



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0055737
(43) 공개일자 2025년04월25일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G01N 21/65</i> (2006.01) <i>G01N 21/63</i> (2006.01)
 <i>G01N 23/2055</i> (2018.01) <i>G01N 23/207</i> (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>G01N 21/65</i> (2013.01)
 <i>G01N 21/636</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0139256
 (22) 출원일자 2023년10월18일
 심사청구일자 2023년10월18일</p> | <p>(71) 출원인
 한림대학교 산학협력단
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)</p> <p>(72) 발명자
 고재현
 강원특별자치도 춘천시 동면 춘천순환로 338-11
 나크비 사이드 폴칸 하산
 강원특별자치도 춘천시 향교뒷길 18, 202호</p> <p>(74) 대리인
 특허법인본</p> |
|--|--|

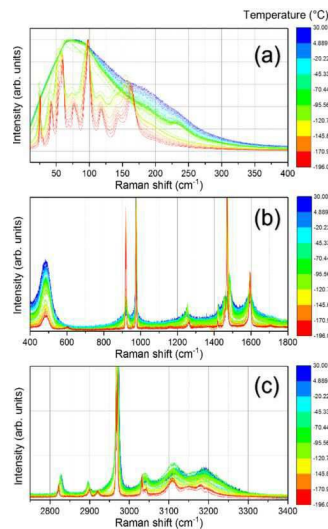
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 라만 분광법 및 브릴루앙 스펙트럼 분석을 통한 납 기반 페로브스카이트 화합물의 구조 변화 과정 분석 방법

(57) 요약

본 발명은 라만 분광법 및 브릴루앙 스펙트럼 분석을 통한 납 기반 페로브스카이트 화합물의 구조 변화 과정 분석 방법에 관한 것이다. 본 발명은 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 준비하는 단계; 표준 라만 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계; 브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계;를 포함하는, 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

G01N 23/2055 (2013.01)

G01N 23/2076 (2013.01)

G01N 2021/638 (2013.01)

G01N 2223/056 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711163731

과제번호 2020R1A2C1010831

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 및 전조 현상에 대한 광산란 분광 연구
기능성 페로브스카이트 단결정의 탄성 특성 및 진동 특성 조사를 통한 상전이 거동

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한림대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

납 기반 할로젠화물 페로브스카이트를 준비하는 단계;

표준 라만 분광계를 이용하여 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트를 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계;

브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계;를 포함하는, 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트는 APbX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, C는 Cl, Br 또는 I인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 라만 분광법으로 분석하는 단계는, 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 이용하여 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트를 여기시키는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 XRD 패턴을 분석하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

컴퓨팅 장치에 의해 수행되며, 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 시스템에 있어서,

납 기반 할로젠화물 페로브스카이트를 라만 광학 분광법 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계;

브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계;를 포함하는 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트는 APbX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, C는 Cl, Br 또는 I인, 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

제2항에 있어서,

상기 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질인, 시스템.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 라만 분광법으로 분석하는 단계는, 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 여기시키는 단계를 포함하는 것인, 시스템.

청구항 10

제6항에 있어서,

XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 XRD 패턴을 분석하는 단계를 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 11

납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 방법을 수행하는 장치로서,

프로세서; 및

상기 프로세서를 통해 실행되는 적어도 하나의 명령이 저장된 메모리를 포함하고,

상기 적어도 하나의 명령은,

납 기반 할로겐화물 페로브스카이트에 레이저 광선을 조사하고,

납 기반 할로겐화물 페로브스카이트로부터 산란되는 레이저 광선을 이용하여 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하도록 실행되는, 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트는 APbX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, C는 Cl, Br 또는 I인, 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질인, 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라만 분광법 및 브릴루앙 스펙트럼 분석을 통한 납 기반 페로브스카이트 화합물의 구조 변화 과정 분석 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] ABX_3 화학식을 사용하는 납 기반 할로겐화 페로브스카이트(lead-based halide perovskites; LHP)는 A 사이트의 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA) 양이온, B 사이트의 Pb 및 X 사이트의 Cl, Br 또는 I 로 구성된다. 이러한 페로브스카이트의 높은 구성 유연성으로 인해 우리는 물리적 특성을 조정하는 데 있어 다

양한 유사성과 큰 자유도를 가질 수 있다. 가장 널리 연구된 LHP의 유기-무기 조성은 MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)이다. 여기서 MA 양이온은 납 할로젠화물 케이지 내부에 집중되어 있는 반면, Cs와 같은 무기 양이온도 동일한 위치를 차지할 수 있다.

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

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

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

[0006] 우리 연구의 목표는 $10\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 의 전체 주파수 범위와 -190°C 에서 20°C 의 넓은 온도 범위에서 MAPbCl_3 의 모든 광학 포논으로 라만 조사를 확장하는 것이었다. 우리가 아는 바로는, 이것은 가장 넓은 주파수 범위에서 온도에 따른 MAPbCl_3 의 라만 모드에 대한 자세한 논의를 포함하는 첫 번째 연구이다. 라만 분광법으로 조사한 광학 포논은 구조적 변화에 민감하므로 상세한 모드 분석을 통해 이 흥미로운 물질의 상전이 거동을 명확히 할 수 있다. 또한, 모든 유익한 특성 외에도 LHP의 광범위한 상업적 사용은 빠른 분해와 낮은 화학적, 기계적 안정성으로 인해 방해받는다. 이러한 페로브스카이트는 고온다습 등 가혹한 환경 조건에서 불안정해 소자 성능 저하를 초래한다. 따라서 다양한 방법으로 MAPbCl_3 의 구조 변화 과정을 모니터링하는 것이 매우 중요하다. 본 발명에서는 MAPbCl_3 단결정의 열적 안정성, 즉 구조 변화 과정을 모니터링하기 위해 최초로 고온 라만 산란 측정과 브릴루앙 산란 측정을 모두 수행했다.

선행기술문헌

[0007] Zhao, Y.; Zhu, K. Organic-Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites for Optoelectronic and Electronic Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 655-689.

[0008] Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; et al. Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science* 2015, 347, 519-522.

[0009] De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S.J.; L  per, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F.J.; Yum, J.H.; Ballif, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1035-1039.

[0010] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M.K.; Gr  tzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* 2013,

499, 316-319.

- [0011] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051.
- [0012] Dou, L.; Yang, Y.M.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W.H.; Li, G.; Yang, Y. Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity. Nat. Commun. 2014, 5, 5404.
- [0013] . Tan, Z.K.; Moghaddam, R.S.; Lai, M.L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L.M.; Credgington, D.; et al. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. Nat. Nanotechnol. 2014, 9, 687-692.
- [0014] NREL Efficiency Chart. Available online: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (accessed on 27 July 2022).
- [0015] Zhu, Y.; Liu, Y.; Miller, K.A.; Zhu, H.; Egap, E. Lead Halide Perovskite Nanocrystals as Photocatalysts for PET-RAFT Polymerization under Visible and Near-Infrared Irradiation. ACS Macro Lett. 2020, 9, 725-730.
- [0016] Zhang, H.; Wang, X.; Liao, Q.; Xu, Z.; Li, H.; Zheng, L.; Fu, H. Embedding Perovskite Nanocrystals into a Polymer Matrix for Tunable Luminescence Probes in Cell Imaging. Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1604382.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 라만 분광법 및 브릴루앙 스펙트럼 분석을 통한 납 기반 페로브스카이트 화합물의 구조 변화 과정 분석 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0018] 본 개시의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 개시의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 개시의 실시 예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 개시의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 준비하는 단계; 표준 라만 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계; 브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계;를 포함하는, 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 방법을 제공한다.
- [0020] 상기 라만 분광법으로 분석하는 단계는, 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 여기시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 방법은 XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 XRD 패턴을 분석하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 또한, 컴퓨팅 장치에 의해 수행되며, 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 시스템에 있어서, 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 라만 광학 분광법 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계; 브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계;를 포함하는 시스템을 제공한다.
- [0023] 상기 라만 분광법으로 분석하는 단계는, 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 여기시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계는, 532 nm 파장의 레이저를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 여기시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 시스템은 XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 XRD 패턴을 분

석하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한, 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트의 구조 변화 과정을 분석하는 방법을 수행하는 장치로서, 프로세서; 및 상기 프로세서를 통해 실행되는 적어도 하나의 명령이 저장된 메모리를 포함하고, 상기 적어도 하나의 명령은, 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트에 레이저 광선을 조사하고, 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트로부터 산란되는 레이저 광선을 이용하여 라만 산란 스펙트럼 및 브릴루앙 스펙트럼을 획득하도록 실행되는, 장치를 제공한다.

[0027] 상기 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트는 APbX_3 구조식을 갖는 물질이며, 여기서 A는 CH_3NH_3 (메틸암모늄, MA) 또는 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ (포름아미디늄, FA)이고, C는 Cl, Br 또는 I일 수 있다.

[0028] 상기 납 기반 할로젠화물 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 구조식을 갖는 물질일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 라만 분광법 및 브릴루앙 스펙트럼 분석을 통한 납 기반 페로브스카이트 화합물의 구조 분석 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은, 납 기반 페로브스카이트 화합물의 제조 공정을 나타낸 흐름도이다.

도 2는, 합성된 납 기반 페로브스카이트 화합물 사진(a), 기본 단위 셀 구조(b), 입방상 $Pm\bar{3}m$ 의 MAPbCl_3 분말 X선 회절 패턴(c)을 나타낸다.

도 3은, 입방상 3에 있는 MAPbCl_3 단결정의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타낸다. 삽입 그림은 Tauc 플롯 방법을 통해 계산된 밴드갭을 보여줍니다.

도 4는, MAPbCl_3 단결정의 실온에서 -196°C 까지의 온도 의존적 라만 스펙트럼을 나타내며, $10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (a), $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (b) 및 $2700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ (c) 주파수 범위를 나타낸다.

도 5는, 사방정계(a), 정방정계(b) 및 입방체 상(c)에서 MAPbCl_3 단결정의 라만 스펙트럼과 가장 잘 맞는 곡선을 나타낸다. 회색 원과 검정색 실선은 각각 원시 및 전체 적합 스펙트럼을 나타낸다. 색칠된 실선은 개별 라만 모드의 피팅 곡선을 나타낸다.

도 6은, $10\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 주파수 범위(a-d)에서 라만 이동의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 7은, $400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 주파수 범위(a-c)에서 라만 이동의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 8은, $2700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ 주파수 범위(a-c)에서 라만 이동의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 9는, 실온에서 분해된 MAPbCl_3 의 라만 스펙트럼과 그 부산물(PbCl_2 및 MACl)의 라만 스펙트럼을 비교한다. 검은색 실선은 고온에 노출되어 결정이 열화되었음을 나타내고 녹색 실선은 장시간 동안 주변 조건에 노출된 결정을 나타낸다. 비교를 위해 PbCl_2 와 MACl 의 라만 스펙트럼도 표시된다.

