

4 콜로이달 할로겐화 페로브스카이트 나노결정의 구조 및 물성 제어

글_ 이용민 석박통합과정 | 고려대학교 반도체시스템공학과

오승주 교수 | 고려대학교 신소재공학과

1. 서론

콜로이달 할로겐화 페로브스카이트 나노결정은 ABX_3 의 화학적 구조를 가지고 있다. A-site의 양이온은 일반적으로 메틸암모늄(MA^+), 포름아미디늄(FA^+), 세슘(Cs^+) 등으로 이루어져 있으며, 공유 금속 할로겐화물 $[BX_6]^{4-}$ 팔면체로 둘러 싸여있다 [1-3]. B-site의 후보로는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} 등이 있으며, X-site는 Cl^- , Br^- , I^- 와 같은 할라이드 이온으로 이루어져 있다. 이러한 페로브스카이트 나노결정은 조정 가능한 밴드갭, 높은 광발광 양자수율(photoluminescence quantum yield, PLQY), 쉬운 합성법, 좁은 발광선폭을 갖고 있기 때문에 디스플레이, 발광다이오드(light emitting diode, LED)의 새로운 광소재로 떠오르고 있다.

콜로이달 할로겐화 페로브스카이트 나노결

정은 조성 제어를 통해 광학적 밴드갭 조절이 가능한 것으로 알려져 있다. 이러한 에너지 밴드갭 변화는 흡광, 발광에 변화를 주며, 이를 광전소자로 활용이 가능하게 때문에 조성의 변화는 할로겐화 페로브스카이트 나노결정에서 매우 중요하다. 할로겐화 페로브스카이트 나노결정의 조성을 잘 변화시킬 수 있는 이유는 할로겐화 페로브스카이트의 $[BX_6]^{4-}$ 가 모서리 공유를 통해 큰 격자 공간을 갖게 되므로 조성 변화에 의해 발생하는 격자 변형에 대한 저항력이 높기 때문이다 [4]. 이러한 물성을 격자의 “부드러움”이라 표현하며, 격자 내 이온 교환에 따른 형성 에너지가 상대적으로 낮다. 이로 인해, 콜로이달 할로겐화 페로브스카이트 나노결정에서 조성 변화가 발생했을 때, 구조적 붕괴를 덜 야기한다. 또한, 합성 이후 조성 변화 및 합금화를 가능하게 하여 다양한 물질

과 안정적으로 혼합하여 응용될 수 있게 한다.

위에서 소개된 할로젠화 페로브스카이트 나노결정의 물성을 이용하여 조성을 변화시키는 방법으로 최근 ‘이온 교환법’이 각광을 받고 있다. 이온 교환법은 원래의 격자 구조를 유지하면서 원재료의 조성을 변화시키는 효과적인 방법이다. 일반적으로 이온 교환 반응은 기존의 화합물과 추가된 화합물 사이의 이온 농도 차에 의해 구동되는 이온 확산에 의해 진행된다. 반응 환경에 따라 이온 교환법은 특히 나노 물질의 연구 분야에서 기존에 알려진 합성 방식으로는 얻을 수 없는 생성물을 형성할 수 있기 때문에 지난 몇 년 동안 많은 관심을 끌었고 성공적인 성과를 거두었다 [5,6]. 특히, 할

로젠화 페로브스카이트 나노결정은 앞서 언급한 부드러운 이온 격자로 인한 높은 이온 이동도를 보이기 때문에 화학적 이온 교환을 통해 보다 효과적으로 다른 조성의 할로젠화 페로브스카이트 나노결정을 합성할 수 있다.

