(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0019045
(43) 공개일자 2022년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7001024
(22) 출원일자(국제) 2020년05월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년01월11일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2020/051287
(87) 국제공개번호 WO 2020/249927
국제공개일자 2020년12월17일
(30) 우선권주장
1908334.4 2019년06월11일 영국(GB)

(71) 출원인
옥스포드 유니버시티 이노베이션 리미티드
영국 오엑스2 0제이비 옥스포드 웨스트 웨이 3 벅스턴 코트
(72) 발명자
스네이스, 헨리 제임스
영국, 옥스퍼드셔 오엑스1 3피유, 옥스퍼드 유니버시티 오브 옥스퍼드 파크스 로드 클라렌던 실험실
린, 엔-헝
영국, 옥스퍼드셔 오엑스1 3피유, 옥스퍼드 유니버시티 오브 옥스퍼드 파크스 로드 클라렌던 실험실
(74) 대리인
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 40 항

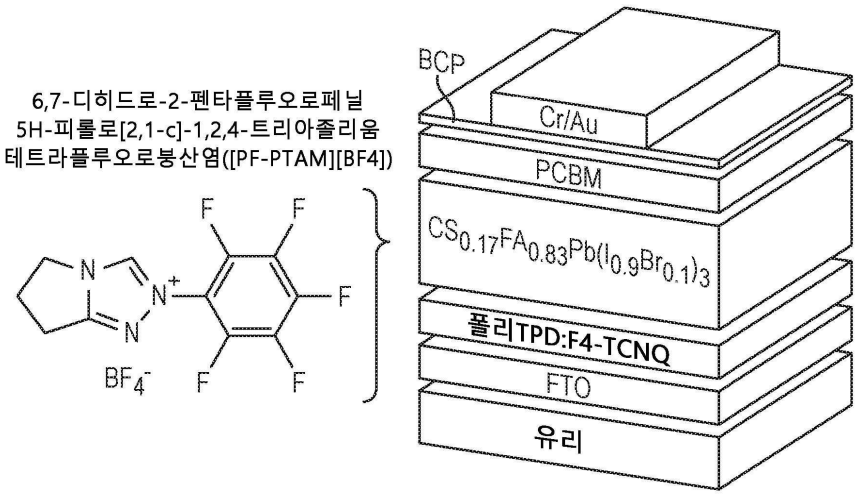
(54) 발명의 명칭 **광전자 소자**

(57) 요 약

광전자 소자

본 발명은 (a) 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 층, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하되, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고; (b) 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염인 이온성 고체를 포함하는 광정자 소자와 관련된다. 본 발명은 또한 상기 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 제조하기 위한 다양한 공정을 제공한다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
Y02E 10/549 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

광전자 소자로서:

(a) 결정성 A/M/X 물질을 포함하는 층 - 상기 결정성 A/M/X 물질은 화학식:

$[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하되,

여기서:

[A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

c는 1에서 18 사이의 숫자임; -

및

(b) 유기 양이온과 반대(counter) 음이온을 포함하는 염인 이온성 고체 - 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아님 -

를 포함하는, 광전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재하는, 광전자 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 상기 표면과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분(bulk)에 걸쳐 존재하는, 광전자 소자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 상기 A/M/X 물질의 결정체 및 상기 결정체 사이의 결정립계를 포함하는 다결정질 A/M/X 물질이되,

상기 유기 양이온은 상기 결정체 사이의 결정립계 및 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면상에 존재하는, 광전자 소자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전자 소자는 전하 운송 물질을 포함하는 층을 더 포함하되,

상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 위에 배치되고,

선택적으로:

(A) 상기 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질이고, 선택적으로 상기 정공 운송 물질은 (i) 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)- N,N'-비스페닐벤지딘](폴리TPD) 또는 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)과 같은 p형 도펀트로 도핑된 폴리TPD과 같은 유기 정공 운송 물질, 또는 (ii) 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물과 같은 고체 상태 무기 정공 운송 물질;을 포함하거나,

또는

(B) 상기 전하 운송 물질은 전자 운송(n-형) 물질이고, 선택적으로 상기 전자 운송 물질은 (i) 이산화티타늄과 같은 고체 상태 무기 전자 운송 물질, 또는 (ii) [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)와 같은 유기 전자 운송 물질을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 반대 음이온은

(a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내,

(b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이, 및/또는

(c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재하는, 광전자 소자.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 전하 운송 물질은 폴리 TPD를 포함하는 정공 운송(p-형) 물질이고,

선택적으로 상기 폴리TPD는 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)과 같은 p-형 도펀트로 도핑되고,

선택적으로 상기 정공 운송 물질은 N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPD)을 더 포함하는, 광전자 소자.

청구항 8

제1항 내지 제7항에 있어서,

상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재하는, 광전자 소자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 상기 A/M/X 물질의 결정체 및 상기 결정체 사이의 결정립계를 포함하는 다결정질

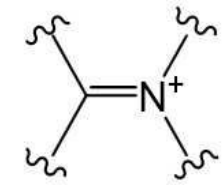
A/M/X 물질이되,

상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 결정체 사이의 결정립계 및 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면 상에 존재하는, 광전자 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 양이온은 화학식(I):



(I)

의 부분(moiety)을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 11

제1항 내지 제10항에 있어서,

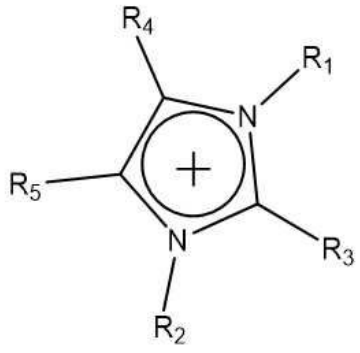
상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 트리아졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 피라졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 이미늄 양이온, 또는 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온인, 광전자 소자.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 양이온은:

(a) 화학식 III:



(III)

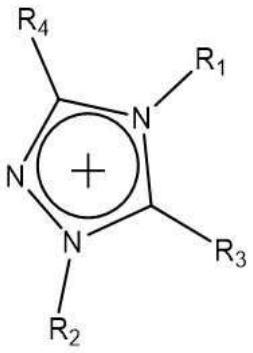
인 이미다졸륨 양이온이되

R^1과 R^4, 또는 R^4와 R5, 또는 R^5와 R^2, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^3와 R^1이 함께 C_{1-10} 알킬렌기를 형성하며,

R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤

테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택되거나; 또는

(b) 화학식 IV:



(IV)

인 트리아졸륨 양이온이되

R^1과 R^4, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^1과 R^3이 함께 C_{1-10} 알킬렌기를 형성하며,

R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택되거나; 또는

(c) 화학식 II:

$[R^xR^yC=NR^zR^w]^+$(II)

인 이미늄 양이온이되

여기서

R^x가 R^y와 함께 C_{1-20} 알킬렌기를 형성하며, R^x는 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이고;

R^y가 R^x와 함께 C_{1-20} 알킬렌기를 형성하며, R^y는 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이고;

R^z가 R^w와 함께 C_{1-20} 알킬렌기를 형성하며, R^z는 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이고; 및

R^w가 R^z와 함께 C_{1-20} 알킬렌기를 형성하며, R^w는 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비

치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노인, 광전자 소자.

청구항 13

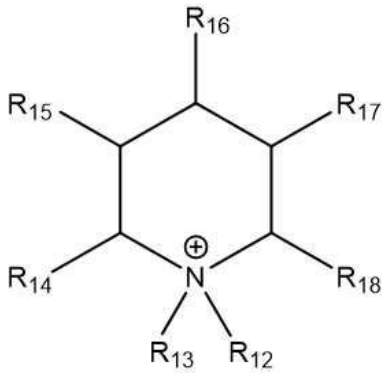
제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온인, 광전자 소자.

청구항 14

제1항 내지 제9항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 양이온은 화학식 VI의 피페리디늄 양이온이되:



(VI)

R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알키닐, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택되는, 광전자 소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17} 및 R_{18} 각각은 수소이고, R_{12}는 n-부틸이고, R_{13}은 메틸인, 광전자 소자.

청구항 16

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 양이온은 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 정의된 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온이되:

(i) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 메틸암모늄을 포함하지 않거나, 또는

(ii) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물 중 [A]는 메틸암모늄 및 메틸암모늄이 아닌 하나 이상의 A 양이온으로 구성되며, [A]에서 메틸암모늄의 몰 분율이 [A]의 15% 미만인, 광전자 소자.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반대 음이온은 다원자 음이온이고,

바람직하게는 상기 다원자 음이온은 비배위 음이온이고,

선택적으로 상기 반대 음이온은 붕산염 음이온인, 광전자 소자.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반대-음이온은BF_4^-인, 광전자 소자.

청구항 19

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반대-음이온은 할로겐화 음이온인. 광전자 소자.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

[A]는 메틸암모늄을 포함하지 않거나,

[A]는 메틸암모늄 및 메틸암모늄이 아닌 하나 이상의 A 양이온으로 구성되며 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율이 [A]의 15% 미만인, 광전자 소자.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

[A]는 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

[A]는 Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

[A]는 Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하고:

(i) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 메틸암모늄을 포함하지 않거나,

(ii) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물의 [A]는 메틸암모늄, Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하며 [A]에서 메틸암

모듬의 몰 분율이 [A]의 15% 미만인, 광전자 소자.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

[A]는 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]는 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하고,

선택적으로 [A]는 셋 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]는 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 $[(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)xCs_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$인 화합물이고,

여기서, x는 0 초과 1 미만이고, y는 0 초과 1 미만인, 광전자 소자.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

[X]는 I와 Br을 포함하되,

화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서 I대 B의 몰비율은 9:1 미만, 바람직하게는 7:1 미만, 보다 바람직하게는 4:1이하인, 광전자 소자.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 $[\{(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)_{0.83}\ (CH_3CH_3)_{0.17}\}_{0.95}Cs_{0.05}]Pb[Br_{0.1}I_{0.9}]_3$이 아니고,

바람직하게는 상기 화합물은 $[(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)_{0.83}Cs_{0.17}]Pb[Br_{0.23}I_{0.77}]_3$인, 광전자 소자.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

제5항 또는 제7항에 정의된 상기 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는 층을 포함하고,

상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층에 배치되고,

상기 광전자 소자는:

투명 전도성 산화물을 포함하는 제1 전극 - 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제1 전극 사이에 배치됨 -;

전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 층; 및

원소 형태의 금속을 포함하는 제2 전극 - 상기 전자 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치됨 -

을 더 포함하는, 광전자 소자.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전자 소자는 광기전 소자고,

선택적으로 상기 광기전 소자는 단일 접합 광기전 소자, 탠덤 접합 광기전 소자 또는 다중 접합 광기전 소자인, 광전자 소자.

청구항 30

결정질 A/M/X 물질의 이온 고체 변성 필름 생성 방법에 있어서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식:

$[A]_a[M]_b[X]_c$

인 화합물을 포함하되,

[A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

c는 1에서 18 사이의 숫자이고,

상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염인고,

상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니고,

상기 방법은:

기판 상에 필름 형성 용액을 배치하는 단계를 포함하며,

상기 필름 형성 용액은 용매, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는, 방법.

청구항 31

결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름 생성 방법에 있어서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식:

$[A]_a[M]_b[X]_c$

인 화합물을 포함하되,

[A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

c는 1에서 18 사이의 숫자이고,

상기 방법은:

a) 기판 상에 제1 용액을 배치하여 - 상기 제1 용액은 용매 및 하나 이상의 M 양이온을 포함함 -, 선택적으로 상기 용매를 제거하여 처리된 기판을 생성하는 단계;

b) 상기 처리된 기판을 용매 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 제2 용액 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계;

를 포함하되,

하나 이상의 X 음이온은 (i) 단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액, 및 (ii) 단계 (b)에 사용된 상기 제2 용액 또는 증기 중 하나 또는 모두에 존재하고; 및

단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액은 유기 양이온 및 반대 음이온을 더 포함하거나, 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 이온성 고체에 접촉시키는 단계를 더 포함하되,

상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아닌, 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

단계 (a)에서 사용된 상기 제1 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 더 포함하거나; 또는

단계 (b)는 상기 처리된 기판을 상기 이온성 고체에 접촉시키는 단계를 더 포함하되,

선택적으로 단계 (b)는:

(i) 상기 처리된 기판을 제2 용액에 접촉시키는 단계 - 상기 제2 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 더 포함함 -; 또는

(ii) 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 상기 증기 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 더 포함하되, 선택적으로 단계 (b)는:

b1) 상기 하나 이상의 A 양이온 및 상기 이온성 고체를 포함하는 조성물, 또는 조성물들을 기화시키는 단계, 및

b2) 상기 처리된 기판상에 상기 결과 증기를 침착시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 33

결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 방법으로서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식:

$[A]_a[M]_b[X]_c$

인 화합물을 포함하되,

여기서

[A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

c는 1에서 18 사이의 숫자이고;

상기 이온성 고체는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염인고,

상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니고,

상기 방법은:

기판을 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기, 상기 유기 양이온을 포함하는 증기, 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 기판을 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출하는 단계; 또는

상기 기판을 둘 이상의 다른 증기 상에 노출하는 단계- 상기 둘 이상의 다른 증기 상은 함께 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함함 -를 포함하는, 방법.

청구항 35

제30항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판은 제1 전극 상에 선택적으로 배치된 제1 전하 운송 물질을 포함하고,

상기 제1 전하 운송 물질은 바람직하게는 제5항 또는 제7항에 정의된 정공 운송(p-형) 물질이고,

상기 제1 전극은 바람직하게는 투명 전극인, 방법.

청구항 36

결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 방법으로서,

상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식:

$[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하되,

여기서

[A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

c는 1에서 18 사이의 숫자이고;

상기 이온성 고체는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염이고,

상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니고,

상기 방법은 상기 결정질 A/M/X 물질의 필름을 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온으로 처리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름은 기판상에 배치되되,

선택적으로 상기 기판은 제35항에 정의된 것인, 방법.

청구항 38

광전자 소자를 생성하는 방법에 있어서,

상기 방법은,

기판상에 제30항 내지 제37항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의해 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 단계를 포함하고,

선택적으로 상기 기판은 투명 전극인 제1 전극 상에 배치된 제1 전하 운송 물질을 포함하고,

상기 방법은 선택적으로:

결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 제2 전하 운송 물질을 배치하는 단계, 및

상기 제2 전하 운송 물질 상에 제2 전극을 배치하는 단계

를 더 포함하되,

상기 제1 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질이고 상기 제2 전하 운송 물질은 전자 운송(n-형) 물질이거나, 또는

상기 제1 전하 운송 물질은 전자 운송(n-형) 물질이고 상기 제2 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질이고,

바람직하게는, 상기 제1 전극은 투명 전도성 산화물을 포함하고 상기 제2 전극은 원소 금속을 포함하는, 방법.

청구항 39

제30항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의해 얻을 수 있는 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름.

청구항 40

광전자 소자로서,

(a) 제39항에 정의된 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 포함하거나; 또는

(b) 제38항에 정의된 방법에 의해 얻을 수 있는, 광전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온성 고체 변성(ionic solid-modified) 결정질 A/M/X 물질의 층을 포함하는 광전자 소자를 제공한다. 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 개질된 필름을 제조하는 공정과 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성된 필름을 포함하는 광전자 소자를 제조하는 공정이 제공된다.

배 경 기 술

[0002] 2009년에 페로브스카이트(perovskite) 태양전지가 처음 보고됐을 때, 전력 변환 효율은 3% 였다. 2012년까지, 9.2% 와 10.9% 를 달성한 페로브스카이트 광기전 소자(photovoltaic device)가 선보여졌다. 그 이후로, 다른 A/M/X 물질을 기반으로 한 페로브스카이트 광기전 및 광기전 소자 분야에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔고, 그러한 물질은 에너지 지형을 완전히 바꿀만한 가능성을 보여줬다. 페로브스카이트 기반 광기전 소자는 그 이후 23%의 보증된 효율을 달성했다.

[0003] 금속 할로겐화물 페로브스카이트를 기반으로 한 태양 전지는 가장 유망한 미래의 광기전(photovoltaic, PV) 기술중의 하나로 부상했다. 상기 보증된 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 겨우 몇년 안에 23.3퍼센트에 도달하여, 다결정 실리콘 및 모든 다른 박막 PV 기술을 능가한다. 페로브스카이트 구성 엔지니어링, 소자 구조 인터페이스 엔지니어링, 및 캡슐화 기술에 대한 이전 노력은 지난 몇년간 페로브스카이트 태양 전지의 장기 안정성을 크게 향상시켰다. 하지만, 전체 스펙트럼 태양광 및 열 스트레스 하에서의 동작 소자 안정성은 여전히 페로브스카이트 태양 전지의 실제 적용에 대한 핵심 문제이다. 상기 소자 안정성에 영향을 미치는 모든 인자들 중에, 페로브스카이트 활성 층에서 이온 이동은 고유한 위협이 된다.

[0004] 상기 금속 할로겐화물 페로브스카이트 내의 이온 이동은 물질 및 후속 태양 전지의 불안정성과 연관되고, 이동성 결함의 존재는 이러한 광기전 물질을 안정화시키는데 있어 고유한 문제를 나타낸다. 이전 조사들은 이온 이동이 열적으로 활성화되고, 상기 활성화 에너지가 조명 아래서 더 감소한다는 것을 보여줬다. 또한, 상기 이동성 이온 종이 공극 또는 간극과 같은 결함이고, 주로 표면 및 결정립계에 위치할 이러한 결함이 환경 요인에 대한 분해 시작의 원인이 될 것으로 예상된다. 따라서 빛과 열은, 특히 어떤 공기가 존재할 때, 페로브스카이트의 장기간 안정성에 심각한 위협이 된다. 따라서 실제 적용을 위한 훌륭한 PCE와 우수한 장기간 안정성을 모두 결합한 페로브스카이트를 얻는 것은 매우 어렵다

[0005] Jung 등의 "폴리(3-헥실티오펜)을 사용한 효율적, 안정적 및 확장 가능한 페로브스카이트 태양 전지(Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene))"는 P3HT를 정공 전송 물질(hole-transport material, HTM)로 사용한 페로브스카이트 태양 전지를 설명한다. 그러한 셀에서, 상기 페로브스카이트 표면상의 4차 암모늄 할로겐화 염 n-헥실 트리메틸 브로민화 암모늄의 현장 반응에 의해, 얇은 층이 광 흡수 페로브스카이트 층 상단과, 상기 P3HT 층 아래에 형성된다. 이는 상기 페로브스카이트와 상기 HTM 사이에 계면 접촉을 향상시킨다고 한다. 80% 습도와 실온에서 모니터링된 캡슐화되지 않은 소자는 1000시간에 걸쳐 전력 변환 효율의 저하를 보여줬고, 상기 소자는 그 기간 동안 그 초기 효율의 거의 80%를 유지한다고 한다. 하지만, 주변 조건에서 더 큰 소자 안정성이 실행가능한 태양 전지를 위해 필요한데, 이는 주변 조건 하에서 가능한한 높은 효율을 유지해야 한다.

[0006] Zheng 등의 "4차 할로겐화 암모늄 음이온 및 양이온을 사용한 하이브리드 페로브스카이트 태양 전지에서 결함 패시베이션(Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations)" Nature Energy, 2, 17102 (2017)은 페로브스카이트 태양 전지의 이온 결함을 패시베이션 하기 위한 4차 할로겐화 암모늄, 특히 4차 할로겐화 암모늄 염화 콜린 암모늄의 사용에 관한 것이다. Zheng 등 에서 보인 상기 태양 전지는 그 기간 동안 점진적인 악화로, 약 한달 동안 약 21-18%의 PCE를 나타냈다. 실제 응용에 대해서, 하지만, 훨신 긴 사용가능한 수명이 태양 전지 소자에 대해 요구되는데, 이는 또한 85℃와 같이, 실온보다 훨씬 높은 온도에서 태양광 아래에서 안정적일 것이 요구된다.

[0007] 따라서 광기전 소자와 같은 광전자 소자에 통합될 수 있고, 동시에 예를 들면 열 스트레스와 함께 전체 스펙트럼 태양광 같은 가혹한 노화 조건에서 높은 PCE뿐 아니라 긴 소자 수명을 보여주는 페로브스카이트 물질에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 개선된 성능(예를 들면 향상된 효율) 및 우수한 장기간 안정성을 동시에 보여주는 결정질 A/M/X 물질

을 포함하는 광전자 소자를 제공한다. 이는 상기 페로브스카이트 광 수집 층과 이온성 고체를 통합함으로써 달성되고, 향상된 효율과 안정성을 낳는다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 개선된 성능(예를 들면 향상된 효율) 및 우수한 장기간 안정성을 동시에 보여주는 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 광전자 소자를 제공한다. 이는 상기 페로브스카이트 광 수집 층과 이온성 고체를 통합함으로써 달성되고, 향상된 효율과 안정성을 낳는다.

[0010] 이온 이동은 상기 A/M/X 물질의 불안정성과 관련된다. 이온 이동은 환경 요인으로 인한 열화 시작의 원인으로 생각되는 결함으로 이어진다.

[0011] 이온 이동은 열과 빛으로 활성화되고, 따라서 빛과 열의 결합에 반응해도 안정되고 이온 이동을 억제하는 물질을 개발하는 것은 중요하다. 본 발명자는 이온성 고체가 상기 태양 전지의 상기 개방 회로 전압을 증가시키고, 따라서 소자에서 원하지 않는 트랩 보조 재결합을 감소시키고, 상기 페로브스카이트 물질의 열화를 억제하고, 그에 의해 이상적이지 않은, 시뮬레이션된 실제 조건, 예를 들면 전체 스펙트럼 태양광과 상승된 온도 및 습도에서 사용될 때 빠르게 열화하지 않는 물질을 제공한다는 것을 우연히 발견했다. 이는 상기 페로브스카이트 광기전 기술의 상업적 향상 및 배포를 향한 핵심 단계를 나타낸다.

[0012] 또한, 상기 이온성 고체 도핑된 A/M/X 물질은 상기 A/M/X 물질과 어떤 인접한 전하 운송 층 사이에 향상된 에너지 정렬을 제공한다. 이는 이온성 고체 도핑된 A/M/X 물질을 사용하는 광전자 소자에 대한 개선된 전하 추출 및 효율을 낳는다. 예를 들면, 폴리TPD:F4-TCNQ와 N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPD)와 같은 p-형 정공 전도체를 사용한 "p-i-n(positive-intrinsic-negative)" 평면 이종접합 태양 전지와 여기 설명된 A/M/X 물질의 효율은 19퍼센트 이상의 효율로 안정화될 수 있다.

[0013] 또한, 본 출원에 따른 상기 광전자 소자는 용액 기반 방법 또는 진공 기반 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이는 이러한 향상된 물질에 대한 이상적인 제조 방법에 대한 유연한 선택을 제공한다.

[0014] 위에서 설명된 이점은 상업적으로 실행 가능한 저비용 PV 기술을 실현하기 위한 상당한 진전을 나타낸다.

[0015] 따라서, 본 발명은 다음을 포함하는 광전자 소자를 제공한다:

[0016] (a) 결정성 A/M/X 물질을 포함하는 층 - 상기 결정성 A/M/X 물질은 화학식:

[0017] $[A]_a[M]_b[X]_c$

[0018] 인 화합물을 포함하되,

[0019] 여기서

[0020] [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고;

[0021] [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고;

[0022] [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고;

[0023] a는 1에서 6 사이의 숫자이고;

[0024] b는 1에서 6 사이의 숫자이고; 및

[0025] c는 1에서 18 사이의 숫자임; 및

[0026] (b) 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염인 이온성 고체. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대

음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0027] 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생산하는 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고, 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고,

[0028] 상기 공정은: 기판 상에 필름 형성 용액을 배치하는 단계 - 상기 필름 형성 용액은 용매, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함함 -를 포함한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 암모늄 할로겐화 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0029] 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생산하는 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고,

[0030] 상기 공정은:

[0031] a) 기판 상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매 및 하나 이상의 M 양이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0032] b) 상기 처리된 기판을 용매 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 제2 용액 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 포함하되,

[0033] 여기서: 하나 이상의 X 음이온은 다음 중 하나 또는 모두에 존재한다: (i) 단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액, 및 (ii) 단계 (b)에 사용된 상기 제2 용액 또는 증기; 및 단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액은 이온성 고체의 유기 양이온과 반대 음이온을 더 포함하거나 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 이온성 고체와 접촉시키는 단계를 더 포함하되, 상기 이온성 고체는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염이다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0034] 일반적으로, 단계 (a)에서 사용된 상기 제1 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 더 포함한다. 선택적으로, 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 상기 이온성 고체에 접촉시키는 단계를 더 포함하되, 선택적으로 단계 (b)는:

[0035] (i) 상기 처리된 기판을 제2 용액에 접촉시키는 단계 - 상기 제2 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 더 포함함 -; 또는

[0036] (ii) 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 상기 증기 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 더 포함하되, 선택적으로 단계 (b)는:

[0037] b1) 상기 하나 이상의 A 양이온 및 상기 이온성 고체를 포함하는 조성물, 또는 조성물들을 기화시키는 단계, 및

[0038] b2) 상기 처리된 기판상에 상기 결과 증기를 침착시키는 단계를 더 포함한다.

[0039] 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고; 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고; 이 공정은 상기 결정질 A/M/X 물질의 필름을 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온으로 처리하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0040] 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름을 처리하는 단계는 상기 필름을 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 용액으로 처리하는 단계를 포함한다.

[0041] 대안적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름을 처리하는 단계는 상기 필름을 상기 유기 양이온을 포함하는 증기 및 상기 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 유기 양이온을 포함하는 증기 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기는 일반적으로 하나의 동일한 증기지만, 대안적으로 다른 증기일 수 있다.

[0042] 즉, 이온성 고체는 승화(sublimation)에 의해 기화될 수 있는데, 이는 이온성 고체를 사용하는 것이 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성된 필름을 생성하기 위한 증착 공정의 사용을 용이하게 함을 의미한다. 상기 A/M/X 물질과 상기 이온성 고체 모두는 증착에 의해 침착되어, 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성된 필름을 생성할 수 있다.

[0043] 따라서, 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고, 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고, 이 공정은:

[0044] 기판을 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기, 상기 유기 양이온을 포함하는 증기, 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온

성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 아래에 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0045] 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 상기 증기, 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 상기 증기, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 상기 증기, 상기 유기 양이온을 포함하는 상기 증기, 및 상기 반대 음이온을 포함하는 상기 증기는 하나의 동일한 증기일 수 있다. 따라서, 본 발명의 이 측면의 상기 공정은 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 상기 기판을 노출하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 기판은 따라서 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 유기 양이온 및 반대 음이온에 동시에 노출될 수 있다.

[0046] 대안적으로, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 기판이 노출될, 둘 이상의 다른 증기 상의 부분일 수 있다. 상기 기판은 동시에 또는 다른 시간에, 예를 들면, 별도로 및/또는 순차적으로 상기 둘 이상의 다른 증기 상에 노출될 수 있다. 따라서, 본 발명의 이 측면의 상기 공정은 상기 기판을 둘 이상의 다른 증기 상에 노출하는 단계를 포함할 수 있는데, 상기 둘 이상의 다른 증기 상은 함께 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함할 수 있다. 상기 기판은 동시에(동일한 시간에), 별도로(다른 시간에), 예를 들면 순차적으로(어느 순서든) 상기 둘 이상의 다른 증기 상에 노출될 수 있다.

[0047] 예를 들면, 상기 기판은 다음에 노출될 수 있다: (i) 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기; 및 (ii) 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기. 대안적으로, 상기 기판은 (i) 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, (ii)상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기(상기 하나 이상의 X 음이온은 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기, 또는 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기와 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기 모두에 존재할 수 있음), 및 (iii) 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출될 수 있다. 상기 기판은 이들 증기 상에 동시에 또는 다른 시간, 즉 어떤 순서의 순차적으로 노출될 수 있다.

[0048] 본 발명은 또한 광전자 소자를 생성하는 공정과 관련되는데, 이 공정은 기판 상에 여기 설명된 어떤 공정에 의해, 기판상에 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 단계를 포함한다.

[0049] 본 발명은 또한 여기 설명된 공정에 의해 얻어질 수 있는 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 제공한다.

[0050] 본 발명은 또한

[0051] (a) 여기 설명된 공정에 의해 얻을 수 있는 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 포함하거나;

[0052] (b) 여기 설명된 공정에 의해 얻어질 수 있는 광전자 소자를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1a-f는 이온성 고체(1), 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]$^{-}$1,2,4-트리아졸리움 테트라플루오로붕산염([PF-PTAM][BF_4])을 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체에 추가하기 위한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.2 cm^2 셀 크기를 가지는 3 cm x 3 cm 기판에 만들어졌다. 도 1a는 [PF-PTAM][BF_4]의 화학적 구조와 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 개략적

인 소자 구조를 보여준다. 도 1b는 100mW/cm^2 강도의 AM1.5 태양광에서 시뮬레이션 된, 0.3 mol%(Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4](0.3 mol%, 원형)가 있고 이온성 고체가 없는(사각형 참조) 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 단락 회로(short-circuit, SC) 스캔에 대한 순방향 바이어스(forward bias, FB)의 전류 밀도 및 전압(J-V) 특성을 보여준다. 도 1c-f는 0(즉, 기준) 에서 0.4 mol% 범위의 다른 농도의 [PF-PTAM][BF_4]를 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로부터 제조된 페로브스카이트 태양 전지에 대해 PCE (도 1c), V_{OC} (도 1d), J_{SC} (도 1e) 및 FF (도 1f)의 통계적 결과를 보여준다. 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 2a-f는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 증착된 이온성 고체(1), [PF-PTAM][BF_4]에 대한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.2 cm^2 셀 크기를 가지는 3 cm x 3 cm 기판에 만들어졌다. 도 2a는 [PF-PTAM][BF_4]의 화학 구조와 평면 이종 접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지에서 이 이온성 고체의 상대적인 위치를 개략적으로 보여준다. 도 2b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB 의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 100 mW/cm^2의 AM1.5 태양광 하에서 시뮬레이션된 0.6 mol% (Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4]가 있고(상부 처리, 채워진 원) 이온성 고체가 없는(기준, 채워진 사각)것 뿐 아니라 암흑에서 0.6 mol% [PF-PTAM][BF_4]가 있고(빈 원) 이온성 고체는 없는(기준, 빈 사각) 페로브스카이트 태양 전지를 포함한다. 도 2c-f는 0.6 mol% [PF-PTAM][BF_4]가 있고 이온성 추가가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 2c), V_{OC} (도 2d), J_{SC} (도 2e), 및 FF (도 2f). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 3a-f는 이온성 고체(2), 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염([IPIM][BF_4])을 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 추가하기 위한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 3a는 [IPIM][BF_4]의 화학적 구조와 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 개략적인 소자 구조를 보여준다. 도 3b는 100mW/cm^2 강도의 AM1.5 태양광에서 시뮬레이션 된, 0.1 mol%(삼각형)(Pb 원자에 대해), 0.2 mol% (원), 0.3 mol% (역삼각) 농도의 [IPIM][BF_4]가 있고 이온성 고체가 없는(즉, 기준, 사각형) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 FB 대 SC 스캔의 J-V 특성을 보여준다. 도 3c-f는 0(즉, 기준) 에서 0.3 mol% 범위의 다른 농도의 [IPIM][BF_4]를 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로부터 제조된 페로브스카이트 태양 전지에 대해 PCE (도 3c), V_{OC} (도 3d), J_{SC} (도 3e) 및 FF (도 3f)의 통계적 결과를 보여준다. 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 4a-g는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층을 포함하는, 이온성 고체(2), [IPIM][BF_4], 이전에 증착된 이온성 고체(1)에 대한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 도 4에 보인 상기 페로브스카이트 태양전지의 경우, 달리 언급되지 않는다면, [PF-PTAM][BF_4]를 사용한 바닥면 처리는 0.6 mol%(Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4]로부터 준비되었다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 4a는 [PF-PTAM][BF_4]와[IPIM][BF_4] 의 화학 구조뿐 아니라 평면 이종 접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지에서 이온성 고체의 상대적인 위치를 개략적으로 보여준다. 도 4b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 상기 이온성 고체가 추가된(0.1 mol%, 채워진 원) 상기 페로브스카이트 태양 전지가 포함되며, 상기 페로브스카이트 전구체 내의 0.1 mol% [IPIM][BF_4]와 100 mW/cm^2의 AM1.5 태양광 하에서 뿐 아니라 암흑에서 시뮬레이션된 [PF-PTAM][BF_4]로, 및 이온성 고체가 없이(기준, 채워진 사각) 처리된 상기 페로브스카이트 바닥면을 포함한다(상기 이온성 고체가 추가된 상기 전지에 대한 빈 원;

상기 이온성 고체가 없는 전지에 대한 빈 사각). 도 4c는 상기 이온성 고체의 추가가 있는(원) 및 없는(사각) 상기 전지에 대한 정적 상태 전력 출력을 보여준다. 도 4d-g는 0.1 내지 0.3 mol%의 다른 농도의 [IPIM][BF_4]에서 이온성 고체 추가가 있고 이온성 고체 추가가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 4d), V_{OC} (도 4e), J_{SC} (도 4f), 및 FF (도 4g). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 5a-g는 이온성 고체(3), 1,3-디-tert-부틸이미다졸리움 테트라플루오로붕산염([Di-tBIM][BF_4]), 또는 이온성 고체(4), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염([Di-IPAM][BF_4])를 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 추가한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 5a는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 화학 구조를 개략적으로 보여준다. 도 5b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB 의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 100 mW/cm^2의 AM1.5 태양광뿐 아니라 암흑하에서 시뮬레이션된 0.2 mol% (Pb 원자에 대해) [Di-tBIM][BF_4](채워진 원), 0.2 mol% [Di-IPAM][BF_4](채워진 삼각) 및 이온성 고체가 없는(기준, 채워진 사각) 페로브스카이트 태양 전지를 포함한다([Di-tBIM][BF4]가 있는 상기 전지에 대해 빈 원; [Di-IPAM][BF_4]가 있는 상기 전지에 대해 빈 삼각; 이온성 고체가 없는 전지에 대해 빈 사각). 도 5c는 [Di-tBIM][BF_4], [Di-IPAM][BF_4]가 있는(삼각) 및 이온성 고체가 없는(사각) 전지에 대한 정적 상태 전력 출력을 보여준다. 도 5d-g는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 5d), V_{OC} (도 5e), J_{SC} (도 5f), 및 FF (도 5g). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 6a-k는 이온성 고체(3), 1,3-Di-tert-부틸이미다졸리움 테트라플루오로붕산염([Di-tBIM][BF_4]), 또는 이온성 고체(4), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염([Di-IPAM][BF_4])를 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 모든 스펙트럼의 태양광 및 열(85 ° C) 상황에서 72시간 에이징하여 추가한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 6a-c는 이온성 고체가 없는(기준, 도 6a), 0.2 mol%(Pb 원자에 대해) [Di-tBIM][BF_4](도 6b), 및 0.2 mol% [Di-IPAM][BF_4](도 6c)를 가지는, 에이징 전(원), 24시간 에이징 후(사각), 및 72시간 에이징 후(삼각)의, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 FB 대 SC 스캔의 J-V 특성을 보여준다. 도 6d-g는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 6d), V_{OC} (도 6e), J_{SC} (도 6f), 및 FF (도 6g). 도 6h-k는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 72시간 에이징 후의 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 6h), V_{OC} (도 6i), J_{SC} (도 6j), 및 FF (도 6k). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

도 7은 페로브스카이트 태양 전지 특성을 보여주는데, 특히: (A) 상기 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 구조도 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 화학 구조. (B) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$와 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$로 만들어진 전체 소자 스택의 전자 현미경 이미지 스캔(스케일 막대는 500nm). (C) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$를 나타내는 J-V 특성 및 시뮬레이션된 AM1.5 태양광 및 대응하는 SPO 상황 하에서 단락 회로(SC)에 대한 순방향 바이어스(FB)로부터 측정된 대조군 소자. (D) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$ 기반 소자에 대

한 소자 파라미터의 통계적 결과. (E) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$를 가지는 챔피언 전지에 대한 J-V 특성. 삽입: 해당 SPO 및 SPO 하에서 측정된 전류 밀도(JSPO). (F) 상이한 밴드 갭의 페로브스카이트를 가지는 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 전지에 대한 두께 의존 서브셀 J_{SC}의 모델링. 페로브스카이트 서브셀 J_{SC}의 변화는 파란색으로 보이는 반면, 대응하는 Si 서브셀 J_{SC}는 빨간색으로 보인다. (G) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성을 나타내는 J-V 특성 및 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$을 사용하는 대조군 소자. (H) (G)에 보인 소자에 대해 대응하는 SPO, EQE 및 통합 J_{SC}. 상기 변성에 대한 상기 통합 J_{SC} 값 및 대조군 소자는 각각 18.8과 19.0 ma · cm^{-2}이다. (I) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 기반 소자에 대한 소자 파라미터의 통계적 결과.

도 8은 (a) 최적화된 0.25mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ p-i-n 페로브스카이트 태양 전지 및 (B) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$의 페로브스카이트 조성을 가지는 대조군 소자의 J-V 스캔을 보여준다. 역방향 및 순방향 스캔은 플랫-밴드 대 단락 회로(FB-SC) 및 단락회로 대 플랫 밴드(SC-FB) 각각으로부터 전압 스윕 후의 측정을 나타낸다. 상기 FB-SC 스캔에 대해, 획득된 소자 성능 파라미터는 다음과 같다: (a) V_{OC} = 1.12 V, J_{SC} = 22.7 ma · cm^{-2}, FF = 0.80, PCE = 20.3%; (b) V_{OC} = 1.07 V, J_{SC} = 22.4 ma · cm^{-2}, FF = 0.74, PCE = 17.6%. 상기 SC-FB 스캔에 대해, 획득된 소자 성능 파라미터는 다음과 같다: (a) V_{OC} = 1.11 V, J_{SC} = 22.5 ma · cm^{-2}, FF = 0.73, PCE = 18.1%; (b) V_{OC} = 1.07 V, J_{SC} = 22.4 ma · cm^{-2}, FF = 0.72, PCE = 17.2%.

도 9는 도 7E에 보인 챔피언 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 페로브스카이트 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$ 태양 전지에 대한, AM1.5 (100 mw · cm^{-2}) 태양 스펙트럼에 통합된 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)(선) 및 통합 광전류(파선)를 포여준다. 상기 측정된 EQE에 대한 상기 통합 J_{SC} 값은 22.1 ma · cm^{-2}이다.

도 10은 상이한 페로브스카이트 밴드 갭(E_g)에 대한 500-nm 두께의 페로브스카이트 상부 전지 및 Si 바닥 전지에 대한 시뮬레이션된 서브셀 전류 밀도(J_{SC})를 보여준다. 이 시뮬레이션에 사용된 파라미터는 이전 간행물에서 채택되었다(Mazzarella et al., Adv. Energy Mater. 9, 1803241 (2019)). 전류 정합은 1.66 eV까지의 페로브스카이트밴드 갭에서 일어난다.

도 11은 도 7g에 보여진 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 페로브스카이트 태양 전지에 대한 외부 양자 효율(EQE, 실선)을 보여준다. 1.66eV의 밴드 갭 값은 광자 에너지의 함수로서 상기 EQE의 1차 도함수(회색 점선)에서 추출된다.

도 12는 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 농도가 0 mol%(즉, 대조군 소자, Ctrl) 에서 0.3 mol%(Pb 농도에 대해) 범위인 페로브스카이트 전구체로 제작된 태양 전지에 대한 소자 성능 파라미터의 통계를 보여준다. (A) PCE, (B) V_{OC}, (C) J_{SC} 및 (D) FF는 각 조건에 대해 12개 전지의 역 J-V 스캔(즉, 플랫-밴드 대 단락-회로, FB-SC)으로부터 결정된다.

도 13은 (a) 최적화된 0.25mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ p-i-n 페로브스카이트 태양 전지 및 (b) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$의 페로브스카이트 조성을 가지는 대조군 소자의 J-V 스캔을 보여준다. 역방향 및 순방향 스캔은 플랫-밴드 대 단락 회로(FB-SC) 및 단락회로 대 플랫 밴드(SC-FB) 각각으로부터 전압 스윕 후의 측정을 나타낸다. 상기 FB-SC 스캔에 대해, 획득된 소자 성능 파라미터는 다음과 같다: (a) V_{OC} = 1.16 V, J_{SC} = 19.5 ma · cm^{-2}, FF = 0.77, PCE = 17.3%; (b) V_{OC} = 1.11 V, J_{SC} = 19.9 ma · cm^{-2}, FF = 0.75, PCE = 16.6%. 상기 SC-FB 스캔에 대해, 획득된 소자 성능 파라미터는 다음과 같다: (a) V_{OC} = 1.13 V, J_{SC} = 19.4 ma · cm^{-2}, FF = 0.70, PCE = 15.1%; (b) V_{OC} = 1.10 V, J_{SC} = 19.8 ma · cm^{-2}, FF = 0.69, PCE = 14.9%.

도 14는 (a) 광 밀도 의존 소자 V_{OC}를 보여준다. 대조군과 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 페로브스카이트 필름의 경우, 이상

계수(nid) 2와 1.55가 각각 결정된다. (b) 다양한 배경 조명 강도를 사용하여 광 유도 V_{OC}의 기능으로서 추출된 총 전하. 상기$[BMP]^+[BF_4]^-$ 함량은 페로브스카이트 필름 내의 Pb 원자에 대해 0.25 mol%인 반면 대조 샘플(Ctrl)은 어떤 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 추가도 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$이다.

도 15는 (a) 시간 분해 광발광(Time-resolved photoluminescence, TRPL) 및 (b) 폴리 TPD:F4-TCNQ/FTO 유리 기판에 준비된 $[BMP]^+[BF_4]^-$가 있거나 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$으로부터 얻어진 정상 상태 광발광(steady state photoluminescence, SSPL) 결과를 보여준다. TRPL 결과로부터, 대조군 소자(Ctrl)의 초기 감쇠는 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$보다 빨라서, 보다 강한 트래핑 처리와 더 빠른 재결합을 제안한다. 한편, 상기 SSPL 강도는 보다 농축된 $[BMP]^+[BF_4]^-$를 상기 페로브스카이트 필름에 추가할 때 증가한다(Pb 함량에 대한 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 농도).

도 16은 (a) 총 추출된 전하의 기능으로서 전하 캐리어 수명(V_{OC}에서 측정된)을 보여준다. (b) 단락 회로 조건에서 측정된 효과적인 확산 이동도. 상기$[BMP]^+[BF_4]^-$ 함량은 페로브스카이트 필름 내의 Pb 원자에 대해 0.25 mol%인 반면 대조 샘플(Ctrl)은 어떤 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 추가도 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$이다.

도 17은 TRMC 과도 현상을 보여준다: 다양한 입사 광학 유량(fluences)에 대해, (a) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 조성의 대조 샘플, 및 (b) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$을 가지는 동일한 페로브스카이트 조성에 대한 시간(t)의 함수로서 광-컨덕턴스(G). 모든 측정은 실온의 공기중에서 수행되었다.

