



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109779
(43) 공개일자 2017년10월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/113 (2006.01) H01L 41/047 (2006.01)
H01L 41/18 (2006.01) H01L 41/317 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 41/113 (2013.01)
H01L 41/047 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0033785
(22) 출원일자 2016년03월22일
심사청구일자 2016년03월22일
- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
윤순길
대전광역시 유성구 덕명로 26 운암 네오미아아파트 105동 2101호
김윤정
충청북도 청주시 서원구 장전로 80, 206동 1006호 (성화동, 성화주공2단지아파트)
최민주
대전광역시 유성구 대학로 59, 712호 (봉명동)
- (74) 대리인
김원준

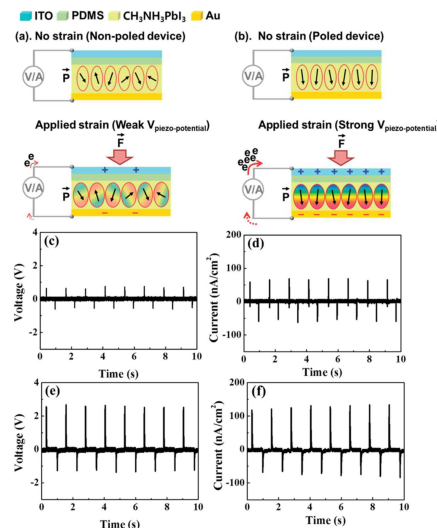
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 염료를 포함하는 압전 에너지 하베스팅 소자

(57) 요약

본 발명은 하이브리드 에너지 하베스팅 소자로서 유연성 기관 및 나노 단위의 층상 구조에 의해 구현이 가능하므로 초소형 장치에 적용이 용이한 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1전극층 위에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (이때, X=Cl, Br 또는 I) 박막층과, 제2전극층이 절연층을 사이에 두고 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01L 41/18 (2013.01)

H01L 41/317 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1전극층 위에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 박막층과, 제2전극층이 절연층을 사이에 두고 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 압전 에너지 하베스팅 소자는 광전 에너지 하베스팅 효과를 동시에 나타내는 하이브리드 에너지 하베스팅 소자인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막층에는 분극을 유도하기 위한 전기장이 인가되는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전기장의 세기는 $20\sim 100 \text{ kV/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막층은,

A) 제1전극층 위에 PbX_2 용액을 스핀 코팅하는 단계;

B) 상기 PbX_2 (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 코팅층 위에 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 용액을 스핀 코팅하는 단계; 및

C) B) 단계에서 스핀 코팅이 완료된 후 열처리하는 단계;

에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 B) 단계는,

(a) $1\sim 20 \text{ mg CH}_3\text{NH}_4\text{X/mL}$ 의 저농도 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 용액으로 스핀 코팅하는 단계; 및

(b) (a)에서 저농도 용액으로 스핀 코팅된 층 위에 30~50 mg $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}/\text{mL}$ 의 고농도 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 용액으로 스핀 코팅하는 단계;

의 두 단계의 공정으로 진행되는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 80~130℃인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이브리드 에너지 하베스팅 소자로서 유연성 기관 및 나노 단위의 층상 구조에 의해 구현이 가능하므로 초소형 장치에 적용이 용이한 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 하베스팅 소자(energy harvesting devise)는 주변의 사용되지 못하고 버려지는 에너지를 끌어모아 전기 에너지를 만드는 기술로, 압전(piezoelectric), 광전(photovoltaic), 열전(thermoelectric) 등 다양한 원리에 의해 실현되는 소자이다.

[0003] 가장 보편적인 친환경 에너지 하베스팅 소자는 광전 효과를 이용한 태양전지로, 최근 밴드 갭 에너지가 1.5~2 eV인 페로브스카이트(Perovskite) 염료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Pb}$ 또는 I)를 스핀 코팅 또는 열증발증착 방법에 의해 메조포로스 구조화한 평면 이중접합 구조 소자에서 높은 전력 변환 효율이 달성되었다. 이에, 단 4년 동안에 태양전지의 효율을 3.8%에서 19.3% 이상으로 크게 증가시켰으며, 고 효율의 상용화된 광전 소자의 잠재적인 기본 물질로서 페로브스카이트 염료가 주목받게 되었다.

[0004] 그러나 태양에너지를 사용한 태양전지는 시간과 위치에 의존적인 특성이 있어 주변 기후나 지형에 따른 기술 적용에 제한이 있다. 최근의 엘니뇨 현상과 같이 태양전지에 의해 생성되는 전력을 감소시킬 수 있는 급격한 기상변화와 같은 문제들도 발생할 수 있다.

[0005] 압전 에너지 하베스팅 소자는 주변의 미세진동이나 인간의 움직임과 같은 기계적 에너지를 전기 에너지로 변환하고 저장하는 것으로, 주변 기후나 지형에 따른 기술 적용의 제약이 없고 초소형 장치로 기술 구현이 가능하여 착용형(wearable) 기술 및 지속가능한(sustainable) 기술에서 특히 관심을 받고 있다. 압전 에너지 하베스팅 소자의 에너지 출력은 태양에너지에서만큼 크지 않을 수 있지만, 자연 조건, 보편성 및 유연성 특성과 같은 고유의 장점을 가지고 있으며, 온실효과로 대변되는 환경문제를 야기하지 않아 고유가 시대에 대처할 수 있는 대표적인 청정에너지 시스템 중 하나이다. 이러한 장점으로 인하여 압전 발전기는 USN, 휴대기기, 마이크로전자 시스템 및 착용형 전자기기 등의 자체 소자 전원으로 유용하게 적용될 수 있으며, 이들을 플렉서블 박막 소자화 함으로써 그 사용처를 다변화할 수 있다.