도 10은, 고온 및 RT로 냉각된 원래(a) 및 분해된 MAPbCl_3 (b)의 브릴루앙 스펙트럼을 비교한다. 원과 실선은 각각 원시 데이터와 가장 적합한 결과를 나타낸다.

도 11은, 브릴루앙 산란에 의해 측정된 LA(a) 및 TA 모드(b)의 주파수(파란색) 및 FWHM(붉은색)의 온도 의존성을 나타낸다.

도 12는, $10\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 주파수 범위(a-d)에서 반치폭(FWHM)의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온

도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 13은, 400-1700 cm^{-1} 주파수 범위(a-c)에서 반치폭(FWHM)의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 14는, 2700-3400 cm^{-1} 주파수 범위(a-c)에서 반치폭(FWHM)의 온도 의존성을 나타낸다. 위상 경계는 위상 전이 온도와 함께 수직 점선으로 표시된다.

도 15는, 10~3500 cm^{-1} 의 넓은 주파수 범위에서 실온(RT)~200°의 온도 범위에서 기록된 MAPbCl₃의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 16은, 합성된 MAPbCl₃ 결정에 대한 열중량 분석 곡선을 나타낸다.

도 17은, MAPbCl₃의 라만 스펙트럼을 실온(RT)에서 200° C까지 10~800 cm^{-1} 의 제한된 주파수 범위에서 나타낸다. 삽입된 그림은 열화 전(아래 그림)과 후(위 그림)의 단결정을 나타낸다.

도 18은, 원래 MAPbCl₃ 단결정(a)과 주변 조건에서 1개월 동안 보관된 결정(b)의 브릴루앙 스펙트럼 비교를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 명세서에서, 구조 변화는 열화 및 상전이를 포함한다.

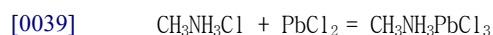
[0032] 이하 본원을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본원의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 실험 방법

[0035] 진구체 염화납(PbCl₂, 99.999%), 염산(HCl, 37%, ACS 시약), 디에틸에테르(HPLC 등급, ≥99.9%), 디메틸설폭시드(DMSO, 무수 ≥99.9%), 메틸아민(CH₃NH₂, 40% in 물), 에탄올(무수 99.5%)은 한국머크(서울)에서 구입하였다. 이들 화학물질은 모두 추가 정제 없이 받은 그대로 사용되었다.

[0036] 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 준비하는 단계: 단결정 합성

[0037] MAPbCl₃ 단결정의 합성은 2단계 공정으로 구성되었다. 첫 번째 단계에서는 메틸암모늄(MACl, CH₃NH₃Cl)을 준비하는 단계이고, 두 번째 단계에서는 MAPbCl₃의 결정화 단계이다. 아래 방정식은 2단계 반응 과정을 보여준다.



[0040] 도 1은 MAPbCl₃ 단결정의 전체 합성 공정에 대한 개략도를 보여준다. 먼저 MACl을 합성하기 위해 둥근바닥 플라스크에 메틸아민을 넣고 얼음조에 넣었다. 이어서, CH₃NH₂:HCl = 1.2:1의 몰비에 따라 HCl(24.6 mL)을 메틸아민(30.6 mL)에 적가하였다. 얼음조의 목적은 반응 온도를 유지하는 것이었다. 용액이 완전히 용해될 때까지 혼합물을 2시간 동안 계속 교반하였다. 그런 다음, 진공 상태에서 55℃의 회전 증발기에서 과잉 용매를 증발시켰다. 이로써 백색의 빛나는 결정성 MACl 분말이 얻어졌다. 얻은 분말을 에탄올(200 mL)에 40℃에서 2시간 동안 계속 저으면서 용해시켜 얻은 분말을 정제하였다. 완전히 용해된 후, 침전을 위해 디에틸 에테르(200mL)를 첨가했다. 침전된 분말을 용액으로부터 여과하였다. 이 정제 단계를 2회 반복했다. 얻은 MACl 분말을 60℃ 진공오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0041] 두 번째 단계에서는 얻은 흰색 MACl 분말(1M, 2.78g)과 PbCl₂(1M, 0.58g)의 등몰 용액을 60℃에서 교반하여 DMSO(10mL)에 용해시켰다. 완전히 용해된 후, 용액을 0.22 μm 주사기 필터를 통해 결정화 접시로 여과했다. 접시를 알루미늄 호일로 덮고, 느린 증발을 위해 호일에 몇 개의 구멍을 뚫어 결정화가 더 잘 되도록 했다. 그런

다음 접시를 1~2일 동안 100℃의 일정한 온도에서 방해받지 않고 보관했다. 1~2일 후에 대략 $5 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기의 투명한 MAPbCl₃ 결정이 얻어졌다. 그런 다음 결정을 아세톤으로 세척하고 60℃ 진공 오븐에서 밤새 건조했다.

[0042] 특성화 기술

[0043] (1) 표준 라만 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트를 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 분석하는 단계

[0044] 라만 측정을 수행하기 위해 표준 라만 분광계(LabRam HR800, Horiba Co., Longjumeau, France)를 사용했다. 단결정은 532 nm 파장의 다이오드 펌프 고체 레이저(diode-pumped solid-state laser)를 사용하여 여기되었다. 조사된 주파수 범위는 $10\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 이었다. 라만 분광기에는 저주파 노치 필터가 장착되어 있으며, 이를 통해 최저 주파수 한계는 10cm^{-1} 이 될 수 있다. 모든 측정은 후방 산란 기하학 $c(a, a + b)c$ 에서 50배율 대물 렌즈가 있는 광학 현미경(BX41, Olympus Co., Tokyo, Japan)을 사용하여 수행되었다. 여기서 a , b 및 c 는 입방 축을 나타낸다. 산란된 빛은 이 기하학에서 입사광의 경로와 동일한 경로를 따라 동시에 수집된다. 520cm^{-1} 에서 단일 피크를 갖는 실리콘 표준 샘플을 사용하여 측정을 기록하기 전에 라만 분광계를 보정했다. 측정은 0.1℃의 온도 안정성을 갖는 저온 유지 장치(Linkam THMS600, Linkam Scientific Instruments Ltd., Surrey, UK)를 사용하여 -196℃에서 실온(RT) 범위의 온도에서 수행되었다. 매 측정마다 목표온도에 도달한 후 열평형에 도달하기까지 1분 30초의 대기시간이 주어졌다. 측정된 모든 라만 스펙트럼의 강도는 보스-아인슈타인 열 인자를 고려하여 보정되었다.

[0045] (2) XRD(X-ray diffraction) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 XRD 패턴을 분석하는 단계

[0046] 분말 XRD 패턴은 고해상도 XRD 분광계(PANalytical, X'pert PRO MPD, Malvern, UK)를 사용하여 Cu K-방사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)에서 RT에서 $10\sim 60^\circ$ 의 2θ 각도 범위에서 얻어졌다. 측정을 위해 단결정을 결정성 분말로 분쇄했다. PANalytical 소프트웨어(X'pert highscore v1.1)를 사용하여 XRD 패턴을 분석했다.

[0047] (3) PL(photoluminescent) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 광발광 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계

[0048] PL 스펙트럼은 PL 분광계(LabRam HR800, Horiba Co., Longjumeau, France)를 사용하여 실온에서 측정되었다. 슬릿 폭은 $200 \mu\text{m}$ 이고, 여기원으로는 375nm의 다이오드 레이저를 사용하였다. 또한 투과율 측정은 1kW 출력의 텅스텐-할로겐 램프를 광원으로 사용하여 슬릿 폭 $100 \mu\text{m}$ 의 광 흡수 분광계(Duetta, Horiba Instruments, 일본 교토)를 사용하여 측정했다

[0049] (4) 브릴루앙(Brillouin) 분광계를 이용하여 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 브릴루앙 스펙트럼 패턴을 분석하는 단계

[0050] 표준 탠덤 다중 통과 Fabry-Perot 간섭계(TFP-2, JRS Co., 스위스 취리히 소재)를 사용하여 532 nm 파장의 여기 소스로 브릴루앙 스펙트럼을 기록했다. 수정된 현미경(BH-2, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 측정을 위해 후방 산란 기하학을 사용했다. 라만 실험에 사용된 것과 동일한 온도 단계를 사용하여 온도를 제어했다.

[0051] 결과 및 논의

[0052] 라만 분광법(raman spectroscopy)으로 조사한 구조의 상 전이

[0053] 도 2a는 성장한 MAPbCl₃ 단결정의 사진을 보여주며, RT에서 입방체 MAPbCl₃의 단위 셀은 도 2b에 표시되어 있으며, 여기서 MA 양이온은 팔면체 공간 내부, 즉 팔면체 사이에 위치한다. 이에 비해, Cl은 팔면체 모서리에 존재한다. 도 2c는 RT에서 측정된 MAPbCl₃ 단결정의 분말 XRD 패턴을 보여준다. 회절 피크는 큐빅 상의 지수와 잘 일치했으며, 추가 피크는 관찰되지 않아 단결정의 조성이 올바르게 합성되었음을 확인했다. 날카롭고 뚜렷한 회절 피크는 샘플의 결정질 특성을 입증했다. XRD 패턴에서 얻은 격자 상수는 $5.67 \text{ \AA}$ 이다. MAPbCl₃의 Goldschmidt 공차 계수는 1에 가깝고($T \approx 0.93$) 이는 RT에서 입방 구조를 정당화한다.

[0054] 도 3은 RT에서 측정된 MAPbCl₃ 단결정의 흡수 및 PL 스펙트럼을 보여준다. PL 피크는 406nm에서 관찰되었으며 스펙트럼은 이전에 보고된 바와 같이 비대칭 선 모양을 나타낸다. 더욱이, 피크 위치는 첫 번째 여기자 피크에

비해 파란색으로 이동한다. 이는 밴드 가장자리 사이에 얇은 수준의 트랩이 존재하기 때문일 수 있다. 흡수 스펙트럼은 도 3의 삽입에 표시된 것처럼 Tauc 플롯 방법을 사용하여 얻은 2.93eV의 광학 밴드갭에 해당하는 423nm에서 흡수 가장자리를 보여준다. 이는 이전에 알려진 연구와 일치한다.

