



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0095130
(43) 공개일자 2025년06월26일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $G01N\ 21/65$ (2006.01) $G01N\ 21/63$ (2006.01)
 $G01N\ 23/2055$ (2018.01) $G01N\ 23/207$ (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $G01N\ 21/65$ (2013.01)
 $G01N\ 21/636$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0185894
 (22) 출원일자 2023년12월19일
 심사청구일자 2023년12월19일</p> | <p>(71) 출원인
 한림대학교 산학협력단
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)</p> <p>(72) 발명자
 고재현
 강원특별자치도 춘천시 동면 춘천순환로 338-11
 나크비 사이드 폴칸 하산
 강원특별자치도 춘천시 향교뒷길 18, 202호
 주나이드 사이드 빌랄
 강원특별자치도 춘천시 후석로441번길 40, 2동 402호</p> <p>(74) 대리인
 특허법인본</p> |
|--|--|

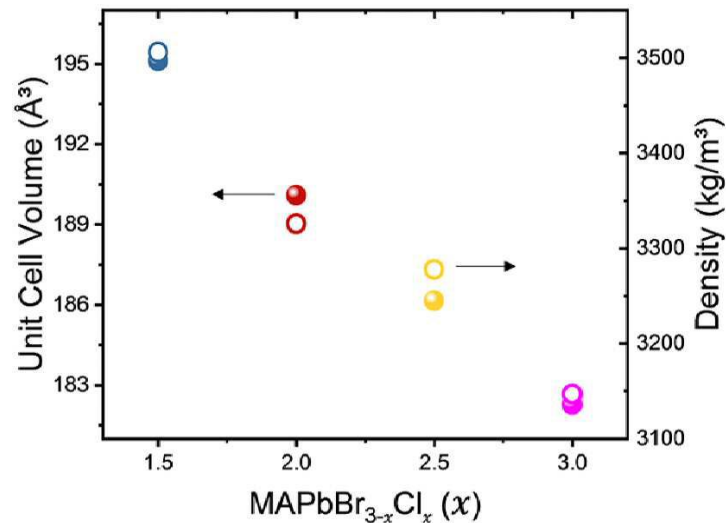
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 방법 및 장치**

(57) 요약

본 발명은 라만 분광법 또는 브릴루앙 분광법을 이용해 페로브스카이트를 분석하고, 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하여, 할로젠 함량과 탄성 및 진동 특성 사이의 관계를 규명하여 향후 태양전지, 광검출기, 발광 다이오드와 같은 다양한 응용 분야에서 페로브스카이트를 효율적으로 사용할 수 있도록 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 23/2055 (2013.01)

G01N 23/2076 (2013.01)

G01N 2021/638 (2013.01)

G01N 2223/056 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 방법에 있어서,

페로브스카이트 재료를 준비하는, 페로브스카이트 준비 단계;

레이저 광선을 통해 페로브스카이트 재료에 레이저를 조사하는, 레이저 조사 단계;

라만 분광을 이용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는, 라만 분석 단계; 및

브릴루앙 분광을 이용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는, 브릴루앙 분석 단계;를 포함하는 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 분석 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 분석 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_3$ 구조식을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 분석 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 라만 분광은 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되,

가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는, 분석 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 브릴루앙 분광은 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되,

가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는, 분석 방법.

청구항 6

제1항의 페로브스카이트 분석 방법을 이용하여, 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템에 있어서,

상기 시스템은 컴퓨팅 장치에 의해 수행되되,

프로세서는 레이저 광선 조사부에 라만 분석 또는 브릴루앙 분석 명령을 전달하여,

페로브스카이트에 레이저 광선을 조사하여 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하도록 실행되는, 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_3$ 구조식을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 라만 분석은 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는, 분석 시스템.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 브릴루앙 분석은 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는, 분석 시스템.

청구항 11

제1항의 페로브스카이트 분석 방법을 이용하여, 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치에 있어서,

프로세서;

레이저 광선 조사부;

라만 분광법(Raman spectroscopy)으로 페로브스카이트를 분석하는 라만 분석부; 및

브릴루앙 분광법(Brillouin spectroscopy)으로 페로브스카이트를 분석하는 브릴루앙 분석부;를 포함하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_3$ 구조식을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 라만 분석부는 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되,

가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는, 분석 장치.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 브릴루앙 분석부는 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되,

가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는, 분석 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 라만 분광법 또는 브릴루앙 분광법을 이용해 페로브스카이트를 분석하고, 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하여, 할로겐 함량과 탄성 및 진동 특성 사이의 관계를 규명하는 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] ABX_3 화학식을 사용하는 납 기반 할로젠화 페로브스카이트(lead-based halide perovskites; LHP)는 A 사이트의 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA) 양이온, B 사이트의 Pb 및 X 사이트의 Cl, Br 또는 I로 구성된다. 이러한 페로브스카이트의 높은 구성 유연성으로 인해 우리는 물리적 특성을 조정하는 데 있어 다양한 유사성과 큰 자유도를 가질 수 있다. 가장 널리 연구된 LHP의 유기-무기 조성은 $MAPbX_3$ (X = Cl, Br, I)이다. 여기서 MA 양이온은 납 할로젠화물 케이지 내부에 집중되어 있는 반면, Cs와 같은 무기 양이온도 동일한 위치를 차지할 수 있다.

[0003] LHP는 광전지 및 광전자 공학에서 큰 기능적 중요성을 보여주었다. 또한, 이들은 긴 캐리어 확산 길이, 낮은 트랩 밀도, 큰 흡수 계수, 저비용 제조 경로 및 용액 가공성과 같은 매력적인 특성으로 인해 광범위한 관심을 끌었다. 이러한 장점으로 인해 태양전지, 광검출기, 발광 다이오드와 같은 다양한 응용 분야에서 LHP의 사용이 급격히 증가했다. 예를 들어, 페로브스카이트 태양전지에 대한 최근 연구에서는 몇 년 만에 광변환 효율이 최대 25%까지 극적으로 증가하는 놀라운 광전자 성능이 입증되었다. 더욱이, LHP는 광촉매와 바이오이미징 분야의 프로브로 사용될 수 있는 매력적인 기술 재료이다. 특히 염화메틸암모늄($MAPbCl_3$)은 밴드갭이 넓어 자외선 광검출 효과로 유명하다.

[0004] 하이브리드 페로브스카이트의 구조적 변화와 상전이는 장치 성능과 관련된 거시적 특성의 변화를 설명한다. 예를 들어, 무기 팔면체 구조의 왜곡과 유기 양이온의 치환으로 인한 대칭 파괴로 인해 유전율이 변경된다. 이러한 사실로 인해 구조적 상전이에 대한 연구는 매우 중요하다.

