



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0011002

(43) 공개일자 2015년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/46 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7035536

(22) 출원일자(국제) 2013년05월20일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년12월17일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/051306

(87) 국제공개번호 WO 2013/171517

국제공개일자 2013년11월21일

(30) 우선권주장

1208793.8 2012년05월18일 영국(GB)

(71) 출원인

아이시스 이노베이션 리미티드

영국 옥스2 7에스위 옥스퍼드주 썸머타운 에워
트 플레이스 에워트 하우스

(72) 발명자

스네이스 헨리

영국 옥스포드셔 옥스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 디파트먼트 오브
피직스 클라렌든 레버토리

리, 마이클

영국 옥스포드셔 옥스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 디파트먼트 오브
피직스 클라렌든 레버토리

무라카미 타쿠로

일본 이바라키 305-0044 쓰쿠바 나미키
2-8-126-305

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 87 항

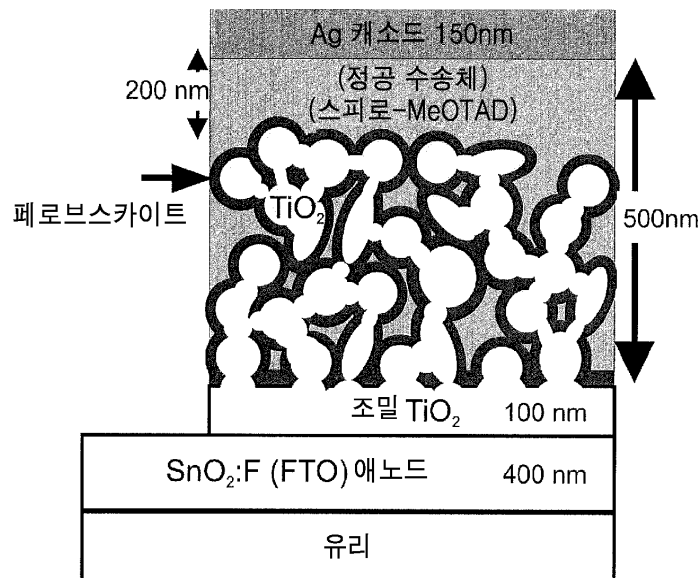
(54) 발명의 명칭 혼합 음이온을 갖는 유기금속 페로브스카이트를 갖는 광전자 장치

(57) 요약

본 발명은 혼합 음이온 페로브스카이트(mixed-anion perovskite)를 포함하는 광전자 장치를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드(halide) 음이온 및 칼코게나이드(chalcogenide) 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다. 본 발명은 또한 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이트를 제공한다: $[A][B][X]_3$ (I), 상기 화학식 (I) 중, [A]는 적어도 1종의 유기 양이온이고; [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고; [X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 다른 측면에서, 본 발명은 광전자 장치에서 감광제(sensitizer)로서의 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다. 본 발명은 또한 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치용 감광 재료(photosensitizing material)를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

혼합 음이온 페로브스카이트(mixed-anion perovskite)를 포함하는 광전자 장치로서,

상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드(halide) 음이온 및 칼코게나이드(chalcogenide) 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함하는 광전자 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온, 및 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함하는 광전자 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 양이온은 금속 양이온인 광전자 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 양이온은 2가 금속 양이온인 광전자 장치.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택되는 광전자 장치.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 양이온은 유기 양이온인 광전자 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 을 가지며, 여기서,

R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴인, 광전자 장치.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 을 가지며, 여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬인, 광전자 장치.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 을 가지며, 여기서,

R_5 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

R₈는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴인, 광전자 장치.

청구항 10

제6항 또는 제9항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 (H₂N=CH-NH₂)⁺을 갖는 광전자 장치.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 혼합 할라이드(mixed halide) 페로브스카이트이며, 여기서 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온은 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온인 광전자 장치.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물인 광전자 장치:



상기 화학식 (I) 중,

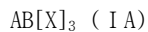
[A]는 적어도 1종의 유기 양이온이고;

[B]는 적어도 1종의 금속 양이온이고;

[X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이다.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IA)의 페로브스카이트 화합물인 광전자 장치:



상기 화학식 (IA) 중,

A는 유기 양이온이고;

B는 금속 양이온이고;

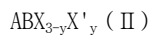
[X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이다.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 [X]는 2종 또는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온인 광전자 장치.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물인 광전자 장치:



상기 화학식 (II) 중,

A는 유기 양이온이고;

B는 금속 양이온이고;

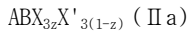
X는 제1 할라이드 음이온이고;

X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

y는 0.05 내지 2.95이다.

청구항 16

제1항 내지 제6항 및 제9항 내지 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 화합물인 광전자 장치:



상기 화학식 (IIa) 중,

A는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 의 유기 양이온이고, 여기서 상기 R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 는 독립적으로, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 및 비치환 또는 치환된 아릴로부터 선택되며;

B는 금속 양이온이고;

X는 제1 할라이드 음이온이고;

X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

z는 0 초과 내지 1 미만이다.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 z는 0.05 내지 0.95인 광전자 장치.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 을 갖거나 (여기서, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 및 비치환 또는 치환된 아릴로부터 선택된다), 또는 화학식 $(R_5NH_3)^+$ (여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬이다)을 갖는 광전자 장치.

청구항 19

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 을 갖는 광전자 장치.

청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택되는 광전자 장치.

청구항 21

제1항 내지 제8항, 제11항 내지 제15항 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnClBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택되는 광전자 장치.

청구항 22

제1항 내지 제6항, 제9항 내지 제14항, 제16항 및 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_{3z}Br_{3(1-z)}$ 을 갖고, 여기서 z는 제16항 또는 제17항에서 정의된 바와 같은 광전자 장치.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는 광전변환 소자(photovoltaic device); 포토다이오드; 포토트랜지스터; 광전자 증배관(photomultiplier); 광저항기(photo resistor); 광검출기; 감광성 검출기; 고체 상태 3극관(solid-state triode); 배터리 전극; 발광 장치; 발광 다이오드; 트랜지스터; 태양 전지; 레이저; 및 다이오드 주입 레이저;로부터 선택되는 광전자 장치인 광전자 장치.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는 광전변환 소자인 광전자 장치.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는 태양 전지인 광전자 장치.

청구항 26

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는 발광 다이오드인 광전자 장치.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

(a) 상기 페로브스카이트;

를 포함하는 광전자 장치.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

(a) 상기 페로브스카이트를 포함하는 박막;

을 포함하는 광전자 장치.

청구항 29

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

(a) 반도체의 층; 및

(b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치.

청구항 30

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

(a) n형 층; 및

(b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치.

청구항 31

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

- (a) p형 층; 및
- (b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치.

청구항 32

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

- (a) n형 층;
- (b) 상기 페로브스카이트; 및
- (c) p형 층;을 포함하는 광전자 장치.

청구항 33

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된,

- (a) 반도체의 다공성 층; 및
 - (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료(sensitizer material);
- 를 포함하는 광전자 장치.

청구항 34

제1항 내지 제27항 및 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

- (a) 반도체의 다공성 층;
 - (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및
 - (c) 전하 수송 물질;
- 을 포함하는 광전자 장치.

청구항 35

제1항 내지 제27항, 제33항 및 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

- (a) p형 반도체의 다공성 층인, 반도체의 다공성 층;
 - (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및
 - (c) 전자 수송 물질인, 전하 수송 물질;
- 을 포함하는 광전자 장치.

청구항 36

제33항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 p형 반도체의 다공성 층은 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물을 포함하는 광전자 장치.

청구항 37

제33항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 p형 반도체의 다공성 층은 p형 반도체의 조밀층(compact layer)과 접촉하는 광전자 장치.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 p형 반도체의 조밀층은 니켈, 바나듐 또는 구리의 산화물을 포함하는 광전자 장치.

청구항 39

제37항에 있어서, 상기 반도체 조밀층은 몰리브덴 또는 텅스텐의 산화물을 포함하는 광전자 장치.

청구항 40

제33항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자 수송 물질은 풀러렌(fullerene) 또는 페릴렌(perylen), 또는 이들의 유도체, 또는 P(NDI2OD-T2)를 포함하는 광전자 장치.

청구항 41

제1항 내지 제28항, 제33항 및 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광전자 장치는

제1 전극;

제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된,

(a) n형 반도체의 다공성 층인, 반도체의 다공성 층;

(b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및

(c) 정공 수송 물질인, 전자 수송 물질;

을 포함하는 광전변환소자인 광전자 장치.

청구항 42

제33항, 제34항 및 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 n형 반도체의 다공성 층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물을 포함하는 광전자 장치.

청구항 43

제33항, 제34항, 제41항 및 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반도체의 다공성 층은 TiO_2 를 포함하는 광전자 장치.

청구항 44

제33항, 제34항 및 제41항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반도체 다공성 층은 n형 반도체의 조밀층과 접촉하는 광전자 장치.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 n형 반도체 조밀층은 TiO_2 를 포함하는 광전자 장치.

청구항 46

제34항 및 제41항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 고체 상태 정공 수송 물질 또는 액상 전해질인 광전자 장치.

청구항 47

제34항 및 제41항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 폴리머형 또는 분자형 정공 수송체인 광전자 장치.

청구항 48

제34항 및 제41항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT 및 PVK로부터 선택되는 광전자 장치.

청구항 49

제34항 및 제41항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 분자형 정공 수송체, 또는 폴리머 또는 코폴리머인 광전자 장치.

청구항 50

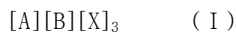
제34항 및 제41항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 무기 정공 수송체이고, 선택적으로 상기 무기 정공 수송체는 CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS인, 광전자 장치.

청구항 51

제33항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반도체 다공성 층은 두께가 100 nm 내지 2 μm인 광전자 장치.

청구항 52

하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트:



상기 화학식 (I) 중,

[A]는 화학식 (R₁R₂R₃R₄N)⁺로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,

(i) R₁은 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(ii) R₂는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iii) R₃는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iv) R₄는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;

[X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이고;

단,

(i) [A]가 (CH₃NH₃)⁺인 단일(single) 유기 양이온이고 [B]가 Sn²⁺인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는, (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않으며;

(ii) [A]가 (CH₃NH₃)⁺인 단일 유기 양이온이고 [B]가 Pb²⁺인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.

청구항 53

제52항에 있어서, [B]가 Pb²⁺인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온이고; [B]가 Sn²⁺인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 54

제52항에 있어서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 55

제52항에 있어서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온이고, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 다른 종은 불소 이온 또는 염소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 56

제52항에 있어서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 57

제52항에 있어서, (a) 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 1종은 불소 이온이고, 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 다른 종은 염소 이온, 브롬 이온 또는 요오드 이온이거나; 또는

(b) 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 1종은 요오드 이온이고, 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 다른 종은 불소 이온 또는 염소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 58

제52항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 [X]는 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 X 및 X'인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 59

제52항 내지 제58항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2가 금속 양이온은 Sn^{2+} 인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 60

제52항 내지 제58항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} 인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 61

제52항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 [A]는 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,

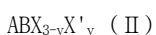
R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬인, 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 62

제61항에 있어서, 상기 R_5 는 메틸인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 63

제52항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물인 혼합 할라이드 페로브스카이트:



상기 화학식 (II) 중,

A는 유기 양이온이고;

B는 2가 금속 양이온이고;

X는 제1 할라이드 음이온이고;

X'는 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

y는 0.05 내지 2.95이고,

단,

(i) A가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Sn^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는 (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않고;

(ii) A가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Pb^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.

청구항 64

제58항 또는 제63항에 있어서, 상기 X는 요오드 이온이고 X'는 불소 이온 또는 염소 이온이거나, 또는 X는 불소 이온이고 X'는 염소 이온, 브롬 이온 또는 요오드 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 65

제58항 또는 제63항에 있어서, 상기 X 또는 X'는 요오드 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 66

제64항 또는 제65항에 있어서, 상기 B는 Sn^{2+} 가 아닌 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 67

제65항에 있어서, 상기 X는 요오드 이온이고 X'는 불소 이온 또는 염소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 68

제56항 또는 제60항에 있어서, 상기 X 또는 X'은 불소 이온인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 69

제52항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, Sn^{2+} 를 포함하는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 70

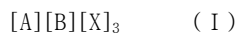
제52항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, Pb^{2+} 를 포함하는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 71

제52항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택되는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 72

하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트:



상기 화학식 (I) 중,

[A]는 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서

(i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;

[X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.

청구항 73

제72항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 을 갖는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 74

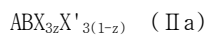
제72항 또는 제73항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택되는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 75

제72항 또는 제73항에 있어서, 상기 금속 양이온은 Pb^{2+} 인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 76

제72항 내지 제75항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 화합물인 혼합 할라이드 페로브스카이트:



상기 화학식 (IIa) 중,

A는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 의 유기 양이온이고, 여기서

(i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

(iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 금속 양이온이고;

X는 제1 할라이드 음이온이고;

X'는 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

z는 0 초과 내지 1 미만이다.

청구항 77

제76항에 있어서, 상기 z는 0.05 내지 0.95인 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 78

제76항 또는 제77항에 있어서, 상기 유기 양이온은 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 을 갖는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 79

제76항 내지 제78항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페로브스카이트는 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_{3z}Br_{3(1-z)}$ 을 갖는 혼합 할라이드 페로브스카이트.

청구항 80

광전자 장치에서 감광제(sensitizer)로서의 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도로서,

상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함하는 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도.

청구항 81

제80항에 있어서, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 제2항 내지 제80항 중 어느 한 항에서 추가로 정의된 바와 같은 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도.

청구항 82

제80항 또는 제81항에 있어서, 상기 광전자 장치는 광전변환 소자(photovoltaic device)인 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도.

청구항 83

제80항 또는 제81항에 있어서, 상기 광전자 장치는 발광 다이오드인 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도.

청구항 84

혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치용 감광 재료(photosensitizing material)로서,

상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함하는 광전자 장치용 감광 재료.

청구항 85

제84항에 있어서, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 제2항 내지 제80항 중 어느 한 항에서 추가로 정의된 바와 같은 광전자 장치용 감광 재료.

청구항 86

제1항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 캡슐화된(encapsulated) 금속 나노입자를 더 포함하는 광전자 장치.

청구항 87

제27항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 캡슐화된 금속 나노입자를 더 포함하는 광전자 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 태양 전지, 및 발광 장치와 같은 광전변환 소자(photovoltaic device)를 포함하는, 광전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 보다 산업화된 경제로의 개발 도상국의 발전과 결부된 세계 인구의 증가는 안전하고, 지속가능한 에너지 공급에 관한 증가하는 수요를 창출하고 있다. 따라서, 저탄소 배출에 관한 세계적인 수요를 충족할 신규한 광전자 장치를 제작하는 것이 시급하게 요구된다.

[0003] 태양 에너지는 고효율을 제공하는 청정 해결책으로 볼 수 있다. 그러나, 높은 재료 비용을 포함하는, 태양 에너지를 동력화하는 제조 장치의 높은 비용은 그 사용을 전통적으로 방해해 왔다.

[0004] 풍부한 재료로 이루어진, 광전변환 소자와 같은 저비용 광전자 장치의 제조는 릴 투 릴(reel-to-reel) 제조 방법을 사용하여 신속하게 제조될 수 있고, 이에 따라 간단한 습식 화학 공정은 급성장하고 있는 연구 분야이다.

최근 몇 년간, 광전자 장치의 전력 변환 효율은 꾸준히 증가해 왔다. 그러나, 기존의 광전변환 소자를 사용하는 경우, 전력 변환 효율의 추가적인 상당한 증가가 실현될 수 있을 것 같지는 않다. 따라서, 저비용에 초점을 맞춘 새로운 태양 전지 기술이 실제로 요구되고 있다.

[0005]

염료 감응형 태양 전지는 산화환원 활성 전해질로 함침된 염료 감응형 메조다공성 TiO_2 로 구성된다[O'Regan et al., Nature, 353, 737-740, 1991]. 이들은 대규모로 전력을 생성할 수 있는 실재하는 후보(real contender)이다. 그러나, 비록 상기 염료 감응형 태양 전지는 전력 변환 효율이 11.4%로 입증되고 있고 최근 보고서에서는 최대 12.3%로 입증되고 있는 가장 효율적인 장치지만[Yella et al., Science, 334 (6056), 629 - 634, 2011], 광범위한 상용화가 아직 달성되지 않았다. 상업적인 활용(uptake)이 부족한 최우선적인 이유 중 하나는 전해질 전지에 사용되는 산화환원쌍(redox couple)의 액체 성질인 데, 이는 높은 휘발성 및 높은 부식성을 가져 가공 및 장기 안정성 모두에서 큰 제한을 초래하며, 특히 상승된 온도에서 그러하다. 이러한 효율성을 생성할 수 있고 대규모 가공 및 장기 안정성과 더 잘 양립할 수 있는 유력한 후보는 역시 고체 상태 염료 감응형 태양 전지이며, 여기서 상기 산화환원 활성 전해질은 고체 상태 정공 전도체로 대체된다[Snaith et al., Advanced Materials, 19, 3187 - 3200, 2007]. 그러나, 현재 가장 효율적인 고체 상태 DSC는 전력 변환 효율이 겨우 7%를 아주 약간 상회하는 정도이다[Burschka et al., J. Am. Chem. Soc., 133 (45), 18042 - 18045, 2011]. 이러한 더 열악한 성능의 주요한 이유는 고체 상태 DSC의 최대 두께가 약 $2 \mu\text{m}$ 로 제한된다는 것인 데, 이는 더 신속한 전하 재조합 및 두꺼운 메조다공성 광애노드(photoanode)를 침투하는 제한된 능력의 조합 때문이다[Snaith et al., Advanced Materials, 19, 3187 - 3200, 2007]. $2 \mu\text{m}$ 두께에서는, 감광제(sensitizer)가 충분한 광전류를 생성하기에 충분히 넓은 스펙트럼에 걸쳐 빛을 충분히 흡수하지 않고, 최적의 전해질 전지에서 단락(short-circuit) 광전류가 20 mAcm^{-2} 이상인 것과 대조적으로, 일반적으로 단락 광전류가 약 10 mAcm^{-2} 로 제한된다.

[0006]

최근 고체 상태 DSC와 동등한 "초박막 흡수체 (extremely thin absorber)" (ETA) 태양 전지에 대한 관심이 재개되어 왔는데, 그러나, 염료가 메조다공성 TiO_2 및 정공 도체 사이의 계면에서 코팅된 무기 반도체의 초박막층으로 대체된다. 흡수체로서 황화안티몬 Sb_2S_3 을 사용하는 경우, 효율이 6%에 근사한 것으로 보고되어 왔다(Chang et al., Nano Lett., 12 (4), 1863 - 1867, 2012). 그러나, 이러한 물질의 경우, 높은 광전류가 생성될 수 있지만, 열린 회로 전압은 전체 성능을 제한할 정도로 낮다.

[0007]

대안적인 흡수체 물질로서, 유기금속 할라이드 페로브스카이트가 우수한 후보 물질이 될 수 있고 이는 박막에서 매우 높은 흡광 계수를 갖는다. 이들은 전구체 용액으로부터 쉽게 가공될 수 있고 다른 응용분야에서 입증된 우수성을 갖는데, 예를 들어 트랜지스터[Kagan et al., Science, 286, 945, 1999] 및 발광 다이오드(Era et al., Appl. Phys. Lett., 65, 676, 1994)로서 그 우수성이 입증된 바 있다. 최근, 이들은 광 전기화학 전지에 기초한 액체 전해질에서의 감광제로서 보고되어 왔고, 3.5 내지 6.5%의 태양 전력 변환 효율을 제공해왔다(Kojima et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 6050, 2009; Im et al., Nanoscale, 3, 4088, 2011.). 그러나, 이러한 이전에 보고된 전해질 시스템에서는, 페로브스카이트 흡수체가 빠르게 소멸하였고 태양 전지는 단지 10분 후에 성능이 저하하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

본 발명자들은 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함한 광전자 장치가 놀랍게도 안정하고 예상치 않게 높은 전력 전환 효율 및 광전류를 나타낸다는 것을 발견하였다. 또한, 상기 광전자 장치는 제조하기에 상대적으로 저렴하고 상대적으로 용이하게 대규모로 제조될 수 있다.

[0009]

임의의 광전자 장치에 관하여 중요한 요구 사항은 그러한 장치의 기대 수명 동안의 안정성이다. 본 발명자들은 본 발명에 따른 장치가 단일 할라이드 페로브스카이트를 포함한 장치보다 증기 유도 크로미즘(vapour-induced chromism)에 훨씬 덜 민감하다는 것을 발견하였다.

[0010]

본 발명의 장치의 추가적인 이점은 이들이 제공하는 비교적 높은 전력 변환 효율 및 광전류이다. 1 선(sun) ($1 \text{ AM } 1.5\text{G } 100 \text{ mWcm}^{-2}$)에서 광전환 효율이 11.5%로 관찰되었다. 이러한 효율은 단일 할라이드 페로브스카이트를 포함한 장치에 의해 표시되는 효율을 초과한다. 추가로, 본 발명의 장치의 성능은 고체 상태 감응형 태양 전지와 비교하여 전례가 없는 것이고 최고 성능의 전해질 전지와 직접 경쟁이 가능하다. 본 발명의 광전자 장치의

경우 광전류가 21 mAcm^{-2} 로 관찰되었다. 이는 현재 이용가능한 가장 효율적인 고체 상태 DSC에서 관찰된 광전류를 초과한다.

