Ceramist
Vol. 24, No. 2, pp.157~173, 2021.

<http://doi.org/10.31613/ceramist.2021.24.2.07>

A Mini-Review on Blue Light-Emitting Diodes Based on Metal-Halide Perovskite Nanocrystals

Sung-Doo Baek^{1†}

¹Yonsei University KIURI Institute, Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Republic of Korea

금속-할로젠화물 페로브스카이트 나노결정 기반 청색 발광 다이오드의 연구동향

백성두^{1†}

¹연세대학교 신소재공학과 KIURI연구단

(Received May 20 2021; Accepted May 26 2021)

Abstracts

Metal-halide perovskite nanocrystals have attracted great scientific attention in the field of light-emitting diode (LED) due to their excellent optical and electrical properties such as narrow emission linewidth, photoluminescence quantum yield approaching unity, high charge carrier mobility, and halogen anion composition-dependent tunable bandgap. Over the last few years, considerable progress has been achieved on red and green perovskite LEDs (external quantum efficiencies exceeding 20%), however, the performance of blue LEDs still lags far behind that of red and green counterparts. In this review, overall background of perovskite nanocrystal and research progress of perovskite nanocrystal-based blue LEDs are summarized.

Keywords: Metal-halide perovskite, Blue light-emitting diode, Nanocrystal

1. 서론

ABX_3 [A = 1가 유기 양이온: $CH_3NH_3^+$ (methyl ammonium, MA^+), $CH(NH_2)_2^+$ (formamidinium,

FA^+), 또는 무기 양이온: Cs^+ ; B = 2가 금속 양이온: Pb^{2+} , Sn^{2+} ; X = 할로젠 음이온: Cl^- , Br^- , I^-]의 구조를 지니는 금속-할로젠화물 페로브스카이트는 좁은 방출 선폭, 높은 흡광도 계수와 전하 운반자 이동도, 할로

[†]Corresponding Author: joshuabaek@yonsei.ac.kr

Fig. 1. (a) Hot injection 방법 모식도 Reproduced from *Shamsi et al.*, Chem. Rev. 2019;119:3296–3348, with permission of American Chemical Society [19]. (b) LARP 방법 모식도, Reproduced from *Zhang et al.*, ACS Nano 2015;9:4533–4542, with permission of American Chemical Society [17].

젠 음이온 조성에 따라 조절 가능한 밴드갭과 같은 우수한 전기·광학적 특성으로 인해 차세대 광전자 재료로 다양한 분야에서 많은 주목을 받고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히, 페로브스카이트 재료가 지니는 우수한 광 흡수율 특성으로 인해 고체 태양 전지 분야에서 많은 연구가 이루어졌으며, 이를 통해 현재 상용화되어 있는 실리콘 태양 전지 광전 효율 수준에 준하는 성과를 이룩하였다.⁶⁾ 이러한 페로브스카이트 재료가 지니는 우수한 전기·광학적 특성은 발광 다이오드(light-emitting diode, LED) 분야에서도 많은 관심을 불러 일으켰으며, 2014년 *Tan et al.* 연구진에 의해 최초의 금속-할로젠화물 페로브스카이트를 이용한 근적외선, 적색 및 녹색 LED가 보고되었다(외부 양자 효율: 각각 0.76%, 0.1%, 0.018%).⁷⁾ 이후 금속-할로젠화물 페로브스카이트 기반 LED에 대한 연구들이 활발하게 이루어지게 되었으며, 최근까지의 다양한 연구들을 통해 근적외선, 적색 및 녹색 LED는 외부 양자 효율이 20%를 상회하여 이론적 전환 효율 수치인 25%에 근접하는 수준까지 이르게 되었다.⁸⁻¹¹⁾ 하지만, 청색 LED는 상대적으로 낮은 발광 효율로 인해 소자의 외부 양자 효율이 아직까지 타 색 대비 절반에도 못 미치는 수준에 머무르고 있으므로, 이를 극복하기 위한 더 많은 연구가 필요하다. 페로브스카이트 청색 LED는 결정의 크기와 종류에 따른 3차원의 벌크형 결정, 준 2차원(quasi-2D) 결정, 혹은 콜로이드성 나노결정(nanocrystal)을 이용하여 구현 가능하다.¹²⁾ 본 총설에서는 작은 결정 크기로 인해 상대적으로 높은 엑시톤(exciton) 결합 에너지를 지녀 우수한 청색 LED 소재로 각광 받고 있는 금속-할로젠화물 페로브스카이트 나노결정과, 이를 이용하여 제작한 청색 LED의 연구동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 페로브스카이트 나노결정 합성

2.1. Hot-injection method

Hot injection 방법은 합성에 필요한 한 전구체를 나머지 전구체와 리간드가 용해되어 있는 뜨거운 용매에 순간적으로 주입하여 나노결정을 합성하는 방법이다(Fig. 1a). 이 방법은 카드뮴 칼코겐화물 나노결정을 합성하기 위해 처음 고안되었으며, 오늘날까지 다양한 콜로이드성 나노결정들을 합성하기 위해 통상적으로 많이 사용되는 방법이다.¹³⁾ 페로브스카이트 나노결정에서는 2015년에 *Protesescu et al.* 연구진에 의해 처음으로 hot-injection 방법에 의한 무기 페로브스카이트 나노결정(CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I, Cl/Br, 또는 Br/I}$) 합성법이 보고되었다.¹⁴⁾ 합성한 나노결정은 입방(cubic) 결정 구조로 4–15 nm 크기를 지니며, 양자구속효과와 페로브스카이트의 X 자리에 치환해주는 할로젠화물의 중

류에 따라 밴드갭(bandgap)을 410–700 nm의 넓은 가시광 영역 범위에서 조절 가능하였다. 나노결정의 광발광(photoluminescence, PL) 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)은 12–42 nm, PL 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY) 50–90%, 발광 수명(radiative lifetime)은 1–29 ns로 기록되었다. 이후, 비슷한 방법으로 A 자리에 무기 이온인 Cs^+ 대신 MA^+ 나 FA^+ 를 사용한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 와 FAPbX_3 유기 페로브스카이트 나노결정 합성법들도 보고되었다.^{15),16)} Hot injection 방법에 대하여 간략히 서술해보면, 할로젠화물 납(lead halides) 전구체를 oleic acid 및 oleylamine과 같은 유기 리간드들과 함께 특정 온도의 불활성 기체 분위기에서 1-octadecene과 같은 유기 용매에 용해시킨다. 이후, 준비된 Cs-oleate 전구체(무기 페로브스카이트의 경우)를 순간적으로 주입하고 수 초간 반응 후, 반응계를 저온의 빙점조로 옮겨 반응을 종결시키게 된다. 일반적으로, 반응에 사용되는 전구체 및 리간드의 종류와 비율, 전구체의 주입 온도, 반응 시간 등을 조절함으로써 나노결정의 크기 및 크기 분포, 모양을 결정할 수 있다.¹⁾

2.2. Ligand-assisted reprecipitation (LARP) method

LARP 방법은 콜로이드성 페로브스카이트 나노결정을 합성할 때 사용되는 대표적인 또 다른 방법으로, 용해도의 차이를 이용해 이온의 재결정을 유도하는 침전법의 일종이다 (Fig. 1b).¹⁷⁾ 이온이 용매에 용해되어 평형농도에 도달한 용액을 온도 변화(용액 냉각) 또는 용매의 증발, 혼화성 공용매의 첨가를 통해 비평형 과포화상태로 만들게 되면, 반응계가 다시 평형 상태에 도달할 때까지 자발적인 침전 및 결정화 반응이 발생하게 된다. LARP 방법은 이러한 재결정 과정에 리간드를 첨가하여 페로브스카이트 결정 성장을 유한한 크기로 억제시켜 나노결정의 형성을 유도하게 된다. 예를 들어, CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ 또는 } \text{I}$)를 합성하는 경우, 페로브스카이트 전구체 염(CsX , PbX_2)을 oleylamine과 oleic acid 리간드와 함께 dimethylformamide (DMF)나 dimethylsulfoxide (DMSO)와 같은 극성 용매에 용