도 18은 시간 분해 마이크로파 전도도(time-resolved microwave conductivity, TRMC) 성능 지수를 보여준다: 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 및 대조 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 샘플에 대한 레이저 유량의 함수로서 $\Sigma\mu_{TRMC}$. 점들은 실험 값들이고 선들은 레이저 펄스 동안 2분자 및 Auger 재결합을 설명하는 수식 모델에 맞는 직선이다. 모든 측정은 실온의 공기중에서 수행되었다.

도 19는 (a) 다른 여기 밀도에서 평면 내 과도 광전도성으로부터 얻어진 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성(밝은 회색 원) 및 대조군(진한 회색 사각) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 샘플에 대한 전자와 정공들의 전하 운반자 이동도의 합 $\Sigma\mu_{ip\text{-}TPC}$를 보여준다. 선들은 눈을 위한 가이드인 반면 오류 막대는 표준 편차를 나타낸다. (b) 펄스 레이저 여기 후 시간의 함수로서 측정된 광전도성의 감쇠 프로파일. 데이터는 단일 지수 감쇠 함수로 맞춰졌다(실선).

도 20은 (a) 페로브스카이트 필름 두께에 걸쳐 하나의 $^{19}F^-$ 핫스팟을 덮는 영역(1.2 μm × 1.2 μm)으로부터 얻어진 일반적인 깊이 프로파일을 보여준다(대응하는 정보는 도 21a 및 21d 참조). (b) $^{19}F^-$ 핫스팟 및 근처 페로브스카이트를 덮는 영역으로부터 얻어진 선 프로파일.

도 21은 고해상도 2차 이온 질량 분석 및 X-선 회절 분석을 보여준다. (a 및 b) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 페로브스카이트 필름을 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$의 ~500nm 까지의 상단 표면을 향한 F 및 B 분포에 대한 $^{19}F^-$ 및 $^{11}B^{16}O_2^-$의 이온 맵. (c) 샘플 표면 아래의 ~60nm까지의 스퍼터링된 표면 형태에 대한 2차 전자 맵. (a-c)에 표시된 사각형은 고도로 국소화된 F와 B 농도의 해당 영역을 나타내기 위한 것이다. (d) 페로브스카이트 층에 걸쳐 $^{19}F^-$ 신호의 분포를 보여주는 재구성된 3D 맵(명확성을 위해 Z 방향으로 확장됨). (e) 및 (f)는 FTO 유리 기판에 준비된 캡슐화되지 않은 대조군 및 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름을 얻기 위한 XRD 시리즈를 각각 보여준다. PbI_2 ($^+$), FTO (*) 및 2차 큐빅 페로브스카이트 상()에 대응하는 XRD 피크가 표시된다.

도 22는 대조군과 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ (CsFA) 필름의 고체 상태 핵 자기 공명 특성을 보여준다: (a) $[BMP]^+[BF_4]^-$만에 대한 1D ^1H NMR(녹색 선); 대조군 Cs/FA(파란 선); $[BMP]^+[BF_4]^-$ Cs/FA(빨간 선), 반면 (b)와 (c)는 대조군 Cs/FA 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 Cs/FA에 대한 ^1H -^1H 2D 상관관계를 각각 보여준다.

도 23은 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$을 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$의 X선 광전자 분광법 C 1s 및 N 1s 스펙트럼의 비교를 제공한다. 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 에이징된 후에 측정된 페로브스카이트 필름: 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 첨가제 포함 및 미포함(대조군)의 (a) C 1s 및 (b) N 1s 영역.

도 24는 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 에이징된 후에 측정된 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름의 자외선 가시 흡광도 스펙트럼의 변화를 보여준다: (a) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 첨가제 포함; (b) 대조군.

도 25는 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 192시간 동안 에이징된 전후에 측정된 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$을 사용한(어떤 이온 첨가제 없이) (a) 역 J-V 특성 및 (b) p-i-n 페로브스카이트 태양전지의 정규화된 EQE.

도 26은 CMPR 소프트웨어를 사용하여 피크를 맞춰 얻은 최대치의 반에서 전체 폭(full width at half maximum, FWHM)을 보여준다. 20.2 및 26.5도 부근의 피크는 페로브스카이트와 FTO 유리의 대표 피크로 각각 사용되었다. FTO 유리 피크는 내부 표준으로서 사용되었다.

도 27은 에이징 전의 캡슐화 되지 않은 (a) 및 (b) 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름의 Pawley 피팅을 보여준다. XRD 피크는 PbI_2에 대해 $^+$로 FTO에 대해 *로 표시되었다. 박스로 하이라이트되고, 대조군 필름에 대해 (c)로, 및 변성 필름에 대해 (D)로 보여진 것은 입방체의 경우 $(110)_c$ 피크, 또는 사방정계(orthorhombic)의 경우 $(020)_o$,$(112)_o$,$(200)_o$에 대응되는 피크이다. 이는 입방체 단위 셀에 맞출 때 대부분 분명히 맞지 않는 피크이고, 잘 맞추기 위해 사방정계 셀이 필요하다. 사방정계 셀의 사용은 대조 필름의 경우 1.17에서 1.12로, 및 처리된 필름의 경우 1.18에서 1.11로 전체 맞춤 적합도(overall goodness of fit, G.O.F)를 증가시켰다.

도 28은 다음을 보여준다: (a) $S(\%) = \sqrt{(\sqrt{2}a - \sqrt{2}b)^2 + (\sqrt{2}b - c)^2 + (\sqrt{2}a - c)^2}$ 를 계산하기 위해 정제된 격자 파라미터를 사용하여, 캡슐화되지 않은 대조군 및 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 혼합-양이온 혼합-음이온 페로브스카이트 필름에 대한 주요 페로브스카이트 상의 사방정계 변형. (b) 대조군 샘플에서 빠른 증가와 그 다음 감소, 변성 샘플에 대해 보다 점차적 증가를 보여주는, 에이징 시간에 대한 주요 사방정계 페로브스카이트 상의 정제된 부피. (c) 대조군에서 168시간에 및 변성 샘플에서 360시간에 처음 관찰된, 두번째 입방체 페로브스카이트 상의 정제된 부피. 입방체 상이 처리된 샘플에서 처음 관찰되었을 때, 이는 $FAPbBr_3$의 격자 파라미터를 가졌다(J. Phys. Chem. C 122, 13758-13766 (2018)).

도 29는 에이징 전후의 대조군 및 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름에 대한 2차 상에 대응하는 XRD 피크를 각각 보여주는 (a)와 b)를 보여준다.

도 30은 대조군 및 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름에 대응하는 고각 XRD 데이터를 나타내는 (a)와 (b)를 보여준다.

도 31은 신선한 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름(a 및 b) 및 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 500시간동안 에이징된 후(c-f)의 광학 현미경(optical microscopy, OM) 측정치를 보여준다. (a, c 및 e)는 할로겐 램프를 사용하여 후면 조명만으로 촬영한 OM 이미지인 반면 (b, d 및 f)는 백라이트 할로겐 램프와 전면 조명 375-nm UV 광원 소스 모두를 사용하여 촬영되었다. 척도: 100 μm.

도 32는 신선한 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름(a 및 b) 및 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 500시간 넘게 에이징된 후(c 및 d)의 광학 현미경(optical microscopy, OM) 측정치를 보여준다. (a 및 c)는 할로겐 램프를 사용하여 후면 조명만으로 촬영한 OM 이미지인 반면 (b 및 d)는 백라이트 할로겐 램프와 전면 조명 375-nm UV 광원 소스 모두를 사용하여 촬영되었다. 척도: 100 μm.

도 33은 도 31과 32에 보인 신선한 및 에이징된 대조군 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 필름의 대응하는 상부 표면 SEM 이미지를 보여준다: (a) 신선한 대조군; (b) 에이징된 대조군; (c) 신선한 변성; (d) 에이징된 변성. 척도: 2 μm.

도 34는 장지 동작 안정성을 보여준다. (a) 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 에이징된, 캡슐화되지 않은 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 및 대조군(Ctrl) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 태양 전지(각 조건에 대해 8셀)의 SPO의 변화. 변성 소자의 SPO에 대한 95% 신뢰 구간은 녹색 띠로 표시되었다. $[BMP]^+[BF_4]^-$ 첨가제를 가지는 챔피언 셀은 별표로 표시되고, 검정 점선은 눈에 대한 가이드이다. 데이터 점과 검정 및 녹색 점선 사이의 교차점은 챔피언 셀에 대한 $T_{80,\ champ}$, 8개의 개별 셀에 대한 $T_{80,\ ave}$를 각각 보여준다. (b) (a)에 대응하는 PCE. (c) 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광 하에서 에이징된 캡슐화된 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 및 대조군 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 셀의 SPO의 변화(각 조건에 대해 6개의 셀). 초기 번인 영역(~264시간)은 선형 모델(결정 계수 R^2=96.8%)을 사용하여 결정된다. 데이터에 대한 선형 외삽법(빨간 점선) 및 검정 점선 사이의 교차점은 6개의 각 셀에서 번인 후 SPO의 95%에 대한 수명을 평가했다(Est. T95, 평균). (d) (c)에 대응하는 PCE. 도면에서 모든 오차 막대는 표준 편차를 나타낸다.

도 35는 60℃전체 스펙트럼 태양광 하의 캡슐화되지 않은 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 태양 전지에 대한 소자 파라미터의 변화를 보여준다: (a) V_{OC}; (b) J_{SC}; (c) FF.

도 36은 60℃전체 스펙트럼 태양광 하의 가장 안정적인 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 태양 전지(캡슐화되지 않음)에 대한 전류 밀도-전압(J-V) 특성 및 정적-상태 전력 출력(SPO) 곡선의 변화를 보여준다: (a) 에이징 전; (b) 48시간; (c) 120시간; (d) 360시간; (e) 792시간; (f) 1008시간.

도 37은 85℃전체 스펙트럼 태양광 하의 캡슐화된 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 태양 전지에 대한 소자 파라미터의 변화를 보여준다: (a) V_{OC}; (b) J_{SC}; (c) FF.

도 38은 85℃전체 스펙트럼 태양광 하의 가장 안정적인 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 태양 전지(캡슐화됨)에 대한 전류 밀도-전압(J-V) 특성 및 정적-상태 전력 출력(SPO) 곡선의 변화를 보여준다: (a) 에이징 전; (b) 120시간; (c) 360시간; (d) 744시간.

도 39는 신선한 및 에이징된 대조군 소자(대조군) 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$로 처리된 것에 대한 Pb 4*f* 및 I 3*d* 코어 수준의 X선 광방출 스펙트럼을 보여준다.

도 40은 Pb 4*f* 코어 수준 스펙트럼의 직접 비교를 보여준다. 에이징된 대조군 소자에 대응하는 피크는 신선한 소자와 비교해서 확연히 넓어짐을 보여준다. 이 넓어짐은 에이징의 결과로 페로브스카이트 층에서 PbO_x의 출현 때문이다. 반대로 그러한 넓어짐은 $[BMP]^+[BF_4]^-$가 있는 소자에서 관찰되지 않는다.

도 41은 Br 3d, C 1s 및 N 1s 코어 수준의 X선 광방출 스펙트럼에 대한 전체 피크 맞춤을 보여준다.

도 42는 (a) 동등한 태양광 강도 계산을 위한 LED(파랑) 및 AM1.5(주황), 및 PbI_2 흡수율(초록)의 스펙트럼 복사조도를 보여준다. (b) 질소로 채워진 글로브 박스에서 85℃의 백색 LED 조명 ~0.32 태양 하에서 에이징된 후 측정된 PbI_2 필름의 출현의 변화.

도 43은 에이징 전후에 측정된 도 42에 보인 PbI_2 필름의 대응하는 UV-vis 흡광도 스펙트럼의 변화를 보여준다.

도 44는 에이징 전후에 측정된 도 42에 보인 PbI_2 필름의 대응하는 XRD 데이터를 보여준다. PbI_2 ($^+$), FTO (*) 및 Pb ()에 대응하는 XRD 피크가 표시되었다(Energy. Environ. Sci. 12, 3074-3088, 2019).

도 45는 PbI_2와 페로브스카이트 필름의 요오드 손실 분석을 보여준다. (a 및 b) PbI_2 필름의 상단 표면 SEM 이미지: (a) 신선한 및 (b) 질소로 채워진 글로브 박스에서 85℃의 백색 LED 조명 ~0.32 태양 하에서 6시간 동안 에이징됨(척도: 1 μm). (c) 요오드 손실 실험 설정의 개략도: 톨루엔 내에 완전히 잠긴 페로브스카이트 필름을 포함하는 질소로 채워지고 밀봉된 바이알이 주변 공기에서 60℃전체 스펙트럼 태양광에 노출되었다. (d) 4시간 빛과 열에 노출 후에 찍은 대조군 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 첨가물 변성 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 샘플이 있는 밀봉된 바이알의 사진. (e 및 f) 다른 에이징 시간에서 (e) 대조군 및 (f) $[BMP]^+[BF_4]^-$ 바이알로부터 취해진 톨루엔 용액에 대해 기록된 10 UV-vis 흡광도 스펙트럼. (g) 500nm에서 기록된 흡광도의 변화.

도 46a 및 46b는 Pb 기반 태양 전지 동작 안정성을 대표적인 문헌 작업과 비교한 표를 제공한다. 캡슐화되지 않은 셀의 경우, $T_{80,\ SPO/MPP}$(또는 $T_{80,\ SPO/MPP}$를 이용할 수 없을 때, $T_{80,\ PCE}$)가 나열되고, 반면 $T_{95,\ SPO/MPP}$(또는 $T_{95,\ SPO/MPP}$를 이용할 수 없을 때, $T_{95,\ PCE}$)가 캡슐화된 셀의 경우 나열된다(Nat. Energy 5, 35-49, 2020). 성능이 절대값으로 주어질 때, T_{80} 또는 T_{95}에서 SPO, MPP 또는 PCE 값이 주어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] **정의**

[0055] 여기 사용된 "결정성(crystalline)"이라는 용어는 결정성 화합물을 나타내는데, 이는 확장된 3D 결정 구조를 가지는 화합물이다. 결정질 화합물은 일반적으로 결정의 형태이거나, 다결정질(polycrystalline) 화합물의 경우에는, 결정자(crystallites)(즉, 1 μm 이하의 입자 크기를 가지는 복수의 결정)의 형태이다. 상기 결정들은 종종 함께 층을 형성한다. 결정질 물질의 상기 결정은 어떤 크기일 수 있다. 상기 결정이 1nm에서 1000nm까지 범위의 하나 이상의 치수를 가지는 경우, 그들은 나노결정(nanocrystals)으로 설명될 수 있다.

[0056] 여기에 사용된 "유기 화합물(organic compound)" 및 "유기 용매(organic solvent)"라는 용어는 이 기술 분야의 일반적인 의미를 가지고 통상의 기술자에게 쉽게 이해될 것이다. "유기 양이온(organic cation)"이라는 용어는 탄소를 포함하는 양이온을 지칭한다. 상기 양이온은 추가 원소, 예를 들면, 상기 양이온은 수소, 질소 또는 산소를 포함할 수 있다.

[0057] 여기에 사용된 "결정질 A/M/X 물질(crystalline A/M/X material)"이라는 용어는 하나 이사의 A이온, 하나 이상의 M이온, 및 하나 이상의 X이온을 포함하는 결정 구조를 가지는 물질을 지칭한다. A이온과 M이온은 양이온이다. X이온은 음이온이다. A/M/X 물질은 일반적으로 다른 추가 유형의 이온을 포함하지 않는다.

[0058] 여기에 사용된 "페로브스카이트(perovskite)"라는 용어는 $CaTiO_3$와 관련된 3차원 결정 구조를 가지는 물질 또는 그 층이 $CaTiO_3$와 관련된 층을 가지는 물질의 층을 포함하는 물질을 지칭한다. $CaTiO_3$의 구조는 화학식 ABX_3로 나타낼 수 있는데, A와 B는 다른 크기의 양이온이고 X는 음이온이다. 단위 셀에서, 상기 A 양이온은 (0,0,0)에 있고, 상기 B 양이온은 (1/2, 1/2, 1/2)에 있고, X 음이온은 (1/2, 1/2, 0)에 있다. 상기 A 양이온은 일반적으로 B 양이온보다 크다. 통상의 기술자는 A, B 및 X가 변할 때, 상이한 이온 크기가 페로브스카이트 물질의 구조가 $CaTiO_3$에 의해 채택된 구조로부터 더 낮은 대칭 왜곡 구조로 왜곡되게 할 수 있음을 이해할 것이다. 상기 대칭은 상기 물질이 $CaTiO_3$와 관련된 구조를 가지는 층을 포함하면 또한 더 낮아질 것이다. 페로브스카이트 물질의 층을 포함하는 물질은 잘 알려져있다. 예를 들면, K_2NiF_4 유형 구조를 채택한 물질의 구조는 페로브스카이트 물질의 층을 포함한다. 통상의 기술자는 페로브스카이트 물질이 화학식 [A][B][X]3에 의해 표현될 수 있음을 이해할 것인데, [A]는 하나 이상의 양이온이고, [B]는 하나 이상의 양이온이고, [X]는 하나 이상의 음이온이다. 상기 페로브스카이트가 하나 이상의 A 양이온을 포함할 때, 다른 A 양이온이 상기 A 부위에 정렬되거나 무질서한 방식으로 분포될 수 있다. 상기 페로브스카이트가 하나 이상의 B 양이온을 포함할 때, 다른 B 양이온이 상기 B 부위에 정렬되거나 무질서한 방식으로 분포될 수 있다. 상기 페로브스카이트가 하나 이상의 X 음이온을 포함할 때, 다른 X 음이온이 상기 X 부위에 정렬되거나 무질서한 방식으로 분포될 수 있다. 하나 이상의

A 양이온, 하나 이상의 B 양이온 또는 하나 이상의 X 양이온을 포함하는 페로브스카이트의 상기 대칭은, $CaTiO_3$의 그것보다 낮을 것이다. 층상 페로브스카이트의 경우 화학량론(stoichiometry)은 A, B 및 X 이온 사이에서 변할 수 있다. 한 예로, $[A]_2[B][X]_4$ 구조는 상기 A 양이온이 상기 3D 페로브스카이트 구조내에 맞기에 너무 큰 이온 반경을 가질 때 채택될 수 있다. "페로브스카이트"라는 용어는 또한 Ruddleson-Popper 상을 채택하는 A/M/X 물질을 포함한다. Ruddleson-Popper 상은 층상 및 3D 요소가 혼합된 페로브스카이트를 지칭한다. 그러한 페로브스카이트는 상기 결정 구조, $An^{-1}A'^{2}MnX3n^{+1}$을 채택할 수 있는데, A 와 A'는 다른 양이온이고 n은 1에서 8, 또는 2에서 6 사이의 정수이다. "혼합 2D 및 3D" 페로브스카이트라는 용어는 AMX_3 및 $An^{-1}A'^{2}MnX3n^{+1}$ 페로브스카이트 상의 두 영역 또는 도메인이 존재하는 페로브스카이트 필름을 지칭하기 위해 사용된다.

[0059] 여기에 사용된 "금속 할로겐화 페로브스카이트(metal halide perovskite)"라는 용어는, 그 화학식이 하나 이상의 양이온과 하나 이상의 할로겐화 음이온을 포함하는 페로브스카이트를 지칭한다.

[0060] 여기 사용된 "혼합 할로겐화 페로브스카이트(mixed halide perovskite)"라는 용어는 적어도 두 유형의 할로겐화 음이온을 포함하는 페로브스카이트 또는 혼합 페로브스카이트를 지칭한다.

[0061] 여기 사용된 "혼합 양이온 페로브스카이트(mixed cation perovskite)"라는 용어는 적어도 두 유형의 A 양이온을 포함하는 혼합 페로브스카이트의 페로브스카이트를 지칭한다.

[0062] 여기에 사용된 "유기-무기 금속 할로겐화 페로브스카이트(organic-inorganic metal halide perovskite)"라는 용어는 그 화학식이 하나 이상의 유기 양이온을 포함하는 금속 할로겐화 페로브스카이트를 지칭한다.

[0063] 여기 사용된 "단양이온(monocation)"이라는 용어는 단일 양전하, 즉 A가 임의의 부분, 예를 들면 금속 원자 또는 유기 부분인 화학식 A^{+}의 양이온을 가지는 어떤 양이온을 지칭한다. 여기 사용된 "쌍양이온(dication)"이라는 용어는 이중 양전하, 즉 A가 임의의 부분, 예를 들면 금속 원자 또는 유기 부분인 화학식 A^{2+}의 양이온을 가지는 어떤 양이온을 지칭한다. 여기 사용된 "삼양이온(trication)"이라는 용어는 삼중 양전하, 즉 A가 임의의 부분, 예를 들면 금속 원자 또는 유기 부분인 화학식 A^{3+}의 양이온을 가지는 어떤 양이온을 지칭한다. 여기 사용된 "사양이온(tetracation)"이라는 용어는 사중 양전하, 즉 A가 임의의 부분, 예를 들면 금속 원자인 화학식 A^{4+}의 양이온을 가지는 어떤 양이온을 지칭한다.

[0064] 여기 사용된 "알킬(alkyl)"이라는 용어는 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알킬기(alkyl group)는 C_{1-20} 알킬기, C_{1-14} 알킬기, C_{1-10} 알킬기, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{1-4} 알킬기일 수 있다. C_{1-10} 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실이다. C_{1-6} 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이다. C_{1-4} 알킬기의 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, t-부틸, s-부틸 또는 n-부틸이다. "알킬"이라는 용어가 여기에서 탄소의 수를 특정하는 접두사 없이 사용되면, 이는 1에서 6개의 탄소를 가진다(이는 또한 여기에 언급된 어떤 다른 유기기(organic group)에 적용된다).

[0065] 여기에 사용된 "시클로알킬"이라는 용어는 포화 또는 부분 불포화 고리 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 시클로알킬기는 C_{3-10} 시클로알킬기, C_{3-8} 시클로알킬기 또는 C_{3-6} 시클로알킬기일 수 있다. C_{3-8} 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헥스-1,3-디에닐, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함한다. C_{3-6} 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실을 포함한다.

[0066] 여기 사용된 "알케닐(alkenyl)"이라는 용어는 하나 이상의 이중 결합을 포함하는 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알케닐기는 C_{2-20} 알케닐기, C_{2-14} 알케닐기, C_{2-10} 알케닐기, C_{2-6} 알케닐기 또는 C2-4 알케닐기일 수 있다. C_{2-10} 알케닐기의 예는 에테닐(비닐), 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 노네닐 또는 데세닐이다. C_{2-6} 알케닐기의 예는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 또는 헥세닐이다. C_{2-4} 알케닐기의 예는 에테닐, i-프로페닐, n-프로페닐, s-부테닐 또는 n-부테닐이다. 알케닐기는 일반적으로 하나 또는 두개의 이중 결합을 포함한다.

[0067] 여기 사용된 "알키닐(alkynyl)"이라는 용어는 하나 이상의 삼중 결합을 포함하는 선형 또는 분지형 사슬 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알키닐기는 C_{2-20}알키닐기, C_{2-14}알키닐기, C_{2-10}알키닐기, C_{2-6}알키닐기 또는 C_{2-4}알키닐기일

수 있다. C_{2-10}알키닐기의 예는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐, 노니닐 또는 데시닐이다. C_{1-6}알키닐기의 예는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐 또는 헥시닐이다. 알키닐기는 일반적으로 하나 또는 두개의 삼중 결합을 포함한다.

[0068] 알킬렌기(Alkylene group)는 일반적으로 1~20개의 탄소 원자를 가지고 있는 탄화수소 화합물(C_{1-20} 알킬렌)에서, 동일한 탄소 원자로부터 또는 서로 다른 두 개의 탄소 원자 각각으로부터, 두 개의 수소 원자를 제거함으로써 얻어지는 치환되지 않은 또는 치환된 바이덴테이트 잔기인데, 이는 포화, 부분 불포화, 또는 완전 불포화일 수 있다. 따라서, "알킬렌(alkylene)"이라는 용어는 하위 분류 알케닐렌(C_{2-20} 알케닐렌), 알키닐렌(C_{2-20} 알키닐렌), 시클로알킬렌 등을 포함한다. 일반적으로 이는 C_{1-10} 알킬렌, 또는 C_{1-6} 알킬렌이다. 일반적으로 이는 C_{1-4} 알킬렌, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, i-프로필렌, n-프로필렌, t-부틸렌, s-부틸렌 또는 n-부틸렌이다. 이는 또한 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌 및 이들의 다양한 분지형 이성질체일 수 있다. 알킬렌기는 비치환 또는 치환일 수 있다.

[0069] 여기 사용된 "헤테로시클릴(heterocyclyl)" 및 "헤테로시클릭 고리(heterocyclic ring)"라는 용어는 단환(monocyclic), 쌍환(bicyclic) 또는 다환(polycyclic) 헤테로시클릭(heterocyclic) 고리를 지칭하는데, 이 고리는 포화 또는 불포화되고, 비치환 또는 치환되고, 상기 고리 부분에서 일반적으로 5에서 14, 보다 일반적으로는 5에서 10개의 공유 결합된 원자를 포함하는데, 상기 고리 원자 중 적어도 하나는 예를 들면, 질소, 인, 규소, 산소, 셀레늄 또는 황(보다 일반적으로는 질소, 산소, 또는 황이지만)과 같은 이원자(heteroatom)이다. 헤테로시클릭 고리는 방향족 고리일 수도 있고 아닐 수도 있다. 방향족 고리인 헤테로시클릭 고리의 서브셋트는 여기에서 헤테로아릴(heteroaryl) 고리 또는 헤테로방향족(heteroaromatic) 고리로 지칭된다. 여기 사용된 "헤테로시클릴(heterocyclyl)" 및 "헤테로시클릭 고리(heterocyclic ring)"라는 용어는 따라서 헤테로아릴 고리뿐 아니라 비-방향족 고리를 포함한다. 고리 부분에 5에서 10개의 공유 결합된 아톰을 포함하는 헤테로시클릭 고리는 C_{5-10} 헤테로시클릭 고리, 또는 C_{5-10} 헤테로시클릴로 지칭된다. 일반적으로, 상기 헤테로시클릭 고리는 1에서 4개의 헤테로원자를 가지고, 상기 고리 원자의 나머지는 탄소이다. 일반적으로, 상기 헤테로시클릭 고리는 상기 고리 원자 중 1에서 4개는 고리 헤테로원자이고, 상기 고리 원자의 나머지는 탄소 원자인 C_{5-6} 헤테로시클릭 고리이다. 이 문맥에서, 접두사 C_{5-10} 및 C_{5-6}은 고리 원자의 수 또는 고리 원자 수의 범위를 나타낸다. 헤테로시클릴, 또는 헤테로시클릭 고리는 비치환 또는, 일반적으로, 1에서 4개의 치환기(substituents)(예를 들면, 1, 2, 3 또는 4)에 의해 치환될 수 있다. 둘 이상의 치환기가 존재하면, 이들은 동일하거나 다를 수 있고, 치환기들 중 어느 2개가 서로 결합될 수 있다.

[0070] 여기 사용된 "아릴(aryl)" 및 "아릴 고리(aryl ring)"는 일반적으로 상기 고리 부분에 6에서 14, 보다 일반적으로는 6에서 10개의 탄소 원자를 포함하는, 단환, 쌍환 또는 다환 방향족 고리를 지칭한다. 예는 페닐, 나프틸, 인데닐, 인다닐, 안트레세닐 및 피레닐 기를 포함한다. 여기 사용된 "아릴기(aryl group)"는 헤테로아릴기를 포함한다. 아릴 고리는 비치환 또는, 일반적으로, 1에서 5개의 치환기(substituents)(예를 들면, 1, 2, 3, 4 또는 5)에 의해 치환될 수 있다. 둘 이상의 치환기가 존재하면, 이들은 동일하거나 다를 수 있고, 치환기들 중 어느 2개가 서로 결합될 수 있다. 치환된 아릴기의 예는 펜타플루오로페닐이다.

[0071] 여기 사용된 "헤테로아릴(heteroaryl)" 및 "헤테로아릴 고리(heteroaryl ring)"는 일반적으로 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 상기 고리 부분에 6에서 14, 보다 일반적으로는 6에서 10개의 탄소 원자를 포함하는, 단환 또는 쌍환 헤테로방향족 고리를 지칭한다. 헤테로아릴기는 일반적으로 5- 또는 6-멤버 고리인데, O, S, N, P, Se 및 Si 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다. 이는 예를 들면, 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 헤테로아릴기의 예는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 푸라닐, 티에닐, 피라졸리디닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 이속사졸릴, 티아디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이미다졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 퀴놀릴 및 이소퀴놀릴을 포함한다. 헤테로아릴 고리는 비치환 또는, 일반적으로, 1에서 4개의 치환기(substituents)(예를 들면, 1, 2, 3 또는 4)에 의해 치환될 수 있다. 둘 이상의 치환기가 존재하면, 이들은 동일하거나 다를 수 있고, 치환기들 중 어느 2개가 서로 결합될 수 있다.

[0072] 치환된 유기기의 맥락으로 여기에 사용된 "치환된(substituted)"이라는 용어는, C_{1-10}알킬, 아릴(여기 정의되었듯이), 시아노, 아미노, 니트로, C_{1-10}알킬아미노, 디(C_{1-10})알킬아미노, 아릴아미노, 디아릴아미노, 아릴(C_{1-10})알킬아미노, 아미도, 아실아미도, 히드록시, 옥소, 할로, 카르복시, 에스테르, 아실, 아실옥시, C_{1-10} 알콕시, 아

릴옥시, 할로(C_{1-10})알킬, 술폰산, 티올, C_{1-10}알킬티오, 아릴티오, 술포닐, 인산, 인산 에스테르, 포스폰산 및 포스포네이트 에스테르 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 가지는 유기기를 지칭한다. 치환 알킬기의 예는 할로알킬, 퍼할로알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 알콕시알킬 및 알카릴기를 포함한다. 기가 치환될 때, 이는 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들면, 치환된 기는 1 또는 2개의 치환기를 가질 수 있다.---

[0073] 여기 사용된 "할로겐화물(halide)"이라는 용어는 주기표의 VIII족 원소의 단일 하전 음이온을 나타낸다. "할로겐화물"은 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물을 포함한다.

[0074] 여기 사용된 "할로(halo)"라는 용어는 할로겐 원자를 나타낸다. 예시적인 할로 종은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도 종을 포함한다.

[0075] 여기 사용되었듯이, 아미노기는 화학식 $-NR_2$의 라디칼인데, 각 R은 같거나 다르고, 치환기이다. R은 일반적으로 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 또는 아릴 중에서 선택되고, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 및 아릴 각각은 여기 정의된 바와 같고, 치환되거나, 두 개의 R기가 함께 알킬렌기를 형성한다면 비치환될 수 있다. 일반적으로, 각각의 R은 수소, C_{1-10}알킬, C_{2-10}알케닐, 및 C_{3-10}시클로알킬 중에서 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R은 수소, C_{1-6}알킬, C_{2-6}알케닐, 및 C_{3-6}시클로알킬 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 각각의 R은 수소 및 C_{1-6}알킬 중에서 선택된다.

[0076] 일반적인 아미노기는 알킬아미노기인데, 이는 화학식 $-NR_2$의 라디칼이고 하나 이상의 R은 여기 정의된 대로 알킬기이다. 종종, 하나의 R은 여기에 정의된 대로 알킬기이고, 나머지 R은 위에서 정의된 대로 아미노기인데, 즉, 나머지 R은 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 또는 아릴 중에서 선택된다. 일반적으로, 나머지 R은 수소이다. C_{1-10}알킬아미노기는 알킬아미노기인데 하나 이상의 R은 C_{1-10}알킬기이다. C_{1-6}알킬아미노기는 알킬아미노기인데 하나 이상의 R은 C_{1-6}알킬기이다.

[0077] 다른 일반적인 아미노기는 디알킬아미노기인데, 이는 화학식 $-NR_2$의 라디칼이고 각 R은 같거나 다르며, 여기에 정의된 대로 두 알킬기 R이 결합하여 알킬렌기를 형성하면 알킬기이다. 디(C_{1-10})알킬아미노기는 디알킬아미노기인데 각 R은 같거나 다른 C_{1-10}알킬기이다. 디(C_{1-6})알킬아미노기는 디알킬아미노기인데 각 R은 같거나 다른 C_{1-6}알킬기이다.

[0078] 여기 사용되었듯이, 이미노기는 화학식 $R_2C=N-$ 또는 $-C(R)=NR$의 라디칼인데, 각 R은 치환기이다. 즉, 이미노기는 C=N 부분을 포함하는 라디칼인데, 상기 N 원자에 또는 상기 C=N 결합의 상기 C 원자에 부착된 상기 라디칼 부분을 가진다. R은 여기에 정의된 대로이다: 즉, R은 일반적으로 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 또는 아릴 중에서 선택되고, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 아릴 각각은 여기에 정의된 대로이다. 일반적으로, 각각의 R은 수소, C_{1-10}알킬, C_{2-10}알케닐, 및 C_{3-10}시클로알킬 중에서 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R은 수소, C_{1-6}알킬, C_{2-6}알케닐, 및 C3-6시클로알킬 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 각각의 R은 수소 및 C_{1-6}알킬 중에서 선택된다.

[0079] 일반적인 이미노기는 알킬이미노기인데, 이는 화학식 $R_2C=N-$ or $-C(R)=NR$의 라디칼이고 하나 이상의 R은 여기 정의된 대로 알킬기이다. C_{1-6}알킬이미노기는 알킬이미노기인데 R 치환기는 1에서 6개의 탄소 ?를 포함한다.

[0080] 여기 사용된 "에스테르(ester)"라는 용어는 화학식 알킬-C(=O)-O-알킬인 유기 화합물을 나타내는데, 상기 알킬 라디칼은 같거나 다르고 여기 정의된 대로이다. 상기 알킬 라디칼은 선택적으로 치환될 수 있다.

[0081] 여기 사용된 "에테르(ether)"라는 용어는 여기 정의된대로 2개의 알킬 라디칼로 치환된 산소 원자를 나타낸다. 상기 알킬 라디칼은 선택적으로 치환될 수 있고, 같거나 다를 수 있다.

[0082] 여기 사용되었듯이, "암모늄(ammonium)"이라는 용어는 화학식 $R^1R^2R^3R^4N^+$인 유기 양이온을 나타낸다. R^1, R^2, R^3 및 R^4는 치환기이다. R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 질소 원자, N에 단일 결합을 통해 결합된다. R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 일반적으로 수소 또는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 시클로알킬 및 시클로알케닐 중에서 독립적으로 선택된다: 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노 또는 이미노 치환기이다. 일반적으로, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소 또는 선택적으로 치환된 C_{1-10}알킬, C_{2-10}알케닐, C_{3-10}시클로알킬, C_{3-10}시클로알

케닐 및 C_{6-12}아릴 중에서 독립적으로 선택된다: 존재한다면, 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기; 예를 들면 C_{1-6} 아미노이다. 바람직하게는, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소 또는 선택적으로 비치환된 C_{1-10}알킬, C_{2-10}알케닐, C_{3-10}시클로알킬, C_{3-10}시클로알케닐 및 C_{6-12}아릴 중에서 독립적으로 선택된다. 특히 바람직한 실시예에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, C_{1-10}알킬 및 C_{2-10}알케닐 중에서 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게는, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, C_{1-6}알킬 및 C_{2-6}알케닐 중에서 독립적으로 선택된다.

[0083] 여기 사용되었듯이, "이미늄(iminium)"이라는 용어는 화학식 $(R^1R^2C=NR^3R^4)^+$인 유기 양이온을 나타내는데, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 상기 암모늄 양이온과 관련하여 정의된 대로이다. 따라서, 특히 바람직한 실시예에서, 상기 이미늄 양이온의 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 수소, C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐 및 C_{1-6} 아미노 중에서 독립적으로 선택된다. 더 바람직한 실시예에서, 상기 이미늄 양이온의 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐 및 C_{1-6} 아미노 중에서 독립적으로 선택된다. 종종, 상기 이미늄 양이온은 포름아미니늄인데, 즉, R^1은 H_2이고 R^2, R^3 및 R^4는 모두 H이다.

[0084] 여기 사용되었듯이, "1차 암모늄(primary ammonium)"이라는 용어는 화학식 R^aH3N^+인 유기 양이온을 나타낸다. R^a는 수소 이외의 치환기이다. R^a는 질소 원자, N에 단일 결합을 통해 결합된다. 따라서, 양으로 하전된 질소 원자가 탄소 원자에 이중 결합을 통해 결합된 이하의 화학식 (I)의 부분은 1차 암모늄 양이온이 아니다 R^a는 일반적으로 히드로카르빌기이다. 히드로카르빌기는 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 형성된 기이다. 히드로카브릴기 R^a는 비치환 또는, 예를 들면 히드록실기로 치환된 치환일 수 있다. R^a는 일반적으로 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 시클로알킬 및 비치환 또는 치환된 시클로알케닐 중에서 선택된다; 선택적인 치환기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 이미노 치환기이다. 일반적으로, R^a는 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알케닐, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴 중에서 선택될 수 있다; 존재한다면, 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기(예를 들면 C_{1-6} 아미노)이다. 예를 들면, R^a는 비치환된 C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 시클로알킬, C_{3-10} 시클로알케닐 및 C_{6-12} 아릴 중에서 선택될 수 있다. R^a는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 또는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-6} 알킬기, 또는 예를 들면, 메틸, 에틸 및 프로필기 중에서 선택될 수 있다. 상기 선택적 치환기는 예를 들면 히드록실기일 수 있다. 1차 암모늄 양이온의 예는 메틸암모늄(“” 이다.

[0085] 여기 사용된 "1차 할로겐화 암모늄(primary ammonium halide)"이라는 용어는, 따라서 1차 암모늄 양이온 및 할로겐화 음이온을 가지는 염을 지칭한다. 1차 할로겐화 암모늄 종종 1차 염화 암모늄, 1차 브롬화 암모늄 또는 1차 요오드화 암모늄이다. 이는 예를 들면 염화, 브롬화 또는요오드화 메틸암모늄일 수 있다.

[0086] 여기 사용되었듯이, "2차 암모늄(secondary ammonium)"이라는 용어는 화학식 $R^aR^bH_2N^+$인 유기 양이온을 나타낸다. R^a와 R^b는 수소 이외의 치환기이다. R^a와 R^b 각각은 질소 원자, N에 단일 결합을 통해 결합된다. 따라서, 양으로 하전된 질소 원자가 탄소 원자에 이중 결합을 통해 결합된 이하의 화학식 (I)의 부분은 2차 암모늄 양이온이 아니다 R^a와 R^b는 일반적으로 모두 히드로카르빌기이다. 히드로카르빌기는 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 형성된 기이다. 상기 2차 암모늄 양이온에서 히드로카르빌기 R^a와 R^b는 같거나 다를 수 있다. R^a와 R^b는 선택적으로 서로 연결(결합)되어(즉, 질소를 통하지 않고) 바이덴테이트기(질소 원자 N과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할)를 형성한다. 각 히드로카르빌기는 비치환되거나 치환될 수 있고, 예를 들면 상기 2차 암모늄 양이온에서 하나 이상의 상기 히드로카르빌기 모두가 히드록실기로 치환될 수 있다. R^a와 R^b 각각은 일반적으로 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된

시클로알킬 및 비치환 또는 치환된 시클로알케닐 중에서 독립적으로 선택된다; 선택적인 치환기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 이미노 치환기이다. 일반적으로, R^a와 R^b 각각은 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알케닐, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다; 존재한다면, 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기(예를 들면 C_{1-6} 아미노)이다. 예를 들면, R^a와 R^b 각각은 C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 시클로알킬, C_{3-10} 시클로알케닐 및 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. R^a와 R^b는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 또는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-6} 알킬기, 또는 예를 들면, 메틸, 에틸 및 프로필기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. 상기 선택적 치환기는 예를 들면 히드록실기일 수 있다. 2차 암모늄 양이온의 예는 페닐에틸암모늄이다.

[0087] 여기 사용된 "2차 할로겐화 암모늄(secondary ammonium halide)"이라는 용어는, 따라서 2차 암모늄 양이온 및 할로겐화 음이온을 가지는 염을 지칭한다. 2차 할로겐화 암모늄 종종 2차 염화 암모늄, 2차 브롬화 암모늄 또는 2차 요오드화 암모늄이다. 이는 예를 들면 염화, 브롬화 또는 요오드화 페닐에틸암모늄일 수 있다.

[0088] 여기 사용되었듯이, "3차 암모늄(tertiary ammonium)"이라는 용어는 화학식 $R^aR^bR^c\,HN^+$인 유기 양이온을 나타낸다. R^a, R^b 및 R^c 는 수소 이외의 치환기이다. R^a, R^b 및 R^c 각각은 질소 원자, N에 단일 결합을 통해 결합된다. 따라서, 양으로 하전된 질소 원자가 탄소 원자에 이중 결합을 통해 결합된 이하의 화학식 (I)의 부분은 3차 암모늄 양이온이 아니다 R^a, R^b 및 R^c 는 보통 모두 히드로카르빌기이다. 히드로카르빌기는 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 형성된 기이다. 상기 3차 암모늄 양이온에서 히드로카르빌기 R^a, R^b 및 R^c 는 같거나 다를 수 있다. R^a, R^b 및 R^c 중 하나는 다른 R^a, R^b 및 R^c 중 하나에 선택적으로 연결(결합)되어(즉, 질소를 통하지 않고) 바이덴테이트기(질소 원자 N과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할)를 형성한다. 각 히드로카르빌기는 비치환되거나 치환될 수 있고, 예를 들면 상기 3차 암모늄 양이온에서 하나 이상의 상기 히드로카르빌기가 히드록실기로 치환될 수 있다. R^a, R^b 및 R^c 각각은 일반적으로 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 시클로알킬 및 비치환 또는 치환된 시클로알케닐 중에서 독립적으로 선택된다; 선택적인 치환기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 이미노 치환기이다. 일반적으로, R^a, R^b 및 R^c 각각은 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알케닐, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다; 존재한다면, 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기(예를 들면 C_{1-6} 아미노)이다. 예를 들면, R^a, R^b 및 R^c 각각은 C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 시클로알킬, C_{3-10} 시클로알케닐 및 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. R^a, R^b 및 R^c 는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 또는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-6} 알킬기, 또는 예를 들면, 메틸, 에틸 및 프로필기 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. 상기 선택적 치환기는 예를 들면 히드록실기일 수 있다. 3차 암모늄 양이온의 예는 트리메틸암모늄이다.

[0089] 여기 사용된 "3차 할로겐화 암모늄(tertiary ammonium halide)"이라는 용어는, 따라서 3차 암모늄 양이온 및 할로겐화 음이온을 가지는 염을 지칭한다. 3차 할로겐화 암모늄 종종 3차 염화 암모늄, 3차 브롬화 암모늄 또는 3차 요오드화 암모늄이다. 이는 예를 들면 염화, 브롬화 또는 요오드화 트리메틸암모늄일 수 있다.

