



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월22일
(11) 등록번호 10-1941192
(24) 등록일자 2019년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/08 (2006.01) C07F 7/24 (2006.01)
G01J 1/02 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/08 (2013.01)
C07F 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0118052
(22) 출원일자 2017년09월14일
심사청구일자 2017년09월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170031176 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창전동, 태영아파트)
왕 후안
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 이화여자대학교 종합과학관 D동 213호 (대현동)
임주원
경상남도 창원시 의창구 동읍 석산길 42
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 방기인

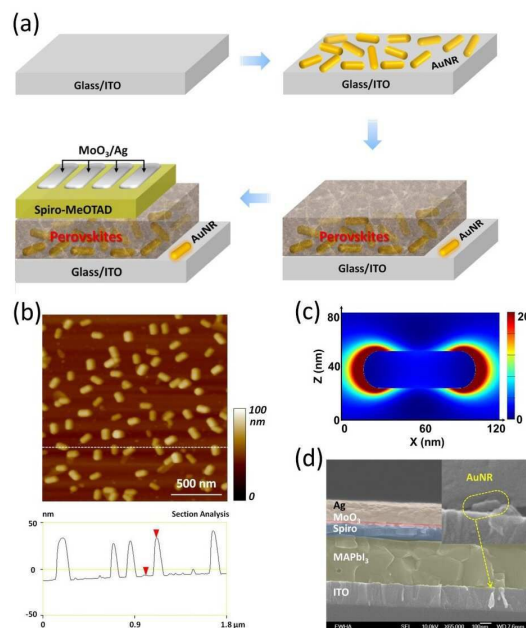
(54) 발명의 명칭 유-무기 하이브리드 페로브스카이트-기반 광검출기

(57) 요약

하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는, 광검출기로서, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인, 광검출기에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]

AMX₃;

상기 화학식 1중,

A는 1 종 이상의 유기 양이온을 포함하고,

M은 Pb²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Yb²⁺, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 2가의 금속 양이온이고,

X는 할로겐 음이온임.

(52) CPC특허분류

G01J 1/02 (2013.01)

H01L 31/032 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

Zhenhua Sun et al., "Plasmonic-enhanced perovskite-graphene hybrid photodetectors", Nanoscale, Vol.8, pp.7377-7383*

Yuhui Dong et al., "Improving All-Inorganic Perovskite Photodetectors by Preferred Orientation and Plasmonic Effect", Small, Vol.12, pp.5622-5632

JP2015045629 A

KR1020100002960 A

Runsheng Wu et al., "Prominent Efficiency Enhancement in Perovskite Solar Cells Employing Silica-Coated Gold Nanorods", J. Phys. Chem. C, Vol.120, pp.6996-7004

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2058365

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기술개발사업-기후변화대응기초원천기술개발과제

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

기 여 율 30/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A05022387

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

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

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

연구

기 여 율 70/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층

을 포함하는, 광검출기로서,

상기 광검출기는,

투명 전극 상에 형성되며, 상기 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 분산된 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층;

상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층 상에 형성된 정공 전달층; 및

상기 정공 전달층 상에 형성된 상대 전극을 포함하는 것이고,

상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것이고:

[화학식 1]

AMX_3 ;

상기 화학식 1중,

A는 1 종 이상의 유기 양이온을 포함하고,

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

X는 할로젠 음이온임;

상기 플라즈모닉 나노구조체는 귀금속을 함유하는 나노로드, 나노튜브, 나노벨트, 나노필러, 나노바이피라미드, 코어-셸 구조, 또는 나노플레이트의 형태이고,

상기 귀금속은 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Re, Rb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것이고,

작동전압 1 V 및 파장 범위 550 nm 내지 800 nm에서 응답성 250 A/W 내지 317 A/W을 나타내는 것인,

광검출기.

청구항 2

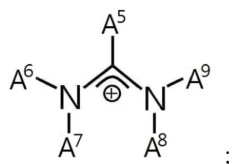
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2로서 표시되는 유기 암모늄 이온, 하기 화학식 3으로서 표시되는 아미디니움계(amidinium group) 이온, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 광검출기:

[화학식 2]

$(A^1A^2A^3A^4N)^+$;

[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3 중,

A^1 내지 A^9 각각은 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 24인 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수가 3 내지 20인 시클로알킬기, 탄소수가 6 내지 20인 아릴기, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$),

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y < 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),

$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수), 및
 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인, 광검출기.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 100 nm 내지 500 nm의 크기를 갖는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정을 포함하는 것인, 광검출기.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈모닉 나노구조체는 근접-장 강화(near-field enhancement, NFE) 효과에 의해 상기 광검출기의 성능을 향상시키는 것인, 광검출기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는, 광검출기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광검출기를 이용한 광전류 변환은 학계 및 산업에서 관심이 증가되어 왔다. 광검출기는 이미지 센싱, 커뮤니케이션, 환경 모니터링, 및 화학적/생물학적 검출을 포함하는 다양한 응용분야에서 사용될 수 있다[G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 391., F. H. L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, M. Polini, *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9, 780., R. D. Jansen-van Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4766.]. 유기 공액 고분자, 나노물질, 및 나노복합체와 같은 솔루션-공정이 가능한 광전기 재료는, 광범위하고 저비용의 광검출기를 위한 활성층으로서의 가능성을 보여준다. 그러나, 광검출 성능의 추가적인 성능 향상은 그것들의 낮은 전하 캐리어 이동성에 의하여 방해받는다. 최근에, 유기금속 할라이드(organometallic halide) 페로브스카이트는 적합한 광검출 후보로서 증명되었다. 그것들은 높은 전하 캐리어 이동성, 넓은 대역에서 효과적인 광흡수, 및 간편한 솔루션 공정성(solution processibility)을 결합하였다. 광검출기의 중요한 기능 중 하나는, 고유의 광전류 증폭(광전도 이득)을 나타내는 것인데, 입사된 광자(photon)는 많은 전자들에 의해 특성화되는 높은 전류를 발생

시킨다. 높은 이득(gain)은 광검출기 민감도를 극대화할 수 있고, 고속의 광통신 분야와 고해상도의 이미징 분야에서의 응용에 대한 현저한 가능성을 제공한다[R. J. McIntyre, *Measurement* 1985, 3, 146.].

[0003] 페로브스카이트에 기반한 광전도 광검출기는 수평(lateral) 및 수직(vertical) 디바이스 구조에서 높은 응답성을 가지는 것으로 증명되었다. 넓은 전극간 간격(> 5 μm)을 갖는 수평-구조의 박막 디바이스는, 높은 이득을 유지하기 위하여 상대적으로 높은 작동 전압(working voltage)을 요구한다. 이것은 페로브스카이트 필름의 품질에 관련된다. 장거리를 이동하는 동안, 전하 캐리어는 상기 필름의 결함(defects)에 의해 더 쉽게 갇힐 수 있고, 이는 광전류 손실을 야기한다. 낮은 표면-트랩(trap) 밀도를 갖는 단결정의 페로브스카이트에 기반한 일부 광전도 광검출기는 10^3 A/W를 초과하는 초고응답성을 나타내지만, 그들의 작동 전압은 여전히 높고(> 5 V), 광대역과 저비용의 어플리케이션 요건을 충족시키기에는 제조 공정이 너무 복잡하다. 빛을 수확하기 위하여, 페로브스카이트를 사용하고 채널 물질로서 2D 재료(그래핀, MoS_2 , 또는 WSe_2)를 사용하는 일부 하이브리드와 수평-구조의 광트랜지스터의 전례 없는 광전도 이득과 응답성은, 상기 채널 물질의 고유한 특성에 의하여 주요하게 결정되는 것으로 여겨지며, 페로브스카이트 그 자체의 광검출 성능을 반영하지 않는 것으로 생각된다. 그들의 더욱 작은 전극간 간격(< 500 nm)은 수직-구조의 광전도 광검출기가 낮은 작동 전압에서도 높은 이득을 생산할 수 있도록 한다. 이것은 페로브스카이트의 높은 전하 캐리어 이동성에서 기인한다. 최근에, 페로브스카이트 박막 디바이스를 위하여 이러한 수직 구조가 채택되었으며, 전극의 일함수를 변경하기 위하여 전극/페로브스카이트 계면에서 광생성 전하를 축적함으로써, 낮은 바이어스(< 1 V)에서 ~200 A/W의 높은 응답성을 생산하였고, 이에 따라 빛의 존재 하에서 페로브스카이트 내부로 전하 주입이 가능하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는, 광검출기를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는, 광검출기로서, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인, 광검출기를 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] AMX_3 ;

[0009] 상기 화학식 1중,

[0010] A는 1 종 이상의 유기 양이온을 포함하고,

[0011] M은 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 2가의 금속 양이온이고,

[0012] X는 할로젠 음이온임.

발명의 효과

[0013] 본원의 일 구현예들에 따른 광검출기는, 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 효과를 나타내는 귀금속을 포함하는 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함한다. 구체적으로, 균일하게 분포된 플라즈모닉 나노구조체를 수직-구조의 페로브스카이트 광전도 광검출기로 통합함으로써, 상기 플라즈모닉 나노구조체의 근접-장 강화(near-field enhancement, NFE) 효과에 의해 여기(excitation) 현상을 유도하며, 전하 분리와 추출을 촉진시킴으로써 상기 광검출기의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0014] 본원의 일 구현예들에 있어서, 상기 균일하게 분포된 플라즈모닉 나노구조체는 최초로 수직-구조의 페로브스카이트 광전도 광검출기로 통합된 것이고, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는 광검출기는 광전류와 상당한 이득(gain)의 향상을 나타낼 수 있고, -1 V의 낮은 구동 전압에서 317 A/W의 응답성을 달성할 수 있다. 이것은 기존 디바이스의 응답성(~200 A/W)과 비교하여 거의 60% 향상된 것이다. 이러한 상기 광검출기의 높은 응답성과 낮은 구동 전압은, 기존의 페로브스카이트-기반 박막 광전도 광검출기 중에서 가장 높은 성능을 나타내는 것이다.