[0011] 추가로, 혼합 음이온 페로브스카이트는 매우 유연한 골격(architecture)을 제공하는 데, 이는 상기 물질 내의 개별적인 성분을 조절함으로써 조작(manipulate)될 수 있고, 이에 따라 분자 수준에서 탁월한 제어가 가능하게 한다. 따라서, 혼합 음이온 페로브스카이트의 특성은 쉽게 조절되어 이들이 이용되는 광전자 장치의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0012] 모든 이러한 이점들은 상기 광전자 장치가 제조하기에 비싸거나 대규모 생산을 배제하는 복잡한 제조 방법을 요구하는 경우 무색해질 것이다. 그러나, 이는 본 발명의 광전자 장치에 해당하지 않는다. 상기 장치에 사용된 물질은 상대적으로 풍부할 뿐만 아니라 저렴하다. 게다가, 상기 장치는 대규모 생산 방법을 가능하게 할 수 있는 공정을 통해 제조될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 따라서, 제1 측면에서, 본 발명은 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온들 및 칼코게나이드 음이온들로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다.

[0014] 제2 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트를 제공한다:

[0015] $[A][B][X]_3$ (I)

[0016] 상기 화학식 (I) 중,

[0017] [A]는 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,

[0018] (i) R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0019] (ii) R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0020] (iii) R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0021] (iv) R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0022] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;

[0023] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.

[0024] 전형적으로, 본 발명의 제2 측면에서,

[0025] (i) A가 $(CH_3NH_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Sn^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는, (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않으며;

[0026] (ii) A가 $(CH_3NH_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Pb^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.

[0027] 제3 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트를 제공한다:

[0028] $[A][B][X]_3$ (I)

[0029] 상기 화학식 (I) 중,

[0030] [A]는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서

[0031] (i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0032] (ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

- [0033] (iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0034] (iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0035] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;
- [0036] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0037] 다른 측면에서, 본 발명은 광전자 장치에서 감광제(sensitizer)로서의 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도를 제공한다. 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다.
- [0038] 본 발명은 또한 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치용 감광 재료(photosensitizing material)를 제공한다. 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온들 및 칼코게나이드 음이온들로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전변환 소자의 개략도이다.
- 도 2(a)는 TiO_2 위에 제조된 페로브스카이트 $CH_3NH_3PbBr_3$ 의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다. 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)을 플롯하고, y축 상에 흡광도(임의 단위(arbitrary unit))를 플롯한다.
- 도 2(b)는 TiO_2 위에 제조된 페로브스카이트 $CH_3NH_3PbI_3$ 의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다. 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)을 플롯하고, y축 상에 흡광도(임의 단위)를 플롯한다.
- 도 3은 일반적인 나노구조 태양 전지의 등각(isometric) 단면도이다: (1) 금속 캐소드, (2) 정공 전도성 물질 (흡수체 및 정공 전도성 물질을 갖는 나노 구조 메조다공성 금속 산화물)(도 4에 더욱 명확하게 나타내었음) (3) 투명 전도성 금속 산화물(애노드), (4) 투명 기관, (5) 금속 애노드, (6) 조밀(compact) 금속 산화물.
- 도 4는 일반적인 나노 구조 태양 전지의 '활성층'의 단면을 나타내는 개략도이다: (2(i)) 감광성 흡수체, (2(ii)) 금속 산화물, 금속 캐소드, (6) 조밀 금속 산화물, (7) 정공 전도성 물질.
- 도 5는 유기금속 혼합 할라이드 층상 페로브스카이트의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다: 20 vol%로 TiO_2 위에 제조된, K330 ($CH_3NH_3PbCl_2I$) 및 K331 ($CH_3NH_3PbCl_2Br$). 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)을 플롯하고, y축 상에 흡광도(임의 단위)를 플롯한다. 어두운 트레이스(trace)는 K330이고 밝은 트레이스는 K331이다.
- 도 6은 100 mWcm^{-2} 의 조사된 AM1.5G 조명 하에서 (상단 곡선) 그리고 암실에서 (하단 곡선)의, 이층 구조로 조립된 장치 ($F:SnO_2$ /조밀 TiO_2 /K330/스피로(spiro) OMeTAD/Ag)의 전류-전압 특성을 나타낸다. 그래프 상에서 x축 상에 전압(단위: V)을 플롯하고 y축 상에 전류 밀도 (단위: mAcm^{-2})를 플롯한다.
- 도 7은 조사된 AM1.5G 조명 하에서의, 정공 전도체를 갖는 흡수체 감응형(absorber-sensitised) 구조로 조립된 장치 ($F:SnO_2$ /조밀 TiO_2 /메조다공성 TiO_2 /K330/스피로 OMeTAD/Ag)의 전류-전압 특성을 나타낸다. 그래프 상에서 x축 상에 전압(단위: V)을 플롯하고 y축 상에 전류 밀도 (단위: mAcm^{-2})를 플롯한다.
- 도 8은 조사된 AM1.5G 조명 하에서의, 정공 전도체를 갖는 흡수체 감응형 구조로 조립된 장치($F:SnO_2$ /조밀 TiO_2 /메조다공성 TiO_2 /K330/P3HT/Ag)의 전류-전압 특성을 나타낸다. 그래프 상에서 x축 상에 전압(단위: V)을 플롯하고 y축 상에 전류 밀도 (단위: mAcm^{-2})를 플롯한다.
- 도 9는 정공 전도체를 갖는 메조다공성 흡수체 구조로 조립된 장치($F:SnO_2$ /조밀 TiO_2 /메조다공성 TiO_2 /K330/스피로 OMeTAD/Ag)의 입사 광자-전자 변환 효율(Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency; IPCE) 액션 스펙트럼을 나타낸다. 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)을 플롯하고 y축 상에 IPCE를 플롯한다.
- 도 10은 정공 전도체를 갖는 흡수체 감응형 구조로 조립된 장치 ($F:SnO_2$ /조밀 TiO_2 /메조다공성 TiO_2 /K330/P3HT (어두운 트레이스) 또는 PCPDTBT (밝은 트레이스)/Ag)의 입사 광자-전자 변환 효율(IPCE) 액션 스펙트럼을 나타

낸다. 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)을 플롯하고 y축 상에 IPCE를 플롯한다.

도 11은 쉘린(surlin) 및 에폭시를 사용하여 밀봉된 정공 전도체를 갖는 흡수체 감응형 구조로 조립된 장치 (F:SnO₂/조밀 TiO₂/메조다공성 산화물/K330/스피로 OMeTAD)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타내며, 이때, 상기 스펙트럼은, 시간 경과에 따라 조사된 AM1.5G 조명 하에 광 조사하며(light soaking) 촬영한다. 그래프 상에서 x축 상에 파장 (단위: nm)를 플롯하고, y축 상에 흡광도(임의 단위)를 플롯한다.

도 12는, 시간 경과에 따라, 조사된 AM1.5G 조명 하에 광 조사하며 500 nm에서 촬영한, 쉘린 및 에폭시를 사용하여 밀봉된 정공 전도체를 갖는 흡수체 감응형 구조로 조립된 장치 (F:SnO₂/조밀 TiO₂/메조다공성 TiO₂/K330/스피로 OMeTAD)의, UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 그래프 상에서 x축 상에 시간(단위: hours)을 플롯하고, y축 상에 흡광도(임의 단위)를 플롯한다.

도 13은 유리 위에 35 vol%로 제조된 K330의 X-레이 회절(XRD) 스펙트럼을 나타낸다. x축 상에 2θ 각도를 플롯하고, y축 상에 계수(number of count)(임의 단위)를 플롯한다.

도 14는 메조다공성 TiO₂의 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 15는 메조다공성 TiO₂/K330의 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 16은 메조다공성 TiO₂/K330/스피로 OMeTAD의 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 17(a)는 특정 범위의 FOPbI_{3y}Br_{3(1-y)} 페로브스카이트의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타내고, 도 17(b)는 동일한 샘플의 정상 상태 광발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 18(a-c)는 하기에 대한 개략도를 나타낸다: (a) 일반적인 페로브스카이트 ABX₃의 단위 셀; (b) 입방정계 페로브스카이트 격자 구조(단위 셀은 중첩된 정사각형으로 나타냄); (c) BX₆ 팔면체의 뒤틀림에 기인하는 정방정계 페로브스카이트 격자 구조 (단위 셀은 더 큰 중첩된 정사각형으로 나타내고, 의사입방정계(pseudocubic) 단위 셀은, 그렇게 묘사될 수 있으면, 더 작은 중첩된 정사각형으로 나타냄).

도 18(d)는 0 내지 1의 범위에 있는 다양한 값의 y에 대한 FOPbI_{3y}Br_{3(1-y)} 페로브스카이트의 X-레이 회절 데이터를 나타낸다. 도 18(e)는 시스템이 브롬 이온으로부터 요오드 이온으로 이동함에 따른, (100) 입방정계 피크 및 (110) 정방정계 피크 사이의 변이 과정의 확대도를 나타내는 데, 상기 변이 과정은 (100) 의사입방정계 피크에 상응한다. 도 18(f)는 계산된 의사입방정계 격자 파라미터에 대한 밴드 갭(band gap)의 플롯을 나타낸다.

도 19(a)는 정공 수송체로서 스피로-OMeTAD를 갖는 FOPbI_{3y}Br_{3(1-y)} 페로브스카이트 감광 메조다공성 티타니아를 포함하는 태양 전지의 회분의, 조사된 AM1.5 태양광 하에서 측정된, 평균 전류-전압 특성을 나타낸다. 도 19(b)는 대표 셀들의 정규화된 외부 양자 효율을 나타내고, 도 19(c)는 FOPbI_{3y}Br_{3(1-y)} 페로브스카이트에서, 요오드 분율 y의 함수로서의, 상기 회분에 대한 장치 성능 파라미터(device parameter of merit)의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명은 혼합 음이온 페로브스카이트(mixed-anion perovskite)를 포함하는 광전자 장치를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다.

[0041] 광전자 장치는 광 에너지를 전기 에너지로 변환하거나 전기 에너지를 광 에너지로 전환할 수 있는 모든 장치이다.

[0042] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "페로브스카이트"는 CaTiO₃의 결정 구조와 관련된 3차원 결정 구조를 갖는 물질을 지칭하거나, 물질의 층을 포함하는 물질을 지칭하는 데, 여기서 상기 층은 CaTiO₃의 구조와 관련된 구조를 갖는다. CaTiO₃의 구조는 화학식 ABX₃로 표시될 수 있으며, 상기 화학식 중 A 및 B는 서로 상이한 크기의 양이온이고 X는 음이온이다. 단위 셀에서, A 양이온은 (0,0,0)에 위치하고, B 양이온은 (1/2,1/2,1/2)에 위치하고 X 음이온은 (1/2,1/2,0)에 위치한다. A 양이온은 통상적으로 B 양이온보다 크다. 통상의 기술자는 A, B 및 X

가 달라지는 경우, 상이한 이온 크기가 페로브스카이트 재료의 구조를 CaTiO_3 에 의해 채택된 구조로부터 낮은 대칭성을 갖는 뒤틀린 구조로 뒤틀려져 버리게 할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 상기 대칭성은 상기 재료가 CaTiO_3 의 구조와 관련된 구조를 갖는 층을 포함하는 경우 저하될 것이다. 페로브스카이트 재료의 층을 포함하는 재료는 잘 알려져 있다. 예를 들어, K_2NiF_4 형 구조를 채용하는 재료의 구조는 페로브스카이트 재료의 층을 포함한다. 또한, 통상의 기술자는 페로브스카이트 재료는 화학식 $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ 로 표시될 수 있고, 상기 화학식 중 A는 적어도 1종의 양이온이고, B는 적어도 1종의 양이온이고, X는 적어도 1종의 음이온이라는 것을 이해할 것이다. 상기 페로브스카이트가 2종 이상의 A 양이온을 포함하는 경우, 상이한 A 양이온은 규칙적 또는 불규칙적으로 A 사이트에 분배될 수 있다. 상기 페로브스카이트가 2종 이상의 B 양이온을 포함하는 경우, 상이한 B 양이온은 규칙적 또는 불규칙적으로 B 사이트에 분배될 수 있다. 상기 페로브스카이트가 2종 이상의 X 음이온을 포함하는 경우, 상이한 X 음이온은 규칙적 또는 불규칙적으로 X 사이트에 분배될 수 있다. 2종 이상의 A 양이온, 2종 이상의 B 양이온 또는 2종 이상의 X 양이온을 포함하는 페로브스카이트의 대칭성은 CaTiO_3 의 대칭성보다 낮은 것이다.

- [0043] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "혼합 음이온"은 적어도 2종의 서로 상이한 음이온을 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0044] 용어 "할라이드"는 7족 원소, 즉 할로겐의 음이온을 지칭한다. 전형적으로, 할라이드는 불소 음이온, 염소 음이온, 브롬 음이온, 요오드 음이온 또는 아스타틴 음이온을 지칭한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는, "칼코게나이드 음이온"은 6족 원소, 즉 칼코겐의 음이온을 지칭한다. 전형적으로, 칼코게나이드는 산소 음이온, 황 음이온, 셀레늄 음이온 또는 텔루륨 음이온을 지칭한다.
- [0046] 본 발명의 광전자 장치에서 혼합 음이온 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온 및 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있다.
- [0047] 통상의 기술자가 이해할 수 있는 바와 같이, 혼합 음이온 페로브스카이트는 추가적인 양이온 또는 추가적인 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 혼합 음이온 페로브스카이트는 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 양이온, 또는 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있다.
- [0048] 일 구현예에서, 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종의 서로 상이한 음이온을 포함한다. 2종의 서로 상이한 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온이거나, 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이거나, 또는 2종의 서로 상이한 칼코게나이드 음이온일 수 있다.
- [0049] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 혼합 음이온 페로브스카이트 중의 제2 양이온은 금속 양이온이다. 더욱 전형적으로, 제2 양이온은 2가 금속 양이온이다. 예를 들어, 제2 양이온은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 으로부터 선택될 수 있다. 통상적으로, 제2 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된다.
- [0050] 본 발명의 광전자 장치에서, 혼합 음이온 페로브스카이트 중의 제1 양이온은 통상적으로 유기 양이온이다.
- [0051] 용어 "유기 양이온"은 탄소를 포함하는 양이온을 지칭한다. 유기 양이온은 추가적인 원소를 포함할 수 있고, 예를 들어, 유기 양이온은 수소, 질소 또는 산소를 포함할 수 있다.
- [0052] 페로브스카이트 중의 유기 양이온(또는 유기 양이온들)의 변경은 통상적으로 페로브스카이트의 구조적 및/또는 물리적 특성에 영향을 미칠 것이다. 사용되는 유기 양이온을 제어함으로써, 재료의 전자 특성 및 광학 특성은 제어될 수 있다. 페로브스카이트에 의해 표시되는 특성에 대한 이러한 유연한 제어는 상기 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치의 특성을 조절하는 데 특히 유용하다. 예를 들어, 유기 양이온을 변경함으로써, 재료의 전도도가 증가하거나 감소할 수 있다. 또한, 유기 양이온의 변경은 재료의 밴드 구조를 변경할 수 있고 이에 따라, 예를 들어, 반도체성 재료의 밴드 갭을 제어할 수 있다.
- [0053] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 을 가지며, 여기서, R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된

아릴이고; R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.

[0054]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 알킬기는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄 포화 라디칼일 수 있고, 알킬기는 종종 치환 또는 비치환된 직쇄 포화 라디칼이고, 더욱 종종 비치환된 직쇄 포화 라디칼이다. C_1-C_{20} 알킬기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는, 비치환 또는 치환된, 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소 라디칼이다. 이는, 전형적으로, C_1-C_{10} 알킬이고, 구체적인 예를 들면, 메틸기, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실이고, 또는, 이는 C_1-C_6 알킬이고, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이고, 또는, 이는 C_1-C_4 알킬이고, 예를 들어, 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, t-부틸, s-부틸 또는 n-부틸이다.

[0055]

알킬기가 치환되는 경우, 알킬기는 전형적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴 (본 명세서에서 정의된 바와 같음), 시아노, 아미노, C_1-C_{10} 알킬아미노, 디(C_1-C_{10})알킬아미노, 아릴아미노, 디아릴아미노, 아릴알킬아미노, 아미도, 아실아미도, 히드록시, 옥소, 할로, 카르복시, 에스테르, 아실, 아실옥시, C_1-C_{20} 알콕시, 아릴옥시, 할로알킬, 술폰산, 술프히드릴(즉, 티올, -SH), C_1-C_{10} 알킬티오, 아릴티오, 술폰닐, 인산, 포스페이트 에스테르, 포스폰산 및 포스포네이트 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는다. 치환된 알킬기의 예에는, 할로알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 알콕시알킬 및 알크아릴기가 포함된다. 본 명세서에서 사용되는, 용어 알크아릴은 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환되는 C_1-C_{20} 알킬기에 관한 것이다. 이러한 기들의 예는 벤질 (페닐메틸, $PhCH_2-$), 벤즈히드릴 (Ph_2CH-), 트리틸 (트리페닐메틸, Ph_3C-), 페네틸 (페닐에틸, $Ph-CH_2CH_2-$), 스티릴 ($Ph-CH=CH-$), 신나닐 ($Ph-CH=CH-CH_2-$)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0056]

전형적으로 치환된 알킬기는 1, 2 또는 3개, 예를 들어, 1 또는 2개의 치환기를 수반한다.

[0057]

아릴기는 치환 또는 비치환된, 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 방향족 기이며, 이는 전형적으로 고리 부분에서, 6 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 포함한다. 아릴기의 예들은 페닐, 나프틸, 인데닐 및 인다닐기를 포함한다. 아릴기는 비치환 또는 치환된다. 상술한 바와 같은 아릴기가 치환되는 경우, 아릴기는 전형적으로 (아랄킬기를 형성하는) 비치환된 C_1-C_6 알킬기, 비치환된 아릴, 시아노, 아미노, C_1-C_{10} 알킬아미노, 디(C_1-C_{10})알킬아미노, 아릴아미노, 디아릴아미노, 아릴알킬아미노, 아미도, 아실아미도, 히드록시, 할로, 카르복시, 에스테르, 아실, 아실옥시, C_1-C_{20} 알콕시, 아릴옥시, 할로알킬, 술프히드릴(즉, 티올, -SH), C_1-C_{10} 알킬티오, 아릴티오, 술폰산, 인산, 포스페이트 에스테르, 포스폰산과 포스포네이트 에스테르 및 술폰닐로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 갖는다. 전형적으로, 아릴기는 0, 1, 2 또는 3개의 치환기를 수반한다. 치환된 아릴기는 1좌(single) C_1-C_6 알킬렌기로, 또는 화학식 $-X-(C_1-C_6)알킬렌-$ 또는 $-X-(C_1-C_6)알킬렌-X-$ (여기서, X는 O, S 및 NR (여기서 R은 H, 아릴 또는 C_1-C_6 알킬이다)로부터 선택된다)로 표시되는 2좌(bidentate) 기로 2개의 위치에서 치환될 수 있다. 따라서 치환된 아릴기는 시클로알킬기 또는 헤테로시클릴기와 융합된 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 원자는 (헤테로아릴기와 같이) 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 이러한 아릴기 (헤테로아릴기)는 치환 또는 비치환된 모노- 또는 바이사이클릭 헤테로방향족 기인데, 이는 전형적으로 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 고리 부분에 6 내지 10개의 원자를 포함한다. 이는, 일반적으로 5원 또는 6원 고리이고, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다. 이는 예를 들어, 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 헤테로아릴기의 예들은 티오펜, 피리딘, 피라지딘, 피리미디딘, 피리다지딘, 퓨라딘, 티에닐, 피라졸리딘, 피롤일, 옥사졸일, 옥사디아졸일, 이속사졸일, 티아디아졸일, 티아졸일, 이소티아졸일, 이미다졸일, 피라졸일, 퀴놀일 및 이소퀴놀일을 포함한다. 헤테로아릴기는 예를 들어, 아릴에 대해 명시된 바와 같이, 비치환 또는 치환될 수 있다. 전형적으로, 헤테로아릴기는 0, 1, 2 또는 3개의 치환기를 수반한다.

[0058]

주로, 본 발명의 광전자 장치에서, 유기 양이온에서의 R_1 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_2 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_3 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_4 은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어, R_1 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R^2 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_3 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_4 은 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0059]

대안적으로, 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가질 수 있고, 여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 C_1-

C₂₀ 알킬이다. 예를 들어, R₅는 메틸 또는 에틸일 수 있다. 전형적으로, R₅는 메틸이다.

[0060] 일부 구현예에서, 유기 양이온은 화학식 (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺을 가지고, 여기서

[0061] R₅는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0062] R₆는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0063] R₇는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0064] R₈는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.

[0065] 전형적으로, 유기 양이온에서의 R₅는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R₆은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R₇은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R₈은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어, R₅은 수소 또는 메틸일 수 있고, R₆은 수소 또는 메틸일 수 있고, R₇은 수소 또는 메틸일 수 있고, R₈은 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0066] 유기 양이온은 예를 들어, 화학식 (H₂N=CH-NH₂)⁺을 가질 수 있다.

[0067] 본 발명의 광전자 장치에서, 페로브스카이트는 통상적으로 혼합 할라이드 페로브스카이트이며, 여기서 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온은 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 전형적으로, 이들은 2종 또는 3종의 할라이드 음이온이고, 더욱 전형적으로, 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 통상적으로 할라이드 음이온은 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택되고, 예를 들어 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택된다.

[0068] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 페로브스카이트는 하기 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물이다:

[0069] [A][B][X]₃ (I)

[0070] 상기 화학식 (I) 중,

[0071] [A]는 적어도 1종의 유기 양이온이고;

[0072] [B]는 적어도 1종의 금속 양이온이고;

[0073] [X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이다.

[0074] 예를 들어, 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 1종의 금속 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 금속 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로, 1종의 금속 양이온을 포함하거나, 2종의 서로 상이한 금속 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로, 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 2종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있고, 전형적으로, 2종 또는 3종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있다.

[0075] 종종, 본 발명의 광전자 장치에서, [X]는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온, 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 또는 2종의 서로 상이한 칼코게나이드 음이온이다.

