



Cesium Lead Halide 페로브스카이트 양자점의 음이온 교환 반응 동역학

이시맥^a, 정현성^a, 박운익^a, 임현섭^{b,*}, 방지원^{a,*}

^a한국세라믹기술원 전자융합소재본부 나노융합소재센터, ^b전남대학교 화학과

Anion Exchange Reaction Dynamics in Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots

See Maek Lee^a, Hyunsung Jung^a, Woonik Park^a,
Hyunseob Lim^{b,*} and Jiwon Bang^{a,*}

^aKorea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic Conversion Materials Division, Jinju 52852, Korea

^bDepartment of Chemistry, Chonnam National University (CNU), Gwangju, 61186, Republic of Korea

(Received 4 October, 2018 ; revised 23 October, 2018 ; accepted 25 October, 2018)

Abstract

Cesium lead halide perovskite quantum dots (QDs) have recently emerged as highly promising opto-electronic materials. Despite the relative facile anion exchange reactions in cesium lead halide perovskite QDs, in depth study of the anion exchange reactions such as reaction kinetics are required that can provide insight into the crystal transformation in the cesium lead halide perovskite QDs. Herein, we investigated the anion exchange reaction from CsPbI₃ QDs to CsPbBr₃ QDs with varying the particle size of the starting CsPbI₃ QDs. By characterizing the PL spectra in the anion exchange reaction process, we observed that discontinuous PL peak shifts during I-to-Br anion exchange reaction in starting CsPbI₃ QDs over a critical size. Origin of the discontinuous I-to-Br anion exchange kinetics are mainly due to thermodynamically unstable nature of the CsPb(Br/I)₃ alloy QDs.

Keywords : Cesium lead halide, Quantum dots, Anion exchange, Surface

1. 서 론

유-무기 하이브리드 페로브스카이트 (APbX₃, A=CH(NH₂)₂, CH₃NH₃, and X=Br, I, Cl) 물질은 가시광선 대역에서의 강한 흡광 특성, 밝은 형광 및 좁은 형광 반치폭, 높은 전하 이동도 및 defect tolerance 특성으로 태양전지, 광검출기, 발광다이오드(LED) 및 레이저 등에 활용 가치가 뛰어나다 [1-5]. 구체적으로 MAPbX₃ 페로브스카이트를 광활성 층으로 이용한 태양전지의 광전변환효율은 지난 몇 년 사이 급속도로 발전되어 현재는 약 20% 이상의 효율을 보이고 있으며 [6], 뛰어난 색순도 및 10% 이상의 외부 양자효율을 가지는 발광다이오드(LED)는 차세대 발광 소자로 큰 관심을 모으고 있다 [7]. 하지만, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 수분 및 열에 노출되었을 때, 납 할로겐화물 및 휘발성 유기 성분으로 분해된 뒤, 유기성분이 휘발되어 수명에 악영향을 미치는 문제점을 가지고 있다 [8].

최근에 보고된 all inorganic cesium lead halide perovskite (CsPbX₃, X=Br,I,Cl) 양자점은 유-무기 하

*Corresponding Author: Jiwon Bang, Hyunseob Lim
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic Conversion Materials Division, Jinju 52852, Republic of Korea
Tel: +82-55-792-2677 ; Fax: +82-55-792-2492
Department of Chemistry, Chonnam National University (CNU), Gwangju, 61186, Republic of Korea
Tel: +82-60-530-3375 ; Fax: +82-60-530-3389
E-mail: jwbang@kicet.re.kr, hslim17@jnu.ac.kr

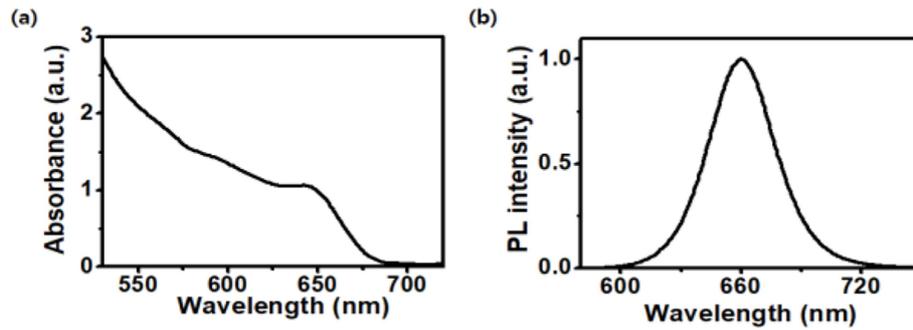


Fig. 1. Optical (a) absorption, and (b) photoluminescence of the CsPbI₃ QDs dispersed in hexane.

