

세슘납할로겐화물 페로브스카이트 기반 LED 기술개발 동향

변선호^a

한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램

Technology Development Trends of Cesium Lead Halide Based Light Emitting Diodes

Sun Ho Pyun^a

Korea Institute of Science and Technology Information, ReSEAT Program, Seoul 02456, Korea

(Received October 11, 2016; Revised October 29, 2016; Accepted November 1, 2016)

Abstract: Recently perovskite materials with much cheaper cost and marvellous optoelectronic properties have been studied for next generation LED display devices overseas. Technology development trends of inorganic CsPbX_3 (X=halogen) based LEDs (PeLEDs) with assumed high stability were investigated on literature worldwide. It was found that syntheses methods of these nanocrystals (NCs, mainly quantum dots, QDs) made great progress. A new room temperature synthesis method showed outstanding PL (photoluminescence) properties such as high quantum yield (QY), narrow emission width, storage stability comparable with, or often exceeding those of conventional hot injection method and CdSe@ZnS type inorganic colloidal QDs. PeLEDs with shell layers might be more promising, indicating urgent real research start of this solution processing technology for small businesses in Korea.

Keywords: LED, NC (nanocrystal), QD (quantum dot), perovskite, CsPbX_3 , RT synthesis, PLQY, EQE, Ligands

1. 서론

발광다이오드(LED) 디스플레이 소자는 오늘날 문명 사회의 필수품으로 세계 시장을 한국이 지배하여 한국 경제에 크게 기여하고 있다. 현재 유기 LED (OLED) [1,2]와 양자점 LED (QLED) [3-5]가 최고 인기제품으로 경쟁이 심하다. 태양전지에서 인정받은 저비용 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X는 Cl, Br 그리고 I)의 하이브리드 유기금속 할로겐화물 페로브스카이트 재료는 [6,7] 광흡수 등 광전자 특성이 LED에도 적합하다.

액체질소 온도에서만 적용이 가능하였던 페로브스카이트 LED (PeLED)가 2014년 8월 Z. K. Tan 등에 의해 실온 작동이 보고된 이래 [8] 차세대 PeLED 연구가 본격화되었다. 하이브리드 PeLED는 전류효율($\text{CE } 42.9 \text{ cdA}^{-1}$), 외부양자효율(EQE) 8.53% 등 한국 이태우 팀의 세계 기록 달성에도 불구하고 [9] 안정성이 불안하다 [10-12]. 2015년 1월 CsPbX_3 나노 결정(NC) 기반의 성공적 무기 PeLED 연구가 보고된 이후 해외에서 이들 무기계 연구 열기가 높다.

a. Corresponding author; sonbi@reseat.re.kr

2. 실험 방법

2.1 CsPbX₃ 기반 PeLED 기초

2.1.1 할로겐화물 페로브스카이트 재료

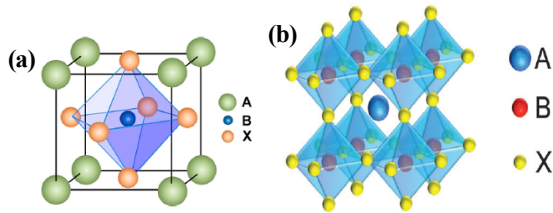


Fig. 1. ABX₃ perovskite structure. (a) BX₆ octahedral [13] and (b) corner-shared BX₆ octahedra with the B cation where A (blue) is usually an organic MA (e.g. CH₃NH₃⁺) or alkali metal (e.g. Cs⁺) cation, the B cation (red) is usually Pb²⁺ or Sn²⁺, and the anion X (yellow) is a halogen ion (Cl, Br, I or mixtures thereof) [14].

그림 1에서 이온 결정성 단위 결정인 페로브스카이트 패밀리는 화학식 ABX₃를 가진다. B는 통상 Pb나 Sn 등의 2가 금속 양이온, X는 1가 음이온인데 여기서 할로겐 원소(Cl, Br, I)이다. B와 X는 8면체 BX₆를 형성하는데, B는 이 모서리의 X로 둘러싸인 8면체 중심이다. BX₆는 모든 모서리가 다른 8면체 모서리와 연결됨으로써 삼차원 망으로 확장된다. A는 3차원 구조 내 8개 인접 8면체가 만드는 빈 구멍을 채우는 큰 금속 양이온(Cs 등)이며 전체 망 전하의 균형을 맞춘다. A는 메틸암모늄(CH₃NH₃=MA)과 같은 유기 양이온으로 대체될 수 있어 유무기 하이브리드 재료를 만들며, 12개의 최인접 X 음이온으로 둘러싸인다.

최초 할로겐화물 기반의 페로브스카이트 구조는 세슘할로겐화물(CsPbX₃)에서 관찰되었고, MA 등의 유기 양이온 함유 하이브리드는 1978년 최초로 발견되었다. 할로겐화물 페로브스카이트의 차원 수(dimensionality)는 구성 성분 변화로 쉽게 조정될 수 있다.

유기 양이온과 금속 이온의 크기는 페로브스카이트 재료의 광학적 및 전자 특성 변조에 중요한 파라미터이다. 이 결정의 구조적 안정성은 Goldschmidt 허용인자(t)로 판정하며, 이상적 고체-구 모델에서 A-X 거리 대 B-X 거리의 비로 정의된다. 따라서 t 는 A, B, X에 있는 이온 반경(r_A , r_B , r_X)으로부터 계산된다.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

t 값($0.8 < t < 0.9$)만으론 안정성 신뢰도가 부족하여 8면체 인자($\mu = r_B/r_X$)가 추가되었다. 알칼리 금속할로겐화물 페로브스카이트의 구조적 안정조건은 보통 $0.81 < t < 1.11$ 및 $0.44 < \mu < 0.90$ 이다. t 가 0.89~1.0 내에 있으면 입방정 구조가 보통이다. t 가 적을수록 대칭성이 적은 정방정이나 사방정이 된다. 온도가 높아지면 이들 사이의 상전이기가 일어나 보통 입방정이 된다 [13].

2.1.2 하이브리드와 무기 페로브스카이트 재료 비교

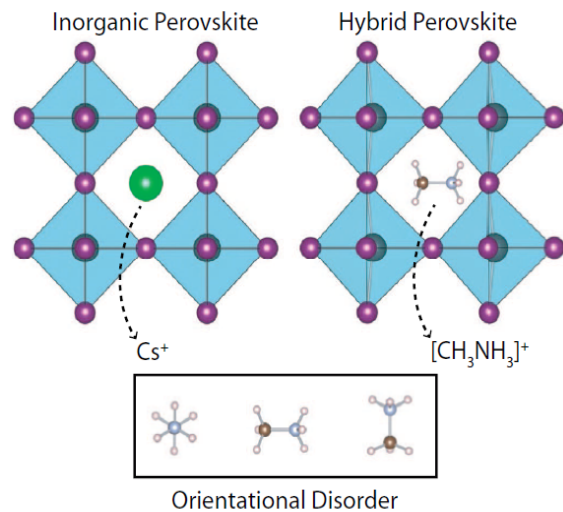


Fig. 2. Illustration of the perovskite structure based on corner sharing octahedra of BX₆ with either a monovalent metal (inorganic) or charged molecule (hybrid) at the centre of the unit cell. For hybrids, there is an orientation dependence on the central cation [10].

페로브스카이트 재료에서 A가 MA와 같은 유기재료인 하이브리드 페로브스카이트와, Cs와 같은 무기 재료인 페로브스카이트는 상당한 특성 차이가 있다. 하이브리드는 용액가공 등에서 유리하지만, 습기와 산소에 대한 안정성이 약하다. Cs 등의 무기재료는 가공성은 어렵지만, 유기재료에 비해 안정성과 광전자 특성(흡광 및 전자 수송)이 양호하다. 특히 MA는 인가되는 전기장에 따라 배향하므로 히스테리시스 등의 영향을 보여 깊이 연구되고 있다. 태양전지 연구결과로써 이들의 특성 차이는 그림 3 및 4와 같다 [12].