[0076] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 혼합 음이온 페로브스카이트 중의 [B]는 적어도 1종의 금속 양이온이다. 더욱 전형적으로, [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다. 예를 들어, [B]는 Ca²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Yb²⁺ 및 Eu²⁺로부터 선택될 수 있는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다. 통상적으로, [B]는 Sn²⁺ 및 Pb²⁺로부터 선택된 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다.

[0077] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, [A]는 화학식 (R₁R₂R₃R₄N)⁺을 갖는 적어도 1종의 유기 양이온이며, 여기서

[0078] R₁은 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

- [0079] R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0080] R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0081] R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0082] 그러나, [A]는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 을 갖는 적어도 1종의 유기 양이온일 수 있으며, 여기서, R_5 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0083] 일 구현예에서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IA)의 페로브스카이트 화합물이다:
- [0084] $AB[X]_3$ (IA)
- [0085] 상기 화학식 (IA) 중,
- [0086] A는 유기 양이온이고;
- [0087] B는 금속 양이온이고;
- [0088] [X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이다.
- [0089] 통상적으로, [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 바람직하게는, [X]는 2종 또는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 더 바람직하게는, [X]는 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 다른 구현예에서 [X]는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0090] 종종, 본 발명의 광전자 장치에서, [X]는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온, 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 또는 2종의 서로 상이한 칼코게나이드 음이온이다.
- [0091] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, B는 2가 금속 양이온이다. 예를 들어, B는 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있는 2가 금속 양이온이다. 통상적으로, B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 2가 금속 양이온이다.
- [0092] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, A는 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 을 갖는 유기 양이온이며, 여기서
- [0093] R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0094] R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0095] R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0096] R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0097] 그러나, A는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 을 갖는 적어도 1종의 유기 양이온일 수 있으며, 여기서, R_5 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0098] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이다:
- [0099] $ABX_{3-y}X'_y$ (II)
- [0100] 상기 화학식 (II) 중,

- [0101] A는 유기 양이온이고;
- [0102] B는 금속 양이온이고;
- [0103] X는 제1 할라이드 음이온이고;
- [0104] X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;
- [0105] y는 0.05 내지 2.95이다.
- [0106] 통상적으로, y는 0.5 내지 2.5이고, 예를 들어 0.75 내지 2.25이다. 전형적으로, y는 1 내지 2이다.
- [0107] 종종, 본 발명의 광전자 장치에서, X는 할라이드 음이온이고, X'은 칼코게나이드 음이온이거나, X 및 X'은 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이거나 2종의 서로 상이한 칼코게나이드 음이온이다.
- [0108] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, B는 2가 금속 양이온일 수 있다. 예를 들어, B는 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있는 2가 금속 양이온이다. 통상적으로, B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 2가 금속 양이온이다.
- [0109] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, A는 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 을 갖는 유기 양이온이며, 여기서
- [0110] R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0111] R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0112] R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0113] R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0114] 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, [B]가 Pb^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온이고; [B]가 Sn^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온이다. 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온이다. 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온이고 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 다른 종은 불소 이온 또는 염소 이온이다. 종종, 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온이다. 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, (a) 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 1종은 불소 이온이고, 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 다른 종은 염소 이온, 브롬 이온 또는 요오드 이온이거나; 또는 (b) 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 1종은 요오드 이온이고, 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온 중 다른 종은 불소 이온 또는 염소 이온이다.
- [0115] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, [X]는 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 X 및 X'이다.
- [0116] 종종, 본 발명의 광전자 장치에서, 상기 2가 금속 양이온은 Sn^{2+} 이다. 대안적으로, 본 발명의 광전자 장치의 일부 구현예에서, 상기 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} 일 수 있다.
- [0117] 일부 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치에서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 화합물이다:
- [0118] $\text{ABX}_{3z}\text{X}'_{3(1-z)}$ (IIa)
- [0119] 상기 화학식 (IIa) 중,
- [0120] A는 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 유기 양이온이고, 여기서 상기 R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_8 는 수소, 비치환 또는 치

환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0121]

B는 금속 양이온이고;

[0122]

X는 제1 할라이드 음이온이고;

[0123]

X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

[0124]

z는 0 초과 내지 1 미만이다.

[0125]

통상적으로, z는 0.05 내지 0.95이다.

[0126]

바람직하게는, z는 0.1 내지 0.9이다. z는 예를 들어, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 또는 0.9일 수 있고, 또는 z는 이들 값들 중 어느 하나의 값으로부터 이들 값 중 다른 하나의 값까지의 범위일 수 있다(예를 들어 0.2 내지 0.7, 또는 0.1 내지 0.8).

[0127]

전형적으로, X는 할라이드 음이온이고 X'은 칼코게나이드 음이온이거나, 또는 X 및 X'은 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이거나 2종의 서로 상이한 칼코게나이드 음이온이다. 통상적으로, X 및 X'은 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 예를 들어, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온일 수 있고 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 다른 1종은 브롬 이온일 수 있다.

[0128]

통상적으로, B는 2가 금속 양이온이다. B는 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택된, 2가 금속 양이온일 수 있다. 통상적으로, B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 2가 금속 양이온이다. 예를 들어, B는 Pb^{2+} 일 수 있다.

[0129]

유기 양이온은 예를 들어, 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 일 수 있으며, 여기서 상기 R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 는 독립적으로, 수소 및 비치환 또는 치환된 C_1-C_6 알킬로부터 선택된다. 예를 들어, 유기 양이온은 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 일 수 있다.

[0130]

본 발명의 광전자 장치에서, 페로브스카이트는 전형적으로 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnClBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택된다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택된다. 더욱 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnF_2I$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택된다. 통상적으로, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, 및 $CH_3NH_3SnF_2I$ 로부터 선택된다.

[0131]

일부 구현예에서, 페로브스카이트는 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_{3z}Br_{3(1-z)}$ 의 페로브스카이트일 수 있고, 여기서 z는 0 초과 내지 1 미만이다. z는 이전의 본 명세서에서 추가로 정의된 바와 같을 수 있다.

[0132]

본 발명의 광전자 장치는 상기 페로브스카이트 및 단일 음이온 페로브스카이트를 포함할 수 있고, 여기서 상기 단일 음이온 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온 및 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 음이온을 포함할 수 있고; 여기서 상기 제1 및 제2 양이온은 본 명세서에서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트에 대하여 정의된 바와 같다. 예를 들어, 상기 광전자 장치는 $CH_3NH_3PbICl_2$ 와 $CH_3NH_3PbI_3$ 를 포함하거나; $CH_3NH_3PbICl_2$ 와 $CH_3NH_3PbBr_3$ 를 포함하거나; $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 와 $CH_3NH_3PbI_3$ 를 포함하거나; 또는 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 와 $CH_3NH_3PbBr_3$ 를 포함할 수 있다.

[0133]

상기 광전자 장치는 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_{3z}Br_{3(1-z)}$ 의 페로브스카이트(여기서, z는 본 명세서에 정의된 바와 같다) 및 단일 음이온 페로브스카이트(예를 들어, $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3$ 또는 $(H_2N=CH-NH_2)PbBr_3$)를 포함할 수 있다.

[0134]

대안적으로, 본 발명의 광전자 장치는 2종 이상의 페로브스카이트를 포함할 수 있고, 여기서 각각의 페로브스카이트는 혼합 음이온 페로브스카이트이고, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 본 명세서에 정의된 바와

같다. 예를 들어, 상기 광전자 장치는 2종 또는 3종의 상기 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 광전자 장치는 예를 들어, 2종의 페로브스카이트를 포함할 수 있고 여기서 페로브스카이트 모두는 혼합 음이온 페로브스카이트이다. 예를 들어, 상기 광전자 장치는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 를 포함하거나; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 를 포함하거나; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 를 포함하거나; 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 를 포함할 수 있다.

[0135] 광전자 장치는 2종의 서로 상이한 페로브스카이트를 포함할 수 있고, 여기서 각각의 페로브스카이트는 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CHNH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 의 페로브스카이트이고, 여기서 z 는 본 명세서에 정의된 바와 같다.

[0136] 본 발명의 광전자 장치는 전형적으로 광전변환 소자(photovoltaic device); 포토다이오드; 포토트랜지스터; 광전자 증배관(photomultiplier); 광저항기(photo resistor); 광검출기; 감광성 검출기; 고체 상태 3극관(solid-state triode); 배터리 전극; 발광 장치; 발광 다이오드; 트랜지스터; 태양 전지; 레이저; 및 다이오드 주입 레이어;로부터 선택되는 광전자 장치이다.

[0137] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이다. 더욱 통상적으로, 상기 장치는 태양 전지이다.

[0138] 대안적으로, 본 발명의 광전자 장치는 발광 장치, 예를 들어 발광 다이오드일 수 있다.

[0139] 일 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치는,

[0140] 제1 전극;

[0141] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0142] (a) 상기 페로브스카이트;

[0143] 를 포함하는 광전자 장치이다.

[0144] 상기 제1 전극 및 제2 전극은 애노드 및 캐소드이고, 이들 중 하나 또는 둘 다는 투명하여 광의 유입을 가능하게 한다. 본 발명의 광전자 장치의 제1 전극 및 제2 전극의 선택은 구조 유형에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, n형 층은 산화주석 위에 퇴적되고, 더욱 전형적으로는 불소 도핑된 산화 주석(FTO) 애노드 위에 퇴적되며, 이는 통상적으로 투명 또는 반투명 재료이다. 따라서, 제1 전극은 통상적으로 투명 또는 반투명이고 전형적으로 FTO를 포함한다. 통상적으로, 제1 전극의 두께는 200 nm 내지 600 nm이고, 더욱 통상적으로, 300 nm 내지 500 nm이다. 예를 들어 두께는 400 nm일 수 있다. 전형적으로, FTO는 유리 시트 위에 코팅된다. 통상적으로, 제2 전극은 높은 일함수 금속(예를 들어 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금; 전형적으로 은)을 포함한다. 통상적으로, 제2 전극의 두께는 50 nm 내지 250 nm이고, 더욱 통상적으로 100 nm 내지 200 nm이다. 예를 들어, 제2 전극의 두께는 150 nm일 수 있다.

[0145] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "두께"는 광전자 장치의 구성 요소의 평균 두께를 지칭한다.

[0146] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는

[0147] 제1 전극;

[0148] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0149] (a) 상기 페로브스카이트를 포함하는 박막;

[0150] 을 포함하는 광전자 장치이다.

[0151] 일부 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치는

[0152] 제1 전극;

[0153] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0154] (a) 반도체의 층; 및

[0155] (b) 상기 페로브스카이트;

[0156] 를 포함하는 광전자 장치이다.

[0157] 본 명세서에서 사용되는 용어 "반도체"는 도체와 절연체 사이의 중간 크기의 전기 전도성을 갖는 재료를 지칭한

다. 상기 반도체는 진성 반도체, n형 반도체 또는 p형 반도체일 수 있다. 반도체의 예는 페로브스카이트; 티타늄, 니오븀, 주석, 아연, 카드뮴, 구리 또는 납의 산화물; 안티몬, 구리, 아연, 철 또는 비스무트의 칼코게나이드 (예를 들어, 구리 술피드 및 철 술피드); 구리 아연 주석 칼코게나이드, 예를 들어 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)와 같은 구리 아연 주석 술피드 및 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe)와 같은 구리 아연 주석 황-셀레나이드; 구리 인듐 셀레나이드 (CIS)와 같은 구리 인듐 칼코게나이드; 구리 인듐 갈륨 셀레나이드 ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) (CIGS)와 같은 구리 인듐 갈륨 셀레나이드; 및 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드;를 포함한다. 추가적인 예들은 IV족 화합물 반도체 (예를 들어, 실리콘 카바이드); III-V족 반도체 (예를 들어, 갈륨 아세나이드); II-VI족 반도체 (예를 들어, 카드뮴 셀레나이드); I-VII족 반도체 (예를 들어, 구리(I) 클로라이드); IV-VI족 반도체 (예를 들어, 납 셀레나이드); V-VI족 반도체 (예를 들어, 비스무트 텔루라이드); 및 II-V족 반도체 (예를 들어, 카드뮴 아세나이드); 3원(ternary) 또는 4원(quaternary) 반도체 (예를 들어, 구리 인듐 셀레나이드, 구리 인듐 갈륨 디셀레나이드, 구리 아연 주석 술피드 또는 구리 아연 주석 술피드 셀레나이드 (CZTSSe))이다.

[0158] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치는, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) n형 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치이다.

[0159] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "n형 층"은 n형 물질, 또는 전자 수송 물질을 포함하는 층을 지칭한다.

[0160] 대안적으로, 본 발명의 광전자 장치는, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) p형 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치이다.

[0161] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "p형 층"은 p형, 또는 정공 수송 물질을 포함하는 층을 지칭한다.

[0162] 일 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치는,

[0163] 제1 전극;

[0164] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0165] (a) n형 층;

[0166] (b) 상기 페로브스카이트; 및

[0167] (c) p형 층;

[0168] 을 포함하는 광전자 장치이다.

[0169] 이 구현예의 광전자 장치는 상기 나열된 것들 중 어느 하나, 예를 들어 광전변환 소자일 수 있다. 상기 페로브스카이트는 전형적으로 감광제 재료(sensitizer material)이다.

[0170] 본 명세서에서 사용되는, 용어 "감광제(sensitizer)"는 광 유발된(photoinduced) 전하 생성, 광 방출 또는 전자 방출을 수행할 수 있는 재료를 지칭한다.

[0171] 종종, 상기 감광제는 전하(정공 또는 전자)를 또한 수송할 수 있다. 예를 들어, 상기 감광제가 상기 페로브스카이트인 경우, 상기 감광제는 전하를 또한 수송할 수 있다.

[0172] 통상적으로, n형 층은 금속 산화물 반도체를 포함하고 p형 층은 정공 수송 물질을 포함한다. 상기 금속 산화물 반도체 및 상기 정공 수송 물질은 본 명세서에 정의된 바와 같다.

[0173] 대안적으로, p형 층은 금속 산화물 반도체를 포함하고 n형 층은 전자 수송 물질을 포함한다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 반도체는 니켈, 몰리브덴, 구리 또는 바나듐의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 종종, 상기 전자 수송 물질은 풀러렌(fullerene) 또는 페릴렌(perylen) 또는 이들의 유도체, 풀러{[N,N0-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)-2,6-디일]-알트-5,50-(2,20-비티오펜)} (P(NDI2OD-T2)), 또는 전해질을 포함한다.

[0174] 일 구현예에서, 광전자 장치는 박막 장치일 수 있다. 통상적으로, n형 층은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀레나이드 또는 금속 텔루라이드를 포함할 것이다. 종종, 상기 금속 산화물은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, n형 층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , 또는 CdO 을 포함할 수

있다. 종종, 금속 산화물은 TiO_2 이다. 전형적으로, 상기 황화물은 카드뮴, 주석, 구리, 아연의 황화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 황화물은 FeS_2 , CdS 또는 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 일 수 있다. 통상적으로, 상기 셀레나이드는 카드뮴, 아연, 인듐 또는 갈륨의 셀레나이드 또는 이들의 혼합물일 것이다. 예를 들어, 상기 셀레나이드는 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 일 것이다. 전형적으로, 상기 텔루라이드는 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루라이드이다. 예를 들어, 상기 텔루라이드는 CdTe 일 수 있다.

[0175] 상기 광전자 장치는 터널 접합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광전자 장치는 다중 접합형 태양 전지 또는 탠덤형 전지일 수 있다.

[0176] 일 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치는

[0177] 제1 전극;

[0178] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0179] (a) 반도체의 다공성 층; 및

[0180] (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료;

[0181] 를 포함한 광전자 장치이다.

[0182] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) 반도체의 다공성 층; (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및 (c) 전하 수송 물질;을 포함한 광전자 장치이다.

[0183] 본 발명의 광전자 장치는, 예를 들어,

[0184] 제1 전극;

[0185] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된,

[0186] (a) p형 반도체의 다공성 층인, 반도체의 다공성 층;

[0187] (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및

[0188] (c) 전자 수송 물질인, 전하 수송 물질;

[0189] 을 포함하는 광전자 장치일 수 있다.

[0190] 통상적으로, 반도체의 다공성 층이 p형 반도체의 다공성 층인 경우, 상기 다공성 층은 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물을 포함한다. 예를 들어, 상기 다공성 층은 NiO , V_2O_5 , MoO_3 또는 CuO 를 포함할 수 있다.

[0191] 전형적으로, p형 반도체의 다공성 층은 p형 반도체의 조밀층과 접촉한다. 예를 들어, p형 반도체의 조밀층은 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물을 포함할 수 있다. 통상적으로, p형 반도체의 조밀층은 NiO , V_2O_5 , MoO_3 또는 CuO 를 포함한다.

[0192] 종종, 상기 전하 수송 물질이 전자 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 플러렌 또는 페릴렌, 또는 이들의 유도체, 또는 P(NDI2OD-T2)를 포함한다. 예를 들어, 상기 전하 수송 물질은 P(NDI2OD-T2)일 수 있다.

[0193] 대안적으로, 본 발명의 광전자 장치는

[0194] 제1 전극;

[0195] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0196] (a) n형 반도체의 다공성 층인, 반도체의 다공성 층

[0197] (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및

[0198] (c) 정공 수송 물질인, 전하 수송 물질

[0199] 을 포함하는 광전변환 소자일 수 있다.

[0200] 전형적으로, 상기 반도체의 다공성 층이 n형 반도체의 다공성 층인 경우, n형 반도체의 다공성 층은 티타늄, 주

석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 반도체의 상기 다공성 층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , 또는 CdO 를 포함할 수 있다. 종종, n형 반도체의 다공성 층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 메조다공성 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0201] 본 명세서에서 사용된, 용어 "메조다공성"은 다공성 층의 기공이 미시적이고 나노미터(nm) 단위로 유용하게 측정되는 크기를 갖는다는 것을 의미한다. "메조다공성" 구조 내에서 기공의 평균 크기는 예를 들어 1 nm 내지 100 nm, 또는 예를 들어 2 nm 내지 50 nm의 범위에서 어딘가에 있을 수 있다. 개별적인 기공은 상이한 크기일 수 있고 임의의 형태일 수 있다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "기공 크기"는 기공들의 크기를 정의한다. 구형 기공의 경우, 기공 크기는 구의 직경과 동일하다. 구형이 아닌 기공의 경우, 구의 부피가 비구형 기공의 부피와 동일하면, 기공 크기는 상기 구의 직경과 동일하다. 이러한 기공 크기의 정의는 상기 메조다공성 단일 결정 내의 기공 및 상기 다공성 템플레이트(template) 내의 기공에 적용된다.

[0202] 통상적으로, 반도체의 다공성 층이 n형 반도체의 다공성 층인 경우, 반도체의 다공성 층은 TiO_2 를 포함한다. 더욱 통상적으로, 상기 다공성 층은 메조다공성 TiO_2 를 포함한다.

[0203] 종종, n형 반도체의 다공성 층은 n형 반도체의 조밀층과 접촉한다. 통상적으로, n형 반도체의 조밀층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 전형적으로, n형 반도체의 조밀층은 TiO_2 를 포함한다. 통상적으로, n형 반도체의 조밀층은 두께가 50 nm 내지 200 nm이고, 전형적으로 두께가 약 100 nm이다.

[0204] 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 본 발명의 광전자 장치에서의 정공 수송 물질은 임의의 적합한 p형 반도체성 물질 또는 정공 수송 반도체성 물질일 수 있다. 전형적으로, 정공 수송 물질은 소분자계 또는 폴리머계 정공 전도체이다.

[0205] 전형적으로, 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 고체 상태 정공 수송 물질 또는 액상 전해질이다.

[0206] 종종, 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 폴리머형 또는 분자형 정공 수송체이다. 전형적으로, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD (2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-p-메톡시페닐아민)9,9'-스피로비플루오렌), P3HT (폴리(3-헥실티오펜)), PCPDTBT (폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-시클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일]]), PVK (폴리(N-비닐카바졸)), HTM-TFSI (1-헥실-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드), Li-TFSI (리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드) 또는 tBP (tert-부틸피리딘)을 포함한다. 통상적으로, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT 및 PVK로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD이다.

[0207] 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 예를 들어, 분자형 정공 수송체, 또는 폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 종종, 상기 전하 수송 물질은 분자형 정공 수송 물질, 폴리머 또는 코폴리머이고, 이들은 하기의 모이어티(moiety) 중 하나 이상을 포함한다: 티오펜, 페넬레닐, 디티아졸일, 벤조티아졸일, 디케토피롤로피롤일, 예톡시디티오펜, 아미노, 트리페닐아미노, 카보졸일, 에틸렌 디옥시티오펜, 디옥시티오펜 또는 플루오레닐.

[0208] 대안적으로, 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 무기 정공 수송체, 예를 들어, CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O , CuO 또는 CIS일 수 있다.

[0209] 일 구현예에서, 본 발명의 광전자 장치에서, 반도체의 다공성 층은 두께가 50 nm 내지 3 μm 이고, 예를 들어, 두께가 100 nm 내지 2 μm 일 수 있다. 종종, n형 반도체의 다공성 층은 두께가 0.6 μm 이다.

[0210] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 상기 제2 전극과 n형 반도체의 다공성 층 사이의 거리는 50 nm 내지 400 nm이고, 더욱 전형적으로 150 nm 내지 250 nm이다. 종종, 상기 제2 전극과 n형 반도체의 다공성 층 사이의 거리는 약 200 nm이다.

[0211] 종종, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 상기 장치의 $\text{AM1.5G } 100 \text{ mWcm}^{-2}$ 전력 변환 효율은 7.3% 이상이다. 전형적으로, 상기 장치의 $\text{AM1.5G } 100 \text{ mWcm}^{-2}$ 전력 변환 효율은 11.5% 이상이다.