[0090] 여기 사용되었듯이, "4차 암모늄(quaternary ammonium)"이라는 용어는 화학식 $R^aR^bR^cR^d\,N^+$인 유기 양이온을 나타낸다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 수소 이외의 치환기이다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 각각은 질소 원자, N에 단일 결합을 통해 결합된다. 따라서, 양으로 하전된 질소 원자가 탄소 원자에 이중 결합을 통해 결합된 이하의 화학식 (I)의 부분은 4차 암모늄 양이온이 아니다 상기 암모늄 이온(무기 양이온인 NH^{4+}) 및 상기 1차, 2차, 또는 3차 암모늄 양이온과 달리, 4차 암모늄 양이온은 존재할 수 있는 용액의 pH와 독립적으로 영구 하전된다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 보통 모두 히드로카르빌기이다. 히드로카르빌기는 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 형성된 기이다.

상기 4차 암모늄 양이온에서 히드로카르빌기 R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 같거나 다를 수 있다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 중 하나는 다른 R^a, R^b, R^c 및 R^d 중 하나에 선택적으로 연결(결합)되어(즉, 질소를 통하지 않고) 바이덴테이트기(질소 원자 N과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할)를 형성한다. 각 히드로카르빌기는 비치환되거나 치환될 수 있고, 예를 들면 상기 4차 암모늄 양이온에서 하나 이상의 상기 히드로카르빌기가 히드록실기로 치환될 수 있다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 각각은 일반적으로 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 시클로알킬 및 비치환 또는 치환된 시클로알케닐 중에서 독립적으로 선택된다; 선택적인 치환기는 바람직하게는 히드록실, 아미노 또는 이미노 치환기이다. 일반적으로, R^a, R^b, R^c 및 R^d 각각은 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알케닐, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다; 존재한다면, 상기 선택적 치환기는 바람직하게는 히드록실 또는 아미노기(예를 들면 C_{1-6} 아미노)이다. 예를 들면, R^a, R^b, R^c 및 R^d 각각은 C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{3-10} 시클로알킬, C_{3-10} 시클로알케닐 및 C_{6-12} 아릴 중에서 독립적으로 선택될 수 있다. R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 또는, 예를 들면, 비치환 또는 치환된 C_{1-6} 알킬기로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 상기 선택적 치환기는 예를 들면 히드록실기일 수 있다. 4차 암모늄 양이온의 예는 테트라메틸암모늄, 콜린 및 n-헥실 트리메틸 암모늄을 포함한다.

[0091] 여기 사용된 "4차 할로겐화 암모늄(quaternary ammonium halide)"이라는 용어는, 따라서 4차 암모늄 양이온 및 할로겐화 음이온을 가지는 염을 지칭한다. 4차 할로겐화 암모늄 종종 4차 염화 암모늄, 4차 브롬화 암모늄 또는 4차 요오드화 암모늄이다. 4차 할로겐화 암모늄의 예는 염화 테트라메틸암모늄, 할로겐화 콜린, 및 n-헥실 트리메틸 브롬화 암모늄을 포함한다.

[0092] 여기 사용된 "광전자 소자(optoelectronic device)"라는 용어는 광을 소싱, 제어 또는 검출하는 소자를 지칭한다. 광은 어떤 전자기 복사도 포함하는 것으로 이해된다. 광전자 소자의 예는 광기전(photovoltaic) 소자(태양 전지를 포함), 광다이오드, 광트랜지스터, 광전자증배관, 광저항 및 발광 다이오드를 포함한다.

[0093] "필수적으로 구성되는(consisting essentially of)"이라는 용어는 다른 구성요소가 화합물의 필수 특성에 물질적으로 영향을 미치지 않는 한, 필수적으로 구성되는 구성요소와 다른 구성요소를 포함하는 화합물을 지칭한다. 일반적으로, 특정 구성요소를 필수적으로 구성하는 화합물은 그 구성요소의 95중량% 이상 또는 그 구성요소의 99중량% 이상을 포함할 것이다.

[0094] 여기에 사용된 "배치하는(disposing on)" 또는 "배치된(disposed on)"이라는 용어는 한 구성요소를 다른 구성요소에서 사용될 수 있도록 하거나 위치시키는 것을 지칭한다. 제1 구성요소는 제2 구성요소상에서 사용할 수 있거나 바로 위치하고, 또는 제1 및 제2 구성요소 사이에 끼인 제3 구성요소가 있을 수 있다. 예를 들면, 제1 층이 제2 층 위에 배치되고, 이는 상기 제1 및 제2 층 사이에 끼인 제3 층이 있는 경우를 포함한다. 일반적으로, "배치하는"은 한 구성요소가 다른 구성요소 위에 직접 위치하는 것을 지칭한다.

[0095] 유사하게, 여기에 사용된 "사이에 배치하는" 또는 "사이에 배치된"이라는 용어는, 한(제1) 구성요소를 다른 두(제2 및 제3) 구성요소 사이에서 사용할 수 있게 하거나 위치시키는 것을 지칭한다. 상기 제1 구성요소는 상기 제2 및 제3 구성요소 사이에서 사용할 수 있거나 바로 위치하고, 또는 상기 제1 및 제2 구성요소 및/또는 상기 제1 및 제3 구성요소 사이에 끼인 추가 구성요소가 있을 수 있다. 예를 들면, 제1 층이 제2 층과 제3 층 사이에 배치되면, 이는 상기 제1 및 제2 층 사이에 끼인 제4 층과 상기 제1 및 제3 층 사이에 끼인 제5 층이 있는 경우를 포함한다. 종종, 하지만, "사이에 배치하는"은 한(제1) 구성요소를 다른 두(제2 및 제3) 구성요소 사이에서 직접 위치시키거나 사용할 수 있게 하는 것을 지칭한다.

[0096] 여기 사용된 "층(layer)"이라는 용어는, 실질적으로 층상 형태인(예를 들면 두 수직인 방향으로 실질적으로 연장되지만, 제3의 수직 방향으로의 연장은 제한되는) 어떠한 구조를 지칭한다. 층은 상기 층의 범위에 따라 달라지는 두께를 가진다. 일반적으로, 층은 대략 일정한 두께를 가진다. 여기 사용된, 층의 "두께(thickness)"는 층의 평균 두께를 지칭한다. 상기 층의 두께는 예를 들어 필름의 단면의 전자 현미경 관찰과 같은 전자 현미경 관찰을 사용하여, 또는 예를 들면 표면 폭도계(profilometer)를 사용한 표면 프로필 측정법(profilometry)에 의해 쉽게 측정될 수 있다.

[0097] 여기 사용된 "밴드 갭(band gap)"이라는 용어는, 물질의 가전자대(valence band)의 상부와 전도대(conduction

band)의 하부 사이의 에너지 차이를 지칭한다. 통상의 기술자는 물론 과도한 실험을 필요로 하지 않는 잘 알려진 절차를 사용하여 반도체의 밴드 갭(페로브스카이트의 그것을 포함하여)을 쉽게 측정할 수 있다. 예를 들면, 반도체의 밴드 갭은 상기 반도체로부터 광기전 다이오드 또는 태양 전지를 구성하고 광기전 동작 스펙트럼을 결정함으로써 추정될 수 있다. 대안적으로 상기 밴드 갭은 투과 분광 광도법(transmission spectrophotometry) 또는 광 열 편향 분광법(photo thermal deflection spectroscopy)에 의해 광 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 추정될 수 있다. 상기 밴드 갭은 Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, a. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. Phys. Status Solidi 15, 627-637 (1966)에 설명된 Tauc 플롯을 만듦으로써 결정될 수 있는데 흡수 계수와 광자 에너지의 곱의 제곱은 x축의 광자 에너지에 대해 Y축에 표시되고 흡수 가장자리의 직선 절편과 x축은 상기 반도체의 광학 밴드 갭을 제공한다. 대안적으로 상기 광학 밴드 갭은 [Barkhouse DAR, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Mitzi DB. Device characteristics of a 10.1% hydrazineprocessed Cu2ZnSn(Se,S)4 solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2012; published online DOI: 10.1002/pip.1160.]에 설명되었듯이, 입사 광자-전자 변환 효율의 시작을 취함으로써 추정될 수 있다.

[0098] 여기 사용된 "반도체(semiconductor)" 또는 "반도체 물질(semiconducting material)"은 전도체와 유전체의 중간 크기의 전기 전도성을 가지는 물질을 지칭한다. 반도체는 네거티브(negative) (n)-형 반도체, 포지티브(positive) (p)-형 반도체 또는 진성(intrinsic) (i) 반도체일 수 있다. 반도체는 0.5 내지 3.5eV, 예를 들면 0.5 내지 2.5 eV 또는 1.0 내지 2.0 eV(300K에서 측정되었을 때)의 밴드 갭을 가질 수 있다.

[0099] 여기 사용된 "n-형 영역"은 하나 이상의 전자 운송(즉, n-형) 물질의 영역을 지칭한다. 비슷하게,"n-형 층"이라는 용어는 전자 운송(즉, n-형) 물질의 층을 지칭한다. 전자 운송(즉, n-형) 물질은 단일 전자 운송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 이상의 전자 운송 화합물 또는 원소 물질의 혼합물일 수 있다. 전자 운송 화합물 또는 원소 물질은 하나 이상의 도펀드 원소로 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다.

[0100] 여기 사용된 "p-형 영역"은 하나 이상의 정공 운송(즉, p-형) 물질의 영역을 지칭한다. 비슷하게, "p-형 층"이라는 용어는 정공 운송(즉, p-형) 물질의 층을 지칭한다. 정공 운송(즉, p-형) 물질은 단일 정공 운송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 이상의 정공 운송 화합물 또는 원소 물질의 혼합물일 수 있다. 정공 운송 화합물 또는 원소 물질은 하나 이상의 도펀드 원소로 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다.

[0101] 여기 사용된 "전극 물질(electrode material)"이라는 용어는 전극으로 사용하기에 적합한 모든 물질을 지칭한다. 전극 재료는 높은 전기 전도성을 가질 것이다. 여기 사용된 "전극(electrode)"이라는 용어는 전극 물질로 구성되거나, 필수적으로 구성되는 영역 또는 층을 나타낸다.

[0102] 여기 사용된 "이온성 고체(ionic solid)"라는 용어는 실온에서 고체 상태인 염을 지칭한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 50 ° C 및 50 ° C보다 낮은 온도에서 고체 상태인 염이다. 다른 말로, 상기 이온성 고체는 일반적으로 녹는점이 50 ° C보다 높은 염이다. 바람직하게는, 상기 이온성 고체는 100 ° C 및 100 ° C보다 낮은 온도에서 고체 상태인 염이다. 다른 말로, 상기 이온성 고체는 일반적으로 녹는점이 100 ° C보다 높은 염이다. 종종, 상기 이온성 고체는 120 ° C 및 120 ° C보다 낮은 온도에서 고체 상태인 염이다. 다른 말로, 상기 이온성 고체는 일반적으로 녹는점이 120 ° C보다 높은 염이다.

[0103] **광전자 소자**

[0104] 본 발명은 다음을 포함하는 광전자 소자를 제공한다:

[0105] (a) 결정성 A/M/X 물질을 포함하는 층 - 상기 결정성 A/M/X 물질은 화학식:

[0106] $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하되,

[0107] [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자임; 및

[0108] (b) 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염인 이온성 고체. 선택적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온화 고체는 일반적으로 할로겐화 포름아미디늄 염이 아니고 일반적으로 할로겐화 구아니디늄 염이 아니다. 따라서,

일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0109] 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 층 상 또는 내에 존재한다.

[0110] 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질과 접촉 상태이다. 이는 상기 결정성 A/M/X 물질 내에, 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면 상에, 또는 둘 다에 존재할 수 있다.

[0111] 종종, 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다. 상기 유기 양이온이 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다는 것은, 일반적으로 상기 유기 양이온이 단지 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 바깥 가장자리 뿐 아니라 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분에 걸쳐 존재한다는 것을 의미한다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 표면과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분에 걸쳐 존재할 수 있다. 상기 표면은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 상부 또는 하부 표면, 즉, 그 두 표면 중 하나일 수 있다. 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 양쪽 표면(즉, 상기 층의 상기 상부 및 하부 표면 모두)과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분에 걸쳐 존재할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 표면과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분에 걸쳐 존재할 수 있다.

[0112] 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 표면에 존재할 수 있다. 상기 표면은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 상부 또는 하부 표면, 즉, 그 두 표면 중 하나일 수 있다. 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 양쪽 표면(즉, 상기 층의 상기 상부 및 하부 표면 모두)에 존재할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 상기 표면에 존재할 수 있다.

[0113] 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 표면에 존재할 수 있다. 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면에 존재할 수 있다. 상기 표면은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상부 또는 하부 표면일 수 있다. 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상부 및 하부 표면 모두에 존재할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 표면에 존재할 수 있다.

[0114] 종종, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질 내에 존재한다.

[0115] 일반적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질은 상기 결정질 A/M/X 물질의 결정체(crystallites) 및 상기 결정체 사이의 결정립계(grain boundaries)를 포함하는 다결정질 A/M/X 물질이다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정체 사이의 결정립계를 가지는 상기 A/M/X 물질의 다중 결정체를 포함할 수 있다.

[0116] 상기 결정질 A/M/X 물질이 상기 결정질 A/M/X 물질의 결정체 및 상기 결정체 사이의 결정립계를 포함하는 다결정질 A/M/X 물질이면, 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정체 사이의 결정립계에 존재한다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 대부분에 걸쳐서, 상기 결정체 사이의 결정립계에 존재할 수 있다.

[0117] 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질 내, 상기 결정질 A/M/X 물질 내의 결정립계에 존재할 수 있다.

[0118] 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질 내의 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 표면에 존재할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질 내와 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면에 존재할 수 있다. 상기 결정질 A/M/X 물질은 다결정질 일 수 있고 상기 유기 양이온은 (i) 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면, 및 (ii) 상기 다결정질 A/M/X 물질 내, 상기 다결정질 A/M/X 물질의 결정체 사이의 결정립계에 존재할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 표면, 예를 들면 상기 물질의 바깥 표면, 및 또한 상기 결정질 A/M/X 물질 내, 상기 결정질 A/M/X 물질 내의 결정립계에 존재할 수 있다.

[0119] **이온성 고체**

[0120] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니다.

[0121] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 4차 암모늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 4차 암모늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0122] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 3차 암모늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 3차 암모늄 양이온이 아니다.

[0123] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 3차 암모늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 3차 암모늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 3차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0124] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 2차 암모늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 2차 암모늄 양이온이 아니다.

[0125] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 2차 암모늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 2차 암모늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 2차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0126] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 1차 암모늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 1차 암모늄 양이온이 아니다.

[0127] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 1차 암모늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 1차 암모늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 1차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0128] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다.

[0129] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0130] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니다. 포름아미디늄(FA) 양이온의 화학식은 $[H_2N\text{-}C(H)=NH_2]^+$이고 구아니디늄 양이온의 화학식은 $[H_2N\text{-}C(NH_2)=NH_2]^+$이다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니다.

[0131] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0132] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니거나, 상기 유기 양이온은 화학식 (X)의 양이온이 아니

다

[0133] $[R^{P}R^{Q}N-C(R^{S})=NH_{2}]^{+}(X)$

[0134] 여기서

[0135] R^{S}는 R^{T} 또는 $NR^{U}R^{V}$이고, R^{T}, R^{U} 및 R^{V}는 H, 메틸, 에틸 및 페닐 중에서 독립적으로 선택된다;

[0136] 만일 R^{x}가 R^{y}와 함께 C_{1-6} 알킬렌기를 형성한다면, R^{P} 및 R^{Q}는 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다. 일반적으로 R^{P} 및 R^{Q}는 H, 메틸, 에틸 및 페닐 중에서 독립적으로 선택된다. 일반적으로, R^{P} 및 R^{Q}는 모두 H이다. 종종 R^{P}, R^{Q}, R^{T}, R^{U} 및 R^{V}는 모두 H이다.

[0137] 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 화학식 (X)의 양이온이 아니다.

[0138] 따라서, 한 실시예에서 상기 이온성 고체는 화학식 (X)의 양이온이 아닌 유기 양이온과 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 화학식 (X)의 양이온인 유기 양이온과 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 화학식 (X)인 양이온이고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니며, 즉, 상기 이온성 고체는 화학식 (X) 양이온의 할로겐화 염이 아니다.

[0139] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니고, 또는 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니다.

[0140] 따라서, 상기 이온성 고체는 (i) 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아닌 유기 양이온, 및 (ii) 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 (i) 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온 또는 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온인 유기 양이온, 및 (ii) 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 포름아미디늄 또는 구아니디늄 양이온이 아니고, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0141] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니고, 또는 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 화학식 (X)인 양이온이 아니다. 따라서, 한 실시예에서 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 화학식 (X)인 양이온이 아니다.

[0142] 따라서, 상기 이온성 고체는 (i) 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 화학식 (X)인 양이온이 아닌 유기 양이온, 및 (ii) 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 이온성 고체는 (i) 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온 또는 화학식 (X)인 양이온인 유기 양이온, 및 (ii) 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고 화학식 (X)인 양이온이 아니고, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이 아니다.

[0143] 특히 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0144] 할로겐화 음이온이 아닌 반대 음이온은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면 상기 반대 음이온은 수산화물, 시안화물, 칼코겐화물, 붕산염, 인산염, 질산염, 아질산염, 카르보란 음이온, 탄산염, 황산염, 할로겐을 포함하는 다원자 음이온, 티오시아네이트 음이온, 트리플레이트, 전이금속의 옥시 음이온, 음으로 하전된 금속 착물 또는 유기 음이온일 수 있다.

[0145] 상기 음이온은, 예를 들면, 단음이온(monoanion), 쌍음이온(dianion) 또는 삼음이온(trianion)일 수 있다. 일반적으로는 단음이온 또는 쌍음이온이다. 하지만 종종, 상기 음이온은 단음이온인데, 즉, 단일 음전하를 가진

다.

[0146] 칼코겐화물의 예는 황화물, 셀렌화물, 및 텔루르화물을 포함한다. 다원자 음이온의 예는 헥사할로인산(헥사플루오린산 포함), 테트라할로붕산(테트라플루오로붕산 포함), 하이포플루오로산, 차아염소산염, 아염소산염, 염소산염, 과염소산염, 차아브롬산염, 브롬산염(bromite), 브롬산염(bromate), 과브롬산염, 차아요오드산염, 차아요오이드산염, 요오드산염 및 과요오드산염을 포함하는 할로겐을 포함한다. 전이 금속의 옥시 음이온은 망간산염($[MnO_4]^-$), 크롬산염($[CrO_4]_2$) 및 중크롬산염($[Cr_2O_7]^{2-}$)을 포함한다. 음으로 하전된 금속 착물의 예는 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$를 포함한다.

[0147] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 다원자 음이온이다. 다른 말로, 상기 반대 음이온은 음전하를 운반하는 둘 이상의 원자를 포함하는 분자일 수 있다. 바람직하게는 상기 다원자 음이온은 비배위(non-coordinating) 음이온이다. 비배위 음이온의 예는 붕산염(테트라할로붕산염 포함), 염소산염, 트리플레이트, 카르보란 음이온(예를 들면, $CB_{11}H_{12}^-$), 인산염(헥사할로인산염 포함) 및 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$를 포함한다. 종종, 상기 이온성 고체에 사용된 상기 비배위 다원자 음이온은 헥사할로인산염 또는 테트라할로붕산염이다; 종종 헥사플루오로붕산염($[PF_6]^-$) 또는 테트라플루오로붕산염(BF_4^-)이다.

[0148] 붕산염의 예는 헥사플루오로붕산염($[PF_6]^-$)과 같은 헥사할로붕산염을 포함한다. 따라서, 한 실시예에서, 상기 반대 음이온은 헥사플루오로붕산염($[PF_6]^-$)이다.

[0149] 일반적으로, 상기 반대 음이온은 붕산염 음이온이다. 일반적으로, 상기 붕산염 음이온은 화학식 $[BX_4]^-$인 음이온인데, 각 X는 수소, 할로, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 알케닐, 비치환 또는 치환된 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 중에서 독립적으로 선택된다. 예를 들면, 각 X는 할로 또는 비치환 또는 치환된 아릴, 일반적으로 펜타플루오로페닐 또는 3,5-bis(트리플루오로메틸)페닐 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0150] 일반적으로, 4개의 X 원자는 모두 할로이다. 따라서, 바람직하게는 상기 반대 음이온은 테트라할로붕산염이다. 종종, 상기 반대 음이온은 테트라플루오로붕산염(BF_4-)이다.

[0151] 대안적으로, 4개의 X 기는 모두 치환된 아릴일 수 있다. 예를 들면, 4개의 X기 모두는 펜타플루오로페닐 또는 3,5-bis(트리플루오로메틸)페닐일 수 있다. 따라서, 상기 반대 음이온은 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염($[B(C_6F_5)_4]^-$) 또는 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]붕산염($[B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$)일 수 있다.

[0152] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 단양이온, 쌍양이온 또는 삼양이온일 수 있다. 일반적으로는 단양이온 또는 쌍양이온이다. 하지만 일반적으로, 상기 유기 양이온은 단양이온인데, 즉, 단일 양전하를 가진다.

[0153] 상기 유기 양이온은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

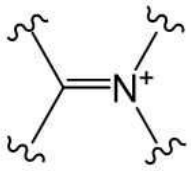
[0154] 상기 유기 양이온은 1차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 유기 양이온은 2차 암모늄 양이온이 아닐 수 있다. 상기 유기 양이온은 3차 암모늄 양이온이 아닐 수 있다. 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아닐 수 있다. 상기 유기 양이온은 이전에 정의된 화학식 (X)인 양이온이 아닐 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 종종 포름아미디늄 양이온이 아니고 구아니디늄 양이온이 아니다. 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아닐 수 있고 화학식 (X)인 양이온이 아닐 수 있다. 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 양이온이 아니고, 포름아미디늄 양이온이 아니고, 구아니디늄 양이온이 아닐 수 있다.

[0155] 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 NH^{4+}가 아닌 것으로 이해되는데, NH^{4+}는 유기 양이온이 아니라 무기 양이온이기 때문이다.

[0156] 상기 유기 양이온은 일반적으로 하나 이상의 헤테로 원자, 예를 들면 O, S, N, P, Se 및 Si 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다. 일반적으로, 상기 유기 양이온은 O, S, N, P 및 Si 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다. 상기 유기 양이온은 예를 들면 O, S 및 N 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

[0157] 종종, 상기 유기 양이온은 하나 이상의 질소 원자를 포함한다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 질소 원자(또는, 보다 구체적으로, 그 헤테로시클릭 고리가 질소 고리 원자를 포함하는)를 포함하는 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴 양이온일 수 있다. 대안적으로, 상기 유기 양이온은 질소 원자를 포함하는 비고리(non-cyclic) 부분을 포함하거나 비고리 부분일 수 있다. 상기 유기 양이온에서, 상기 질소 원자는 양으로 하전될 수 있다.

[0158] 따라서, 상기 유기 양이온은 일반적으로 양으로 하전된 질소 원자를 포함한다. 상기 유기 양이온은 일반적으로 화학식 (I)의 부분을 포함한다:

[0159]  (I)

[0160] 상기 화학식 (I)의 부분은 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴 양이온 내에 있을 수 있다. 특히, 상기 탄소 원자 및 상기 양으로 하전된 질소 원자는 이러한 양이온의 헤테로시클릭 고리에서 인접한 고리 원자일 수 있다. 대안적으로, 상기 화학식 (I)의 부분은 비고리 부분의 일부일 수 있다. 이는 예를 들면 이미늄 양이온의 일부일 수 있다.

[0161] 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환? 이미늄 양이온, 예를 들면 화학식 II의 이미늄 양이온일 수 있다:

[0162] $[R^xR^yC=NR^zR^w]^+$ (II)

[0163] 여기서

[0164] 만일 R^x가 R^y와 함께 C_{1-20} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-6} 알킬렌기)를 형성한다면, R^x는 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이다;

[0165] 만일 R^y가 R^x와 함께 C_{1-20} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-6} 알킬렌기)를 형성한다면, R^y는 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이다;

[0166] 만일 R^z가 R^w와 함께 C_{1-20} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-6} 알킬렌기)를 형성한다면, R^z는 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이다; 및

[0167] 만일 R^w가 R^z와 함께 C_{1-20} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-6} 알킬렌기)를 형성한다면, R^w는 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 또는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이다.

[0168] 일반적으로, 상기 화학식 II인 이미늄 양이온에서, R^x는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노, 예를 들면 비치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이다. R^x는 예를 들면 비치환 또는 치환된 디(C_{1-6} 알킬)아미노, 예를 들면, 비치환

된 디(C_{1-6} 알킬)아미노이다. R^x는 일반적으로 비치환된 디(C_{1-4} 알킬)아미노이다. 예를 들면, R^x는 종종 디(이소프로필)아미노이다.

[0169] 종종, 상기 화학식 II인 이미늄 양이온에서, R^y는 수소이다. 일반적으로, 따라서, R^y는 H이다.

[0170] 일반적으로, 상기 화학식 II인 이미늄 양이온에서, R^z와 R^w는 동일하거나 다르고 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬기 중에서 독립적으로 선택된다. 따라서, R^z와 R^w는 일반적으로 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 보다 일반적으로 비치환 또는 치환된 C_{1-6} 알킬기이다. R^z와 R^w는 종종 같거나 다른 비치환된 디(C_{1-4} 알킬)아미노기이다. 예를 들면, R^z와 R^w는 모두 이소프로필기일 수 있다.

[0171] 따라서, 종종, 화학식 II인 상기 이미늄 양이온에서, R^x는 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노이고, R^y는 수소이고, R^z와 R^w는 동일하거나 다르고 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬기 중에서 독립적으로 선택된다.

[0172] 화학식 II인 이미늄 양이온의 예는 N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄(Di-IPAM)이다.

[0173] 따라서, 상기 이온성 고체는 화학식 II인 이미늄 양이온과 다원자 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 화학식 II인 이미늄 양이온과 비배위 다원자 음이온, 예를 들면, 붕산염, 염소산, 트리플레이트, 카르보란(예를 들면, $CB_{11}H_{12}^-$), 인산염 또는 [Al(OC(CF_3)$_3$)$_4$)] 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 화학식 II인 이미늄 양이온과, 일반적으로BF_4^-인 붕산염 음이온, 또는 일반적으로 PF_6^-인 인산염 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 종종, 상기 반대 음이온은 붕산염 음이온, 일반적으로BF_4-이다. 따라서, 상기 유기 양이온은 N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄일 수 있고 반대 음이온은BF_4-일 수 있다.

[0174] 상기 이온성 고체는 예를 들면 N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염일 수 있다.

[0175] 대안적으로, 상기 이온성 고체는 화학식 (II)인 이미늄 양이온인 유기 양이온과 할로겐화물인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄일 수 있고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온일 수 있다.

[0176] 하지만 상기 유기 양이온은 종종 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리의 양이온이다. 따라서, 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴 양이온으로 지칭될 수 있다. 상기 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴 양이온은, 예를 들면 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 피라졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 트리아졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 테트라졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온, 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온 또는 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온일 수 있다.

[0177] 일반적으로, 상기 유기 양이온이 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴 양이온이면, 상기 헤테로시클릭 고리는 하나 이상의 질소 원자, 예를 들면 1 내지 4개의 질소 원자를 포함한다. 상기 헤테로시클릭 고리는 예를 들면 2 또는 3개의 질소 원자를 포함할 수 있고, 예를 들면 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온, 비치환 또는 치환된 피라졸륨 양이온, 또는 비치환 또는 치환된 트리아졸륨 양이온일 수 있다.

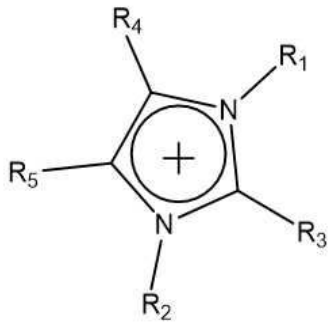
[0178] 일반적으로, 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리인데, 상기 양이온은 양으로 하전된 고리 질소 원자를 포함한다.

[0179] 상기 헤테로시클릭 고리는 방향족 고리일 수도 있고 아닐 수도 있다. 상기 헤테로시클릭 고리가 방향족 고리(즉, 헤테로방향족 고리)이면 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 고리의 양이온이다. 이 경우, 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 헤테로아릴 양이온으로 지칭될 수 있다. 상기 비치환 또는 치환도니 헤테로아릴 양이온은 예를 들면 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온일 수 있다.

[0180] 상기 유기 양이온은 종종 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온 또는 비치환 또는 치환된 트리아졸륨 양이온이

다.

[0181] 상기 유기 양이온은 예를 들면 화학식 III인 이미다졸륨 양이온일 수 있다:



[0182] (III)

[0183] 만일 R^1과 R^4, 또는 R^4와 R^5, 또는 R^5와 R^2, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^3와 R^1이 함께 C_{1-10} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-4} 알킬렌기)를 형성한다면, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다.

[0184] 일반적으로, 화학식 III에서, 만일 R^1과 R^4, 또는 R^4와 R^5, 또는 R^5와 R^2, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^3와 R^1이 함께 비치환 C_{1-10} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-3} 알킬렌기)를 형성한다면, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R5 각각은 수소, 비치환 C_{1-20} 알킬, 비치환 C_{2-20} 알케닐, 비치환 C_{2-20} 알키닐, 비치환 아릴, 비치환 C_{3-10} 시클로알킬, 및 비치환 헤테로시클릴 중에서 독립적으로 선택된다.

[0185] 종종, 화학식 III에서, R^1과 R^2는 같거나 다르고 둘 다 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기이다. R^1과 R^2는 일반적으로 예를 들면 모두 비치환 또는 치환된 C_{3-20} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기, 보다 일반적으로 비치환 C_{3-10} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기이다. R^1과 R^2는 예를 들면 모두 같거나 다른 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기일 수 있다. R^1과 R^2는 일반적으로 예를 들면 모두 같거나 다른 비치환 C_{3-20} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기, 예를 들면 비치환 C_{3-10} 알킬 또는 C_{3-10} 시클로알킬기일 수 있다. 예를 들면, R^1과 R^2는 모두 이소프로필기일 수 있거나 R^1과 R^2는 모두 시클로헥실기일 수 있다.--

[0186] 종종, 화학식 III에서, R^1과 R^2는 같거나 다르고 모두 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬기이다. R^1과 R^2는 일반적으로 예를 들면 모두 비치환 또는 치환된 C_{3-20} 알킬기, 보다 일반적으로 비치환 C_{3-10} 알킬기이다. R^1과 R^2는 예를 들면 모두 같거나 다른 비치환 C_{1-20} 알킬기일 수 있다. R^1과 R^2는 일반적으로 예를 들면 모두 같거나 다른 비치환 C_{3-20} 알킬기, 예를 들면 비치환 C_{3-10} 알킬기일 수 있다. 예를 들면, R^1과 R^2는 모두 이소프로필기일 수 있거나, 모두 삼차-부틸기일 수 있다. R^1과R^2는 예를 들면 비치환 또는 치환된 C_{1-3} 알킬기일 수 있다; 이들은 모두 예를 들면 비치환 C_{1-3} 알킬기일 수 있고, 예를 들면, 이들은 모두 이소프로필기일 수 있다. 대안적으로, R^1과R^2는 모두 비치환 또는 치환된 C_{4-20} 알킬기일 수 있고, 예를 들면, 이들은 모두 3차-부틸기일 수 있다.--

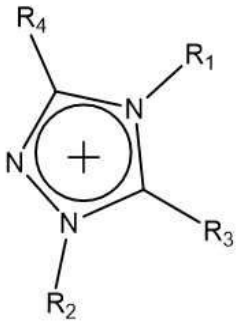
[0187] 대안적으로, 화학식 III에서, R^1과 R^2는 같거나 다르고 모두 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬기이다. R^1과 R^2는 일반적으로 예를 들면 모두 비치환 C_{3-10} 시클로알킬기이다. 예를 들면, R^1과 R^2는 모두 시클로헥실기일 수

있다.-

[0188] 일반적으로, 화학식 III에서, R^3, R^4 및 R^5는 각각 수소이다. 따라서, 일반적으로, R^3는 H이고, R^4는 H이고 R^5는 H이다.

[0189] 따라서, 한 실시예에서, 화학식 III에서, R^3, R^4 및 R^5는 수소이고, R^1과 R^2는 모두 비치환 C_{3-20} 알킬기이거나 비치환 C_{3-10} 시클로알킬기, 보다 일반적으로 비치환 비치환 C_{3-10} 알킬기 또는 비치환 C_{3-10} 시클로알킬기이다. R^1과 R^2는 모두 이소프로필기일 수 있다. R^1과 R^2는 모두 3차-부틸기일 수 있다. R^1과 R^2는 모두 시클로헥실기일 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 1,3-디이소프로필이미다졸륨 또는 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 또는 1,3-디시클로헥실이미다졸륨일 수 있다.-

[0190] 상기 유기 양이온은 예를 들면 화학식 IV인 트리아졸륨 양이온일 수 있다:



[0191] (IV)

[0192] 만일 R^1과 R^4, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^1과 R^3이 함께 C_{1-10} 알킬렌기(일반적으로 C_{1-4} 알킬렌기)를 형성한다면, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-10}알킬)아미노, 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-10} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다.

[0193] 일반적으로, 화학식 IV에서, R^1과 R^4, 또는 R^2와 R^3, 또는 R^1과 R^3이 함께 C_{1-4} 알킬렌기(일반적으로 비치환 C1-3 알킬렌기)를 형성한다면, R^1, R^2, R^3 및 R^4 각각은 수소, 비치환 C_{1-20}4 알킬, 비치환 C_{2-20} 알케닐, 비치환 C_{2-20} 알키닐, 비치환 또는 치환 아릴, 비치환 C_{3-10} 시클로알킬, 및 비치환 헤테로시클릴 중에서 독립적으로 선택된다.

[0194] 종종, 화학식 IV에서, R^1과 R^4는 함께 비치환 또는 치환 C_{1-4} 알킬렌기를 형성한다. R^1 및 R^4는 예를 들면 함께 비치환 C1-3 알킬렌기를 형성할 수 있다. 따라서, R^1과 R^4는 함께 프로필렌기를 형성할 수 있다.

[0195] 대안적으로, 화학식 IV에서, R^1과 R^4는 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬기, 보다 일반적으로 비치환 C_{1-10} 알킬기일 수 있거나; R^4는 수소일 수 있고 R^1은 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬기, 보다 일반적으로 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬기, 예를 들면 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 알킬기, 예를 들면 비치환 C_{3-10} 알킬일 수 있다.-

[0196] 화학식 IV의 R^2는 일반적으로 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴이다. 일반적으로, 예를 들면 R^2는 비치환 또는 치환된 아릴이다. R^2는 종종 치환 아릴, 예를 들면 펜타플루오로페닐과 같은 것이다.

[0197] 일반적으로, 화학식 IV의 R^3는 수소이다. 따라서, 일반적으로, R^3는 H이다.

[0198] 따라서, 화학식 IV의 한 실시예에서, R^3는 수소이고; R^2는 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴이고; R^1과 R^4는 함께 비치환 또는 치환된 C_{1-4} 알킬렌기를 형성한다. 종종, R^2는 치환된 아릴, 예를 들면 펜타플루오로페닐이고, R^1과R^4는 함께 비치환 C_{1-4} 알킬렌기, 예를 들면 프로필렌기를 형성한다.

[0199] 따라서, 상기 유기 양이온은 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨일 수 있다.

[0200] 따라서, 상기 이온성 고체는 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 또는 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온과, 다원자 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 각각 화학식 III 또는 IV인 이미늄 또는 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온과 비배위 다원자 음이온, 예를 들면, 붕산염, 염소산, 트리플레이트, 카르보란(예를 들면, $CB_{11}H_{12}^-$), 인산염 또는 $[Al(OC(CF_3)_3)_4)]$ 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 화학식 III인 이미늄 양이온 또는 화학식 IV인 트리아졸리움 양이온과, 일반적으로BF_4-인 붕산염 음이온, 또는 일반적으로 PF_6^-인 인산염 음이온인 반대 음이온을 포함한다. 종종, 상기 반대 음이온은 붕산염 음이온, 일반적으로BF_4^-이다. 따라서, 바람직하게는, 상기 유기 양이온은 1,3-디이소프로필이미다졸륨 또는 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 또는 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4 -트리아졸륨이고, 상기 반대 음이온은BF_4^-이다.

[0201] 따라서, 한 실시예에서 상기 유기 양이온은, 3-디이소프로필이미다졸륨이고 상기 반대 음이온은BF_4^-이다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 유기 양이온은 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨이고 상기 반대 음이온은BF_4^-이다. 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 1,3-디시클로헥실이미다졸륨이고 상기 반대 음이온은BF_4^-이다. 다른 실시예에서 상기 유기 양이온은 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨이고 상기 반대 음이온은 BF_4^-이다.

[0202] 상기 이온성 고체는 예를 들면 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 62-79 º1,3-디사이클로헥실이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 171-175 º1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 157-198 º또는 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 245 º일 수 있다.

[0203] 상기 이온성 고체는 하지만 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 또는 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온, 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 각각 화학식 III 또는 IV인 이미다졸륨 또는 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 1,3-디이소프로필이미다졸륨 또는 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 또는 1,3-디시클로헥실이미다졸륨 또는 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨일 수 있고, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온일 수 있다.

[0204] 상기 이온성 고체는 예를 들면 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 또는 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온, 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 각각 화학식 III인 이미다졸륨 양이온인 유기 양이온 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 1,3-디이소프로필이미다졸륨 또는 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 또는 1,3-디시클로헥실이미다졸륨일 수 있고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온, 예를 들면 염화물일 수 있다. 상기 이온성 고체는 예를 들면 1,3-디이소프로필이미다졸륨 염화물(녹는점 182-186 º일 수 있다.

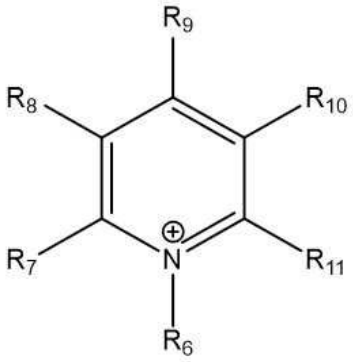
[0205] 상기 이온성 고체는 비치환 또는 치환된 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온, 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 화학식 IV인 트리아졸륨 양이온인 유기 양이온 및 할로겐화 음이온인 반대 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 유기 양이온은 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨일 수 있고, 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온, 예를 들면 염화물일 수 있다.

[0206] 상기 유기 양이온은 하지만 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온이 아닐 수 있고 상기 반대 음이온은 할로겐화물일 수 있다. 상기 유기 양이온은 화학식 III의 이미다졸륨 양이온이 아닐 수 있고 상기 반대 음이온은 할로겐화물일 수 있다.

[0207] 상기 유기 양이온은 비치환 또는 치환된 이미다졸륨 양이온이 아닐 수 있고 상기 반대 음이온은 여기 설명된 할로겐화물이 아닌 어떤 상기 음이온일 수 있다. 상기 유기 양이온은 화학식 III의 이미다졸륨 양이온이 아닐 수 있고 상기 반대 음이온은 여기 설명된 할로겐화물이 아닌 어떤 상기 음이온일 수 있다.

[0208] 상기 유기 양이온은 대안적으로 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온, 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온 또는 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온일 수 있다.

[0209] 상기 유기 양이온은 특히 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온일 수 있다. 상기 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온은 화학식 V의 피리니늄 양이온일 수 있다.



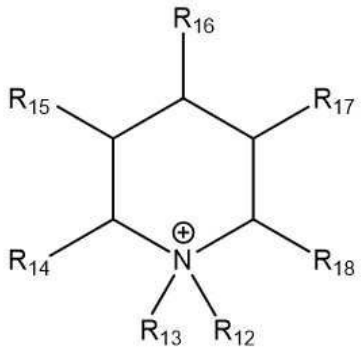
[0210] (V)

[0211] R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알키닐, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다.

[0212] 일반적으로, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 C_{2-10} 알케닐, 비치환 C_{6-12} 아릴, 비치환 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 C_{3-10} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다.

[0213] 종종 R^7, R^8, R^{10} 및 R^{11}은 수소이고 R^6과 R^9 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬 및 페닐기로 치환된 C_{1-10} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 예를 들면, R^7, R^8, R^{10} 및 R^{11}은 수소일 수 있고 R^6과 R^9 는 비치환 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이다. 따라서, R^7, R^8, R^{10} 및 R^{11}은 수소일 수 있고, R^9는 메틸일 수 있고 R^6은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실 중에서 선택될 수 있다.

[0214] 상기 유기 양이온은 선택적으로 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온일 수 있다. 이 경우 상기 반대 음이온은 종종 할로겐화물이 아니다. 상기 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온은 화학식 VI의 피페리디늄 양이온일 수 있다:



[0215] (VI)

[0216] R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알키닐, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택되는, 광전자 소자. 종종, 이 실시예에서, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다. 종종, 예를 들면, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각이 수소이고, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다. 비슷하게, 상기 반대 음이온이BF_4^- 이고 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아닌 경우가 많다. 따라서, 일반적으로, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각이 수소이고, 상기 반대 음이온이BF_4^- 이고 , R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, , R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다.

[0217] 따라서, 본 발명에서, 상기 유기 양이온은 화학식 VI의 피페리디늄 양이온이 아닐 수 있는데, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각이 수소이고, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이고, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이다. 특히, 본 발명에서, 상기 이온성 고체는 화학식 VI의 피페리디늄 양이온의 상기 테트라플루오로붕산염이 아닐 수 있는데, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각이 수소이고, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이고, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이다.

[0218] 일반적으로, 상기 화학식 VI의 피페리디늄 양이온에서, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 C_{2-10} 알케닐, 비치환 C_{6-12} 아릴, 비치환 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 C_{3-10} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다. 하지만, 종종, 이 실시예에서, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다. 일반적으로, 예를 들면, 상기 반대 음이온이BF_4^- 이고 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다.

[0219] 종종, 상기 화학식 VI의 피페리디늄 양이온에서, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 은 수소이고 R^{12}와 R^{13} 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬 및 페닐기로 치환된 C_{1-10} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 하지만, 종종, 이 실시예에서, R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다. 일반적으로, 예를 들면, 상기 반대 음이온이 BF_4^- 이고 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이면, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니다.

[0220] 일반적으로, 상기 화학식 VI의 피페리디늄 양이온에서, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 은 수소이고 R^{12}와 R^{13} 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 비치환 C_{1-6} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 예를 들면, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 은 수소일 수 있고, R^{13}은 메틸일 수 있고 R^{12}는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실 중에서 선택될 수 있다. 종종, 예를 들면, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소이고, R^{13}은 메틸이고 R^{12}는 부틸이다. 바람직한

실시예에서, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소이고, R^{13}은 메틸이고 R^{12}는 n-부틸이다.