[0015] 본원의 일 구현예들에 있어서, 상기 광검출기는 상기 플라즈모닉 나노구조체가 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층에 내장된 후에도, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층의 모폴로지(morphology)와 구조는 유지되는 것을 알 수 있었고, 이것은 상기 광검출기에서 결과적으로 높은 광전류와 이득(gain)을 달성하기 위한 필수적인 전제 조건을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 제조 방법론 및 디바이스 구조에 관한 모식도, (b) 기재 상에 증착된 ~40/80 nm(너비/길이) AuNRs의 어레이(array)의 AFM 높이 이미지 및 단면 분석, (c) $\lambda=650$ nm에서 AuNR 주위의 전기장 밀도 분포, 및 (d) 완성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 컬러 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다: 여기서 소형 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 캡핑층은 AuNR 배열을 완전히 덮는 것이고, 삽입도는 필름 손상과 관련된 힘에 의하여 기재로부터 제거된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 층 밑의 단일 AuNR을 강조한다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 필름의 (a) SEM 이미지, (b) 흡광도, 및 (c) XRD 패턴을 나타낸 것이다(삽입도는 $2\theta=36-40^\circ$ 의 확대된 범위를 나타냄). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 층의 두께는 대략 300 nm이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 0 V에서 측정된 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 IPCE 스펙트럼, (b) AuNRs를 내장한 경우의 IPCE(Δ IPCE)의 증가 및 내장된 AuNRs의 흡광도, (c) 암전 상태 및 1 sun 일루미네이션(illumination) 하에서, 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 전류 밀도-전압(J-V) 특성, (d) 다양한 역바이어스(0, -0.5, -1.0 V) 하에서 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 과장에 따른 이득(gain)값, 및 (e) 0 V와 (f) 역바이어스 -1.0 V에서 계산된 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 응답성을 나타낸 것이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 두께의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름의 모폴로지 및 단면 SEM 이미지이다: (a) ~100 nm; (b) ~300 nm; (c) ~500 nm; (d) ~700 nm. 페로브스카이트 박막 두께는, DMSO/ γ -부티로락톤(butyrolactone) 내의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 몰랄 농도 0.6 M, 1.2 M, 1.6 M, 및 2.0 M를 사용함으로써 조절되었다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 0 V에서 측정된 다양한 페로브스카이트 박막 두께를 갖는 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 광검출기의 IPCE 스펙트럼, 및 다양한 페로브스카이트 박막 두께를 갖는 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 광검출기의 (b) 광전류-전압 곡선 및 (c) 암전류-전압 곡선을 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 담금 시간(dipping duration) 후 기재에 형성된 AuNRs의 AFM 이미지이다. 기재 상의 AuNRs의 양은, AuNR 혼합 용액에서 기재의 담금 시간의 양을 변화시킴으로써 조절되었다.

도 7(a)는 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 AuNRs의 양을 함유하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 IPCE 스펙트럼을 나타낸 것이다: 상기 AuNR의 양은 담금 시간(순수 디바이스는 참고문헌에서 나타냄)에 의하여 결정되었다. 페로브스카이트 박막 두께는 ~300 nm에서 최적화되었으며, 모든 디바이스들은 0 V에서 측정되었다. 도 7(b) 및 도 7(c)는 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 양의 AuNRs를 함유하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 (b) 광전류-전압 곡선 및 (c) 암전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. 상기 AuNR의 양은, 담금 시간에 의하여 결정되었다.

도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 0, -0.2, -0.5 V로 바이어스된 1 sun 일루미네이션(illumination) 하에서 반복적인 광 스위칭 사이클 동안, 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 시간에 따른

광전류 응답 곡선, (b) 0 V에서 바이어스된 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 10 초 동안의 일시적인 전류 응답, 및 (c) 620 nm 단색광 및 0, -0.5 V에서 바이어스된 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 광 강도-의존 광전류를 나타낸 것이고, 모든 측정은 25℃, 대기 중에서 수행되었다.

도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) -0.2 V 및 (b) 0.5 V의 바이어스 하에서, 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기에 대하여 1 sun 일루미네이션(illumination)을 10 초 동안 가하는 경우에 대한 일시적인 전류 응답을 나타낸 것이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 빛이 없는 상태 및 (b) 빛이 조사된 상태에서의 플라즈몬-매개 페로브스카이트 광검출기의 에너지 도표(diagram), (c) $\lambda=650$ nm에서, AuNR을 포함하는 디바이스 및 AuNR을 포함하지 않는 디바이스의 흡수 밀도 프로파일의 FDTD 시뮬레이션, 및 (d) 광전류 향상에 대한 LSPR 효과의 모식도를 나타낸 것이다: ① NFE-유도 여기(excitation); ② 플라즈몬에 의해 들뜬 상태에서 페로브스카이트 전도대(conduction band)로의 열전자 이동; ③ AuNR에서의 잔존하는 정공 및 페로브스카이트 가전자대에서 NFE-생성된 정공의 이동 및 ④ 역바이어스 하에서 페로브스카이트 전도대 내부의 전자(이동된 및 NFE-생성된) 각각의 금속 및 ITO 전극으로의 이동. (*)는 입사하는 광자를 흡수함으로써 주요 여기 과정을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, “알킬기”는 통상적으로, 1 내지 24 개의 탄소 원자, 1 내지 20 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 1 내지 5 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는, 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 “분지형의 알킬기”로도 상호 교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시($-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$), 알킬옥시카르보닐($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$), 알킬카르보닐옥시($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$), 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일($-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$), 우레아($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}-$) 및 싸이올($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있

으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원자가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 제 1 측면은, 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함하는, 광검출기로서, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것인, 광검출기를 제공한다:

[0029] [화학식 1]

[0030] AMX_3 ;

[0031] 상기 화학식 1중, A는 1 종 이상의 유기 양이온을 포함하고, M은 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 2가의 금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온임.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광검출기는 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 효과를 나타내는 귀금속을 포함하는 플라즈모닉 나노구조체가 함유된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층을 포함함으로써, 상기 플라즈모닉 나노구조체의 근접-장 강화(near-field enhancement, NFE) 효과에 의해 여기(excitation) 현상을 유도하며, 전하 분리와 추출을 촉진시킴으로써 상기 광검출기의 성능을 향상시킬 수 있다.

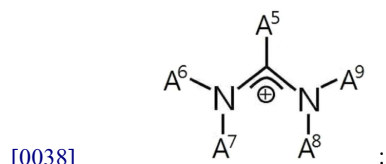
[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 A는 1 종 이상의 유기 양이온을 포함하며, 구체적으로 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 양이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2로서 표시되는 유기 암모늄 이온, 하기 화학식 3으로서 표시되는 아미디늄계 이온, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다:

[0035] [화학식 2]

[0036] $(A^1 A^2 A^3 A^4 N)^+$;

[0037] [화학식 3]



[0039] 상기 화학식 2 및 3 중,

[0040] A^1 내지 A^9 각각은 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 24인 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수가 3 내지 20인 시클로알킬기, 탄소수가 6 내지 20인 아릴기, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 사용된 알킬기는 치환되거나 치환되지 않으며, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼(linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며, 예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선

형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042]

상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기(substituent)는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노(cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노(alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노(arylamino)기, 디아릴아미노(diarylamino)기, 아릴알킬아미노(arylalkylamino)기, 아미노(amino)기, 아마이드(amide)기, 하이드록시(hydroxy)기, 옥소(oxo)기, 할로(halo)기, 카르복시(carboxy)기, 에스테르(ester)기, 아실(acyl)기, 아실옥시(acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시(alkoxy)기, 아릴옥시(aryloxy)기, 할로알킬(haloalkyl)기, 술폰산(sulfonic acid)기, 술폰(sulphydryl)기(즉, 싸이올(thiol), -SH), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오(alkylthio)기, 아릴싸이오(arylthio)기, 술폰닐(sulfonyl)기, 인산(phosphoric acid)기, 인산염 에스테르(phosphate ester)기, 포스폰산(phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르(phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로겐알킬기, 하이드록시알킬(hydroxyalkyl)기, 아미노알킬(aminoalkyl)기, 알콕시알킬(alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴(alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질(benzyl)기(페닐메틸(phenylmethyl), PhCH_2 -), 벤즈히드릴(benzhydryl)기(Ph_2CH -), 트리틸(trityl)기(트리페닐메틸(triphenylmethyl), Ph_3C -), 페닐에틸(phenylethyl, $\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2$ -), 스티릴(styryl)기(PhCH=CH -), 또는 신나밀(cinnamyl)기(PhCH=CHCH_2 -)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043]

예를 들어, 상기 A^1 내지 A^9 은 각각 독립적으로 알킬기일 수 있으며, 이러한 알킬기는 1 내지 24 개의 탄소 원자, 1 내지 20 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 1 내지 5 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는, 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내며, 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시($-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$), 알킬옥시카르보닐($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$), 알킬카르보닐옥시($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$), 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일($-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$), 우레아($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$) 및 싸이올($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A^1 내지 A^9 은 각각 또는 이들에 치환될 수 있는 알킬기는 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044]

상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045]

상기 A^1 내지 A^9 각각에 대하여 독립적으로 기재된 치환기들 중 아릴기는, 치환되거나 치환되지 않은, 단일 고리(monocyclic) 또는 이중 고리(bicyclic)의 방향성(aromatic) 그룹으로서, 이 그룹은 6 내지 14의 탄소 원자들로, 바람직하게는 방향족 고리 부분에 6 내지 10의 탄소 원자들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 아릴기에는 페닐(phenyl)기, 나프틸(naphthyl)기, 인데닐(indenyl)기, 및 인다닐(indanyl)기가 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있는데, 상기 정의된 아릴기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 6인 알킬기(아랄킬(aralkyl) 그룹을 형성함), 치환되지 않은 아릴기, 시아노(cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노(arylamino)기, 디아릴아미노(diarylamino)기, 아릴알킬아미노(arylalkylamino)기, 아미노(amino)기, 아마이드(amide)기, 하이드록시기, 할로기, 카르복시기, 에스테르기, 아실(acyl)기, 아실록시(acyloxy)기, 탄소

수가 1 내지 20인 알콕시(alkoxy)기, 아릴옥시(aryloxy)기, 할로알킬(haloalkyl)기, 설프하이드릴(sulphydryl)기(즉, 티올(thiol), -SH), 탄소수가 1 내지 10인 알킬티오(alkylthio)기, 아릴티오(arylthio)기, 술폰산(sulfonic acid)기, 인산(phosphoric acid)기, 인산염 에스테르(phosphate ester)기, 포스폰산(phosphonic acid)기, 및 술포닐(sulfonyl)기.

