

CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 소결 조건 연구

전민기* · 레자울 카비르* · 알타바즈 키라코시안* · 최지훈*†

Calcination Condition of CsPbBr₃-SiO₂ Composite Nanoparticles

Min-Gi Jeon*, Rezaul MD Kabir*, Artavazd Kirakosyan*, Jihoon Choi*†

ABSTRACT: Owing to the superior optoelectronic properties, halide perovskites have emerged as next-generation materials for display application. In this study, we reported a novel route for CsPbBr₃ calcination into porous SiO₂ nanoparticles to overcome the stability issues of halide perovskite *via* a spatial confinement of crystal growth within SiO₂ pores. The resulting CsPbBr₃-SiO₂ nanoparticles exhibited the photoluminescence (PL) emission peak at 515 nm under optimal calcination condition. In several polar solvents, PL properties of CsPbBr₃-SiO₂ nanoparticles was maintained owing to the enclosed pores during calcination process, suggesting their promising application for display color conversion film.

초 록: 할라이드 페로브스카이트 물질은 우수한 광전특성으로 인해 차세대 디스플레이에 응용시킬 물질로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 다공성 SiO₂ 나노입자의 기공 내부에서 제한시킨 결정 성장을 통하여 할라이드 페로브스카이트의 안정성 문제를 해결한, CsPbBr₃의 새로운 소결법을 제안한다. 최적의 소결 조건에서 소결된 CsPbBr₃-SiO₂ 나노입자는 515 nm의 발광 피크를 나타낸다. CsPbBr₃-SiO₂ 나노입자는 소결 과정 중 닫힌 기공에 말미암아 몇종의 극성 용매 속에서도 안정적으로 발광 특성을 유지할 수 있었으며, 이는 디스플레이용 색변환 필름으로서의 응용 가능성을 보여준다.

Key Words: 할라이드 페로브스카이트(Halide perovskite), 템플릿 캡슐화(Template capsulation), 산화규소(SiO₂), 다공성 나노입자(Porous nanoparticle)

1. 서 론

할라이드 페로브스카이트 물질은 긴 캐리어 확산거리, 높은 양자효율, OLED나 QLED 이상의 색순도 등의 우수한 물성으로 말미암아 차세대 디스플레이용 물질로 주목받고 있다[1-3]. 기존 물질보다 색순도가 높은 새로운 물질을 디스플레이 공정에 적용함에 있어, 기존 양자점 물질을 새로운 물질로 대체한 균일 박막의 제작만이 요구되는 색변환 필름에의 적용은 가장 효과적인 접근법 중 하나이며, 할라이드 페로브스카이트 물질 기반 색변환 필름을 구현하려

는 다양한 연구들이 진행되고 있다[4]. 저렴한 용액공정만으로도 기존 40 nm 정도이던 양자점 기반 색변환 필름의 발광 스펙트럼 반가폭을 그 절반인 20 nm 수준까지 줄여 더 선명한 색을 구현할 수 있는 우수한 할라이드 페로브스카이트 물질 기반 색변환 필름의 상용화를 위해, 당면한 가장 큰 문제는 물질 자체의 안정성이다. 할라이드 페로브스카이트 물질은 빛이나 대기 중의 산소나 수분과 쉽게 반응해, 할로젠 이온의 확산이나 중간상 형성을 통한 결함 생성 및 결정상 붕괴 등이 일어난다[5]. 이런 할라이드 페로브스카이트 물질의 열악한 열적·화학적 안정성을 해결하려

Received 29 June 2022, received in revised form 10 August 2022, accepted 18 August 2022

*Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University

†Corresponding author (E-mail: Jihoonc@cnu.ac.kr)

러 시도가 행해지고 있는데, 현재까지 가장 효과적인 방법은 페로브스카이트 물질을 다른 안정한 물질로 감싸는 template capsulation 법이라고 할 수 있다.

MOF, Zeolite, SiO₂ 등의 다양한 종류의 안정한 template 물질들과 페로브스카이트의 복합화가 여러 연구자들에 의해 시도되었다[6-8]. 기존의 template 물질들은 그 자체의 크기 혹은 페로브스카이트 물질이 들어갈 기공이 불균일한 분포를 가져, 광학적 특성의 차이가 발생하거나 균일한 박막 공정에서의 적용이 힘들었다는 문제점이 있다.