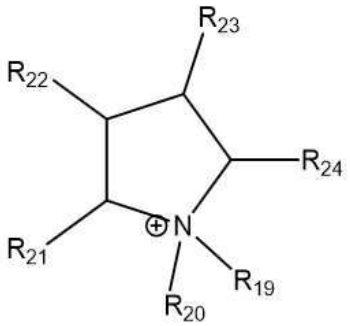
[0221] 대안적으로, 하지만, 만일 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이고, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나가 부틸이 아니면, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소이고, R^{12}와 R^{13} 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 비치환 C_{1-6} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 예를 들면, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 각각은 수소이고, R^{13}은 메틸이고 R^{12}는 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸 또는 헥실로부터 선택될 수 있다.

[0222] 종종, 상기 유기 양이온은 만일 상기 반대 음이온이 테트라플루오로붕산염이 아니면 여기 정의된 대로 화학식 VI의 피페리디늄 양이온이다. 상기 유기 양이온은 만일 상기 반대 음이온이 할로겐화물이 아니고 테트라플루오로붕산염이 아니면 여기 정의된 대로 화학식 VI의 피페리디늄 양이온이다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 여기 정의된 대로 화학식 VI의 피페리디늄 양이온일 수 있고 상기 반대 음이온은 테트라플루오로붕산염이 아닌, 여기 설명되었듯이, 다원자 음이온일 수 있다.

[0223] 상기 유기 양이온은 예를 들면 만일 상기 반대 음이온이BF_4^-이고 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이고, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니면 여기 정의된 대로 화학식 VI의 피페리디늄 양이온일 수 있다. 상기 유기 양이온은 예를 들면 만일 상기 반대 음이온이BF_4^-이고 R^{12}와 R^{13} 중 하나가 메틸이고, R^{12}와 R^{13} 중 나머지 하나는 부틸이 아니면 여기 정의된 대로 화학식 VI의 피페리디늄 양이온일 수 있는데 상기 반대 음이온은 할로겐화물은 아니다.

[0224] 바람직한 실시예에서, 상기 유기 양이온은 여기 정의된 대로 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온, 예를 들면 화학식 IV의 피페리디늄 양이온이고, $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상기 화합물은 상기 메틸암모늄 양이온을 포함하지 않거나 (즉, 메틸암모늄이 없음) 소량의 메틸암모늄만 포함한다. 여기서, "소량"의 메틸암모늄은, 만일 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율(molar fraction)이 [A]의 15% 미만이면, 일반적으로 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상기 화합물의 [A]가 메틸암모늄 및 메틸암모늄 이외의 하나 이상의 A 양이온으로 구성됨을 의미한다. 바람직하게는 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율은 [A]의 10% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 5% 미만이고, 예를 들면 [A]의 2% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 1% 미만이다. 따라서, 소량의 메틸암모늄을 함유하는 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물은 화학식 $[(CH_3CH_3)x(A')_{1-x}]_a[M]_b[X]_c$의 화합물인데, (A')는 메틸암모늄이 아닌 하나 이상의 A 양이온을 나타내고, x는 0.15 미만, 바람직하게는 0.10 미만, 예를 들면 0.05 미만, 보다 바람직하게는 0.02 미만, 예를 들면 0.01 미만이다. 바람직한 실시예에서, 상기 유기 양이온은 여기 정의된 대로 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온, 예를 들면 화학식 IV의 피페리디늄 양이온이고, $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상기 화합물은 상기 메틸암모늄 양이온을 포함하지 않는데, 즉, 메틸 암모늄이 없다.

[0225] 상기 유기 양이온은 대안적으로 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온일 수 있다. 이 경우 상기 반대 음이온은 종종 할로겐화물이 아니다. 상기 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온은 화학식 VII의 피롤리디늄 양이온일 수 있다.



[0226] (VII)

[0227] R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알케닐, 비치환 또는 치환된 C_{2-10} 알키닐, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴, 비치환 또는 치환된 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 또는 치환된 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 또는 치환된 디(C_{1-6} 알

킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다.

[0228] 일반적으로, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-10} 알킬, 비치환 C_{2-10} 알케닐, 비치환 C_{6-12} 아릴, 비치환 C_{3-10} 시클로알킬, 비치환 C_{3-10} 시클로알케닐, 아미노, 비치환 (C_{1-6} 알킬)아미노 및 비치환 디(C_{1-6} 알킬)아미노 중에서 독립적으로 선택된다. 종종 R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 는 수소이고 R^{19}와 R^{20} 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬 및 페닐기로 치환된 C_{1-10} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다.

[0229] 일반적으로, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 수소이고 R^{19}와 R^{20} 각각은 비치환 C_{1-10} 알킬, 바람직하게는 비치환 C_{1-6} 알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 예를 들면, R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 수소일 수 있고, R^{19}은 메틸일 수 있고 R^{2}0은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실 중에서 선택될 수 있다.

[0230] 한 실시예에서, 상기 유기 양이온은 위에서 설명되었듯이 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온, 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온 또는 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온이고 상기 반대 음이온은 할로겐화 음이온이다.

[0231] 다른 실시예에서, 상기 유기 양이온은 위에서 설명되었듯이 비치환 또는 치환된 피리디늄 양이온, 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온 또는 비치환 또는 치환된 피롤리디늄 양이온이고 상기 반대 음이온은 여기 설명되었듯이 다원자 음이온이다. 예를 들면, 상기 유기 양이온은 위에서 설명되었듯이 비치환 또는 치환된 피페리디늄 양이온일 수 있고 상기 반대 음이온은 여기 설명되었듯이 다원자 음이온일 수 있다. 일반적으로, 상기 반대 음이온은 붕산염 음이온, 바람직하게는BF_4^-이다.

[0232] 하지만 상기 이온성 고체는 종종 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 62-79 ºC), 1,3-디사이클로헥실이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 171-175 ºC), 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 157-198 ºC) 또는 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 245 ºC), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N- 디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염(녹는점 280-284 ºC) 및 1,3-디이소프로필이미다졸륨 염화물(녹는점 182-186 ºC) 중에서 선택된다. 상기 이온성 고체는 예를 들면 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 62-79 ºC), 1,3-디사이클로헥실이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 171-175 ºC), 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 157-198 ºC), 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 245 ºC), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염(녹는점 280-284 ºC), 1,3-디이소프로필이미다졸륨 염화물(녹는점 182-186 ºC) 및 1-n-부틸-1-메틸피페리디늄 테트라플루오로붕산염(녹는점 149 ºC) 중에서 선택될 수 있다. 상기 이온성 고체는 예를 들면 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 62-79 ºC), 1,3-디-tert-부틸이미다졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 157-198 ºC), 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨 테트라플루오로붕산염(녹는점 245 ºC), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염(녹는점 280-284 ºC) 및 1-n-부틸-1-메틸피페리디늄 테트라플루오로붕산염(녹는점 149 ºC) 중에서 선택될 수 있다.

[0233] 상기 이온성 고체는: (a) 100 °C 및 100 °C 미만의 온도에서 고체 상태인 염; 또는 (b) 여기 어느 곳에서나 정의된 대로 화학식 III의 이미다졸륨 양이온 및 테트라플루오로붕산염 음이온을 포함하는 (a) 이외의 염일 수 있다. 다른 말로, 상기 이온성 고체는: (a) 녹는점이 100 °C보다 높은 염; 또는 (b) 여기 어느 곳에서나 정의된 대로 화학식 III의 이미다졸륨 양이온 및 테트라플루오로붕산염 음이온을 포함하는 (a) 이외의 염일 수 있다. 상기 화학식 III의 양이온에서, R^1과 R^2는 모두 비치환 또는 치환된 C_{1-3} 알킬기일 수 있고, 예를 들면, 이들은 모두 비치환 C_{1-3} 알킬기, 예를 들면 이소프로필기일 수 있다. 따라서, 상기 이온성 고체는: (a) 100 °C 및 100 °C보다 낮은 온도에서 고체 상태인 염; 또는 (b) 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염일 수 있다. 다른 말로, 상기 이온성 고체는: (a) 녹는점이 100 °C보다 높은 염; 또는 (b) 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염일 수 있다.

[0234] 일반적으로, 상기 이온성 고체는, 상기 결정질 A/M/X 물질에서 하나 이상의 금속 또는 준금속 양이온 M의 몰 수에 대해 50 mol% 미만, 예를 들면 10 mol% 미만 또는 2.5 mol % 이하, 특히 1.0 mol % 미만의 양으로 존재한다. 상기 이온성 고체는 상기 결정질 A/M/X 물질에서 상기 하나 이상의 금속 또는 준금속 양이온 M의 몰 수에

대해 0.01 내지 5 mol%, 또는 0.02 내지 2.5 mol%의 양, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2.0 mol%, 또는 0.05 내지 1.0 mol%의 양, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 내지 1.5 mol%, 또는 0.1 내지 1.0 mol%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 상기 결정질 A/M/X 물질에서 상기 하나 이상의 금속 또는 준금속 양이온 M의 몰 수에 대해 0.1 mol% 내지 0.9 mol%의 양, 예를 들면 0.1 mol % 내지 0.8 mol%, 0.2 mol % 내지 0.8 mol %, 0.2 mol % 내지 0.7 mol % 또는 0.5 mol % 미만, 또는 0.1 mol % 내지 0.5 mol %, 0.2 mol % 내지 0.5 mol %, 또는 0.3 mol % 내지 0.5 mol %의 양으로 존재할 수 있다.

[0235] **추가 층, n-형 물질, p-형 물질 및 전극 물질**

[0236] 종종, 상기 광전자 소자는 전하 운송 물질을 포함하는 층을 추가로 포함한다. 일반적으로, 상기 층은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층에 배치된 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함한다. 바람직하게는, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층에 바로 배치됨으로써, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 물리적으로 접촉 상태이다.

[0237] 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 일반적으로 제1 전극 상에 배치된다. 따라서, 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제1 전극 사이에 배치된다. 상기 제1 전극은 여기에 추가로 정의된 대로 일 수 있다. 이는 일반적으로 투명 전극이다. 상기 제1 전극은 일반적으로 애노드(anode)이다. 상기 제1 전극은 일반적으로 투명 전도성 산화물, 예를 들면 불소 도핑된 산화 주석(fluorine doped tin oxide, FTO), 알루미늄 도핑된 산화 아연(aluminium doped zinc oxide, AZO) 또는 인듐 도핑된 산화 주석(indium doped tin oxide, ITO)을 포함한다.

[0238] 한 실시예에서, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 전자 운송(n-형) 물질의 층(n-형 층)이다. 따라서, 상기 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질일 수 있다. 다른 실시예에서, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 정공 운송(p-형) 물질의 층(p-형 층)이다. 일반적으로, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 정공 운송(p-형) 물질의 층이다. 따라서, 일반적으로 상기 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질이다.

[0239] 일반적으로, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 1000nm 미만, 또는 500nm 미만, 또는 250nm 미만, 바람직하게는 100nm 미만의 두께를 가진다. 예를 들면, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 1 내지 500nm, 예를 들면 5 내지 250nm, 또는 10 내지 75 nm의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 20 내지 50nm 또는 30 내지 40 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0240] 전자 운송(n-type) 물질의 예는 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 적합한 n-형 물질은 유기 또는 무기 물질일 수 있다. 적합한 무기 n-형 물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀렌화물, 금속 텔루르화물, 페로브스카이트, 비정질 Si, n-형 IV족 반도체, n-형 III-V족 반도체, n-형 II-VI족 반도체, n-형 I-VII족 반도체, n-형 IV-VI족 반도체, n-형 V-VI족 반도체 및 n형 II-V족 반도체 중에서 선택될 수 있는데, 이들 중 어느 것도 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다. 보다 일반적으로, 상기 n-형 물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀렌화물, 및 금속 텔루르화물로부터 선택된다.

[0241] 따라서, 상기 n-형 층은 티타늄, 주석, 아연, 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐 또는 카드뮴의 산화물, 또는 상기 금속들 중 둘 이상의 혼합물의 산화물 중에서 선택된 무기 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 n-형 층은 TiO_2, SnO_2, ZnO, Nb_2O_5, Ta_2O_5, WO_3, W_2O_5, In_2O_3, Ga_2O_3, Nd_2O_3, PbO, 또는 CdO를 포함할 수 있다.

[0242] 사용될 수 있는 다른 적합한 n-형 물질은 카드뮴, 주석, 구리 또는 아연의 황화물을 포함하고, 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 황화물을 포함한다. 예를 들면, 상기 황화물은 FeS_2, CdS, ZnS, SnS, BiS, SbS, 또는 Cu_2ZnSnS_4일 수 있다.

[0243] 상기 n-형 층은 예를 들면 카드뮴, 아연, 인듐 또는 갈륨 셀렌화물 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 셀렌화물; 또는카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르화물, 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 텔루르화물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 셀렌화물은 $Cu(In,Ga)Se_2$일 수 있다. 일반적으로, 상기 텔루르화물은 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르화물이다. 예를 들면, 상기 텔루르화물은 CdTe일 수 있다.

[0244] 상기 n-형 층은 예를 들면 티타늄의 산화물(예를 들면, TiO_2), 주석(예를 들면, SnO_2), 아연(예를 들면, ZnO), 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 인듐, 갈륨, 네오디뮴, 팔라듐, 카드뮴, 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 산화물; 카드뮴, 주석, 구리, 아연의 황화물 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 황화물; 카드뮴, 아연, 인듐,

갈륨의 셀렌화물 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 셀렌화물; 또는 카드뮴, 아연, 카드뮴 또는 주석의 텔루르화물, 또는 상기 금속 중 둘 이상의 혼합물의 텔루르화물을 포함할 수 있다.

[0245] n-형 물질로 적합할 수 있는 다른 반도체의 예로는, 예를 들면 만일 n-도핑되었다면, IV족 원소 또는 화합물 반도체; 비정질 Si; III-V족 반도체(예를 들면, 비소화 갈륨); II-VI족 반도체(예를 들면, 셀렌화 카드뮴); I-VII족 반도체(예를 들면, 염화 제1 구리); IV-VI족 반도체(예를 들면, 셀렌화 납); V-VI족 반도체(예를 들면, 텔루르화 비스무트); 및 II-V족 반도체(예를 들면, 비소화 카드뮴)를 포함한다.

[0246] 다른 n-형 물질이 또한 사용될 수 있는데, 유기 및 다원자 전자 운송 물질, 및 전해질을 포함한다. 적합한 예는, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체(예를 들면, C_{60}, C_{70}, 페닐-C_{61}-부티르산 메틸 에스테르(PCBM), $PC_{71}BM$(즉, 페닐 C_{71} 부티르산 메틸 에스테르), 비스[C_{60}]BM (즉, 비스-C_{60} 부티르산 메틸 에스테르), 및 1',1'',4',4''-테트라히드로-디[1,4]메타노나프탈레노[1,2:2',3',56,60: 2'',3''][5,6]풀러렌-C_{60}(ICBA)), 페릴렌 또는 이의 유도체를 포함하는 유기 전자 운송 물질, 폴리{[N,NO-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1 ,4,5,8-비스(디카르복스이미드)-2,6-디일]-alt-5,50-(2,20-비티오펜)}(P(NDI_2OD-T2)) 또는 바소쿠프로인(BCP)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0247] 일반적으로, 상기 전자 운송 n-형 물질은 페닐-C_{61}-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)이다.

[0248] 정공 운송(p-형) 물질의 예는 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 상기 p-형 물질은 단일 p-형 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 이상의 p-형 화합물 또는 원소 물질의 혼합물을 포함할 수 있는데, 이는 도핑되지 않거나 하나 이상의 도펀트 원소로 도핑될 수 있다.

[0249] 상기 p-형 물질은 무기 또는 유기 p-형 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 p-형 물질은 유기 p-형 물질일 수 있다.

[0250] 적합한 p-형 물질은 중합체 또는 분자 정공 운송체 중에서 선택될 수 있다. 상기 p-형 물질은 예를 들면 스피로-OMeTAD(2,2',7,7'-테트라키스-(N,N-디-p-메톡시페닐아민)9,9'-스피로비플루오렌)), P3HT(폴리(3 -헥실티오펜)), PCPDTBT(폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-시클로펜타[2,1-b:3,4-b']]디티오펜-2,6-디일]]), PVK(폴리(N-비닐카르바졸)), HTM-TFSI(1-헥실-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드), Li-TFSI(리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드), 스피로-$OMETAD^+$-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드-(스피로(TFSI)$_2$), tBP(tert-부틸피리딘), m-MTDATA(4,4',4''-트리스(메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민), MeOTPD(N ,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘), BP2T(5,5'-디(비페닐-4-일)-2,2'-비티오펜), Di-NPB(N,N '-디-[(1-나프틸)-N,N'-디페닐]-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민), α-NPB(N,N'-디(나프탈렌-1- 일)-N,N'-디페닐-벤지딘), TNATA(4,4',4"-트리스-(N-(나프틸렌-2-일)-N-페닐아민)트리페닐아민), BPAPF(9,9-비스 [4-(N,N-비스-비페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌), 스피로-NPB(N2,N7-Di-1-nap 헥탈레닐-N2,N7-디페닐-9,9'-스피로비[9H-플루오렌]-2,7-디아민), 4P-TPD(4,4-비스-(N,N-디페닐아미노)-테트라페닐), 폴리TPD(즉, 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스페닐벤지딘], 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)으로도 알려짐), PTAA(즉, 폴리(트리아릴 아민), 폴리[비스(4-페닐)(2,4,6-트리메틸페닐)아민]으로도 알려짐) 또는 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다. 상기 p-형 물질은 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 p-형 물질은 스피로-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT, 폴리 TPD, 스피로(TFSI)$_2$ 및 PVK 중에서 선택된다.

[0251] 일반적으로, 상기 정공 운송(p-형) 물질은 폴리 TPD를 포함한다. 종종, 상기 정공 운송(p-형) 물질은 N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPD)을 포함한다. 상기 정공 운송(p-형) 물질은 예를 들면 폴리 TPD 및 NPD를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 폴리TPD를 포함하는 제1 서브-층 및 NPD를 포함하는 제2 서브-층을 포함하는 p-형 층일 수 있다. NPD를 포함하는 상기 제2 서브-층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층에 인접할 수 있다. NPD를 포함하는 상기 제2 서브-층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 평면 이종접합을 형성할 수 있다.

[0252] 적합한 p-형 물질은 또한 분자 정공 운송체, 중합체 정공 운송체 및 공중합체 정공 운송체를 포함한다. 상기 p-형 물질은 예를 들면 분자 정공 운송 물질, 다음 부분 중 하나 이상을 포함하는 중합체 또는 공중합체일 수 있다: 티오페닐, 페닐레닐, 디티아졸릴, 벤조티아졸릴, 디케토피롤로피롤릴, 에톡시디티오페닐, 아미노, 트리페

닐 아미노, 카르보졸릴, 에틸렌 디옥시티오페닐, 디옥시티오페닐 또는 플루오레닐.

[0253] 상기 p-형 물질은 예를 들면 3-부틸 피리딘 및 LiTFSI로 도핑될 수 있다. 상기 p-형 물질은 상기 정공 밀도를 증가시키기 위해 도핑될 수 있다. 상기 p-형 물질은 예를 들면 $NOBF_4$ (니트로소늄 테트라플루오로붕산염, Nitrosonium tetrafluoroborate)으로 도핑될 수 있는데, 정공 밀도를 증가시키기 위함이다. 상기 p-형 물질은 예를 들면 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)으로 도핑될 수 있다. 종종, 상기 정공 운송(p-형) 물질이 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스페닐벤지딘](polyTPD)을 포함하면, 상기 리TPD는 F4-TCNQ로 도핑된다. F4-TCNQ로 도핑된 폴리TPD는 일반적으로 폴리TPD:F4-TCNQ로 지칭된다.

[0254] 따라서 상기 정공 운송(p-형) 물질은 일반적으로 폴리TPD:F4-TCNQ를 포함한다. 상기 정공 운송(p-형) 물질은 예를 들면 폴리TPD:F4-TCNQ 및 NPD를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 폴리TPD:F4-TCNQ를 포함하는 제1 서브-층 및 NPD를 포함하는 제2 서브-층을 포함하는 p-형 층일 수 있다. NPD를 포함하는 상기 제2 서브-층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층에 인접할 수 있다. NPD를 포함하는 상기 제2 서브-층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 평면 이종접합을 형성할 수 있다.

[0255] 상기 정공 운송 물질(p-형 물질)은 대안적으로 고체 상태 무기 정공 운송 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 p-형 층은 니켈(예를 들면, NiO), 바나듐, 구리, 갈륨, 크롬 또는 몰리브덴, 또는 이들의 임의의 조합의 산화물을 포함하는 무기 정공 운송체; CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O, CuO 또는 CIS; 페로브스카이트; 비정질 Si; p-형 IV족 반도체, p-형 III-V족 반도체, p-형 II-VI족 반도체, p-형 I-VII족 반도체, p-형 IV-VI족 반도체, p-형 V-VI족 반도체, 및 p형 II-V족 반도체를 포함할 수 있는데, 이 무기 물질은 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다. 상기 p-형 층은 상기 무기 정공 운송체의 컴팩트 층일 수 있다.

[0256] 상기 p-형 물질은 무기 p-형 물질, 예를 들면 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물을 포함하는 물질; CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O, CuO 또는 CIS; 페로브스카이트; 비정질 Si; p-형 IV족 반도체, p-형 III-V족 반도체, p-형 II-VI족 반도체, p-형 I-VII족 반도체, p-형 IV-VI족 반도체, p-형 V-VI족 반도체, 및 p형 II-V족 반도체일 수 있는데, 이 무기 물질은 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다. 상기 p-형 물질은 예를 들면 CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O, CuO 및 CIS 중에서 선택된 무기 정공 운송체를 포함할 수 있다.

[0257] 정공 운송(p-형) 물질의 상기 층은 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물을 포함하는 고체 상태 무기 정공 운송 물질일 수 있다. 상기 고체 상태 무기 정공 운송 물질은 일반적으로 컴팩트 층으로 존재한다. 종종, 상기 고체 상태 무기 정공 운송 물질은 산화니켈을 포함한다. 예를 들면, 상기 광전자 소자는 산화니켈의 컴팩트 층을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질이 배치된 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 위에서 논의되었듯이, 니켈, 바나듐, 구리 또는 몰리브덴의 산화물, 예를 들면 산화니켈을 포함하는 고체 상태 무기 정공 운송 물질일 수 있다.

[0258] 하지만, 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질이 배치된 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 정공 운송(p-형) 물질의 층이고 이는 일반적으로 유기 정공 운송 물질이다. 상기 유기 정공 운송 물질은 일반적으로 폴리TPD 또는 NPD를 포함한다. 상기 유기 정공 운송 물질은 일반적으로 폴리TPD를 포함하지만, 이는 폴리TPD 및 NPD를 포함할 수 있다(예를 들면 폴리TPD를 포함하는 제1 층 및 NPD를 포함하는 제2 층의 형태로). 종종 상기 폴리TPD는 p-도핑된다. 상기 도펀트는 F4-TCNQ일 수 있다. 따라서, 상기 유기 정공 운송 물질은 일반적으로 폴리TPD:F4-TCNQ를 포함한다. 이는 폴리TPD:F4-TCNQ 및 TPD를 포함할 수 있다(예를 들면 폴리TPD를 포함하는 제1 층 및 NPD를 포함하는 제2 층의 형태로). 일반적으로, 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 정공 운송(p-형) 물질의 바로 위, 예를 들면 폴리TPD를 포함하는, 바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ를 포함하는 상기 유기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층 바로 위, 또는 NPD를 포함하는 상기 유기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층 바로 위에 배치된다.

[0259] 따라서, 본 발명의 상기 광전자 소자는 다음 층들을 다음 순서로 포함할 수 있다:

[0260] · 전하 운송 물질(일반적으로 여기 설명된 대로 p-형 물질, 예를 들면 폴리TPD, NPD, 폴리TPD 및 NPD, 또는 산화니켈; 하지만 대안적으로 n-형 물질일 수 있음)을 포함하는 층;

[0261] · 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 결정질 A/M/X 물질의 층.

[0262] 본 발명의 상기 광전자 소자는 제1 전극을 더 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 상기 광전자 소자는 다음 층들을 다음 순서로 포함할 수 있다:

[0263] · 일반적으로 애노드인, 제1 전극. 이는 일반적으로 투명 전극이다. 상기 제1 전극은 일반적으로 투명 전도성 산화물을 포함한다.

[0264] · 전하 운송 물질(일반적으로 여기 설명된 대로 p-형 물질, 예를 들면 폴리TPD, NPD, 폴리TPD 및 NPD, 또는 산화니켈; 하지만 대안적으로 n-형 물질일 수 있음)을 포함하는 층;

[0265] · 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 결정질 A/M/X 물질의 층.

[0266] 한 실시예에서, 상기 광전자 소자는 여기 설명되었듯이 전하 운송 물질을 포함하는 두 층을 포함한다. 상기 두 층은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층 위와 아래에 각각 배치된다. 일반적으로, 상기 두 층 중 하나는 n-형 층이고 나머지 하나는 p-형 층이다. 따라서, 일반적으로, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 중 하나는 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는데, 이는 여기 설명된 상기 p-형 물질 중 어느 것일 수 있다(예를 들면 폴리TPD, NPD, 폴리TPD 및 NPD(예를 들면, 상기 폴리TPD 및 상기 NPD를 각각 포함하는 두 서브-층에서), 또는 산화 니켈을 포함할 수 있다), 및 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 중 나머지 하나는 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는데, 이는 여기 설명된 상기 n-형 물질 중 어느 것일 수 있다(예를 들면 PCBM 또는 산화 티타늄을 포함한다). 따라서, 본 발명의 상기 광전자 소자는 다음 층들을 다음 순서로 포함할 수 있다:

[0267] · 전하 운송 물질(일반적으로 여기 설명되었듯이 p-형 물질, 하지만 대안적으로 n-형 물질일 수 있다)을 포함하는 층;

[0268] · 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 결정질 A/M/X 물질의 층;

[0269] · 전하 운송 물질(일반적으로 여기 설명되었듯이 p-형 물질, 하지만 대안적으로 n-형 물질일 수 있다)을 포함하는 층

[0270] 본 발명의 상기 광전자 소자는 일반적으로 제1 전극 및 제2 전극을 더 포함할 수 있다.

[0271] 상기 제1 전극은 금속(예를 들면 은, 금, 알루미늄 또는 텅스텐), PEDOT:PSS와 같은 유기 전도성 물질, 또는 투명 전도성 산화물(예를 들면 플루오린 도핑된 산화 주석(FTO), 알루미늄 도핑된 산화 주석(AZO) 또는 인듐 도핑된 산화 주석(ITO))을 포함할 수 있다. 일반적으로 상기 제1 전극은 투명 전극이고, 일반적으로 이는 상기 애노드이다. 따라서, 상기 제1 전극은 일반적으로 상기 애노드이다(그리고 상기 제2 전극은 일반적으로 상기 캐소드이다). 따라서, 상기 제1 전극은 일반적으로 투명 전도성 산화물, 바람직하게는 FTO, ITO 또는 AZO를 포함한다. 제1 전극의 상기 층의 두께는 일반적으로 10 nm 내지 1000 nm, 보다 일반적으로 40 내지 400nm이다.

[0272] 상기 제2 전극은 위에서 상기 제1 전극에 대해 정의된 대로일 수 있는데, 예를 들면, 상기 제2 전극은 금속(예를 들면 은, 금, 알루미늄 또는 텅스텐), PEDOT:PSS와 같은 유기 전도성 물질, 또는 투명 전도성 산화물(예를 들면 플루오린 도핑된 산화 주석(FTO), 알루미늄 도핑된 산화 주석(AZO) 또는 인듐 도핑된 산화 주석(ITO))을 포함할 수 있다. 하지만, 일반적으로, 상기 제2 전극은 금속, 예를 들면 원소 금속을 포함하거나 필수적으로 구성된다. 따라서, 상기 제2 전극은 일반적으로 상기 캐소드이다(그리고 상기 제1 전극은 일반적으로 상기 애노드이다). 상기 제2 전극 물질이 포함하거나 필수적으로 구성되는 금속의 예는 은, 금, 구리, 알루미늄, 백금, 팔라듐 또는 텅스텐을 포함한다. 상기 제2 전극은 진공 증착에 의해 배치될 수 있다. 제2 전극 물질의 상기 층의 두께는 일반적으로 10 nm 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 150nm이다.

[0273] 상기 제2 전극(일반적으로 상기 캐소드)는 선택적으로 금속/산화금속을 포함하는 추가 층, 일반적으로 크롬과 산화 크롬(III)(Cr/Cr_2O_3)의 혼합물을 포함하는 층을 포함할 수 있다. 상기 Cr/Cr_2O_3 층의 두께는 일반적으로 1 내지 10nm이다.

[0274] 일반적으로, 상기 광전자 소자는 여기 설명된 대로 전하 운송 물질을 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다. 일반적으로, 이는 여기 설명된 대로 전하 운송 물질을 포함하는 두 층(즉, 둘 이상의 층)을 포함한다. 상기 두 층은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층 위와 아래에 각각 배치된다. 위에서 논의되었듯이, 일반적으로 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 중 하나는 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는데, 이는 여기 설명된 상기 p-형 물질 중 어느 것일 수 있다(예를 들면 폴리TPD, NPD, 폴리TPD 및 NPD(예를 들면, 상기 폴리TPD 및 상기 NPD를 각각 포함하는 두 서브-층에서), 또는 산화 니켈을 포함할 수 있다), 및 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 중 나머지 하나는 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는데, 이는 여기 설명된 상기 n-형 물질 중 어느 것일 수 있다(예를 들면 PCBM 또는 산화 티타늄을 포함한다). 여기 설명되었듯이, 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층 상에 배치되고, 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 상에 배치된다. 따라서, 본 발명의 상기 광전자 소자

는 다음 층들을 다음 순서로 포함할 수 있다:

[0275] · 일반적으로 애노드인, 제1 전극. 상기 제1 전극은 일반적으로 투명 전도성 산화물, 예를 들면, FTO를 포함한다.

[0276] · 전하 운송 물질을 포함하는 층(이는 일반적으로 여기 정의된 대로 p-형 물질이고, 예를 들면 폴리TPD:F4-TCNQ, 또는 NPD, 또는 폴리TPD:F4-TCNQ 및 NPD 둘 다(예를 들면, 상기 폴리TPD:F4-TCNQ 및 상기 NPD 2를 각각 포함하는 2개의 서브-층에서), 또는 산화니켈을 포함하지만, 대안적으로 n-형 물질일 수 있음);

[0277] · 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 여기 설명되었듯이 결정질 A/M/X 물질의 층;

[0278] · 전하 운송 물질을 포함하는 층(이는 일반적으로 여기 정의된 대로 n-형 물질이고, 예를 들면 PCBM을 포함하거나 PCBM과 BCP모두를 포함(예를 들면, 상기 PCBM과 상기 BCP을 각각 포함하는 2개의 서브-층에서)하지만, 만일 전하 운송 물질을 포함하는 나머지 하나의 층이 n-형 물질이면 이는 대안적으로 p-형 물질일 수 있음);

[0279] · 일반적으로 캐소드인, 제2 전극. 상기 제1 전극은 일반적으로 금속 원소를 포함한다.

[0280] 본 발명의 상기 광전자 소자는 p-i-n(positive-intrinsic-negative) 구조 또는 n-i-p(negative-intrinsic-positive) 구조를 가질 수 있다. p-i-n(positive-intrinsic-negative) 구조에서, 결정질 A/M/X 물질의 상기 층은 p-형 층 상에 증착되고, 상기 n-형 층은 결정질 A/M/X 물질의 상기 층의 꼭대기에 증착된다. 일반적으로, 빛은 p-형 층이 있는 쪽, 즉, 상기 p-형 층이 상기 투명 전극(일반적으로 상기 애노드)상에 배치된 쪽으로부터 소자로 들어간다.

[0281] n-i-p(negative-intrinsic-positive) 구조에서, 결정질 A/M/X 물질의 상기 층은 n-형 층 위에 증착되고, 상기 p-형 층은 결정질 A/M/X 물질의 상기 층의 꼭대기에 증착된다. 일반적으로, 빛은 n-형 층이 있는 쪽, 즉, 상기 n-형 층이 상기 제1, 투명 전극(일반적으로 상기 애노드)상에 배치된 쪽으로부터 상기 n-i-p 소자로 들어간다. 하지만, 제2 전극이 반투명인 경우라면, 빛은 n-i-p 셀 구조에서 상기 p-형 층을 통해 입사될 수 있다.

[0282] 일반적으로, 본 발명의 상기 광전자 소자는 p-i-n(positive-intrinsic-negative) 구조를 가진다. 따라서, 상기 광전자 소자는 상기 정공 운송(p-형) 물질(여기 어느곳에서나 추가로 정의될 수 있다)을 포함하는 층을 포함할 수 있는데, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층 위에 배치되고, 다음을 추가로 포함할 수 있다:

[0283] 투명 전도성 산화물을 포함하는 제1 전극 - 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제1 전극 사이에 배치됨 -;

[0284] 전자 운송(n-형) 물질(여기 어디에서나 추가로 정의될 수 있음)을 포함하는 층; 및

[0285] 원소 형태의 금속을 포함하는 제2 전극 - 상기 전자 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치됨 -을 더 포함하는, 광전자 소자.

[0286] 위에서 설명된 상기 광전자 소자는 위에서 설명된 상기 층들 사이에 배치된 하나 이상의 추가 층을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들면,상기 광전자 소자는 상기 제1 전극과 전하 운송 물질의 상기 층 사이에 배치된 하나 이상의 추가 층을 포함할수 있다. 상기 광전자 소자는 전하 운송 물질의 상기 층들 중 하나와 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층 사이에 배치된 하나 이상의 추가 층을 포함할수 있다. 상기 광전자 소자는 전하 운송 물질의 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치된 하나 이상의 추가 층을 포함할수 있다.

[0287] 예를 들면, 상기 광전자 소자는 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 하나 이상의 추가 층, 또는 하나 이상의 버퍼 층을 포함할 수 있다. 일반적으로 그러한 층들은 전하 운송 물질(일반적으로 전자 운송 물질)을 포함하는 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치된다. 이 경우, 전자 운송 물질을 포함하는 상기 추가 층들은 여기 설명되었듯이 전자 운송 물질을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 전자 전송 물질은 유기 전자 전송 물질, 예를 들면 풀러렌 또는 풀러렌 유도체(예를 들면, C_{60}, C_{70}, 페닐-C_{61}-부티르산 메틸 에스테르(PCBM), $PC_{71}BM$(즉, 페닐 C_{71} 부티르산 메틸 에스테르), 비스[C_{60}]BM (즉, 비스-C_{60} 부티르산 메틸 에스테르), 및 1',1'',4',4''-테트라히드로-디[1,4]메타노나프탈레노[1,2:2',3',56,60: 2'',3''][5,6]풀러렌-C_{60}(ICBA)), 페릴렌 또는 이의 유도체를 포함하는 유기 전자 운송 물질, 폴리{[N,NO-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1 ,4,5,8-비스(디카르복스이미드)-2,6-디일]-alt-5,50-(2,20-비티오펜)}(P(NDI_2OD-T2)) 또는 바소쿠프로인(BCP)이다. 바람직하게는, 상기 광전자 소자는 전하 운송 물질(일반적으로 전자 운송 물질)을 포함하는 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치되는 버퍼 층

을 포함한다. 바람직하게는, 상기 버퍼 층은 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP)을 포함한다.

[0288] 따라서, 본 발명은 일반적으로 상기 제2 전극과 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층 사이; n-형 층과 버퍼 층, 또는 두 n-형 층들 사이의 두 층을 사용한다. 따라서, 한 실시예에서, 본 발명의 상기 광전자 소자는 다음 층들을 다음 순서로 포함하는데, 선호되는 것은 p-i-n 소자를 반영한다:

[0289] · 일반적으로 애노드인, 제1 전극. 이는 일반적으로 투명 전극이다. 상기 제1 전극은 여기 설명되었듯이 투명 전도성 산화물, 예를 들면 FTO, ITO 또는 AZO를 포함한다. 종종, 상기 투명 전도성 산화몰은 유리 위에 배치된다;

[0290] · 일반적으로 폴리TPD(바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ), NPD, 폴리 TPD 및 NPD(바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ 및 NPD), 또는 산화니켈을 포함하는, 정공 운송(p-형) 물질의 층;

[0291] · 일반적으로 아래에 설명되었듯이 화학식 I, IA 또는 ID의 화합물을 포함하고, 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 여기 설명되었듯이 결정질 A/M/X 물질의 층;

[0292] · 바람직하게는 PCMB을 포함하는 전자 운송(n-형) 물질의 층;

[0293] · 선택적 버퍼 층 또는 전자 운송(n-형) 물질의 추가 층; 이는 바람직하게는 바소쿠프로인(BCP)을 포함하는 층이다;

[0294] · 일반적으로 캐소드인, 제2 전극. 상기 제2 전극은 바람직하게는 금속, 예를 들면, Au, 또는 Cr, 또는 Au 및 Cr을 포함한다. 일반적으로, 금속 원소를 포함한다. 상기 제2 층은 크롬과 산화 크롬(III)(Cr/Cr_2O_3)의 혼합물을 포함한다. 상기 제2 층은 Au 및 크롬과 산화 크롬(III)(Cr/Cr_2O_3)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0295] 일반적으로, 상기 정공 운송(p-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 일반적으로, 상기 전자 운송(n-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층은 상기 전자 운송(n-형) 물질과 제1 평면 이종접합 및 상기 정공 운송(p-형) 물질과 제2 평면 이종접합을 형성한다.

[0296] 한 실시예에서 본 발명의 상기 광전자 소자는 p-i-n 소자에서 다음 층들을 다음 순서로 포함한다:

[0297] · 일반적으로 투명 전도성 산화물, 예를 들면 FTO, ITO 또는 AZO를 포함하는 투명 애노드인 제1 전극. 바람직하게는, 상기 투명 전도성 산화몰은 유리 위에 배치된다;

[0298] · 일반적으로 폴리TPD(바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ), 폴리 TPD 및 NPD(바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ 및 NPD), 또는 산화니켈을 포함하는, 정공 운송(p-형) 물질의 층;

[0299] · 일반적으로 아래에 설명되었듯이 화학식 I, IA 또는 ID의 화합물을 포함하고, 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성된, 여기 설명되었듯이 결정질 A/M/X 물질의 층;

[0300] · 바람직하게는 PCMB을 포함하는 전자 운송(n-형) 물질의 층;

[0301] · 선택적 버퍼 층 또는 전자 운송(n-형) 물질의 추가 층; 이는 바람직하게는 바소쿠프로인을 포함하는 층이다;

[0302] · 일반적으로 금속 원소, 예를 들면 Au를 포함하는 캐소드인, 제2 전극. 일반적으로, Cr을 추가로 포함한다. 예를 들면, 상기 제2 전극은 크롬 및 산화 크롬(III)(Cr/Cr_2O_3)을 추가로 포함할 수 있다.

[0303] 일반적으로, 상기 정공 운송(p-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 일반적으로, 상기 전자 운송(n-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층은 상기 전자 운송(n-형) 물질과 제1 평면 이종접합 및 상기 정공 운송(p-형) 물질과 제2 평면 이종접합을 형성한다.

[0304] 본 발명의 상기 광전자 소자는 하지만 n-i-p(negative-intrinsic-positive) 구조를 가질 수 있다. 따라서, 상기 광전자 소자는 상기 전자 운송(n-형) 물질(여기 어느곳에서나 추가로 정의될 수 있는)을 포함하는 층을 포함할 수 있는데, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 전자 운송 물질을 포함하는 상기 층 위에 배치되고, 다음을 추가로 포함할 수 있다:

[0305] 투명 전도성 산화물을 포함하는 제1 전극 - 상기 전자-운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제1 전극 사이에 배치됨 -;

[0306] 정공 운송(p-형) 물질(여기 어디에서나 추가로 정의될 수 있음)을 포함하는 층; 및

[0307] 원소 형태의 금속을 포함하는 제2 전극 - 상기 정공 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 제2 전극 사이에 배치됨.

[0308] 다른 실시예에서, 본 발명의 상기 광전자 소자는 n-i-p 소자에서 다음 층들을 다음 순서로 포함한다:

[0309] · 일반적으로 투명 전도성 산화물, 예를 들면 FTO, ITO 또는 AZO를 포함하는 투명 애노드인 제1 전극. 바람직하게는, 상기 투명 전도성 산화물은 유리 위에 배치된다;

[0310] · 전자 운송(n-형) 물질의 층 - 여기 정의된 상기 전자 운송(n-형) 물질 중 어느 것, 특히 상기 바람직한 무기 n-형 물질 또는 상기 바람직한 유기 n-형 물질 중 어느 것일 수 있음 -;

[0311] · 일반적으로 아래에 설명되었듯이 화학식 I, IA 또는 ID의 화합물을 포함하고, 여기 설명되었듯이 이온성 고체로 변성되, 여기 설명되었듯이 결정질 A/M/X 물질의 층,;

[0312] · 정공 운송(p-형) 물질의 층 - 여기 정의된 상기 정공 운송(p-형) 물질 중 어느 것, 특히 상기 바람직한 무기 p-형 물질 또는 상기 바람직한 유기 p-형 물질 중 어느 것일 수 있음 -;

[0313] · 일반적으로 금속 원소, 예를 들면 Au를 포함하는 캐소드인, 제2 전극. 일반적으로, Cr을 추가로 포함한다. 예를 들면, 상기 제2 전극은 크롬 및 산화 크롬(III)(Cr/Cr203)을 추가로 포함할 수 있다.

[0314] 일반적으로, 상기 정공 운송(p-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 일반적으로, 상기 전자 운송(n-형) 물질의 상기 층은 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층과 평면 이종접합을 형성한다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체로 변성된 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 층은 상기 전자 운송(n-형) 물질과 제1 평면 이종접합 및 상기 정공 운송(p-형) 물질과 제2 평면 이종접합을 형성한다.

[0315] 본 발명의 상기 광전자 소자는 광기전 소자(예를 들면 태양 전지), 광다이오드, 광트랜지스터, 광전자증배관, 광저항 및 발광 소자일 수 있다.

[0316] 일반적으로, 본 발명의 상기 광전자 소자는 광기전 소자 또는 발광 소자다. 종종 광기전 소자다. 바람직하게는, 상기 광기전 소자는 p-i-n 평면 이종접합 광기전 소자다. 대안적으로, n-i-p 평면 이종접합 광기전 소자일 수 있다. 본 발명의 상기 광기전 소자는 태양 전지일 수 있다.

[0317] 본 발명의 상기 광기전 소자는 단일 접합 광기전 소자일 수 있다. 대안적으로, 직렬(tandem) 접합 또는 다중 접합 광기전 소자, 예를 들면 직렬 접합 또는 다중 접합 태양 전지일 수 있다. 본 발명의 직렬 접합 또는 다중 접합 광기전 소자에서, 여기 개시된 상기 A/M/X 기술은 최적화된 성능을 전달하기 위해 알려진 기술과 결합될 수 있다.