해시키고, toluene이나 hexane과 같은 poor solvent에 천천히 적가(dropwise)하게 되면, 용매의 과포화에 의해 CsPbX_3 나노결정의 핵생성과 성장이 일어나게 된다. LARP 방법은 2012년 Papavassiliou 연구진에 의해 처음으로 유-무기 페로브스카이트 나노결정 합성에 응용되었다.¹⁸⁾ MAPbX_3 , $(\text{MA})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{X}_7$, $(\text{MA})(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{X}_7$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{ 또는 } \text{I}$)염을 DMF (또는 acetonitrile)에 용해시키고, 이를 toluene(또는 toluene-PMMA mixture)에 적가하여 나노결정을 합성하였다. 이러한 방식으로 얻어진 나노결정은 30–160 nm의 크기를 지녔으며, 동일한 조성의 벌크 MAPbX_3 결정보다 더 강한 PL 세기를 나타내는 것이 관측되었다. 이후, 여러 연구들을 통하여 다양한 페로브스카이트 나노결정 합성을 위해 LARP법이 응용·발전되게 되었다.¹⁹⁾ 이러한 LARP 방법은 전술한 hot-injection 방법과 달리, 대기 분위기에서 복잡한 실험 장비 없이 간단하게 수행 가능하며, 합성 시간도 매우 짧아 저비용의 용액형 제조 공정을 가능하게 하는 이점이 있다.

2.3. 유기 리간드 제어

콜로이드성 페로브스카이트 나노결정을 합성하는데 있어서 합성법만큼 중요한 것이 나노결정 표면에 결합

Fig. 2. 실온에서 유기산 및 아민 리간드에 의해 조절되는 다양한 형태의 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ 또는 } \text{I}$) 나노결정 형성 과정 모식도 (구형 양자점: hexanoic acid, 나노튜브: oleic acid 및 dodecylamine, 나노로드: acetate acid 및 dodecylamine, 나노플레이트: oleic acid 및 octylamine). Reproduced from Sun et al. ACS Nano 2016;10:3648–3657, with permission of American Chemical Society [20].

되어 있는 유기리간드를 제어하는 것이다. 나노결정의 모양, 크기, 표면 및 광학적 특성, 안정성 등이 나노결정 표면의 유기리간드에 의해 많이 결정되므로 이를 제어하는 것이 필수적이다 (Fig. 2). 예를 들어, *Sun et al.* 연구진은 oleic acid와 oleylamine을 사용하여 입방 형태의 페로브스카이트 나노결정을 합성할 수 있을 뿐 아니라, oleylamine의 농도를 증가시킨 과량의 oleylamine 조건에서 나노로드 및 나노와이어 형태의 페로브스카이트 나노결정을 합성할 수 있음을 보고하였다.²⁰⁾ *Yassitepe et al.* 연구진은 나노결정의 안정성을 향상시키기 위해 amine 없이 oleic acid만을 사용

하여 나노결정을 합성하고, 이를 LED에 응용하는 결과를 보고하였다.²¹⁾ 또한, 입체 장애(steric hindrance)를 유발하는 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), (3-aminopropyl)triethoxysilane (TPTES), tri-octylphosphine oxide (TOPO)와 같은 bulky 리간드를 사용했을 때에도 나노결정의 분해 과정을 지연시켜 안정성을 향상시키는 것이 확인되었으며, 이러한 리간드들을 사용하는 경우, 페로브스카이트 나노결정의 표면결함들을 패시베이션(passivation)하여 PL 양자 효율(photoluminescence quantum efficiency, PLQE)이 크게 향상될 수 있음이 보고되었다.²²⁻²⁵⁾ 하지만 페로

Fig. 3. (a) 입방형 CsPbX₃ 페로브스카이트 결정 구조의 음이온 교환 모식도 및 각 반응에 적합한 시약 목록. (b) CsPbCl₃, CsPbBr₃ 및 CsPbI₃ 나노결정을 다양한 비율로 혼합하여 얻은 샘플의 PL 스펙트럼. (c) 음이온 교환법을 이용하여 수득한 CsPbX₃ 결정의 투과 전자 현미경 이미지 및 PL 광학 이미지. Reproduced from *Nedelcu et al.*, Nano Lett. 2015;15:5635–5640, with permission of American Chemical Society [27].

브스카이트 나노결정의 표면에 형성되어 있는 유기리간드, 특히 긴 알킬 사슬을 가진 리간드는 낮은 전기 전도도로 인해 LED에서 전하 운반자(charge carrier) 주입 장벽을 만들어 발광 소자의 성능 저하를 유발하므로 나노결정의 안정성과 전기적 특성 간의 적절한 균형을 맞추어 줄 수 있는 짧은 알킬 사슬을 가진 리간드를 선정하여 최적화하는 것이 필요하다.²⁶⁾

3. 페로브스카이트 나노결정의 조성 제어

3.1. X 자리 조성 제어

금속-할로겐화물 페로브스카이트 나노결정을 이용하여 청색광을 구현하는 직관적이며 가장 단순한 방법은 ABX_3 구조를 지니는 페로브스카이트의 X 자리 할로겐 이온에 Br^- 과 Cl^- 를 함께 사용하는 혼합 조성의 페로브스카이트 나노결정을 합성하는 것이다. 서론부에서 언급되었듯이, 금속-할로겐화물 페로브스카이트 재료는 X 자리의 할로겐 이온 종류에 따라 밴드갭 조절이 가능하므로, Br^- 과 Cl^- 의 적절한 조성비 제어를 통해 손쉽게 청색광 구현이 가능하다. 할로겐 이온의 조성 제어는 크게 두 가지 방법으로 접근할 수 있는데 합성 과정에서 넣어주는 전구체의 조성비를 제어하는 방법과 합성이 끝난 후, 음이온 교환법(anion exchange method)을 이용하는 후처리 방식이 있다. 이온성 화합물인 페로브스카이트는 단일 이온 전하, 양이온성 부격자(cationic sublattice)의 강성 및 효과적인 공공(vacancy) 기반 확산 메커니즘으로 인해 할로겐 음이온이 쉽게 추출되고 다른 할로겐 음이온으로 대체가 가능하다.²⁷⁾ 음이온 교환법은 할로겐화물 혼합 조성의 페로브스카이트 나노결정을 쉽게 얻어낼 수 있는 상대적으로 단순한 접근법으로, 본 방법을 통해 청색광을 나타내는 혼합 할로겐화물 조성의 $CsPb(Br/Cl)_3$ 나노결정을 성공적으로 수득할 수 있음이 보고되었다.¹⁴⁾ 빠른 할로겐 음이온 교환이 가능한 할로겐 화합물로는 유기금속 Grignard 시약($MeMgX$), oleylammonium 할로겐화물 ($OAmX$), 또는 PbX_2 염 등이 있으며, 할로겐 음이온 교환 반응을 통

해 나노결정의 크기나 형태는 변화 없이 유지되는 것이 관측되었다 (Fig. 3).

