퀀텀닷(QD)보다 같은 파장대에서 빛을 더 많이 흡수하고, 그 값은 입자의 크기에 따라 증가한다고 알려진 바 있다. 또한 PeNC는 엑시톤 보어 지름(exciton Bohr diameter)의 크기(quantum size)를 넘어서도 우수한 효율로 빛을 내는 물질로 알려져 있다[6-11]. 같은 파장대에서 더 많은 빛을 흡수하기에 PeNCs는 청색광(예: 445~470 nm)을 손실없이 흡수하여 원하는 발광으로 변환이 필요한 초박막 광변환층 요구 분야 분야인 증강현실/가상현실(AR/VR) 디스플레이 분야에서 유망한 후보로 각광받고 있다[12,13].

PeNCs는 핫인젝션(hot injection, HI), 리간드보조 재침전(ligand-assisted reprecipitation, LARP), 에멀전(emulsion) 방식으로 주로 합성하게 되며[14], 입자의 크기가 양자크기(quantum size)보다 작은 크기라면 페로브스카이트 퀀텀닷(PeQDs)이라고 하고, 그보다 더 큰 크기이면 페로브스카이트 나노결정(PeNCs)이라고 한다[11].

HI 방법은 뜨거운 전구체 용액 안에 상온의 전구체 용액을 주입하여 입자를 형성하는 방법으로 일정한 크기를 가지는 입자를 얻게 된다[14]. 물질 혼합 초기에 빠르게 씨앗(seed)이 다수 형성되고 이후에는 이 씨앗이 주변부의 미반응물을 자신에게 끌어당기면서 성장하게 된다. 이미 씨앗이 다수 존재하는 상황에서는 새로운 씨앗을 만드는 것보다는 이미 존재하는 씨앗이 성장하는 편이 에너지적으로 유리하다고 알려진 바 있다. 이러한 빠른 씨앗형성-입자성장과정을 거치기에

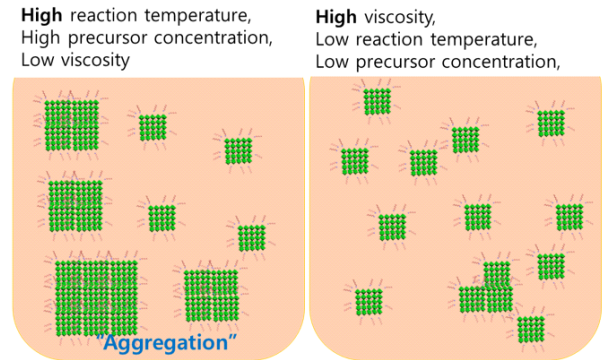


Fig. 1. Scheme for particle growth via viscosity and temperature control.

균일한 크기의 입자를 얻는다(Fig. 1).

LARP 혹은 Emulsion 방법으로 합성하면 다양한 크기를 가지는 입자를 얻게 된다[14]. 물질 주입 후에도 미반응물끼리의 정전기적 상호작용으로 인해서 계속해서 씨앗이 만들어지고, 그 씨앗입자가 성장하면서 다양한 크기의 입자가 만들어진다. 입자 표면에 대한 리간드 부착도 불량하며 입자끼리의 뭉침현상도 심하여 더욱 넓은 입도분포를 가지게 된다. 최종적으로 얻어진 입자는 원심분리를 사용하여 큰 덩어리를 제거한 후의-유기용매에 분산이 가능한 크기의-입자인 것이다. PeNCs는 엑시톤 보어 직경보다 큰 입자 그 크기를 점점 작게 함에 따라서 엑시톤(exciton)의 구속이 커져서 발광 효율이 커지는 방향으로 가게 된다. 엑시톤 보어 직경보다 큰 입자는 엑시톤결합 에너지(exciton binding energy)가 낮으므로 비발광성 재결합(nonradiative recombination)이 더 쉽게 일어날 수 있다. 입자의 크기가 커지면 홀(hole, h^+)과 전자(electron, e^-)이 서로 멀리 떨어져 확산해 나가게 되고, 홀과 전자가 재결합하기 전에 다른 결합에 붙잡혀서 발광하지 않고 소멸하는 엑시톤 퀀칭(exciton quenching)이 발생할 기회가 증가하게 되고, 그 결과 전체적인 발광성이 감소하게 된다[15,16]. 또한 다양한 크기의 입자가 존재하게 되면 각각의 크기에 맞는 발광스펙트럼들이 하나로 합



쳐지면서 하나의 넓은 발광스펙트럼을 얻게 된다. 발광스펙트럼들이 합쳐지는 과정에서 스펙트럼의 폭이 증가하여 발광스펙트럼 반치폭(FWHM)이 증가하게 된다. 이러한 입자 크기 증가에 따른 발광성 감소현상을 억제하고, 입자크기 분포증가에 따른 FWHM 증가를 줄이려면 입자를 작게 만들어 엑시톤(exciton) 손실을 줄여야 하고, 입자를 균일하게 만들어 발광스펙트럼이 한 가지 크기의 입자에서 나오는 것같이 좁은 FWHM을 가지게 만들어야 한다.