[0046] 상기 치환된 아릴기는 1 개, 2 개, 또는 3 개의 치환기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 치환된 아릴기는 단일의 탄소수가 1 내지 6인 알킬렌(alkylene)기와 함께, 또는 화학식 $[-X-(C_1-C_6)\text{알킬렌}]$, 또는 화학식 $[-X-(C_1-C_6)\text{알킬렌}-X-]$ 로서 표현되는 2배위자(bidentate) 그룹과 함께 두 개의 위치들에서 치환될 수 있으며, 여기에서 X는 O, S, 및 NR로부터 선택되는 것일 수 있고, R은 H, 아릴기, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기일 수 있다. 예를 들어, 치환된 아릴기는 사이클로알킬(cycloalkyl)기 또는 헤테로사이클릭(heterocyclyl)기와 융해된 아릴기일 수 있다.

[0048] 예를 들어, 상기 아릴기의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 치환되지 않은 단일(mono)- 또는 이중사이클릭(bicyclic) 복소고리 방향족(heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S, N, P, Se, 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자(heteroatom)를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 헤테로원자는 1 개, 2 개, 또는 3 개 포함될 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜(pyridyl)기, 피라진일(pyrazinyl)기, 피리미딘일(pyrimidinyl)기, 피리다지닐(pyridazinyl)기, 후라닐(furanyl)기, 티에닐(thienyl)기, 피라졸리디닐(pyrazolidinyl)기, 피롤릴(pyrrolyl)기, 옥사졸릴(oxazolyl)기, 옥사디아졸릴(oxadiazolyl)기, 이소옥사졸릴(isoxazolyl)기, 싸이아디아졸릴(thiadiazolyl)기, 싸이아졸릴(thiazolyl)기, 이소싸이아졸릴(isothiazolyl)기, 이미다졸릴(imidazolyl)기, 피라졸릴(pyrazolyl)기, 퀴놀릴(quinolyl)기, 및 이소퀴놀릴(isoquinolyl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 치환되지 않을 수도 있고, 앞서 아릴기에 대해서 설명한 것과 같이 치환될 수도 있으며, 치환되는 경우 치환기는 예를 들어 1 개, 2 개, 또는 3 개 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 예를 들어, 상기 화학식 1의 A가 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 상기 1가 유기 양이온의 총 몰수를 1로 하여 약 0.7 내지 약 0.95의 아미디니움계 이온 및 약 0.3 내지 약 0.05의 유기암모늄 이온을 함유하는 것일 수 있다. 즉, 상기 화학식 1의 A는 $A_{(1-x)}^a A_x^b$ 일 수 있고, A^a 는 아미디니움계 이온이고, A^b 는 유기 암모늄 이온이며, x는 0.3 내지 0.05의 실수인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 X는 1가의 할로겐 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 $CH_3NH_3PbI_xCl_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$),

[0052] $CH_3NH_3PbI_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0053] $CH_3NH_3PbCl_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0054] $CH_3NH_3PbI_xF_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0055] $NH_2CH=NH_2PbI_xCl_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0056] $NH_2CH=NH_2PbI_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0057] $NH_2CH=NH_2PbCl_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0058] $NH_2CH=NH_2PbI_xF_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),

[0059] $NH_2CH=NH_2(1-x)CH_3NH_3Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),

- [0060] $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),
- [0061] $\text{NH}_2\text{CH}=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),
- [0062] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0063] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0064] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0065] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0066] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),
- [0067] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),
- [0068] $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),
- [0069] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0070] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0071] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0072] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수, 및 $x+y=3$),
- [0073] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0 < x < 1$ 인 실수 및 $0 < y < 1$ 인 실수),
- [0074] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수 및 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수), 및
- [0075] $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0076] 예를 들어, 상기 화학식 1의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbCl}_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbF}_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbICl}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnICl}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnF}_2\text{Cl}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광검출기는, 투명 전극 상에 형성되며, 상기 하나 이상의 플라스모닉 나노구조체가 분산된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층; 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층 상에 형성된 정공 전달층; 및 상기 정공 전달층 상에 형성된 상대 전극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명 전극은 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유리 기재 또는 플라스틱 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 전극은 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라스틱 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 전극은 3 족 금속, 예를 들어, Al, Ga, In, Ti, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속으로 도핑되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 정공 전달층은 스피로-MeOTAD[2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene], P3HT[poly(3-hexylthiophene)], PTAA(polytriarylamine), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS), Li-TFSI[Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt], tBP(4-tert-Butylpyridine), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대 전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0081] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체는 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층 내에 분산되거나, 또는 상기 투명 전극과 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층 사이에 분포되어 있어 있는 것일 수 있다. 상기 하나 이상의 플라즈모닉 나노구조체가 상기 투명 전극과 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층 사이에 분포되어 있는 경우, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 상기 플라즈모닉 나노구조체를 완전히 덮는 것이며, 상기 투명 전극과 접촉되어 있는 것일 수 있다.
- [0082] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라즈모닉 나노구조체는 귀금속을 함유하는 나노입자, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트, 나노필러, 나노 바이피라미드(bipyramid), 코어-셸 구조, 또는 나노플레이트의 형태인 것일 수 있다.
- [0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 귀금속은 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Re, Rb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라즈모닉 나노구조체는 정전기적 접촉에 의해 상기 투명 전극 상에 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 층은 약 100 nm 내지 약 500 nm의 크기를 갖는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트 화합물의 결정은 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 500 nm의 크기를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0086] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플라즈모닉 나노구조체는 근접-장 강화(near-field enhancement, NFE) 효과에 의해 상기 광검출기의 성능을 향상시키는 것인
- [0087] 상기 광검출기의 향상된 성능은 광전류 및 이득(gain) 향상인 것일 수 있다.
- [0088] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0090] **[실시예]**
- [0091] **<AuNRs(~40/80 nm)의 합성>**
- [0092] AuNRs는 다른 곳에서 설명된 바와 같이 합성되었다. 10 mL의 신틸레이션 바이알(scintillation vial)에서 0.5 mM HAuCl₄ 2.5 mL 및 0.2 M 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(hexadecyltrimethylammonium bromide)(CTAB, Aldrich, > 99%) 2.5 mL를 혼합함으로써, AuNR 시드 용액(seed solution)이 제조되었다. 0.01 M NaBH 40.3 mL는 탈이온수 0.5 mL에 희석되었고, 이후 Au(III)-CTAB 용액으로 주입되어 혼합되었다(stirred). 상기 시드 용액은 30 분간 실온에서 숙성되었다. 성장 용액(growth solution)을 제조하기 위하여, CTAB 1.8 g과 올레산나트륨(NaOL, TCI, 97%) 308.6 mg은 250 mL 엘렌마이어 플라스크(Erlenmeyer flask)에서 50 mL의 따뜻한 물(~50 °C)에 용해되었다. 상기 용액은 30°C로 냉각되었고, 4 mM AgNO₃ 용액 3.6 mL가 첨가되었다. 상기 혼합용액은 15 분간 30°C에서 방치되었으며, 이후 1 mM HAuCl₄ 용액 50 mL가 첨가되었다. 30 분 후에 상기 용액은 무색으로 변하였고, pH를 조절하기 위하여 HCL 0.3 mL(물에서 37 wt%)가 첨가되었다. 15 분간 교반한 후, 0.064 M L-아스코르브산(AA, Aldrich, > 99%)이 첨가되었고, 상기 용액은 30 초간 교반되었다. 마침내, 0.08 mL의 시드 용액이 성장 용액으로 주입되었다. 상기 혼합물은 30 초간 혼합되었고, 30°C에서 12 시간 동안 방치되었다. 최종 생성물은 7,000 rpm에서 15 분간 원심분리를 통하여 추출되었고, 이후 부유물은 제거되었다. 상기와 같은 과정은 향상된 분리를 위하여 반복되었다. AuNRs 결과물의 평균 너비와 길이는 각각 ~40 nm 및 80 nm였다.
- [0094] **<광검출기의 제조>**