- [0212] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 광전류는 15 mAcm^{-2} 이상이다. 더욱 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 광전류는 20 mAcm^{-2} 이상이다.
- [0213] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치에서, 페로브스카이트는 10분 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 24시간 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다.
- [0214] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트를 추가로 제공한다:
- [0215] $[A][B][X]_3$ (I)
- [0216] 상기 화학식 (I) 중,
- [0217] [A]는 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,
- [0218] (i) R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0219] (ii) R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0220] (iii) R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0221] (iv) R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0222] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;
- [0223] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이고;
- [0224] 통상적으로, 하기의 단서가 적용된다:
- [0225] (i) [A]가 $(CH_3NH_3)^+$ 인 유기 양이온이고 [B]가 Sn^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는, (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않으며;
- [0226] (ii) [A]가 $(CH_3NH_3)^+$ 인 유기 양이온이고 [B]가 Pb^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.
- [0227] 종종, 혼합 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트이다:
- [0228] $[A][B][X]_3$ (I)
- [0229] 상기 화학식 (I) 중,
- [0230] [A]는 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,
- [0231] (i) R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0232] (ii) R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0233] (iii) R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0234] (iv) R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0235] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;
- [0236] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이고;
- [0237] 통상적으로, 하기의 단서가 적용된다:
- [0238] (i) A가 $(CH_3NH_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Sn^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트

는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않거나, 또는 (c) 염소 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않으며;

[0239] (ii) A가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Pb^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.

[0240] 종종, 혼합 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트이다:

[0241] $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ (I)

[0242] 상기 화학식 (I) 중,

[0243] [A]는 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서,

[0244] (i) R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0245] (ii) R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0246] (iii) R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0247] (iv) R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0248] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;

[0249] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이고;

[0250] 단, (i) [A]가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 단일 유기 양이온이고 [B]가 Sn^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는, (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않으며; (ii) [A]가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 단일 유기 양이온이고 [B]가 Pb^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.

[0251] 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 1종의 2가 금속 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 2가 금속 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 1종 또는 2종의 서로 상이한 2가 금속 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 로 표시되는 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 로 표시되는 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 로 표시되는 1종 또는 2종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 할라이드 음이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 2종 또는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온을 포함할 수 있다.

[0252] 종종, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, [B]가 Pb^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온이고; [B]가 Sn^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온이다.

[0253] 전형적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 불소 이온이다.

[0254] 통상적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 상기 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온 중 1종은 불소 이온이다.

[0255] 전형적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, [X]는 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 X 및 X'이다. 전형적으로, 이들은 2종 또는 3종의 할라이드 음이온이고, 더욱 전형적으로 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 통상적으로 상기 할라이드 음이온은 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택되고, 예를 들어 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택된다. 대안적으로, [X]는 3종의 서로 상이한 할라이드 이온일 수 있다.

- [0256] 통상적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, [B]는 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} , 및 Eu^{2+} 로부터 선택된 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다. 더욱 통상적으로, [B]는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다.
- [0257] 전형적으로, [B]는 단일 2가 금속 양이온이다. 상기 단일 2가 금속 양이온은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} , 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 더욱 통상적으로, [B]는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 인 단일 2가 금속 양이온이다.
- [0258] 주로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 유기 양이온 중의 R_1 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_2 는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_3 는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_4 는 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어 R_1 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_2 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_3 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_4 은 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0259] 전형적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 로 표시되고, 여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬이다. R_5 는, 예를 들어, 메틸 또는 에틸일 수 있다. 전형적으로, R_5 는 메틸이다.
- [0260] 일 구현예에서, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이다:
- [0261] $\text{ABX}_{3-y}\text{X}'_y$ (II)
- [0262] 상기 화학식 (II) 중,
- [0263] A는 유기 양이온이고;
- [0264] B는 2가 금속 양이온이고;
- [0265] X는 제1 할라이드 음이온이고;
- [0266] X'는 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;
- [0267] y는 0.05 내지 2.95이고,
- [0268] 단,
- [0269] (i) A가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Sn^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 (a) 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않거나, 또는 (b) 브롬 이온 및 요오드 이온을 포함하지 않고;
- [0270] (ii) A가 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 인 유기 양이온이고 B가 Pb^{2+} 인 2가 금속 양이온인 경우, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 염소 이온 및 브롬 이온을 포함하지 않는다.
- [0271] 통상적으로, y는 0.5 내지 2.5이고, 예를 들어, 0.75 내지 2.25이다. 전형적으로, y는 1 내지 2이다.
- [0272] 전형적으로, X는 요오드 이온이고 X'은 불소 이온 또는 염소 이온이거나, 또는 X는 불소 이온이고 X'은 염소 이온, 브롬 이온 또는 요오드 이온이다.
- [0273] 종종 X 또는 X'은 요오드 이온이다.
- [0274] 전형적으로, B는 Sn^{2+} 가 아니다.
- [0275] 통상적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, X는 요오드 이온이고 X'은 불소 이온 또는 염소 이온이다.
- [0276] 더욱 통상적으로, X 또는 X'은 불소 이온이다.
- [0277] 전형적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, B는 Sn^{2+} 이다.

- [0278] 대안적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, B는 Pb^{2+} 이다.
- [0279] 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 종종 선택된다. 더욱 종종, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnF_2I$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 종종 선택된다. 통상적으로, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, 및 $CH_3NH_3SnF_2I$ 로부터 선택된다.
- [0280] 통상적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트는 10분 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 24시간 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다.
- [0281] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 혼합 할라이드 페로브스카이트를 추가로 제공한다:
- [0282] $[A][B][X]_3$ (I)
- [0283] 상기 화학식 (I) 중,
- [0284] [A]는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 로 표시되는 적어도 1종의 유기 양이온이고, 여기서
- [0285] (i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0286] (ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0287] (iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0288] (iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0289] [B]는 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고;
- [0290] [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0291] 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 1종의 2가 금속 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 2가 금속 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 1종 또는 2종의 서로 상이한 2가 금속 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 로 표시되는 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 로 표시되는 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 로 표시되는 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 또는 2종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 할라이드 음이온을 포함할 수 있고, 전형적으로 2종 또는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온을 포함할 수 있다.
- [0292] 전형적으로, [X]는 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온 X 및 X'이다. 전형적으로, 이들은 2종 또는 3종의 할라이드 음이온이고, 더욱 전형적으로 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 통상적으로 상기 할라이드 음이온은 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택되고, 예를 들어 염소 이온, 브롬 이온 및 요오드 이온으로부터 선택된다. 상기 할라이드 음이온은 예를 들어, 요오드 이온 및 브롬 이온일 수 있다. 대안적으로, [X]는 3종의 서로 상이한 할라이드 이온일 수 있다.
- [0293] 통상적으로, [B]는 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} , 및 Eu^{2+} 로부터 선택된 적어도 1종의 2가 금속 양이온이다. 더욱 통상적으로, [B]는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 적어도 1종의 2가 금속 양이온이고, 예를 들어, Pb^{2+} 이다.
- [0294] 전형적으로, [B]는 단일 2가 금속 양이온이다. 상기 단일 2가 금속 양이온은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ,

Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} , 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 더욱 통상적으로, [B]는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 인 단일 2가 금속 양이온이고, 예를 들어, Pb^{2+} 이다.

[0295] 주로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 유기 양이온 중의 R_5 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_6 는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_7 는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_8 는 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어 R_5 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_6 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_7 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_8 은 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0296] 전형적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트에서, 유기 양이온은 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 으로 표시된다.

[0297] 일 구현예에서, 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 화합물이다:

[0298] $\text{ABX}_{3z}\text{X}'_{3(1-z)}$ (IIa)

[0299] 상기 화학식 (IIa) 중,

[0300] A는 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 유기 양이온이고, 여기서

[0301] (i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0302] (ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0303] (iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0304] (iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0305] B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 금속 양이온이고;

[0306] X는 제1 할라이드 음이온이고;

[0307] X'는 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

[0308] z는 0 초과 내지 1 미만이다.

[0309] 통상적으로, z는 0.05 내지 0.95이고, 예를 들어, 0.1 내지 0.9이다. z는 예를 들어, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 또는 0.9일 수 있거나, 또는 이들 값들 중 어느 하나의 값으로부터 이들 값 중 임의의 다른 하나의 값까지의 범위일 수 있다(예를 들어 0.2 내지 0.7, 또는 0.1 내지 0.8).

[0310] 전형적으로, X는 요오드 이온이고 X'은 불소 이온, 브롬 이온 또는 염소 이온이며, 예를 들어, X는 요오드 이온이고 X'은 브롬 이온이다.

[0311] 전형적으로 B는 Pb^{2+} 이다.

[0312] 통상적으로, 상기 유기 양이온은 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 이고, 여기서, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 는 독립적으로 수소 및 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬로부터 선택된다. 예를 들어, 상기 유기 양이온은 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 일 수 있다.

[0313] 상기 혼합 할라이드 페로브스카이트는, 예를 들어 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CHNH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 을 가질 수 있고, 여기서 z는 0 초과 내지 1 미만이다. 통상적으로, z는 0.05 내지 0.95이고, 예를 들어, 0.1 내지 0.9이다. z는 예를 들어, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 또는 0.9일 수 있거나, 또는 z는 이들 값들 중 어느 하나의 값으로부터 이들 값 중 임의의 다른 하나의 값까지의 범위일 수 있다(예를 들어 z는 0.2 내지 0.7, 또는 0.1 내지 0.8일 수 있다).

[0314] 통상적으로, 본 발명의 혼합 할라이드 페로브스카이트는 10분 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 24시간 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다.

- [0315] 본 발명은 광전자 장치에서 감광제로서의 혼합 음이온 페로브스카이트의 용도를 추가로 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다. 상기 페로브스카이트는 본 명세서에 정의된 바와 같은 페로브스카이트이다.
- [0316] 종종, 본 발명의 용도에서, 상기 광전자 장치는 광전변환 소자이다.
- [0317] 대안적으로, 본 발명의 용도에서, 상기 광전자 장치는 발광 장치이고, 예를 들어, 발광 다이오드이다.
- [0318] 통상적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 상기 장치의 $AM1.5G\ 100mWcm^{-2}$ 전력 변환 효율은 7.3% 이상이다. 전형적으로, 상기 장치의 $AM1.5G\ 100mWcm^{-2}$ 전력 변환 효율은 11.5% 이상이다.
- [0319] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 광전류는 $15\ mAcm^{-2}$ 이상이다. 더욱 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치는 광전변환 소자이고, 여기서 광전류는 $20\ mAcm^{-2}$ 이상이다.
- [0320] 또한, 본 발명은 혼합 음이온 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치용 감광 재료(photosensitizing material)를 제공하며, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함한다. 상기 페로브스카이트는 본 명세서에 정의된 바와 같은 페로브스카이트이다.
- [0321] 본 발명의 광전자 장치는 캡슐화된(encapsulated) 금속 나노입자를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 광전자 장치는 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 캡슐화된 금속 나노입자를 더 포함할 수 있다.
- [0322] 본 발명의 장치에 사용된 혼합 음이온 페로브스카이트, 즉 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 2종 이상의 서로 상이한 음이온을 포함하는 페로브스카이트는, 하기 화합물들을 혼합하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:
- [0323] (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 (a) 제1 화합물;과
- [0324] (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 (b) 제2 화합물;
- [0325] 여기서,
- [0326] 상기 제1 양이온 및 상기 제2 양이온은 본 명세서에서 정의된 바와 같고;
- [0327] 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택되는 서로 상이한 음이온이다. 전형적으로, 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온으로부터 선택된 서로 상이한 음이온이다.
- [0328] 대안적으로, 상기 공정은 (1) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 (a) 제1 화합물을 (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 (b) 제2 화합물로 처리하여 제1 생성물을 생성하는 단계로서, 상기 제1 양이온 및 상기 제2 양이온은 본 명세서에서 정의된 바와 같고; 상기 제1 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택되는 단계; (2) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 (a) 제1 화합물을 (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 (b) 제2 화합물로 처리하여 제2 생성물을 생성하는 단계로서, 상기 제1 양이온 및 상기 제2 양이온은 본 명세서에서 정의된 바와 같고; 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택되는 단계;를 포함할 수 있다. 통상적으로, 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 서로 상이한 음이온이다. 전형적으로, 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 서로 상이한 음이온이다. 상기 공정은 통상적으로 제1 양의 상기 제1 생성물을 제2 양의 상기 제2 생성물로 처리하는 단계로서, 상기 제1 양 및 상기 제2 양은 동일하거나 상이할 수 있는 단계를 더 포함한다.
- [0329] 상기 공정에 의해 제조된 혼합 음이온 페로브스카이트는 추가의 양이온 또는 추가의 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정은 추가의 양이온 또는 추가의 음이온을 포함하는 추가의 화합물을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정은 (a)와 (b)를 (c) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제3 화합물; 또는 (d) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제4 화합물과 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0330] 전형적으로, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 혼합 음이온 페로브스카이트 중의 제2 양이온은 금속 양이온이다. 더욱 전형적으로, 상기 제2 양이온은 2가 금속 양이온이다. 예를 들어, 상기 제1 양이온은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Y^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 통상적으로, 상기 제2 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된다.
- [0331] 종종, 상기 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 혼합 음이온 페로브스카이트 중의 제1 양이온은 유기 양이온이다.
- [0332] 통상적으로, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 을 가지며, 여기서,
- [0333] R_1 은 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0334] R_2 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0335] R_3 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;
- [0336] R_4 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [0337] 주로, 유기 양이온에서, R_1 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_2 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_3 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_4 은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어, R_1 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_2 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R^3 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_4 은 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0338] 대안적으로, 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 을 가질 수 있고, 여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬이다. 예를 들어, R_5 는 메틸 또는 에틸일 수 있다. 전형적으로, R_5 는 메틸이다.
- [0339] 다른 구현예에서, 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 을 가질 수 있고, 여기서 R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다. 유기 양이온은 예를 들어, $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 일 수 있고 여기서, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 는 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 및 비치환 또는 치환된 아릴로부터 선택된다. 예를 들어, 유기 양이온은 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 일 수 있다.
- [0340] 전형적으로, 유기 양이온에서의 R_5 는 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_6 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_7 은 수소, 메틸 또는 에틸이고, R_8 은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들어, R_5 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_6 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_7 은 수소 또는 메틸일 수 있고, R_8 은 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0341] 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 통상적으로 혼합 할라이드 페로브스카이트이고, 여기서 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온은 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0342] 전형적으로, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물이고:
- [0343]
$$[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3 \text{ (I)}$$
- [0344] 상기 화학식 (I) 중,
- [0345] [A]는 적어도 1종의 유기 양이온이고;
- [0346] [B]는 적어도 1종의 금속 양이온이고;
- [0347] [X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이고;

- [0348] 상기 공정은
- [0349] (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 (a) 제1 화합물;과
- [0350] (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 (b) 제2 화합물;
- [0351] 를 혼합하는 단계를 포함하고,
- [0352] 여기서,
- [0353] 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택되는 서로 상이한 음이온이다.
- [0354] 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 1종의 금속 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 금속 양이온을 포함할 수 있으며, 전형적으로는 1종 또는 2종의 서로 상이한 금속 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 1종의 유기 양이온을 포함하거나, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있으며, 전형적으로는 1종 또는 2종의 서로 상이한 유기 양이온을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들어, 2종, 3종 또는 4종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있고, 전형적으로, 2종 또는 3종의 서로 상이한 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 공정은 양이온 및 음이온을 포함하는 추가의 화합물을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0355] 전형적으로, [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 따라서, 상기 제1 음이온 및 상기 제2 음이온은 전형적으로 할라이드 음이온이다. 대안적으로, [X]는 3종의 서로 상이한 할라이드 이온일 수 있다. 따라서, 상기 공정은 제3 화합물을 상기 제1 화합물 및 제2 화합물과 혼합하는 단계를 포함할 수 있고, 여기서 상기 제3 화합물은 (i) 양이온 및 (ii) 제3 할라이드 음이온을 포함하고, 여기서 상기 제3 음이온은 상기 제1 할라이드 음이온 및 상기 제2 할라이드 음이온과 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0356] 종종, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 (IA)의 페로브스카이트 화합물이고:
- [0357] $AB[X]_3$ (IA)
- [0358] 상기 화학식 (IA) 중,
- [0359] A는 유기 양이온이고;
- [0360] B는 금속 양이온이고;
- [0361] [X]는 상기 2종 이상의 서로 상이한 음이온이고;
- [0362] 상기 공정은
- [0363] (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 할라이드 음이온을 포함하는 (a) 제1 화합물;과
- [0364] (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 할라이드 음이온을 포함하는 (b) 제2 화합물;
- [0365] 를 혼합하는 단계를 포함하고,
- [0366] 여기서,
- [0367] 상기 제1 할라이드 음이온 및 상기 제2 할라이드 음이온은 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0368] 통상적으로, [X]는 2종 이상의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 바람직하게는, [X]는 2종 또는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 더 바람직하게는, 2종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다. 다른 구현예에서, [X]는 3종의 서로 상이한 할라이드 음이온이다.
- [0369] 전형적으로, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이고:
- [0370] $ABX_{3-y}X'_y$ (II)
- [0371] 상기 화학식 (II) 중,
- [0372] A는 유기 양이온이고;

- [0373] B는 금속 양이온이고;
- [0374] X는 제1 할라이드 음이온이고;
- [0375] X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;
- [0376] y는 0.05 내지 2.95이고;
- [0377] 상기 공정은
- [0378] (i) 금속 양이온 및 (ii) X를 포함하는 (a) 제1 화합물;과
- [0379] (i) 유기 양이온 및 (ii) X'을 포함하는 (b) 제2 화합물;
- [0380] 를 혼합하는 단계를 포함하고,
- [0381] 여기서,
- [0382] 상기 X'은 상기 X와 상이하고;
- [0383] 상기 혼합물 중에서 X 대 X'의 비는 (3-y):y이다.
- [0384] 상기 X 대 X'의 비가 (3-y):y와 동일하도록 하기 위해, 상기 공정은 추가의 화합물을 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물과 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 공정은 제3 화합물을 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물과 혼합하는 단계를 포함할 수 있고, 여기서 상기 제3 화합물은 (i) 금속 양이온 및 (ii) X'을 포함한다. 대안적으로, 상기 공정은 제3 화합물을 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물과 혼합하는 단계를 포함할 수 있고, 여기서 상기 제3 화합물은 (i) 유기 양이온 및 (ii) X를 포함한다.
- [0385] 통상적으로, y는 0.5 내지 2.5이고, 예를 들어 0.75 내지 2.25이다. 전형적으로, y는 1 내지 2이다.
- [0386] 전형적으로, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 제1 화합물은 BX_2 이고 상기 제2 화합물은 AX' 이다.
- [0387] 종종, 제2 화합물은 화학식 (R_5NH_2) (여기서, R_5 는 수소, 또는 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬이다)의 화합물을 화학식 HX' 의 화합물과 반응시킴으로써 제조된다. 전형적으로, R_5 는 메틸 또는 에틸일 수 있고, 종종 R_5 는 메틸이다.
- [0388] 통상적으로, 화학식 (R_5NH_2) 의 화합물 및 화학식 HX' 의 화합물은 1:1의 몰비로 반응한다. 종종, 반응은 질소 분위기하에서 그리고 통상적으로 무수 에탄올 중에서 일어난다. 전형적으로, 무수 에탄올은 약 200 프루프(proof)이다. 더욱 전형적으로, 15 내지 30 ml의 화학식 (R_5NH_2) 의 화합물이 통상적으로 질소 분위기 하에 무수 에탄올 50 내지 150 ml 중에서, 약 15 내지 15 ml의 HX' 와 반응한다. 또한, 상기 공정은 상기 혼합 음이온 페로브스카이트를 회수하는 단계를 포함할 수 있다. 회전 증발기가 결정형 AX' 을 추출하기 위해 종종 사용된다.
- [0389] 통상적으로, 제1 화합물 및 제2 화합물의 혼합 단계는 제1 화합물 및 제2 화합물을 용매에 용해하는 단계이다. 상기 제1 화합물 및 상기 제2 화합물은 1:20 내지 20:1의 비율, 전형적으로 1:1의 비율로 용해될 수 있다. 전형적으로 상기 용매는 디메틸포름아미드(DMF) 또는 물이다. 금속 양이온이 Pb^{2+} 인 경우, 상기 용매는 통상적으로 디메틸포름아미드이다. 금속 양이온이 Sn^{2+} 인 경우, 상기 용매는 통상적으로 물이다. 용매로서 DMF 또는 물의 사용은 이러한 용매들이 매우 휘발성이 아니기 때문에 유리하다.
- [0390] 종종, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, [B]가 Pb^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 다른 할라이드 음이온 중 1종은 요오드 이온 또는 브로마이드 이온이고; [B]가 Sn^{2+} 인 단일 금속 양이온인 경우, 상기 2종 이상의 서로 다른 할라이드 음이온 중 1종은 브로마이드 이온이다.
- [0391] 전형적으로, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, X 또는 X'은 요오드 이온이다. 대안적으로, X 또는 X'은 브로마이드 이온이다.
- [0392] 종종, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$,

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택된 페로브스카이트이다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택된다. 더욱 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택된다. 통상적으로, 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 로부터 선택된다.

[0393] 일부 구현예에서, 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 화합물이고:

[0394] $\text{ABX}_{3z}\text{X}'_{3(1-z)}$ (IIa)

[0395] 상기 화학식 (IIa) 중,

[0396] A는 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 유기 양이온이고, 여기서 (i) R_5 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; (ii) R_6 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; (iii) R_7 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고; (iv) R_8 는 수소, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 비치환 또는 치환된 아릴이고;

[0397] B는 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된 금속 양이온이고;

[0398] X는 제1 할라이드 음이온이고;

[0399] X'은 상기 제1 할라이드 음이온과 상이한 제2 할라이드 음이온이고;

[0400] z는 0 초과 내지 1 미만이고;

[0401] 상기 공정은

[0402] (1) (i) 금속 양이온 및 (ii) X를 포함하는 (a) 제1 화합물을 (i) 유기 양이온 및 (ii) X를 포함하는 (b) 제2 화합물로 처리하여 제1 생성물을 생성하는 단계;

[0403] (2) (i) 금속 양이온 및 (ii) X'을 포함하는 (a) 제1 화합물을 (i) 유기 양이온 및 (ii) X'을 포함하는 (b) 제2 화합물로 처리하여 제2 생성물을 생성하는 단계; 및

[0404] (3) 제1 양의 상기 제1 생성물을 제2 양의 상기 제2 생성물로 처리하는 단계로서, 상기 제1 양 및 상기 제2 양은 동일하거나 상이할 수 있는 단계;

[0405] 를 포함한다.