[0318] 일반적으로, 본 발병의 상기 광기전 소자가 직렬 접합 광기전 소자이면, 상기 소자는 추가 광활성 영역, 즉, 광을 흡수한 다음 자유 전하 캐리어를 생성할 수 있는 추가 영역을 추가로 포함한다. 상기 추가 광활성 영역은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전하 운송 물질(각각, 전자 및 정공 운송 물질)을 포함하는 상기 인접 층을 포함하는 영역이 아니다. 상기 추가 광활성 영역은 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전하(전자 및 정공) 운송 물질을 포함하는 상기 인접 층을 포함하는 영역의 바깥에 있다. 따라서, 여기 정의된 대로 본 발명의 상기 소자에서, 상기 추가 광활성 영역은 상기 제1 전극과 전하(전자 또는 정공) 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이, 또는 상기 제2 전극과 전하(정공 또는 전자) 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 상기 광기전 소자가 다중 접합 광기전 소자이면, 상기 소자는 복수의 추가 광활성 영역을 추가로 포함한다. 여기 정의된 대로 본 발명의 상기 소자에서, 상기 추가 광활성 영역 각각은 상기 제1 전극과 전하(전자 또는 정공) 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이, 또는 상기 제2 전극과 전하(정공 또는 전자) 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치될 수 있다.

[0319] 일반적으로, 상기 또는 각 추가 광활성 영역은 반도체 물질의 층을 하나 이상 포함한다. 상기 반도체 물질은 예를 들면 실리콘을 포함할 수 있다. 예를 들면 결정질 실리콘을 포함할 수 있다. 대안적으로, 예를 들면, 상기 반도체 물질은 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 아연 주석, 셀렌화 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 인

듐 갈륨, 디셀렌화 구리 인듐 갈륨 또는 셀렌화 구리 인듐을 포함할 수 있다.

[0320] 따라서, 예를 들면, 본 발명의 상기 광기전 소자가 직렬 접합 광기전 소자이면, 상기 추가 광활성 영역은 통상의 실리콘 태양 전지일 수 있다. 상기 추가 광활성 영역은 예를 들면 결정질 실리콘 또는 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 아연 주석, 셀렌화 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 인듐 갈륨, 디셀렌화 구리 인듐 갈륨 또는 셀렌화 구리 인듐과 같은 다른 박막 기술을 포함할 수 있는 통상의 박막 태양 전지일 수 있다. 상기 추가 광활성 영역은 바람직하게는 실리콘 서브셀이다.

[0321] 본 발명의 상기 광기전 소자가 다중 접합 광기전 소자이면, 상기 추가 광활성 영역 중 하나 이상은 통상의 실리콘 태양 전지일 수 있다. 상기 추가 광활성 영역들 중 하나 이상은 예를 들면 결정질 실리콘 또는 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 아연 주석, 셀렌화 황화 구리 아연 주석, 셀렌화 구리 인듐 갈륨, 디셀렌화 구리 인듐 갈륨 또는 셀렌화 구리 인듐과 같은 다른 박막 기술을 포함할 수 있는 통상의 박막 태양 전지일 수 있다. 바람직하게는, 상기 추가 광활성 영역 중 하나 이상은 실리콘 서브셀이다.

[0322] 한 바람직한 실시예에서, 하지만, 본 발명의 상기 광전자 소자는 발광 소자다. 예를 들면 발광다이오드일 수 있다.

[0323] **반대 음이온의 위치**

[0324] 상기 반대 음이온은 (a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내, (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이, 및/또는 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다.

[0325] 한 실시예에서, 상기 반대 음이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다. 다른 실시예에서, 상기 반대 음이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이에 존재한다. 다른 실시예에서 상기 반대 음이온은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다.

[0326] 예를 들면, 상기 반대 음이온은: (a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내 및 (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이에 존재할 수 있다. 상기 반대 음이온은: (a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 상기 반대 음이온은: (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 상기 반대 음이온은 (a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내, (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다.

[0327] 일반적으로, 상기 반대 음이온의 일부 또는 모두는: (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 상기 반대 음이온의 일부는: (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 상기 반대 음이온 모두는: (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 (c) 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다.

[0328] 일반적으로, 상기 반대 음이온의 일부 또는 모두는 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다. 예를 들면, 상기 반대 음이온의 일부는 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 예를 들면, 상기 반대 음이온 모두는 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다.

[0329] 일반적으로, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내에 존재한다. 일반적으로 상기 결정질 A/M/X 물질은 상기 결정질 A/M/X 물질의 결정체 및 상기 결정체 사이의 결정립계를 포함하는 다결정질 A/M/X 물질이고, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 결정체 사이의 결정립계 및 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면상에 존재한다.

[0330] 일반적으로, 상기 반대 음이온의 일부 또는 모두는 상기 결정질 A/M/X 물질 내에 존재하지 않는다. 예를 들면, 상기 반대 음이온 중 하나 이상은 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면상에 존재할 수 있다. 예를 들면, 상기 반대 음이온 모두는 상기 결정질 A/M/X 물질의 바깥 표면상에 존재할 수 있다. 따라서, 상기 반대 음이온은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 상기 벌크 물질 내에 존재하지 않을 수 있고, 예를 들면, 상기 전하 운송 물질과의 인터페이스에 존재할 수 있다.

[0331] 위에서 논의되었듯이, 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 여기 설명되었듯이, 전자 운송(n-형) 물질의 층, 또는 여기 설명되었듯이, 정공 운송(p-형) 물질의 층일 수 있다. 일반적으로, 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 정공 운송(p-형) 물질의 층이다. 따라서, 일반적으로 상기 전하 운송 물질은 정공 운송(p-형) 물질이다. 일반적으로, 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 예를 들면 폴리TPD:F4-TCNQ 또는 산화니켈의 컴팩트 층일 수 있는, 폴리TPD, 또는 산화니켈을 포함한다. 일반적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층에 바로 배치됨으로써, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 물리적으로 접촉 상태이다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 폴리TPD(바람직하게는 폴리TPD:F4-TCNQ)를 포함하는 층 상에 바로 배치될 수 있다.

[0332] 따라서, 상기 반대 음이온은 (a) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 내, (b) 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 상기 정공 운송(p-형) 물질 - 바람직하게는 폴리TPD 또는 산화니켈을 포함하는 -을 포함하는 상기 층 사이, 및/또는 (c) 상기 정공 운송(p-형) 물질 - 바람직하게는 폴리TPD 또는 산화니켈을 포함하는 -을 포함하는 상기 층 내에 존재할 수 있다. 상기 이온성 고체는 상기 결정질 A/M/X 물질과 상기 정공 운송(p-형) 물질 사이의 인터페이스에 향상된 상호작용을 제공함으로써 V_{OC}, $_{FF}$(fill factor) 및 효율(PCE)를 향상시킨다고 생각되었다.

[0333] **제2 이온 화합물로 추가 처리**

[0334] 본 발명의 상기 광전자 소자는 제2 이온성 화합물을 더 포함할 수 있는데, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 이온성 고체와 다른 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염이다. 상기 제2 이온성 화합물은 일반적으로 실온에서 고체 상태이다. 일반적으로 50 ° C 및 50 ° C 미만의 온도에서 고체 상태이다. 다른 말로, 상기 제2 이온성 화합물은 일반적으로 50 ° C보다 높은 녹는점을 가진다. 종종, 상기 제2 이온성 화합물은 100 ° C 및 100 ° C 미만의 온도에서 고체 상태이다. 다른 말로, 상기 제2 이온성 화합물은 일반적으로 100 ° C보다 높은 녹는점을 가진다. 상기 제2 이온성 화합물은 상기 제2 이온성 화합물이 본 발명의 상기 광전자 소자에 존재할 때 본 발명의 상기 광전자 소자에 존재하는 상기 이온성 고체와 다르다면 상기 이온성 고체에 대해 여기 어느곳에나 추가로 정의된 대로일 수 있다. 일반적으로, 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온, 상기 반대 음이온, 또는 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온 모두는 상기 이온성 고체의 그것들과 다르다.

[0335] 종종, 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온은 상기 이온성 고체의 그것과 다르다.

[0336] 예를 들면, 본 발명의 상기 광전자 소자는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염인 제2 이온성 화합물을 더 포함할 수 있는데, 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온은 화학식 II의 이미늄 양이온(예를 들면 N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-N-디이소프로필아미늄)이고 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 화학식 III의 이미다졸륨 양이온 또는 화학식 IV의 트리아졸륨 양이온이다.

[0337] 대안적으로, 예를 들면, 본 발명의 상기 광전자 소자는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염인 제2 이온성 화합물을 더 포함할 수 있는데, 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온은 화학식 IV의 트리아졸륨 양이온(예를 들면 6 ,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸륨)이고 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 화학식 III의 이미다졸륨 양이온이다.

[0338] 종종, 상기 제2 이온성 화합물의 상기 반대 음이온은 상기 이온성 고체의 그것과 같다. 이는 종종 동일한 다원자 반대 음이온, 예를 들면 동일한 붕산염 반대 음이온이다. 이는 종종 테트라플루오로붕산염이다.

[0339] 상기 제2 이온성 화합물은 일반적으로 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치된다. 따라서, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전하 운송 물질을 포함하는 층 사이에 배치될 수 있다. 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 여기 어느 것에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다; 일반적으로 여기 설명되었듯이 정공 운송(p-형) 물질, 예를 들면 폴리TPD, NPD, 폴리TPD 및 NPD, 또는 산화니켈을 포함한다; 하지만 대안적으로 전자 운송(n-형) 물질, 예를 들면 PCBM을 포함할 수 있다.

[0340] 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층의 어느 한 면에, 또는 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 층의 양면(즉, "위" 및 "아래" 모두)에 배치될 수 있다. 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전하 운송 물질을 푸함하는 상기 A/M/X 물질의 어느 한 면의 상기 두 층 사이의 양쪽 인터페이스에 배치될 수 있다. 따라서, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전

자 운송(n-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이 및 상기 결정질 A/M/X 물질과 상기 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이의 인터페이스에 배치될 수 있다. 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치된 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치된 상기 제2 이온성 화합물과 같거나 다를 수 있다.

[0341] 따라서, 상기 광전자 소자는 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 정공 운송(p-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치된 제1 제2 이온성 화합물과 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층과 전자 운송(n-형) 물질을 포함하는 상기 층 사이에 배치된 제2 제2 이온성 화합물을 포함할 수 있는데, 상기 제1 및 제2 제2 이온성 화합물은 같거나 다르다.

[0342] **A/M/X 물질**

[0343] 본 발명의 상기 광전자 소자는 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 층을 포함하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이다. a는 종종 1에서 4 사이의 숫자이고, b는 종종 1에서 3 사이의 숫자이고, c는 종종 1에서 8 사이의 숫자이다.

[0344] a, b 및 c 각각은 정수이거나 정수가 아닐 수 있다. 예를 들면, a, b 또는 c는 정수가 아닐 수 있고 상기 화합물은 상기 결정 격자가 완전히 채워지지 않는 공극(vacancies)을 가지는 구조를 채택할 수 있다. 본 발명의 방법은 생성물의 화학량론에 대해 매우 우수한 제어를 제공하고 따라서 a, b 또는 c가 정수가 아닌 구조를 형성하는 데 아주 적합하다(예를 들면 상기 A, M 또는 X 사이트 중 하나 이상의 공극을 가지는 구조). 따라서, 일부 실시예에서, a, b 또는 c는 정수가 아닌 값이다. 예를 들면, a, b 및 c 중 하나는 정수가 아닌 값일 수 있다. 한 실시예에서, a는 정수가 아닌 값이다. 다른 실시예에서, b는 정수가 아닌 값이다. 또 다른 실시예에서, c는 정수가 아닌 값이다.

[0345] 다른 실시예에서, a, b 및 c 각각은 정수 값이다. 따라서, 일부 실시예에서, a는 1에서 6 사이의 정수이고; b는 1에서 6 사이의 정수이고; c는 1에서 18 사이의 정수이다. a는 종종 1에서 4 사이의 정수이고, b는 종종 1에서 3 사이의 정수이고, c는 종종 1에서 8 사이의 정수이다.

[0346] 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서, 일반적으로: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는데, 그 A 양이온은 예를 들면 알칼리 금속 양이온 또는 유기 단양이온 중에서 선택될 수 있고; [M]은 Pd^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ge^{4+}, Te^{4+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, 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+}, 바람직하게는 Sn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ge^{2+}, 및 Ni^{2+}; 특히 바람직하게는 Pb^{2+} 및 Sn^{2+}; 중에서 선택된 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온(예를 들면, Cl-, Br- 및 I-), O_2-, S_2-, Se_2- 및 Te_2- 중에서 선택된 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 4 사이의 숫자이고; b는 1에서 3 사이의 숫자이고; c는 1에서 8 사이의 숫자이다.

[0347] 종종, 상기 화합물 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 는 상기 메틸암모늄 양이온을 포함하지 않거나(즉, 메틸암모늄이 없음) 소량의 메틸암모늄만 포함한다. 여기서, "소량"의 메틸암모늄은, 만일 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율(molar fraction)이 [A]의 15% 미만이면, 일반적으로 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상기 화합물의 [A]가 메틸암모늄 및 메틸암모늄 이외의 하나 이상의 A 양이온으로 구성됨을 의미한다. 바람직하게는 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율은 [A]의 10% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 5% 미만이고, 예를 들면 [A]의 2% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 1% 미만이다. 따라서, 소량의 메틸암모늄을 함유하는 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물은 화학식 $[(CH_3CH_3)_x(A')_{1-x}]_a[M]_b[X]_c$의 화합물인데, (A')는 메틸암모늄이 아닌 하나 이상의 A 양이온을 나타내고, x는 0.15 미만, 바람직하게는 0.10 미만, 예를 들면 0.05 미만, 보다 바람직하게는 0.02 미만, 예를 들면 0.01 미만이다. 일반적으로 상기 화합물 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 는 상기 메틸암모늄 양이온을 포함하지 않는데, 즉, 메틸 암모늄이 없다.

[0348] 바람직하게는 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 페로브스카이트를 포함한다. 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기

화합물은 종종 금속 할로겐화 페로브스카이트를 포함한다.

[0349] [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함한다. [M]은 둘 이상의 다른 M 양이온을 포함할 수 있다. [M]은 하나 이상의 단양이온, 하나 이상의 쌍양이온, 하나 이상의 삼양이온 또는 하나 이상의 사양이온을 포함할 수 있다.

[0350] 일반적으로, 상기 하나 이상의 M 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+}, Eu^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Pd^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ge^{4+} 또는 Te^{4+} 중에서 선택된다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 M 양이온은 Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ge^{2+} 또는 Sn^{2+} 중에서 선택된다.

[0351] 일반적으로, [M]은 하나 이상의 금속 또는 준금속 쌍양이온을 포함한다. 예를 들면, 각 M 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+}, 바람직하게는 Sn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ge^{2+}, 및 Ni^{2+}; 바람직하게는 Sn^{2+} and Pb^{2+} 중에서 선택된다. 일부 실시예에서, [M]은 두 다른 M 양이온을 포함하는데, 일반적으로 상기 양이온은 Sn^{2+} 및 Pb^{2+}, 바람직하게는 Pb^{2+}이다.

[0352] 일반적으로, 상기 하나 이상의 A 양이온은 단양이온이다. [A] 는 일반적으로 하나 이상의 A 양이온을 포함하는데 이는 유기 및/또는 무기 단양이온일 수 있다. 일반적으로, [A]는 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함한다. 예를 들면, [A]는 유기 및/또는 무기 단양이온일 수 있는 둘 이상의 A 양이온, 또는 유기 및/또는 무기 단양이온일 수 있는 셋 이상의 A 양이온을 포함할 수 있다. 따라서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 혼합 양이온 페로브스카이트일 수 있다. [A]는 유기 양이온인 하나 이상의 A 양이온과 무기 양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함할 수 있다. [A]는 모두 유기 양이온인 둘 이상의 A 양이온을 포함할 수 있다. [A]는 모두 무기 양이온인 둘 이상의 A 양이온을 포함할 수 있다. 한 실시예에서, [A]는 모두 유기 양이온인 두 A 양이온과 무기 양이온인 한 A 양이온을 포함한다.

[0353] A 종이 무기 단양이온이면, A는 일반적으로 알칼리 금속 단양이온(즉, 주기율표의 1족에서 발견되는 금속의 단양이온), 예를 들면 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, R^{b+}, Cs^{+}, 예를 들면 Cs^{+} 또는 R^{b+}이다. 일반적으로, [A]는 하나 이상의 유기 단양이온을 포함한다. A 종이 유기 단양이온이면, A는 일반족으로 암모늄 양이온, 예를 들면 메틸암모늄, 또는 이미늄 양이온, 예를 들면 포름아미디뮴이다.

[0354] 따라서, 일반적으로 각 A 양이온은 다음 중에서 선택된다: 알칼리 금속 양이온, 예를 들면 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, R^{b+}, Cs^{+}; 화학식 $[R^{1}R^{2}R^{3}R^{4}N]^{+}$인 양이온, R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4} 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴로부터 독립적으로 선택되고, R^{1}, R^{2}, R^{3} 및 R^{4} 중 적어도 하나는 수소가 아님; 화학식 $[R_5R_6N=CH-NR_7R_8]^{+}$인 양이온, R_5, R_6, R_7 및 R_8 각각은 수소, 비치환 또는 치환된 C_{1-20} 알킬, 및 비치환 또는 치환된 C_{6-12} 아릴로부터 독립적으로 선택됨; 및 C_{1-10} 알킬암암모늄, C_{2-10} 알케닐암모늄, C_{1-10} 알킬이미늄, C_{3-10} 시클로알킬암모늄 및 C_{3-10}시클로알킬이미늄, 이들 각각은 비치환되거나 아미노, C_{1-6} 알킬아미노, 이미노, C_{1-6} 알킬이미노, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{3-6} 시클로알킬 및 C_{6-12} 아릴 중에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환됨.

[0355] 예를 들면, 각 A 양이온은 Cs^{+}, R^{b+}, 메틸암모늄 $[(CH_3CH_3)^{+}]$, 에틸암모늄 $[(CH_3CH_2NH_3)^{+}]$, 프로필암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 부틸암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 펜틸암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 헥실암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 헵틸암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 옥틸암모늄 $[(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)^{+}]$, 테트라메틸암모늄 $[(N(CH_3)_4)^{+}]$, 포름아미디늄 $[(H_2NC(H)=NH_2)^{+}]$, 1-아미노에탄-1-이미늄 $[(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^{+}]$ 및 구아니디늄 $[(H_2NC(NH_2)=NH_2)^{+}]$ 중에서 선택된다. 바람직하게는, 각 A 양이온은 Cs^{+}, R^{b+}, 메틸암모늄 $[(CH_3CH_3)^{+}]$, 에틸암모늄, 프로필암모늄, 부틸암모늄, 펜틸암모늄, 헥실암모늄, 헵틸암모늄, 옥틸암모늄, 포름아미디늄 및 구아니디늄 중에서 선택된다. 종종, 하지만, [A]는 메틸암모늄을 포함하지 않는다.

[0356] [A]는 일반적으로 하나, 둘 또는 세개의 A 단양이온을 포함한다. [A]는 메틸암모늄 [$(CH_3CH_3)^+$], 에틸암모늄 [$(CH_3CH_2NH_3)^+$], 프로필암모늄 [$(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$], 디메틸암모늄 [$(CH_3)_2NH^+$], 테트라메틸암모늄 [$(N(CH_3)_4)^+$], 포름아미디늄 [$(H_2N-C(H)=NH_2)^+$], 1-아미노에탄-1-이미늄 [$(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$], 구아니디늄 [$(H_2NC(NH_2)=NH_2)^+$], Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 선택된 단일 양이온을 포함할 수 있다. 예를 들면 [A]는 메틸암모늄 [$(CH_3CH_3)^+$]인 단일 양이온을 포함할 수 있다.-

[0357]

[0358] 대안적으로, [A]는 이 그룹, 예를 들면 Cs^+ 및 포름아미디늄 [$(H_2N-C(H)=NH_2)^+$], 또는 예를 들면 Cs^+ 및 R^{b+}, 또는 예를 들면 메틸암모늄 [$(CH_3CH_3)^+$] 및 포름아미디늄 [$(H_2N-C(H)=NH_2)^+$], 바람직하게는 Cs^+ 및 포름아미디늄 [$(H_2N-C(H)=NH_2)^+$] 중에서 선택된 두 개의 양이온을 포함할 수 있다. 종종, 하지만, [A]는 메틸암모늄을 포함하지 않는다.

[0359] 대안적으로, [A]는 이 그룹, 예를 들면 메틸암모늄 [$(CH_3CH_3)^+$], 포름아미디늄 [$(H_2N-C(H)=NH_2)^+$] 및 Cs^+ 중에서 선택된 세 개의 양이온을 포함할 수 있다. 종종, 하지만, [A]는 메틸암모늄을 포함하지 않는다. 따라서, [A]는 예를 들면 포름아미디늄 및 Cs^+를 포함하지만 메틸암모늄은 포함하지 않을 수 있다. [A]는 예를 들면 포름아미디늄과 Cs^+로만 구성될 수 있다.

[0360] 종종, [A]는 Cs^+와 포름아미디늄을 포함하며:

[0361] (i) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 메틸암모늄을 포함하지 않거나,

[0362] (ii) [A]에서 메틸암모늄의 몰 분율이 [A]의 15% 미만이면, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물의 [A]는 메틸암모늄, Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는, 광전자 소자. 바람직하게는 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율은 [A]의 10% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 5% 미만이고, 예를 들면 [A]의 2% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 1% 미만이다.

[0363] [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함한다. 일반적으로, [X]는 하나 이상의 할로겐화 음이온, 즉, F-, Br-, Cl- 및 I- 중에서 선택된 음이온을 포함한다. 일반적으로 각 X 음이온은 할로겐화물이다. [X]는 일반적으로 하나, 둘 또는 세 개의 X 음이온을 포함하고 이들은 일반적으로 Br-, Cl- 및 I- 중에서 선택된다.

[0364] X는 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함할 수 있다. 일반적으로, [X]는 둘 이상의 다른 할로겐화 음이온을 포함한다. [X]는 예를 들면 Cl과 Br, 또는 Br과 I, 또는 Cl과 I와 같은 두 X 음이온으로 구성된다. 따라서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 종종 혼합 할로겐화 페로브스카이트를 포함한다. [A]가 하나 이상의 유기 양이온을 포함하면, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 유기-무기 금속 할로겐화 페로브스카이트일 수 있다.

[0365] 일반적으로, 상기 하나 이상의 A 양이온은 단양이온이고, 상기 하나 이상의 M 양이온은 쌍양이온이고, 상기 하나 이상의 X 음이온은 하나 이상의 할로겐화 음이온이다.

[0366] 종종, [A]는 여기 설명되었듯이 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]는 여기 설명되었듯이 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함한다. 일부 실시예에서, [A]는 여기 설명되었듯이 셋 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]는 여기 설명되었듯이 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함한다.

[0367] 종종, I 및 Br을 포함한다. 일부 실시예서, [X]는 I와 Br을 포함하는데, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서 I대 B의 몰비율은 9:1 미만, 바람직하게는 7:1 미만, 보다 바람직하게는 4:1이하이다. [X]는 I 및 Br로만 구성될 수 있다. 따라서, [X]는 I 및 Br로만 구성될 수 있고 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서 I대 B의 몰비율은 9:1 미만, 바람직하게는 7:1 미만, 보다 바람직하게는 4:1이하일 수 있다.

[0368] 종종, [X]는 I와 Br을 포함하는데, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서 I대 B의 몰비율은 9:1 미만, 바람직

하게는 7:1 미만, 보다 바람직하게는 4:1이하이고, [A]는 Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는데:

[0369] (i) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 메틸암모늄을 포함하지 않거나,

[0370] (ii) [A]에서 메틸암모늄의 몰 분율이 [A]의 15% 미만이면, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물의 [A]는 메틸암모늄, Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는, 광전자 소자. 바람직하게는 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율은 [A]의 10% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 5% 미만이고, 예를 들면 [A]의 2% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 1% 미만이다.

[0371] 종종, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서, [X]는 $[Br_yI_{1-y}]$이고, 여기서 y는 0 초과 1 미만이므로, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 $[A]a[M]b[Br_yI_{1-y}]c$인 화합물이며, 여기서 [A], a, [M] 및 b는 본원에 정의된 대로이고 y는 0 초과이고 1 미만이다. 그러한 실시예에서, y는 0.10 초과 1 미만인 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, y는 0.15 초과 1 미만일 수 있다. 일반적으로, 예를 들면, y는 0.20이상 1미만, 예를 들면 y는 0.22이상 1미만, 또는 y는 0.23이상 1미만이다. y는 예를 들면 0.15에서 0.50, 예를 들면 0.20에서 0.40 또는 0.20에서 0.30일 수 있다.

[0372] 종종, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에서, [X]는 $[Br_yI_{1-y}]$이고, 여기서 y는 0.10 초과 1 미만, 바람직하게는 0.15 초과 1 미만, 보다 바람직하게는 0.20이상 1미만이고, [A]는 Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는데:

[0373] (i) 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 메틸암모늄을 포함하지 않거나,

[0374] (ii) [A]에서 메틸암모늄의 몰 분율이 [A]의 15% 미만이면, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물의 [A]는 메틸암모늄, Cs^+ 및 포름아미디늄을 포함하는, 광전자 소자. 바람직하게는 [A] 내의 상기 메틸암모늄의 몰분율은 [A]의 10% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 5% 미만이고, 예를 들면 [A]의 2% 미만이고, 보다 바람직하게는 [A]의 1% 미만이다.

[0375] 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 다음이 아닐 수 있다:

[0376] $[\{(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)_{0.83}(CH_3CH_3)_{0.17}\}_{0.95}Cs_{0.05}]Pb[Br_{0.1}I_{0.9}]_3$. 다른 말로, 상기 화합물은 $(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$이 아닐 수 있는데, FA는 포름아미디늄이고 MA는 메틸암모늄이다.

[0377] 일반적으로, a = 1, b = 1 및 c = 3이다. 따라서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 $[A][M][X]_3$인 화합물 일 수 있는데, [A], [M] 및 [X]는 여기 설명된 대로이다. 일반적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질은 다음을 포함한다: 화학식 (I)의 페로브스카이트:

[0378] $[A][M][X]_3$(I)

[0379] 여기서: [A]는 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다.

[0380] 일부 실시예에서, 상기 화학식 (I)의 페로브스카이트는 단일 A 양이온, 단일 M 양이온 및 단일 X 양이온을 포함한다. 즉, 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IA)의 페로브스카이트이다:

[0381] AMX_3(IA)

[0382] 여기서 A, M 및 X는 위에서 정의된 대로이다. 바람직한 실시예에서, A는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N\text{-}C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N\text{-}C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 선택된다; M은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+}이고 X는 Br-, Cl- 및 I- 중에서 선택된다.

[0383] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $APbI_3$, $APbBr_3$, $APbCl_3$, $ASnI_3$, $ASnBr_3$ 및 $ASnCl_3$ 중에서 선택된 화학식 (IA)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, A는 여기 설명되었듯이 양이온이다.

[0384] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $CH_3CH_3PbI_3$, $CH_3CH_3PbBr_3$, $CH_3CH_3PbCl_3$, $CH_3CH_3SnI_3$, $CH_3CH_3SnBr_3$, $CH_3CH_3SnCl_3$, $CsPbI_3$, $CsPbBr_3$, $CsPbCl_3$, $CsSnI_3$, $CsSnBr_3$, $CsSnCl_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)PbI_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)PbBr_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)PbCl_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)SnI_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)SnBr_3$ 및 $(H_2N-C(H)=NH_2)SnCl_3$, 특히 $CH_3CH_3PbI_3$ 또는 $CH_3CH_3PbBr_3$, 바람직하게는 $CH_3CH_3PbI_3$ 중에서 선택된 화학식 (IA)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있다.

[0385] 한 실시예에서 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IB)의 페로브스카이트이다:

[0386] $[A^{I}_{x}A^{II}_{1-x}]MX_3$(IB)

[0387] 여기서 A^{I} 및 A^{II}는 A에 대해 위에서 정의된 대로이고, 여기서 M 및 X는 위에서 정의된 대로이고, x는 0 초과 1 미만이다. 바람직한 실시예에서, A^{I} 및 A^{II}는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 각각 선택된다; M은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+}이고 X는 Br-, Cl- 및 I- 중에서 선택된다. A^{I} 및 A^{II}는 예를 들면 각각 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 및 Cs^+일 수 있거나, 각각 $(CH_3CH_3)^+$ 및 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$일 수 있다. 대안적으로, 이들은 각각 Cs^+ 및 R^{b+}일 수 있다. 바람직하게는, A^{I} 및 A^{II}는 각각 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 및 Cs^+일 수 있다.

[0388] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $(Cs_xRb_{1-x})PbBr_3$, $(Cs_xRb_{1-x})PbCl_3$, $(Cs_xRb_{1-x})PbI_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]PbCl_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]PbBr_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]PbI_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]PbCl_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]PbBr_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]PbI_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]PbCl_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]PbBr_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]PbI_3$,

[0389] $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]SnCl_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]SnBr_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]SnI_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]SnCl_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]SnBr_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]SnI_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]SnCl_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]SnBr_3$, 및 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]SnI_3$ 중에서 선택된 화학식 (IB)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, x는 0 초과 1 미만이고, 예를 들면 x는 0.01에서 0.99 사이 또는 0.05에서 0.95 사이 또는 0.1에서 0.9 사이일 수 있다.

[0390] 한 실시예에서, 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IC)인 페로브스카이트 화합물이다:

[0391] $AM[X^{I}_{y}X^{II}_{1-y}]_3$(IC)

[0392] 여기서 A 및 M은 위에서 정의된 대로이고, 여기서 XI 및 XII는 X와 관련하여 위에서 정의된 대로이고, y는 0 초과 1 미만이다. 바람직한 실시예에서, A는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R_b^+ 중에서 선택된다; M은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+}이고 X^{I} 및 X^{II}는 Br^-, Cl^- 및 I^- 중에서 각각 선택된다.

[0393] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $APb[Br_yI_{1-y}]_3$, $APb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $APb[I_yCl_{1-y}]_3$, $ASn[Br_yI_{1-y}]_3$, $ASn[Br_yCl_{1-y}]_3$, $ASn[I_yCl_{1-y}]_3$ 중에서 선택된 화학식 (IC)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, A는 여기 설명되었듯이 양이온이다. y는 0.01에서 0.99일 수 있다. 예를 들면, y는 0.05에서 0.95 또는 0.1에서 0.9일 수 있다.

[0394] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $CH_3NH_3Pb[Br_yI_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3Pb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3Pb[I_yCl_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3Sn[Br_yI_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3Sn[Br_yCl_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3Sn[I_yCl_{1-y}]_3$, $CsPb[Br_yI_{1-y}]_3$, $CsPb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $CsPb[I_yCl_{1-y}]_3$, $CsSn[Br_yI_{1-y}]_3$, $CsSn[Br_yCl_{1-y}]_3$, $CsSn[I_yCl_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Pb[Br_yI_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Pb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Pb[I_yCl_{1-}$

$_y]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Sn[Br_yI_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Sn[Br_yCl_{1-y}]_3$, 및$(H_2N-C(H)=NH_2)Sn[I_yCl_{1-y}]_3$ 중에서 선택된 화학식 (IC)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, y는 0 초과 1 미만이고 , 예를 들면 y는 0.01에서 0.99 또는 0.05에서 0.95 또는 0.1에서 0.9일 수 있다.

[0395] 바람직한 실시예에서, 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (ID)인 페로브스카이트다:

[0396] $[A^I_xA^{II}_{1-x}]M[X^I_yX^{II}_{1-y}]_3$(ID)

[0397] 여기서 A^I 및 A^{II}는 A에 대해 위에서 정의된 대로이고, 여기서 M은 위에서 정의된 대로이고, X^I 및 X^{II}는 X와 관련하여 위에서 정의된 대로이고 x와 y는 모두 0초과 1미만이다. 바람직한 실시예에서, A^I 및 A^{II}는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 각각 선택되고, 바람직하게는 AI와 AII는 각각 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 및 Cs^+이고; M은 Pb^{2+} 또는 Sn^{2+}이고 X^I 및 X^{II}는 Br-, Cl- 및 I- 중에서 각각 선택된다.

[0398] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $(Cs_xRb_{1-x})Pb(Br_yCl_{1-y})_3$, $(Cs_xRb_{1-x})Pb(Br_yI_{1-y})_3$, and $(Cs_xRb_{1-x})Pb(Cl_yI_{1-y})_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Pb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Pb[I_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Pb[I_yCl_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Pb[I_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Sn[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Sn[Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}]Sn[I_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Sn[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Sn[Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}]Sn[I_yCl_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Sn[Br_yI_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Sn[Br_yCl_{1-y}]_3$, 및 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Sn[I_yCl_{1-y}]_3$ 중에서 선택된 화학식 (ID)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, x와 y는 모두 0 초과 1 미만이고, 예를 들면 x와 y는 모두 0.01 에서 0.99 또는 0.05 에서 0.95 또는 0.1 에서 0.9일 수 있다.

[0399] $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$이 특히 바람직하다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 바람직하게는 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}]Pb[Br_yI_{1-y}]_3$인 화학식 (ID)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성되고, x와 y는 모두 0 초과 1 미만이고, 예를 들면 x와 y는 모두 0.01 에서 0.99 또는 0.05 에서 0.95 또는 0.1 에서 0.9일 수 있다. 종종, x는 0 초과 1 미만이고, y는 0.10 초과 1 미만이다. 예를 들면, x는 0 초과 1 미만일 수 있고, y는 0.15 초과 1 미만일 수 있다. 일반적으로, x는 0 초과 1 미만이고, y는 0.2 초과 1 미만이다. 종종, x는 0 초과 1 미만이고, y는 0.2 이상 1 미만이고, 예를 들면 y는 0.23 이상 1 미만일 수 있다. y는 예를 들면 0.15에서 0.40, 예를 들면 0.20에서 0.30일 수 있다.

[0400] $[(H_2N-C(H)=NH_2)_{0.83}Cs_{0.17}]Pb[Br_{0.23}I_{0.77}]_3$이 특히 바람직한 화학식 (ID)인 페로브스카이트 화합물이다. 따라서, 일반적으로, $[A]_a[M]_b[X]_c$ 는 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_{0.83}Cs_{0.17}]Pb[Br_{0.23}I_{0.77}]_3$이다. 다른 말로, 상기 결정질 A/M/X 물질은 바람직하게는 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_{0.83}Cs_{0.17}]Pb[Br_{0.23}I_{0.77}]_3$인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 구성된다.

[0401] 한 실시예에서 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IE)의 페로브스카이트이다:

[0402] $A[M^I_zM^{II}_{1-z}]X_3$(IE)

[0403] 여기서 M^I 및 M^{II}는 M에 대해 위에서 정의된 대로이고, 여기서 A 및 X는 위에서 정의된 대로이고, z는 0 초과 1 미만이다. 바람직한 실시예에서, A는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 선택된다; M^I 은 Pb^{2+} 이고 M^{II}는 Sn^{2+}이고; X는 Br^-, Cl^- 및 I^- 중에서 선택된다.

[0404] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}]Cl_3$, $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}]I_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-}$

$_z]Cl_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-z}]I_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}]Cl_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, 및 $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}]I_3$ 중에서 선택된 화학식 (IE)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, z는 0 초과 1 미만이고 , 예를 들면 z는 0.01에서 0.99 또는 0.05에서 0.95 또는 0.1에서 0.9일 수 있다.

[0405] 한 실시예에서 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IF)의 페로브스카이트이다:

[0406] $[A^I_xA^{II}_{1-x}][M^I_zM^{II}_{1-z}]X_3$(IF)

[0407] 여기서 A^I 및 A^{II}는 A에 대해 위에서 정의된 대로이고, M^I 및 M^{II}는 M에 대해 위에서 정의된 대로이고, X는 위에서 정의된 대로이고, x와 z는 모두 0 초과 1 미만이다. 바람직한 실시예에서, A^I 및 A^{II}는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 각각 선택된다; M^I 은 Pb^{2+} 이고 M^{II}는 Sn^{2+}이고; X는 Br^-, Cl^- 및 I^- 중에서 선택된다. AI 및 AII는 예를 들면 각각 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 및 Cs^+일 수 있거나, 각각 $(CH_3CH_3)^+$ 및 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$일 수 있다. 대안적으로, 이들은 각각 Cs^+ 및 R^{b+}일 수 있다.

[0408] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Cl_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]I_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Cl_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]I_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Cl_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]Br_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}]I_3$중에서 선택된 화학식 (IF)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, x와 z는 모두 0 초과 1 미만이고 , 예를 들면 x와 z는 각각 0.01에서 0.99 또는 0.05에서 0.95 또는 0.1에서 0.9일 수 있다.

[0409] 한 실시예에서, 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IG)인 페로브스카이트 화합물이다:

[0410] $A[M^I_zM^{II}_{1-z}][X^I_yX^{II}_{1-y}]_3$(IG)

[0411] 여기서, A는 위에서 정의된 대로이고, M^I 및 M^{II}는 M에 대해 위에서 정의된 대로이고, X^I 및 X^{II}는 X와 관련하여 위에서 정의된 대로이고 y와 z는 모두 0초과 1미만이다. 바람직한 실시예에서, A는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 선택된다; M^I 은 Pb^{2+} 이고 M^{II}는 Sn^{2+}이고; X^I 및 X^{II}는 Br-, Cl- 및 I- 중에서 각각 선택된다.

[0412] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $A[Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $A[Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, $A[Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$, 중에서 선택된 화학식 (IC)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, y와 z는 모두 0 초과 1 미만이고, A는 여기 설명되었듯이 양이온이다. y와 z는 각각 0.01에서 0.99일 수 있다. 예를 들면, y와 z는 각각 0.05 에서 0.95 또는 0.1 에서 0.9일 수 있다.

[0413] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, $CH_3NH_3[Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, $Cs[Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, 및 $(H_2N-C(H)=NH_2)[Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$ 중에서 선택된 화학식 (IG)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, y와 z는 모두 0 초과 1 미만이고, 예를 들면 y와 z는 각각 0.01에서 0.99 또는 0.05 에서 0.95 또는 0.1 에서 0.9일 수 있다.

[0414] 바람직한 실시예에서, 상기 페로브스카이트는 상기 화학식 (IH)인 페로브스카이트다:

[0415] $[A^I_xA^{II}_{1-x}]\ [M^I_zM^{II}_{1-z}]\ [X^I_yX^{II}_{1-y}]_3$(IH)

[0416] 여기서 A^I 및 A^{II}는 A에 대해 위에서 정의된 대로이고, M^I 및 M^{II}는 M에 대해 위에서 정의된 대로이고, X^I 및 X^{II}

는 X와 관련하여 위에서 정의된 대로이고, x, y 및 z는 각각 0 초과 1 미만이다. 바람직한 실시예에서, A^{I} 및 A^{II}는 $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)_4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$, Cs^+ 및 R^{b+} 중에서 각각 선택된다; M^{I} 은 Pb^{2+} 이고 M^{II}는 Sn^{2+}이고; X^{I} 및 X^{II}는 Br-, Cl- 및 I- 중에서 각각 선택된다.

[0417] 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, $(CH_3NH_3)_x(H_2N-C(H)=NH_2)_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, $[(CH_3NH_3)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yI_{1-y}]_3$, $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][Br_yCl_{1-y}]_3$, 및 $[(H_2N-C(H)=NH_2)_xCs_{1-x}][Pb_zSn_{1-z}][I_yCl_{1-y}]_3$중에서 선택된 화학식 (IF)인 페로브스카이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있는데, x, y 및 z는 모두 0 초과 1 미만이고 , 예를 들면 x, y 및 z는 각각 0.01에서 0.99 또는 0.05에서 0.95 또는 0.1에서 0.9일 수 있다.

[0418] 한 실시예에서, a = 2, b = 1 및 c = 4이다. 그 실시예에서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식 (II)인 화합물("2D 층상 페로브스카이트")을 포함한다:

[0419] $[A]_2[M][X]_4$(II)

[0420] 여기서: [A]는 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 쌍양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다. 이 실시예에서, 상기 A 및 M 양이온과, 상기 X 음이온은, 위에서 정의된 대로이다.

[0421] 다른 실시예에서, a = 2, b = 1 및 c = 6이다. 그 실시예에서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 그 경우 화학식 (III)인 헥사할로메탈레이트를 포함할 수 있다:

[0422] $[A]_2[M][X]_6$(III)

[0423] 여기서: [A]는 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다.

[0424] 상기 화학식 (III)인 헥사할로메탈레이트는 바람직한 실시예에서 혼합 단양이온 헥사할로메탈레이트일 수 있다. 혼합 단양이온 헥사할로메탈레이트에서, [A]는 단양이온인 둘 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고(일반적으로 [M]은 금속 또는 준금속 사양이온인 단일 M 양이온을 포함함); [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다(일반적으로 [X]는 단일 할로겐화 음이온 또는 두 유형의 할로겐화 음이온을 포함함). 혼합 단양이온 헥사할로메탈레이트에서, [A]는 하나 이상의 단양이온을 포함하고(일반적으로 [A]는 단일 단양이온 또는 두 유형의 단양이온임); [M]은 둘 이상의 금속 또는 준금속 사양이온(예를 들면 Ge^{4+} 및 Sn^{4+})을 포함하고; [X]는 하나 이상의 할로겐화 음이온을 포함한다(일반적으로 [X]는 단일 할로겐화 음이온 또는 두 유형의 할로겐화 음이온임). 혼합 단양이온 헥사할로메탈레이트에서, [A]는 하나 이상의 단양이온을 포함하고(일반적으로 [A]는 단일 단양이온 또는 두 유형의 단양이온임); [M]은 둘 이상의 금속 또는 준금속 사양이온(일반적으로 [M]은 단일 금속 사양이온임)을 포함하고; [X]는 둘 이상의 할로겐화 음이온, 예를 들면 Br- 및 Cl 또는 Br- 및 I-를 포함한다.

[0425] [A]는 페로브스카이트에 대해 위에서 설명된 것과 같은 어떤 적합한 단양이온 중에서 선택된 하나 이상의 A 단양이온을 포함할 수 있다. 헥사할로메탈레이트의 경우에, 각 A 양이온은 일반적으로 Li^+, Na^+, K^+, R^{b+}, Cs^+, NH^{4+} 및 1가(monovalent) 유기 양이온 중에서 선택된다. 1가 유기 양이온은 단일 양전하 유기 양이온인데, 이는 예를 들면 500g/mol 이하의 분자량을 가질 수 있다. 예를 들면, [A]는 Li^+, Na^+, K^+, R^{b+}, Cs^+, NH^{4+} 및 1가 유기 양이온 중에서 선택된 단일 A 양이온일 수 있다. [A]는 바람직하게는 R_b^+, Cs^+, NH^{4+} 및 1가 유기 양이온 중에서 선택된 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함한다. 예를 들면, [A]는 Li^+, Na^+, K^+, R_b^+, Cs^+ 및 NH^{4+} 중에서 선택된 단일 무기 A 단양이온일 수 있다. 다른 실시예에서, [A]는 하나 이상의 1가 유기 A 양이온일 수

있다. 예를 들면, [A]는 단일 1가 유기 A 양이온일 수 있다. 한 실시예에서, [A]는 $(CH_3CH_3)^+$이다. 다른 실시예에서, [A]는 $(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)^+$이다.