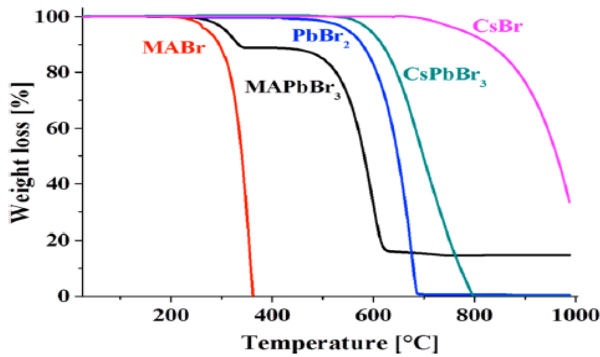


Fig. 3. Thermogravimetric analyses of methylammonium bromide (MABr), methylammonium lead bromide (MAPbBr₃), lead bromide (PbBr₂), cesium lead bromide (CsPbBr₃) and cesium bromide (CsBr), showing the higher thermal stability of the inorganic perovskite compared to the hybrid organic–inorganic perovskite [12].

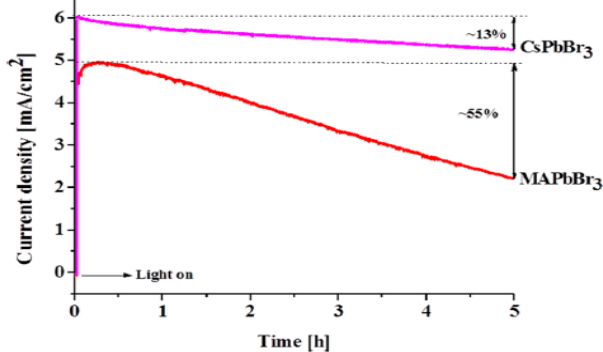


Fig. 4. Current density measured at an applied bias close to initial maximum power point versus time under 100 mW/cm² AM1.5 illumination for MAPbBr₃- and CsPbBr₃-based cells [12].

2.1.3 PeLED 디바이스 작동원리

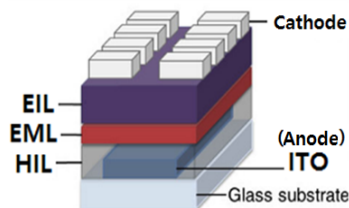


Fig. 5. Device architecture of a PeLED where EIL stands for electron injection layer, EML: emitting layer, HIL: hole injection layer, ITO: indium tin oxide [8].

전자주입(수송)층인 EIL (ETL) 및 정공주입(수송)층 HIL (HTL)로부터 소자 중앙의 발광층(EML)으로 전자 및 정공이 주입되면 이들은 결합되어 빛을 방출한다. 발광방향은 두 전극 중 투명층 방향으로 유도된다. 전하주입(수송)층은 에너지의 순조로운 흐름에 맞는 에너지 준위를 가진 재료가 선정된다.

2.2 CsPbX₃ NC 합성

2.2.1 고온 주입법(HI)에 의한 CsPbX₃ NC 합성

하이브리드 MAPbX₃와 달리 보통의 용매에 용해되기 힘든 3성분 계 화합물 CsPbX₃는 직접 용액 가공되는 콜로이드 형태로는 연구되지 않았다. 2015년 1월 L. Protesescu 등은 이들 화합물 내 이온성 화학결합을 이용하여 단분산 CsPbX₃ NC를 용액상에서 고온 주입법으로 얻었다 [15]. 이 합성은 표 1에서와 같이 두 전구체를 140~200°C에서 고 비등점 용매 ODE 내 반응으로 Cs⁺, Pb²⁺ 그리고 X⁻ 이온의 침전을 제어하고, OA와 OAm의 혼합물 사용에 의해 콜로이드 상으로 NC를 안정시켰다. 락 간격(색상)은 NC 크기 및 할로젠 조성 조정으로 가능하였다. 반응온도 상승에 따라 NC 크기(한 변의 길이)가 4~15 nm로 증가되는 입방정 콜로이드 형태로 제조되었다. X가 섞이지 않은 3종의 순수 할로겐인 NC 외, PbX₂ 비율을 적절히 조합하여 혼합할로겐 페로브스카이트 CsPb (Cl/Br)₃ 및 CsPb (Br/I)₃도 제조할 수 있었다. CsPb (Cl/I)₃는 두 할로젠 이온 반경 차이가 커서 얻을 수 없다.

그림 6은 단분산 입방정 CsPbBr₃ NC의 격자 모습으로 Bohr 직경 7 nm 근처 크기 8 nm의 형태이다.

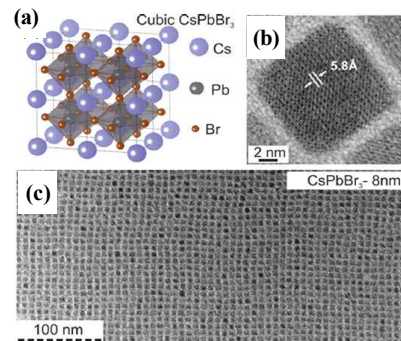


Fig. 6. Monodisperse CsPbX₃ NCs and their structural characterization. (a) Schematic of the cubic perovskite lattice, (b) and (c) typical TEM images of CsPbBr₃ NCs [15].

Table 1. The synthesis evolution of cesium lead halides NCs for PeLEDs.

		Hot injection method (HI)		Room temperature method		
		Author	L. Protesescu	J. Song	X. Li	S. Sun
		Reference No.	[15] (2015)	[16] (2015)	[22] (2016)	[21] (2016)
		Feature	Ionic chemical bonding reaction	The first report of CsPbX ₃ QD	RT SR	Ligand-mediated shaped PeNC (RT RP)
Precursors	Cesium source	Cs-oleate	Cs-stearate	CsX	Cs-oleate	
	Lead source	PbX ₂	PbBr ₂	PbX ₂	PbX ₂	
Surfactants and ligands	Ligands	OAm	OAm	OAm	OAm	Utilized
	Organic acids	OA: OAm (1:1)	OA	OA	OA	Utilized
Solvents	Polar solvents			DMF (good solvent)	DMF (good solvent)	Utilized
	Nonpolar solvents	ODE	Toluene	Toluene (bad solvent)	Toluene, hexane (bad solvents)	
Reaction conditions	Reaction temperature (°C)	140 → 200 (size increase)	170 (140, 155, 170, 185)	RT (<30) in one pot	RT (25)	
	Atmosphere	Inert gas	Inert gas	Ambient	Ambient	
	Reaction time	~3 s	A few s	Instantly recrystallized	Instantly reprecipitated	
	Crystal shape	Cubic (if highest temp. phase and for CsPbI ₃ higher than 315°C)	Cubic, monodisperse QD	Cubic phase, QD single crystal	Shape	Organic acid/ligands
Products	Crystal size (nm)	1 side of cubic 4~15, CsPbI ₃ :100~200 (>305°C)	Average diameter 8 (CsPbBr ₃ QD)	Average ≈11 (4 colors)	Sphere	Hexane/octylamine
	Colors	(See Fig. 2.)	Colors, BGY	4 colors, RGBY	NPL	OA/octylamine
	Storage stability	Several months (CsPbI ₃ NC)	> 2 month in toluene (> CsPbX ₃)	PLQY 90 % not changed after 30 d*	Nano rod	Acetic/dodecyl amine
					Nano cube	OA/dodecyl amine

DMF: N,N-Dimethylformamide, NPL: nanoplatelet, OA: oleic acid, OAm: oleyl amine, ODE: octadecene, PeNC: perovskite nanocrystal, PL: photoluminescence, QD: quantum dot, QY: quantum yield, RGBY: red, green, blue, yellow, RT SR: room temperature supersaturated recrystallization, RP: reprecipitation, and (*) oxygen and humidity was not removed from the atmosphere.

그림 7은 콜로이드 CsPbX₃ NC의 전 가시광 영역 커버를 보여준다. CsPbX₃는 온도에 따라 페로브스카이트 격자의 사방정, 정방정 그리고 입방정의 동질 이형으로 결정화되고, 입방정 상이 가장 고온상이다. 모든 CsPbX₃ NC가 입방정 상으로 결정화되는 것은 높은 합성온도의 결과인 것 같다. CsPbI₃ NC는 벌크 재료가 315°C 미만에선 입방정 상이 아니므로 준안정 상태이며, 실온에서 PL의 불활성 사방정 상이므로 황색을 보인다. CsPbI₃가 305°C에서 합성되면 입방정 상의 100~200 nm 크기가 생산되며, 5~15 nm 크기의 NC에는 안정성 높은 QD가 많아 수개월 후 황색으로 재결정된다. 이외 다른 CsPbX₃ NC는 입방정 상에서 완전히 안정된 것 같다. CsPbX₃ QD 기반의 LED (이하 QLED)는 최초로 J. Song 등에 의해 보고되었다 [16].