[0005] $MAPbCl_3$ 는 2.88eV의 높은 밴드갭 에너지를 나타내므로 투명하여 가시광선 분광학에 이상적이다. $MAPbCl_3$ 는 온도가 감소함에 따라 입방정에서 정방정계로, 그리고 정방정계에서 사방정계 상으로 두 가지 주요 상전이를 겪는다. 이전의 많은 보고서에서는 라만 분광법을 통해 $MAPbCl_3$ 의 상전이 온도와 광학 포논 모드를 연구했다. 이는 보고된 상전이 온도 사이에 일부 불일치가 여전히 남아 있음을 보여준다. 또한 이전 라만 연구에는 온도의 함수로서 넓은 주파수 범위의 광학 포논 모드에 대한 완전한 분석이 부족하다. 따라서 우리는 완전한 라만 분광학 조사를 통해 이 물질의 구조적 상전이를 더 자세히 조사하려고 했다. 이전에 Maleej et al.는 $MAPbCl_3$ 에 대한 최초의 라만 분광학 연구 중 하나를 수행했다. 여기서 저자는 제한된 주파수 범위와 몇 가지 온도에서만 라만 스펙트럼의 변화를 보고했다. 최근에는 Nguyen et al.이 $MAPbCl_3$ 의 라만 스펙트럼의 온도 의존적 변화에 대해서는 논의했지만 저주파 모드에 대한 논의는 부족했다.

[0006] 본 발명의 목표는 $10\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 의 전체 주파수 범위와 -190°C 에서 20°C 의 넓은 온도 범위에서 $MAPbCl_3$ 의 모든 광학 포논으로 라만 조사를 확장하는 것이었다. 이는 가장 넓은 주파수 범위에서 온도에 따른 $MAPbCl_3$ 의 라만 모드에 대한 자세한 논의를 포함하는 첫 번째 연구이다. 라만 분광법으로 조사한 광학 포논은 구조적 변화에 민감하므로 상세한 모드 분석을 통해 이 흥미로운 물질의 상전이 거동을 명확히 할 수 있다. 또한, 모든 유익한 특

성 외에도 LHP의 광범위한 상업적 사용은 빠른 분해와 낮은 화학적, 기계적 안정성으로 인해 방해받는다. 이러한 페로브스카이트는 고온다습 등 가혹한 환경 조건에서 불안정해 소자 성능 저하를 초래한다. 따라서 다양한 방법으로 MAPbCl_3 의 구조 변화 과정을 모니터링하는 것이 매우 중요하다.

선행기술문헌

- [0007] 대한민국 등록특허공보 제10-2224466호(공고일 2021.03.05.)
- [0008] 대한민국 등록특허공보 제10-1723200호(공고일 2017.04.18.)
- [0009] 대한민국 공개특허공보 제10-2023-0132954호(공개일 2023.09.19.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 라만 분광법 또는 브릴루앙 분광법을 이용해 페로브스카이트를 분석하고, 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하여, 할로겐 함량과 탄성 및 진동 특성 사이의 관계를 규명하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 개시의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 개시의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 개시의 실시 예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 개시의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 방법에 있어서, 페로브스카이트 재료를 준비하는, 페로브스카이트 준비 단계; 레이저 광선을 통해 페로브스카이트 재료에 레이저를 조사하는, 레이저 조사 단계; 라만 분광을 이용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는, 라만 분석 단계; 및 브릴루앙 분광을 이용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는, 브릴루앙 분석 단계;를 포함하는 페로브스카이트 물질의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 분석 방법을 제공한다.
- [0013] 상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 라만 분광은 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 브릴루앙 분광은 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 페로브스카이트 분석 방법을 이용하여, 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템에 있어서, 상기 시스템은 컴퓨팅 장치에 의해 수행되되, 프로세서는 레이저 광선 조사부에 라만 분석 또는 브릴루앙 분석 명령을 전달하여, 페로브스카이트에 레이저 광선을 조사하여 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하도록 실행되는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 시스템을 제공한다.
- [0018] 상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것일 수 있다.
- [0019] 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질인 것일 수 있다.
- [0020] 상기 라만 분석은 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 브릴루앙 분석은 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명은 페로브스카이트 분석 방법을 이용하여, 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치에 있어서, 프로세서; 레이저 광선 조사부; 라만 분광법(Raman spectroscopy)으로 페로브스카이트를 분석하는 라만 분석부; 및 브릴루앙 분광법(Brillouin spectroscopy)으로 페로브스카이트를 분석하는 브릴루앙 분석부;를 포함하는 페로브스카이트의 탄성 및 진동 특성을 분석하는 장치를 제공한다.

[0023] 상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것일 수 있다.

[0024] 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_3$ 구조식을 갖는 물질인 것일 수 있다.

[0025] 상기 라만 분석부는 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.

[0026] 상기 브릴루앙 분석부는 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 라만 분광법 또는 브릴루앙 분광법을 이용해 페로브스카이트를 분석하고, 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하여, 할로젠 함량과 탄성 및 진동 특성 사이의 관계를 규명하여 향후 태양전지, 광검출기, 발광 다이오드와 같은 다양한 응용 분야에서 페로브스카이트를 효율적으로 사용할 수 있도록 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 단위 셀 부피 및 밀도의 변화를 그래프로 나타낸다.

도 2는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 브릴루앙 스펙트럼을 그래프로 나타낸다.

도 3a는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드의 음속을 그래프로 나타낸다.

도 3b는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 횡음향적(Transverse Acoustic, TA)의 음속을 그래프로 나타낸다.

도 4a는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{11} 탄성계수(GPa)를 그래프로 나타낸다.

도 4b는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{44} 탄성계수(GPa)를 그래프로 나타낸다.

도 4c는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{11} 및 C_{44} 탄성계수를 백분위(%)로 나타낸 결과를 그래프로 나타낸다.

도 5는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 흡수계수(Absorption coefficient)를 그래프로 나타낸다.

도 6은, 라만 주파수 범위에 따른 주파수 세기를 페로브스카이트의 Cl 조성별로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 명세서에서, 구조 변화는 열화 및 상전이를 포함한다.

[0030] 이하 본원을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본원의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 한정되는 것은 아니다.