따라서 기존의 LARP 혹은 emulsion 방식은 주로 상온 수준의 낮은 온도에서 합성되어지는 장점은 있으나, 반응 속도 및 크기 제어가 어려워 크기의 분포가 넓어지며 큰 입자에서의 효율 저하가 발생한다는 단점이 있어서, 좀 더 입자 분포가 좁은 HI 방식의 원리의 장점을 차용해서 새로운 합성법을 고안할 필요가 있다. 최근 들어서는 씨앗형성과 입자성장의 조절을 통해서 PeNC를 천천히, 균일하게 성장시키는 방법이 보고된 바 있다[17].

실리콘 오일(silicone oil)은 화학반응성이 낮은 비활성인 용매이고 다양한 점도(viscosity) 분포를 가지며 또한 다양한 유기용매에 혼합이 가능하다[18]. 이를 기존 용매 시스템과 혼합하여 사용하게 되면 용매의 점도를 조절 가능하고, 이를 통해서 입자의 크기 조절이 가능하다.

용액의 점도와 온도는 물질의 확산에 영향을 준다. 용액의 점도를 올리면 물질이 확산이 어려울 것이고 작은 입자가 만들어질 것이고, 용액의 점도를 낮추면 물질의 확산이 용이해질 것이고 큰 입자가 만들어질 것이다. 또한 온도를 올리면 분자 간의 운동에너지가 증가하면서 물질 확산이 용이하게 된다. 이러한 조건에서 PeNC 입자를 합성하게 되면 물질의 확산이 용이해져서 큰 입자가 만들어질 것을 예상할 수 있다.

FAPbBr₃ PeNC는 광변환 디스플레이(down-conversion display)에서 사용하기에 적합한 우수한 발광

성(PLQE, >90%), 피크파장대(PWL, 525~535 nm)과 좁은 FWHM(FWHM, <25 nm)을 가지고 있다[19]. 이 물질을 LARP 방법으로 합성한 예가 있다[20].

우리는 LARP을 이용하여 FAPbBr₃를 합성하였다. FAPbBr₃ 합성시 사용하는 용매에 실리콘 오일의 투입량을 조절함으로써 해서 반응용액의 점도를 조절하였고, 반응온도 조건을 변경하는 실험을 진행하여 정제 후 톨루엔에 분산시킨 FAPbBr₃의 PWL과 FWHM의 조절을 구현하였다.

2. 연구방법

Formamidinium bromide(FABr, 98%), Lead bromide(PbBr₂, 98%), N,N-dimethylformamide(DMF, 99.8%), 톨루엔(99.5%), 올레산(oleic acid)(technical grade, 90%), 1-부탄올(1-butanol)(99.9%), 옥틸아민(octylamine)(99%) 모든 시약은 시그마 알드리치에서 구입하였으며, 구입 후 정제없이 바로 사용하였다.

2.1. Precursor Sol(P Sol) 제조

아세톤으로 세척하고 50°C 오븐에서 10분 건조한 20 mL 바이알에 FABr 0.249 g(2.0 mmol), PbBr₂ 0.367 g(1.0 mmol), DMF를 주입하여 전체 용액의 부피를 5 mL 만들고 300 rpm에서 10분간 교반한다. 사용할 때까지 후드에 보관한다.

2.2. Ligand Sol(L Sol) 제조

아세톤으로 세척하고 50°C 오븐에서 10분 건조한 100 mL 3-neck 라운드 바텀 플라스크(RBF)에 올레산 3 mL, 1-부탄올 20 mL, 그리고 옥틸아민 0.242 mL(0.189 g, 1.52 mmol)를 주입하고 톨루엔을 투입하여 총 부피가 73.242 mL가 되게 한 후에 300 rpm에서 10분간 교반한다. 사용할 때까지 후드에 보관한다.



2.3. Formamidinium Lead Bromide(FAPbBr₃) 합성

FAPbBr₃ 페로브스카이트 나노결정(PeNC)를 합성하기 위해서 변형된 LARP 합성법을 사용했다[21,22]. 20 mL 바이알에 L sol 7.5 mL와 교반자를 넣고 교반 중 P sol 0.15 mL를 주입한다. 이후 10분 반응을 진행하고 원심분리용 코니칼 튜브(conical tube)에 담아서 10,000 rpm으로 10분간 원심분리한다. 이후 상층액을 버리고 침전물에 톨루엔 1 mL를 넣고 볼텍싱(vortexing)하여 완전히 분산시킨다. 그리고 3,750 rpm으로 10분간 원심분리하여 정제한다. 마지막으로 얻어진 상층액을 수거하여 광학자료를 측정했다.

2.4. Precursor 농도 조절 실험

FAPbBr₃ PeNC를 실내온도 25°C, 상대습도 70% 조건에서 합성하였다. 주입하는 P sol은 동일하게 하고 L sol의 양을 다르게 하여 전체 혼합 용액의 부피를 달리한다. 이는 전체 혼합 용액 속에서 Precursor의 농도를 다르게 하고 그 영향을 확인하는 것이 목적이다. [A]는 A물질의 농도로 표시하기로 한다. 계산의 편의를 위해서 옥틸아민 농도([C₈-NH₂])를 Pb의 농도([Pb])로 나눈 값([C₈-NH₂]/[Pb])을 사용한다. 다른 값들은 앞의 P sol, L sol 준비에서 사용한 값으로 고정시킨다.