이브리드 페로브스카이트에 비해 뛰어난 안정성을 가지며, 넓은 대역의 흡광능력 및, 크기 및 조성을 조절하여 가시광선 전 대역에 대하여 밝고 좁은 색 순도의 형광을 방출하며, 이러한 뛰어난 광학적 특성을 이용하여 다양한 광전자 소재에 대한 응용연구가 활발히 이루어지고 있다 [1,9,10].

한편 이미 합성된 lead halide 페로브스카이트 나노입자에 다른 종류의 halide 음이온을 주입하였을 때 음이온 교환 반응이 일어나고, 이러한 음이온 교환 반응을 통해 다양한 조성의 lead halide 페로브스카이트 나노입자를 합성할 수 있다 [11]. 하지만, 아직까지 lead halide 페로브스카이트 양자점의 음이온 교환 반응 동역학에 관한 연구는 미약한 실정이다 [11-13].

본 연구에서는 고온 열분해 방법으로 CsPbI₃ 페로브스카이트 양자점을 합성한 후, 유기용매에 분산된 CsPbI₃ 페로브스카이트 양자점에 Br⁻ 이온을 첨가하여 상온에서 음이온 교환 반응을 유도하고 형광 특성의 변화를 통해 음이온 교환 반응의 동역학을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 CsPbI₃ 양자점 합성

Round bottle flask에 Cs₂CO₃ 100 mg, 1-octadecene (1-ODE) 5 mL, oleic acid (OA) 0.3 mL를 온도 120°C에서 1시간 동안 진공분위기에서 교반 가열 한 뒤, 아르곤 분위기에서 150°C로 20분 동안 가열하여 Cs-oleate 전구체를 만든다. 이후 반응용기의 온도를 100°C로 유지한다.

3 neck-round bottle flask에 PbI₂ 125 mg, 1-ODE 10 mL, OA 1 mL, oleylamine (OLA) 1 mL을 loading하여 120°C에서 1시간 동안 진공상태에서 가열 후, 아르곤 가스 분위기에서 140°C ~ 170°C로 승온하여, 제조한 Cs-oleate 용액 0.8 mL를 빠르게 주입한 뒤 ice-water bath로 옮겨 온도를 상온으

로 생각하였다. 이 때 Cs-oleate 주입 온도를 제어하여 CsPbI₃ 양자점의 크기를 조절하였다.

반응 용액 및 잔류물을 제거하기 위해서 CsPbI₃ 양자점 용액에 과량의 Methyl acetate (MeOAc)를 넣고 원심분리하여 CsPbI₃ 양자점을 침전 시킨 후, 침전된 CsPbI₃ 양자점을 Hexane에 분산시켰다.

2.2 CsPbI₃ 양자점의 음이온 교환 반응

CsPbI₃ 양자점의 음이온 교환 반응은 선행 연구 결과를 일부 수정하여 진행하였다 [12]. PbBr₂ 36 mg와 ODE 10 mL, OA 0.4 mL, OLA 0.4 mL를 25 mL 3-neck flask에 넣고 120°C에서 20분 동안 진공 가열하여 oleylammonium bromide를 제조하였으며, hexane에 분산된 CsPbI₃ 양자점에 과량의 oleylammonium bromide를 넣은 뒤 ([Br⁻]/[QD] = 10⁴ ~ 10⁵), 상온에서 교반하여 음이온 교환 반응을 진행하였다.