2. 페로브스카이트 이온 교환법 메커니즘

할로젠화 페로브스카이트 나노결정의 이온 교환법은 외부 환경의 이온들이 기존 화합물의 상대와 교환하여 이온 성분이 완전히 또는

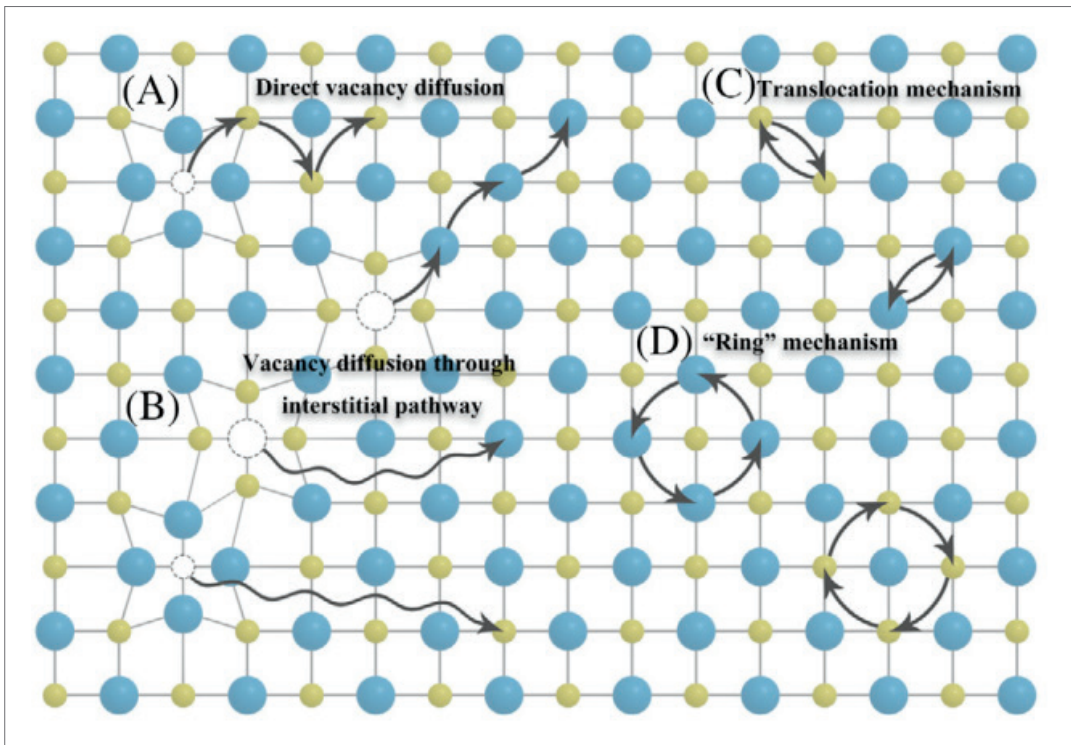


그림 1 ▶ Schematic diagram of vacancy diffusion. (a) Direct vacancy diffusion. (b) Vacancy diffusion through interstitial pathway. (c) Translocation mechanism. (d) "Ring" mechanism [7].

부분적으로 교환된 새로운 화합물이 형성되는 반응 진행 과정이다. 일반적으로 이온 교환은 확산(외부 및 내부)과 이온 교환 반응의 두 가지 과정에 의해 제어된다.

2.1 확산

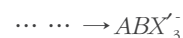
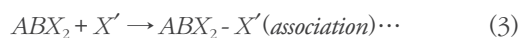
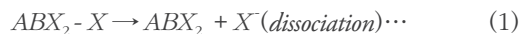
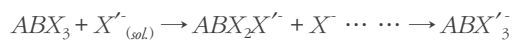
확산(diffusion)은 농도 구배에 의해 서로 다른 물질이 섞이고 퍼져가는 원자, 이온 또는 분자의 이동을 의미하며, 그 운동성은 보통 Fick's law로 설명된다. 농도 구배에 의해 양이온 혹은 음이온이 할로겐화 페로브스카이트로 접근하며, 이미 분포되어 있는 페로브스카이트 나노결정 내 vacancy 또한 확산을 통해 이동한다. vacancy는 이온 이동의 통로 역할을 하며, 그림 1은 할로겐화 페로브스카이트 나노결정의 다양한 vacancy diffusion 메커니즘을 소개한다. 크게 두 가지로 분류될 수 있는데, vacancy가 존재할 때 직접적으로 이동할 수 있는 substitutional diffusion과 vacancy 없이 격자를 통과하는 interstitial diffusion으로 나눌 수 있다.

할로겐화 페로브스카이트 나노결정의 구성 요소 중 X-site 할로겐 음이온은 확산 이동에 필요한 활성화 에너지가 다른 원소보다 낮기 때문에 vacancy-assisted diffusion이 가장 활발하다. A-site 양이온 확산 이동은 4개의 X-site 음이온 결정면의 움직임을 수반하며, 이는 X-site 음이온 확산 이동에 비해 높은 활성화 에너지를 초래한다. 그리고 유기물 혼합 할로겐화 페로브스카이트에서 A-site 양이온은 보통 큰 부피를 가지기 때문에 이온 확산 이

동에 불리하다. 또한, 할로겐화 페로브스카이트 나노결정에서 B-site의 양이온 확산 이동은 가장 높은 이동 에너지 장벽을 보여준다. 예를 들어, MAPbI₃의 경우 A, B, X-site에서의 이온 이동을 위한 활성화 에너지는 각각 0.84, 2.31, 0.58 eV이다 [8].

