



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월27일

(11) 등록번호 10-2698732

(24) 등록일자 2024년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 71/16 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-7029143(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년09월17일

심사청구일자 2022년08월23일

(85) 번역문제출일자 2022년08월23일

(65) 공개번호 10-2022-0123732

(43) 공개일자 2022년09월08일

(62) 원출원 특허 10-2021-7023616
원출원일자(국제) 2013년09월17일

심사청구일자 2021년07월27일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052425

(87) 국제공개번호 WO 2014/045021

국제공개일자 2014년03월27일

(30) 우선권주장
1216605.4 2012년09월18일 영국(GB)
1309409.9 2013년05월24일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
US20120216865 A1*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 43 항

심사관 : 박광묵

(54) 발명의 명칭 광전자 디바이스

(57) 요약

본 발명은 광활성(photoactive) 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 제공하며, 상기 광활성 영역은: 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역; 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극물(open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트(perovskite) 반도체

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

금속 전극
P형 반도체
페로브스카이트: n형, 진성(intrinsic) 또는 P형
n형 반도체
금속 전극

(a)

Ag
나선형 - OMeTAD
페로브스카이트(Perovskite)
다공성 Al ₂ O ₃ 또는 TiO ₂ 상에서 지원되는 페로브스카이트 (음선)
TiO ₂ 컴팩트 레이어
FTO 코팅 유리

(b)

의 레이어를 포함한다. 상기 페로브스카이트 반도체는 보통은 광-흡수를 한다. 몇몇의 실시예들에서, 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된: (i) 보통은 다공성인 골격 물질 및 보통은 상기 골격 물질의 기공들 내에 배치된 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및 (ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며, 상기 캐핑 레이어는 개방 공극물을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉한다. 개방 공극물을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 (이는 상기 캐핑 레이어일 수 있다)는 보통은 n형 영역 또는 p형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성하는 것이 보통이다. 본 발명은 그런 광전자 디바이스들을 생산하기 위한 프로세스들을 또한 제공하며, 이는 페로브스카이트의 용액 증착 또는 또는 증기 증착을 포함하는 것이 보통이다. 일 실시예에서, 상기 프로세스는 저온 프로세스이며; 예를 들면, 전체 프로세스가 150도를 넘지 않는 온도나 온도들에서 수행될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H10K 71/40 (2023.02)

H10K 85/1135 (2023.02)

H01L 2031/0344 (2013.01)

(72) 발명자

헤이 앤드류

영국 옥스포드셔 오엑스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 클라렌튼 레버토리

볼 제임스

영국 옥스포드셔 오엑스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 클라렌튼 레버토리

리 마이클

영국 옥스포드셔 오엑스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 클라렌튼 레버토리

도캄포 파블로

영국 옥스포드셔 오엑스1 3피유 옥스포드 파크스
로드 유니버시티 오브 옥스포드 클라렌튼 레버토리

(56) 선행기술조사문헌

KR101172374 B1*

KR1020010078173 A*

In Chung, 등, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency" NATURE 485, pp.486-489 (2012.05.23.)*

US20020103087 A1*

KR1020140035284 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

광활성 (photoactive) 영역을 포함하는 광전자 디바이스로서, 상기 광활성 영역은:

적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;

적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 그리고

상기 n형 영역 및 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 레이어를 포함하며,

상기 페로브스카이트 반도체는 3차원 결정 구조를 포함하는, 광전자 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광전자 디바이스는 발광 디바이스인, 광전자 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광전자 디바이스는 발광 다이오드, 레이저 또는 다이오드 주입 레이저인, 광전자 디바이스.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 레이어들 사이에 어떤 분리도 없는 페로브스카이트 단위 셀들의 3차원 네트워크를 포함하는, 광전자 디바이스.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 $[A][B][X]_3$ 의 화학식을 가지며, 여기에서 [A]는 적어도 하나의 양이온, [B]는 적어도 하나의 양이온 그리고 [X]는 적어도 하나의 음이온인, 광전자 디바이스.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체의 레이어는 상기 n형 영역 또는 p형 영역과 평면형 헤테로정선 (heterojunction)을 형성하는, 광전자 디바이스.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체의 레이어는 상기 n형 영역과 제1 평면형 헤테로정선을 형성하고 상기 p형 영역과 제2 평면형 헤테로정선을 형성하는, 광전자 디바이스.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체의 레이어의 두께는 10 nm부터 100 μ m까지인, 광전자 디바이스.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 광활성 영역은:

상기 n형 영역;

상기 p형 영역; 그리고

상기 n형 영역 및 상기 p형 영역 사이에 배치된:

(i) 골격 물질 (scaffold material) 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 그리고

(ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며, 상기 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 상기 페로브스카이트 반도체의 레이어이며,

상기 캐핑 레이어 내 상기 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며,

상기 골격 물질은 다공성이며 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 골격 물질의 기공들 내에 배치된, 광전자 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 골격 물질은 유전성 골격 물질 또는 전하 수송 골격 물질인, 광전자 디바이스.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 p형 영역 또는 상기 n형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성하는, 광전자 디바이스.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 캐핑 레이어의 두께는 상기 제1 레이어의 두께보다 큰, 광전자 디바이스.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 캐핑 레이어의 두께는 10 nm 부터 100 μ m까지이며, 그리고/또는 상기 제1 레이어의 두께는 5 nm 부터 1000 nm까지인, 광전자 디바이스.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 발광 페로브스카이트 반도체인, 광전자 디바이스.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 3.0 eV 이하의 밴드 갭을 가지는, 광전자 디바이스.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 할로겐 음이온들로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는, 광전자 디바이스.

스.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 제1 양이온, 제2 양이온 및 상기의 적어도 하나의 음이온을 포함하는, 광전자 디바이스.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 으로부터 선택된 금속 양이온인, 광전자 디바이스.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 제1 양이온은 유기 양이온인, 광전자 디바이스.

청구항 20

제19항에 있어서,

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

R_1 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl) 이며;

R_2 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며;

R_3 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고

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

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 을 가지며, 여기에서: R_5 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R_6 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R_7 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고 R_8 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴인, 광전자 디바이스.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 혼성-할로겐 (mixed-halide) 페로브스카이트 반도체이며, 둘 이상의 상이한 할로겐 음이온들을 포함하는, 광전자 디바이스.

청구항 23

광활성 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 생산하는 프로세스로서, 상기 광활성 영역은:

적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;

적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 그리고

상기 n형 영역 및 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 레이어를 포함하며,

상기 페로브스카이트 반도체는 3차원 결정 구조를 포함하며,

상기 프로세스는:

(a) 제1 영역을 제공하는 단계;

(b) 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 레이어를 포함하는 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계로, 상기 페로브스카이트 반도체는 3차원 결정 구조를 포함하는, 배치 단계; 그리고

(c) 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며,

상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며 그리고 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며; 또는

상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며 그리고 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역인, 프로세스.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 광전자 디바이스는 발광 다이오드, 레이저 또는 다이오드 주입 레이저인, 프로세스.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 레이어들 사이에 어떤 분리도 없는 페로브스카이트 단위 셀들의 3차원 네트워크를 포함하는, 프로세스.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체는 $[A][B][X]_3$ 의 화학식을 가지며, 여기에서 [A]는 적어도 하나의 양이온, [B]는 적어도 하나의 양이온 그리고 [X]는 적어도 하나의 음이온인, 프로세스.

청구항 27

제23항에 있어서,

상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (b)는:

증기 증착에 의해 상기 제1 영역 상에 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 생산하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 28

제27항에 있어서,

증기 증착에 의해서 상기 제1 영역 상에 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 생산하는 단계는:

(i) 상기 페로브스카이트 반도체 또는 상기 페로브스카이트 반도체를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체 (reactant)들을 포함하는 증기에 상기 제1 영역을 노출시키는 단계; 그리고

(ii) 상기 제1 영역 상으로 상기 증기의 증착을 허용하여, 상기 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체를 증발시켜서 또는 상기 페로브스카이트 반도체를 생성하기 위해서 하나 이상의 반응체들을 증발시켜서 상기 증기를 생산하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 30

제23항에 있어서,

상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (b)는:

증기 증착에 의해 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 생산하는 단계를 포함하며, 상기 증기 증착은 이중 소스 증기 증착인, 프로세스.

청구항 31

제23항에 있어서, 상기 프로세스는:

(i) 상기 페로브스카이트 반도체를 생산하기 위한 두 가지 반응체들을 포함하는 증기에 상기 제1 영역을 노출시키는 단계; 그리고

(ii) 상기 제1 영역 상으로 상기 증기의 증착을 허용하여, 상기 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하는 단계;를 포함하며,

이 경우 (i)은 제1 소스로부터 제1 반응체를 증발시키고 제2 소스로부터 제2 반응체를 증발시켜서 상기 페로브스카이트 반도체를 생산하기 위한 두 가지 반응체들을 포함하는 상기 증기를 생산하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 제1 반응체는 (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드를 포함하며; 그리고 상기 제2 반응체는 (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함하는, 프로세스.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 제1 음이온 및 제2 음이온은 할로젠 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들인, 프로세스.

청구항 34

제23항에 있어서,

상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (b)는:

(i) 하나 이상의 선구체 용액들을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계로서, 상기 하나 이상의 선구체 용액들은: 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트 반도체, 또는 하나 이상의 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트 반도체를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체들을 포함하는, 배치 단계; 그리고

(ii) 상기 페로브스카이트 반도체의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에서 생산하기 위해 상기 하나 이상의 솔벤트들을 제거하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 35

제23항에 있어서, 상기 광활성 영역은:

상기 n형 영역;

상기 p형 영역; 그리고

상기 n형 영역 및 상기 p형 영역 사이에 배치된:

(i) 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 그리고

(ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며, 상기 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 상기 페로브스카이트 반도체의 레이어이며,

상기 캐핑 레이어 내 상기 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며,

상기 골격 물질은 다공성이며 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 골격 물질의 기공들 내에 배치되며,

상기 프로세스는:

(a) 상기 제1 영역을 제공하는 단계를 포함하며,

(b) 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며, 상기 제2 영역은:

(i) 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및

(ii) 상기 제1 레이어 상의 캐핑 레이어를 포함하며, 이 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며; 그리고

(c) 상기 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (b)는:

(i) 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 그리고

(ii) 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트 반도체를 상기 골격 물질의 기공들에 배치하는 단계 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해 상기 페로브스카이트 반도체를 상기 제1 레이어 상으로 더 배치하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 페로브스카이트 반도체를 상기 골격 물질의 기공들에 배치하는 단계 그리고 상기 페로브스카이트 반도체를 상기 제1 레이어 상으로 더 배치하는 단계는 단일의 단계에서 함께 수행되는, 프로세스.

청구항 38

제36항에 있어서,

골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (i)은:

상기 골격 물질, 솔벤트, 및 옵션으로 접합제를 포함하는 골격 구성물을 상기 제1 영역 상으로 배치하는 단계; 및

상기 솔벤트를 제거하고 그리고 접합제가 존재하면 그 접합제를 제거하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 39

제38항에 있어서, 단계 (ii)는:

하나 이상의 선구체 용액들을 상기 골격 물질 상으로 배치하는 단계를 포함하며, 상기 하나 이상의 선구체 용액들은: 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트 반도체, 또는 하나 이상의 솔벤트들에 용해된 상기 페로브스카이트 반도체를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체들을 포함하며; 그리고

상기 골격 물질의 기공들 내에서 고체 페로브스카이트 반도체를 그리고 상기 제1 레이어 상에 배치된 페로브스

카이트 반도체의 고체 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 하나 이상의 솔벤트들을 제거하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 40

제28항, 제34항, 제38항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계 (b)는:

(iii) 상기 페로브스카이트 반도체를 가열하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 41

제23항 또는 제35항에 있어서,

전체 프로세스가 섭씨 150도를 초과하지 않는 온도나 온도들에서 수행되는, 프로세스.

청구항 42

제23항 또는 제35항에 있어서,

상기 광전자 디바이스는 제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에서 정의된 것인, 프로세스.

청구항 43

제23항 및 제25항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전자 디바이스는 발광 디바이스인, 프로세스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전자 디바이스에 관련된 것이며, 더 상세하게는 광기전성 (photovoltaic) 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박막 광기전성 (Thin-film photovoltaic)은 높은-효율성, 거의 동등한 안정성 및 잠재적으로 더 낮은 제조 비용으로 인해서 단결정 상태들에 대한 유망한 대안이다. 광기전성 응용 분야들을 위한 연구에서 현재 가장 널리 연구된 박막 물질들은 컴파운드 반도체들 CdTe [X. Wu, Solar Energy, vol. 77, p.803, 2004], CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) [Chirila et al., Nature Materials, vol. 10, p. 857, 2011], Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [D. Barkhouse et al., Progress in Photovoltaics, vol. 20, p. 6, 2012]; 염료-감응형 태양 전지들 (dye-sensitized solar cells) [A. Yalla et al., Science, vol. 334, p. 629, 2011]; 및 유기 반도체 태양 전지들 [Y. Liang et al., Advanced Energy Materials, vol. 22, p. E135, 2010]을 포함한다. 비록 CIGS 및 CZTS의 용액 (solution) 프로세스를 향한 근래의 루트들이 높은 효율성의 디바이스들을 드러냈지만 높은-효율의 태양 전지들을 포함하는 무기질 혼합 반도체들은 비싼 진공-기반의 증착을 이용하여 제조되는 것이 보통이다 [M. Graetzel et al., Nature, vol. 488, p. 304, 2012]. 더 낮은 레코드 효율성을 가진 유기 태양 전지들 및 염료-감응형 태양 전지들은 용액-기반의 증착 과정들을 이용하여 제조되는 것이 보통이지만 장기간의 안전성은 빈약하다. 추가로, 텔루르 및 인듐의 상대적으로 낮은 생산 능력은 CdTe 및 CIGS를 잠재적으로는 상업적으로 흥미를 끌지 못하게 만든다.

[0003] 페로브스카이트 (perovskites) [D. Mitzi et al., Science, vol. 267, p. 1473, 1995] 는 디바이스 응용 분야를 위해서 연구되는 반도체 물질들의 대안의 패밀리이다 [D. Mitzi et al., IBM Journal of Research and Development, vol. 45, p. 29, 2001]. 광기전성들에 대해서, 비록 이전에 보고된 이 전해물 시스템에서, 페로브스카이트 흡수체들이 빠르게 부식하고 그리고 태양 전지들은 단 10분 후에 성능이 하락하지만, 페로브스카이트는 액체 전해물 광전기화학 셀들에서 감응제 (sensitizer)로서 사용되었다 [J.-H. Im et al., Nanoscale, vol. 3, p. 4088, 2011; A. Kojima et al., Journal of the American Chemical Society, vol. 131, p. 6050, 2009]. 페로브스카이트는 솔리드-스테이트 광전기화학 셀들에서 또한 사용되며 [H.-S. Kim et al., Scientific Reports, doi:10.1038/srep00591; A. Kojima et al., ECS Meeting Abstracts, vol. MA2007-02, p. 352, 2007]

그리고 솔리드-스테이트 염료-감응형 태양 전지들에서 홀 수송체 (transporter)로서 또한 사용되었다 [I. Chung, Nature, vol. 485, p. 486, 2012]. 감응형 태양 전지들의 주요한 동작 원칙은 광 흡수의 역할 및 전하 수송은 상기 태양 전지에서 상이한 물질들로 분리된다는 것이다. 이것은, 광 (light)이 상기 물질의 솔리드 필름 상에 비추어진다면 전하를 비효율적으로 생성할 광 흡수 물질들이 감응형 태양 전지에서 매우 효율적으로 동작하는 것을 가능하게 한다. 그래서, 메소-구조 (meso-structured) 태양 전지들에서 감응체로서 또는 염료-감응형 태양 전지들에서 홀-수송체들로서 채택된 페로브스카이트들의 예들이 존재하지만, 페로브스카이트들의 고체 필름들이 태양 전지들에서 효율적으로 동작한다는 어떤 보고도 없기 때문에, 페로브스카이트들은 박막 광기전성들에서 고체 박막들로서 사용하기 위한 이상적인 물질들의 패밀리는 아니라고 생각하는 것이 합리적일 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 광전자 디바이스를 제공하려고 하며, 더 상세하게는 광기전성 (photovoltaic) 디바이스를 제공하려고 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 n형 (전자 전도) 레이어 및 p형 (홀 전도) 레이어 사이에 배치된 광-흡수 또는 광-방사 페로브스카이트의 박막을 구비한 광전자 디바이스들을 제공하는 것에 관련된다. 본 발명자들은 광활성 페로브스카이트 (photoactive perovskite)의 컴팩트 박막을 이용함으로써 양호한 디바이스 효율성들이 획득될 수 있다는 것을 예상치 못하게 발견했으며, 이는 메소포로스 (mesoporous) 합성물이 필요한 것과는 반대이다. 개방 다공성 (porous) 페로브스카이트 구성은 보통은 p형 또는 n형 물질로 침투되어 그 물질과 벌크 헤테로접선 (heterojunction)을 형성하는 반면, 본 발명에 채택된 밀집한 페로브스카이트 레이어는 대체로 p형 레이어 및/또는 n형 레이어와 평면형 헤테로접선을 형성할 것이다.

[0006] 본 발명의 상기 광전자 디바이스들에서 채택된 페로브스카이트들은 광전자 응용분야들에서는 매력적이며, 이는 페로브스카이트들이 용액 및 진공 프로세싱 둘 모두에 의해 지구에 풍부한 요소들로부터 형성될 수 있으며, 조절 가능한 밴드 구조들을 가지며 (그러므로 광학적 그리고 전자적인 성질들을 가진다), 그리고 대기 상태에서 안정할 수 있기 때문이다. 본 발명자들은 광활성 페로브스카이트 필름이 용액 증착 (solution deposition)에 의해서 얇은 골격 또는 시드 레이어 (seed layer) 상에서, 또는 그런 골격이 없을 때에 성장될 수 있을 것이라는 것을 보여준다. 이 얇은 시드 레이어를 통합한 디바이스들은 150도를 초과하지 않는 온도들에서 전체적으로 프로세싱될 수 있으며, 이는 제조 비용을 줄이기 위해서 그리고 플라스틱 기관 상에서의 프로세싱을 가능하게 하여 플렉서블 디바이스들을 제공하도록 하기 위해서, 그리고 다른 레이어들의 제일 위에서의 프로세싱을 또한 가능하게 하여 탠덤 (tandem) 디바이스들 및 다중-접선 디바이스들의 생산을 가능하게 하기 위해서 중요하다. 상기 페로브스카이트 박막 (thin film)은 벌크 파우더로부터의 증발에 의해서, 또는 페로브스카이트 선구체 컴파운드 (compound)들의 공동-증발에 의해서 또한 유용하게 형성될 수 있다.

[0007] 따라서, 본 발명은 광활성 (photoactive) 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 제공하며, 상기 광활성 영역은:

[0008] 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;

[0009] 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및

[0010] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함한다.

[0011] 보통은, 상기 광전자 디바이스는 광기전성 디바이스이다.

[0012] 대안으로, 상기 광전자 디바이스는 광기전성 디바이스가 아닐 수 있다. 상기 광전자 디바이스는 예를 들면 발광 디바이스이다.

[0013] 몇몇의 실시예들에서, 상기 광활성 영역은:

[0014] 상기 n형 영역;

[0015] 상기 p형 영역; 및

[0016] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된:

- [0017] (i) 골격 물질 (scaffold material) 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0018] (ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며,
- [0019] 상기 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며,
- [0020] 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉한다.
- [0021] 다른 모습에서, 본 발명은 광활성 (photoactive) 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 생산하는 프로세스를 제공하며,
- [0022] 상기 광활성 영역은:
- [0023] 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0024] 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0025] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함하며,
- [0026] 상기 프로세스는:
- [0027] (a) 제1 영역을 제공하는 단계;
- [0028] (b) 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함하는 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 그리고
- [0029] (c) 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며,
- [0030] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며 그리고 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며; 또는
- [0031] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며 그리고 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이다.
- [0032] 보통은, 본 발명의 프로세스는 상기 광활성 영역을 포함하는 광기전성 디바이스를 생산하기 위한 것이다.
- [0033] 대안으로, 상기 프로세스는 광기전성 디바이스가 아닌 광전자 디바이스를 생산하기 위해서 사용될 수 있으며, 이 광전자 디바이스는 상기 광활성 영역을 포함한다. 상기 프로세스는 예를 들면 상기 광활성 영역을 포함하는 발광 디바이스를 생산하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 몇몇의 실시예들에서, 상기 광활성 영역은: 상기 n형 영역; 상기 p형 영역; 및 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된:
- [0035] (i) 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0036] (ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 레이어를 포함하며,
- [0037] 이 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며,
- [0038] 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉한다.
- [0039] 그런 실시예들에서, 본 발명의 상기 프로세스는:
- [0040] (a) 상기 제1 영역을 제공하는 단계를 포함하며,
- [0041] (b) 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며, 상기 제2 영역은:
- [0042] (i) 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0043] (ii) 상기 제1 레이어 상의 캐핑 레이어를 포함하며, 이 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며; 그리고
- [0044] (c) 상기 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함한다.
- [0045] 본 발명은 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스에 의해 얻어질 수 있는 광전자 디바이스를 더

제공한다.

[0046] 보통은, 상기 광전자 디바이스는 광기전성 디바이스이다.

[0047] 대안으로, 상기 광전자 디바이스는 광기전성 디바이스가 아닐 수 있다. 상기 광전자 디바이스는 예를 들면 발광 디바이스일 수 있다.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 효과는 본 명세서의 해당되는 부분들에 개별적으로 명시되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 광전자 디바이스의 실시예의 일반적인 구조; 및 (b) 여기에서 예시된 광기전성 셀들의 개략적인 도시를 제공한다 (얇은 Al_2O_3 또는 TiO_2 레이어가 생략된 변형들 또한 조사된다). 상기 금속 전극들 중 적어도 하나는 태양 스펙트럼의 근적외선 영역 (near Infrared region)에 보이는 것을 가로질러 반-투명 (Semi-transparent)이다. 반-투명은 보통은 80%의 투명도이며, 40 내지 90%의 범위이다.

도 2는 (a) 아래에서의 예들에서 조사된 기초의 변형들 각각에서 성장된 페로브스카이트 필름들의 XRD 스펙트럼들; 그리고 (b) 증발에 의해서 형성된 페로브스카이트의 XRD 스펙트럼을 보여준다.

도 3은 정규화된 UV 대 아래에서의 예들에서 조사된 기초의 변형들 각각에서 성장된 페로브스카이트 필름을 보여준다.

도 4는 (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, (f) LT Al_2O_3 , (g) LT TiO_2 , (h) LT C, 그리고 (i) Evaporated (증발)의 변형들을 가진 디바이스들의 대표적인 J-V 특성들을 보여준다:

도 5는 다음의 변형들을 가진 태양 전지 횡단면들의 SEM 현미경 사진들을 보여준다: (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, 및 (f) LT C.

도 6은 다음의 변형들을 가진 기관 처리 (substrate treatment)들의 평면형 SEM 현미경 사진들을 위에서 본 모습을 보여준다: (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, 및 (f) LT C.

도 7은 다음의 변형들을 가진 기관 처리들의 평면형 SEM 현미경사진들을 보여준다: (a) LT Al_2O_3 , 및 (b) LT TiO_2 .

도 8은 역전된 p-i-n 형 박막 태양 전지들을 위한 디바이스 개략도를 보여준다.

도 9는 a) p형 레이어들 및 b) n형 레이어들 상에서 페로브스카이트 흡수제의 쌍-레이어 (bi-layer)들의 안정된 상태 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼들을 보여준다. 이 방사는 페로브스카이트 흡수제 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 의 광발광 피크 상에 중심이 존재한다.

도 10은 a) 최적화된 역전 디바이스 구성의 SEM 횡단면 이미지를 보여준다. 기준자 (scale bar)는 250 nm를 나타낸다. 상이한 레이어들은 b)에서 보이는 디바이스 개략 도면의 색상 계획과 같이 색이 정해진다.

도 11은 20 분 동안 섭씨 150도로 가열 냉각된 a) 및 c) PEDOT:PSS 그리고 FeCl_3 의 0.25M 수성 용액으로 크로스 링크된 b) 및 d) PEDOT:PSS 를 포함하는 기관들을 위한 페로브스카이트가 이어지는 PEDOT:PSS 증착 이후의 기관의 SEM 탑 뷰를 보여준다. a) 및 c)에서의 기준자들은 25 μm 에 대응하며 b) 및 d)에서의 기준자들은 2.5 μm 에 대응한다.

도 12는 크로스링크된 (원) 및 가열 냉각된 (정사각형) PEDOT:PSS 레이어들 모두로 구성된 전형적인 디바이스들을 위한 a) JV 커브들 및 b) 흡수 스펙트럼을 보여준다. 삽입된 도표는 상기 두 아키텍처들의 전형적인 디바이스들을 위한 단락 회로 전류 밀도 (J_{sc} , mAcm^{-2}), 전력 변환 효율 (Eff, %), 개방 회로 전압 (V_{oc} , V) 그리고 충전 팩터 (fill factor, FF)를 보여준다.

도 13은 a) 및 c) NiO , 그리고 제일 위에 형성된 페로브스카이트 레이어를 가진 b) 및 d) V_2O_5 의 증착 이후의 기관들 탑 뷰의 SEM 이미지를 보여준다. a) 및 c)에서의 기준자들은 25 μm 에 대응하며 c) 및 d)에서의 기준자들

은 2.5 μm 에 대응한다.

도 14는 바나듐 산화물 (정사각형) 및 NiO (원) p형 접점을 포함하는 디바이스들로부터의 JV 커브들이다.

도 15는 조명 시간을 가진 동일한 디바이스들로부터의 JV 커브들의 a) 시간적 전개를 보여준다. 제1 스캔은 가장 낮은 하단에서 그리고 마지막 스캔은 가장 높은 상단에서 매 분마다 스캔이 수행된다. b) 일상적인 (삼각형) 그리고 우리의 역전된 (원) 구성의 최고의 디바이스들을 위한 JV 커브들. 삽입된 도표는 두 디바이스 아키텍처를 위한 단락 회로 전류 밀도 (J_{sc} , mAcm^{-2}), 전력 변환 효율 (Eff, %), 개방 회로 전압 (V_{oc} , V) 그리고 충전 팩터 (FF)를 보여준다.

도 16은 하이브리드 탠덤 태양 전지 구조의 개략적인 도시를 보여주며, 여기에서 c-Si HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) 셀은 탠덤 정션에서 후면 셀로서 사용되며, 이 경우 i = 진성 (intrinsic), a = 무정형 (amorphous), c = 결정성 (crystalline), TCO = 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxide)이다. 태양광은 위로부터 투사된다.

도 17은 하이브리드 탠덤 태양 전지 구조의 개략적인 도시를 보여주며, 여기에서 페로브스카이트 태양 전지가 제일 위 셀로서 채택되며, 통상적인 박막 태양 전지는 상기 탠덤 정션에서 후면 셀로서 채택되며, 이 경우 TCO = 투명 전도성 산화물이다. 박막을 생성하는 현재의 기술들 (예를 들면, GIGS 태양 전지들)로 유명하게, 모놀리식 (monolithic) 2 단자 탠덤 디바이스들을 위해서 "역전된" 페로브스카이트 태양 전지들을 실현할 필요가 존재한다. 태양광은 위로부터 투사된다.

도 18은 페로브스카이트의 이중 소스 증기 증착을 위한 증발 챔버의 사진을 보여준다.

도 19는 이중 소스 증발 챔버의 개략적인 도면을 보여준다.

도 20은 a) 완료된 이중 소스 증발 페로브스카이트 태양 전지; b) 횡단면 이미지 도시; c) 완료된 디바이스의 횡단면 SEM 이미지를 보여준다.

도 21은 a) 스핀-코팅된 페로브스카이트 단독 및 컴팩트 TiO_2 레이어를 구비한 FTO 코팅된 유리 상에 프로세싱된 샘플; b), c) 스핀-코팅된 페로브스카이트의 표면 SEM 이미지; d) FTO 코팅된 유리 및 컴팩트 TiO_2 레이어를 구비한 샘플 및 증발된 페로브스카이트 단독; e), f) 증발된 페로브스카이트의 표면 SEM 이미지를 보여준다.

도 22는 최선의 이중 소스 증발 페로브스카이트 태양 전지의 100mWcm^{-2} 의 시뮬레이션된 AM1.5 태양광 하에서 측정된 J-V 커브 (Curve)를 보여준다. 삽입된 도표는 이 J-V 커브로부터 유도된 태양 전지 성능 파라미터들을 제공한다.

도 23은 스핀-코팅된 페로브스카이트 (K330으로 언급됨), 메틸암모늄 요오드화물 (methylammonium iodide; MAI), 납 요오드화물 (PbI_2) 및 TiO_2 코팅된 FTO 유리와 비교된 증발된 페로브스카이트의 XRD 측정을 보여준다.

도 24는 증발되고 스핀-코팅된 페로브스카이트의 200nm 박막들의 흡광도를 비교한 것을 보여준다.

도 25는 두 개의 소스 증기 증착에 의해 증착된 페로브스카이트의 가열냉각 되지 않은 레이어 그리고 가열 냉각된 레이어 사이의 비교를 보여준다: 왼쪽: (증발된 것으로서의) 가열냉각 되지 않은 증발 페로브스카이트 표면; 오른쪽: 가열 냉각된 증발 페로브스카이트 표면 (질소 글로브 박스에서 45분 동안 섭씨 100도로 가열 냉각된 이후임).

도 26은 이중 소스 증기 증착에 의한 그리고 용액 증착에 의한 표면 커버리지의 비교를 보여준다: 왼쪽: 증발된 그리고 가열 냉각된 페로브스카이트 막들; 오른쪽: 유리/FTO/컴팩트 TiO_2 상에 코팅된, 스핀-코팅된 그리고 가열 냉각된 페로브스카이트 막.

도 27은 SEM 횡단면들 사이의 비교를 보여 준다: 왼쪽: 2개의 소스 증발 플랫폼 정션 디바이스; 오른쪽: 스핀-코팅된 플랫폼 정션 디바이스.

도 28은 2개 소스 증기 증착에 의해서 형성된 페로브스카이트 레이어 그리고 페로브스카이트 선구체 용액을 스핀-코팅함으로써 형성된 페로브스카이트 레이어 사이의 XRD 비교를 보여준다. 두 필름들을 위해서, 시작하는 선구체들은 MAI 및 PbCl_2 이었다.

도 29는 (밑에서부터 위로) 유리 기판, FTO, TiO_2 전자-선택성 레이어, 광활성 레이어, spiro(나선)-OMeTAD 를

보여주는 디바이스들의 횡단면 주사 전자 현미경 사진들을 보여준다. 상기 광활성 레이어들은 (a) PbCl_2 그리고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 propan-2-ol 용액 내 PbCl_2 필름을 딴 코팅한 이후의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 이다.

도 30은, 밑에서부터 위로, 유리 기판, FTO , TiO_2 전자-선택성 레이어, 광활성 레이어, spiro-OMeTAD 를 보여주는 디바이스들의 횡단면 주사 전자 현미경 사진들을 보여준다. 상기 광활성 레이어들은 (a) PbI_2 그리고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 propan-2-ol 용액 내 PbI_2 필름을 딴 코팅한 이후의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 이다.

도 31은 (a) PbCl_2 , (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$, (c) PbI_2 및 (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 박막들의 x-레이 회절 스펙트럼들을 보여준다. 딴 코팅 이후에, 양 선구체들로부터의 필름들은 선구체 래티스 (precursor lattice)에 대응하는 피크들의 상대적인 강도 (intensity) 감소 그리고 상기 선구체 필름들의 페로브스카이트로의 우세한 변환을 나타내는 (선구체 XRD 스펙트럼들 내에 없는) 페로브스카이트 래티스의 상대적인 감소를 보여준다.

도 32는 PbI_2 를 활성 레이어로서 사용하여 만들어진 디바이스의 전류 밀도-전압 특성 (파선) 그리고 증발된 PbI_2 가 propan-2-ol 내 메틸암모늄 요오드화물 용액에서의 딴 코팅에 의해서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 로 변환된 디바이스의 전류 밀도-전압 특성 (실선)을 보여준다. PbI_2 에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 1.6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0.80\%$, $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.57$ 이다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 5.3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 2.4\%$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.61$ 이다.

도 33은 PbCl_2 를 활성 레이어로서 사용하여 만들어진 디바이스의 전류 밀도-전압 특성 (파선) 그리고 증발된 PbCl_2 가 propan-2-ol 내 메틸암모늄 요오드화물 용액에서의 딴 코팅에 의해서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 로 변환된 디바이스의 전류 밀도-전압 특성 (실선)을 보여준다. PbCl_2 에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 0.081 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0.006 \%$, $V_{oc} = 0.29 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.27$ 이다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 19.0 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 7.0\%$, $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.49$ 이다.

도 34는 광발광 (photoluminescence) 측정들을 보여주며, 이는 p형 또는 n형 소광제 (quencher)들이 존재할 때에, 혼합된 할로젠 유기납 트리할로젠 (halide organolead trihalide) 페로브스카이트 필름 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 및 트리할로젠 페로브스카이트 필름 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 대한 확산 모델에 들어맞는다. 전자 (PCBM; 삼각형들) 또는 홀 (Spiro-OMeTAD; 원형들) 소광제 레이어를 가진 혼합된 할로젠 (halide) 페로브스카이트의 피크 방사 파장에서 취해진 시분해형 (Time-resolve) PL 측정들은, 펼쳐진 지수함수에 따르며, 절연 PMMA 데이터 (검정 사각형들)로 코팅된 필름들에 들어맞으며 텍스트로 설명된 확산 모델을 이용한 소멸 (quenching) 샘플들에 들어맞는다. 30 nJ/cm^2 의 충격으로 507nm에서 펄스화된 (0.3 내지 10 MHz) 여기 (excitation) 소스는 유리 기판 측면 상에 충돌한다. 도 34 내 삽입 도표: 두 개의 페로브스카이트들의 PL 감쇠 (decay)를 더 긴 시간 크기로 비교한 것으로, 수명 τ_e 는 초기 강도의 1/e에 도달하기에 걸린 시간으로 인용된 것이다.

도 35는 광발광 측정들을 보여주며, 이는 p형 또는 n형 소광제들이 존재할 때에, 유기납 트리할로젠 페로브스카이트 필름 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 대한 확산 모델에 들어맞는다. 전자 (PCBM; 삼각형들) 또는 홀 (Spiro-OMeTAD; 원형들) 소광제 레이어를 가진 혼합된 할로젠 페로브스카이트의 피크 방사 파장에서 취해진 시분해형 PL 측정들은, 펼쳐진 지수함수에 따르며, 절연 PMMA 데이터 (검정 사각형들)로 코팅된 필름들에 들어맞으며 텍스트로 설명된 확산 모델을 이용한 소멸 샘플들에 들어맞는다. 30 nJ/cm^2 의 충격으로 507nm에서 펄스화된 (0.3 내지 10 MHz) 여기 (excitation) 소스는 유리 기판 측면 상에 충돌한다.

도 36은 Spiro-OMeTAD의 제일 위 홀-소멸 (hole-quenching) 레이어를 구비한 270-nm 두께의 혼합된 할로젠 흡수 레이어의 횡단면 SEM 이미지를 보여준다.

도 37은 PMMA로 코팅된, 혼합 할로젠 유기납 트리 할로젠 페로브스카이트 필름 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ (검정 사각형들) 및 유기납 트리 할로젠 페로브스카이트 필름 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (회색 사각형들)에 대한 광발광 감쇠를 보여주며, 수명 τ_e 는 초기 강도의 1/e에 도달하기에 걸린 시간으로 인용된 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명은 광활성 (photoactive) 영역을 포함하는 광기전성 (photovoltaic) 디바이스를 제공한다. 상기 광활성 영역은: 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역; 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함한다.
- [0051] 여기에서 사용된 "광활성 영역 (photoactive region)"이라는 용어는 광전자 디바이스 내의 영역을 언급하는 것이며, 이 광전자 디바이스는 (i) 광을 흡수하며, 이는 자유 전하 캐리어들을 생성할 수 있으며; 또는 (ii) 전자들 및 홀들 둘 모두인 전하를 수용하며, 이것들은 그 후에 재결합하여 광을 방사할 수 있다.
- [0052] 여기에서 사용된 "반도체"라는 용어는 도체의 전기 도전률과 유전체의 전기 도전률 사이의 크기를 가진 물질을 언급하는 것이다. 반도체는 n형 (n-type) 반도체, p형 반도체 또는 진성 (intrinsic) 반도체일 수 있다.
- [0053] 여기에서 사용된, "n형 영역 (n-type region)"의 용어는 하나 또는 그 이상의 전자-수송 (즉, n형) 물질들의 영역을 언급하는 것이다. 유사하게, "n형 레이어"는 전자-수송 (즉, n형) 물질의 레이어를 언급하는 것이다. 전자-수송 (즉, n형) 물질은 단일의 전자-수송 컴파운드 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 전자-수송 컴파운드들이나 원소 물질들의 혼성물일 수 있다. 전자-수송 컴파운드 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 (dopant) 원소들로 도핑될 수 있다.
- [0054] 여기에서 사용된, "p형 영역"의 용어는 하나 또는 그 이상의 홀-수송 (hole-transporting) (즉, p형) 물질들을 언급하는 것이다. 유사하게, "p형 레이어"는 홀-수송 (즉, p형) 물질의 레이어를 언급하는 것이다. 홀-수송 (즉, p형) 물질은 단일의 홀-수송 컴파운드 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 홀-수송 컴파운드들이나 원소 물질들의 혼성물일 수 있다. 홀-수송 컴파운드 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 원소들로 도핑될 수 있다.
- [0055] 여기에서 사용된 "페로브스카이트 (perovskite)"의 용어는 CaTiO_3 의 구조와 관련된 3차원 결정 구조를 가진 물질을 언급하거나 또는 물질의 레이어를 포함하는 물질을 언급하는 것으로, 그 레이어는 CaTiO_3 의 구조와 관련된 구조를 가진다. CaTiO_3 의 구조는 화학식 ABX_3 으로 표현될 수 있으며, 이 경우 A 및 B는 상이한 크기의 양이온 (cation)들이며 X는 음이온 (anion)이다. 단위 셀 (unit cell)에서, A 양이온들은 (0,0,0)에 있으며, B 양이온들은 (1/2, 1/2, 1/2)에 있으며, X 음이온들은 (1/2, 1/2, 0)에 있다. A 양이온은 B 양이온보다 더 큰 것이 일반적이다. 본 발명의 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자는 A, B 및 X가 변할 때에, 상이한 이온 크기들로 인해서 상기 페로브스카이트 물질의 구조가 CaTiO_3 에 의해서 채택된 구조로부터 더 낮은-대칭성의 왜곡된 구조로 왜곡될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 상기 물질이 CaTiO_3 의 구조와 관련된 구조를 가지는 레이어를 포함한다면 상기 대칭성은 또한 더 낮을 것이다. 페로브스카이트 물질의 레이어를 포함하는 물질들은 잘 알려져 있다. 예를 들면, K_2NiF_4 유형의 구조를 채택한 물질들의 구조는 페로브스카이트 재질의 레이어를 포함한다. 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자는 페로브스카이트 물질은 $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ 의 화학식으로 표현될 수 있다는 것을 알 것이며, 이 경우 [A]는 적어도 하나의 양이온이며, [B]는 적어도 하나의 양이온이며, [X]는 적어도 하나의 음이온이다. 상기 페로브스카이트가 하나보다 많은 A 양이온을 포함할 때에, 상이한 A 양이온들은 정렬된 방식으로 또는 무질서한 방식으로 A 사이트들에 걸쳐서 분산될 수 있을 것이다. 상기 페로브스카이트가 하나보다 많은 B 양이온을 포함할 때에, 상이한 B 양이온들은 정렬된 방식으로 또는 무질서한 방식으로 A 사이트들에 걸쳐서 분산될 수 있을 것이다. 상기 페로브스카이트가 하나보다 많은 X 음이온을 포함할 때에, 상이한 X 음이온들은 정렬된 방식으로 또는 무질서한 방식으로 X 사이트들에 걸쳐서 분산될 수 있을 것이다. 하나보다 많은 A 양이온, 하나보다 많은 B 양이온 또는 하나보다 많은 X 음이온을 포함하는 페로브스카이트의 대칭성은 CaTiO_3 의 대칭성보다 더 낮을 것이다.
- [0056] 이전의 단락에서 언급된 것처럼, 여기에서 사용된 "페로브스카이트"의 용어는 (a) CaTiO_3 의 구조와 관련된 3차원 결정 구조를 가진 물질 또는 (b) CaTiO_3 의 구조와 관련된 구조를 가진 레이어 물질을 포함하는 물질을 언급하는 것이다. 페로브스카이트의 이런 카테고리들 둘 모두가 본 발명에 따른 디바이스에 사용될 수 있을 것이지만, 몇몇의 환경들에서는 첫 번째 카테고리의 페로브스카이트, 즉, 3차원 (3D) 결정 구조를 가진 페로브스카이트를 사용하는 것이 바람직하다. 그런 페로브스카이트들은 레이어들 사이에 어떤 분리도 없는 페로브스카이트 단위 셀들의 3D 네트워크를 포함하는 것이 보통이다. 반면에 두 번째 카테고리 (b)의 페로브스카이트들은 2차원 (2D) 레이어 구조를 가진 페로브스카이트들을 포함한다. 2D 레이어 구조를 가진 페로브스카이트는 (사이에 끼워진) 분자들에 의해서 분리된 페로브스카이트 단위 셀들의 레이어들을 포함할 수 있을 것이다; 그런 2D 레이어

페로브스카이트의 예는 $[2-(1\text{-cyclohexenyl})\text{ethylammonium}]2\text{PbBr}_4$ 이다. 2D 레이어 페로브스카이트들은 높은 여기자 (exciton) 결합 에너지들을 가지는 경향이 있으며, 이는 광여기 (photoexcitation) 하에서 자유 전하 캐리어들이 아니라 바운드 전자-홀 쌍들 (여기자들)을 생성하는 것에 유리하다. 상기 바운드 전자-홀 쌍들은 자신들이 자유 전하를 운반하고 (이온화) 생성할 수 있는 곳인 p형 접점 또는 n형 접점에 도달하기에 충분한 이동성을 가질 수 없을 것이다. 결국, 자유 전하를 생성하기 위해서, 상기 여기자 결합 에너지는 극복되어야만 하며, 이는 전하 생성 프로세스로서의 활기찬 비용을 나타내며, 광기전성 셀에서의 더 낮은 전압 그리고 더 낮은 효율성의 결과가 된다. 대조적으로, 3D 결정 구조를 가진 페로브스카이트는 (열 에너지의 차수로) 아주 더 낮은 여기자 결합 에너지들을 가지는 경향이 있으며, 그러므로 광여기에 이어서 자유 캐리어들을 직접적으로 생성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 디바이스들 및 프로세스들에 사용된 페로브스카이트 반도체는 상기 첫 번째 카테고리 (a)의 페로브스카이트, 즉, 3차원 결정 구조를 가진 페로브스카이트인 것이 바람직하다. 이것은 상기 광전자 디바이스가 광기전성 디바이스일 때에 특히 바람직하다.

[0057] 본 발명에서, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 (i) 광을 흡수하며, 그럼으로써 자유 전하 캐리어들을 생성할 수 있으며; 그리고/또는 (ii) 전하, 전자들 및 홀들 모두를 수용함으로써 광을 방사-이어서 광을 재결합하고 방사-할 수 있는 것이 일반적이다. 그래서 상기 사용된 페로브스카이트는 광-흡수 페로브스카이트 및/또는 광-방사 페로브스카이트인 것이 일반적이다.

[0058] 당업자가 이해할 것처럼, 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 내 본 발명에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 광-도핑될 때에 n형 전자-수송 반도체로서 행동하는 페로브스카이트일 수 있다. 대안으로, 그것은 광-도핑될 때에 p형 홀-수송 반도체로서 행동하는 페로브스카이트일 수 있다. 그래서, 상기 페로브스카이트는 n형 또는 p형일 수 있으며, 또는 진성 반도체일 수 있다. 바람직한 실시예들에서, 사용된 상기 페로브스카이트는 광-도핑될 때에 n형, 전자-수송 반도체로서 행동하는 페로브스카이트이다.

[0059] 보통은, 본 발명에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 감광성 (photosensitizing) 물질, 즉, 광생성 및 전하 (전자 또는 홀) 수송 모두를 수행할 수 있는 물질이다.

[0060] 여기에서 사용되는 "다공성 (porous)"의 용어는 그 내부에 기공 (pore)들이 배치되는 물질을 언급하는 것이다. 그래서, 예를 들면, 다공성 골격 물질 (porous scaffold material)에서 상기 기공들은 어떤 골격 물질도 존재하지 않는 그 골격 내의 용적이다. 개별 기공들은 동일한 크기 또는 상이한 크기들일 수 있다. 기공들의 크기는 "기공 크기"로서 정의된다. 기공체 (porous solid)들이 결부된 대부분의 현상에 대해 기공의 한계 크기는 그 기공의 가장 작은 치수의 크기이며, 이는 추가의 정밀함이 없는 경우에 그 기공의 폭 (즉, 슬릿-형상 기공의 폭, 원통형 또는 구형 기공의 직경 등)으로 언급된다. 원통형 및 슬릿-형상 기공들과 비교할 때에 스케일에서의 오도된 변화를 피하기 위해서, (원통형 기공의 반경보다는) 원통형 기공의 직경을 그 기공의 "기공-폭"으로 사용해야 한다 (J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp.1739-1758, 1994). 다음의 구별들 및 정의들은 이전의 IUPAC 논문들 (K.S.W. Sing, et al, Pure and Appl. Chem., vol.57, n04, pp 603-919, 1985; and IUPAC "Manual on Catalyst Characterization", J. Haber, Pure and Appl. Chem., vol.63, pp. 1227-1246, 1991)에서 채택되었던 것이다:

[0061] - 마이크로기공들은 2 nm보다 더 작은 폭들 (즉, 기공 크기들)을 가진다.

[0062] - 메소포로스(mesopore)들은 2 nm부터 50 nm까지의 폭들 (즉, 기공 크기들)을 가진다.

[0063] - 매크로포로스 (macropore)들은 50 nm보다 더 큰 폭들 (즉, 기공 크기들)을 가진다.

[0064] 물질 내의 기공들은 개방 기공(open pore)들은 물론이며 "폐쇄 기공 (closed pore)"들을 포함할 수 있다. 폐쇄 기공은 비-연결 공동인 물질 내 기공, 즉, 물질 내에 격리되어 어떤 다른 기공과도 연결되지 않으며 그러므로 그 물질이 노출된 유체 (즉, 용액과 같은 액체)에 의해서 액세스될 수 없는 기공이다. 반면에 "개방 기공"은 그런 유체에 의해서 액세스될 수 있을 것이다. 개방 공극률 (open porosity) 및 폐쇄 기공 (closed porosity)의 개념은 J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp.1739-1758, 1994 에 상세하게 설명되어 있다.