3.2. B 자리 도핑/치환

페로브스카이트 결정의 상전이(phase transition)에 의한 스펙트럼 불안정성과 비방사성 재결합(nonradiative recombination)으로 인한 PL 효율 저하는 고품위의 청색 페로브스카이트 나노결정 소재 개발에 있어 큰 걸림돌이 되는 요소들이다.^{27),28)} 페로브스카이트 재료는 결함 내성(defect tolerance)을 지니는 물질이지만, 여전히 양이온 혹은 음이온 공공과 같은 전형적인 결함이 존재하므로 도핑을 통해 결함 준위 밀도를 감소시키고, 결정립계(grain boundary)를 패시베이션하면 높은 PLQY와 안정성 및 우수한 전기적 특성을 확보할 수 있다.²⁹⁾ 현재까지 다양한 금속 이온들(Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} 등)과 희토류 이온들(Ce^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} 등)을 페로브스카이트에 도핑한 결과들이 보고되었다.³⁰⁾

Zou et al. 연구진의 경우, 나노결정의 열적 안정성과 광학적 특성을 향상시키기 위해 Mn^{2+} 치환을 실시하였다.³¹⁾ Mn^{2+} 치환은 나노결정의 형성 에너지를 증가시켰으며, 이를 통해 페로브스카이트 격자의 안정성이 크게 향상되어 대기분위기 아래 200 °C의 고온에서도 나노결정이 안정적으로 존재하는 것이 확인되었다. 또한, 이와 유사한 효과가 Cu^{2+} 를 나노결정에 도핑했을 때에도 나타나는 것이 *Bi et al.* 연구진에 의해 보고되었다.³²⁾ Cu^{2+} 가 $CsPbX_3$ 의 Pb^{2+} 자리에 도핑되었을 때, 나노결정의 열적 안정성이 크게 증가하여 250 °C에서도 안정적인 광 방출을 보이는 것이 관측되었다. 이는 상대적으로 작은 크기의 Cu^{2+} 가 격자의 수축을 유발하고, 할로겐화물 공공(halides vacancy)을 제거하여 격자의 형성 에너지 증가와 단주기 규칙(short-range order)을 향상시켰기 때문이다. 이렇게 도핑을 통하여 합성한 $CsPb_{1-x}Cu_x(Br/Cl)_3$ 나노결정은 450–460 nm 영역에서의 밝은 청색 발광과 함께 80%가 넘는 높은 PLQY를 보이는 것이 확인되었다. 일반적으로 보고되는 $CsPbCl_3$

Fig. 4. 다른 종류의 이온 도핑(Sn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})에 따른 CsPbBr_3 나노결정의 (a) PL 광학 이미지, (b) PL(실선) 및 흡광(점선) 스펙트럼. Reproduced from *Stam et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2017;139:4087–4097, with permission of American Chemical Society [39]. Nd^{3+} 도핑 농도에 따른 CsPbBr_3 나노결정의 (c) PL 광학 이미지, PL 및 흡광 스펙트럼, (d) 실험 및 이론적 밴드갭 변화 추이. Reproduced from *Xie et al.*, Adv. Sci., 2020;7:2001698, with permission of Wiley–VCH GmbH [40].

나노결정은 매우 저조한 PLQY 수치를 보여주는데 이는 다양한 유형의 구조 및 표면 결함으로 인한 것일 수 있다.^{33),34)} 전술하였듯이, 비록 납 할로겐화물 페로브스카이트가 기존 II–VI 또는 III–V족 나노결정들 보다 높은 결함 내성을 지니고 있을지라도, 양이온 또는 음이온 공공과 같은 전형적인 결함의 존재는 전도대 및 가전자대 사이에 불필요한 에너지 준위를 형성하여 전하 운반자의 trap으로 인한 상당한 방사성 재결합(radiative recombination)의 손실을 야기한다. *Yong et al.* 연구

진은 CsPbCl_3 나노결정에 Ni^{2+} 도핑을 통해 이러한 결함들을 효과적으로 억제함으로써 격자의 단주기 규칙 향상에 의한 near-unity PLQY를 구현하였다.³⁵⁾ 비슷한 방식으로 3가 금속 할로겐화물 역시 비방사성 재결합을 유발하는 결함들을 억제하여 PLQY 향상이 가능하다. *Ahmed et al.* 연구진은 YCl_3 의 Y^{3+} 와 Cl^- 를 이용하여 CsPbCl_3 나노결정의 표면에 존재하는 Pb–Cl 이온 쌍 결함(ion pair defect)을 채우고, 비 배위 Pb 원자를 효과적으로 패시베이션하는 결과를 보고하였다.³⁶⁾ YCl_3

후처리를 이용한 Y^{3+} 의 격자 내 도핑을 통해 나노결정의 PLQY가 후처리를 하지 않은 나노결정보다 약 60배 정도 더 향상되는 결과가 관측되었다.

페로브스카이트 나노결정의 효과적인 도핑/치환은 재료의 특성 향상뿐만 아니라, 어느 정도 수준의 방출 파장 변조를 유도하는 것도 가능하므로 X 자리에 순수한 Br^- 만을 이용하여 청색광을 구현하는 것도 가능하다. 특히, 이러한 도핑/치환은 페로브스카이트의 A 자리보다는 Pb^{2+} 가 위치한 B 자리에 적용하는 것이 더 효과적인데, 페로브스카이트의 전도대(conduction band)가 Pb^{2+} 의 p 오비탈 중첩에 의해 형성되기 때문이다. 예를 들어, $CsPbBr_3$ 나노결정의 Cs^+ 를 $CH_3NH_3^+$ 로 치환하는 경우, 약간의 PL 피크 적색 편이(red shift)가 관측되는 반면, Al^{3+} 를 Pb^{2+} 자리에 도핑하면 나노결정 방출 파장의 청색 편이 관측이 가능하다.^{37),38)} 이런 경우, 나노결정의 PL 방출 파장이 기존 515 nm의 녹색에서 456 nm의 진청색까지 청색 편이(blue shift)되는 것이 보고되었는데, 이는 Al 도핑이 Al의 s 오비탈과 Br의 p 오비탈,

Pb의 p 오비탈간의 혼성화에 의해 페로브스카이트 밴드 내부에 새로운 에너지 준위를 형성했기 때문인 것으로 확인되었다. 이와 유사하게, Ward *et al.* 연구진은 Zn^{2+} 와 Cd^{2+} 를 페로브스카이트의 B 자리에 양이온 교환법으로 도핑하는 연구 결과를 보고하였다 (Fig. 4a,b).³⁹⁾ Zn^{2+} 와 Cd^{2+} 는 Pb^{2+} 양이온을 부분적으로 치환하였으며, 이는 페로브스카이트 나노결정의 흡수 및 방출 파장의 청색 편이를 유도하였다. 이러한 현상은 Pb^{2+} 보다 상대적으로 더 작은 이온인 Zn^{2+} 와 Cd^{2+} 가 격자 내부로 도입되면서 Pb-X 결합이 더 짧아지게 되고, 이로 인해 Pb-할로겐화물 octahedra 내에서 더 강한 리간드장(ligand field)의 형성으로 인한 페로브스카이트 입방 단위 정(unit cell)의 수축으로부터 기인한 것으로 확인되었다. 최근에는 3가 양이온인 Nd^{3+} 이가(heterovalent) 도핑을 이용하여 청색광을 구현하는 결과도 보고되었다 (Fig. 4c,d).⁴⁰⁾ $CsPbBr_3$ 에 도핑하는 Nd^{3+} 의 농도를 증가시킴에 따라 녹색부터 진청색까지 방출 파장 제어가 가능하였으며, $x = 7.2\%$ 일 때 ($CsPbBr_3:xNd^{3+}$) 방출

Fig. 5. $CsPbBr_{3-x}Cl_x$ 나노결정을 이용하여 제작한 청색 LED의 (a) 에너지 밴드 구조, (b) 단면 투과 전자 현미경 이미지(scale bar: 50 nm), (c) EL 스펙트럼 및 (d) 발광 광학 이미지. Reproduced from Song *et al.* Adv. Mater. 2015;27:7162–7167, with permission of Wiley-VCH GmbH [41]. (e) $NdCl_3$ 도핑한 $CsPbBr_3$ 나노결정의 투과 전자 현미경 이미지 및 크기 분포. (f) $NdCl_3$ 도핑한 $CsPbBr_3$ 나노결정을 이용하여 제작한 청색 LED의 (f) 에너지 밴드 구조, (g) EL 스펙트럼, (h) 외부 양자 효율. Reproduced from Chiba *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020;12:53891–53898, with permission of American Chemical Society [45].