2.2 이온 교환 반응

확산에 의해 페로브스카이트 내의 vacancy와 페로브스카이트 밖의 이온 확산이 이루어진 후, 이온 교환 반응이 발생한다. 이온 교환 반응은 아래 수식에서 볼 수 있다시피 크게 4 단계에 거쳐 진행된다. 우선 기존의 X 이온이 페로브스카이트로부터 분리되며 (1), 분리된 기존의 X 이온은 밖으로 확산되어 외부 계로 방출된다 (4). 이온 교환을 위해 투입된 이온인 X' 이온은 desolvation 과정을 거쳐 (2) 기존의 X 이온의 빈자리에 결합하여 페로브스카이트 조성을 변화시킨다 (3). desolvation과 solvation 단계는 용매 내 이온의 용해도와 밀접한 관련이 있다. 이는 이온 교환되는 양이온보다 기존의 양이온이 반응 용매에 더 잘 용해될 경우, 기존의 양이온이 더 빠르게 교환되며, 이온 교환 반응이 더 쉽게 진행됨을 나타낸다.



3. 페로브스카이트 조성 제어

할로젠화 페로브스카이트 나노결정은 A, B, X의 조성 및 격자 구조에 따라 광학적, 전기적 물성이 달라진다. 일반적으로 페로브스카이트 나노결정은 입방체 구조를 가지며, 이 구조에서는 direct band gap을 갖기 때문에 높은 광효율을 나타낸다. 하지만, 조성과 구조가 변화함에 따라 파수(wavenumber)와 에너지에 대한 관계가 달라지게 되므로 indirect band gap을 갖게 된다. 이는 발광 과정에서 non-radiative recombination이 추가되므로 광효율을 떨어뜨리는 요인으로 작용한다. 이같은 문제들로 인해, 높은 광효율을 가지는 기존의 입방체 구조를 유지하면서, 조성을 변화시킬 수 있는 이온 교환법에 대한 관심이 증가하였다. 이온 교환법은 할로젠화 페로브스카이트 나노결정의 조성을 변화시키는 총 3가지의 A, B, X-site 이온 교환법이 있다.

3.1 X-site 음이온 교환법

할로젠화 페로브스카이트 나노결정의 X-site 음이온은 페로브스카이트의 다른 이온과 비교하여 치환 반응에 대한 활성화 에너지가 가장 낮기 때문에 X-site 음이온 교환법에 대한 연구가 가장 활발하게 진행되었다. 할로젠 공급원으로는 유기금속 시약(MeMgX), 할로젠 납(PbX_2), 또는 OAM-X (oleylammonium halide)를 사용하여 빠르고 저온에서 교환 가능한 음이온 교환법이 보고되었다 (그림 2(a)) [9]. 그리고 X-site 이온 교환법에서 다양한 할로젠 소스들이 $CsPbBr_3$ 의 화학적 조성과 광학 특성을 조절하기 위해 사용되었다 (그림 2(b)) [10]. 콜로이드 할로젠화 페로브스카이트 나노결정 용액에서 할로젠화물 비율을 조절함으로써, 높은 PLQY와 좁은 방출선폭을 유지하면서 가시 스펙트럼 영역 전체에 걸친 광발광을 조절할 수 있었다.