[0065] 개방 공극률은 그러므로 내부에서 유체 흐름이 유효하게 발생할 수 있을 다공성 물질의 전체 부피의 일부를 언급하는 것이다. 그러므로 개방 공극률은 폐쇄 기공들을 배제한다. "개방 공극률"의 용어는 "연결된 공극률" 및 "유효 공극률"의 용어들과 교체할 수 있으며, 본 발명이 속한 기술 분야에서는 간단하게 "공극률"으로 줄여서 사용하는 것이 보통이다. (본 발명의 광전자 디바이스에서, "개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어

어"에 존재하는 페로브스카이트 반도체는 그러므로 "공극물 페로브스카이트"인 것으로 말할 수 있다)

- [0066] 여기에서 사용된 "개방 공극물이 없는"의 용어는 그러므로 어떤 유효 공극물도 가지지 않은 물질을 언급하는 것이다.
- [0067] 본 발명의 광전자 디바이스는 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어를 포함한다. 그 레이어, 그리고 그 레이어 내부의 페로브스카이트 반도체는 개방 공극물이 없는 것이다. 그러므로 상기 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 n형 영역 내 어떤 n형 물질(들)에 의해서도 침투되지 않으며, 유사하게, 그것은 p형 영역 내 어떤 p형 물질(들)에 의해서도 침투되지 않는다. 오히려, 그 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 n형 영역 또는 p형 영역과 평면형 헤테로정선(planar heterojunction)을 형성하는 것이 보통이며, 또는 몇몇의 경우에는 n형 영역 및 p형 영역 둘 모두와 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0068] 또한, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어가 "캐핑 레이어(capping layer)"이며, 이것은 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어 상에 배치되며, 상기 캐핑 레이어는 상기 골격 물질에 의해서 침투되지 않는데, 이는 상기 캐핑 레이어 및 그 캐핑 레이어 내의 상기 페로브스카이트 반도체가 개방 공극물을 가지지 않기 때문이다. 제1 레이어 내의 페로브스카이트는 반면에(캐핑 레이어 내 페로브스카이트 컴파운드와 동일한 페로브스카이트 컴파운드인 것이 보통이다) 골격 물질의 기공들 내에 배치되는 것이 보통이며 그러므로 상기 골격 물질에 의해서 "침투"될 것으로 이야기될 수 있을 것이다.
- [0069] 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, 개방 공극물 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 비-다공성이다. 여기에서 사용되는 "비-다공성(non-porous)"이라는 용어는 어떤 공극물도 가지지 않은, 즉, 개방 공극물이 없으며, 폐쇄 공극물 또한 가지지 않은 물질을 언급하는 것이다.
- [0070] 일반적으로, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 본래 페로브스카이트 반도체로 구성된다. 페로브스카이트는 결정 컴파운드이다. 그래서, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 본래 페로브스카이트의 결정들로 구성되는 것이 일반적이다. 몇몇의 실시예들에서, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 페로브스카이트 반도체로 구성된다. 그래서, 보통은 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 페로브스카이트의 결정들로 구성된다.
- [0071] 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 n형 영역 또는 p형 영역 중 적어도 하나의 영역과 접촉하는 것이 일반적이다.
- [0072] 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 n형 영역 또는 p형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성하는 것이 일반적이다. 상기 n형 영역 또는 p형 영역 중 어느 하나는 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어 상에 배치될 수 있지만, 위에서 설명된 것처럼, 페로브스카이트 반도체 레이어가 개방 공극물이 없기 때문에, n형 또는 p형 물질은 벌크 헤테로정선을 형성하기 위해 상기 페로브스카이트 반도체에 침투하지 않는다; 오히려 그것은 상기 페로브스카이트 반도체와 평면형 헤테로정선을 형성하는 것이 보통이다. 일반적으로, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 n형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0073] 몇몇의 실시예들에서, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 n형 영역 및 p형 영역 둘 모두와 접촉한다. 그런 실시예들에서, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어를 상기 n형 영역 또는 p형 영역으로부터 분리시키는(골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 "제1 레이어"와 같은) 어떤 다른 레이어도 존재하지 않을 것이다. 위에서 설명된 것처럼, 상기 페로브스카이트 반도체의 레이어가 개방 공극물이 아니기 때문에, 그런 실시예들에서 n형 영역 물질 또는 p형 영역 물질 중 어느 것도 벌크 헤테로정선을 형성하기 위해 상기 페로브스카이트 반도체에 침투하지 않는다; 오히려 그것은 상기 페로브스카이트 반도체와 평면형 헤테로정선을 형성하는 것이 보통이다. 그래서, 상기 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어는 상기 레이어의 양 측면 상에서 n형 영역 그리고 p형 영역 둘 모두와 평면형 헤테로정선을 형성한다. 따라서, 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, 상기 페로브스카이트 반도체 레이어는 n형 영역과 제1의 평면형 헤테로정선을 형성하며, p형 영역과 제2의 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0074] 본 발명의 상기 광전자 디바이스는 박막 디바이스인 것이 보통이다.
- [0075] 보통, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 10 nm부터 100 μm 까지이다. 더 일반적으로는, 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 10 nm 부터 10 μm 까지이다. 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 50 nm 부터 1000 nm 까지이며, 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지이다. 상기 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 종종 100 nm보다 더 크다. 그 두께는 예를 들면, 100 nm

부터 100 μm 까지이며, 또는 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지이다.

- [0076] 아주 효율적인 광기전성 디바이스들을 제공하기 위해서, 흡수체/광활성 영역의 흡수는 최적 양의 전류를 생성하기 위해서 이상적으로 최대화되어야 한다. 그 결과, 태양 전지에서 페로브스카이트를 흡수체로 사용할 때에, 그 페로브스카이트 레이어의 두께는 이상적으로는 300 부터 600 nm 까지의 차수에 있어야 하며, 이는 가시 스펙트럼을 중단하는 태양광의 대부분을 흡수하기 위한 것이다. 특히, 태양 전지에서 상기 페로브스카이트 레이어는 일반적으로는 흡수 깊이보다 더 두꺼워야 하며 (이 흡수 깊이는 주어진 파장의 입사광의 90%를 흡수할 것을 필요로 하는 필름의 두께로 정의되며, 관심 대상인 페로브스카이트 물질들에 대한 상기 주어진 파장은 상당한 광 흡수가 전체 가시 스펙트럼 (400부터 800nm까지)에 걸쳐서 필요하다면 100 nm를 넘는 것이 보통이다), 이는 100nm보다 더 작은 두께를 가진 광기전성 디바이스들 내 광활성 레이어를 사용하는 것은 상기 디바이스의 성능에 불리할 수 있기 때문이다.
- [0077] 대조적으로, 전자 발광식 (electroluminescent) (광-방사) 디바이스들은 광을 흡수할 필요가 없으며 그러므로 흡수 깊이에 의해서 압박받을 필요가 없다. 더욱이, 실제로 전자 발광식 디바이스들의 p형 및 n형 접점은, 일단 전자나 홀이 상기 디바이스의 하나 측면 상으로 입사하면 상기 광활성 레이어의 두께에 관계없이 그 전자나 홀이 다른 것의 밖으로 흐르지 않도록, 선택되는 것이 일반적이다 (즉, 상기 p형 및 n형 접점들은 단일의 캐리어를 주입하거나 모으는 것만을 하기 위해서 선택된다). 본질적으로, 전하 캐리어들은 광활성 영역 밖으로 전달되는 것이 차단되며, 그럼으로써 광자들을 재결합하여 생성하는 것이 가능할 것이며, 그러므로 아주 더 얇은 광활성 영역을 이용할 수 있도록 한다.
- [0078] 그러므로, 일반적으로, 상기 광전자 디바이스가 광기전성 디바이스일 때에, 상기 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 100 nm보다 더 크다. 광기전성 디바이스 내 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 예를 들면 100 nm 부터 100 μm 이며, 또는 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지이다. 상기 광기전성 디바이스 내 페로브스카이트 반도체 레이어의 두께는 예를 들면 200 nm 부터 100 μm 이며, 또는 예를 들면, 200 nm 부터 700 nm 까지이다.
- [0079] 여기에서 사용된 "두께"라는 용어는 광전자 디바이스의 컴포넌트의 평균 두께를 언급하는 것이다.
- [0080] 본 발명자들은 얇은 골격이 사용되어, 상기 골격 위를 형성하는 캐핑 레이어에서 광활성 (예를 들면, 광 흡수)의 대부분이 발생하는 곳인 광활성 페로브스카이트 레이어의 성장을 촉진하기 위해서 그 얇은 골격이 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. 이 캐핑 레이어는 상기 언급된 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체 레이어이며, 이 실시예들에서, "제1 레이어"가 상기 캐핑 레이어를 n형 영역 또는 p형 영역으로부터 분리시킨다.
- [0081] 따라서, 몇몇의 실시예들에서, 상기 디바이스의 상기 광활성 영역은 다음을 포함한다:
- [0082] 상기 n형 영역;
- [0083] 상기 p형 영역; 그리고
- [0084] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된:
- [0085] (i) 골격 물질 (scaffold material) 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0086] (ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며, 이 캐핑 레이어는 개방 공극물을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이다.
- [0087] 상기 캐핑 레이어 내 상기 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉한다.
- [0088] 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 그리고 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트는 동일한 단계에서 종종 같이 배치되기 때문에, 보통은 동일한 용액 증착 또는 증기 증착 단계에 의해서, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 동일한 페로브스카이트 컴파운드로 만들어지는 것이 보통이다.
- [0089] 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 상기 제1 레이어와는 다르게, 상기 캐핑 레이어는 골격 물질을 포함하지 않는다. 위에서 설명된 것처럼, 상기 캐핑 레이어는 개방 공극물이 없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며, 보통은 페로브스카이트 반도체의 결정들로 본질적으로 구성되거나 또는 페로브스카이트 반도체의 결정들로 구성된다. 그러므로 상기 캐핑 레이어는 본질적으로 페로브스카이트 반도체로 구성되는 것이 보통이다. 몇몇의 실시예들에서 상기 캐핑 레이어는 페로브스카이트 반도체로 구성된다.

- [0090] 상기 제1 레이어는 상기 골격 물질 그리고 상기 골격 물질의 표면 상에 배치된 상기 페로브스카이트 반도체를 포함한다. 여기에서 사용된 "골격 물질 (scaffold material)"이라는 용어는 어떤 물질의 기능(들)이 다른 물질의 물리적인 지지로서 행동하는 것을 포함하는 물질을 언급한다. 본 발명의 경우에, 상기 골격 물질은 상기 제1 레이어 내에 존재하는 페로브스카이트 물질을 위한 지지로서 행동한다. 상기 페로브스카이트 반도체는 상기 골격 물질의 표면 상에 배치되거나, 또는 그 위에 지지된다. 상기 골격 물질은 대개는 다공성이며, 이는 개방 다공성 구조를 보통 가진다는 것을 의미한다. 따라서, 여기에서 골격 물질의 "표면"은 그 골격 물질 내의 기공들의 표면들을 언급하는 것이 보통이다. 그래서, 상기 제1 레이어 내의 상기 페로브스카이트 반도체는 상기 골격 물질 내의 기공들의 표면 상에 배치되는 것이 보통이다.
- [0091] 몇몇의 실시예들에서, 상기 골격 물질은 다공성이며, 상기 제1 레이어 내의 페로브스카이트 반도체는 상기 골격 물질의 기공들 내에 배치된다. 상기 골격 물질의 유효 공극률은 적어도 50% 인 것이 보통이다. 예를 들면, 상기 유효 공극률인 약 70%이다. 일 실시예에서, 상기 유효 공극률은 적어도 60%이며, 예를 들면, 적어도 70%이다.
- [0092] 상기 골격 물질은 대개는 메소포로스이다. 여기에서 사용된 "메소포로스 (mesoporous)"는 그 물질 내의 기공들의 평균 기공 크기가 2 nm부터 50 nm까지라는 것을 의미한다. 개별 기공들은 상이한 크기들일 수 있으며 어떤 형상도 취할 수 있을 것이다.
- [0093] 대안으로, 상기 골격 물질은 매크로포로스일 수 있다. 여기에서 사용된 "매크로포로스 (macroporous)"는 그 물질 내의 기공들의 평균 기공 크기가 2 nm보다 더 크다는 것을 의미한다. 몇몇의 실시예들에서, 골격 물질 내의 기공 크기는 그 기공이 매크로포로스일 때에는 2 nm보다 더 크며, 1 μm 와 같거나 더 작으며, 또는 예를 들면, 2 nm보다 더 크고 그리고 500 nm와 같거나 더 작으며, 더 바람직하게는 2 nm보다 더 크고 그리고 200 nm와 같거나 더 작다.
- [0094] 상기 골격 물질은 전자-수송 골격 물질 (예를 들면, 티타니아 (titania)와 같은 전자-수송 물질, 또는 대안으로 홀 수송 물질)이거나 또는 알루미나 (alumina)와 같은 유전체 물질일 수 있다. 여기에서 사용된 "유전체 물질 (dielectric material)"이라는 용어는 전기적 절연체이거나 또는 전기 전류의 매우 빈약한 도체인 물질을 언급하는 것이다. 그러므로 유전체의 용어는 티타니아와 같은 반도체 물질들을 배제한다. 여기에서 사용된 유전체의 용어는 4.0 eV와 같거나 또는 더 큰 밴드 갭 (band gap)을 가지는 물질들을 언급하는 것이 보통이다. (티타니아의 밴드 갭은 약 3.2 eV이다.) 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자는 물론 과도한 실험을 필요로 하지 않는 잘 알려진 절차들을 이용하여 반도체의 밴드 갭을 쉽게 측정할 수 있다. 예를 들면, 반도체의 밴드 갭은 그 반도체로부터 광전성 다이오드를 또는 태양 전지를 구축하고 그리고 광전성 행동 스펙트럼을 판별함으로써 추정될 수 있다. 광전류가 상기 다이오드에 의해서 생성되기 시작하는 단색성의 광자 에너지는 상기 반도체의 밴드 갭으로서 취해질 수 있다; 그런 방법은 Barkhouse 등에 의해서 Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012; 20:6-11에서 사용되었다. 여기에서 반도체의 밴드 갭에 대한 레퍼런스들은 상기 밴드 갭이 이 방법에 의해서 측정된 밴드 갭, 즉, 반도체로부터 구축된 태양 전지 또는 광전성 다이오드의 광전성 행동 스펙트럼을 기록하고 그리고 큰 광전류가 생성되기 시작하는 단색 광자 에너지를 관찰함으로써 판별되는 밴드 갭이라는 것을 의미한다.
- [0095] 대개는, 상기 제1 레이어 (이 레이어는 골격 물질을 또한 포함한다) 내 페로브스카이트 반도체는 p형 영역 및 n형 영역 중 하나에 접촉하며, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 p형 영역 및 n형 영역 중 다른 하나에 접촉한다. 보통은, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 자신이 접촉하고 있는 영역과, 즉, 상기 p형 영역 또는 상기 n형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0096] 바람직한 실시예에서, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 p형 영역과 접촉하며, 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 n형 영역과 접촉한다. 대개, 이 실시예에서, 상기 골격 물질은 전자-수송 골격 물질 또는 유전에 골격 물질 중 어느 하나이다. 보통은, 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 물질은 p형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0097] 그러나, 다른 실시예에서, 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 n형 영역과 접촉하며, 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 p형 영역과 접촉한다. 일반적으로, 이 실시예에서, 골격 물질은 홀-수송 골격 물질이거나 또는 유전체 골격 물질이다. 보통, 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 n형 영역과 평면형 헤테로정선을 형성한다.
- [0098] 캐핑 레이어의 두께는 대개는 상기 제1 레이어의 두께보다는 더 크다. 그러므로 광활성의 대부분은 캐핑 레이어에서 발생하는 것이 보통이다.

- [0099] 캐핑 레이어의 두께는 10 nm 부터 100 μm 까지인 것이 보통이다. 더 전형적으로는, 캐핑 레이어의 두께는 10 nm부터 10 μm 이다. 바람직하게는, 캐핑 레이어의 두께는 50 nm부터 1000 nm 까지이며, 또는, 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지이다.
- [0100] 상기 캐핑 레이어의 두께는 예를 들면 100 nm 부터 100 μm 까지이며, 또는 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지이다. 적어도 100 nm의 두께는 가지는 캐핑 레이어가 보통은 바람직하다.
- [0101] 반면 상기 제1 레이어의 두께는 종종 5 nm 부터 1000 nm 까지이다. 더 상세하게는, 그 두께는 5 nm 부터 500 nm 까지이며, 또는 예를 들면 30 nm 부터 200 nm 까지이다.
- [0102] 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 내의 그리고 상기 제1 레이어 내에 존재하는, 본 발명에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 보통은 (i) 광을 흡수할 수 있고, 그럼으로써 자유 전하 캐리어들을 생성하며; 그리고/또는 (ii) 전하, 전자들 및 홀들 모두를 수용함으로써 광을 방사-이어서 광을 재결합하고 방사-할 수 있는 것이다.
- [0103] 그래서, 상기 사용된 페로브스카이트는 광-흡수 페로브스카이트 및/또는 광-방사 페로브스카이트인 것이 일반적이다.
- [0104] 대개, 페로브스카이트는 광-흡수 물질이다. 보통 300 부터 2000 nm까지의 파장을 가진 광을 흡수할 수 있는 페로브스카이트 (즉, 이 범위 내 어느 곳이나 존재하는 파장을 가진 광을 흡수할 수 있는 페로브스카이트)가 사용된다. 더욱 일반적으로는, 사용된 페로브스카이트는 300부터 1200 nm 까지 범위의 파장을 가진 광을 흡수할 수 있는, 또는, 예를 들면, 300 부터 1000 nm 까지 범위의 파장을 가진 광을 흡수할 수 있는 페로브스카이트이다. 더 일반적으로는, 사용된 페로브스카이트는 300부터 800 nm까지의 범위 내 어느 곳이나 존재하는 파장을 가진 광을 흡수할 수 있는 페로브스카이트이다.
- [0105] 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 입사광에 의해 전자들의 여기 (excitation)를 가능하게 하기에 충분하게 좁은 밴드 갭을 가지는 것이 바람직하다. 3.0 eV 또는 더 작은 밴드 갭이 특히 바람직하며, 상기 광전자 디바이스가 광기전성 디바이스일 때에 특별하게 바람직하며, 이는 그런 밴드 갭은 충분하게 낮아서, 그 디바이스를 가로지르는 전자들을 태양광이 여기시키도록 하기 때문이다. 산화 페로브스카이트들 및 2D 레이어 페로브스카이트들을 포함하는 어떤 페로브스카이트들은 3.0 eV보다 더 넓은 밴드 갭들을 가지며, 그러므로 3.0 eV 또는 더 작은 밴드 갭을 가진 페로브스카이트들보다 광기전성 디바이스들에서 사용하기에는 덜 바람직하다. 그런 페로브스카이트들은 CaTiO_3 , SrTiO_3 및 $\text{CaSrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 을 포함하며, 이것들을 각각 약 3.7 eV, 3.5 eV 및 3.5 eV의 밴드 갭들을 가진다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 3.0 eV와 같거나 더 작은 밴드 갭을 가지는 것이 보통이다. 몇몇의 실시예들에서, 페로브스카이트의 밴드 갭은 2.8 eV보다 더 작거나 같으며, 예를 들면, 2.5 eV 와 같거나 더 작다. 상기 밴드 갭은 예를 들면, 2.3 eV보다 더 작거나 같으며, 또는 예를 들면 2.0 eV보다 더 작거나 같다.
- [0107] 보통, 상기 밴드 갭은 적어도 0.5 eV이다. 그래서, 페로브스카이트의 밴드 갭은 0.5 eV 부터 2.8 eV 까지일 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 그것은 0.5 eV 부터 2.5 eV 까지일 수 있으며, 또는, 예를 들면, 0.5 eV 부터 2.3 eV 까지일 수 있다. 페로브스카이트의 밴드 갭은 예를 들면 0.5 eV 부터 2.0 eV 까지일 수 있다. 다른 실시예들에서, 페로브스카이트의 밴드 갭은 1.0 eV 부터 3.0 eV 까지일 수 있으며, 또는, 예를 들어 1.0 eV 부터 2.8 eV 까지일 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 그 밴드 갭은 1.0 eV 부터 2.5 eV 까지일 수 있으며, 또는, 예를 들면, 1.0 eV 부터 2.3 eV 까지일 수 있다. 페로브스카이트 반도체의 밴드 갭은 1.0 eV 부터 2.0 eV 까지일 수 있다.
- [0108] 페로브스카이트의 밴드 갭은 더 일반적으로는 1.2 eV부터 1.8 eV 까지이다. 유기금속 (organometal) 할로젠 페로브스카이트의 밴드 갭들은 예를 들면 보통 이 범위 내에 있으며, 예를 들면, 약 1.5 eV 또는 약 1.6 eV이다. 그래서, 일 실시예에서, 페로브스카이트의 밴드 갭은 1.3 eV 부터 1.7 eV 까지이다.
- [0109] 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 (chalcogenide) 음이온들로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것이 보통이다.
- [0110] "할로젠 (halide)"의 용어는 그룹 7 원소의, 즉, 할로젠의 음이온을 언급하는 것이다. 보통은, 할로젠은 플루오르화물 (fluoride) 음이온, 염화물 (chloride) 음이온, 브롬화물 (bromide) 음이온, 요오드화물 (iodide) 음이온 또는 아스타틴화 (astatide) 음이온을 언급하는 것이다. 여기에서 사용된 "칼코게니드 음이온 (chalcogenide anion)"의 용어는 그룹 6 원소의, 즉, 칼코젠 (chalcogen)의 음이온을 언급하는 것이다. 보통은, 칼코게니드는

산화물 음이온, 황화물 (sulphide) 음이온, 셀레니드 (selenide) 음이온 또는 텔루르 화합물 (telluride) 음이온을 언급하는 것이다.

- [0111] 본 발명의 광전자 디바이스에서, 페로브스카이트는 종종 제1 양이온, 제2 양이온, 그리고 상기 적어도 하나의 음이온을 포함한다.
- [0112] 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자가 이해할 것처럼, 페로브스카이트는 추가의 양이온들 또는 추가의 음이온들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 페로브스카이트는 둘, 셋 또는 네 개의 상이한 제1 양이온들; 둘, 셋 또는 네 개의 상이한 제2 양이온들; 또는 둘, 셋 또는 네 개의 상이한 음이온들을 포함할 수 있다.
- [0113] 보통은, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 페로브스카이트 내의 상기 제2 양이온은 금속 양이온이다. 상기 금속은 주석, 납 및 구리로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 주석 및 납으로부터 선택된다.
- [0114] 더 일반적으로, 상기 제2 양이온은 2가 (divalent)의 금속 양이온이다. 예를 들면, 상기 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+} 로부터 선택될 수 있다. 상기 제2 양이온은 Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개, 상기 제2 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된다.
- [0115] 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 페로브스카이트 내 상기 제1 양이온은 대개는 유기 양이온이다.
- [0116] "유기 양이온 (organic cation)"의 용어는 탄소를 포함하는 양이온을 언급하는 것이다. 상기 양이온은 추가의 원소들을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 상기 양이온은 수소, 질소 또는 산소를 포함할 수 있다.
- [0117] 대개는, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 유기 양이온은 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 의 화학식을 가지며, 이 경우:
- [0118] R_1 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며;
- [0119] R_2 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며;
- [0120] R_3 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고
- [0121] R_4 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.
- [0122] 대안으로, 상기 유기 양이온은 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 의 화학식을 가질 수 있으며, 이 경우: R_5 는 수소이며, 또는 치환되지 않은 또는 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬이다. 예를 들면, R_5 는 메틸 또는 에틸일 수 있다. 보통은, R_5 는 메틸이다.
- [0123] 몇몇의 실시예들에서, 상기 유기 양이온은 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 화학식을 가지며, 이 경우: R_5 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며; R_6 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R_7 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고 R_8 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.
- [0124] 보통은, 상기 양이온 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 내 R_5 는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_6 는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_7 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_8 은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들면, R_5 는 수소나 메틸일 수 있으며, R_6 은 수소나 메틸일 수 있으며, R_7 은 수소나 메틸일 수 있으며, R_8 은 수소나 메틸일 수 있다.
- [0125] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 의 화학식을 가질 수 있다.
- [0126] 여기에서 사용된 알킬 그룹은 치환되거나 치환되지 않으며, 선형이거나 또는 분기된 체인 포화 래디컬 (branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 체인 포화 래디컬일 수 있으며, 더 자주는 치환되지 않은 선형 체인 포화 래디컬일 수 있다. $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 그룹은 치환되거나 치환되지 않은, 직선의 또는 분기된 체인 포화 탄화수소 래디컬이다. 보통은 그것은 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실 (decyl), 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 예를 들면,

메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실, 또는 C₁-C₄ 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, t-부틸, s-부틸 또는 n-부틸이다.

[0127]

알킬 그룹이 치환될 때에, 그것은 보통은 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환분 (substituent)들을 운반한다: 치환된 또는 치환되지 않은 C₁-C₂₀ 알킬, 치환된 또는 치환되지 않은 아릴 (여기에서 정의된 것과 같음), 시안 (cyano), 아미노, C₁-C₁₀ 알킬아미노 (alkylamino), di(C₁-C₁₀)알킬아미노, 아릴아미노 (arylamino), 디아릴아미노 (diarylamino), 아릴알킬아미노 (arylalkylamino), 아마이드 (amido), 아실아미드 (acylamido), 수산기 (hydroxy), 옥소 (oxo), 할로젠 (halo), 카르복시 (carboxy), 에스테르 (ester), 아실 (acyl), 아실록시 (acyloxy), C₁-C₂₀ 알콕시 (alkoxy), 아릴록시 (aryloxy), 할로젠알킬 (haloalkyl), 술폰산 (sulfonic acid), 술폰기 (sulfhydryl) (즉, 티올 (thiol), -SH), C₁-C₁₀ 알킬시오 (alkylthio), 아릴시오 (arylthio), 술폰닐기 (sulfonyl), 인산 (phosphoric acid), 인산염 에스테르 (phosphate ester), 포스폰산 (phosphonic acid) 및 포스포네이트 에스테르 (phosphonate ester). 치환된 알킬 그룹들의 예들은 할로젠알킬, 수산알킬 (hydroxyalkyl), 아미노알킬 (aminoalkyl), 알콕시알킬 (alkoxyalkyl) 및 알카릴 (alkaryl) 그룹들을 포함한다. 여기에서 사용된 알카릴의 용어는 C₁-C₂₀ 알킬 그룹에 속하며, 이 그룹에서 적어도 하나의 수소 원자가 아릴 그룹으로 치환된다. 각 그룹들의 예들은, 벤질 (benzyl) (페닐메틸 (phenylmethyl), PhCH₂-), 벤즈히드릴 (benzhydryl) (Ph₂CH-), 트리틸 (trityl) (트리페닐메틸 (triphenylmethyl), Ph₃C-), 페네틸 (phenethyl) (페닐에틸 (phenylethyl), Ph-CH₂CH₂-), 스티릴 (styryl) (Ph CH=CH-), 신나밀 (cinnamyl) (Ph CH=CH CH₂-)을 포함하지만, 그것들로 한정되지는 않는다.

[0128]

보통은 치환된 알킬 그룹은 1, 2 또는 3개의, 예를 들면, 1개 또는 2개의 치환분들을 지닌다.

[0129]

아릴 그룹은 치환되거나 치환되지 않은, 단일 고리 (monocyclic) 또는 이중 고리 (bicyclic) 방향 (aromatic) 그룹으로, 이 그룹은 6개 내지 14개의 탄소 원자들, 바람직하게는 링 부분에 6개 내지 10개의 탄소 원자들을 포함하는 것이 보통이다. 예들은 페닐 (phenyl), 나프틸 (naphthyl), 인덴일 (indenyl) 및 인다닐 (indanyl) 그룹들을 포함한다. 알리 그룹은 치환되지 않거나 또는 치환된다. 상기에서 정의된 아릴 그룹이 치환될 때에, 그것은 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환분들을 지니는 것이 일반적이다: 치환되지 않은 C₁-C₆ 알킬 (아랄킬 (aralkyl) 그룹을 형성한다), 치환되지 않은 아릴, 시안 (cyano), 아미노, C₁-C₁₀ 알킬아미노, di(C₁-C₁₀)알킬아미노, 아릴아미노 (arylamino), 디아릴아미노 (diarylamino), 아릴알킬아미노 (arylalkylamino), 아마이드 (amido), 아실아미드 (acylamido), 수산기, 할로젠, 카르복시, 에스테르, 아실 (acyl), 아실록시 (acyloxy), C₁-C₂₀ 알콕시 (alkoxy), 아릴록시 (aryloxy), 할로젠알킬 (haloalkyl), 설파하이드릴 (sulfhydryl) (즉, 티올 (thiol), -SH), C₁-C₁₀ 알킬시오 (alkylthio), 아릴시오 (arylthio), 술폰산 (sulfonic acid), 인산 (phosphoric acid), 인산염 에스테르 (phosphate ester), 포스폰산 (phosphonic acid) 및 술폰닐기 (sulfonyl). 보통은 그것은 0, 1, 2, 또는 3개의 치환분들을 운반한다. 치환된 아릴 그룹은 단일의 C₁-C₆ 알킬렌 (alkylene) 그룹과 함께, 또는 화학식 -X-(C₁-C₆)알킬렌, or -X-(C₁-C₆)알킬렌-X- 으로 표현되는 이차배위자 (bidentate) 그룹과 함께 두 개의 위치들에서 치환될 수 있으며, 이 경우 X는 O, S 및 NR으로부터 선택되며, R is H, 아릴 또는 C₁-C₆ 알킬이다. 그래서 치환된 아릴 그룹은 사이클로알킬 (cycloalkyl) 그룹이나 헤테로사이클릴 (heterocyclyl) 그룹과 융해된 아릴 그룹일 수 있다. 아릴 그룹의 링형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 (헤테로아릴 그룹으로서) 포함할 수 있다. 그런 아릴 그룹 (또는 헤테로아릴 그룹)은 치환된 또는 치환되지 않은 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 이 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 링형 부분에 6개 내지 10개의 원자들을 포함하는 것이 보통이다. 그것은 보통은 5- 또는 6-부분으로 갈라진 링이며, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함한다. 그것은, 예를 들면, 1, 2 또는 3개의 헤테로원자들을 포함할 수 있다. 헤테로아릴 그룹들의 예들은 피리딜 (pyridyl), 피라진일 (pyrazinyl), 피리미딘일 (pyrimidinyl), 피리다지닐 (pyridazinyl), 후라닐 (furanlyl), 티에닐 (thienyl), 피라졸리디닐 (pyrazolidinyl), 피롤릴 (pyrrolyl), 옥사졸릴 (oxazolyl), 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl), 이소옥사졸릴 (isoxazolyl), 티아디아졸릴 (thiadiazolyl), 티아졸릴 (thiazolyl), 이소티아졸릴 (isothiazolyl), 이미다졸릴 (imidazolyl), 피라졸릴 (pyrazolyl), 퀴놀릴 (quinolyl) 및 이소퀴놀리 (isoquinolyl)를 포함한다. 헤테로아릴 그룹은 치환되지 않거나 또는 예를 들면, 위에서 아릴에 대해서 규정된 것처럼 치환될 수 있다. 보통은 그것은 0, 1, 2 또는 3개의

치환분들을 운반한다.

- [0130] 주로, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 유기 양이온 내의 R_1 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_2 는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_3 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_4 는 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들면, R_1 은 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_2 는 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_3 은 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_4 는 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0131] 대안으로, 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가질 수 있으며, 이 경우에: R_5 는 수소, 또는 치환되지 않은 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬이다. 예를 들면, R_5 는 메틸이거나 에틸일 수 있다. 보통은 R_5 는 메틸이다.
- [0132] 일 실시예에서, 페로브스카이트는, 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들을 포함하는 혼성-음이온 페로브스카이트이다. 보통, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들은 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들이다.
- [0133] 그래서, 사용된 상기 페로브스카이트는, 제1 양이온, 제2 양이온, 그리고 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들을 포함하는 혼성-음이온 페로브스카이트일 수 있다. 예를 들면, 상기 혼성-음이온 페로브스카이트는 두 개의 상이한 음이온들을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 그 음이온들은 할로젠 음이온 및 칼코게니드 음이온이거나, 두 개의 상이한 할로젠 음이온들이거나 또는 두 개의 상이한 칼코게니드 음이온들일 수 있다. 상기 제1 및 제2 양이온들은 위에서 추가로 정의된 것일 수 있다. 그래서 상기 제1 양이온은 유기 양이온일 수 있으며, 이는 여기에서 추가로 정의된 것과 같을 수 있다. 예를 들면, 그것은 상기에서 정의된 것과 같은 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, 또는 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 의 양이온일 수 있다. 대안으로, 상기 유기 양이온은 위에서 정의된 것과 같은 화학식 $[R_5R_6N=CH-NR_7R_8]^+$ 의 양이온일 수 있다. 상기 제2 양이온은 2가의 금속 양이온일 수 있다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개는, 상기 제2 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 으로부터 선택된다.
- [0134] 본 발명의 광전자 디바이스에서, 페로브스카이트는 대개는 혼성-할로젠 페로브스카이트이며, 이 경우 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들은 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들이다. 보통, 그것들은 둘 또는 그 이상의 할로젠 음이온들이며, 더 일반적으로는, 두 개의 상이한 할로젠 음이온들이다. 보통 상기 할로젠 음이온들은 플루오르화물 (fluoride), 염화물 (chloride), 브롬화물 (bromide) 그리고 요오드화물로부터 선택되며, 예를 들면, 염화물, 브롬화물 그리고 요오드화물로부터 선택된다.
- [0135] 종종, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 페로브스카이트는 다음의 화학식 (I)의 페로브스카이트 컴파운드이다:
- [0136] [화학식 (I)]
- [0137] $[A][B][X]_3$
- [0138] 이 경우:
- [0139] [A]는 적어도 하나의 유기 양이온이다;
- [0140] [B]는 적어도 하나의 금속 양이온이다; 그리고
- [0141] [X]는 상기 적어도 하나의 음이온이다.
- [0142] 화학식 (I)의 페로브스카이트는 하나, 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 금속 양이온들, 보통은 하나 또는 두 개의 상이한 금속 양이온들을 포함할 수 있다. 또한, 화학식 (I)의 페로브스카이트는, 예를 들면, 하나, 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 유기 양이온들, 보통은 하나 또는 두 개의 상이한 유기 양이온들을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 하나, 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 음이온들, 보통은 둘 또는 세 개의 상이한 금속 음이온들을 포함할 수 있다.
- [0143] 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트 내의 유기 양이온들 및 금속 양이온들은 위에서 더 정의된 것과 같을 수 있다. 그래서 상기 유기 양이온들은 위에서 설명된 것처럼 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 의 양이온들 및 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 의

양이온들로부터 선택될 수 있다. 상기 금속 양이온들은 2가의 금속 양이온들로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 양이온들은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개는, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 이다.

[0144] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 위에서 정의된 것처럼, 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 양이온들, 그리고 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 의 양이온들로부터 선택될 수 있다. 상기 금속 양이온들은 2가 금속 양이온들로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 금속 양이온들은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 이다.

[0145] 보통은, 화학식 (I)에서 [X]는 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택되는 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들이다. 더 일반적으로는 [X]는 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들이다.

[0146] 일 실시예에서, 페로브스카이트는 다음의 화학식 (IA)의 페로브스타이트 컴파운드이다:

[0147] [화학식 (IA)]

[0148] $\text{AB}[\text{X}]_3$

[0149] 이 경우:

[0150] A는 유기 양이온이다;

[0151] B는 금속 양이온이다; 그리고

[0152] [X]는 둘 또는 그 이상의 할로젠 음이온들이다.

[0153] 보통은, 화학식 (IA) 내의 [X]는 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택되는 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들이다. 대개는, [X]는 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들이다. 바람직하게는, [X]는 둘 또는 세 개의 상이한 할로젠 음이온들이다. 더 바람직하게는, [X]는 두 개의 상이한 할로젠 음이온들이다. 다른 실시예에서 [X]는 세 개의 상이한 할로젠 음이온들이다.

[0154] 상기 화학식 (IA)의 페로브스카이트 컴파운드 내의 유기 양이온 및 금속 양이온은 위에서 더 정의된 것과 같을 수 있다. 그래서 상기 유기 양이온은 위에서 설명된 것처럼 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 의 양이온들 및 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 의 양이온들로부터 선택될 수 있다. 상기 금속 양이온들은 2가의 금속 양이온일 수 있다. 예를 들면, 상기 금속 양이온들은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개는, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 이다.

[0155] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 위에서 정의된 것처럼, 화학식 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 의 양이온들, 그리고 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 의 양이온들로부터 선택될 수 있다. 상기 금속 양이온들은 2가 금속 양이온이다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 이다.

[0156] 일반적으로, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 페로브스카이트는 다음의 화학식 (II)의 페로브스타이트 컴파운드이다:

[0157] [화학식 (II)]

[0158] $\text{ABX}_3-y\text{X}'_y$

[0159] 이 경우:

[0160] A는 유기 양이온이다;

[0161] B는 금속 양이온이다; 그리고

[0162] X는 제1 할로젠 음이온이다;

- [0163] X'는 상기 제1 할로젠 음이온과는 상이한 제2 할로젠 음이온이다; 그리고
- [0164] y는 0.05부터 2.95 까지이다.
- [0165] 보통은, y는 0.5 내지 2.5 이며, 예를 들면, 0.75 부터 2.25 까지이다. 보통은, y는 1부터 2까지이다.
- [0166] 다시, 화학식 (II)에서, 상기 유기 양이온 및 금속 양이온은 위에서 더 정의된 것과 같을 수 있다. 그래서 상기 유기 양이온은 위에서 설명된 것처럼 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 의 양이온들 및 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 의 양이온들일 수 있다. 상기 금속 양이온은 2가의 금속 양이온일 수 있다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개는, 상기 금속 양이온은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 이다.
- [0167] 몇몇의 실시예들에서, 상기 페로브스카이트는 다음의 화학식 (IIa)의 페로브스카이트 컴파운드이다:
- [0168] [화학식 (IIa)]
- [0169] $ABX_3zX'3(1-z)$
- [0170] 이 경우에:
- [0171] A는 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 의 유기 양이온이며, 이 경우: R_5 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며; R_6 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R_7 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고 R_8 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며;
- [0172] B는 금속 양이온이며;
- [0173] X는 제1 할로젠 음이온이며;
- [0174] X'는 상기 제1 할로젠 음이온과는 상이한 제2 할로젠 음이온이며; 그리고
- [0175] z는 0보다 크고 1보다 작다.
- [0176] 대개, z는 0.05부터 0.95까지이다.
- [0177] 대개, z는 0.1 내지 0.9 이다. z는, 예를 들면, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 또는 0.9일 수 있으며, 또는 z는 이 값들 중 어느 하나의 값부터 이 값들 중 어떤 다른 값까지의 범위 (예를 들면, 0.2부터 0.7까지, 또는 0.1부터 0.8까지)일 수 있다
- [0178] B, X 및 X'는 위에서와 같이 정의될 수 있다. 상기 유기 양이온은, 예를 들면, $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 일 수 있으며, 이 경우: R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소 및 치환되지 않은 또는 치환된 C_1-C_6 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 일 수 있다.
- [0179] 종종, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnClBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 및 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택된 페로브스카이트 컴파운드이다.
- [0180] 예를 들면, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 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 선택될 수 있다.
- [0181] 보통은, 상기 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ and $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 로부터 선택된다.

- [0182] 더 일반적으로는, 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.
- [0183] 대개, 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, 그리고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 로부터 선택된다.
- [0184] 종종, 사용되는 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 이다.
- [0185] 몇몇의 실시예들에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3\text{zBr}_3(1-z)$ 의 페로브스카이트일 수 있으며, 이 경우에 z 는 0보다 더 크거나 또는 1보다 작다. z 는 위에서 더 정의된 것과 같을 수 있다.
- [0186] 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 상기 혼성-음이온 페로브스카이트 및 단일-음이온 페로브스카이트를, 예를 들면, 혼합하여 포함할 수 있을 것이며, 이 경우에 상기 단일 음이온 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온 및 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들부터 선택된 음이온을 포함한다; 이 경우 상기 제1 양이온 및 제2 양이온은 상기 혼성-음이온 페로브스카이트용으로 정의된 것이다. 예를 들면, 상기 광전자 디바이스는 다음을 포함할 수 있다: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.
- [0187] 상기 광전자 디바이스는 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3\text{zBr}_3(1-z)$ 의 페로브스카이트를 포함할 수 있으며, 이 경우 z 는 여기에서 사용되는 것처럼 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ 또는 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$ 와 같은 단일-음이온 페로브스카이트이다.
- [0188] 대안으로, 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 하나 이상의 페로브스카이트를 포함할 수 있으며, 이 경우에 각 페로브스카이트는 혼성-음이온 페로브스카이트이며, 상기 혼성-음이온 페로브스카이트는 여기에서 정의된 것과 같다. 예를 들면, 상기 광전자 디바이스는 둘 또는 그 이상의 상기 페로브스카이트들을 포함할 수 있다. 본 발명의 상기 광전자 디바이스는, 예를 들면, 두 개의 페로브스카이트들을 포함할 수 있을 것이며, 이 경우 모든 두 페로브스카이트들은 혼성 (mixed)-페로브스카이트들이다. 예를 들면, 상기 광전자 디바이스는 다음을 포함할 수 있다: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.
- [0189] 상기 광전자 디바이스는 두 개의 상이한 페로브스카이트들을 포함할 수 있으며, 이 경우 각 페로브스카이트는 화학식 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3\text{zBr}_3(1-z)$ 의 페로브스카이트이며, 이 경우에 z 는 본원에서 정의된 것과 같다.
- [0190] 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, [B]가 Pb^{2+} 인 단일의 금속 양이온일 때에, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 요오드화물이거나 플루오르화물이다; 그리고 [B]가 Sn^{2+} 인 단일의 금속 양이온일 때에, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 플루오르화물이다. 대개, 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 요오드화물이거나 플루오르화물이다. 일반적으로, 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 요오드화물이며, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 다른 하나의 음이온은 플루오르화물이거나 염화물 (chloride)이다. 종종, 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 플루오르화물이다. 보통, 본 발명의 광전자 디바이스의 몇몇의 실시예들에서, (a) 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 플루오르화물이며, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 다른 하나의 음이온은 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물이며; 또는 (b) 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 하나의 음이온은 요오드화물이며, 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들 중 다른 하나의 음이온은 플루오르화물이거나 염화물이며, (a) 또는 (b) 중 어느 하나이다. 보통은, [X]는 두 개의 상이한 할로젠 음이온들 X 및 X'이다. 종종, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 2가 금속 양이온은 Sn^{2+} 이다. 대안으로, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} 이다.
- [0191] 본 발명의 광전자 디바이스에서 n형 영역은 하나 또는 그 이상의 n형 레이어들을 포함한다. 종종, n형 영역은 n형 레이어, 즉, 단일의 n형 레이어이다. 다른 실시예들에서, 그러나, 상기 n형 영역은 n형 레이어 그리고 n형 여기자 (exciton) 차단 레이어를 포함할 수 있다. n형 여기자 차단 레이어가 사용된 경우들에서, 상기 n형 여기

자 차단 레이어는 상기 n형 레이어 그리고 상기 페로브스카이트 반도체를 포함하는 레이어(들) 사이에 배치되는 것이 보통이다.

- [0192] 여기자 차단 레이어는 페로브스카이트보다 더 넓은 밴드 갭을 가진 물질이지만, 자신의 전도대 (conduction band) 또는 가전자대 (valance band) 중 어느 하나가 상기 페로브스카이트의 전도대 및 가전자대와 밀접하게 매 치되도록 한다. 상기 여기자 차단 레이어의 전도대 (또는 최저의 미-점유 분자 궤도 에너지 레벨들)는 페로브스 카이트의 전도대와 밀접하게 정렬된다면, 그러면 전자들은 상기 페로브스카이트로부터 상기 여기자 차단 레이어 로 그리고 여기자 차단 레이어를 통해서 통과할 수 있으며, 또는 상기 여기자 차단 레이어를 통해서 그리고 상 기 프로브스카이트로 통과할 수 있으며, 그러면 우리는 이것을 n형 여기자 차단 레이어로 명명한다. 그런 것의 예는 바토크프로린 (bathocuproine)이며, 이는 {P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Phys. 93, 3693 (2001)} 그 리고 {Masaya Hirade, and Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011)}에서 설명된다.
- [0193] n형 레이어는 전자-수송 (즉, n형) 물질의 레이어이다. 그 n형 물질은 단일의 n형 컴파운드 또는 원소 물질, 또 는 둘 또는 그 이상의 n형 컴파운드이나 원소 물질의 혼합물일 수 있으며, 이것들은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 원소들로 도핑될 수 있을 것이다.
- [0194] 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 무기질 (inorganic) n형 물질 또는 유기 n형 물질을 포함할 수 있다.
- [0195] 적절한 무기질 n형 물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀레니드, 금속 텔루르 화합물, 페로브스카이트, 무 정형 Si, n형 그룹 IV 반도체, n형 그룹 III-V 반도체, n형 그룹 II-VI 반도체, n형 그룹 I-VII 반도체, n형 그룹 IV-VI 반도체, n형 그룹 V-VI 반도체, n형 그룹 II-V 반도체, 상기의 것들 중 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있는 것들 중 임의의 것으로부터 선택될 수 있다.
- [0196] 상기 n형 물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀레니드, 금속 텔루르 화합물, 무정형 Si, n형 그룹 IV 반도 체, n형 그룹 III-V 반도체, n형 그룹 II-VI 반도체, n형 그룹 I-VII 반도체, n형 그룹 IV-VI 반도체, n형 그 룹 V-VI 반도체, n형 그룹 II-V 반도체, 상기의 것들 중 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있는 것들 중 임의의 것 으로부터 선택될 수 있다.
- [0197] 더 일반적으로, 상기 n형 물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀레니드, 금속 텔루르 화합물로부터 선택된 다.
- [0198] 그래서, 상기 n형 레이어는 티타늄, 주석, 아연, 니오븀 (niobium), 탄탈, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라 뎀, 또는 카드뮴, 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합의 산화물로부터 선택된 무기질 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 n형 레이어는 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.
- [0199] 사용될 수 있을 다른 적합한 n형 물질은 카드뮴, 주석, 구리, 또는 아연의 황화물들을 포함하며, 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합물의 황화물들도 포함한다. 예를 들면, 상기 황화물은 FeS_2 , CdS , ZnS 또는 Cu_2ZnSnS_4 일 수 있다.
- [0200] 예를 들면 상기 n형 레이어는 카드뮴, 아연, 인듐, 또는 갈륨의 셀레니드 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합 물의 셀레니드; 또는 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르 화합물, 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합물 의 텔루르 화합물을 포함한다. 예를 들면, 상기 셀레니드는 $Cu(In,Ga)Se_2$ 일 수 있다. 보통은, 상기 텔루르 화 합물은 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르 화합물이다. 예를 들면, 상기 텔루르 화합물은 $CdTe$ 일 수 있 다.
- [0201] 상기 n형 레이어는 예를 들면 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라뎀, 카드 뮴, 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합의 산화물; 카드뮴, 아연, 인듐, 또는 갈륨의 황화물 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합물의 황화물; 카드뮴, 아연, 인듐, 또는 갈륨의 셀레니드 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼 합물의 셀레니드; 또는 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르 화합물, 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합 물의 텔루르 화합물로부터 선택된 무기질 물질을 포함할 수 있다.

