

졸업논문청구논문

단결정 페로브스카이트의 PL측정을 통한
exciton과 biexciton peak의 분석

Analysis of exciton and biexciton peaks by PL
measurement of single crystal perovskite

김 주 원 (金 宙 源 Kim, Ju Won)

17024

과학영재학교 경기과학고등학교

2019

단결정 폐로브스카이트의 PL측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석

**Analysis of exciton and biexciton peaks by PL
measurement of single crystal perovskite**

[논문제출 전 체크리스트]

1. 이 논문은 내가 직접 연구하고 작성한 것이다.
2. 인용한 모든 자료(책, 논문, 인터넷자료 등)의 인용표시를 바르게 하였다.
3. 인용한 자료의 표현이나 내용을 왜곡하지 않았다.
4. 정확한 출처제시 없이 다른 사람의 글이나 아이디어를 가져오지 않았다.
5. 논문 작성 중 도표나 데이터를 조작(위조 혹은 변조)하지 않았다.
6. 다른 친구와 같은 내용의 논문을 제출하지 않았다.

Analysis of exciton and biexciton peaks by PL measurement of single crystal perovskite

Advisor : Teacher Park, Kie Hyun

by

17024 Kim, Ju Won

Gyeonggi Science High School for the gifted

A thesis submitted to the Gyeonggi Science High School in partial fulfillment of the requirements for the graduation. The study was conducted in accordance with Code of Research Ethics.*

2019. 7. 21.

**Approved by
Teacher Park, Kie Hyun
[Thesis Advisor]**

*Declaration of Ethical Conduct in Research: I, as a graduate student of GSHS, hereby declare that I have not committed any acts that may damage the credibility of my research. These include, but are not limited to: falsification, thesis written by someone else, distortion of research findings or plagiarism. I affirm that my thesis contains honest conclusions based on my own careful research under the guidance of my thesis advisor.

단결정 폐로브스카이트의 PL측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석

김 주 원

위 논문은 과학영재학교 경기과학고등학교 졸업논문으로
졸업논문심사위원회에서 심사 통과하였음.

2019년 7월 21일

심사위원장 정 문 석 (인)

심사위원 김 제 흥 (인)

심사위원 박 기 현 (인)

Analysis of exciton and biexciton peaks by PL measurement of single crystal perovskite

Abstract

Perovskite is attracting attention due to its superior performance, cheap price and easy manufacturing method compared to conventional ones in various photoelectric devices such as solar cell and LED. It was considered that there is a possibility of wave guiding effect due to the phenomenon that light is emitted from the outside of the crystal when a laser is fired in a typical perovskite material CsPbBr_3 single crystal.

This study analyzed the PL data using the NT-MDT instrument to determine what causes the wave guiding effect and the process of it. From the analyzed PL data, we observed the tendency of PL data from the center to the edge of the single crystal.

As a result, it was found that the wave guiding effect occurred, and the cause of the wave guiding effect was found from the peak tendency of exciton and biexciton.

key word : perovskite , exciton, biexciton, waveguiding effect

단결정 페로브스카이트의 PL 측정을 통한 exciton과 biexciton peak의 분석

초 록

페로브스카이트는 태양 전지, LED등의 여러 광전소자 분야에서 기존의 것들에 비해 더 좋은 성능과 값싼 가격, 쉬운 제조 방법으로 인해 각광받고 있는 물질이다. 대표적인 페로브스카이트 물질인 CsPbBr_3 단결정에 레이저를 쏘았을 때에 결정의 바깥쪽에서 빛이 나오는 현상을 보고 그 원인으로 wave guiding effect의 가능성 있다고 판단하였다.

본 연구는 어떠한 것이 wave guiding effect를 일으키고 그 과정을 알아내기 위해서 NT-MDT 기기를 이용하여 PL data를 얻고 분석하였다. 측정한 PL data는 Origin 9.0 프로그램을 이용하여 fitting 한 뒤, 단결정의 내부에서 가장자리로 가면서의 경향성을 분석하였다.

그 결과 wave guiding effect가 일어남을 알 수 있었고 그 원인을 exciton과 biexciton의 peak 경향성으로부터 알아낼 수 있었다.