[0095] ITO 유리 기저는, 아세톤, 세정제, 탈이온수, 및 이소프로필 알코올 내에서 순차적인 초음파 처리를 통하여 세정되었다. AuNR[CTAB가 덮혀진 양(positive)의 표면] 증착 전, 상기 기저의 표면은 28 wt%의 암모니아, 35 wt%의 하이드로젠 퍼옥사이드, 및 탈이온수(부피비 1:1:5)에 의하여 30 분 동안 80℃에서 처리되었고, 이것은 음전성(electronegative)으로 변환되었다. 그리고 나서, 상기 기저는 AuNR-수정된 표면을 제조하기 위하여 AuNR 혼합액에 침지됐다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 를 디메틸설폭사이드(DMSO)/ γ -부틸오락톤(부피비 1:1) 혼합물에 2 시간 동안 70℃에서 교반하여 화학량론적인 양(stoichiometric quantities)을 용해시킴으로써, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액이 제조되었다. 상기 생성된 용액은 PTFE 시린지 필터(syringe filter)(0.2 μm)를 이용하여 여과되었고, 이후 각각 연속적인 2-단계 스핀-코팅 공정(1,000 rpm에서 10 초, 5,000 rpm에서 60 초)을 통하여, 상기 기저 상에 코팅되었다. 두 번째 스핀-코팅 단계에서, 100 μL 의 클로로벤젠이 상기 기저 상에 추가되었다. 상기 생성된 필름은, 향상된 결정화를 위하여 100℃에서 1 시간 동안 가열되었다. ~300 nm 두께의 페로브스카이트 층은 1.2 M $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액으로부터 수득될 수 있었다. 30 mg의 스피로-MeOTAD와 10 μL 의 tert-부틸피리딘이 1 mL 뿐만 아니라, 35 μL 의 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드 리튬염(아세토니트릴 내에서 170 mg/mL)이 클로로벤젠에서 혼합되었고, 이 용액은 4,000 rpm에서 30 초 동안 페로브스카이트 필름 상에 스핀-코팅되었다. 상기 스피로-MeOTAD 층의 두께는 ~90 nm에 달하였다. 10 nm 두께의 몰리브데늄 옥사이드(MoO_3) 및 120 nm 두께의 은(Ag) 전극은 연속적으로 진공(<10⁻⁶ Torr) 열 증발기에서 활성층 상에 증착되었다. 캐소드(cathode)와 애노드(anode) 사이의 겹치는 부분은, 6 mm² 픽셀 영역으로 정의되었다.

[0097] <특성 분석 방법>

[0098] 넓은-각도 X-선 회절(XRD) 패턴은, Rigaku X-선 회절계(X-ray diffractometer)(D/Max-rA, 1.542 Å Cu-K α 방사)에 의하여 측정되었다. Agilent Cary 5000 자외선-가시광선-근접 적외선 분광기를 이용하여 흡광도가 측정되었다. 표면 모폴로지는 원자력 현미경(AFM)의 탭핑(tapping) 모드(Digital Instrument Dimension 3100 scanning force microscope) 및 주사전자 현미경(SEM)(JEOL JSM6700-F)을 이용하여 측정되었다. 전류 밀도-전압(J-V) 특성은 IviumStat.XR Analyzer를 이용하여 기록되었다. 광 J-V 곡선은, POLARONIX® K101 LAB20 광전지 파워미터(Photovoltaic Powermeter)를 사용하여 100 mW/cm²의 강도를 갖는 시뮬레이션된 AM 1.5G illumination, 및 적색(620 nm) LEDs를 갖는 ModuLight-모듈을 이용하여 기록되었다. 그리고 나서, Ivium potentiostat sinewave generator는 10 μHz 내지 2 MHz의 진동수에서 LED 강도를 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 상기 입사하는 광자-전류 변환 효율(IPCE)은 바이어스 광에 의해 K3100 HS technology Inc. 측정 시스템을 사용하여 측정되었다. FDTD 시뮬레이션은 Lumerical Solution 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. 메쉬 크기는 0.5 nm로 설정되었다. 평면파(plane wave) 소스는 입사광으로서 사용되었다. 광의 입사 및 분극 방향은 각각 z 및 x였다.

[0100] <특성 분석>

[0101] 도 1a 는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 제조 공정 및 디바이스 구조의 개략도를 나타낸 것이다. AuNRs는 Experimental section에서 설명한 것과 같이, 정전기적 접착을 통하여 ITO-패턴 유리의 상단에 증착되었다. 그리고 나서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 필름은 통상의 용매 공정을 통하여 기저 상에 코팅되었다. 마지막으로, 정공 수송 물질인 Spiro-MeOTAD는 상기 시료 상에 스핀-코팅되었고, MoO_3 /Ag 콘택트(contact)는 열 증발에 의한 증착법(thermal evaporator)을 사용하여 증착되었다. 기저에 고정된 AuNRs의 대표적인 원자력 현미경(AFM) 이미지는 도 1b에 나타났다. 상기 AuNR의 너비와 길이는 각각 약 40 nm와 약 80 nm이다. 도 1c에서 나타낸 바와 같이, 유한-시간 차-도메인(finite-difference time-domain, FDTD) 시뮬레이션은 전기장이 상당히 향상되었고, 650 nm의 공명 파장대에서 상기 AuNR의 주위로 산란되는 것을 입증하였다. 도 1d에서 나타낸 디바이스 구조에 관하여, 단면 스캐닝 전자 현미경(SEM)은 다양한 층의 공간 분포를 나타낸다. 페로브스카이트 층은 ITO 기저와 높은 접착성을 나타내었으며, 상기 AuNR 어레이를 완전히 덮었다. 상기 도 1d의 삽입도에 나타난 바와 같이, 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 상기 ITO 사이의 AuNRs는 상기 페로브스카이트 층이 상기 기저로부터 제거될 때, 노출되었다.

[0102] 상기 페로브스카이트 필름의 모폴로지(morphology)는 AuNRs를 내장시킨 후에도 거의 변하지 않았다(도 2a). 순수 필름과 하이브리드 필름 모두 밀집된 결정 구조(dense-grained)이며, 100-500 nm의 결정 크기 범위에서 균일한 모폴로지를 나타냈다. 흡광도의 전반적인 증가가 나타났으며(도 2b), 이는 AuNR의 NFE 효과에서 기인한 것이다. 도 2c에 나타난 바와 같이, 순수 필름과 하이브리드 필름의 X-선 회절(XRD) 패턴은 유사한 반사

(reflection)를 나타냈다. 이것은 상기 기재에 대하여 상기 결정의 구조적 정렬(ordering)과 우선적 배향(preferential orientation)이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 필름에서 유지된다는 것을 나타내며, 여기서 $2\theta = 38.3^\circ$ 에서 회절 피크는 AuNR의 (111) 반사와 일치하였다. 본 연구에서, 상기 순수 필름과 상기 하이브리드 필름의 유사한 모폴로지와 구조는 상기 LSPR-구동 광검출기 성능 향상을 설명하는데 도움이 된다.

[0103]

입사 광전자-전류 변환 효율(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE) 측정은, 입사하는 광자 당 외부 회로를 통하여 흐르는 전하의 수를 나타냄으로써, 광검출기의 파장-의존 이득을 직접 특징지을 수 있다. 100%의 IPCE 값은 광검출기 이득 1과 일치한다. 전하 증가 메커니즘이 없으면, 외부 회로를 통하여 흐르는 모든 전하는 광생성되기 때문에, 0 V 에서 측정된 상기 IPCE 값은 일반적으로 100% 미만이다. 반면, 광생성된 전하 이외에도, 가해진 바이어스 하에서 전극에 의하여 전하가 주입되기 때문에, 광전도체 내에서 상기 IPCE 값은 100%를 초과할 수 있다. 그 결과 이득은 1을 초과할 수 있다. 도 3a는, 0 V에서 측정된 순수한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기의 IPCE값을 나타낸 그래프이다. 상기 하이브리드 디바이스의 IPCE 스펙트럼은 400-800 nm 파장 범위 전반적으로 증가하는 반면, 상기 순수 디바이스의 IPCE 스펙트럼은 감소한다. 도 3b에서 나타낸 바와 같이, $\Delta \text{IPCE} = \text{IPCE}_{\text{w. AuNR}} - \text{IPCE}_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3}$ 을 이용하여 스펙트럼 IPCE 향상(ΔIPCE)이 추가로 계산되었다. 이것은 AuNR의 플라즈몬 모드 프로파일(profile)을 따른다. 도 3c는 어두운 상태와 시뮬레이션된 1 sun 일루미네이션 하에서 측정된 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기 각각의 전류밀도 대비 전압(J-V) 특성을 나타낸 그래프이다. 광검출기 파라미터의 바람직한 조합은, 역 바이어스 조건 하에서 낮은 암전류(dark current)와 높은 광전류를 포함한다. ITO와 페로브스카이트 사이 컨택트에서 발생하는 큰 쇼트키 배리어가 AuNRs의 존재와 관계없이, ITO 전극으로부터 정공 주입을 효과적으로 방지하기 때문에, 하이브리드 디바이스의 암전류는 역바이어스 하에서 순수 디바이스의 암전류와 비슷하다. 그러나, AuNRs를 도입하는 것은 정바이어스 하에서 암전류가 증가하여, 금속 나노물질이 전자의 주입 및 이동을 돕는다. 따라서, 순수 및 하이브리드 디바이스 모두에서 관찰된 역 암전류 억제(suppression)는, 광전류 향상에 대한 플라즈몬 효과의 구체적인 조사를 위한 토대를 마련한다. 빛의 존재 하에서, 상기 하이브리드 광검출기는 상기 순수 광검출기에 비하여 상당히 높은 광전류 증가를 나타낸다. 더욱이, 역바이어스 하에서 상기 ITO/페로브스카이트 계면으로 광생성된 전자의 이동과 축적은, ITO의 일함수를 감소시키고 페로브스카이트 내부로 정공 주입을 가능하게 하여, 순수 및 하이브리드 디바이스 내의 급격한 광전류 증폭을 이끌어낸다. 결과적으로, 상기 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기는 각각 0.5 V에서 ~36.2 및 ~62.1의 이득 및 680 nm -1 V에서 ~360 및 ~560의 이득을 달성하였다(도 3d). 이러한 결과는 도 3c에서 나타난 광전류 증가 경향과 일치한다. 측정된 높은 이득은, 빛의 존재 하에서 상기 디바이스가 광전도체로서 작용한다는 증거를 제공한다. 일반적으로, 광전도체는 수많은 주입 전하를 생산하기 위하여 반도체-금속의 옴릭 컨택트(ohmic contact)를 요구한다. 따라서, 상기 ITO와 페로브스카이트 사이의 컨택트는, 디바이스가 빛을 받을 때, 쇼트키 접합(Schottky junction)에서 옴릭 컨택트로 변환되어야 한다.