2.5. 점도 조절 실험

FAPbBr₃ PeNC를 상대습도 50% 조건에서 합성하였다. P sol은 DMF 용액을 그대로 사용하고, 점도 조절을 위해서 L sol에 혼합이 가능하고 다른 물질과 반응성을 가지지 않는 실리콘 오일을 선택하였다. 점도를 가지면서 반응성이 없는 포화 실리콘 오일인 Shinetsu사의 페닐화(phenylated) KF-54 실리콘 오일(diphenyl dimethicone)을 사용했다. 25°C에서 톨루엔의 점도는 0.56 cP인 반면 실험에 사용한 실리콘 오일의 점도는 165 cP(~400 mm²/s)이다. 반응용액에서 'L

sol'이 차지하는 비율이 높으므로, 'L sol'의 용매를 일부 실리콘 오일로 교체함으로써 반응용액의 점도를 높일 수 있다.

2.6. 온도 조절 실험

FAPbBr₃ PeNC를 상대습도 50% 조건에서 합성하였다. 점도 조절 실험에서 온도를 0°C, 25°C, 50°C, 80°C, 100°C의 5개 구간으로 나누어 실험을 진행하였다. 0°C는 얼음물을 이용하여 온도를 조절하였고, 50°C부터의 실험은 핫플레이트 교반기(hotplate stirrer) 위에서 온도계를 놓고 반응용기의 온도를 모니터링하면서 실시하였다. 목표 온도에서 P sol과 L sol 온도 변화를 억제하기 위해서 해당 온도에서 P sol과 L sol이 담긴 반응용기를 30분간 유지한 후에 P sol을 L sol에 주입하여 FAPbBr₃ 합성을 진행하였다. 주입직전 확인한 0°C에 보관한 L sol의 온도는 써모커플 기준으로 0.0~0.1°C로 표시되었다. 온도 조건 실험은 다른 조건을 동일하게 유지하고 온도를 ±0.1°C 이내 수준으로 조절하게 되면 PWL에서 ±0.2 nm 이내의 변동성을 가짐을 확인하였다.

2.7. 분석

적분구를 장비한 Jasco사의 FP-8500 분광형광계를 이용하여 PeNC의 발광 스펙트럼과 발광 효율을 얻었다. 여기(excitation) 파장은 400 nm이고 발광(emission) 스펙트럼은 410~800 nm까지 얻었다.

PeNC의 구조와 모양을 얻기 위해서는 200 kV 가속 전압으로 작동하는 FEI사의 Tecnai F20 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

리간드로 사용된다고 알려진 옥틸아민(C₈-NH₂)의 사용량 효과를 확인하기 위해서 실내온도 25°C, 상대



습도 70% 조건에서 $[FA]/[Pb]=2/1$, $[C_8-NH_2]$ 를 고정한 후에 $FAPbBr_3$ PeNC를 합성하였다. 리간드인 옥틸아민과 핵심이온인 Pb^{2+} 의 농도비인 $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 에 따른 흡광도(absorptance, ABS)와 발광효율(PLQE)를 확보하였다(Table 1). $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 가 0.78인 경우에는 59.5%의 낮은 흡광도와 88.5%의 PLQE를 보였다. Pb 전구체가 많고 리간드인 옥틸아민이 적은 상태에서는

덩어리진 물질이 많아 침전되고 정제시 톨루엔 용액에 녹아들어진 $FAPbBr_3$ PeNC의 농도가 적어 낮은 흡광도를 보인다. 리간드인 옥틸아민의 상대적인 양이 증가하여 $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 값이 1.56을 넘으면 90% 가 넘는 흡광도와 91%가 넘는 PLQE를 확보할 수 있었다. 이는 일정한 수준의 리간드가 존재하여야 입자를 안정화할 수 있음을 의미한다.

Table 1. Absorptance and photoluminescence quantum efficiency (PLQE) with different $[C_8-NH_2]/[Pb]$. 70% relative humidity condition at 25°C. Increase in Octylamine concentration results in better $FAPbBr_3$ PeNCs surface passivation with Octylamine, showing high absorptance and high PLQE. Higher than 1.56 for $[C_8-NH_2]/[Pb]$ is good for both Absorptance and PLQE

$[C_8-NH_2]/[Pb]$	Absorptance (%)	PLQE (%)
0.78	59.5	88.5
1.56	90.9	92.8
2.33	91.8	91.2
3.11	90.7	91.2

Fig. 2는 실내온도 25°C, 상대습도 70% 조건에서 합성한 $FAPbBr_3$ 의 $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 에 따른 PWL과 FWHM을 보여준다. $[C_8-NH_2]/[Pb]=1.56$ 에서는 가장 청색변이(blue-shift)한 파장대(524 nm)를 보인다(Fig. 2(a)). 한편 $[C_8-NH_2]/[Pb]=3.11$ 에서는 가장 작은 크기의 FWHM 값(25.5 nm)을 보인다(Fig. 2(b)). $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 의 값이 0.78인 경우는 Pb가 과량으로 존재하는 상황이다. Pb 농도가 높아서 빠른 속도로 침전반응이 진행되어 다양한 크기를 가지는 입자가 다수 형성되게 된다. 원심분리 과정을 거치면서 큰 입자는 대부분 제거되고 작은 입자들만이 남게 되고, 여전히 입자의 크기 분포가 크게 되어서 FWHM이 큰 값(32.7 nm, 25°C)으로 나오게 된다. $[C_8-NH_2]/[Pb]$ 의 값이 3.11인 경