키워드 : 페로브스카이트, exciton, biexciton, waveguiding effect

Contents

Abstract	i
Contents	iii
List of Figures	v
List of Tables	vi
I 서론	1
I.1 연구 동기	1
I.2 이론적 배경	2
I.2.1 Perovskite	2
I.2.2 PL	3
I.2.3 Exciton, biexciton의 의미	4
I.3 ND filer	4
I.4 선행연구 및 한계	5
I.5 연구 목적 및 연구 문제	5
II 연구 과정 및 결과	6
II.1 샘플 제작	6
II.2 데이터 추출	7
II.3 분석 과정	9
II.3.1 point data peak fitting	9
II.3.2 line data analyze	10
II.4 분석 결과 및 해석	10
III 결론 및 고찰	12
References	14

List of Figures

Figure 1.	Appearance of CsPbBr ₃ single crystal when laser is shot on it.	1
Figure 2.	Basic structure of perovskite.	2
Figure 3.	Energy released from the relaxation process of excited electrons.	3
Figure 4.	image of exciton and biexciton.	4
Figure 5.	(a), (b), (c) correspond to following : sonicating, spin coating, PDMS stamping on hot plate.	6
Figure 6.	A silicon wafer taken with an OM (optical microscope).	7
Figure 7.	(a) shows extracting data by using Nova-Px program. We set the center point using the Nova-Px program and set the path as (b) based on that point.	8
Figure 8.	The PL data of the set point 0 is shown by sum of exciton and biexciton peak.	9
Figure 9.	(a) shows the route set to line 1. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 1.	10
Figure 10.	(a) shows the route set to line 2. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 2.	11
Figure 11.	(a) shows the route set to line 3. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 3.	11

List of Tables

Table 1.	Routing lines 1, 2, and 3	8
-----------------	-------------------------------------	---

I. 서론

I.1 연구 동기

페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지고 있는 결정에 레이저를 쏘았을 때 Figure 1에서 볼 수 있듯이 빛이 결정의 바깥쪽으로 퍼지는 현상을 관찰할 수 있었고, wave guiding effect에 의한 현상으로 판단하였다. Yarita (2017)의 연구와 같이 페로브스카이트의 구조, 광학적 특성을 분석한 실험에서는 XRD(X-ray diffraction), TRPL(Time-Resolved Photoluminescence), PL(Photoluminescence)등 여러가지 장비를 통해 분석을 하였지만 중심으로부터 가장자리 까지의 경향성을 분석하는 것은 없었다 [1]. 특히 PL 분석에서는 PL로 찍었을 때 나오는 개형의 half width과 peak에 대해서만 분석하였기에 exciton peak과 biexciton peak에 대해서 따로 분석해보고자 하였다.

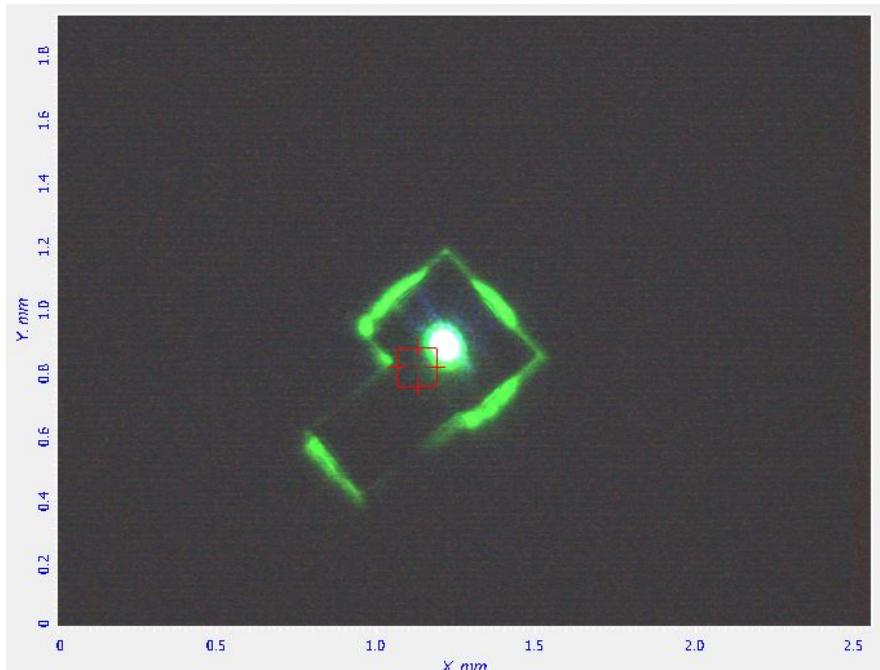


Figure 1. Appearance of CsPbBr₃ single crystal when laser is shot on it.

I.2 이론적 배경

I.2.1 Perovskite

Green (2014)에 의하면 페로브스카이트는 L. A. Perovski의 이름을 따서 명명된 물질로, 처음 발견된 CaTiO_3 같은 구조를 가진 결정을 통틀어서 부르는 말이다. 일반적으로 ABX_3 로 쓰며, A와 M에는 여러 금속 양이온들이 해당되고, X에는 보통 16족, 17족 음이온들이 해당된다. Figure 2 와 같은 모습이다.