[0426] 바람직하게는, [A]는 둘 이상의 유형의 A 양이온을 포함한다. [A]는 단일 A 단양이온, 또는 실제로 두 A 단양이온일 수 있는데, 이들 각각은 K^+, R^{b+}, Cs^+, NH^{4+}, $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)_4)^+$, $(N(CH_2CH_3)_4)^+$, $(N(CH_2CH_2CH_3)_4)^+$, $(H_2N\text{-}C(H)=NH_2)^+$ 및 $(H_2N\text{-}C(CH_3)=NH_2)^+$ 중에서 독립적으로 선택된다.

[0427] [M]은 금속 또는 준금속 양이온 중에서 선택된 하나 이상의 M 양이온을 포함할 수 있다. 금속은 원소 주기율표의 3에서 12족 원소들과 Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi 및 Po를 포함한다. 준금속은 Si, Ge, As, Sb 및 Te를 포함한다. 예를 들면, [M]은 Ti^{4+}, V^{4+}, Mn^{4+}, Fe^{4+}, Co^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Rh^{4+}, Pd^{4+}, Hf^{4+}, Ta^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Po^{4+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, 및 Te^{4+} 중에서 선택된 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함할 수 있다. 일반적으로, [M]은 Pd^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ge^{4+}, 및 Te^{4+} 중에서 선택된 하나 이상의 금속 또는 준금속 사양이온을 포함한다. 예를 들면, [M]은 Pd^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ge^{4+}, 및 Te^{4+} 중에서 선택된 단일 금속 또는 준금속 사양이온을 포함할 수 있다.

[0428] 일반적으로, [M]은 Sn^{4+}, Te^{4+}, Ge^{4+} 및 Re^{4+} 중에서 선택된 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함한다. 한 실시예에서, [M]은 Pb^{4+}, Sn^{4+}, Te^{4+}, Ge^{4+} 및 Re^{4+} 중에서 선택된 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함한다. 예를 들면, [M]은 Pb^{4+}, Sn^{4+}, Te^{4+} 및 Re^{4+} 중에서 선택된 금속 또는 준금속 사양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함한다 바람직하게는, [M]은 Sn^{4+}, Te^{4+} 및 Ge^{4+} 중에서 선택된 하나 이상의 금속 또는 준금속 사양이온을 포함한다. 위에서 논의되었듯이, 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 혼합 금속 또는 단일 금속 헥사할로메탈레이트일 수 있다. 바람직하게는,상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 단일 금속 헥사할로메탈레이트 화합물이다. 보다 바람직하게는, [M]은 Sn^{4+}, Te^{4+} 및 Ge^{4+} 중에서 선택된 단일 금속 또는 준금속 사양이온이다. 예를 들면,[M]은 Te^{4+}인 단일 금속 또는 준금속 사양이온일 수 있다. 예를 들면, [M]은 Ge^{4+}인 단일 금속 또는 준금속 사양이온일 수 있다. 가장 바람직하게는, [M]은 Sn^{4+}인 단일 금속 또는 준금속 사양이온이다.

[0429] [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다. [X]는 따라서 F-, Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된 하나 이상의 할로겐화 음이온을 포함한다. 일반적으로, [X]는 Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된 하나 이상의 할로겐화 음이온을 포함한다. 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 혼합 할로겐화 헥사할로메탈레이트 또는 단일 할로겐화 헥사할로메탈레이트일 수 있다. 만일 상기 헥사할로메탈레이트가 혼합이면, [X]는 F-, Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된 둘, 셋 또는 네 개의 할로겐화 음이온을 포함한다. 예를 들면, 혼합 할로겐화 화합물에서, [X]는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중에서 선택된 두 개의 할로겐화 음이온을 포함한다.

[0430] 일부 실시예에서, [A]는 단일 단양이온이고 [M]은 단일 금속 또는 준금속 사양이온이다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질은, 예를 들면, 화학식 (IIIA)인 사할로메탈레이트 화합물을 포함할 수 있다

[0431] $A_2M[X]_6$(IIIA)

[0432] 여기서: A는 단양이온이고; M은 금속 또는 준금속 사양이온이고; [X]는 하나 이상의 할로겐화 음이온이다. [X]는 F-, Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된, 바람직하게는 Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된 하나, 둘 또는 세 개의 할로겐화 음이온일 수 있다. 화학식 (IIIA)에서, [X]는 바람직하게는 Cl-, Br- 및 I- 중에서 선택된 하나 또는 두 개의 할로겐화 음이온이다.

[0433] 상기 결정질 A/M/X 물질은, 예를 들면, 화학식 (IIIB)의 헥사할로메탈레이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있다.

[0434] $A_2MX_{6-y}X'_y$(IIIB)

[0435] 여기서: A는 양이온(즉, 상기 제2 양이온)이고; M은 금속 또는 준금속 사양이온(즉, 상기 제1 양이온)이고; X

및 X'는 각각 독립적인 (다른) 할로겐화 음이온이고; 및 y는 0에서 6이다. y가 0 또는 6이면, 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 단일 할로겐화 화합물이다. y가 0.01에서 5.99이면 상기 화합물은 혼합 할로겐화 헥사할로메탈레이트 화합물이다. 상기 화합물이 혼합 할로겐화 화합물이면, y는 0.05에서 5.95일 수 있다. 예를 들면, y는 1.00에서 5.00일 수 있다.

[0436] 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은, 예를 들면, $A_2SnF_{6-y}Cl_y$, $A_2SnF_{6-y}Br_y$, $A_2SnF_{6-y}I_y$, $A_2SnCl_{6-y}Br_y$, $A_2SnCl_{6-y}I_y$, $A_2SnBr_{6-y}I_y$, $A_2TeF_{6-y}Cl_y$, $A_2TeF_{6-y}Br_y$, $A_2TeF_{6-y}I_y$, $A_2TeCl_{6-y}Br_y$, $A_2TeCl_{6-y}I_y$, $A_2TeBr_{6-y}I_y$, $A_2GeF_{6-y}Cl_y$, $A_2GeF_{6-y}Br_y$, $A_2GeF_{6-y}I_y$, $A_2GeCl_{6-y}Br_y$, $A_2GeCl_{6-y}I_y$, $A_2GeBr_{6-y}I_y$, $A_2ReF_{6-y}Cl_y$, $A_2ReF_{6-y}Br_y$, $A_2ReF_{6-y}I_y$, $A_2ReCl_{6-y}Br_y$, $A_2ReCl_{6-y}I_y$ or $A_2ReBr_{6-y}I_y$, wherein: A is K^+, Rb^+, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$ 일 수 있는데, 여기서: A는 K^+, R^{b+}, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^24)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$이고; R^1은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고, R^2는 치환 또는 비치환된 C_{1-10}알킬기이고; y는 0에서 6이다. 선택적으로, y는 0.01에서 5.99이다. 만일 상기 헥사할로메탈레이트 화합물이 혼합 할로겐화 화합물이면, y는 일반적으로 1.00 에서 5.00이다. A는 위에서 정의된 대로일 수 있다. 예를 들면, A는 Cs^+, NH^{4+}, $(CH_3CH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)_4)^+$, $(N(CH_2CH_3)_4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 또는 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, 예를 들면 Cs^+, NH^{4+} 또는 $(CH_3CH_3)^+$일 수 있다.

[0437] 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 일반적으로 $A_2SnF_{6-y}Cl_y$, $A_2SnF_{6-y}Br_y$, $A_2SnF_{6-y}I_y$, $A_2SnCl_{6-y}Br_y$, $A_2SnCl_{6-y}I_y$, 또는 $A_2SnBr_{6-y}I_y$ 일 수 있는데, A는 K^+, R^{b+}, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^24)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$이거나, A는 여기 정의된 대로이고, R^1은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, R^2는 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬기이고; y는 0에서 6이다.

[0438] 다른 실시예에서, 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 $A_2GeF_{6-y}Cl_y$, $A_2GeF_{6-y}Br_y$, $A_2GeF_{6-y}I_y$, $A_2GeCl_{6-y}Br_y$, $A_2GeCl_{6-y}I_y$, 또는$A_2GeBr_{6-y}I_y$ 인데, A는 K^+, R^{b+}, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$이거나, A는 여기 정의된 대로이고, R^1은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고, R^2는 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬기이고; y는 0에서 6이다.

[0439] 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은, 예를 들면, $A_2TeF_{6-y}Cl_y$, $A_2TeF_{6-y}Br_y$, $A_2TeF_{6-y}I_y$, $A_2TeCl_{6-y}Br_y$, $A_2TeCl_{6-y}I_y$, 또는 $A_2TeBr_{6-y}I_y$ 일 수 있는데, A는 K^+, R^{b+}, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^24)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$이거나, A는 여기 정의된 대로이고, R^1은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고, R^2는 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬기이고; y는 0에서 6이거나 y는 여기 정의된 대로이다.

[0440] 종종, y는 1.50에서 2.50일 것이다. 예를 들면, y는 1.80에서 2.20일 수 있다. 이는 상기 화합물이 아래에서 논의되었듯이 2당량의 AX'와 1당량의 MX4를 사용하여 생성되는 경우 발생할 수 있다.

[0441] 일부 실시예에서, 모든 이온들은 단일 음이온 또는 양이온이다. 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식 (IIIC)의 헥사할로메탈레이트 화합물을 포함하거나 필수적으로 구성될 수 있다

[0442] A_2MX_6(IIIC)

[0443] 여기서: A는 단양이온이고; M은 금속 또는 준금속 사양이온이고; [X]는 할로겐화 음이온이다. A, M 및 X는 여기에 정의된 대로일 수 있다.

[0444] 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 A_2SnF_6, A_2SnCl_6, A_2SnBr_6, A_2SnI_6, A_2TeF_6, A_2TeCl_6, A_2TeBr_6, A_2TeI_6, A_2GeF_6, A_2GeCl_6, A_2GeBr_6, A_2GeI_6, A_2ReF_6, A_2ReCl_6, A_2ReBr_6 또는A_2ReI_6 일 수 있는데, A는 K^+, R^{b+}, Cs^+, $(R^1NH_3)^+$, $(NR^24)^+$, 또는 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$이고, R^1은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이

고, R^2는 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬기이다. A는 여기 정의된 대로일 수 있다.

[0445] 바람직하게는, 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 Cs_2SnI_6, Cs_2SnBr_6, $Cs_2SnBr_{6-y}I_y$, $Cs_2SnCl_{6-y}I_y$, $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_{6-y}I_y$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}I_y$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_{6-y}I_y$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}I_y$ 또는 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}Br_y$인데, y는 0.01에서 5.99이다. 예를 들면, 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ 또는 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_6$일 수 있다. 상기 헥사할로메탈레이트 화합물은 Cs_2SnI_6, Cs_2SnBr_6, $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, 또는 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$일 수 있다.

[0446] 상기 결정질 A/M/X 물질은 비스무스 또는 안티몬 할로겐메탈레이트를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 다음을 포함하는 할로겐메탈레이트 화합물을 포함할 수 있다: (i) 하나 이상의 단양이온([A]) 또는 하나 이상의 쌍양이온([B]); (ii) 하나 이상의 금속 또는 준금속 삼양이온([M]); 및 (iii) 하나 이상의 할로겐화 음이온([X]). 상기 화합물은 화학식 BB_iX_5, $B_2B_iX_7$ 또는 $B_3B_iX_9$인 화합물일 수 있는데, B는 $(H_3NCH_2NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_2NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_3NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_4NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_5NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_6NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_7NH_3)^{2+}$, $(H_3N(CH_2)_8NH_3)^{2+}$ 또는 $(H_3N-C_6H_4-NH_3)^{2+}$ 이고 X는 I-, Br- 또는 Cl-, 바람직하게는 I-이다.

[0447] 또 다른 실시예에서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 이중 페로브스카이트일 수 있다. 그러한 화합물은 WO 2017/037448에 정의되어있고, 그 전체가 여기에 참조로 통합된다. 일반적으로 상기 화합물은 화학식 (IV)인 이중 페로브스카이트 화합물이다:

[0448] $[A]_2[B^+][B^{3+}][X]_6$(IV);

[0449] 여기서: [A]는 여기 정의된 대로 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; $[B^+]$ 및 $[B^{3+}]$은 [M]과 동등한데 M은 단양이온인 하나 이상의 M 양이온과 삼양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다.

[0450] $[B^+]$ 내에 포함된 단양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 일반적으로 금속 및 준금속 단양이온 중에서 선택된다. 바람직하게는, 단양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Li^+, Na^+, K^+, R^{b+}, Cs^+, Cu^+, Ag^+, Au^+ 및 Hg^+ 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 단양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Cu^+, Ag^+ 및 Au^+ 중에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 단양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Ag^+ 및 Au^+ 중에서 선택된다. 예를 들면, $[B^+]$는 Ag^+인 하나의 단양이온일 수 있거나 $[B^+]$는 Au^+인 하나의 단양이온일 수 있다.

[0451] $[B^+]$ 내에 포함된 삼양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 일반적으로 금속 및 준금속 삼양이온 중에서 선택된다. 바람직하게는, 삼양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Bi^{3+}, Sb^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}, As^{3+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, In^{3+}, Ir^{3+} 및 Au^{3+} 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 삼양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Bi^{3+} 및 Sb^{3+} 중에서 선택된다. 예를 들면, $[B^{3+}]$는 Bi^{3+}인 하나의 삼양이온이거나 $[B^{3+}]$는 Sb^{3+}인 하나의 삼양이온이다. 비스무트는 납과 같은 중금속에 비해 상대적으로 낮은 독성을 가진다.

[0452] 일부 실시예에서, ($[B^+]$에서) 단양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Cu^+, Ag^+ 및 Au^+ 중에서 선택되고 ($[B^{3+}]$에서) 삼양이온인 상기 하나 이상의 M 양이온은 Bi^{3+} 및 Sb^{3+} 중에서 선택된다. 예시 이중 페로브스카이트는 $Cs_2BiAgBr_6$이다.

[0453] 일반적으로, 상기 화합물이 이중 페로브스카이트이면 이는 화학식 (IVa)인 화합물이다:

[0454] $A_2B^+B^{3+}[X]_6$(IVa);

[0455] 여기서: 상기 A 양이온은 여기 정의된 대로이고; B^{+}는 여기 정의된 대로 단양이온인 M 양이온이고; B^{3+}는 여기 정의된 대로 삼양이온인 M 양이온이고; [X]는 할로겐화 음이온, 예를 들면 둘 이상의 할로겐화 음이온, 바람직하게는 단일 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다.

[0456] 또 다른 실시예에서, 상기 화합물은 화학식 (V)인 층상 이중 페로브스카이트 화합물일 수 있다:

[0457] $[A]_4[B^{+}][B^{3+}][X]_8$(V);

[0458] 여기서: [A], $[B^{+}]$, $[B^{3+}]$ 및 [X]는 위에서 정의된 대로이다. 일부 실시예에서, 상기 층상 이중 페로브스카이트 화합물은 화학식 (Va)인 이중 페로브스카이트 화합물이다:

[0459] $A_4B^{+}B^{3+}[X]_8$(Va);

[0460] 여기서: 상기 A 양이온은 여기 정의된 대로이고; B^{+}는 여기 정의된 대로 단양이온인 M 양이온이고; B^{3+}는 여기 정의된 대로 삼양이온인 M 양이온이고; [X]는 할로겐화 음이온, 예를 들면 둘 이상의 할로겐화 음이온, 바람직하게는 단일 할로겐화 음이온 또는 두 종류의 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다.

[0461] 또 다른 실시예에서, 상기 화합물은 화학식 (VI)인 화합물일 수 있다:

[0462] $[A]_4[M][X]_6$(VI);

[0463] 여기서: [A], [M] 및 [X]는 위에서(예를 들면, 화학식 (I) 또는 (II)인 화합물과 관련하여) 정의된 대로이다. 하지만, 바람직하게는 상기 화합물은 화학식 (VI)인 화합물이 아니다. 상기 화합물이 화학식 (VI)인 화합물이면, 상기 화합물은 바람직하게는 화학식 (VIA)인 화합물일 수 있다

[0464] $[A^{I}A^{II}]_4[M][X]_6$(VIA);

[0465] 즉, [A]가 두 유형의 A 단양이온을 포함하는 화합물이다. 다른 바람직한 실시예에서, 화학식(VI)인 상기 화합물은 화학식(VIB)인 화합물일 수 있다:

[0466] $[A]_4[M][X^{I}X^{II}]_6$(VIB);

[0467] 즉, [X]가 두 유형의 X 음이온을 포함하는 화학식 (VI)인 화합물이다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 화학식 (VI)인 상기 화합물은 화학식(VIC)인 화합물일 수 있다:

[0468] $[A^{I}A^{II}]_4[M][X^{I}X^{II}]_6$(VIC);

[0469] 즉, [A]가 두 유형의 A 단양이온을 포함하고 [X]가 두 유형의 X 음이온을 포함하는 화학식 (VI)인 화합물이다. 화학식 (VIa), (VIb) 및 (VIc)에서, [A], [M] 및 [X] 각각은 위에서 정의된 대로이다(예를 들면, 화학식 (I) 또는 (II)인 화합물과 관련하여).

[0470] 다른 실시예에서, a = 1, b = 1 및 c = 4이다. 그 실시예에서, 상기 결정질 A/M/X 물질은 그 경우 화학식 (VII)인 화합물을 포함할 수 있다:

[0471] $[A][M][X]_4$(VII)

[0472] 여기서: [A]는 단양이온인 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 삼양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 할로겐화 음이온인 하나 이상의 X 음이온을 포함한다. 상기 A 단양이온 및 M 삼양이온은 여기 정의된 대로이다. 화학식 (VII)인 화합물의 예는 $AgBiI_4$이다.

[0473] 본 발명은 또한 위에서 설명한 구조 (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) 및 (VII)의 변형을 생산하는 프로세스를 포함하며, 상기 관련된 a, b 및 c 값들 중 하나 이상은 정수가 아닌 값인 것이 이해되어야 한다.

[0474] 바람직하게는, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 $[A][M][X]_3$인 화합물, 화학식 [A]4[M][$X]_6$인 화합물 또는 화학식 $[A]_2[M][X]_6$인 화합물이다. 예를 들면, 바람직한 실시예에서 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 (II)인 화합물, 예를 들면 화학식 (IA), (IB), (IC), (ID), (IE), (IF), (IG), (IH), (IIIA)인 화

합물, 또는 화학식 (IIIB),(IIIC), (VIA), (VIB), 또는 (VIC)인 화합물이다. 일반적으로, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 화학식 (I)인 화합물, 예를 들면 화학식 (IA), (IB), (IC), (ID), (IE), (IF), (IG) 또는 (IH)인 화합물이다.

[0475] 일부 실시예에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [A]가 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [A]는 두 유형의 양이온 또는 세 유형의 A 양이온을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [X]가 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [X]는 두 유형의 음이온, 예를 들면 할로겐화 음이온을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [M]이 둘 이상의 다른 M 양이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [X]는 두 유형의 음이온, 예를 들면 Sn^{2+} 및 Pb^{2+}를 포함할 수 있다.

[0476] 이들 실시예 각각의 한 측면에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [A]가 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]가 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [A]는 두 유형의 양이온을 포함할 수 있고 [X]는 두 유형의 음이온(예를 들면, 두 유형의 할로겐화 음이온)을 포함할 수 있다. [A]는 두 유형의 양이온을 포함할 수 있고 [X]는 두 유형의 X 음이온(예를 들면, 두 유형의 할로겐화 음이온)을 포함할 수 있다.

[0477] 이들 실시예 각각의 한 측면에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [A]가 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [M]이 둘 이상의 다른 M 양이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [A]는 두 유형의 A 양이온을 포함할 수 있고 [M]은 두 유형의 M 양이온(예를 들면, Sn^{2+} 및 Pb^{2+})을 포함할 수 있다.

[0478] 이들 실시예 각각의 한 측면에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [X]가 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하고 [M]이 둘 이상의 다른 M 양이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [X]는 두 유형의 음이온(예를 들면 두 유형의 할로겐화 음이온)을 포함할 수 있고 [M]은 두 유형의 M 양이온(예를 들면, Sn^{2+} 및 Pb^{2+})을 포함할 수 있다.

[0479] 이들 실시예 각각의 한 측면에서, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물은 [A]가 둘 이상의 다른 A 양이온을 포함하고 [X]가 둘 이상의 다른 X 음이온을 포함하고 [M]이 둘 이상의 다른 M 양이온을 포함하는 화합물이다. 예를 들면, [A]는 두 유형의 A 양이온을 포함할 수 있고, [X]는 두 유형의 X 음이온(예를 들면 두 유형의 할로겐화 음이온)을 포함할 수 있고 [M]은 두 유형의 M 양이온(예를 들면, Sn^{2+} 및 Pb^{2+})을 포함할 수 있다.

[0480] **공정 1 - AMX 및 이온성 고체를 사용한 용액 증착**

[0481] 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생산하는 제1 공정과 관련되는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고, 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이다.

[0482] 상기 공정은:

[0483] 기판 상에 필름 형성 용액을 배치하는 단계 - 상기 필름 형성 용액은 용매, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함함 -;를 포함하는, 공정.

[0484] 상기 이온성 고체는 선택절으로 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 포름아미디늄 할로겐화 염이 아니고 일반적으로 구아니디늄 할로겐화 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반

적으로 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0485] 본 발명의 상기 제1 공정에서, 상기 결정질 A/M/X 물질, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 이온성 고체, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 여기 어디에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다; 예를 들면, 이들은 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 여기 이전의 어느 곳에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다.

[0486] 일반적으로, 상기 이온성 고체는 상기 용액 내의 상기 하나 이상의 M 양이온의 몰 수에 대해 50 mol% 이하, 10 mol% 이하, 또는 2.5 mol% 이하의 양, 바람직하게는 0.01 내지 5 mol%, 또는 0.02 내지 2.5 mol%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2.0 mol%, 또는 0.05 내지 1.0 mol%의 양, 훨씬 더 바람직하게는 상기 용액 내의 상기 하나 이상의 M 양이온의 몰 수에 대해 0.1 내지 1.5 mol%, 또는 0.1 내지 1.0 mol%의 양으로 상기 필름 형성 용액 내에 존재한다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 상기 용액 내의 상기 하나 이상의 M 양이온의 몰 수에 대해 1.0 mol % 이하의 양으로 상기 필름 형성 용액 내에 존재하는데, 바람직하게는 상기 이온성 고체는 상기 용액 내의 상기 하나 이상의 M 양이온의 몰 수에 대해 0.1 mol % 내지 0.9 mol %, 보다 바람직하게는 0.1 mol % 내지 0.8 mol%, 0.2 mol % 내지 0.8 mol %, 0.2 mol % 내지 0.7 mol % 또는 0.5 mol % 미만, 또는 예를 들면 0.1 mol % 내지 0.5 mol %, 또는 0.2 mol % 내지 0.5 mol % 또는 0.3 mol % 내지 0.5 mol %의 양으로 존재한다.

[0487] 바람직한 용매는 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면, 상기 용매는 하나 이상의 유기 용매, 예를 들면 하나 이상의 유기 극성 용매, 예를 들면 하나 이상의 유기 극성 비양자성 용매를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는 디메틸 설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리디논(NMP), γ-부티로락톤(GBL), N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), 2-메톡시에탄올(2ME), 아세토니트릴(ACN) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 종종, 상기 용매는 DMF 및 DMSO를 포함하고, 일반적으로 DMF:DMSO의 부피비가 2:1에서 6:1, 예를 들면 4:1로 포함한다.

[0488] 본 발명의 상기 공정은 상기 이온성 고체, 하나 이상의 M 전구체, 하나 이상의 A 전구체 및 선택적으로 하나 이상의 X 전구체를 상기 용매에 용해시켜 상기 필름 형성 용액을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 상기 용매 내의 상기 하나 이상의 M 전구체 및 상기 하나 이상의 A 전구체의 상대적인 농도는 원하는 상기 결정질 A/M/X 물질내의 상기 A 및 M 이온의 상기 화학량론에 대응한다. 종종, 상기 상기 용매 내의 상기 하나 이상의 M 전구체, 상기 하나 이상의 A 전구체 및 상기 하나 이상의 X 전구체의 상대적인 농도는 원하는 상기 결정질 A/M/X 물질내의 상기 A,M 및 X 이온의 상기 화학량론에 대응한다. 종종, 사용된 상기 페로브스카이트 전구체 농도는 0.5M 내지 2.5M, 예를 들면 1M 내지 2M이다.

[0489] 상기 이온성 고체는 여기 설명되었듯이 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 어떤 이온성 고체일 수 있다.

[0490] 아래에서 보다 자세히 논의되었듯이, M 전구체는 여기에 설명된 대로 [M] 내에 존재하는 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 화합물이다. [M](즉, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물 내의 [M])은 오직 하나의 유형의 M 양이온을 포함하는 경우, 오직 하나의 M 전구체가 본 발명의 상기 공정에 필요하다.

[0491] 아래에서 보다 자세히 논의되었듯이, A 전구체는 [A] 내에 존재하는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 화합물이다. [A](즉, 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물 내의 [A])는 오직 하나의 유형의 A 양이온을 포함하는 경우, 오직 하나의 A 전구체가 본 발명의 상기 공정에 필요하다.

[0492] 본 발명의 상기 공정에서 X 음이온의 공급원과 관련하여, 본 발명의 상기 공정에서 별도의 X 전구체를 제공할 필요는 없을 수 있다. 일부 실시예에서 이는 상기 A 전구체(또는 상기 공정이 복수의 A 전구체를 포함하는 경우, 이들 중 적어도 하나) 및/또는 상기 M 전구체(또는 상기 공정이 복수의 M 전구체를 포함하는 경우, 이들 중 적어도 하나)는 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 염, 예를 들면 할로겐화 염이다. 바람직한 실시예에서, 상기 A 전구체(또는 존재한다면 상기 복수의 A 전구체) 및 상기 M 전구체(또는 존재한다면 상기 복수의 M 전구체)는 함께 [X]에 존재하는 상기 X 양이온 각각을 포함한다. 예를 들면, 상기 전구체 CsI, FAI, PbI_2, 및 $PbBr_2$는 상기 A/M/X 물질 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$을 생성하기 위해 사용될 수 있는데, FA는 포름아미디늄이다. 따라서, 상기 필름 형성 용액은 CsI, FAI, PbI_2, 및 $PbBr_2$, 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 반대 음이온을 포

함할 수 있다.

[0493] 상기 M 전구체는 일반적으로 하나 이상의 반대 음이온을 포함한다. 따라서, 일반적으로, 상기 필름 형성 용액은 하나 이상의 M 전구체 반대-음이온을 포함한다. 많은 그러한 반대 음이온이 통상의 기술자에게 알려져 있다. 상기 하나 이상의 M 양이온 및 상기 하나 이상의 M 전구체 반대 음이온은 모두 제1 전구체 화합물로부터 유래할 수 있는데, 이는 여기 설명된 대로 상기 필름 형성 용액을 형성하기 위해 상기 용매에 용해된다.

[0494] 상기 필름 형성 용액 내의 상기 M 전구체 반대 음이온은 할로겐화 음이온, 티오시아네이트 음이온(SCN^-), 테트라플루오로붕산염 음이온(BF_4^-) 또는 유기 음이온일 수 있다. 바람직하게는, 여기 설명된 대로의 상기 M 전구체 반대 음이온은 할로겐화 음이온 또는 유기 음이온이다. 상기 필름 형성 용액은 둘 이상의 반대 음이온, 예를 들면 둘 이상의 할로겐화 음이온을 포함할 수 있다.

[0495] 일반적으로, 상기 M 전구체 반대 음이온은 화학식 RCOO-, ROCOO-, RSO_3-, ROP(O)(OH)O- 또는 RO-인 음이온인데, R은 H, 치환 또는 비치환 C_{1-10} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-10} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{2-10} 알키닐, 치환 또는 비치환된 C_{3-10}시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 헤테로시클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴이다. 예를 들면 R은 H, 치환 또는 비치환된 C_{1-10}알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-10}시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된 아릴일 수 있다. 일반적으로 H 치환 또는 비치환 C_{1-6}알킬 또는 치환 또는 비치환 아릴이다. 예를 들면, R은 H, 비치환된 C_{1-6}알킬 또는 비치환된 아릴일 수 있다. 따라서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 페닐 중에서 선택될 수 있다.

[0496] 종종, (하나 이상의) 반대 음이온은 할로겐화물 음이온(예를 들면, F-, Cl-, Br- 및 I-) 및 화학식 RCOO- 중에서 선택되는데, R은 H 또는 메틸이다.

[0497] 일반적으로, 상기 M 전구체 반대 음이온은 F-, Cl-, Br-, I-, 포르메이트 또는 아세테이트이다. 바람직하게는, 상기 M 전구체 반대 음이온은 Cl-, Br-, I- 또는 F-이다. 보다 바람직하게는, 상기 M 전구체 반대 음이온은 Cl-, Br- 또는 I-이다.

[0498] 일반적으로, 상기 M 전구체는 화학식 MY_2, MY_3, 또는 MY_4인 화합물인데, M은 여기 설명된 대로 금속 또는 준금속 양이온이고, Y는 상기 반대 음이온이다.

[0499] 따라서, 상기 M 전구체는 화학식 MY_2인 화합물일 수 있는데, M은 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+} 또는 Eu^{2+}이고 Y는 F-, Cl -, Br-, I-, 포르메이트 또는 아세테이트이다. 바람직하게는 M은 Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ge^{2+} 또는 Sn^{2+}이고 Y는 Cl-, Br-, I-, 포르메이트 또는 아세테이트, 바람직하게는 Cl-, Br- 또는 I-이다.

[0500] 일반적으로, 상기 M 전구체는 아세트산 납(II), 포름산 납(II), 불화 납(II), 염화 납(II), 브롬화 납(II), 요오드화 납(II), 아세트산 주석(II), 포름화 주석(II), 불화 주석(II) , 염화 주석(II), 브롬화 주석(II), 요오드화 주석(II), 아세트산 게르마늄(II), 포름산 게르마늄(II), 불화 게르마늄(II), 염화 게르마늄(II), 브롬화 게르마늄(II) 또는 요오드화게르마늄(II)이다. 일부 실시예에서, 상기 M 전구체는 아세트산 납(II)을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 M 전구체는 요오드화 납(II)을 포함한다.

[0501] 상기 M 전구체는 일반적으로 화학식 MY_2인 화합물이다. 바람직하게는, 상기 M 전구체는 화학식 SnI_2, SnBr2, $SnCI_2$, PbI_2, PbBr2 또는 $PbCI_2$인 화합물이다.

[0502] 상기 M 전구체는 화학식 MY_3인 화합물일 수 있는데, M은 Bi^{3+} 또는 Sb^{3+} 이고 Y는 F-, Cl-, Br-, I-, SCN-,BF_4-, 포르메이트 또는 아세테이트이다. 바람직하게는 M은 Bi^{3+}이고 Y는 Cl-, Br- 또는 I-이다. 그 경우, 상기 A/M/X 물질은 일반적으로 비스무스 또는 안티몬 할로겐메탈레이트를 포함한다.

[0503] 상기 M 전구체는 화학식 MY_4인 화합물일 수 있는데, M은 Pd^{4+}, W^{4+}, Re^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ge^{4+} 또는 Te^{4+} 이고 Y는 F-, Cl-, Br-, I-, SCN- ,BF_4-, 포르메이트 또는 아세테이트일 수 있다. 바람직하게는 M은 Sn^{4+},

Pb^{4+} 또는 Ge^{4+}이고 Cl-, Br- 또는 I-이다. 그 경우, 상기 A/M/X 물질은 일반적으로 헥사할로메탈레이트를 포함한다.

[0504] 일반적으로, 상기 필름 형성 용액에서 [M] 양이온의 총 농도는 0.01 과 5 M 사이, 예를 들면 0.1 과 2.5 M 사이, 0.25 과 2.0 M 사이, 바람직하게는 0.5 과 2.5 M 사이, 또는 예를 들면 1.0 M 에서 1.0 M 이다. 상기 필름 형성 용액에서 [M] 양이온의 총 농도는 예를 들면 0.5M에서 2.5M일 수 있다. 이는 예를 들면 1 M 에서 2 M일 수 있다.

[0505] 상기 A 양이온 및 X 음이온은 모두 동일한 전구체 화합물 또는 화합물로부터일 수 있는데, 이는 여기 설명된 대로 상기 용매에 용해되어 상기 필름 형성 용액을 형성한다. 바람직하게는, 상기 A/X 전구체 화합물은 화학식 [A][X]인 화합물인데: [A]는 여기 설명된 대로 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [X]는 여기 설명된 대로 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함한다. 상기 A/X 전구체 화합물은 일반적으로 화학식 AX인 화합물인데, X는 할로겐화 음이온이고 상기 A 양이온은 여기 정의된 대로이다. 하나 초과의 A 양이온 또는 하나 초과의 X 음이온이 화학식 $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 상기 화합물에 존재하면, 화학식 AX인 하나 초과의 화합물이 상기 필름 형성 용액에 용해될 수 있다.

[0506] 상기 A/X 전구체 화합물(또는 화합물들)은, 예를 들면, CH_3CH_3Cl, CH_3CH_3Br, CH_3CH_3I, $CH_3CH_2NH_3Cl$, $CH_3CH_2NH_3Br$, $CH_3CH_2NH_3I$, $CH_3CH_2CH_2NH_3Cl$, $CH_3CH_2CH_2NH_3Br$, $CH_3CH_2CH_2NH_3I$, $N(CH_3)_4Cl$, $N(CH_3)_4Br$, $N(CH_3)_4I$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Cl$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Br$, $(H_2N-C(H)=NH_2)I$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)Cl$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)Br$, $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)I$, $(H_2NC(NH_2)=NH_2)Cl$, $(H_2NC(NH_2)=NH_2)Br$, $(H_2NC(NH_2)=NH_2)I$, CsCl, CsBr, CsI, R^bCl, R^bBr 및 R^bI 중에서 선택될 수 있다.

[0507] 일반적으로, 상기 필름 형성 용액에서 [A] 양이온의 총 농도는 0.01 과 5 M 사이, 예를 들면 0.1 과 2.5 M 사이, 0.25 와 2.0 M 사이, 바람직하게는 0.5 와 2.5 M 사이, 또는 예를 들면 1.0 M 에서 1.0 M 이다. 상기 필름 형성 용액에서 [A] 양이온의 총 농도는 예를 들면 0.5M에서 2.5M일 수 있다. 이는 예를 들면 1 M 에서 2 M일 수 있다.

[0508] 일반적으로, X 음이온의 총 농도는 A 및/또는 M 양이온의 총 농도에 의존한다. 예를 들면, A/X 전구체 화합물 및/또는 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 M 전구체 화합물이 사용되었다면, X 음이온의 총 농도는 위에서 설명된 대로 존재하는 A/X 전구체 화합물 및/또는 M 전구체 화합물의 총 량에 의존할 것이다.

[0509] 일반적으로, 상기 필름 형성 용액은 용액 상 증착(solution phase deposition), 예를 들면 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅에 의해 상기 기판상에 배치된다. 일반적으로, 상기 필름 형성 화합물을 상기 기판 상에 배치하는 단계는 상기 기판 상에 상기 필름 형성 용액을 스핀-코팅하는 단계를 포함한다.

[0510] 일반적으로, 상기 스핀 코팅은 1000 RPM 이상, 예를 들면 2000 RPM 이상, 3000 RPM 이상 또는 4000 RPM 이상, 예를 들면 1000 과 10000 RPM 사이, 2000 과 8000 RPM 사이 , 2500 과 7500 RPM 사이, 바람직하게는 약 5000RPM의 속도로 수행된다. 일반적으로, 상기 스핀 코팅은 1초 이상, 5초 이상 또는 10초 이상, 예를 들면 1초에서 1분, 10초에서 50초, 바람직하게는 20에서 40초의 시간 동안 수행된다.

[0511] 상기 공정은 상기 결정질 A/M/X 물질의 침전을 용이하게 하기 위해 역용매(anti-solvent)를 사용하 단계를 더 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 역용매는 상기 기판 상에 상기 필름 형성 용액을 배치하는 동안 또는 상기 필름 형성 용액이 상기 기판 상에 배치된 후에 상기 필름 형성 용액 상에 떨어진다. 예를 들면, 상기 역용매는 상기 스핀 코팅 동안 상기 플름 형성 용액 상에 떨어질 수 있다. 일반적으로, 상기 역용매는 톨루엔, 클로로벤젠, 클로로포름, 디클로로벤젠, 이소프로필 알코올, 테트라히드로푸란, 벤젠, 크실렌, 아니솔 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0512] 일반적으로, 상기 공정은 상기 결정성 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층을 형성하기 위해 상기 용매, 선택적으로 상기 역용매를 제거하는 단계를 더 포함한다. 상기 용매(및 선택적으로 상기 역용매)를 제거하는 단계는 상기 용매를 가열하는 단계, 또는 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0514] 상기 용매(및 선택적으로 상기 역용매)는 일반적으로 상기 필름 형성 용액 처리된 기판을 가열(어닐링)함으로써

제거된다. 예를 들면, 상기 필름 형성 용액 처리된 기판은 30° C 에서 400° C, 예를 들면 50° C 에서 200° C의 온도로 가열될 수 있다. 바람직하게는, 처리된 상기 필름 형성 용액은 5에서 200분, 바람직하게는 10에서 100분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열된다.

[0515] **공정 2 - 이온성 고체를 사용한 2단계 AMX 배치**

[0516] 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생산하는 제2 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이다.

[0517] 상기 공정은:

[0518] a) 기판 상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매 및 하나 이상의 M 양이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0519] b) 상기 처리된 기판을 용매 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 제2 용액 또는 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 포함하되,

[0520] 여기서: 하나 이상의 X 음이온은 다음 중 하나 또는 모두에 존재한다: (i) 단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액, 및 (ii) 단계 (b)에 사용된 상기 제2 용액 또는 증기; 및 단계 (a)에 사용된 상기 제1 용액은 이온성 고체의 유기 양이온과 반대 음이온을 더 포함하거나 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 이온성 고체와 접촉시키는 단계를 더 포함하되, 상기 이온성 고체는 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 염이다. 선택적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 포름아미디늄 할로겐화 염이 아니고 일반적으로 구아니디늄 할로겐화 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0521] 본 발명의 상기 제2 공정에서, 상기 결정질 A/M/X 물질, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 이온성 고체, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 여기 어디에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다; 예를 들면, 이들은 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 여기 이전의 어느 곳에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다.

[0522] 단계 (a)에서 사용된 상기 제1 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 용액은 용매, 하나 이상의 M 양이온, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함한다.

[0523] 대안적으로, 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 상기 이온성 고체에 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 제2 용액에 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있는데 상기 제2 용액은 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 더 포함한다. 상기 제2 용액은 따라서 용매, 하나 이상의 A 양이온, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함할 수 있다.

[0524] 한 실시예에서, 상기 공정은 다음을 포함한다:

[0525] a) 기판상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매, 하나 이상의 M 양이온, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0526] b) 상기 처리된 기판을 용매, 하나 이상의 A 양이온 및 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 제2 용액에 접촉시키는 단계.

[0527] 다른 실시예에서, 상기 공정은 다음을 포함한다:

[0528] a) 기판 상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매, 하나 이상의 M 양이온 및 하나 이상의 X 음이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0529] b) 상기 처리된 기판을 용매, 하나 이상의 A 양이온, 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 제2 용액에 접촉시키는 단계.

[0530] 단계 (a)와 (b)의 상기 용매는 본 발명의 상기 제1 공정에 대해 위에서 설명된 대로의 어느 용매일 수 있다.

[0531] 상기 공정은 여기 설명된 대로 하나 이상의 M 전구체, 선택적으로 여기 설명된 대로 하나 이상의 X 전구체 및 선택적으로 상기 이온성 고체를 용매에 용해시킴으로써 상기 제1 용액을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0532] 단계 (b)가 상기 처리된 기판을 용매 및 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 제2 용액에 접촉시키는 단계를 포함하면, 상기 공정은 여기 설명된 대로 하나 이상의 A 전구체, 선택적으로 여기 설명된 대로 하나 이상의 X 전구체 및 선택적으로 상기 이온성 고체를 용매에 용해시킴으로써 상기 제2 용액을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0533] 본 발명의 상기 공정에서 X 음이온의 공급원과 관련하여, 본 발명의 상기 공정에서 별도의 X 전구체를 제공할 필요는 없을 수 있다. 일부 실시예에서 이는 상기 A 전구체(또는 상기 공정이 복수의 A 전구체를 포함하는 경우, 이들 중 적어도 하나) 및/또는 상기 M 전구체(또는 상기 공정이 복수의 M 전구체를 포함하는 경우, 이들 중 적어도 하나)는 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 염, 예를 들면 할로겐화 염이다. 바람직한 실시예에서, 상기 A 전구체(또는 존재한다면 상기 복수의 A 전구체) 및 상기 M 전구체(또는 존재한다면 상기 복수의 M 전구체)는 함께 [X]에 존재하는 상기 X 양이온 각각을 포함한다.

[0534] 상기 제1 및 제2 용액은 여기 설명된 방법 중 어느 것에 의해 상기 기판상에 배치될 수 있다. 일반적으로, 상기 제1 및 제2 용액은 용액 상 증착, 예를 들면 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅에 의해 상기 기판상에 배치된다. 일반적으로, 상기 공정은 상기 제1 용액을 스핀 코팅에 의해 상기 기판상에 배치하는 단계 및 상기 제2 용액을 스핀 코팅에 의해 상기 기판상에 배치하는 단계를 포함한다. 상기 제1 및 제2 용액 중 어느 하나 또는 모두를 상기 기판 상에 배치할 때 위에서 설명되었듯이 역용매를 사용할 수 있다.

[0535] 일반적으로, 상기 스핀 코팅은 1000 RPM 이상, 예를 들면 2000 RPM 이상, 3000 RPM 이상 또는 4000 RPM 이상, 예를 들면 1000 과 10000 RPM 사이, 2000 과 8000 RPM 사이 , 2500 과 7500 RPM 사이, 바람직하게는 약 5000RPM의 속도로 수행된다. 일반적으로, 상기 스핀 코팅은 1초 이상, 5초 이상 또는 10초 이상, 예를 들면 1초에서 1분, 10초에서 50초, 바람직하게는 20에서 40초의 시간 동안 수행된다.

[0536] 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 단계 (b)는 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 상기 증기 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0537] 따라서, 상기 공정은 다음을 포함할 수 있다:

[0538] a) 기판상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매, 하나 이상의 M 양이온, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0539] b) 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온 및 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계.

[0540] 대안적으로, 상기 공정은 다음을 포함할 수 있다:

[0541] a) 기판 상에 제1 용액을 배치하는 단계 - 상기 제1 용액은 용매, 하나 이상의 M 양이온 및 하나 이상의 X 음이온을 포함함 -, 및 선택적으로 처리된 기판을 생성하기 위해 상기 용매를 제거하는 단계;

[0542] b) 상기 처리된 기판을 하나 이상의 A 양이온, 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온

및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 접촉시키는 단계.