실험 방법

[0033] 염화납($PbCl_2$, 99.999%), 디에틸에테르(HPLC 등급, 99.9%), 브롬화납($PbBr_2$, >98%), 염산(HCl, 37%, ACS 시약), 브롬화수소산(48%, ACS 시약), 에탄올(무수 99.5%), 디메틸설폭사이드(DMSO, 무수 99.9%), N,N-디메틸포름아미드(DMF, 무수 99.8%) 및 메틸아민(CH_3NH_2 , 40% in 물)은 Sigma Aldrich(미국)에서 구입하였다. 메틸암모늄 클로라이드(MACl)와 메틸암모늄 브로마이드(MABr)는 위의 전구체를 사용하여 합성하였다.

- [0034] 페로브스카이트 준비 단계
- [0035] 페로브스카이트 재료를 준비하는 단계이다.
- [0036] 상기 페로브스카이트는 ABX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $CH(NH_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, B는 Pb이며, C는 Cl, Br 또는 I인 것일 수 있다.
- [0037] 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_3$ 구조식을 갖는 물질인 것일 수 있다.
- [0038] $MAPbCl_3$ 단결정의 합성은 2단계 공정으로 구성되었다. 첫 번째 단계에서는 메틸암모늄(MACl, CH_3NH_3Cl)을 준비하는 단계이고, 두 번째 단계에서는 $MAPbCl_3$ 의 결정화 단계이다. 아래 방정식은 2단계 반응 과정을 보여준다.
- [0039] $CH_3NH_2 + HCl = CH_3NH_3Cl$
- [0040] $CH_3NH_3Cl + PbCl_2 = CH_3NH_3PbCl_3$
- [0041] 먼저 MACl을 합성하기 위해 둥근바닥 플라스크에 메틸아민을 넣고 얼음조에 넣었다. 이어서, $CH_3NH_2:HCl = 1.2:1$ 의 몰비에 따라 HCl(24.6 mL)을 메틸아민(30.6 mL)에 첨가하였다. 얼음조의 목적은 반응 온도를 유지하는 것이었다. 용액이 완전히 용해될 때까지 혼합물을 2시간 동안 계속 교반하였다. 그런 다음, 진공 상태에서 $55^\circ C$ 의 회전 증발기에서 과잉 용매를 증발시켰다. 이로써 백색의 빛나는 결정성 MACl 분말이 얻어졌다. 얻은 분말을 에탄올(200 mL)에 $40^\circ C$ 에서 2시간 동안 계속 저으면서 용해시켜 얻은 분말을 정제하였다. 완전히 용해된 후, 침전을 위해 디에틸 에테르(200mL)를 첨가했다. 침전된 분말을 용액으로부터 여과하였다. 이 정제 단계를 2회 반복했다. 얻은 MACl 분말을 $60^\circ C$ 진공오븐에서 밤새 건조시켰다.
- [0042] 두 번째 단계에서는 얻은 흰색 MACl 분말(1M, 2.78g)과 $PbCl_2$ (1M, 0.58g)의 등몰 용액을 $60^\circ C$ 에서 교반하여 DMSO(10mL)에 용해시켰다. 완전히 용해된 후, 용액을 $0.22\mu m$ 주사기 필터를 통해 결정화 접시로 여과했다. 접시를 알루미늄 호일로 덮고, 느린 증발을 위해 호일에 몇 개의 구멍을 뚫어 결정화가 더 잘 되도록 했다. 그런 다음 접시를 1~2일 동안 $100^\circ C$ 의 일정한 온도에서 방해받지 않고 보관했다. 1~2일 후에 대략 $5 \times 4 \times 2\text{ mm}^3$ 크기의 투명한 $MAPbCl_3$ 결정이 얻어졌다. 그런 다음 결정을 아세톤으로 세척하고 $60^\circ C$ 진공 오븐에서 밤새 건조했다.
- [0043] 레이저 조사 단계
- [0044] 레이저 광선을 통해 페로브스카이트 재료에 레이저를 조사하는 단계이다.
- [0045] 명령을 전달받은 레이저 광선 조사부는 페로브스카이트에 레이저 광선을 조사하여 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하도록 실행된다.
- [0046] 라만 분석 단계
- [0047] 라만 분광을 이용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는 단계이다.
- [0048] 상기 라만 분광은 다이오드 펌프 고체 레이저(Diode-pumped solid-state laser)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선, 바람직하게는 350 내지 800nm, 바람직하게는 500 내지 550nm, 더욱 바람직하게는 532nm의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 라만 산란 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.
- [0049] 라만 측정을 수행하기 위해 표준 라만 분광계(LabRam HR800, Horiba Co., Longjumeau, France)를 사용했다. 단결정은 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 사용하여 여기되었다. 조사된 주파수 범위는 $10\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 이었다. 라만 분광기에는 저주파 노치 필터가 장착되어 있으며, 이를 통해 최저 주파수 한계는 10 cm^{-1} 이 될 수 있다. 모든 측정은 후방 산란 기하학 $c(a, a + b)c$ 에서 50배율 대물 렌즈가 있는 광학 현미경(BX41, Olympus Co., Tokyo, Japan)을 사용하여 수행되었다.
- [0050] 여기서 a, b 및 c는 입방 축을 나타낸다. 산란된 빛은 이 기하학에서 입사광의 경로와 동일한 경로를 따라 동시에 수집된다. 520 cm^{-1} 에서 단일 피크를 갖는 실리콘 표준 샘플을 사용하여 측정을 기록하기 전에 라만 분광계를 보정했다. 측정은 $0.1^\circ C$ 의 온도 안정성을 갖는 저온 유지 장치(Linkam THMS600, Linkam Scientific Instruments Ltd., Surrey, UK)를 사용하여 $-196^\circ C$ 에서 실온(RT) 범위의 온도에서 수행되었다. 매 측정마다 목

표온도에 도달한 후 열평형에 도달하기까지 1분 30초의 대기시간이 주어졌다. 측정된 모든 라만 스펙트럼의 강도는 보스-아인슈타인 열 인자를 고려하여 보정되었다.

[0051] 브릴루앙 분석 단계

[0052] 브릴루앙 분광을 이용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 단계이다.

[0053] 상기 브릴루앙 분광은 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하되, 가시광선 대역의 파장을 갖는 레이저 광선, 바람직하게는 350 내지 800nm, 바람직하게는 500 내지 550nm, 더욱 바람직하게는 532nm의 파장을 갖는 레이저 광선을 사용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.

[0054] 상기 브릴루앙 분광은 500 내지 550nm 파장의 패브리-페로 간섭계(Fabry-Perot Interferometer)를 이용하여 브릴루앙 스펙트럼을 획득하는 것일 수 있다.