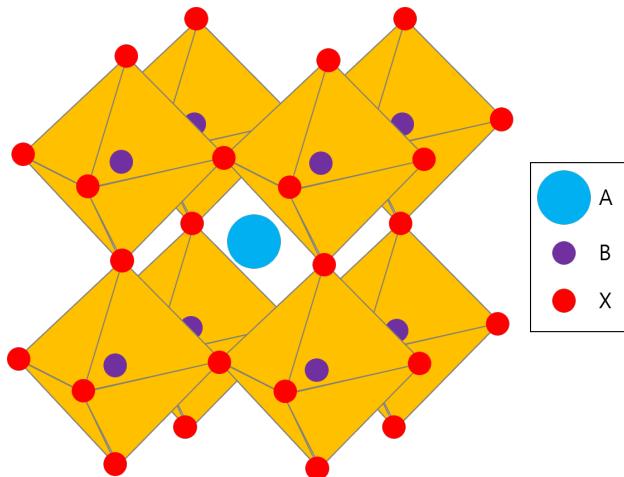


Figure 2. Basic structure of perovskite.

A위치에는 금속뿐만 아니라 유기물인 methylammonium (CH_3NH_3^+)이나 ethylammonium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$)를 넣어 페로브스카이트를 구성할 수 있다. Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014)에 의하면 쇼트키-퀘이서 효율 한계(Shockley Queisser Efficiency Limit)에 의해 물질의 밴드갭에 따라 전지 효율의 이론적 최댓값이 존재한다 [2]. 페로브스카이트는 각 자리에 여러 물질을 바꿔 넣을 수 있으므로 이론적인 최대 효율값에 비슷하게 도달할 수 있는 장점이 있다. 이 뿐만 아니라 가능한 밴드갭 영역이 넓고 꼭짓점을 공유하는 팔면체들의 회로망 덕분에 캐리어의 이동성이 좋아서 전하가 잘 수송되기도 한다 [2].

또, 페로브스카이트는 합성이 간편하며 태양빛을 잘 흡수하기 때문에 각광받고 있으며,

이와 관련되어 여러 연구가 진행되고 있다. Huang (2009)는 페로브스카이트에 defect가 존재하여 물성을 탐색할 때 정확하지 못하다는 문제를 해결하기 위해서 단결정을 제작하기도 하였다 [3]. 본 연구에서는 단결정을 제작하는 새로운 방식 중 하나인 PDMS(Polydimethylsiloxane) stamping을 이용하여 단결정을 제작하였다.

I.2.2 PL

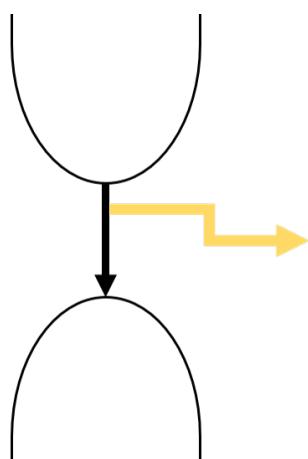


Figure 3. Energy released from the relaxation process of excited electrons.

PL는 광자를 통해 에너지를 흡수한 물질이 그 에너지를 다시 방출하는 것을 이르는 것이다. 이론적으로는 넣어준 빛의 파장과 동일한 파장의 빛이 나올 수도 있지만 보통은 에너지가 더 낮은, 파장이 더 긴 빛이 방출되게 된다.

빛이 방출되는 과정은 크게 photoexcitation, relaxation, radiative recombination 세 가지 과정으로 나뉜다. photoexcitation은 외부에서 주어진 빛에 의해 전자가 들뜨는 현상을 이르는 것이고 relaxation은 들뜬 전자가 전도띠에서 에너지가 가장 낮은 부분으로, 정공이 원자띠에서 에너지가 가장 높은 부분으로 이동하는 과정이다. 마지막으로 radiative recombination 과정은 들뜬 전자가 다시 정공과 결합하는 과정을 의미한다. (Figure 3를 참고) 이때

방출되는 빛의 파장 별 intensity를 PL로 측정하여 data를 얻을 수 있다.