[0006] 페로브스카이트(Perovskite) 염료 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 는 고온에서 입방 페로브스카이트 구조를 가지며, 온도가 내려감에 따라 입방결정(cubic)-장방결정(tetragonal) 전이가 일어난다. 이러한 특성에 인한 강유전성 분극(ferroelectric polarization) 특성들이 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 의 분극 스위칭과 광증강 압전성 또한 Coll 등(J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 1408)에 의해 보고되었다. 그러나 MAPbI_3 페로브스카이트 박막을 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자에 대해서는 아직 보고된 바 없다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 를 이용하면 하나의 장치에서 하나의 소재로 압전과 광전 에너지를 동시에 수득할 수 있으므로 하이브리드 에너지 하베스팅 소자로서의 잠재성이 있으며, 시간과 환경의 변화에 무관하게 에너지를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 1408

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기의 종래 기술의 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 유연성 기관 및 초소형 장치에 적용이 가능한 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 기관의 형상이나 크기에 제한을 받지 않으므로 다양한 크기와 형상으로 제작이 가능한 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한 본 발명은 주변환경 및 장소에 구애받지 않고 하이브리드 에너지 하베스팅 소자로 작동이 가능한 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 제1전극층 위에 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 박막층과, 제2전극층이 절연층을 사이에 두고 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스팅 소자에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자에서 제1전극층과 제2전극층은 각각 기관 상에 형성되는 것으로서 서로 같거나 다른 재질로 이루어져 있을 수 있으며, Pt , Au , Al , Cu , Ti 또는 상기 금속들의 합금, TiN , WN , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}(\text{ITO})$, $\text{SnO}_2:\text{F}(\text{FTO})$, SrTiO_3 또는 LaNiO_3 로 이루어질 수 있다. 제1전극층과 제2전극층의 형성 방법과 재질에 따른 특성들은 이미 종래기술에 의해 널리 알려져 있으며 잘 정립되어 있으므로, 당업자라면 본 발명의 에너지 하베스팅 소자의 용도를 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있을 것이므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0013] 상기 절연층은 전자의 전위장벽 역할을 하여 제1전극층과 제2전극층 사이의 전류의 내부 누설을 방지하기 위한 것으로, 절연효과를 나타낼 수 있는 것이라면 어떤 것이든지 무방하다. 하기 실시예에서는 절연층으로 PDMS(PolyDiMethylSiloxane)를 사용한 예만을 기재하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 에너지 하베스팅 소자에서 절연층으로 사용되고 있거나 사용될 수 있는 것이라면 어느 것이라도 무방하다.
- [0014] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 압전 물질로서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 박막을 포함한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 는 상온에서는 장방결정구조를, 고온에서는 입방결정구조를 가지며 강유전적 특성을 보여주었다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에 대한 하기 실시예는 높은 유전상수값과 낮은 누설전류밀도를 나타내었으며, 상세한 기재는 생략하였으나 $\text{X}=\text{Cl}$ 또는 Br 인 경우에도 $\text{X}=\text{I}$ 와 유사한 특성을 보여주었다.
- [0015] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막은 압전 특성과 함께 배경기술에서 언급한 바와 같이 광전 특성을 나타내기 때문에, 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 광전 에너지 하베스팅 효과를 동시에 나타내는 하이브리드 에너지 하베스팅 소자로 이용될 수 있다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 광전효과는 이미 태양전지에 적용되어 태양전지의 효율을 크게 증가시킨 것으로 증명된 상태이므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0016] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막층에는 분극을 유도하기 위한 전기장이 인가될 수 있다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막에 외부 전기장을 인가하면 쌍극자의 정렬에 의한 분극이 이루어져 전압 출력 및 전류밀도 출력을 크게 증가시켜 압전 에너지 하베스팅 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 전압 출력 및 전류밀도 출력은 박막에 인가되는 전기장의 세기에 비례하며, 박막의 종류, 박막의 형성 조건 등에 따라 최적의 전기장 세기에 차이가 있을 수 있으나 $20\sim 100 \text{ kV/cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 전기장의 세기가 20 kV/cm^2 보다 작으면 분극에 의한 성능

항상 효과가 충분하지 않았으며, 전기장의 세기가 100 kV/cm^2 정도에서 포화가 일어나므로 100 kV/cm^2 보다 큰 것을 제외하는 것은 아니나, 전기장의 세기를 더 크게 하여도 추가적인 성능향상이 있는 것은 아니다.

[0017] 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막층은, A) 제1전극층 위에 PbX_2 용액을 스핀 코팅하는 단계; B) 상기 PbX_2 (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 코팅층 위에 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ (이때, $\text{X}=\text{Cl}$, Br 또는 I) 용액을 스핀 코팅하는 단계; 및 C) B) 단계에서 스핀 코팅이 완료된 후 열처리하는 단계;에 의해 형성시킬 수 있다. 이때 상기 B) 단계는, (a) 1~20 mg $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}/\text{mL}$ 의 저농도 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 용액으로 스핀 코팅하는 단계; 및 (b) (a)에서 저농도 용액으로 스핀 코팅된 층 위에 30~50 mg $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}/\text{mL}$ 의 고농도 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 용액으로 스핀 코팅하는 단계;의 두 단계의 공정으로 진행될 수 있다. B) 단계를 두 단계로 나누어 진행하지 않고 특정 농도의 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 용액으로 스핀 코팅하는 경우에는 형성된 치밀하고 균일한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막을 형성하기 어려웠다. 또한, 상기 열처리는 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는 것이 바람직하였다. 열처리에 소요되는 시간은 0.5~6 시간으로 온도가 낮으면 열처리 시간이 더 오래 필요함은 당연하며, 열처리 온도에 따라 적절하게 선택할 수 있을 것이다. 열처리 온도가 너무 낮은 경우에는 PbX_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{X}$ 의 반응에 의한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막 형성에 오랜 시간이 소요되었으며, 온도가 130°C 를 초과하는 경우에는 형성된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 열분해가 일어날 수 있다.