- [0202] 예를 들면 n형-도핑된다면 적합한 n형 물질들일 수 있는 다른 반도체들의 예들은 그룹 IV 컴파운드 반도체들; 무정형 Si, 그룹 III-V 반도체들 (예를 들면, 갈륨 비화물 (arsenide)); 그룹 II-VI 반도체들 (예를 들면, 카드뮴 셀레나이드); 그룹 I-VII 반도체들 (예를 들면, 제1동 염화물 (cuprous chloride)); 그룹 IV-VI 반도체들 (예를 들면, 납 셀레나이드); 그룹 V-VI 반도체들 (예를 들면, 비스무트 (bismuth) 텔루르 화합물); 그리고 그룹 II-V 반도체들 (예를 들면, 카드뮴 비화물)을 포함한다.
- [0203] 보통은, 상기 n형 레이어는 TiO_2 를 포함한다.
- [0204] 상기 n형 레이어가 무기질 물질, 예를 들면, TiO_2 또는 위에서 열거된 다른 물질들 중 어떤 것일 때에, 그것은 상기 무기질 물질의 컴팩트한 레이어일 수 있다. 바람직하게는 상기 n형 레이어는 TiO_2 의 컴팩트한 레이어이다.
- [0205] 다른 n형 물질들 또한 사용될 수 있으며, 유기 및 중합 전자-수송 물질들, 및 전해물들을 포함한다. 적합한 예들은 풀러렌 (fullerene) 또는 풀러렌 유도체, 페릴렌 (perylene) 또는 그것의 유도체를 포함하는 유기 전자 수송 물질, 또는 폴리 {[N,N0-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,50-(2,20-bithiophene)} (P(NDI2OD-T2))을 포함하지만, 그것들로 한정되지는 않는다.
- [0206] 본 발명의 광전자 디바이스에서 p형 영역은 하나 또는 그 이상의 p형 레이어들을 포함한다. 종종, 상기 p형 영역은 p형 레이어, 즉, 단일의 p형 레이어이다. 다른 실시예들에서, 그러나, 상기 p형 영역은 p형 레이어 및 p형 여기자 차단 레이어를 포함할 수 있다. p형 여기자 차단 레이어가 사용되는 경우에, 상기 p형 여기자 차단 레이어는 상기 p형 레이어 그리고 상기 페로브스카이트 반도체를 포함하는 상기 레이어(들) 사이에 배치되는 것이 보통이다. 상기 여기자 차단 레이어의 가전자대 (또는 최고의 미-점유 분자 궤도 에너지 레벨들)는 상기 페로브스카이트의 가전자대와 밀접하게 정렬된다면, 그러면 홀들은 상기 페로브스카이트로부터 상기 여기자 차단 레이어로 그리고 여기자 차단 레이어를 통해서 통과할 수 있으며, 또는 상기 여기자 차단 레이어를 통해서 그리고 상기 프로브스카이트로 통과할 수 있으며, 그러면 우리는 이것을 p형 여기자 차단 레이어로 명명한다. 그런 것의 예는 tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine 이며, 이것은 {Masaya Hirade, and Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011)}에서 설명된다.
- [0207] p형 레이어는 홀-수송 (즉, p형) 물질의 레이어이다. 그 p형 물질은 단일의 p형 컴파운드 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 p형 컴파운드이나 원소 물질의 혼합물일 수 있으며, 이것들은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 원소들로 도핑될 수 있을 것이다.
- [0208] 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 반도체는 무기질 p형 물질 또는 유기 p형 물질을 포함할 수 있다.
- [0209] 적합한 p형 물질들은 중합 또는 분자 홀 수송체들로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 p형 레이어는 예를 들면 연결형-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene)), P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), PVK (poly(N-vinylcarbazole)), HTM-TFSI (1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), Li-TFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 또는 tBP (tert-butylpyridine)를 포함한다. 보통은, 상기 p형 물질은 연결형(spiro)-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT 및 PVK로부터 선택된다. 바람직하게는, 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 p형 레이어는 연결형-OMeTAD를 포함한다.
- [0210] 상기 p형 레이어는, 예를 들면, 연결형-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene)), P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), 또는 PVK (poly(N-vinylcarbazole))를 포함한다.
- [0211] 적합한 p형 물질들은 분자형 홀 수송체들, 중합 (polymeric) 홀 수송체 그리고 공중합체 (copolymer) 홀 수송체들을 또한 포함한다. 상기 p형 물질은 예를 들면 분자형 홀 수송 물질, 중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 이는 다음의 일부분들 중 하나 또는 그 이상을 포함한다: 황페닐 (thiophenyl), 페넬레닐 (phenelenyl), 디티아졸일 (dithiazolyl), 벤조티아졸일 (benzothiazolyl), 디케토피로로피롤릴 (diketopyrrolopyrrolyl), 에토시디시오페닐 (ethoxydithiophenyl), 아미노 (amino), 트리페닐 아미노 (triphenyl amino), 카르보졸릴 (carbozolyl), 에틸렌 디옥시티오페니 (ethylene dioxythiophenyl), 디옥시티오페니 (dioxythiophenyl), 또는

플루오렌일 (fluorenyl). 그래서, 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 p형 레이어는 예를 들면 전술한 분자 홀 수송 물질들, 중합체들 또는 공중합체들 중 임의의 것을 포함할 수 있다.

[0212] 적합한 p형 물질들은 또한 m-MTDATA (4,4',4''-tris(methylphenylphenylamino)triphenylamine), MeOTPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine), BP2T (5,5'-di(biphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene), Di-NPB (N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), α-NPB (N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), TNATA (4,4',4''-tris-(N-(naphthylen-2-yl)-N-phenylamine)triphenylamine), BPAPF (9,9-bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene), 연결형-NPB (N2,N7-Di-1-naphthalenyl-N2,N7-diphenyl-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,7-diamine), 4P-TPD (4,4'-bis-(N,N-diphenylamino)-tetraphenyl), PEDOT:PSS 및 연결형-OMeTAD 를 포함한다.

[0213] 상기 p형 레이어는 이온 염 (ionic salt) 또는 베이스로 도핑될 수 있다. p형 레이어는 예를 들면 HMI-TFSI (1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 및 Li-TFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)로부터 선택된 이온 염으로, 또는 tBP (tert-butylpyridine)인 베이스로 도핑될 수 있을 것이다.

[0214] 추가로 또는 대안으로, 상기 p형 레이어는 홀-밀도를 증가시키기 위해서 도핑될 수 있다. p형 레이어는 예를 들면 홀-밀도를 증가시키기 위해서 NOBF4 (Nitrosonium tetrafluoroborate)로 도핑될 수 있다.

[0215] 다른 실시예들에서, p형 레이어는 무기질 홀 수송체들을 포함할 수 있다. 예를 들면, p형 레이어는 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS; 페로브스카이트; 무정형 Si; p형 그룹 IV 반도체, p형 그룹 III-V 반도체, p형 그룹 II-VI 반도체, p형 그룹 I-VII 반도체, p형 그룹 IV-VI 반도체, p형 그룹 V-VI 반도체, 그리고 p형 그룹 II-V 반도체를 포함하는 무기질 홀 수송체를 포함할 수 있으며, 이 무기질 물질은 도핑되거나 또는 도핑되지 않을 수 있다. 상기 p형 레이어는 상기 무기질 홀 수송체의 컴팩트한 레이어일 수 있다.

[0216] 상기 p형 레이어는 예를 들면 무기질 홀 수송체를 포함하며, 이 무기질 홀 수송체는 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS; 무정형 Si; p형 그룹 IV 반도체, p형 그룹 III-V 반도체, p형 그룹 II-VI 반도체, p형 그룹 I-VII 반도체, p형 그룹 IV-VI 반도체, p형 그룹 V-VI 반도체, 그리고 p형 그룹 II-V 반도체를 포함하며, 이 무기질 물질은 도핑되거나 또는 도핑되지 않을 수 있다. 상기 p형 레이어는 예를 들면 CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 및 CIS로부터 선택된 무기질 홀 수송체를 포함한다. 상기 p형 레이어는 상기 무기질 홀 수송체의 컴팩트한 레이어일 수 있다.

[0217] 보통은, p형 레이어는 중합의 또는 분자 홀 수송체를 포함하며, n형 레이어는 무기질 n형 물질을 포함한다. 상기 p형 중합 또는 분자 홀 수송체는 어떤 적합한 중합 또는 분자 홀 수송체일 수 있으며, 예를 들면 상기 열거된 것들 중 어느 하나일 수 있다. 유사하게, 상기 무기질 n형 물질은 어떤 적합한 n형 무기질물질일 수 있으며, 예를 들면, 상기 열거된 것들 중 어느 하나일 수 있다. 일 실시예에서, 예를 들면, p형 레이어는 연결형-OMeTAD 를 포함하며 n형 레이어는 TiO₂를 포함한다. 보통은, 그 실시예에서 TiO₂를 포함한 n형 레이어는 TiO₂의 컴팩트한 레이어이다.

[0218] 다른 실시예들에서, n형 레이어 및 p형 레이어 둘 모두는 무기질 물질들을 포함한다. 그래서, n형 레이어는 무기질 n형 물질을 포함할 수 있으며, p형 레이어는 무기질 p형 물질을 포함할 수 있다. 무기질 p형 물질은 어떤 적합한 p형 무기질물, 예를 들면, 상기 열거된 것들 중 어느 하나의 p형 무기질물질일 수 있다. 마찬가지로, 무기질 n형 물질은 어떤 적합한 n형 무기질물, 예를 들면, 상기 열거된 것들 중 어느 하나의 n형 무기질물질일 수 있다.

[0219] 또 다른 실시예들에서, p형 레이어는 무기질 p형 물질 (즉, 무기질 홀 수송체)을 포함하며, p형 레이어는 중합 또는 분자 홀 수송체를 포함한다. 상기 무기질 p형 물질은 어떤 적합한 p형 무기질물, 예를 들면, 상기 열거된 것들 중 어느 하나의 p형 무기질물질일 수 있다. 마찬가지로, n형 물질은 중합 또는 분자 홀 수송체는 어떤 적합한 n형 중합 또는 분자 홀 수송체, 예를 들면, 상기 열거된 것들 중 어느 하나일 수 있다.

[0220] 예를 들면, p형 레이어는 무기질 홀 수송체를 포함하며 p형 레이어는 전자 수송 물질을 포함하며, 이 경우 상기 전자 수송 물질은 풀러렌 (fullerene) 또는 풀러렌 유도체, 전해물질 (electrolyte), 또는 유기 전자 수송 물질을 포함하며, 바람직하게는 상기 유기 전자 수송 물질은 페릴렌 (perylene) 또는 그것의 유도체를 포함하며, 또는 poly{[N,N0-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,50-(2,20-

bithiophene)) (P(NDI2OD-T2))을 포함한다. 상기 무기질 홀 수송체는 예를 들면, 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS; 페로브스카이트; 무정형 Si; p형 그룹 IV 반도체, p형 그룹 III-V 반도체, p형 그룹 II-VI 반도체, p형 그룹 I-VII 반도체, p형 그룹 IV-VI 반도체, p형 그룹 V-VI 반도체, 그리고 p형 그룹 II-V 반도체를 포함할 수 있으며, 이 무기질 물질은 도핑되거나 또는 도핑되지 않을 수 있다. 더 일반적으로, 상기 무기질 홀 수송체는 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS; p형 그룹 IV 반도체, p형 그룹 III-V 반도체, p형 그룹 II-VI 반도체, p형 그룹 I-VII 반도체, p형 그룹 IV-VI 반도체, p형 그룹 V-VI 반도체, 그리고 p형 그룹 II-V 반도체를 포함하며, 이 무기질 물질은 도핑되거나 또는 도핑되지 않을 수 있다. 그래서, 상기 무기질 홀 수송체는 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS를 포함할 수 있을 것이다.

[0221] 이어지는 단락들은 p형 레이어 내 제2의 p형 페로브스카이트, 또는 n형 레이어 내 제2 n형 페로브스카이트를 이용하는 것에 관련된다. (바람직한 실시예들에서, p형 레이어도 n형 레이어도 페로브스카이트를 포함하지 않는다. 그래서, 바람직하게는, p형 영역도 n형 영역도 페로브스카이트를 포함하지 않는다.)

[0222] p형 레이어가 페로브스카이트인 무기질 홀 수송체를 포함할 때에, 그 페로브스카이트는 개방 공극물없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어에서, 그리고 골격 물질을 또한 포함하는 상기 "제1 레이어"가 존재할 때에 그 제1 레이어에서 사용된 페로브스카이트와는 상이하다. 그래서, p형 레이어가 페로브스카이트인 무기질 홀 수송체를 포함할 때에, 그 p형 레이어의 페로브스카이트는 여기에서는 "제2 페로브스카이트"로 명명된다 (그리고 개방 공극물 없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 내, 그리고 존재한다면 상기 제1 레이어 내의 페로브스카이트는 여기에서는 "제1 페로브스카이트"로 언급된다).

[0223] 유사하게, n형 레이어가 페로브스카이트인 무기질 전자 수송체를 포함할 때에, 그 페로브스카이트는 개방 공극물없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어에서, 그리고 골격 물질을 또한 포함하는 상기 "제1 레이어"가 존재할 때에 그 제1 레이어에서 사용된 페로브스카이트와는 상이하다. 그래서, n형 레이어가 페로브스카이트인 무기질 홀 수송체를 포함할 때에, 그 페로브스카이트는 여기에서는 "제2 페로브스카이트"로 명명된다 (그리고 개방 공극물 없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 내, 그리고 존재한다면 상기 제1 레이어 내의 페로브스카이트는 여기에서는 "제1 페로브스카이트"로 언급된다).

[0224] 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자는 도핑 작용제 (agent)를 페로브스카이트에 추가하는 것은 그 페로브스카이트의 전하 전달 특성들을 제어하기 위해서 사용될 수 있을 것이라는 것을 이해할 것이다. 그래서, 예를 들면, 진성 물질인 페로브스카이트는 도핑되어 n형 또는 p형 물질을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 제1 페로브스카이트 및/또는 상기 제2 페로브스카이트는 하나 또는 그 이상의 도핑 작용제들을 포함할 수 있다. 보통은 그 도핑 에이전트는 도펀트 원소이다.

[0225] 상이한 도핑 작용제들을 동일 물질의 상이한 샘플들에 추가하는 것은 상이한 전하 수송 특성들을 가진 상이한 샘플들이라는 결과를 가져올 수 있다. 예를 들면, 하나의 도핑 작용제를 페로브스카이트 물질의 제1 샘플에 추가하는 것은 그 제1 샘플이 n형 물질이 되는 결과를 가져올 수 있으며, 반면에 동일한 페로브스카이트 물질의 제2 샘플에 상이한 도핑 작용제를 추가하는 것은 그 제2 샘플이 p형 물질이 되는 결과를 가져올 수 있다.

[0226] 그래서, 상기 제1 및 제2 페로브스카이트들 중 적어도 하나는 도핑 작용제를 포함할 수 있다. 제1 페로브스카이트는 예를 들면 상기 제2 페로브스카이트 또는 각 제2 페로브스카이트에 존재하는 도핑 작용제를 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 상기 제2 페로브스카이트들 또는 제2 페로브스카이트들 중 하나는 상기 제1 페로브스카이트에 존재하지 않는 도핑 작용제를 포함할 수 있을 것이다. 그래서, 상기 제1 페로브스카이트 및 제2 페로브스카이트 사이의 차이점은 도핑 작용제가 존재하는가 또는 존재하지 않는가 일 수 있으며, 또는 그 차이점은 각 페로브스카이트 내에서 상이한 도핑 작용제를 사용하는 것일 수 있다. 대안으로, 상기 제1 페로브스카이트 및 제2 페로브스카이트 사이의 차이점은 도핑 작용제에 있는 것이 아니라, 그 차이점은 상기 제1 페로브스카이트 및 제2 페로브스카이트의 전반적인 구조에 있을 수 있다.

[0227] 상기 제2 페로브스카이트가 존재할 때에, 그 제2 페로브스카이트는 제1 양이온, 제2 양이온, 및 적어도 하나의 음이온을 포함하는 페로브스카이트일 수 있다.

[0228] 몇몇의 실시예들에서, p형 레이어 또는 n형 레이어 내에 사용되는, 상기 제1 페로브스카이트와는 상이한 상기 제2 페로브스카이트는 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드이다:

[0229] [화학식 (IB)]

- [0230] [A][B][X]₃
- [0231] 이 경우에:
- [0232] [A] 는 적어도 하나의 유기 양이온 또는 적어도 하나의 그룹 I 금속 양이온이다;
- [0233] [B] 는 적어도 하나의 금속 양이온이다; 그리고
- [0234] [X] 는 적어도 하나의 음이온이다.
- [0235] 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자가 이해할 것처럼, [A]는 Cs⁺를 포함할 수 있다.
- [0236] 대개, [B] 는 Pb²⁺ 또는 Sn²⁺를 포함한다. 더 일반적으로는, [B] 는 Pb²⁺를 포함한다.
- [0237] 보통, [X] 는 할로젠 음이온 또는 복수의 상이한 할로젠 음이온들을 포함한다.
- [0238] 대개, [X] 는 I⁻를 포함한다.
- [0239] 몇몇의 실시예들에서, [X]는 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들이며, 예를 들면, 둘 또는 그 이상의 상이한 할로젠 음이온들이다. 예를 들면, [X] 는 I⁻ 및 F⁻, I⁻ 및 Br⁻ 또는 I⁻ 및 Cl⁻를 포함할 수 있다.
- [0240] 대개, 화학식 IB 의 페로브스카이트 컴파운드는 CsPbI₃ 또는 CsSnI₃ 이다. 예를 들면, 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드는 CsPbI₃일 수 있다.
- [0241] 대안으로, 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드는 CsPbI₂Cl, CsPbICl₂, CsPbI₂F, CsPbIF₂, CsPbI₂Br, CsPbIBr₂, CsSnI₂Cl, CsSnICl₂, CsSnI₂F, CsSnIF₂, CsSnI₂Br 또는 CsSnIBr₂ 일 수 있다. 예를 들면, 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드는 CsPbI₂Cl 또는 CsPbICl₂ 일 수 있다. 보통은, 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드는 CsPbICl₂ 이다.
- [0242] 화학식 (IB)의 페로브스카이트 컴파운드에서: [X]는 여기에서 정의된 것과 같은 하나, 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들일 수 있으며, 예를 들면, 상기 제1 페로브스카이트에 대해 여기에서 정의된 것과 같은 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들일 수 있다; [A]는 여기에서 정의된 것 같은, 상기 제1 페로브스카이트에 대한 상기에서와 같은 유기 양이온을 포함한다; 그리고 [B]는 여기에서 정의된 금속 양이온을 포함하는 것이 보통이다. 상기 금속 양이온은 상기 제1 페로브스카이트에 대하여 이전에처럼 정의될 수 있다.
- [0243] 몇몇의 실시예들에서, 제2 페로브스카이트가 제1 페로브스카이트와 상이하다면, 상기 제2 페로브스카이트는 위에서 상기 제1 페로브스카이트에 대해서 정의된 페로브스카이트이다.
- [0244] 상기 제1 레이어를 포함하는 본 발명의 광전자 디바이스의 실시예에서 사용된 골격 물질은 유전체 골격 물질일 수 있다. 대개는, 유전체 골격 물질은 4.0 eV와 동일한 또는 더 큰 밴드 갭을 가진다.
- [0245] 본 발명의 광전자 디바이스에서, 대개 상기 유전체 골격 물질은 알루미늄, 지르코늄, 실리콘, 이트륨 또는 이테르븀의 산화물을 포함한다. 예를 들면, 상기 유전체 골격 물질은 지르코늄 산화물, 실리카, 알루미늄, 이테르븀 산화물 또는 이트륨 산화물; 또는 알루미늄 규산염을 포함할 수 있다. 종종, 유전체 골격 물질은 실리카, 또는 알루미늄을 포함한다. 더 일반적으로는, 상기 유전체 골격 물질은 다공성 알루미늄을 포함한다.
- [0246] 보통은, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 상기 유전체 골격 물질은 메소포로스이다. 그래서, 보통은, 본 발명의 광전자 디바이스에서 상기 유전체 골격 물질은 메소포로스 알루미늄을 포함한다.
- [0247] 대안으로, 상기 골격 물질은, 예를 들면, 티타니아 (titania)와 같은 무기질 전자-수송 물질일 수 있다. 그래서, 예를 들면, 상기 골격 물질은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐, 또는 카드뮴을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 골격 물질은 TiO₂, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃, W₂O₅, In₂O₃, Ga₂O₃, Nd₂O₃, PbO, 또는 CdO를 포함할 수 있다. 종종, 상기 골격 물질은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐, 또는 카드뮴의 산화물이나 그것들의 혼합을 포함한다. 티타니아, 다공성 티타니아, 그리고 메소포로스 티타나가 바람직하다. 보통은, 그런 실시예들에서, 상기 골격 물질은 다공성 티타니아, 바람직하게는 메소포로스 티타니아를 포함한다.
- [0248] 상기 골격 물질은 예를 들면 무기질 홀 수송 물질을 포함할 수 있다.

- [0249] 반면에 상기 골격 물질은 무기질 홀 수송 물질일 수 있다. 그래서, 상기 골격 물질은 예를 들면, 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물, CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO 또는 CIS를 포함할 수 있다.
- [0250] 상기 제1 레이어를 포함하는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 골격 물질의 공극률은 보통은 50%와 동일하거나 또는 더 크다. 예를 들면, 상기 공극률은 약 70%일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 공극률은 60%와 같거나 더 크며, 예를 들면, 70%와 같거나 더 클 수 있다.
- [0251] 보통은, 본 발명의 광전자 디바이스에서, 광활성 영역의 두께는 100 nm 내지 3000 nm, 예를 들면, 200 nm 내지 1000 nm 이며, 또는, 예를 들면, 그 두께는 300 nm 내지 800 nm 이다. 종종, 광활성 레이어의 두께는 400 nm 내지 600 nm이다. 보통 그 두께는 약 500 nm 이다.
- [0252] 본 발명의 광전자 디바이스는 보통은 제1 전극 및 제2 전극을 포함한다. 그래서, 본 발명의 광전자 디바이스는 보통은 제1 전극, 제2 전극, 그리고 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 상기 광활성 영역을 포함하는 것이 보통이다.
- [0253] 상기 제1 전극 및 제2 전극은 아노드와 캐소드이며, 보통 상기 아노드와 캐소드 중 하나 또는 둘 모두는 투명하여 광의 진입을 허용한다. 상기 전극들 중 적어도 하나는 보통은 태양 스펙트럼의 가시 영역을 가로질러 근적외선 영역으로의 반-투명이다. 반-투명은 일반적으로 80%, 그리고 40 내지 90% 범위인 투명도를 가진다. 본 발명의 광전자 디바이스들의 상기 제1 전극 및 제2 전극을 선택하는 것은 구조 유형에 종속적일 수 있다. 보통은, 상기 디바이스의 제1 레이어는 주석 산화물을 포함하는 제1 전극 상에 배치되며, 더욱 일반적으로는 플루오르-도핑된 주석 산화물 (fluorine-doped tin oxide (FTO)) 아노드 상에 배치되며, 이것은 보통은 투명 또는 반-투명 물질이다. 그래서, 상기 제1 전극은 보통은 투명하며, 일반적으로는 주석 산화물을, 더 일반적으로는 플루오르-도핑된 주석 산화물 (FTO)을 포함한다. 대개, 상기 제1 전극의 두께는 200 nm 내지 600 nm 이며, 더 일반적으로는 300 내지 500 nm 이다. 예를 들면 그 두께는 400 nm일 수 있다. 보통, FTO는 유리 시트 상으로 코팅된다. 대개, 상기 제2 전극은 높은 일 함수 금속, 예를 들면, 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함하며, 보통은 은을 포함한다. 대개, 그 제2 전극의 두께는 50 nm 내지 250 nm 이며, 더 일반적으로는 100 nm 내지 200 nm 이다. 예를 들면, 상기 제2 전극의 두께는 150 nm 일 수 있다.
- [0254] 종종, 상기 제1 전극은 투명 또는 반-투명의 전기적 전도성 물질을 포함할 것이다. 예를 들면, 상기 제1 전극은 투명한 전도성 산화물을 포함할 수 있다. 투명 전도성 산화물들은 주석 산화물, 아연 산화물, 도핑된 주석 산화물 및 도핑된 아연 산화물을 포함한다. 예를 들면, 상기 제1 전극은 ITO (indium tin oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide) 또는 AZO (aluminium-doped tin oxide)를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 FTO를 포함할 수 있다. 상기 제1 전극은 90 내지 100 wt% 의 ITO, FTO 또는 AZO를 포함할 수 있으며, 몇몇의 경우들에서는 상기 제1 전극은 본질적으로 ITO, FTO 또는 AZO로 구성될 수 있다. 대개는, 상기 제1 전극의 두께는 200 nm 내지 600 nm 이며, 더 일반적으로는 300 내지 500 nm 이다. 예를 들면, 그 두께는 400 nm일 수 있다. 상기 제1 전극은 유리 기판 상에 종종 배치될 것이다. 예를 들면, 상기 제1 전극은 FTO를 포함할 수 있으며 유리 기판 상에 배치될 수 있다. 본 발명의 광전자 디바이스들에서, 광의 인입 그리고/또는 탈출은 상기 제1 전극을 통해서 발생하는 것이 일반적이며, 이는 그 제1 전극이 종종 투명 또는 반-투명이기 때문이다. 광이 (상기 제2 전극이 종종 그런 것과 같은) 금속 전극을 통해서, 특히 그 금속 전극이 얇은 레이어를 형성하면, 그 금속 전극을 통해서 디바이스로 들어오는 것이 가능하다.
- [0255] 종종, 상기 제2 전극은 금속을 포함한다. 대개, 상기 제2 전극은 높은 일 함수 금속, 예를 들면, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함하며, 일반적으로는 은이나 금을 포함한다. 대개, 그 제2 전극의 두께는 50 nm 내지 250 nm 이며, 더 일반적으로는 100 nm 내지 200 nm 이다. 예를 들면, 상기 제2 금속의 두께는 150 nm 일 수 있다.
- [0256] 본 발명의 일 실시예에서, 본 발명의 광전자 디바이스는 제1 전극, 제2 전극, 그리고 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 상기 광활성 영역을 포함할 수 있다; 이 경우 상기 제1 전극은 상기 광활성 영역의 n형 영역과 접촉하며, 상기 제2 전극은 상기 광활성 영역의 p형 영역과 접촉한다.
- [0257] 따라서, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0258] I. 제1 전극
- [0259] II. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;

- [0260] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0261] IV. 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0262] V. 제2 전극.
- [0263] 여기에서 사용된 "다음의 영역들을 다음의 순서로"의 용어는 열거된 영역들 각각이 존재한다는 것, 그리고 존재하는 레이어들 각각의 순서를 정하는 것이 주어진 차례일 것이라는 것을 의미한다. 예를 들면, 상기의 경우 (I, II, III, IV, V)에서, II는 I의 다음이며, III에 앞서며, II는 단독으로 I 및 III 사이에 위치한다 (즉, IV도 V도 I 및 III 사이에 위치하지 않지만, II는 그 사이에 위치한다). 이것은 "다음의 순서로"를 보통으로 이해하는 것이다. 그러나 상기 순서는 영역들을 수집한 공간에서의 방향을 한정하지 않는다: I, II, III 는 III, II, I 과 동등하다 (즉, "위" 와 "아래" 또는 "왼쪽"과 "오른쪽"은 정의되지 않는다). 추가적인 레이어들이나 영역들이 이 영역들 각각의 사이에 존재할 수 있을 것이다. 예를 들면, I, II, III 은 I, Ia, II, IIa, III 그리고 I, Ia, Ib, II, III를 포함한다. 그러나, 보통은 각 영역 (예를 들면, I부터 V까지의 영역)은 앞선 영역 그리고 다음의 영역 둘 모두와 접촉한다.
- [0264] 추가적인 레이어들이나 영역들은 이 영역들 각각의 사이에 존재할 수 있을 것이다. 그러나, 보통은 I부터 V까지의 각 영역은 앞선 영역 그리고 다음의 영역 둘 모두와 접촉한다. 상기 영역들 각각 (제1 전극, n형 영역, 개방 공극률 없는 페로브스카이트 반도체 레이어, p형 영역 및 제2 전극)은 본원에서 정의된 것일 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0265] I. 투명 도체 산화물, 바람직하게는 FTO를 포함하는 제1 전극;
- [0266] II. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0267] III. 개방 공극률 없는 페로브스카이트 반도체 레이어;
- [0268] IV. 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 그리고
- [0269] V. 금속, 바람직하게는 은이나 금을 포함하는 제2 전극.
- [0270] 몇몇의 실시예들에서, 상기 제2 전극은 투명 전도성 산화물을 대안으로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전극 및 제2 전극 둘 모두는 ITO, FTO 및 AZO로부터 선택될 수 있을 것이다. 상기 제2 전극이 은이나 금과 같은 금속을 포함하면, 그 제2 전극의 두께는 때로는 1 내지 10 nm일 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전극은 FTO 또는 ITO를 포함할 수 있으며 상기 제2 전극은 1 내지 10 nm, 예를 들면, 5 내지 10 nm의 두께를 가진 은 (silver) 레이어를 포함할 수 있을 것이다. 은의 얇은 레이어는 반-투명일 수 있다.
- [0271] 본 발명은 역전된 헤테로정선 박막 페로브스카이트 디바이스를 또한 제공한다. 그러므로, 일 실시예에서, 본 발명의 광전자 디바이스는 제1 전극, 제2 전극, 그리고 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 상기 광활성 영역을 포함할 수 있다: 이 경우 상기 제2 전극은 상기 광활성 영역의 n형 영역과 접촉하며, 상기 제1 전극은 상기 광활성 영역의 p형 영역과 접촉한다. 그런 구조는 역전된 디바이스로 알려진 것으로 이르게 한다. 이 디바이스들은 도 8에서 개략적으로 보이는 구조를 가질 수 있다. 몇몇의 환경들에서 역전된 디바이스 구조를 가지는 것이 바람직하며, 이 경우 홀들은 그 디바이스의 기판 측면을 통해서 수집된다. 특히, 역전된 디바이스 구조들은 탠덤 (tandem) 애플리케이션들을 위해서 필요할 수 있다. 탠덤 애플리케이션들은 CIGS와 같은 다수의 무기질 광기전성 저 (low) 밴드 갭 셀들과 함께 사용하는 것을 포함한다. 본 발명자들은 반도체 페로브스카이트 흡수체를 기반으로 하여 저온, 대기 및 용액-프로세싱가능 광기전성 셀을 개발했다. 종종, 선택적인 p형 및 n형 접촉들은 각각 PEDOT:PSS 및 PC60BM 모습일 수 있다. 특히, 벌크-헤테로정선이 솔리드 페로브스카이트 막과 교체되며, 매우 훌륭한 7.5% 풀 태양 전력 변환 효율이 추가의 개선을 위해 많은 여지를 가지면서 달성되어 상기 광활성 레이어가 교체됨에도 불구하고, 최종 전극 구성은 "벌크 헤테로정선 (bulk heterojunction)" 중합체 태양 전지들에 사용된 전극 구성과 매우 비슷하다.
- [0272] 용액-프로세싱가능 기술들 기반의 박막 광기전성들은 낮은 가격 및 쉽게 제조 가능한 디바이스들의 전망을 제공하며, 이는 세계의 지속적으로 증가하는 에너지 필요성들을 진정시키기 위해 필요하다. 적합한 후보들은 유기-기반 광기전성들, 무기질 및 하이브리드 구조들이다. 유기-기반 광기전성들은 낮은 가격 및 쉽게 프로세싱 가능한 기술을 제공하지만, 효율적인 전하 분리를 달성하여 최대 달성가능 전력 변환 효율을 단일의 정선에서 11 % 아래로까지 제한하기 위해서 도너와 억셉터 사이의 다소 큰 오프셋이 필요한 경우에 전하 생성에 있어서의 기본적인 손실들로 인해서 다른 박막 기술들에 비교하여 감소된 성능을 감수한다. 무기질-기반 박막 광기전성들은 아주 유독한 솔벤트들 및 섭씨 500도가 넘는 높은 온도를 사용할 것을 필요로 할 수 있어서, 대량 생산을 위해

서는 바람직하지 않다.

- [0273] 이런 이유들로 인해서, 페로브스카이트-기반의 하이브리드 광기전성들은 매력적인 대안이며, 이는 그것들이 썩 썩 150도 아래에서 프로세싱될 수 있으며, 완전하게 솔리드-상태 (solid-state)이며, 12%가 넘는 높은 전력 변환 효율들을 이미 보여주었기 때문이다.
- [0274] 페로브스카이트 흡수체들은 박막 구조들에서만 아니라 감광성 태양 전지들에서도 이전에 사용되었다. 특히, 박막 구조 구성에서, 페로브스카이트 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 는 알루미늄 메소구조 골격 상에서 프로세싱될 때에 결합된 감광제 및 전자-수송체로서 행동할 수 있으며, 전자들이 페로브스카이트의 전도 밴드를 통해서 전도성 기관으로 직접 전달되기 때문에 에너지 손실을 최소화한다. 이 방식에서, 1.1V가 넘는 극도로 높은 개방 회로 전압들이 달성될 수 있다.
- [0275] 종종 페로브스카이트-기반의 광기전성들에서, 전자들은 FTO 기관으로부터 수집되며, 반면에 홀들은 금속 캐소드에서 수집되었다. 이 구성은 홀들이 TCO (transparent conducting oxide) 인터페이스에서 수집되어야만 하는 몇몇의 탠덤 애플리케이션들을 위해서는 바람직하지 않다. 여기에서, 신규의 역전된 디바이스 구조가 설명된다. 종종, 유기 광전자들에서 전하 수집을 위해서 일반적으로 사용된 n형 및 p형 물질들, 즉, [6,6]-페닐 (Phenyl) C61 버터산 (butyric acid) 메틸 에스테르 (methyl ester) (PC60BM) 및 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), 그리고 V_2O_5 및 NiO 을 기반으로 한다.
- [0276] 일 실시예에서, 본 발명의 광전자 디바이스는 제1 전극, 제2 전극 그리고 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 상기 광활성 영역을 포함한다; 이 경우 상기 제2 전극은 상기 광활성 영역의 n형 영역과 접촉하며, 상기 제1 전극은 상기 광활성 영역의 p형 영역과 접촉하며, 상기 제1 전극은 투명 또는 반투명의 전기적으로 전도성 물질이며, 상기 제2 전극은 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함한다.
- [0277] 따라서, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0278] I. 제2 전극;
- [0279] II. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0280] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0281] IV. 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0282] V. 제1 전극.
- [0283] 상기 영역들 (제2 전극, n형 영역, 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어, p형 영역 및 제1 전극) 각각은 본원에서 정의된 것일 수 있다.
- [0284] 예를 들면, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0285] I. 금속을 포함하는 제2 전극;
- [0286] II. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0287] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0288] IV. 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0289] V. 투명 전도성 산화물을 포함하는 제1 전극.
- [0290] 예를 들면, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0291] I. 금속, 바람직하게는 은이나 금을 포함하는 제2 전극
- [0292] II. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0293] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0294] IV. 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0295] V. 투명 전도성 산화물, 바람직하게는 FTO를 포함하는 제1 전극.
- [0296] 본 발명에 따른 역전된 디바이스 내 컴포넌트들 중 어느 것도 본원에서 정의된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기

페로브스카이트는 위에서의 화학식 I, Ia, II 또는 IIa 중 어느 하나에 따른 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 으로부터 선택된 페로브스카이트 컴과 운드일 수 있다. 몇몇의 실시예들에서, 상기 제2 전극은 투명 전도성 산화물을 대안으로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전극 및 제2 전극 둘 모두는 ITO, FTO 및 AZO로부터 선택될 수 있다. 상기 제2 전극이 은이나 금과 같은 금속을 포함한다면, 그 제2 전극의 두께는 때로는 1 내지 10 nm 일 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전극은 FTO 또는 ITO를 포함할 수 있으며 상기 제2 전극은 1 내지 10 nm, 예를 들면, 5 내지 10 nm의 두께인 은의 레이어를 포함할 수 있을 것이다. 은의 얇은 레이어는 반-투명일 수 있다.

[0297] 역전된 디바이스 내 n형 영역은 표준의, 비-역전된 디바이스에 대해 본원에서 정의된 것과 같은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함할 수 있다. 예를 들면, n형 레이어는 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. 일 실시예에서, n형 영역은 티타늄 2산화물의 컴팩트한 레이어를 포함할 수 있다. 종종, 상기 n형 영역은 티타늄 2산화물의 컴팩트 레이어 그리고 [60]PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)의 레이어를 포함할 수 있다. n형 영역이 티타늄 2산화물의 레이어 및 [60]PCBM의 레이어를 포함할 때에, 티타늄 산화물의 컴팩트 레이어는 보통은 상기 제2 전극에 인접하며, [60]PCBM의 레이어는 공극을 없는 페로브스카이트 반도체 레이어에 보통 인접한다.

[0298] 역전된 디바이스 내 p형 영역은 표준의 비-반전된 디바이스에 대해 본원에서 정의된 것과 같은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함할 수 있다. 예를 들면, p형 레이어는 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene)), P3HT (poly(3-hexylthiophene)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), PVK (poly(N-vinylcarbazole)), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 또는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate))을 포함할 수 있다. 대안으로, 상기 p형 레이어는 예를 들면 니켈, 바나듐, 구리 또는 폴리부텐의 산화물을 포함하는 무기질 홀 수송체를 포함할 수 있다. 특히, 상기 p형 영역은 Spiro-OMeTAD의 레이어 그리고/또는 PEDOT:PSS의 레이어를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 p형 영역은 PEDOT:PSS의 레이어를 포함한다. 상기 p형 영역이 (PEDOT, 또는 PEDOT:PSS와 같은) p형 중합체 물질을 포함한다면, 그 p형 영역은 크로스링크될 수 있다. 상기 디바이스를 제조하는 동안에 페로브스카이트 선구체 용액에서 용해되는 정도를 제한하기 위해서 상기 레이어는 크로스링크되며, 즉, 중합체 (예를 들면, PEDOT:PSS)는 그것을 녹지 않게 하기 위해서 크로스링크된다. 예를 들면, p형 영역은 중합체 물질을 포함하는 p형 레이어를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 p형 레이어는 크로스링크된다. 때때로, 상기 p형 영역은 PEDOT:PSS의 레이어를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 레이어는 크로스링크된다. 상기 p형 레이어는 루이스 산, 예를 들면, Fe^{3+} 을 이용하여 크로스링크될 수 있다. p형 영역은 PEDOT:PSS의 레이어를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 레이어는 FeCl_3 를 이용하여 크로스링크된다.

[0299] 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있을 것이다:

[0300] I. 금속을 포함하는 제2 전극;

[0301] II. 티타늄 산화물의 컴팩트 레이어 및 [60]PCBM의 레이어를 포함하는 n형 영역;

[0302] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;

[0303] IV. PEDOT:PSS의 레이어를 포함하는 p형 영역으로, 옵션으로 상기 레이어는 크로스링크된다; 그리고

[0304] V. 투명 전도성 산화물을 포함하는 제1 전극.

[0305] 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:

[0306] I. 금속, 바람직하게는 알루미늄, 은 또는 금을 포함하는 제2 전극;

[0307] II. 티타늄 산화물의 컴팩트 레이어 및 [60]PCBM의 레이어를 포함하는 n형 영역;

[0308] III. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;

[0309] IV. PEDOT:PSS의 레이어를 포함하는 p형 영역으로, 옵션으로 상기 레이어는 크로스링크된다; 그리고

- [0310] V. 투명 전도성 산화물, 바람직하게는 FTO를 포함하는 제1 전극.
- [0311] 예를 들면, 본 발명에 따른 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함할 수 있다:
- [0312] I. 알루미늄을 포함하는 제2 전극;
- [0313] II. 티타늄 산화물의 컴팩트 레이어;
- [0314] III. [60]PCBM의 레이어;
- [0315] IV. 개방 공극률이 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0316] V. 크로스링크된 PEDOT:PSS의 레이어; 그리고
- [0317] VI. FTO를 포함하는 제1 전극.
- [0318] 상기 광활성 영역은 상기 디바이스 내 광활성 영역만일 수 있으며 그러므로 본 발명의 광전자 디바이스는 단일 정션 디바이스일 수 있다.
- [0319] 대안으로, 본 발명의 광전자 디바이스는 탠덤 광전자 디바이스 또는 다중 정션 광전자 디바이스일 수 있다.
- [0320] 따라서, 상기 광전자 디바이스는 제1 전극, 제2 전극, 그리고 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 상기 광활성 영역; 및 적어도 하나의 다른 광활성 영역을 포함한다.
- [0321] 상기 다른 광활성 영역 또는 영역들은 이전에 정의된 광활성 영역과 동일하거나 또는 상이할 수 있다
- [0322] 몇몇의 실시예들에서, 상기 다른 광활성 영역 또는 영역들은 이전에 정의된 광활성 영역과 동일하다.
- [0323] 그래서, 본 발명의 광전자 디바이스는 제1 전극, 제2 전극, 그리고 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 복수의 상기 광활성 영역들을 포함할 수 있다.
- [0324] 본 발명이 속한 기술 분야에서의 통상의 지식을 가진 자가 이해할 것처럼, 본 발명의 광전자 디바이스가 탠덤 또는 다중 정션 디바이스일 때에, 그것은 하나 또는 그 이상의 터널 정션들을 포함할 수 있다. 각 터널 정션은 보통은 두 광활성 영역들 사이에 배치된다.
- [0325] 본 발명에 따른 탠덤 정션 광전자 디바이스 (또는 다중 정션 광전자 디바이스)는 여기에서 개시된 페로브스카이트 박막 기술을 잘 알려진 기술들과 결합하여 최적화된 성능을 전할 수 있도록 한다.
- [0326] "모든 페로브스카이트" 다중-정션 셀은 매우 매력적이지만, 그러나 심지어는 새로운 흡수체들을 개발할 필요도 없이, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 을 사용하는 현재의 시스템은 탠덤 정션에서 제일 위 셀로서 사용된다면, 결정 실리콘 그리고 CIS, CIGS 및 CZTSSe 와 같은 다른 박막 기술들과 부합하도록 이미 잘 세팅된다. 20%를 초과하는 효율성들을 가진 광전자 디바이스들을 생산하는 것이 가능하다. 이것의 주목할만한 모습은 그것이 현재 제시된 기술에서 "엄청난 비약"을 필요로 하지 않으며, 간단하게 약간의 최적화 및 효과적인 통합만을 필요로 한다는 것이다. 현존하는 기술들 상에 "편승하는 (piggybacking)" 것에는 많은 독특한 이점들이 존재한다; 현존하는 PV의 비용에서의 지속적인 하락은 유리할 것이며, 시장은 모두 새로운 페로브스카이트 기술보다는 "향상된 실리콘 기술"을 훨씬 더 많이 기꺼이 채택해야 하며, 마지막으로 말하지만 결코 무시하지 못할 것은, 더 넓은 PV 커뮤니티에 대한 주요한 도전이 실리콘 및 박막 기술들을 위한 와이드-갭 탑 셀 (top cell)을 개발한다는 것이다. 도 16 및 도 17에서, 가능한 탠덤 정션 디바이스 구성들의 개략적인 모습들이 c-Si 상의 페로브스카이트 및 통상적인 박막 상의 페로브스카이트를 위해서 주어진다.
- [0327] 일 실시예에서, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 그리고 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된:
- [0328] 위에서 정의된 것과 같은 상기 광활성 영역; 및
- [0329] 적어도 하나의 다른 광활성 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 제공하며,
- [0330] 이 경우 상기 적어도 하나의 다른 광활성 영역은 반도체 물질의 적어도 하나의 레이어를 포함한다.
- [0331] 상기 적어도 하나의 다른 광활성 영역은 통상적으로 그리고 알려진 광전자 및 광기전성 디바이스들에서 사용된 광활성 영역들로부터의 적어도 하나의 다른 광활성 영역이다. 예를 들면, 그것은 결정 실리콘 광기전성 셀로부터의 광활성 영역 또는 전통적인 박막 갈륨 비화물 (arsenide), CIGS, CIS 또는 CZTSSe 광기전성 디바이스들로부터의 광활성 영역일 수 있다.

- [0332] 종종, 탠덤 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:
- [0333] I. 제1 전극;
- [0334] II. 이전에 어딘가에서 정의된 제1 광활성 영역;
- [0335] III. 반도체 물질의 레이어를 포함하는 제2 광활성 영역; 및
- [0336] IV. 제2 전극.
- [0337] 영역 III에서의 반도체 물질은 임의의 반도체 물질일 수 있다. 여기에서 사용된 "반도체 물질 (semiconductor material)"이라는 용어는 도체의 전도성 및 절연체의 전도성 사이의 중간 크기인 전기 전도성을 가진 물질을 언급하는 것이다. 일반적으로, 반도체 물질은 10^3 내지 10^{-8} Scm^{-1} 의 전도성을 가지는 물질이다. 전도성을 측정하기 위해서 4-포인트 프로브 전도성 측정과 같은 표준의 기술들이 사용될 수 있다. 반도체 물질들의 예들은 금속 또는 반금속 (metalloid) 원소의 산화물 또는 칼코게니드; 그룹 IV 컴파운드; 그룹 III 원소 및 그룹 V 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 II 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 I 원소 및 그룹 VII 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 IV 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 V 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 II 원소 및 그룹 V 원소를 포함하는 컴파운드; 삼요소 (ternary) 또는 사요소 (quaternary) 컴파운드 반도체; 페로브스카이트 반도체 또는 유기 반도체를 포함한다.
- [0338] 반도체 물질들의 전형적인 예들은 티타늄, 니오븀 (niobium), 주석, 아연, 카드뮴, 구리 또는 납의 산화물들; 안티몬 또는 비스무스 (bismuth)의 칼코게니드들; 구리 아연 주석 황화물 (copper zinc tin sulphide); 구리 아연 주석 셀레니드 (copper zinc tin selenide), 구리 아연 주석 셀레니드 황화물 (copper zinc tin selenide sulphide), 구리 인듐 갈륨 셀레니드 (copper indium gallium selenide); 그리고 구리 인듐 갈륨 디셀레니드 (copper indium gallium diselenide)를 포함한다. 추가의 예들은 그룹 IV 컴파운드 반도체들 (예를 들면, 실리콘 탄화물); 그룹 III-V 반도체들 (예를 들면, gallium arsenide); 그룹 II-VI 반도체들 (예를 들면, 카드뮴 셀레니드); 그룹 I-VII 반도체들 (예를 들면, 제1동 염화물 (cuprous chloride)); 그룹 IV-VI 반도체들 (예를 들면, 납 셀레니드); 그룹 V-VI 반도체들 (예를 들면, 비스무스 텔루르 화합물); 그리고 그룹 II-V 반도체들 (예를 들면, 카드뮴 비화물 (cadmium arsenide)); 삼요소 또는 사요소 반도체들 (예를 들면, 구리 인듐 셀레니드, 구리 인듐 갈륨 디셀레니드, 또는 구리 아연 주석 황화물); 페로브스카이트 반도체 물질들 (예를 들면, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$); 그리고 유기 반도체 물질들 (예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리티오펜과 같은 중합체들을 포함하는 공액 중합 컴파운드 (conjugated polymeric compound)들)를 포함한다. 유기 반도체들의 예들은 poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 2,2'-7,7'-tetrakis-N,N-di-p-methoxyphenylamine-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) 및 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리티오펜 또는 폴리아닐린들과 같은 공액 유기 중합체들을 포함한다. 반도체 물질들이 아닌 물질들의 예들은, 예를 들면, 물론 도체들인 기본적인 금속들, 그리고 실리카 또는 방해석과 같은 전기적 절연체들 또는 유전체들을 포함한다.
- [0339] 여기에서 사용된 "산화물 (oxide)"의 용어는 적어도 하나의 산화물 이온 (즉, O^{2-}) 또는 2가의 산소 원자를 포함하는 컴파운드를 언급하는 것이다. 여기에서 사용된 "금속 산화물 (metal oxide)" 그리고 "금속 원소의 산화물"의 용어들은 하나의 금속을 포함하는 산화물들, 그리고 또한 혼성-금속 산화물들 모두를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 불확실함을 피하기 위해서, 혼성-금속 산화물은 하나 이상의 금속 원소를 포함하는 단일의 산화물 컴파운드를 언급한다. 혼성-금속 산화물들의 예들은 아연 주석 산화물 그리고 인듐 주석 산화물을 포함한다. 유사하게, 여기에서 사용된 "반금속 산화물 (metalloid oxide)" 및 "반금속 원소의 산화물 (oxide of a metalloid element)"의 용어들은 하나의 반금속 원소를 포함하는 산화물들 그리고 또한 혼성-반금속 산화물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 불확실함을 피하기 위해서, 혼성-반금속 산화물은 하나보다 많은 반금속 원소들을 포함하는 단일의 산화물 컴파운드를 언급하는 것이다.
- [0340] 여기에서 사용된 "칼코게니드 (chalcogenide)"의 용어는 황화물 (sulphur), 셀레니드 (selenide) 또는 텔루르 화합물 (telluride) 이온 (즉, S^{2-} , Se^{2-} , 또는 Te^{2-}) 또는 2가 유황 (sulphur), 셀레늄 (selenium) 또는 텔루르 (tellurium) 원자 중 적어도 하나를 포함하는 컴파운드를 언급하는 것이다. "금속 칼코게니드 (metal chalcogenide)" 및 "금속 원소의 칼코게니드"의 용어들은 하나의 금속 칼코게니드 그리고 또한 혼성-금속 칼코게니드를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 불확실함을 피하기 위해서, 혼성-금속 칼코게니드는 하나보다 많은 금속 원소를 포함하는 단일의 칼코게니드 컴파운드를 언급하는 것이다. 유사하게, 여기에서 사용된 "반금속 칼코게니드" 그리고 "반금속 원소의 칼코게니드"는 하나의 반금속 칼코게니드 그리고 또한 혼성의-반금속 칼코게

니드를 포함하는 칼코게니드들을 포함한다. 불확실함을 피하기 위해서, 혼성-반금속 칼코게니드는 하나보다 많은 반금속 원소를 포함하는 단일의 칼코게니드 컴파운드를 언급하는 것이다.