I.2.3 Exciton, biexciton의 의미

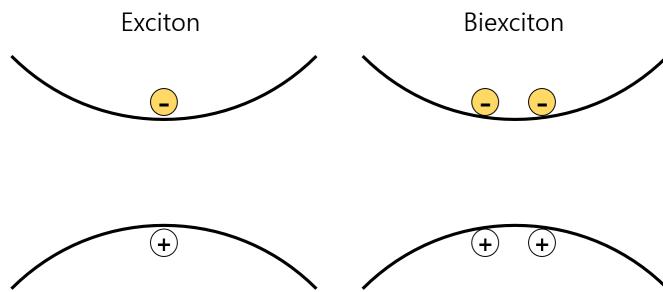


Figure 4. image of exciton and biexciton.

Exciton은 앞서 말한 PL에서의 측정 과정에서 양공과 전자 하나의 쌍을 말하며, 이 것이 두개가 쌍을 이루고 있을 때 그것을 biexciton이라 칭한다. (Figure 4 참고) Triexciton 또한 존재하지만 그 존재 빈도가 극히 적어서 스펙트럼에 나타나지 않는다.

I.3 ND filter

ND(Neutral Density) filter는 특정한 파장대의 빛을 투과시키면 세기가 감소하는 특성을 가지고 있다. 이는 강한 레이저 빛이 광학기구에 직접 닿으면 센서나 광학 기구가 손상될 수 있기 때문에 사용한다. 투과율 T는 OD(Optical Density)값으로 정의되며 편의에 의해 OD 값에 따라 ND filter 표기는 식 1과 같이 결정된다.

$$T(\text{Percent Transmission}) = 10^{-OD} \times 100 \quad (1)$$

I.4 선행연구 및 한계

본 저자는 이전에 했던 단결정 폐로브 스카이트의 구조적 광학적 특성 분석에 관한 연구에서 XRD와 TRPL, PL을 통하여서 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. XRD는 성공적이었으나 위치별로 분석한 PL 분석에서는 스펙트럼이 비대칭적으로 나타났음에도 불구하고 peak와 half width로만 분석했기에 경향성을 분석할 때에 exciton peak 와 biexciton peak의 합의 경향성을 볼 수 있었다. 하지만 결정 내부의 radiative recombination에서 방출되는 빛의 defect와 결정의 순도에 관한 것은 두 가지 peak을 따로 분석해야 알 수 있다. 이에 대해서 exciton 과 biexciton을 따로 생각하고 분석한 Chen (2018)의 논문을 참고 할 수 있었다. 이 연구에서는 온도에 따른 exciton, biexciton peak의 변화를 주로 다루었다 [4].

I.5 연구 목적 및 연구 문제

본 연구는 PL 분석시에 나타나는 peak의 exciton, biexciton별 분석을 통하여 wave guiding effect의 원인을 분석하는 것이 목적이다. wave guiding effect와 전자의 photoluminescence 와의 연관성을 찾기 위해 위치에 따른 exciton, biexciton peak의 intensity를 조사하고 경향성을 분석한다.

본 연구에서 제시하는 연구 문제는 다음과 같다:

1. CsPbBr₃ 단결정에 레이저를 쏘았을 때 바깥쪽에서 그 빛이 나타나는 것은 wave guiding effect에 의한 것인가?
2. Wave guiding effect에 의한 효과라면 전자의 photoluminescence와는 어떤 관련이 있는가?

II. 연구 과정 및 결과

II.1 샘플 제작

기존의 폐로브스카이트 결정을 만드는 방법과는 다르게 간단하고 빠른 PDMS stamping 방법을 사용하였다. 다음은 PDMS stamping 방법으로 샘플을 제작하는 과정이다.

1. CsPbBr_3 을 만들기 위해 CsBr 과 PbBr_2 를 1:1의 몰 비율로 섞고 용매는 DMSO(Dimethyl Sulfoxide)를 사용하였다.
2. Sonication을 이용해서 용매와 용질을 균일하게 섞어주었다.
3. Silicon wafer 위에 제조된 용액을 스포이트를 이용해서 떨어뜨린 뒤, spin coating을 이용하여 균일하게 펴쳐주었다.
4. 달궈놓은 핫플레이트에서 silicon wafer를 PDMS로 눌러주었다.
5. 결정이 생겼는지 광학현미경을 통해서 확인한 뒤, PL 촬영을 진행하였다.

모든 용액은 실온과 공기 중에서 제작되었다. CsPbBr_3 의 용액을 만들기 위해서 CsBr 과 PbBr_2 를 1:1의 몰 비율로 섞었으며 용매는 DMSO를 이용하였다. 용매와 용질이 균일하게 섞이게 하기 위해서 초음파를 이용한 Sonication을 진행하였다.



Figure 5. (a), (b), (c) correspond to following : sonicating, spin coating, PDMS stamping on hot plate.