발명의 효과

[0018] 이상과 같이 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 나노단위의 층상구조에 의해 구현이 가능하고, 유연성 기판에 형성되거나 초소형 장치에 사용이 가능하다.

[0019] 뿐만 아니라 기판의 종류나 모양 등에 제한을 받지 않고 대면적의 장치나 굴곡이 있는 장치로도 용이하게 제조할 있으므로 다양한 크기와 형상의 압전 에너지 하베스팅 소자를 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자는 또한 외부의 전기장에 의해 압전 전압 출력과 전류밀도의 출력이 증가하며, 상기 출력은 인가된 외부 전기장에 비례하므로 외부 전기장의 세기를 조절하는 것에 의해 출력의 조절이 가능하다.

[0021] 또한 본 발명의 압전 에너지 하베스팅 소자의 압전 물질인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막은 광전특성을 나타내기 때문에 압전 및 광전 에너지 하베스팅 효과를 동시에 나타내는 하이브리드 소자로 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 XRD 스펙트럼 및 SEM 이미지 사진.

도 2는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 강유전성 특성을 보여주는 HRXRD 스펙트럼과, 온도에 따른 유전율 그래프, 원소분포를 보여주는 이차이온 질량분석 결과의 그래프 및 랩 이미지.

도 3은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 유전 및 누설전류 특성을 보여주는 그래프 및 PFM 이미지.

도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 압전 에너지 하베스트 소자의 모식도 작동기작에 따른 특성 그래프.

도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 압전 에너지 하베스트 소자의 발전 특성을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0024] [실시예]

[0025] 실시예 1 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 제조

[0026] PbI_2 0.04 g에 DMF(N,N-dimethylformamide) 1 mL를 넣고 60℃에서 용해시킨 후, FTO가 코팅된 유리 기판에 4000 rpm에서 40초간 스핀 코팅하였다. 증착 동안에는 기판 상에 60℃의 공기를 불어넣어 온도가 유지되도록 하였다. 증착 동안 기판의 온도가 PbI_2 용액의 온도보다 낮아지면 증착된 PbI_2 가 불투명하였으며, 60℃의 공기에 의해 용액의 온도를 유지하는 경우에는 증착된 박막이 투명하였다. 증착된 PbI_2 박막의 두께는 약 800 nm이었다.

[0027] PbI_2 가 코팅된 FTO 유리기판 상에 MAI(methyl ammonium iodide) 용액을 두 단계 공정으로 스핀 코팅하였다. 사전실험에 의하면 단일 공정으로 MAI 용액을 스핀 코팅한 경우에는 치밀하고 균일한 형상의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 형성되지 않았다(데이터 미도시).

[0028] 먼저, 박막이 균일하게 성장할 수 있도록 저농도의 MAI 용액(2 mg MAI/1 mL isopropyl alcohol (IPA))으로 PbI_2 가 코팅된 FTO 유리기판 상에 2000 rpm에서 5초간 스핀 코팅하였다. 이후 고농도의 MAI 용액(40 mg/1 mL IPA)을 저농도 MAI 층 위에 떨어뜨려 3~4분간 유지하고, 2000 rpm에서 20초간 스핀 코팅하였다. MAI 용액의 스핀 코팅이 완료되면, 80~150℃에서 1시간 동안 열처리하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 형성되도록 하였다.

[0029] 실시예 2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 특성 평가

[0030] 1) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 결정성 및 모폴로지

[0031] 실시예 1에서 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 열처리 온도에 따른 결정성과 모폴로지를 상온에서 XRD와 SEM으로 각각 관측하고 그 결과를 도 1에 도시하였다. 최종 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 두께는 약 500 nm였다.

[0032] XRD 패턴에 대한 도 1의 (a)는 80~130℃에서 3시간 동안 열처리하여 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 다결정성을 나타내며 결정성이 우수함을 보여주었다. 그러나, 150℃에서 열처리한 경우에는 $2\theta=13^\circ$ 에서 PbI_2 에 대한 피크가 관측되었다. 이는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 130℃ 이상에서는 열적으로 불안정하여 분해되면서, MAI가 증발되면서 PbI_2 가 형성됨을 시사하였다.

[0033] 도 1의 (b)와 (c)는 100℃에서 열처리한 박막에서 각각 $2\theta\sim 14^\circ$ 와 $\sim 28^\circ$ 인 피크에 대한 고해상도 XRD(HRXRD) 패턴을 보여주는 스펙트럼이다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 입방결정은 2θ 가 14° 에서 (100) 평면의 단일 피크와, 2θ 가 28° 에서 (200) 평면의 단일 피크를 보여준다. 그러나 도 1의 (b)에서 보여주듯이 2θ 가 14° 부근의 피크는 잘 분리되지는 않았으나, 두 개의 피크가 겹쳐있는 것처럼 보였다. 이에 이들을 서로 다른 피크로 간주하고, (002)와 (110) 평면의 피크로 표시하였다. 도 1의 (c)에 도시한 $2\theta\sim 28^\circ$ 의 피크는 $2\theta=28.3^\circ$ 인 피크와 28.6° 인 피크로 깨끗이 분리되었으며, 각각 (004) 및 (220) 평면으로 표시하였다. 이러한 XRD 패턴은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 상온에서 장방결정구조를 갖는 것을 나타낸다.