[0341] 때때로, 상기 반도체 물질은 금속 또는 반금속 원소의 산화물 또는 칼코게니드를 포함한다. 예를 들면, 상기 반도체 물질은 금속 또는 반금속 원소의 산화물 또는 칼코게니드로 구성된다. 예를 들면, 상기 반도체 물질은 티타늄, 니오븀, 주석, 아연, 카드뮴, 구리 또는 납 또는 그것들의 임의 조합의 산화물; 또는 안티몬, 비스무스(bismuth) 또는 카드뮴 또는 그것의 임의 조합의 칼코게니드를 포함한다. 예를 들면, 반도체 물질은 아연 주석 산화물; 구리 아연 주석 황화물; 구리 인듐 갈륨 셀레니드, 또는 구리 인듐 갈륨 디셀레니드(diselenide)를 포함할 수 있을 것이다.

[0342] 일 실시예에서, 상기 반도체 물질은 도핑된 반도체일 수 있으며, 이 경우에 불순물 원소가 0.01 내지 40% 사이의 농축 범위에 존재한다. 상기 불순물 원소가 전자 도너(donor)로서 행동한다면, 그러면 상기 반도체 물질은 도핑되어 n형이 되며, 상기 불순물 원소가 전자 수용체로서 행동한다면, 그러면 상기 반도체 물질은 도핑되어 p형이 된다. 주된 반금속 원소를 대체한 불순물 반금속 원소들로 도핑된 금속 산화물들에 대해서, 도펀트의 원자가(valency)가 상기 주된 반금속 원소의 원자가보다 더 크다면, 그러면 상기 금속 산화물은 n형 도핑될 것이며, 도펀트 반금속 원소의 원자가가 상기 주된 반금속 원소의 원자가보다 더 작다면, 그러면 상기 금속 산화물은 p형 도핑될 것이라는 것에 유의한다. 상기 언급된 원소들 중 어떤 것도 상기 언급된 반도체 물질들 중 어느 것이라도 상이한 레벨의 효능 및 효과로 도핑하기 위해서 사용될 수 있다.

[0343] 따라서, 몇몇의 경우들에서 상기 반도체 물질은 금속 또는 반금속 원소의 산화물 또는 칼코게니드; 그룹 IV 컴파운드; 그룹 III 원소 및 그룹 V 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 II 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 I 원소 및 그룹 VII 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 IV 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 V 원소 및 그룹 VI 원소를 포함하는 컴파운드; 그룹 II 원소 및 그룹 V 원소를 포함하는 컴파운드; 삼원소 또는 사원소 컴파운드 반도체; 또는 유기 반도체를 포함한다.

[0344] 종종, 상기 반도체 물질은 실리콘; 티타늄, 니오븀, 주석, 아연, 카드뮴, 구리 또는 납의 산화물; 안티몬 또는 비스무스의 칼코게니드; 구리 아연 주석 황화물; 구리 아연 주석 셀레니드, 구리 아연 주석 셀레니드 황화물, 구리 인듐 갈륨 셀레니드; 구리 인듐 갈륨 디셀레니드, 실리콘 탄화물, 갈륨 비화물, 카드뮴 셀레니드, 제1동염화물, 납 셀레니드, 비스무스 텔루르 화합물, 또는 카드뮴 비화물을 포함한다. 상기 반도체 물질이 실리콘을 포함한다면, 그 실리콘은 단결정(monocrystalline), 폴리결정(polycrystalline) 또는 무정형일 수 있다.

[0345] 본 발명에 따른 상기 광활성 영역은 전통적인 실리콘 태양 전지와 탠덤(tandem) 상태에 있을 수 있다. 예를 들면, 상기 반도체 물질은 결정 실리콘의 레이어를 포함할 수 있다.

[0346] 몇몇의 실시예들에서 상기 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:

- [0347] I. 제1 전극;
- [0348] II. 본원에서 정의된 것과 같은 제1 광활성 영역;
- [0349] III. p형 반도체의 레이어(A);
- [0350] IV. 진성 반도체(intrinsic semiconductor)의 제1 레이어;
- [0351] V. p형 반도체의 레이어(B) 또는 n형 반도체의 레이어(B);
- [0352] VI. 진성 반도체의 제2 레이어;
- [0353] VII. n형 반도체의 레이어(C); 그리고
- [0354] VIII. 제2 전극.

[0355] 때때로, 상기 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:

- [0356] I. 제1 전극;
- [0357] II. 제1 영역;
- [0358] III. 개방 공극률 없는 페로브스카이트 반도체의 레이어;
- [0359] IV. 제3 영역;

- [0360] V. p형 반도체의 레이어 (A);
- [0361] VI. 진성 반도체의 제1 레이어;
- [0362] VII. p형 반도체의 레이어 (B) 또는 n형 반도체의 레이어 (B);
- [0363] VIII. 진성 반도체의 제2 레이어;
- [0364] IX. n형 반도체의 레이어 (C); 그리고
- [0365] X. 제2 전극;
- [0366] 이 경우 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며; 또는
- [0367] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이다.
- [0368] 이 탠덤 디바이스 내 컴포넌트들 (예를 들면, 상기 페로브스카이트, 상기 제1 영역 또는 상기 제3 영역) 중 어느 것도 본원에서 정의된 것일 수 있다. 언급된 어떤 p형, n형 또는 진성 반도체는 적절하게 p-도핑된, n-도핑된 또는 도핑되지 않을 수 있는, 본원에서 정의된 어떤 반도체도 포함할 수 있다.
- [0369] 종종, 상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이다. 따라서, 상기 p형 레이어는 상기 제1 전극에 인접할 것이며, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광활성 영역은 역전될 것이다. 보통, 상기 디바이스 상에 떨어지는 광은 상기 제1 전극을 통해서 입사된다. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역은 본원에서 정의된 것일 수 있으며, /또는 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역은 본원에서 정의된 것일 수 있다.
- [0370] 종종, 본 발명에 따른 탠덤 광전자 디바이스에서, p형 반도체의 레이어 (A)는 p형 무정형 실리콘의 레이어이며 그리고/또는 n형 반도체의 레이어 (C)는 n형 무정형 실리콘의 레이어이다. 보통, p형 반도체의 레이어 (A)는 p형 무정형 실리콘의 레이어이며, n형 반도체의 레이어 (C)는 n형 무정형 실리콘의 레이어이다. 종종, 진성 반도체의 제1 레이어는 진성 무정형 실리콘의 레이어이며 그리고/또는 진성 반도체의 제2 레이어는 진성 무정형 실리콘의 레이어이다. 때로는, 무정형 반도체의 상기 제1 레이어는 진성 무정형 실리콘의 레이어이며, 진성 반도체의 상기 제2 레이어는 진성 무정형 실리콘의 레이어이다. 탠덤 디바이스에서, p형 반도체의 레이어 (B) 또는 n형 반도체의 레이어 (B)는 p형 결정 실리콘의 레이어 또는 n형 결정 실리콘의 레이어일 수 있다.
- [0371] 본원에서 정의된 것처럼, 상기 제1 전극은 투명 전도성 산화물을 포함하며 그리고/또는 상기 제2 전극은 금속을 포함하는 것이 보통이다. 종종 상기 제1 전극은 투명 전도성 산화물을 포함하며, 상기 제2 전극은 금속을 포함한다. 상기 투명 전도성 산화물은 위에서 정의된 것과 같을 수 있으며, 종종 FTO, ITO, 또는 AZO 이며, 보통은 ITO 이다. 상기 금속은 임의의 금속일 수 있다. 일반적으로 상기 제2 전극은 은, 금, 구리, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 또는 텅스텐으로부터 선택된 금속을 포함한다. 금속들의 이 목록은 본원에서의 상기 제2 전극의 다른 예들에도 또한 적용될 수 있을 것이다. 종종, 상기 제1 전극 물질은 ITO를 포함하며 그리고/또는 상기 제2 전극은 은을 포함한다. 보통은, 제1 전극 물질은 ITO를 포함하며, 상기 제2 전극은 은을 포함한다.
- [0372] 실리콘 광활성 영역과 탠덤 상태에 있는 개방 공극을 없는 페로브스카이트의 레이어를 포함하는 본 발명에 따른 광활성 영역이 아니라, 그것이 박막 광활성 영역과 탠덤 상태에 있을 수 있다. 예를 들면, 상기 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:
- [0373] I. 제1 전극;
- [0374] II. 이전에 정의된 것과 같은 제1 광활성 영역;
- [0375] III. 반도체 물질의 레이어를 포함하는 제2 광활성 영역; 그리고
- [0376] IV. 제2 전극;
- [0377] 이 경우에 상기 반도체 물질은 구리 아연 주석 황화물, 구리 아연 주석 셀레니드, 구리 아연 주석 셀레니드 황화물, 구리 인듐 갈륨 셀레니드, 구리 인듐 갈륨 디셀레니드 또는 구리 인듐 셀레니드의 레이어를 포함한다. 반도체 물질의 레이어는 반도체 물질의 박막일 수 있다.
- [0378] 일 실시예에서 상기 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:

- [0379] I. 제1 전극;
- [0380] II. 본원에서 정의된 제1 광활성 영역;
- [0381] III. 투명 전도성 산화물의 레이어;
- [0382] IV. n형 반도체의 레이어 (D);
- [0383] V. 구리 아연 주석 황화물, 구리 아연 주석 셀레니드, 구리 아연 주석 셀레니드 황화물, 구리 인듐 갈륨 셀레니드, 구리 인듐 갈륨 디셀레니드 또는 구리 인듐 셀레니드의 레이어; 그리고
- [0384] VI. 제2 전극.
- [0385] 예를 들면, 상기 광전자 디바이스는 다음의 영역들을 다음의 순서로 포함한다:
- [0386] I. 제1 전극;
- [0387] II. 제1 영역;
- [0388] III. 개방 공극물 없는 페로브스카이트 반도체 레이어;
- [0389] IV. 제3 영역;
- [0390] V. 투명 전도성 산화물의 레이어;
- [0391] VI. n형 반도체의 레이어 (D);
- [0392] VII. 구리 아연 주석 황화물, 구리 아연 주석 셀레니드, 구리 아연 주석 셀레니드 황화물, 구리 인듐 갈륨 셀레니드, 구리 인듐 갈륨 디셀레니드 또는 구리 인듐 셀레니드의 레이어; 그리고
- [0393] VIII. 제2 전극;
- [0394] 이 경우 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이다; 또는
- [0395] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이다.
- [0396] n형 반도체의 상기 레이어 (D)는 어떤 금속 산화물 또는 칼코게니드 반도체도 포함할 수 있을 것이다. 종종, n형 반도체의 상기 레이어 (D)는 카드뮴 황화물을 포함한다.
- [0397] 보통은, 반도체의 박막을 포함하는 탠덤 디바이스에서, 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이다. 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 상기 n형 영역은 본원에서 정의된 것일 수 있으며 그리고/또는 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역은 본원에서 정의된 것일 수 있다.
- [0398] 상기 제1 전극 및/또는 제2 전극은 위에서 정의된 것과 같을 수 있다. 보통은, 상기 제1 전극은 투명 전도성 화합물을 포함하며 그리고/또는 상기 제2 전극은 금속을 포함한다. 종종, 상기 제1 전극은 투명 전도성 산화물을 포함하여 상기 제2 전극은 금속을 포함한다. 보통은, 상기 제1 전극은 IT0를 포함하며 그리고/또는 상기 제2 전극은 텅스텐을 포함하며, 또는 상기 제1 전극은 IT0를 포함하고 상기 제2 전극은 텅스텐을 포함한다.
- [0399] 본 발명의 광전자 디바이스는 광기전성 디바이스; 광다이오드; 광트랜지스터; 광전 증폭기 (photomultiplier); 광 저항기; 광 탐지기; 광-감지 탐지기; 솔리드-스테이트 3극 진공관 (solid-state triode); 배터리 전극; 발광 디바이스; 발광 다이오드; 트랜지스터; 태양 전지 (solar cell); 레이저; 또는 다이오드 주입 레이저일 수 있다.
- [0400] 바람직한 실시예에서, 본 발명의 광전자 디바이스는 광전자 디바이스, 예를 들면 태양 전지이다.
- [0401] 본 발명에 따른 상기 광전자 디바이스는 태양 전지일 수 있다.
- [0402] 다른 바람직한 실시예에서, 본 발명의 광전자 디바이스는 발광 디바이스, 예를 들면, 발광 다이오드이다.
- [0403] 공극물 없는 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어 내에서, 그리고/또는 상기 제1 레이어에서, 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들은,

- [0404] (a) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드;와
- [0405] (b) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를
- [0406] 믹싱하는 것을 포함하는 프로세스에 의해서 생산될 수 있으며, 이 경우:
- [0407] 상기 제1 및 제2 양이온들은 페로브스카이트에 대해서 여기에서 정의된 것과 같으며; 그리고
- [0408] 상기 제1 및 제2 음이온들은 동일한 또는 상이한 음이온들일 수 있다.
- [0409] 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 페로브스카이트들은, 예를 들면,
- [0410] (a) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드;와
- [0411] (b) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를
- [0412] 믹싱하는 것을 포함하는 프로세스에 의해서 생산될 수 있으며,
- [0413] 이 경우:
- [0414] 상기 제1 및 제2 양이온들은 페로브스카이트에 대해서 여기에서 정의된 것과 같으며; 그리고
- [0415] 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들 및 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 동일한 또는 상이한 음이온들일 수 있다.
- [0416] 보통은, 상기 제1 및 제2 음이온들은 상이한 음이온들이다. 더 일반적으로는, 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다.
- [0417] 상기 프로세스에 의해서 생산된 페로브스카이트는 추가의 양이온들 또는 추가의 음이온들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 페로브스카이트는 둘, 셋 또는 네 개의 상이한 양이온들, 또는 둘, 셋 또는 네 개의 상이한 음이온들을 포함할 수 있다. 페로브스카이트를 생산하기 위한 프로세스는 그러므로 추가의 양이온 또는 추가의 음이온을 포함하는 컴파운드들을 믹싱하는 것을 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 프로세스는 (a) 및 (b)를: (c) (i) 상기 제1 양이온 및 (ii) 상기 제2 음이온을 포함하는 제3 컴파운드; 또는 (d) (i) 상기 제2 양이온 및 (ii) 상기 제1 음이온을 포함하는 제4 컴파운드와 믹싱하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0418] 보통은, 페로브스카이트를 생산하기 위한 프로세스에서, 믹스된 음이온 페로브스카이트 내 상기 제2 양이온은 금속 양이온이다. 더 일반적으로는 상기 제2 양이온은 2가 금속 양이온이다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택될 수 있다. 대개는, 상기 제2 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+} 로부터 선택된다.
- [0419] 종종, 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 프로세스에서, 믹스된 음이온 페로브스카이트 내 상기 제1 양이온은 유기 양이온이다.
- [0420] 대개, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ 를 가지며, 이 경우:
- [0421] R_1 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며;
- [0422] R_2 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며;
- [0423] R_3 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고
- [0424] R_4 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.
- [0425] 주로, 유기 양이온에서, R_1 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_2 는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_3 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_4 는 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들면 R_1 은 수소 또는 메틸이며, R_2 는 수소 또는 메틸이며, R_3 은 수소 또는 메틸이며, R_4 는 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0426] 대안으로, 상기 유기 양이온은 화학식 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ 를 가질 수 있으며, 이 경우: R_5 는 수소이며, 또는 치환되지 않

은 또는 치환된 C₁-C₂₀ 알킬이다. 예를 들면, R₅ 는 메틸 또는 에틸일 수 있다. 보통은, R₅는 메틸이다.

[0427] 대안으로, 상기 유기 양이온은 화학식 (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺을 가질 수 있으며, 이 경우: R₅ 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₀ 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며; R₆ 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R₇ 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고 R₈ 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₀ 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.

[0428] 보통은, 양이온 (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺ 내의 R₅는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R₆은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R₇은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R₈은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들면, R₅는 수소 또는 메틸이며, R₆은 수소 또는 메틸이며, R₇은 수소 또는 메틸이며, R₈은 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0429] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 화학식 (H₂N=CH-NH₂)⁺를 가질 수 있다.

[0430] 페로브스카이트를 생성하기 위한 프로세스에서, 상기 페로브스카이트는 보통은 믹스된-할로겐 페로브스카이트이며, 이 경우 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들은 둘 또는 그 이상의 상이한 할로겐 음이온들이다.

[0431] 보통은, 상기 페로브스카이트를 생성하기 위한 상기 프로세스에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 (I)의 페로브스카이트 컴파운드이다:

[0432] [화학식 (I)]

[0433] [A][B][X]₃

[0434] 이 경우:

[0435] [A] 는 적어도 하나의 유기 양이온이다;

[0436] [B] 는 적어도 하나의 금속 양이온이다; 그리고

[0437] [X] 는 둘 이상의 상이한 음이온들이다: 그리고

[0438] 상기 프로세스는:

[0439] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드;를

[0440] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드와 믹싱하는 단계를 포함하며;

[0441] 이 경우:

[0442] 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로겐 음이온들 또는 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다.

[0443] 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들면 하나, 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 금속 양이온들을 포함할 수 있으며, 보통은 하나 또는 두 개의 상이한 금속 양이온들을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들면 하나, 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 유기 양이온들을 포함할 수 있으며, 보통은 하나 또는 두 개의 상이한 유기 양이온들을 포함할 수 있다. 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 예를 들면 둘, 셋, 또는 네 개의 상이한 음이온들을 포함할 수 있으며, 보통은 두 개 또는 세 개의 상이한 음이온들을 포함할 수 있다. 상기 프로세스는 그러므로 양이온 및 음이온을 포함하는 추가의 컴파운드들을 믹싱하는 단계를 포함할 수 있다.

[0444] 보통은, [X]는 둘 또는 그 이상의 상이한 할로겐 음이온들이다. 그래서 상기 제1 및 제2 음이온들은 보통은 할로겐 음이온들이다. 대안으로 [X]는 세 개의 상이한 할로겐 음이온들일 수 있다. 그래서 상기 프로세스는 제3 컴파운드를 상기 제1 및 제2 컴파운드들과 믹싱하는 것을 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제3 컴파운드는 (i) 양이온 그리고 (ii) 제3 할로겐 음이온을 포함하며, 상기 제3 음이온은 상기 제1 및 제2 할로겐 음이온들과는 상이한 할로겐 음이온이다.

[0445] 종종, 페로브스카이트를 생산하는 프로세스에서, 상기 페로브스카이트는 화학식 (IA)의 페로브스카이트 컴파운드이다:

[0446] [화학식 (IA)]

- [0447] $AB[X]_3$
- [0448] 이 경우:
- [0449] A는 유기 양이온이며;
- [0450] B는 금속 양이온이며; 그리고
- [0451] [X]는 상기 둘 또는 그 이상의 상이한 음이온들이다.
- [0452] 상기 프로세스는:
- [0453] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 할로겐 음이온을 포함하는 제1 컴파운드;를
- [0454] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 할로겐 음이온을 포함하는 제2 컴파운드와 믹싱하는 것을 포함하며:
- [0455] 이 경우:
- [0456] 상기 제1 및 제2 할로겐 음이온들은 상이한 할로겐 음이온들이다.
- [0457] 대개, [X]는 둘 또는 그 이상의 할로겐 음이온들이다. 바람직하게는, [X]는 둘 또는 세 개의 상이한 할로겐 음이온들이다. 더 바람직하게는, [X]는 두 개의 상이한 할로겐 음이온들이다. 다른 실시예에서, [X]는 세 개의 상이한 할로겐 음이온들이다.
- [0458] 보통은, 상기 페로브스카이트를 생산하는 프로세스에서, 상기 페로브스타이트는 화학식 (II)의 페로브스카이트 컴파운드이다:
- [0459] [화학식 (II)]
- [0460] $ABX_3-yX'y$
- [0461] 이 경우:
- [0462] A는 유기 양이온이다;
- [0463] B는 금속 양이온이다;
- [0464] X는 제1 할로겐 음이온이다;
- [0465] X'는 제2 할로겐 음이온으로, 상기 제1 할로겐 음이온과는 상이하다; 그리고
- [0466] y는 0.05 부터 2.95까지이며; 그리고
- [0467] 상기 프로세스는:
- [0468] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) X를 포함하는 제1 컴파운드를;
- [0469] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) X'를 포함하는 제2 컴파운드와 믹싱하는 단계를 포함한다:
- [0470] 이 때에 이 혼성물에서 X'에 대한 X의 비율은 (3-y):y 와 같다.
- [0471] (3-y):y 와 동일한 X'에 대한 X의 상기 비율을 달성하기 위해서, 상기 프로세스는 추가의 컴파운드를 상기 제1 및 제2 컴파운드들과 믹싱하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 프로세스는 제3 컴파운드를 상기 제1 및 제2 컴파운드들과 믹싱하는 단계를 포함할 수 있으며, 이 경우에 상기 제3 컴파운드는 (i) 상기 금속 양이온 및 (ii) X'를 포함한다. 대안으로, 상기 프로세스는 제3 컴파운드를 상기 제1 및 제2 컴파운드들과 믹싱하는 단계를 포함할 수 있으며, 이 경우에 상기 제3 컴파운드는 (i) 상기 유기 양이온 및 (ii) X를 포함한다.
- [0472] 대개, y는 0.5부터 2.5 까지이며, 예를 들면, 0.75 부터 2.25 까지이다. 보통은, y 는 1부터 2까지이다.
- [0473] 보통은, 상기 페로브스카이트를 생산하는 프로세스에서, 상기 제1 컴파운드는 BX_2 이며 상기 제2 컴파운드는 $A X'$ 이다.
- [0474] 종종 상기 제2 컴파운드는 화학식 (R_5NH_2)의 컴파운드를 반응시켜서 생산되며, 이 경우: R_5 는 수소, 또는 치환되지 않은 또는 치환된 C_1 - C_{20} 알킬이며, 화학식 HX' 의 컴파운드를 구비한다. 보통은 R_5 는 메틸 또는 에틸이며, 종종 R_5 는 메틸이다.

- [0475] 대개, 화학식 (R5NH₂)의 컴파운드 그리고 화학식 HX'의 컴파운드는 1:1의 몰농도 (molar) 비율로 반응한다. 종종, 그 반응은 질소 대기 하에서 발생하며, 보통은 무수 에탄올에서 발생한다. 보통은, 상기 무수 에탄올을 약 200 도 (proof)이다. 더 일반적으로는, 보통은 질소 대기 하에서 50 내지 150 ml의 무수 에탄올에서 화학식 (R5NH₂)의 컴파운드 15 내지 30 ml가 약 15 내지 15 ml의 HX'와 반응한다. 상기 프로세스는 상기 혼성-음이온 페로브스카이트를 복구하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 결정 AX'를 추출하기 위해서 회전 증발기가 종종 사용된다.
- [0476] 대개, 상기 제1 및 제2 컴파운드들을 믹싱하는 단계는 상기 제1 및 제2 컴파운드들을 솔벤트에 용해하는 단계이다. 상기 제1 및 제2 컴파운드들은 1:20 부터 20:1 까지의 비율로, 보통은 1:1의 비율로 용해될 수 있다. 보통은 상기 솔벤트는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide (DMF)) 또는 물이다. 상기 금속 양이온이 Pb²⁺ 일 때에, 상기 솔벤트는 보통은 디메틸포름아미드이다. 상기 금속 양이온이 Sn²⁺ 일 때에, 상기 솔벤트는 보통은 물이다. DMF 또는 물을 솔벤트로서 사용하는 것은 유리하며, 이는 이 솔벤트들이 매우 휘발성이지는 않기 때문이다.
- [0477] 본 발명의 디바이스 내의 페로브스카이트 반도체 레이어는 용액-프로세싱에 의해서 또는 진공 내 증착에 의해서 프로세싱될 수 있다. 제조의 비용을 줄이기 위해서 감소된 프로세싱 온도가 중요하며, 이는 플라스틱 기판 상에서의 프로세싱을 가능하게 하며, 다른 레이어들의 제일 위에서의 프로세싱을 가능하게 하여, 탠덤 및 다중-정선 태양 전지들을 생산하는 것을 가능하게 한다. 여기에서, 본 발명자들은 본 발명의 디바이스들이 용액-프로세싱 가능한 골격을 포함하여 낮은-온도에서 프로세싱된 모든 레이어들과 함께 동작할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0478] 본 발명은 광활성 영역을 포함하는 광전자 디바이스를 생성하기 위한 프로세스를 제공하며, 이 광활성 영역은:
- [0479] 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0480] 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 그리고
- [0481] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치되는:
- [0482] 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 레이어를 포함하며,
- [0483] 상기 프로세스는:
- [0484] (a) 제1 영역을 제공하는 단계;
- [0485] (b) 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함하는 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 그리고
- [0486] (c) 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며,
- [0487] 이 경우에:
- [0488] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며; 또는
- [0489] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이다.
- [0490] 종종, 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이다.
- [0491] 본 발명의 상기 프로세스에서, n형 영역, n형 레이어, p형 영역 및 p형 레이어는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해 이전에 여기에서 더 정의된 것일 수 있다. 또한, 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 레이어, 그리고 그 페로브스카이트 반도체 그 자체는 이전에 더 정의된 것일 수 있다.
- [0492] 본 발명의 프로세스의 일 실시예에서, 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (b) 단계는:
- [0493] 증기 증착 (vapour deposition)에 의해서 상기 제1 영역 상에 고체 레이어를 생산하는 단계를 포함한다.
- [0494] 이 실시예에서, 증기 증착에 의해서 상기 제1 영역 상에 고체 레이어를 생산하는 상기 단계는 보통은:
- [0495] (i) 상기 페로브스카이트 또는 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체 (reactant)들을 포함

하는 증기에 상기 제1 영역을 노출시키는 단계; 그리고

- [0496] (ii) 상기 제1 영역 상으로 상기 증기의 증착을 허용하여, 상기 페로브스카이트의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하는 단계;를 포함한다.
- [0497] 상기 진공 내에서의 페로브스카이트는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해서 이전에 설명된 페로브스카이트들 중 어느 하나일 수 있으며, 보통은 위에서 정의된 것과 같이 화학식 (I), (IA) 또는 (II)인 페로브스카이트이다.
- [0498] 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 페로브스카이트 컴파운드들을 합성하기 위한 프로세스에 대해 상기에서 설명된 반응체 유형들을 포함할 수 있다.
- [0499] 그래서, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0500] (a) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 및
- [0501] (b) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며,
- [0502] 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해 위에서 정의된 것과 같다.
- [0503] 더 특별하게는, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0504] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 및
- [0505] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며;
- [0506] 이 경우 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들 또는 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이며, 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해 위에서 정의된 것과 같다.
- [0507] 예를 들면, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0508] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드;
- [0509] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며;
- [0510] 이 경우 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들 또는 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이며, 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해 위에서 정의된 것과 같다.
- [0511] 예를 들면, 상기 증착된 페로브스카이트가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 일 때에, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 (a) PbI_2 , 그리고 (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 를 포함하는 것이 보통이다.
- [0512] 보통 상기 프로세스는 제1 장소에서 상기 페로브스카이트를 증발시켜서 또는 상기 페로브스카이트를 생성하기 위해서 하나 또는 그 이상의 반응체들을 증발시켜서 증기를 생성하는 단계를 더 포함한다. 이 단계에서 상기 페로브스카이트 또는 상기 페로브스카이트를 생성하기 위한 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 그 후에 비워지는 증발 챔버로 전달되는 것이 보통이다. 상기 페로브스카이트 또는 상기 페로브스카이트를 생성하기 위한 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 보통은 그 후에 가열된다.
- [0513] 그러면 결과인 증기는 상기 제1 영역에 노출되며 그림으로써 증착되어, 상기 페로브스카이트의 고체 레이어 그 위에 생성한다. 반응체들이 사용되면, 이것들은 상기 제1 영역 상에서 페로브스카이트를 생성하기 위해서 원 위치에서 같이 반응한다.
- [0514] 보통은, 상기 증기 증착 (vapour deposition)은 페로브스카이트의 고체 레이어가 원하는 두께, 예를 들면, 10 nm 부터 100 μm 까지, 또는 더 일반적으로는 10 nm 부터 10 μm 까지의 두께를 가질 때까지 계속되도록 허용된다. 바람직하게는, 상기 증기 증착은 페로브스카이트의 고체 레이어가 50 nm부터 1000 nm 까지의, 또는 예를 들면 100 nm부터 700 nm까지의 두께를 가질 때까지 계속되도록 허용된다. 예를 들면, 약 100 nm 내지 300 nm의 파우더가 상기 제1 영역 상에 증착될 때까지 증착이 계속될 수 있을 것이다.
- [0515] 상기 증기 증착은 상기 페로브스카이트의 고체 레이어가 적어도 100 nm의 두께를 가질 때까지 계속될 수 있을 것이다. 보통, 예를 들면, 상기 증기 증착은 상기 페로브스카이트의 고체 레이어가 100 nm부터 100 μm 까지, 예를 들면, 100 nm 부터 700 nm 까지의 두께를 가질 때까지 계속된다.

- [0516] 본 발명자들은 이중 소스 증기 증착 프로세스가 증착될 페로브스카이트의 균일한 레이어들을 가능하게 한다는 것을 발견했다. 증기 증착은 제어된 두께의 박막을 증착하기 위해 대규모 제조에 있어서는 가장 일반적인 방식들 중의 하나이며, 진공에서 표면 상으로 원하는 필름 물질을 증기화된 모습으로 응결시켜 박막에 증착시키는 것을 통상적으로 언급하는 것이다. 무기질 페로브스카이트를 증착시키는 방법들은 펄스-레이저 증착 및 화학적 용액 증착과 같이 잘 연구되었다. $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ 또는 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ 와 같은 하이브리드 무기질-유기 페로브스카이트는 단일 소스 열 증착을 통해서 성공적으로 증발되었다. 그러나, 하이브리드 무기질-유기 페로브스카이트를 증착시키는 방법들이 무기질 물질과 유기 물질 사이의 물리적이고 화학적인 특성들에서의 큰 차이로 인해서 거의 언급되지 않았기 때문에, 이중-소스 열 증착은 상기 유기 소스 및 무기질 소스를 동시에 증발시키지만 종속적인 제어를 하면서 적용되었다 (V. K. Dwivedi, J. J. Baumberg, and G. V. Prakash, "Direct deposition of inorganic-organic hybrid semiconductors and their template-assisted microstructures," Materials Chemistry and Physics, vol. 137, no. 3, pp. 941-946, Jan. 2013). 최근에, 강한 여기자 방사를 구비한 다중의 양자 웰 (quantum well) 구조들에서 새로운 종류의 하이브리드 페로브스카이트 $(C_{12}H_{25}NH_3)_2PbI_4$ 를 얻기 위해서 템플리트-지원 (template-assisted) 전기화학 증착이 제안되었다. 이 물질들이 광전성 디바이스들에서 매우 유용할 수 있을 2D 포토닉 (photonic) 구조들로 직접 잘려질 수 있다는 것이 또한 제안되었다. 하이브리드 유기-무기질 페로브스카이트 물질들의 증착은 항상 힘들며, 이는 대부분의 유기 물질들이 매우 휘발성이며, 쉽게 분해되기 때문이며, 이것은 증착 프로세스의 제어를 더욱 복잡하게 만든다.
- [0517] 일 실시예에서, 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (b) 단계는:
- [0518] 증기 증착에 의해서 상기 페로브스카이트의 고체 레이어를 생산하는 단계를 포함하며, 이 경우에 상기 증기 증착은 이중 소스 증기 증착이다.
- [0519] 여기에서 사용된 "이중 소스 증기 증착 (dual source vapour deposition)"은 증기 증착 프로세스를 언급하는 것이며, 이 프로세스에서 기판 상으로 증착되는 증기는 두 개의 별개의 소스들로부터 비롯된 둘 또는 그 이상의 컴포넌트들을 포함한다. 보통은 제1 소스는 제1 컴포넌트를 포함하는 증기를 발생시킬 것이며, 제2 소스는 제2 컴포넌트를 포함하는 증기를 발생시킬 것이다. 비록 이중 소스 증착이 보통은 바람직하지만 이중 소스 증기 증착은 셋 또는 네 개 소스 증기 증착을 포함하도록 또한 확장될 수 있을 것이다.
- [0520] 일 실시예에서, 상기 제1 영역 상에 상기 제2 영역을 배치하는 상기 (b) 단계는:
- [0521] (i) 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 두 가지 반응체들을 포함하는 증기에 상기 제1 영역을 노출시키는 단계; 그리고
- [0522] (ii) 상기 제1 영역 상으로 상기 증기의 증착을 허용하여, 상기 페로브스카이트의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하는 단계;를 포함하며,
- [0523] 이 경우 (i)은 제1 소스로부터 제1 반응체를 증발시키고 제2 소스로부터 제2 반응체를 증발시켜서 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 두 가지 반응체들을 포함하는 상기 증기를 생산하는 단계를 더 포함한다.
- [0524] 상기 반응체들은 여기에서는 페로브스카이트를 생산하기 위해서 정의되는 것이다. 상기 증기는 대안으로 셋 또는 그 보다 많은 반응체들을 포함할 수 있다. 두 개의 소스들은 상기 제1 영역으로부터 동일한 거리에, 종종 10 내지 40 cm 까지 위치되는 것이 보통이다.
- [0525] 종종 상기 제1 반응체는 (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드 (compound)를 포함하며; 그리고 상기 제2 반응체는 (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함한다. 몇몇의 경우들에서, 상기 제1 양이온은 여기에서는 금속 양이온일 것이다. 몇몇의 경우들에 상기 제2 양이온은 여기에서 유기 양이온일 것이다. 따라서, 상기 제1 반응체는 (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드를 포함하며; 그리고 상기 제2 반응체는 (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속 양이온은 2가 금속 양이온이다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택된 양이온일 수 있다. 이들 양이온들 중에서, 상기 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+} 인 것이 바람직하다.
- [0526] 종종 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 을 가지며, 이 경우에:

- [0527] R_1 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며;
- [0528] R_2 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며;
- [0529] R_3 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고
- [0530] R_4 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.
- [0531] 상기 유기 양이온은 본원에 정의된 것과 같을 수 있다. 종종, 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가지며, 이 경우에: R_5 는 수소, 또는 치환된 또는 치환되지 않은 C_1-C_{20} 알킬이다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가지며, 이 경우에: R_5 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이며, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다. 몇몇의 경우들에서 상기 유기 양이온은 메틸암모늄 양이온일 수 있다.
- [0532] 대안으로, 상기 유기 양이온은 화학식 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 을 가지며, 이 경우에: R_5 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬 (alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 (aryl)이며; R_6 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; R_7 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이며; 그리고 R_8 은 수소, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_{20} 알킬, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴이다.
- [0533] 보통, 양이온 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 내의 R_5 는 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_6 은 수소, 메틸 또는 틸이며, R_7 은 수소, 메틸 또는 에틸이며, R_8 은 수소, 메틸 또는 에틸이다. 예를 들면, R_5 는 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_6 은 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_7 은 수소 또는 메틸일 수 있으며, R_8 은 수소 또는 메틸일 수 있다.
- [0534] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 화학식 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 을 가진다.
- [0535] 상기 제1 및 제2 음이온들은 임의 음이온들일 수 있지만, 보통은 할로젠 이온들 (예를 들면, 플루오르화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물) 또는 칼코게니드 이온들 (예를 들면, 황화물, 셀레니드 및 텔루르 화합물)로부터 선택되는 것이 보통이다. 종종, 상기 페로브스카이트는 혼성 할로젠 또는 혼성 칼코게니드 페로브스카이트일 것이며, 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 이온들 또는 칼코게니드 이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다. 바람직하게는 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들이다. 보통, 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다. 예를 들면, 상기 제1 음이온 및 제2 음이온은 다음의 쌍들 중 하나일 수 있다: (제1 음이온:제2 음이온): (플루오르화물:염화물), (염화물:플루오르화물), (플루오르화물:브롬화물), (브롬화물:플루오르화물), (플루오르화물:요오드화물), (요오드화물:플루오르화물), (염화물:브롬화물), (브롬화물:염화물), (염화물:요오드화물), (요오드화물:염화물), (브롬화물:요오드화물) 또는 (요오드화물:브롬화물).
- [0536] 몇몇의 실시예들에서, 상기 제1 반응체 (reactant)는 금속 이할로젠 (dihalide)을 포함할 것이며, 상기 제2 반응체는 유기산의 할로젠 솔트 (halide salt)를 포함할 것이다. 예를 들면, 상기 제1 반응체는 BX_2 인 제1 컴파운드를 포함하며, 제2 반응체는 AX' 인 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며, 이 경우에 B 는 제1 양이온이며, X 는 제1 음이온이며, A 는 제2 양이온이고 X' 는 제2 음이온이다. 상기 양이온들 및 음이온들 각각은 상기에서 정의된 것과 같을 수 있다. 때로는, 상기 제1 반응체는 BX_2 인 제1 컴파운드를 포함하며 상기 제2 반응체는 AX' 인 제2 컴파운드를 포함하며, 이 경우,
- [0537] 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택된 양이온이며,
- [0538] X 는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 으로부터 선택된 음이온이며,
- [0539] A 는 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 의 양이온이며, 이 경우: R_5 는 수소, 또는 치환되지 않은 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬이며,
- [0540] X' 는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 으로부터 선택된 음이온이며,

- [0541] X 및 X' 은 상이한 음이온들이다.
- [0542] 상기 제1 반응체는 납 할로겐 또는 주석 할로겐을 포함할 수 있으며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 할로겐 또는 에틸 암모늄 할로겐을 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제1 반응체 및 제2 반응체 내의 상기 할로겐은 상이하다. 종종, 상기 제1 반응체는 주석 플루오르화물을 포함하며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 염화물, 메틸암모늄브 브롬화물 또는 메틸암모늄 요오드화물을 포함하며;
- [0543] 상기 제1 반응체는 염화 납 또는 염화 주석을 포함하며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 브롬화물 또는 메틸암모늄 요오드화물을 포함한다;
- [0544] 상기 제1 반응체는 납 브롬화물 또는 주석 브롬화물을 포함하며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 염화물 또는 메틸암모늄 요오드화물을 포함한다; 또는
- [0545] 상기 제1 반응체는 염화 납 또는 메틸암모늄 브롬화물을 포함하며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 염화물 또는 메틸암모늄 브롬화물을 포함한다.
- [0546] 바람직하게는, 상기 제1 반응체는 염화 납을 포함하며 상기 제2 반응체는 메틸암모늄 요오드화물을 포함한다.
- [0547] 컴파운드의 이 쌍들은 페로브스카이트의 다른 증착 방법들, 예를 들면, 용액 증착을 위해서 또한 적용될 수 있다.
- [0548] 대안으로, A는 무기질 1가의 양이온일 수 있다. 예를 들면, A는 Cs⁺와 같은 그룹 1 금속의 양이온일 수 있다. A가 무기질물이라면, 각 반응체에서의 두 개의 할로겐 음이온들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 반응체는 제1 컴파운드 BX₂를 포함할 수 있으며, 상기 제2 반응체는 AX인 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며, 이 경우,
- [0549] B는 Ca²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Yb²⁺ 및 Eu²⁺로부터 선택된 양이온이며,
- [0550] X는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로부터 선택된 음이온이며,
- [0551] A는 Cs⁺이며,
- [0552] X'은 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로부터 선택된 음이온이며,
- [0553] X 및 X'은 동일하거나 또는 상이하다.
- [0554] 이런 반응체들을 사용하는 이중 증기 증착은 상기에서 정의된 것처럼 화학식 (IB), 예를 들면 CsSnBr₃의 페로브스카이트의 레이어들을 생산한다. 대안으로, CsSnBr_{3-y}I_y (여기에서 y는 상기 화학식 II에서 정의된 것이다)가 생산될 수 있을 것이다.
- [0555] 이중 증기 증착은 각 컴포넌트의 증발 속도 (여기에서는 초당 옹스트룡으로 주어진다)가 제어되도록 하며, 그래서 더욱 제어된 증착으로 이끈다. 보통, (옵션으로 금속 양이온을 포함하는) 상기 제1 반응체의 증발 속도는 0.1 내지 10 Å/s, 또는 0.1 내지 5 Å/s 이며, (옵션으로 유기 양이온을 포함하는) 상기 제2 반응체의 증발 속도는 1 내지 20 Å/s 이며, 또는 1 내지 10 Å/s 이다. 배치된 페로브스카이트의 양은 증착이 달성되는 시간의 양을 변경시킴으로써 제어될 수 있다. 보통, (단일 소스의 경우 또는 이중 소스의 경우 중 어느 하나였의) 증기 증착은 5 내지 60분 동안 또는 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다. 증착 시간은 사용된 증발 속도에 종속될 것이다. 종종, 제2 컴포넌트의 과다가 바람직하며, 증착된 상기 제1 반응체 및 상기 제2 반응체의 몰농도 (molar) 비율은 1:1 내지 1:16이며, 또는 1:4 내지 1:16이다. 증기 증착은 원하는 레이어 두께가 얻어질 때에 중단될 수 있다.
- [0556] 증기 증착은 보통은 10⁻⁴ mbar 보다 작은 압력, 예를 들면, 10⁻⁵ mbar 보다 작은 압력을 가진 챔버에서 수행되는 것이 일반적이다. 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 증기 증착에 의해서 배치하는 상기단계는: (iii) 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 가열하여 그래서 생산되게 하는 단계를 포함한다.
- [0557] 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 가열하는 단계는 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 불활성 환경에서 가열하는 단계를 포함한다. 보통, 페로브스카이트의 고체 레이어가 가열되는 온도는 섭씨 150도를 넘

지 않는다. 그래서, 페로브스카이트의 고체 레이어는 섭씨 30도 내지 섭씨 150도의 온도에서 가열되며, 바람직하게는 섭씨 40도 내지 섭씨 110도의 온도에서 가열된다. 페로브스카이트의 고체 레이어는 원하는 반도체 특성들을 가질 때까지는 상기 온도에서 가열될 수 있을 것이다. 대개, 페로브스카이트의 고체 레이어는 약 30분동안 가열되며, 바람직하게는 적어도 1시간 동안 가열된다. 몇몇의 실시예들에서, 페로브스카이트의 고체 레이어는 원하는 반도체 특성들이 얻어질 때까지 가열되며, 이는 전도성 및 고유 저항을 측정하기 위한 통상적인 방법들에 의해서 측정될 수 있다. 페로브스카이트의 고체 레이어는 몇몇의 경우들에서는 색상 변화가 얻어질 때까지 가열되며, 이 색상 변화는 원하는 반도체 특성들이 얻어진 것을 표시한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 페로브스카이트의 경우에, 상기 색상 변화는 보통은 노란색으로부터 갈색으로 변하는 것이 일반적이다.

[0558] 상기 제2 영역은 제1 컴파운드 (제1 페로브스카이트 선구체)의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 배치하고, 그리고 그 후에 그 배치된 레이어를 제2 컴파운드 (제2 페로브스카이트 선구체)의 용액으로 처리하는 것을 포함하는 방법에 의해서 상기 제1 영역 상에 배치될 수 있을 것이다. 이것은 "2개 단계 방법"으로서 언급될 수 있다. 제1 페로브스카이트 선구체의 고체 레이어는 진공 증착에 의해서 배치될 수 있을 것이다. 그러면 이 고체 레이어는 제2 페로브스카이트 선구체의 용액으로 처리된다. 이 용액 내 상기 제2 선구체는 제1 페로브스카이트 선구체의 현존하는 고체 레이어와 반응하여 페로브스카이트의 고체 레이어를 생산한다. 예를 들면 제1 페로브스카이트 선구체의 고체 레이어를 상기 제2 페로브스카이트 선구체를 포함하는 용액 내에 담가서, 제1 페로브스카이트 선구체 용액의 고체 레이어는 상기 제2 페로브스카이트 선구체를 포함하는 용액으로 처리될 수 있다. 상기 제2 페로브스카이트 선구체를 포함하는 용액을 제1 페로브스카이트 선구체의 고체 레이어 상에 배치시킴으로써, 제1 페로브스카이트 선구체의 고체 레이어는 또한 처리될 수 있다.

[0559] 제1 페로브스카이트 선구체는 (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드이며, 제2 페로브스카이트 선구체는 (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드이다. 상기 제1 및 제2 양이온들은 여기에서는 페로브스카이트에 대해서 보통은 정의된 것이며, 상기 제1 및 제2 음이온들은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 여기에서는 제1 및 제2 음이온들에 대해서 정의된 것일 수 있다.

[0560] 일 실시예에서, 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (b) 단계는:

[0561] (i) 제1 페로브스카이트 선구체 (precursor) 컴파운드를 포함하는 증기를 상기 제1 영역 상에 노출시키고, 상기 증기를 상기 제1 영역 상으로 증착시키도록 허용하여, 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하는 단계; 및

[0562] (ii) 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드의 결과인 고체 레이어를 제2 페로브스카이트 선구체 컴파운드를 포함하는 용액으로 처리하며, 그럼으로써 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드와 상기 제2 페로브스카이트 선구체 컴파운드를 반응시켜서 개방 공극물을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어를 생산하는 단계를 포함하며,

[0563] 이 경우에:

[0564] 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드는 (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하며 상기 제2 페로브스카이트 선구체 컴파운드는 (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함한다.

[0565] 상기 제1 양이온, 제1 음이온, 제2 양이온 및 제2 음이온은 페로브스카이트에 대해 여기에서 설명된 것과 같을 수 있다.

[0566] 몇몇의 경우들에서, 상기 제1 양이온은 금속 양이온일 것이다. 몇몇의 경우들에서 여기에서 상기 제2 양이온은 유기 양이온일 것이다. 따라서, 상기 제1 컴파운드는 (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함할 수 있으며; 그리고 상기 제2 컴파운드는 (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 양이온은 2가 금속 양이온이다. 예를 들면, 상기 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 으로부터 선택된 양이온일 수 있다. 이 양이온들 중에서, 상기 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+} 인 것이 바람직하다.

[0567] 상기 제1 음이온 및 제2 음이온은 상이하거나 또는 상이할 수 있으며, 임의의 음이온들일 수 있지만, 할로젠 이온들 (예를 들면, 플루오르화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물) 또는 칼코게니드 이온들 (예를 들면, 황화물, 셀레니드 및 텔루르 화합물)로부터 선택되는 것이 보통이다.

[0568] 종종, 생산된 페로브스카이트는 혼성 할로젠 또는 혼성 칼코게니드 페로브스카이트일 것이며, 상기 제1 및 제2

음이온들은 할로젠 이온들 또는 칼코게니드 이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다.