[0055] 구조적 상전이를 특성화하고 정확한 온도를 결정하기 위해 온도 의존형 라만 분광법을 사용하여 MAPbCl₃의 포논 모드 동작을 광학적으로 조사했다. 도 4a-c는 190℃부터 RT까지의 넓은 온도 범위에서 10~3500cm⁻¹의 주파수 범위에서 온도에 따른 라만 스펙트럼을 보여준다. RT에서 MAPbCl₃는 입방체이다. 온도가 감소함에 따라 정방정계 및 사방정계 상으로 변한다. RT 중심대칭 입방상에서 라만 모드는 원칙적으로 비활성화된다. 그러나 자유롭게 회전하는 MA 단위체와 그 변위에 의해 유발되는 무작위 고유 장애로 인해 광범위한 라만 모드가 관찰되었다. 반대로, 저온 사방정계 상의 경우, MAPbCl₃는 PbCl₆ 팔면체의 기울어짐으로 인해 전체 대칭이 깨져 여러 가지 독특한 라만 모드가 발생한다.

[0056] MAPbCl₃의 결정 구조는 PbCl₆ 팔면체와 팔면체 공간에 위치한 MA 양이온으로 구성된다. 따라서 PbCl₆ 팔면체와 관련된 진동 모드, MA 양이온 운동 및 MA 양이온의 내부 모드는 라만 스펙트럼의 다양한 주파수 범위에서 관찰될 수 있다. 우리는 라만 스펙트럼과 관련 모드를 도 4와 같이 세 가지 영역으로 분류했다. 400 cm⁻¹ 아래의 첫 번째 영역에는 Pb-Cl 팔면체 진동 모드와 결정 격자의 병진 운동과 관련된 기타 모드가 포함되어 있다. 두 번째 영역(400~1600 cm⁻¹)에는 CH₃ 및 NH₃의 굽힘 모드와 함께 MA 양이온의 제한된 비틀림 모드 및 요동 모드가 포함된다. 2700 cm⁻¹ 이상의 세 번째 영역은 CH₃ 및 NH₃의 신축 진동 모드와 같은 MA 양이온의 내부 진동 모드로 구성된다. 도 4a-c에 표시된 세 영역의 라만 스펙트럼은 온도 변화에 따른 명확한 변화를 보여준다. 사방정계 상의 저온 스펙트럼(도 4a)은 온도가 증가함에 따라 넓어지고 합쳐지는 몇 가지 뚜렷하고 잘 분해된 피크를 나타낸다. 도 4b,c에 표시된 중간 주파수 영역과 고주파 영역의 라만 스펙트럼은 온도 변화에 따른 라만 모드의 피크 위치와 폭의 여러 변화를 표시한다. 개별 모드 동작과 전이 온도는 이러한 모드의 곡선 맞춤 분석을 통해 나타난다.

[0057] 라만 이동과 FWHM(full width at half maximum; 반치폭)의 변칙적인 변화는 위상 전이와 관련된 중요한 정보를 나타낸다. 로렌츠 함수를 사용하여 사방정계 위상에서 각 라만 모드의 정확한 라만 이동과 FWHM을 얻기 위해 피팅 분석을 수행했다. MA 양이온의 제한된 운동 시작으로 인한 격자의 균일하게 분산된 동적 장애로 인해 라만 피크는 온도가 상승함에 따라 넓어질 것으로 예상된다. Lorentzian 선 모양은 다음 관계로 표현되는 것처럼 Bose-Einstein 보정 후 모든 라만 스펙트럼을 맞추는 데 사용되었다:

[0058]
$$IR(\nu) = I(\nu)/[n(\nu) + 1]$$

[0059] 보정된 라만 강도 $IR(\nu)$ 는 보스-아인슈타인 열 인자 $n(\nu) = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ 을 사용하여 측정된 라만 강도 $I(\nu)$ 로부터 얻어졌다. 최종 식에서 h 와 k 는 각각 플랑크 상수와 볼츠만 상수이고, ν 와 T 는 각각 주파수와 절대 온도이다. 모드 지정은 -196℃에서 관찰된 라만 스펙트럼에 대해 수행되었다. 그 이유는 라만 모드가 더 작은 감쇠 계수로 인해 저온에서 잘 분해되기 때문이다.

[0060] [표 1]

Mode	Assignment
26 s	Lattice libration [17]
29 vw	Octahedra twist/MA ⁺ motion [20,23]
42 m	Octahedra twist/MA ⁺ motion [20,23]
55 sh	Octahedra twist/PbCl ₆ motion [20,23]
60 vs	Octahedra twist/PbCl ₆ motion [20,23]
68 vw	
77 m	Octahedra distortion/PbCl ₆ motion [20,23]
93 sh	δ_s (Cl-Pb-Cl) [25]
98 vs	δ_s (Cl-Pb-Cl) [25]
119 m	δ_{as} (Cl-Pb-Cl) [5]
144 m	ν_s (Cl-Pb-Cl) [5]
164 s	ν_{as} (Pb-Cl) [25]
193 w	ν_s (Pb-Cl) [25]
237 w	R of MA ⁺ cation [20]

[0061]

Mode	Assignment
484 m	τ (MA) [17]
920 s	ρ (MA) [17]
923 sh	ρ (MA)
976 vs	ν (C-N) [25]
1265 w	ρ (MA) [23,25]
1421 w	δ_s (CH ₃) [16,25]
1457 m	δ_{as} (CH ₃) [16,25]
1467 w	δ_s (NH ₃) [16]
1472 vs	δ_s (NH ₃) [25]
1596 m	δ_{as} (NH ₃) [23,25]
1602 m	δ_{as} (NH ₃)
2819 sh	ν_{as} (C-H) [23]
2822 w	ν_{as} (C-H) [23]
2900 w	ν_s (C-H) [23]
2920 w	
2967 sh	ν_{as} (CH ₃)
2971 vs	ν_{as} (CH ₃) [25]
3032 m	ν_s (CH ₃) [17]
3040 sh	ν_s (CH ₃)
3109 m	ν_s (NH ₃) [23]
3140 w	ν_{as} (NH ₃) [17]
3156 w	ν_{as} (NH ₃) [17]
3180 w	ν_s (NH ₃) [17]
3201 w	

δ : bending; ρ : rocking; ν : stretching; s/as: symmetric/asymmetric; τ : torsion; R: rotation; vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak; vw: very weak; sh: shoulder.

[0062]

[0063]

표 1은 MAPbCl₃의 모든 라만 모드에 대한 모드 할당을 보여준다. 사방정계 위상에서는 10~3500cm⁻¹의 넓은 주파수 범위에서 총 36개의 모드가 관찰되었다. 격자 모드는 10에서 193cm⁻¹까지 관찰되는 반면, 개별 MA 양이온 모드는 더 높은 주파수에서 존재했다. 저주파 범위에서는 26, 42, 55, 60, 68, 77cm⁻¹에서 모드가 관찰되었다. MAPbCl₃의 최저 주파수 모드는 26cm⁻¹에서 관찰되었으며, FAPbCl₃의 최저 주파수 모드는 37cm⁻¹에서 관찰되었다. 모드 주파수의 이러한 변화는 FA⁺의 양이온 반경이 증가하고 MAPbCl₃의 격자가 상대적으로 부드러워졌기 때문일 수 있다. 본 발명에서는 26과 68 cm⁻¹의 모드가 새롭게 관찰되었다. 본 발명자들은 이 모드를 MAPbCl₃와 동일한 PbCl₆ 팔면체를 공유하는 MH₃PbCl₃(메틸히드라지늄 납 염화물)의 유사한 격자 모드와의 유사성(강도 및 위치 측면에서)을 기반으로 격자 자유 모드에 할당한다. 68cm⁻¹의 모드가 라만 스펙트럼에서 새로 관찰되었으며, 이는

이전의 라만 분광학 연구에서는 볼 수 없었다. 이 모드는 아마도 사방정계 위상의 낮은 대칭으로 인해 축퇴가 해제되는 77cm^{-1} 의 모드와 유사한 팔면체 왜곡에 기인한 것 같다. $93\sim 193\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된 모드는 이전 연구에서 제안된 바와 같이 Pb-Cl 굽힘 및 신장 모드와 연관되어 있다. 동일한 주파수 범위에 대해 기존 연구에서는, 이러한 모드는 MA 양이온이 Pb-Cl 팔면체 운동과 결합된 MA 양이온 운동의 결과임을 나타냈는데, 이는 MA 양이온이 진공에 단독으로 존재하는 경우 이러한 모드가 없기 때문이다.

[0064] MA 양이온의 비틀림 모드는 484cm^{-1} 에서 나타났다. 이 모드는 할로겐화물 구성에 매우 민감하다. 예를 들어, MAPbCl_3 에서는 484cm^{-1} , MAPbBr_3 에서는 323cm^{-1} , MAPbI_3 에서는 249cm^{-1} 에서 발견된다. 또한 이 모드는 A-site 양이온의 변화에도 영향을 받는다. FA 기반 할로겐화 페로브스카이트의 FA 양이온의 비틀림 모드에 대해서도 유사한 거동이 관찰되었다. 이러한 변화 추세는 유기 양이온과 할로겐화물 원자 사이의 강한 상호 작용을 암시한다. MA 흔들림 모드는 923 및 1265cm^{-1} 에서 나타났다. C-N 신축 모드는 976cm^{-1} 에서 발견되었으며 CH_3 와 NH_3 의 대칭 및 비대칭 굽힘 모드는 $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 범위에 위치했다. $3000\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 의 고주파수에서 관찰된 라만 피크에는 CH_3 및 NH_3 의 대칭 및 비대칭 스트레칭과 관련된 모드가 포함된다. 관찰된 모드의 할당은 이전 연구를 기반으로 표 2에 표시된다. 68 , 2920 및 3201cm^{-1} 에 위치한 세 개의 피크는 이전 연구에서는 찾을 수 없었으므로 진동 모드에 할당되지 않았다.

[0065] MAPbCl_3 에서는 세 가지 위상이 모두 서로 다른 격자 크기와 대칭성을 가지므로 각 위상의 라만 모드는 서로 다른 허용 모드 수로 구별될 것으로 예상된다. 입방상의 공간군은 $Pm\bar{3}m$ 이다. 정방정상의 경우 $P4/mmm$ 이다. 사방정계에 관해서는 $P222_1$ 이 이전에 제안되었으나, 최근에는 $Pnma$ 가 제안되었다. 도 5a-c는 각각 MAPbCl_3 의 사방정계, 정방정계 및 입방체 위상의 Lorentzian 피팅 곡선과 함께 400cm^{-1} 미만에서 관찰된 저주파 라만 스펙트럼을 나타낸다. 라만 스펙트럼의 변화는 급격하며 이전 보고서에서도 확인된 것처럼 MAPbCl_3 에 세 가지 다른 상이 존재함을 확인하였다. 저온 사방정계 단계(도 5a)에서는 여러 개의 날카롭고 분해된 피크를 명확하게 식별할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 피크는 결합하여 정방정계 상에서 다소 넓은 스펙트럼을 형성한다(도 5b). 입방상(도 5c)에서는 많은 피크가 사라지고 넓은 스펙트럼 특징이 남아 있다.