2.3 CsPbI₃ 양자점의 광학 특성평가

CsPbI₃ 양자점의 흡광 스펙트럼은 SCINCO 사의 UV-visible spectrophotometer S-3100을 이용하여 측정하였으며, 형광 스펙트럼은 395 nm 다이오드 레이저로 광여기하여, Ocean Optics사의 spectrophotometer QE65000 spectrometer로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고온 주입법을 이용하여 합성된 CsPbI₃ 양자점의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. 합성된 CsPbI₃ 양자점은 645 nm에서 band edge 흡수 피크를 보이며, 660 nm에서 excitonic photoluminescence (PL) 피크를 보인다. PL 피크의 반치폭은 39 nm이며, PL quantum yield는 약 80%에 이른다. 그림 1에서 보이는 CsPbI₃ 양자점의 광학적 밴드갭을 통하여, 본 실험에 사용된 양자점의 크기는 약 8 nm를 가질 것으로 판명된다 [8,14].

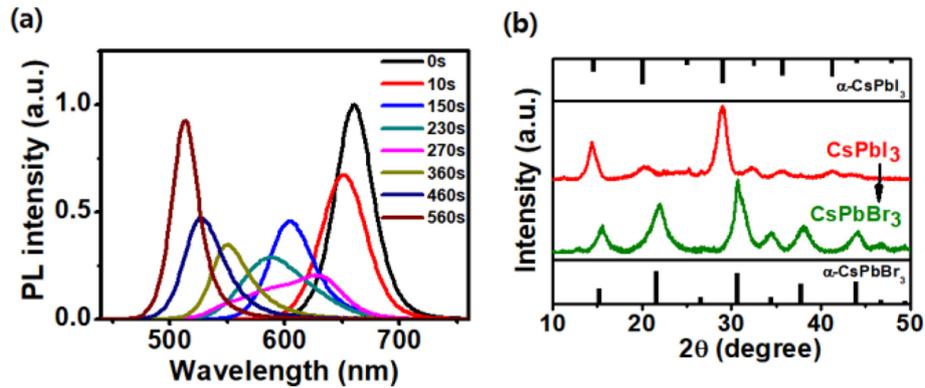


Fig. 2. (a) PL spectra during a CsPbI₃ to CsPbBr₃ QD conversion. (b) Powder XRD patterns of pristine CsPbI₃ QDs (red) and anion exchanged CsPbBr₃ QDs (green), in which the bars on the top and bottom represent the bulk structures of CsPbI₃ and CsPbBr₃, respectively.

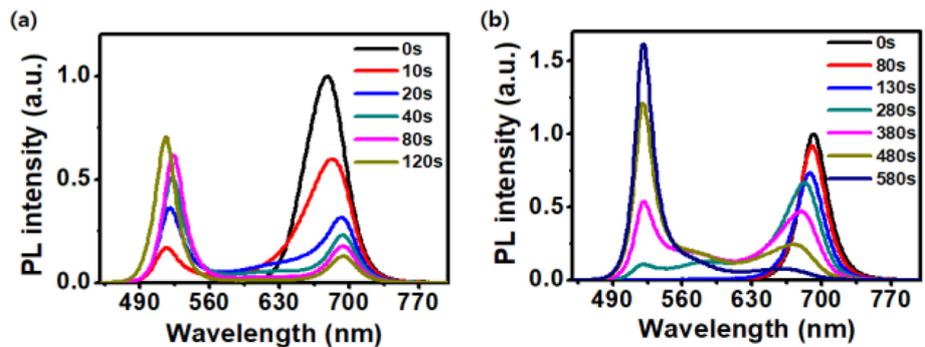


Fig. 3. PL spectra during a CsPbBr₃ to CsPbI₃ NC conversion for two different starting CsPbI₃ QD samples. (a) 678 nm emitting, and (b) 692 nm emitting CsPbI₃ QD samples.