Silicon wafer 위에 spin coating을 이용하여 용액을 균일하게 펴쳐주었다. 2000rpm으로

1분간 회전시켜주었고 미리 100도로 달궈놓았던 핫플레이트에서 5분간 PDMS를 이용하여 눌러주었다.

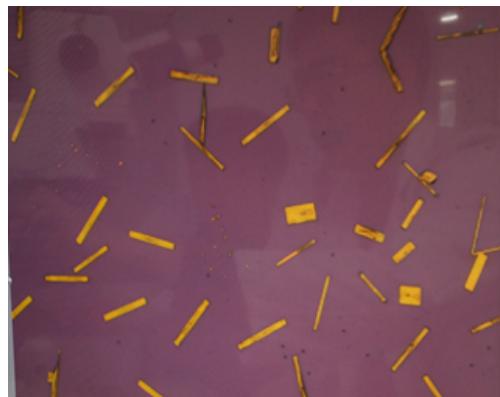


Figure 6. A silicon wafer taken with an OM (optical microscope).

PDMS stamping 과정을 거친 이후에 silicon wafer에 결정이 잘 형성되었는지 확인하기 위해 OM(광학현미경)으로 1차적인 확인을 해주었다. 그 결과 Figure 6에서 잘 형성된 결정 여럿을 관찰할 수 있었고, 그 중 가장 잘 형성된 하나의 결정을 통해 연구를 진행하였다.

II.2 데이터 추출

제작된 sample을 NT-MDT 기기를 통하여 PL mapping 하였다. 생성된 단결정에 측정할 위치를 정해 놓고 PL을 측정하였다. PL mapping이란, sample의 각 위치에서의 PL 데이터를 모두 담은 파일을 만드는 과정이다. 이 데이터는 레이저의 조리개를 $OD = 2$ 로 맞춰놓은 ND2 상태에서 측정하였다. 이렇게 만들어진 파일에서는 임의의 점에서의 PL data를 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.

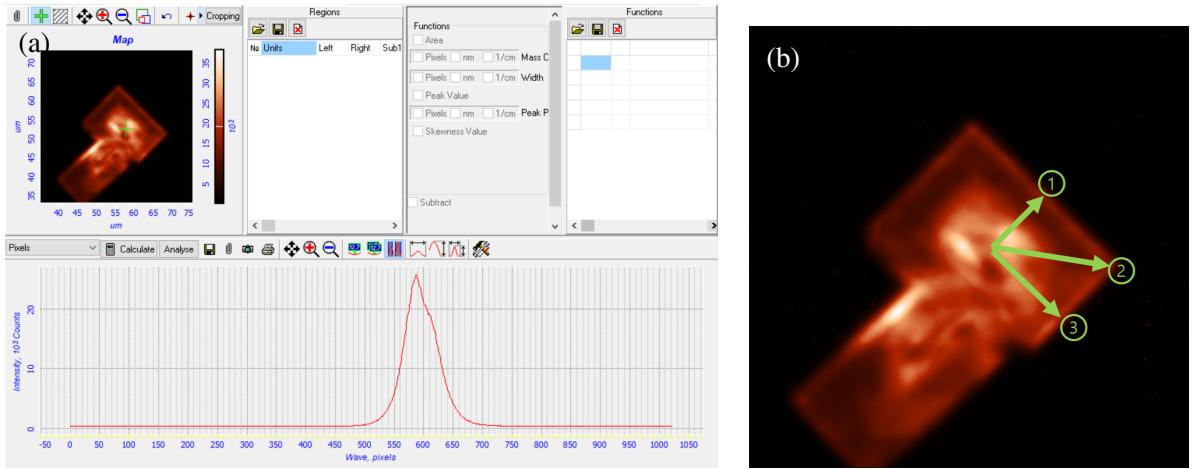


Figure 7. (a) shows extracting data by using Nova-Px program. We set the center point using the Nova-Px program and set the path as (b) based on that point.

Nova Px 프로그램을 활용하여 PL mapping 된 파일에서 데이터를 각 점 별로 뽑아내었다.

Figure 7와 같은 화면에서 초록색 십자의 위치를 조절하여 원하는 위치의 PL peak을 얻어낼 수 있다. 중앙에서부터 바깥으로 나갈 때의 PL peak의 경향성을 알아보기 위해 Figure 7 의 오른쪽 사진에서 볼 수 있는 1, 2, 3 경로의 데이터를 추출하였다.