반응온도의 영향도 함께 보고되었다. QD 합성은 표 1과 같은데, 올레일아민(OAm)과 올레산(OA)을 계면활성제로 하여 170°C에서 PbBr₂ 용액에 스테아린산 세

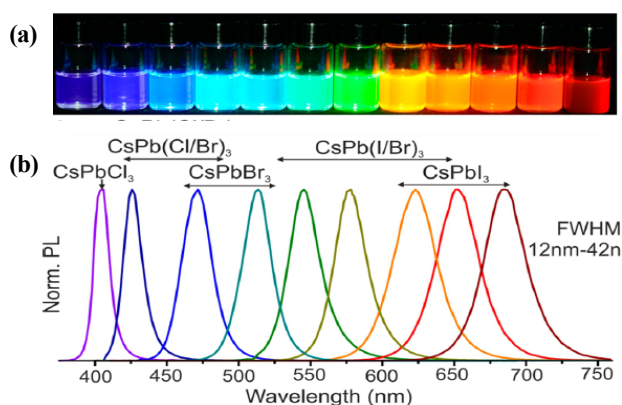


Fig. 7. Colloidal perovskite CsPbX₃ NCs (X=Cl, Br, I) exhibit size and composition-tunable bandgap energies covering the entire visible spectral region with narrow and bright emission. (a) Colloidal solutions in toluene under UV lamp ($\lambda=365$ nm) and (b) representative PL spectra ($\lambda_{exc}=400$ nm for all but 350 nm for CsPbCl₃ samples) [15].

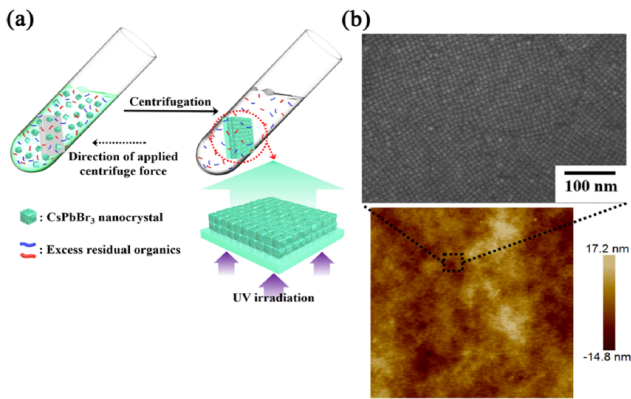


Fig. 8. (a) Schematic illustration of the centrifugal casting process, which enables simultaneous purification and film fabrication using crude solutions of as-synthesized CsPbX₃ nanocrystals. (b) Field Effect-SEM and AFM images for centrifugally cast film of CsPbBr₃ nanocrystals[15].

숨(Cs-St)을 고온 주입하였다. 반응 중 QD 표면에 OA 및 OAm 내 카르복실 및 아민기가 흡착되어 QD가 서로 응집되지 않았다. 발광파장은 QD 크기와 할로젠화물 조성 변경에 의해 조정될 수 있었다. QD는 다양한 비극성 용매(톨루엔 등)에 쉽게 분산되고, 2개월 이상 보관될 수 있어 MAPbBr₃ QD(NC)보다 안정성이 높다. 이들 이온 상호교환반응은 결정의 핵형성과 성장속도가 매우 빨라 수 s에 일어난다. 반응온도 상승에 따라 QD 크기가 증가하여, 170°C에서 합성된 QD의 PL 피크는 510 nm에 위치한다. Cl 음이온이 도입되면 PL 피크는 더 높은 에너지 방향으로 이동되지만, QD의 결정성, 단분산 그리고 모폴로지에는 영향을 주지 않는다. I 이온은 PL 피크를 적은 에너지 방향으로 이동시킨다. 페로브스카이트 양자점(PeQD)의 특성을 불안정하게 하는 극성 용매로부터의 손상을 피하기 위해 PeQD를 PMMA 기질에 도입하였으나, 절연 상을 포함하므로 정제가 더 필요했다. Y. H. Kim 등은 극성용매 사용을 최소화하기 위해 콜로이드를 직접 응용하였다. 기판 위에 CsPbBr₃ NC (QD)막을 직접 형성하며, 정제도 동시에 하는 1단계 원심분리 주조법을 보고했다 [17].

원심분리관 내 유리기판을 넣고, 핵산 반응매와 CsPbBr₃ NC 용액을 1:1로 가한 후 8,000 rpm에서 30 min 원심분리 하였다. XRD(엑스선 회절)에 의해 PeNC가 기판과 평행한 평면 100과 200의 선호 배향으로 흡착된 막을 형성하였음을 확인하였다. J. D. Roo 등 [18]은 특정효과를 이용한 NMR 측정 등에 의해

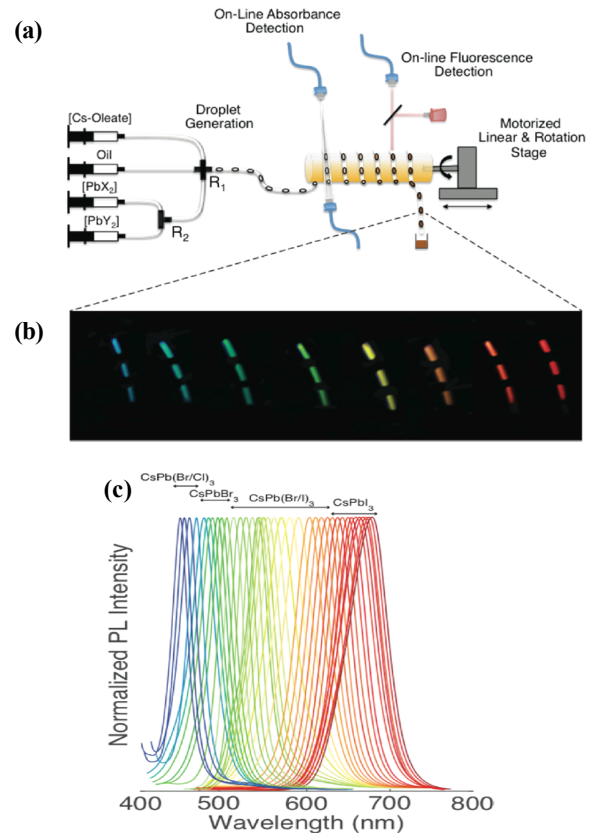


Fig. 9. (a) Illustration of the droplet-based microfluidic platform integrated with online absorbance and fluorescence detection for the synthesis and real time characterization of CsPbX₃ perovskite NCs. The platform allows for precise tuning of the chemical payload of formed droplets by continuously varying the ratio between the lead and cesium sources (R₁) and the ratio between halides (R₂). Typical flow rates for the carrier phase were 10-500 and 0.1-350 $\mu\text{L min}^{-1}$ for the dispersed phase. (b) Image of the generated droplets after exiting the heating zone taken under UV excitation showing bright PL of CsPbX₃ NCs. (c) Online fluorescence spectra of CsPbX₃ NCs spanning the whole visible spectral region with narrow emission linewidths [19].

리간드 결합 특성을 확인하였는데, NC 표면이 올레일 암모늄 브롬화물 등에 의해 불안정하게 안정됨을 밝혔다. 통상의 정제법인 표준 용매/비용매 작업 방법이 불충분함을 발견했다. 대책으로 침전 전에 소량의 잉여 올레산(OA)과 올레일 아민(OAm)을 함께 가함으로써 여러 단계의 침전과 재분산을 거쳐도 NC의 콜로이드 안정성과 PL을 보존할 수 있음을 발견했다.