[0055] 표준 탠덤 다중 통과 Fabry-Perot 간섭계(TFP-2, JRS Co., 스위스 취리히 소재)를 사용하여 532nm 파장의 여기 소스로 브릴루앙 스펙트럼을 기록했다. 수정된 현미경(BH-2, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 측정을 위해 후방 산란 기하학을 사용했다. 라만 실험에 사용된 것과 동일한 온도 단계를 사용하여 온도를 제어했다.

[0057] 실시예

[0058] 실험 1: 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 단위 셀 부피 및 밀도의 변화

[0059] 도 1은, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 단위 셀 부피 및 밀도의 변화를 그래프로 나타낸다.

[0060] 다양한 염소 치환도($x = 1.5, 2, 2.5$ 및 3)를 갖는 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 단결정을 용매 증발법을 사용하여 합성하였다. 합성 방법은 각각의 용매에서 등몰비의 MACl 및 MABr 을 PbCl_2 및 PbBr_2 와 혼합하는 것을 포함한다. 사용된 용매는 다양한 조성에 대해 서로 다른 부피 비율을 갖는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 디메틸 설펝사이드(DMSO)의 혼합물이다.

[0061] 분말이 용매에 완전히 용해된 후 용액을 $0.22\ \mu\text{m}$ 주사기 필터를 사용하여 여과하고 1~2일 동안 100°C 의 일정한 온도에서 방해받지 않고 보관했다. 그런 다음 결정을 디클로로메탄으로 세척하고 60°C 오븐에서 밤새 건조했다.

[0062] 상기 과정을 통해 얻은 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 조성에 따른 단위 셀 부피 및 밀도의 변화를 확인하였다.

[0063] $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 조성에 따른 단위 셀 부피 및 밀도의 변화를 확인한 결과, Cl의 함량이 증가함에 따라 단조로운 감소를 보이고 있는 것으로 나타났으며, 이는 Cl 치환에 의해 유발된 구조적 변화가 단위 셀 부피 및 밀도의 변화와 관련이 있음을 알 수 있다.

[0064] 단위 셀 부피의 감소는 페로브스카이트 구조 내에서 Br 이온이 Cl 이온으로 대체될 때 긴밀한 원자 간 정전기력에 의해 발생하는 것으로 확인되었으며, 이는 브롬(2.96)에 비해 염소(3.16)의 전기음성도가 더 높기 때문에, Pb-Br 결합에 비해 Pb-Cl 결합 내 공유 특성이 더 강한 것을 알 수 있다.

[0065] 페로브스카이트의 혼합결정 구조별로 격자상수($\text{\AA}$), 단위 셀 부피($\text{\AA}^3$), 굴절률 및 밀도(kg/m^3)는 하기 [표 1]과 같으며, [표 1]에 기재된 혼합 결정은 실온에서 입방체 구조를 갖는다.

표 1

[0066]

혼합결정	격자상수 ($\text{\AA}$)	단위 셀 부피 ($\text{\AA}^3$)	굴절률	밀도 (kg/m^3)
MAPbCl_3	5.67	182.28	1.90	3147
$\text{MAPbBr}_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$	5.71	186.16	1.96	3278
$\text{MAPbBr}_1\text{Cl}_2$	5.75	190.10	2.03	3326
$\text{MAPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$	5.80	195.11	2.10	3506

[0068] **실험 2: 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 브릴루앙 분석**

[0069] 도 2는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 브릴루앙 스펙트럼을 그래프로 나타낸다.

[0070] 도 3a는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드의 음속을 그래프로 나타낸다.

[0071] 도 3b는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드의 음속을 그래프로 나타낸다.

[0072] 페로브스카이트 단결정인 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 Cl 조성에 따른 브릴루앙 스펙트럼을 확인한 결과, 염소 치환도($x = 1.5, 2, 2.5$ 및 3)에 따른 페로브스카이트 조성물에 대해 실온에서 중앙 피크가 관찰되지 않은 것을 확인하였다.

[0073] 상기 페로브스카이트 조성물은 MAPbCl_3 , $\text{MAPbBr}_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$, $\text{MAPbBr}_1\text{Cl}_2$ 및 $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 이다.

[0074] 상기 브릴루앙 스펙트럼은 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드로 구성된다.

[0075] 브릴루앙 스펙트럼의 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드와 반치전폭(full width at half maximum, FWHM) 간의 관계는 가우스 함수 및 로렌츠 함수의 합성곱인 보이트(Voigt) 함수를 사용하였다.

[0076] 그리고 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드와 음속 사이의 관계를 나타내는 방정식은 아래 [수학식 1]과 같다.

수학식 1

$$V = \frac{\lambda v_B}{2n}$$

[0077]

[0079] 상기 [수학식 1]에서 V 는 음속, n 은 굴절률, λ (=532nm)는 광원의 파장, v_B 는 실험 스펙트럼에서 결정된 음향 모드 주파수를 의미한다.

[0080] 순수 성분인 MAPbCl_3 ($n=1.90$)과 MAPbBr_3 ($n=2.30$)의 실험값을 보간하여 혼합조성물의 굴절률을 추정하였으며, 그 추정값은 [표 1]과 같다.

[0081] 상기 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드는 Cl 함량이 증가함에 따라 더 높은 값으로 이동하는 것으로 나타났으며, 이는 Cl 이온의 통합으로 인한 페로브스카이트 격자의 탄성이 변화했다는 것을 알 수 있다.

[0082] 페로브스카이트 혼합 결정에서 Cl 함량이 높을수록 원자 간 상호 작용이 더 강해져 결정 구조가 더 단단해지고, 결정 구조가 단단해짐에 따라 탄성 계수가 높아져서 음파가 빨라진다는 것을 확인하였다. 이를 통해 서로 다른 이온 반경을 갖는 할로겐 이온이 재료의 탄성 특성에 상당한 변화를 초래한다는 것을 알 수 있다.

[0083] 또한, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드의 음속을 확인한 결과, Cl 함량이 증가함에 따라 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드의 음속이 증가하는 것을 확인하였다.

[0084] 또한, 상기 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드 및 횡음향적(Transverse Acoustic, TA) 모드는 각각 C_{11} 및 C_{44} 탄성계수와 연관되어 있으며, C_{11} 및 C_{44} 탄성계수는 음속 및 결정의 밀도로부터 하기 [수학식 2]로 계산된다.

수학식 2

$$C_{ij} = \rho V^2$$

[0085]

[0087] 상기 [수학식 2]에서 V 는 음속, ρ 는 밀도를 의미한다.

[0089] 실험 3: 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 탄성 관계 검증

[0090] 도 4a는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{11} 탄성계수(GPa)를 그래프로 나타낸다.