이에 본 연구에서는 정립된 합성법으로 균일한 기공크기와 입자크기를 가지는 단분산 나노입자가 제작 가능한 다공성 SiO₂를 template으로 삼아, CsPbBr₃ 할라이드 페로브스카이트와의 복합 소결 조건을 시험하였다. 최적의 광학적 특성과 균일한 분산도를 가진 색변환 필름용 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 합성을 위해 물 비와 소결 온도를 조절하여 소결이 수행되었고, 합성된 복합 나노입자는 극성 용매를 이용한 세척 과정과 분산된 상태에서도 PL 특성을 안정적으로 유지하였다.

2. 실험

2.1 재료

Cetrimonium bromide (98%, CTAB), tetraethyl orthosilicate (98%, TEOS), ammonium hydroxide (28-30%), ethyl alcohol anhydrous (99.5%)는 Sigma Aldrich 사에서 구매하였다. Cesium bromide (99.9%, CsBr), lead bromide (98%, PbBr₂)는 Alfa Aesar 사에서 구매하였고, dimethyl sulfoxide (99.8%, DMSO)는 대정화금에서 구매하였다. 모든 시약은 별도의 정제없이 그대로 사용되었다.

2.2 다공성 SiO₂ 나노입자의 합성

다공성 SiO₂ 나노입자의 합성에 있어, 수정된 Stöber법이 사용되었다. 먼저, 600 mL의 탈이온수에 3 mM의 CTAB을 분산시켜 40°C에서 30분간 교반하였다. 250 mL의 에탄올과 4.7 mL의 ammonium hydroxide를 CTAB 용액에 섞은 다음, 4.7 mL의 TEOS를 추가로 투입하였다. 용액을 60°C에서 48시간 동안 교반한 다음 상온까지 식힌 뒤, 에탄올을 여러 번 세척하고 필터링하여 60°C 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 합성된 나노입자는 튜브 전기로 안에 넣고 500°C로 3시간 동안 가열하여 잔류 계면활성제를 완전히 제거한 후 사용되었다.

2.3 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 합성

준비된 다공성 SiO₂ 나노입자와 3:1에서 1:3까지의 다른 물 비를 가지는 CsBr, PbBr₂를 CsBr/PbBr₂:SiO₂ = 1:2의 중량 비로 섞어 곱게 갈아낸 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 박스 오븐으로 옮겨 300-800°C의 고온에서 3시간 동안 소결하였다

(5°C/분의 승온속도, 대기 분위기에서 진행). 소결 후 얻어진 입자는 탈이온수로 세 번 세척하여 반응하지 않은 잔류 물을 제거하였다. 마지막으로, 합성된 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자는 극성 용매(DMSO, ethanol, 탈이온수)에 분산시켜 측정에 사용되었다.

2.4 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 특성 분석

CsPbBr₃-SiO₂ 복합체의 광학적 특성 분석은 Hitachi 사의 F-7000 fluorescence spectrometer와 Shimadzu 사의 UV-2600 UV-Vis spectrometer 제품을 사용하여 측정되었다. 시료의 양자효율 값은 기준 시료인 9,10-diphenylanthracene을 에탄올에 녹인 표준 샘플(양자효율 = 90%)과의 비교를 통해 측정하였다. 나노입자의 전자현미경 이미지는 JEOL 2010 transmission electron microscopy (TEM)을 사용하여 얻어졌다. 복합체의 결정구조는 Bruker AXS D8 diffractometer 장비를 이용한 X-ray diffraction (XRD)을 통해 얻어졌다(Cu-Kα, λ = 1.54 Å).

