



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0047487
(43) 공개일자 2019년05월08일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/0091 (2013.01)
H01L 51/0083 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0141426</p> <p>(22) 출원일자 2017년10월27일
심사청구일자 2017년10월27일</p> | <p>(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)</p> <p>(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창전동, 태영아파트)</p> <p>임주원
서울특별시 서대문구 신촌로1길 105(창천동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인엠에이피에스</p> |
|--|--|

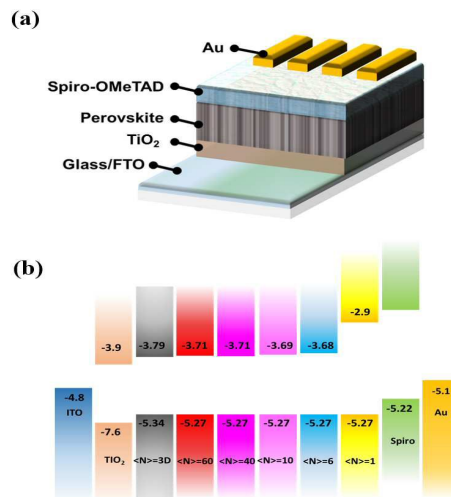
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기

(57) 요약

준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능한 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0092 (2013.01)

H01L 51/4213 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2058365

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기술개발사업-기후변화대응 기초원천기술개발과제

연구과제명 친환경 페로브스카이트 태양 전지 맞춤형 전하전달층 개발 및 소자 최적화 연구

기 여 율 30/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A05022387

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구-후속연구지원(도전)

연구과제명 플라스모닉 결합효과 극대화 발현 하이브리드 나노구조체 도출에 의한 광전환 효율 향상

연구

기 여 율 70/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는, 광 검출기:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 아릴-알킬기를 포함하고,

R은 알킬기를 포함하고,

M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고,

X는 할라이드 음이온을 포함하고,

n은 2 이상의 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것인, 광 검출기.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것인, 광 검출기.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 20의 정수인, 광 검출기.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절되어 상기 광 검출기의 성능이 조절되는 것인, 광 검출기.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 n 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절되어 상기 광 검출기의 성능이 조절되는 것인, 광 검출기.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 n 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 전류 및/또는 암 전류가 조절되어 상기 광 검출기의 성능이 조절되는 것인, 광 검출기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능한 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 광 검출기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트 태양 전지들은 최근 20.1%의 검증된 전력 변환 효율에 도달하였으며, 이는 이들의 우수한 전하 캐리어 이동도 및 깊은 트랩 상태들의 낮은 밀도에서 기인한 것이다 [예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2015-0135202호 "페로브스카이트 쇼트키 타입 태양전지" 등 참조]. 또한, 페로브스카이트는 광범위한 색채 조절가능성을 포함하는 뛰어난 광학적 물성들을 나타내며, 이는 이를 발광 응용들에 매우 적합하도록 한다. 실제로, 벌크 및 양자점 페로브스카이트는 인상적인 광 펄스 레이저들 및 발광 다이오드들에서 주된 요소가 되어 왔다.

[0003] 구체적으로, 유기-무기 금속 할라이드 페로브스카이트의 급속한 발전은 차세대 박막 광전자 공학의 획기적인 발전을 의미한다. 특히, 메틸암모늄 (MA, CH_3NH_3) 요오드화 납 (MAPbI_3) 페로브스카이트는 적절한 밴드 갭 에너지, 큰 흡수 계수 및 장거리 양극성 광캐리어 (photocarrier) 확산을 보유한다. 여러 연구 그룹의 노력에 의하여 페로브스카이트 태양 전지의 인증된 전력 변환 효율 (PCE)이 20.1%로 향상되었다.

[0004] 그러나, 이러한 페로브스카이트 재료는 주변 작동 조건 하에서 장기 안정성이 부족하여, 이러한 페로브스카이트를 이용한 태양 전지 등 디바이스 안정성 향상이 요구된다.

[0005] 유기금속 할라이드 페로브스카이트 류는, 거대한 벌크 결정 도메인 사이즈, 희귀 트랩들, 우수한 이동도, 및 실온에서 자유로운 캐리어 (carrier)들을 나타낸다. 이와 같은 물성들은 전하-분리 디바이스들에서의 유기금속 할라이드 페로브스카이트의 우수한 성능을 뒷받침하는 것이다. 발광 다이오드 (LED)와 같이, 전자들 및 정공 (hole)들의 순방향 (forward) 주입에 의존적인 디바이스들에서, 우수한 이동도는 희귀 비방사 중심 (nonradiative centre)들에 의한 비평형 전하 캐리어들의 효율적인 포획에 기여한다. 또한, 결합된 엑시톤 (bound exciton)들의 결어는 의도된 방사 재결합의 의도되지 않은 비방사 재결합에 대한 경쟁을 약화시킨다.

[0006] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트에서 엑시톤들이 낮은 결합 에너지 (9 meV 내지 60 meV)를 가지기 때문에 {Yang, Y. et al. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites. Nat. Photon. 10, 53-59 (2016)}, 실온에서 전하 캐리어들은 결합된 엑시톤들을 형성하는 대신 자유롭다. 따라서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트의 광 루미네선스 양자 수율 (PLQY)은 여기 강도에 의존적이며, 방사 2분자성 재결합이 우세한 높은 여기 광자 플루언스 (fluence)에서 더 높은 값에 도달된다. 트랩-중재된 비방사 재결합은 약한 여기 하에서 우세하며, 이는 상대적으로 낮은 PLQY의 결과를 초래한다.

[0007] 한편, 광 검출기를 이용한 광전류 변환은 학계 및 산업계에서 관심이 증가되어 왔다. 광 검출기는 이미지 센싱, 커뮤니케이션, 환경 모니터링, 및 화학적/생물학적 검출을 포함하는 다양한 분야에서 응용될 수 있다[G.

Konstantatos, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 391., F. H. L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, M. Polini, *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9, 780., R. D. Jansen-van Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4766.]. 유기 공액 고분자, 나노물질, 및 나노복합체와 같은 솔루션-공정이 가능한 광전기 재료는, 광범위하고 저비용의 광 검출기를 위한 활성층으로서의 가능성을 보여준다. 그러나, 광검출 성능의 추가적인 성능 향상은 낮은 전하 캐리어 이동성에 의하여 방해 받는다.

[0008] 이에, 광 검출 성능이 향상된 광 검출기의 개발이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에, 본원은, 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능한 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 광 검출기를 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는, 광 검출기를 제공한다:

[0012] [화학식 1]

[0013] $(\text{ANH}_3)_2(\text{RNH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$; 상기 화학식 1에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.

발명의 효과

[0014] 본원의 구현예들에 있어서, 유기금속 할라이드(organometallic halide) 페로브스카이트는 적합한 광검출 후보 물질로써 입증되었다. 이는 높은 전하 캐리어 이동성, 넓은 대역에서 효과적인 광흡수, 및 간편한 용액 공정 (solution processability) 등의 장점을 결합함으로써 가능케 되었다. 광 검출기의 중요한 기능 중 하나는, 고유의 광전류 증폭(광전도 이득)을 나타내는 것인데, 입사된 광자(photon)는 많은 전자들에 의해 특성화되는 전류를 발생시킨다. 높은 이득(gain)은 광 검출기 민감도를 극대화할 수 있고, 고속의 광통신 분야와 고해상도의 이미징 분야에서의 응용에 대한 현저한 가능성을 제공한다.