[0091] 도 4b는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{44} 탄성계수(GPa)를 그래프로 나타낸다.

[0092] 도 4c는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 C_{11} 및 C_{44} 탄성계수를 백분위(%)로 나타낸 결과를 그래프로 나타낸다.

[0093] 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 탄성 관계를 검증하기 위해 C_{11} 및 C_{44} 탄성계수를 확인하였다.

[0094] 상기 C_{11} 은 동일한 축에 평행한 응력을 받을 때 결정학적 축을 따라 변형되는 재료의 저항과 관련된 강성(Stiffness)을 측정하는 계수이며, 상기 C_{44} 는 전단(Shear)을 나타내는 계수이다.

[0095] 상기 C_{11} 및 C_{44} 는 입방 결정 구조의 특성을 확인하는데 중요한 역할을 하는 계수이다.

[0096] 하기 [표 2]는 페로브스카이트의 혼합결정 구조별로 V_{LA} (m/s), V_{TA} (m/s), C_{11} (GPa) 및 C_{44} (GPa) 값을 나타낸 것이다.

표 2

[0097]

혼합결정	V_{LA} (m/s)	V_{TA} (m/s)	C_{11} (GPa)	C_{44} (GPa)
MAPbCl ₃	3599	1086	40.7	3.71
MAPbBr _{0.5} Cl _{2.5}	3455	1067	39.1	3.73
MAPbBr ₁ Cl ₂	3341	1052	37.1	3.68
MAPbBr _{1.5} Cl _{1.5}	3191	1018	35.7	3.63

[0099] C_{11} 탄성계수는 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식에서 Cl 함량이 증가함에 따라 35.7GPa에서 40.7GPa로 증가하는 것을 확인하였으며, C_{44} 탄성계수는 Cl 함량이 증가함에 따라 3.63GPa에서 3.71GPa로 증가하는 것을 확인하였다.

[0100] Cl 함량이 감소함에 따라 C_{44} 값은 감소하는 경향을 보이고 있으며, Cl 함량이 낮은 혼합 페로브스카이트에서 탄성 이방성이 증가하고 전단 응력에 대한 저항성이 낮아진다는 것을 확인하였다.

[0101] 또한, Cl 함량의 증가에 따른 C_{11} 및 C_{44} 의 증가는 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식에서 Cl이 구조적 탄력성을 향상시킨다는 것을 알 수 있으며, 외부 힘에 의한 변형에 견뎌낼 수 있다는 것을 확인하였다.

[0102] 다만, 전체 조성 변화에서 C_{11} 의 변화는 C_{44} 의 변화보다 큰 것을 확인하였으며, 이는 C_{44} 가 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식의 조성 변화에 영향을 받지 않는다는 것을 확인하였다.

[0104] **실험 4: 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 진동 관계 검증**

[0105] 도 5는, 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 흡수계수(Absorption coefficient)를 그래프로 나타낸다.

[0106] MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식에서 Cl 조성에 따른 진동 관계를 검증하기 위해 흡수계수(Absorption coefficient)를 측정하였다.

[0107] 상기 흡수계수(Absorption coefficient)는 열 진동, 산란 또는 다른 동적 자유도와의 결합과 같은 메커니즘을 통해 에너지를 흡수하고 잃는 물질의 능력을 계수로 나타낸다. 특히 기가헤르츠 범위에서 전파 중인 시스템에 음파가 감쇠되는 방식을 확인하는 척도로 사용된다.

[0108] 상기 흡수계수는 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM)으로부터 하기 [수학식 3]을 통해 계산된다.

[0109] **수학식 3**

$$\alpha = \frac{\pi \Gamma_B}{V}$$

[0111] 상기 [수학식 3]에서 V는 음속, Γ_B 는 반치전폭(FWHM), α 는 흡수계수를 의미한다.

[0112] 상기 반치전폭은 X선 측정 후 가장 큰 피크 폭의 절반 값에 해당하는 반치폭을 의미한다.

[0113] 상기 X선 측정은 XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 페로브스카이트의 패턴을 분석하며, 분말 XRD 패턴은 고해상도 XRD 분광계(PANalytical, X'pert PRO MPD, Malvern, UK)를 사용하여 Cu K-방사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)에서 RT에서 10~60°의 2 θ 각도 범위에서 얻어졌다. 측정을 위해 단결정을 결정성 분말로 분쇄했다. PANalytical 소프트웨어(X'pert highscore v1.1)를 사용하여 XRD 패턴을 분석했다.

[0114] XRD는 샘플의 결정성을 확인하는데 유용한 분석방법으로서, XRD 데이터를 이용하여 구조 간의 거리, 결정 세로 축 크기, 결정 가로축 크기, FWHM을 확인할 수 있다.

[0115] 종음향적(Longitudinal Acoustic, LA) 모드에서의 흡수 계수는 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식에서 Cl 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.

[0116] Cl 함량이 높은 재료에서 관찰된 낮은 흡수 계수는 약한 감쇠 효과를 나타내거나, 내부 마찰을 유발한다는 것을 확인하였다.

[0117] MAPbBr_{1.5}Cl_{1.5}에서 가장 높은 흡수 계수를 나타냈으며, 격자 이질성이 증가하여 음파의 전파가 감쇠한 것을 확인하였다. 또한, x 값에 따른 Br 및 Cl 비율이 1:1이 되는 MAPbBr_{1.5}Cl_{1.5}가 음파의 감쇠가 최대화되는 구조라는 것을 확인하였다.

[0119] **실험 5: 페로브스카이트의 Cl 조성에 따른 라만 분석**

[0120] 도 6은, 라만 주파수 범위에 따른 주파수 세기를 페로브스카이트의 Cl 조성별로 나타낸다.

[0121] 10 내지 3500cm⁻¹의 주파수 범위에서 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식의 Cl 함량에 따른 주파수 세기를 확인하기 위해 라만 분석을 수행하였다.

[0122] 상기 라만 분석은 페로브스카이트 내 진동 특성을 확인하는데 중요한 분석 방법이다.

[0123] MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식의 Cl 함량에 따른 라만 분석 데이터는 하기 [표 3]과 같다.