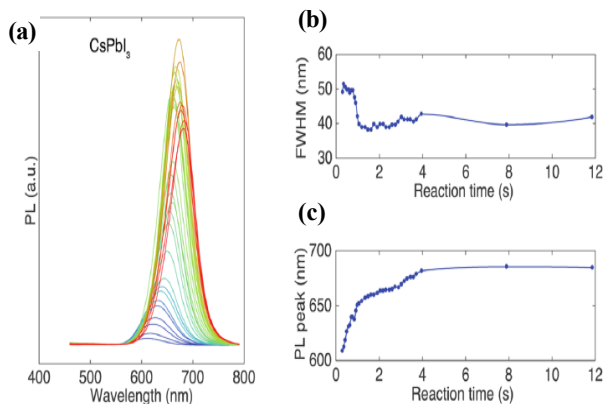


Fig. 10. Tuning of the emission characteristics of CsPbX₃ perovskite NCs by a systematic variation of the reaction (residence) time from 0.1 to 12s. CsPbI₃: Temporal evolution of (a) the PL emission spectra, (b) fwhm, and (c) PL maximum wavelength at a constant operating temperature of 180°C and R₁ = 4.7. The red shift in the CsPbI₃ band edge emission is between 610 and 685 nm [19].

즉 1회 정제된 분산액의 QY는 40%였으나, OAm 5%를 분산액에 가하면 일부 OA도 OAm와 함께 이온 쌍으로 CsPbBr₃ NC 표면에 강하게 결합되었다. 이 결과 QY가 83%로 증가하고 PL 폭은 21 nm였다 [18]. 최근 하이브리드 MAPbX₃의 안정성/내구성 보완으로 CsPbX₃의 연구 관심이 높아지고 있다.

그러나 수 s 내 끝나는 초고속 반응속도와 변수가 많은 이의 합성은 반응 파라미터가 합성에 미치는 영향을 체계적으로 분석하기가 힘들었다. I. Lignos 등은 CsPbX₃ 합성 연구에 액적 기반의 미세유체역학 플랫폼을 도입하여 온라인 PL과 광 흡수 측정을 결합했다 [19]. 플랫폼은 물질/열 전달의 신속한 반응과 연속 조절이 가능하여 전구체 간 몰비(Pb/Cs=R₁, 할로겐 원소 간의 비=R₂), 반응 온도/시간을 포함한 여러 반응 파라미터의 실시간 정확한 매핑(mapping)을 가능케 했다. 이는 기존 배치 합성법에 비해 많은 실험을 줄이고, 미세 유체역학적으로 최적화된 합성 파라미터는 배치 반응에 직접 반영도 가능하였다. 이는 Lignos 등이 과거 PbS 나노결정 제조에 사용한 기법과 비슷했다. 반응시약들은 300 ms 이내 완전 혼합되고, 반응구역에 도착 후 통상 5s에 반응은 끝났다. 반응온도는 120~200°C, R₁은 0.9~47, R₂는 0.07~30이었고, 최종 결정 크기는 8~12.5 nm이었다. 실험 결과의 일례는 그림 10과 같다. 최적화 조건도 표 2와 같다.

Table 2. Optimized reaction parameters for growing CsPbX₃ with narrow PL FWHM over broad range of PL peak wavelengths from 470 (blue) to 690 (red) [19].

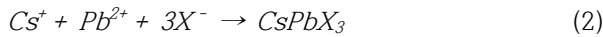
Type of NC	Temp. (°C)	R ₁	R ₂	Online fwhm (nm)	PL (nm)
CsPb(Br/Cl) ₃	130~180	2.2~4.3	1.5~10	20~25	470~500
CsPbBr ₃	140~200	1~2.4		20~25	480~510
CsPb(Br/I) ₃	150~220	2.0~2.6	0.1~1	25~35	510~580
	150~220	3.2~4.5	1.2~1.5	35~45	580~660
CsPbI ₃	150~200	3.2~7.5		38~45	650~690

2.2.2 실온 합성법

합성 후의 음이온 교환반응은 G. Nedelcu 등에 의해 본격 연구되었는데 [20], 40°C 정도 저온에서 모든 시약과 NC의 용해도가 유지될 수 있어 건조된 ODE 내에서 원하는 할로겐 소스와 CsPbX₃ NC의 특정 비율을 혼합함으로써 고휘도 CsPbX₃ PeNC의 신속한 음이온 교환이 가능했다. 전 가시광 영역에서 조정가능하며, PLQY ~80%와 좁은 발광 선폭 10~40 nm를 청색~적색까지 유지했다. 또한 고온 합성 후 CsPbCl₃, CsPbBr₃ 그리고 CsPbI₃ 나노결정을 적당한 비율로 혼합하여 NC 간 신속한 음이온 교환이 실현되어, 균일한 CsPb(Cl/Br)₃나 CsPb(Br/I)₃ 조성도 갖게 되었다 [20]. S. Sun 등은 더 체계적으로 0D 구형 QD, 나노 큐브, 1D NR(나노 로드), 그리고 2D NPL(나노판) 등 CsPbX₃ 콜로이드 NC의 형상을 다루기 위해 실온에서 리간드에 의한 재침전 전략을 보고하였다 [21].

표 1에서 보는 바와 같이 극성이 양호한 용매에 녹인 전구체 함유 용액을 25°C에서 비극성의 용매도가 극히 적은 불량 용매에 주입/혼합함으로써 PLQY 80%까지 PL 방출 피크 위치 380~693 nm의 가시광선 범위를 갖는 CsPbX₃의 콜로이드 구형 QD를 합성하였다. 여러 이온이 공침전하여 형성된 CsPbBr₃ QD는 HRTEM(고해상도 투과전자현미경) 등에 의해 평균 직경이 4.3 nm이고, XRD 패턴은 CsPbBr₃ QD 사방정의 여러 결정면을 보였다. 구형 QD 외 여러 형상의 CsPbX₃ NC에 대해 재침전 과정을 통하여 다른 유기산과 아민 리간드 선정에 의해 뚜렷한 모폴로지를 가진 다른 차원의 NC를 제조할 수 있었다. NC의 형상과 이에 필요한 유기산 및 리간드는 표 1과 같다. NPL(나노판)은 뚜렷한 네모 형상을 갖는 고결정성의 2~3개 단위 셀 두께를 가진다. 이 콜로이드 용액의 광학적

특성을 자외선-가시광선 흡수와 PL 방출 그리고 여기 스펙트럼으로 다양하게 연구하여 보고했다. HI 법에 의한 CsPbX₃ 계 페로브스카이트 합성 시 PbX₂의 용해에 고온(~200°C)과 글로브 박스 내 불활성 가스가 필요한 등의 불편한 점이 문제였다. X. Li 등 [22]은 표 1에서와 같이 고휘도 무기질 페로브스카이트 양자점(Pe QD) 합성에 용이한 RT SR(실온 과포화 재결정) 법에 따라 여러 무기 이온을 매우 양호한 용매로부터 극히 불량한 용매로 이동시켰다. 양호한 용매(DMF 등)에 용해시키기 위한 이온 소스 CsX와 PbX₂(X=Cl, Br, I 또는 이들의 혼합물), 표면 리간드 올레일아민(OAm) 및 올레산(OA) 모두를 실온에서 한 용기 내 혼합하였다. 이들의 이온농도가 DMF 내 이들의 용해도보다 적어 잘 용해되고, 다음 이 용액을 용해도가 극히 낮은 불량용매 톨루엔에 가해 과포화상태로 되어 교반에 의해 즉시 재결정이 시작되었다.



OAm 및 OA는 결정 크기 제어 QD를 만들며, 표면 기능화로 비극성 용매에 이들을 분산시켰다. DMF와 톨루엔은 서로 용해된다. 자외선 조사 시 여러 이온 비를 가진 이 용액은 10s 내 매우 강한 적색, 녹색, 청색 그리고 황색 광을 RT(0~30°C)에서 방출했다.

2.3 CsPbX₃ NC 소자 기술

2.3.1 전하 수송층 개선에 의한 소자 성능 향상

CsPbBr₃는 높은 양자수율(QY), 손쉬운 스펙트럼 조정, 높은 색 순도, 저렴한 용액가공법 등에 의해 PeLED의 유망한 발광층이다. 그러나 전하수송층과 발광층 간 에너지 준위 차에 의한 전하주입 장벽이 있었다. Poly-TPD 즉, poly(N,N'-bis-(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)이란 정공수송층의 HOMO (최고 점유분자궤도) 에너지 준위는 -5.09 eV이고, CsPbBr₃의 그것은 -6.18 eV로 1.09 eV의 큰 정공주입 장벽이 있어 발광층 소광의 문제가 있었다. X. Zhang 등은 두 층 사이에 과불화이오노머(PFI) 층을 도입하여 정공주입 장벽을 0.75 eV로 줄였다. 전하주입 개선으로 당시 PeNC LED에서 최고 휘도(전압 8 V에서 1,377 cdm⁻²) (PFI 없을 때 7 V에서 340 cdm⁻²)와 녹색 LED 중에서 가장 좁은 발광 피크 선포(18 nm)를 보였다 [23].

