

다가 결합 기반 이온 고정화 전략을 통한 고안정 진청색 페로브스카이트 발광다이오드 개발

차세대 디스플레이 구현을 위해서는 Rec. 2020 색역의 삼원색을 모두 충족하는 고색재현 디바이스가 요구된다. 이 중에서도 특히 진청색(CIE_y < 0.06) 영역의 구현은 가장 높은 기술적 난이도를 요하는 과제로 꼽힌다. 적색과 녹색 페로브스카이트 발광다이오드(PeLED)는 이미 상용화 수준의 고효율을 달성한 반면, 진청색 PeLED는 높은 구동 전압으로 인해 상대적으로 심각한 할라이드 이온 이동을 유발하여 발광 스펙트럼 불안정, 낮은 외부양자효율(EQE), 짧은 작동 수명 등의 한계를 안고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 페로브스카이트 발광체와 다중 화학결합을 형성할 수 있는 trifluoroacetate(TFA)를 도입하였다(그림 1). TFA는 플루오르(F) 및 산소(O) 작용기를 포함하고 있어, 페로브스카이트와 수소결합(F···H-N), 이온결합(F-Pb), 배위결합(C=O···Pb)을 동시에 형성할 수 있다. 이러한 다가(multivalent) 결합 메커니즘은 페로브스카이트에 존재하는 유기 양이온을 고정화하고, 동시에 할라이드 이온의 이동 경로를 차단하여

전압 인가에 따른 이온 이동 현상을 효과적으로 억제한다.

이러한 전략을 적용하여 제작된 진청색 PeLED는 459 nm의 발광파장에서 최고 외부양자효율 15.36% 및 작동 수명(LT50@0.45 mA cm⁻²) 144분을 달성하여 진청색 PeLED 중 최고수준의 효율과 안정성을 구현하였다. 특히, 구동 전압 증가 시에도 발광 파장이 459 nm에서 일정하게 유지되어, 스펙트럼 안정성 측면에서도 우수한 특성을 나타냈다.

본 연구는 기존의 단일 결합 기반 패시베이션 방식에서 나아가, 수소결합, 이온결합, 배위결합이 동시에 작용하는 다중 상호작용 메커니즘을 통해 페로브스카이트 발광체의 유기 양이온을 효과적으로 고정화함으로써 이온 이동 억제, 발광 스펙트럼 안정화, 발광 효율 및 작동 수명 향상 등을 동시에 달성하였다. 이는 향후 고색재현 고효율 장수명 디스플레이 구현을 위한 광전자 소자 설계에 중요한 기술적 기반이 될 것으로 기대된다.

본 연구 결과는 “Multivalent-effect immobilization of reduced-dimensional perovskites for efficient and spectrally stable deep-blue light-emitting diodes”의 제목으로 *Nature Nanotechnology*에 게재되었다.

<J. Dong et al., *Nat. Nanotechnol.*, **20**, 507 (2025), DOI: 10.1038/s41565-024-01852-6>