[0015] 본원의 구현예들에 있어서, 감소된 차원 (준-2D = quasi-2D) 페로브스카이트를 광 검출기에 도입하면, 기존의 3 차원 페로브스카이트를 사용한 광 검출기보다 높은 검출감도를 얻을 수 있다. 즉, 본원에 사용된 차원 조절된 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 제조하여 광 검출기에 응용함으로써, 기존 3 차원 페로브스카이트에서 얻은 2.01×10^{12} J의 검출감도(detectivity)보다 높은 2.20×10^{12} J의 검출감도를 달성할 수 있다. 이는 3차원 페로브스카이트가 가지는 문제점인 높은 암 전류를 감소시켜, 결과적으로 누설 전류를 줄임으로써 얻을 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 있어서, 감소된 차원 (준-2D = quasi-2D) 페로브스카이트는 우수한 성능뿐만 아니라, 안정성이 상당히 향상된 결과를 보고한다. 소자를 만든 후 2000 시간 후에, 기존 3 차원 페로브스카이트의 광검출기는 초기 전류밀도 대비 15%의 값을 유지하였지만, 감소된 차원 페로브스카이트 기반의 광 검출기는 초기 전류밀도 대비 76%의 전류 밀도를 유지하였다. 또한, X-선 회절 (XRD) 측정을 통해 2000 시간 후에도 페로브스카이트의 결정성이 변하지 않음을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 따른 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기의 모식도 (a) 및 밴드 다이어그램(b)이다.

도 2의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 차원의 페로브스카이트 층의 SEM 이미지들이다(스

케일 바=1 μm).

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 유리에 코팅된 페로브스카이트의 UV-Vis 흡수도를 나타낸 것이다.

도 4의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 따른 광 검출기의 성능 결과를 나타낸 것으로서, 각각 광 검출기의 (a) 광 전류 및 암 전류, (b) 외부양자효율(EQE), (c) 반응도, 및 (d) 검출감도를 나타낸 것이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 광 검출기의 (a) 차원(n 값)에 따른 광 전류, (b) I_{ON}/I_{OFF} 의 비율, (c) rise&fall time, 및 (d) LDR 그래프를 나타낸다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 차원에 따른 광 검출기의 시간에 따른 광 전류 변화를 나타낸 것이다.

도 7의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예의 광 검출기에 있어서, 시간에 따른 유리 기판에 코팅된 페로브스카이트의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도 8의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예의 광 검출기에 있어서, 3D 물질의 초기 상태(0 시간)를 나타내는 AFM 이미지이다.

도 9의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예의 광 검출기에 있어서, 3D 물질의 2,000 시간 후를 나타내는 AFM 이미지이다.

도 10은, 본원의 일 실시예의 광 검출기에 있어서, 페로브스카이트 필름의 $\langle n \rangle$ 값에 따른 PL 결과이다.

도 11은, 본원의 일 실시예의 광 검출기에 있어서, 3D 및 2D 페로브스카이트 필름의 TRPL 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, “페로브스카이트”의 기재는 YZW_3 구조 (여기에서, Y, Z, 및 W 각각은 임의의 기호임)를 가지는 것으로서, YZW_3 구조는 공차율 (tolerance factor, t)을 기반으로 간단히 추정할 수 있다:
- [0025]
$$t = (r_Y + r_W) / [2^{1/2}(r_Z + r_W)]$$
- [0026] 여기에서, 상기 r_Y 및 r_Z 는 입방정팔면체 (cubo-octahedral) Y 및 정팔면체(octahedral) Z 사이트의 양이온들의

유효 이온 반지름이며, r_w 는 음이온 반지름이다.

- [0027] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬기"는 통상적으로, 치환 또는 비치환된 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시($-C(O)-OH$), 알킬옥시카르보닐($-C(O)-O-R$), 알킬카르보닐옥시($-O-C(O)-R$), 아미노($-NH_2$), 카르바모일($-C(O)-NHR$), 우레아($-NH-C(O)-NHR$) 및 싸이올($-SH$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 용어 "시클로알킬기"는 치환 또는 비치환된 C_{3-30} 시클로알킬, C_{3-20} 시클로알킬, 또는 C_{3-10} 시클로알킬을 포함하는 것일 수 있으며, 모노- 또는 비시클로지방족을 의미할 수 있다. 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로헵테닐, 시클로옥틸, 시클로옥테닐, 2,5-시클로헥사디에닐, 비시클로[2.2.2]옥틸, 아다만트-1-일, 데카히드로나프틸, 옥소시클로헥실, 디옥소시클로헥실, 티오시클로헥실, 2-옥소비시클로[2.2.1]헵트-1-일, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체들을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴기"는 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)한다. 예를 들어, 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴-알킬기"에서의 "아릴" 또한 상기 용어 "아릴기"와 동일한 것으로서, 다만 상기 "아릴기"가 알킬 치환된 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로겐" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로겐 원자가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원 명세서 전체에서, 용어 "할라이드 음이온"은 상기 "할로겐"의 음이온 형태를 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는, 광 검출기를 제공한다:
- [0035] [화학식 1]
- [0036] $(ANH_3)_2(RNH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$;

- [0037] 상기 화학식 1에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.
- [0038] 예를 들어, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트는 결정성을 가지는 것으로서, 결정 입자, 특히 나노입자 결정으로서 존재할 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광 검출기는 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광검출기는, 투명 전극 상에 형성되며, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광활성 층; 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광활성 층 상에 형성된 정공전달층(HTM); 및 상기 정공전달층 상에 형성된 상대 전극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명 전극은 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $ZnO-Ga_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유리 기재 또는 플라스틱 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 전극은 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라스틱 기재는 폴리 에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 전극은 3족 금속, 예를 들어, Al, Ga, In, Ti, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속으로 도핑되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 정공 전달층은 스피로-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene], P3HT[poly(3-hexylthiophene)], PTAA(polytriarylamine), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), Li-TFSI[Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt], tBP(4-tert-Butylpyridine) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대 전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 ANH_3 양이온의 A는 아릴-알킬기로서, 이는 아릴기가 치환기로서 하나 이상의 알킬기를 보유하는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대 (공명)하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 알킬 치환기는 치환되거나 비치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기는 치환기로서 1 개, 2 개, 또는 3 개의 알킬기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴 부분의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 비치환된 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S,