그림 3은 페로브스카이트 X-site 이온 교환법을 위한 몇 가지 전형적인 할로젠 소스들을

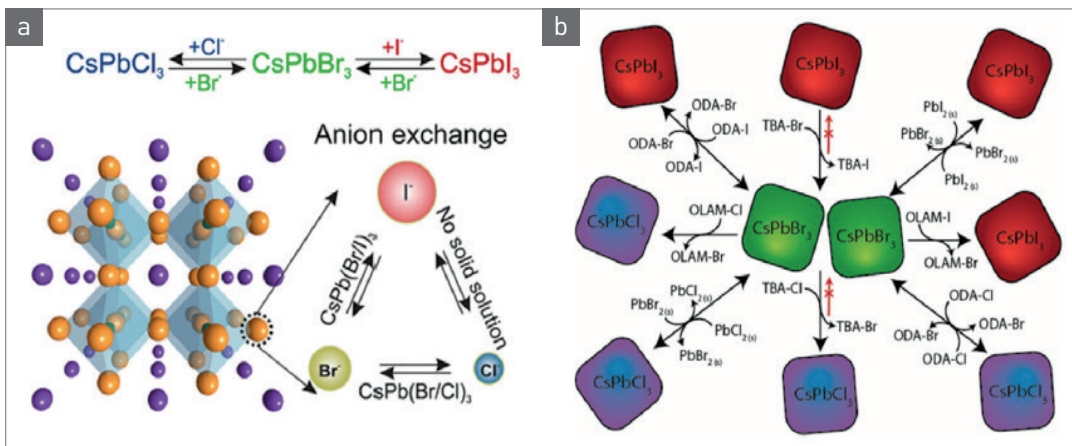


그림 2 ▶ (a) Schematic of the anion-exchange within the cubic perovskite crystal structure of $CsPbX_3$ along with a list of suitable reagents for each reaction [9]. (b) Different routes and precursors for the anion exchange reactions on $CsPbX_3$ NPs [10].

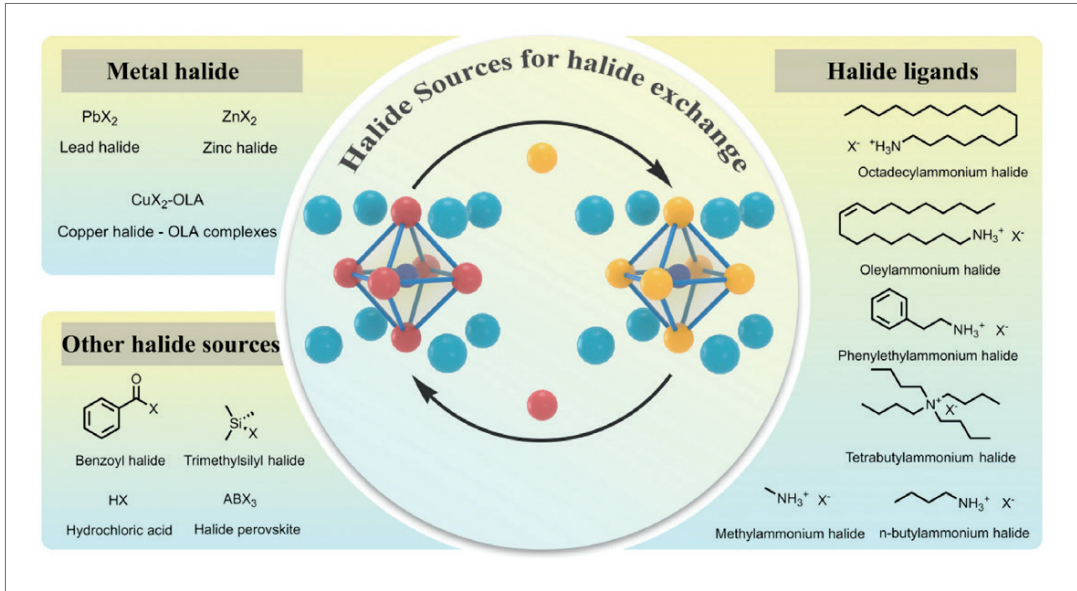


그림 3 ▶ Some typical precursors of halogen sources for X-site ion exchange [7].

요약하였다. PbX_2 는 0D 페로브스카이트의 이온 교환에 중요한 할로젠 소스 화합물로 알려져 있다. Yang 그룹은 PbX_2 를 사용하여 음이온 교환에 의해 $CsPbCl_3$, $CsPbI_3$, 혼합 할로젠화 페로브스카이트 나노입자를 제조하였으며, 이는 전체 UV-visible 스펙트럼 영역 (360~610 nm)에 걸쳐 연속적으로 스펙트럼을 조절할 수 있으며, 동시에 PLQY는 최대 80%까지 유지하였다 [11]. Quet 그룹은 옥테인에 PbX_2 을 올레산(oleic acid, OA), 올레아민(oleylamine, OLA)으로 용해시켜 $CsPbX_3$ 나노결정을 합성하는 합성법을 개발하였다 [12].