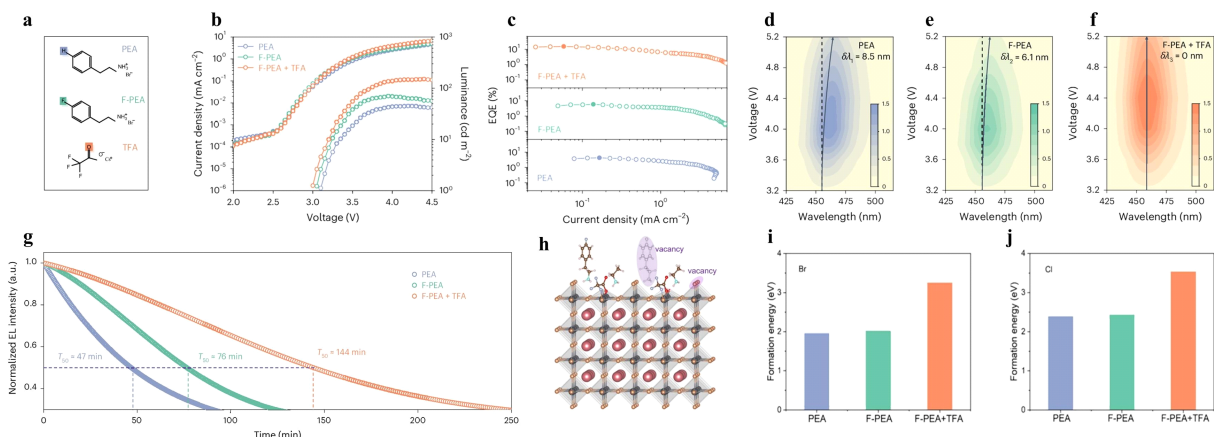


그림 1. (a) 유기 양이온(PEA, F-PEA) 및 TFA 구조식, (b) 전류밀도-전압-휘도 곡선, (c) 외부양자효율-전압 곡선, (d,e,f) PEA 기반(d), F-PEA 기반(e) 및 F-PEA+TFA 기반(f) PeLED의 전압 의존 전계발광 스펙트럼 색상 맵, (g) 작동 수명 곡선, (h) 결합이 존재하는 F-PEA+TFA 기반 페로브스카이트의 모델, (i,j) PEA 기반, F-PEA 기반, 그리고 F-PEA+TFA 기반 페로브스카이트에서의 결합 형성 에너지.

다기능성 유기분자 도핑 기반 고효율 청색 페로브스카이트 발광다이오드 개발

청색 발광 페로브스카이트는 상대적으로 깊은 가전자대 (valence band maximum, VBM)를 갖기 때문에, 정공수송층과 발광층 간의 에너지 장벽이 커지고 정공 주입이 제한된다. 따라서, 전하 주입의 비대칭이 발생하며, 이로 인한 발광층 계면에서의 전하 축적은 비방사성 재결합을 유발하여 소자의 발광 효율을 저하시키는 주요 원인으로 작용한다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해, 깊은 HOMO 준위를 갖는 다기능성 유기분자 Br-2PACz를 페로브스카이트 전구체 용액에 도핑하는 전략을 제시하였다(그림 2). 일반적으로 Br-2PACz와 같은 PACz 계열의 분자는 자기조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하여 소자의 계면층으로 활용되어 왔으나, 본 연구에서는 이를 전구체 내에 직접 도핑함으로써 결정 성장 과정에서 자발적으로 발광층의 상·하부 계면에 분포하도록 유도하였다. 하부 계면에서는 정공 주입 장벽을 낮춰 정공 주입을 촉진하고, 상부 계면에서는 얇은 LUMO 준위로 인해 전자 주입을 억제함으로써 전하 주입 균형을 유도하는 이중 기능성을 발휘한다. 더불어, Br-2PACz의 인(P) 중심 작용기(P=O 및 P-OH)는 불포화 납 이온(Pb^{2+})과 공유결합(P-O-Pb)을 형성함으로써 양쪽 계면에 존재하는 결함을 효과적으로 패시베이션하여, 소자의 광효율과 안정성을 동시에 향상시키는 데 기여한다.

이러한 전략을 통해 제작된 PeLED는 각각 485 nm, 476 nm, 467 nm의 발광파장에서 최고 외부양자효율(EQE) 24.03%, 16.61%, 8.55%를 달성하였다. 특히, 485 nm 발광

소자는 기준 소자 대비 3배 이상 향상된 작동 수명 ($LT_{50}@100 \text{ cd m}^{-2}$) 13분을 기록했으며, 이후에도 지속적인 발광이 유지되어 총 160분 이상 작동하는 우수한 안정성을 나타내었다.

본 연구는 페로브스카이트 결정화 과정 중 Br-2PACz 분자의 자발적인 계면 분포를 유도함으로써, 발광층 내 전하 주입의 균형을 맞추고 계면 결함을 동시에 패시베이션하는 전략을 제시하였다. 이러한 접근은 페로브스카이트 기반 광 전자소자의 효율과 안정성을 향상시키는 데 기여하며, 향후 다양한 소자 기술에 폭넓게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Using Multifunctional Small Molecule Dopants”의 제목으로 2025년 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<Z. Chu et al., *Adv. Mater.*, **37**, 2409718 (2025), DOI: 10.1002/adma.202409718>

전 위치(All-site) 합금화를 통한 고효율 고휘도 청색 페로브스카이트 발광다이오드 개발

Br/Cl 혼합 할라이드를 기반으로 하는 3차원 페로브스카이트 (ABX_3)는 우수한 광전자적 특성과 높은 전하 이동도를 바탕으로 청색 PeLED의 발광층 소재로 주목받고 있다. 그러나 결정 구조의 안정성과 할라이드 조성 균일성을 개선하기 위해 도입된 다중 A 자리 양이온은 결정 성장 과정에서 무질서한 결정성장과 양이온 분리를 유발하여, 결함 밀도를 증가시킨다. 그 결과, Br/Cl 혼합 할라이드 기반 청색 PeLED 소자는 낮은 외부양자효율(EQE)과 짧은 작동 수명 등의 한계를 안고 있다.