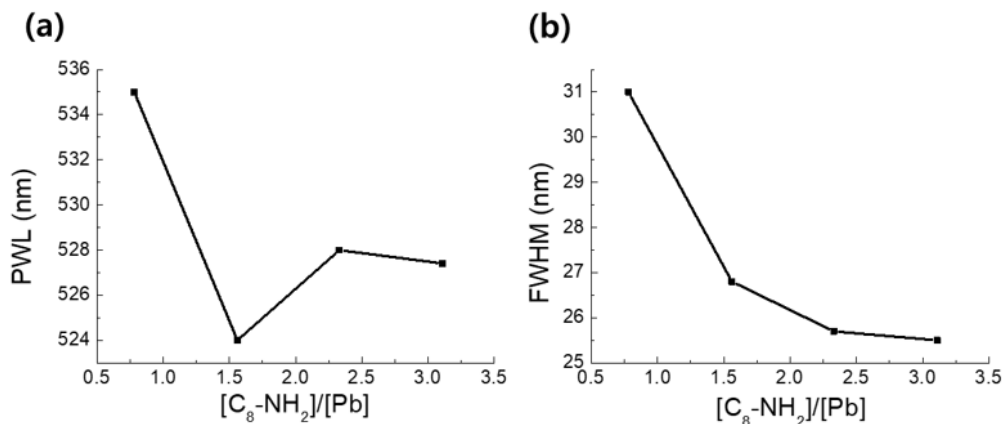


Fig. 2. PL data of $FaPbBr_3$ for different $[C_8-NH_2]/[Pb]$. The synthesis was conducted in the hood under 70% relative humidity condition at 25°C. (a) PWL (nm) vs $[C_8-NH_2]/[Pb]$. $[C_8-NH_2]/[Pb]=1.56$ gives bluest PWL, and (b) FWHM (nm) vs $[C_8-NH_2]/[Pb]$. Increase in $[C_8-NH_2]/[Pb]$ to 3.11 gives lowest FWHM. PWL for Peak Wavelength, FWHM for Full Width at Half Maximum.



우는 Pb의 줄여서 상대적으로 옥틸아민의 양을 늘린 상황으로 반응물의 Pb 농도가 감소하여 침전반응의 속도가 떨어지게 되고 리간드로 사용하는 옥틸아민의 과량 존재로 인해서 보다 작은 크기의 균일한 입자가 만들어지고(FWHM 25.5 nm) 안정적으로 용액 내에서 분산을 유지하게 되어 흡광도가 증가하게 된다(Table 1).

물질의 농도조절뿐만 아니고 용액의 점도를 조절하는 접근법도 동일한 결과를 얻게 된다. 점도가 증가하면 물질들의 확산을 억제하고 그 결과 입자의 성장은 느려지게 된다. 작은 입자가 다수 존재하고 그 결과 정제하는 과정에서 입자의 손실이 적게 되어 흡광도가 증가하게 되고 정제한 후의 FWHM이 감소하게 됨을 예상할 수 있다.

농도별 실험 결과(Table 1)로부터, PeNC이 서로 결합하고 성장할 때 너무 갑작스럽게 결합하여 필요 이상으로 입자가 커지고 불균일해지지 않도록 하는 것이 바람직하다고 생각할 수 있다. 이를 위해서 용액의 점도를 조절하여 FAPbBr₃의 뭉침을 억제 시도한 실험을 진행하였다. 상대습도는 PeNC 표면 상태와 관련되었기에 PLQE에 영향을 주지만 다른 물성에는 영향이 미미하기에 상대습도가 달라진다고 해서 전체적인 경향이 달라지지 않는다.

온도별 실험을 위해서 상대습도를 50%로 유지하고 온도를 0°C, 25°C, 50°C, 80°C로 나누어 FAPbBr₃를 합성하였다. 80°C 이상의 온도에서 합성할 시 흡광도가 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3(a)). 이는 80°C 이상의 조건에서 물질확산이 급격하게 증가하게 되어 대부분 큰 입자가 만들어진 것이고, 이후에 진행한 원심분리 정제과정에서 큰 입자는 제거되어 작은 입자 위주인 정제 후 잔량의 물질량이 감소한 것을 의미한다. 그러므로 논의의 범위를 입자가 정상적으로 충분히 잘 합성되는 온도 범위로 좁힐 필요가 있다. 따라서 본 논문에서는 0°C~50°C 조건으로 합성한 데이터를 토대로 논의하고자 한다.

Fig. 3은 점도조절을 위해서 실험에서 과량으로 사용하는 L sol인 톨루엔에 비활성용매인 실리콘 오일을 혼합하여 사용하면서 그 비율대로 얻은 결과를 정리한 것이다(상대습도 50%). 점도는 온도에 따라 변화하기에 온도에 따라 실험한 결과를 같이 반영한 것이다. 조건을 단순화하기 위해서 Table 1에서 확인한 최적조건인 [C₈-NH₂]/[Pb]=1.56 조건을 사용하여 실험을 진행했다. [C₈-NH₂]/[Pb]=1.56, 실험온도 25°C로 동일하게 잡았지만 Table 1와 Fig. 3에서의 25°C 실험결과 PLQE는 Table 1에서 더 높게 나온다. 이는 물분자(H₂O)가 PeNC 표면의 결합 사이트에 붙어서 표면 결합 사이트에 들러붙어서(패시베이션) PLQE를 증가시킨 결과라고 설명이 가능하다[23]. Table 1 샘플은 상대습도 70%, 온도 25°C 조건에서 합성한 것이고, Fig. 3의 샘플은 상대습도 50%, 온도 25°C 조건에서 합성한 것으로, Table 1의 PLQE가 Fig. 3에 있는 상대습도 50%, 온도 25°C 실험에서 얻은 샘플의 PLQE보다는 증가한 것이라고 볼 수 있다[24].