Hexane 용매에 분산된 CsPbI₃ 양자점에 oleylammonium bromide 화합물을 첨가하여 CsPbI₃ 양자점을 CsPbBr₃ 양자점으로 치환하는 음이온 교환 반응을 수행하였다 [12]. 이때 상온에서 음이온 교환 반응을 수행하여 CsPbI₃ 양자점에서 CsPbI_xBr_{3-x} 합금 구조를 거쳐 CsPbBr₃ 양자점으로 전이되는 반응을 서서히 진행하였으며, 반응 과정에서 aliquot 을 채취하여 이들의 PL 스펙트럼을 분석하였다. 그림 2a 와 같이 Br⁻ 이온 주입 후 660 nm의 CsPbI₃ 양자점 PL 피크가 시간이 지남에 따라 점차적으로 청색 이동하며, 560 초 이후에는 PL 피크 이동이 더 이상 일어나지 않으며, 513 nm에서 PL 피크를 보인다. 이는 약 8 nm 크기의 CsPbI₃ 양자점이 충분한 시간이 지난 후 CsPbBr₃ 양자점으로 치환됨을 알 수 있다 [11,12,15]. 또한 그림 2b 에서와 같이 음이온 교환 전 후의 X-ray diffraction (XRD) 패턴 분석을 통하여, CsPbBr₃ 양자점이 음이온 교환 반응으로 CsPbI₃ 양자점으로 전환됨을 확인하였다. 한편, Br⁻ 이온 주입 후 230 초에서는 587 nm 에서 넓은 반치폭을 가지는 PL 특성을 보이며, 270

초에서는 PL 반치폭이 크게 늘어나며 2개 이상의 구별되는 Gaussian PL 모양을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 아마도 CsPbI₃에서 CsPbBr₃로 치환되는 과정의 중간단계인 CsPbI_xBr_{3-x} 합금 구조 상태에서는 격자 내의 Br과 I의 이온크기의 차이에 의해 내부 strain이 발생하여 불안정한 결정구조로써, 보다 안정한 Br-rich 또는 I-rich 합금 구조로 변하여 PL 피크가 청색 편이 하거나 또는 적색 편이 하는 것으로 생각된다[16,17]. 불안정한 합금 구조에서 가역적인 Br과 I의 교환반응이 일어난 이후에, Br⁻ 이온이 과량인 반응용기 내에서 점차적으로 Br⁻ 이온이 CsPbI₃의 I⁻ 이온을 교환하여 CsPbBr₃가 생성되는 반응으로 종결된다. CsPbI₃에서 CsPbBr₃로의 음이온 교환반응의 면밀히 확인하기 위해 입자크기가 다른 CsPbI₃ 양자점에서의 Br⁻ 이온 첨가에 따른 음이온 교환반응의 동역학을 확인하였다 (그림 3). 그림 3(a) 및 3(b)에 사용된 CsPbI₃ 양자점은 각각 678 nm 및 692 nm에서 발광하며, 그림 2에 사용된 약 8 nm 크기의 CsPbI₃ 양자점보다 더 큰 입자크기를 가질 것으로 추측할 수 있다 [14].