[0034] 도 1의 (d)는 100℃에서 3시간 열처리한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 SEM 표면 이미지이고, 조밀하고 균일한 입자들이 박막을 형성하고 있음을 보여준다. 입자의 평균 입경은 약 603 nm이었다. 도 1의 (d)의 내부 사진은 100℃에서 1시간 열처리된 박막의 SEM 이미지로 평균입경이 약 170 nm인 작은 입자들이 엉성하게 모여있음을 보여준다. 이러한 결과는 열처리 시간이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 입자 형태에 중대한 영향을 미침을 보여준다. 100℃에서 열처리 시간이 증가하여도 PbI_2 의 피크는 생성되지 않아 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 100℃에서는 안정한 것을 보여주었다(데이터 미도시).

[0035] 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 강유전성 특성 평가

- [0036] 100℃에서 1시간 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 의해 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막을 사용하여 강유전성 특성을 평가하였다.
- [0037] 먼저 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 입방결정-장방결정의 구조 변화를 여러 온도에서의 고온 XRD로 관측하였다. 상온에서 $2\theta \approx 28^\circ$ 에서의 피크가 명확히 분리되었기 때문에, 입방결정-장방결정의 구조 변화를 $2\theta \approx 28^\circ$ 의 피크로 확인하였다. 도 2의 (a)는 그 결과를 보여주는 스펙트럼으로, 온도가 증가함에 따라 (004) 피크가 점차 감소하며, 329~332K(56~59℃)에서 완전히 사라진 것을 나타낸다. 또한 장방결정을 보여주는 XRD (220) 피크가 56~59℃에서 입방결정 XRD (200) 피크로 변화되었다. 이러한 결과로부터 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 퀴리 온도는 56~59℃임을 알 수 있었다.
- [0038] 퀴리온도를 결정하기 위하여, 도 2의 (b)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 유전율(dielectric permittivity)을 HP4194A impedance gain-phase로 측정하고 온도에 대해 도시하였다. 유전율은 온도가 298K에서 328K로 증가함에 따라 증가하다가, 328K 이상에서는 다시 감소하였다. 이로부터 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 퀴리온도는 대략 328K임을 알 수 있다.
- [0039] 실시예 1에서 MAI를 두단계에 거쳐 스핀 코팅하고 열처리하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막을 제조하였기 때문에, Pb 원소가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막 전체에 걸쳐 균일한 조성을 갖는 지 확인하였다. 이를 위하여 FTO 기판 및 Au/Ti/유리 기판상에 증착한 후 100℃에서 열처리된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에서 Pb^{2+} 과 I^- 의 분포와 맵 이미지를 이차이온질량분석(SIMS) 및 오제전자분광(Auger electron spectroscopy, AES)으로 각각 측정하였다.
- [0040] 도 2의 (c)는 500 nm-thick $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /FTO 기판에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에서의 Pb와 I 분포 및 FTO 전극에서의 Sn과 F의 원소 분포를 보여주는 SIMS 분석 결과 그래프이다. 상기 결과에서 Pb와 I 모두 박막 표면에 분포하며, 열처리 온도가 낮음에도 불구하고 Pb와 I가 FTO 표면으로 확산된 것을 보여주었다. 도 2의 (d)는 ui에서 Pb와 I의 SIMS 맵 이미지로, 파란색은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 Pb 원소를 나타내고 초록색은 FTO 전극의 F 원소를 나타낸다. 맵 이미지는 Pb 원소가 FTO 층 내에 존재하는 것을 보여준다. 그러나 FTO의 rms 거칠기가 20 nm로 커서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막과 FTO의 계면에서 Pb 원소가 불균일하게 분포하는 것은 FTO 전극의 특성에 기인한 것으로 보인다. 매끄러운 표면을 갖는 Au/Ti/유리 기판 상에 증착된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에서의 Pb와 I의 원소 분포를 오제전자분광으로 분석한 결과는 Pb와 I가 균일하게 분포되어 있음을 보여준다(데이터 미도시).
- [0041] **3) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막의 유전 및 누설전류 특성 평가**
- [0042] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 유전 및 누설전류 특성은 Au/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (500 nm)/FTO/유리 구조를 사용하여 HP4194A impedance gain-phase와 HP4194B semiconductor-parameter analyzers로 각각 측정하였다. 하기 실험에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막은 100℃에서 1시간 열처리하여 제조하였으며, Au 상부 전극의 면적과 두께는 각각 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 및 200 nm이었다. 강유전성 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 분극-전압 히스테리시스 곡선은 가상접지모드에서 작동시킨 RT 66A ferroelectric tester (Radiant Technology)로 결정하였다. 도 3의 (a)~(c)는 그 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0043] 도 3의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 100℃에서 열처리된 박막에 대해 1 MHz에서의 유전율은 약 52, 유전손실은 0.02로 높은 유전상수값을 나타냈다. 박막의 유전 특성을 향상시키기 위하여 쌍극자의 정렬을 위한 전기장이 가해지므로 유전물질에서 누설전류밀도(leakage current density)는 낮아야만 한다. 도 3의 (b)는 인가된 전압에 대한 누설전류의 그래프로, 인가전압이 ± 3 V의 범위에서 박막의 누설전류밀도는 10^{-7} A/cm^2 로 매우 낮은 값을 나타내었다. 500nm 두께의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 절연파괴강도는 약 60 kV/cm였다. 도 3의 (c)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 강유전성 특징을 확인할 수 있는 인가된 전압과 분극의 상관관계에 대한(P-E 곡선) 히스테리시스 루프이다. 도 3의 (c)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 스위칭 가능한 강유전성 분극을 나타내며, 잔류분극(P_r)과 항전기장 값

(2Ec)이 각각 $0.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $35 \text{ kV}/\text{cm}$ 임을 보여준다.