할로젠 소스들을 주입하는 것 외에도, X-site에서 음이온 이동의 높은 유연성은 할로젠화 페로브스카이트 나노결정 자체가 할로젠 공급원 역할을 할 수 있게 한다. 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 용액을 할로젠 조성

다른 페로브스카이트 결정 용액과 혼합함으로써 음이온 교환이 이루어질 수 있으며, Photoluminescence (PL) 스펙트럼이 조절될 수 있다고 보고되었다. Jeng 그룹은 $MAPbI_3$ 필름과 $CsPbBr_3$ 나노결정의 composite 계면에서의 이온 교환을 보고하였다 (그림 4(a)) [13]. 할라이드 이온 이동에 의해 $CsPbBr_3$ 나노결정에서 $CsPbBr_{x-1}I_{1-x}$ 나노결정으로 이온 교환이 이루어졌으며, $CsPbBr_{x-1}I_{1-x}$ 나노결정의 PL이 녹색에서 적색으로 이동하였다.

Huang 그룹은 Cl^- 이온에 의해 passivation된 $PbSe$ 나노결정에 Br^- 및 I^- 을 도입하기 위해 할로젠 공급원으로 무기 페로브스카이트 나노결정을 사용하는 새로운 전략을 제시한다. $PbSe-Cl$ 나노결정과 $CsPbX_3$ ($X=Br, I$) 나노결정이 동일한 용액 내에 공존하는 경우, $PbSe$ 나노결정의 Cl^- 이온이 $CsPbBr_3$ 나노결

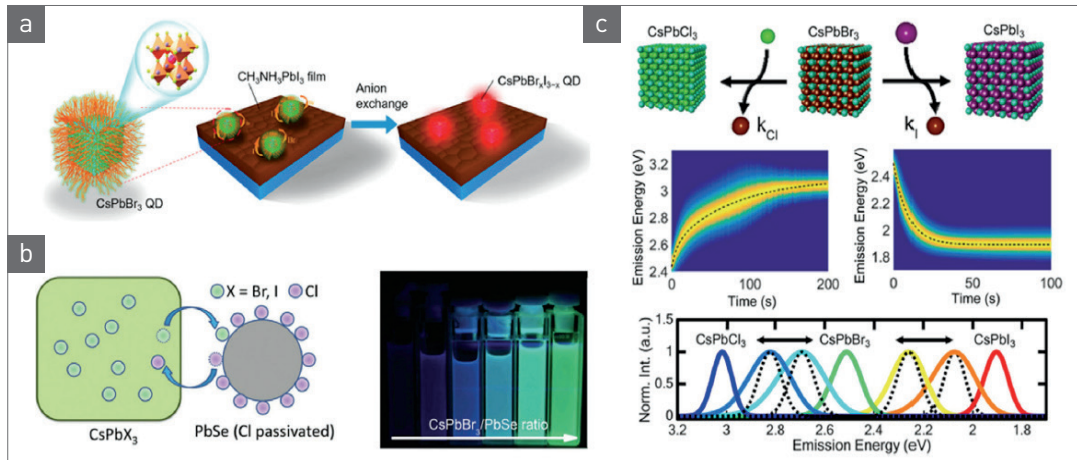


그림 4 ▶ (a) Schematic representation of the CsPbBr₃ NCs deposited on MAPbI₃ perovskite film [13]. (b) A schematic showing the ion exchange between Cl- passivated PbSe NCs and CsPbX₃ NCs. And photo of the CsPbCl₃Br_{3-y} NCs and PbSe NCs mixture under UV light, with the concentration ratio increasing from left to right [14]. (c) Schematic representation of the anion-exchange reaction. Representative data from the stopped-flow spectrometer showing the change in the PL spectrum over time during the exchange. And PL spectra for the starting CsPbBr₃ NCs and ending CsPbCl₃ or CsPbI₃ [16].

정의 Br와 부분적으로 교환되어 CsPbCl_yBr_{3-y}을 얻을 수 있었다. CsPbI₃의 경우, I 이온이 PbSe 나노결정으로 이동하는 것이 관찰되어 PbSe와 CsPbX₃ 간 서로 음이온 교환이 발생함을 확인하였다 (그림 4(b)) [14]. CsPbX₃ 나노결정으로 이온 교환한 PbSe 나노결정의 PLQY는 크게 개선되었으며, 이러한 PbSe 나노결정으로 제조된 태양전지는 전력변환효율 (power conversion efficiency, PCE)가 12.3% 증가하였고, 산소 대기에서의 안정성이 기존 소자에 비해 향상되었다. Liu 그룹은 CsPbI₃ 나노결정과 CsPbBrI₂ 필름을 동시에 활성층으로 사용하는 태양전지를 개발하였다. 이 연구에서 또한 CsPbBrI₂/CsPbI₃ 나노결정 계면에서 할로젠 조성의 차이로 인해 음이온 교환이 발생함을 관찰하였다 [15].