[0066] 도 6~8 및 도 12~14에 표시된 것처럼 라만 이동과 FWHM은 상전이 온도를 식별하기 위해 온도의 함수로 표시되었다. 모든 라만 모드는 각각 사방정계에서 정방정계로, 정방정계에서 입방체로의 상전이와 관련된 -114°C 및 -110°C 근처에서 명확한 이상 현상을 보여준다. 정방정계 상은 $\sim 4^\circ\text{C}$ 의 좁은 온도 범위에서만 안정적이므로 측정 기술 유형에 따라 이러한 상전이 온도에서 약간의 불일치가 발생할 수 있다. 편의상 사방정계에서 정방정계로의 전이 온도를 T_1 이라고 하고 정방정계에서 입방체로의 전이 온도를 T_2 라고 한다.

[0067] 먼저, 결정 대칭성에 따라 실질적인 변화를 보이는 400cm^{-1} 이하의 모든 격자 모드를 분석한다. 첫 번째이자 가장 낮은 주파수 모드는 26cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 이는 T_2 에서 계단식 변화를 나타낸다. 유사한 거동은 42cm^{-1} (팔면체 비틀림)의 모드에서 나타난다. 이는 먼저 T_2 에서 더 높은 파수로 이동한 다음 RT까지 적색 이동을 나타낸다. 56cm^{-1} (팔면체 비틀림 모드) 및 119cm^{-1} (Cl-Pb-Cl의 비대칭 굽힘 모드)와 같은 일부 라만 모드는 가열 시 적색 편이를 나타내고 최종적으로 T_2 에서 사라진다. 또한 온도가 증가함에 따라 77cm^{-1} (팔면체 왜곡 모드), 144cm^{-1} (Cl-Pb-Cl의 대칭 스트레칭 모드) 및 193cm^{-1} (Pb-Cl의 대칭 스트레칭 모드)의 모드가 T_1 에서 사라진다. 93cm^{-1} 모드는 98cm^{-1} 모드(Cl-Pb-Cl의 대칭 굽힘 모드)의 솔더 피크로 존재하며 적색 편이를 나타내고 T_1 에서 사라진다. 98cm^{-1} 의 모드는 T_1 근처에서 이상 현상을 나타내며 약한 청색 편이와 함께 RT까지 지속된다. 164cm^{-1} 모드(Pb-Cl의 비대칭 신축 모드)는 약간의 이상이 발생하는 T_2 까지 약한 적색 편이를 보인 후 RT까지 계속 청색 편이를 나타낸다. T_1 위의 정방정계 및 입방체 상에서는 237cm^{-1} 에 새로운 모드가 나타난다. 정사각형 위상에서 이 모드의 출현은 235cm^{-1} 에서 유사한 모드를 관찰하고 이를 MA 양이온의 회전 운동과 연관시킨 이전 보고서와 일치한다. 더욱이, 이전 연구에서는 이 모드가 300K까지의 입방체 위상에서 지속되지 않는다는 것을 밝혔다. 마

찬가지로, 우리는 이 모드가 -50°C 까지 나타났다가 사라지는 것을 볼 수 있었다. 이 모드의 기원은 광범위한 스펙트럼 특징을 가진 스펙트럼에서 새로운 모드의 출현을 야기하는 많은 재배향을 허용하는 MA 양이온의 잠금 해제에 의한 것일 수 있다.

[0068] 도 12에 표시된 이러한 모드의 FWHM은 두 전이 온도에서 명확한 이상 현상도 표시한다. FWHM은 사방정계 상에서 매우 낮은 반면, 고온 입방상에서는 훨씬 더 커진다. 이는 사방정계 단계에서 MA 양이온의 정렬된 배열이 약한 비조화성과 광학 포논의 낮은 감쇠를 담당한다는 것을 나타낸다. 최근 라만 연구에서는 MA 양이온이 사방정계 단계에서 특정 결정학적 방향을 따라 정렬되어 있음이 밝혀졌다. 반면, MA 양이온의 C-N 축은 입방체 상에서 등가 $\langle 110 \rangle$ 방향을 따라 무질서하다. 입방상에서 MA 양이온의 자유 회전 역학은 실제로 FWHM 데이터에서 볼 수 있듯이 강한 불협화음 격자 상호 작용을 유도하여 포논 감쇠를 더 크게 만든다. 일부 모드는 특정 전이 온도에서 사라질 때까지 가열 시 강한 확장을 나타낸다. 예를 들어, 77cm^{-1} (팔면체 왜곡 모드)의 모드는 먼저 상당히 넓어진 다음 T_1 에서 사라진다. 이전 연구에서는 MAPbCl_3 의 일반적인 케이지 모드의 FWHM이 $\sim 40\text{cm}^{-1}$ 에 도달할 수 있음이 밝혀졌지만, 라만 스펙트럼에서는 평균 폭이 $\sim 20\text{cm}^{-1}$ 로 관찰되었으며 이는 이미 알려진 MAPbBr_3 ($\sim 15\text{cm}^{-1}$) 및 MAPbI_3 ($\sim 10\text{cm}^{-1}$)과 같은 다른 할로젠화물 페로브스카이트의 값과 유사하다. 입방상의 모든 저주파 격자 모드는 회전 가능한 MA 양이온으로 인한 무질서 효과와 이질적인 국부 환경에 기인하는 매우 광범위한 스펙트럼 특징을 나타낸다.

[0069] $400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 범위의 중간 주파수 영역에는 주로 MA 양이온과 관련된 내부 모드(예: 비틀림, 요동 및 굽힘 진동 모드)가 포함된다. MA 양이온의 비틀림 모드(τ)는 484cm^{-1} 에 위치한다. 몇몇 다른 연구에서는 이 모드를 483, 484 및 488cm^{-1} 에서 관찰했다. MA 양이온의 이동은 NH-X 수소 결합을 통한 무기 케이지와 관련되어 있기 때문에 할로젠화물 원자를 변경하는 것은 이 모드에 상당한 영향을 미칩니다(예: 249cm^{-1} (MAPbI_3)에서 488cm^{-1} (MAPbCl_3)). 이 모드는 T_1 에서 상당한 단계형 경화를 경험하고 온도 증가에 따라 T_2 에서 약간의 변화를 경험한 다음 RT까지 지속된다. 가열 시 모드 확장(중간 주파수 범위에서 모든 모드의 FWHM이 표시되는 도 13 참조)은 높은 대칭 입방체에서 MA^+ 양이온과 할로젠 Cl^- 사이의 수소 결합이 약화되기 때문일 수 있다. 비틀림 모드의 FWHM은 저온에서 다른 고강도 모드 중에서 가장 높으며, 이는 이 모드가 매우 조화롭지 않고 로컬 환경에 민감하다는 것을 나타낸다. 다른 브롬 및 요오드 기반 MA 할라이드 페로브스카이트에서도 유사한 거동이 관찰되었다.

[0070] MA 양이온의 비틀림 모드와 첫 번째 요동 모드가 상 전이에 걸쳐 상당히 넓어진다는 점은 흥미롭다. 이는 결정이 저대칭 사방정계 상에서 고대칭 입방상으로 이동함에 따라 MA 양이온의 배향 자유도가 증가하여 격자 내부의 MA 양이온에 대한 주변 환경이 달라지기 때문이라고 할 수 있다. 고온에서 MA 양이온의 동적 무질서로 인해 서로 다른 모드 주파수가 함께 나타나는 이질적인 환경이 허용되며, 이는 중첩, 높은 감쇠 및 약한 강도로 인해 다중 피크 대신 넓은 피크를 형성한다. 또 다른 가능성은 입방상에서 팔면체 공간의 크기가 감소하여 입체 장에 효과가 증가하고 따라서 동적 결합이 증가하여 폭이 증가한다는 것이다.

[0071] CH_3 의 대칭 및 비대칭 굽힘 모드($\delta\text{s/as}$)는 각각 1421cm^{-1} 과 1457cm^{-1} 에 위치한다. 두 모드 모두 경화, 즉 가열 시 T_1 근처에서 파란색 이동을 나타낸다. NH_3 의 대칭 및 비대칭 굽힘 모드($\delta\text{s/as}$)는 각각 1473cm^{-1} 과 1596cm^{-1} 에 위치한다. 이러한 모든 모드의 라만 이동의 온도 의존성은 이전 연구와 일치한다. 1473cm^{-1} 의 모드 주파수는 T_1 에서 급격하게 증가하는 반면 1596cm^{-1} 의 모드 주파수는 적색 편이 동작을 나타낸다. 그러나 본 연구에서는 두 가지 주요 모드 모두 1467cm^{-1} 과 1602cm^{-1} 에서 새로운 숄더 피크를 가지며 온도가 증가함에 따라 각각 T_1 과 T_2 에서 사라진다. 이는 사방정계의 낮은 대칭성 환경을 반영하여 퇴행성이 높아지는 것으로 보인다. 흥미롭게도, 이론적 분석에 따르면 이러한 모드 분할은 Cl 기반 할라이드 페로브스카이트에서 더 일반적이다. 여러 모드의 강도는 전이 온도에 따라 변경된다. 예를 들어, $\nu(\text{C-N})$ 및 $\delta\text{s}(\text{NH}_3)$ 모드의 강도는 결정이 사방정계에서 입방상으로 이동함에 따라 크게 감소한다. 이는 양이온 동역학의 관점에서 사방정계 상이 입방상보다 더 정렬되어 있고, 따라서 잘 정의된 강한 라만 모드가 관찰된다는 것을 의미한다.

[0072] 도 8a-c는 2700 cm^{-1} 이상의 고주파수 모드의 라만 이동의 온도 의존성을 보여준다. 이 주파수 범위의 모드는 CH_3 및 NH_3 대칭/비대칭 신축(ν s/as) 진동과 연관되어 있다. 2819cm^{-1} 의 솔더 피크를 갖는 2822cm^{-1} 의 모드는 C-H 결합의 비대칭 진동과 관련이 있다. 솔더 피크는 T_1 에서 사라지는 반면, 2822cm^{-1} 모드에서는 라만 이동이 갑자기 증가한다. 2900cm^{-1} 의 모드는 가열 시 T_1 근처에서 약간 부드러워지는 것을 제외하고 눈에 띄는 이상을 나타내지 않는다. 2920cm^{-1} 의 모드는 T_1 까지 계속 증가하다가 사라진다. 이 범위의 일부 모드에서는 모드 할당에 불일치가 존재한다. 예를 들어, $2800\sim 2960\text{cm}^{-1}$ 범위의 모드는 나노 수준의 결정 표면에 존재하는 상분리 MAPbCl_3 의 MA 진동에서 비롯된다고 알려져 있다. 우리 결과에서 온도에 따른 라만 이동의 전반적인 경향은 다른 연구에서 보고된 것과 거의 동일하다. 도 14에 표시된 이러한 모드의 FWHM은 또한 전이 온도에서 명확한 이상 현상을 나타낸다. 상전이 온도 근처에서 이러한 모드에 의해 나타나는 명확하고 눈에 띄는 이상은 이러한 모드가 벌크 특성, 즉 내부 유기-무기 구조 및 이에 따른 구조적 상전이와 관련되어야 함을 보여준다.