[0044] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 국소적인 분극 상태는 PFM(압전감응현미경) 분석으로 관측하였다. PFM 측정은 상용의 백금이 코팅된 전도성 캔틸레버(cantilever, Multi75E-G, BudgetSensors)가 장착된 원자력 현미경(AFM, NX-10, Park Systems)으로 실시하였다. PFM 이미지를 수집하기 위하여, lock-in amplifier(SR830, Stanford Research Systems)를 이용하여 1.5V_{rms} , 17 kHz 의 AC 변조 전압을 전도성 팁에 적용하였다. 도 3의 (d)~(f)는 각각 0.5 Hz 의 스캔 속도로 기록한 PFM의 토포그래피(topography)와 이로부터 측정된 진폭(amplitude) 및 상(phase)을 보여주는 이미지이다. 이미지의 대상 크기는 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 이다. 토포그래피를 보여주는 도 3의 (d)로부터 열처리 시간이 짧기 때문에 입자의 크기가 약 170 nm 로 작은 것을 알 수 있다. 도 3의 (f)의 상 이미지와 내부에 도시된 히스토그램은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 특정 분극 방향을 선호함을 나타낸다.

[0045] 국소적인 강자성 특성을 압전감응 히스테리시스 루프로 확인하였다. 압전감응 히스테리시스 루프는 BE (band excitation) 기술을 사용하여 얻었다. BE 기술을 적용하기 위하여, function generator (PXIe-1062Q, National Instruments)를 PFM에 연결하였으며, $230\sim 310 \text{ kHz}$ 에서 $1 V_{\text{pp}}$, $-9\sim 9 V_d$ 의 파형을 갖는 펄스를 적용하였다. 도 3의 (g)~(h)는 각각 상기 실험에 의한 진폭과 상 및 압전반응에 대한 히스테리시스 루프이다. 진폭에 대한 히스테리시스 루프는 나비 모양을, 상에 대한 히스테리시스 루프는 사각 모양을 보여주어, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 나노 단위에서도 강유전성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 압전반응 히스테리시스 루프 역시 상기 결과와 부합하였다.

[0046] 강유전성 물질들은 압전성질들을 나타내므로, 상기 결과들은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막이 에너지 하베스팅에 이용될 수 있는 가능성을 제시한다. 이에, 압전 특성을 확인하기 위하여 실질적인 d_{33} 압전 상수를 통상의 Vac sweep 방법을 사용하여 구하였다. 이때 AC 변조 전압은 17 kHz 로 0에서 $3 V_{\text{rms}}$ 으로 점진적으로 증가시켰다. 실질적인 d_{33} 압전 상수는 대략 $5.12 \text{ pm}/\text{V}$ 였다.

[0047] **실시예 3 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 박막을 이용한 압전 에너지 하베스팅 소자의 효능 평가**

[0048] **1) 압전 에너지 하베스팅 소자의 제조**

[0049] ITO가 코팅된 PET 기판의 ITO 층 상에 PDMS를 25 mm 의 두께가 되도록 3500 rpm 에서 30초간 스핀 코팅하였다. PDMS가 코팅된 전극층을 실시예 1의 방법에 의해 100°C 에서 1시간 열처리하여 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (500 nm)/Au (400 nm)/Ti (10 nm)/PET 기판과 결합한 후, 95°C 에서 3시간 경화하여 접착하는 것에 의해 압전 에너지 하베스팅 소자를 제조하였다.

[0050] **2) 압전 에너지 하베스팅 소자의 특성 평가**

[0051] 1)에서 제조한 소자를 제조한 그 자체로, 또는 소자에 전기를 인가($80 \text{ kV}/\text{cm}$)하여 압전 출력 성능을 평가하였다. 출력 성능 평가는 low-noise current amplifier (SR 570, Stanford Research Systems)와 $10 \text{ M}\Omega$ 의 부하 저항을 갖는 oscilloscope (LT 354, Lecroy Waverunner)로 수행하였다. 측정 동안, 수제작한 가압기(pushing machine)를 사용하여 0.5 Hz 의 주기로 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 영역의 발전기 표면에 0.5 MPa 의 힘을 수직으로 가하였다.