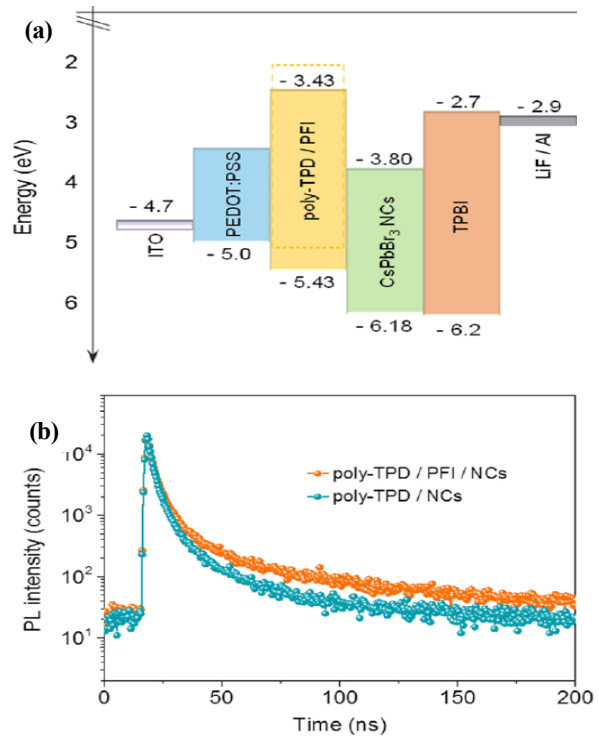


Fig. 11. (1) Overall energy band diagram of the LED structure. The poly-TPD and NC emitter energy bands were determined from UPS and optical absorption measurements, while others were taken from refs [24-26]. (2) PL decay curves of a CsPbBr₃ NC film on a poly-TPD/glass substrate, and as a film on a PFI/poly-TPD/glass substrate [23].

CsPbBr₃ NC 합성은 X. Zhang 등이 HI법으로 제조했고 LED 구조는 ITO-유리기판/(PEDOT:PSS)막(25 nm)/poly-TPD막(40 nm)/PFI막(~5 nm)/CsPbBr₃ NC막(40 nm)/TPBI막(40 nm)/(LiF/Al)이었다. LED 제조에서 TPBI, LiF 그리고 Al 층은 연속 진공증착 되고, 다른 층은 용액 스프인코팅 되었다. 5 nm 두께의 PFI 층은 또한 페로브스카이트 발광층의 하전을 억제함으로써 소광현상을 약화시켜 LED의 휘도를 크게 높이고, PL 붕괴를 8 ns에서 15 ns로 늦추었다 (그림 11(b)).

2.3.2 발광층 개선에 의한 소자 성능 향상

발광층 상부에 정공주입층(HIL)이 있는 표준형 LED 구조에서 HIL이 TFB 즉 poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butyl-phenyl)diphenylamine)처럼 용액가공 되는 고분자 층인 경우, 이의 증착은 하부의 용액

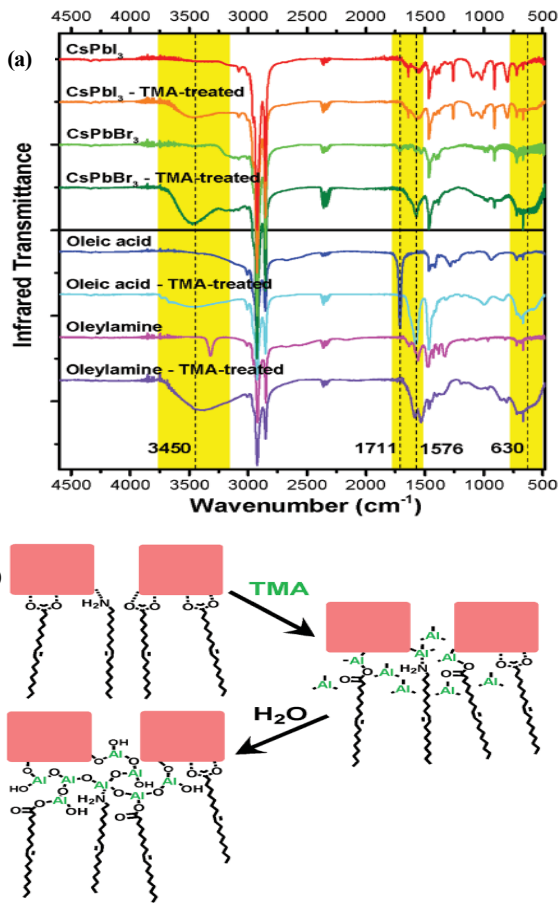


Fig. 12. (a) Fourier transform infrared (FTIR) spectra PeNCs and their ligands before and after TMA treatment. (b) Reaction schematic of the TMA crosslinking process [27].

Table 3. Summary of PeNC LED performance [27].

Perovskite	Color	λ_{max}^* (nm)	FWHM (nm)	EQE (%)	L_{max}^{**} (cdm^{-2})
CsPbI ₃	Red	698	31	5.7	206
CsPbI _{2.25} Br _{0.75}	Orange	619	29	1.4	1559
CsPbBr ₃	Green	523	19	0.19	2335
CsPbBr _{1.5} Cl _{1.5}	Blue	480	17	0.0074	8.7

(*) Wave length at PL peak and (**) maximum intensity of brightness.

가공 발광층의 모폴로지를 해칠 수 있어 이에 영향을 주지 않는 직교용매를 사용해야 한다. 그러나 적합한 직교용매 찾기가 어렵다. G. Li 등은 발광층 CsPbX₃ NC막을 TMA (trimethyl aluminum)의 기상가교를 이용하여 유기용매에 불용성으로 만들어 HIL에 직교용매 대신 보통 용매를 사용할 수 있게 했다 [27]. TMA가

PeNC의 지방족 리간드와 가교 반응을 하여 생성된 알루미늄 망은 PeNC 내 주입된 전하를 자연스럽게 구속하여 전자-정공 분리를 막으며 동시에 부동태 층도 만들어 결정의 PLQY를 높이며 5.7%의 높은 EQE를 보였다.

PeNC는 실온 밀폐 진공실에서 수회 짧은 펄스의 TMA 증기에 0.5s 쪼이고, 주변 공기에 노출시켜도 가교가 충분했다. TMA 처리에 의해 CsPbI₃ 및 CsPbBr₃의 PLQE가 증가했는데, CsPbI₃는 85 %로(전의 3배) 코어/셸 구조가 아닌 NC 박막 중 최고이다. CsPbI₃ NC는 최소 양자 구속에 속하는 평균 입자크기 19 nm인데 리간드에 결합된 부동태층 알루미늄 망이 성능을 향상시켰다.

2.3.3 소자의 광학적 특성

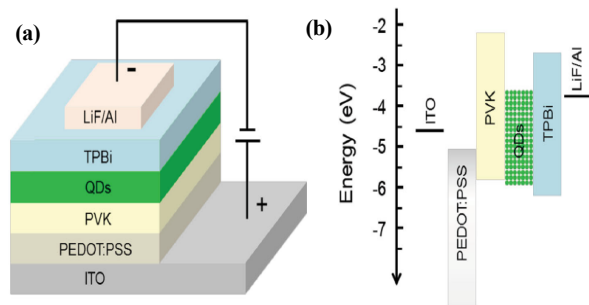


Fig. 13. Illustration of multilayer perovskite QLED device. (a) The device structure and (b) flat-band energy level diagram [16].

L. Protesescu 등 [15]이 제조한 HI법 PeNC의 고 휘도 PL 특징은 50~90%의 높은 QY 및 12~42 nm의 좁은 발광 선포이다. 과거 이들 두 특징의 결합은 CdSe/CdS와 같은 코어/셸 칼코겐화물 QD에서만 달성되었다. 매우 안정된 청색과 녹색 방출 CsPbX₃ NC (410~530 nm)의 매력은 금속 칼코겐화물 QD가 이들 파장에서 안정성이 낮기 때문이다. CsPbX₃ NC의 시간 분해 PL봉과 측정결과 발광 수명이 1~29 ns 범위에 있는데, NC의 띠 간격이 넓을수록 광 방출이 더 빨랐다. 여기자의 Bohr 직경과 결합에너지가 추정되었다. CsPbCl₃, CsPbBr₃, CsPbI₃ 각각의 Bohr 직경 및 여기자 결합에너지는 각각 (5 nm, 75 meV), (7 nm, 40 meV), (12 nm, 20 meV)이었다. 비슷한 하이브리드 MAPbI₃의 여기자 결합에너지 추정은 25 meV 이하였다. 유기반도체의 경우 100 meV를 넘었다 [15].