[0104]

파장-의존 반응성은,

$$R(\lambda) = \frac{\text{Gain}(\lambda)}{E_{hv}}$$

[0105]

[0106]

식에서 이득으로부터 계산될 수 있으며, 여기서 E_{hv} 는 입사 광자의 에너지(eV)이다. 0 V에서, 순수 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 과 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기는, 파장 400 nm 내지 780 nm 범위에서 각각 0.10 내지 0.25 A/W 및 0.20 내지 0.44 A/W의 낮은 반응성을 가지는 특징이 있다(도 3e). 반면, 상기 하이브리드 디바이스의 최대 반응성은 -1 V 와 730 nm에서 317 A/W를 수득하였다. 이것은, 상기 순수 디바이스(~200 A/W)와 비교하여 거의 60% 향상된 것을 나타낸다(도 3f). 본원의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기는 낮은 작동 전압(-1 V)에서 매우 높은 반응성에 도달하였고, 페로브스카이트-기반 박막 광전도 광검출기에 대해 현재까지 보고된 최상의 결과 중 하나를 나타내었다(표 1).

[0107] [표 1]

유형	재료	응답성 (A/W)	작동 전압 (V)
수평 유형 (lateral type)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	3.49	3
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	7.56	4
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	14.5	2
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{WSe}_2$	110	2
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	320	40 ^{a)}
	$\text{CsPbBr}_3 + \text{AuNP}$	0.01	3
수직 유형 (vertical type)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	208	0.6
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	242	1
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{PbS QDs}$	15	2
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{ZnO NRs}$	24.3	1
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{AuNR}$	317	1

^{a)} 광트랜지스터 배열에 기반하여 인가된 게이트 전압(applied gate voltage)

[0108]

[0110]

상기 데이터는 전부 최적화된 디바이스로부터 얻어졌다. 상기 페로브스카이트 층은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액의 몰랄 농도를 변화시킴으로써, 약 100, 300, 500, 및 700 nm의 두께로 합성되었다(도 4). 300 nm 두께의 페로브스카이트 박막을 포함하는 디바이스는 다른 디바이스보다 더 큰 IPCE, 더 높은 광전류, 그리고 더 낮은 암전류를 나타낸다(도 5). 상기 페로브스카이트 필름 두께를 증가시키는 것이 상기 디바이스의 암전류를 더 감소시킬 수 있을지도 모르지만, 높은 확률의 전하 재조합 및 결함 트랩핑(defect trapping) 때문에 광전류 또한 손실된다. 최적화된 페로브스카이트 층 두께에 기반한 하이브리드 광검출기는, 나노서스펜션(nanosuspension)에 ITO 기제가 침지된 시간을 조절함으로써 상이한 양의 AuNRs로 제조되었고, 구별되었다(도 6 및 7). 상기 디바이스들은, 약 60 분 정도 침지된 후에 최적의 성능을 나타내었다. 상기 기제에 AuNR을 추가하는 것은 디바이스 성능에 영향을 주는 페로브스카이트 필름의 분해(degradation)를 야기했다.

[0111]

순수 및 하이브리드 디바이스의 광전류 응답과 지속가능성을 비교하기 위하여, 반복되는 온/오프 스위칭 사이클(on/off switching cycle)은 각각 0, -0.2, 및 -0.5 V에서 시뮬레이션된 1 sun 일루미네이션(illumination)으로 수행되었다. 도 8a는, 10 초의 온/오프 간격을 갖는 시간-의존 광전류 응답 곡선을 나타낸다. 상기 디바이스의 광전류는 가해진 바이어스에 따라 증가하였으며, 이는 도 3c의 결과와 일치한다. 더욱이, 광조사에 대한 광전류 응답은, 중대한 퇴화의 증거 없이 재현가능하고 안정적이다. 흥미롭게도, 연속적인 빛이 존재하는 동안 0 V에서 순수 디바이스에서는 동적 광전류가 천천히 감소한 반면, 하이브리드 디바이스에서는 광전류가 점진적으로 증가하였다(도 8b). 이와 유사한 현상은 상기 디바이스가 역바이어스 조건(도 9의 -0.2 V 및 -0.5 V) 하에서, 특히 빛이 처음 활성화되었을 때, 관찰되었다. 페로브스카이트 광검출기로 AuNRs를 도입하는 것이 광생성 또는 주입된 전하의 향상에 기여하는 것으로 사료된다. 도 8c는, 상기 디바이스 전류의 광 강도 의존성을 나타낸다. 620 nm의 단색광 하에서, 순수 및 하이브리드 디바이스 모두 0 V에서 10.9 mW/cm^2 까지의 강도로 선형적인 반응을 나타낸다. 그러나, -0.5 V의 순수 디바이스에서 8 mW/cm^2 를 초과하는 강도 선형성으로부터의 오차가 관찰되었다. 이것은 증가된 전하 재조합에 의하여 기인한 광전류 손실이 반영된 것으로 생각된다. 상기 하이브리드 디바이스 응답성은 -0.5 V에서 선형적으로 유지되며, 심지어 더 강한 강도에서도 유지된다. 이것은 광전류 향상에 따른 LSPR의 효과에서 기인한 것이며, 동시에 광전류 손실을 보상한다.

[0112]

LSPR-향상 광전류 메커니즘의 포괄적인 설명을 하기에 나타내었다. 도 10a에 나타난 바와 같이, 빛의 존재 없는 역바이어스 하에서 생성된 큰 쇼트키 배리어 때문에 암전류가 작다. 빛의 존재 하에서, 상기 ITO/페로브

스카이트 계면에서 광생성된 전자가 이동하고 축적된다. 이것이 ITO의 일함수를 낮추고, 페로브스카이트의 가 전자대(valence band) 내부로 직접 정공 주입을 가능하게 한다(도 10b). 상기 하이브리드 디바이스에서, LSPR 효과는 일반적으로 광전류에 기여하는 광생성 및 주입된 전하를 추가하여 광전류 증가를 유발할 수 있다. 본 연구에서는, 광학 장 향상(optical field enhancement) 및 전기 전하 이동(electrical charge transfer)을 포함하는 LSPR 효과가 고려되었다. 여기된 플라즈모닉 나노구조체 주위에 생성된 국소 전자기장이, 반도체 여기를 유도하는 것으로 생각된다. 상기 AuNRs로부터 발생하는 NFE 효과를 확인하기 위하여, 실제 디바이스 구성의 정확한 모델을 이용하여 FDTD 시뮬레이션을 수행하였다(도 1). 도 10c에서 나타난 바와 같이, AuNRs를 포함하는 디바이스와 AuNRs를 포함하지 않는 디바이스에 대하여 흡수 밀도 프로파일이 계산되었다. 페로브스카이트에서 여기가 명확히 향상되었으며, 특히 AuNRs 주변에서 향상되었다. 이것은, 공명 파장대에서 근접한 플라즈모닉 나노구조체에 의하여 생성된 강한 전기장에 의하여 유도된 것이다. 상기 NFE 효과는 에너지를 소멸시킴으로써 에너지에 의하여 페로브스카이트 층 내에서 추가적인 전자-정공 쌍의 생성에 기여할 뿐만 아니라, 전하 분리 및 추출을 위한 구동력(driving force)을 증가시키는데도 기여할 수 있다. LSPR은 또한, 플라즈몬 소멸을 통하여 자유전자를 생성시킬 수 있다. 그들은 금속/반도체 계면에서 배리어를 통과할 수 있으며, 인접한 반도체의 전도대(conduction band)로 이동할 수도 있다. 이러한 전자들은, 광전류의 요소로 감지된다. 따라서, 본원의 하이브리드 디바이스에서, 상기 플라즈모닉 나노구조체 표면 근처의 열전자(hot electron)들은 플라즈모닉 여기 상태에서부터 페로브스카이트의 전도대로 이동되며, 이후 역바이어스 하에서 ITO로 구동(driven)된다. 상기 AuNRs 내의 남아있는 정공은, 동시에 페로브스카이트의 가전자대로 이동된다. 상기 전하 이동 과정은, 또한 광전류 향상을 돕는다. 도 10d는, 상기에서 설명된 LSPR 효과의 다양한 광전류 향상에 대한 기여를 나타낸다.