N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 헤테로원자는 1 개, 2 개, 또는 3 개 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜 (pyridyl)기, 피라진일 (pyrazinyl)기, 피리미딘일 (pyrimidinyl)기, 피리다지닐 (pyridazinyl)기, 후라닐 (furanlyl)기, 티에닐 (thienyl)기, 피라졸리딘일 (pyrazolidinyl)기, 피롤릴 (pyrrolyl)기, 옥사졸릴 (oxazolyl)기, 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl)기, 이소옥사졸릴 (isoxazolyl)기, 싸이아디아졸릴 (thiadiazolyl)기, 싸이아졸릴 (thiazolyl)기, 이소싸이아졸릴 (isothiazolyl)기, 이미다졸릴 (imidazolyl)기, 피라졸릴 (pyrazolyl)기, 퀴놀릴 (quinolyl)기, 및 이소퀴놀릴 (isoquinolyl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ANH_3 양이온의 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기로서, 페닐메틸, 페닐에틸, 페틸프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 이들의 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 예를 들어, 상기 RNH_3 양이온의 R은 알킬기로서, 치환되거나 또는 치환되지 않은 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로 (예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬 (예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시 [$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$], 알킬옥시카르보닐 [$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$], 알킬카르보닐옥시 [$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$], 아미노 ($-\text{NH}_2$), 카르바모일 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$], 우레아 [$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$] 및 싸이올 ($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노 (cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노 (alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노 (arylamino)기, 디아릴아미노 (diarylamino)기, 아릴알킬아미노 (arylalkylamino)기, 아미노 (amino)기, 아마이드 (amide)기, 하이드록시 (hydroxy)기, 옥소 (oxo)기, 할로 (halo)기, 카르복시 (carboxy)기, 에스테르 (ester)기, 아실 (acyl)기, 아실옥시 (acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시 (alkoxy)기, 아릴옥시 (aryloxy)기, 할로알킬 (haloalkyl)기, 술폰산 (sulfonic acid)기, 술폰 (sulfhydryl)기 (즉, 싸이올 (thiol), $-\text{SH}$), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오 (alkylthio)기, 아릴싸이오 (arylthio)기, 술폰일 (sulfonyl)기, 인산 (phosphoric acid)기, 인산염 에스테르 (phosphate ester)기, 포스폰산 (phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르 (phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로겐알킬기, 하이드록시알킬 (hydroxyalkyl)기, 아미노알킬 (aminoalkyl)기, 알콕시알킬 (alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴 (alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질 (benzyl)기 (페닐메틸 (phenylmethyl), PhCH_2-), 벤즈히드릴 (benzhydryl)기 ($\text{Ph}_2\text{CH}-$), 트리틸 (trityl)기 (트리페닐메틸 (triphenylmethyl), $\text{Ph}_3\text{C}-$), 페닐에틸 (phenylethyl, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 스티릴 (styryl)기 ($\text{PhCH}=\text{CH}-$), 또는 신나밀 (cinnamyl)기 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_2-$)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 예를 들어, 상기 알킬기는 치환 또는 비치환된, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼 (linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며,

예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 RNH_3 양이온의 R은 C_{1-6} 알킬기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 예를 들어, 상기 X는 1 개의 할라이드 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 상기 n은 상기 페로브스카이트 구조의 차원을 2 차원과 3 차원 사이로 조절하기 위하여 2 이상의 정수 또는 그 이상의 정수 범위에서 조절할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 구조의 발광 특성을 조절하거나 향상시키기 위하여, 상기 n은 2 내지 100의 정수, 2 내지 90의 정수, 2 내지 70의 정수, 2 내지 60의 정수, 2 내지 50의 정수, 2 내지 40의 정수, 2 내지 30의 정수, 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 7의 정수, 또는 3 내지 5의 정수 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.

[0053] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 구조의 차원을 2 차원과 3 차원 사이로 조절하기 위하여 상기 페로브스카이트 구조의 광흡수와 같은 광물리적 특성, 안정성 등을 조절하거나 향상시키기 위하여, 상기 n은 10 이상의 정수, 예를 들어, 10 내지 100의 정수, 10 내지 90의 정수, 10 내지 80의 정수, 10 내지 70의 정수, 10 내지 60의 정수, 10 내지 50의 정수, 10 내지 40의 정수, 10 내지 30의 정수, 10 내지 20의 정수, 20 내지 100의 정수, 20 내지 90의 정수, 20 내지 80의 정수, 20 내지 70의 정수, 20 내지 60의 정수, 20 내지 50의 정수, 20 내지 40의 정수, 20 내지 30의 정수, 30 내지 100의 정수, 30 내지 90의 정수, 30 내지 80의 정수, 30 내지 70의 정수, 30 내지 60의 정수, 30 내지 50의 정수, 30 내지 40의 정수, 40 내지 100의 정수, 40 내지 90의 정수, 40 내지 80의 정수, 40 내지 70의 정수, 40 내지 60의 정수, 또는 40 내지 50의 정수일 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4-$)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기 (CH_3-)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, A, R, M, 및 X는 앞서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다. 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납 (PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄 (MAI; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$)인 경우, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 전구체들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 양자성 용매 및/또는 비양자성 용매를 포함할 수 있으며, 그의 구체적인 예로서, DMSO, γ -부티로락톤, 아세톤 (acetone), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아마이드 (dimethyl formamide), 헥사메틸포스포아마이드 (hexamethylphosphoamide), 메톡시프로판나이트릴 (methoxypropane nitrile), N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone), 디에틸에테르 (diethyl ether), 클로로폼 (chloroform), 클로로벤젠 (chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 DMSO 및 γ -부티로락톤의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-

2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 예를 들어, 상기 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 $\langle n \rangle$ 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절되어, 상기 광 검출기의 성능이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 20, 또는 n은 3 내지 20의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4$ -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기 (CH_3 -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n은 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 12의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 9의 정수, 2 내지 8의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 6의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 12의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 3, 4, 5, 6, 또는 7일 수 있다.

[0062] 예를 들어, 상기 n의 값을 10 이상의 정수, 예를 들어, 10 내지 100의 정수로 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 3 차원과 2 차원 사이로 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절 또는 향상되어 상기 검출기의 성능이 조절되거나 향상될 수 있다.

[0063] 예를 들어, 2 차원 또는 3 차원 유기 하이브리드 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기에 비하여, 상기 n을 10 내지 100의 정수로 조절됨으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절 또는 향상되어 상기 광 검출기의 성능이 조절되거나 향상될 수 있다. 참고로, 상기 n이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 단위 셀의 $\langle n \rangle$ 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 전류 및/또는 암 전류가 조절되어 상기 광 검출기의 성능이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 $\langle n \rangle$ 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 발광 효율이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n은 2 이상의 정수로서, 예를 들어, 상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 검출 성능 또는 효율이 조절 내지 향상될 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께에 따라 광 루미네선스 효율이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께를 조절함에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 본원의 광 검출기의 광 검출 성능 또는 효율이 조절될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀 더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] [실시예]

[0071] 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기

[0072] 1. 준-2 차원 페로브스카이트 필름 제조

[0073] 일련의 상이한 차원 페로브스카이트 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 용액은, DMF ($n < 10$) 또는 γ -부티로락톤/DMSO (1:1 부피비) 혼합물 ($n \geq 10$)에 특정 화학량론적 양들의 PbI_2 , MAI 및 PEA₁를 용해시켜 70°C에서 2 시간 동안 격렬하게 교반하면서 제조되었다. 상기 생성된 페로브스카이트 용액을 도포 전에 PTFE 주사기 필터 (0.2 μm)로 여과 하였다. 상기 혼합된 γ -부티로락톤/DMSO 용액 ($n \geq 10$)을 1000 rpm 및 5000 rpm에서 10 초 및 60 초 동안 연속 2 단계 스핀 코팅 공정을 통해 기재 상에 각각 코팅 하였다. 상기 2 번째 스핀 단계 동안, 100 μL 의 클로로벤젠이 상기 기재에 도포되었다. 그 다음 생성된 페로브스카이트 필름을 더 나은 결정화를 위해 100°C에서 1 시간 동안 어닐링시켰다.

[0075] 2. 광 검출기의 제조

[0076] FTO 유리 기체는, 아세톤, 세정제, 탈이온수, 및 이소프로필 알코올 내에서 순차적인 초음파 처리를 통하여 세정되었다. 제조된 준-2차 페로브스카이트 필름이 상기 기재 상에 코팅되었다. 63 mg의 스피로-MeOTAD와 20 μL 의 tert-부틸피리딘이 1 mL 뿐만 아니라, 35 μL 의 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드 리튬염 (아세토니트릴 내에서 70 mg/mL)이 클로로벤젠에서 혼합되었고, 이 용액은 4,000 rpm에서 30 초 동안 페로브스카이트 필름 상에 스핀-코팅되었다. 100 nm 두께의 금 (Au) 전극은 연속적으로 진공 ($<10^{-6}$ Torr) 열 증발기에서 활성층 상에 증착되었다. 캐소드 (cathode)와 애노드 (anode) 사이의 겹치는 부분은, 6 mm^2 픽셀 영역으로 정의되었다.