[0406] 통상적으로 z는 0.05 내지 0.95이다. z는 이전의 본원 명세서에 추가로 정의된 바와 같을 수 있다.

[0407] 혼합 음이온 페로브스카이트의 제조 공정에서, 상기 페로브스카이트는, 예를 들어, 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 을 가질 수 있고, 여기서 z는 앞에서 정의된 바와 같다.

[0408] 광전자 장치의 제조 공정은 통상적으로 광전변환 소자; 포토다이오드; 포토트랜지스터; 광전자 증배관; 광저항기; 광검출기; 감광성 검출기; 고체 상태 3극관; 배터리 전극; 발광 장치; 발광 다이오드; 트랜지스터; 태양 전지; 레이저; 및 다이오드 주입 레이저;로부터 선택되는 장치의 제조 공정이다. 전형적으로, 상기 광전자 장치는 광전변환 소자이다.

[0409] 통상적으로, 광전자 장치의 제조 공정은 통상적으로 광전변환 소자의 제조 공정이다. 더욱 통상적으로, 상기 장치는 태양 전지이다.

[0410] 대안적으로, 광전자 장치의 제조 공정은 발광 장치, 예를 들어 발광 다이오드의 제조 공정일 수 있다.

- [0411] 광전자 장치의 제조 공정으로서, 상기 광전자 장치가
- [0412] 제1 전극;
- [0413] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된
- [0414] (a) 상기 페로브스카이트
- [0415] 를 포함하는 제조 공정은 통상적으로
- [0416] (i) 제1 전극을 제공하는 단계;
- [0417] (ii) 상기 페로브스카이트를 퇴적하는 단계; 및
- [0418] (iii) 제2 전극을 제공하는 단계;
- [0419] 를 포함한다.
- [0420] 통상의 기술자가 이해할 수 있는 바와 같이, 광전자 장치의 제조 공정은 제조되는 광전자 장치에 따라 달라질 것이고, 특히 상기 장치의 다양한 구성 요소에 따라 달라질 것이다. 하기에서 검토하고 예시되는 공정은 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) n형 층; (b) 상기 페로브스카이트; 및 (c) p형 층을 포함하는 광전자 장치의 제조 공정이다. 그러나, 통상의 기술자가 이해할 수 있는 바와 같이, 동일한 공정이 사용되어 다른 구성 요소 및 다른 층 구조를 갖는, 본 발명의 다른 장치를 제조할 수 있다. 이들은 예를 들어, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) 상기 페로브스카이트를 포함하는 박막을 포함하는 본 발명의 광전자 장치를 포함한다. 또한, 본 명세서에 설명된 공정은 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) 반도체의 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치, 또는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) n형 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 광전자 장치, 또는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) n형 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트;를 포함할 수 있는 광전자 장치, 또는, 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 (a) p형 층; 및 (b) 상기 페로브스카이트;를 포함하는 광전자 장치를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0421] 광전자 장치의 제조 공정으로서, 상기 광전자 장치가
- [0422] 제1 전극;
- [0423] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된
- [0424] (a) n형 재료의 층;
- [0425] (b) 상기 페로브스카이트;
- [0426] (c) p형 재료의 층;
- [0427] 을 포함하는 제조 공정은 통상적으로
- [0428] (i) 제1 전극을 제공하는 단계;
- [0429] (ii) n형 층을 퇴적하는 단계;
- [0430] (iii) 상기 페로브스카이트를 퇴적하는 단계
- [0431] (iv) p형 층을 퇴적하는 단계;
- [0432] (v) 제2 전극을 제공하는 단계;
- [0433] 를 포함한다.
- [0434] 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 애노드 및 캐소드이고, 이들 중 하나 또는 모두는 투명하여 광의 유입을 가능하게 한다. 본 발명의 광전자 장치의 제1 전극 및 제2 전극의 선택은 구조 유형에 따라 달라질 수 있다. 전형적으로, n형 층은 산화주석 위에 퇴적되고, 더욱 전형적으로는 불소 도핑된 산화 주석(FTO) 애노드 위에 퇴적되며, 이는 통상적으로 투명 또는 반투명 재료이다. 따라서, 제1 전극은 통상적으로 투명 또는 반투명이고 전형적으로 FTO를 포함한다. 통상적으로, 제1 전극의 두께는 200 nm 내지 600 nm이고, 더욱 통상적으로, 300 nm 내지 500 nm이다. 예를 들어 두께는 400 nm일 수 있다. 전형적으로, FTO는 유리 시트 위에 코팅된다. 종종,

FTO 코팅된 유리 시트는 아연 분말 및 산으로 식각되어 요구된 전극 패턴을 생성한다. 통상적으로 산은 HCl이다. 종종 HCl의 농도는 약 2 몰농도이다. 전형적으로, 상기 시트는 세척된 후 통상적으로 산소 플라즈마 하에서 처리되어 임의의 유기 잔류물을 제거한다. 통상적으로, 산소 플라즈마 하에서 1 시간 이하, 전형적으로 약 5분 동안 처리된다.

[0435] 통상적으로, 제2 전극은 높은 일함수 금속, 예를 들어 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함하고 전형적으로 은을 포함한다. 통상적으로, 제2 전극의 두께는 50 nm 내지 250 nm이고, 더욱 통상적으로 100 nm 내지 200 nm이다. 예를 들어, 제2 전극의 두께는 150 nm일 수 있다.

[0436] 통상적으로, n형 층은 금속 산화물 반도체를 포함하고 p형 층은 정공 수송 물질을 포함한다. 상기 금속 산화물 반도체 및 상기 정공 수송 물질은 본 명세서에 정의된 바와 같다.

[0437] 대안적으로, p형 층은 금속 산화물 반도체를 포함하고 n형 층은 전자 수송 물질을 포함한다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 반도체는 니켈, 몰리브덴, 구리 또는 바나듐의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 종종, 상기 전자 수송 물질은 풀러렌 또는 페릴렌 또는 이들의 유도체, 또는 P(NDI2OD-T2)을 포함한다. 예를 들어, 상기 전자 수송 물질은 P(NDI2OD-T2)일 수 있다.

[0438] 일 구현예에서, 광전자 장치는 박막 장치일 수 있다. 통상적으로, n형 층은 금속의 산화물, 황화물, 셀레나이드 또는 텔루라이드를 포함할 수 있다. 종종, 상기 금속 산화물은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, n형 층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , 또는 CdO 를 포함할 수 있다. 종종, 금속 산화물은 TiO_2 이다. 전형적으로, 상기 황화물은 카드뮴, 주석, 구리, 아연의 황화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 황화물은 FeS_2 , CdS 또는 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 일 수 있다. 통상적으로, 상기 셀레나이드는 카드뮴, 아연, 인듐 또는 갈륨의 셀레나이드 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 셀레나이드는 Cu(In,Ga)Se_2 일 수 있다. 전형적으로, 상기 텔루라이드는 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루라이드이다. 예를 들어, 상기 텔루라이드는 CdTe 일 수 있다.

[0439] 상기 광전자 장치는 터널 접합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 광전자 장치는 다중 접합형 태양 전지 또는 탠덤형 전지일 수 있다.

[0440] 광전변환 소자의 제조 공정의 일 구현예에서, 상기 소자는

[0441] 제1 전극;

[0442] 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된

[0443] (a) 반도체의 다공성 층; 및

[0444] (b) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료; 및

[0445] (c) 전하 수송 물질;

[0446] 을 포함하고,

[0447] 상기 공정은

[0448] (i) 제1 전극을 제공하는 단계;

[0449] (ii) 반도체의 다공성 층을 퇴적하는 단계;

[0450] (iii) 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계;

[0451] (iv) 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계; 및

[0452] (v) 제2 전극을 제공하는 단계;

[0453] 를 포함한다.

[0454] 통상적으로, 상기 반도체의 다공성 층은 티타늄, 알루미늄, 주석, 아연 또는 마그네슘의 산화물을 포함한다. 상기 다공성 층은 티타늄, 알루미늄, 주석, 아연 또는 마그네슘의 산화물의 혼합물을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 다공성 층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카

드륨의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 상기 층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , 또는 CdO 를 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 반도체의 다공성 층은 TiO_2 를 포함한다. 더욱 전형적으로, 반도체의 상기 다공성 층은 메조다공성 TiO_2 를 포함한다.

[0455]

금속 산화물 페이스트(paste)는 전형적으로 금속 산화물의 다공성 층을 제조하는 데 사용된다. 더욱 전형적으로, TiO_2 나노입자 페이스트가 사용된다. 반도체의 다공성 층의 퇴적은 통상적으로 상기 페이스트를 닥터블레이드(doctor-blade) 코팅, 스크린 인쇄 또는 스핀 코팅하는 것을 포함한다. 반도체의 다공성 층은 통상적으로 두께가 50 nm 내지 3 μm 이고, 예를 들어 두께가 200 nm 내지 2 μm 일 수 있다. 종종, 상기 층의 두께는 0.6 μm 일 수 있다. 통상적으로, n형 반도체의 다공성 층을 퇴적하는 단계에서, 상기 층은 400℃ 내지 600℃의 제1 온도로 가열되고, 전형적으로 약 500℃의 온도로 가열된다. 반도체의 다공성 층의 온도는, 전형적으로 15 내지 45분의 일정 시간에 걸쳐, 전형적으로 약 30분에 걸쳐, 상기 제1 온도로 서서히 증가한다.

[0456]

전형적으로, 반도체의 다공성 층을 퇴적하는 단계는 반도체의 층을 표면 처리하는 단계를 더 포함한다. 표면 처리 단계는 상기 반도체의 다공성 층 중 상기 감광제의 패킹(packaging)을 향상시키는 데 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 표면 처리 단계는 상기 반도체의 층 중 상기 감광제 사이에 차단층을 제공할 수 있다. C_{60} 의 자기 조립된 단일층이 상기 차단층으로 사용될 수 있다. 종종, 표면 처리 단계에 사용된 조성물은 C_{60} , 금속 염화물, 금속 산화물, 염료 및 CDCA로부터 선택될 수 있다. 상기 금속 산화물은, 예를 들어, MgO , SiO_2 , NiO 및 Al_2O_3 로부터 선택될 수 있다. 종종, 상기 금속 염화물은 화학식 MY_4 를 가지며, 여기서 M은 금속 양이온이고, 전형적으로 Ti^{4+} 이고 X는 할라이드 음이온이고, 전형적으로 염소 이온이다. 통상적으로, 반도체의 층을 금속 염화물의 용액에 둔다. 종종, 상기 용액은 0.005 내지 0.03 M의 TiCl_4 수용액이다. 더욱 종종, 상기 용액은 약 0.015 M의 TiCl_4 수용액이다. 통상적으로, 상기 n형 반도체의 층을 30분 내지 2 시간 동안, 전형적으로 약 1 시간 동안 용액에 둔다. 통상적으로, 상기 용액은 50℃ 내지 100℃의 제1 온도, 전형적으로 약 70℃의 제1 온도에 있다. 종종, 상기 반도체의 층을 화학식 MY_4 의 용액에 둔 후, 상기 층을 세척하는 데, 전형적으로 탈이온수로 세척한다. 이후 상기 반도체의 층은 공기 중에서 건조되고 및/또는 적어도 500℃의 제2 온도로 가열되고, 전형적으로 500℃ 내지 600℃의 제2 온도로 가열될 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체의 층은 약 500℃의 제2 온도로 가열될 수 있다. n형 반도체의 층을 적어도 30분의 기간 동안 제2 온도에서 체류하도록 방지한다. 전형적으로 체류 시간은 30분 내지 2 시간, 통상적으로 약 45분이다. 종종, 반도체의 층이 제2 온도에 있는 경우, 상기 층은 공기의 흐름에 노출된다. 통상적으로, 이후 상기 반도체의 층을 50℃ 내지 150℃의 제3 온도, 전형적으로 약 70℃의 제3 온도로 냉각한다. 통상적으로, 상기 반도체의 층을 5 시간 내지 24 시간 동안, 전형적으로 약 12 시간 동안 염료 용액에 방지한다.

[0457]

반도체의 층은 전형적으로 반도체의 조밀층 위에 퇴적된다. 통상적으로, 상기 반도체의 조밀층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 상기 층은 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , 또는 CdO 를 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 반도체의 조밀층은 TiO_2 를 포함한다. 종종, 조밀층은 제1 전극 위에 퇴적된다. 따라서, 광전변환 소자의 제조 공정은 통상적으로 반도체의 조밀층을 퇴적하는 단계를 포함한다.

[0458]

반도체의 조밀층을 퇴적하는 단계는, 예를 들어, 반도체의 조밀층을 에어로졸 스프레이 열분해(aerosol spray pyrolysis) 퇴적에 의해 퇴적하는 단계를 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 에어로졸 스프레이 열분해 퇴적은 통상적으로, 200℃ 내지 300℃의 온도에서, 종종 약 250℃의 온도에서의 티타늄 디이소프로폭시드 비스(아세틸 아세토네이트)를 포함하는 용액의 퇴적을 포함한다. 통상적으로 상기 용액은 티타늄 디이소프로폭시드 비스(아세틸 아세토네이트) 및 에탄올을 전형적으로 1:5 내지 1:20의 비, 더욱 전형적으로 약 1:10의 비로 포함한다.

[0459]

종종, 반도체의 조밀층을 퇴적하는 단계는 두께가 50 nm 내지 200 nm, 전형적으로 두께가 약 100 nm인, 반도체의 조밀층을 퇴적하는 단계이다.

[0460]

상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계에서, 상기 페로브스카이트는 본 명세서에 설명된 바와 같은 페로브스카이트이다. 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계는 통상적으로 반도체의 다공성 층 위에 감광제를 퇴적하는 단계를 포함한다. 종종 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계는 상기 페로브스카이트를 스핀 코팅하는 단계를 포함한다. 상기 스핀 코팅은 통상적으로 공기 중에서 수

행되는 데, 전형적으로 1000 내지 2000 rpm의 속도, 더욱 전형적으로 약 1500 rpm의 속도로 및/또는 종종 15 내지 60초의 기간 동안, 통상적으로 약 30초의 시간 동안 수행된다. 상기 감광제를 통상적으로 스핀 코팅 전에 용매에 둔다. 통상적으로 상기 용매는 DMF이고 전형적으로 사용되는 용액의 부피는 1 내지 200 μl , 더욱 전형적으로 20 내지 100 μl 이다. 상기 용액의 농도는 종종 1 내지 50 vol%, 통상적으로 5 내지 40 vol%의 페로브스카이트이다. 상기 용액은, 예를 들어, 스핀 코팅하기 전에 반도체의 다공성 층의 층 위에 분배될 수 있고, 약 5 내지 50초, 전형적으로 약 20초의 기간 동안 방치한다. 상기 감광제를 스핀 코팅한 후 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제의 층을 전형적으로 75°C 내지 125°C의 온도에, 더욱 전형적으로 약 100°C의 온도에 둔다. 종종, 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제의 층을 이후 통상적으로 적어도 30분의 기간 동안, 더욱 통상적으로 30 내지 60분의 기간 동안 상기 온도에 방치한다. 종종, 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제의 층을 이 온도에서 약 45분의 기간 동안 방치한다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제의 층은 색이 변할 것인 데, 예를 들어, 연한 노랑에서 어두운 갈색으로 변할 것이다. 상기 색 변화는 원하는 감광제 층의 형성을 나타내는 데 사용될 수 있다.

[0461] 통상적으로, 상기 감광제 층의 상기 페로브스카이트는 10분 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다. 전형적으로, 상기 페로브스카이트는 24 시간 이상의 일정 시간 동안 산소 또는 수분에 노출되는 경우 분해되지 않는다.

[0462] 종종 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계는, 상기 페로브스카이트 및 단일 음이온 페로브스카이트를 퇴적하는 단계를 포함할 수 있는 데, 이때, 상기 단일 음이온 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온 및 할라이드 음이온 및 칼코게나이드 음이온으로부터 선택된 음이온을 포함하고, 여기서 상기 제1 양이온 및 상기 제2 양이온은 상기 혼합 음이온 페로브스카이트에 대하여 본 명세서에 정의된 바와 같다. 예를 들어, 상기 감광제는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 포함할 수 있다.

[0463] 대안적으로, 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계는, 하나보다 많은 페로브스카이트를 퇴적하는 단계를 포함할 수 있는 데, 이때, 각각의 페로브스카이트는 혼합 음이온 페로브스카이트이고, 여기서 상기 혼합 음이온 페로브스카이트는 본 명세서에 정의된 바와 같다. 예를 들어, 상기 감광제는 2종 또는 3종의 상기 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 상기 감광제는 2종의 페로브스카이트를 포함할 수 있고, 여기서 페로브스카이트 모두는 혼합 음이온 페로브스카이트이다. 예를 들어, 상기 감광제는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 를 포함할 수 있다.

[0464] 추가의 대안으로서, 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제를 퇴적하는 단계는 적어도 하나의 페로브스카이트, 예를 들어, 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3-2z}\text{Br}_{2z}$ 을 갖는 적어도 하나의 페로브스카이트를 퇴적하는 단계를 포함할 수 있다.

[0465] 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계는 통상적으로 고체 상태 정공 수송 물질 또는 액상 전해질인 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계를 포함한다. 본 발명의 광전자 장치에서 정공 수송 물질은 임의의 적합한 n형 반도체 물질 또는 전자 수송 반도체 물질, 또는 임의의 p형 반도체 물질 또는 정공 수송 반도체 물질일 수 있다.

[0466] 상기 전하 수송 물질이 전자 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 플러렌 또는 페틸렌, 또는 이들의 유도체, 폴리{[N,N0-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)-2,6-디일]-알트-5,50-(2,20-비티오펜)}(P(NDI2OD-T2)) 또는 전해질을 포함할 수 있다.

[0467] 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 본 발명의 광전자 장치에서 상기 정공 수송 물질은 소분자계 또는 폴리머계 정공 전도체일 수 있다.

[0468] 전형적으로 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 고체 상태 정공 수송 물질 또는 액상 전해질이다.

[0469] 종종, 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 폴리머형 또는 분자형 정공 수송 체이다. 전형적으로, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD (2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-p-메톡시페닐아민)9,9'-스피로비플루오렌), P3HT (폴리(3-헥실티오펜)), PCPDTBT (폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-시클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일]]), PVK (폴리(N-비닐카바졸)), HTM-TFSI (1-헥실-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드), Li-TFSI (리튬 비스(트리플루오로메탄술포

닐)이미드) 또는 tBP (tert-부틸피리딘)을 포함한다. 통상적으로, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT 및 PVK로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD이다.

[0470] 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은, 예를 들어, 분자형 정공 수송체, 또는 폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 종종, 상기 전하 수송 물질은 분자형 정공 수송 물질, 폴리머 또는 코폴리머이고, 이들은 하기의 모이어티 중 하나 이상을 포함한다: 티오펜, 페닐레닐, 디티아졸일, 벤조티아졸일, 디케토피롤로피롤일, 에톡시디티오펜, 아미노, 트리페닐아미노, 카보졸일, 에틸렌 디옥시티오펜, 디옥시티오펜 또는 플루오레닐.

[0471] 대안적으로, 상기 전하 수송 물질이 정공 수송 물질인 경우, 상기 전하 수송 물질은 무기 정공 수송체, 예를 들어, CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS일 수 있다.

[0472] 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계 전에, 상기 전하 수송 물질은 종종 용매, 전형적으로 클로로벤젠에 용해된다. 통상적으로 클로로벤젠의 농도는 150 내지 225 mg/ml이고, 더욱 통상적으로 상기 농도는 약 180 mg/ml이다. 전형적으로, 상기 전하 수송 물질은 75℃ 내지 125℃의 온도, 더욱 전형적으로 약 100℃의 온도의 용매에 용해된다. 통상적으로 상기 전하 수송 물질은 25분 내지 60분의 기간 동안, 더욱 통상적으로 약 30분의 기간 동안 용해된다. 첨가제가 상기 전하 수송 물질에 첨가될 수 있다. 상기 첨가제는 예를 들어, tBP, Li-TFSi, 이온성 액체 또는 혼합 할라이드(들)을 갖는 이온성 액체일 수 있다.

[0473] 통상적으로, 상기 전하 수송 물질은 스피로-OMeTAD이다. 종종, tBP는 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계 전에, 상기 전하 수송 물질에 또한 첨가된다. 예를 들어, tBP는 tBP:스피로-OMeTAD의 부피:질량 비가 1:20 내지 1:30 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 이 되도록 첨가될 수 있다. 전형적으로, tBP는 tBP:스피로-OMeTAD의 부피:질량 비가 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 이도록 첨가될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, Li-TFSi는 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계 전에 정공 수송 물질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, Li-TFSi는 Li-TFSi:스피로-OMeTAD의 부피:질량 비가 1:5 내지 1:20 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 이 되도록 첨가될 수 있다. 통상적으로, Li-TFSi는 Li-TFSi:스피로-OMeTAD의 부피:질량 비가 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 이도록 첨가될 수 있다.