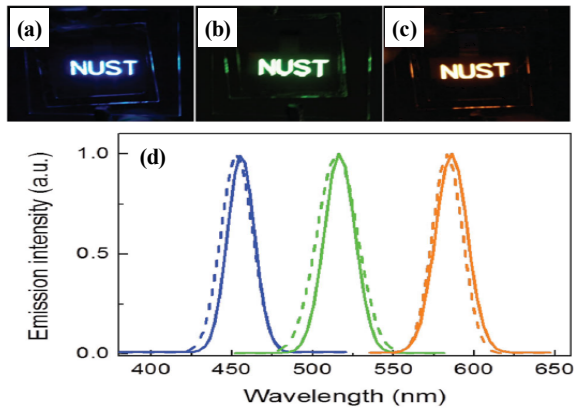


Fig. 14. (a)~(c) Photographs of QLED devices with the NUST (Nanjing University of Science and Technology) logo. (d) The EL spectra (straight line) of sample shown in (a)~(c) under applied voltage of 5.5 V, and the PL spectra (dashed line) of QDs dispersed in hexane [16].

CsPbBr₃ QD는 PL 스펙트럼에서 발광이 Cl 및 I 음이온 도입에 의해 420 ~ 585 nm 범위에서 효과적으로 조정될 수 있다. PLQY도 60~90% 내로 매우 높음이 J. Song 등에 의해 보고되었다 [16]. 특히 CsPbBr₃ QD의 박막은 PLQY가 85%를 넘었다. 녹색 CsPbBr₃ QD 기반 QLED의 발광개시 전압(휘도 1 cd m⁻² 기준)은 약 4.2 V이다. 전압 증가에 따라 휘도는 상승하는데, 인가전압 8.8 V에서 최고 휘도는 946 cd m⁻²였다. QLED의 EL은 폭이 매우 좁아 QD의 띠끝 발광에만 관련되고, LED는 5 V의 바이어스 전압에서 모든 화소는 균일한 고휘도 녹색 발광을 보인다. 전형적 녹색 QLED의 최고 CE 및 EQE는 100 cd m⁻² 휘도에서 각각 0.43 cd A⁻¹ 및 0.12 %였다. 파워효율도 0.14 lm W⁻¹이었다. 청색 및 오렌지색 QLED도 동일 구조를 사용하여 얻을 수 있다. 청색, 녹색 그리고 오렌지색 QLED의 휘도(cd m⁻²)는 각각 742, 946, 528이고, EQE(%)는 각각 0.07, 0.12, 0.09였다. EL 스펙트럼은 4×4 cm² 기판 상에 제조된 QLED의 작동에서 확인되었다. 소자는 균일하고 대면적의 청색, 녹색 그리고 오렌지색을 내며 이들의 정규화 스펙트럼은 피크가 각각 455, 516, 586 nm에서 방출 파장을 가지며, 모두 반치전폭이 30 nm보다 작다. Y. H. Kim 등 [17]이 원심분리 구조한 CsPbBr₃ NC의 박막은 원심분리 전후 광흡수와 방출 피크에 변화가 없고 CsPbBr₃ NC가 양자구속 효과를 갖고 PLQY 18%가 처음 보고되었다.

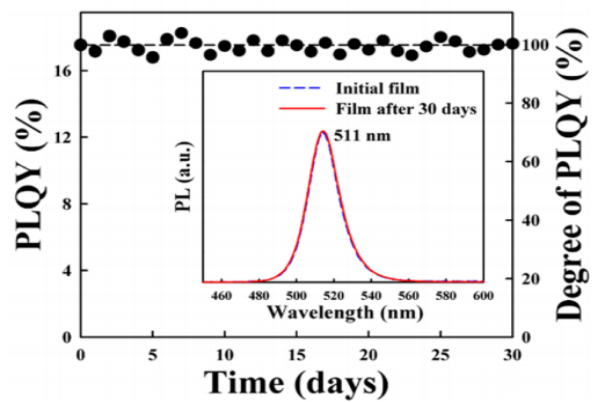


Fig. 15. PLQY stabilities of centrifugally cast film of CsPbBr₃ nanocrystals stored under ambient conditions. The inset data indicate that the CsPbBr₃ nanocrystal-based films preserve their initial PL emission peak over the course of multiple weeks [17].

보통 박막 형태 PLQY 값은 용액 상태 그것의 1/3 정도였다. XRD 패턴 등으로 CsPbBr₃ NC의 분체 및 원심 분리 구조 막의 정제를 확인하고, 주변 대기에서 보관된 이 CsPbBr₃ NC 막의 시간에 따른 PLQY 안정성 및 PL 피크 특성은 수주(또는 30일) 경과 후에도 특성 보존이 입증되었다. 합성 후의 CsPbX₃ NC 표면은 올레일 암모늄브롬화물로 안정화되어 있어도 자유상태로 쉽게 바뀌곤 하여 불안정하였다.

X. Li 등 [22]이 개발한 RT-SR법(30°C) 무기 페로브스카이트(=IP) QD, 즉 IPQD를 HI법(180°C) 제품과 비교하였다. 첫째, 결정성이 비슷하게 높다. RT-SR법 IPQD는 고품질 단결정으로 HI법 IPQD와 구조 및 PL 특성도 비슷하지만, 두 제품의 PLQY는 모두 90% 정도로 Cd 기반의 QD와 동등하다. 둘째, 그러나 PLQY에서 RT SR법 IPQD는 HI법 IPQD 및 하이브리드 MAPbX₃보다 높아 RGB(적, 록, 청) 각각의 PLQY는 80, 90 그리고 70%였다 (30°C 제조 시). 종래 CdS 및 CdSe QD의 비슷한 PLQY는 IPQD가 갖지 않은 표면 부동태층 ZnS 셸을 가진 값이다. 산소/습도 포함 30 d 노화 후 PLQY는 90%이다. 셋째 우월성은 PL의 발광 선폭인데, 반치전폭(FWHM)이 12~39 nm이다. 미래 백라이트 디스플레이에서 색 재현율은 NTSC 표준의 150 %가 예상된다. 궁극적으로 전통적 무기 코어/셸 유형 콜로이드 양자점 CdSe@ZnS 대비 우월성은 더 편리한 조성 조정 가능성이다. 연구 역사 1년의 무기 페로브스카이트 QD (IPQD)가 더 높은 QY를 보여

표면 부동태층(셀) 사용 시 더 높은 성능을 기대할 수 있다. 성능 향상의 근원은 온도 증가에 따른 PL 세기 감소 곡선에서 계산된 IPQD의 여기자 결합에너지(40 meV)가 벌크 CsPbBr₃의 그것(35 meV)보다 큰 데 있다. 표면에 풍부한 할로젠 원자(Br)는 양이온과 결합하여 표면결합이 여기전자 포획을 막아 PLQY를 향상시켰다. 이 현상이 자기부동태화이다. 청색, 녹색 그리고 적색 IPQD 막의 PL 붕괴 곡선에서 이들의 평균수명은 각각 5.2, 6.7 그리고 9.7 ns로, 하이브리드 할로겐화물 페로브스카이트의 그것들보다 빨라, 더 높은 여기자 재결합 비율을 알린다. 발광 재결합의 짧은 수명은 더 높은 QY를 만든 원인의 하나이다.

2.4 백색 PeLED 기술

2015년 L. Protesescu 등에 의한 HI법 PeNC [15]는 색상 변환 LED 및 BLU(백라이트 유닛) 응용에서의 색상 변환기, 고상 조명에서의 기존 히토류 인광이나 유기 고분자 등에 비해 종종 더 우수한 양자효율 및 광 방출 피크의 미세 크기 조정과 더 좁은 PL 스펙트럼으로 포화도가 높은 색을 만들 수 있다.