[0073] CH_3 비대칭 진동은 우리 결과에서 $2967/2971$ 및 3032cm^{-1} 에 존재한다. 2967cm^{-1} 및 2971cm^{-1} 의 모드는 온도가 증가함에 따라 T_1 에서 분할 및 병합되며 RT까지 지속된다. 그러나 우리의 결과는 이것이 구조적 상전이와 직접적으로 연관되어 있으며 따라서 기존 연구의 모드 할당과 일치하는 벌크 MAPbCl_3 단결정의 CH_3 비대칭 진동에 할당될 수 있음을 보여주었다. 또한, CH_3 대칭 진동은 3032cm^{-1} 에서 발견되었으며 3040cm^{-1} 의 솔더 피크는 T_1 에서 사라지는 반면 주요 피크는 T_1 에서 라만 이동의 강한 증가와 RT까지 청색 이동을 나타낸다. 이는 이러한 고주파 모드가 벌크와 다른 구성을 갖는 표면보다는 벌크 진동 특성과 관련되어 있다는 증거이다.

[0074] NH_3 의 대칭/비대칭 연신 모드는 3109 , 3140 , 3156 , 3180cm^{-1} 에 위치한다. 도 8c에서 볼 수 있듯이 3109cm^{-1} 에서 NH_3 의 대칭 연신 모드는 온도가 증가함에 따라 파란색 이동을 나타낸다. 3180cm^{-1} 에서 NH_3 의 두 번째 대칭 신장 모드는 T_1 에서 라만 이동이 급격히 증가한 다음 RT까지 지속된다. 3140cm^{-1} 에서 NH_3 의 비대칭 신축 모드는 대략 170°C 에서 사라지고 3156cm^{-1} 모드는 T_1 근처에서 사라진다. 모든 CH_3 및 NH_3 모드에 대한 상당한 주파수 이동은 특히 전이 온도 근처의 온도에서 온도 변화에 따라 수소 결합 강도가 변한다는 것을 의미한다.

[0075] 사방정계에서 정방정계로의 상전이는 -114°C 에서, 정방정계에서 정방정계로의 상전이는 -110°C 에서 발견되었는데, 둘 다 이전 보고에 따르면 1차 상전이였다. 거의 모든 모드의 라만 이동과 FWHM은 위상 전이에 의해 크게 영향을 받는다. MAPbCl_3 의 상전이는 세 가지 주요 이상 현상으로 특징지어진다. 첫째, 저주파 격자 모드의 온도 의존성이 처음으로 밝혀졌다. 소프트 모드는 관찰되지 않았는데, 이는 현재 시스템이 변위형이 아니거나 소프트 모드가 첫 번째 브릴루앙 구역의 구역 중심이 아닌 파동벡터에 위치함을 시사한다. 또한, MAPbBr_3 에서 나타난 저주파 중심 모드가 관찰되지 않았는데, 이는 중심 모드의 원인으로 여겨졌던 MA off-centering의 효과가 MAPbCl_3 의 광산란 스펙트럼에서 다른 역할을 한다는 것을 의미한다. 둘째, 전이 온도에서 MAPbCl_3 의 C-N 신축 및 MA 요동 모드와 같은 여러 모드의 경화 또는 연화는 MAPbBr_3 의 경화 또는 연화와 거의 동일했다. 또한, 저주파 격자 모드의 이상 현상은 MAPbBr_3 의 경우와 매우 유사하다. 이는 H-할로젠 상호작용, MA 동결/잠금해제 및 전이 점에서의 변화가 MAPbCl_3 와 MAPbBr_3 사이에서 매우 유사하다는 것을 의미한다. 마지막으로, 포논 수명에 반비례하는 반폭은 위상 전이에 걸쳐 급격하게 변한다. 모든 모드에서 반폭은 사방정계 위상에서 매우 작으며 위상 전이 지점을 통과할 때 불연속적으로 증가한다. 사방정계 단계에서 특정 결정학적 방향을 따른 MA 양이온의 정렬은 공동 내 움직임의 잠금을 해제하는 동적 무질서 상태로 변환되어 높은 부조화성과 국지적 이질적 환경으로 인해 높은 포논 감쇠가 발생한다. 최근 MAPbBr_3 시스템에 대해 거의 동일한 감쇠 거동이 보고되었다. 마지막으로 상전이 온도와 정방정상의 온도 범위는 연구 그룹과 실험 기술에 따라 크게 다르다는 점을 언급할 필요가 있다. 단결정, 박막 등과 같은 다양한 유형의 샘플에서 불순물 수준이 정방정상의 안정성 영역에 미치는 영향을 조사하는 것은 흥미로운 것이다.

[0076] 라만 및 브릴루앙 산란을 통해 조사한 MAPbCl_3 의 분해 과정

[0077] MAPbCl₃가 고온에 노출되면 구조적 변화와 열분해가 유도된다. 이 프로세스를 추적하는 것은 실제 장치 애플리케이션에 중요하다. 라만 스펙트럼은 RT에서 200℃까지의 고온에서 측정되었다(도 15 참조). 라만 스펙트럼은 RT에서 180℃까지 거의 동일했다. 그러나 200℃에서는 스펙트럼이 급격하게 변하여 물질의 열분해를 나타낸다. 이 온도는 도 16에 표시된 열중량 분석과 일치한다. 또 다른 이전 연구에서도 분해가 시작되는 온도가 200℃라고 보고했다. 200℃의 라만 스펙트럼에서는 고주파 모드가 사라지고 저주파 모드가 급격하게 변했다. 더욱이, 결정의 외관은 200℃에서 투명에서 백색 음영으로 크게 변했다(도 17 참조). 결정을 RT로 냉각해도 색상은 흰색으로 유지되었으며, 이는 결정이 되돌릴 수 없게 변경되고 영구적으로 분해되었음을 나타낸다. 도 9의 검은색 실선으로 표시된 RT에서 측정된 분해된 샘플의 라만 스펙트럼은 새로운 샘플의 라만 스펙트럼과 실질적으로 다르다.

[0078] 시간 변화가 MAPbCl₃의 구조 변화에 미치는 영향을 확인하고 이를 위에서 설명한 온도 변화와 비교하기 위해 샘플을 한 달 동안 주변 조건에 보관한 후 라만 스펙트럼을 측정했다. 도 9에서 녹색 실선으로 표시된 라만 스펙트럼은 원래의 MAPbCl₃ 스펙트럼과 다르며 고온에 의해 분해된 샘플의 스펙트럼과 유사했다. 따라서 가능한 부산물의 라만 스펙트럼과 분해/분해된 MAPbCl₃를 비교하는 것은 흥미로운 것이다. 기본적으로 MAPbCl₃는 예상되는 두 가지 부산물, 즉 PbCl₂와 MACl로 분해되어야 한다. 이를 확인하기 위해 예상되는 두 가지 부산물의 라만 스펙트럼을 분해된 MAPbCl₃의 라만 스펙트럼과 비교했다. 도 9는 부산물의 라만 스펙트럼과 두 종류의 분해된 MAPbCl₃의 라만 스펙트럼을 비교한 것이다. 두 분해된 샘플의 두 스펙트럼 모두 저주파 모드가 크게 변경되었으며 새로운 MAPbCl₃ 샘플과 비교하여 고주파 모드가 사라진 것을 보여주었다. 두 분해된 MAPbCl₃ 샘플의 라만 스펙트럼은 PbCl₂의 라만 스펙트럼과 거의 동일하며 이는 MAPbCl₃의 일부가 PbCl₂로 분해되었음을 분명히 나타낸다. MACl 스펙트럼과의 유사성이 없는 것은 강한 Pb-Cl 모드 아래에 숨겨진 약한 MACl 모드 때문일 수 있다. 따라서 우리는 온도에 의해 유도된 것과 시간에 의해 유도된 분해된 MAPbCl₃ 결정 모두가 이전 보고서와 일치하는 유사한 색상을 갖는 PbCl₂로 분해된다는 결론을 내릴 수 있다.

[0079] 브릴루앙 분광법은 구조적 및 화학적 변화에 민감한 저주파 음향 포논을 조사하는 데 사용할 수 있다. 이전 브릴루앙 산란 연구에서는 음향 포논 거동이 저온 구조 상 전이와 직접적으로 연관되어 있음이 밝혀졌다. 원래의 (pristine) MAPbCl₃와 분해된 MAPbCl₃의 음향 거동을 비교하기 위해 고온 브릴루앙 산란 실험을 수행했다. 도 10a는 실온에서 200℃까지 순수 MAPbCl₃의 브릴루앙 스펙트럼의 온도 의존성을 보여준다. 브릴루앙 스펙트럼은 샘플이 약 200℃의 특정 온도를 통과할 때 상당한 변화를 나타내며, 이는 라만 스펙트럼이 이 온도에서 상당한 변화를 나타내는 라만 실험 결과와 유사하다. 도 10b는 200℃에서 실온으로 냉각된 분해된 MAPbCl₃의 브릴루앙 스펙트럼을 보여준다. 원래의 MAPbCl₃는 각각 ~25 및 ~8GHz에서 나타나는 종방향 음향(longitudinal acoustic; LA) 및 횡방향 음향(transverse acoustic; TA) 모드에 해당하는 두 개의 브릴루앙 이중선을 보여준다. 이는 RT에서 MAPbCl₃의 일반적인 브릴루앙 스펙트럼이다. 그러나 도 10b에 표시된 분해된 MAPbCl₃는 신선한 샘플의 일반적인 스펙트럼과 크게 다르며 매우 광범위한 스펙트럼 특징을 나타낸다. 이렇게 넓어진 스펙트럼은 일반적으로 여기광이 다중 반사 및 굴절을 겪을 수 있어 허용되는 운동량 전달 범위가 넓은 세라믹이나 분말에서 관찰된다. 도 11a, b는 각각 LA 및 TA 모드의 주파수와 FWHM의 온도 의존성을 표시한다. 두 모드 모두 ~200℃에서 급격한 변화를 보여주며, 이는 열분해가 이 온도에서 시작됨을 나타낸다. 본 발명은 브릴루앙 산란이 할로겐화물 페로브스카이트 재료의 분해 과정을 모니터링하는 데 유용한 도구임을 보여준다. 도 18은 주변 조건에서 한 달 동안 유지된 새로운 MAPbCl₃ 단결정의 브릴루앙 스펙트럼을 비교한 것이다. 새로운 샘플과 대조적으로, 공명 피크는 분해된 샘플에서 비대칭이 되고 넓어졌다. 또한 원래 수정과 다른 주파수에서 두 가지 TA 모드가 나타났다. 이는 주변 조건에 대한 장기간 노출과 그에 따른 분해 과정이 브릴루앙 산란을 통해 조사될 수도 있음을 시사한다.