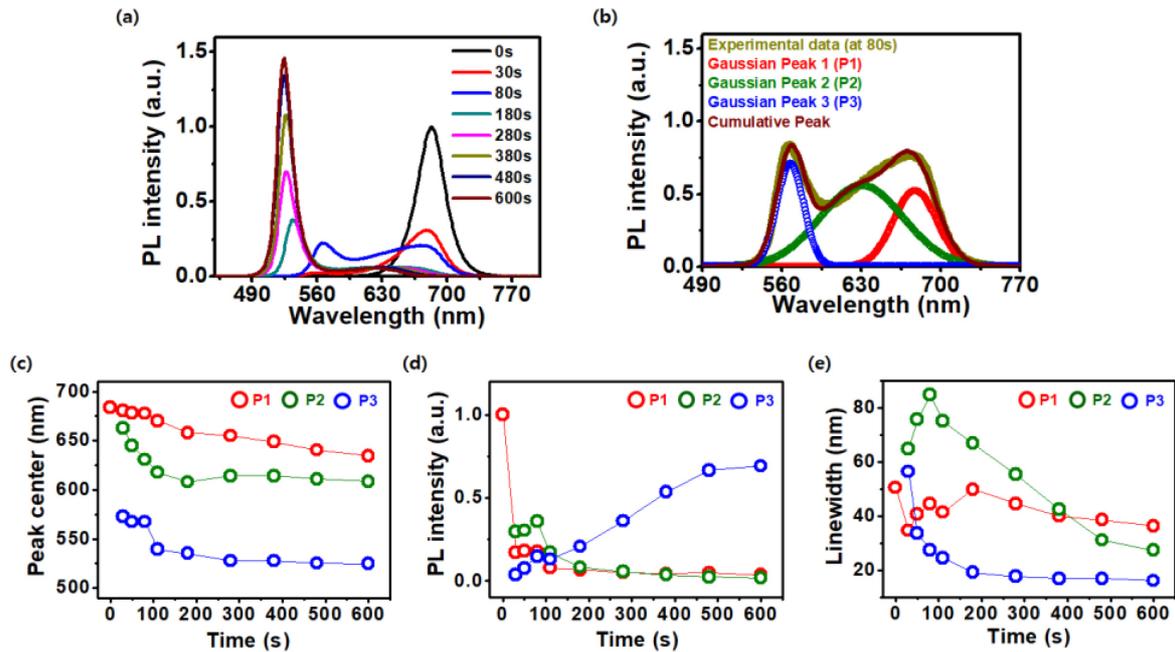


Fig. 4. (a) *In-situ* PL spectra during a CsPbI₃ to CsPbBr₃ QD conversion. (b) PL spectrum at the reaction time of 80s (green) fitted by the sum of three Gaussian peaks (wine), with separate P1 (red), P2 (green), and P3 (blue) components. (c) PL peak center, (d) PL intensities, and (e) PL linewidth of the deconvoluted PL spectra in figure (a).

CsPbI₃ 양자점 용액에 Br⁻ 이온을 첨가한 뒤 음이온 교환반응이 일어나면서 일정시간이 지난 뒤에는 PL 피크가 청색편이 하는 것을 확인하였다. 이때 678 nm에서 발광하는 CsPbI₃ 양자점은 120 초 이후에 음이온 교환 반응이 종결되는 것에 비해 (그림 3(a)), 동일한 음이온 교환 반응 조건에서 692 nm에서 발광하는 CsPbI₃ 양자점은 580 초 이후에도 600 nm 이상의 파장에서 residual PL 피크가 여전히 존재하여, CsPbI₃ 양자점의 크기가 클수록 상온에서 음이온 교환반응이 느리게 일어남을 확인할 수 있다. 이는 나노결정의 입자 크기가 커질수록 음이온 교환 반응이 일어날 표면적이 넓더라도 이온의 확산 활성화 에너지가 높아, 이온이 느리게 이동하기 때문이다 [18]. 또한 그림 2와 비교하여 그림 3에서와 같이 입자가 큰 CsPbI₃ 양자점에서는 PL 피크가 시간이 지날수록 연속적으로 청색이동하는 것이 아니라, 적색의 CsPbI₃ 양자점의 PL 파장과 녹색의 CsPbBr₃ 양자점의 PL 파장 근처에서 bimodal하게 나타나며, 음이온 교환반응이 지속될수록 CsPbBr₃ 양자점의 PL 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 입자 크기가 큰 CsPb(Br/I)₃ 합금 상태의 양자점에서는 이와 같은 합금구조가 매우 불안정하여 I 원소가 dominant한 CsPb(Br/I)₃ 합금 양자점에서 빠르게 Br 원소가 dominant한 CsPb(Br/I)₃ 양자점으로 변화되는 것으로 추측한다. 하지만 입자의 크기가 작은 CsPbI₃ 양자점에서는 부피 대비

넓은 표면적으로 인해, Br/I 합금구조에서 표면 리간드들이 양자점 내부의 strain을 완화시켜주어 음이온 교환반응 과정이 연속적으로 일어나는 것으로 추측한다.