[0474] 전하 수송 물질을 퇴적하는 단계는 종종 상기 전하 수송 물질을 포함하는 용액을 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 재료 위에 스핀 코팅하는 단계를 포함한다. 통상적으로, 스핀 코팅하기 전에, 전하 수송 물질을 포함하는 소량의 용액이 상기 페로브스카이트를 포함하는 감광제 위에 퇴적된다. 상기 소량은 통상적으로 5 내지 100 μl , 더욱 통상적으로 20 내지 70 μl 이다. 상기 전하 수송 물질을 포함하는 용액은 스핀 코팅하기 전에, 전형적으로 적어도 5초, 더욱 전형적으로 5 내지 60초 동안 방치된다. 예를 들어, 상기 전하 수송 물질을 포함하는 용액은 스핀 코팅하기 전에 약 20초 동안 방치될 수 있다. 상기 전하 수송 물질의 스핀 코팅은 통상적으로 500 내지 3000 rpm, 전형적으로 약 1500 rpm에서 수행된다. 상기 스핀 코팅은 종종 공기 중에서 10 내지 40초 동안, 더욱 종종 약 25초 동안 수행된다.

[0475] 제2 전극을 제조하는 단계는 통상적으로 상기 제2 전극을 상기 전하 수송 물질 위에 퇴적하는 단계를 포함한다. 전형적으로, 상기 제2 전극은 은을 포함하는 전극이다. 종종, 제2 전극을 제조하는 단계는 상기 전하 수송 물질을 포함하는 막을 열 증발기에 두는 단계를 포함한다. 통상적으로, 제2 전극을 제조하는 단계는 상기 제2 전극을 고진공하에서 섀도우 마스크(shadow mask)를 통하여 퇴적하는 단계를 포함한다. 전형적으로, 진공은 약 10^{-6} mBar이다. 상기 제2 전극은, 예를 들어, 두께가 100 내지 300 nm인 전극일 수 있다. 전형적으로, 상기 제2 전극은 두께가 200 nm인 전극이다.

[0476] 전형적으로, 상기 제2 전극과 상기 반도체의 다공성 층 사이의 거리는 50 nm 내지 400 nm, 더욱 전형적으로 150 nm 내지 250 nm이다. 종종, 상기 제2 전극과 상기 반도체의 다공성 층 사이의 거리는 약 200 nm이다.

[0477] 종종, 본 발명의 광전자 장치의 제조 공정은 광전변환 소자의 제조 공정이며, 여기서 상기 광전변환 소자의 AM1.5G 100mWcm⁻² 전력 변환 효율은 7.3% 이상이다. 전형적으로, AM1.5G 100mWcm⁻² 전력 변환 효율은 11.5% 이상이다.

[0478] 전형적으로, 본 발명의 광전자 장치의 제조 공정은 광전변환 소자의 제조 공정이며, 여기서 상기 광전변환 소자의 광전류는 15 mAcm⁻² 이상이다. 더욱 전형적으로, 상기 광전류는 20 mAcm⁻² 이상이다.

[0479] 본 발명은 하기의 실시예에서 추가로 설명될 것이다.

실시예

실험 방법 설명:

1. 유기금속 할라이드 페로브스카이트의 합성

1.1. 메틸암모늄 아이오다이드 전구체의 제조

33 wt%의 무수 에탄올 중의 메틸아민 (CH_3NH_2) 용액 (Sigma-Aldrich)을 57 wt%의 물 중의 요오드화수소산 (Sigma-Aldrich)와 무수 에탄올 200 프루프 (Sigma-Aldrich) 중에서 질소 분위기 하에 1:1의 몰비로 반응시켰다. 전형적인 양은 메틸아민이 24 ml, 요오드화수소산이 10 ml 및 에탄올이 100 ml였다. 메틸암모늄 아이오다이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)의 결정화를 회전 증발기를 사용하여 달성하였는데, 성공적인 결정화를 나타내는 백색 침전물이 형성되었다.

추후 페로브스카이트의 특성을 변경하기 위해, 메틸아민은 에틸아민, n-부틸아민, tert-부틸아민, 옥틸아민 등과 같은, 다른 아민으로 대체될 수 있다. 또한, 요오드화수소산은 염산과 같은 다른 산으로 대체되어 다른 페로브스카이트를 형성할 수 있다.

1.2. 메틸암모늄 아이오다이드 납(II) 클로라이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$) 페로브스카이트 용액의 제조

메틸암모늄 아이오다이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 침전물 및 납(II) 클로라이드 (Sigma-Aldrich)를 디메틸포름아미드($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (Sigma-Aldrich)에 1:1의 몰비로 20 vol%가 되도록 용해시켰다.

다른 페로브스카이트를 제조하기 위해, 다른 납(II) 할라이드와 같은 다른 전구체 또는 Sn 아이오다이드와 같은 실제로 다른 금속 할라이드가 모두 함께 사용될 수 있다.

1.3. 유기금속 할라이드 페로브스카이트 구조의 일반화

페로브스카이트 구조는 ABX_3 로 정의되고, 여기서 A = 양이온(0,0,0) - 암모늄이온이고, B = 양이온(1/2,1/2,1/2) - 2가 금속 이온이고, X = 음이온(1/2,1/2,0) - 할로젠 이온이다. 하기 표에 가능한 혼합 음이온 페로브스카이트를 나타낸다.

표 1

고정: [A] = 메틸암모늄, [B] = Pb, 가변의 [X] = 임의의 할로젠

페로브스카이트	메틸암모늄-[X]	납 할라이드($\text{Pb}[\text{X}]_2$)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr I}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbCl_2

표 2

[0492]

고정: [A] = 메틸암모늄, [B] = Sn, 가변의 [X] = 임의의 할로젠

페로브스카이트	메틸암모늄-[X]	주석 할라이드(Sn[X] ₂)
CH ₃ NH ₃ SnBr ₃	CH ₃ NH ₃ Br	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnBrI ₂	CH ₃ NH ₃ Br	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ Br	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ Br	CH ₃ NH ₃ Br	SnF ₂
CH ₃ NH ₃ SnIBr ₂	CH ₃ NH ₃ I	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnI ₃	CH ₃ NH ₃ I	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ ISnICl ₂	CH ₃ NH ₃ I	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ I	CH ₃ NH ₃ I	SnF ₂
CH ₃ NH ₃ SnClBr ₂	CH ₃ NH ₃ Cl	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnCl ₃	CH ₃ NH ₃ Cl	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnF ₂

[0493]

[A]는 예를 들어, "Liang et al., U.S. Patent 5,882,548, (1999)" 및 "Mitzi et al., U.S. Patent 6,429,318, (2002)"에 개시된 바와 같이, 다른 유기 성분을 사용하여 달라질 수 있다.

[0494]

1.4 블렌드된(blended) 페로브스카이트

표 3

[0495]

페로브스카이트1	페로브스카이트 2	결과
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	빨간색
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	노란색
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	어두운 갈색
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	노란색

표 4

[0496]

페로브스카이트 1	페로브스카이트 2	결과
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	노란색
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	노란색
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	갈색
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	노란색

[0497]

1.5 단일 할라이드 페로브스카이트에 대한 혼합 할라이드 페로브스카이트의 안정성

[0498]

본 발명자들은 혼합 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 광전변환 소자는 광을 흡수하며 태양전지로서 작동한다는 것을 발견하였다. 주위 조건에서 단일 할라이드 페로브스카이트로부터 막을 제작하는 경우, 상기 페로브스카이트는 색을 형성하지만, 빠르게 탈색된다. 이러한 탈색은 상기 페로브스카이트 표면 위로의 물의 흡착으로 인한 가능성이 있는 데, 상기 페로브스카이트 표면 위로의 물의 흡착은 재료들을 탈색하는 것으로 알려져 있

다. 완전한 태양 전지가 이러한 단일 할라이드 페로브스카이트를 사용하여 주위 조건에서 제작되는 경우, 상기 태양 전지는 1% 미만의 전체 태양광 전력 변환 효율로 매우 열악한 성능을 보인다. 반면에, 혼합 할라이드 페로브스카이트는 공기 중에서 가공될 수 있고, 장치 제작 공정 동안 무시해도 될 정도의 탈색을 나타낸다. 혼합 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 완전한 태양 전지는 주위 조건에서 현저하게 우수한 성능을 보이며, 이때 전체 태양 전력 변환 효율은 10%를 초과한다.

1.6 포름아미디늄 양이온을 포함하는 페로브스카이트의 제조

포름아미디늄 아이오다이드 (FOI) 및 포름아미디늄 브로마이드 (FOBr)를, 에탄올 중의 포름아미디늄 아세테이트 0.5M 물농도 용액을 요오드화수소산 (FOI의 경우) 또는 브롬화수소산 (FOBr의 경우) 3x 몰 과량과 반응시킴으로써, 합성하였다. 상기 산을 실온에서 교반하면서 적가한 후, 추가로 10분 동안 교반되도록 방치하였다. 100℃에서 건조할 때, 노란-백색 분말이 형성되고, 이를 이후 사용 전에 진공 오븐에서 밤새 건조한다. FOPbI₃ 및 FOPbBr₃ 전구체 용액을 형성하기 위해, FOI 및 PbI₂ 또는 FOBr 및 PbBr₂를 무수 N,N-디메틸포름아미드에 1:1의 몰비로, 각각 0.88 millimoles/ml를 용해하여, 0.88M 페로브스카이트 용액을 제공하였다. FOPbI₃Br_{3(1-z)}(여기서 z는 0 내지 1의 범위에 있다) 페로브스카이트 전구체를 형성하기 위해, 혼합물을, 요구되는 비율로 FOPbI₃ 및 FOPbBr₃ 0.88M 용액을 사용하여 제조하였다.

특성 분석용 또는 장치 제작용 막을 질소 충전된 글로브박스에서 스핀 코팅하고 질소 분위기 하에 170℃에서 25분 동안 어닐링하였다.

2. 전극의 세척 및 식각:

본 실시예에서 사용되고 제공된 페로브스카이트 태양 전지를 하기와 같이 제작하였다: 유리 시트 위에 코팅된 불소 도핑된 산화 주석(F:SnO₂/FTO) (TEC 15, 15 Ω/square, Pilkington USA)을 아연 분말 및 HCl (2M)로 식각하여 소정의 전극 패턴을 제공하였다. 상기 시트를 이후 비누 (물 중의 2% Hellemanex), 증류수, 아세톤, 에탄올로 세척하고 마지막으로 산소 플라스마 하에서 5분 동안 처리하여 임의의 유기 잔류물을 제거하였다.

3. 조밀 TiO₂ 층의 퇴적:

패턴화된 FTO 시트를 이후, 티타늄 디이소프로폭시드 비스(아세틸아세토네이트) 에탄올 용액 (티타늄 디이소프로폭시드 비스(아세틸아세토네이트) 대 에탄올의 부피비는 1:10)을 250℃에서 운반 기체로서 공기를 사용하여 에어로졸 스프레이 열분해 퇴적에 의해 TiO₂의 조밀층 (100 nm)으로 코팅하였다(Kavan, L. and Gratzel, M., Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis, Electrochim. Acta 40, 643 (1995); Snaith, H. J. and Gratzel, M., The Role of a "Schottky Barrier" at an Electron-Collection Electrode in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Mater. 18, 1910 (2006) 참조).

4. 메조다공성 TiO₂ 막의 퇴적:

상업적으로 입수 가능한 다이솔(dyesol) 18NR-T와 같은, 표준 TiO₂ 나노입자 페이스트를 조밀 TiO₂ 층 위에 닥터 블레이드 코팅, 스크린 인쇄 또는 스핀 코팅하여 두께가 200 nm 내지 2 μm인 건조 막을 제공하였으며, 이때, 상기 두께는 닥터 블레이드의 높이에 의하여 조절되었다. 이러한 시트를 500℃까지 서서히 가열하고(30분에 걸쳐 상승) 이 온도에서 30분 동안 산소 흐름 하에서 베이킹하였다. 냉각시킨 후, 시트를 요구되는 크기의 슬라이드(slide) 형태가 되도록 자르고 추가로 사용할 때까지 암실에 보관하였다.

각 세트의 장치를 제작하기 전에, 나노다공성 막을 0.015M TiCl₄ 수용액에 1 시간 동안 70℃에서 침지하였다. 이 절차를 적용하여 메조다공성 TiO₂의 표면을 따라 TiO₂의 얇은 셸을 성장시켰다. TiCl₄ 처리 후, 막을 탈이온수로 세척하고, 공기 중에서 건조하고 500℃에서 45분 동안 공기 흐름 하에서 1회 더 베이킹하였다. 70℃까지

냉각되면 이들을 염료 용액에 밤새 두었다.

5. 페로브스카이트 전구체 용액의 퇴적 및 메조다공성 페로브스카이트 반도체성 전극의 형성:

부피 농도가 5 내지 40 vol%인 DMF 중의 페로브스카이트 전구체 용액 (메틸암모늄 아이오다이드 납(II) 클로라이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$))의 용액의 작은 부피(20 내지 100 μl)를 각각 제조된 메조다공성 전극 막 위에 분배하고 20 초 동안 방치한 후 1500 rpm으로 30초 동안 공기 중에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 막을 이후 100℃로 설정된 핫 플레이트 위에 두고 이 온도에서 공기 중에 45분 동안 방치한 후, 냉각시켰다. 100℃의 건조 절차 동안, 코팅된 전극은 연한 노란색에서 어두운 갈색으로 색이 변하였고, 이는 반도체 특성을 갖는 원하는 페로브스카이트 막이 형성되었음을 나타낸다.

6. 정공 수송체 퇴적 및 장치 조립:

사용된 정공 수송 물질은 스피로-OMeTAD(Lumtec, Taiwan)이고, 이를 클로로벤젠 중에 180 mg/ml의 전형적인 농도로 용해시켰다. 스피로-OMeTAD를 100℃에서 30분 동안 완전히 용해시킨 후 용액을 냉각시키고 tert-부틸피리딘(tBP)을 tBP:스피로-MeOTAD의 부피:질량 비가 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 이 되도록 상기 용액에 직접 첨가하였다. 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)아민 염(Li-TFSI) 이온성 도판트를 아세트니트릴 중에 170 mg/ml로 미리 용해시킨 후, Li-TFSI 용액:스피로-MeOTAD의 비율이 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$ 가 되도록 정공 수송체 용액에 첨가하였다. 소량 (20 내지 70 μl)의 스피로-OMeTAD 용액을 메조다공성 막으로 코팅된 각 페로브스카이트 위에 제공하고 20초 동안 방치한 후 1500 rpm으로 30초 동안 공기 중에서 스핀 코팅하였다. 막을 이후 열 증발기에 두고 여기서 200 nm 두께의 은 전극을 새도우 마스크를 통하여 고진공 (10^{-6} mBar) 하에서 퇴적하였다.

7. $\text{FOPbI}_{3-z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 을 포함하는 장치의 제작:

불소 도핑된 산화 주석으로 코팅된 유리 기판 위에 장치를 제작하였다. 이들을 Hallmanex, 아세톤, 프로판-2-올 및 산소 플라즈마로 순서대로 세척하였다. 에탄올 중의 티타늄 이소프로폭시드의 온화한 산성 용액을 스핀 코팅하여 TiO_2 의 조밀층을 퇴적하였다. 이를 150℃에서 10분 동안 건조하였다. 중량을 기준으로 희석도(dilution)가 1:7인 에탄올 중의 다이올 18NR-T 페이스트를 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 TiO_2 메조다공성 층을 퇴적하여, 약 150 nm의 층을 형성하였다. 이후 상기 층을 공기 중에서 500℃로 30분 동안 소결하였다. 냉각되면, 페로브스카이트 전구체를 2000 rpm으로 질소 충전된 글로브박스에서 스핀 코팅한 후, 170℃에서 25분 동안 질소 분위기에서 어닐링하였다. tert-부틸피리딘 (tBP) 및 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (Li-TFSI)를 첨가한, 8 wt%의 클로로벤젠 중의 2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-*p*-메톡시페닐아민)9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-OMeTAD) 용액을 스핀 코팅하여 정공 수송층을 퇴적하였다. 60 nm Au 접점(contact)을 증착하여 장치를 완성하였다.

실험 결과

도 1에서, 고체 상태 페로브스카이트 감응형 태양 전지의 단면의 개략도를 나타낸다. 광은 바닥면으로부터 입사된다. 상기 장치는 유리 기판 위에 코팅된 불소 도핑된 주석 산화물(FTO)의 평평한 막을 포함한다. 상기 FTO는 제시된 구성에서 애노드이다. FTO의 상단에서, 조밀 TiO_2 의 얇은 층(두께: ~50nm)은 정공 차단 및 전자 수집 중간층으로서 기능하고, 상기 조밀 TiO_2 의 얇은 층은 이러한 애노드에서 전자의 선택적인 수집을 보장한다. 조밀 TiO_2 의 표면을 따라, TiO_2 의 메조다공성 막이 코팅되고, 이는 고표면적 n형 애노드로서 기능하도록 작용한다. 이 메조다공성 TiO_2 는 감광제로서 기능하는 페로브스카이트 재료로 코팅된다. 감광제의 역할은 태양광을 흡수하고 광여기된 전자를 TiO_2 로 전달하고 정공을 정공 수송체로 전달하는 것이다. 상기 페로브스카이트 감응형 메조다공성 TiO_2 막에서 기공은 정공 수송체로 대부분 충전된다. 상기 정공 수송체의 역할은 상기 페로브스카이트 감광제의 원자가 밴드(valence band)로부터 광생성된 정공을 수용하고 이러한 정공을 장치 외부의 외부 회로로 수송하는 것이다. 상기 장치를 금속 전극으로 캡핑하여 태양 전지를 완성한다. 태양 전지의 구조 및

구성 요소의 조성의 추가적인 예시를 도 3 및 도 4에 제공한다.

- [0517] 도 2에서, 단일 할라이드 페로브스카이트의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 2a에서 납 브로마이드 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)를 나타내고, 이는 육안상으로 노란색으로 보인다. 도 2b에서 UV-Vis-NiR 납 아이오다이드 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)를 나타내고, 육안상으로 어두운 갈색으로 보인다. 상기 납 아이오다이드 페로브스카이트는 태양 전지에서의 잠재적인 용도와 관련된 매우 우수한 흡수 스펙트럼을 갖는다. 그러나, 재료의 불안정성 때문에, 고체 상태 페로브스카이트 감응형 태양 전지에서 감광제로서 이용되는 경우, 잘 작동하지 않는다.
- [0518] 도 5에서, 혼합 할라이드 페로브스카이트의 UV-Vis-NiR 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 납 아이오다이드 클로라이드 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$)는 육안상으로 어두운 갈색으로 보이고, 어두운 줄로 나타내고, 납 브로마이드 클로라이드 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$)는 육안상으로 빨간색으로 보이고 연한 줄로 나타낸다. 본 발명자들은 각각 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 페로브스카이트를 K330로 칭하고, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$ 를 K331로 칭한다. 상기 납 아이오다이드 클로라이드 페로브스카이트는 특히 유망한 데, 그 이유는 상기 납 아이오다이드 클로라이드 페로브스카이트가 태양광 스펙트럼 중 전체 가시 영역부터 근적외선 영역까지의 광을 매우 강하게 흡수하기 때문이다.
- [0519] 먼저 페로브스카이트 흡수체의 광전변환특성을 시험하기 위해, 평탄층 태양 전지를 제작하였다. 도 6에서, 평탄층 K330 태양 전지의 전류 전압 곡선을 나타낸다. 평탄층 감응형 태양 전지의 경우 광전류가 3.5 mAcm^{-2} 로 상당히 높다.
- [0520] 도 1에서 설명하고 예시한 바와 같은 완성된 태양 전지에 대한, 100 mWcm^{-2} 조도의 AM1.5 시뮬레이션된 태양광 하에서 측정된 전류 전압 곡선을 도 7에 나타내고, 상기 태양 전지는 정공 수송체로서 스피로-OMeTAD를 이용하고 페로브스카이트 흡수체로서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 를 이용한다. 광전류는 20 mAcm^{-2} 을 초과하고 전체 전력 변환 효율은 11.5%이다. 이러한 성능의 수준은 고체 상태 감응형 태양 전지로서는 매우 높은 것이고 이 기술에 관한 성능의 절대적인 약진(breakthrough)을 나타낸다. 반면에, 고체 상태 염료 감응형 태양 전지에 대하여 가장 높은 보고된 효율은 단지 7%를 초과하고 액상 전해질 염료 감응형 태양 전지에 대하여 가장 높은 입증된 효율은 11.4%이다.
- [0521] 도 8에서, 도 1에서 설명하고 예시한 바와 같은 완성된 태양 전지에 대한, 100 mWcm^{-2} 조도의 AM1.5 시뮬레이션된 태양광 하에서 측정된 전류 전압 곡선을 나타내고, 상기 태양 전지는 정공 수송체로서 P3HT를 이용하고 페로브스카이트 흡수체로서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 를 이용한다. 정공 수송체로서 스피로-OMeTAD를 이용한 장치만 큼 우수하지는 않지만, 이 장치 역시 우수한 성능을 보인다.
- [0522] 도 9에서 정공 수송체로서 스피로-OMeTAD를 이용하는 K330 감응형 태양 전지에 대한 외부 양자 효율 (EQE) 작용 스펙트럼을 나타낸다. 피크에서 80%의 매우 높은 EQE 및 전체 흡수 범위에 걸친 광범위한 작용은 시뮬레이션된 태양광 하에서 측정된 높은 광전류를 정당화한다.
- [0523] 도 10에서 정공 수송체로서 반도체 폴리머, P3HT 및 PCPDTBT를 이용하는 K330 감응형 태양 전지에 대한 외부 양자 효율 작용 스펙트럼을 나타낸다. EQE 스펙트럼은 상기 폴리머가 광을 흡수하는 딥(dip)을 갖고, 이때 P3HT의 흡수 최대는 500 내지 600 nm에 있고, PCPDTBT의 흡수 최대는 700 nm에 있다. EQE 스펙트럼에서 이러한 딥은 상기 폴리머가 실제로 어떤 광(즉, 그렇지 않으면, 페로브스카이트 감광제에 흡수되었을 광)을 흡수함을 예시한다. 광이 상기 폴리머에 흡수되면, 매우 효율적으로 전하를 생성하는 것으로 보이지 않는다. 이러한 "광여과 효과"는 폴리머 정공 전도체 P3HT를 이용하는 페로브스카이트 감응형 태양 전지의 광전류가 소분자계 넓은 밴드갭 정공 전도체 스피로-OMeTAD를 이용한 페로브스카이트 감응형 태양 전지의 광전류보다 낮은 이유를 정당화한다.
- [0524] 도 11은 K330 및 스피로-OMeTAD로 구성된 태양 전지의 완성된 광활성에 대한 UV-Vis-NiR 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 막을 질소로 밀봉한다. 100 mWcm^{-2} 조도의 AM1.5 시뮬레이션된 태양광으로 1000 시간에 걸쳐 일정하게 조사하는 동안 흡수 스펙트럼에서는 무시해도 될 정도의 변화가 있다. 이는 페로브스카이트가 태양 전지의 광활성층 중에서 안정함을 나타낸다.
- [0525] 도 12는 도 11의 데이터로부터 추출된, AM1.5 조명 하에서 시간의 함수로서의 500 nm에서의 광학 밀도를 나타낸

다.