할로젠화 페로브스카이트 나노결정에 대한

다양한 X-site 음이온 교환법이 연구되어 왔지만, 그에 비해 음이온 교환의 반응 메커니즘에 대한 연구는 현저히 적다. Alivisatos 그룹은 CsPbBr₃에서 CsPbCl₃ 또는 CsPbI₃로의 변환을 위해 6.5~11.5 nm 크기의 CsPbX₃ 나노결정에서 두 가지 뚜렷한 음이온 교환 메커니즘이 존재한다고 제안하였다. I 교환은 surface-reaction-limited exchange를 제시하여 나노결정 내의 모든 음이온이 균일하게 치환되고, Cl⁻ 교환은 보다 복잡한 교환 메커니즘을 통해 diffusion-limited exchange를 제시하였다 (그림 4(c)) [16].

3.2 B-site 양이온 교환법

B-site 양이온 교환법은 앞서 말했듯이 활성화 에너지가 가장 크기 때문에 다른 이온 교환법에 비해 이온 교환이 가장 어렵다. 또한,

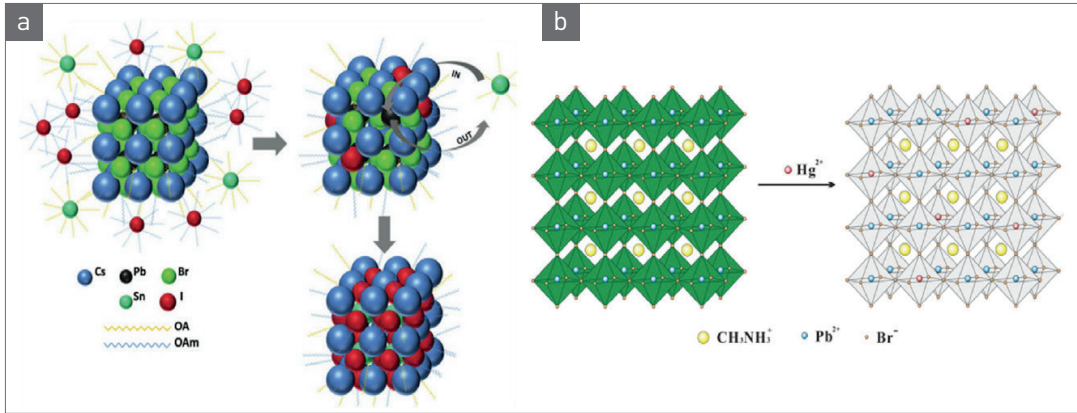


그림 5 ▶ (a) Schematic of the ion exchange process in CsPbBr₃ NCs upon adding the SnI₂ precursor [18]. (b) MAPbX₃ perovskite NCs were applied for ultra-trace Hg²⁺ detection based on surface ions exchange mechanism [20].

[BX₆]⁴⁻는 페로브스카이트 격자를 안정화시켜 금속 양이온 교환을 더욱 억제한다. B-site 양이온 교환을 위해 Sn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Al³⁺ 등과 같은 금속 이온들이 시도되었다. Mello Donga 그룹은 콜로이드 CsPbBr₃ 나노결정에서 부분 양이온 교환을 허용하는 방법을 처음 보고하였다 [17]. CsPb_{1-x}M_xBr₃ 나노결정(M = Sn²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, 0 < x ≤ 0.1)을 형성하기 위해 여러 양이온들이 사용되었다. Yang 그룹은 다양한 Sn²⁺ 할로겐화물을 사용하여 CsPbX₃ 나노결정의 빠르고 제어 가능한 양이온 교환을 보여주었다 (그림 5(a)) [18]. 또한, SnX₂ 할로겐 소스와 CsPbX₃ 나노결정이 서로 다른 할로겐 성분인 경우, 양이온 교환 반응이 빨라지며, 이 전략은 Sn²⁺:CsPbX₃ 나노결정을 합성하기 위한 효율적인 방법이다.