[0077] 도 1의 (a)는, 상기 실시예에 따른 페로브스카이트 광 검출기의 모식도를 나타낸 것이다.

[0078] 도 1의 (b)는, 상기 페로브스카이트 광 검출기의 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다. 차원이 다른 페로브스카이트는 $\langle n \rangle$ 으로 표시하였으며, 각각 서로 상이한 LUMO 레벨을 가진다.

[0079] 도 2의 (a) 내지 (f)는, 상이한 차원의 페로브스카이트 층을 나타내는 SEM 이미지들로서, 각각 (a) $n=1$, (b) $n=6$, (c) $n=10$, (d) $n=40$, (e) $n=60$, (f) $n=\infty(3D)$ 이며, 스케일 바는 1 μm 이다.

[0080] 도 3은, 유리에 코팅된 페로브스카이트 필름의 UV-Vis 흡수도를 나타낸다.

[0081] 도 4는, 상기 실시예에서 제작된 광 검출기의 성능 결과를 나타낸 것으로, 각각 광 전류 및 암 전류, (b) 외부양자효율(EQE), (c) 반응도(responsivity), 및 (d) 검출감도(detectivity)를 나타낸 것이다.

[0082] 여기서, 상기 외부양자효율(EQE)을 통해 상기 반응도를 하기 식을 통해 구할 수 있으며, 그 식은 아래에 나타낸 바와 같다.

[0083] 반응도(responsivity, R) = $(\text{EQE} \times e \times \lambda) / (h \times c)$

[0084] [단, 상기 h 는 플랑크 상수(Planck's constant)로서 6.626×10^{-34} Js임].

[0085] 여기서, c 는 빛의 속도(velocity of light)로서 3×10^8 m/s이고, e 는 전자의 전하로서 1.6×10^{-19} C이며, λ 는 입사광의 파장(wavelength of incident light, nm)이다.

[0086] 또한, 상기 외부양자효율(EQE)로부터 상기 검출감도를 하기 식을 통해 구할 수 있으며, 그 식은 다음과 같다.

[0087] 검출감도(detectivity, D) = $R / (2eJ_{\text{dark}})^{1/2}$

[0088] 여기서, 상기 J_{dark} 는 암 전류의 세기(A/cm^2)이며, 상기 검출감도(D)의 단위는 $\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 이다.

[0089] 상기 실시예에서 제작된 광 검출기의 암 전류 값과, 반응도(R) 및 검출감도(D)를 정리하여 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

	N=1	N=6	N=10	N=40	N=60	N=3D
암 전류 (A/cm ²)	6.75E-09	1.42E-07	1.50E-07	1.65E-07	1.76E-7	2.35E-07
반응도 (A/W)	0.028	0.24	0.28	0.50	0.53	0.56
검출 감도 (Jones, x10 ¹²)	0.58	1.10	1.26	2.17	2.20	2.01

[0090]

[0092]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 페로브스카이트의 차원이 변화함에 따라, 광 검출기의 반응도와 검출감도가 변화하는 것을 확인할 수 있다. 반응도의 최적 성능에서의 <n> 값은 N=3D 일 때이며, 검출감도의 최적의 성능에서의 <n> 값은 N=60일 때 이다. 그 이유는, 암 전류는 누설 전류(leakage current) 이므로 그 값이 좋을수록 성능이 좋은 것인 반면, N=60 일 때의 암 전류 값은 N=30 일 때의 암 전류보다 상대적으로 낮으므로 높은 값을 가졌다고 의미할 수 있다.

[0093]

도 5의 (a)는, 상기 실시예에 따른 광 검출기의 차원(n 값)에 따른 광 전류를 나타낸다. 도 5의 (a)에서 나타난 바와 같이, 상기 <n> 값이 증가할수록 상기 광 검출기의 광 전류가 증가함을 확인할 수 있다. N=1일 때에는 거의 0 에 가까운 낮은 값을 가지는 반면, n이 6 이상으로 조금만 커져도 광 전류는 상당히 증가하며, n이 60일 때(2D) 및 n이 ∞일 때(3D)는 비슷한 값을 가진다.

[0094]

도 5의 (b)는, 상기 실시예에 따른 광 검출기의 I_{ON}/I_{OFF} 의 비율을 나타낸다. 상기 I_{ON}/I_{OFF} 의 비율은 빛을 10 초 간격으로 조사하였다가 가림으로써 측정하였다. 측정된 결과에서, 3D (n=∞) 또는 2D(n=60)의 경우 비교적 비슷한 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0095]

도 5의 (c)는, 상기 실시예 3에 따른 광 검출기의 rise&fall time을 나타내는 것으로, 3D (n=∞) 또는 2D(n=60)의 경우 거의 유사한 rise time과 fall time을 가지는 것으로 확인되었다.

[0096]

도 5의 (d)는, 상기 실시예에 따른 광 검출기의 빛의 세기(x 축)를 변화하였을 때 광 전류가 변화하는 것을 확인하는 것으로, LDR 그래프를 나타낸다. 도 5의 (d)에서 나타난 바와 같이, 광 검출기가 선형 경향성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는, 본원의 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기가 정상적으로 작동한다는 것을 입증한다.

[0097]

도 6은, 상기 실시예에 따른 광 검출기에서, 상이한 차원(3D, 2D)의 페로브스카이트 필름을 사용하였을 경우 광 검출기의 시간에 따른 광 전류 변화를 나타낸 것이다. 0 시간의 경우, 3D 및 2D 페로브스카이트 필름을 가지는 광 검출기 모두 비슷한 광 전류를 가지지만, 시간이 지남에 따라 3D의 경우는 불안정하며 전류가 감소하는 반면, 2D의 경우 비교적 안정한 전류를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0098]

도 7의 (a) 및 (b)는, 유리 기판에 코팅된 상이한 차원(3D, 2D)의 페로브스카이트 필름을 사용하였을 경우, 광 검출기의 시간에 따른 XRD 결과를 나타낸 것이다. 0 시간일 때에는 3D 및 2D 페로브스카이트 필름을 가지는 광 검출기 모두 유사한 결정성을 가지는 반면, 2,000 시간이 지나고 나면 3D의 경우 12.8° 에서 새로운 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 상기 피크는 페로브스카이트가 분해되면서 생성되는 것으로서, 즉, 약 2,000 시간 후에 3D 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기의 경우 매우 불안정해지는 반면, 상대적으로 2D 페로브스카이트 필름을 포함하는 광 검출기의 경우 초기의 결정을 그대로 유지한다는 것을 의미한다.