Fig. 3(a)는 반응용액 안의 L sol내 실리콘 오일의 질량%에 따른 흡광도(%)의 변화를 온도에 따라 추적한 것이다. 80°C에서는 모든 실리콘 오일 중량%(wt%)에서 재현성이 없는 모습을 보여주지만 0°C에서 50°C까지는 대체적으로 비슷한 거동을 보인다. 다만, 실리콘 오일 단독으로 용매로 사용하는 경우 흡광도가 감소하는 경향을 보인다. 온도가 높을수록 감소폭이 상대적으로 더 크다. 이는 온도가 증가하게 되면 물질확산속도가 증가하게 되어 큰 입자가 대량으로 만들어진 다. 이후 정제 후 확보한 입자의 양이 감소한 것이 낮은 흡광도의 원인이다.

Fig. 3(b)는 반응용액 안의 L sol내 실리콘 오일의 질량%에 따른 FWHM(nm)의 변화를 온도에 따라 추적한 것이다. 톨루엔만으로 된 용매를 사용하거나 온도가 낮으면 FWHM이 작은 값이다. 하지만 L sol 안에 있는 실리콘 오일의 양을 늘리거나 반응온도를 증

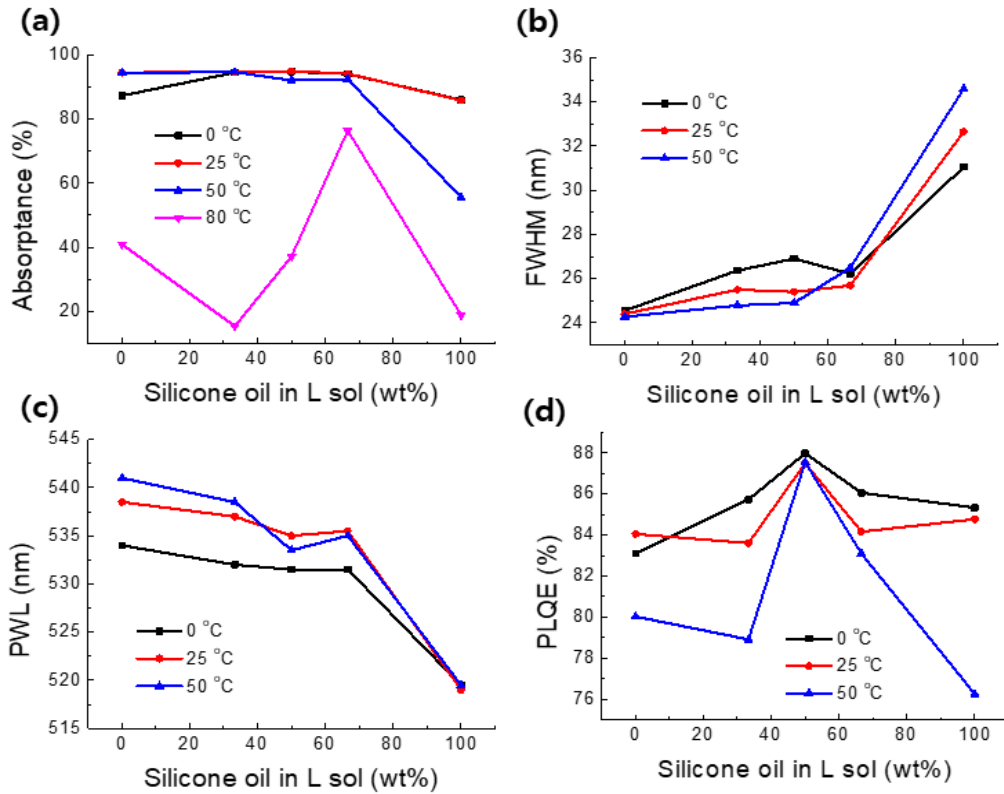


Fig. 3. Temperature-dependent optical properties with increasing wt% of L sol in the reaction mixture. $[C_8-NH_2]/[Pb]$ is set to 1.56 under 50% relative humidity condition at various temperature. (a) Absorbance (%) vs L sol (wt%). Synthesis at 80 °C showed low reproducibility. (b) FWHM (nm) vs L sol (wt%). FWHM increased along with wt% of L sol at all reaction temperature. (c) Peak wavelength (PWL) (nm) vs L sol (wt%). PWL blue-shifted with increasing amount of L sol (wt%), approaching a point at 519 nm. At the point where 100 wt% of L sol (100 wt% of Silicone oil) is used in the reaction mixture, temperature effect disappears. (d) PLQE (%) vs L sol (wt%). Equal mass mixture of toluene and silicone oil (toluene:silicone oil=50 wt%:50 wt%) showed similar high PLQE, irrespective of reaction temperature.