- [0569] 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들이다. 보통은, 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이다. 예를 들면, 상기 제1 음이온 및 제2 음이온은 다음과 같은 쌍들 중 하나일 수 있다: (제1 음이온:제2 음이온): (플루오르화물:염화물), (염화물:플루오르화물), (플루오르화물:브롬화물), (브롬화물:플루오르화물), (플루오르화물:요오드화물), (요오드화물:플루오르화물), (염화물:브롬화물), (브롬화물:염화물), (염화물:요오드화물), (요오드화물:염화물), (브롬화물:요오드화물) 또는 (요오드화물:브롬화물).
- [0570] 상기 유기 양이온은 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, $(R_5NH_3)^+$, 또는 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 으로부터 선택될 수 있으며, 이 경우 R_1 내지 R_8 은 위에서 정의된 것일 수 있다.
- [0571] 종종, 상기 제1 컴파운드는 화학식 BX_2 를 가지며, 상기 제2 컴파운드는 화학식 AX' 를 가지며, 이 경우에,
- [0572] 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+} , Yb^{2+} 및 Eu^{2+} 로부터 선택된 음이온이며,
- [0573] X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 로부터 선택된 음이온이며,
- [0574] A는 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 의 양이온이며, 이 경우: R_5 는 수소, 또는 치환되지 않은 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬이며,
- [0575] X'는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 로부터 선택된 음이온이며,
- [0576] X 및 X'은 동일하거나 상이한 음이온들이다.
- [0577] 종종, 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드는 납 플루오르화물, 납 염화물, 납 브롬화물, 납 요오드화물, 주석 플루오르화물, 주석 염화물, 주석 브롬화물, 또는 주석 요오드화물로부터 선택될 수 있다. 보통은, 그것은 납 염화물 또는 납 요오드화물이다. 종종, 상기 제2 페로브스카이트 선구체 컴포넌트는 메틸암모늄 플루오르화물, 메틸암모늄 염화물, 메틸암모늄 브롬화물, 메틸암모늄 요오드화물, 에틸암모늄 플루오르화물, 에틸암모늄 염화물, 에틸암모늄 브롬화물, 또는 에틸암모늄 요오드화물로부터 선택된다. 보통은, 상기 제2 페로브스카이트 선구체 컴포넌트는 메틸암모늄 요오드화물이다.
- [0578] 보통은, 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드의 증기 증착은 상기 제1 컴파운드의 고체 레이어가 원하는 두께, 예를 들면, 10 nm 부터 100 μm 까지, 또는 더 일반적으로는 10 nm 부터 10 μm 까지의 두께를 가질 때까지 계속되도록 허용된다. 바람직하게는, 상기 증기 증착은 상기 제1 컴파운드의 고체 레이어가 50 nm부터 1000 nm 까지의, 또는 예를 들면 100 nm부터 700 nm까지의 두께를 가질 때까지 계속되도록 허용된다. 예를 들면, 약 100 nm 내지 300 nm의 상기 제1 컴파운드가 상기 제1 영역 상에 증착될 때까지 증착이 계속될 수 있을 것이다.
- [0579] 상기 증기 증착은 상기 제1 페로브스카이트 선구체의 고체 레이어가 100 nm부터 100 μm 까지, 또는, 100 nm 부터 700 nm 까지의 두께를 가질 때까지 계속될 수 있다.
- [0580] 상기 제1 컴파운드의 증발 속도는 0.1 내지 10 $\text{\AA}/s$, 또는 1 내지 5 $\text{\AA}/s$ 이다.
- [0581] 그리고 (옵션으로 유기 양이온을 포함하는) 상기 제2 반응체의 증발 속도는 1 내지 20 $\text{\AA}/s$ 이며, 또는 1 내지 10 $\text{\AA}/s$ 이다. 증기 증착은 보통은 10^{-4} mbar 보다 작은 압력, 예를 들면, 10^{-5} mbar 보다 작은 압력을 가진 챔버에서 수행되는 것이 일반적이다. 상기 제1 컴파운드가 증발되는 온도는 섭씨 200도 내지 섭씨 500도이며, 또는 섭씨 250도 내지 섭씨 350도이다.
- [0582] 보통, 상기 제2 영역의 형성을 허용하기 위해서 상기 제1 컴파운드의 결과인 고체 레이어를 제2 컴파운드를 포함하는 용액에 노출시키는 단계 (iii)은 상기 제1 컴파운드의 고체 레이어를 포함하는 기판을 상기 제2 컴파운드를 포함하는 용액에 상기 제2 영역, 즉, 개방 공극률을 가지지 않은 반도체 페로브스카이트의 레이어를 형성 하기에 충분한 시간동안 담그는 것을 포함한다. 단계 (iii)은 상기 제1 컴파운드의 고체 레이어를 포함하는 기판을 상기 제2 컴파운드를 포함하는 용액에 1 내지 60분 동안, 또는 5 내지 15분 동안 담그는 것을 포함할 수 있다. 상기 제1 컴파운드의 고체 레이어를 포함하는 기판을 제2 컴파운드를 포함하는 용액에 담그는 것은 답-코

팅 (dip-coating)으로서 언급될 수 있을 것이다.

- [0583] 상기 제2 페로브스카이트 선구체 컴파운드를 포함하는 용액은 솔벤트 및 상기 제2 컴파운드를 포함한다. 상기 솔벤트는 여기에서 정의된 임의의 솔벤트일 수 있다. 상기 솔벤트는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), 에탄올 또는 이소프로판올 (isopropanol)일 수 있다. 상기 솔벤트는 이소프로판올일 수 있다. 상기 솔벤트 내 상기 제2 컴파운드의 농도는 5 내지 50 mg/ml 또는 10 내지 30 mg/ml일 수 있다.
- [0584] (예를 들어 딥 코팅에 의해서) 상기 제2 영역 형성을 허용하기 위해 상기 제1 페로브스카이트 선구체 컴파운드의 상기 결과인 고체 레이어를 제2 컴파운드를 포함한 용액에 노출시킨 이후에, 상기 기판은 가열냉각 (anneal)될 수 있다. 예를 들면, 상기 기판은 섭씨 80도 내지 섭씨 200도로 또는 섭씨 100도부터 섭씨 150도까지 가열될 수 있다. 상기 기판은 1분부터 60분 동안, 또는 5 내지 15분 동안 가열될 수 있다. 상기 기판은 질소 대기에서 가열냉각될 수 있다.
- [0585] 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하기 위해서 용액 증착 방법들이 사용될 수 있을 것이다. 그래서, 몇몇의 실시예들에서, 상기 제1 영역 상에 상기 제2 영역을 배치하는 상기 (b) 단계는:
- [0586] (i) 하나 이상의 선구체 용액들을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계로서, 상기 하나 이상의 선구체 용액들은: 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트, 또는 하나 이상의 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체들을 포함하는, 배치 단계; 그리고
- [0587] (ii) 페로브스카이트의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에서 생산하기 위해 상기 하나 이상의 솔벤트들을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0588] 다시, 상기 페로브스카이트는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해서 위에서 설명된 페로브스카이트 중 어느 하나일 수 있으며, 이전에 정의된 것과 같이 화학식 (I), (IA) 또는 (II)의 페로브스카이트인 것이 보통이다.
- [0589] 또한, 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 하나 또는 그 이상의 반응체들은 상기 페로브스카이트 컴파운드를 합성하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 설명된 반응체 유형들을 포함할 수 있을 것이다.
- [0590] 그래서, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0591] (a) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0592] (b) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며,
- [0593] 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 설명된 것이다.
- [0594] 더 특별하게는, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0595] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0596] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며,
- [0597] 이 경우 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들 또는 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이며, 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 정의된 것과 같다. 상기 유기 양이온은 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 정의된 것과 같을 수 있다.
- [0598] 예를 들면, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0599] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 할로젠 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0600] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 할로젠 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제1 및 제2 할로젠 음이온들은 상이한 할로젠 음이온들이며, 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드를 생산하기 위한 프로세스에 대해서 이전에 정의된 것이다.
- [0601] 예를 들면, 증착된 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 이며, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 (a) PbI_2 , 및 (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 를 포함하는 것이 보통이다.
- [0602] 보통, 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (b) 단계는:

- [0603] (i) 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트를 포함하는 선구체 용액을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 및
- [0604] (ii) 페로브스카이트의 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에 생산하기 위해 상기 솔벤트를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0605] 상기 페로브스카이트는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해서 위에서 설명된 페로브스카이트 중 어느 하나일 수 있으며, 보통은 위에서 정의된 것과 같이 화학식 (I), (IA) 또는 (II)의 페로브스카이트인 것이 보통이다.
- [0606] 대개, (i) 선구체 용액을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계, 그리고 (ii) 상기 솔벤트를 제거하는 단계는 상기 선구체 용액 또는 용액들을 상기 제1 영역 상으로 스핀 코팅 (spin coating)하거나 또는 슬롯-염료-코팅 (slot-dye-coating)하는 것을 포함하여, 상기 제1 영역 상에 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 생산하도록 한다. 보통은, 상기 코팅은 불활성 환경, 예를 들면, 질소 하에서 수행된다. 상기 스핀 코팅은 1000 내지 2000 rpm의 속도로 수행되는 것이 보통이다. 상기 스핀 코팅은 30초 내지 2분 동안 수행되는 것이 보통이다.
- [0607] 상기 선구체 용액 또는 용액들은 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 상기 제1 영역 상에서 생산하기 위해서 스핀 코팅에 의해서 상기 제1 영역 상으로 배치될 수 있다.
- [0608] 상기 선구체 용액 또는 용액들을 상기 제1 영역 상으로 배치하고 그리고 솔벤트 또는 솔벤트들을 제거하는 상기 단계들은 상기 페로브스카이트의 고체 레이어가 원하는 두께, 예를 들면, 10 nm 내지 100 μm 의 두께, 더 일반적으로, 10 nm부터 10 μm 까지의 두께를 가질 때까지 수행된다. 예를 들면, 상기 선구체 용액 또는 용액들을 상기 제1 영역 상으로 배치하고 그리고 솔벤트 또는 솔벤트들을 제거하는 상기 단계들은 상기 페로브스카이트의 고체 레이어가 50 nm 내지 1000 nm의 두께를, 또는 예를 들면 100 nm부터 700 nm까지의 두께를 가질 때까지 수행될 수 있을 것이다.
- [0609] 상기 선구체 용액 또는 용액들을 상기 제1 영역 상으로 배치하고 그리고 솔벤트 또는 솔벤트들을 제거하는 상기 단계들은 상기 페로브스카이트의 고체 레이어가 100 nm 내지 100 μm 의 두께를, 또는 예를 들면 100 nm부터 700 nm까지의 두께를 가질 때까지 수행될 수 있을 것이다.
- [0610] (용액 증착에 의해서) 상기 제1 영역 상에 상기 제2 영역을 배치하는 상기 단계는 대개는: (iii) 상기 페로브스카이트의 고체 레이어를 가열하고 그래서 생산되도록 하는 단계를 더 포함하는 것이 보통이다.
- [0611] 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 가열하는 단계는 불활성 환경에서 상기 페로브스카이트의 상기 고체 레이어를 가열하는 단계를 포함한다. 보통, 페로브스카이트의 고체 레이어가 가열되는 온도는 섭씨 150도를 넘지 않는다. 그래서, 페로브스카이트의 고체 레이어는 섭씨 30도 내지 섭씨 150도의 온도에서 가열되며, 바람직하게는 섭씨 40도 내지 섭씨 110도의 온도에서 가열된다. 페로브스카이트의 고체 레이어는 원하는 반도체 특성들을 가질 때까지는 상기 온도에서 가열될 수 있을 것이다. 보통, 페로브스카이트의 고체 레이어는 약 30분 동안 가열되며, 바람직하게는 적어도 1시간 동안 가열된다. 몇몇의 실시예들에서, 페로브스카이트의 고체 레이어는 원하는 반도체 특성들이 얻어질 때까지 가열되며, 이는 전도성 및 고유 저항을 측정하기 위한 통상적인 방법들에 의해서 측정될 수 있다. 페로브스카이트의 고체 레이어는 몇몇의 경우들에서는 색상 변화가 얻어질 때까지 가열되며, 이 색상 변화는 원하는 반도체 특성들이 얻어진 것을 표시한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 페로브스카이트의 경우, 상기 색상 변화는 보통은 노란색으로부터 갈색으로 변하는 것이 일반적이다.
- [0612] (예를 들면, 생산되고 있는 상기 디바이스의 광활성 영역이 어떤 골격 물질도 가지고 있을 않을 때에) 본 발명의 상기 프로세스의 몇몇의 실시예들에서, 상기 제2 영역은 개방 공극률이 없는 상기 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어로 구성된다.
- [0613] 본 발명의 상기 프로세스의 몇몇의 실시예들에서, 그러나, 상기 광활성 영역은:
- [0614] 상기 n형 영역;
- [0615] 상기 p형 영역; 및
- [0616] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된:
- [0617] (i) 골격 물질 (scaffold material) 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0618] (ii) 상기 제1 레이어 상에 배치된 캐핑 (capping) 레이어를 포함하며,
- [0619] 상기 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며,

- [0620] 이 경우 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며,
- [0621] 그리고 상기 프로세스는
- [0622] (a) 상기 제1 영역을 제공하는 단계를 포함하며,
- [0623] (b) 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며, 상기 제2 영역은:
- [0624] (i) 골격 물질 및 페로브스카이트 반도체를 포함하는 제1 레이어; 및
- [0625] (ii) 상기 제1 레이어 상의 캐핑 레이어를 포함하며, 이 캐핑 레이어는 개방 공극률을 가지지 않은 페로브스카이트 반도체의 상기 레이어이며, 상기 캐핑 레이어 내 페로브스카이트 반도체는 상기 제1 레이어 내 페로브스카이트 반도체와 접촉하며; 그리고
- [0626] (c) 상기 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함한다.
- [0627] 일반적으로, 상기 골격 물질은 다공성이며, 상기 제1 레이어는 상기 골격 물질을 기공들 내에 배치된 상기 페로브스카이트 반도체를 포함한다. 그래서, 일반적으로, 이 실시예에서, 상기 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (b) 단계는:
- [0628] (i) 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 및
- [0629] (ii) 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 상기 골격 물질의 기공들에 배치하는 단계 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 상기 제1 레이어 상으로 더 배치하는 단계를 포함한다. 보통, 상기 페로브스카이트를 상기 골격 물질의 기공들에 "배치하는" 것 그리고 상기 페로브스카이트를 상기 제1 레이어 상으로 "더 배치하는" 것은, 예를 들면, 용액 증착 단계에 의해서 또는 증기 증착에 의해서 단일의 단계에서 같이 수행된다. 그것들은 용액 증착에 의해서 수행되는 것이 보통이다.
- [0630] 보통은, 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 단계 (i)은:
- [0631] 상기 골격 물질, 하나 이상의 솔벤트들, 및 옵션으로 접합제를 포함하는 골격 구성물을 상기 제1 영역 상으로 배치하는 단계; 및
- [0632] 상기 솔벤트를 제거하고 그리고 접합제가 존재하면 그 접합제를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0633] 상기 접합제는 예를 들면 에틸 셀룰로스와 같은 중합 접합제인 것이 보통이다.
- [0634] 이 단계는 상기 골격 구성물을 상기 제1 영역 상으로 스크린 프린팅, 닥터 블레이딩 (doctor blading), 슬롯-염료-코팅 (slot-dye-coating) 또는 스핀 코팅하는 단계를 포함한다.
- [0635] 상기 필름들은 그 후에 가열되며, 존재하는 중합 접합제를 붕괴시키고 제거하기 위해서 보통 섭씨 약 500도의 온도로 가열하거나 (그리고 대개는 약 30분 동안 그 온도에서 유지한다) (고온 소결 (sintering)), 또는 접합제가 없는 경우에는, 그 필름들은 보통은 약 섭씨 120도로 가열되며, 그 온도에서 약 90분 동안 유지된다 (저온 소결). 상기 기판들은 그러면 페로브스카이트 용액 증착을 위해서 준비되게 냉각되는 것이 보통이다.
- [0636] 그래서, 대개는, 상기 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치시키는 단계 (i)은 상기 골격 구성물을 가열하는 단계를 더 포함한다.
- [0637] 상기 메소포로스 골격 레이어의 저온 프로세싱에 중요한 것은 증착 동안에 나노입자 페이스트 (nanoparticle paste) 내에 열-저하 중합 접합제가 없어야 한다는 것이다. 대신에, 나노입자들은 하나 또는 그 이상의 솔벤트들 내 콜로이드 분산으로부터 증착된다. 저온에서, 입자들 사이의 점착 (adhesion) 그리고 기판으로의 점착은 표면 수산화물 그룹들의 탈수에 의해서 계속되는 것으로 생각되어진다 [T. Miyasaka et al., Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, p. A455, 2007]. 본 발명자들은 상이한 점도들 및 비등점들을 가진 두 개의 솔벤트들을 분산에서 믹싱하여 공극률이 조절될 수 있다는 것을 또한 보여준다.
- [0638] 그래서, 바람직한 실시예에서, 상기 골격 물질은 접합제를 포함하지 않으며, 상기 골격 구성물이 가열되는 온도는 섭씨 150도를 초과하지 않는다.
- [0639] 그래서, 보통은, 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (i) 단계는:
- [0640] 상기 골격 물질 및 하나 이상의 솔벤트를 포함하는 골격 구성물을 상기 제1 영역 상으로 배치하는 단계; 및
- [0641] 상기 하나 이상의 솔벤트를 제거하는 단계를 포함한다.

- [0642] 보통은, 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (i) 단계는 섭씨 150도를 초과하지 않는 온도로 상기 골격 구성물을 가열하는 단계를 더 포함한다. 보통은, 상기 골격 구성물은 섭씨 60도부터 섭씨 150도까지의 온도로 가열된다. 상기 골격 구성물은 적합한 시간 동안, 예를 들면, 모든 솔벤트들이 제거될 때까지 상기 온도로 가열된다. 보통은, 상기 골격 구성물은 적어도 30분 동안, 더 일반적으로는 적어도 1시간 동안, 또는 적어도 90분 동안 상기 온도로 가열된다.
- [0643] 대개, 골격 물질을 상기 제1 영역 상에 배치하는 상기 (i) 단계는 상기 제1 영역 상에 배치된 상기 골격 물질의 두께가 5 nm 부터 1000 nm 까지, 바람직하게는 30 nm부터 200 nm 까지일 때까지 수행된다.
- [0644] 골격 구성물에 사용된 상기 골격 물질은 본 발명의 광전자 디바이스에 대해서 위에서 정의된 것과 같을 수 있다. 종종, 사용된 상기 골격 물질은 티타니아 (titania) 또는 알루미늄이다.
- [0645] 상기 골격 구성물에 사용된 하나 또는 그 이상의 솔벤트들은 상이한 점도들 및 비등점들을 가진 혼합물, 예를 들면, 상이한 점도들 및 비등점들을 가진 두 개의 솔벤트들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상이한 점도들 및 비등점들을 가진 둘 또는 그 이상의 솔벤트들을 사용하는 것은 유리하며, 이는 본 발명자들이 상기 제1 영역 상에 배치된 상기 골격 물질의 공극률이 둘 또는 그 이상의 솔벤트들의 비율을 변경하여 조절될 수 있다는 것을 보여 주었기 때문이다. 상기 둘 또는 그 이상의 솔벤트들은 예를 들면 둘 또는 그 이상의 상이한 알코올들을, 예를 들면, 두 개의 상이한 알코올들을 포함한다. 그래서, 예를 들면, 그 둘 또는 그 이상의 솔벤트들은 에탄올, 프로판올, 부타놀 및 테르피네올 (terpineol)로부터, 또는 에탄올, 이소-프로판올, 터트-부타놀 (tert-butanol) 및 테르피네올로부터 선택된 두 가지 솔벤트들을 포함할 수 있다.
- [0646] 보통은, 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 골격 물질의 기공들로 배치하고 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 제1 레이어 상으로 상기 페로브스카이트를 더 배치하는 단계 (ii)는 상기 캐핑 레이어가 원하는 두께, 예를 들면, 10 nm 내지 100 μm 의 두께, 더 일반적으로는 10 nm 부터 10 μm 까지의 두께, 바람직하게는 50 nm 내지 1000 nm, 또는 예를 들면 100 nm 부터 700 nm까지의 두께를 가질 때까지 수행된다.
- [0647] 용액 증착 방법들은 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 골격 물질의 기공들로 배치하고 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 제1 레이어 상으로 상기 페로브스카이트를 더 배치하기 위해서 사용될 수 있을 것이다. 그래서, 몇몇의 실시예들에서, 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 골격 물질의 기공들로 배치하고 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 제1 레이어 상으로 상기 페로브스카이트를 더 배치하는 상기 단계 (ii)는:
- [0648] 하나 이상의 선구체 용액들을 골격 물질 상으로 배치하는 단계를 포함하며, 상기 하나 이상의 선구체 용액들은: 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트, 또는 하나 이상의 솔벤트들에 용해된 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 하나 이상의 반응체들을 포함하며; 그리고
- [0649] 골격 물질의 기공들 내에서 고체 페로브스카이트를 그리고 상기 제1 레이어 상에 배치된 페로브스카이트의 고체 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 하나 이상의 솔벤트들을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0650] 상기 페로브스카이트는 본 발명의 광전자 디바이스를 위해서 위에서 설명된 페로브스카이트들 중 하나일 수 있으며, 위에서 정의된 것과 같은 화학식 (I), (IA) 또는 (II)의 페로브스카이트인 것이 보통이다.
- [0651] 또한, 상기 페로브스카이트를 생산하기 위한 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 상기 페로브스카이트 컴파운드들을 합성하기 위한 프로세스에 대해 위에서 설명된 반응체 유형들을 포함할 수 있다.
- [0652] 그래서, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0653] (a) (i) 제1 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0654] (b) (i) 제2 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며,
- [0655] 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 설명된 것이다.
- [0656] 더 특별하게는, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0657] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0658] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며,

- [0659] 이 경우 상기 제1 및 제2 음이온들은 할로젠 음이온들 또는 칼코게니드 음이온들로부터 선택된 상이한 음이온들이며, 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드들을 생산하기 위한 프로세스에 대해서 위에서 정의된 것과 같다.
- [0660] 예를 들면, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은:
- [0661] (a) (i) 금속 양이온 및 (ii) 제1 할로젠 음이온을 포함하는 제1 컴파운드; 그리고
- [0662] (b) (i) 유기 양이온 및 (ii) 제2 할로젠 음이온을 포함하는 제2 컴파운드를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제1 및 제2 할로젠 음이온들은 상이한 할로젠 음이온들이며,
- [0663] 이는 본 발명의 광전자 디바이스에서 사용된 페로브스카이트 컴파운드를 생산하기 위한 프로세스에 대해서 이전에 정의된 것이다.
- [0664] 예를 들면, 증착되고 있는 상기 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 이며, 상기 하나 또는 그 이상의 반응체들은 (a) PbI_2 , 및 (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 를 포함하는 것이 보통이다.
- [0665] 보통, 상기 제1 레이어를 생산하기 위해서 상기 페로브스카이트를 골격 물질의 기공들로 배치하고 그리고 상기 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 제1 레이어 상으로 상기 페로브스카이트를 더 배치하는 상기 단계 (ii)는:
- [0666] 솔벤트에 용해된 상기 페로브스카이트를 포함하는 선구체 용액을 골격 물질 상으로 배치하는 단계; 그리고
- [0667] 골격 물질의 기공들 내에서 고체 페로브스카이트를 그리고 상기 제1 레이어 상에 배치된 페로브스카이트의 고체 캐핑 레이어를 생산하기 위해서 상기 솔벤트를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0668] 상기 페로브스카이트는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해서 위에서 설명된 페로브스카이트 중 어느 하나일 수 있으며, 보통은 위에서 정의된 것과 같은 화학식 (I), (IA) 또는 (II)의 페로브스카이트인 것이 보통이다.
- [0669] 대개, 상기 골격 물질 상으로 선구체 용액을 배치하고, 그리고 솔벤트 또는 솔벤트들을 제거하는 상기 단계들은 상기 선구체 용액 또는 용액들을 상기 골격 물질 상으로 스핀 코팅하거나 또는 슬롯-염료-코팅하여, 골격 물질의 기공들 내에서 고체 페로브스카이트를 그리고 상기 제1 레이어 상에 배치된 페로브스카이트의 상기 고체 캐핑 레이어를 생산하는 단계를 포함한다. 보통은, 상기 코팅은 불활성 환경에서, 예를 들면 질소 하에서 수행된다. 상기 스핀 코팅은 예를 들면 1000 부터 2000 rpm 까지의 속도에서 수행될 수 있다. 그 스핀 코팅은 보통은 30초 내지 2분 동안 수행된다.
- [0670] 상기 골격 물질 상으로 선구체 용액을 배치하고, 그리고 솔벤트 또는 솔벤트들을 제거하는 상기 단계들은 상기 페로브스카이트의 고체 캐핑 레이어가 원하는 두께, 예를 들면, 10 nm 내지 100 μm 의 두께, 또는 더 일반적으로는 10 nm 내지 10 μm , 또는, 예를 들면, 50 nm 부터 1000 nm 까지, 바람직하게는 100 nm 부터 700 nm 까지의 두께를 가질 때까지 수행된다.
- [0671] 보통, 상기 제1 영역 상에 상기 제2 영역을 배치하는 상기 (b) 단계는: (iii) 상기 페로브스카이트를 가열하는 단계를 더 포함한다. 상기 페로브스카이트를 가열하는 상기 단계는 상기 페로브스카이트를 불활성 환경에서, 예를 들면, 질소 하에서 가열하는 단계를 포함한다. 보통, 페로브스카이트가 가열되는 온도는 섭씨 150도를 초과하지 않는다. 그래서, 페로브스카이트는 섭씨 30도 내지 섭씨 150도의 온도에서 가열되며, 바람직하게는 섭씨 40도 내지 섭씨 110도의 온도에서 가열된다. 상기 페로브스카이트는 원하는 반도체 특성들을 가질 때까지는 상기 온도에서 가열될 수 있을 것이다. 대개, 상기 페로브스카이트는 약 30분동안 가열되며, 바람직하게는 적어도 1시간 동안 가열된다. 몇몇의 실시예들에서, 페로브스카이트는 원하는 반도체 특성들이 얻어질 때까지 가열되며, 이는 전도성 및 고유 저항을 측정하기 위한 통상적인 방법들에 의해서 측정될 수 있다. 상기 페로브스카이트는 몇몇의 경우들에서는 색상 변화가 얻어질 때까지 가열되며, 이 색상 변화는 원하는 반도체 특성들이 얻어진 것을 표시한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 페로브스카이트의 경우에, 상기 색상 변화는 보통은 노란색으로부터 갈색으로 변하는 것이 일반적이다.
- [0672] 보통, 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스에서, 상기 제1 영역이 상기 제1 전극 상에 배치된다. 즉, 상기 제1 영역은 대개는 제1 전극 상에 이미 배치된다.
- [0673] 그러나 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스는:
- [0674] 상기 제1 영역을 제1 전극 상에 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0675] 이 단계는 제2 영역을 제1 영역 상에 배치하는 단계 이전에 수행되는 것이 보통이다.
- [0676] 상기 제1 및 제2 전극들은 아노드 및 캐소드이며, 그것들 중 하나 또는 둘 모두는 투명하여, 광의 진입을 허용한다. 상기 제1 전극 및 제2 전극을 선택하는 것은 구조 유형에 종속될 수 있다.
- [0677] 보통, 상기 제2 영역이 그 위에 배치되는 제1 전극은 주석 산화물이며, 더 일반적으로는 플루오르-도핑된 주석 산화물 (fluorine-doped tin oxide (FTO))이며, 이것은 대개는 투명하거나 또는 반-투명 물질이다. 그래서, 상기 제1 전극은 대개는 투명 또는 반-투명하며, 보통은 FTO를 포함한다. 대개, 상기 제1 전극의 두께는 200 nm 내지 600 nm이며, 더 일반적으로는, 300 내지 500 nm 이다. 예를 들면, 그 두께는 400 nm 일 수 있다. 보통은, 상기 FTO는 유리 시트 상으로 코팅된다. 종종, FTO 코팅된 유리 시트들은 아연 파우더 및 산 (acid)으로 에칭되어 원하는 전극 패턴을 생산하도록 한다. 대개 상기 산은 HCl이다. 종종 HCl의 농도는 2 몰농도 (molar)이다. 보통은, 상기 시트들은 청소되며, 어떤 유기 잔류물도 제거하기 위해서 대개는 산소 플라즈마 하에 처리된다. 대개, 산소 플라즈마 하에서의 상기 처리는 1시간보다 작거나 같은 시간 동안이며, 보통은 약 5분 동안이다. 상기 제1 및 제2 전극들은 이전에 설명된 것일 수 있으며, 예를 들면, 상기 제1 전극은 FTO, ITO 또는 AZO를 포함할 수 있다.
- [0678] 상기 제1 영역을 제1 전극 상에 배치하고 그리고 제3 영역을 제2 영역 상에 배치하는 단계들은 p형 및 n형 영역들을 증착하는 것, 즉, 하나 또는 그 이상의 p형 레이어들에 증착하고 그리고 하나 또는 그 이상의 n형 레이어들 상에 증착하는 것을 포함한다. 상기 p형 영역 및 n형 영역, 그리고 하나 이상의 p형 레이어들 및 하나 이상의 n형 레이어들은 이전에 추가로 정의된 것일 수 있다.
- [0679] p형 또는 n형 무기질 컴파운드의 레이어를 증착시키는 단계는 예를 들면 상기 컴파운드 또는 그 컴파운드의 선구체를 스핀 코팅에 의해 또는 슬롯-염료-코팅에 의해서, 또는 스프레이 열분해 (pyrolysis)에 의해서 상기 레이어를 증착시키는 것을 포함한다. 예를 들면, 티타니아의 컴팩트 레이어는 에탄올과 같은 적합한 솔벤트에서 (약한) 산성 티타늄-이소프로폭사이드 (isopropoxide) 졸 (sol)을 스핀코팅함으로써 생산될 수 있다. 그런 졸은 티타늄 이소프로폭사이드 및 무수 에탄올을 무수 에탄올에서 HCl의 용액과 믹싱함으로써 준비될 수 있다. 스핀 코팅 이후에, 상기 레이어는 섭씨 150도를 넘지 않는 온도에서 말려지는 것이 보통이다. 옵션으로, 상기 컴팩트 레이어는 그 후에 대기에서 전열기 상에 섭씨 30분 동안 섭씨 500도로 가열되었다. 대안으로, 그런 컴팩트 레이어는 스프레이 열분해 증착 (spray pyrolysis deposition)에 의해서 생산될 수 있다. 이것은 대개는 섭씨 200 내지 섭씨 300도의 온도에서, 종종 약 섭씨 250의 온도에서 티타늄 디소프로폭사이드 (diisopropoxide) 비스 (bis) (아세트아세토네이트 (acetylacetonate))를 포함하는 용액의 증착을 포함하는 것이 보통이다. 대개 상기 용액은 보통은 1:5 내지 1:20의 비율로, 더 일반적으로는 약 1:10의 비율로 티타늄 디소프로폭사이드 비스 (bis) (아세트아세토네이트 (acetylacetonate)) 및 에탄올을 포함한다.
- [0680] 그런 방법들은 본 발명의 광전자 디바이스들에서 n형 레이어 및 p형 레이어를 생산하기 위해서 다른 p형 또는 n형 무기질 물질들에 적용될 수 있다.
- [0681] 유기성, 분자 또는 중합체 홀 수송자 또는 전자 수송자 물질을 증착하는 것은 적합한 솔벤트에서 상기 물질의 용액을 스핀-코팅함으로써 달성될 수 있을 것이다. p형 홀 수송자인 spiro-OMeTAD 는 예를 들면 클로로벤젠에서 용해되는 것이 보통이다. 대개 클로로벤젠 내에서 spiro-OMeTAD의 농도는 150 내지 225 mg/ml 이며, 더 일반적으로는 그 농도는 약 180 mg/ml 이다. 첨가제가 상기 홀 수송자 또는 전자 수송자 물질에 부가될 수 있다. 그 첨가제는 예를 들면, tBP, Li-TFSi, 이온 액체 또는 혼합된 할로젠들을 가진 이온 액체일 수 있다.
- [0682] 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스는 (d) 제3 영역 상에 제2 전극을 배치하는 단계를 더 포함한다.
- [0683] 대개는, 상기 제2 전극은 높은 일 함수 금속, 예를 들면, 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함하며, 보통은 은을 포함한다. 대개, 그 제2 전극의 두께는 50 nm 내지 250 nm 이며, 더 일반적으로는 100 nm 내지 200 nm 이다. 예를 들면, 상기 제2 전극의 두께는 150 nm 일 수 있다.
- [0684] 상기 제2 전극은 증기 증착에 의해서 상기 제3 영역 상에 배치되는 것이 보통이다. 종종, 제2 전극을 생산하는 단계는 홀 수송 물질을 포함하는 필름을 열 증발기에 위치시키는 것을 포함한다. 대개, 제2 전극을 생산하는 단계는 높은 진공 하에서 새도우 마스크를 통해서 상기 제2 전극을 증착시키는 것을 포함한다. 보통은 상기 진공은 10^{-6} mBar 이다.
- [0685] 상기 제2 전극은, 예를 들면, 100 내지 200 nm의 두께인 전극일 수 있다. 일반적으로, 상기 제2 전극은 150 nm

부터의 두께인 전극이다.

- [0686] 대안으로, 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 상기 프로세스는 역전된 광전자 디바이스를 생산하기 위한 프로세스일 수 있다.
- [0687] 따라서, 본 발명은 광활성 영역을 포함하는 역전된 광전자 디바이스를 생산하기 위한 프로세스를 제공하며, 이 광활성 영역은:
- [0688] 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역;
- [0689] 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역; 및
- [0690] 상기 n형 영역과 상기 p형 영역 사이에 배치된, 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함하며,
- [0691] 상기 프로세스는
- [0692] (a) 제1 영역을 제공하는 단계;
- [0693] (b) 개방 공극률 (open porosity)을 가지지 않은 페로브스카이트 (perovskite) 반도체의 레이어를 포함하는 제2 영역을 상기 제1 영역 상에 배치하는 단계; 그리고
- [0694] (c) 제3 영역을 상기 제2 영역 상에 배치하는 단계를 포함하며,
- [0695] 이 경우:
- [0696] 상기 제1 영역은 적어도 하나의 n형 레이어를 포함하는 n형 영역이며, 상기 제3 영역은 적어도 하나의 p형 레이어를 포함하는 p형 영역이며, 상기 제1 영역은 제1 전극 상에 배치된다.
- [0697] 보통, 상기 제1 전극은 투명 또는 반-투명 물질을 포함한다. 보통은 상기 제1 전극은 투명 도전성 물질, 예를 들면, FTO, ITO 또는 AZO를 포함한다. 바람직하게는, 상기 제1 전극은 FTO를 포함한다. 이 제1 전극은 유리 기판 상에 배치될 수 있을 것이다.
- [0698] 역전된 광전자 디바이스를 생산하기 위한 상기 프로세스에서의 단계들 각각은 광전자 디바이스를 생산하기 위해 본 발명에 따른 프로세스에 대해서 본원에서 정의된 것일 수 있다. 상기 프로세스에서 사용되거나 존재하는 컴포넌트들 각각은 본 발명에 따른 광전자 디바이스에 대해서 정의된 것일 수 있다.
- [0699] 상기 제1 영역은 p형 영역이며, p형 영역에 대해서 본원에서 정의된 것일 수 있다. 종종, 상기 제1 영역은 PEDOT:PSS의 레이어를 포함한다. 상기 증착 프로세스가 상기 p형 레이어를 용해되게 한다면, 크로스링크하는 것은 상기 p형 영역을 불용성으로 만들기 위해서 수행되어, 그것이 상기 제2 영역 상의 증착 동안에 부분적으로 용해되지 않도록 한다. 그러므로, 때로는 PEDOT:PSS의 레이어는 크로스링크된 PEDOT:PSS를 포함한다. 크로스링크하는 것은 루이스 산, 예를 들면, Fe^{3+} 또는 Mg^{2+} 와 같은 금속 양이온을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들면, (a) 단계는 다음을 포함할 수 있다:
- [0700] (i) PEDOT:PSS의 레이어를 포함하는 제1 영역을 제공하는 단계; 그리고
- [0701] (ii) 크로스링크된 PEDOT:PSS를 포함하는 PEDOT:PSS의 레이어를 생산하기 위해서 수성 FeCl_3 로 상기 레이어를 처리하는 단계.
- [0702] 상기 제2 영역은 n형 영역이며, n형 영역에 대해 본원에서 정의된 것일 수 있다. 종종, 상기 n형 영역은 여기에서 정의된 것들과 같은 무기질 n형 반도체의 컴팩트 레이어를 포함한다. 보통은, 상기 n형 영역은 티타늄 2산화물의 컴팩트 레이어를 포함한다. 몇몇의 실시예들에서, 상기 n형 영역은 [60]PCBM의 레이어를 더 포함한다.
- [0703] 그러므로, 몇몇의 실시예들에서, (c) 단계는:
- [0704] (i) 상기 제2 영역 상에 [60]PCBM의 레이어를 배치하는 단계; 및
- [0705] (ii) [60]PCBM의 레이어 상에 티타늄 2산화물의 컴팩트 레이어를 배치하는 단계.
- [0706] 역전된 디바이스에서, 제2 전극은 n형 영역인 제3 영역 상에 배치될 수 있다. 따라서, 상기 프로세스는 다음을 더 포함할 수 있다.
- [0707] (d) 제2 전극을 상기 제3 영역 상에 배치하는 단계.

- [0708] 상기 제2 전극은 상기 제3 전극 상으로 직접 배치될 수 있으며, 또는 사이에 끼인 레이어들이 더 있을 수 있다. 보통은, 상기 제2 전극은 상기 제3 영역과 접촉한다. 상기 제2 전극은 본원에서 정의된 것일 수 있으며, 보통은 금속을 포함한다. 예를 들면, 상기 제2 전극은 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐 또는 백금을 포함할 수 있으며, 보통은 알루미늄, 은 또는 금을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 제2 전극은 은, 금 또는 알루미늄을 포함한다. 예를 들어, n형 영역이 티타늄의 컴팩트 레이어 그리고 [60]PCBM의 레이어를 포함한다면, 상기 제2 전극은 알루미늄을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극은, 비록 그것이 진공 증착에 의해서 보통 배치되었다고 해도, 여기에서 설명된 것과 같은 어떤 기술에 의해서 배치될 수 있을 것이다. 따라서, 상기 제2 전극은 진공 증착에 의해서 배치될 수 있을 것이다. 대안으로, 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스는 탠덤- 또는 다중-정선 광전자 디바이스를 생산하기 위한 프로세스일 수 있으며, 이는 다음을 더 포함한다:
- [0709] (d) 상기 제3 영역 상에 터널 정선 (tunnel junction)을 배치하는 단계;
- [0710] (e) 상기 터널 정선 상에 추가의 광활성 영역을 배치하는 단계로서, 상기 광활성 영역은 위에서 정의된 광활성 영역과 동일하거나 또는 상이한, 단계;
- [0711] (f) 상기 (d) 단계 및 (e) 단계를 옵션으로 반복하는 단계; 및
- [0712] (g) 이전의 단계에서 배치된 상기 추가의 광활성 영역 상에 제2 전극을 배치하는 단계.
- [0713] 본 발명에 따라 탠덤 또는 다중-정선 디바이스를 생산하기 위한 프로세스에서, 상기 추가의 광활성 영역은 본 발명에 따른 탠덤 광전자 디바이스들에 대해서 이전에 정의된 것일 수 있다. 특히, 상기 추가의 광활성 영역은 결정 실리콘의 레이어를 포함할 수 있으며, 또는 CIGS, CIS 또는 CZTSSe의 박막을 포함할 수 있다.
- [0714] 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스의 바람직한 실시예에서, 상기 전체 프로세스는 섭씨 150도의 온도에서 또는 섭씨 150도를 넘지 않는 온도에서 수행된다.
- [0715] 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스에서, 상기 광전자 디바이스는 본 발명의 광전자 디바이스에 대해 이전에 추가로 정의된 것일 수 있다.
- [0716] 본 발명은 광전자 디바이스를 생산하기 위한 본 발명의 프로세스에 의해서 획득가능한 광전자 디바이스를 더 제공한다.
- [0717] 본 발명은 다음의 예들에서 더 설명된다.
- [0719] 예들
- [0721] 디바이스 준비를 위한 실험적 방법들
- [0723] **중합 접합제와 함께 Al_2O_3 준비**
- [0724] 알루미늄 산화물 분산 (aluminum oxide dispersion)은 Sigma-Aldrich로부터 구매되며 (물에서 10%wtr) 그리고 다음의 방식으로 세척되었다: 6시간 동안 7500 rpm에서 원심 분리되었으며, 초음파 탐침으로 Absolute Ethanol (Fisher Chemicals)에서 재분산되었다; 이것은 2초 온, 2초 오프의 사이클로 5분의 전체 초음파 분해 처리를 위해서 동작되었다. 이 프로세스는 3차례 반복되었다.
- [0725] 원래의 분산 (전체 1g Al_2O_3)의 매 10g 을 위해서, 다음의 것들이 추가된다: 3.33 g의 α -terpineol 및 10 % 무게로 에탄올에서 Sigma Aldrich에서 구입한 에틸-셀룰로오스 10 cP 및 46 cP의 50:50 혼합 5g. 각 성분을 추가한 이후에, 상기 혼합을 2분 간 저으며 1분간 초음파 분해를 하여 초음파 탐침으로 초음파 처리를 하며, 2초 온, 2초 오프 사이클을 이용한다. 마지막으로, 그 결과인 혼합물은 회전 증발기로 놓여져서 과도한 에탄올을 제거하고 그리고 닥터 블레이딩 (doctor blading), 스핀-코팅 또는 스크린 프린팅 시에 원하는 두께를 얻도록 한다.
- [0727] 중합 접합제와 함께 TiO_2 페이스트 준비
- [0728] 중합 접합제 (DSL 18NR-T)를 포함하는 티타늄 산화물 분산은 Dyesol에서 구입한 것이다. 그것은 절대 에탄올 (Fisher Chemicals)의 3:1의 무게 비율로 희석된다: 초음파 탐침으로 DSL 18NR-T; 이것은 2초 온, 2초 오프의 사이클로 5분동안 초음파 처리되도록 동작된다.
- [0730] 중합 접합제 없는 Al_2O_3 페이스트 준비

- [0731] 알루미늄 산화물 분산은 Sigma-Aldrich (이소프로판올로 20 % 무게)에서 구입한다. 이것은 이소프로판올의 16배 부피와 등가로 희석된다.
- [0733] 중합 접합제 없는 TiO_2 페이스트 준비
- [0734] 티타늄 2산화물 파우더 (P25)는 (Degussa)에서 구매하며, 20 mg/ml에서 에탄올에서 분산된다. 이것은 에탄올의 16배 부피와 등가로 희석된다.
- [0736] 메틸아모늄 요오드화물 선구체 및 페로브스카이트 선구체 용액 준비
- [0737] 절대 에탄올로 메틸라민 (CH_3NH_2) 33 wt.% 는 무수 에탄올 200 proof (Sigma-Aldrich)에서 질소 환경 하에 1:1 몰농도에서 물에서 하이드로이오딕 (hydroiodic) 산 57 wt. %와 반응했다. 전형적 양들은 24 ml 메틸아민 (methylamine), 10 ml 하이드로이오딕 산 및 100 ml 에탄올. 메틸암모늄 요오드화물 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)의 결정은 회전 증발기를 이용하여 얻어졌다. 흰색 색상의 침전이 형성되어 성공적인 결정화를 표시한다.
- [0738] 그 이후의 페로브스카이트 특성들을 변경시키기 위해서 메틸아민은 에틸아민, n-부틸아민, 터트-부틸아민, 옥틸아민 등과 같은 다른 아민들로 대체될 수 있다. 추가로, 상기 하이드로이오딕 산은 다른 산들로 대체되어 염화수소 산과 같은상이한 페로브스카이트들을 형성하도록 한다.
- [0739] 선구체 용액 메틸암모늄 요오드화물 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 침전 및 납 (II)을 준비하기 위해서, 염화물 (Sigma-Aldrich)이 디메틸폼아미드 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (Sigma-Aldrich)에서 30 vol. %.에서 1:1 몰농도로 용해되었다
- [0741] 기관 및 투명 전극 클리닝 및 에칭
- [0742] 유리 시트들 (TEC 15, 15 Ω/square , Pilkington USA)로 코팅된 플루오르 도핑된 주석 산화물 ($\text{F}:\text{SnO}_2/\text{FTO}$)이 아연 파우더 및 HCl (2M)로 에칭되어, 필요한 전극 패턴을 제시한다. 상기 시트들은 비누 (물 내의 2% Hellmanex), 탈이온화 물, 아세톤, 에탄올로 씻겨지고 그리고 최종적으로는 산소 플라즈마 하에 5분간 처리되어 어떤 유기 잔류물도 제거한다.
- [0744] 컴팩트 TiO_2 레이어 증착
- [0745] 패턴 형성된 FTO 시트들은, 에탄올 내 약산 티타늄-이소프록포사이트 (Sigma-Aldrich) 졸을 스핀코팅함으로써, TiO_2 의 컴팩트 레이어로 코팅되었다. 상기 졸은 0.71:4의 무게 비율에서 티타늄-이소프록포사이트:무수 에탄올을 0.07:4의 무게 비율에서 2 M HCl:무수 에탄올의 산성 용액과 믹싱함으로써 준비되었다. 스핀코팅 이후에 (속도 = 2000 rpm, 가속도 = 2000 rpm/s, 시간 = 60 s), 상기 기관은 10분 동안 전열기에서 섭씨 150도로 건조되었다. 옵션으로, 상기 컴팩트 레이어는 대기에서 전열기 상에서 30분 동안 섭씨 500로 그 후에 가열되었다.
- [0747] 얇은 메소포로스 금속 산화물 레이어 증착
- [0748] 절연 금속 산화물 페이스트 (예를 들면, Al_2O_3 페이스트)는 스크린 프린팅, 닥터 블레이드 코팅 또는 스핀-코팅을 경유하여 적합한 메시, 닥터 블레이드 높이 또는 스핀-속도를 통해서 컴팩트 금속 산화물 레이어의 제일 위에 인가되어, ~ 100 nm의 두께인 필름을 생성한다. 상기 필름들은 그 후에 가열되며, 존재하는 중합 접합제를 붕괴시키고 제거하기 위해서 보통 섭씨 약 500도의 온도로 가열하거나 (그리고 대개는 약 30분 동안 그 온도에서 유지한다) (고온 소결 (sintering)), 또는 접합제가 없는 경우에는, 그 필름들은 보통은 약 섭씨 120도로 가열되며, 그 온도에서 약 90분 동안 유지된다 (저온 소결). 상기 기관들은 그러면 페로브스카이트 용액 증착을 위해서 준비되게 생각된다.
- [0750] 페로브스카이트 선구체의 용액 증착 및 반도체 페로브스카이트 박막의 형성
- [0751] 30%의 부피 농도에서 dimethylformamide (methylammonium iodide lead (II) chloride ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$)) 내 40 ul의 페로브스카이트 선구체 용액은 각 준비된 메소포로스 전극 필름 상에 분배되고 그리고 비활성 질소 환경에서 60초 동안 1500 rpm으로 스핀-코팅된다. 상기 코팅된 필름들은 100도에서 핫플레이트 상에 놓여지고 냉각 이전에 질소에서 60분간 남겨둔다. 100 도에서의 건조 절차 동안에, 그 코팅된 전극은 색상이 노랑에서 어두운 갈색으로 변하여, 반도체 특성을 가진 원하는 페로브스카이트 필름의 형성을 나타낸다.
- [0753] 페로브스카이트 선구체들 상이 증발된 증착 및 반도체 페로브스카이트 박막 형성

- [0754] PbI_2 와 CH_3NH_3Cl 의 1:1 몰농도 비율은 15분간 반죽되어 벌크 페로브스카이트 파우더를 형성한다. 이 형성된 파우더는 12시간 넘는 시간 동안 질소 환경에서 건조되었다. 페로브스카이트 파우더의 도가니는 증발 챔버로 전달되며, 그것은 이어서 짜내어진다. 그 도가니는 300도로 천천히 가열된다. 소스 온도가 100도에 도달할 때에, 서터가 열려서 기판 상으로의 증착을 개시하도록 한다. 히터는 챔버 내에 10^{-4} mbar 의 압력을 유지하기 위해서 주기적으로 스위치 오프된다. 증발은 약 100-300 nm의 박막이 기판 상으로 증착될 때까지 계속된다. 증발에 이어서 증발된 물질을 지닌 기판은 질소 환경에서 1시간 동안 50도로 가열된다.
- [0756] 포마미디늄 (formamidinium) 양전자를 포함하는 페로브스카이트들 준비
- [0757] 암모늄 이온들에 대한 대안으로서, 포마미디늄 (formamidinium) 양전자들이 사용될 수 있다. 포마미디늄 요오드화물 (Formamidinium iodide (FOI)) 및 포마미디늄 브롬화물 (FOBr)은 하이드로이오딕 산 (FOI 용) 또는 하이드로브로믹 산 (FOBr 용)의 3x 몰농도 과다한 에탄올에서 포마미디늄 아세테이트의 0.5 몰농도 용액을 반응시켜서 합성되었다. 상기 산은 실내 온도에서 저어주면서 드롭 식으로 추가되었으며, 그 후에 다시 10분 동안 저었다. 100도에서 말리면서, 노랑-흰색 파우더가 형성되며, 이는 사용하기 이전에 진공 오븐에서 밤새 건조된다. FOPbI3 및 FOPbBr₃ 선구체 용액들을 형성하기 위해서, FOI 및 PbI_2 또는 FOBr 및 $PbBr_2$ 가 1:1 몰 농도 비율인 무수 N,N-dimethylformamide에서 용해되었으며, ml 당 각각의 0.88 밀리몰은 0.88M 페로브스카이트 선구체 용액들을 제시한다. FOPbI3zBr₃(1-z) 페로브스카이트 선구체들을 형성하기 위해서, FOPbI3 및 FOPbBr₃ 0.88M 용액들이 원하는 비율로 만들어지며, 이 경우에 z는 0부터 1까지의 범위이다.
- [0758] 특성적인 필름들 또는 디바이스 제작은 질소-충진된 글로브박스에서 스핀-코팅되었으며, 질소 환경에서 25분 동안 170도에서 가열 냉각되었다.
- [0760] 홀-수송 증착 및 디바이스 어셈블리
- [0761] 사용된 홀 수송 물질은 2,2(,7,7(-tetrakis-(N,N-di-methoxyphenylamine)9,9(-spirobifluorene)) (spiro-OMeTAD, Lumtec, Taiwan) 이며, 이것은 180 mg/ml의 전형적인 농도에서 클로로벤젠에서 용해된다. 터트부틸 피리딘 (tertbutyl pyridine (tBP))은 1:26 μ l/mg tBP:spiro-MeOTAD의 부피 대 질량 비율로 상기 용액에 직접적으로 추가된다. 리튬 비스 (trifluoromethylsulfonyl) 아민 솔트(Li-TFSI) 이온 도펀트는 170 mg/ml에서 아세토니트릴에서 미리-용해되며, 1:12 μ l/mg의 Li-TFSI solution:spiro-MeOTAD에서 홀-수송 용액에 추가된다. 작은 양 (80 μ l)의 spiro-OMeTAD 용액은 각 페로브스카이트 코팅된 필름 각각에 분배되며, 공기 중에서 30초 동안 1500 rpm으로 스핀-코팅된다. 상기 필름들은 그러면 열 증발기에 놓여지며, 그곳에서 200 nm 두께의 은 전극들이 높은 진공 (10^{-6} mBar) 하에서 새도우 마스크를 통해서 증착된다.
- [0763] 연구된 디바이스 변이들
- [0765] 디바이스 구조의 개략적인 것은 도 1a에서 보인다. 이 디바이스는 어떤 고체 기판 물질 (유리, 플라스틱, 금속 포일, 금속 메시 등) 상에도 설치될 수 있다. 도 1a에서, 적어도 하나의 금속 전극들은 투명/반투명해야만 하며 (예를 들면: 도핑되거나 도핑되지 않은 금속 산화물, 페로브스카이트, 중합체, 얇은 금속, 금속 메시 등), 반면에 반대의 전극은 투명/반투명 또는 반사성일 수 있다. 상기 광 흡수 페로브스카이트는 n형, p형 또는 진성일 수 있으며, 하나의 n형 및 하나의 p형 반도체 레이어 (유기, 무기질, 무정형-Si, 페로브스카이트, 하이브리드 유기/무기질 등) 사이에 끼워져 있으며, 이는 각각 선택적인 전자 및 홀 추출을 위한 것이다. 보이는 상기 구조는 역전될 수 있다. 다중정션 셀들은 반복 구조를 쌓음으로써 생산될 수 있다.
- [0766] 본 발명의 상기 디바이스들의 특정 실시예들은 도 1b에서 보이는 특정 구조를 가진다. 사용될 때에, 일반적으로 얇은 금속 산화 레이어는 용액-프로세싱된 페로브스카이트로 투과 가능하여, 상기 페로브스카이트가 전자-선택성 접촉에 직접 접촉하는 것을 확실하게 한다. 연구된 준비 변이들 각각은 표 1에서 요약된다.
- [0767] 표 1은 연구된 레이어들에 대한 변이의 요약이다.