표 3

[0124]

Br _{1.5} Cl _{1.5}	Br ₁ Cl ₂	Br _{0.5} Cl _{2.5}	Cl ₃	Assignment
55	65	73	77	$\delta_s(X-Pb-X)^a$
151	161	168	178	$N_s(Pb-X)^a$
226	227	227	236	R of MA+cation ^a
453	468	479	484	$\tau(MA)^{a,b}$
920	923	923	922	$\rho(MA)^{a,b}$
974	975	976	976	$\nu(C-N)^{a,c}$
1248	1248	1248	1247	$\rho(MA)^{a,c}$
1426	1426	1426	1426	$\delta_s(CH_3)^a$
1454	1456	1456	1456	$\delta_{as}(CH_3)^a$
1483	1484	1485	1486	$\delta_s(NH_3)^a$
1593	1596	1596	1596	$\delta_{as}(NH_3)^a$
2829	2830	2830	2830	$\nu_{as}(C-H)^c$
2895	2896	2897	2897	$\nu_s(C-H)^c$
2870	2971	2972	2972	$\nu_{as}(CH_3)^a$
3041	3042	3043	3044	$\nu_s(NH_3)^a$
3115	3116	3117	3117	$\nu_{as}(CH_3)^b$
3190	3192	3194	3196	$\nu_s(NH_3)^b$

[0126]

도 6의 (a)는 저주파 영역(0 내지 600cm⁻¹)에서 MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식의 비틀림을 확인한 결과, MAPbBr_{3-x}Cl_x의 페로브스카이트 구조식의 Cl 함량이 증가함에 따라 주파수가 증가한 것을 확인하였으며, 이는 저주파 모드에서 진동 주파수가 증가한 것을 알 수 있다.

[0127]

MA 양이온이 회전 및 병진 운동을 함에 따라 인접한 무기 격자에 국부적인 변형을 가하게 되며, 상기 변형은 인접한 원자 사이의 원자간 힘에 영향을 미치게 되어, 페로브스카이트 격자의 탄성 상수와 기계적 강성이 변한다는 것을 확인하였다.

[0128]

도 6의 (b)는 800 내지 1800cm⁻¹의 라만 스펙트럼을 나타내며, 저주파 영역에서와 달리 라만 이동에 큰 변화가 나타나지 않는다는 것을 확인하였다.

[0129]

도 6의 (b)는 2700 내지 3600cm⁻¹의 라만 스펙트럼을 나타내며, 유기 양이온 내에서 C-H 및 NH 스트레칭과 같은 내부 결합 진동과 관련된 고주파 모드에 대해 유사한 동작이 확인되었다.

[0130]

Cl 함량에 대해 라만 스펙트럼 분석 상 큰 변화가 일어나지 않는다는 것은 유기 구성 요소를 둘러싼 지역 환경에 할로젠화물 치환이 최소한의 영향을 미친다는 것을 의미하며, Cl 함량이 주로 전체 결정 격자 역학에 영향을 미치는 반면 유기 양이온 내의 국부 결합 강도에는 미미할 정도로만 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

[0131]

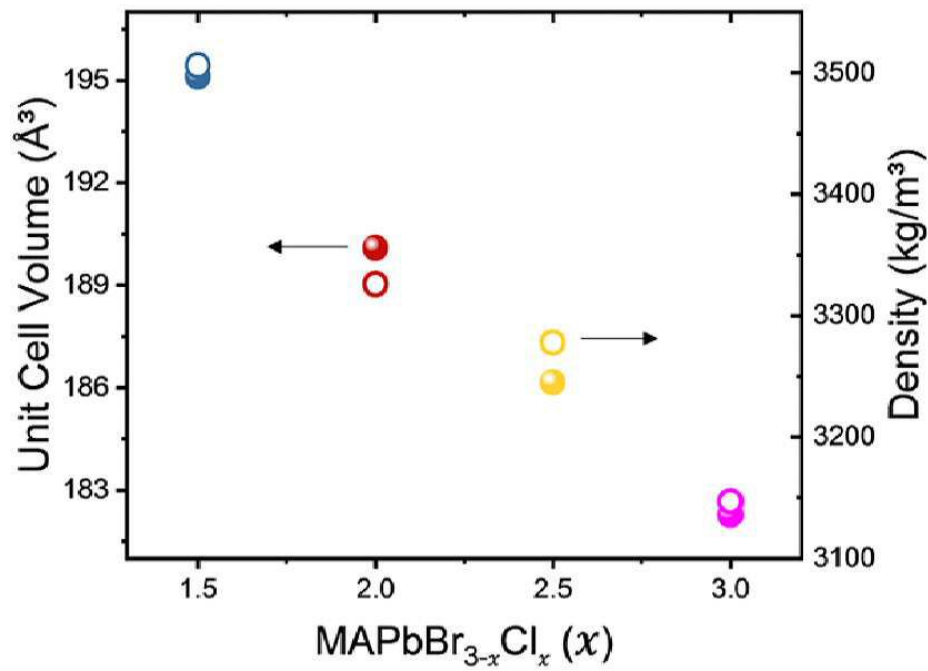
격자 구조가 부드러워지면 결정의 국부적 왜곡에 더 취약해져서 폴라론(Polaron, 편향자)이 형성될 수 있으며,

캐리어(Carrier)를 낮추는 경향이 있기 때문에 궁극적으로 광전지 장치 재료의 전자 및 광학 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 자유 캐리어에 비해 증가된 유효 질량과 제한된 호핑 동작으로 인해 이동성이 발생할 수 있다. 또한, 부드러운 격자 구조는 외부 충격이나 진동에 의해 쉽게 파손될 수 있어 기계적 신뢰성이 저하될 수 있다.