[0099]

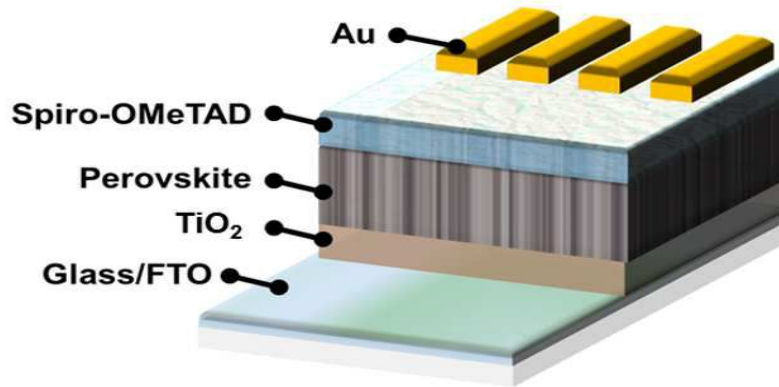
도 8의 (a) 및 (b)는, 3D 물질의 (a) 초기 상태(0 시간) 및 (b) 2,000 시간 후를 나타내는 AFM 이미지이며, 도 9의 (a) 및 (b)는, 2D 물질의 (a) 초기 상태(0 시간) 및 (b) 2,000 시간 후를 나타내는 AFM 이미지이다. 상기 도 8 및 도 9의 AFM 이미지에서 나타난 바와 같이, 3D 물질의 경우 약 2,000 시간 후에 핀홀이 생기며 표면의 모폴로지가 상당히 변화했음을 확인할 수 있다. 반면, 2D 물질의 경우 비교적 페로브스카이트 필름이 유지되고, 핀홀도 없음을 확인할 수 있다.

- [0100] 도 10은, 페로브스카이트 필름의 $\langle n \rangle$ 값에 따른 PL 결과이다. 도 10에 나타난 바와 같이, $\langle n \rangle$ 값이 커질수록 PL이 작아지는 경향을 가지는 것을 확인하였다. $\langle n \rangle$ 값이 1 일 때는 페로브스카이트가 아니므로 PL이 발견되지 않았으며, $\langle n \rangle$ 값이 증가할수록 PL은 증가하였고, $\langle n \rangle$ 값이 60 또는 ∞ 인 경우에는 비슷한 PL을 가졌다. 즉, 2D 또는 3D의 생성되는 광 전류는 비슷함을 확인할 수 있다.
- [0101] 도 11은, 2D 및 3D 페로브스카이트 필름의 TRPL 결과이다. 도 11에 나타난 바와 같이, 2D 페로브스카이트 및 3D 페로브스카이트 모두 전자가 방출되는 속도 또한 비슷하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 요약하면, 본원의 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 이용한 소자는 최초로 광 검출기에도 적용되었으며, 또한 이의 특성이 분석되었다.
- [0103] 상기 광 검출기의 반응도와 검출감도 면에서, 페로브스카이트의 차원이 2D 일 때($n=60$)와 3D 일 때($n=\infty$) 생성되는 광 전류와 반응도(R)은 비슷하였지만, 2D 일 때의 암 전류가 더 낮았으므로, 결과적으로는 2D를 사용하였을 때의 검출감도가 더 좋아진 것을 확인하였다.
- [0104] 또한, 상기 광 검출기의 안정성 면에서는, 페로브스카이트의 차원이 3D 일 때($n=\infty$) 보다, 2D 일 때($n=60$)의 안정성이 더욱 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

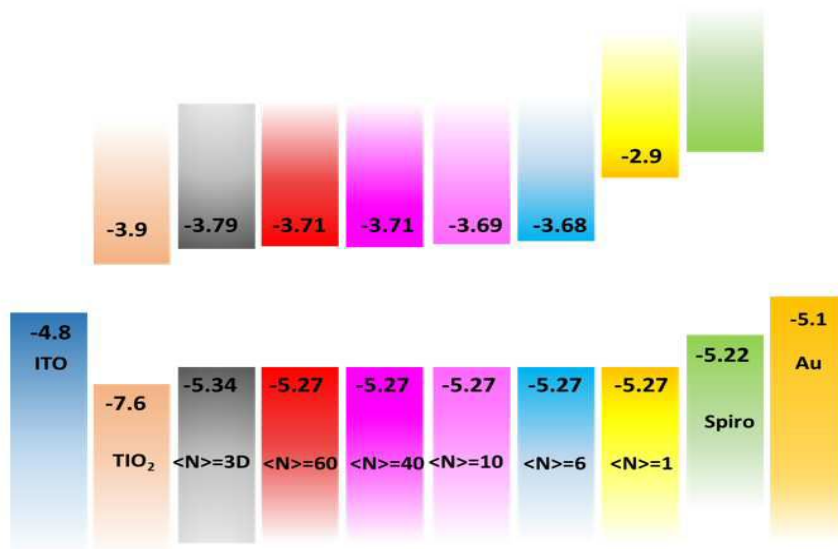
도면

도면1

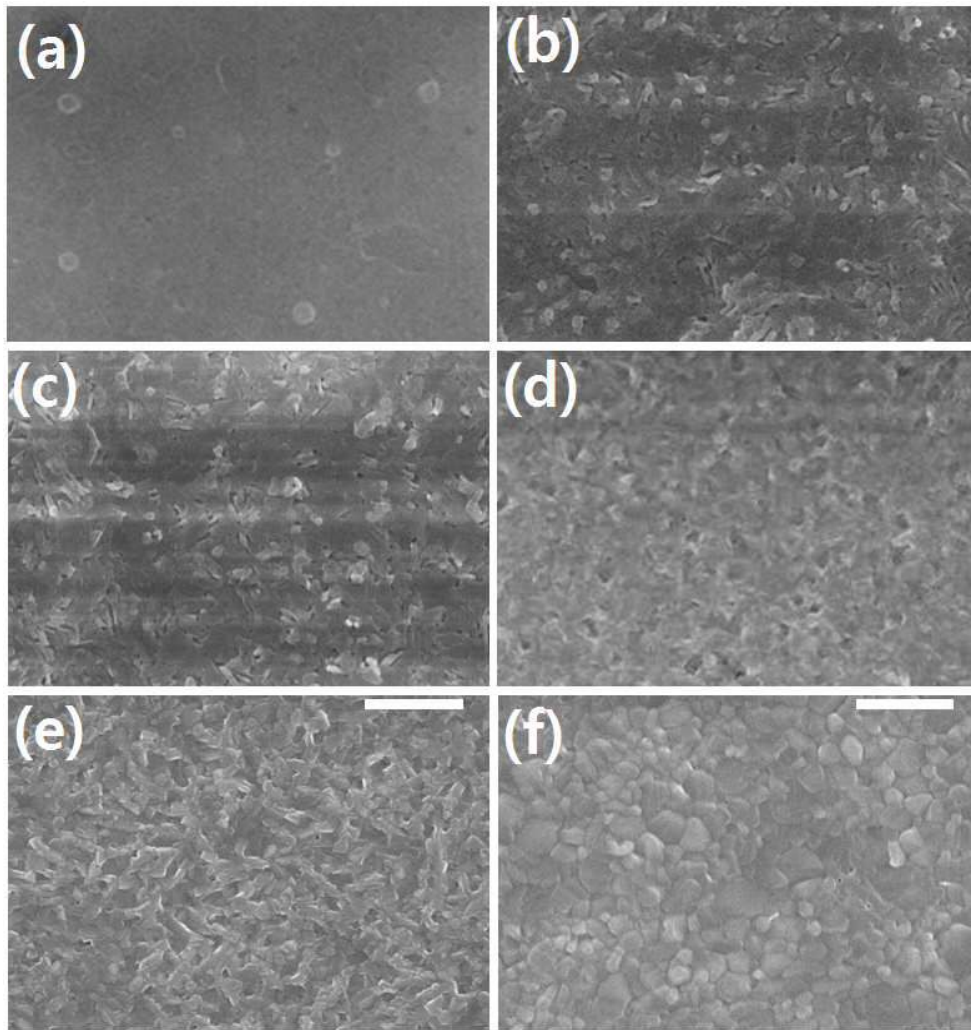
(a)