파장이 459 nm의 진청 영역임에도 PLQY가 90%, 반치전폭이 19 nm로 매우 우수한 광 방출 특성을 보여주었다. 연구진은 제1원리 계산(first principle calculation)을 통해 Nd^{3+} 의 B 자리 치환이 병진 대칭(translational symmetry)을 깨뜨려 가전자대 최대점(valence band maximum)을 안정화시키고 전도대 최소점(conduction band minimum)을 불안정하게 만든 결과로 밴드갭이 변하게 된 것으로 유추하였다. 또한 향상된 PLQY는 Nd^{3+} 도핑에 따라 가전자대와 전도대의 평탄화로 인한 엑시톤(exciton) 결합 에너지 증가와 더불어 격자의 수축에 기인한 엑시톤 진동자 강도(oscillator strength)의 향상 때문인 것으로 확인되었다.

4. 페로브스카이트 나노결정을 이용한 청색 LED

4.1. 혼합 할로겐화물 조성의 청색 LED

페로브스카이트 나노결정을 이용한 최초의 청색 LED는 2015년 *Song et al.* 연구진에 의해 보고되었다(Fig. 5a-d).⁴¹⁾ Hot-injection 방법으로 약 8 nm의 크기를 지나는 입방 형태의 Br^- 및 Cl^- 의 혼합 조성으로 이루어진 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ ($0 < x < 1$) 나노결정을 합성하였으며, 이를 발광 다이오드에 응용하였다. 이러한 방식으로 제작된 소자는 전계발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼의 파장이 455 nm, 반치전폭 20 nm, 5.1 V의 turn-on 전압(1 cd/m^2 에서)과 0.07%의 외부 양자 효율, 최대 휘도 742 cd/m^2 의 특성을 보여주었다. 고효율의 청색광 나노결정 기반 LED를 구현하기 위해서는 나노결정 표면에 형성되어 있는 리간드의 밀도는 최적화하고 표면 결함을 최소화하여 효과적인 전하 주입을 발생시키는 것이 필요하다. 이를 위해 *Pan et al.* 연구진은 합성한 페로브스카이트 나노결정에 oleylamine, oleic acid, di-dodecyl dimethyl ammonium bromide chloride (DDABC) 리간드들을 이용한 리간드 교환법을 통해 표면 엔지니어링을 실시하였다.²⁵⁾ 제작된 LED는 3.0 V의 turn-on 전압, 최대 휘도 35 cd/m^2 , 외부 양자 효율 1.9%를 기록하였다. 상대적으로 낮은 turn-on 전압은 리간드 밀도 최적화 후 전하 주입을

이 향상되었음을 방증하는 결과이다. 하지만 리간드 교환 공정은 나노결정의 결정성을 저하시키거나 결정 배향 변화를 유발하여 나노결정 박막의 균열이나 결함에 의한 소자의 성능 저하를 야기할 수 있다. *Li et al.* 연구진은 trimethylaluminum (TMA) 처리를 통한 가교 결합(cross-linking)법으로 페로브스카이트 나노결정의 긴 알킬 사슬을 짧은 알킬 사슬로 치환하여 이러한 문제점을 극복하는 방안을 제시하였다.⁴²⁾ 본 방법을 이용하여 ITO/ZnO/CsPb($\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$)₃/TFB/MoO₃/Au의 구조로 청색 LED를 제작하였으며, 제작된 LED는 최대 휘도 8.7 cd/m^2 , 외부 양자 효율 0.0074%를 기록하였다.

4.2. B 자리 도핑을 이용한 청색 LED

전술하였듯이, 페로브스카이트 나노결정의 도핑을 통해 결정의 결함 준위 밀도를 감소시키고, 결정립계(grain boundary)를 패시베이션하면 높은 PLQY와 안정성 및 우수한 전기적 특성을 확보하여 발광 소자의 성능 향상에도 기여할 수 있다. *Hou et al.* 연구진은 페로브스카이트에 미량의 Mn을 도핑할 때, 발광 소자의 수명과 밝기가 크게 향상되는 것을 보고하였다.⁴³⁾ 도핑하지 않은 소자의 경우, 469 nm의 파장에서 최대 휘도 111 cd/m^2 , 외부 양자 효율 0.50%의 성능을 나타내었지만, 페로브스카이트 나노결정에 Mn을 0.19% 도핑하여 LED를 제작하였을 때, 466 nm의 파장에서 최대 휘도 245 cd/m^2 , 외부 양자 효율 2.12%로 성능이 크게 향상되는 것을 관측하였다. 이와 유사하게 *Chen et al.* 연구진은 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정을 합성하고, CuCl_2 후처리를 통해서 LED의 효율을 향상시키는 결과를 보고하였으며, 제작된 LED는 490 nm의 하늘색(sky-blue) 영역에서 최대 휘도 1946 cd/m^2 , 외부 양자 효율 5.02%의 우수한 성능을 보여주는 것이 확인되었다.⁴⁴⁾ 최근에는 NdCl_3 를 도핑하여 발광 소자의 성능을 향상시키는 연구결과도 보고되었다(Fig. 5e-h).⁴⁵⁾ *Chiba et al.* 연구진은 CsPbBr_3 나노결정을 hot-injection 방법을 이용하여 합성한 후, 상온에서 NdCl_3 후처리를 통해 페로브스카이트 격자 내 도핑을 실시하였고, 이러한 방식으로 확보된 나노결정은 PLQY가 478

nm에서 97%로 우수한 청색광 발광 특성을 보여주었다. 제작한 LED의 성능은 최대 휘도 138 cd/m^2 , 외부 양자 효율 2.7%를 기록하였다.

4.3. 양자구속효과(quantum confinement effect)를 이용한 bromide 기반 청색 LED

페로브스카이트에서 할로겐 자리에 Br^- 및 Cl^- 를 함께 사용하는 혼합 조성을 통해 청색 LED를 구현하는 것

Fig. 6. (a) 열역학적 평형을 이용하여 합성한 CsPbBr₃ 나노결정의 Br/Pb 비율 및 합성 온도에 따른 입자 크기 변화 추이. (b) CsPbBr₃ 나노결정의 입자 크기에 따른 단일 입자 PL 스펙트럼. Reproduced from *Dong et al.*, Nano Lett., 2018;18:3716–3722, with permission of American Chemical Society [48]. (c) PEI를 이용하여 합성한 CsPbBr₃ 나노플레이트의 고분해능 투과 전자 현미경 이미지. CsPbBr₃ 나노플레이트를 이용하여 제작한 청색 LED의 (d) 에너지 밴드 구조, (e) 전류 밀도 및 휘도, (f) EL 및 PL 스펙트럼과 소자 발광 광학 이미지. Reproduced from *Yin et al.*, ACS Energy Lett., 2021;6:477–484, with permission of American Chemical Society [52].