중앙에서부터 바깥 쪽으로 나가는 경로에서의 PL data를 추출해낸다. 중앙으로 잡은 점의 좌표는 (59.0, 53.6, 33)이다. 이때 좌표를 (x, y, z) 라 했을 때 x, y는 사진상에서의 좌표, z는 그림에서 보이는 밝기의 크기, 즉 PL peak의 대략적인 상대적 크기이다. 그림 상으로는 정중앙이 아닐 수 있지만 PL peak이 가장 높게 나온 곳이므로 올바른 경향성을 찾아내기 위하여 설정 하였다. 설정된 중앙으로부터 바깥 방향으로 나가는 line 1, 2, 3 를 Table 1 과 같이 설정하였다.

Table 1. Routing lines 1, 2, and 3

경로 번호	경로
Line 1	(59.0, 53.6, 33)→(62.3, 56.9, 14) / +(0.4, 0.4) 씩 8번, 점 9개
Line 2	(59.0, 53.6, 33)→(68.0, 51.3, 13) / +(0.8, -0.2) 씩 11번, 점 12개
Line 3	(59.0, 53.6, 33)→(64.7, 47.9, 17) / +(0.4, -0.4) 씩 14번, 점 15개

다 중앙으로 잡은 점을 point 0, 각 line에 대해 있는 점들을 point 1-1, 1-2, ..., 1-8, 2-1, 2-1, ..., 2-11, 3-1, 3-2, ..., 3-14로 정의하였다. line 1 은 point 0 부터 point 1-8, line 2 은 point 0 부터 point 2-11, line 3 은 point 0 부터 point 3-14 까지 이다.

II.3 분석 과정

II.3.1 point data peak fitting

각 점들의 추출된 data를 분석하기 위해서 Origin 9 프로그램을 사용하였다. Chen (2018) 에 의하면 CsPbBr₃ 에서 biexciton과 exciton의 peak이 나타나는 wave length 는 각각 약 580nm, 600nm 이다 [4]. 이 사실을 바탕으로 PL data에서 보여진 peak을 두개의 peak의 합으로 fitting 하였다. Peak fitting 을 할 때에 Hartley (1961)의 gauss fitting 매커니즘을 프로그램에서 사용하였으며, biexciton 과 exciton이 존재하는 wave length에 peak 위치를 설정한 후 fitting을 진행하였다 [5]. Figure 8은 그 중 하나의 예시이다.

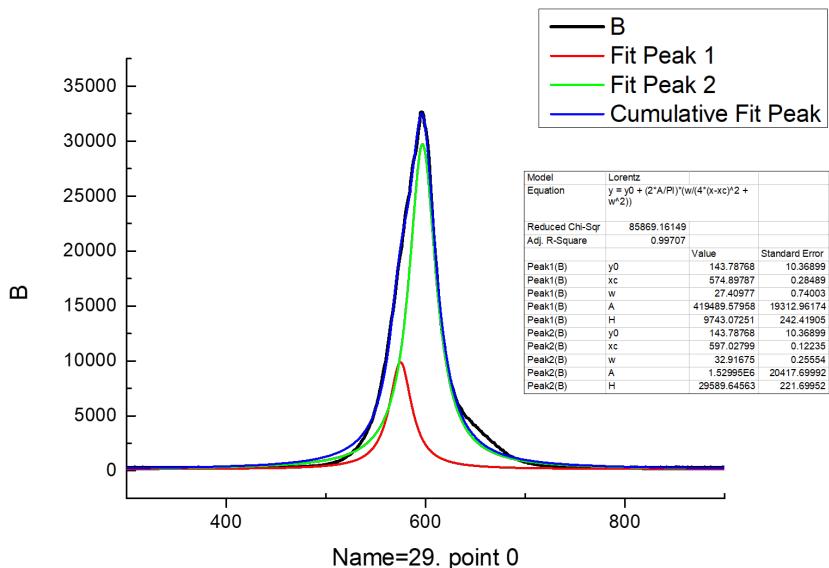


Figure 8. The PL data of the set point 0 is shown by sum of exciton and biexciton peak.

Figure 8과 같이 multiple peak fitting 을 마친 후에는 각 peak의 x값, 즉 wavelength 값과 y값, 즉 intensity 값을 데이터로 기록한 후 분석하였다.

II.3.2 line data analyze

위의 과정에서 각 point 들의 data 에 대한 peak fitting 을 한 이후에 그 경향성을 보기 위해 필요한 과정이다. 분석하고자 하는 것은 중앙에서 바깥으로 가면서 peak intensity의 경향성이다. 이를 위해서 peak fitting 과정에서 얻은 데이터인 각 point 에서의 biexciton, exciton peak 의 intensity 값을 y축, point 번호를 x 축으로 설정하여 line 1, line 2, line 3 별로 막대그래프를 그려서 경향성을 볼 수 있었다.