[0080] 열화 과정 및 상전이를 포함한 구조적 변화의 정확한 모니터링은 실제 장치 응용에서 고려해야 할 핵심 매개변수인 열화 과정을 포함한 구조적 변화의 정확한 모니터링이다. 라만 산란과 브릴루앙 산란으로 구성된 이 연구는 MAPbCl₃의 구조적 변화에 대한 더 깊은 이해를 개발하는 데 도움이 될 것이며 올바른 작동 온도를 선택하여 장치 성능을 최적화하기 위한 귀중한 데이터도 제공할 것이다.

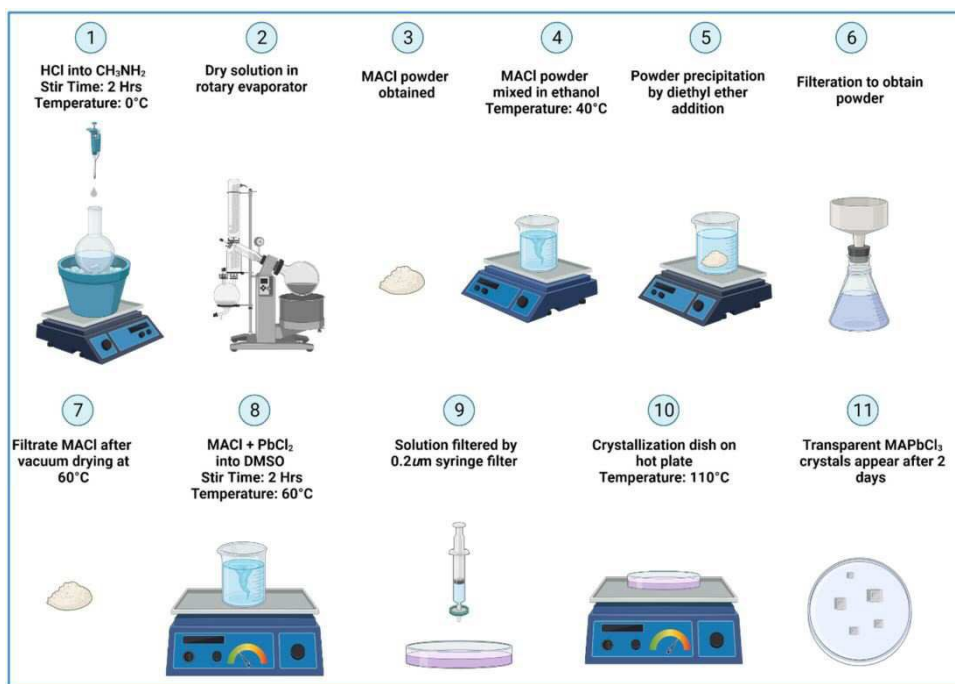
[0081] **결론**

[0082]

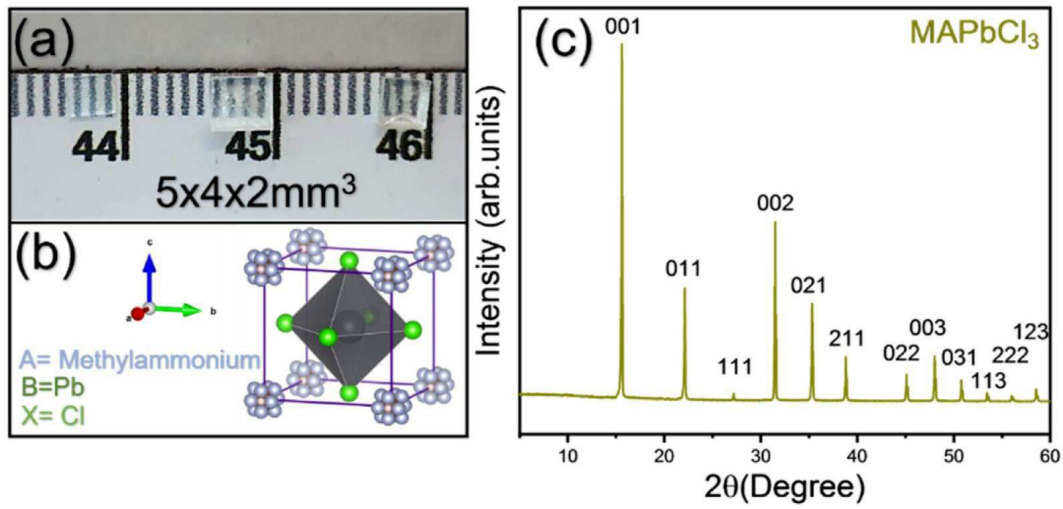
상전이 및 시간적 또는 온도 유발 열화 과정 동안 할로겐화물 페로브스카이트 MAPbCl₃ 단결정의 구조적 변화는 브릴루앙 및 라만 산란 기술을 결합하여 연구되었다. 라만 산란은 MAPbBr₃의 경우와 유사하게 전이 온도에서 명확하고 불연속적인 이상 현상을 나타내는 온도 의존성을 갖는 새로운 저주파 격자 모드를 강조했다. 이는 두 시스템 사이의 C-N 신축 및 흔들림 모드의 유사성과 일치하며, 이는 H-할로겐 상호작용의 온도 변화와 전이점 전반에 걸친 MA 양이온의 순서/무질서가 매우 유사함을 시사한다. 포논 수명과 관련된 선폭의 확장은 거의 모든 라만 모드에 대해 가열 시 전이점에서 관찰되었으며, 이는 정렬된 MA 양이온의 잠금 해제와 그에 따른 동적 장애로 인해 격자에서 상당한 불일치가 발생했음을 나타낸다. 고온 라만 및 브릴루앙 산란 결과는 200℃에서 상당한 변화를 나타냈다. MAPbCl₃의 고온 라만 스펙트럼과 PbCl₂의 라만 스펙트럼을 비교하면 MAPbCl₃가 200℃ 이상의 고온에서 PbCl₂로 분해된다는 것을 알 수 있다. 새로운 샘플을 한 달 동안 주변 조건에 장기간 노출시키면 고온 결과와 유사한 라만 및 브릴루앙 스펙트럼의 스펙트럼 변화가 유발된다. 이러한 결과는 라만 및 브릴루앙 산란 기술의 조합이 납 기반 할로겐화물 페로브스카이트의 분해 과정을 모니터링하는 데 유용한 도구가 될 수 있음을 보여준다.