이 기술은 광 개시제 함유 메틸메타크릴레이트(MMA)를 용매로 하고, 여기에 CsPbX₃ NC를 용해한 후 후자의 PL(형광) 특성을 이용하여 이 MMA를 1 h 정도의 UV 조사로 신속 가교시켰다. 색상과 채도를 종합한 CIE 색도도에서 최적화된 코어-셀 CdSe 기반 NC가 NTSC TV 색상표준(1951년 도입)의 100% 이상을 점하였다. CsPbX₃ NC는 순수한 색상의 넓은 색 재현범위를 가져 적색, 녹색 그리고 청색을 방출하는 재료의 색좌표상 삼각형의 범위는 NTSC 표준의 140%를 점하고, 주로 적색과 녹색 영역이 표준을 넘었다 [15]. J. Song 등 [16]은 CsPbX₃ QD의 최초 성공적 합성 후, 이를 사용하여 4 × 4 cm² 기판 상에 QLED 소자를 제조했다. 이 EL 스펙트럼은 균일한 대면적의 청색, 녹색 그리고 오렌지색을 방출했다. 이들 색의 정규화 스펙트럼의 반치전폭은 모두 30 nm보다 좁아 CIE 색도표는 높은 색상의 순도와 채도를 보였다. NTSC 표준색에 비해 이들 3색의 QLED는 CIE 도표의 좌측 상부를 점했다.

X. Li 등 [22]은 최근 개발한 무기 세습할로겐화물 페로브스카이트 양자점(IPQD)의 높은 PLQY 덕에 조명과 디스플레이 응용의 기반인 청색 InGaN 칩과 색상 컨버터를 결합한 BLU를 제공한다. IPQD의 넓은 색상 선택성으로 높은 연색지수(CRI)와 적절한 색온도(CCT), 특히 자외선과 청색이 적은 태양광의 가시광선

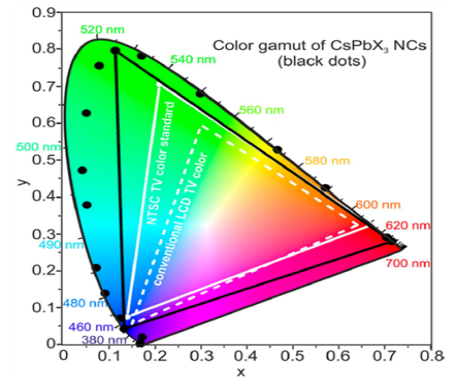


Fig. 16. Emission from CsPbX₃ NCs (black data points) plotted on CIE chromaticity coordinates and compared to most common color standards (LCD TV, dashed white triangle, and NTSC TV, solid white triangle) [15].

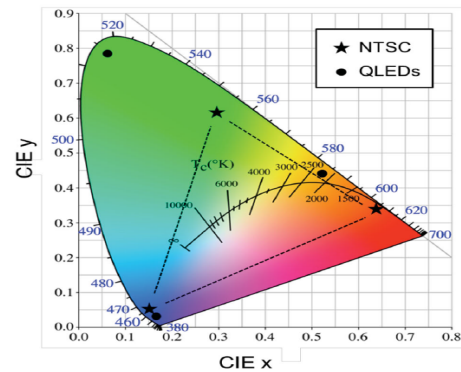


Fig. 17. CIE coordinates of the three color QLEDs (circular) compared to the NTSC color standards (stars) [16].

부분 중 인체에 건강한 조명을 제공한다. IPQD의 좁은 PL 선폭은 현재 백색 LED 및 LCD 프로토콜의 해상도를 높이는 넓은 색 재현범위를 나타냈다. 녹색과 적색 IPQD 막을 먼저 제조하고, 청색 칩과 IPQD/PMMA 복합체를 결합한 WLED를 조립하였다.

이후 분리된 녹색과 적색 IPQD 막을 연결하였다. 4 원색 기반의 이들 소자를 조립하여 녹색과 적색 IPQD의 성분비 조정에 의해 적-백, 백, 녹-백색을 방출하는 3 유형 소자의 발광을 얻을 수 있었다. 모든 소자는 작동전압 2.6 V, 전류 8 mA에서 평가되어 연속 작동 2 h 동안 현저한 열화가 안 보였다. CIE 좌표(0.33, 0.30)의 WLED는 표준 백색(0.33, 0.33)과 거의 같았다. IPQD의 색 재현범위는 NTSC TV 색 표준 공간보다 더 큰 면적을 점했다.

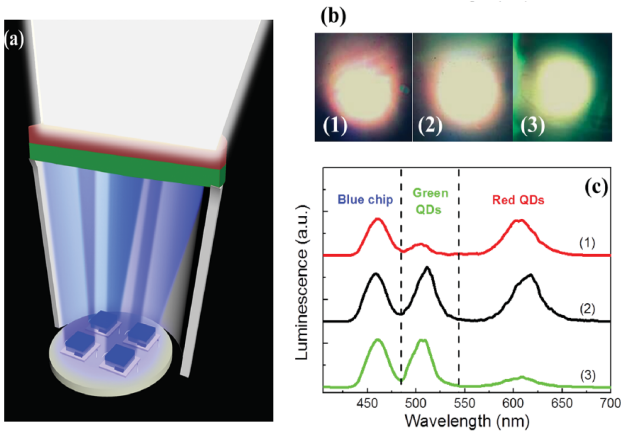


Fig. 18. Color temperature tunable WLEDs. (a) Diagram of the WLED device combining blue LED chips with IPQDs/PMMA composites. (b) Optical images of three typical devices exhibiting (b(1)) red-white, (b(2)) white, and (b(3)) green-white light, respectively. (c) EL spectrum of three devices (2.6 V, 8 mA) [22].

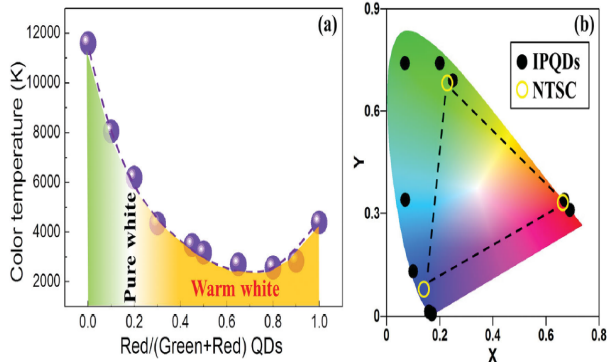


Fig. 19. (a) Color temperatures of devices as a function of ratio of green-to-red IPQDs. (b) CIE color coordinates corresponding to above IPQDs and NTSC standard [22].

3. 결과 및 고찰

3.1 페로브스카이트 간 PLQY 비교 결과

PeLED는 본격적으로 연구 개시한 역사가 일천하다. 2014년 8월 Z. K. Tan이 하이브리드 페로브스카이트 PeLED를 보고하였고, 동년 1월 L. C. Schmidt가 하이브리드 페로브스카이트 QLED를 보고하였으며 2015년 1월 L. Protesescu가 전 무기질 세습계 페로브스카이트 NC(QD 포함)를 발표하였다. 따라서 아직 EL 소자의

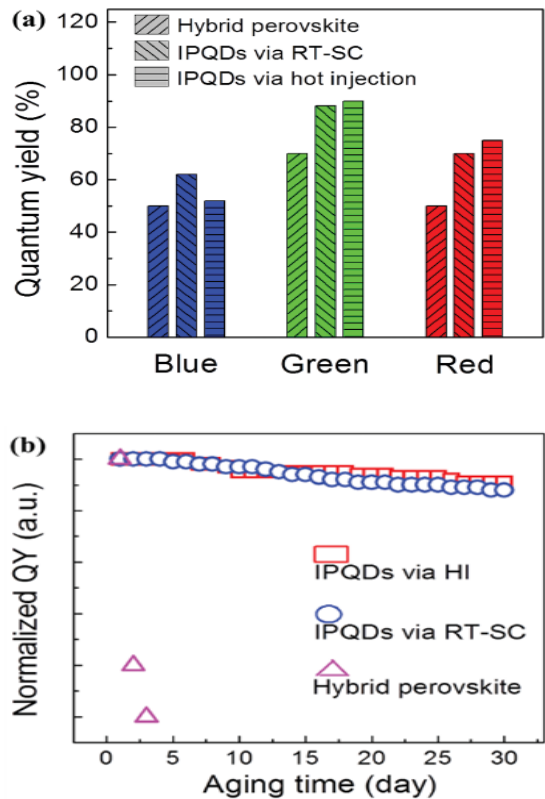


Fig. 20. Outstanding optical properties. (a) QY comparison of IPQDs prepared by the SR, by HI methods and with organic hybrid perovskites (MAPbX₃, MA=CH₃NH₃). (b) PLQY evolutions with aging time in ambient conditions of IPQDs prepared by SR, by HI and hybrid perovskites (CH₃NH₃PbBr₃) [22].