3. 결과 및 고찰

CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 모재로써 사용될 SiO₂ 나노입자의 특성을 평가하기 위해, 합성된 다공성 SiO₂ 나노입자의 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 1(a)에서 보이듯이 균일한 직경을 가지는 SiO₂ 나노입자가 성공적으로 합성되었으며(직경 ~201.6 ± 10.1 nm), SiO₂ 나노입자의 표면에 2-3 nm 크기의 균일한 기공이 고르게 발달되어 있는 것을 Fig. 1(b)의 TEM 이미지 상에서 확인할 수 있어, 수정된 Stöber 법이 다공성 SiO₂ 나노입자의 합성에 있어 적합하다는 것을 보여준다.

앞서 균일한 입자 크기와 기공 분포를 확인한 다공성 SiO₂ 나노입자를 모재로 이용해 CsBr, PbBr₂ 전구체와의 복합 및 소결 과정 후, CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 형태와 광학적 특성 분석이 진행되었다.

Fig. 2(a)는 300-800°C의 각기 다른 온도에서 소결된 복합 나노입자의 Photoluminescence (PL) 특성을 보여준다. 500-700°C 구간의 온도에서 소결된 입자들은 그 피크가 511-515 nm에 해당하는 파장의 빛 방출을 보인다. 이는 보통

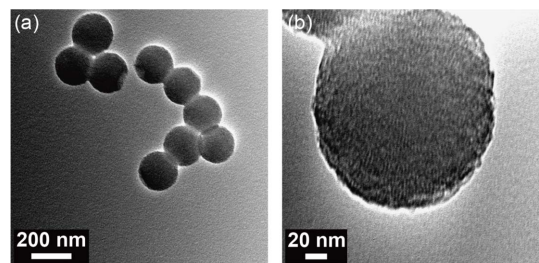


Fig. 1. TEM images of porous SiO₂ nanoparticles

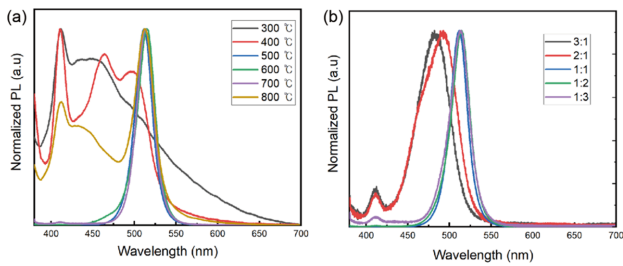


Fig. 2. PL spectra of CsPbBr₃-SiO₂ calcinated at different conditions. (a) T = 300-800°C (CsBr:PbBr₂ = 1:1), (b) CsBr:PbBr₂ = 3:1-1:3 ratio (T = 500°C)

~525 nm의 피크에서 빛을 방출하는 벌크 CsPbBr₃ 결정에서 보이는 것보다 10 nm 정도 blue shift된 것으로, CsPbBr₃ 양자점에서의 방출 피크와 유사하다[9,10]. 이 방출 파장의 blue shift는 CsPbBr₃가 단순히 SiO₂와 섞여 굳은 것이 아닌, SiO₂의 기공 안을 채우면서 합성되어 있음을 간접적으로 시사한다. 다공성 SiO₂ 나노입자를 모재로 삼지 않았을 때의 결정 성장과 다르게 몇 nm 수준의 기공 안에서 결정의 성장을 제한받은 SiO₂ 기공 안의 CsPbBr₃ 나노결정은, CsPbBr₃ 양자점과 유사하게 양자구속 효과를 받아 방출하는 빛의 파장이 blue shift 되어있는 상태로 볼 수 있다. PbBr₂의 녹는점인 373°C보다 낮은 온도에서 소결된 입자는 정상적으로 발광하는 결정을 형성하지 못했음과, 그 이상인 400°C의 온도에서는 결정의 형성은 진행되나 여전히 우수한 광학 특성을 지니는 나노입자의 복합 소결에 있어 부족한 온도임을 PL 측정에서 명확히 알 수 있다. 또한 CsPbBr₃와 그 전구체가 모두 증발할 수 있는 800°C 이상의 너무 높은 온도는 복합체의 발광 특성을 저해하는 것으로 보인다.