[0052] 두 가지 방식의 압전 에너지 하베스팅 소자의 전력 생성 기작은 도 4의 (a)와 (b)에 각각 도시하였다. 압전 에너지 하베스팅 소자에 힘을 가하면 축적된 전자가 압전 전위와 평형을 이룰 때까지 전자가 외부 회로를 통하여 상부 전극으로 이동하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에 압전 전위가 유도되고, 정전압과 전류 펄스가 생성된다. 힘이 제거되면 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에 유도된 압전 전위는 빠르게 사라지고, 상부 전극에 축적된 전자는 다시 하부전극으로 이동하여 음전압과 전류 펄스가 생성된다. 본 압전 에너지 하베스팅 소자에서 PDMS 층은 전자의 전위장벽의 역할을 하며, 활성 압전층을 통한 두 전극 사이의 전류의 내부 누설을 방지한다. 도 4의 (a)에 도시된 분극이 일어나지 않은 소자에서는 초기의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 편극영역은 무작위로 배열되어 있어, 압력이 가해졌을 때 생성되는 총 압전 전위는 상대적으로 작다. 이에 비해 도 4의 (b)에 도시된 전기장에 의해 분극된 소자는 분극되지 않은 소자에 비해 높은 압전 전위를 나타낸다. 도 4의 (c)와 (d)는 각각 분극되지 않은 압전 에너지 하베스팅 소자

의 개방회로의 전압 출력과 폐회로의 전류밀도 출력에 대한 것으로, 피크 전압은 1.0 V, 전류는 50 nA/cm^2 임을 보여준다. 도 4의 (e)와 (f)는 80 kV/cm 의 전기장에 의해 분극이 일어난 압전 에너지 하베스팅 소자에 의한 개방회로의 전압 출력과 폐회로의 전류밀도 출력에 관한 것으로, 피크 전압은 2.7 V, 전류는 140 nA/cm^2 로 분극되지 않은 전압 발전기에 비해 약 2.7배로 크게 증가함을 보여주었다. 이러한 결과는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막의 편극 영역의 배열이 압전 에너지 하베스팅 소자의 성능을 향상시키는 데 중요한 역할을 하는 것을 나타낸다.

[0053] 도 5의 (a)는 상기 방법에 의해 제조된 압전 에너지 하베스팅 소자에 인가한 전기장의 세기에 대한 피크 전압과 전류밀도의 변화를 보여주는 그래프이다. 피크 전압과 전류밀도는 전기장의 세기가 80 kV/cm^2 까지 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 양상을 나타내었으며, 전기장의 세기가 100 kV/cm^2 에서 포화되었다. 절연 파괴(dielectric breakdown)는 분극 전기장의 세기가 100 kV/cm^2 이상인 경우에 발생하였다.

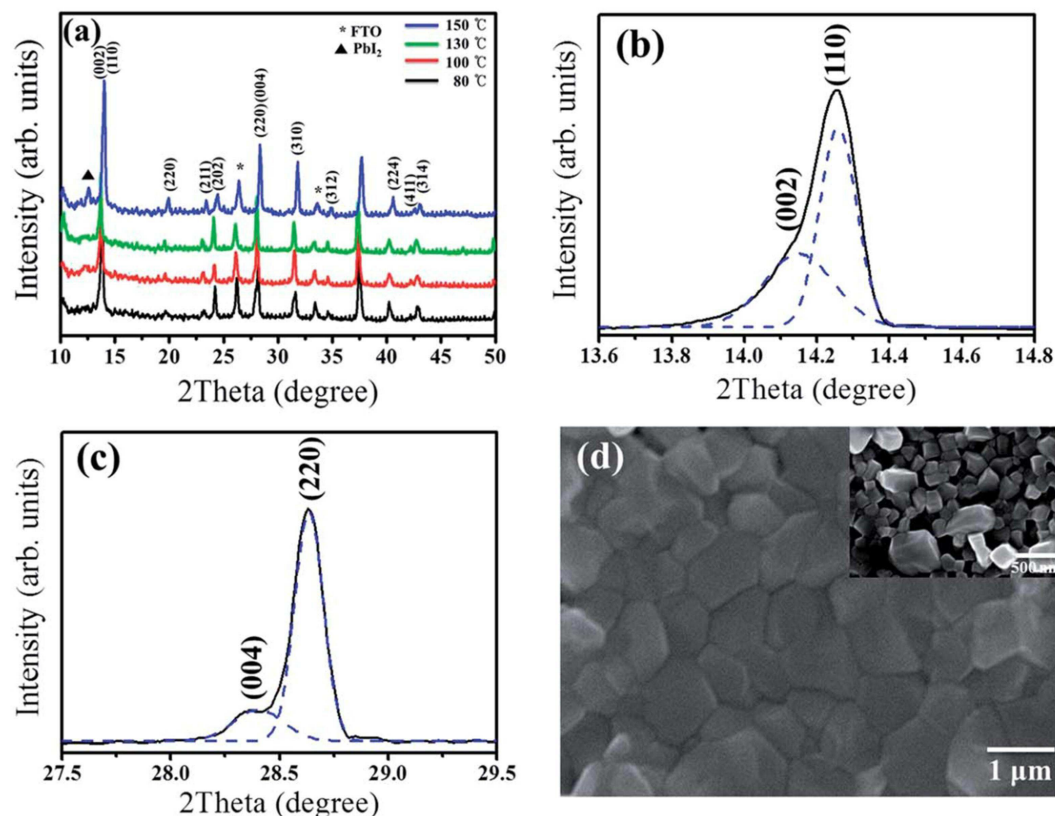
[0054] 도 5의 (b)에는 분극 전기장이 80 kV/cm^2 인 경우의 상기 압전 에너지 하베스팅 소자의 피크 전압과 전류밀도를 인가된 힘의 세기에 따라 도시한 그래프이다. 피크 전압과 전류밀도는 인가된 힘이 0.1에서 0.3 MPa로 증가함에 따라 직선적으로 증가하며, 0.3 MPa보다 커지면 점차로 포화되는 양상을 나타내었다. 최대의 출력 전압과 전류밀도는 0.5 MPa의 힘이 인가되었을 때로 각각 약 2.7 V, 140 nA/cm^2 였다.