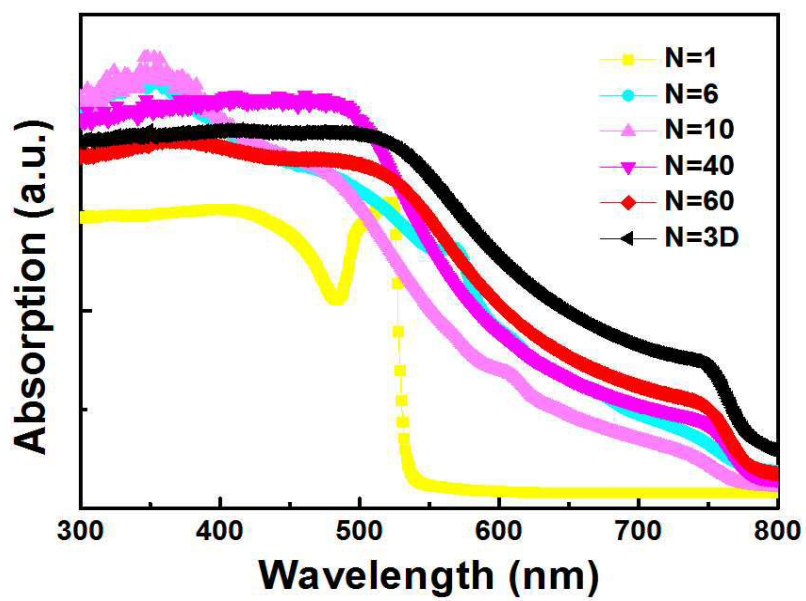
(b)