Fig. 2(b)는 전구체인 CsBr:PbBr₂의 몰 비율을 3:1부터 1:3까지 바뀌가며 500°C에서 소결한 복합 나노입자의 PL 특성을 보여준다. CsPbBr₃의 화학양론에 가장 맞는 1:1의 몰 비에서 가장 높은 양자효율을 보여주었다. 높은 비율의 CsBr가 들어간 샘플의 경우에는 blue shift된 방출을 보여주었는데, 이는 과량의 Cs⁺ 이온으로 인해 용이하게 된 Cs-rich한 Cs₄PbBr₆ 상의 형성과 그에 따른 방출 파장의 blue shift로 생각된다. 반대로 과량의 Pb²⁺ 이온이 투입된 경우에는 방출 파장 대역의 변화가 크게 없는데, Pb-rich한 CsPb₂Br₅ 상은 간접 밴드갭 물질이기 때문에 결함이나 도핑이 없이는 발광하지 않아, CsPb₂Br₅ 상의 형성이 방출 파장 대역에 영향을 미치지 않고 단순히 양자효율의 저하 만을 불러온다고 추측할 수 있다.

Fig. 3(a)-(f)는 300-800°C에서 소결된 CsPbBr₃-SiO₂ 나노입자의 TEM 이미지이다. 500°C까지는 모재인 SiO₂ 나노입자가 구형을 유지하고 있으나, 600°C 이상의 온도에서는 입자의 형태가 붕괴되며 서로 달라붙는 현상을 보인다. 이는 해당 온도에서 SiO₂ 입자 단일로 고온 소결을 진행할 때는

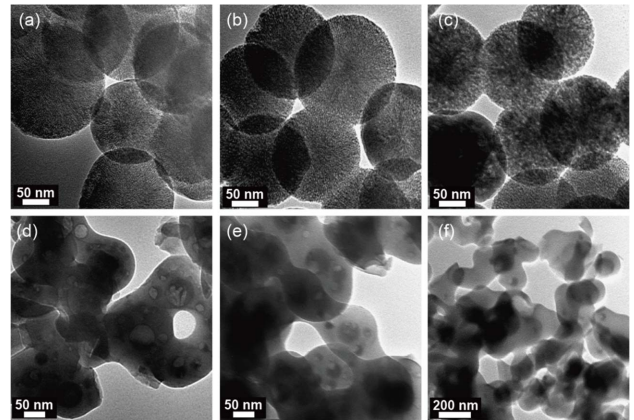


Fig. 3. TEM images of CsPbBr₃-SiO₂ nanoparticles calcinated at (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, and (f) 800°C

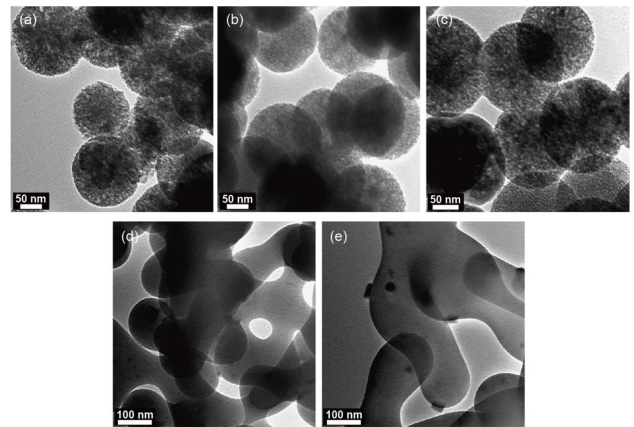


Fig. 4. TEM images of CsPbBr₃-SiO₂ nanoparticles calcinated with CsBr:PbBr₂ ratios of (a) 3:1, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2, and (e) 1:3

생기지 않는 현상으로, PbBr₂가 SiO₂와 반응해 Pb₄(SiO₄)Br₄의 조성으로 대표되는 Br이 복합된 Pb-silicate 상의 형성과 그에 따른 입자 붕괴로 생각할 수 있다[11].