[0055] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 박막에서 생성되는 압전 전위를 COMSOL Multiphysics® 소프트웨어로 계산한 결과, 약 3 V의 전위차가 생성되었으며 이는 상기 실험결과와 유사하였다.(데이터 미도시)

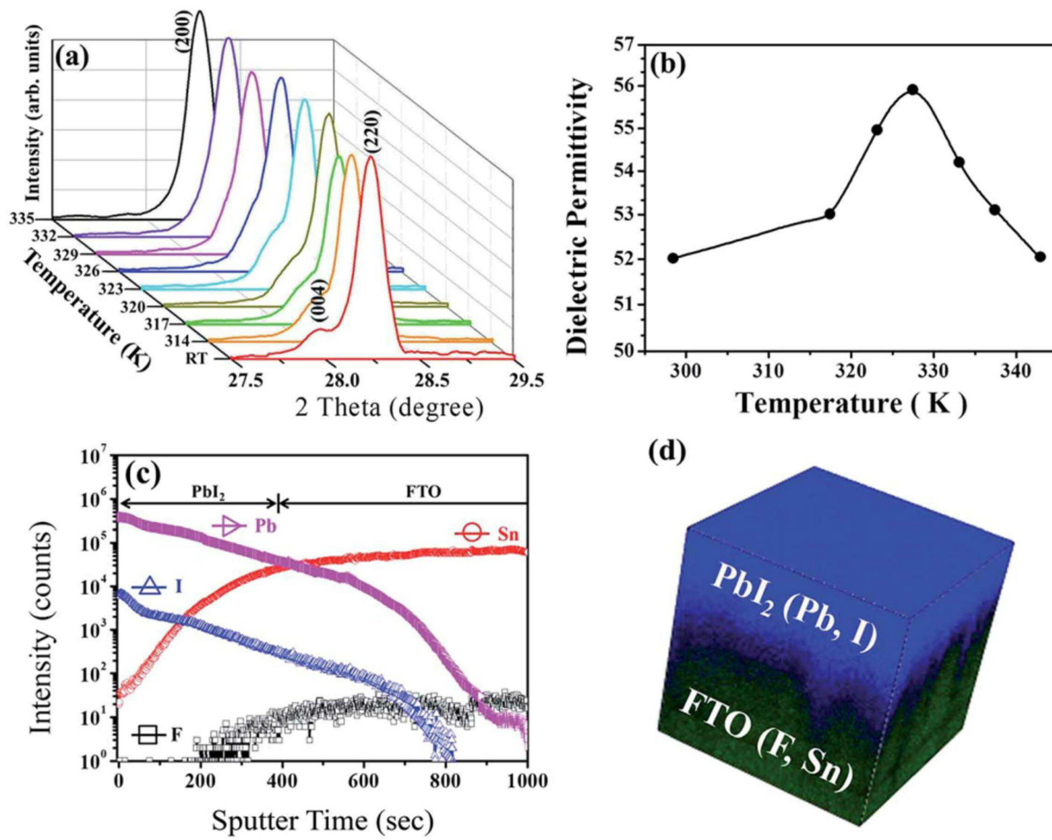
[0056] 또한 출력 전압과 전류의 유효성을 역접속(reverse connection) 모드에서 출력 시그널을 측정하는 switching polarity test에 의해 확인하였다. 도 5의 (c)와 (d)는 역접속 모드에서 측정된 개방회로의 전압 출력과 폐회로의 전류밀도 출력을 보여주는 그래프로, 도 4의 (e) 및 (f)와 정확히 역전된 것을 확인할 수 있다.