이 가장 일반적인 방법이지만, Cl^- 를 사용하는 경우, 이로부터 기인하는 페로브스카이트 결정 내 격자 불일치(lattice mismatch)에 의해 많은 Cl^- 공공 결함을 형성하여 재료의 낮은 PLQY를 유발하게 된다. 이와 더불어 소자 구동 시, Cl^- 이온의 이온 이동(ion migration)에 의한 상분리(phase segregation)를 유발하여 발광 소자의 낮은 효율, 구동 및 스펙트럼 안정성을 가지고 오게 된다.⁴⁶⁾ 이러한 페로브스카이트 재료의 선천적 결함을 극복하고, 소자의 안정성과 효율성을 향상시키기 위한 방법으로 Cl^- 를 사용하지 않고 양자구속효과를 이용한 Br^- 기반 청색 LED를 구현하는 방법이 보고되었다. 양자구속효과는 나노결정의 반경이 엑시톤 보어(bohr) 반경보다 작아지게 되면 전자와 정공의 운동 방향이 제한을 받게 되어 재료의 에너지 준위가 불연속적인 값을 가지게 되는 현상이다. 이러한 현상을 이용하면 재료의 크기에 따라 밴드갭을 변화시킬 수 있기에 기존의 II-VI 또는 III-V족 나노결정에서 많이 응용되었다.⁴⁷⁾ 페로브스카이트 나노결정에서도 이러한 양자구속효과를 이용하여 밴드갭을 제어하고 LED에 응용하는 연구가 *Dong et al.* 연구진에 의해 보고되었다 (Fig. 6a,b).^{48),49)} 연구진은 CsPbBr_3 나노결정의 크기를 양자점(quantum dot) 크기로 미세하게 제어하고 균일한 입자들을 확보하기 위해 기존의 반응속도론적(kinetic) 접근법 대신 열역학적평형(thermodynamic equilibrium)에 기반한 방법을 사용하였다. 양자점을 합성할 때, Br/Pb 의 비율

과 합성 온도를 제어하여 CsPbBr_3 양자점의 크기를 9.5 nm부터 3.7 nm까지 제어할 수 있었으며, 양자구속효과에 의해 3.7 nm 크기를 지나는 양자점은 발광 파장이 467 nm까지 청색 편이 되는 것이 관측되었다. 이러한 방법으로 4 nm 크기를 지나는 CsPbBr_3 양자점을 합성하여 청색 LED에 적용하였으며, LED의 성능을 향상시키기 위해서 양자점의 표면에 할로젠 음이온 내부 껍질과 양이온 및 극성 용매 분자의 외부 껍질로 구성되는 양극성(bipolar) 껍질을 형성하는 방법을 도입하였다. 이러한 방식으로 제작된 LED는 약 480 nm의 파장에서 최대 휘도 약 500 cd/m^2 , 외부 양자 효율 12.3%로 매우 우수한 성능을 기록하였다.

0차원의 양자점 이외에도, 2차원 형태의 페로브스카이트 나노플레이트(nanoplatelet) 역시 양자구속효과를 통해 청색 발광 소재로 활용 가능하다. *Zhang et al.* 연구진은 최초의 CsPbBr_3 나노플레이트를 합성하고, 이를 청색 LED에 응용하는 결과를 보고하였다.⁵⁰⁾ 합성 온도 조절을 통해서 나노플레이트의 두께를 단일층 수준(monolayer level)으로 미세하게 제어할 수 있었으며, 합성한 나노플레이트를 LED에 응용하였을 때, 480 nm의 파장에서 최대 휘도 25 cd/m^2 , 외부 양자 효율이 약 0.1%의 수치를 기록하였다. 상대적으로 다른 페로브스카이트 청색 LED에 비하여 저조한 성능을 보였는데, 이는 나노플레이트가 넓은 표면적으로 인하여 표면 결함에 더 취약하고, 두께 감소로 인한 엑시톤의 산란 속도

Fig. 7. 다양한 정공 및 전자 수송층과 청색광 페로브스카이트 소재의 에너지 준위.

증가로 비방사성 재결합율이 증가하였기 때문이다. 이를 극복하기 위해 *Wu et al.* 연구진은 페로브스카이트 나노플레이트를 PbBr_2 로 패시베이션함으로써 격자 내부에 존재하는 Br 공공을 제거하여 PLQY를 약 96%까지 향상시키는 결과를 보고하였다.⁵¹⁾ 또한, 이러한 방식으로 합성한 CsPbBr_3 나노플레이트를 LED에 응용하였으며, 제작된 LED는 파장 464 nm에서 최대 휘도 62 cd/m^2 , 외부 양자 효율 0.124%의 성능을 보여주었다. 최근에는 여러자리 리간드(multidentate ligand)인 polyethylenimine (PEI)를 템플릿(template)으로 이용하여 연속적인 조립(assembly)에 의한 우수한 결정성을 지니는 CsPbBr_3 나노플레이트를 합성하고, 이를 LED에 응용하는 결과가 보고되었다 (Fig. c-f).⁵²⁾ PEI는 효과적으로 나노플레이트 간의 coalescence를 유도함과 동시에 Br^- 공공 결함을 억제하여 나노플레이트의 높은 안정성을 확보하는데 기여하였으며, 이를 통해, 방출 파장 465 nm에서 최대 휘도 631 cd/m^2 , 외부 양자 효율 0.8%의 상대적으로 우수한 특성을 나타내는 발광 소자가 제작되었다.

4.4. 청색 LED의 소자 구조

고성능의 페로브스카이트 LED를 구현하기 위해서는 고품위의 페로브스카이트 재료를 확보하는 것이 중요할 뿐만 아니라 전하를 수송하는 전하 수송층을 최적화하는 것 또한 필수적이다 (Fig. 7). 청색 페로브스카이트 LED의 효율은 녹색이나 적색 LED에 비해 상당히 낮는데 이러한 차이를 만드는 요인 중 하나는 청색 LED의 낮은 전하 주입율 때문이다. 청색 페로브스카이트 재료의 밴드갭이 녹색이나 적색 페로브스카이트 보다 넓기 때문에 이론적인 최소 turn-on 전압 또한 더 높은 값을 지닌다. 또한 더 넓은 밴드갭으로 인하여 전도대와 가전자대의 에너지 준위가 녹색이나 적색에 비해 더 높거나 낮으므로 발광층인 페로브스카이트로 전하 주입 시, 더 큰 에너지 장벽이 존재하게 된다. 이러한 에너지 장벽은 전하의 주입을 방해하기 때문에 발광 소자의 성능 저하를 야기하게 된다. 전하 주입 문제를 극복하기 위해 발광층과 전하 주입층 간에

너지 준위 매칭(matching)을 위한 다양한 방법들이 보고되었다. *Gangishetty et al.* 연구진은 [poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-4-butylphenyl) diphenyl] (TFB) 및 perfluorinated ionomer (PFI) 복합체 층을 PEDOT:PSS 층과 발광층 사이에 삽입하여 정공 주입 효율을 향상시키는 연구결과를 보고하였다.⁵³⁾ TFB(-5.3 eV)는 PEDOT:PSS(-5.2 eV)보다 더 깊은 highest occupied molecular orbital (HOMO) 준위를 가지고 있기 때문에 정공 주입에 유리할 뿐만 아니라 PFI가 정공 주입층과 페로브스카이트의 계면에서 강한 표면 쌍극자 효과에 의한 band bending을 유도하여 정공 주입을 용이하게 한다. 이러한 에너지 준위 매칭 효과를 바탕으로 제작된 LED는 외부 양자 효율이 기존 0.03%에서 0.5%까지 크게 향상되는 것으로 확인되었다. TFB와 유사한 정공 수송층으로 poly(N-vinylcarbazole) (PVK)가 있으며, PVK는 깊은 HOMO 준위와 얇은 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 준위를 가지고 있기에 정공 수송에 용이할 뿐만 아니라 음극으로부터 넘어오는 전자를 차단하는 역할도 우수하여 소자의 외부 양자 효율을 크게 개선시킬 수 있다.⁴¹⁾

전하 주입 효율을 향상시키는 것 이외에도 전자와 정공 간 주입 균형 역시 LED의 발광 효율과 밀접한 관련이 있다. 정공 및 전자 수송층의 정공/전자 이동도와 전기적 특성은 전하 주입 균형에 큰 영향을 미치게 되는데 전하 불균형에 의해 과도한 전자 또는 정공이 수송층과 페로브스카이트 계면에 축적되게 되면 비방사성 재결합에 의한 LED의 발광 효율 저하를 야기한다.⁵⁴⁾ 이러한 현상이 녹색 페로브스카이트 LED에서 발견되어 보고되었으며, 이를 해결하기 위해 연구진은 polyvinylpyrrolidone (PVP)을 ZnO와 페로브스카이트 층 사이에 삽입하였다.⁵⁵⁾ 이러한 방식으로 제작된 소자는 전하 주입 균형이 향상되어 발광 효율이 증진되는 것이 관측되었다. 비슷한 접근법이 청색 LED에서도 적용되었는데, *Li et al.* 연구진은 정공 주입 속도를 제어하기 위해 정공 주입층의 두께를 조절하였다.⁵⁶⁾ 정공 주입층으로 사용되는 PEDOT:PSS의 두께가 두꺼운 경우, 정공이 페로브스카이트 층으로 주입되는 시간이 상

Table 1. 페로브스카이트 나노결정 기반 청색 LED의 성능.