표 1

[0768]

TiO ₂ 컴팩트 레이어 가열 상태들	무정형 금속 산화물 페이스트	메소포로스 산화물 소결 상태들	페로브 스카이트 증착 방법	변이 라벨
섭씨 150도	Al ₂ O ₃ 접합제 있음	섭씨 500도	용액	HT B-Al ₂ O ₃
섭씨 150도	TiO ₂ 접합제 있음	섭씨 500도	용액	HT B-TiO ₂
섭씨 150도	Al ₂ O ₃ 접합제 없음	섭씨 500도	용액	HT Al ₂ O ₃
섭씨 150도	TiO ₂ 접합제 없음	섭씨 500도	용액	HT TiO ₂
섭씨 150도	Al ₂ O ₃ 접합제 없음	섭씨 120도	용액	LT Al ₂ O ₃
섭씨 150도	TiO ₂ 접합제 없음	섭씨 120도	용액	LT TiO ₂
섭씨 150도+ 섭씨 500도	Al ₂ O ₃ 접합제 없음	섭씨 120도	용액	HT C/LT Al ₂ O ₃
섭씨 150도	-	-	용액	LT C
섭씨 150도+ 섭씨 500도	-	-	용액	HT C
섭씨 150도+ 섭씨 500도	-	-	증발	증발

[0769]

결과들 및 논의저온에서 소결된 (sintered) 메소포로스 Al₂O₃ 공극률 제어

[0770]

Al₂O₃의 메소포로스 레이어의 공극률은 상이한 점도들 및 상이한 증발 속도들을 가진 두 솔벤트들을 나노입자 분산에서 믹싱함으로써 제어될 수 있다. 분산 및 솔벤트 제거로부터의 증착 이후에, 공기 및 Al₂O₃의 메소포로스 합성물 박막의 굴절률은 두 컴포넌트들의 용적분률 (volume fraction), 즉, 공극률에 종속한다. 테르피네올 (terpineol) 및 t-부탄올 (t-butanol)의 변하는 내용물과 함께 분산 (dispersion)들을 유리 슬라이드들 상으로 스핀-코팅함으로써 형성된 필름들의 굴절률들은 아래 표 2에서 제시되며, 이는 부피 증가로서 표시된다. 더 낮은 굴절률은 공기의 더 큰 용적분률, 즉, 더욱 다공성 필름이라는 표시이다. 일반적으로 세컨더리 솔벤트를 추가하는 것은 결과인 메소포로스 필름이 공극률을 증가시킨다는 것이 일반적으로 알려져 있다.

[0771]

표 2는 알루미늄 분산으로의 세컨더리 솔벤트의 추가된 부피 증가들의 변하는 양을 이용한 공극률 변이의 요약이며, 결과인 필름의 측정된 굴절률에 의해서 표시된다.

표 2

[0772]

20% by wt Al ₂ O ₃ in IPA (equiv.)	추가된 IPA (equiv.)	추가된Terpineol (equiv.)	추가된 t-Butanol (equiv.)	굴절률
1	1	0	0	1.26
1	1	0.2	0	1.27
1	1	0.5	0	1.24
1	1	1	0	1.21
1	1	0	0.2	1.14
1	1	0	0.5	1.16
1	1	0	1	1.13

[0773]

X-ray 회절 (XRD)연구된 상이한 기반의 변이들을 기초로 한 페로브스카이트 박막들의 X-레이 회절 패턴들도 도 2a에 도시된다. 모든 샘플들은 평면 유리 상에서 준비되었으며, 컴팩트 레이어들 없는 얇은 메소포로스 산화물들이 특정된다. 110 및 220 페로브스카이트 피크들 둘 모두가 우세하며, 이는 이 페로브스카이트에 대한 우리의 이전의 논증들과 합치한다 [Lee et al., Science, Submitted 2012]. 도 2b는 증발될 때에 페로브스카이트의 XRD 패턴을 보여준다. 혼합된 할로젠 페로브스카이트에 대한 대응 피크들은 PbI₂로부터 발생한 것에 추가하여 준

재한다.

[0774] UV-Vis 분광기

[0775] 상이한 기초 변이들을 기반으로 하는 페로브스카이트 박막에 대한 UV vis 패턴들은 도 3에서 보인다. 모든 샘플들은 평면 유리 상에서 준비되었으며, 컴팩트 레이어들이 없는 얇은 메소포로스 산화물들이 특정된다. 스펙트럼들은 정규화된 소멸을 보여준다 ($\epsilon = \log_{10}[I_0/I_1]$). 모든 스펙트럼들은 ~800 nm의 파장에서의 흡수 정후를 보여주며, 페로브스카이트의 존재를 확인시킨다. 비록 PbI_2 에 대응하는 XRD 회절 피크들이 증발된 페로브스카이트에 대해서 관찰되었지만, 상기 UV-vis 스펙트럼은 광의 대부분이 페로브스카이트에 의해서 흡수된다는 것을 표시한다. 상기 스펙트럼들의 형상들은 이 페로브스카이트에 대한 우리의 이전의 논증들과 합치한다 [Lee et al., Science, Submitted 2012].

[0777] 전류-전압 특성들

[0778] 탐구된 각 변이를 나타내는 몇몇 디바이스들의 전류 밀도-전압 (J-V) 특성들이 도 4에서 제시된다. 이 결과들로부터 추출된 파라미터들에 대한 요약은 표 3에서 제시된다. 얇은 산화물 레이어의 두께 (mesoporous) 그리고 표면을 이용하여 측정된 페로브스카이트 캐핑 레이어의 두께 (perovskite cap)가 표 3에서 또한 보인다. 두께 측정들을 위해서, 샘플들은 평면의 유리 상에서 준비되었으며, 그곳에서 컴팩트 레이어들이 없는 얇은 메소포로스 산화물이 특정되다. 이 두께들의 비율은 광 흡수의 대부분은, 홀 수송 물질과 평면형 헥세로정선을 형성하는 캐핑 레이어에서 발생할 것이다.

[0779] 표 3은 대개의 유효 디바이스들의 J-V 특성들로부터 추출된 파라미터들의 요약이다.

표 3

[0780]

디바이스 구조	$t_{\text{mesoporous}}$ (nm)	$t_{\text{perovskite cap}}$ (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	충진 팩터	PCE (%)
HT B- Al_2O_3	83	221	14.69	0.95	0.30	4.24
HT B- TiO_2	251	370	8.76	0.68	0.32	1.92
HT Al_2O_3	91	659	11.60	0.92	0.29	3.14
HT TiO_2	105	298	5.27	0.88	0.28	1.29
HT C	-	303	6.15	0.78	0.27	1.28
HT C/LT Al_2O_3	72	407	15.2	0.92	0.32	4.55
LT Al_2O_3	72	407	4.91	0.94	0.36	1.68
LT TiO_2	104	350	1.68	0.9	0.60	1.19
LT C	-	374	3.00	0.81	0.38	0.92
증발됨	-	100 - 300	5.33	0.73	0.21	0.83

[0781] 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy) 태양 전지 횡단면들의 SEM 사진들이 도 5의 (a)-(f)에서 보인다. 횡단면들에서 보이는 별개의 레이어들은 오른쪽에서 왼쪽으로: 유리, FTO, 컴팩트 레이어, 메소포로스 레이어, 페로브스카이트 캐핑 레이어, spiro-OMeTAD 및 Ag이다. 메소포로스 레이어들의 평면형 이미지들은 도 6의 (a)-(f) 및 도 7의 (a) 및 (b)에서 보인다. Al_2O_3 이 사용되는 곳에서 접합제 포함해서 그리고 접합제 없이 그리고 고온에서의 소결 및 저온에서의 소결에 대해서 표시되며, 상기 이미지들은 메소포로스 구조를 분명하게 보여주어 침투를 허용하고 그리고 페로브스카이트의 씨를 뿌린다. 도 6의 (e) 및 (f)에서 보이는 컴팩트 레이어들은 기계의 해상도에서 특색이 없는 것으로 보인다. TiO_2 가 사용되는 곳에서, 접합제를 이용하여 필름은 메소포로스인 것으로 보인다. 그러나, 접합제가 없는 경우에는 나노입자들 집성은 서브모노레이어 (submonolayer)를 형성한다.

[0782] 결론

[0784] 상기 예들은 평면형 n형/페로브스카이트 흡수체/p형 구조의 광전자 디바이스들을 생성하는 것이 가능하다는 것을 보여준다. 페로브스카이트 광 흡수체의 성장은 얇은 골격 상에서 또는 용액 증착으로부터의 골격 부재에서

달성되었다. 얇은 시드 레이어를 통합한 디바이스들은 섭씨 150도를 넘지 않는 온도들에서 전체적으로 프로세싱 될 수 있으며, 이는 유연한 그리고/또는 탠덤/다중정선 디바이스들을 위해서는 중요하다. 추가로, 상기 페로브스카이트는 벌크 파우더로부터의 증발에 의해서 형성될 수 있다는 것이 보인다.

[0786] 역전된 헤테로정선 페로브스카이트 태양 전지들

[0788] 기관 준비:

[0789] 플루오르 도핑된 주석 산화물 (fluorine doped tin oxide (FTO)) 코팅된 유리 시트들 (7 Ω/\square Pilkington)은 아연 파우더 및 HCl (2 몰농도)로 에칭되어 원하는 전극 패턴을 얻도록 한다. 상기 시트들은 비누 (물 내의 2% Hellmanex), 탈이온화 물, 아세톤, 에탄올로 씻겨지고 그리고 최종적으로는 산소 플라즈마 하에 5분간 처리되어 유기 잔류물의 마지막 잔해들을 제거한다.

[0791] TiO_x 플랫 필름 선구체 용액

[0792] TiO_x 플랫 필름 선구체 용액은 0.23 M 티타늄 이소프로폭사이트 (Sigma Aldrich, 99.999%) 그리고 에타놀 (>99.9% Fisher Chemicals) 내 0.013 M HCl 용액으로 구성된다. 이 용액을 준비하기 위해서, 티타늄 이소프로폭사이트가 0.46 M에서 에탄올 내에서 희석되었다. 별개로, 2M HCl 용액이 에탄올로 희석되어 0.026M 농도를 얻는다. 최종적으로, 산성 용액을 방울로 추가하여 상기 티타늄 선구체 용액을 세게 젓는다.

[0794] 정규적인 구조 제조:

[0795] 에칭된 FTO 기관들은 2000 rpm에서 60초 동안 TiO_x 플랫 필름 선구체를 스핀-코팅하고 이어서 30분 동안 섭씨 500도에서 가열하여 화학량론적 아나타제 티타니아 (stoichiometric anatase titania)를 형성하도록 하여 증착된 TiO₂의 컴팩트 레이어로 코팅되었다. 그 후 메소구조의 골격은 이소프로판올에서 ~20 nm Al₂O₃ 나노입자들의 콜로이드 분산을 스핀-코팅함으로써 증착되었으며, 이어서 10분간 섭씨 150도에서 건조시킨다. 실내 온도까지 냉각시킨 이후에, 상기 페로브스카이트는 메틸암모늄 요오드화물 및 PbCl₂ (3:1 몰농도 비율)의 DMF 용액으로부터의 스핀-코팅에 의해서 증착되었으며, 섭씨 100도에서 45분 동안 가열한 이후에 페로브스카이트가 형성된다. 상기 홀-수송 레이어는 1000 rpm에서 45초 동안, 80 mM tert-butylpyridine (tBP) 및 25 mM lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)Imide (LITFSI)이 부가된 클로로벤젠 용액에서 7 vol. % spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene)을 스핀-코팅함으로써 증착되었다. 마지막으로, 새도우 마스크를 통한 Ag 접촉 전극들의 높은 진공에서의 증발을 이용하여 디바이스들이 완료된다.

[0797] 역전된 구조 제조:

[0798] PEDOT:PSS:

[0799] 에칭된 FTO 기관들은 2000 rpm에서 60초 동안 PEDOT:PSS (Clevios):이소프로판올 (>99.9%, Fisher Chemicals)의 25:75 vol% 용액을 스핀코팅함으로써 증착된 PEDOT:PSS의 박막으로 코팅되며, 이어서 섭씨 150도에서 20분 동안 가열냉각되거나 또는 상기 기관들을 5분 동안 0.25 M FeCl₃ 수성 용액에 넣어서 크로스링크되며, 이어서 탈이온화된 물로 욕조에서 2번 연속 세척하고 그 후 마지막으로 질소로 건조된다.

[0800] NiO:

[0801] NiO 박막에 대한 스핀코팅 선구체는 니켈 아세테이트 사수화물 (tetrahydrate) 및 모노에탄올아민 (monoethanolamine)을 4시간 동안 70도에서 전열기 상 공기 중에서 밀봉된 유리병 내에서 휘저으면서 0.1M 농도 에탄올에서 용해시킴으로써 준비된다. 그 용액은 균일하고 그리고 짙은 녹색으로 보인다.

[0802] V₂O₅:

[0803] 에칭된 FTO 기관들은 이소프로판올에서 바나듐 (V) oxitriisopropoxide (Sigma Aldrich)의 1:35 vol% 용액을 스핀코팅함으로써 증착된 V₂O₅의 박막으로 코팅되며, 이어서 섭씨 500도로 가열되어 결정질의 바나듐 산화물 레이어들을 얻는다.

[0804] 페로브스카이트 및 n형 접촉 증착:

[0805] 냉각/건조 이후에, 페로브스카이트 선구체 용액은 2000 rpm에서 20초 동안 스핀코팅되었으며, 45분 동안 100도로 가열되어 상기 구조를 형성한다. 상기 전자 선택성 접촉은 [60]PCBM의 20 mgmL⁻¹ 용액을 클로로벤젠 (Anhydrous, Sigma Aldrich) 내에서 1000 rpm에서 45초 동안 스핀코팅함으로써 증착되었다. TiO_x 플랫 필름 선

구체 용액은 3000 rpm에서 60초 동안 스핀코팅되며, 그 필름들은 섭씨 130도에서 10분 동안 가열냉각된다. 마지막으로, 새도우 마스크를 통한 Ag 접촉 전극들의 높은 진공에서의 증발로 디바이스들이 완료된다.

[0807] 결과들 및 논의들

[0809] 페로브스카이트-기반의 박막 광기전성 디바이스들은, 홀들이 금속 캐소드를 통해서 그리고 전자들이 FTO 아노드를 통해서 수집되는 솔리드-스테이트 염료-민감 태양 전지들로부터 전개된 구조와 함께 최근에 보고되었다 (Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. Low-Temperature Processed Mesosuperstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells. Energy & Environmental Science 2013). 이 구성에서, 메소포로스 알루미늄의 박막은 페로브스카이트 필름 형성을 지원하기 위해서 컴팩트 TiO₂ 커버된 FTO 기관들에 걸쳐서 증착되며, 그 후 유기 홀 수송체가 상기 형성된 구조에 걸쳐서 증착되어 홀 선택성 접촉을 제공한다. 그러나, 홀들은 제일 위의 금속 캐소드를 통해서 수집되기 때문에, 이런 구성은 탠덤 태양 전지들에서 제한된 응용들만을 가지며, 이 태양 전지들에서는 즉각적인 개선들 낮은 밴드 갭 무기질 바텀 (bottom) 셀을 가진 "와이드 밴드갭" 페로브스카이트를 이용하여 얻어질 수 있을 것이며 (Beiley, Z. M.; McGehee, M. D. Modeling low cost hybrid tandem photovoltaics with the potential for efficiencies exceeding 20%. Energy & Environmental Science 2012, 5, 9173-9179), 이는 제일 위 금속 접촉점들에서 수집되고 있는 전자들을 가진 "기관" 구성에서 구축되는 것이 보통이다

[0810] 혼합들에 대한 홀 선택적 접촉들로서 유기 광기전성들에서 사용된 전형적인 물질들은 PEDOT:PSS, V₂O₅ 및 NiO 이며, PC60BM 그리고 더 최근에는 poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)이 전자 수송체들로서 사용된다. 이 물질들이 완료된 디바이스 내에서 동작할 것 인가의 여부를 판별하기 위해서, 이 인터레이어들의 전하 전달을 체크하기 위한 양호한 첫 번째 단계는 스테디-상태 PL 퀸칭 (quenching) 효율성을 측정하기 위해서 가능하며, 이는 모든 유기 태양 전지들에서 일상적으로 되어 가는 것과 유사하다. 이 데이터는 도 9에서 제시되며, 그 결과들은 표 4에서 요약된다. 이 작업에서 선택된 모든 p형 레이어들이 모델 spiro-OMeTAD 시스템보다 더욱 효율적으로 페로브스카이트 PL을 억누른다는 것을 분명하게 볼 수 있으며, 99.87 % 퀸칭 효율의 PEDOT:PSS 및 V₂O₅에 대한 유사한 값을 가진다. 모든 n형 레이어들은, 45% 스테디-상태 퀸칭 효율을 나타낼 뿐인 모델 TiO₂ 시스템보다 아주 더 높은 퀸칭 레이트들을 나타낸다. 이 작업에서 제조된 모든 셀들은 스핀-코팅된 PC60BM 레이어를 n형 접촉으로서 활용하며, 이는 PFN 인터레이어를 이용하여 제조된 태양 전지들이 극도로 빈약한 광기전성 성능을 내기 때문이다.

[0812] 표 4는 p형 및 n형 레이어들 및 페로브스카이트 흡수체 모두에 대한 스테디-상태 발광 퀸칭 효율을 보여준다.

표 4

[0813]

n-형 레이어들		p-형 레이어들	
NiO	95.39	PCBM	90.99
V2O5	99.87	PFN	99.86
PEDOT:PSS	99.86	TiO2	45.71
Spiro-OMeTAD	99.21		

[0814] p형 접점으로서의 PEDOT:PSS광 흡수체 및 전하 수송체 모두로서 페로브스카이트를 이용한 역전된 구조의 첫 번째 예는 PEDOT:PSS 레이어를 p형 접점으로서 그리고 PC60BM의 쌍 (bi)-레이어 및 컴팩트 TiOX를 n형 접점으로서 활용한다. 이런 구조들을 공중에서 프로세싱하는 것을 가능하게 하기 위해서, TiOX의 탑 인터레이어 (interlayer)는 제일 위의 Al 아노드와의 양호한 접촉을 얻기 위해서 필요하다. 최적화된 구조의 횡단면 SEM 사진이 도 10에서 제시된다.

[0815] 상기 페로브스카이트 구조의 균일한 커버리지는 최적의 광기전성 디바이스들을 제조하기 위해 필수적이며, 그것이 형성되는 기관에 의해서 심하게 영향을 받는다. 가열 냉각된 PEDOT:PSS 기초들 상에 조립될 때에, 도 11의 a) 및 d)에서 볼 수 있는 것처럼, 페로브스카이트의 30 um가 넘는 길이의 대형 결정이 형성된다. 이것이 레이어를 통해서 전하를 수송하기 위해서는 유리할 것이지만, 오히려 큰 마이크로-크기의 갭들이 결정들 사이에 존재하여, 이는 PC60BM 과 PEDOT:PSS 기초 사이의 직접적인 접촉을 허용하며, 이는 디바이스 성능에 대해서는 이롭지 않다. PEDOT:PSS 는 DMF에서는 녹기 쉬우며, 이 이유로 인해서 그것은 0.25M FeCl₃ 수성 용액으로의 담금에 의해서 크로스링크되었으며, 이는 DMF 내의 페로브스카이트 선구체가 증착될 때에 상기 레이어의 재-용해를 피

하기 위한 것이다. PEDOT:PSS가 크로스링크될 때에, 이 물질에 대한 평균 결정/피처 크기는 상당히 줄어들지만, 놀랍게도 그 결과인 페로브스카이트 필름 커버리지는 크게 증가한다. 결과인 커버리지 그리고 결정 크기는 도 11의 a) 및 c)에서 보이며, 이는 가열냉각된 PEDOT:PSS에 대해서는 $80 \pm 1\%$ 인 것으로 그리고 SEM 이미지들로부터 직접 추정되는 크로스링크 필름들에 대해서는 $97 \pm 1\%$ 인 것으로 발견된다.

[0816] 상기 결과인 디바이스들의 성능이 비교될 때에, 도 12의 a)에서 보이는 것처럼, 크로스링크된 PEDOT:PSS 상에서 프로세싱된 디바이스들이 약 0.8 V의 회로 (open circuit) 전압을 나타내며, 반면에 가열 냉각된 PEDOT:PSS 상에서의 디바이스들은 약 0.64 V만을 얻는다는 것이 발견된다. 이것은 개선된 페로브스카이트 필름 커버리지로 인한 PCBM 레이어 및 PEDOT:PSS 레이어에서의 전하들 사이의 전하 재결합의 감소와 일관된 것이다. 크로스링크된 PEDOT:PSS를 이용하는 디바이스들은, 비록 차이는 작으며, 실험 오차 범위 내이지만, 17.2 mAcm^{-2} 를 나타내는 가열냉각된 PEDOT:PSS 디바이스들에 비교하면 16.2 mAcm^{-2} 라는 약간 감소된 단락 회로 전류를 보여준다. 마지막으로, 최적 디바이스들의 전력 변환 효율은 6.7%를 넘어선 값들에 도달되었으며, 이는 5.6% 에 도달된 가열냉각된 PEDOT:PSS 디바이스들을 크게 능가한다.

[0817] p형 점접들로서의 V_2O_5 및 NiO

[0818] V_2O_5 및 NiO 둘 모두는 높은 효율 및 안정한 유기 광전자 디바이스들을 위해서 현재 사용 중인 보통의 p형 물질들이다. 여기에서, 본 발명자들은 완전한 결정의 금속 산화물 레이어를 확실하게 하기 위해서 적절한 선구체 용액을 섭씨 500도에서 후속의 소결 단계와 함께 FTO 상에서 스핀코팅하여 상기 디바이스들을 제조했다. 상기 페로브스카이트 용액의 표면 커버리지는 이 물질들에 대한 이슈일 수 있으며, 이는 도 13의 SEM 사진들에서 볼 수 있는 것이다.

[0819] 이 레이어들을 통합한 디바이스들의 광기전성 성능은 도 14에서 보인다.

[0821] 정규의 구조들과의 비교

[0822] 마지막으로, 뛰어난 역전된 디바이스는 PEDOT:PSS를 홀 수용 레이어로서 그리고 PC60BM을 전자 추출 레이어로서 통합했으며, 도 15 b)에서 TiO_2 전자 수용 레이어 및 홀 수송 레이어로서의 spiro-OMeTAD로 구성된 정규적인 구조의 디바이스에 대해서 비교된다. 양 시스템들은 17.5 mAcm^{-2} 가 넘는 놀라운 단락 회로 전류, 그리고 0.9 V가 넘는 높은 개방 회로 전압들을 달성했다. 정규 구조에 대한 11.8% 및 역전된 디바이스들에 대한 7.54%의 전력 변환 효율에서의 주요 차이점은 후자의 더 낮은 충전 (fill) 팩터들이다. 이것은 도 5의 a)에서 보이는 것과 같은 PEDOT:PSS 및 PCBM 사이의 누설 문제점, 또는 주변의 공기 조건들에서 상기 디바이스들을 프로세싱할 수 있기 위해서 TiO_x 오버레이어를 사용하는 필요성으로 인한 것 같은 직렬 저항 손실 중 어느 하나로 인한 것일 것 같다.

[0823] 개시되어 제시된 상기 디바이스들은 구조를 설계하기 위해서 완전하게 새로운 접근 방식을 제안하며, 특히, 이는 사용된 물질들이 공통으로 채택되어 사용되고 유기 광기전성 산업을 위해서 현 시점에서 대량-생산되며 그러므로 대량-생산가능 시스템의 개발을 크게 가속시켜야 하기 때문이다.

[0825] 결론

[0827] 홀들이 FTO를 통해서 수집되는 곳인 역전된 디바이스 구조들은 탬퍼 애플리케이션들이 무기질 광기전성 바텀 셀들과 함께 사용하기 위해서 필요하다. 여기에서 보여진 것은 PEDOT:PSS 및 [60]PCBM의 형상인 선택성 n형 및 p형 점접들 그리고 반도체 페로브스카이트 흡수체를 기초로 하는 저온, 주변 공기 및 용액-프로세싱 가능 광기전성 셀이다. 7.5% 전력 변환 효율은 이 역전된 구조들을 위해서 달성된다. 이것이 가능한 디바이스 구성들의 넓고 다양함으로의 상기 페로브스카이트 박막 기술의 융통성을 설명한다는 의미에서, 이것은 유기 광기전성 커뮤니티에 의해서 상기 페로브스카이트 기술을 채택하는 것에 대한 어떤 장벽들도 제거한다.

[0829] 이중 소스 증기 증착

[0831] 기관 준비

[0832] 기관 준비 프로세스는 대기 중에서 착수된다. 플루오르 도핑된 주석 산화물 (FTO)로 코팅된 유리는 Zn 금속 파우더 및 밀리큐 (milliQ) 물에서 희석된 2 M HCl로 에칭에 의해서 패터닝이 형성되며, 그 후 밀리큐 물에서 희석된 2%의 헬마넥스 용액으로 세척되며, 밀리큐 물, 아세톤 및 에탄올로 린스되며, 깨끗한 마른 공기로 건조된다. 산소 플라즈마로 그 후에 10 분 동안 처리된다. TiO_2 의 컴팩트 레이어는 에탄올에서 티타늄 이소프로폭사이드

트의 산성 용액으로 스핀-코팅되며, 그 후 섭씨 150도에서 10분 동안 그리고 그 후에 섭씨 500도에서 30분간 소결된다.

[0834] 증기 증착

[0835] 사용된 시스템은 유기 소스 및 무기물 소스를 분리하여 더 잘 관리하기 위한 이중-소스 증발기이다. 상기 증발기는 세라믹 도가니 (OLED 소스들), 질소-충진된 건조 글로브박스 (도 18) 내 하우징을 갖춘 Kurt J. Lesker Mini Spectros Deposition System 이다. 그러므로, 모든 프로세스들은 산소가 없는 환경에서 동작한다. 오픈레이션 챔버는 5E-6 mbar의 압력 하에서 동작하도록 설계되었으며, 거기에서 증기 입자들이 기관까지 직접 이동할 수 있다. 상기 샘플들은 소스 파우더들을 포함하는 도가니들 위의 홀더에서 페이스-다운을 유지한다. 두 개의 결정질 센서들은 서로에게 간섭하지 않으면서 개별적으로 각 소스의 증착 속도를 모니터하기 위해서 정확하게 상기 도가니들의 10 cm 위에 위치한다. 그것들의 측정은 소스 화학 제품들로의 가열 온도를 조절하기 위한 피드백으로서 사용이 된다. 다른 결정형 센서는 전체 증착된 두께를 측정하기 위해서 활용될 수 있는 기관 홀더에 가까이에서 이용 가능하다.

[0837] 톨링 팩터 측정

[0839] 소스-대-모니터 거리가 소스-대-기관 거리와 상이하기 때문에, 각 소스에 대한 톨링 팩터 (센서들 상에 배치된 물질들의 샘플들 상의 물질에 대한 비율)는 개별적으로 정해진다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 의 밀도는 그것의 불용성 때문에 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 가정한다. 상기 세팅 및 결과들은 표 5에 보인다.

[0840] 표 5는 톨링 팩터에 대한 측정이다.

표 5

[0841]

소스	셋업			결과들		
	밀도	증발 속도	증발 시간	센서들 상의 값	실제 두께의 평균	톨링 팩터
소스 1: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$1\text{g}/\text{cm}^3$	16A/s	32 mins	32kA	1.48um	2.16
소스 2: PbCl_2	$5.85\text{g}/\text{cm}^3$	5A/s	32 mins	10kA	185nm	5.41

[0842] 증발 프로세스 동안에 그 유기 소스의 불안정성 그리고 그것의 증착 속도는 설정 값으로부터 +/-20% 까지라는 점에서, 유기 소스 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 일정하게 증발시키는 것은 어렵다.

[0843] 이중 소스 페로브스카이트 증착

[0844] 본 발명자들은 이중 소스 증착 시스템에서의 증발에 의해 '플랫-정선' 페로브스카이트 태양 전지들을 조사하는 것에 목적을 둔다. 증발된 페로브스카이트는 메소포로스 레이어가 없는 TiO_2 의 컴팩트 레이어 (도 20의 b 및 c)의 탑 (top) 위에 직접 증착될 수 있다

[0845] 유기 소스 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 그리고 무기물 소스 PbCl_2 는 대략 200mg 및 100mg의 무게이며, 두 도가니들로 각각 적재된다. 상기 샘플들은 기관 홀드로 페이스-다운하여 삽입된다. 일단 상기 챔버 내의 압력이 5E-6 mbar로 줄어들면, 상기 두 OLDE 소스들의 셔터들이 개방되며 소스들을 가열한다. 일단 두 소스들이 세트 값들을 얻으면, 상기 기관의 셔터들은 균일한 박막을 얻기 위해서 홀더를 회전시키면서 개방된다.

[0846] 증발을 완료한 이후에, 상기 샘플들의 색상은 두 소스들의 구성에 대응하여 변한다. 모든 샘플들은 홀-수송체 레이어를 스핀-코팅하기 이전에 페로브스카이트 결정을 결정화시키기 위해서 100도에서 50분 동안 전열기 상에서 말려지도록 놓여진다. 도 21은 전열기 상에서 페로브스카이트 결정을 가열냉각한 이후의 표면 이미지를 보여준다. 상기 실험에서, 추가된 tert-butylpyridine (tBP) 및 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI)를 구비한 클로로벤젠 용액 내 7% spiro-OMeTAD 가 홀-수송체로서 사용되었으며, 2000 rpm에서 45초 동안 스핀-코팅되었다. 끝에서, 디바이스들은 Ag 접점 전극들의 증발과 함께 완료되었다 (도 20의 a)

[0847] 증발된 페로브스카이트를 전통적인 스핀-코팅된 페로브스카이트와 비교하면, 증발된 페로브스카이트는 더욱 균일하며, 더 작은 홀들을 구비하여 평평한 표면을 가진다 (도 21). 상기 증발된 페로브스카이트의 풀 커버리지는

TiO₂의 컴팩트 레이어와 완전하게 접촉하는 것은 물론이며, 홀-수송체 레이어를 상기 컴팩트 레이어와 격리시킨다. 그것은 상기 시스템을 통한 전압만이 아니라 광전류가 상기시스템을 통과하는 것을 확실하게 도울 것이다.

[0849] 디바이스 특성화

[0850] 실험이 시작되어 일정한 전체적인 두께 하에서 CH₃NH₃I 대 PbCl₂ 구성이 몰농도에서 4:1로부터 16:1로 변한다. 일단 그 구성이 최적화되면, 최선의 구성 하에서의 바람직한 두께가 조사된다.

[0851] 최선의 성능은 증착 속도를 CH₃NH₃I에 대해서는 5.3 Å/s로 그리고 PbCl₂에 대해서는 1 Å/s로 세팅하여 13%의 전력 변환 효율을 달성했으며, 상기 증착 속도는 톨링 팩터가 고려된다면 이상적으로는 몰농도에서 9.3:1로 주어져야 한다. 그러나, 위에서처럼, 유기 소스 CH₃NH₃I의 증발이 편차를 가지기 때문에, CH₃NH₃I 용의 센서 1 상에 보이는 최종 두께는 예상되는 42.4 kÅ/s가 아니라 44.4 kÅ/s이다. 다른 말로 하면, CH₃NH₃I에 대한 실험의 평균 증착 속도는 상기 세팅 값인 5.3 Å/s이 아니라 5.6 Å/s이어야 한다. 이 경우에, 상기 필름은 CH₃NH₃I 대 PbCl₂의 9.8:1 몰농도 비율 하에서 실제로 증착되며, 이 비율은 DekTak 탐침에 의해 측정된 230 nm의 물리적인 두께를 제공한다.

[0852] 최선의 성능은 21.47mA/cm²의 단락 전류 광전류 J_{sc}, 1.07 볼트의 개방 전압 Voc 그리고 0.67의 충전 팩터 (fill factor; FF)를 제공하여, 전력 변환 비율을 도 22에서 보이는 것처럼 15.36 %까지 산출한다. 100 mW · cm⁻²의 방사도에서 시뮬레이션 된 AM 1.5G 하에서 전류-전압 특성들이 측정되며 (2400 Series SourceMeter, Keithley Instruments), 그리고 통상 0.076 cm²이며, 에지 이펙트들을 최소화하기 위해서 광-밀봉 샘플 홀더에서 측정된 액티브 영역을 한정하기 위해 태양 전지들은 금속 개구로 마스크된다.

[0853] 증발된 필름에서 콘텐츠를 정의하기 위해서, 증발된 페로브스카이트 표면의 XRD 패턴이 측정되며 그 후에 스핀-코팅된 페로브스카이트 그리고 도 23에서 보이는 다른 필수적인 화학 제품들의 전통적인 XRD 패턴과 비교된다.

[0854] XRD 패턴들에 따라, 증발된 페로브스카이트는 DMF (K330으로 명명됨) 내 CH₃NH₃I 및 PbCl₂ 선구체들로부터 프로세싱된 페로브스카이트 필름의 프로세싱된 용액과 거의 일치한다는 것을 분명하게 보여주며, 이는 상기 증발된 페로브스카이트가 상기 스핀-코팅된 페로브스카이트와 동일한 결정 구조를 가진다는 것을 표시한다.

[0855] 도 24에서의 마지막 측정은 200 nm 증발된 필름과 스핀-코팅된 필름 사이의 흡수의 비교였다. 두 개의 200nm '플랫-정선' 증발된 페로브스카이트의 흡수는 200nm '플랫-정선' 스핀-코팅된 페로브스카이트의 흡수와 유사한 모습을 가지지만, 상기 증발된 페로브스카이트는 흡수에 있어서 아주 더 큰 단위들을 가진다.

[0857] 결론

[0859] 여기에서, 15%가 넘는 전력 변환 효율을 가진 플랫-정선 태양 전지들 상의 증발된 하이브리드 무기물-유기 페로브스카이트는 CH₃NH₃I 및 PbCl₂의 증착 속도 그리고 상기 기판 상의 증착된 두께를 적절하게 제어함으로써 설명된다. 페로브스카이트 태양 전지들을 생산하기 위해서 증발 기술들을 실현하고 활용하는 것은 화학 제품들을 용해하기 위한 적합한 용액을 찾는 용액 프로세스의 한계를 극복하게 하며 그래서 하이브리드 무기물-유기 태양 전지들의 상업화를 또한 돕는다

[0860] 일반적으로, 더 큰 여기자 (exciton) 바인딩 에너지들을 불가피하게 가질 레이어 형성된 페로브스카이트를 생성하는 것과 반대로, 페로브스카이트 내에 3D 결정 구조를 유지하는 것은 유리한 것으로 간주된다 (Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 274). 페로브스카이트의 밴드 갭을 조절할 수 있는 것 또한 유리하다. 밴드 갭은 금속 양이온들 또는 음이온들 중 어느 하나를 변경함으로써 바뀔 수 있으며, 이는 전기적 궤도들 및 결정 구조 둘 모두에 직접 영향을 끼친다. 대안으로, 유기 양이온을 변경하여 (예를 들면, 메틸암모늄 양이온으로부터 포름아미디늄 양이온으로), 결정 구조는 변경될 수 있다. 그러나, 상기 페로브스카이트 결정 내에 맞추기 위해서, 다음의 기하학적 조건이 충족되어야만 한다:

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

- [0861]
- [0862] 이 경우 $R_{A,B,X}$ 는 ABX 이온들의 이온 반경들이다. 본 발명자는 포름아미디늄 양이온 (formamidinium cation (FO))이 FOPbBr₃ (사각형 결정) 또는 FOPbI₃ (입방 결정) 페로브스카이트, 그리고 그것들의 혼합된 할로겐 프레브스카이트들 내 3D 결정 구조에서 페로브스카이트 구조를 실제로 형성한다는 것을 뜻밖에 발견했다.
- [0864] 2개 단계 페로브스카이트 레이어 생산
- [0866] 기관 준비
- [0867] 아연 파우더 및 2M HCl의 혼합물을 이용하여 플루오르 도핑된 주석 산화물 (FTO, TEC 7 Pilkington Glass)로 코팅된 유리 기관들 상으로 전극 패턴이 에칭된다. 그것들은 그 후 Hallmanex, 탈이온화 물, 아세톤, propan-2-ol, 그리고 산소 플라즈마로 차례로 세척된다.
- [0869] 전자-선택성 레이어 증착
- [0870] TiO₂의 얇은 (약 50 nm) 레이어는 전자-선택성 레이어로서 소용이 된다. 그것은 HCl이 추가된 에탄올 내 Ti-isopropoxide를 포함하는 필터링 된 용액 (0.45 μm PTFE 필터)으로부터의 스핀 코팅 (속도 = 2000 rpm, 가속도 = 2000 rpm/s, 시간 = 60s)에 의해서 기관 상으로 증착된다. 이 필름들은 섭씨 500 도로 30분 동안 가열된다.
- [0872] PbI₂ 및 PbCl₂ 증발
- [0873] PbI₂ 및 PbCl₂의 박막들 (약 150 nm)은 약 10⁻⁶ mbar의 압력에서 약 2 Å/s의 속도로 새도우 마스크를 통해서 기관들 상으로 열 증발을 함으로써 증착된다. 상기 증발 온도는 PbI₂ 및 PbCl₂ 각각에 대해서 약 270도 및 310도이다.
- [0875] 딥 코팅 페로브스카이트 변환
- [0876] 딥 코팅을 위해서, PbI₂ 또는 PbCl₂ 로 미리 코팅된 기관들은 질소가 채워진 글로브박스에서 무수 propan-2-ol 내 메틸암모늄 요오드화물의 20mg/ml 용액으로 담궈 진다. 디핑 시간은 10분에서 모든 디바이스들에 대해서 일정하다. 딥 코팅 이후에, 상기 기관들은 10분 동안 질소 환경에서 120도로 가열냉각된다. 디핑 시간들은 10초부터 2시간까지의 범위일 수 있다. 본원에서 주어진 예를 위해, 상기 디핑 시간은 10분이다.
- [0878] 홀-수송 물질 증착
- [0879] 홀-수송 물질인 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-pmethoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD)은, 80 mol% tert-butylpyridine (tBP) 그리고 질소 충전된 글로브박스 내 첨가불로서의 30 mol% lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI)을 포함하는 80 mM 클로르벤젠 용액으로부터의 스핀 코팅에 의해서 증착되었다 (속도 = 2000 rpm, 가속도 = 2000 rpm/s, 시간 = 60s)
- [0881] 탑 전극 증착
- [0882] 제일 위의 은 전극은 열 증발 (압력은 대략 5 μTorr)에 의해서 약 2 Å/s의 속도로 150 nm의 두께로 증착되었다.
- [0884] 디바이스 전류-전압 특성화
- [0886] 태양 전지들의 성능을 측정하기 위해서, 시뮬레이션 된 AM 1.5 태양광이, 106.5 mW/cm²의 등가 방사의 시뮬레이션 AM 1.5를 제공하기 위해서 캘리브레이션된 클래스 AAB ABET solar 시뮬레이터로, NREL-캘리브레이션 된 KG5 필터링된 실리콘 레퍼런스 셀을 이용하여 생성되었다. 부적당한 팩터는, KG5 필터링된 실리콘 레퍼런스 셀 그리고 페로브스카이트 테스트 셀들 모두의 동작 범위를 넘어선 300 내지 900nm 사이에서 1.065인 것으로 계산되었다. 전류-전압 커브는 소스미터 (Keithley 2400, USA)로 기록되었다. 상기 태양 전지들은 태양 전지들의 액티브 영역 (0.0625 cm²)을 한정하는 금속 개구로 마스크되었다. 상기 디바이스들의 전류 밀도-전압 특성들은 도 32

(PbI₂ 에 대해서 광활성 레이어로서 (파선) 그리고 CH₃NH₃PbI₃에 대해서는 딥 코팅 이후의 광활성 레이어 (실선)로서) 및 도 33 (PbCl₂에 대해서는 광활성 레이어로서 (파선) 그리고 CH₃NH₃PbI₃-xClx 에 대해서는 딥 코팅 이후 광활성 레이어로서 (실선))에서 보인다.

[0888] X-ray 회절

[0889] X-ray 회절 (XRD) 스펙트럼들은 Panalytical X'Pert Pro x-ray diffractometer를 이용하여 은 (silver) 전극 (FTO 코팅된 유리, TiO₂, 광활성 레이어, spiro-OMeTAD) 없는 디바이스들로부터 얻어졌다.

[0891] 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscopy)

[0892] 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지들은 Hitachi S-4300을 이용하여 은 전극 (FTO 코팅된 유리, TiO₂, 광활성 레이어, spiro-OMeTAD) 없는 디바이스들로부터 얻어졌다. 전자 현미경들은 도 29 (딥 코팅 이후의 (a) PbCl₂ 및 (b) CH₃NH₃PbI₃-xClx 에 대해서) 그리고 도 30에서 (딥 코팅 이후 (a) PbI₂ 및 (b) CH₃NH₃PbI₃에 대해) 보인다.

[0894] 결과 및 논의

[0896] 상기 2개 단계 방법은 유리 산업에서 이미 쉽게 이용 가능한 경제적인 기술들을 이용하여 페로브스카이트의 균일한 필름들을 생산하는 것을 허용한다. 금속 2가할로겐의 초기 증착 이후에, 페로브스카이트의 균일한 평면형 필름들은 유기 할로겐으로 상기 금속 2가할로겐에 침투시켜서 생산될 수 있을 것이다. 도 31은 (a) PbCl₂, (b) CH₃NH₃PbI₃-xClx, (c) PbI₂, 그리고 (d) CH₃NH₃PbI₃의 박막들의 X-레이 회절 스펙트럼들을 보여준다. 딥 코팅 이후에 두 선구체들로부터의 필름들은 (선구체 XRD 스펙트럼들 내에는 없는) 선구체 격자에 대응하는 피크들에서의 상대적인 강도 (intensity) 감소 그리고 페로브스카이트 격자의 상대적인 증가를 보여주며, 후자는 선구체 필름들의 페로브스카이트로의 우세한 변환을 나타낸다.