II.4 분석 결과 및 해석

Line 1, Line 2, Line 3 에서의 결과를 각각 Figure 9, Figure 10, Figure 11에 나타내었다.

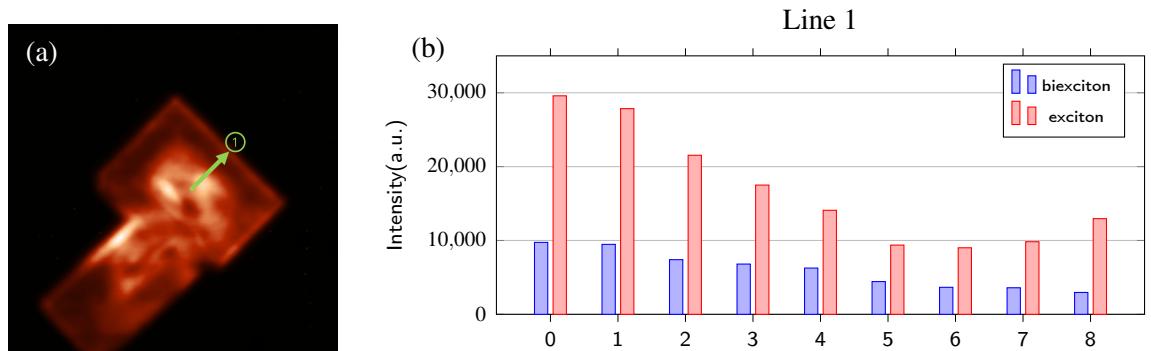


Figure 9. (a) shows the route set to line 1. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 1.

Figure 9, 즉 line 1에서는 exciton과 biexciton 모두 감소하는 추세를 보이다가 끝에서 증가하는 모습을 볼 수 있다.

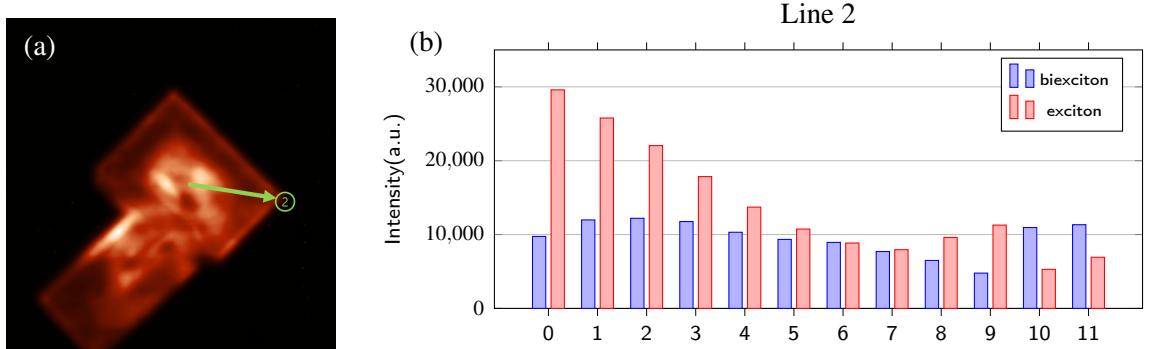


Figure 10. (a) shows the route set to line 2. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 2.

Figure 10, 즉 line 2에서는 exciton과 biexciton 모두 감소하는 추세를 보이다가 가장 끝 두점에서는 biexciton은 급격히 증가, exciton은 급격히 감소함을 볼 수 있다.

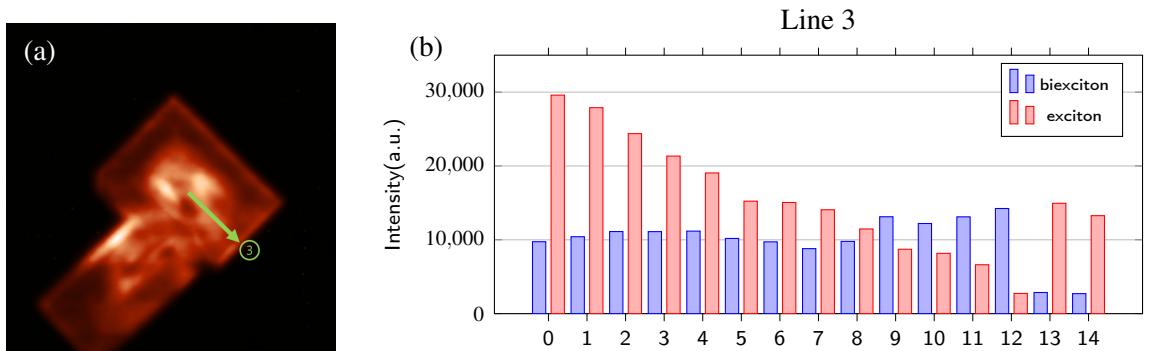


Figure 11. (a) shows the route set to line 3. (b) is the analyzed data and shows the tendency in the path along line 3.