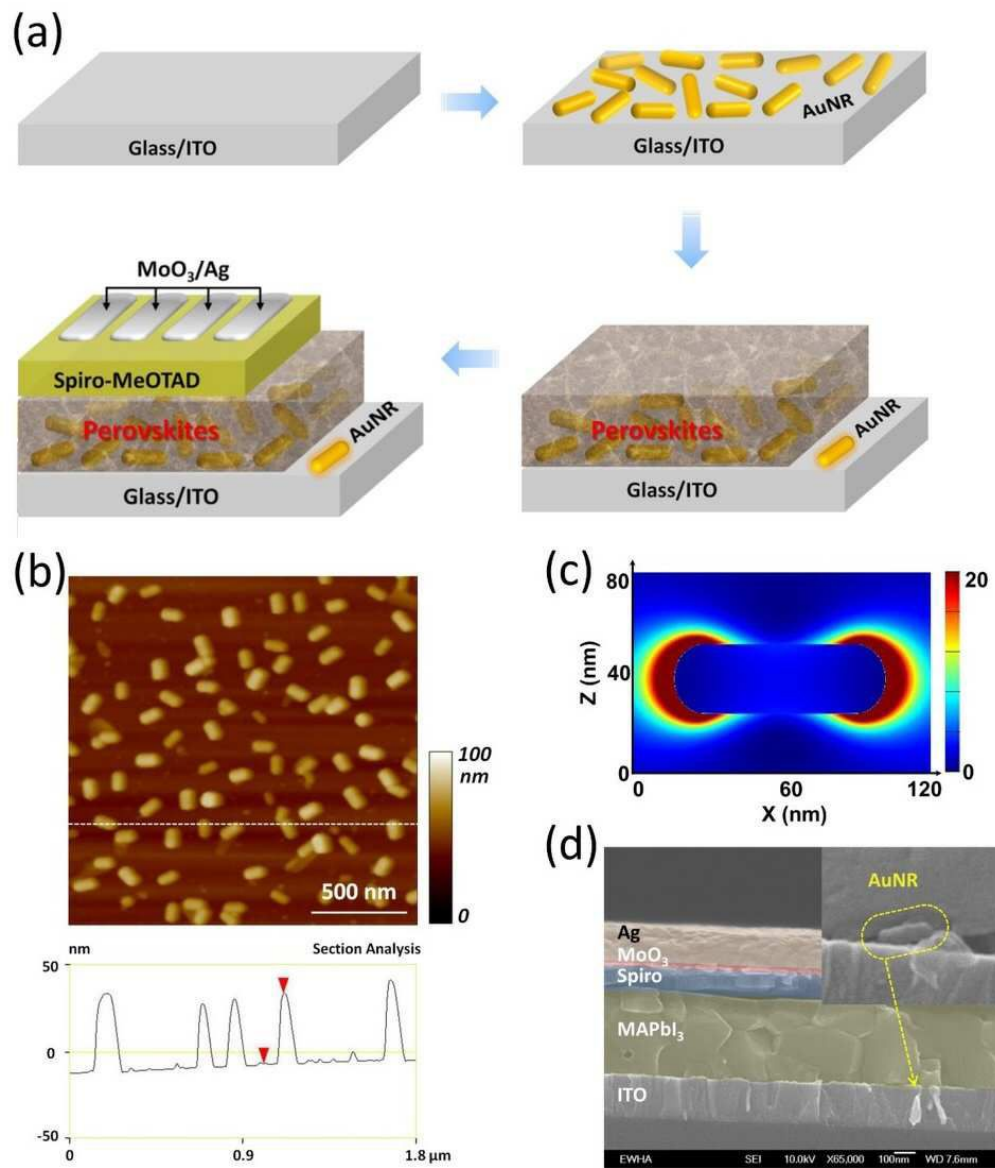
[0113] 요약하면, AuNR 나노구조체는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 광검출기에 통합되었다. 다양한 LSPR 효과 때문에, 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -AuNR 하이브리드 광검출기는 낮은 바이어스(-1 V)에서 317 A/W의 높은 응답성을 나타내었다. 이것은 현재까지 보고된 페로브스카이트-기반 박막 광전도 광검출기 중 최상의 결과를 나타낸다. ITO 전극으로부터 페로브스카이트로의 직접 정공 주입을 통한 현저한 광전류 증폭 이외에도, LSPR 효과로부터 기인한 NFE-유도 여기 현상과 전자 및 정공의 이동은, 빛의 존재하에서 상기 하이브리드 디바이스 내부의 증가된 광전류에 기여하여 높은 응답성을 이끌어냈다. 본원의 제조 전략과 실험 결과는 페로브스카이트-기반 광검출기 성능 향상을 위한 플라즈모닉 나노구조체의 이용 및 설계에 대한 새로운 시각을 제공한다.

[0115] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

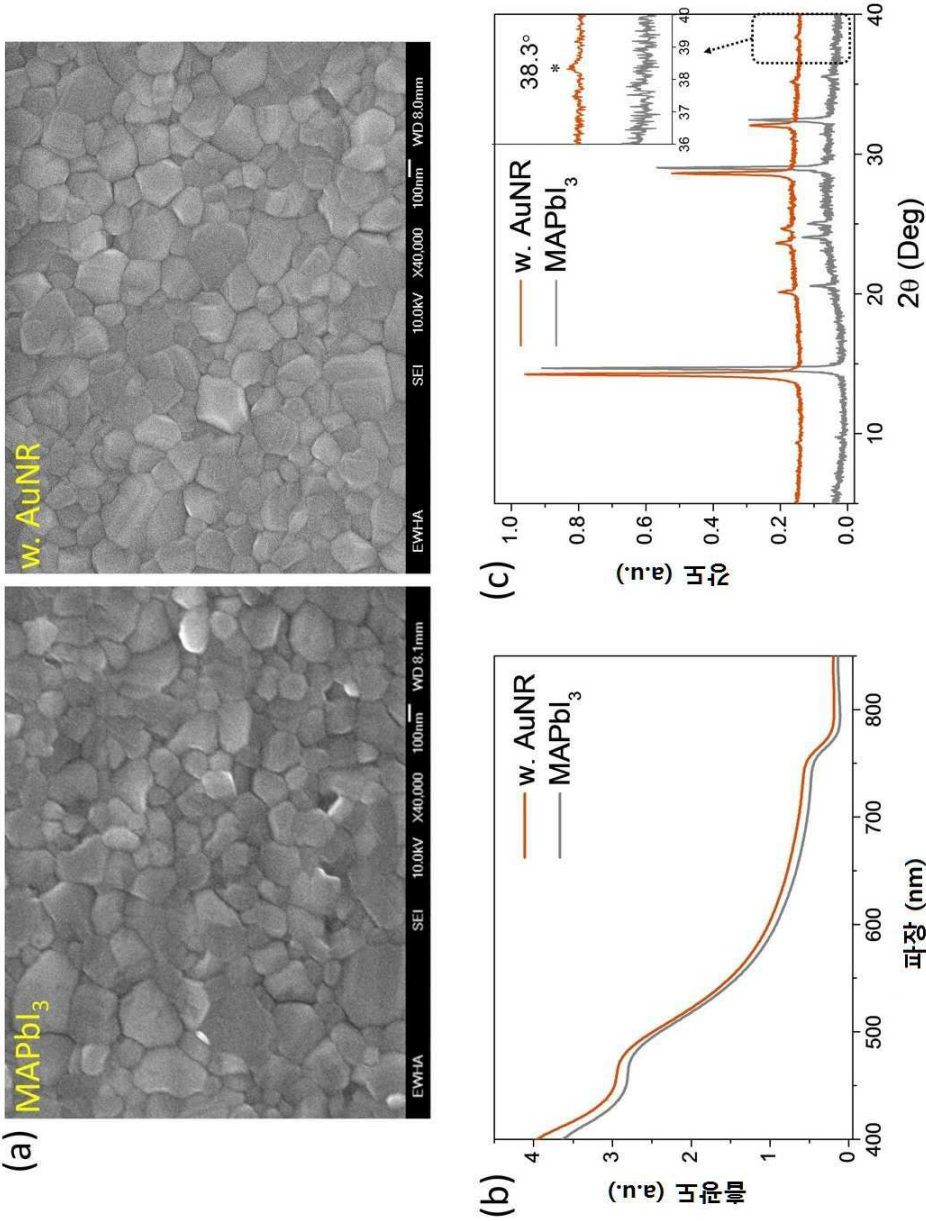
[0116] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