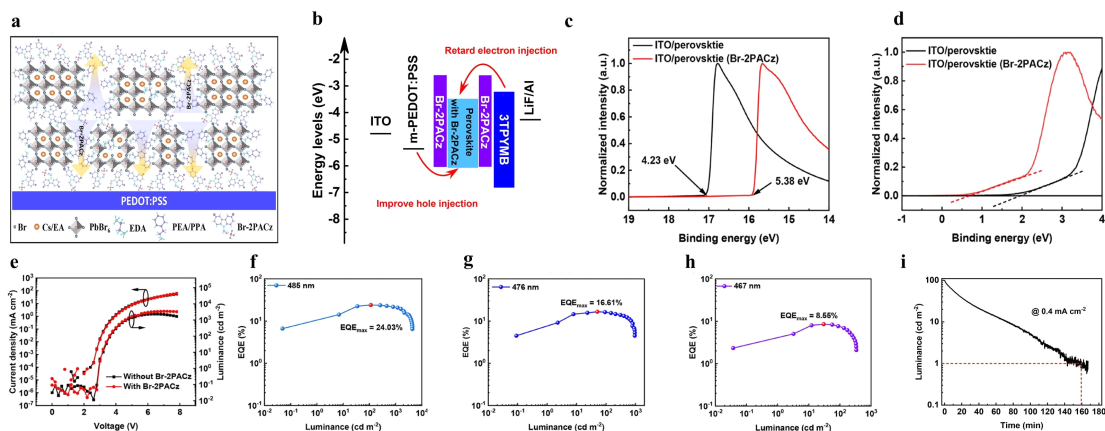


그림 2. (a) Br-2PACz의 페로브스카이트 층 내 분포 모식도, (b) 소자의 에너지 밴드 다이어그램, (c,d) Br-2PACz 도핑 전후 페로브스카이트 박막의 UPS 컷오프(c) 및 온셋 영역(d), (e) 전류 밀도-전압-휘도 곡선, (f) 485 nm 발광 소자 외부양자효율-휘도 곡선, (g) 476 nm 발광 소자 외부양자효율-휘도 곡선, (h) 467 nm 발광 소자 외부양자효율-휘도 곡선, (i) Br-2PACz 도핑 후 485 nm 발광 소자 작동 수명 곡선.

이러한 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 Cs/FA 기반의 혼합 양이온 페로브스카이트 전구체 용액에 소량의 SrBr_2 를 첨가하여, B 자리에 Sr^{2+} 이온을 도핑하는 전 위치(All-site) 합금화 전략을 도입하였다(그림 3). SrBr_2 는 용매인 DMSO와 반응하여 $[\text{SrBr}_3]^-$ 음이온 복합체를 형성하고, 이는 용액 내 Cs^+ 양이온과 정전기적으로 상호작용함으로써 결정 성장 초기 단계에서 Cs^+ 의 격자 내 진입을 억제한다. 그 결과, FA⁺가 우선적으로 결정 성장을 주도하게 되며, 이후 열처리 과정에서 Cs^+ 는 FA 기반 결정 내로 점진적으로 확산되어 FA⁺를 순차적으로 치환한다. 이러한 A 자리 양이온의 순차적 도입 메커니즘은 Cs^+/FA^+ 의 무질서한 혼입과 양이온 분리를 억제하여, 조성 균일성과 결정성을 동시에 향상시키고 결함 밀도를 감소시킨다.

이러한 전략을 적용하여 제작된 PeLED는 487 nm의 발광파장에서 최고 외부양자효율(EQE) 23.3%, 발광 효율 33.4 lm W^{-1} , 최고 휘도 $5,700 \text{ cd m}^{-2}$ 를 달성하며, 현재까지 보고된 3차원 페로브스카이트 청색 PeLEDs 중 최고 성능을 달성하였다. 특히, Sr^{2+} 도핑을 통한 결함 밀도 감소 효과는 작동 수명($LT_{50}@50 \text{ cd m}^{-2}$)을 기준 소자 대비 약 4배 연장된 42분으로 향상시켜 구동 안정성을 크게 개선하였다. 아울러, TPPC(Tetraphenylphosphonium chloride)와 PBAC

(Phenylbutylammonium chloride)를 활용한 in-situ 할라이드 교환 전략을 추가로 도입함으로써, 발광 파장을 464 nm까지 청색 편이시켜 Rec. 2020 청색 기준에 부합하는 진청색 발광 특성도 성공적으로 구현하였다.