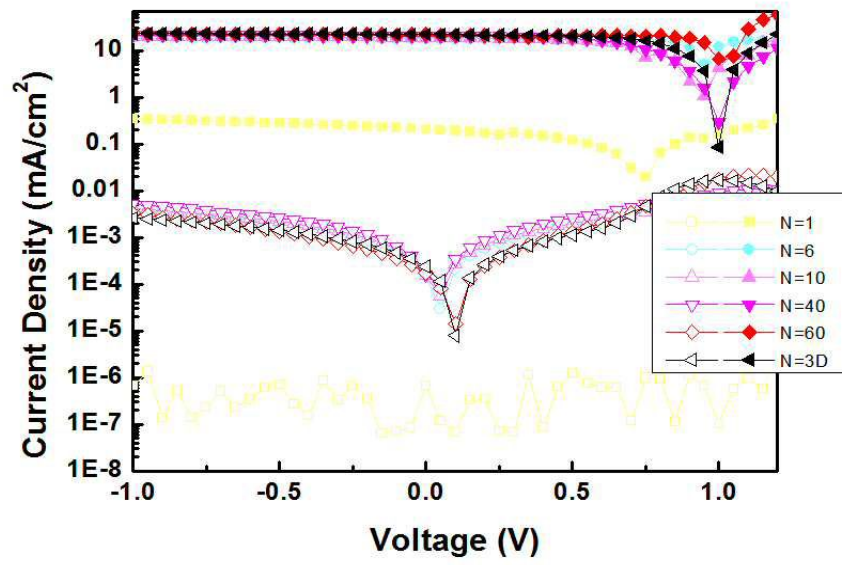
도면2



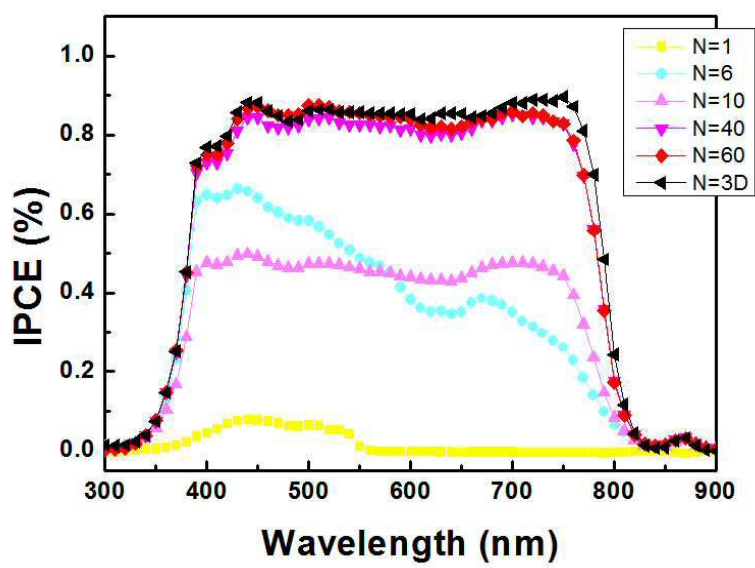
도면3



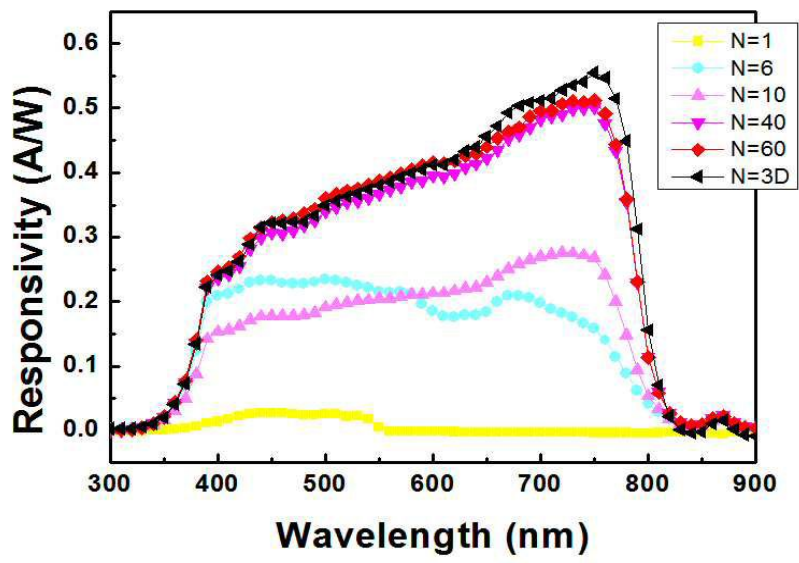
도면4a



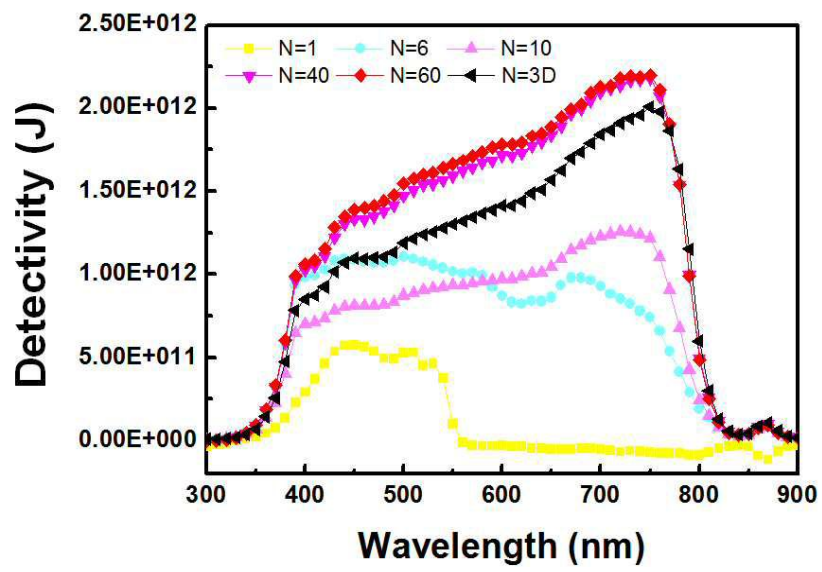
도면4b



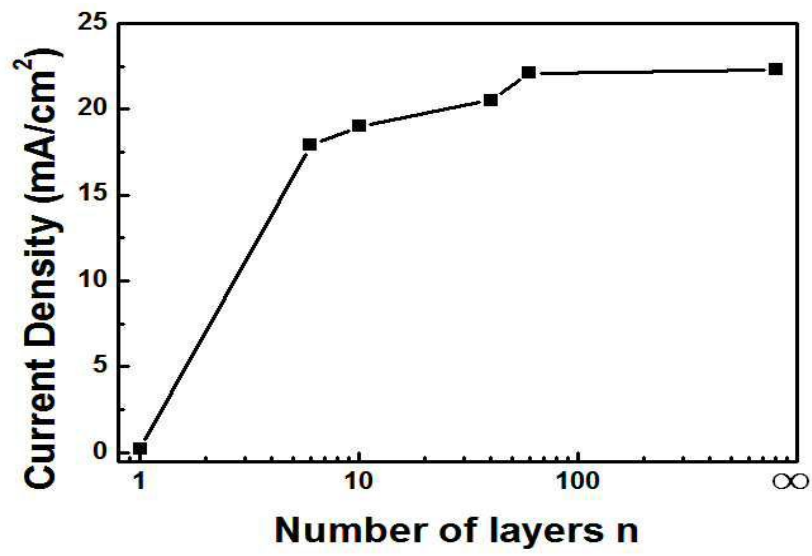
도면4c



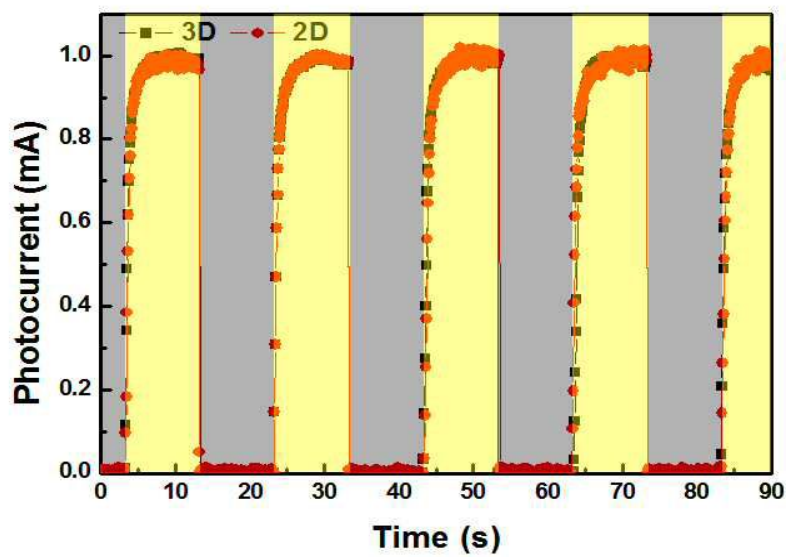
도면4d



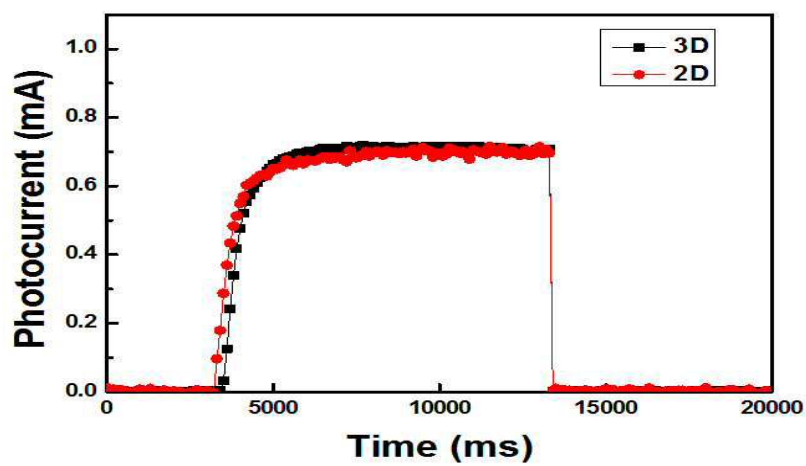