Device structure	EL (nm)	$L_{\max}$ (cd/m ²)	EQE (%)	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/PVK/CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	455	742	0.07	41
ITO/PEDOT:PSS/PVK/CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	490	35	1.9	25
ITO/ZnO/CsPbBr _{1.5} Cl _{1.5} /TFB/MoO ₃ /Au	480	8.7	0.0074	42
ITO/PEDOT:PSS/TFB/PFI/CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	469	111	0.5	53
	481	212	0.44	
	488	830	1.41	
ITO/PEDOT:PSS/TFB/PFI/Mn ²⁺ -doped CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	466	245	2.12	43
ITO/PEDOT:PSS/PVK/CH ₃ NH ₃ Pb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	445	2673	1.38	57
ITO/PEDOT:PSS/TFB/CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/Liq/Al	456	43.2	1.1	58
ITO/NiO _x /CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/LiF/Al	470	350	0.07	59
ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/Cs _x MA _{1-x} PbBr ₃ /TmPyPB/LiF/Al	465	~60	2.4	60
ITO/PEDOT:PSS/PTAA/CsPbBr ₃ /TPBi/LiF/Al	<480	~500	12.3	49
ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/K ⁺ -passivated CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /PO-T2T/LiF/Al	477	86.95	1.96	61
ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Ni ²⁺ -doped CsPb(Br _{1.7} Cl _{1.3}) ₃ /TPBi/LiF/Al	460	33	1.35	62
ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/Rb _x Cs _{1-x} PbBr ₃ /TPBi/LiF/Al	464	71	0.11	63
	490	186	0.87	
ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CBP/CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /B3PYMPM/LiF/Al	463	318	1.4	64
ITO/PEDOT:PSS/PTAA/CuCl ₂ -treated Cs _x FA _{1-x} PbBr ₃ /TOPO/TPBi/LiF/Al	490	1946	5.02	44
ITO/PEDOT:PSS/TFB/NdCl ₃ -doped CsPb(Br _{1-x} Cl _x) ₃ /TPBi/Liq/Al	478	138	2.7	45

대적으로 오래 걸리게 되며, 두께가 너무 얇은 경우에는 하부 전극과의 직접적인 접촉이 일어나는 부분이 존재하여 심각한 누설 전류가 발생하는 것이 확인되었다. PEDOT:PSS 두께가 15 nm로 최적화되었을 때, 정공과 전자의 주입 시간이 거의 같아지는 것이 관측되었으며, 결과적으로 소자의 발광성 재결합 중심(radiative recombination center)이 계면이 아닌 페로브스카이트에 위치하게 되어 5.7%의 높은 외부 양자 효율을 기록하는 것이 관측되었다. 페로브스카이트 나노결정을 이용한 청색 LED의 최근까지의 연구 결과를 Table 1에 요약하였다.

5. 결론

본 총설에서는 페로브스카이트 나노결정의 합성법과 조성 제어, 그리고 청색 LED로의 응용에 관한 연구동향을 살펴보았다. 고성능의 페로브스카이트 청색 LED 구현을 위해서는 고품위의 페로브스카이트 나노결정을 확보하는 것이 선행되어야 하며, 이를 위해 나노결정 표면의 유기 리간드 제어 및 도핑/치환을 이용한 결함 억제를 실시하는 것이 효과적이다. 현재까지 이러한 연구가 광범위하게 이루어졌으나, 나노결정 자체 특성 향상에 대한 보고가 주를 이루며, 이를 직접적으로 LED에 적

용하여 LED 성능 향상을 유도한 연구 결과는 아직까지 많이 부족한 실정이므로 이에 대한 더 많은 연구가 필요하다. 청색 방출 파장의 구현 측면에서는 기존의 혼합 Br^-/Cl^- 조성 기반의 청색 LED가 Cl^- 공공 결함과 이온 이동에 의해 낮은 광효율 및 안정성을 보이게 되므로 Br^- 만을 이용하되, 페로브스카이트의 B 자리 도핑/치환 법이나 결정의 크기 및 차원 제어를 통해 양자구속효과에 기인한 청색광 구현법으로 접근하는 것이 성능 개선 측면에서 더 효과적인 것으로 판단된다. 발광층의 개선과 더불어, 전하 주입/수송층의 최적화 역시 중요하다. 전하 주입에 용이한 적절한 에너지 밴드 정렬을 가지는 재료들을 선정하여 계면에서 발생하는 비방사성 재결합율을 감소시키고, 전하 주입 균형을 맞추어 주는 것이 발광 소자의 성능 향상을 위해 필수적이다. 비록 고성능의 청색광 페로브스카이트 LED 구현을 위해서 여전히 해결해야 할 많은 문제들이 산적해 있지만, 페로브스카이트 LED는 상대적으로 짧은 연구 개발 역사에도 불구하고 높은 수준의 결과물들이 보고되고 있다. 따라서 지속적이며 심도 있는 연구를 통해 머지않은 미래에 조명 및 디스플레이 분야에서 핵심 소재로 발돋움할 수 있을 것으로 기대해 본다.

ACKNOWLEDGMENT

이 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 혁신성장 선도고급연구인재육성(KIURI) 시범사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2020M3H1A1077207).

REFERENCES

1. Y. Li, X. Zhang, H. Huang, S. V. Kershaw, A.L. Rogach, "Advances in metal halide perovskite nanocrystals: Synthetic strategies, growth mechanisms, and optoelectronic applications." *Mater. Today*. **32**: 204-221 (2020).
2. M. V. Kovalenko, L. Protesescu, M.I. Bodnarchuk, "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals." *Science*. **358**(6364): 745-750 (2017).
3. H. Huang, L. Polavarapu, J.A. Sichert, A.S. Susha, A.S. Urban, A.L. Rogach, Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications, *NPG Asia Mater.* **8**(11): e328 (2016)
4. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites." *Science*. **338**(6107): 643-647 (2012).
5. 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**(5): 476-480 (2014).
6. J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F.T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J.H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D.S. Kim, M. Grätzel, J.Y. Kim, "Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells." *Nature*. **592**(7854): 381-385 (2021).
7. Z.-K. Tan, R.S. Moghaddam, M.L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L.M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H.J. Snaith, R.H. Friend, "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite." *Nat. Nanotechnol.* **9**(9): 687-692 (2014).
8. Y. Cao, N. Wang, H. Tian, J. Guo, Y. Wei, H. Chen, Y. Miao, W. Zou, K. Pan, Y. He, H. Cao, Y. Ke, M. Xu, Y. Wang, M. Yang, K. Du, Z. Fu, D. Kong, D. Dai, Y. Jin, G. Li, H. Li, Q. Peng, J. Wang, W. Huang, "Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures." *Nature*. **562**(7726): 249-253 (2018).
9. K. Lin, J. Xing, L.N. Quan, F.P.G. de Arquer, X. Gong, J. Lu, L. Xie, W. Zhao, D. Zhang, C. Yan, W. Li, X. Liu, Y. Lu, J. Kirman, E.H. Sargent, Q. Xiong, Z. Wei, "Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent." *Nature*. **562**(7726): 245-248 (2018).
10. T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, "Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices." *Nat. Photonics*. **12**(11): 681-687 (2018).