도면

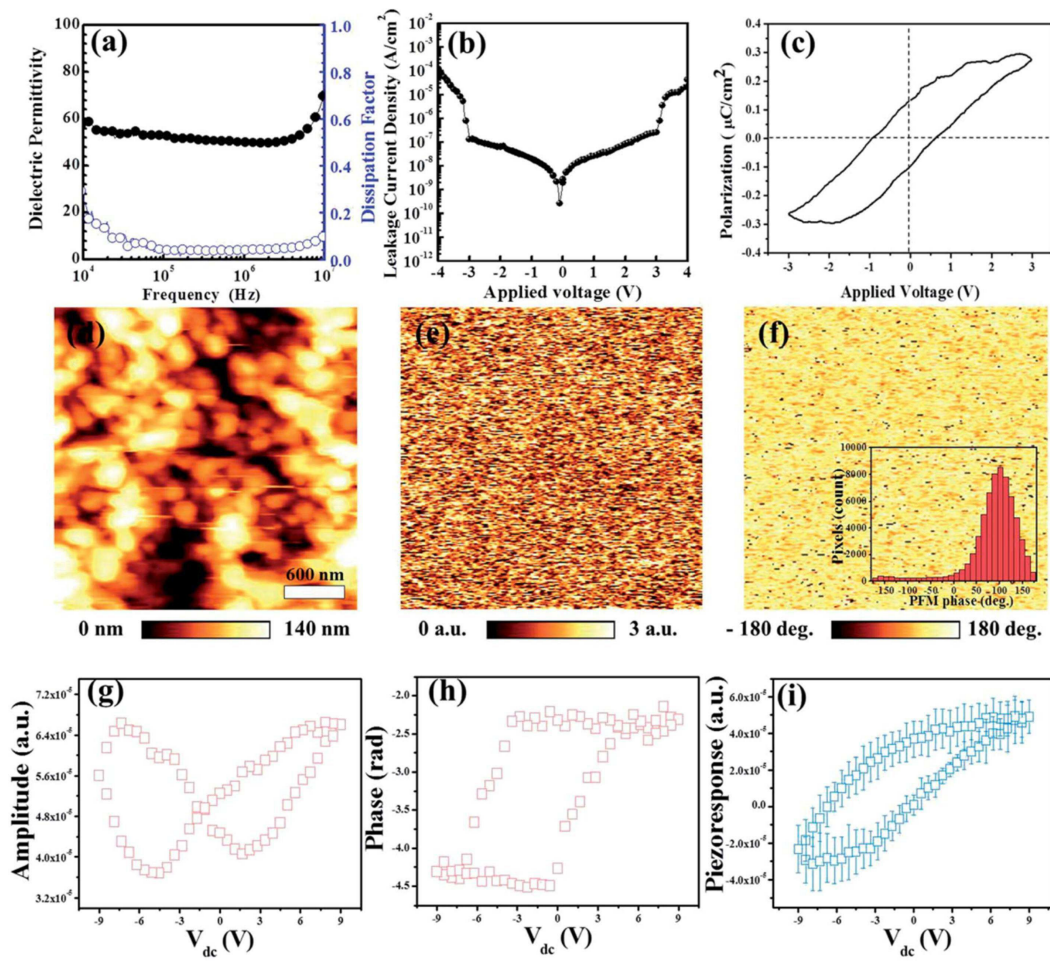
도면1



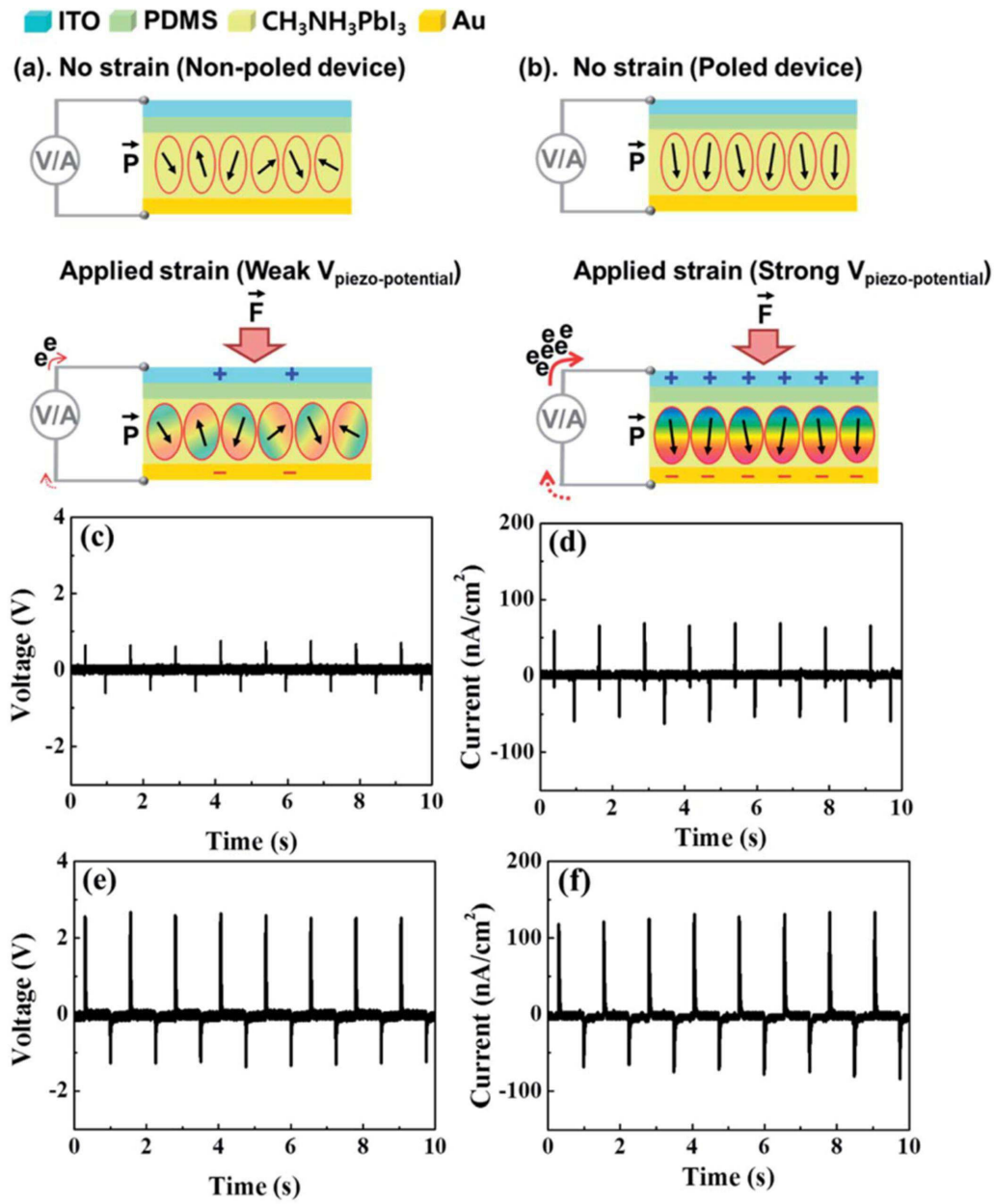
도면2



도면3



도면4



도면5