본 연구는 Sr^{2+} 이온 도핑을 통해 Cs^+ 이온의 초기 격자 유입을 억제하고, 순차적인 A 자리 결정화를 유도함으로써 조성 균일성과 결정 품질을 향상시켰다. 더불어, TPPC 및 PBAC를 활용한 할라이드 조성 제어, B 자리에 대한 Sr^{2+} 도핑을 포함한 전 위치(all-site) 합금화 전략을 통해, 청색 PeLED의 외부양자효율, 작동 수명, 스펙트럼 안정성을 동시에 향상시켰다. 이러한 통합적 조성 제어는 다중 이온 기반 페로브스카이트의 구조적·광전자적 불안정성 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 유효한 접근으로, 향후 고성능 페로브스카이트 광전자 소자 기술의 중요한 기반이 될 것으로 기대된다.

본연구결과는 “All-site alloyed perovskite for efficient and bright blue light-emitting diodes”의 제목으로 2025년 *Nature Communications*에 게재되었다.

Yu Chen *et al.*, *Nat. Commun.*, **16**, 3254 (2025), DOI: 10.1038/s41467-025-58470-6

김호범, email: hobkim@gist.ac.kr

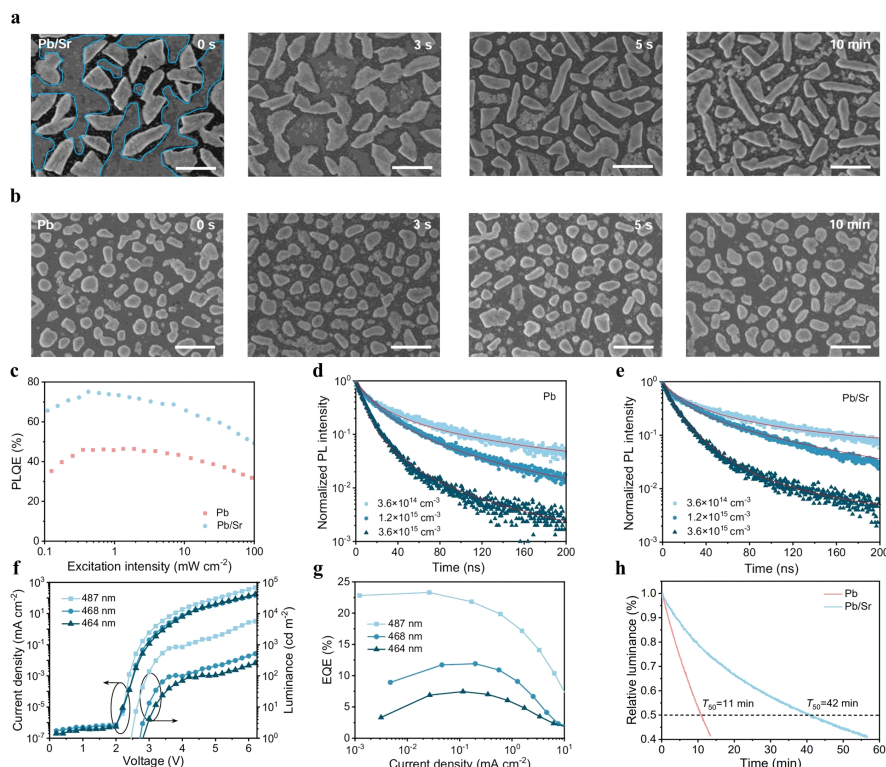


그림 3. (a,b) Pb/Sr(a) 및 Pb(b) 기반 페로브스카이트의 어닐링 과정 중 모폴로지 변화를 나타낸 SEM 이미지, (c) 여기 세기 의존 광발광 양자효율, (d,e) Pb(d) 및 Pb/Sr(e) 기반 페로브스카이트의 광발광 감쇠 곡선, (f) Pb/Sr 기반 청색 PeLED 소자의 전류밀도-전압-휘도 곡선, (g) Pb/Sr 기반 청색 PeLED 소자의 외부양자효율-전류밀도 곡선, (h) Pb/Sr 및 Pb 청색 PeLED 소자의 작동 수명 곡선.