가시키면 FWHM이 최대 10 nm까지 증가함을 확인할 수 있다. 이는 다양한 크기의 $FAPbBr_3$ 의 형성으로 이해가 가능하고 실리콘 오일의 양이 늘거나 반응온도가 증가하게 되면 $FAPbBr_3$ 가 반응 중에 계속해서 만들어지고 그 결과, 다양한 크기를 가지는 입자가 형성된다고 설명할 수 있다. 이러한 경우라면 정제를 하더라도 정제 후 분산이 가능한 한계 크기 이하의 입자들이 모두 용액에 분산되어 있는 상황이 되어 입자의 크기분포에만 영향을 받는 FWHM는 증가하게 된다.

Fig. 3(c)는 반응용액 안의 L sol내 실리콘 오일의 질량%에 따른 PWL(nm)의 변화를 온도에 따라 확인한 그래프이다. 실리콘 오일을 사용량이 증가하게 되면 반응온도와는 무관하게 519 nm로 PWL이 집중된다. 빠른 성장으로 큰 덩어리는 침전되고 이를 정제한 용액에 대한 PL 측정을 진행한 것이기에 더 이상 정제가 곤란한 아주 작은 크기의 $FAPbBr_3$, PeNC 입자들이 519 nm PWL을 가지는 것이라고 추론할 수 있다.

Fig. 3(d)는 반응용액 안의 L sol내 실리콘 오일의



질량%에 따른 발광효율(%)의 변화를 온도에 따라 확인한 그래프이다. 톨루엔:실리콘 오일=50 wt%:50 wt%의 비율에서는 온도에 영향을 거의 받지않는 거동을 보이고 있다. 그외 다른 비율의 실리콘 오일을 사용하는 경우에는 온도에 민감한 발광효율을 보임을 알 수 있다. 발광효율은 입자의 표면 안정화 정도에 영향을 받는다는 점을 고려하면 톨루엔 : 실리콘 오일=50 wt%:50 wt%의 비율에서 동일 비율의 리간드로 FAPbBr₃ 표면을 가장 잘 안정화시키는 최적 조건이라고 할 수 있다.

Fig. 3에서 찾은 발광효율 최대를 보여주는 50°C 합성 조건에서, 톨루엔만 용매로 사용한 경우 30 nm 수준급의 큰 PeNCs 입자가 얻어지지만 톨루엔과 실리콘 오일을 50 wt%:50 wt%로 혼합하여 사용한 경우에는 더 작은 10 nm 수준의 PeNCs 입자가 형성됨을 Transmission electron microscopy(TEM)로 확인했다. 놀랍게도 두 샘플은 Fig. 3(b)에서 유사한 FWHM임을 알 수 있다(톨루엔만 사용한 경우 24.3 nm, 톨루엔:실리콘 오일=50%:50%을 사용한 경우 24.9 nm이다). 하지만, 이 두 샘플의 PWL은 각각 541 nm, 533.5 nm로 톨루엔만 사용한 샘플에서 7.5 nm 적색변이(red-shift)가 보였다. 이 적색변이는 입자의 크기가 커짐으로 인해서 나타나는 것임을 TEM을 통해서 알 수 있다. FAPbBr₃ 입자를

톨루엔 만을 용매로 사용하여 50°C에서 합성하게 되면 입자의 평균은 17.50 nm로 확인되고, 실리콘 오일과 톨루엔을 동일 질량비로 혼합한 용매를 이용하여 50°C에서 합성한 경우 FAPbBr₃ 입자의 평균은 7.22 nm로 계산되었다(Fig. 4). 톨루엔 만을 용매로 사용하여 합성한 FAPbBr₃의 경우가 실리콘 오일과 톨루엔을 동일 질량비로 혼합하여 용매로 사용하여 합성한 FAPbBr₃의 경우보다 더 큰 입자가 형성됨을 알 수 있다.

Table 2는 Fig. 3 자료를 발췌한 것으로, 톨루엔과 실리콘 오일을 50 wt%:50 wt%로 혼합한 경우에 50°C

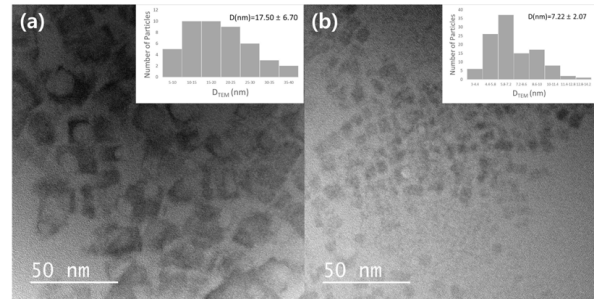


Fig. 4. Transmission electron microscopy (TEM) images for (a) FAPbBr₃ synthesized in Toluene only solvent at 50°C, (b) FAPbBr₃ synthesized in 50wt%:50wt% mixture of Toluene and Silicone oil at 50°C. Scale bar=50 nm.