도면5a



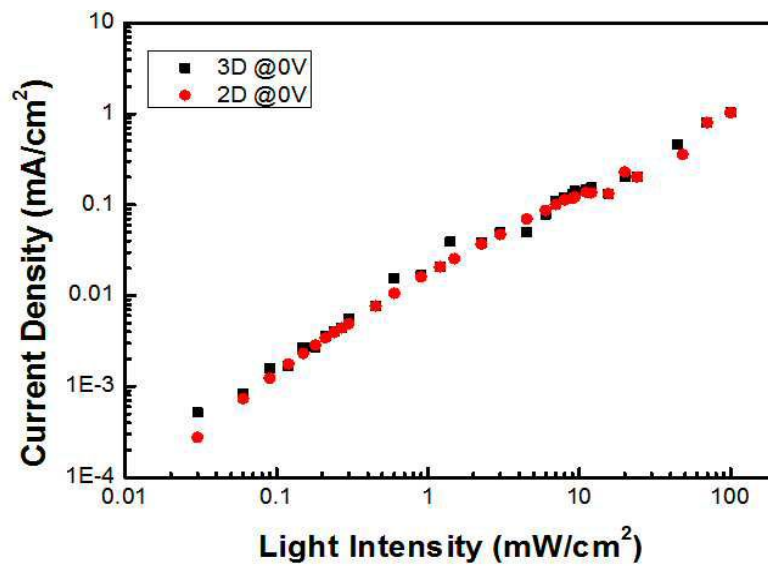
도면5b



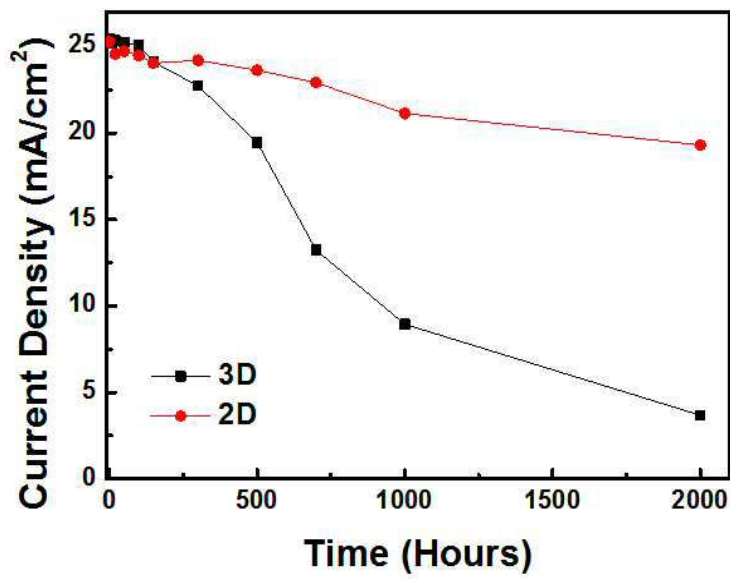
도면5c



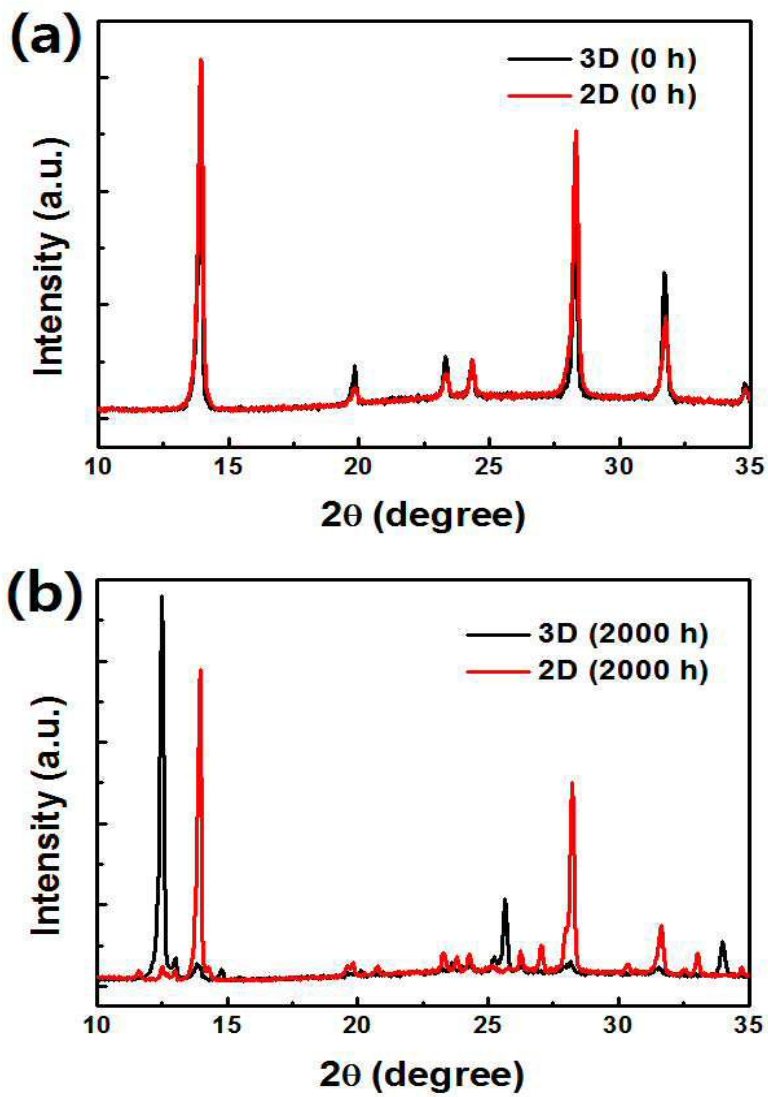
도면5d



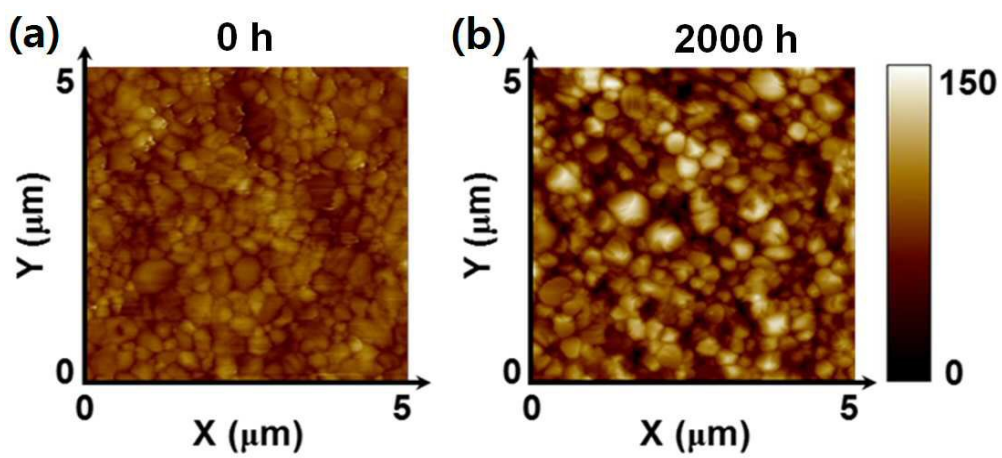
도면6



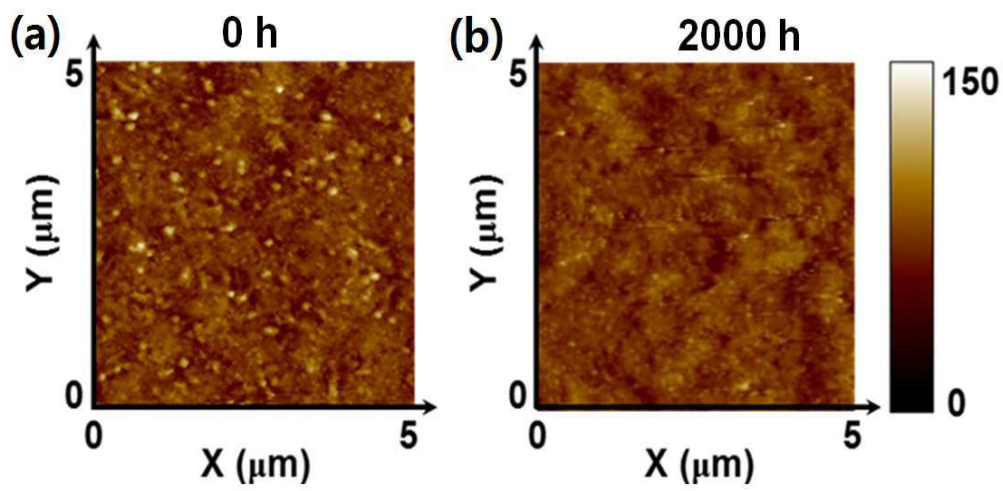
도면7



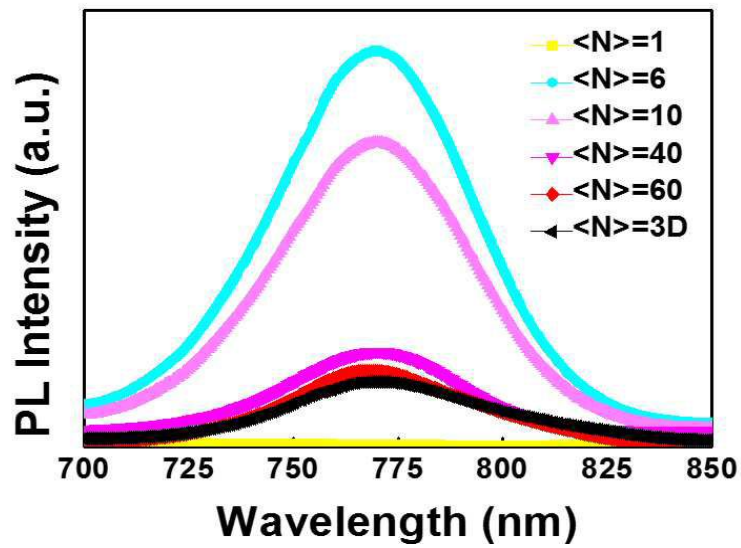
도면8



도면9



도면10



도면11