장기 안정성 연구가 불충분하여 원료 상태로서의 PLQY(PL의 양자수율)가 이 시점에서 재료로서 비교될 수 있는 특성이 될 수 있을 것 같다. 비교 대상으로 하이브리드 페로브스카이트(태양전지에서 사용되던 다결정 위주의 벌크형), HI법의 무기 페로브스카이트 양자점(IPQD), 그리고 RT-SC법 IPQD의 3 유형이 된다. 이들 사이의 PLQY를 비교한 결과는 그림 20과 같다.

청색, 녹색, 적색 모두 하이브리드 페로브스카이트가 가장 낮았다. 녹색과 적색에선 HI법 IPQD가 가장 높았다. 청색에선 RT-SC법 IPQD가 가장 높은 60%였는데, 기존 CdSe 계 무기 QD의 낮은 안정성이 문제되는 현 시점에서 PeQD의 장점이 된다. 그림 20(b)에서 정규화 PLQY로 본 노화특성에선 HI법이나 RT-SC법은 주변 조건에서 30 d까지 비슷했지만 하이브리드 페로브스카이트는 5 d 전에 붕괴되었다 [22].

3.2 무기 페로브스카이트 양자점(IPQD)와 기존 무기코어/셸 형 CdSe@ZnS 기반의 양자점과의 비교

가장 주목이 되는 전통적 무기 코어/셸 형 CdSe/ZnS 기반의 ZnS의 코어/셸형 양자점과의 여러 특성 비교는 표 4와 같다 [22]. 5개 특성 모두에서 실온에서 합성된 IPQD의 우수성이 우측에 지적되었다.

Table 4. Parameter comparisons of classical cadmium based QDs with the new QD system [22].

Parameters	CdSe@ZnS	CsPbX ₃	Advantages of IPQD
Color	460-650 nm	405-650 nm	Wider
QY	RGB 50-90%	RGB 70-95%	Higher
FWHM	25-35 nm	15-35 nm	Narrower
CG	>110%	>150%	Wider
Cost	280 °C synthesis	30 °C synthesis	Lower

CG: color gamut, RGB: red, green, blue

3.3 검토

CsPbBr₃ IPQD의 우수한 성능의 근원은 높은 여기자 결합에너지(벌크 35 meV 대비 40 meV), 그리고 표면에 풍부한 할로겐 원자(Br)가 양이온과 결합하여 표면 결합을 메워 후자가 여기 전자 포획을 막아 PLQY를 향상시킨 것이다. 이 현상이 자기 부동태화이다. 또 PL 붕괴곡선에서 이들의 평균수명은 하이브리드 페로브스카이트의 그것들보다 빨라서, 더 높은 여기자 재결합 비율을 만든다. 발광 재결합의 짧은 수명은 더 높은 QY를 만든 원인의 하나이다.

그러나 비교 대상에서 하이브리드 페로브스카이트 양자점이 누락되었다 [22]. IPQD는 저장 안정성이 용매 내에서 수개월 정도이고, 높은 PLQY를 갖지만 휘도와 전류효율(CE) 그리고 EQE 면에서 비교가 필요하다. 그러나 총괄적으로 셸층이 없는 실온 합성의 IPQD가 1.5년 정도 연구에서 이처럼 놀라운 성능을 보였으므로 셸층을 가지면 훨씬 더 높은 성능을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결론

2015년 1월경부터 해외에서 본격적인 연구가 개시된 무기계 세슘납할로겐화물 PeLED는 85%에 근접한 PL 양자 수율과 용매 내 수개월의 저장 안정성을 가

져, 셸층을 가진 기존 CdSe@ZnS(무기계 QLED)와 견줄만한 성능을 보인다. 셸층을 가지면 더 높은 성능이 기대되므로 훨씬 저렴한 차세대 디스플레이 PeLED로 유망하다. 이 연구를 아직 보이지 않고 있는 한국은 차세대 LED 준비를 위하여 본격적으로 착수하기를 기대한다. 사회 양극화 대책으로 정부는 고가 설비가 필요 없는 차세대 기술이며 용액가공의 이 중소기업형 기술개발 지원에 본격 나서야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복원기금 출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 ReSEAT프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Tsuzuki and S. Tokito, *Adv. Mater.*, **19**, 276 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200600845>]
- [2] D. R. Lee, B. S. Kim, C. W. Lee, Y. Im, S. H. Hwang, and J. Y. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 9625 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01220>]
- [3] X. Dai, Z. Zhang, Y. Niu, H. L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature*, **515**, 96 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13829>]
- [4] Y. Yang, Y. Zheng, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, *Nat. Photonics*, **9**, 259 (2015).
- [5] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and Vladimir Bulović, *Nat. Photonics*, **7**, 13 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>]
- [6] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, *Nanoscale*, **3**, 4088 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>]
- [7] M. A. Green, A. H. Baillie and H. J. Snaith, *Nat. Photonics*, **8**, 506 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>]
- [8] Z. K. Tan, R. S. Mghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, A. Sadhanala, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 687 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>]
- [9] H. Cho, S. H. Jeong, M. H. Park, Y. H. Kim, C. Wolf, C. L. Lee, J. H. Heo, N. S. Myoung, S. H. Im, R. H. Friend, S. H. Im, and T. W. Lee, *Science*, **350**, 1222 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aad1818>]
- [10] F. Brivio, A. B. Walker, and A. Walsh, *APL Mater.*, **1**, 042111 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4824147>]

- [11] A. Dualeh, P. Gao, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, and M. Graetzel, *Chem. Mater.*, **26**, 6160 (2014).
- [12] M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, T. Bendikov, G. Hodes, and D. Cahen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 167 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02597>]
- [13] H. S. Kim, S. H. Im, and N. G. Park, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5615 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp409025w>]
- [14] S. Bai and F. Gao, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 3898 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TC04116C>]
- [15] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, R. Caputo, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, **15**, 3692 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5048779>]
- [16] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, and H. Zeng, *Adv Mater.*, **27**, 7162 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201502567>]
- [17] Y. H. Kim, E. Yassitepe, O. Voznyy, R. Comin, G. Walters, X. Gong, P. Kanjanaboos, and E. H. Sargent, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25007 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09084>]
- [18] J. D. Roo, P. Geiregat, G. Nedelcu, W. Walravens, J. Maes, J. C. Martins, I. V. Driessche, M. V. Kovalenko, and Z. Hens, *ACS Nano*, **10**, 2071 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06295>]
- [19] I. Lignos, S. Stavrakis, G. Nedelcu, L. Protesescu, A. J. deMello, and M.V. Kovalenko, *Nano Lett.*, **16**, 1869 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04981>]
- [20] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, **15**, 5635 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02404>]
- [21] S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, and Z. Deng, *ACS Nano*, **26**, 3648 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08193>]
- [22] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, J. Song, and H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 2435 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201600109>]
- [23] X. Zhang, Y. Zhang, L. Yan, C. Ji, H. Wu, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Wang, T. Cui, J. Zhaabd, and W. W. Yu, *Nano Lett.*, **16**, 1415 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04959>]
- [24] Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 865 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.123392>]
- [25] X. Zhang, Y. Zhang, Wu, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Wang, and J. Zhao, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8501 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA00092K>]
- [26] Z. Zhang, K. Ye, J. Zhang, H. Zhang, and Y. Wang, *Dalton Trans.*, **44**, 14436 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5DT02093J>]
- [27] G. Li, F.W.R. Rivarola, N.J.L.K. Davis, S. Bai, T. C. Jellicoe, S. Hou, F. Gao, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. H. Friend, and Z. K. Tan, *Adv. Mater.*, **28**, 3528 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600064>]
- [28] J. Song, L. Xu, J. Li, J. Xue, Y. Dong, X. Li, and H. Zeng, *Adv. Mater.*, **28**, 4861 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600225>]