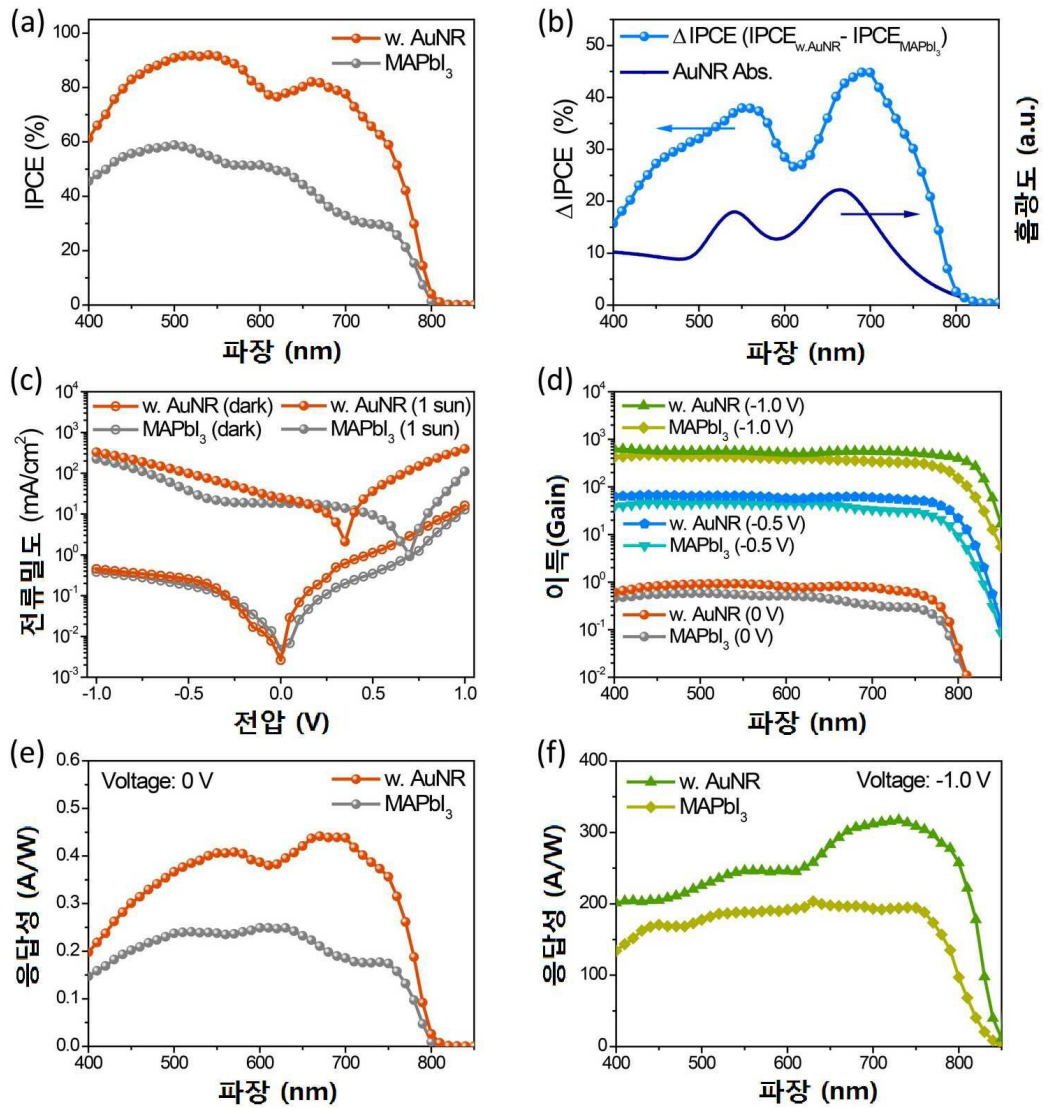
도면1



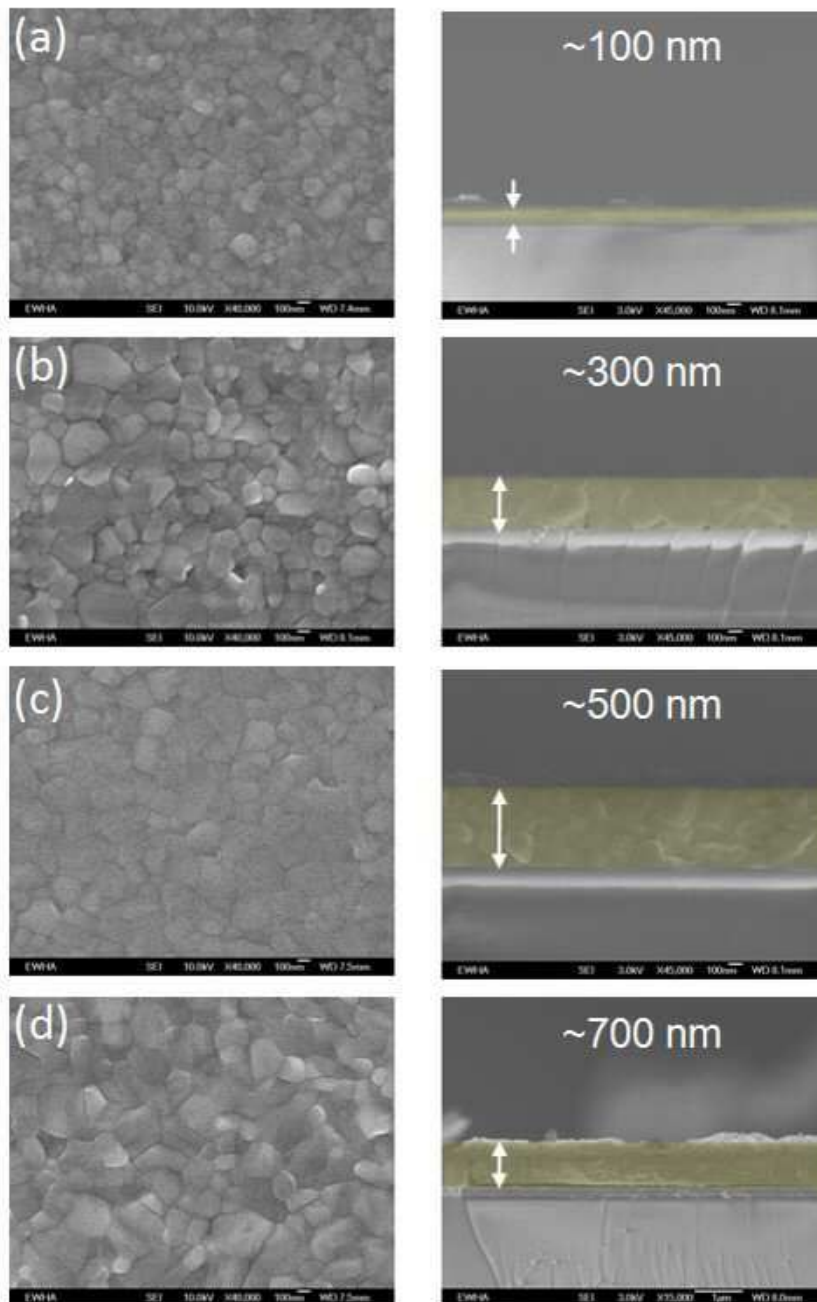
도면2



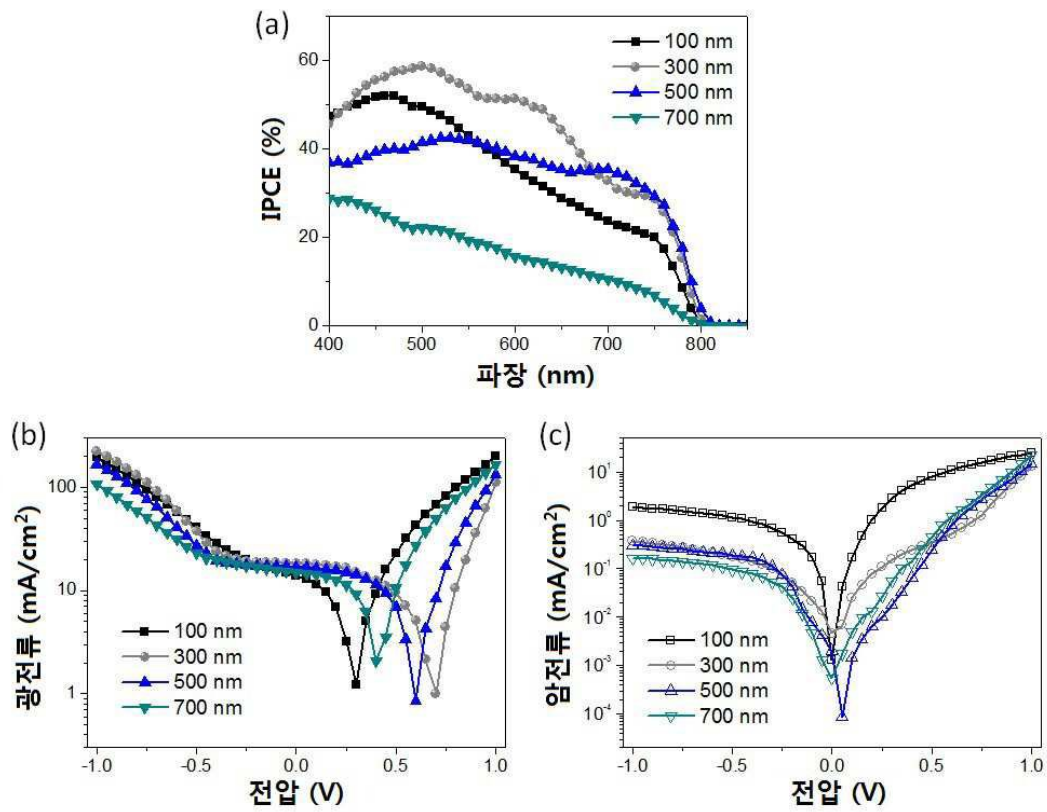
도면3



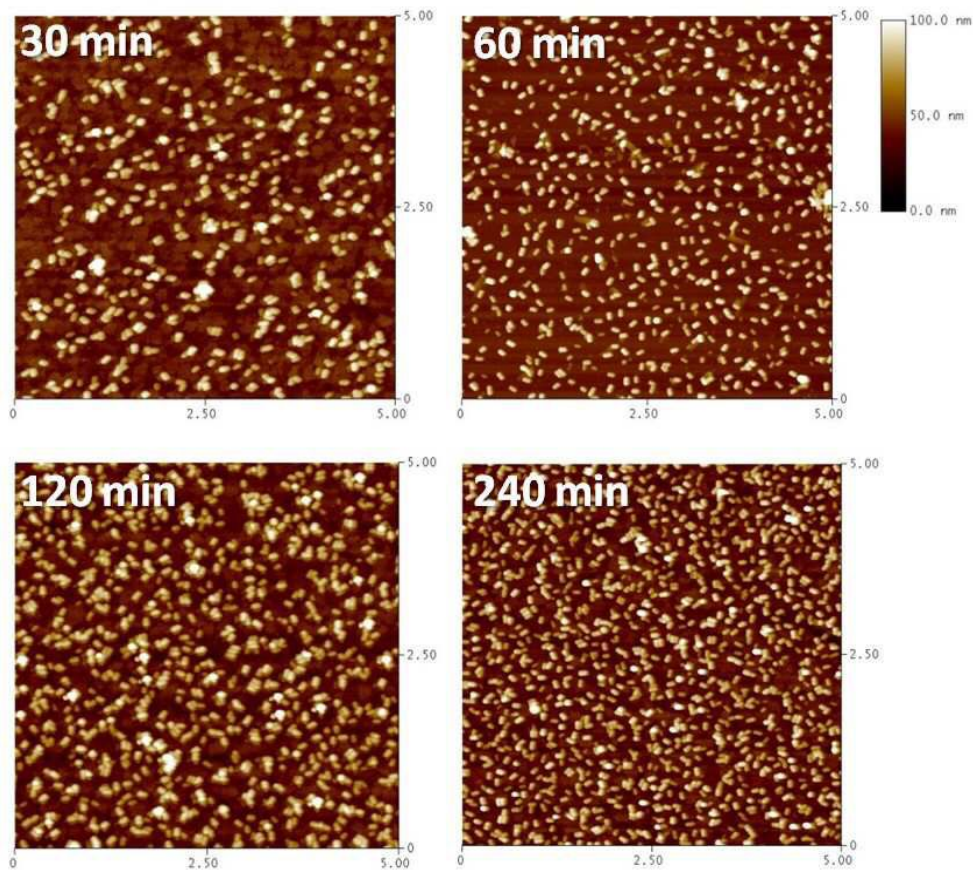