도면

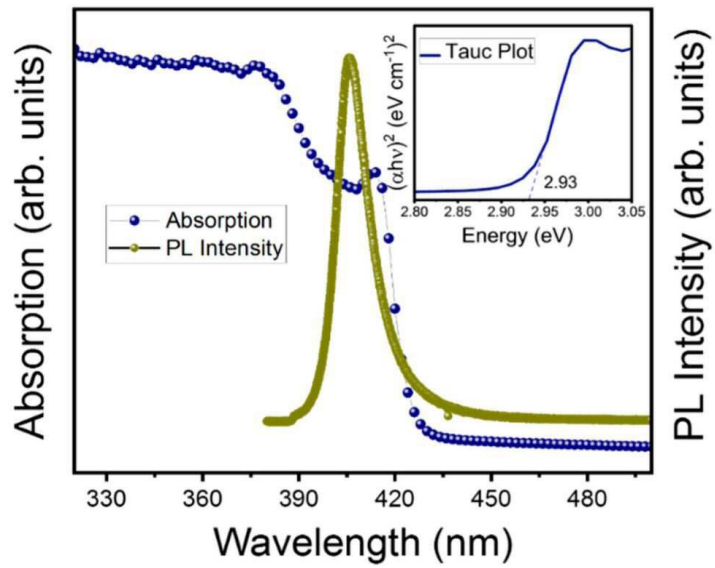
도면1



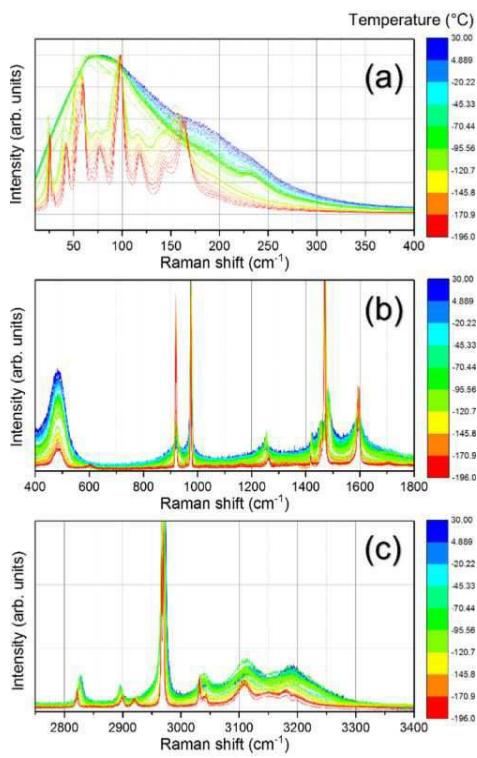
도면2



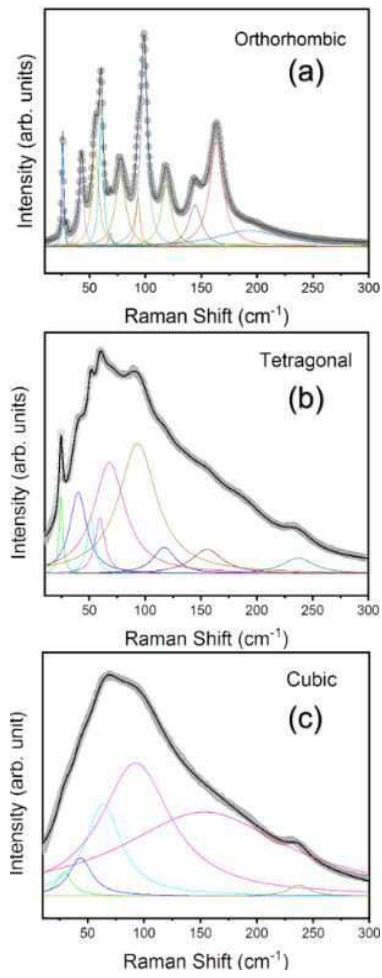
도면3



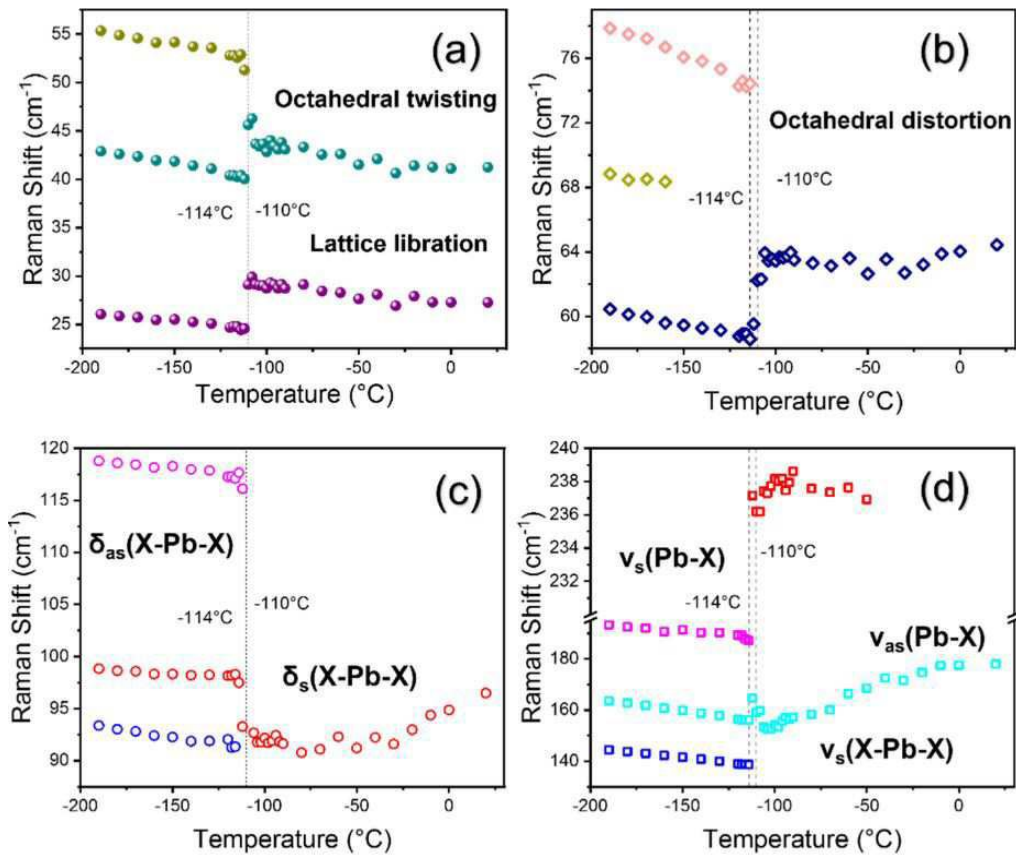
도면4



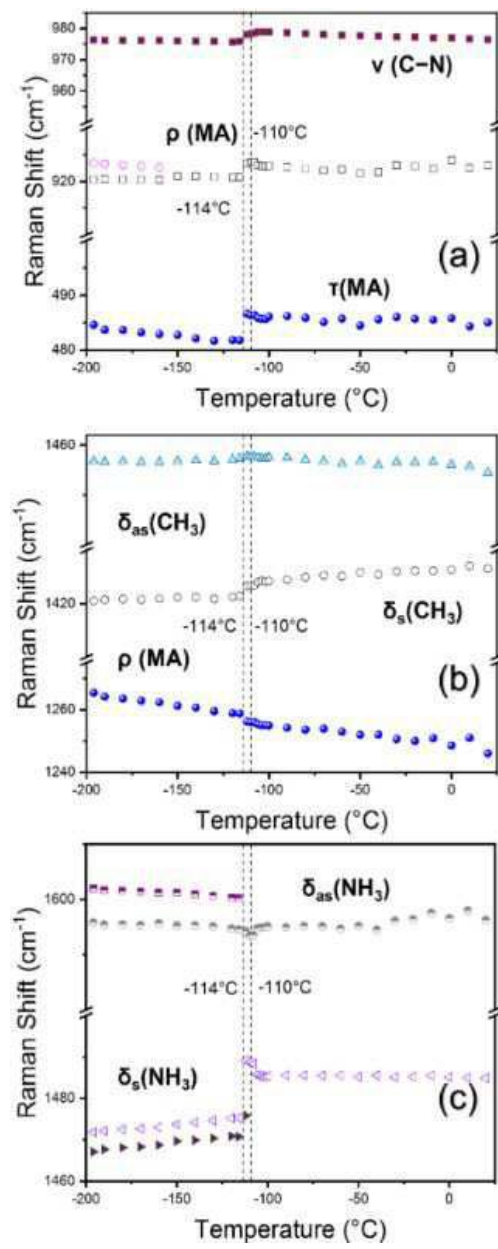
도면5



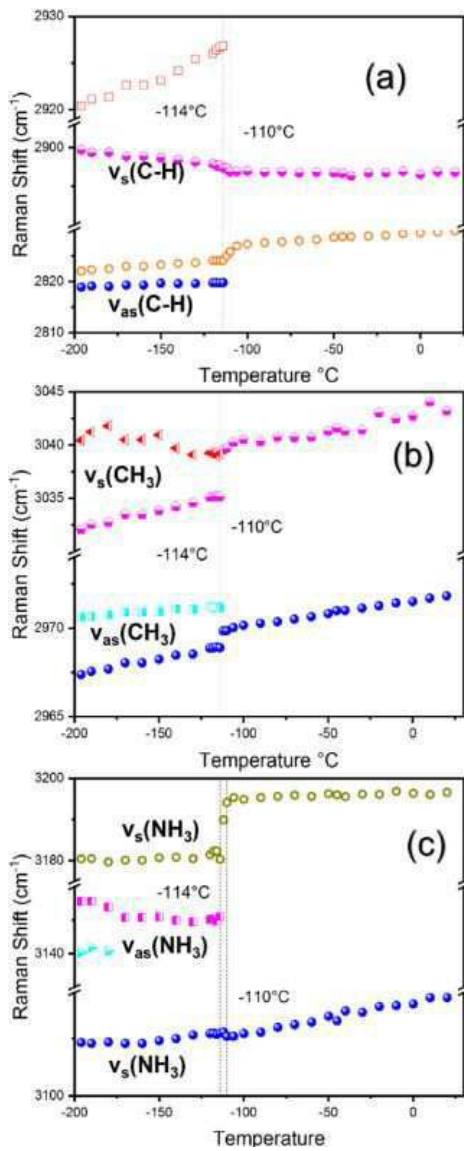
도면6



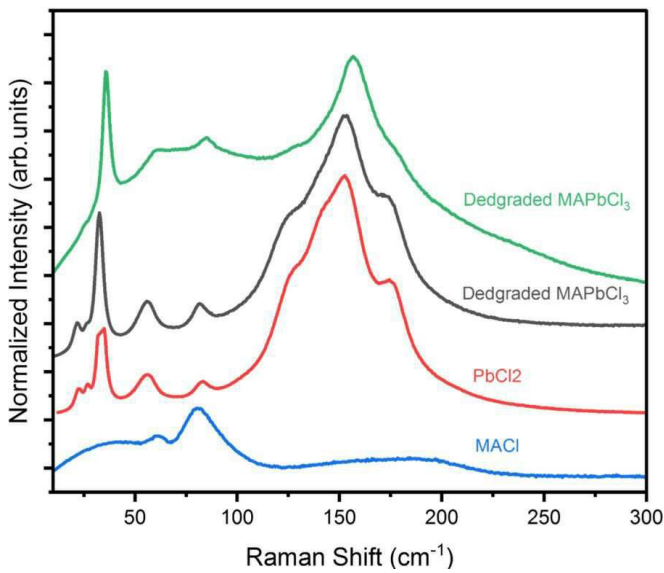
도면7



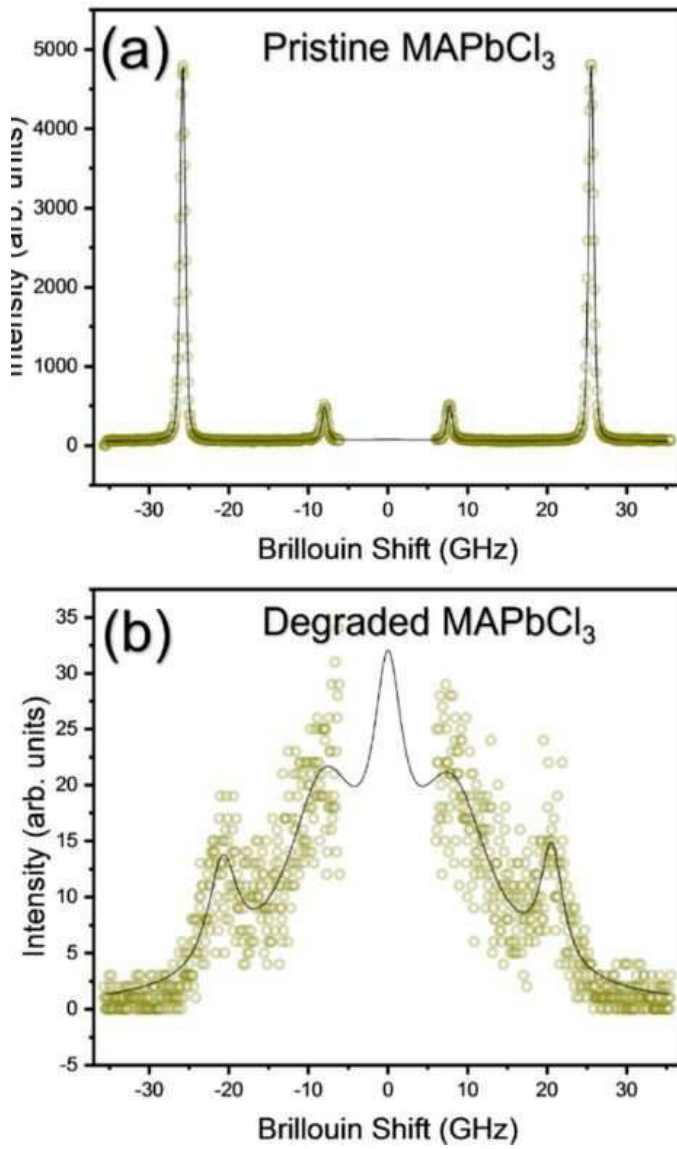