11. X.-B. Shi, Y. Liu, Z. Yuan, X.-K. Liu, Y. Miao, J. Wang, S. Lenk, S. Reineke, F. Gao, "Optical Energy Losses in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes." *Adv. Opt. Mater.* **6**(17): 1800667 (2018).
12. M. Luo, Y. Jiang, T. He, M. Yuan, "Metal halide perovskites for blue light emitting materials." *APL Mater.* **8**(4): 040907 (2020).
13. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies." *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**(1): 545-610 (2000).
14. 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 (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut." *Nano Lett.* **15**(6): 3692-3696 (2015).
15. O. Vybornyi, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, "Polar-solvent-free colloidal synthesis of highly luminescent alkylammonium lead halide perovskite nanocrystals." *Nanoscale.* **8**(12): 6278-6283 (2016).
16. L. Protesescu, S. Yakunin, S. Kumar, J. Bär, F. Bertolotti, N. Masciocchi, A. Guagliardi, M. Grotevent, I. Shorubalko, M.I. Bodnarchuk, C.-J. Shih, M. V. Kovalenko, "Dismantling the "Red Wall" of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium-Cesium Lead Iodide Nanocrystals." *ACS Nano.* **11**(3): 3119-3134 (2017).
17. F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, Y. Dong, "Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology." *ACS Nano.* **9**(4): 4533-4542 (2015).
18. G.C. Papavassiliou, G. Pagona, N. Karousis, G.A. Mousdis, I. Koutselas, A. Vassilakopoulou, "Nanocrystalline/microcrystalline materials based on lead-halide units." *J. Mater. Chem.* **22**(17): 8271 (2012).
19. J. Shamsi, A.S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, L. Manna, "Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties." *Chem. Rev.* **119**(5): 3296-3348 (2019).
20. S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, Z. Deng, "Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Reprecipitation Process at Room Temperature." *ACS Nano.* **10**(3): 3648-3657 (2016).
21. E. Yassitepe, Z. Yang, O. Voznyy, Y. Kim, G. Walters, J. A. Castañeda, P. Kanjanaboos, M. Yuan, X. Gong, F. Fan, J. Pan, S. Hoogland, R. Comin, O.M. Bakr, L.A. Padilha, A.F. Nogueira, E.H. Sargent, "Amine-Free Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for Efficient Light-Emitting Diodes." *Adv. Funct. Mater.* **26**(47): 8757-8763 (2016).
22. H. Huang, B. Chen, Z. Wang, T.F. Hung, A.S. Susha, H. Zhong, A.L. Rogach, "Water resistant CsPbX_3 nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light-emitting devices." *Chem. Sci.* **7**(9): 5699-5703 (2016).
23. B. Luo, Y.-C. Pu, S.A. Lindley, Y. Yang, L. Lu, Y. Li, X. Li, J.Z. Zhang, "Organolead Halide Perovskite Nanocrystals: Branched Capping Ligands Control Crystal Size and Stability." *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**(31): 8864-8868 (2016).
24. L. Wu, Q. Zhong, D. Yang, M. Chen, H. Hu, Q. Pan, H. Liu, M. Cao, Y. Xu, B. Sun, Q. Zhang, "Improving the Stability and Size Tunability of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Using Trioctylphosphine Oxide as the Capping Ligand." *Langmuir.* **33**(44): 12689-12696 (2017).
25. J. Pan, L.N. Quan, Y. Zhao, W. Peng, B. Murali, S.P. Sarmah, M. Yuan, L. Sinatra, N.M. Alyami, J. Liu, E. Yassitepe, Z. Yang, O. Voznyy, R. Comin, M.N. Hedhili, O.F. Mohammed, Z.H. Lu, D.H. Kim, E.H. Sargent, O.M. Bakr, "Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering." *Adv. Mater.* **28**(39): 8718-8725 (2016).
26. J. Woo Choi, H.C. Woo, X. Huang, W.-G. Jung, B.-J. Kim, S.-W. Jeon, S.-Y. Yim, J.-S. Lee, C.-L. Lee, "Organic-inorganic hybrid perovskite quantum dots with high PLQY and enhanced carrier mobility through crystallinity control by solvent engineering and solid-state ligand exchange." *Nanoscale.* **10**(28): 13356-13367 (2018).
27. G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, M.J. Grotevent, M. V. Kovalenko, "Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl,

- Br, I)." Nano Lett. **15**(8): 5635-5640 (2015).
28. X. Zheng, C. Wu, S.K. Jha, Z. Li, K. Zhu, S. Priya, "Improved Phase Stability of Formamidinium Lead Triiodide Perovskite by Strain Relaxation." ACS Energy Lett. **1**(5): 1014-1020 (2016).
 29. A. Swarnkar, V.K. Ravi, A. Nag, Beyond Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Analogous Metal Halides and Doping, ACS Energy Lett. **2**(5): 1089-1098 (2017).
 30. C.-H. Lu, G. V. Biesold-McGee, Y. Liu, Z. Kang, Z. Lin, "Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals." Chem. Soc. Rev. **49**(14): 4953-5007 (2020).
 31. S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong, X. Chen, "Stabilizing Cesium Lead Halide Perovskite Lattice through Mn(II) Substitution for Air-Stable Light-Emitting Diodes." J. Am. Chem. Soc. **139**(33): 11443-11450 (2017).
 32. C. Bi, S. Wang, Q. Li, S. V. Kershaw, J. Tian, A. L. Rogach, "Thermally Stable Copper(II)-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots with Strong Blue Emission." J. Phys. Chem. Lett. **10**(5): 943-952 (2019).
 33. D. Parobek, B. J. Roman, Y. Dong, H. Jin, E. Lee, M. Sheldon, D.H. Son, "Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals." Nano Lett. **16**(12): 7376-7380 (2016).
 34. H. Liu, Z. Wu, J. Shao, D. Yao, H. Gao, Y. Liu, W. Yu, H. Zhang, B. Yang, "CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio." ACS Nano. **11**(2): 2239-2247 (2017).
 35. Z.-J. Yong, S.-Q. Guo, J.-P. Ma, J.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, Y.-M. Chen, B.-B. Zhang, Y. Zhou, J. Shu, J.-L. Gu, L.-R. Zheng, O. M. Bakr, H.-T. Sun, "Doping-Enhanced Short-Range Order of Perovskite Nanocrystals for Near-Unity Violet Luminescence Quantum Yield." J. Am. Chem. Soc. **140**(31): 9942-9951 (2018).
 36. G. H. Ahmed, J. K. El-Demellawi, J. Yin, J. Pan, D. B. Velusamy, M. N. Hedhili, E. Alarousu, O. M. Bakr, H. N. Alshareef, O. F. Mohammed, "Giant Photoluminescence Enhancement in CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals by Simultaneous Dual-Surface Passivation." ACS Energy Lett. **3**(10): 2301-2307 (2018).
 37. 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**(32): 10276-10281 (2015).
 38. M. Liu, G. Zhong, Y. Yin, J. Miao, K. Li, C. Wang, X. Xu, C. Shen, H. Meng, "Aluminum-Doped Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals with Stable Blue Photoluminescence Used for Display Backlight." Adv. Sci. **4**(11): 1700335 (2017).
 39. 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, C. de Mello Donega, "Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal CsPb_{1-x}M_xBr₃ Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange." J. Am. Chem. Soc. **139**(11): 4087-4097 (2017).
 40. Y. Xie, B. Peng, I. Bravić, Y. Yu, Y. Dong, R. Liang, Q. Ou, B. Monserrat, S. Zhang, "Highly Efficient Blue-Emitting CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals through Neodymium Doping." Adv. Sci. **7**(20): 2001698 (2020).
 41. J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng, "Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃)." Adv. Mater. **27**(44): 7162-7167 (2015).
 42. G. Li, F.W.R. Rivaola, N.J.L.K. Davis, S. Bai, T. C. Jellicoe, F. de la Peña, S. Hou, C. Ducati, F. Gao, R. H. Friend, N.C. Greenham, Z.-K. Tan, "Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method." Adv. Mater. **28**(18): 3528-3534 (2016).
 43. S. Hou, M. K. Gangishetty, Q. Quan, D. N. Congreve, "Efficient Blue and White Perovskite Light-Emitting Diodes via Manganese Doping." Joule. **2**(11): 2421-2433 (2018).
 44. F. Chen, L. Xu, Y. Li, T. Fang, T. Wang, M. Salerno, M. Prato, J. Song, "Highly efficient sky-blue light-emitting diodes based on Cu-treated halide perovskite nanocrystals." J. Mater. Chem. C. **8**(38): 13445-13452 (2020).
 45. T. Chiba, J. Sato, S. Ishikawa, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Sumikoshi, S. Ohisa, J. Kido, "Neodymium Chloride-Doped Perovskite Nanocrystals for Efficient Blue Light-Emitting Devices." ACS Appl. Mater.