[0897] 도 29는 디바이스들의 횡단면 주사 현미경들을 보여주며, 바닥으로부터 제일 위로, 유리 기판, FTO, TiO₂ 전자-선택성 레이어, 광활성 레이어, spiro-OMeTAD를 보여준다. 상기 광활성 영역들은 (a) PbCl₂, 그리고 (b) 딥 코팅 이후의 CH₃NH₃PbI₃-xClx 이다. 도 30은 디바이스들의 횡단면 주사 전자 현미경들을 보여주며, 바닥으로부터 제일 위의 방향으로, 유리 기판, FTO, TiO₂ 전자-선택성 레이어, 광활성 레이어, spiro-OMeTAD를 보여준다. 상기 광활성 영역들은 (a) PbI₂, 그리고 (b) 딥 코팅 이후의 CH₃NH₃PbI₃ 이다. 둘 모두의 예에서, 딥 코팅에 의해서 생산된 페로브스카이트는 상대적 균일함을 보여준다.

[0898] 상기 디바이스들의 전류 밀도-전압 특성들이 도 32 및 도 33에서 보인다. 도 32에서, PbI₂를 액티브 레이어로 이용하여 만들어진 디바이스에 대해 (파선) 그리고 증발된 PbI₂가 propan-2-ol 내에서 메틸아모늄 요오드화물 용액에서의 딥 코팅에 의해서 CH₃NH₃PbI₃ 로 변환된 디바이스 (실선)를 보여준다. PbI₂에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 1.6 \text{ mA/cm}^2$, $PCE = 0.80\%$, $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$, $FF = 0.57$ 이다. CH₃NH₃PbI₃에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 5.3 \text{ mA/cm}^2$, $PCE = 2.4\%$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$, $FF = 0.61$ 이다. 도 33에서, 디바이스의 전류 밀도-전압 특성이 액티브 레이어로서 PbCl₂를 이용하여 만들어진 디바이스 (파선) 그리고 증발된 PbCl₂가 보여진 propan-2-ol 내 메틸아모늄 요오드화물 용액에서의 딥 코팅에 의해서 CH₃NH₃PbI₃-xClx 로 변환된 (실선) 디바이스가 보인다. PbCl₂에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 0.081 \text{ mA/cm}^2$, $PCE = 0.006 \%$, $V_{oc} = 0.29 \text{ V}$, $FF = 0.27$ 이다. CH₃NH₃PbI₃-xClx에 대한 성능 파라미터들은 $J_{sc} = 19.0 \text{ mA/cm}^2$, $PCE = 7.0\%$, $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$, $FF = 0.49$ 이다. 둘 모두의 경우들에, 가능한 디바이스들이 이 2개 단계 방법에 의해서 생산될 수 있다는 것이 보인다.

[0900] 전하 캐리어 확산 길이 추정

[0902] 광 흡수로부터 생성될 것이며, 얇은 고체 필름으로부터 효과적으로 수집될 전하 (전자 또는 홀 중 어느 하나)에 대해, 전하 종들의 수명 (반대로 하전된 종들과 재결합하기 이전까지 그 전하가 존속하는 시간)은 그 전하가 필름을 가로질러 확산하고 전극으로 흘러가기에 걸리는 시간보다 더 길어야만 한다. 확산 계수 (diffusion coefficient (De)) 그리고 상기 수명 (τ_e)은 확산 길이 (diffusion length (LD))를 추정하기 위해서 사용될

수 있으며, 다음과 같다.

$$L_D = \sqrt{D\tau}$$

[0903]

[0904]

광여기된 바운드 전자-홀 쌍 (여기자)의 확산 길이를 판별하기 위해서, 발광성 (photoluminescence (PL)) 퀀칭 (quenching)은 유기 반도체들과 성공적으로 이전에 사용되었다. 여기자 퀀칭 레이어가 존재할 때에 또는 존재하지 않을 때에 고체 박막들을 간단하게 제조하고, 그리고 그 발광성 붕괴를 확산 등식으로 모델링하여, 여기자 수명을 정확하게 판별하는 것이 가능하다. Spiro-OMeTAD의 제일 위의 홀-퀀칭 레이어를 구비한 270-nm의 두꺼운 할로겐 흡수체 레이어의 횡단면 SEM 이미지가 도 36에 보인다.

[0905]

PL 붕괴 역학은 1-D 확산 (아래의 수학적 식 1)에 따라서 필름 $n(x,t)$ 에서 여기 (excitation)들의 개수 및 분배를 계산하여 모델링될 수 있다

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t)$$

[0906]

[0907]

이 경우 D는 확산 계수이며 $k(t)$ 는 어떤 퀀처 물질도 없을 때의 PL 붕괴 속도이다. 전체 붕괴 속도 k 는, 펼쳐진 지수 함수 붕괴를 PMMA로 코팅된 페로브스카이트 레이어들로부터 측정된 PL 데이터에 맞춤으로써 결정된다. 인터페이스에 도달하는 광생성된 모든 캐리어들이 퀀처된다고 가정함으로써 퀀처-레이어의 효과가 포함되었으며, 이는 경계 조건 $n(L,t)=0$ 을 주며, 이 경우에 유리/페로브스카이트 인터페이스에서 $x=0$ 이며, L은 페로브스카이트 필름 두께이다. 샘플들이 상기 샘플들의 유리 기판 측면으로부터 광-여기 (photo-excited)되므로, 광여기들의 초기 분배는 $n(x,0)=n_0 \exp(-\alpha x)$ 로 주어지며, 이 경우 α 는 흡수 계수들이다. 상기 종들의 확산 길이는

$$L_D = \sqrt{D\tau}$$

로부터 결정되며, 이 경우에 $\tau=1/k$ 는 퀀처가 존재하지 않는 경우 재결합 수명이다. 자유 전하들이 광여기 시에 우세하게 생성된다면, PL 붕괴는 전하 캐리어들의 감소들을 나타내며, 홀들 또는 전자들의 확산 계수들은 어느 퀀칭 레이어가 사용되는가에 종속하여 추정될 수 있다. 확산 모델 맞춤으로부터의 결과들은 도 34 및 도 35에서 보이며, 파라미터들은 표 6에서 요약된다 (D는 확산 상수이며 L_0 는 확산 길이이다).

표 6

[0908]

페로브스카이트	Species	D (cm ² s ⁻¹)	L ₀ (nm)
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	전자들	0.042 ± 0.016	1094 ± 210
	홀들	.054 ± 0.022	1242 ± 250
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	전자들	0.017 ± 0.011	117 ± 38
	홀들	.011 ± 0.007	96 ± 29

[0909]

3중 요오드화물 (CH₃NH₃PbI₃) 및 혼성 할로겐 (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) 페로브스카이트가 도 37에서 비교되어, 혼성 할로겐 유기체납 3중 할로겐화물 (organolead trihalide) 페로브스카이트 필름 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (검정 사각형들) 그리고 PMMA로 코팅된, 유기체 납 3중 요오드화물 페로브스카이트 필름 CH₃NH₃PbI₃ (회색 사각형들)에 대한 발광성 붕괴를 보여준다. 수명 τ_e 는 초기 강도의 1/e에 도달하는데 걸리는 시간으로 인용된 것이다. 인상적으로, 혼성 할로겐 페로브스카이트에서의 전자들 및 홀들 둘 모두에 대한 확산 길이들은 1 μm보다 더 크며, 이것은 100 내지 200 nm의 흡수 깊이 (absorption depth)보다 훨씬 더 길다. 이것은 메소 (meso) 또는 이 특정 페로브스카이트 흡수체를 구비한 나노구조에 대한 어떤 요구사항도 없어야 한다는 것을 표시한다. 3중 요오드화물 페로브스카이트 CH₃NH₃PbI₃ 필름들은 전자들 및 홀들 두 가지 모두에 대하여 약 100 nm의 더 짧은 확산 길이를 가진다. 혼성 할로겐 페로브스카이트의 큰 확산 길이들은 100 nm를 초과하는 두께를 가진 페로브스카이트의 레이어들을 구비한 광기전성 디바이스들이 구축되도록 허용하며, 이는 탁월한 디바이스 특성들을 보여준다.

[0910]

방법들

[0912]

페로브스카이트 선구체 준비:

[0913]

메틸아민 요오드화물 (methylamine iodide (MAI))은 에탄올 내 33 wt% 메틸아민을 (Sigma-Aldrich) 물에서 57

wt% 하이드로이오딕 (hydroiodic) 산과 실내 온도에서 반응시켜서 준비되었다. HI가 뒤섞이면서 방울처럼 추가 되었다. 섭씨 100도에서 건조시킬 때에, 백색 파우더가 형성되며, 이것은 진공 오븐에서 밤새 건조되며 사용하기 이전에 에탄올로부터 재결정된다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 선구체 용액을 형성하기 위해서, 메틸암모늄 요오드화물 그리고 납 (II) 염화물 (Sigma-Aldrich)이나 납 (II) 요오드화물 (Sigma-Aldrich) 중 어느 하나가 무수 N,N-Dimethylformamide (DMF)에서 MAI 대 $\text{PbCl}_2/\text{PbI}_2$ 의 3:1 몰농도 비율로 용해되며, 최종 농도는 0.88M 납 염화물/요오드화물 그리고 2.64M 메틸암모늄 요오드화물이다.

[0915] 기관 준비:

[0916] 흡수 용의 유리 기관들, TA 및 PL 측정들이 2% hallmanex 세정제, 아세톤, propan-2-ol 및 산소 플라즈마에서 차례로 세척된다. 디바이스들은 유리 (Pilkington, $7\Omega\text{ cm}^{-1}$)로 코팅된, 플루오르-도핑 주석 산화물 (FTO) 상에서 제조되었다. 초기에 FTO는, FTO를 2M HCl 그리고 아연 파우더로 에칭하여 아노드 접촉 하에 있는 영역들로부터 제거되었으며, 이는 측정 핀들과의 접촉을 바꾸는 것을 방지하기 위해서이다. 그 후 기관들은 위에서와 같이 세척되고 플라즈마-에칭된다. 컴팩트 TiO_2 의 홀-차단 레이어는 에탄올 내 티타늄 이소프로폭사이트 약한 산성 용액을 스핀-코팅하고, 그리고 섭씨 500도에서 30분 동안 가열냉각함으로써 증착된다. 스핀-코팅은 2000 rpm에서 60초 동안 수행된다.

[0918] 페로브스카이트 증착:

[0919] 분광 측정들의 용도로 페로브스카이트 레이어를 형성하기 위해서, 비-화학량론적인 (non-stoichiometric) 선구체가 대기에서 2000 rpm 으로 상기 기관 상에서 스핀-코팅된다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 에 대해서, 상기 선구체는 있는 그대로 사용된다; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 대해서, 이 선구체는 DMF 내에서 DMF에 대한 선구체 용액의 1:1 비율로 희석된다. 스핀-코팅 이후에, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 필름들은 100도에서 45분 동안 가열냉각되며, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 섭씨 150도에서 15분 동안 가열 냉각된다. 그 후 제일 위의 퀀처들이 스핀-코팅 클로로벤젠 용액들을 경유하여 다음의 조건들로 대기에서 증착된다: ethylmethacrylate) (PMMA; Sigma-Aldrich) 10mg/ml 그리고 phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM; Solenne BV) 30mg/ml 둘 모두는 1000 rpm에서 스핀-코팅되며, 그리고 0.46 M 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD; Borun Chemicals) 은 2000 rpm에서 스핀-코팅된다.

[0921] 특성:

[0922] SEM 이미지들을 얻기 위해서 전계 방출 주사 전자 현미경 (Hitachi S-4300)이 사용된다. 샘플 두께들은 Veeco Dektak 150 surface profilometer를 이용하여 측정된다.

[0924] 발광성 측정들 및 피트들:

[0925] 스테디-상태 및 시간-용해성 PL 측정들은 시간-상관 단일 광자 카운팅 (time-correlated single photon counting (TCSPC)) 셋업 (FluoTime 300, PicoQuant GmbH)을 이용하여 획득된다. 필름 샘플들은, 0.3-10MHz 사이의 주파수들에서 펄스 출력하며, 117ps의 펄스 지속시간 및 $\sim 30\text{ nJ/cm}^2$ 의 출력을 가진 507nm 레이저 헤드 (LDH-P-C-510, PicoQuant GmbH)를 이용하여 광여기된다. 상기 PL은 고해상도 모노크로메이터 (monochromator) 및 하이브리드 광전 증폭기 (photomultiplier) 탐지기 어셈블리 (PMA Hybrid 40, PicoQuant GmbH)를 이용하여 수집된다.

[0926] 어떤 퀀처도 존재하지 않는 발광성 역학 (photoluminescence dynamics)을 기술하는 파라미터들은 확산 모델의 입력들에서 필요로 하는 입력들이다. 이것들은 PMMA-캡드 (capped) 페로브스카이트 필름들로부터 측정된 배경-교정된 PL을 다음과 같은 모습의 늘려진 지수함수 붕괴 함수에 피팅 (fitting)함으로써 얻어진다.

[0927]
$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau_s)^{\beta}}$$

[0928] 상기 피팅 파라미터들에서의 오류들은 각 피팅 파라미터들을 독립적으로 변경하여 얻어진 감소된 χ^2 표현들을 검사하여 결정된다. $\chi_R^2(p)/\chi_R^2 = 1.2$ 의 컷-오프 값은 각 경우에 68% 신뢰 레벨에서 한계들을 얻기 위해서

사용된다. 상이한 퀀처들을 가진 샘플들 사이에서 수명들의 비교를 쉽게 하기 위해서, τ_e 는 PL 강도를 여기시킨 후에 그것의 피크 강도의 $1/e$ 로 떨어지는데 걸린 시간으로서 정의된다. 이 수명의 정확도에서의 오류는 평균 값 (mean value)이 $1/e$ 라인의 하나의 표준 편차 내에 있는 포인트들의 범위의 반이 되도록 취해진다. 발광성 역학의 결과들은 도 34, 35 및 37에서 보인다.

[0930] 확산 모델링:

[0931] 상기 PL 붕괴 역학은 다음과 같은 1-D 확산 등식에 따라서 필름 $n(x,t)$ 에서의 여기들의 개수 및 분배를 계산하여 모델링된다.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t)$$

[0932]

[0933] 이 경우 D 는 분산 계수이며 $k(t)$ 는 어떤 퀀처 물질도 없을 때에 PL 붕괴의 속도이다. 전체 붕괴 속도 $k = 1/k_f + 1/k_{nr} = \beta\tau^\beta t^{\beta-1}$ 는 늘려진 지수함수 붕괴를, PMMA 그리고 캐핑 물질들의 가정된 독립성을 이용하여 페로브스카이트 레이어들로부터 측정된 PL 데이터에 피팅하여 결정된다. 퀀칭 레이어의 영향은 인터페이스에 도달하는 모든 여기자들이 단위 효율로 퀀치되었다고 가정함으로써 포함된다 ($n(L,t)=0$, 이 경우 유리/페로브스카이트 인터페이스에서 $x=0$ 그리고 L 은 페로브스카이트 필름 두께이다).

[0934] 여기 펄스 (excitation pulse)가 샘플들의 유리 기관 측면으로부터이기 때문에 여기자 (exciton)들의 초기 분배는 $n(x,0)=n_0\exp(-\alpha x)$ 인 것으로 취해지며, 이 경우 $\alpha=A/L$ (507 nm / 페로브스카이트 레이어 두께에서의 흡광도) 이다. 페로브스카이트/퀀처 인터페이스에서의 레이저 펄스의 반사로 인한 이 분배로부터의 어떤 편차도 무시할만한 것으로 가정된다. 분산 길이 L_D 를 계산하기 위해서, 분산 계수는 다음과 같은 축소된 카이-자승 (chi-squared) 값을 최소화하기 위해서 변경된다.

$$\chi_r^2 = \frac{1}{(n-p-1)} \sum \frac{(y(t)-y_c(t))^2}{y(t)}$$

[0935]

[0936] 이 경우 $y(t)$ 및 $y_c(t)$ 는 시각 t 에서 측정되고 계산된 PL 강도들이며, n 은 데이터 포인트들의 개수이며, p 는 피팅 파라미터들의 개수이다. 상기 방정식은 Crank-Nicholson 알고리즘 그리고 전체 필름에 걸쳐서 통합된 여기자들의 개수를 이용하여 수치적으로 풀리며, 이는 시각 t 에서 전체 PL 강도를 판별하기 위한 것이다. 늘려진 지수함수 그리고 1-D 확산 모델들 두 가지 모두는, 개별적으로 기록된 기기 응답 함수 (instrument response function (IRF))와의 반복적인 재컨볼루션 (reconvolution)에 의해 실험적인 TCSPC 데이터에 피팅되며, 그래서 관찰된 PL 강도

$$I(t) = \int g(t)f(t-t')dt'$$

[0937]

[0938] 가, $g(t)$ 인 IRF와 컨볼루션된 실제의 붕괴 커브 $f(t)$ 의 결과이도록 한다. 평균 확산 거리 $L_D = \sqrt{D\tau_e}$

로 주어지며, 이 경우 τ_e 는 어떤 퀀처도 없을 때에 PL이 자신의 초기 강도의 $1/e$ 까지 떨어지는데 걸리는 시간이다.

도면

도면1

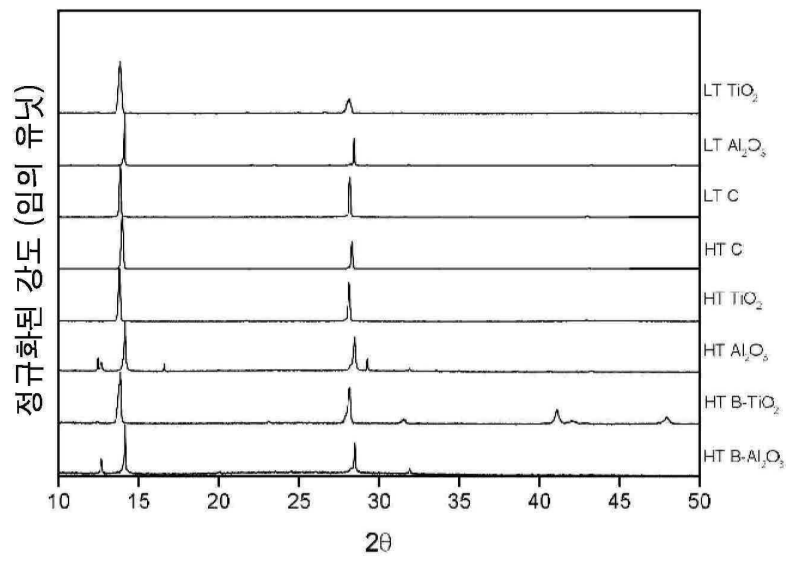
금속 전극
P형 반도체
페로브스카이트 : n형, 진성(intrinsic) 또는 P형
n형 반도체
금속 전극

(a)

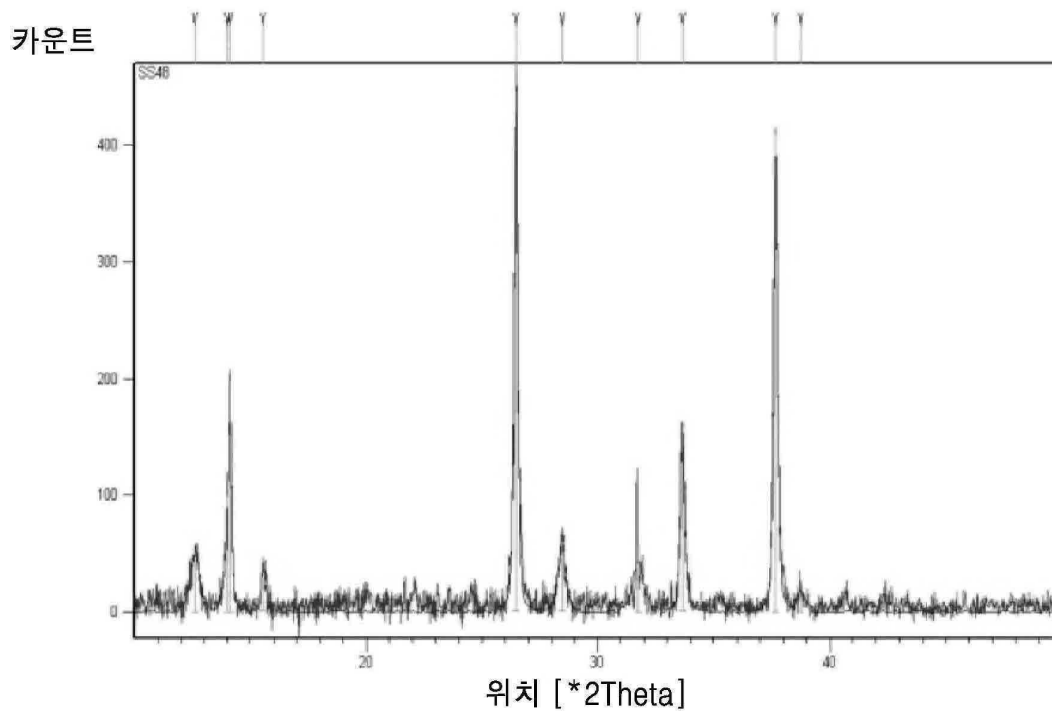
Ag
나선형 - OMeTAD
페로브스카이트(Perovskite)
다공의 Al_2O_3 또는 TiO_2 상에서 지원되는 페로브스카이트 (옵션)
TiO_2 컴팩트 레이어
FTO 코팅 유리

(b)

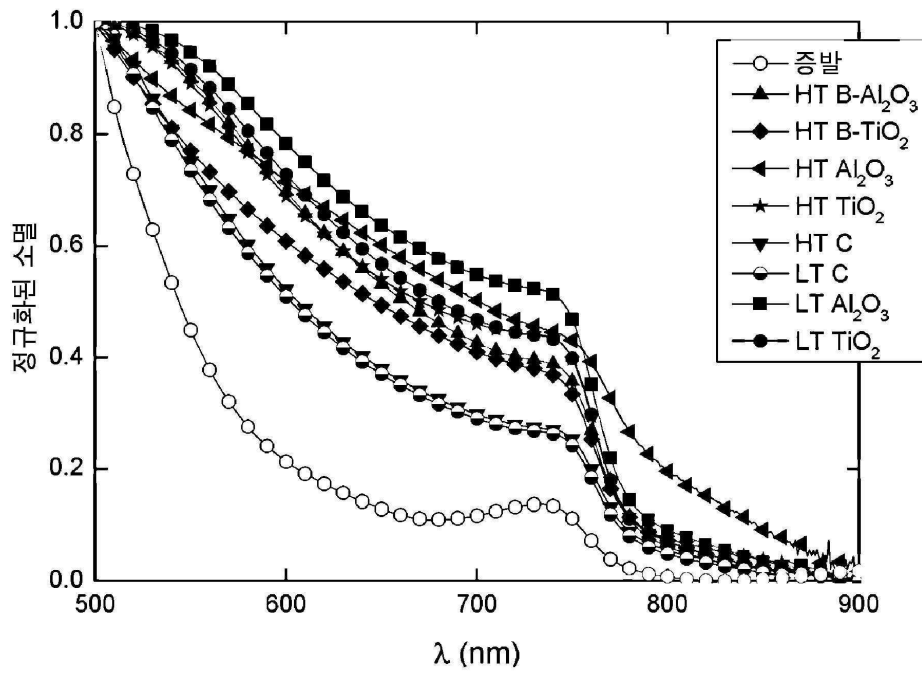
도면2



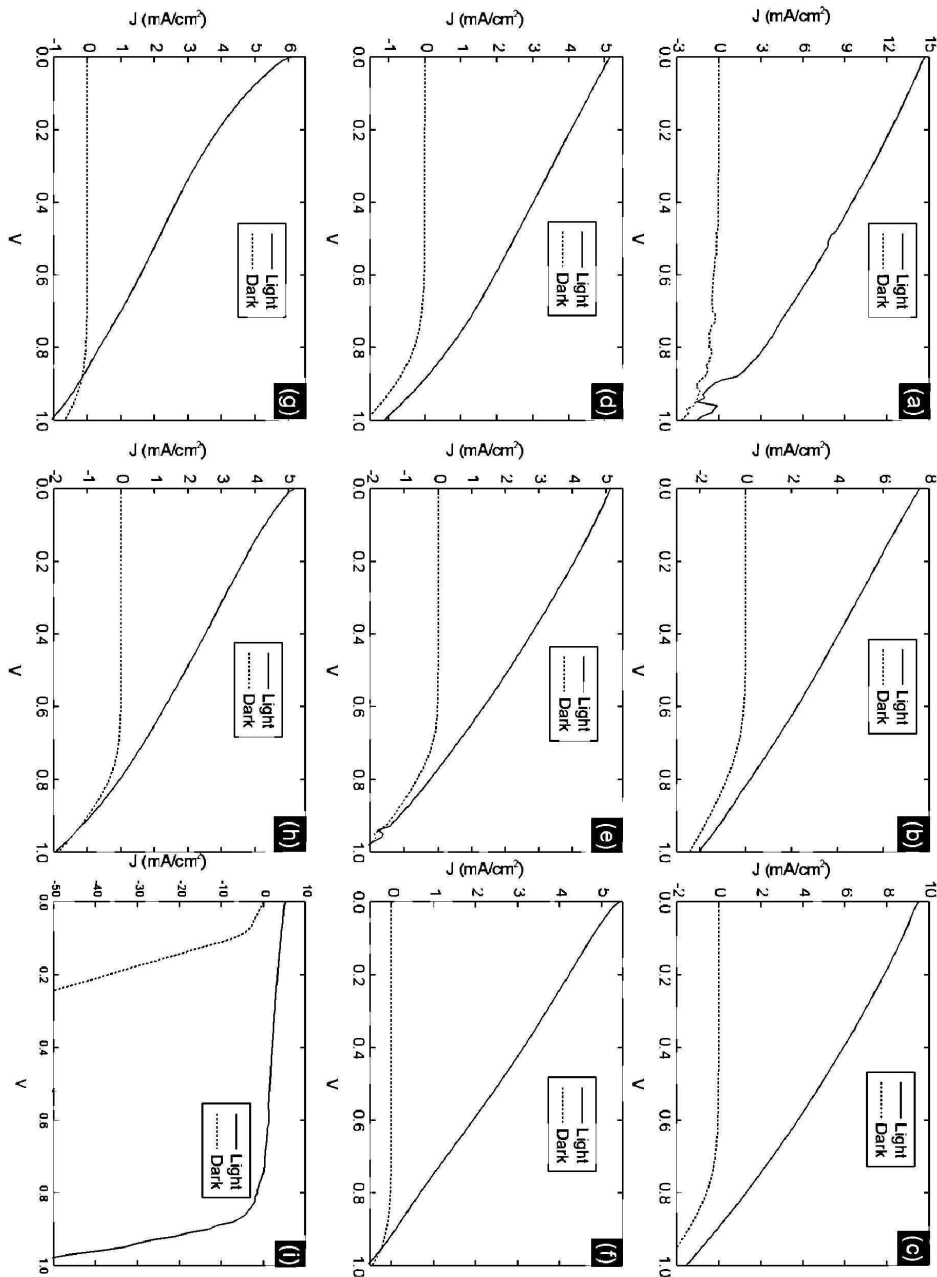
(a)



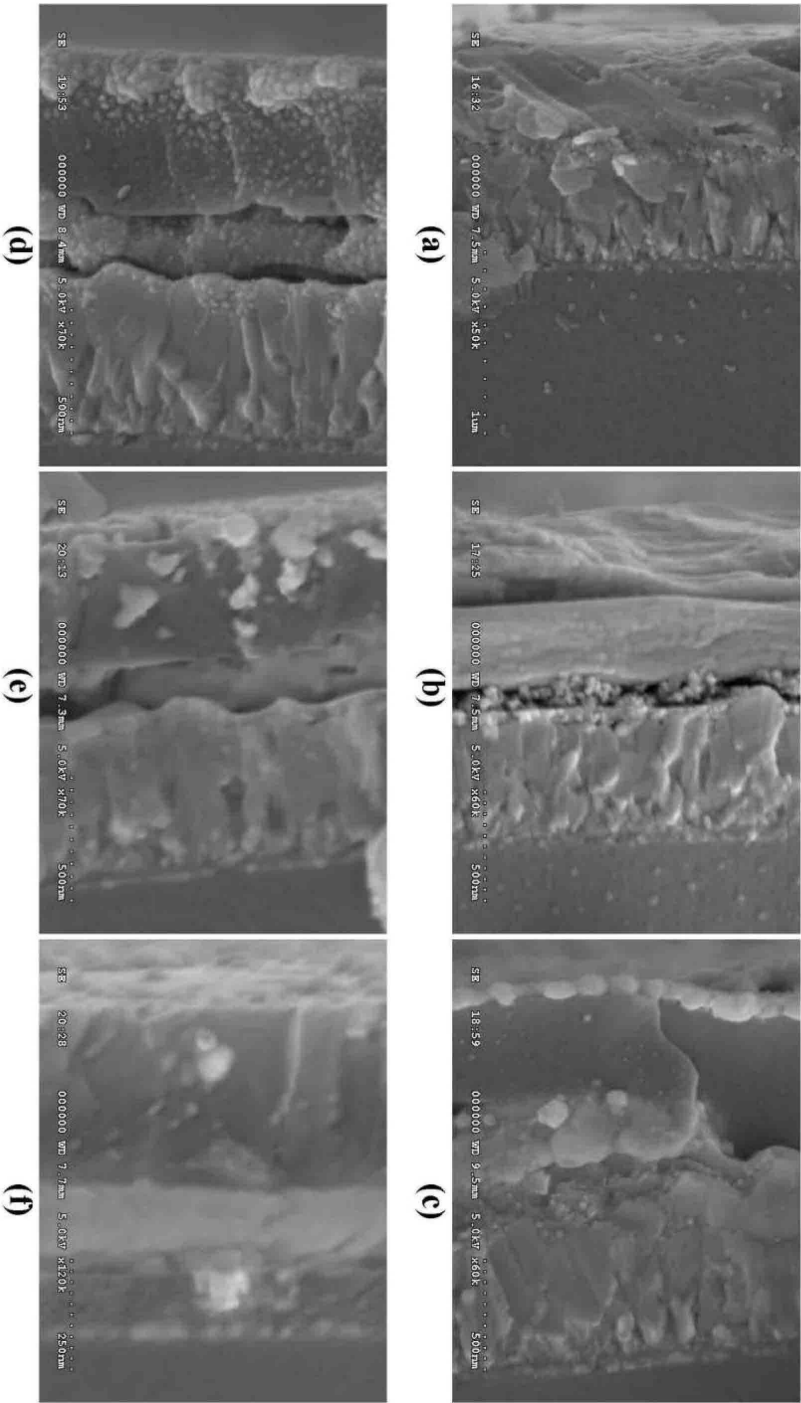
도면3



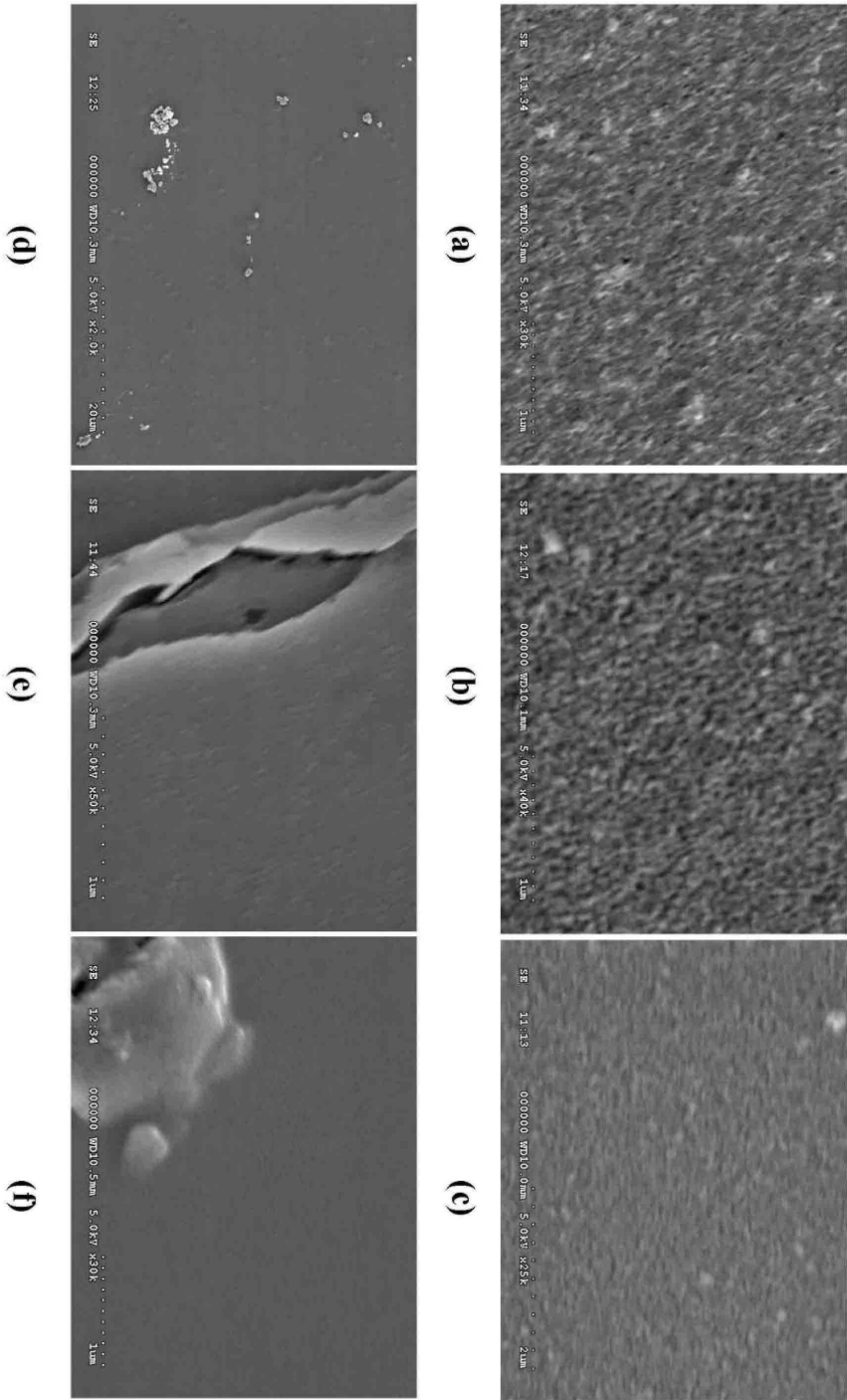
도면4



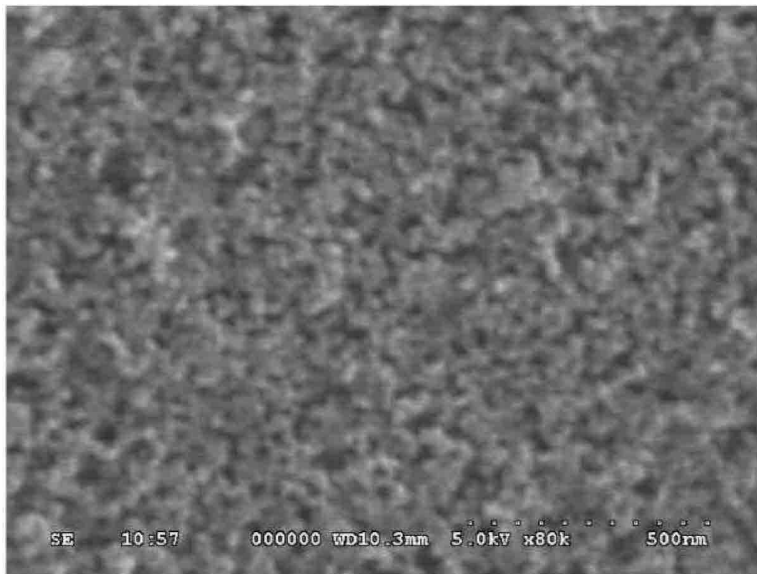
도면5



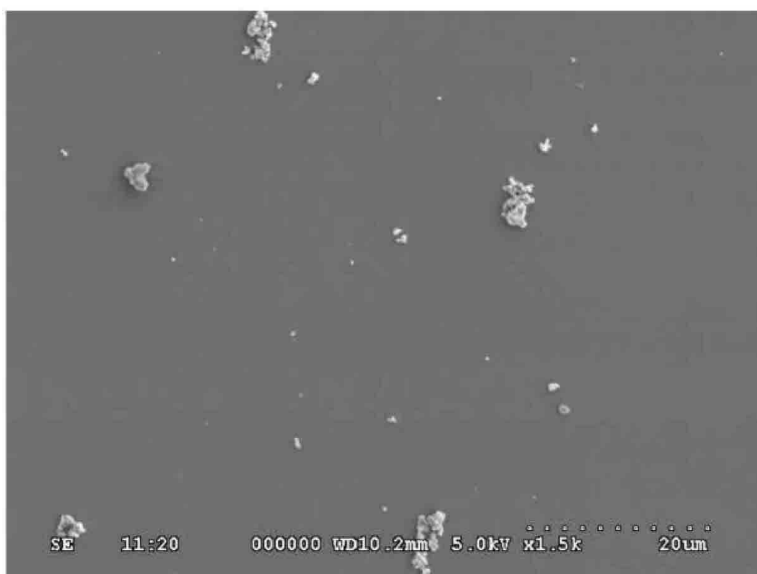
도면6



도면7



(a)

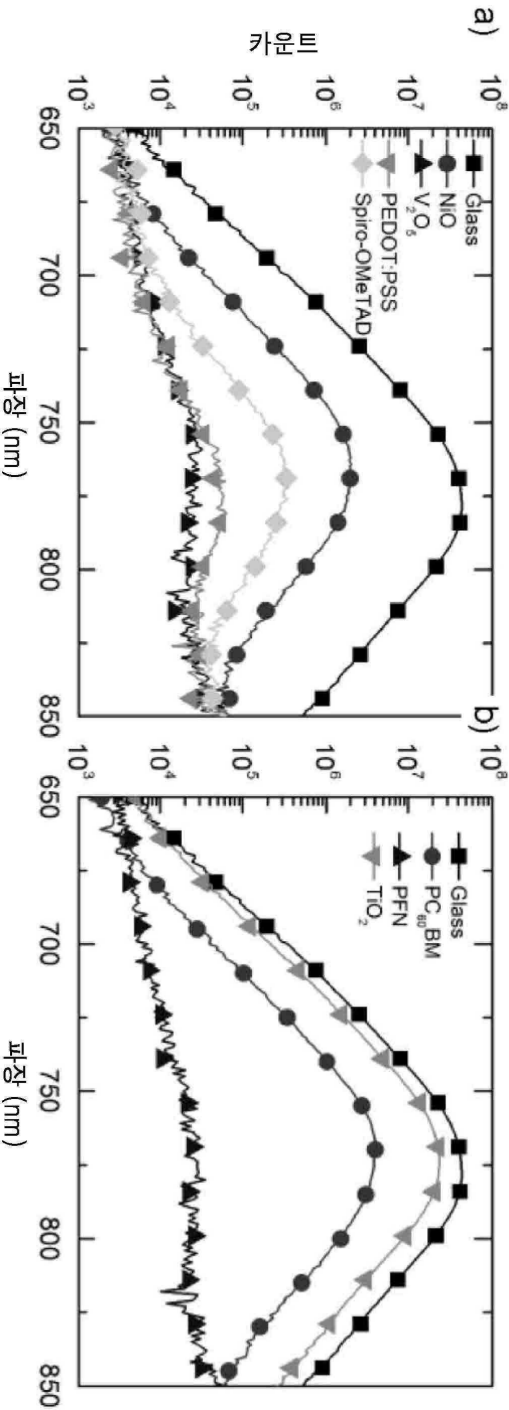


(b)