- [0526] 도 13에 나타낸, X 레이 회절 패턴은 X' pert Pro X 레이 회절 분석기를 사용하여 유리 슬라이드 위에 코팅된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 박막으로부터 실온에서 추출되었다.
- [0527] 도 13은 유리 기판 위의 메틸암모늄 디클로로모노아이오도 플럼베이트(II); $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 막의 전형적인 X 레이 회절 패턴을 나타낸다. X 레이 회절 패턴은 입방 ($a=b=c=90$) 페로브스카이트 구조($\text{Pm}3\text{m}$)의 ABX_3 유형을 확증한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 는 14.20 , 28.58 및 43.27° 에서 회절 피크를 제공하였고, 이는 각각 격자 파라미터 a) $8.835\text{\AA}$, b) $8.835\text{\AA}$ 및 c) $11.24\text{\AA}$ 인 입방정계 페로브스카이트 구조의, 각각 (100), (200) 및 (300) 면으로 할당된다. ($h \neq 0$; 여기서 $h = 1-3$)에서의 날카로운 회절 피크는 유리 기판 위에 제작된 막이 주로 단일 위상이고 a축 자기 조립으로 고도로 배향되었다는 것을 제시한다["*Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*", Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050].
- [0528] CH_3NH_3^+ 양이온은, CH_3NH_3^+ 양이온의 동적 배향을 생각하면, X 레이에서 할당될 수 없는 데, CH_3NH_3^+ 은 분자 대칭성과 양립할 수 없고, 이에 따라 상기 양이온은, 실온에서, 이러한 상(phase)에서, 여전히 무질서하다. 이에 따라, 전체 회절 강도에 대한 C 및 N 원자의 유효 기여는 Pb 및 X (Cl 및 I)의 기여에 비해 매우 작다["*Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation*", Oswaldkn OP and Rodericke Wasylishenm et al. *Can. J. Chem.* 1990, 68, 412.].
- [0529] 합성된 혼합 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 의 ($h, 0, 0$)에서의 피크 위치들은 더 낮은 2θ 쪽으로 시프트된 것으로 관찰되었고, 순수한 메틸암모늄 트리할로젠 플럼베이트, 즉, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 의 사이에 각기 위치하였고 ["*Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy*", A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 6373.], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 막의 격자 파라미터 ($a = 8.835\text{\AA}$)는 순수한 "Cl" 계 페로브스카이트, 즉 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ($a = 5.67\text{\AA}$)과 비교하여, "I" 성분 첨가에 따라, 증가하였는데, 이는 혼합 할라이드 페로브스카이트가 형성하였다는 증거이다 ["*Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{halogen}$) and their mixed-halide crystals*", N. Kitazawa, Y. Watanabe and Y Nakamura, *J. Mat Sci.* 2002, 37, 3585.].
- [0530] 생성물의 회절 패턴은 몇몇의 미확인된 피크를 포함하였는데, 이들은 몇몇 불순물(예를 들어, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$; $X = \text{Cl}$ 및/또는 I) 및 (약간 과량의 반응물이 사용되더라도) 합성 동안 생성될 수 있는 관련 화합물의 존재를 포함하는 다양한 인자에 기인할 수 있고, 또한 결과적으로 원하지 않는 불순물을 형성할 수 있는 화합물의 흡습성(hygroscopic)에도 기인할 수 있다 ["*Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation*", Oswaldkn OP and Rodericke Wasylishenm et al. *Can. J. Chem.* 1990, 68, 412.]. 또한, 격자 내에 존재하는 "I" 이온은 실온에서의 몇몇 피크를 분리(split)시킬 수 있는 데, 이는 순수한 "I" 계 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)가 정방정계 구조를 형성한다는 사실을 고려함에 따른 것이다["*Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated $\sim b16i$ -ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* " Beverly Vincent K, Robertson, Stanlecy merona, N Dosvaldk, *Can. J. Chem.* 1987, 65, 1042.; "*Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*" Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050].
- [0531] 도 14에서, FTO 전극 위에 코팅된 메조다공성 TiO_2 막의 주사 전자 현미경 (SEM) 단면 이미지를 나타낸다. 페로브스카이트 전구체 용액은 스핀 코팅을 통해 다공성 TiO_2 막 내에 코팅된다. 이러한 코팅 공정을 정교하게 하기 위해, 어떻게 용액 주조 재료가 메조다공성 옥사이드 내부로 침투하는 지에 관해 조사하는 광범위한 이전의 연구가 있었다(H. J. Snaith et al., *Nanotechnology* 19, 424003 - 424015(2008); T. Leijtens et al., *ACS Nano* 6, 1455-1462 (2012); J. Melas-Kyriazi et al., *Adv. Energy. Mater.* 1, 407 - 414 (2011); I-K. Ding et al., *Adv. Funct. Mater.* 19, 2431-2436 (2009); A. Abrusci et al., *Energy Environ. Sci.* 4, 3051-3058 (2011)). 용액의 농도가 충분히 낮고, 주조 재료의 용해도가 충분히 높을 경우, 상기 재료는 용매가 증발하기

때문에 기공을 완전히 침투할 것이다. 상기 재료가 메조다공성 막의 내부 표면을 따라 "습윤" 층을 형성하고, 전극의 두께에 걸쳐서 균일하지만 불완전하게 기공을 충전한다는 것은 일반적인 결과이다. "기공 충전"의 정도는 용액 농도를 변화시킴으로써 제어된다. 주조 용액의 농도가 높을 경우, 기공 충전의 높은 정도와 더불어, "캡핑층(capping layer)"이 메조다공성 옥사이드의 상부에 형성될 것이다. 도 15에서, 페로브스카이트 흡수체로 코팅된 메조다공성 TiO_2 막의 단면 SEM 이미지를 나타낸다. 캡핑층은 보이지 않는 데, 이는 상기 페로브스카이트가 메조다공성 막 내에 주로 존재한다는 것을 의미한다. 광활성 층을 완성하기 위해, 정공 수송체, 스피로-OMeTAD는 페로브스카이트 코팅된 전극의 상부에 스핀 코팅된다. 도 16에서 완성된 광활성 막의 단면 SEM 이미지를 나타내고, 이로써 스피로-OMeTAD가 캡핑층을 형성하였다는 것은 이제 명백하다.

[0532]

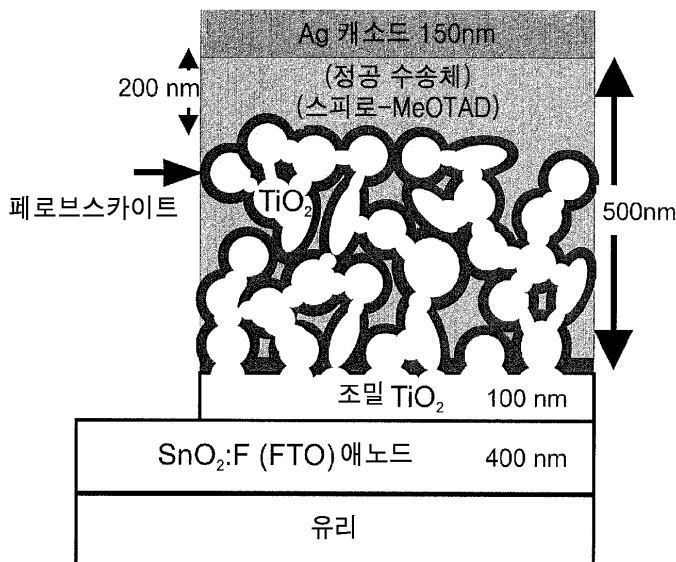
도 17 내지 19는 포름아미디늄 양이온을 포함하는 페로브스카이트 및 $\text{FOPbI}_{3-y}\text{Br}_{3(1-y)}$ 를 포함하는 장치에 관한 것이다. 일반적으로, 불가피하게 더 큰 엑시톤 결합 에너지를 가질 층상 페로브스카이트를 생성하는 것과는 대조적으로, 페로브스카이트 중에 3D 결정 구조를 보유하는 것이 유리할 것으로 생각된다(Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 - 274). 또한, 페로브스카이트의 밴드 갭을 조절할 수 있는 것이 유리하다. 밴드 갭은, 금속 양이온 또는 할로겐 이온을 변화시킴으로써, 변화될 수 있는 데, 이들은 전자 오비탈 및 결정 구조 모두에 직접 영향을 주기 때문이다. 대안적으로, 유기 양이온을 변경함으로써 (예를 들면, 메틸암모늄 양이온에서 포름아미디늄 양이온으로), 결정 구조가 변경될 수 있다. 그러나, 페로브스카이트 결정 내에 맞추기

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$$

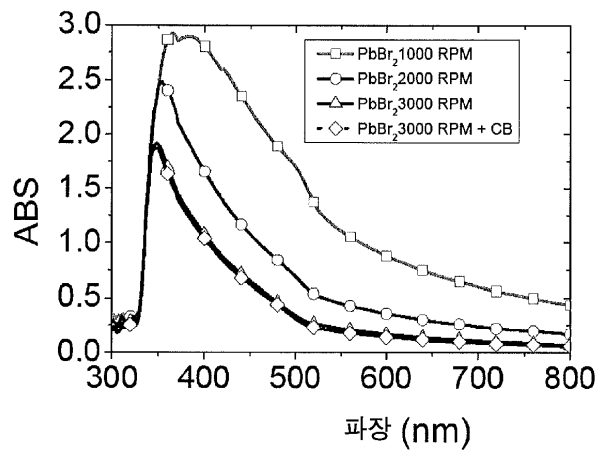
위해, 하기의 기하 조건을 충족해야만 한다: , 여기서 R_A , R_B 및 R_X 는 ABX₃ 이온의 이온 반지름이다. 본 발명자는 포름아미디늄 양이온 (FO)이 실제로 FOPbBr_3 또는 FOPbI_3 페로브스카이트, 및 이들의 혼합 할라이드 페로브스카이트의 입방 구조로 페로브스카이트 구조를 형성한다는 것을 예상치 않게 발견하였다.