도면8



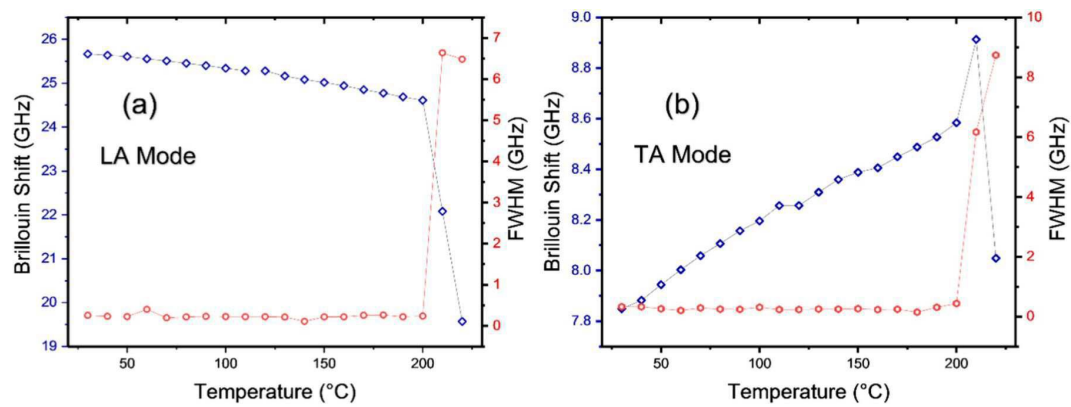
도면9



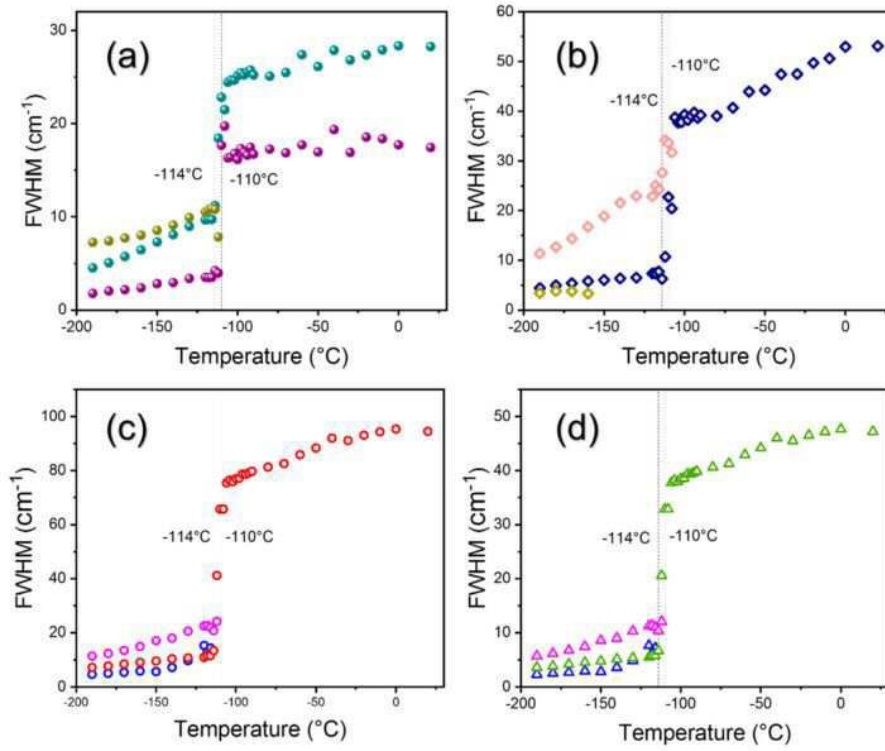
도면10



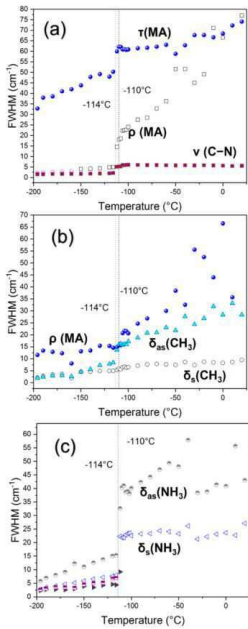
도면11



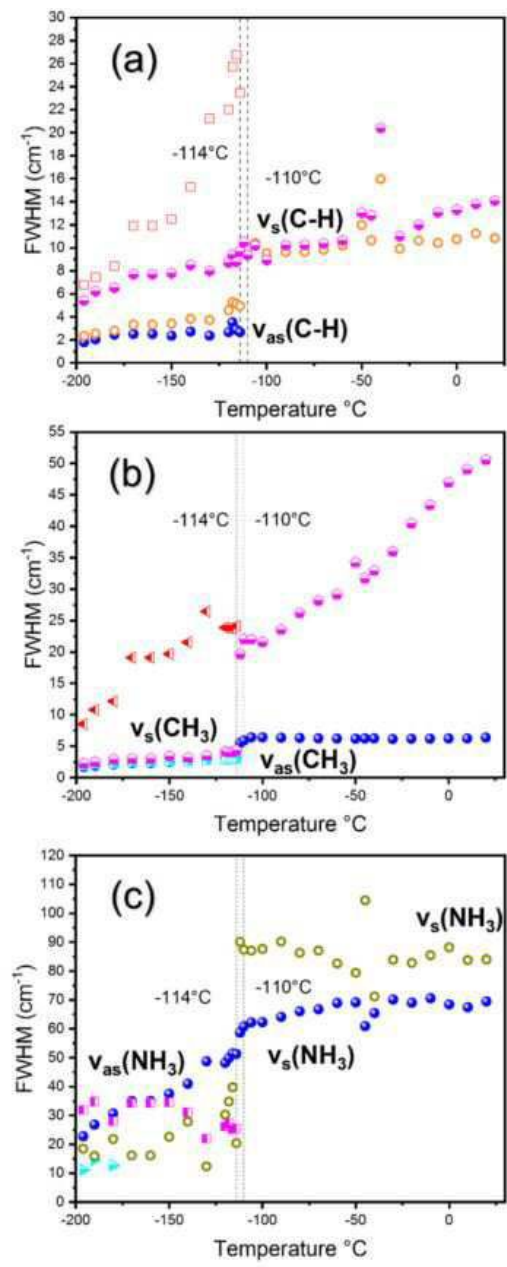
도면12



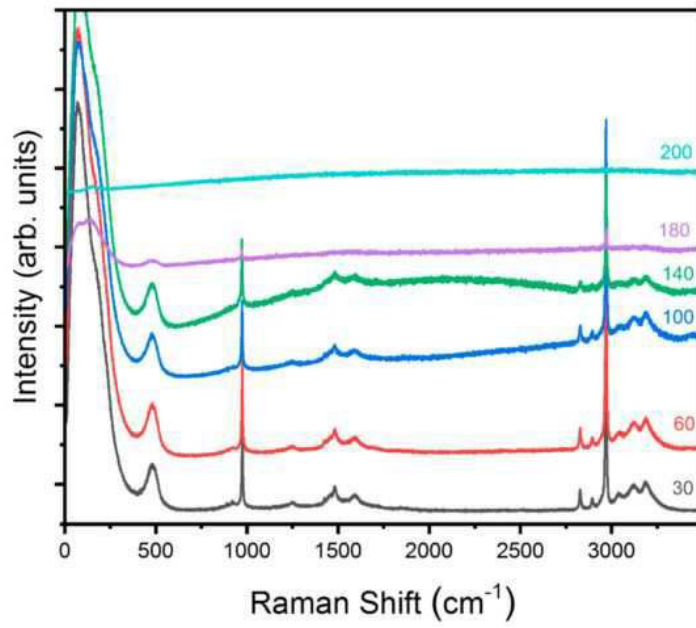
도면13



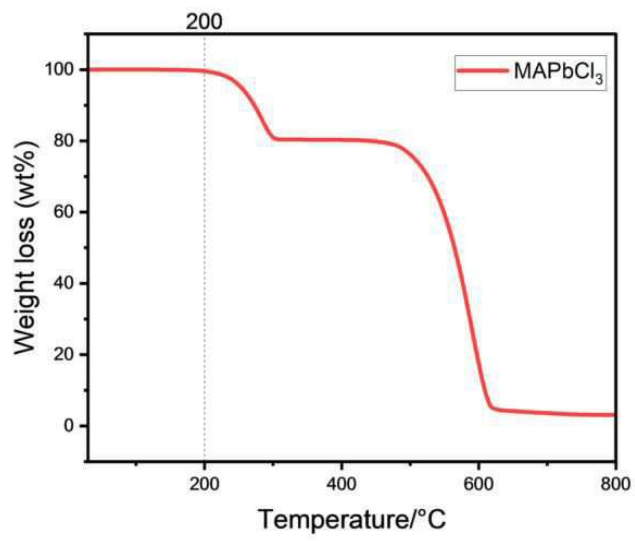
도면14



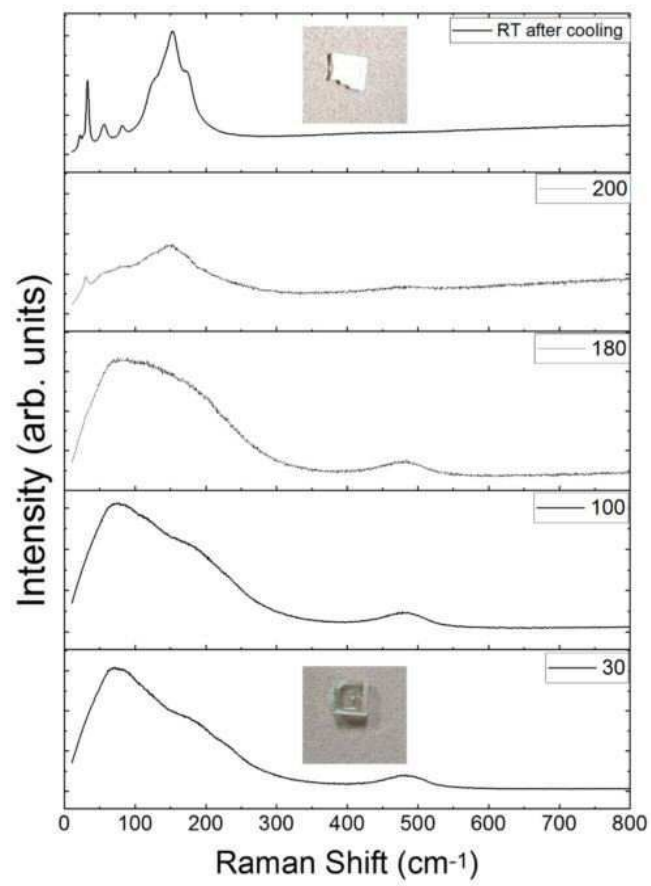
도면15



도면16



도면17



도면18