도면4



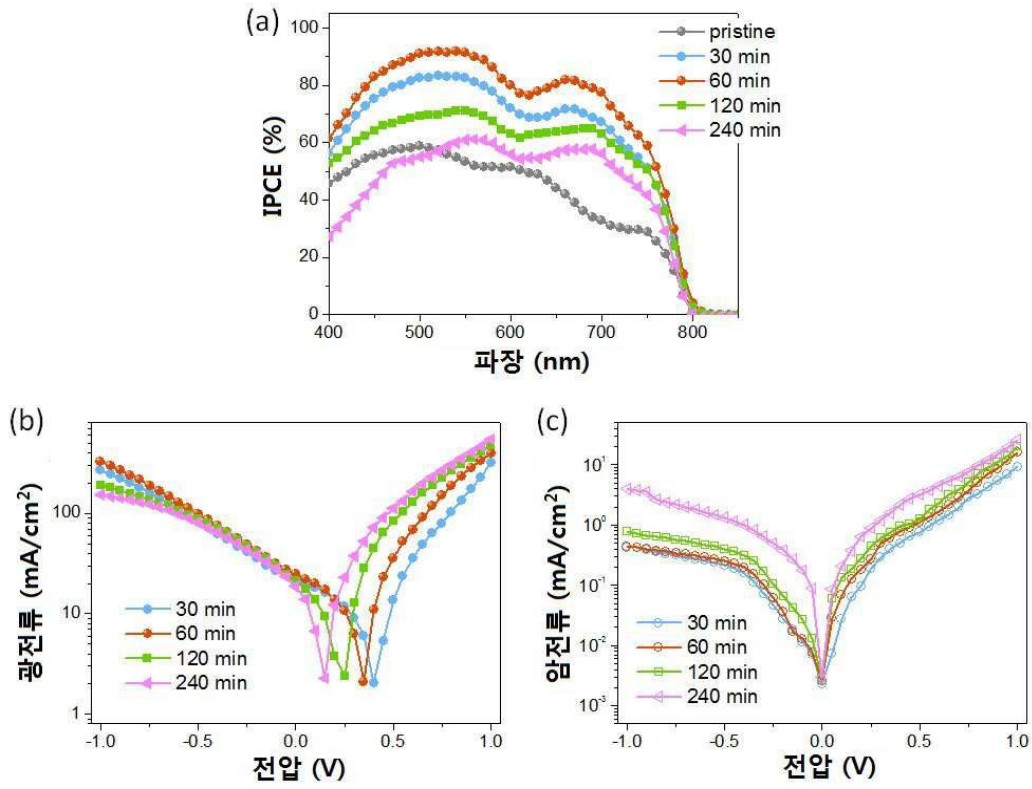
도면5



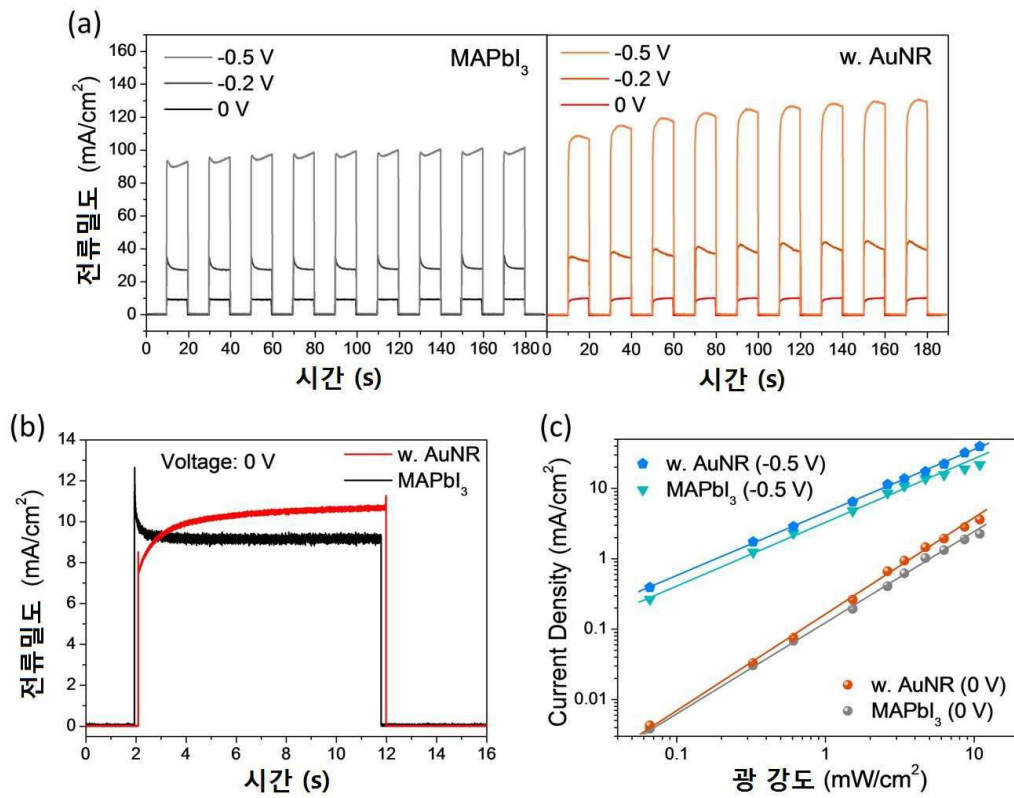
도면6



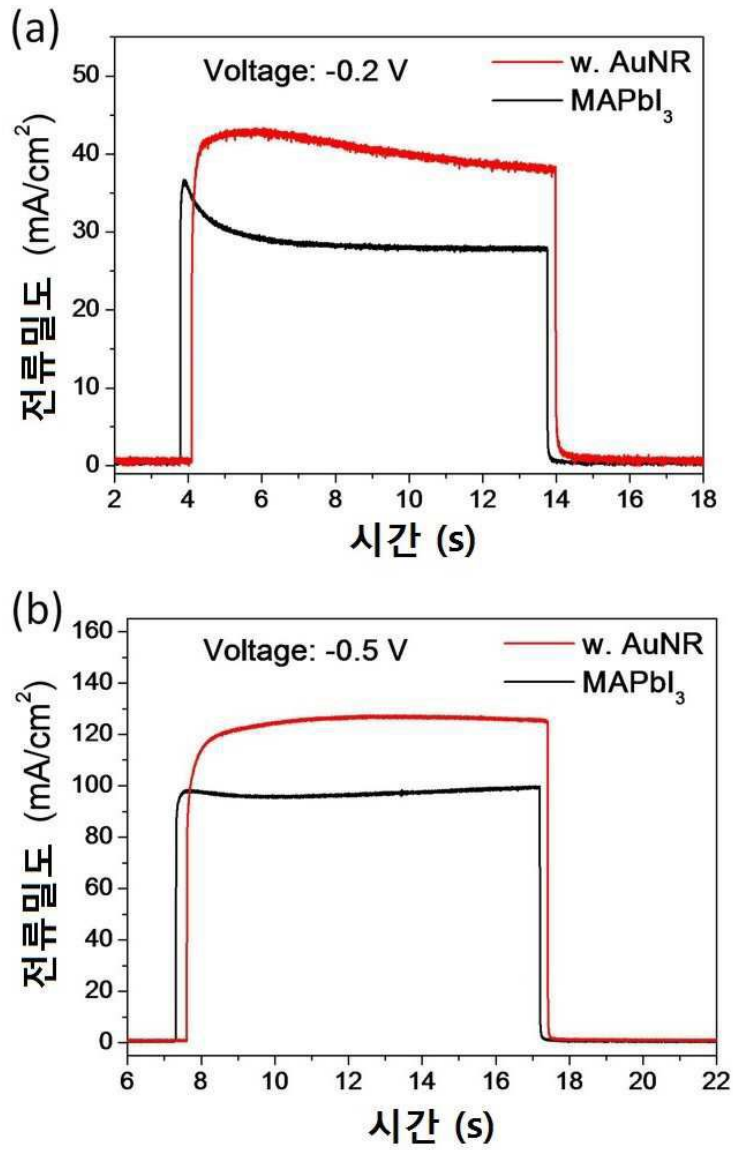
도면7



도면8



도면9



도면10