CsPbI₃ 양자점의 음이온 교환반응 과정에서 나타나는 불연속적인 PL 스펙트럼의 특성을 그림 4에서 비교 분석하였다. CsPbI₃ 양자점의 음이온 교환반응 과정에서의 PL 스펙트럼을 3개의 Gaussian 피크로 deconvolution 하여, 각 피크의 파장 위치, 반치폭 및 세기를 각각 도시하였다 (그림 4(c),(d), and (e)). 그림 4(c)에서와 같이 음이온 교환반응 초기에는 PL 피크가 반응시간에 따라서 점차적으로 단파장으로 이동하지만, 280s 이후부터는 각 피크들의 파장이 변하지 않고 그림 4(d)에서와 같이 장파장 영역의 (P1 and P2) PL 세기가 감소하며, 단파장 영역대의 PL 세기 (P3)가 증가함을 알 수 있다. 또한 각 피크들의 PL 반치폭은 시간이 지남에 따라 좁아지는 경향을 보인다 (그림 4(e)). 이를 통해 CsPbI₃에서 CsPbBr₃로의 음이온 교환반응은 반응 초기에 양자점 표면에서부터 음이온 교환반응이 일어나고, 이후 시간이 지남에 따라 표면에 교환된 Br⁻ 이온이 내부로 침투하면서 PL 파장이 점차적으로 단파장으로 이동한다. 또한 음이온 교환반응 중간에 생성되는 CsPb(Br/I)₃ 합금 양자점은 구조적 불안정성으로 인해, CsPbBr₃ 양자점에서의 음이온 교환반응이 빠르게 일어나는 것으로 확인된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CsPbI₃ 양자점에 oleylammonium bromide를 주입하여 상온에서 음이온 교환반응을 수행하면서 음이온 교환반응의 동역학을 연구하였다. 8 nm 크기의 CsPbI₃ 양자점에서는 Br⁻ 이온 주입 후, 시간에 따라 연속적으로 PL 파장이 이동하는 것을 확인한 반면, 입자의 크기가 8 nm 보다 큰 경우에서 음이온 교환 반응 과정에서 불연속적인 PL 스펙트럼의 이동을 관찰하였다. 이는 입자의 크기가 큰 CsPbI₃ 양자점이 CsPbBr₃ 양자점으로 음이온 교환 과정의 중간체인, 합금구조의 CsPb(Br/I)₃ 양자점 내부에서 강한 격자 strain에 의해 매우 빠르게 CsPbBr₃ 양자점으로 전이되는 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업 (KPP_18005)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* 348 (2015) 1234-1237.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050-6051.
- [3] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science* 347 (2015) 519-521.
- [4] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing, *Nat. Mater.* 13 (2014) 476-480.
- [5] Z.-K. Tan, R. S. Moggaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 687-692.
- [6] H. Tan, A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F. P. G. de Arquer, J. Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, B. Zhang, Y. Zhao, Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation, *Science* 355 (2017) 722-726.
- [7] Z. Xiao, R. A. Kerner, L. Zhao, N. L. Tran, K. M. Lee, T.-W. Koh, G. D. Scholes, B. P. Rand, Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites, *Nat. Photonics* 11 (2017) 108-115.
- [8] J. S. Manser, M. I. Saidaminov, J. A. Christians, O. M. Bakr, P. V. Kamat, Making and breaking of lead halide perovskites, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 330-338.
- [9] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, *Nano Lett.* 15 (2015) 3692-3696.
- [10] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature* 517 (2015) 476-480.
- [11] Q. A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 10276-10281.
- [12] M. Li, X. Zhang, S. Lu, P. Yang, Phase transformation, morphology controlling, and luminescence evolution of cesium lead halide nanocrystals in anion exchange process, *RSC Adv.* 6 (2016) 103382-103384.
- [13] H. Li, M. Zanella, A. Genovese, M. Povia, A. Falqui, C. Giannini, L. Manna, Sequential cation exchange in nanocrystals: preservation of crystal phase and formation of metastable phases, *Nano Lett.* 11 (2011) 4964-4970.
- [14] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, J. M. Luther, Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics, *Science* 354 (2016) 92-95.
- [15] J. Mizusaki, K. Arai, K. Fueki, Ionic conduction of the perovskite-type halides, *Solid State Ionics* 11 (1983) 203-211.
- [16] W.-J. Yin, Y. Yan, S.-H. Wei, J. Am, Anomalous alloy properties in mixed halide perovskites, *Chem. Lett.* 5 (2014) 3625-3631.
- [17] S. M. Lee, C. J. Moon, H. Lim, Y. Lee, M. Y. Choi, J. Bang, Temperature-dependent photoluminescence of cesium lead halide perovskite

quantum dots: splitting of the photoluminescence peaks of CsPbBr₃ and CsPb(Br/I)₃ quantum dots at low temperature, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 26054-26062.

[18] Q. Jiang, S. Zhang, J. Li, Grain size-dependent diffusion activation energy in nanomaterials, Solid State Commun. 130 (2004) 581-584.