Table 2. Absorbance (%), FWHM (nm), PWL (nm), and PLQE (%) for FAPbBr₃ PeNCs. FAPbBr₃ PeNCs were synthesized in 100% toluene or 50wt%:50wt% mixture of toluene and silicone oil as a solvent, under 50% relative humidity condition at 25°C or 50°C. ΔPLQE values were calculated by subtracting PLQE(%) of FAPbBr₃ in 100% toluene at 25°C or 50°C from PLQE (%) of FAPbBr₃ in toluene:silicone oil of 50wt%:50wt% at 50°C. Data from Fig. 3. ΔPLQE (%)=PLQE of sample - 80.0% (PLQE of 0 wt% silicone oil (toluene 100%), synthesized at 50°C)

Silicone oil in L sol (wt%)	Temperature (°C)	Absorbance (%)	FWHM (nm)	PWL (nm)	PLQE (%)	ΔPLQE (%)
0 (toluene 100%)	25	94.6	24.4	538.5	84.1	+4.1
	50	94.5	24.3	541.0	80.0	0.0
50 (toluene:silicone oil=50 wt%:50 wt%)	25	95.1	25.4	535.0	87.5	+7.5
	50	92.1	24.9	533.5	87.5	+7.5



에서 흡광도 92.1%, FWHM 24.9 nm, PWL 533.5 nm, 그리고 PLQE 87.5%를 확보하였다. 이는 톨루엔 100%를 사용한 25°C 조건대비 발광효율은 3.4% 증가한 것이고, 50°C 조건대비 발광효율은 7.5% 증가한 것이다. 특이한 것은 톨루엔과 실리콘 오일을 50 wt%:50 wt%로 혼합한 경우에는 PLQE 가 온도와는 무관한 거동을 보인다는 점이다. 이는 톨루엔에 실리콘 오일을 50 wt%:50 wt% 질량비로 혼합한 경우에 물질의 확산이 최적화되어서 온도와 무관하게 비슷한 거동을 보이게 되고 그 결과 PLQE 가 유사하게 보이고, PWL의 온도별 차이가 톨루엔만 사용하여 합성한 경우의 온도별 차이보다 적은 것으로 설명할 수 있다.

4. 결론

본 논문은 LARP 방법론으로 FAPbBr_3 를 합성하는 과정에서 용액의 점도 조절과 반응온도 조절을 통해서 PeNC 성장을 조절하여 우수한 PLQE와 좁은 FWHM을 가지는 물질을 합성하는 조건을 확인하였다.

톨루엔 용매와 실리콘 오일을 동일질량비로 혼합한 용매를 사용하여 발광성을 개선했다. 이 용매 조건에서 온도 50°C인 경우에, 흡광도 92.1%, FWHM 24.9 nm, PWL 533.5 nm, 그리고 발광효율 87.5% 확보하였다. 톨루엔을 단독 용매로 사용한 25°C 반응조건인 경우에 비해 3.4%, 50°C 반응조건인 경우에 비해 7.5% 발광효율이 향상되었다. 또한 이 용매 조성에서 온도를 50°C까지 올려도 발광 효율이 크게 변하지 않음을 발견하게 되었다.

반응용액의 점도와 반응온도를 통해서 입자의 성장 속도를 조절할 수 있었고, 이를 통해서 입자의 크기, 발광효율을 조절할 수 있음을 이 실험을 통해서 확인하였다.

기호설명

PeNC: Perovskite nanocrystal

LARP: Ligand-assisted reprecipitation

TEM: Transmission electron microscopy

FWHM: Full width at half maximum

PWL: Peak wavelength

PLQE: Photoluminescence quantum efficiency

Silicone oil: KF-54.

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

SSL, JIK contributed equally to this work. SSL, JIK were involved in experiments, analysis, and discussion. SSL, JIK drafted the manuscript. TWL revised the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2016R1A3B1908431).

Declarations of competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

REFERENCES

- [1] Kim, Y. H.; Cho, H.; Lee, T. W. Metal Halide Perovskite Light Emitters. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2016, pp 11694-11702.
- [2] Cho, H.; Jeong, S. H.; Park, M. H.; Kim, Y. H.; Wolf, C.; Lee, C. L.; Hyuck Heo, J.; Sadhanala, A.; Myoung, N.; Yoo, S.; Im, S. H.; Friend, R. H.; Lee, T. W. Overcoming the Electroluminescence