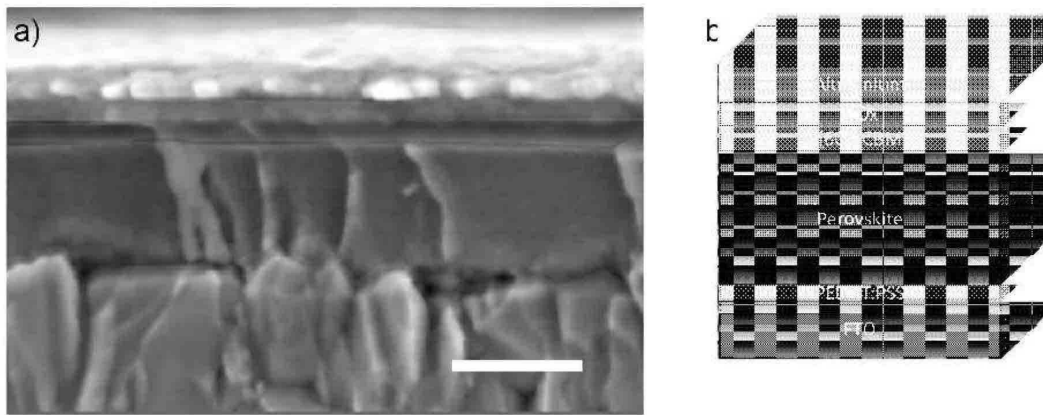
도면8



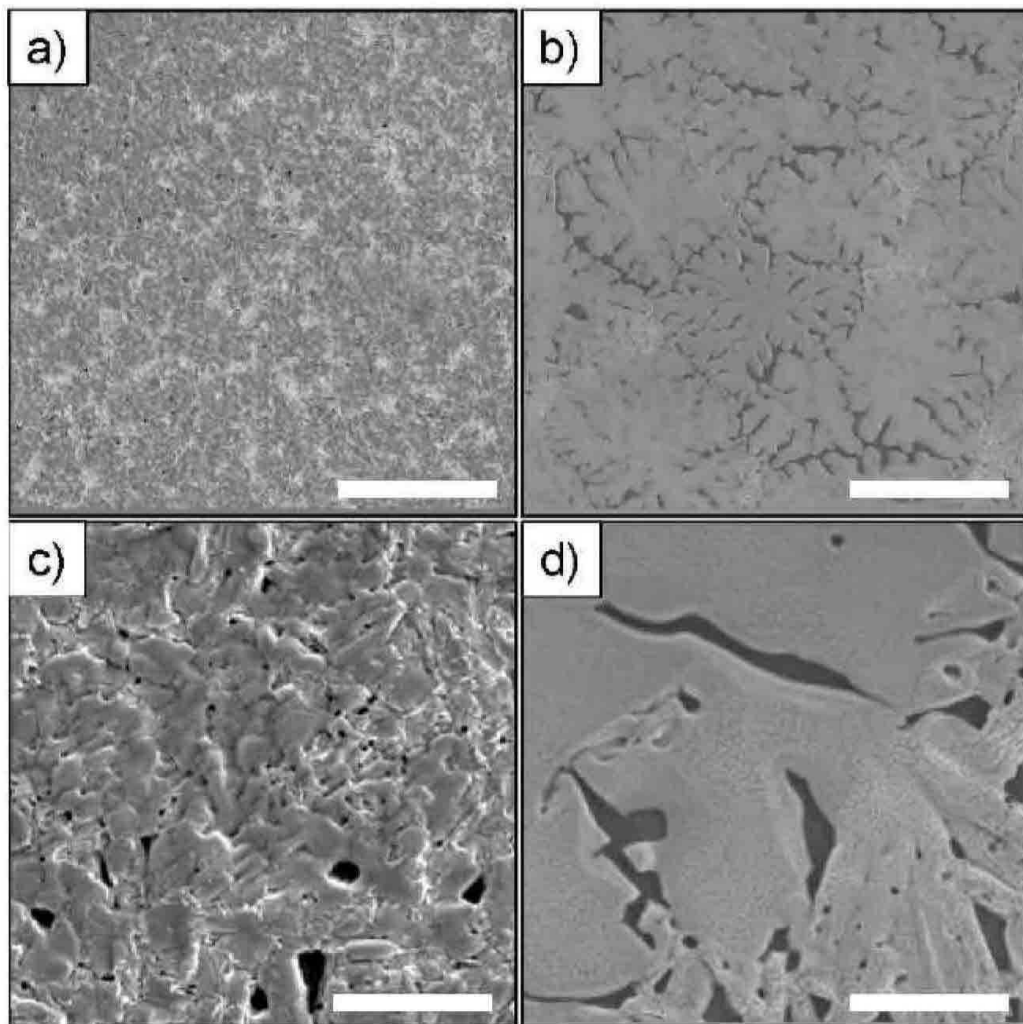
도면9



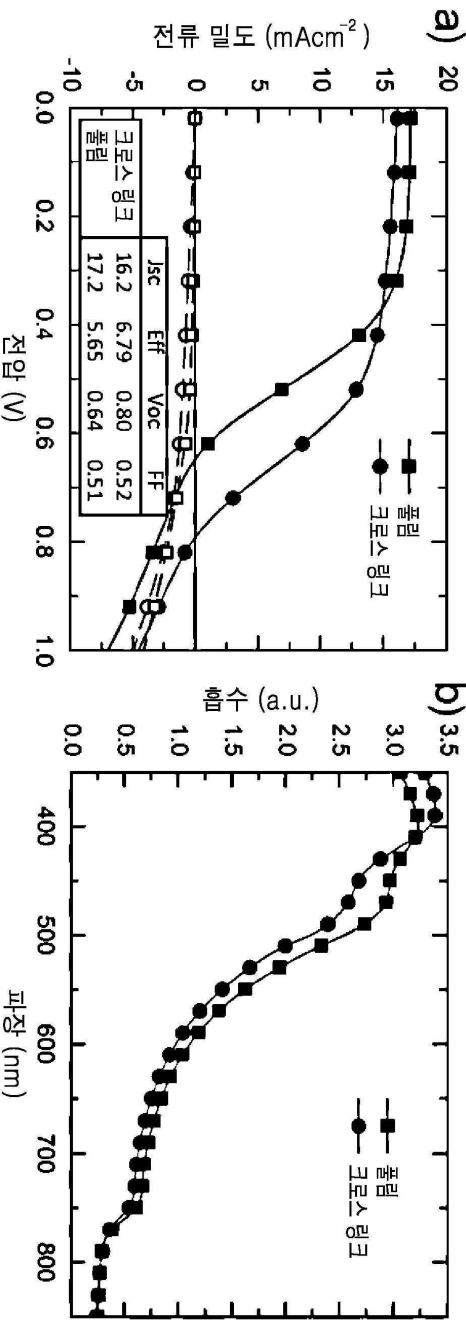
도면10



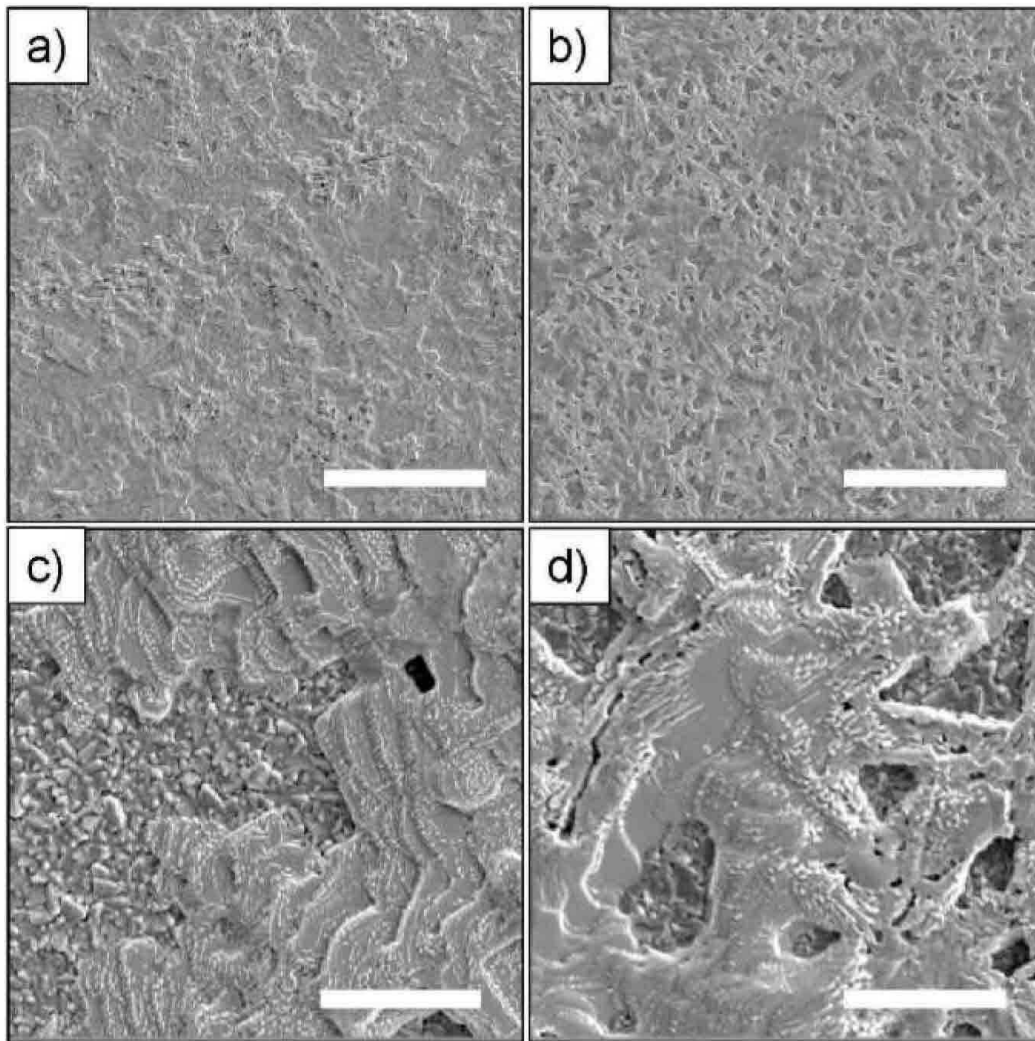
도면11



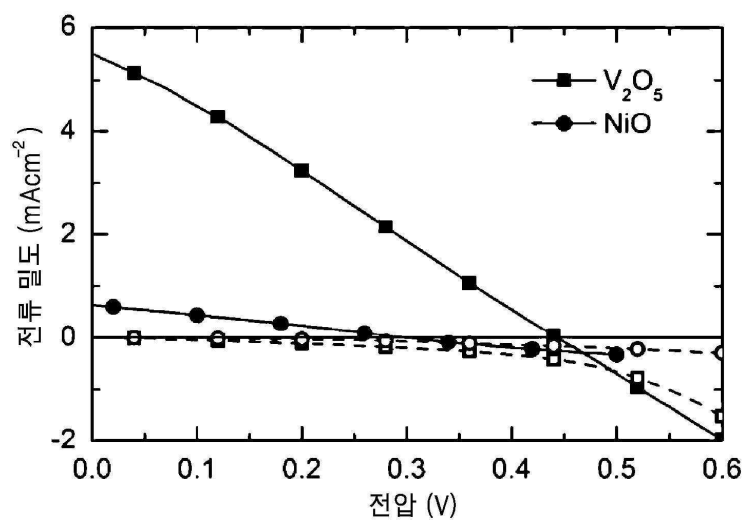
도면12



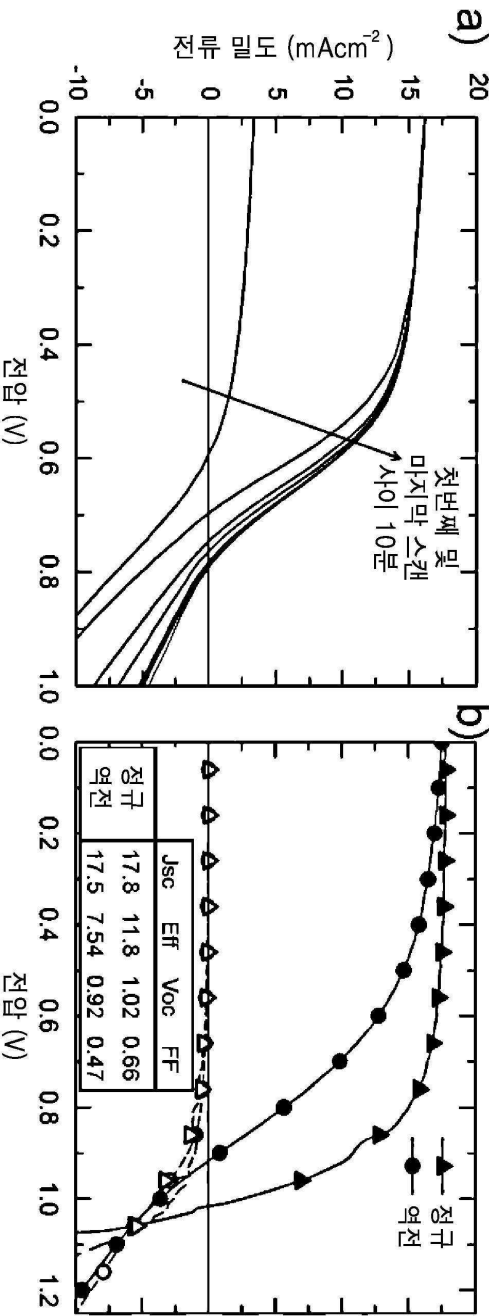
도면13



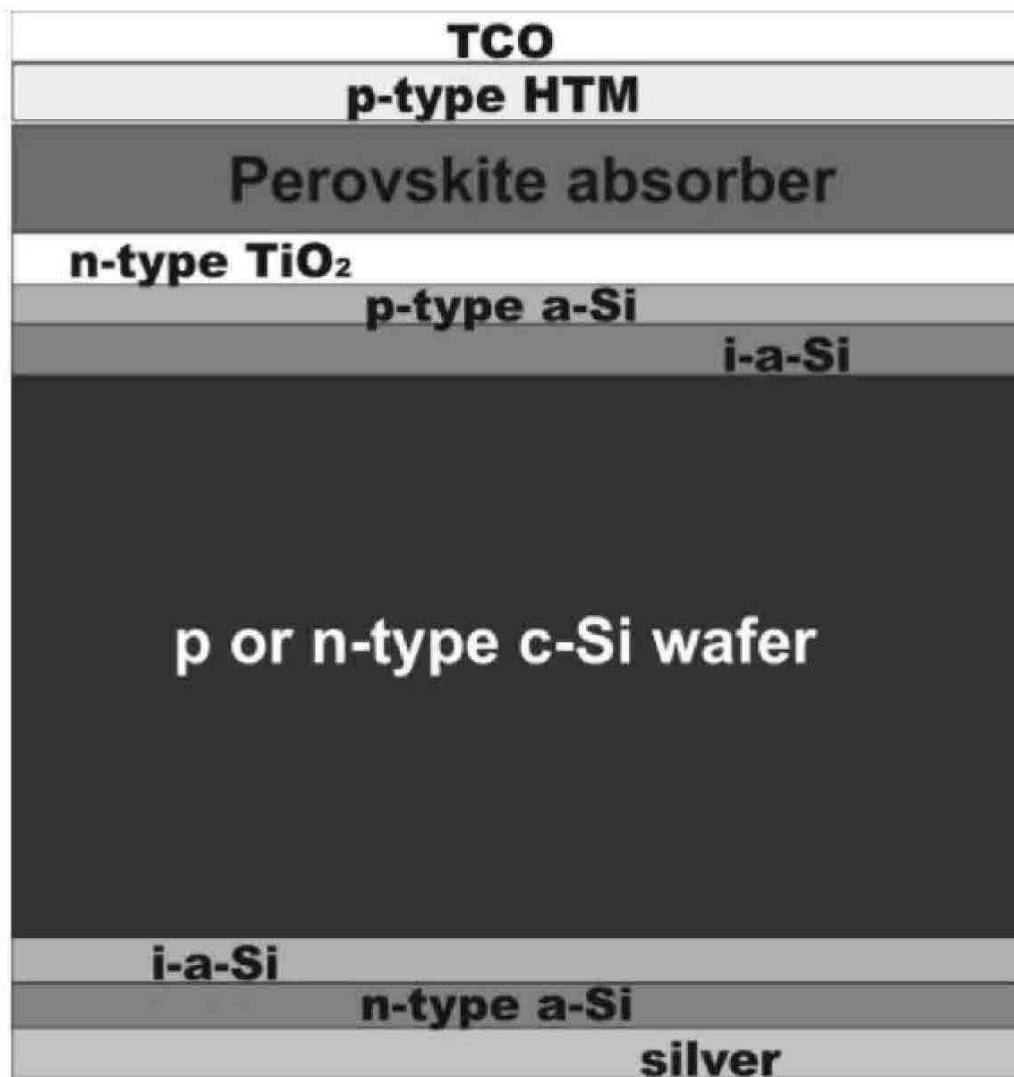
도면14



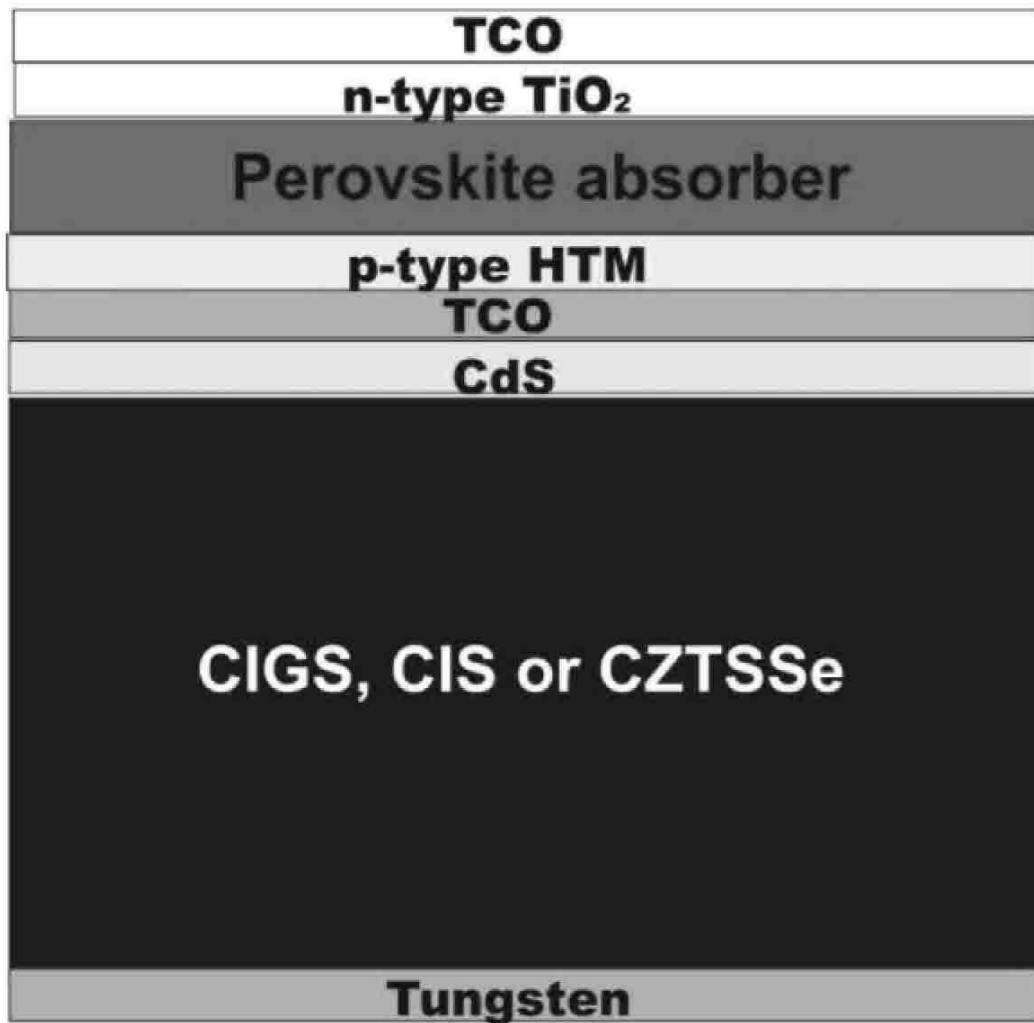
도면15



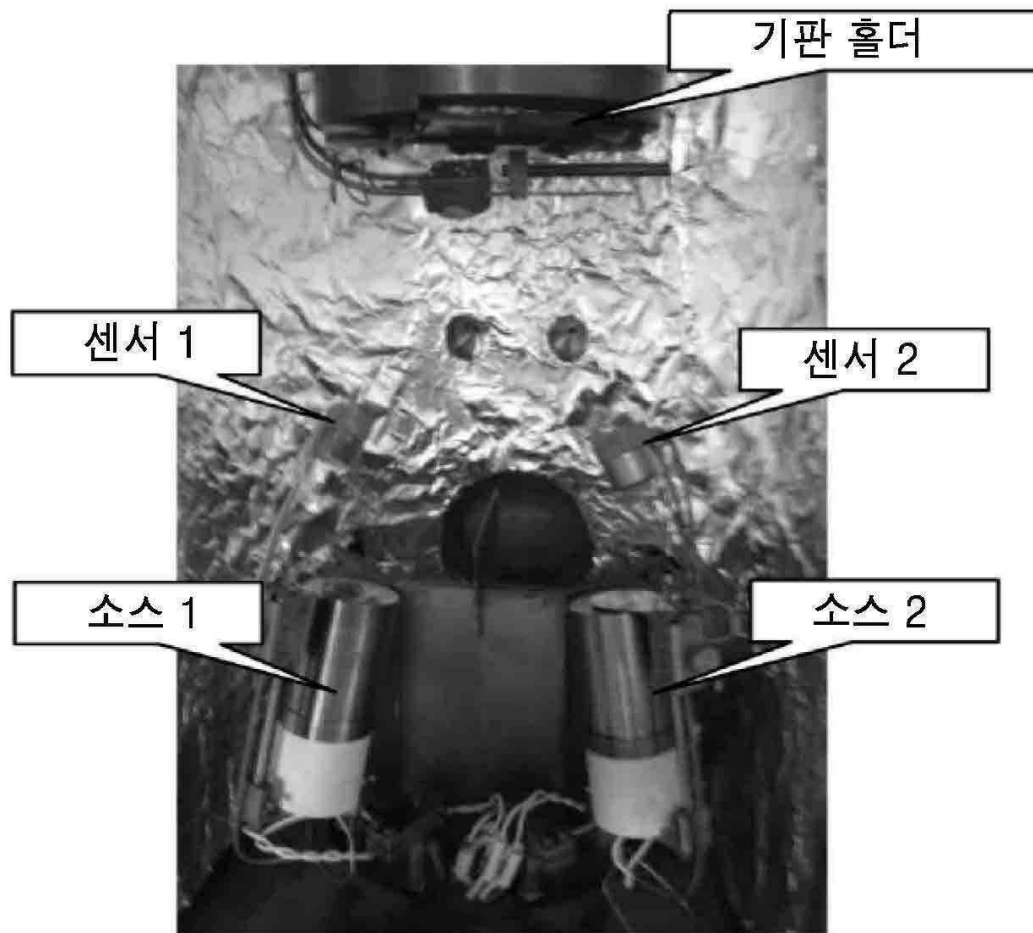
도면16



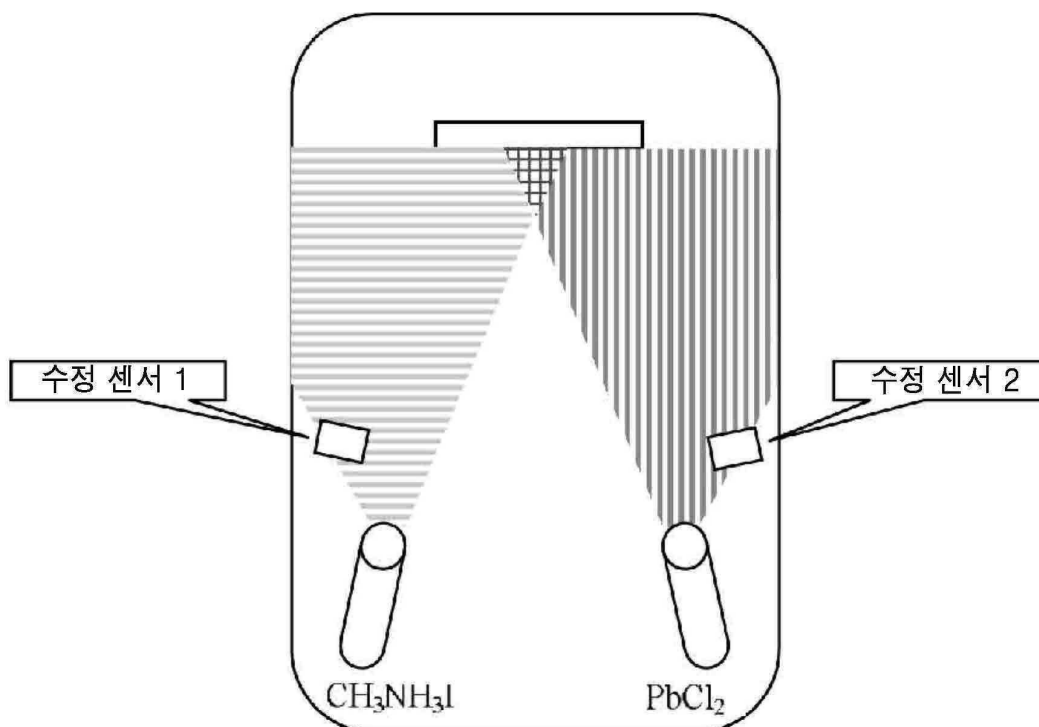
도면17



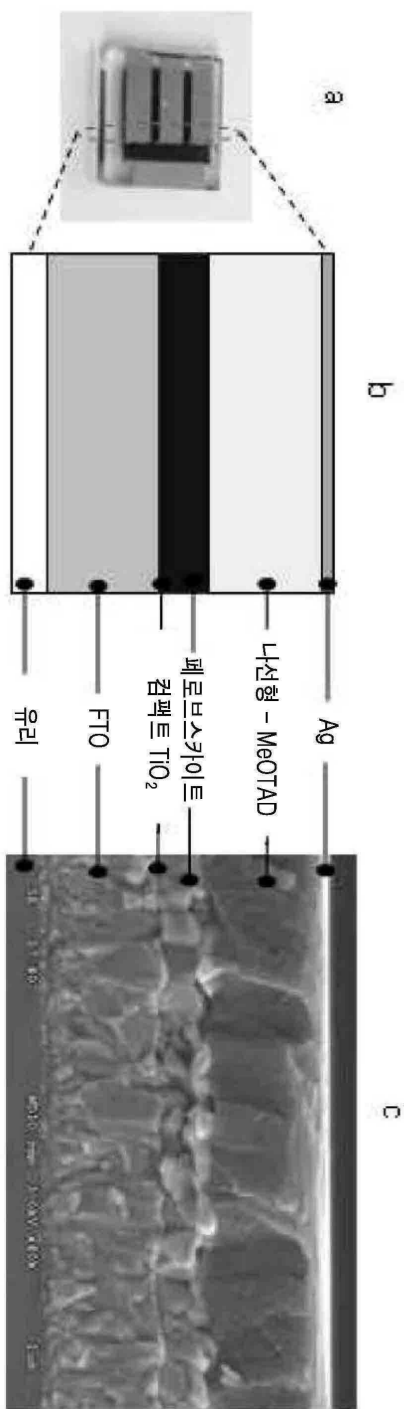
도면18



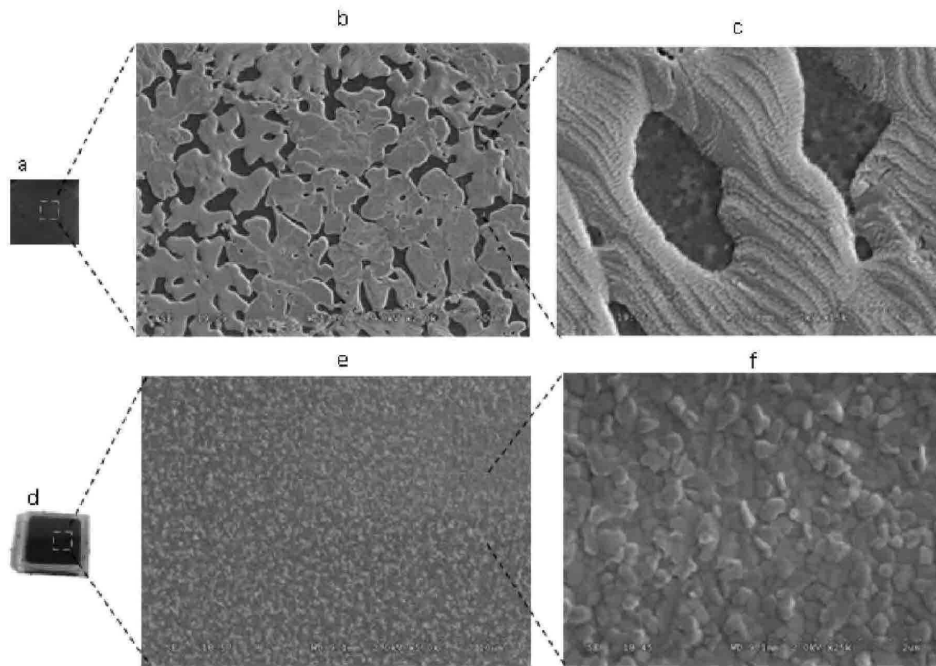
도면19



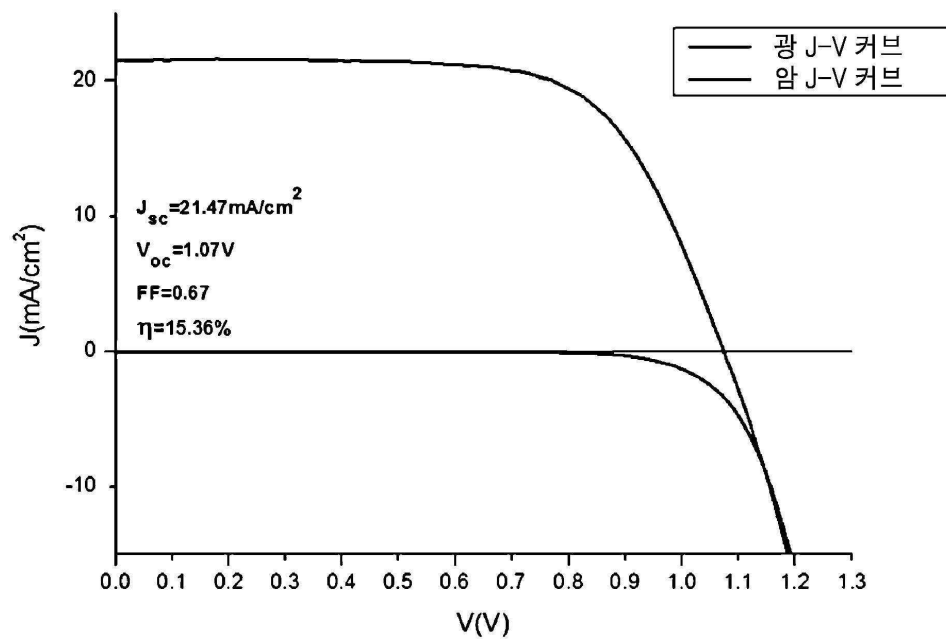
도면20



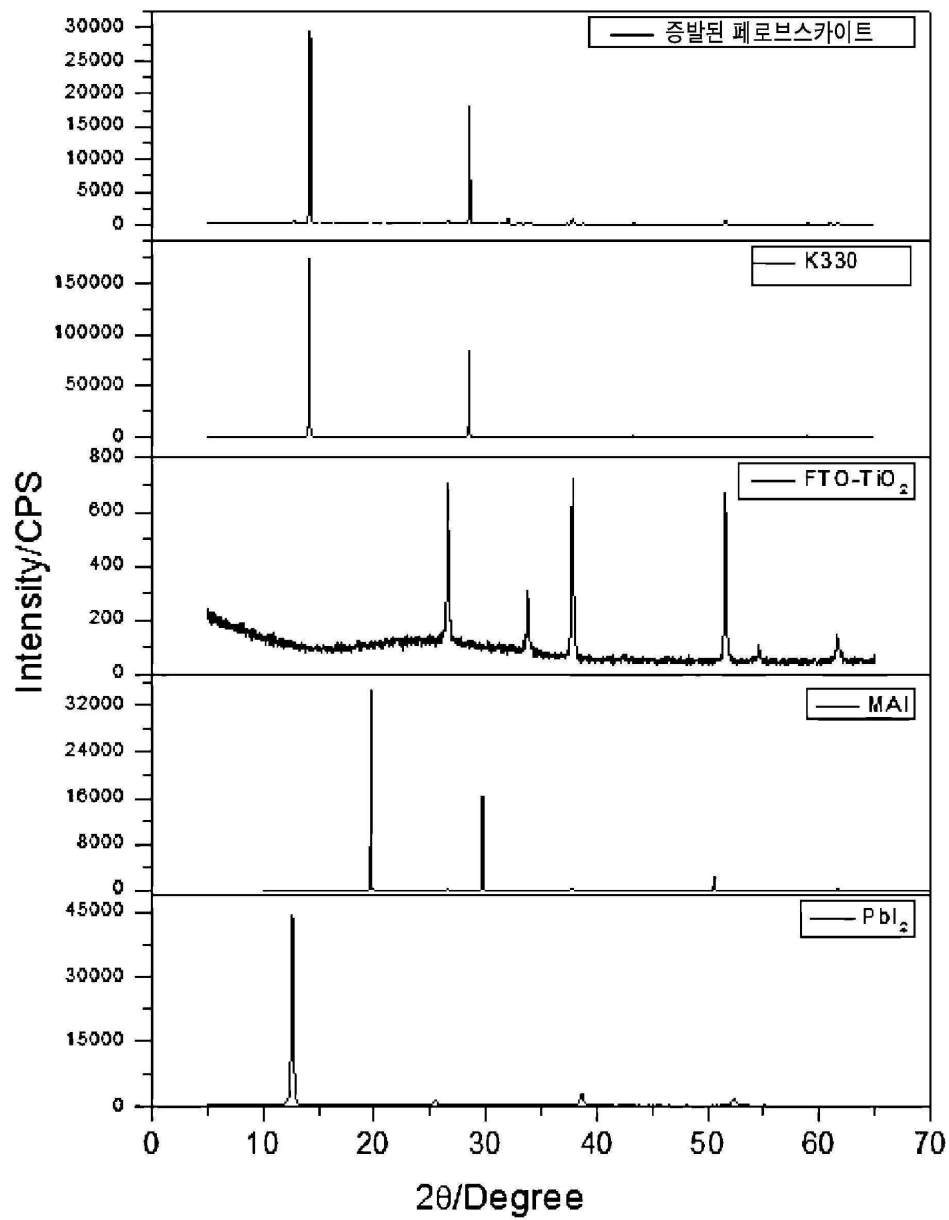
도면21



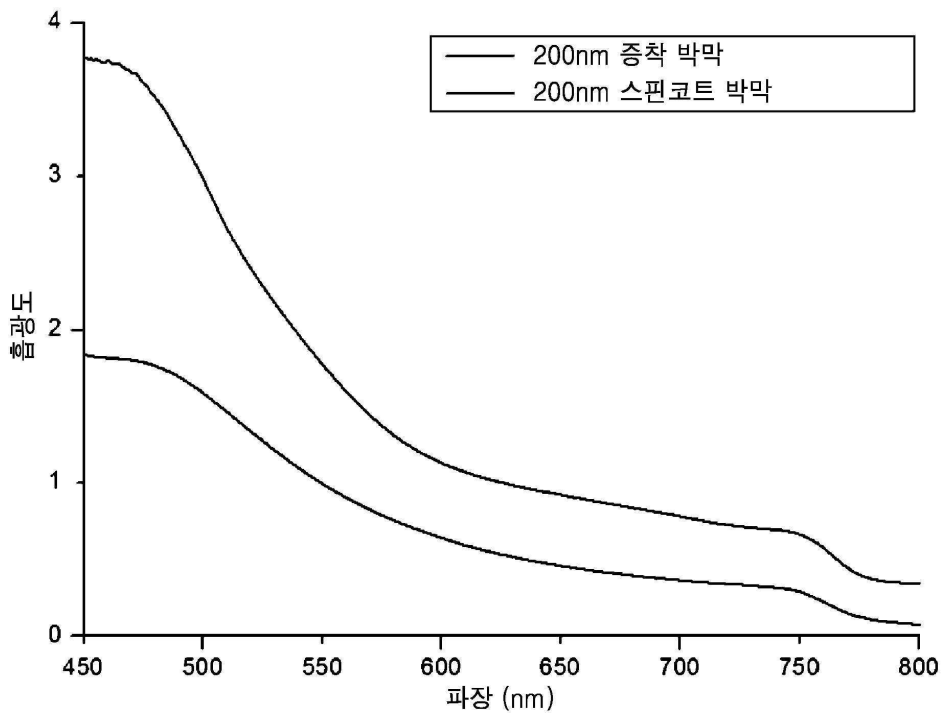
도면22



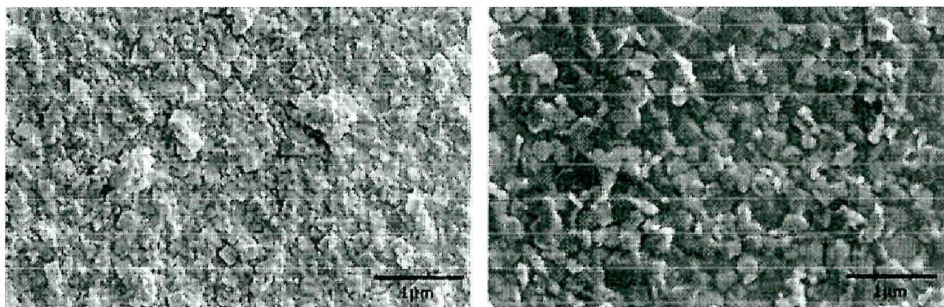
도면23



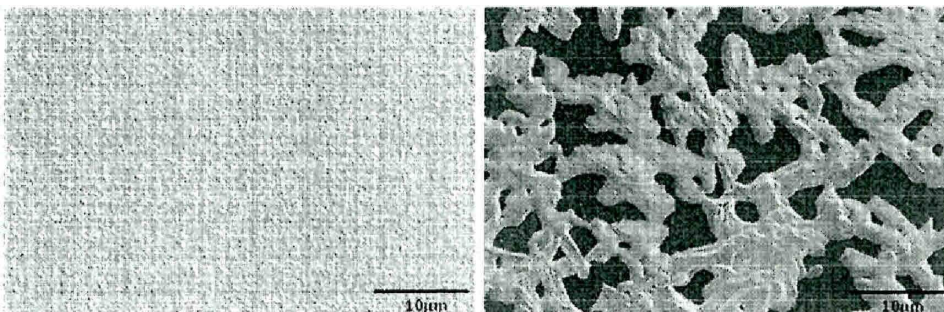
도면24



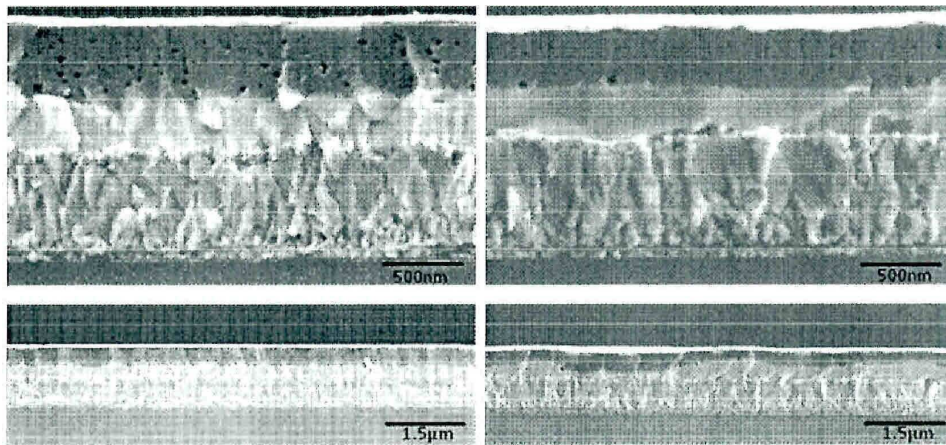
도면25



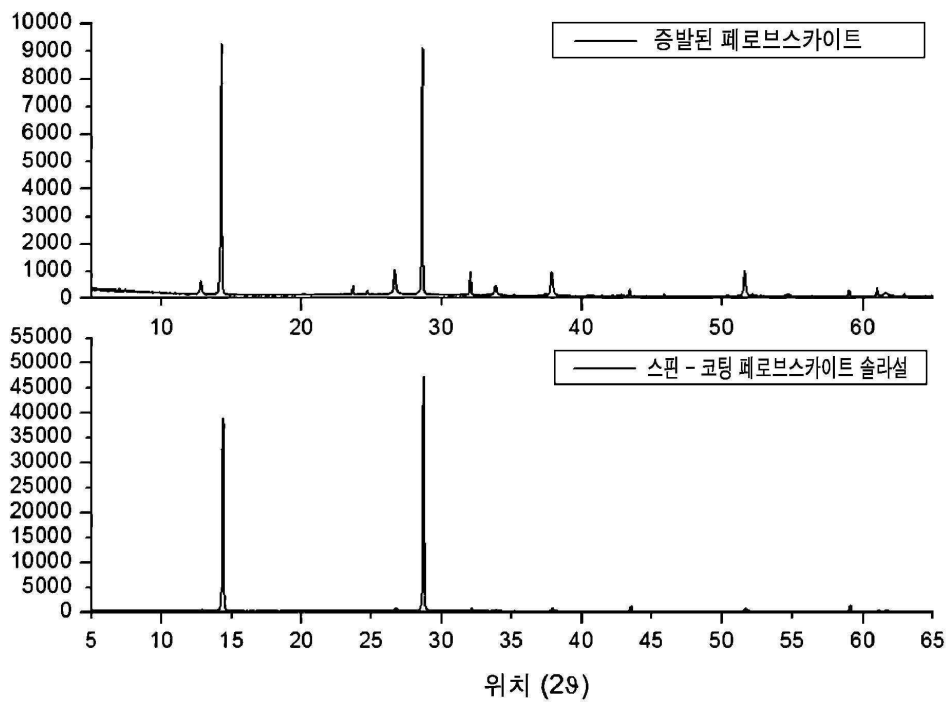
도면26



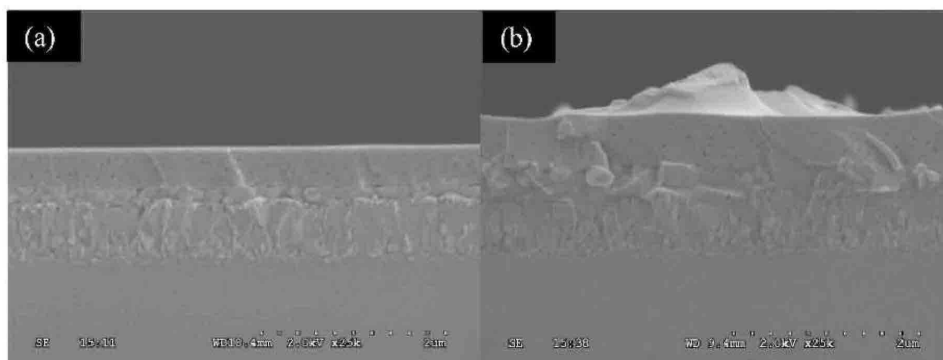
도면27



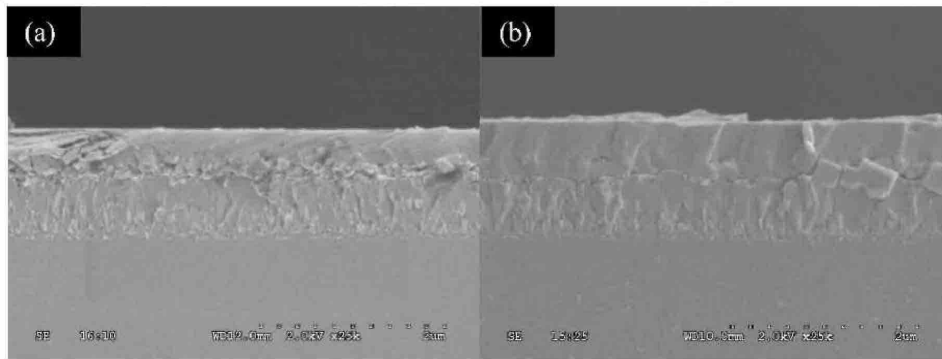
도면28



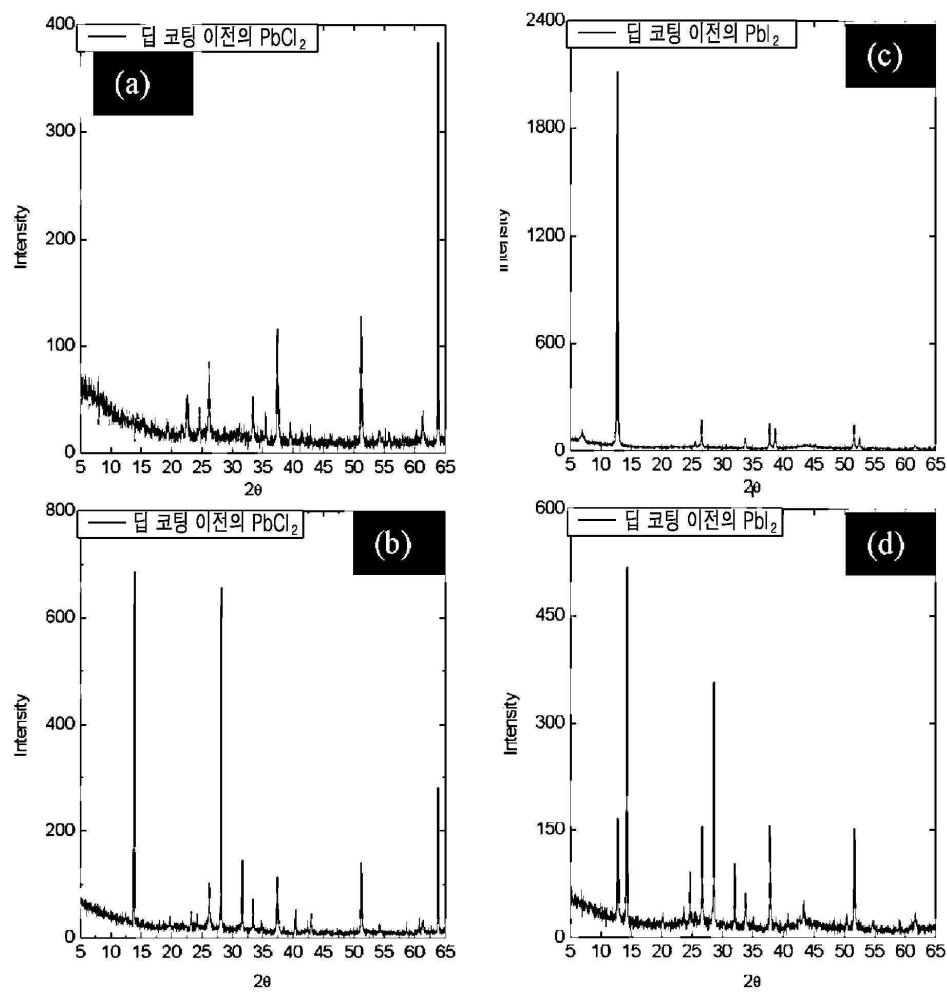
도면29



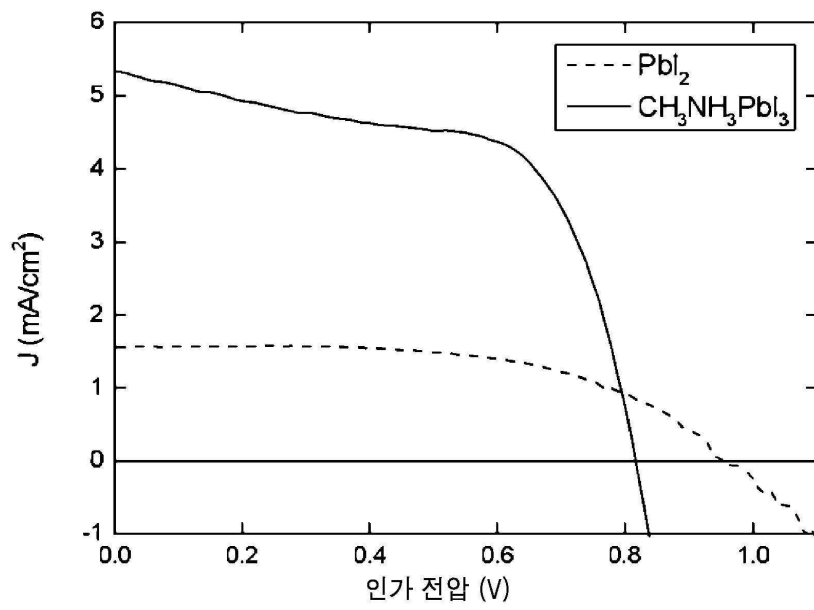
도면30



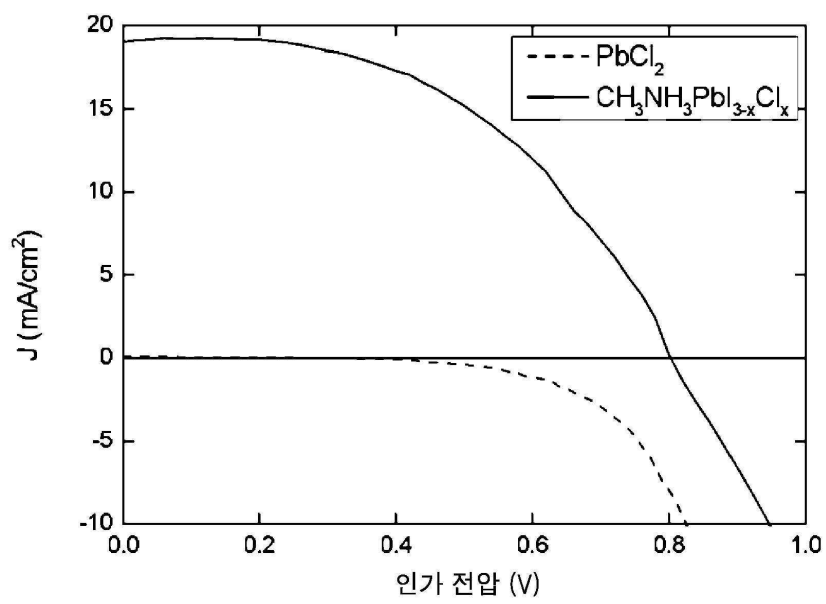
도면31



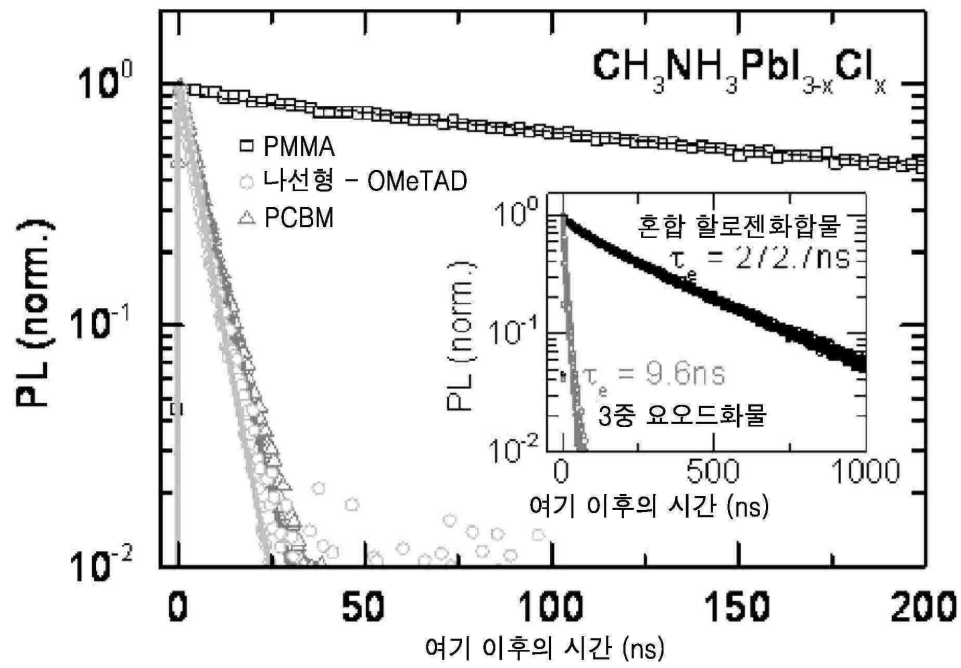
도면32



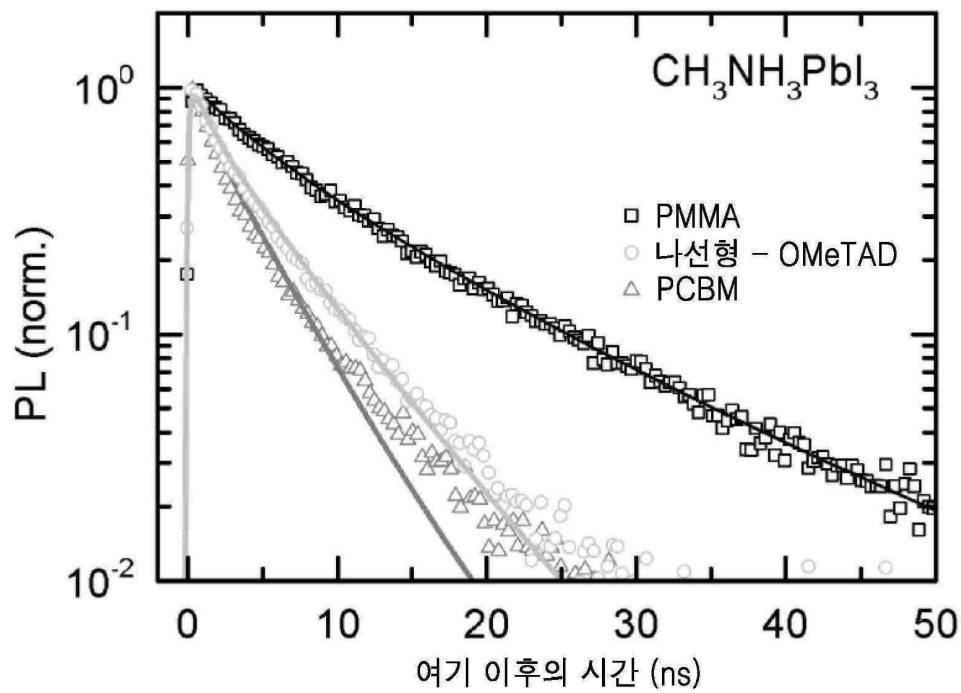
도면33



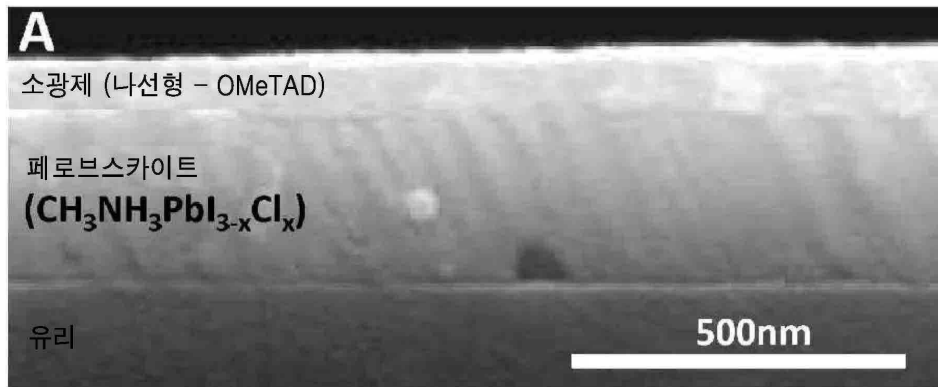
도면34



도면35



도면36



도면37