도면

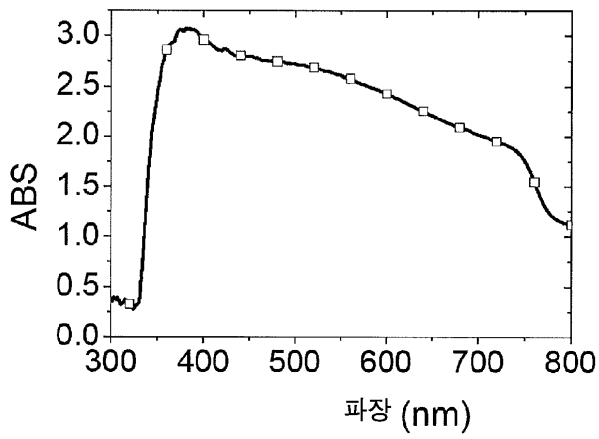
도면1



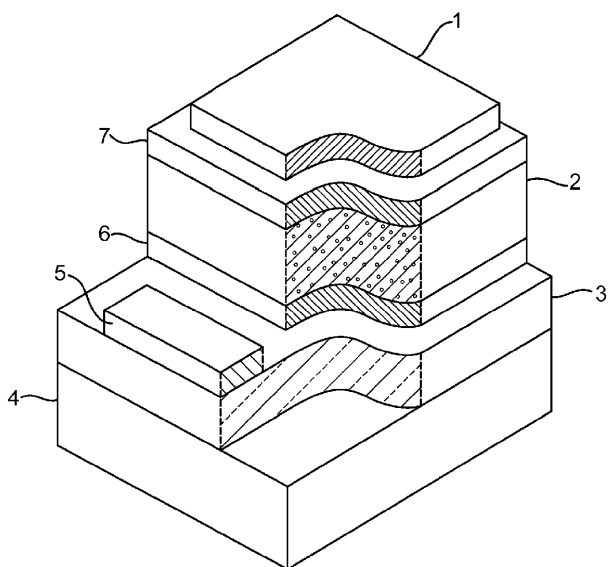
도면2a



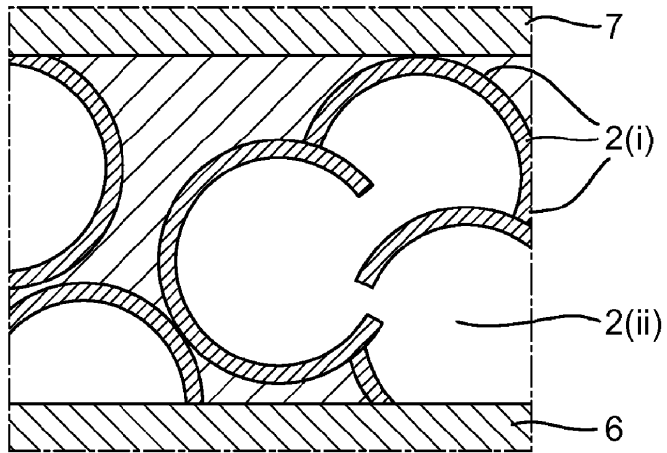
도면2b



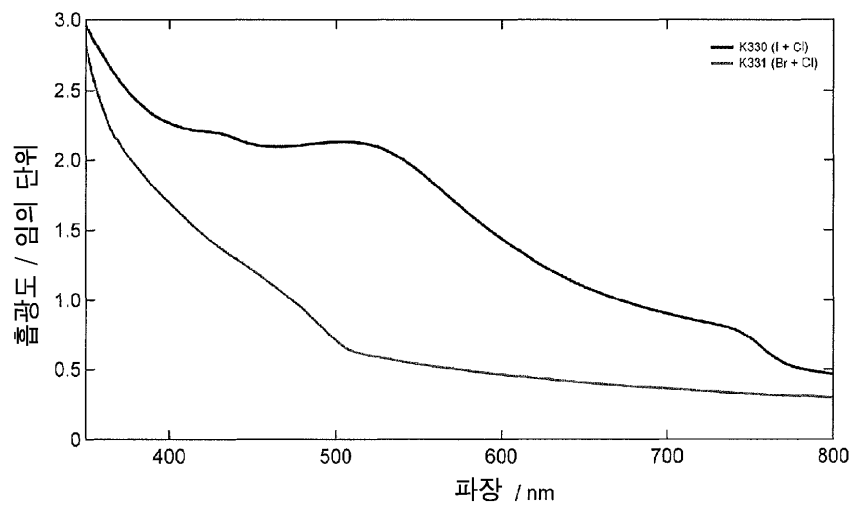
도면3



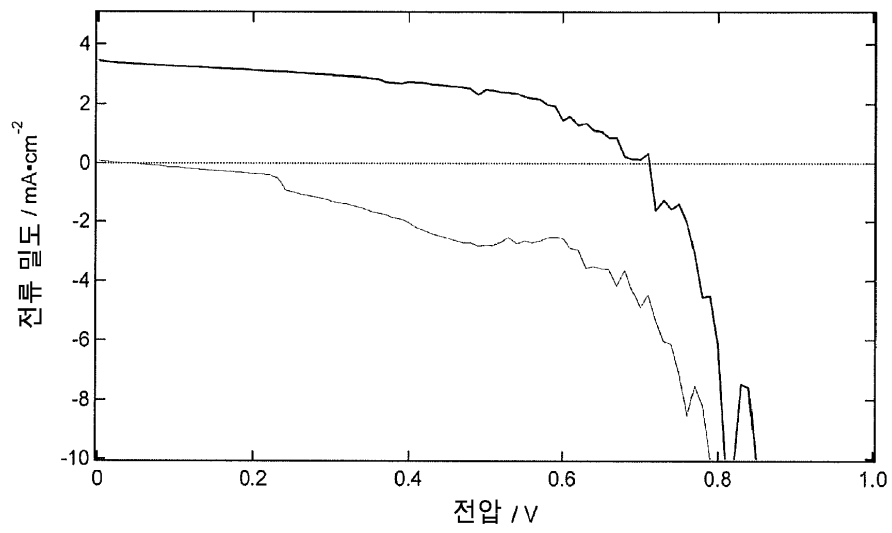
도면4



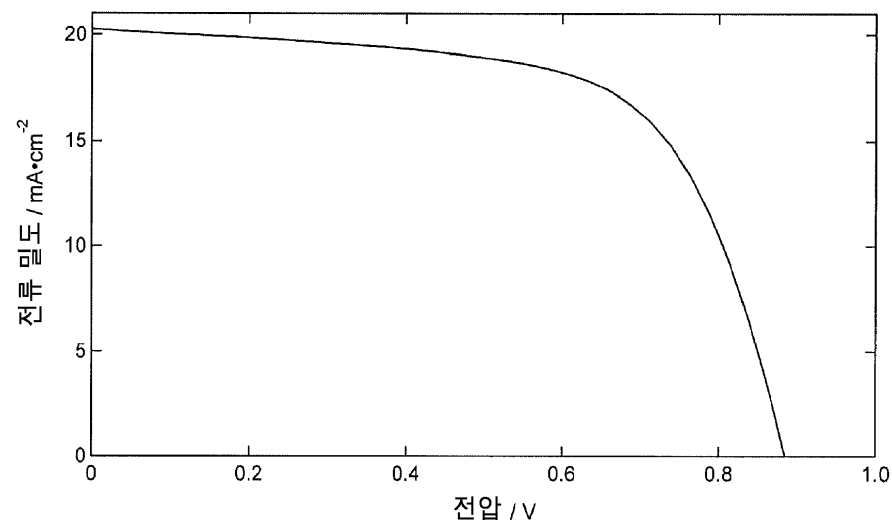
도면5



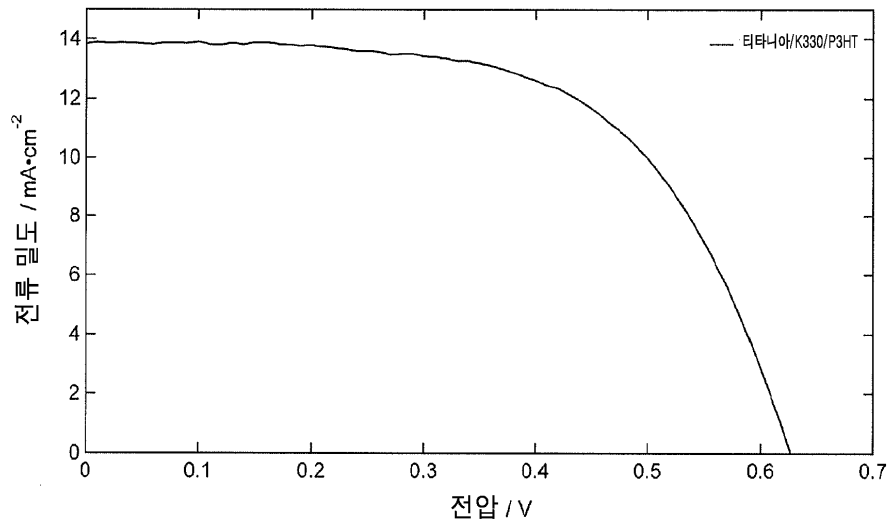
도면6



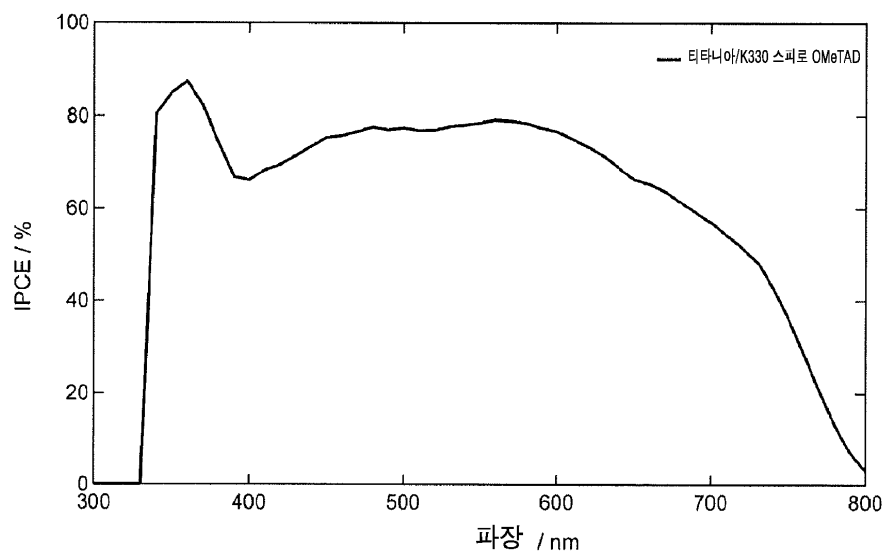
도면7



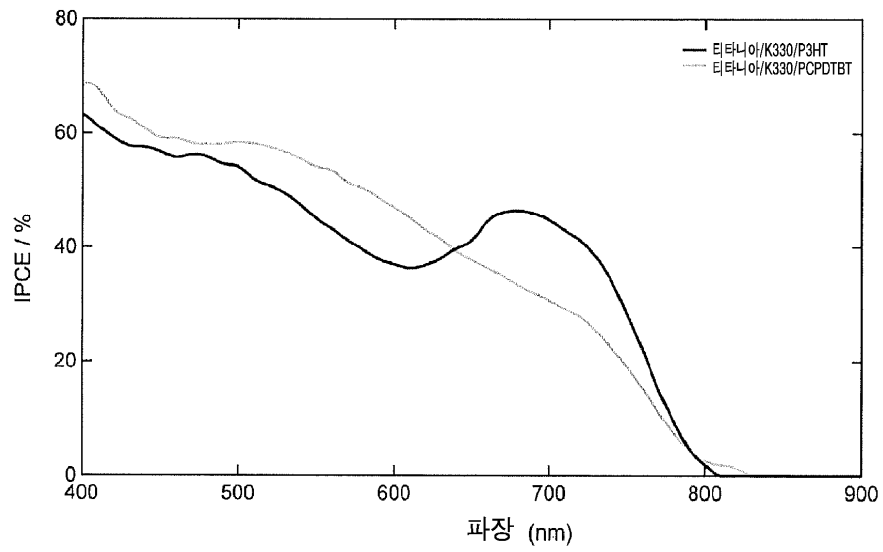
도면8



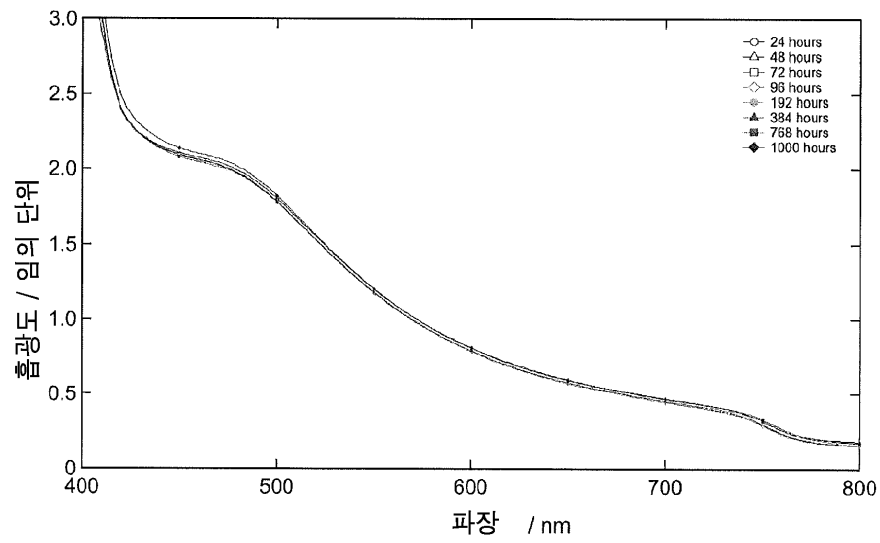
도면9



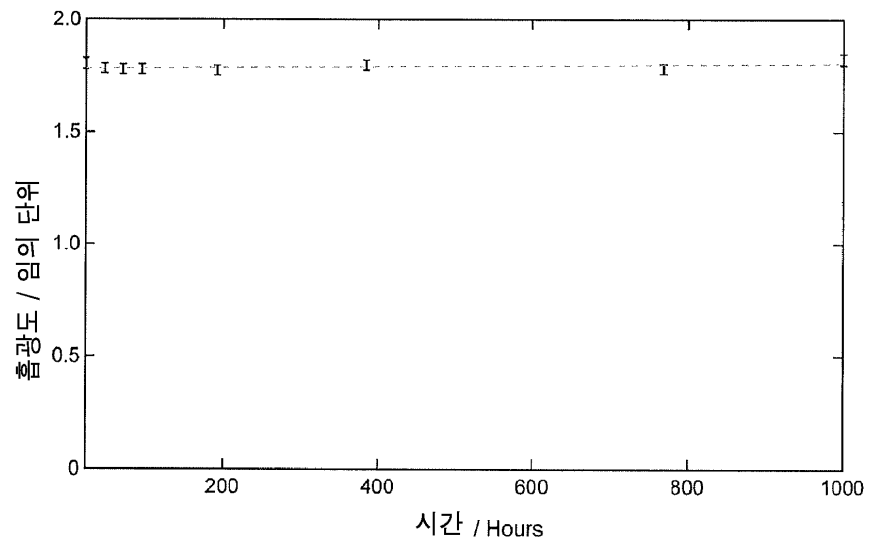
도면10



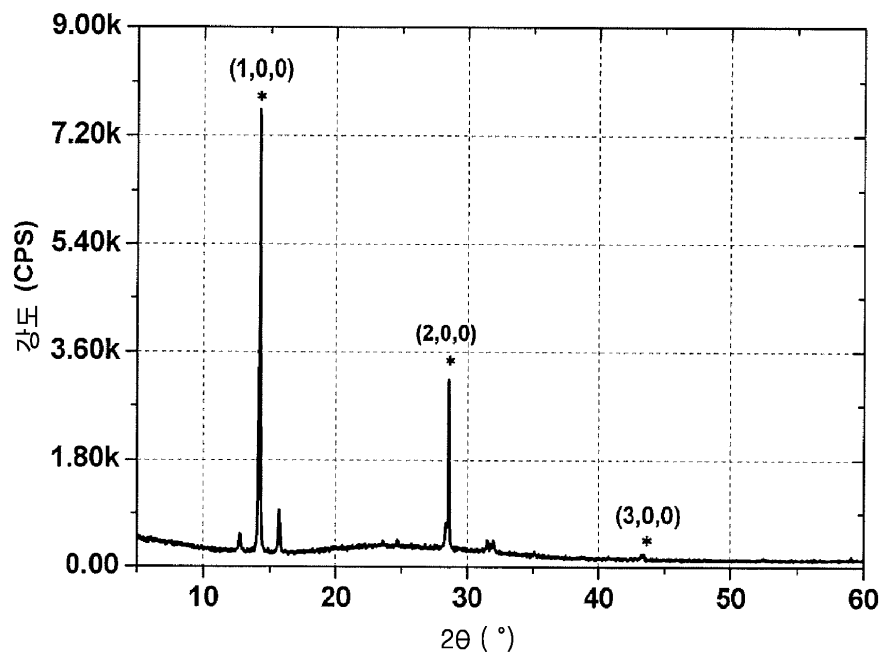
도면11



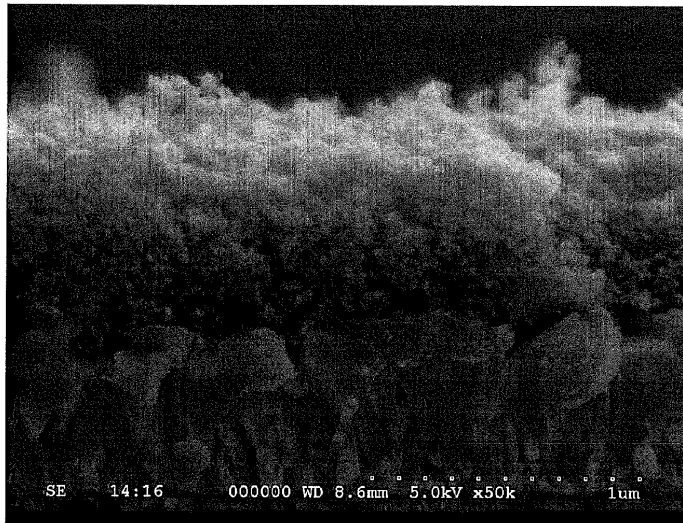
도면12



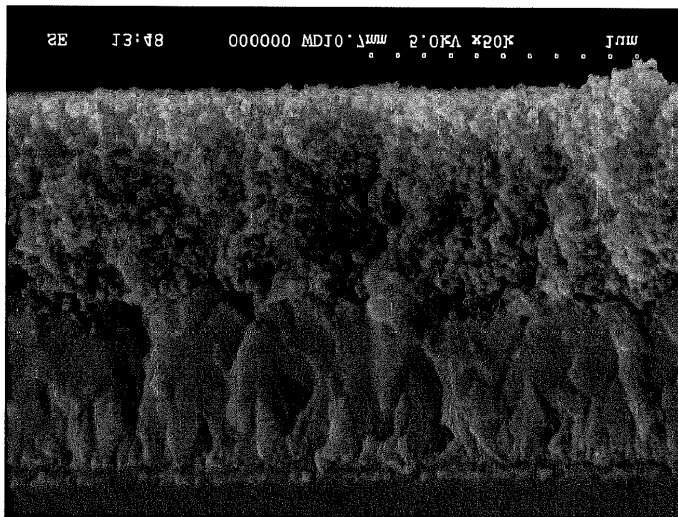
도면13



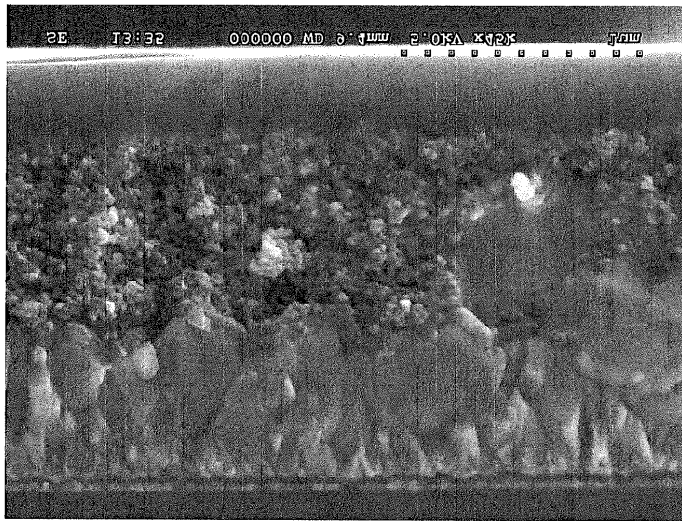
도면14



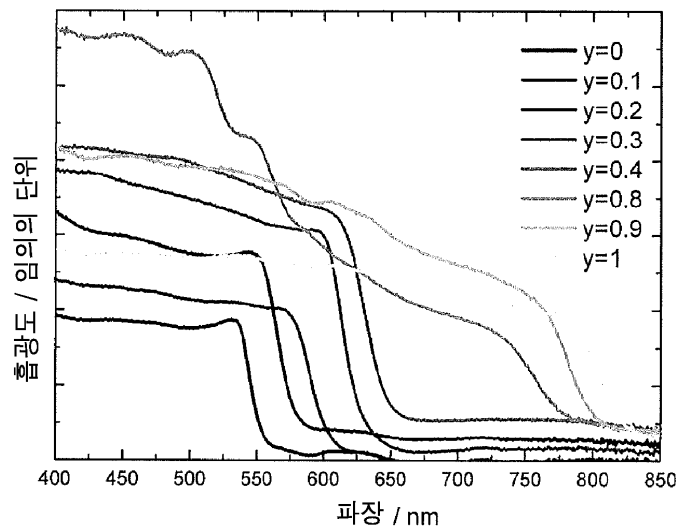
도면15



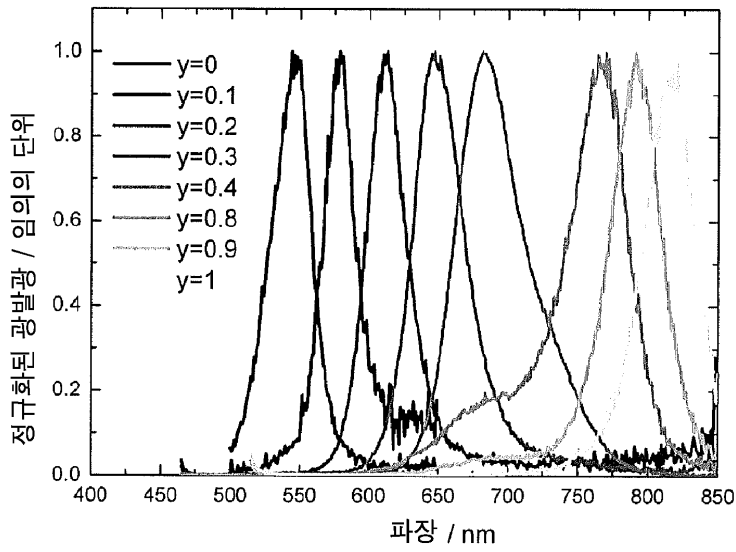
도면16



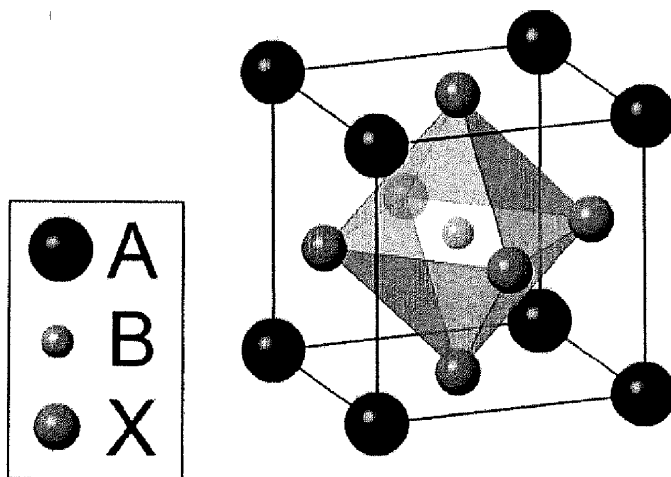
도면17a



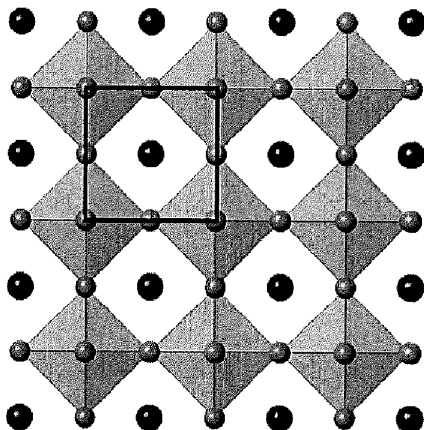
도면17b



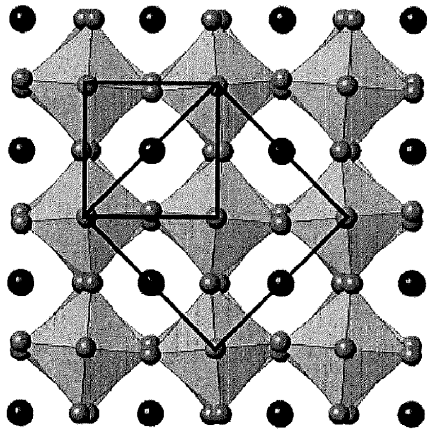
도면18a



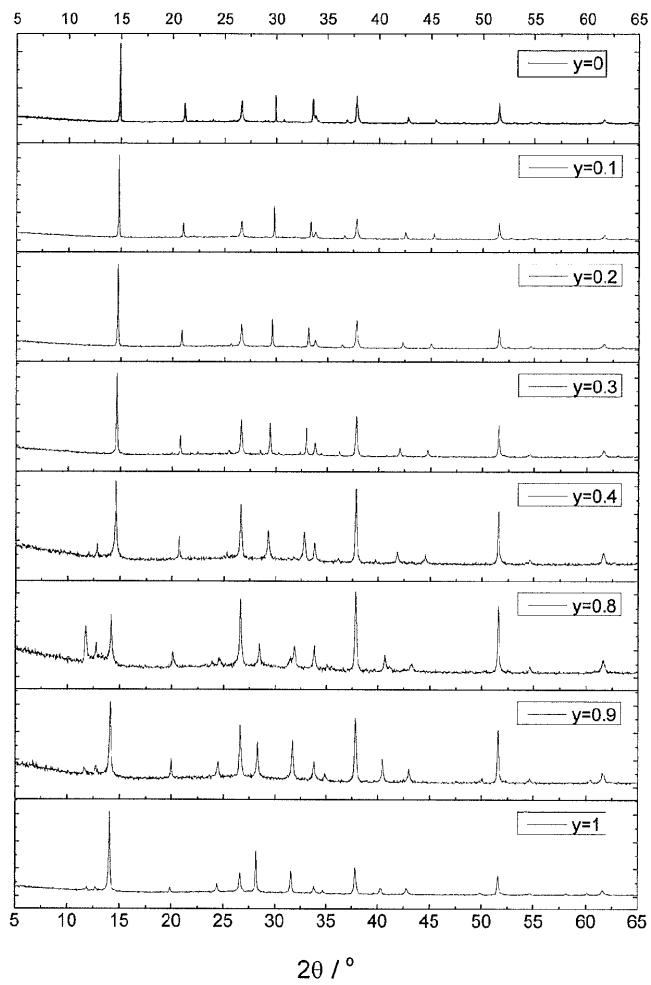
도면18b



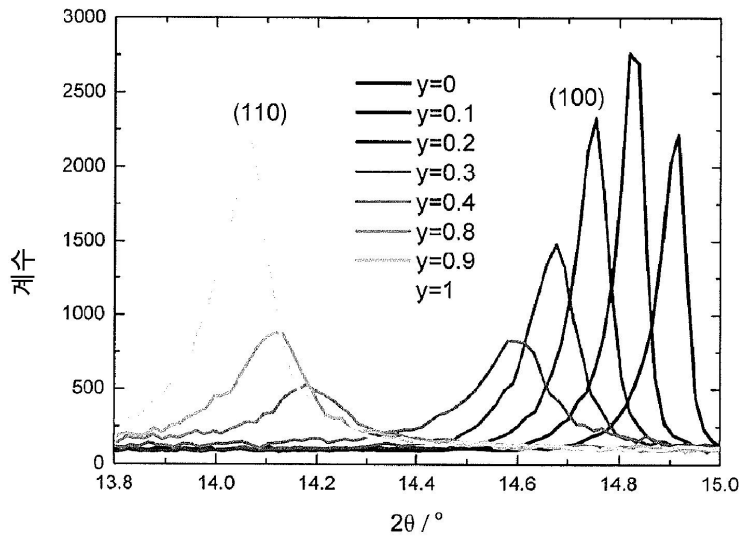
도면18c



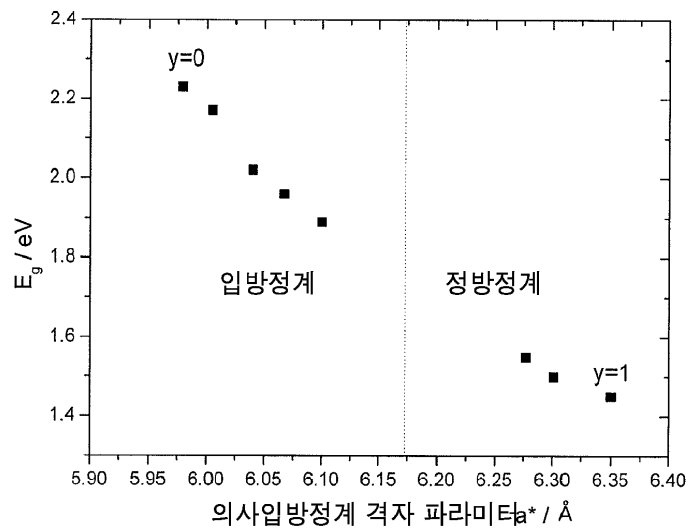
도면18d



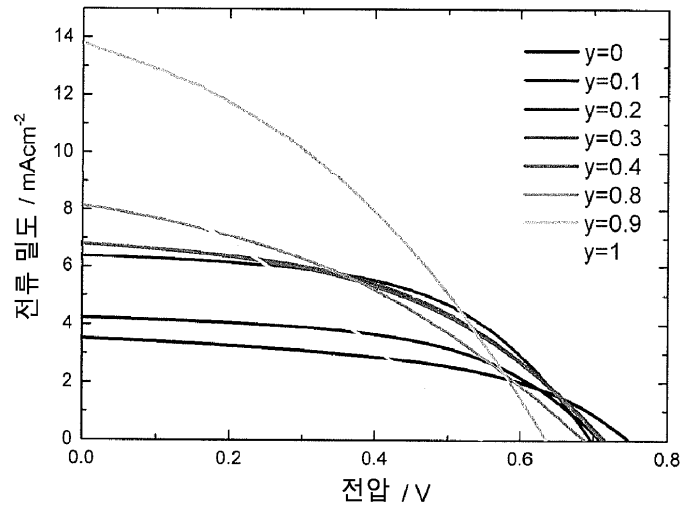
도면18e



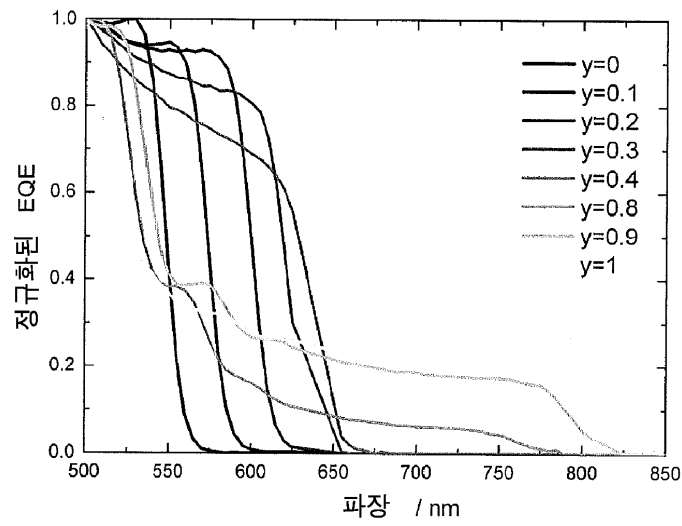
도면18f



도면19a



도면19b



도면19c