- Efficiency Limitations of Perovskite Light-Emitting Diodes Downloaded From. *Science*. 2015, 350 (6265), 1222-1225.
- [3] Kim, J. S.; Heo, J. M.; Park, G. S.; Woo, S. J.; Cho, C.; Yun, H. J.; Kim, D. H.; Park, J.; Lee, S. C.; Park, S. H.; Yoon, E.; Greenham, N. C.; Lee, T. W. Ultra-Bright, Efficient and Stable Perovskite Light-Emitting Diodes. *Nature*. 2022, 611 (7937), 688-694.
- [4] Kim, Y. H.; Park, J.; Kim, S.; Kim, J. S.; Xu, H.; Jeong, S. H.; Hu, B.; Lee, T. W. Exploiting the Full Advantages of Colloidal Perovskite Nanocrystals for Large-Area Efficient Light-Emitting Diodes. *Nat. Nanotechnol.* 2022, 17 (6), 590-597.
- [5] Kim, Y. H.; Kim, S.; Kakekhani, A.; Park, J.; Park, J.; Lee, Y. H.; Xu, H.; Nagane, S.; Wexler, R. B.; Kim, D. H.; Jo, S. H.; Martínez-Sarti, L.; Tan, P.; Sadhanala, A.; Park, G. S.; Kim, Y. W.; Hu, B.; Bolink, H. J.; Yoo, S.; Friend, R. H.; Rappe, A. M.; Lee, T. W. Comprehensive Defect Suppression in Perovskite Nanocrystals for High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nat. Photon.* 2021, 15 (2), 148-155.
- [6] Lee, T. W.; Im, S.; Kim, Y. H.; Cho, H. US20170358757 A1, 2017.
- [7] Lee, T. W.; Kim, Y. H.; Cho, H. WO2016072803A1, 2015.
- [8] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* 2015, 15 (6), 3692-3696.
- [9] De Roo, J.; Ibáñez, M.; Geiregat, P.; Nedelcu, G.; Walravens, W.; Maes, J.; Martins, J. C.; Van Driessche, I.; Kovalenko, M. V.; Hens, Z. Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* 2016, 10 (2), 2071-2081.
- [10] Liu, Z.; Lin, C. H.; Hyun, B. R.; Sher, C. W.; Lv, Z.; Luo, B.; Jiang, F.; Wu, T.; Ho, C. H.; Kuo, H. C.; He, J. H. Micro-Light-Emitting Diodes with Quantum Dots in Display Technology. *Light: Science and Applications*. Springer Nature. 2020, 83.
- [11] Kim, Y. H.; Wolf, C.; Kim, Y. T.; Cho, H.; Kwon, W.; Do, S.; Sadhanala, A.; Park, C. G.; Rhee, S. W.; Im, S. H.; Friend, R. H.; Lee, T. W. Highly Efficient Light-Emitting Diodes of Colloidal Metal-Halide Perovskite Nanocrystals beyond Quantum Size. *ACS Nano* 2017, 11 (7), 6586-6593.
- [12] Zou, C.; Chang, C.; Sun, D.; Böhringer, K. F.; Lin, L. Y. Photolithographic Patterning of Perovskite Thin Films for Multicolor Display Applications. *Nano Lett.* 2020, 20 (5), 3710-3717.
- [13] Wang, K.; Du, Y.; Liang, J.; Zhao, J.; Xu, F. F.; Liu, X.; Zhang, C.; Yan, Y.; Zhao, Y. S. Wettability-Guided Screen Printing of Perovskite Microlaser Arrays for Current-Driven Displays. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2001999.
- [14] Shamsi, J.; Urban, A. S.; Imran, M.; De Trizio, L.; Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem. Rev.* 2019, 119 (5), 3296-3348.



- [15] Richter, J. M.; Abdi-Jalebi, M.; Sadhanala, A.; Tabachnyk, M.; Rivett, J. P. H.; Pazos-Outón, L. M.; Gödel, K. C.; Price, M.; Deschler, F.; Friend, R. H. Enhancing Photoluminescence Yields in Lead Halide Perovskites by Photon Recycling and Light Out-Coupling. *Nat. Commun.* 2016, 7.
- [16] Xing, G.; Wu, B.; Wu, X.; Li, M.; Du, B.; Wei, Q.; Guo, J.; Yeow, E. K. L.; Sum, T. C.; Huang, W. Transcending the Slow Bimolecular Recombination in Lead-Halide Perovskites for Electroluminescence. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14558.
- [17] Akkerman, Q. A.; Nguyen, T. P. T.; Boehme, S. C.; Montanarella, F.; Dirin, D. N.; Wechsler, P.; Beiglböck, F.; Rainò, G.; Erni, R.; Katan, C.; Even, J.; Kovalenko, M. V. Controlling the Nucleation and Growth Kinetics of Lead Halide Perovskite Quantum Dots. *Science*. 2022, 377 (6613), 1406-1412.
- [18] Arkles, B. Silicone Fluids: Stable Inert Media. In *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*. Gelest. 2012. 1-30.
- [19] Zu, Y.; Xi, J.; Li, L.; Dai, J.; Wang, S.; Yun, F.; Jiao, B.; Dong, H.; Hou, X.; Wu, Z. High-Brightness and Color-Tunable FAPbBr₃ Perovskite Nanocrystals 2.0 Enable Ultrapure Green Luminescence for Achieving Recommendation 2020 Displays. *ACS Appl. Mater. Interface*. 2020, 12 (2), 2835-2841.
- [20] Levchuk, I.; Osvet, A.; Tang, X.; Brandl, M.; Perea, J. D.; Hoegl, F.; Matt, G. J.; Hock, R.; Batentschuk, M.; Brabec, C. J. Brightly Luminescent and Color-Tunable Formamidinium Lead Halide Perovskite FAPbX₃ (X=Cl, Br, I) Colloidal Nanocrystals. *Nano Lett.* 2017, 17 (5), 2765-2770.
- [21] Kim, Y. H.; Lee, G. H.; Kim, Y. T.; Wolf, C.; Yun, H. J.; Kwon, W.; Park, C. G.; Lee, T. W. High Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes of Ligand-Engineered Colloidal Formamidinium Lead Bromide Nanoparticles. *Nano Energy*. 2017, 38, 51-58.
- [22] Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X. G.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano*. 2015, 9 (4), 4533-4542.
- [23] Wang, Q.; Chen, B.; Liu, Y.; Deng, Y.; Bai, Y.; Dong, Q.; Huang, J. Scaling Behavior of Moisture-Induced Grain Degradation in Polycrystalline Hybrid Perovskite Thin Films. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10 (2), 516-522.
- [24] Zhou, H.; Park, J.; Lee, Y.; Park, J. M.; Kim, J. H.; Kim, J. S.; Lee, H. D.; Jo, S. H.; Cai, X.; Li, L.; Sheng, X.; Yun, H. J.; Park, J. W.; Sun, J. Y.; Lee, T. W. Water Passivation of Perovskite Nanocrystals Enables Air-Stable Intrinsically Stretchable Color-Conversion Layers for Stretchable Displays. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2001989.