- Interfaces. **12**(48): 53891-53898 (2020).
46. C.-H.A. Li, Z. Zhou, P. Vashishtha, J.E. Halpert, "The Future Is Blue (LEDs): Why Chemistry Is the Key to Perovskite Displays." *Chem. Mater.* **31**(16): 6003-6032 (2019).
 47. S. Baskoutas, A.F. Terzis, "Size-dependent band gap of colloidal quantum dots." *J. Appl. Phys.* **99**(1): 013708 (2006).
 48. Y. Dong, T. Qiao, D. Kim, D. Parobek, D. Rossi, D.H. Son, "Precise Control of Quantum Confinement in Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots via Thermodynamic Equilibrium." *Nano Lett.* **18**(6): 3716-3722 (2018).
 49. Y. Dong, Y.-K. Wang, F. Yuan, A. Johnston, Y. Liu, D. Ma, M.-J. Choi, B. Chen, M. Chekini, S.-W. Baek, L.K. Sagar, J. Fan, Y. Hou, M. Wu, S. Lee, B. Sun, S. Hoogland, R. Quintero-Bermudez, H. Ebe, P. Todorovic, F. Dinic, P. Li, H.T. Kung, M.I. Saidaminov, E. Kumacheva, E. Spiecker, L.-S. Liao, O. Voznyy, Z.-H. Lu, E.H. Sargent, "Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots." *Nat. Nanotechnol.* **15**(8): 668-674 (2020).
 50. D. Yang, Y. Zou, P. Li, Q. Liu, L. Wu, H. Hu, Y. Xu, B. Sun, Q. Zhang, S.-T. Lee, "Large-scale synthesis of ultrathin cesium lead bromide perovskite nanoplates with precisely tunable dimensions and their application in blue light-emitting diodes." *Nano Energy.* **47**: 235-242 (2018).
 51. Y. Wu, C. Wei, X. Li, Y. Li, S. Qiu, W. Shen, B. Cai, Z. Sun, D. Yang, Z. Deng, H. Zeng, "In Situ Passivation of PbBr_6^{4-} Octahedra toward Blue Luminescent CsPbBr_3 Nanoplatelets with Near 100% Absolute Quantum Yield." *ACS Energy Lett.* **3**(9): 2030-2037 (2018).
 52. W. Yin, M. Li, W. Dong, Z. Luo, Y. Li, J. Qian, J. Zhang, W. Zhang, Y. Zhang, S. V. Kershaw, X. Zhang, W. Zheng, A.L. Rogach, "Multidentate Ligand Polyethylenimine Enables Bright Color-Saturated Blue Light-Emitting Diodes Based on CsPbBr_3 Nanoplatelets." *ACS Energy Lett.* **6**(2): 477-484 (2021).
 53. M. K. Gangishetty, S. Hou, Q. Quan, D. N. Congreve, "Reducing Architecture Limitations for Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes." *Adv. Mater.* **30**(20): 1706226 (2018).
 54. W. Zou, R. Li, S. Zhang, Y. Liu, N. Wang, Y. Cao, Y. Miao, M. Xu, Q. Guo, D. Di, L. Zhang, C. Yi, F. Gao, R.H. Friend, J. Wang, W. Huang, "Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes." *Nat. Commun.* **9**(1): 608 (2018).
 55. L. Zhang, X. Yang, Q. Jiang, P. Wang, Z. Yin, X. Zhang, H. Tan, Y. Yang, M. Wei, B.R. Sutherland, E.H. Sargent, J. You, "Ultra-bright and highly efficient inorganic based perovskite light-emitting diodes." *Nat. Commun.* **8**(): 15640 (2017).
 56. Z. Li, Z. Chen, Y. Yang, Q. Xue, H.-L. Yip, Y. Cao, "Modulation of recombination zone position for quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 5%." *Nat. Commun.* **10**(1): 1027 (2019).
 57. W. Deng, X. Xu, X. Zhang, Y. Zhang, X. Jin, L. Wang, S.-T. Lee, J. Jie, "Organometal Halide Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes." *Adv. Funct. Mater.* **26**(26): 4797-4802 (2016).
 58. T. Chiba, S. Ishikawa, J. Sato, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Ohisa, J. Kido, "Blue Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Devices via the Ligand Exchange with Adamantane Diamine." *Adv. Opt. Mater.* **8**(13): 2000289 (2020).
 59. E.-P. Yao, Z. Yang, L. Meng, P. Sun, S. Dong, Y. Yang, Y. Yang, "High-Brightness Blue and White LEDs based on Inorganic Perovskite Nanocrystals and their Composites." *Adv. Mater.* **29**(23): 1606859 (2017).
 60. W. Xu, R. Ji, P. Liu, L. Cheng, L. Zhu, J. Zhang, H. Chen, Y. Tong, C. Zhang, Z. Kuang, H. Zhang, J. Lai, K. Wen, P. Yang, N. Wang, W. Huang, J. Wang, "In Situ-Fabricated Perovskite Nanocrystals for Deep-Blue Light-Emitting Diodes." *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(24): 10348-10353 (2020).
 61. F. Yang, H. Chen, R. Zhang, X. Liu, W. Zhang, J. Zhang, F. Gao, L. Wang, "Efficient and Spectrally Stable Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Potassium Passivated Nanocrystals." *Adv. Funct. Mater.* **30**(10): 1908760 (2020).
 62. B.-B. Zhang, S. Yuan, J.-P. Ma, Y. Zhou, J. Hou, X. Chen, W. Zheng, H. Shen, X.-C. Wang, B. Sun, O.M. Bakr, L.-S. Liao, H.-T. Sun, "General Mild Reaction Creates Highly Luminescent Organic-Ligand-Lacking Halide Perovskite Nanocrystals for Efficient Light-Emitting Diodes." *J. Am. Chem. Soc.* **141**(38): 15423-15432 (2019).

63. P. Todorović, D. Ma, B. Chen, R. Quintero-Bermudez, M. I. Saidaminov, Y. Dong, Z. Lu, E. H. Sargent, "Spectrally Tunable and Stable Electroluminescence Enabled by Rubidium Doping of CsPbBr₃ Nanocrystals." Adv. Opt. Mater. **7**(24): 1901440 (2019).

64. S. T. Ochsenbein, F. Krieg, Y. Shynkarenko, G. Rainò, M. V. Kovalenko, "Engineering Color-Stable Blue Light-Emitting Diodes with Lead Halide Perovskite Nanocrystals." ACS Appl. Mater. Interfaces. **11**(24): 21655-21660 (2019).

●● 백성두

- 2006.03~2014.02: 건국대학교 화학과 학사
- 2014.03~2020.08: 연세대학교
신소재공학과 박사
- 2020.09~현재: 연세대학교 신소재공학과
KIURI 연구단 학술연구교수