Fig. 4(a)-(e)는 3:1부터 1:3까지 다른 CsBr:PbBr₂ 몰 비로 500°C에서 소결한 CsPbBr₃-SiO₂ 나노입자의 TEM 이미지이다. 1:1부터 3:1까지의 몰 비를 가진 샘플들의 경우 나노입자가 구형을 유지하고 있으나, Pb²⁺이온이 더 많은 1:2와 1:3의 몰 비에서는 같은 온도임에도 나노입자가 붕괴되어 버림을 관측할 수 있다. 과량의 Pb²⁺이온의 존재 하에선 앞선 실험에서의 나노입자 붕괴 임계 온도인 600°C보다 낮은 온도에서도 입자의 붕괴를 일으킴을 보여주는 이 결과는, 앞선 Pb-Silicate 중간상 형성이 나노입자의 붕괴 원인이라 추측한 가설을 뒷받침하고 있다.

Fig. 5는 1:1의 CsBr:PbBr₂ 몰 비, 500°C 조건에서 소결한 CsPbBr₃-SiO₂ 샘플의 XRD 측정 결과이다. PDF# 54-0752와

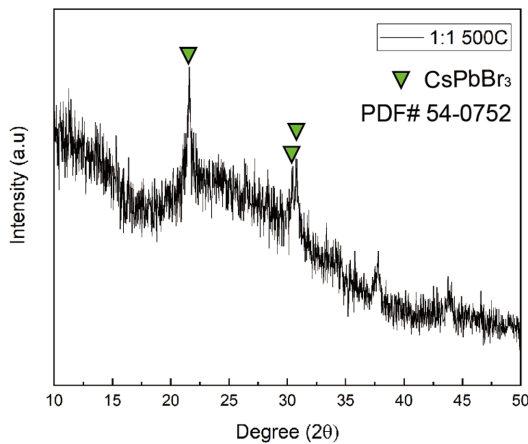


Fig. 5. XRD spectra of CsPbBr₃-SiO₂ nanoparticles

일치하는 명확한 CsPbBr₃의 결정 피크가 나타나, CsPbBr₃ 결정이 성공적으로 합성되었음을 보인다[12].

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 SiO₂ 나노입자를 매트릭스로 삼는 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 소결을 통한 합성 조건을 시험하였다. 균일한 크기와 기공을 가진 다공성 SiO₂ 나노입자는 수정된 Stöber법을 이용해 합성된 뒤, CsBr과 PbBr₂와의 혼합과 이어지는 소결을 통해 CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자가 성공적으로 합성되었다. 복합 나노입자는 PbBr₂의 녹는점인 373°C보다 더 높은 온도에서 소결 시에 더 우수한 광학적 특성을 보였으나, 500°C를 초과하는 온도에서는 양자효율의 감소와 더불어 구형의 입자 구조가 붕괴하는 것이 TEM 이미지 상에서 관측되었다. 합성 시 전구체의 몰 비율이 1:1일 때 가장 높은 발광 강도와 양자효율을 보여주었으며, 이는 CsPbBr₃의 화학양론적인 비와 일치하는 결과이다. 과량의 Pb²⁺ 이온의 존재 하에서 활발해지는 Pb-Silicate 중간상 형성은 SiO₂의 나노입자 구조 붕괴를 촉진시킨다. CsPbBr₃ 결정의 합성은 XRD 분석과 PL 분석을 통해 확인되었다. CsPbBr₃-SiO₂ 복합 나노입자의 발광 피크는 CsPbBr₃의 벌크 결정보다 10 nm만큼 blue shift된 515 nm과 일치하며 높은 발광 효율을 보여, SiO₂의 기공 안에서 결정 크기를 제한 받아 양자구속 효과를 보이고 있음을 시사한다. 합성된 복합 나노입자는 3번의 세척 과정 후 극성 용매 속에서도 발광 특성을 안정적으로 유지하였다. 본 연구는 차세대 광전소자 물질인 CsPbBr₃의 안정성을 크게 높일 수 있는 SiO₂와의 복합화에 있어, 최적의 광전특성을 위해 소결 온도와 전구체의 몰 비의 세밀한 조절이 필수적임을 시사하며, 안정적인 페로브스카이트 복합 소재 합성을 위한 기준을 제시하고 있다.

후 기

본 연구는 2022년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다(No.NRF-2022R1A2C2003373).