[0543] 일반적으로, 단계 (b)는 다음을 포함한다:

[0544] b1) 상기 하나 이상의 A 양이온 및 상기 이온성 고체를 포함하는 조성물, 또는 조성물들을 기화시키는 단계, 및

[0545] b2) 상기 처리된 기판상에 상기 결과 증기를 침착시키는 단계.

[0546] 예를 들면, 단계 (b1)은 상기 하나 이상의 A 양이온, 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체를 포함하는 화합물, 또는 화합물들을 기화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 조성물 또는 조성물들은 상기 A 양이온 전구체, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 전구체 및 상기 이온성 고체를 포함하거나, 필수적으로 구성되거나, 구성될 수 있다. 따라서, 상기 공정은 상기 A 양이온 전구체, 상기 이온성 고체 및 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 전구체를 혼합함으로써 조성물 또는 조성물들을 준비하는 단계를 포함할 수 있다.

[0547] 상기 용매를 제거하는 단계는 상기 용매를 가열하는 단계, 또는 상기 용매를 기화시키는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 일반적으로, 상기 공정은 상기 기판을 어닐링하는 단계를 포함한다.

[0549] 상기 용매는 일반적으로 상기 제1 용액 처리된 기판을 가열(어닐링)함으로써 제거된다. 예를 들면, 상기 필름 형성 용액 처리된 기판은 30° C 에서 400° C, 예를 들면 50° C 에서 200° C의 온도로 가열될 수 있다. 바람직하게는, 처리된 상기 필름 형성 용액은 5에서 200분, 바람직하게는 10에서 100분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열된다.

[0550] 상기 처리된 기판이 용매, 하나 이상의 A 양이온, 선택적으로 하나 이상의 X 음이온 및 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 제2 용액과 접촉되면, 상기 용매를 제거하는 추가 단계가 단계 b) 후에 위에서 설명된 대로 수행될 수 있다.

[0551] **공정 3 - 모든 증착: AMX 및 이온성 고체**

[0552] 이온성 고체는 승화(sublimation)에 의해 기화될 수 있는데, 이는 이온성 고체를 사용하는 것이 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성된 필름을 생성하기 위한 증착 공정의 사용을 용이하게 함을 의미한다. 상기 A/M/X 물질과 상기 이온성 고체 모두는 증착에 의해 침착되어, 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성된 필름을 생성할 수 있다.

[0553] 따라서, 본 발명은 또한 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 제3 공정을 제공하는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고, 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고, 이 공정은 다음을 포함한다:

[0554] 기판을 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기, 상기 유기 양이온을 포함하는 증기, 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 유기 양이온은 4차 암모늄 양이온이 아니고 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 포름아미디늄 할로겐화 염이 아니고 일반적으로 구아니디늄 할로겐화 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0555] 본 발명의 상기 제3 공정에서, 상기 결정질 A/M/X 물질, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 이온성 고체, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 여기 어디에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다; 예를 들면, 이들은 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 여기 이전의 어느 곳에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다.

[0556] 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 상기 증기, 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 상기 증기, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 상기 증기, 상기 유기 양이온을 포함하는 상기 증기, 및 상기 반대 음이온을 포함하는 상기 증기는 하나의 동일한 증기일 수 있다. 따라서, 본 발명의 이 측면의 상기 공정은 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 상기 기판을 노출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0557] 대안적으로, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 상기 기판이 노출될, 둘 이상의 다른 증기 상의 부분일 수 있다. 상기 기판은 동시에 또는 다른 시간에, 예를 들면, 별도로 및/또는 순차적으로 상기 둘 이상의 다른 증기 상에 노출될 수 있다. 따라서, 본 발명의 이 측면의 상기 공정은 상기 기판을 둘 이상의 다른 증기 상에 노출하는 단계를 포함할 수 있는데, 상기 둘 이상의 다른 증기 상은 함께 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함할 수 있다. 상기 기판은 동시에(동일한 시간에), 별도로(다른 시간에), 예를 들면 순차적으로(어느 순서든) 상기 둘 이상의 다른 증기 상에 노출될 수 있다.

[0558] 예를 들면, 상기 기판은 다음에 노출될 수 있다: (i) 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온을 포함하는 증기; 및 (ii) 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기. 대안적으로, 상기 기판은 (i) 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, (ii)상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기(상기 하나 이상의 X 음이온은 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기, 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기, 또는 상기 하나 이상의 M 양이온을 포함하는 증기와 상기 하나 이상의 A 양이온을 포함하는 증기 모두에 존재할 수 있음), 및 (iii) 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출될 수 있다. 상기 기판은 이들 증기 상에 동시에 또는 다른 시간, 즉 어떤 순서의 순차적으로 노출될 수 있다.

[0559] 위에서 설명된 상기 제1, 제2 및 제3 공정에서, 상기 기판은 제1 전하 운송 물질을 포함할 수 있는데, 이는 여기 어디에서나 정의된, 특히 이전에 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 이전에 정의된 대로의 전하 운송 물질일 수 있다. 일반적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 제1 전극상에 배치된다. 상기 제1 전극은 이전에 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 이전에 정의된 대로일 수 있다.

[0560] 따라서, 상기 기판은 다음 층들을 다음 순서로 포함할 수 있다:

[0561] · 제1 전극(일반적으로 애노드; 일반적으로 투명 전극, 이는 일반적으로 투명 전도성 산화물을 포함하고, 선택적으로 그 자체로 유리 위에 배치됨);

[0562] · 전하 운송 물질의 층(일반적으로 이전에 설명되었듯이,예를 들면 상기 p-i-n 광전자 소자와 관련하여, p-형 물질이지만, 대안적으로 이전에 설명되었듯이, 예를 들면 상기 n-i-p 광전자 소자와 관련하여 n-형 물질일 수 있음).

[0563] 종종, 상기 제1 전하 운송 물질은 여기 설명된 대로 정공 운송(p-형) 물질을 포함한다. 일반적으로, 상기 제1 전극은 투명 전극, 예를 들면 여기 설명되었듯이 투명 전도성 산화물을 포함하는 전극이다.

[0564] **공정 4 - 이온성 고체로 AMX 필름의 처리**

[0565] 본 발명은 추가로 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 생성하는 공정과 관련되는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 화학식: $[A]_a[M]_b[X]_c$ 인 화합물을 포함하고, 여기서: [A]는 하나 이상의 A 양이온을 포함하고; [M]은 금속 또는 준금속 양이온인 하나 이상의 M 양이온을 포함하고; [X]는 하나 이상의 X 음이온을 포함하고; a는 1에서 6 사이의 숫자이고; b는 1에서 6 사이의 숫자이고; c는 1에서 18 사이의 숫자이고; 상기 이온성 고체는 유기 양이온 및 반대 음이온을 포함하는 염이고; 이 공정은 상기 결정질 A/M/X 물질의 필름을 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온으로 처리하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 상기 이온성 고체는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 1차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 종종 2차 할로겐화 암모늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 3차 할로겐화 암모

늄 염이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 1차, 2차, 3차, 또는 4차 암모늄 양이온이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 포름아미디늄 할로겐화 염이 아니고 일반적으로 구아니디늄 할로겐화 염이 아닌데, 즉, 상기 반대 음이온은 할로겐화물이 아니고 상기 유기 양이온은 포름아미디늄 또는 구아니디늄이 아니다. 따라서, 일반적으로, 상기 이온성 고체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 할로겐화 포름아미디늄 또는 구아니디늄 염이 아니다. 상기 이온성 고체는 일반적으로 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체는 종종 1차, 2차, 3차 또는 4차 할로겐화 암모늄 염이 아니고 여기 정의된 대로 화학식 (X)의 양이온의 할로겐화 염이 아니다. 일반적으로, 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온이 할로겐화물이면, 상기 이온성 고체의 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다. 종종, 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온은 상기 결정질 A/M/X 물질의 하나 이상의 A 양이온 각각이 아니다.

[0566] 본 발명의 상기 제4 공정에서, 상기 결정질 A/M/X 물질, 상기 하나 이상의 A 양이온, 상기 하나 이상의 M 양이온, 상기 하나 이상의 X 음이온, 상기 이온성 고체, 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온은 여기 어디에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다; 예를 들면, 이들은 본 발명의 상기 광전자 소자에 대해 여기 이전의 어느 곳에서나 추가로 정의된 대로일 수 있다.

[0567] 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름을 상기 이온성 고체로 처리하는 단계는 상기 이온성 고체를 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름상에 통상의 기술자에게 알려진 기술 또는 여기 설명된 어떤 기술을 사용하여 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이온성 고체는 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름 상에 증착 또는 용액 증착, 예를 들면 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅에 의해 배치될 수 있다. 일반적으로 상기 이온성 고체는 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름 상에 스핀 코팅에 의해 배치된다.

[0568] 따라서, 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름을 처리하는 단계는 상기 필름을 상기 유기 양이온 및 상기 반대 음이온을 포함하는 용액으로 처리하는 단계를 포함한다. 상기 필름을 상기 용액으로 처리하는 단계는 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅을 포함할 수 있다.

[0569] 대안적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름을 처리하는 단계는 상기 필름을 상기 이온성 고체의 상기 유기 양이온을 포함하는 증기 및 상기 이온성 고체의 상기 반대 음이온을 포함하는 증기에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 유기 양이온을 포함하는 증기 및 상기 반대 음이온을 포함하는 증기는 일반적으로 하나의 동일한 증기지만, 대안적으로 다른 증기일 수 있다.

[0570] 상기 이온성 고체는 여기 설명된 어느 이온성 고체일 수 있는데, 즉, 여기 설명되었듯이 어떤 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 이온성 고체일 수 있다. 상기 결정질 A/M/X 물질은 여기 설명된 어떤 결정질 A/M/X 물질일 수 있다.

[0571] 일반적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름은 기판 상에 배치된다. 상기 기판은 여기 설명된 어느 기판일 수 있다. 예를 들면, 이는 여기 정의된 전하 운송 물질을 포함하는 층과 여기 정의된 제1 전극을 포함할 수 있는데, 상기 결정질 A/M/X 물질은 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층 상에 배치되고 상기 전하 운송 물질을 포함하는 상기 층은 상기 제1 전극 상에 배치된다.

[0572] 상기 제4 공정은 상기 결정질 A/M/X 물질을 기판 상에 증착시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 결정질 A/M/X 물질은 증착, 또는 여기 설명된 어떤 용액 기반 기술에 의해 배치될 수 있다. 한 실시예에서, 상기 공정은 증착에 의해 상기 결정질 A/M/X 물질을 배치하고, 그 다음 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름 상에 상기 이온성 고체를 여기 설명된 대로 증착 또는 용액 증착에 의해 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름 상에 증착시킨다. 다른 실시예에서, 상기 공정은 여기 설명된 어느 용액 기반 기술에 의해 상기 결정질 A/M/X 물질을 증착시키는 단계 다음에, 상기 이온성 고체를 여기 설명된 대로 증착 또는 용액 증착에 의해 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 필름 상에 증착시키는 단계를 포함한다.

[0573] **광전자 소자 생성 공정**

[0574] 본 발명은 또한 광전자 소자를 생성하는 공정과 관련되는데, 이 공정은 기판 상에 여기 설명된 어떤 공정, 예를 들면 이전에 정의된 상기 제1, 제2, 제3 및 제4 공정 중 어느 것에 의해 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성

필름을 생성하는 단계를 포함한다. 상기 이온성 고체는 여기 설명된 어느 이온성 고체일 수 있는데, 즉, 여기 설명되었듯이 어떤 유기 양이온과 반대 음이온을 포함하는 이온성 고체일 수 있다. 상기 결정질 A/M/X 물질은 여기 설명된 어떤 결정질 A/M/X 물질일 수 있다. 상기 기판은 여기 설명된 어느 기판일 수 있다.

[0575] 일반적으로, 상기 기판은 투명 전극인 제1 전극 상에 배치된 제1 전하 운송 물질을 포함한다. 일반적으로, 상기 제1 전극(일반적으로 애노드인)은 투명 전도성 산화물, 예를 들면 불소 도핑된 산화 주석(fluorine doped tin oxide, FTO), 알루미늄 도핑된 산화 아연(aluminium doped zinc oxide, AZO) 또는 인듐 도핑된 산화 주석(indium doped tin oxide, ITO)을 포함한다. 일반적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 여기 설명되었듯이 정공 운송(p-형) 물질인데, 대안적으로 여기 설명되었듯이 전자 운송(n-형) 물질일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD 또는 산화니켈을 포함하고, 예를 들면 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD를 포함하거나 산화니켈의 컴팩트 층일 수 있다.

[0576] 일반적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD를 포함한다; 이는 일반적으로 p-도핑된 폴리TPD이다; 따라서, 상기 제1 전하 운송 물질은 일반적으로 폴리TPD:F4-TCNQ를 포함한다. 습윤성을 개선하기 위해, NPD는 일반적으로 폴리TPD 후에 증착되었다. 따라서, 상기 제1 전하 운송 물질은 종종 폴리TPD 및 NPD를 포함한다.

[0577] 상기 공정은 상기 제1 전극 상에 상기 제1 전하 운송 물질을 배치함으로써 상기 기판을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 일반적으로, 제1 전하 운송 물질은 상기 제1 전극 상에 용매 및 제1 전하 운송 물질 또는 제1 전하 운송 물질 전구체를 포함하는 용매를 스핀 코팅함으로써 상기 제1 전극 상에 배치된다. 상기 기판을 형성하는 상기 공정은 처리된 기판을 생성하기 위해 여기 설명된 어느 방법을 사용하여 상기 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 용매는 상기 용매 처리된 제1 전극을 가열함으로써 제거된다. 예를 들면, 상기 용매 처리된 제1 전극은 30° C 에서 400° C, 예를 들면 50° C 에서 200° C의 온도로 가열될 수 있다. 바람직하게는, 상기 용매 처리된 제1 전극은 2에서 200분, 바람직하게는 5에서 30분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열된다.

[0578] 일반적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD를 포함하는데, 따라서 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD를 포함하는 용액을 상기 제1 전극 상에 배치(예를 들면, 스핀 코팅에 의해)함으로써 상기 제1 전극 상에 배치된다. 이는 일반적으로 2에서 200분, 바람직하게는 5에서 30분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열함으로써 어닐링하는 단계가 뒤따른다.

[0579] 상기 제1 전하 운송 물질은 종종 폴리TPD 및 NPD를 포함한다. 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD를 포함하는 제1 서브층을 형성하기 위해 상기 제1 전극 상에 폴리TPD를 포함하는 용액을 첫번째로 배치(예를 들면, 스핀 코팅)하고 NPD를 포함하는 제2 서브층을 형성하기 위해 상기 제1 서브층 상에 NPD를 포함하는 용액을 두번째로 배치(예를 들면, 스핀 코팅)함으로써 상기 제1 전극 상에 배치될 수 있다. 상기 폴리TPD는 p-도핑될 수 있고, 예를 들면 폴리TPD:F4-TCNQ일 수 있다. 상기 제1 및 상기 제2 배치(예를 들면, 스핀 코팅) 단계 각각 뒤에는 어닐링 단계가 뒤따르는데, 일반적으로 2에서 200분, 바람직하게는 5에서 30분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.

[0580] 한편, 만약 상기 제1 전하 운송 물질이 산화니켈을 포함하면, 상기 제1 전하 운송 물질은 산화니켈을 포함하는 용액을 상기 제1 전극 상에 배치(예를 들면, 스핀 코팅에 의해)함으로써 상기 제1 전극 상에 배치될 수 있다. 상기 기판은 선택적으로 소결(sintered)될 수 있다. 소결은 일반적으로 상기 기판을 상승된 온도, 예를 들면 10에서 100분, 일반적으로 20에서 60분의 기간 동안, 100° C 이상, 200° C 이상, 300° C 이상 또는 400° C 이상의 온도로 가열하는 단계와 관련된다. 대안적으로 산화니켈 층은 스퍼터링 코팅과 같은 진공 증착 기술에 의해 증착될 수 있다.

[0581] 상기 기판을 형성하는 상기 단계는 여기 정의된 제2 이온성 화합물을 상기 제1 전하 운송 물질 상에 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온으로 상기 제1 전하 운송 물질을 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온으로 상기 제1 전하 운송 물질을 처리하는 단계는 상기 제2 이온성 화합물을 상기 제1 전하 운송 물질 상에 통상의 기술자에게 알려진 기술 또는 여기 설명된 어떤 기술을 사용하여 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 제1 전하 운송 물질 상에 증착 또는 용액 증착, 예를 들면 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅에 의해 배치될 수 있다. 이는 일반적으로 10분 미만, 예를 들면 5분 동안, 예를 들면 50° C 에서 150° C, 일반적으로 100° C의 온도로 어닐링하는 단계가 뒤따른다. 일반적으로, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 제1 전하 운송 물질 상에 스핀 코팅에 의해 배치된다. 이는 일반적으로 위에서 언급된 어닐링 단계가 뒤따

른다.

[0582] 일반적으로, 상기 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 상기 층은 상기 제1 전하 운송 물질의 상기 층 상에(또는, 만약 존재한다면, 상기 제1 전하 운송 물질의 상기 층 상에 그 자체로 배치되는 상기 제2 이온성 화합물 상에) 바로 배치된다. 상기 제1 전하 운송 물질의 상기 층은 바람직하게는 폴리TPD, 또는 폴리TPD와 NPD를 포함하거나(예를 들면, 폴리TPD 및 NPD를 각각 포함하는 2개의 서브 층에, 바람직하게는 폴리TPD를 포함하는 상기서브 층은 제1 전극에 인접하고 바람직하게는 NPD를 포함하는 서브 층은 결정질 A/M/X 물질을 포함하는 층에 인접함), 또는 산화니켈의 컴팩트 층이다. 상기 폴리TPD는 p-도핑될 수 있고, 예를 들면 폴리TPD:F4-TCNQ일 수 있다.

[0583] 상기 공정은: 제2 전하 운송 물질을 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 배치하는 단계, 및 상기 제2 전하 운송 물질 상에 제2 전극을 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다. 제2 전하 운송 물질을 배치하는 단계는 상기 제1 전하 운송 물질을 배치하는 단계에 대해서 위에서 설명한 대로일 수 있다. 상기 제2 전하 운송 물질을 배치하는 단계는 일반적으로 용매를 포함하는 용액 및 상기 제2 전하 운송 물질을 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 배치하는 단계를 포함한다. 용액 배치는 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅을 포함할 수 있다. 이는 일반적으로 여기 설명된 어느 방법을 사용하여 상기 용매를 제거하는 단계가 뒤따른다. 일반적으로, 상기 용매는 예를 들면 30° C 에서 400° C, 예를 들면 50° C 에서 200° C의 온도로 가열하는 단계에 의해 제거된다. 일반적으로, 상기 가열하는 단계는 1에서 200분, 바람직하게는 1에서 30분, 예를 들면 2에서 8분의 시간 동안, 50° C 에서 200° C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 다른 제2 전하 운송 물질을 포함하는 두 층(또는 두 서브 층)이 있으면, 각 층(또는 서브 층)은 위에서 설명되었듯이 용매를 포함하는 용액과 상기 특정 전하 운송 물질을 배치함으로써 배치될 수 있다. 선택적으로, 각 용액 증착 단계는 위에서 설명된 가열 단계가 뒤따른다. 예를 들면, PCBM 층(또는 서브 층) 및 BCP 층(또는 서브 층)은 이런 방식으로 연속적으로 배치될 수 있다.

[0584] 제2 전하 운송 물질이 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름 상에 배치되기 전에, 상기 공정은 여기 정의된 대로 제2 이온성 화합물을 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름을 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온으로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름을 상기 제2 이온성 화합물의 상기 유기 양이온과 상기 반대 음이온으로 처리하는 단계는 상기 제2 이온성 화합물을 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 통상의 기술자에게 알려진 기술 또는 여기 설명된 어떤 기술을 사용하여 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 증착 또는 용액 증착, 예를 들면 그라비아 코팅, 슬롯 염료 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 롤투롤(R^2R) 처리, 또는 스핀 코팅에 의해 배치될 수 있다. 이는 일반적으로 10분 미만, 예를 들면 5분 동안, 예를 들면 50° C 에서 150° C, 일반적으로 100° C의 온도로 어닐링하는 단계가 뒤따른다. 일반적으로 제2 이온성 화합물은 상기 결정질 A/M/X 물질의 상기 이온성 고체 변성 필름 상에 스핀 코팅에 의해 배치된다. 이는 일반적으로 위에서 언급된 어닐링 단계가 뒤따른다. 상기 공정은 그 다음: 제2 전하 운송 물질을 상기 제2 이온성 화합물 상에 배치하는 단계, 및 상기 제2 전하 운송 물질 상에 제2 전극을 배치하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0585] 일반적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 여기 설명되었듯이 정공 운송(p-형) 물질이고 상기 제2 전하 운송 물질은 여기 설명되었듯이 전자 운송(n-형) 물질이다. 대안적으로, 상기 제1 전하 운송 물질은 전자 운송(n-형) 물질일 수 있고 상기 제2 전하 운송 물질은 여기 설명되었듯이 정공 운송(p-형) 물질일 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전하 운송 물질은 폴리TPD, 또는 폴리TPD 및 NPD(예를 들면, 상기 폴리TPD 및 상기 NPD를 각각 포함하는 두 서브-층에서), 또는 산화 니켈을 포함할 수 있고, 상기 제2 전하 운송 물질은 유기 전자 운송(n-형) 물질, 바람직하게는 PCBM일 수 있다.

[0586] 일반적으로, 상기 제1 전극은 투명 전도성 산화물을 포함하고 상기 제2 전극은 원소 금속을 포함한다.

[0587] 일반적으로, 상기 제2 전극은 금속, 예를 들면 원소 금속을 포함하거나 필수적으로 구성된다. 상기 제2 전극 물질이 포함하거나 필수적으로 구성되는 금속의 예는 크롬, 은, 금, 구리, 알루미늄, 백금, 팔라듐 또는 텅스텐을 포함한다. 상기 제2 전극은 진공 증착에 의해 배치될 수 있다. 제2 전극 물질의 상기 층의 두께는 일반적으로 1 에서 250 nm, 바람직하게는 5nm에서 100nm이다.

[0588] 상기 공정에 의해 생성된 상기 광전자 소자는 여기 설명된 어떤 추가 층, 예를 들면 추가 전자 운송(n-형) 층

또는 인터페이스 변성 층 또는 버퍼 층, 예를 들면 BCP 층을 포함할 수 있다. 비슷하게, 상기 공정은 그러한 어떤 추가 층을 추가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0589] 본 발명은 또한 여기 설명된 어떤 공정에 의해 얻어질 수 있는 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름과 관련된다. 본 발명은 또한 여기 설명된 어떤 공정에 의해 얻어진 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름과 관련된다.

[0590] 본 발명은 또한:

[0591] (a) 여기 설명된 결정질 A/M/X 물질의 이온성 고체 변성 필름을 포함하거나;

[0592] (b) 여기 설명된 공정에 의해 얻어질 수 있는 광전자 소자를 제공한다.

[0593] 본 발명의 이점은 이하 몇몇 특정 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

[0594] **실시예 1**

[0595] 이온성 고체를 상기 페로브스카이트 흡수체 층에 도입함으로써, 이온 이동은 응집적으로 억제될 수 있고 주변 공기의 결합된 빛과 열 하에서의 필름 안정성이 개선될 수 있다. 이온성 고체 함유 페로브스카이트는 바람직하게는 p-i-n 또는 n-i-p 평면 소자 구조이고, 효율의 개선 뿐 아니라, 상승된 온도에서 전체 스펙트럼 태양광 하에서의 스트레스를 받을 때 거의 "저하되지 않는" 태양 전지를 제공할 수 있다. 이는 상기 페로브스카이트 PV 기술의 상업적 향상 및 배포를 향한 핵심 단계를 나타낸다.

[0596] **방법**

[0597] **물질.** 요오드화 납(열화되지 않은, 금속 기준)은 Alfa-Aesar에서 및 브롬화 납(PbBr2, ≥98%)은 Alfa-Aesar에서 구입되었다. 요오드화 세슘(CsI, 99.99%)은 Alfa-Aesar에서 구입되었다. 요오드화 포름아미디늄(FAI)는 GreatCell Solar에서 구입되었다. [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PCBM, >99.5%)는 Solenne BV에서 구입되었다. 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)(polyTPD)은 1-Material에서 구입되었다. 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노다이메탄(F4-TCNQ)은 Lumtec에서 구입되었다. N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(NPD)은 Sigma-Aldrich에서 구입되었다. 바소쿠프로인(BCP, 98%)은 Alfa Aesar에서 구입되었다. 달리 언급되지 않으면, 모든 다른 물질 및 용매는 Sigma-Aldrich에서 구입되었다. 모든 상기 물질은 추가 정제 없이 받은 대로 사용되었다.

[0598] **금속 할로겐화 페로브스카이트 및 유기 운송 반도체의 준비.** 상기 혼합 양이온 납 혼합 음이온 페로브스카이트 전구체를 형성하기 위해, CsI, FAI, PbI_2, 및 PbBr2가 무수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 무수 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 DMF:DMSO = 4:1의 비율로 포함하는 혼합 유기 용매 시스템에서 상기 원하는 금속 할로겐화 페로브스카이트 조성물[예를 들면, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$]에 대한 정확한 화학량론에 해당하는 방식으로 준비되었다. 사용된 상기 페로브스카이트 전구체 농도는 1.45M이다. 동시에, 페로브스카이트 전구체 용액을 포함하는 상기 이온성 고체는 상기 Pb 함량에 대해 상기 원하는 몰비로 다른 이온성 고체를 가지는 상기 DMF/DMSO 혼합 용매 시스템에서 페로브스카이트 전구체 용액을 포함하는 상기 비이온성 고체와 동일한 페로브스카이트 구성요소를 용해시켜 제조하였다. 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 질소가 채워진 글로브박스에서 밤새 교반되어 어떤 추가 처리 없이 사용되었다. 상기 정공 운송 물질의 경우, 폴리TPD는 톨루엔에 1mg/mL 농도로 F4-TCNQ 20wt%와 함께 용해되었다. 정공 운송 물질의 일종인 NPD는 m-Xylene에 3 mg/mL 농도로 용해되었다. 상기 전자 운송(PCBM) 및 정공 차단(MCP) 물질의 경우, PCBM과 BCP가 클로로벤젠(CB)과 1,2-디클로로벤젠(DCB)의 혼합 유기 용매 시스템(CB : DCB = 3:1 부피비) 및 이소프로판올(IPA)에 각각 20 및 0.5 mg/mL 농도로 용해되었다. 페페로브스카이트 바닥면 및 상부면 처리를 위해, 이온성 고체는 DMF와 DMSO를 DMF : DMSO = 4 : 1로 포함하는 상기 혼합 용매와 IPA에 각각 용해되었다.

[0599] **기판 준비 및 소자 제조.** 불소 도핑된 산화 주석(FTO) 코팅된 유리(Pilkington TEC 7, 7Ω/ 면저항)는 원하는 투명 전극 패턴을 얻기 위해 아연 분말과 2M HCI로 에칭된다. FTO 코팅된 유리 기판 외에, 미리 패턴화된 주석 도핑 산화 인듐(ITO) 유리 기판이 또한 페로브스카이트 태양 전지의 제조를 위해 사용되었다. 상기 기판은 다음의 순서로 다양한 용액과 용매를 사용하여 초음파 세척조에서 순서대로 세척되었다: 1) Decon 90 세척 세제의 2% v/v 용액이 포함된 탈이온수; 2) 탈이온수; 3) 아세톤 및 4) IPA(각 단계에 5~8분). 초음파 세척 후에, 기판은 건조 질소로 건조되고 그 다음 사용 전에 15-20분동안 UV-Ozone으로 처리되었다. 상기 기판 세척 절차 후, F4-TCNQ 도핑된 polyTPD는 상기 준비된 유기 용액을 2000rpm으로 회전 기판에 20초 동안 분배한 다음 주변 공기

에서 130C에서 10분 동안 열 어닐링하여 증착되었다. 페로브스카이트를 ITO 기판 상에 처리할 때 습윤성을 향상시키기 위해, NPD가 polyTPD와 동일한 처리 프로토콜을 사용하여 polyTPD 후에 증착되었다. 상기 페로브스카이트 층의 상기 증착은 스핀 코팅기를 사용하여 질소가 채워진 글로브 박스에서 다음과 같은 공정 파라미터를 사용하여 수행되었다: 1000rpm에서 시작하여 5초간(안정 상태로부터 5초의 증가 시간) 및 그 다음 5000rpm(1000rpm에서 5초의 증가시간)에서 30초간. 상기 스핀 공정의 종료 전에, 용매 소광법(solvent-quenching method)[[Jeon, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. Nat. Mater. 13, 897, (2014)]이 상기 스핀 코팅 공정 시작 후 40초에 300μL 아니솔을 상기 회전하는 기판에 떨어뜨림으로서 사용되었다. 상기 열 어닐링 공정(100C에서 50~60분 동안)이 그 다음 상기 페로브스카이트 층의 형성을 위해 수행되었다. 상기와 같이 준비된 PCBM 용액은 20초 동안 2000rpm의 속도로 상기 페로브스카이트 층에 동적으로 회전된다. 상기 샘플은 그 다음 100 ° C에서 3~5분동안 어닐링 되었다. 실온으로 냉각한 후에, 상기와 같이 준비된 BCP 용액은 20초 동안 4000rpm의 속도로 상기 PCBM 층에 동적으로 회전되고, 간단한 열 어닐링 공정이 100 ° C에서 ~1분동안 이어진다. PCBM과 BCP 모두는 상기 질소 충전 글로브박스 내부에서 처리되었다. 페로브스카이트 바닥면과 상부면 처리를 위해, 이온성 고체 용액이 6000rpm에서 상기 정공 운송 층(즉, p-형 반도체)과 상기 페로브스카이트 층 상에 각각 동적으로 회전되고, 열 어닐링 공정이 100 ° C에서 5분동안 이어진다. 상기 이온성 고체 표면 처리는 상기 글로브박스에서 수행되었다. 상기 페로브스카이트 태양 전지는 주변 환경에 위치한 열 증발기(Nano 36, Kurt J. Lesker)를 사용하여 고 진공(6×10-6 torr) 하에서 섀도우 마스크를 통해 Cr2O3/Cr(3.5nm) 및 Au 전극(100nm)의 열 증발에 의해 완성되었다.

[0600] **태양 전지 특성.** 페로브스카이트 태양 전지에 대한 전류 밀도 및 전압(J-V) 특성이 ABET Sun 2000 Class A 시뮬레이터를 사용하여 생성된 100 mW/cm^2 복사 조도의 AM1.5 태양광 하에서 Keithley 2400 소스 측정기로 공기중에서 측정되었다. 상기 J-V 곡선은 200 mV/s의 스캔 속도로 기록되었다(10mV의 전압 단계와 10ms의 지연 시간으로). 상기 광 강도는 미스매치 요소가 1% 미만인 NREL(National Renewable Energy Laboratories) 보정된 KG 5 필터링된 실리콘 기준 셀을 사용하여 보정되었다. 모든 소자는 활성 영역을 규정하고 가장자리 효과를 제거하기 위해 금속 조리개로 마스킹되었다.

[0601] **소자 안정성 테스트.** 상기 페로브스카이트 태양 전지는 질소 충전 글로브박스 내에서 커버 유리(LT-Cover, Lumtec)와 UV 접착제(LT-U001, Lumtec)로 캡슐화되었따. 모든 상기 소자는 76 mW/cm^2 복사조도의 시뮬레이션된 전체 파장 AM1.5 태양광 하에서 Atlas SUNTEST XLS$^+$ (1,700 W 공냉 제논 램프) 빛 흡수 챔버를 사용하여 에이징되었다. 모든 소자는 개방 회로 조건에서 에이징되었다. 상기 에이징 셀에 대한 상기 J-V 특성은 분리된 태양 시뮬레이터(AM1.5, 100 mW/cm^2) 하에서 다른 시간 간격으로 기록되었다. 상기 에이징 처리 동안 추가 자외선 필터는 사용되지 않았다. 상기 챔버는 흑체 표준 온도 제어 유닛에 의해 측정된 85 ° C로 제어된 온도로 공냉되었다. 실험실 내의 상대 습도는 에이징 기간 동안 50~60%의 범위로 모니터링되었다.

[0602] **결과**

[0603] 도 1a-f는 이온성 고체(1), 6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-5H-피롤로[2,1-c]$^-$1,2,4-트리아졸리움 테트라플루오로붕산염([PF-PTAM][BF_4])을 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체에 추가하기 위한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.2 cm^2 셀 크기를 가지는 3 cm x 3 cm 기판에 만들어졌다. 도 1a는 [PF-PTAM][BF_4]의 화학적 구조와 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 개략적인 소자 구조를 보여준다. 도 1b는 100mW/cm^2 강도의 AM1.5 태양광에서 시뮬레이션 된, 0.3 mol%(Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4](0.3 mol%, 원형)가 있고 이온성 고체가 없는(사각형 참조) 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 단락 회로(short-circuit, SC) 스캔에 대한 순방향 바이어스(forward bias, FB)의 전류 밀도 및 전압(J-V) 특성을 보여준다. 전력 변환 효율(PCE), 개방 회로 전압(V_{OC}), 단락 전류(J_{SC}), 필 팩터(FF)를 포함한 해당 성능 파라미터는 도 1b에서 측정된 셀에 대해 표 1에 요약되었다. 도 1c-f는 0(즉, 기준) 에서 0.4 mol% 범위의 다른 농도의 [PF-PTAM][BF_4]를 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로부터 제조된 페로브스카이트 태양 전지에 대해 PCE (도 1c), V_{OC} (도 1d), J_{SC} (도 1e) 및 FF (도 1f)의 통계적 결과를 보여준다. 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 1

[0604] 전력 변환 효율(PCE), 개방 회로 전압(V_{OC}), 단락 전류(J_{SC}), 필 팩터(FF)를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 1b에서 측정된 셀에 대해 요약되었다.

	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	17.60	1.05	-21.50	0.78
[PF-PTAM][BF_4]	19.27	1.11	-22.06	0.79

[0605] 도 2a-f는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 증착된 이온성 고체(1), [PF-PTAM][BF_4]에 대한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.2 cm^2 셀 크기를 가지는 3 cm x 3 cm 기판에 만들어졌다. 도 2a는 [PF-PTAM][BF_4]의 화학 구조와 평면 이종 접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지에서 이 이온성 고체의 상대적인 위치를 개략적으로 보여준다. 도 2b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB 의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 100 mW/cm^{2}의 AM1.5 태양광 하에서 시뮬레이션된 0.6 mol% (Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4]가 있고(상부 처리, 채워진 원) 이온성 고체가 없는(기준, 채워진 사각)것 뿐 아니라 암흑에서 0.6 mol% [PF-PTAM][BF_4]가 있고(빈 원) 이온성 고체는 없는(기준, 빈 사각) 페로브스카이트 태양 전지를 포함한다. PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 2b에서 측정된 셀에 대해 표 2에 요약되었다. 도 2c-f는 0.6 mol% [PF-PTAM][BF_4]가 있고 이온성 추가가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 2c), V_{OC} (도 2d), J_{SC} (도 2e), 및 FF (도 2f). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 2

[0606] PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 2b에서 측정된 셀에 대해 요약되었다.

	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	14.11	1.06	-19.79	0.68
[PF-PTAM][BF_4] top treatment	17.46	1.13	-20.99	0.74

[0607] 도 3a-f는 이온성 고체(2), 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로붕산염([IPIM][BF_4])을 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 추가하기 위한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 3a는 [IPIM][BF_4]의 화학적 구조와 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 개략적인 소자 구조를 보여준다. 도 3b는 100mW/cm^2 강도의 AM1.5 태양광에서 시뮬레이션 된, 0.1 mol%(삼각형)(Pb 원자에 대해), 0.2 mol% (원), 0.3 mol% (역삼각) 농도의 [IPIM][BF_4]가 있고 이온성 고체가 없는(즉, 기준, 사각형) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 FB 대 SC 스캔의 J-V 특성을 보여준다. PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 3b에서 측정된 셀에 대해 표 3에 요약되었다. 도 3c-f는 0(즉, 기준) 에서 0.3 mol% 범위의 다른 농도의 [IPIM][BF_4]를 가지는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로부터 제조된 페로브스카이트 태양 전지에 대해 PCE (도 3c), V_{OC} (도 3d), J_{SC} (도 3e) 및 FF (도 3f)의 통계적 결과를 보여준다. 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 3

[0608] PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 3b에서 측정된 셀에 대해 요약되었다.

	농도	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	N.A.	17.65	1.09	-20.24	0.80
[IPIM][BF_4]	0.1 mol%	18.34	1.10	-21.07	0.80
	0.2 mol%	19.13	1.12	-22.04	0.78
	0.3 mol%	18.79	1.11	-21.96	0.78

[0609] 도 4a-g는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층을 포함하는, 이온성 고체(2), [IPIM][BF_4], 이전에 증착된 이온성 고체(1)에 대한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 도 4에 보인 상기 페로브스카이트 태양전지의 경우, 달리 언급되지 않는다면, [PF-PTAM][BF_4]를 사용한 바닥면 처리는 0.6 mol%(Pb 원자에 대해) [PF-PTAM][BF_4]로부터 준비되었다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 4a는 [PF-PTAM][BF_4]와[IPIM][BF_4] 의 화학 구조뿐 아니라 평면 이종 접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지에서 이온성 고체의 상대적인 위치를 개략적으로 보여준다. 도 4b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 상기 이온성 고체가 추가된(0.1 mol%, 채워진 원) 상기 페로브스카이트 태양 전지가 포함되며, 상기 페로브스카이트 전구체 내의 0.1 mol% [IPIM][BF_4]와 100 mW/cm^{2}의 AM1.5 태양광 하에서 뿐 아니라 암흑에서 시뮬레이션된 [PF-PTAM][BF_4]로, 및 이온성 고체가 없이(기준, 채워진 사각) 처리된 상기 페로브스카이트 바닥면을 포함한다(상기 이온성 고체가 추가된 상기 전지에 대한 빈 원; 상기 이온성 고체가 없는 전지에 대한 빈 사각). PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 4b에서 측정된 셀에 대해 표 4에 요약되었다. 도 4c는 상기 이온성 고체의 추가가 있는(원) 및 없는(사각) 상기 전지에 대한 정적 상태 전력 출력을 보여준다. 도 4d-g는 0.1 내지 0.3 mol%의 다른 농도의 [IPIM]][BF_4]에서 이온성 고체 추가가 있고 이온성 고체 추가가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 4d), V_{OC} (도 4e), J_{SC} (도 4f), 및 FF (도 4g). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 4

[0610] PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 4b에서 측정된 셀에 대해 요약되었다.

	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	17.68	1.08	-20.88	0.79
[IPIM][BF_4] 0.1 mol% with [PF-PTAM][BF_4] bottom treatment	19.80	1.10	-22.51	0.81

[0611] 도 5a-g는 이온성 고체(3), 1,3-Di-tert-부틸이미다졸리움 테트라플루오로붕산염([Di-tBIM][BF_4]), 또는 이온성 고체(4), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염([Di-IPAM][BF_4])를 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 추가한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 5a는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 평면 이종접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지의 화학 구조를 개략적으로 보여준다. 도 5b는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층이 있는 페로브스카이트 태양 전지에 대한 SC 스캔에 대한 FB 의 J-V 특성을 보여준다. 상기 J-V 곡선은 100 mW/cm^{2}의 AM1.5 태양광뿐 아니라 암흑하에서 시뮬레이션된 0.2 mol% (Pb 원자에 대해) [Di-tBIM][BF_4](채워진 원), 0.2 mol% [Di-

IPAM][BF_4](채워진 삼각) 및 이온성 고체가 없는(기준, 채워진 사각) 페로브스카이트 태양 전지를 포함한다([Di-tBIM][BF_4]가 있는 상기 전지에 대해 빈 원; [Di-IPAM][BF_4]가 있는 상기 전지에 대해 빈 삼각; 이온성 고체가 없는 전지에 대해 빈 사각). PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 5b에서 측정된 셀에 대해 표 5에 요약되었다. 도 5c는 [Di-tBIM][BF_4], [Di-IPAM][BF_4]가 있는(삼각) 및 이온성 고체가 없는(사각) 전지에 대한 정적 상태 전력 출력을 보여준다. 도 5d-g는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 5d), V_{OC} (도 5e), J_{SC} (도 5f), 및 FF (도 5g). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 5

[0612] PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 5b에서 측정된 셀에 대해 표 5에 요약되었다.

	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	18.17	1.06	-21.00	0.80
[Di-tBIM][BF_4]	18.91	1.10	-20.81	0.81
[Di-IPAM][BF_4]	18.29	1.07	-21.28	0.78

[0613] 도 6a-k는 이온성 고체(3), 1,3-Di-tert-부틸이미다졸리움 테트라플루오로붕산염([Di-tBIM][BF_4]), 또는 이온성 고체(4), N-((디이소프로필아미노)메틸렌)-디이소프로필아미늄 테트라플루오로붕산염([Di-IPAM][BF_4])를 상기 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 흡수체 층에 모든 스펙트럼의 태양광 및 열(85 ° C) 상황에서 72시간 에이징하여 추가한 소자 구조, 태양 전지 성능 및 통계적 결과를 보여준다. 상기 태양 전지는 0.0919 cm^2 셀 크기를 가지는 2.8 cm x 2.8 cm 기판에 만들어졌다. 도 6a-c는 이온성 고체가 없는(기준, 도 6a), 0.2 mol%(Pb 원자에 대해) [Di-tBIM][BF_4](도 6b), 및 0.2 mol% [Di-IPAM][BF_4](도 6c)를 가지는, 에이징 전(원), 24시간 에이징 후(사각), 및 72시간 에이징 후(삼각)의, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 조성의 페로브스카이트 흡수체 층을 가지는, 상기 페로브스카이트 태양 전지에 대한 FB 대 SC 스캔의 J-V 특성을 보여준다. PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 6a-c에서 측정된 셀에 대해 표 6에 요약되었다. 도 6d-g는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 6d), V_{OC} (도 6e), J_{SC} (도 6f), 및 FF (도 6g). 도 6h-k는 [Di-tBIM][BF_4] 및 [Di-IPAM][BF_4] 뿐 아니라 이온성 고체가 없는 72시간 에이징 후의 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ 페로브스카이트 전구체로 제작된 페로브스카이트 태양 전지에 대한 통계적 결과를 보여준다(기준): PCE (도 6h), V_{OC} (도 6i), J_{SC} (도 6j), 및 FF (도 6k). 모든 소자 파라미터는 SC에 대한 상기 FB의 J-V 스캔 곡선으로부터 결정된다.

표 6

[0614] PCE, V_{OC}, J_{SC}, 및 FF를 포함하는 해당 성능 파라미터가 도 6a-c에서 측정된 셀에 대해 요약되었다.