Sheldon 그룹은 CsPbBr₃ 나노결정과 AuBr₃를 통해 양이온 교환법을 증명하였으며, CsPbX₃ 나노결정과 Au halides 간의 이온 교환 반응을 연구했다. CsPbX₃와 Au⁺ 할로겐화

물의 반응은 PLQY가 상당히 높은 CsPbX₃ 나노결정으로 둘러싸인 Au 나노결정을 합성할 수 있었다 [19]. Deng 그룹은 그림 5(b)와 같이 MAPbBr₃ 나노결정의 Pb²⁺를 Hg²⁺로 치환함으로써 녹색 PL 세기가 감소하는 것을 통해 양이온 교환이 발생했음을 알 수 있었다 [20].

3.3 A-site 양이온 교환법

A-site 양이온 교환법은 양이온의 크기가 다른 이온들에 비해 상대적으로 크기 때문에 이온의 이동이 불리하며, 이온 교환이 발생하기 어렵다. 그리하여 기존의 A-site 양이온보다 크기가 비슷하거나 작은 이온을 사용하여 양이온 교환이 이루어진다. Chen 그룹은 먼저 MAPbX₃ 나노결정에서 MA⁺를 FA⁺로 A-site 양이온 교환을 보고하였다 [21]. FA(ac)을 MAPbBr₃ 나노결정 용액에 넣고, FA⁺ 양이온 교환 반응을 수행하였다. 그 결과, 69%의 높은 PLQY를 갖는 FAPbX₃ 나노결정을 합성하였다 (그림 6).

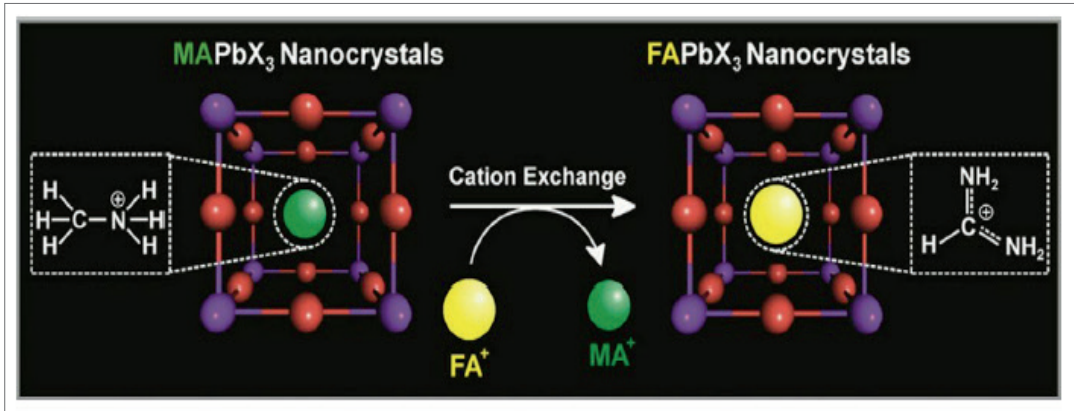



그림 6 ▶ Schematic of the solid-liquid-solid cation exchange within the cubic perovskite crystal structure from MAPbX₃ NCs to FAPbX₃ NCs [21].

이온 지름이 작은 K⁺의 양이온 교환은 페로브스카이트를 형성하기 위한 tolerance factor와 대칭도를 떨어지지만, 이온 교환에 의한 변형은 잘 견딜 수 있는 것으로 알려져 있다. Li 그룹은 CsPbBr₃ 나노결정의 광학적 특성과 안정성을 향상시키기 위해 K⁺ 교환을 사용했다고 보고했다 [22]. K⁺을 도핑한 CsPbX₃ 나노결정(K-CPB-NCs)은 빛과 열에 대한 안정성이 현저히 높았으며, 도펀트로 사용된 올레산칼륨의 사용량(K/Cs 몰비=1.5/1)을 정밀히 조절하여 PLQY를 65%에서 83%로 높일 수 있었다. 또한, 기존의 CsPbX₃ 나노결정은 온도 50°C, 상대습도 60%인 환경에서 PL 세기가 45시간 후 50%로 감소한 반면, K-CPB-NCs는 153 시간 후에도 100% PL 강도 세기를 유지할 수 있었다.