REFERENCES

1. Stranks, S.D., and Snaith, H.J., "Metal-halide Perovskites for Photovoltaic and Light-emitting Devices," *Nature Nanotechnology*, Vol. 10, 2015, pp. 391-402.
2. Huang, J., Yuan, Y., Shao, Y., and Yan, Y., "Understanding the Physical Properties of Hybrid Perovskite for Photovoltaic Applications," *Nature Review Materials*, Vol. 2, 2017, 17042.
3. Cho, H., Jeong, S.-H., Park, M.-H., Kim, Y.-H., Wolf, C., Lee, C.-L., Heo, J.H., Sadhanala, A., Myoung, N., Yoo, S., Im, S.H., Friend, R.H., and Lee, T.-W., "Overcoming the Electroluminescence Efficiency Limitations of Perovskite Light-emitting Diodes," *Science*, Vol. 350, Issue 6265, 2015, pp. 1222-1225.
4. Lee, H., Park, J., Kim, S., Lee, S.-C., Kim, Y.-H., and Lee, T.-W., "Perovskite Emitters as a Platform Material for Down-Conversion Applications," *Advanced Materials Technologies*, Vol. 5, Issue 10, 2020, 2000091.
5. Huang, S., Li, Z., Wang, B., Zhu, N., Zhang, C., Kong, L., Zhang, Q., Shan, A., and Li, L., "Morphology Evolution and Degradation of CsPbBr₃ Nanocrystals under Blue Light-Emitting Diode Illumination," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 8, 2017, pp. 7249-7258.
6. Hou, J., Chen, P., Shukla, A., Krajnc, A., Wang, T., Li, X., Doasa, R., Tizei, L.H.G., Chan, B., Johnstone, D.N., Lin, R., Schulli, T.U., Martens, I., Appadoo, D., Ari, M.S., Wang, Z., Wei, T., Lo, S.-C., Lu, M., Li, S., Namdas, E.B., Mali, G., Cheetham, A.K., Collins, S.M., Chen, V., Wang, L., and Bennett, T.D., "Liquid-phase Sintering of Lead Halide Perovskites and Metal-organic Framework Glasses," *Science*, Vol. 374, Issue 6567, 2021, pp. 621-625.
7. Sun, J.-Y., Rabouw, F.T., Yang, X.-F., Huang, X.-Y., Jing, X.-P., Ye, S., and Zhang, Q.-Y., "Facile Two-Step Synthesis of All-Inorganic Perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, and I) Zeolite-Y Composite Phosphors for Potential Backlight Display Application," *Advanced Functional Materials*, Vol. 27, Issue 45, 2017, 1704371.
8. Zhang, Q., Wang, B., Zheng, W., Kong, L., Wan, Q., Zhang, C., Li, Z., Cao, X., Liu, M., and Li, L., "Ceramic-like Stable CsPbBr₃ Nanocrystals Encapsulated in Silica Derived from Molecular Sieve Templates," *Nature Communications*, Vol. 11, 2020, 31.
9. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M.I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C.H., Yang, R.X., Walsh, A., and Kovalenko, M.V., "Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskite (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut," *Nano Letters*, Vol. 15, No. 6, 2015, pp. 3692-3696.
10. Zhang, X., Wang, W., Xu, B., Liu, S., Dai, H., Bian, D., Chen, S., Wang, K., and Sun, X.W., "Thin Film Perovskite Light-emitting

- Diode Based on CsPbBr₃ Powders and Interfacial Engineering,” *Nano Energy*, Vol. 37, 2017, pp. 40-45.
11. Riebe, H.-J., and Keller, H.-L., “ChemInform Abstract: Preparation and Crystal Structures of the First Two Members of a New Type of Lead(II) Oxyhalides, Pb₄(SiO₄)X₄ (X: Cl, Br)” *ChemInform*, Vol. 20, Issue 46, 1989.
 12. Tenailleau, C., Aharon, S., Cohen, B.-E., and Etgar, L., “Cell Refinement of CsPbBr₃ Perovskite Nanoparticles and Thin Films,” *Nanoscale Advances*, Vol. 1, 2019, pp. 147-153.