Figure 11 , 즉 line 3에서는 exciton은 감소, biexciton은 증가하는 추세를 보이다가 가장 끝 두점에서는 biexciton은 급격히 감소, exciton은 급격히 증가함을 볼 수 있다.

세 line에서 exciton, biexciton 각각의 공통되는 경향성이나 규칙은 찾아보기 어렵다. 하지만 중앙에서 중간까지 갈 때는 특정한 경향성을 보이는 듯 하다가 가장 바깥, 가장자리에서 그 경향성이 반대가 되는 모습을 볼 수 있다. 종합적으로 보았을 때에는 가장자리로 가면서 감소하는 모습을 보이다가 다시 증가하는 모습이 세 line 모두에서 나타났다.

III. 결론 및 고찰

본 연구의 주요 결론은 다음과 같다:

1. Perovskite CsPbBr_3 의 single crystal은 결정의 바깥 쪽에서 wave guiding effect가 일어난다.
2. 결정의 가장자리에서 exciton과 biexciton의 경향성이 반대가 되며, 종합적으로는 중앙에서 가장자리로 가면서 감소했다가 다시 증가하는 추세를 가지고 있다. 이는 결국 defect가 많은 가장자리로 전자가 많이 모이게 됨을 뜻한다.

같은 ND2로 찍은 PL 데이터를 관찰했을 때, 완전한 가장자리를 제외하면 바깥으로 갈 수록 biexciton peak의 상대적인 세기가 세점을 관찰할 수 있었다. 변하지 않는 구조를 갖는 CsPbBr_3 에 동일한 세기의 레이저를 가하기 때문에 비슷한 양의 carrier가 전도띠로 가는 것은 자명하다. 이 carrier들은 각각 exciton이나 biexciton의 형태로 존재하게 되는데, PL에서 biexciton에 의해 형성되는 shoulder peak가 더 우세하게 관찰된 것이라고 해석할 수 있다.

PL 데이터로 fitting 한 peak의 intensity가 커진다는 것은 exciton과 biexciton이 생성되는 radiative recombination이 많아진다는 것을 의미하고 이는 defect가 줄어 결정의 순도가 높아지는 것으로 해석할 수 있다.

반대로 생각해보면 중심으로 갈수록 증가하는 PL peak는 결정의 가장자리 부분으로 갈수록 결정의 수도가 낮다고 판단될 만큼의 defect가 존재했다는 것을 의미한다. 하지만 실험 결과를 보면 완전한 가장자리에서는 다시 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 waveguiding effect에 의한 것으로 보인다.

Wave guiding effect의 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다: defect의 에너지 준위는 전도띠와 원자가띠 사이에 존재하므로, 전도띠에 있는 전자는 가까운 defect의 에너지 준위로 내려가기를 선호한다. 실험 결과를 보았을 때 가장자리로 갈 수록 defect가 많아졌다. Defect

가 많으면 그 에너지 준위로 전자가 많이 이동하기 때문에 이것이 가장자리로 에너지가 모이니는 wave guiding effect를 발생시킨다고 볼 수 있다.

References

- [1] Yarita, N., Tahara, H., Ihara, T., Kawasaki, T., Sato, R., Saruyama, M., . . . & Kanemitsu, Y. (2017). Dynamics of charged excitons and biexcitons in cspbbr₃ perovskite nanocrystals revealed by femtosecond transient-absorption and single-dot luminescence spectroscopy. *The journal of physical chemistry letters*, 8(7), 1413–1418.
- [2] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506.
- [3] Huang, J.-H., Ho, Z.-Y., Kuo, T.-H., Kekuda, D., Chu, C.-W., & Ho, K.-C. (2009). Fabrication of multilayer organic solar cells through a stamping technique. *Journal of Materials Chemistry*, 19(24), 4077–4080.
- [4] Chen, J., Zhang, Q., Du, W., Mi, Y., Shang, Q., Shi, J., . . . et al. (2018). Room temperature continuous-wave excited biexciton emission in cspbbr₃ nanocrystals. *arXiv preprint arXiv:1804.09782*.
- [5] Hartley, H. O. (1961). The modified gauss-newton method for the fitting of non-linear regression functions by least squares. *Technometrics*, 3(2), 269–280.

연 구 활 동

- 2017학년도 교내 R&E 발표대회에서 우수상 수상