4. 맺음말

지금까지 콜로이드 할로젠화 페로브스카이트 나노결정의 다양한 구조 및 조성 변화에 대해 간단히 알아보았다. 그 중에서 최근 간편한 합성 후 공정법으로 떠오르고 있는 이온 교환법에 대해 최근 연구 동향에 대해 기술하였다. 이온 교환법은 다양한 변수와 어려움이 존재하는 페로브스카이트 합성에서 기존에 존재하지 않았던 조성을 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 어려운 합성법을 손쉬운 방법으로 대체 가능하게 해준다. 더욱 상세하게는, 콜로이드 할로젠화 페로브스카이트 나노결정에서 가장 반응이 쉬운 X-site 음이온 치환법부터 상대적으로 치환이 어려운 A, B-site 양이온 치환법까지 다양한 이온 치환법을 소개하였다. 현재 할로젠화물 페로브스카이트 나노결정에 대한 연구는 다양한 광학 분야에서 계속하여 기록을 경신하고 있으며, 그 속에서 이온 교환법은 연구의 다양성을 높이는 역할을 독특히

하고 있다. 앞으로의 이온 교환법에 대한 지속적인 연구개발은 광소자 및 광전소자 뿐만 아

니라 다양한 산업 분야 기술의 발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] H. Huang, M. I. Bodnarchuk, S. V. Kershaw, M. V. Kovalenko, and A. L. Rogach, *ACS Energy Lett.*, 2, 2071 (2017).
- [2] J. Kang and L. W. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 489 (2017).
- [3] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, and L. Manna, *Nat. Mater.*, 17, 394 (2018).
- [4] A. M. Glazer, *Acta Cryst.*, A31, 756 (1975).
- [5] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, and A. P. Alivisatos, *Science*, 306, 1009 (2004).
- [6] L. De Trizio and L. Manna, *Chem. Rev.*, 116, 10852 (2016)
- [7] H. Jiang, S. Cui, Y. Chen, and H. Zhong, *Nano Select*, 2, 2040 (2021)
- [8] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O' Regan, A. Walsh, and M. S. Islam, *Nat. Commun.*, 6, 7497 (2015).
- [9] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, 15, 5635 (2015).
- [10] Q. A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, and L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 10276 (2015).
- [11] L. Peng, J. Geng, L. Ai, Y. Zhang, R. Xie, and W. Yang, *Nanotechnology*, 27, 335604 (2016).
- [12] S. Ye, M. Zhao, J. Song, and J. Qu, *Nano Res.*, 11, 4654 (2018)
- [13] Y. Liu, F. Li, Q. Li, K. Yang, T. Guo, X. Li, and H. Zeng, *ACS Photonics*, 5, 4504 (2018).
- [14] Z. Zhang, Z. Chen, L. Yuan, W. Chen, J. Yang, B. Wang, X. Wen, J. Zhang, L. Hu, J. A. Stride, G. J. Conibeer, R. J. Patterson, and S. Huang, *Adv. Mater.*, 29, 1703214 (2017)
- [15] H. Bian, D. Bai, Z. Jin, K. Wang, L. Liang, H. Wang, J. Zhang, Q. Wang, and S. Liu, *Joule*, 2, 1500 (2018).
- [16] B. A. Koscher, N. D. Bronstein, J. H. Olshansky, Y. Bekenstein, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 12065 (2016).
- [17] W. van der Stam, J. J. Geuchies, T. Altantzis, K. H. W. van den Bos, J. D. Meeldijk, S. Van Aert, S. Bals, D. Vanmaekelbergh, and C. de Mello Donega, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 4087 (2017).
- [18] M. Li, X. Zhang, K. Matras-Postolek, H. S. Chen, and P. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 6, 5506 (2018).
- [19] B. J. Roman, J. Otto, C. Galik, R. Downing, and M. Sheldon, *Nano Lett.*, 17, 5561 (2017).
- [20] L. Q. Lu, T. Tan, X. K. Tian, Y. Li, and P. Deng, *Anal. Chim. Acta*, 986, 109 (2017).
- [21] K. Hills-Kimball, Y. Nagaoka, C. Cao, E. Chaykovsky, and O. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 5, 5680 (2017).
- [22] S. Huang, B. Wang, Q. Zhang, Z. Li, A. Shan, and L. Li, *Adv. Opt. Mater.*, 6, 1701106 (2018).

저/자/약/력



성명 이용민

학력 2019년
2019년 - 현재

고려대학교 신소재공학과 학사
고려대학교 반도체시스템공학과 석박통합과정



성명 오승주

학력 2007년
2014년

B.S. in Materials Science and Engineering, Korea University
Ph.D. in Materials Science and Engineering,
University of Pennsylvania

경력 2015년 - 2019년
2020년 - 현재

고려대학교 신소재공학과 조교수
고려대학교 신소재공학과 부교수