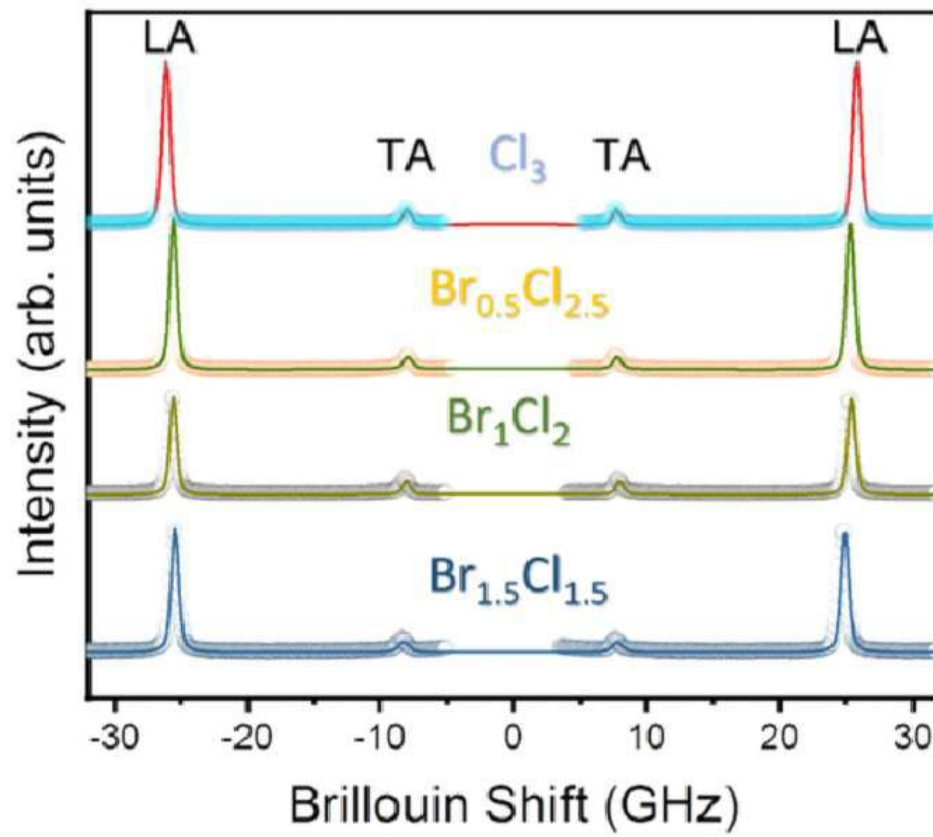
[0132] 따라서, 할로겐화물 페로브스카이트의 단성을 이해하는 것은 다양한 광전자공학 및 광전지 응용 분야에 사용하기 위한 맞춤형 기계적 및 기능적 특성을 갖춘 신뢰할 수 있는 첨단 페로브스카이트 재료를 개발하는 데 매우 중요하다.

도면

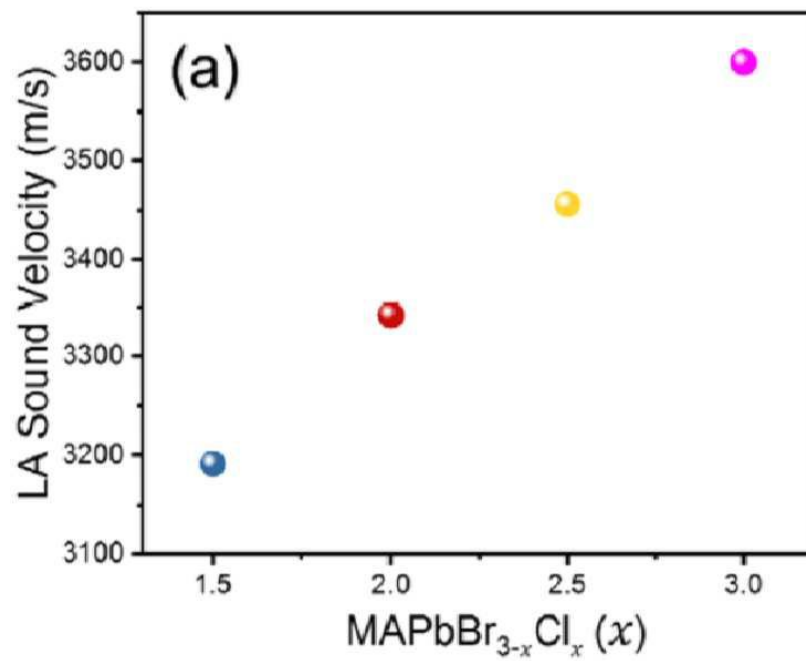
도면1



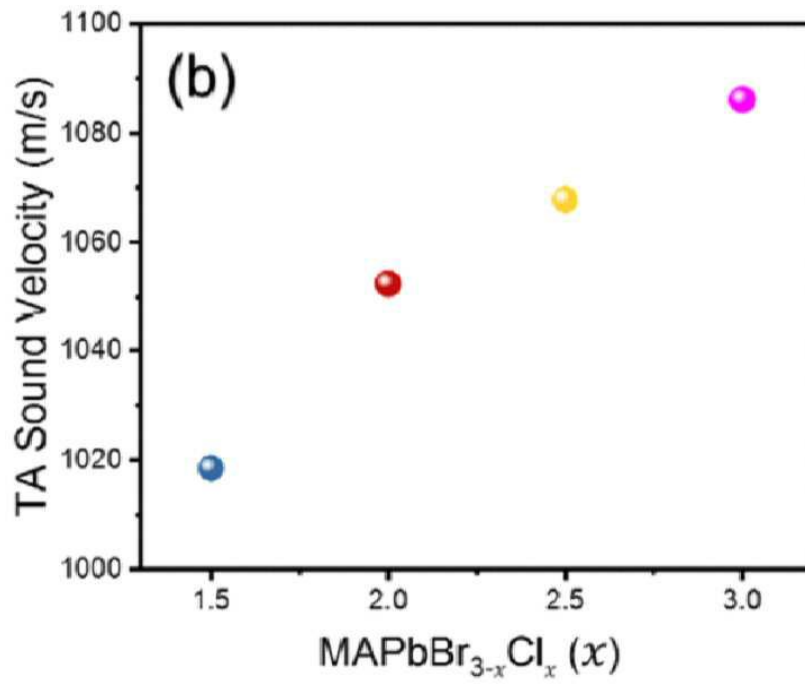
도면2



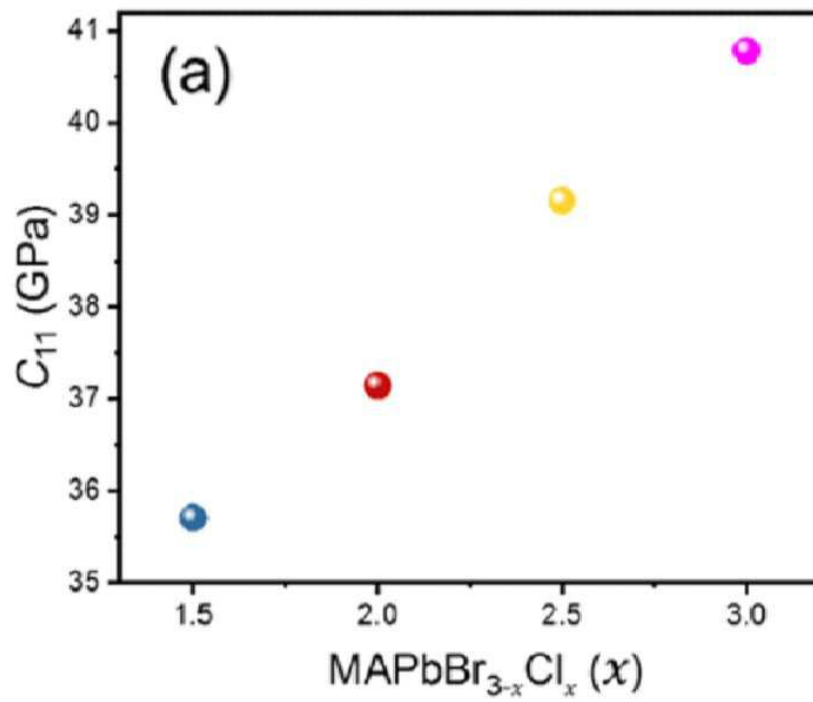
도면3a



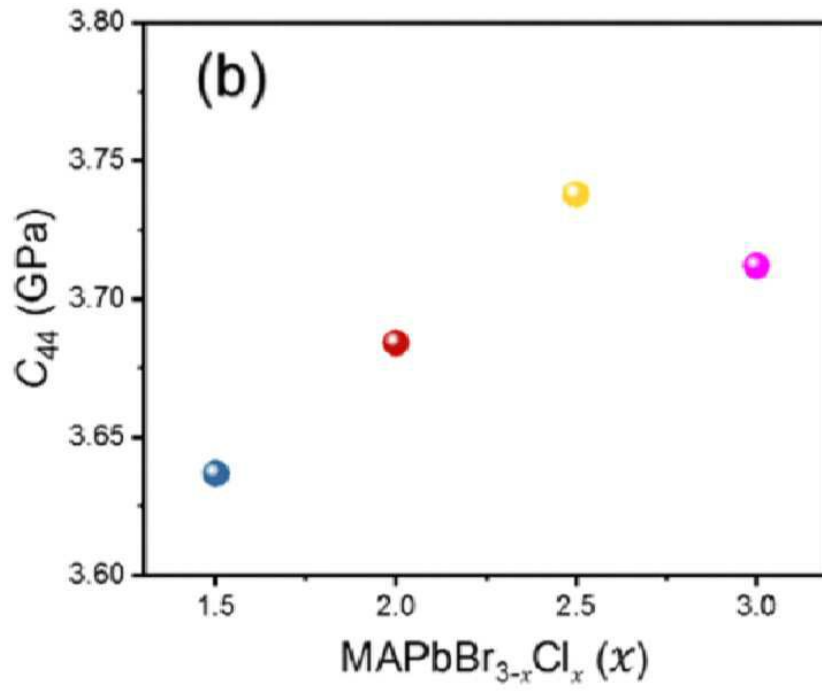
도면3b



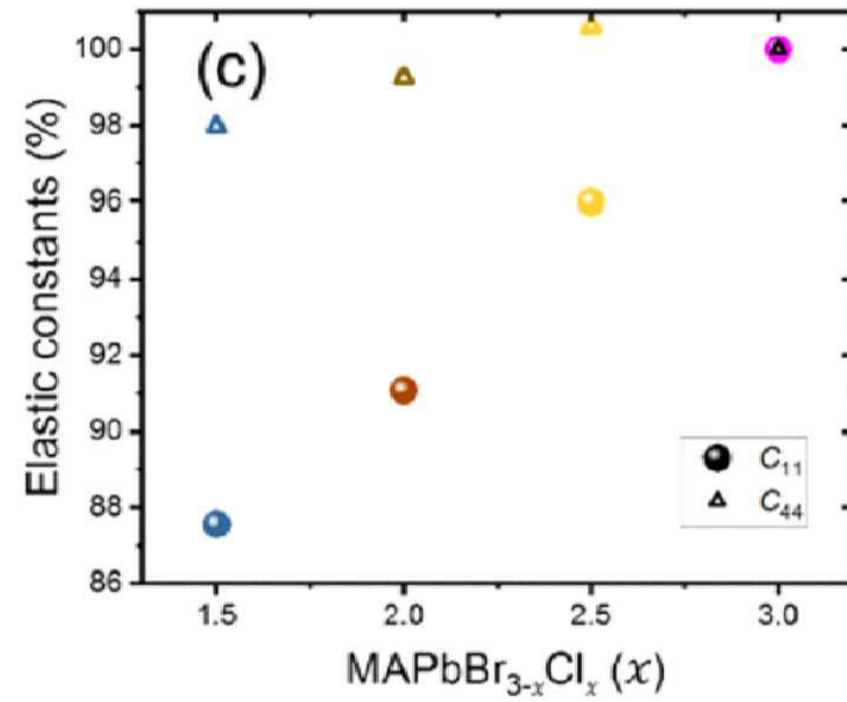
도면4a



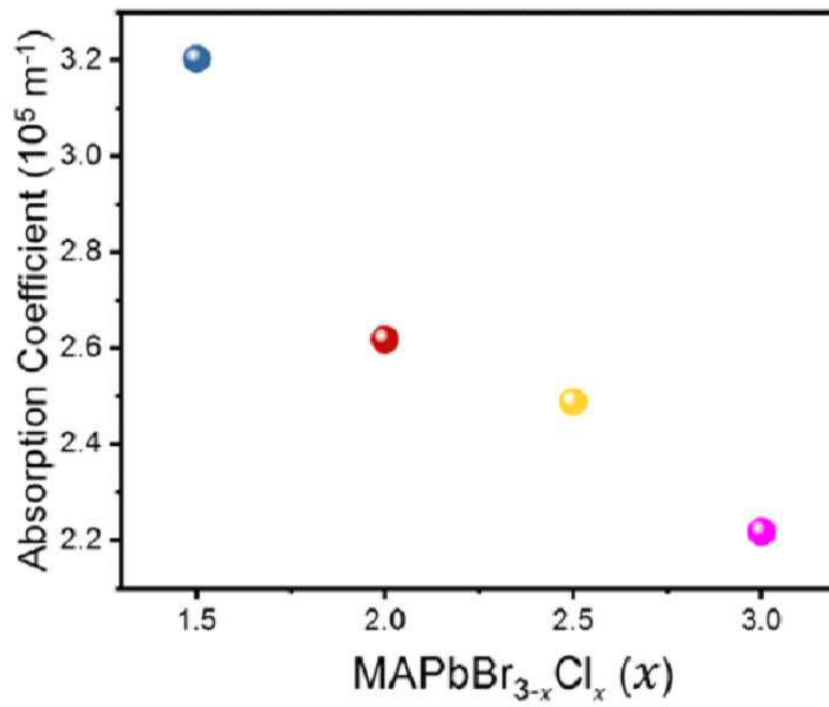
도면4b



도면4c



도면5



도면6