	에이징 시간	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF
Ref.	Before	17.83	1.06	-20.57	0.80
	24 h	12.88	1.02	-18.37	0.70
	72 h	13.87	1.01	-18.96	0.70
[Di-tBIM][BF_4]	Before	18.51	1.09	-20.69	0.80
	24 h	18.20	1.12	-21.03	0.75
	72 h	16.88	1.10	-20.00	0.74

[Di-IPAM][BF_4]	Before	17.64	1.05	-20.97	0.78
	24 h	17.07	1.03	-20.19	0.80
	72 h	13.83	0.98	-18.80	0.73

[0615] **실시예 2**

[0616] **방법**

[0617] **전구체 물질 준비**

[0618] 요오드화 납(non-degrading, 금속 기준), 브롬화 납(PbBr2, ≥98%) 및 요오드화 세슘(CsI, 99.99%)이 Alfa-Aesar에서 구입되었다. 요오드화 포름아미디늄(FAI)는 GreatCell Solar에서 구입되었다. 1-n-부틸-1-메틸피페리디늄 테트라플루오로붕산염($[BMP]^+[BF_4]^-$, 99%)이 Sigma-Aldrich에서 구입되었다. [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PC61BM, >99.5%)는 Solenne BV에서 구입되었다. 바소쿠프로인(BCP, 98%)은 Alfa Aesar에서 구입되었다. 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)(polyTPD)은 1-Material에서 구입되었다. 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노다이메탄(F4-TCNQ)은 Lumtec에서 구입되었다. 달리 언급되지 않으면, 모든 다른 물질 및 용매는 Sigma-Aldrich에서 구입되었다. 본 발명에서, 모든 상기 물질은 추가 정제 없이 받은 대로 사용되었다.

[0619] 상기 혼합 양이온 납 혼합 음이온 페로브스카이트 전구체를 형성하기 위해, CsI, FAI, PbI_2, 및 PbBr2가 무수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 무수 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 DMF:DMSO = 4:1의 비율로 포함하는 혼합 유기 용매 시스템에서 상기 하이브리드 페로브스카이트 조성물[예를 들면, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$ 및 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$]에 대한 정확한 화학량론에 해당하는 방식으로 준비되었다. 사용된 상기 페로브스카이트 전구체 농도는 1.45M이다. 동시에, 페로브스카이트 전구체 용액을 포함하는 상기 피페리디늄 이온성 고체 $[BMP]^+[BF_4]^-$는 상기 Pb 함량에 대해 상기 원하는 몰비로 $[BMP]^+[BF_4]^-$를 가지는 상기 DMF/DMSO 혼합 용매 시스템에서 페로브스카이트 전구체 용액을 포함하는 상기 비이온성 고체와 동일한 페로브스카이트 구성요소를 용해시켜 제조하였다. 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 질소가 채워진 글로브박스에서 밤새 교반되어 어떤 추가 처리 없이 사용되었다. 상기 정공 운송 물질의 경우, 폴리TPD는 톨루엔에 1 mgmL-1 농도로 F4-TCNQ 20wt%와 함께 용해되었다. 상기 전자 운송(PC61BM) 및 정공 차단(MCP) 물질의 경우, PC61BM과 BCP가 클로로벤젠(CB)과 1,2-디클로로벤젠(DCB)의 혼합 유기 용매 시스템(CB : DCB = 3:1 부피비) 및 순수 이소프로판올(IPA)에 각각 20 및 mgmL-1 농도로 용해되었다.

[0620] **페로브스카이트 셀 및 필름 제조**

[0621] 불소 도핑된 산화 주석(FTO) 코팅된 유리(Pilkington TEC 7, 7Ω/ 면저항)는 원하는 투명 전극 패턴을 얻기 위해 아연 분말과 2M HCl로 에칭된다. 상기 기판은 다음의 순서로 다양한 용액과 용매를 사용하여 초음파 세척조에서 순서대로 세척되었다: 1) Decon 90 세척 세제의 2% v/v 용액이 포함된 탈이온수; 2) 탈이온수; 3) 아세톤 및 4) IPA(각 단계에 5~8분). 초음파 세척 후에, 기판은 건조 질소로 건조되고 그 다음 사용 전에 15-20분동안 UV-Ozone으로 처리되었다. 상기 기판 세척 절차 후, F4-TCNQ 도핑된 polyTPD는 상기 준비된 유기 용액을 2000rpm으로 회전 기판에 20초 동안 분배한 다음 주변 공기에서 130C에서 5분 동안 열 어닐링하여 증착되었다. 상기 페로브스카이트 층의 상기 증착은 스핀 코팅기를 사용하여 질소가 채워진 글로브 박스에서 다음과 같은 공정 파라미터를 사용하여 수행되었다: 1000rpm에서 시작하여 5초간(안정 상태로부터 5초의 증가 시간) 및 그 다음 5000rpm(1000rpm에서 5초의 증가시간)에서 30초간. 상기 스핀 공정의 종료 전에, 용매 소광법(solvent-quenching method)(Nat. Mater. 13, 897-903, 2014)이 상기 스핀 코팅 공정 시작 후 40초에 250~300 μL 아니솔을 상기 회전하는 기판에 떨어뜨림으로서 사용되었다. 상기 열 어닐링 공정(100C에서 50~55분 동안)이 그 다음 상기 페로브스카이트 층의 형성을 위해 수행되었다. 상기와 같이 준비된 PCBM 용액은 20초 동안 2000rpm의 속도로 상기 페로브스카이트 층에 동적으로 회전된다. 상기 샘플은 그 다음 100 ° C에서 3~5분동안 어닐링 되었다. 실온으로 냉각한 후에, 상기와 같이 준비된 BCP 용액은 20초 동안 4000rpm의 속도로 상기 PCBM 층에 동적으로 회전되고, 간단한 열 어닐링 공정이 100 ° C에서 ~1분동안 이어진다. PCBM과 BCP 모두는 상기 질소 충전 글로브박스 내부에서 처리되었다. 상기 하이브리드 페로브스카이트 단일 접합 태양 전지는 주변 환경에 위치한 열 증발기(Nano 36, Kurt J. Lesker)를 사용하여 고 진공(6×10-6 torr) 하에서 섀도우 마스크를 통해 Cr(3.5nm) 및 Au 전극(100nm)의 열 증발에 의해 완성되었다.° °

[0622] **페로브스카이트 태양 전지 특성**

[0623] 페로브스카이트 태양 전지에 대한 전류 밀도 및 전압(J-V) 특성이 ABET Sun 2000 Class A 시뮬레이터를 사용하여 생성된 98~102 $mWcm^{-2}$ 복사 조도의 AM1.5 태양광 하에서 Keithley 2400 소스 측정기로 공기중에서 측정되었다. 테스트 셀, 광원 및 NREL(National Renewable Energy Laboratories) 보정된 KG5 필터된 실리콘 기준 셀에 대한 미스매치 요소가 추산되었고 동등한 AM1.5 복사 조도 수준을 정확히 추산하기 위해 적용되었다. 소자의 각 세트에 대한 측정을 시작하기 전에, 상기 태양 시뮬레이터의 상기 강도가 KG5 기준 셀을 사용하여 자동으로 측정되고, 이 저장된 강도가 정확한 전력 변환 효율을 계산하기 위해 사용되었는데, 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은: (전기 전력 출력/태양 광 전력 입력)x100%이다. 달리 언급되지 않는다면, 모든 페로브스카이트 단일 접합 소자는 활성 영역을 규정하고 가장자리 효과를 제거하기 위해 0.0919 cm^2의 금속 조리개로 마스킹되었다. 상기 J-V 곡선은 100 mVs-1의 스캔 속도(100ms의 지연 시간)로 1.3V에서 -0.1V로 그 다음 다시 복귀하여(-0.1V에서 1.3V로) 취해졌다. 조명 하에서 1.3V의 순방향 바이어스에서 1초의 안정화 시간이 스캐닝 전에 이루어졌다. 우리는 상기 셀이 피크 성능에 도달하기 위해 복수의, 연속적 측정(일반적으로 5개의 J-V 스캔까지)을 사용할 수 있다는 것을 주목한다. 외부 양자 효율(External quantum efficiency, EQE) 측정은 Bruker Vertex 80v 푸리에 변환 분광계를 기반으로 맞춤 제작된 푸리에 변환 광전류 분광기를 사용하여 수행되었다. 텅스텐 할로겐 램프가 광원으로 사용되었고 상기 강도는 Newport 보정된 기준 실리콘 포토다이오드에 대해 보정되었다.

[0624] **페로브스카이트 태양 전지 안정성 테스트 및 소자 특성**

[0625] 상기 페로브스카이트 태양 전지는 질소 충전 글로브박스 내에서 커버 유리(LT-Cover, Lumtec)와 UV 접착제(LT-U001, Lumtec)로 캡슐화되었따. 모든 상기 캡슐화된 소자는 76 $mWcm^{-2}$ 복사조도의 시뮬레이션된 전체 스펙트럼 AM1.5 태양광 하에서 Atlas SUNTEST XLS$^+$ (1,700 W 공냉 제논 램프) 빛 흡수 챔버를 사용하여 에이징되었다. 캡슐화되지 않은 소자의 경우 76 $mWcm^{-2}$ 복사조도의 시뮬레이션된 전체 스펙트럼 AM1.5 태양광 하에서 Atlas SUNTEST CPS$^+$ 빛 흡수 챔버를 사용하여 에이징되었다. 모든 에이징 테스트는 개방 회로 조건에서 수행되었고, J-V 특성화를 수행하기 위해 상기 샘플들이 상기 챔버로부터 취해지고 다른 시간 간격으로 위에서 설명된 상기 측정 프로토콜에 따라 테스트되었다. 상기 에이징 처리 동안 자외선 필터는 사용되지 않았다. 상기 캡슐화된 샘플을 저장하기 위한 상기 에이징 챔버는 85°로 제어된 온도로 공냉되는 반면 상기 캡슐화되지 않은 샘플이 에이징된 상기 챔버에 대한 온도는 60°로 설정되었다. 두 상기 에이징 챔버를 위한 상기 온도는 흑체 표준 온도 제어 유닛에 의해 측정되었다. 상기 에이징 기간 동안 실험실 내의 상대 습도는 에이징 기간 동안 ~50 ± 5%의 범위로 모니터링되었다.

[0626] **PbI_2 필름 준비 및 안정성 테스트**

[0627] 1M PbI_2 용액(DMF:DMSO = 4:1)으로 제조된 PbI_2 필름이 4000rpm에서 30초 동안 FTO 유리 기판에 회전된 다음 100° C에서 30분 동안 열 어닐링 되었다. 모든 증착은 N2에서 수행되었다. 거울 상자(상부와 하부가 모두 개방된) 위에 위치한 LED(light-emitting diode) 조명(Intelligent LED Solutions, ILF-GD72-WMWH-SD401-WIR^{2}00)이 조명 소스로 사용되었따. 상기 조명은 상기 LED 어레이에 2 A(~39.7 V)를 제공하기 위해 정전류 모드로 설정된 Voltcraft DPPS-60-10로부터 전력을 공급받는다. PbI_2 필름은 O2 및 H_2O가 <1ppm인 질소 충전 글로브박스 내에 85°로 설정된 핫플레이트(Fisher Scientific, $1_{1\text{-}10}$2-50H) 상의 조명 영역 중앙의 상기 조명/거울 상자 조립체 아래에 배치되어 조명된다. 상기 LED 조명의 동등한 태양 조명 강도 추산은 추가 텍스트에 제공된다.

[0628] **광발광 특성화**

[0629] 정상 상태 광발광 스펙트럼이 상용 분광형광계((Horiba, Fluorolog) 상에서여기(excitation) 파장 510nm와 슬릿 폭 5mm를 사용하여 기록되었다. 시간 분해 PL 측정치가 시간-연관 단일 포톤 카운팅(time-correlated single photon counting, TCSPC) 설정(FluoTime 300 PicoQuant GmbH)을 사용하여 얻어졌다. 필름 샘플이 0.2MHz에서 펄스된 507nm 레이저 헤드(LDH-PC-510, PicoQuant GmbH)를 사용하여 광여기되었습니다. 페로브스카이트 필름이 폴리TPD 코팅된 FTO 유리 기판 상에 준비되었다.

[0630] **고분해능 2차 이온 질량 분석기 특성**

[0631] 이들 샘플에서 B와 F의 위치를 조사하기 위해 ~500nm 페로브스카이트 필름을 Si/SiO2 기판에 0.25mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$(사용된 상기 페로브스카이트의 상기 Pb 함량 포함)로 증착하고 포커싱된 16 keV Cs^+ 1차 빔을 사용하여 CAMECA NanoSIMS 50 시스템에서 원소 매핑을 수행하기 위해 고분해능 2차 이온 질량 분석기(NanoSIMS)를 사용하였다. D1 조리개는 D1-3(직경 150㎛)으로 설정되었는데, 이는 상기 선택된 측정 영역상에 래스터링된 ~1pA(빔 직경 ~150nm)의 1차 빔을 제공한다. 입구 및 조리개 슬릿은 각각 40×220㎛ (ES-2) 및 200×200㎛ (AS-2)로 선택되었다. 상기 래스터 크기는 15㎛×15㎛ (256×256 픽셀) 이었고 체류 시간은 픽셀당 2000㎲였다. 상기 스퍼터링 프로세스 동안 생성된 상기 2차 전자 신호와 함께, 이온 맵이 12C, 19F, 28Si and $^{11}B^{16}O_2^-$ 이온 신호에 대해 동시에 수집되었고, 이는 샘플 형태와 표면 지형을 모두 표시하는 데 사용될 수 있다. 이러한 스캔은 동일한 영역에서 200번 반복되어, 각 원소의 분포에 대한 스택 이미지의 세트를 제공하고, 상기 샘플 표면 아래 ~700nm 깊이까지 스퍼터링한다. 도 21a-c의 일반적인 2차원(2D) SIMS 맵이 이미지 #21부터 #40까지 합해져서 보다 나은 신호대 잡음비(SNRs)를 제공한다. ImageJ에서 '오토 트래킹' 기능이 상기 이미지들이 합해지기 전에 이미지 드리프트를 수정하기 위해 사용되었고, FEI Avizo 소프트웨어 패키지가 그 다음 도 21d에 보인 3차원(3D) 시각화를 위해 Appl. Surf. Sci. 464, 311-320 (2019)에 설명된 방법에 따라 적용되었다. $^{19}F^-$ 강도를 비교하기 위해 하나의 $^{19}F^-$ 핫스팟과 페로브스카이트 매트릭스의 부분을 포함하는 작은 영역에서 OpenMIMS 플러그인(Harvard)과 함께 ImageJ를 사용하여 깊이 및 선 프로파일을 플로팅했다.

[0632] **고체 상태 핵 자기 공명**

[0633] 모든 고체 상태 핵 자기 공명(ssNMR) 실험이 700MHz Bruker AV III 분광계 상에서 3중 채널 ssNMR 프로브를 사용하여 수행되었다. 상기 샘플이 55kHz의 매직 각도 회전 주파수에서 회전하면서 모든 ^1H 펄스는 67kHz의 회전 주파수에 있었다. 1D Bloch-decay 실험에 대한 스캔 수는 3200이다. 표준 3 펄스 방식이 상기 2D 회전 확산 실험에 대해 사용되었다. 상기 2D 스펙트럼은 4ms의 최종 t1 변화 시간, 및 100ms의 혼합 시간에 해당하는 160개 증분 각각에 대한 96회 스캔으로 얻어졌다. States-TPPI는 간접 차원에서 빈도 판별에 사용되었다. 데이터는 inkscape 0.92를 사용하여 편집된 20Hz의 지수선 확장과 함께 Topspin 3.5를 사용하여 처리되었다. 실험 중 온도는 298K로 유지되었다.

[0634] **과도 광전압 및 광전류 특성화**

[0635] 상기 조명은 빠르게 스위칭하는 MOSFET(metal oxide semiconductor field-effect transistor)이 있는 12개의 백색 LED의 링에 의해 제공되었다. 상기 1 태양 등가 조명은 상기 AM1.5G 태양 시뮬레이터 측정 하에서 얻어진 J_{SC} 및 V_{OC} 값을 매칭시킴으로써 보정되었다. 상기 광은 정적 상태에 도달하도록 하기 위해 대략 2ms동인 켜지고, 과열을 피하기 위해 훨씬 더 긴 시간의 상기 광 스위치 오프가 적용되었다. 전위 바이어스가 Keithley 2400 소스 미터에 의해 적용되고, 전류와 전압이 Tektronix TDS3032B 오실로스코프에 의해 1-MΩ 입력 임피던스로 측정되었다. 전하 추출은 다른 조명 수준과 다른 바이어스 하의 소자에서(이 발명에서 개방 회로 및 단락 회로) 평균 전하 운송 밀도를 결정하기 위해 사용되었다.

[0636] 원하는 광 강도는 위에서와 동일하게 12개의 백색 LED의 링에 의해 제공되었고, 이는 최대 5 태양과 동등한 전력이 가능하다. 상기 소자는 특정 배경 조명에서 초기 바이어스 로 유지되고 그 다음 단락 회로로 전환되어 광이 꺼지고, 상기 과도현상이 Tektronix TDS3032B 오실로스코프에 연결된 DAQ 카드로 얻어진다. 상기 과도 전압은 옴의 법칙에 의해 과도 전류로 변환되고, 상기 과도 전류는 그 다음 상기 소자에서의 전하 운송 밀도를 계산하여 총 전하를 얻기 위해 통합되었다. TPV 측정 동안, 상기 소자는 이전에 설명된 백색 LED의 링에 의해 제어된 다른 배경 광 강도 하에서 개방 회로 조건으로 유지되었고, 그 다음 작은 광학 여기가 10nm보다 작은 펄스 폭의 Continuum Minilite Nd:YAG 펄스 레이저가 532nm에서 제공되었다. 이 작은 여기에 의해 생성된 작은 과도 전압 감소는 상기 오실로스코프에 의해 측정되었다. 상기 결과는 작은 섭동(pertubation) 캐리어 수명을 얻고 상기 소자 내에 총 전하 캐리어 수명을 추산하기 위해 단일 지수 감쇠 함수로 피팅된다.

[0637] **시간 분해 마이크로파 전도성 특성화**

[0638] 시간 분해 마이크로파 전도성(time-resolved microwave conductivity, TRMC) 측정을 위한 실험 설정은 이전 작업에서 찾아볼 수 있다(Chem. Mater. 31, 3359-3369, 2019). 마이크로파 주파수 진동 전기 신호는 Sivers IMA VO4280X/00 전압 제어 발진기(voltage-controlled oscillator, VCO)를 사용하여 생성된다. 상기 신호는 대략 6dBm의 전력과 8GHz와 15GHz 사이에서 조정 가능한 주파수를 가진다. 상기 VCO는 NNS1512 TDK-Lambda 일정한

12V 전력 공급소자에 의해 전원이 공급되고, 상기 출력 주파소는 Stahl Electronics BSA-Series 전압원에 의해 제어된다. 상기 발진 신호는 WR90 구리 합금 도파관 내의 안테나로 입사한다. 상기 안테나로부터 방출된 상기 마이크로파는 서큘레이터(Microwave Communication Laboratory Inc. CSW-3)에 입사하기 전에 아이솔레이터와 감쇠기를 통과한다. 상기 서큘레이터는 상기 입사 마이크로파가 고정된 조리개(직경 6.35mm)를 통해 샘플 캐비티로 통과하는 단방향 소자로서 역할을 한다. 상기 캐비티는 TE103 모드 정상파를 지원하고 상기 샘플에 광학 접근을 가능하게 하는 ITO 코팅 유리 윈도우로 구성된다. 상기 샘플은 3D 인쇄된 PLA 샘플 홀더를 사용하여, 스탠딩 파이크로파의 전기장 요소의 최대에서 상기 캐비티의 내부에 장착된다.

[0639] 상기 캐비티에서 반사된 마이크로파는 그다음 상기 서큘레이터에 입사하고, 아이솔레이터를 통과하여, 0 바이어스 Schottky 다이오드 검출기(Fairview Microwave SMD0218)로 향한다. 상기 검출기는 상기 입사된 마이크로파의 진폭에 선형 비례하는 전압을 출력한다. 상기 검출된 전압 신호는 Femto HAS-X-$_{1-4}$0 고속 증폭기(이득 = x100)에 의해 증폭된다. 상기 증폭된 검출기 전압은 Textronix TDS 3032C 디지털 오실로스코프에 의해 시간 함수로 측정된다. Continuum Minilite II 펄스 Nd:YaG 레이저가 상기 샘플을 조명하기 위해 사용된다. 상기 레이저 펄스는 532nm 파장, 약 5ns의 반값 최대 폭 및 펄스당 cm^2 당 ~1015 광자의 샘플에서 최대 입사 유량을 가진다. 외부 트리거 링크는 상기 레이저가 발사되기 전에 상기 오실로스코프를 트리거하기 위해 사용된다. 상기 광전도도는 이전 연구에 설명된 표준 분석을 사용하여 상기 검출된 전압의 변화로부터 평가된다(Chem. Mater. 31, 3359-3369, 2019; J. Mater. Chem. C 5, 5930-5938, 2017; J. Phys. Chem. C 117, 24085-24103, 2013). 모든 측정치는 과결합 체제에서 캡슐화되지 않고, 공기중에서 수행되었다. 페로브스카이트 필름은 석영 기판 상에 준비되었다.

[0640] **면 내 과도 광전도성 특성화**

[0641] 상기 면 내 과도 광전도성(in-plane transient photoconductivity, ip-TPC) 측정을 위한 실험 설정은 우리의 과거 작업에서 찾아볼 수 있다(Adv. Funct. Mater. 29, 1901371, 2019; Energy. Environ. Sci. 12, 169-176, 2019). FWHM = 3.74ns로 10Hz에서 펌핑된 Nd:YAG 펄프 레이저 여기 소스는 FACs의 상기 전하 캐리어 밀도를 변화시키기 위해 유량 범위로 470nm에 설정되었다. 2.96V의 바이어스가 상기 면 내 전극 중 하나에 적용된다. 다양한 저항이 상기 샘플과 직렬로 연결된다. 이 저항에서의 전압 강하는 상기 두 면 내 Au 전극에 걸친 전위의 변화를 결정하기 위해 병렬 연결된 높은 내부 저항(1 MΩ)의 오실로스코프를 통해 모니터링되었다. 상기 ip-TPC는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

[0642] $$\sigma_{TPC} = \frac{V_r}{R_r \times (V_{appl} - V_r)} \times \frac{l}{w \times t} \quad (S1)$$

[0643] Rr은 가변 저항인 저항이고, Vr은 상기 저항에 걸쳐 측정된 전위 강하이고, Vappl은 적용된 전압이고, I는 채널 길이이고, w는 채널 폭이고, t는 필름 두께이다. 페로브스카이트 필름은 유리 기판 상에 준비되었다.

[0644] **X선 회절 특성화**

[0645] 상기 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴은 Cu Kα X선 소스와 Panalytical X'PERT Pro X선 회절계를 사용하여 FTO 유리 기판 상에 증착된 페로브스카이트 샘플로부터 측정되었다. Topas-6 소프트웨어는 FTO를 내부 표준으로 사용하여 격자 파라미터를 추출하기 위해 Pawley 피팅을 구현하는 데 사용되었다.

[0646] **X선 광방출 분광기 특성화**

[0647] X선 광방출 분광 측정은 90° 의 도약 각도에서 단색 Al Kα X선 소스를 사용하여 Thermo Scientific Kα 광전자 분광계를 사용하여 수행되었다. 코어 수준 XPS 스펙트럼이 400μm × 400μm의 분석 영역에서 20eV(분해능 약 0.4eV)의 통과 에너지를 사용하여 기록되었다. 상기 분광계의 일함수와 결합 에너지 스케일을 상기 실험의 시작 전에 다결정 은(Ag) 샘플로부터 기록된 Fermi 에지 및 3d 피크를 사용하여 보정되었다. 피크 위치를 추출하기 위한 피팅 절차는 CasaXPS를 사용하여 수행되었고, 상기 스펙트럼의 상기 배경은 Shirley 선 형태를 사용하여 피팅되었고 상기 피크는 혼합 Gaussian/Lorentzian (Lorentzian = 20 %) 선 형태를 사용하여 피팅되었다. 페로브스카이트 필름 특성화를 위해, 상기 샘플은 폴리TPD 코팅된 FTO 유리 기판 상에 준비되었다.

[0648] **자외선 가시 분광기 특성화**

[0649] 상기 자외선 가시(ultraviolet-visible, UV-vis) 투과 측정이 Agilent Cary 60 UV-vis 분광광도계(spectrophotometer)를 사용하여 수행되었다. 상기 샘플은 위에서 설명된 동일한 증착 파라미터를 사용하여 FTO

기판 위에 준비되었다.

[0650] **광학 현미경 특성화.** 광학 현미경 측정은 Nikon 전동 현미경(Eclipse LV100ND)을 사용하여 수행되었다. UV-375nm LED 전구(BSIL100LEDC)가 상기 PL-모드 특성화를 수행하는 데 사용된다.

[0651] **스캐닝 전자 현미경 특성화**

[0652] Hitachi S-4300 스캐닝 전자 현미경이 대상 샘플의 단면 이미지를 얻기 위해 사용되었다.

[0653] **요오드 손실 특성화**

[0654] 페로브스카이트 필름은 FTO 유리 기판 상에 준비되었고 위에서 설명된 것과 동일한 프로토콜을 사용하여 증착되었다. 에이징을 위해, 페로브스카이트 샘플(총 표면적 3cm × 3cm)이 투명 바이알 내의 0mL 톨루엔에 담겨지고 캡슐화되지 않은 페로브스카이트 셀과 동일한 에이징 환경에 노출되었다. 페로브스카이트로부터의 상기 요오드 손실은 석영 큐벳 내에 상기 에이징된 톨루엔 용액을 준비함으로써 연구되었고 그 다음 UV-vis 분광 광도계를 사용하여 측정되었다.

[0655] **페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 서브셀을 위한 광학 모델링**

[0656] 우리는 일반화된 전송 매트릭스 방법을 사용하여 상기 스택의 광학 응답을 모델링하였다(Appl. Opt. 41, 3978-3987, 2002). 모든 계산은 NumPy 및 SciPy 라이브러리를 사용하여 Python에서 수행되었다. 전송 매트릭스 계산은 입력으로 각 층의 복합 굴절 인덱스 스펙트럼과 두께를 취한다. 상기 계산은 각 층의 흡수율과, 상기 스택의 투과율과 반사율을 제공한다. 완벽한 내부 양자 효율을 가정하였고 AM1.5 태양 스펙트럼과 흡수율의 중첩 적분으로 단락 전류를 계산했다. 상기 페로브스카이트의 상기 밴드 갭을 변화시키기 위해, 상기 소광 계수가 선형으로 변환되었다. 각 변환에 대해, 상기 굴절 인덱스는 Kramer's Kronig 관계를 사용하여 다시 계산되었다(Appl. Spectrosc. 42, 952-957, 1988):

[0657] $$n(\lambda) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{E'k(E)}{E'^2 - E^2} dE' \quad (S2)$$

[0658] Transfer Matrix Calculations에 대한 입력으로 각 물질 층에 사용된 상기 물질 스택과 광학 데이터는 이전 간행물, Adv. Energy Mater. 9, 1803241 (2019),에서 사용한 것과 동일하고 Energy Mater. 단일결정 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 태양 전지를 모델링하는데 사용한 상기 소자 스택을 포함한다. 상기 탠덤 태양 전지의 상기 광학 모델을 위해, 단일 접합 페로브스카이트 셀의 상기 HTL-페로브스카이트 흡수층-ETL 스택으로부터의 상기 광학 데이터를 사용하였다. 또한, 상기 탠덤 셀 시뮬레이션을 위해 Bush et al., Nat. Energy 2, 17009 (2017)에서 보고된 상기 스택과 유사하게, SnO2 버퍼 층(5nm), ITO 층(80nm) 및 최종 반사방지 코팅을 사용했다.

[0659] **전하 추출, 과도 광전류, 과도 광전압 및 광발광.** $[BMP]^+[BF_4]^-$가 소자 성능, 특히 V_{OC}에 미치는 영향을 이해하기 위해, 광유도 전하 캐리어, 전하 캐리어 수명 및 효과적인 전하 케리어 확산 이동도가, 전하 추출, 과도 광전류 및 과도 광전압을 포함한 일련의 과도 광전자 측정에 의해 측정되었다. 이러한 과도 광전자 기술은 염료 감응 태양 전지, 유기 태양 전지 및 페로브스카이트 태양 전지의 재조합 및 수송 동역학 연구에 널리 적용되었다.

[0660] 도 14a는 상기 광 강도 의존 V_{OC}를 보여주고, 상기 대조군과 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 소자에 대해 추출된 이상 인자는 각각 2와 1.55이다. 더 작은 이상 인자는 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성된 소자가 더 깊은 트랩 상태를 통한 더 적은 재결합을 가짐을 시사한다. 전하 추출에 관하여, 도 14b는 광 유도 V_{OC}의 함수로서 상기 추출된 총 전하를 보여준다. 상기 얻어진 전하 가 V_{OC}의 함수로서 얕은 기울기로 상기 광 유도 V_{OC}와 같이 지수적으로 상승한다는 것을 찾아냈고, 갇힌 전하 캐리어 분포 n이 열 에너지 kT보다 상당히 크다는 것을 나타낸다. 이 지수적 증가는 상기 광 생성 캐리어가 준-Fermi 수준 분할이 증가함에 따라 대역 내 트랩 상태를 채운다는 것을 시사한다. 보다 작은 광 유도 V_{OC}에서, 상기 대조군 소자 내의 상기 전하는 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성된 소자보다 상당히 높은데, $[BMP]^+[BF_4]^-$가 상기 페로브스카이트 필름 내의 상대적으로 깊은 트랩의 밀도를 줄이면서, 상기 대조군 소자 내에서 상대적으로 더 깊이 갇힌 캐리어의 더 높은 밀도를 나타낸다.

[0661] 이 점을 더 밝히기 위해, 폴리 TPD/FTO 기판 상에 만들어진 상기 대조군 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성된 필름에 대해 시간 분해 및 정상 상태 광발광(즉, TRPL 및 SSPL)을 수행했다(도 15). 보다 느린 TRPL 감쇠와 보다 높은 SSPL이 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 소자에서 관찰되었고 또한 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 추가를 통해 상기 페로브스카이트 필름 내의 상기 트랩 밀도가 효율적으로 감소될 수 있음을 나타낸다.

[0662] 총 전하의 함수로서 측정된 상기 유효 전하 캐리어 수명이 도 16a에 나타난다. 상기 대조군 소자소자는 특히 낮은 전하 밀도 영역의 일치하는 캐리어 밀도에서 $[BMP]^+[BF_4]$ 변성된 소자보다 더 긴 캐리어 수명을 나타낸다는 것을 발견했다. 이러한 보다 긴 캐리어 수명은 또한 상기 대조군 소자에 대한 더 높은 트랩 밀도를 나타낸다. 도 16b에서, 두 소자에 대한 상기 유효 확산 이동도는 단락 회로 조건에서 측정된 ~10-1 cm^2V-1s-1 값으로 유사하다.

[0663] **시간 분해 마이크로파 전도성 성능 지수 평가**

[0664] 도 17a 및 17b는 상기 대조군 하이브리드 페로브스카이트 샘플[즉, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$]과 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$의 상기 샘플에 각각에 대한 상기 시간 분해 마이크로파 전도성(time-resolved microwave conductivity, TRMC) 과도 데이터(시간 t의 함수로서 광 전도율 ΔG)를 보여준다. ΔG의 피크 관측값(즉, ΔGmax)은 방정식 S3을 통해 TRMC 성능 지수를 결정하는 데 사용될 수 있다.

[0665] $$\phi\Sigma\mu_{TRMC} = \frac{\Delta G_{max}}{\beta e I_0 F_A M}$$

[0666] 여기서 $\Sigma\mu_{TRMC}=\mu e^+\mu h$이고, 는 캐리어 생성 효율, μe 및 μh는 각각 상기 페로브스카이트 샘플의 상기 전자 및 정공 이동도이다. e는 전하의 기본 단위이다. I0는 입사 광의 상기 유량이고, FA는 상기 여기 파장(0과 1 사이)에서 상기 샘플의 광자의 부분 흡수도이다. I0는 상기 여기 경로에 보정된 광다이오드/써모파일을 위치시킴으로써 측정될 수 있다. FA는 자외선 가시 분광법을 사용하여 측정될 수 있다. M은 "마스킹 파라미터"로 정의하는 파라미터이고 입사 광에 노출된 상기 캐비티의 단면적의 비율(0과 1 사이)이다. 우리의 경우에 모든 경우에서 M=0.25이다.

[0667] 방정식 S3은 상기 측정의 상기 응답 시간에 재결합이 일어나지 않는다고 가정한다. 낮은 유량에서 이는 합리적인 가정이지만, 높은 유량에서는 상기 캐리어 밀도는 매우 높은 수에 도달할 수 있다. 이러한 상황 하에서, 이분자 및 Auger 재결합은 이상적인 조건 하에서 기대되는 ΔG의 피크 값을 감소시킬 수 있다. 이는 높은 유량에서 유량의 함수로서 $\Sigma\mu_{TRMC}$의 감소로 나타난다. 레이저 펄스의 유한 지속 시간 동안의 재결합을 기반으로 하는 간단한 모델의 사용하면, 이 동작이 모델링될 수 있다. 상기 모델의 특정한 자세한 내용은 J. Appl. Phys. 122, 065501 (2017)에서 찾아볼 수 있다.

[0668] **시간 분해 마이크로파 전도성 및 면 내 과도 광전도성**

[0669] 전하 캐리어 이동성 추가의 영향을 추가로 조사하기 위해, 시간 분해 마이크로파 전도도(TRMC)를 사용하여 페로브스카이트 필름이 연구되었다. TRMC는 석영 상에 격리된 박막에 대해 수행되었다. 도 18은 광학 유량의 함수로서 상기 대조군 샘플과 첨가제가 있는 상기 샘플에 대한 상기 TRMC 성능 지수 $\Sigma\mu_{TRMC}=\mu e^+\mu h$를 보여주는데, 는 흡수된 광자당 생성된 전자 정공 쌍의 수이고 μe와 μh는 각각 샘플 영역에 대한 평균 전자 및 정공 이동도이다. 상기 파라미터 Σμ는 상기 이동도와 동일한 차원을 가지지만(예를 들면 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) 캐리어 유형 특정 정보는 모호하다.

[0670] 높은 광학 유량에서, 상당한 양의 이분자 및 Auger 재결합이 상기 TRMC 실험의 ~5ns 레이저 펄스 동안 발생하여, 피크 관찰 가능한 광 전도도의 감소를 낳고, 따라서 추출된 $\Sigma\mu_{TRMC}$의 감소를 낳는다(도 18에서 관찰되듯이). 이는 TRMC에서 널리 관찰되는 현상이고, 이를 설명하기 위한 모델이 개발되었다. 이 모델을 실험 데이터에 적용하여 여기에서 연구된 상기 필름에 대한 $\Sigma\mu_{TRMC}$의 대표 값을 근사화했다. 이러한 피팅으로부터 상기 대조군 샘플에 대해 Σμ = 0.23 $cm^2V^{-1}s^{-1}$과 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 샘플에 대해 $\Sigma\mu_{TRMC}$ = 0.21 $cm^2V^{-1}s^{-1}$을 평

가했다.

[0671] TRMC의 결과는 따라서 전하 추출 특성화에서 얻은 결과와 광범위하게 일치한다. 전하 추출의 경우 상기 측정된 이동도가 면 외 방향이지만, TRMC는 상기 샘플의 면에서 상기 반도체의 전기적 성질의 면적 평균 지역 조사임을 주목한다.

[0672] 게다가, 상기 대조군 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 샘플 모두에 대해 면 내 광전도도(ip-TPC)를 수행하였다. 얻어진 이동도 $\Sigma\mu_{ip\text{-}TPC}$는 3차 진폭에 걸친 상기 여기 밀도의 함수로서, 각각 0.26 $cm^2V^{-1}s^{-1}$와 0.23 $cm^2V^{-1}s^{-1}$이다. 이러한 값은 우리의 TRMC 연구에서 얻어진 것과 잘 일치한다는 데 주목한다. 1017 cm-3 아래의 상기 여기 밀도에 대해 상기 이동도 값은 거의 일정한데 낮은 결합 에너지로 인해 여기 전하 캐리어가 평형 상태에서 자유 캐리어로 대부분 존재하기 때문이다. 여기 후 시간의 함수로서 측정된 광전도도의 감쇠 프로파일(도 19b)로부터, $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 샘플이 훨씬 긴 감쇠를 가짐을 찾아냈다. 후자는 상기 대조군 소자보다 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 소자에서 상기 전하 캐리어의 보다 긴 수명을 제안한다.

[0673] **고체 상태 핵 자기 공명**

[0674] 변성 및 대조군 페로브스카이트의 고체 상태 핵 자기 공명(solid-state nuclear magnetic resonance, ssNMR) 연구를 통해 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 및 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 사이에 어떠한 직접적인 상호작용이 있는지 조사하였다. 상기 대조군 및 변성 페로브스카이트의 해당 1차원 스펙트럼과 2D ^1H -^1H 스핀-확산(100ms의 혼합 시간) 스펙트럼이 도 22에 보인다. $[BMP]^+[BF_4]^-$ 기준 샘플이 기준으로 사용되었다. 상기 변성 페로브스카이트는 대부분의 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 시그니처 피크가 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$의 피크와 겹침으로써 상기 대조군과 유사한 스펙트럼을 보여준다. 또한 ^1H -^1H 2D 상관 실험을 수행했다. 두 샘플에서 얻은 교차 피크가 비슷하기 때문에(도 22b 및 22c), 이는 $[BMP]^+[BF_4]^-$와 페로브스카이트 간의 직접적인 상호 작용이 매우 약하거나 심지어 전혀 없음을 나타낸다.

[0675] **X선 광방출 분광기**

[0676] 우리는 X선 광방출 분광법(XPS)을 사용하여 상기 변성 및 대조군 샘플을 특성화함으로써 상기 ssNMR 측정에서 우리의 발견을 추가로 확인했다. 도 23a 및 23b는 C 1s 및 N 1s의 고해상도 스캔을 각각 보여준다. 상기 변성 및 대조군 샘플 모두를 비교하면, A-부위 관련 피크, 즉 $C(NH_2)2$(288.7 eV, 도 23a) 및 $HC(NH_2)2$(400 eV, 도 23b)에서 거의 변화가 관찰되지 않았다. 이 결과는 $[BMP]^+[BF_4]^-$와 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 사이의 상호작용이 화학적 이동의 변화를 통해 판단하기엔 너무 약함을 다시 나타냈다. 하지만, $HC\text{-}N^+$(286 eV, 도 23a)와 $N^+C10H_22BF_4$ (402 eV, 도 23b)에 할당된 피크는 상기 변성 샘플에서만 나타났기 때문에, 이 관찰은 상기 샘플 표면에서 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 의 존재를 확인했다. 이러한 결과는 $[BMP]^+[BF_4]^-$가 상기 페로브스카이트 구조의 일부로 증가하고 상기 결정질 물질의 표면, 아마도 상기 필름 내의 결정질 입자 사이에서 약하게만 상호작용할 가능성이 없음을 나타낸다.

[0677] **등가 태양광 강도 측정**

[0678] PbI_2 필름을 조명하는 데 사용된 상기 등가 태양 복사 조도는 상기 AM1.5G 태양 스펙트럼의 흡수된 복사 조도와 상기 LED 조명 기구의 그것과의 비율로 주어진다. 광원(i)으로부터 상기 흡수된 복사조도(Fi)는 다음과 같이 주어진다:

[0679] $$F_i = \int_0^\infty A(\lambda)P_i(\lambda)d\lambda \quad \text{(S4)}$$

[0680] λ는 입사 파장, A(λ)는 상기 물질의 분광 흡수율, Pi(λ)는 상기 분광 복사조도이다. 상기 등가 태양 복사조도(M)은 따라서 다음과 같다:

[0681] $$M = F_{LED}/F_{AM1.5G} \quad (S5)$$

[0682] 상기 광원의 대략적인 등가 강도를 계산하기 위해, 상기 조명기에 의한 조명 아래의 핫플레이트의 상단에 위치한(다이오드 자체는 상기 핫플레이트의 표면에서 ~1cm 위에 위치), KG3 필터링된 인증된 실리콘 기준 다이오드(Fraunhofer)의 단락 회로 전류(ISC)가 소스 측정 소자(Keithley Instruments, 2400)를 사용하여 측정되었다. 상기 조명기로부터의 상기 조명 스펙트럼이 광섬유의 광 입력 조리개에 코사인 보정기가 있는 광섬유 결합 분광기(Ocean Optics MAYA Pro 2000)를 사용하여 측정되었다. 상기 광학 측정 시스템의 분산은 스펙트럼 방사조도가 알려진 보정 램프(Ocean Optics, HL-3P-CAL)를 사용하여 수정되었다. 태양 전지의 상기 단락 회로 전류 밀도(J_{SC})는 다음과 같이 주어진다:

[0683] $$J_{SC} = qN\int_0^{\infty} EQE(\lambda)\phi_{i,norm}(\lambda)d\lambda \quad (S6)$$

[0684] q는 전자의 전하이고, EQE(λ)는 스펙트럼 외부 양자 효율이고, i,norm은 상기 광원으로부터 정규화된 입사 광자 플럭스이고, N은 상기 정규화된 광자 플럭스 스펙트럼을 물리적 단위로 스케일링하는 인자이다. 따라서, 상기 측정된 J_{SC}와 상기 보정된 셀의 인증된 EQE뿐 아니라 상기 LED 어레이로부터 측정된 상기 $\Phi_{i,norm}$을 사용하여, 절대값 단위로 N, PLED뿐만 아니라, 상기 측정된 PbI_2 흡수 스펙트럼(1-T로 근사화됨, T는 투과율)을 사용하여 FAM1.5G와 FLED를 계산할 수 있다. N2에서 PbI_2 필름을 에이징할 때 설정은 태양 강도 ≈ 0.32 태양을 제공했다.

[0685] **결과**

[0686] 이 예시의 상기 결과는 이온성 고체 첨가제가 분해 생성물의 생성을 효과적으로 억제함으로써 페로브스카이트 태양 전지의 탁월한 오랜 지속을 가능하게 한다는 것을 추가로 보여줬다. 오랜 지속은 하이브리드 페로브스카이트 광전지의 오랜 관심사였다. 이 예시는 피페리디늄 기반 이온 화합물을 포름아미디늄-세슘 납-삼할로겐화물 페로브스카이트 흡수체에 통합함으로써 고탄력성 양성-진자-음성 페로브스카이트 태양 전지를 보여줬다. 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 셀에 적합하도록 조정된 상기 밴드 갭으로, 이 피페리디늄 첨가제는 상기 개방 회로 전압과 셀 효율을 향상시킨다. 이 첨가제는 또한 공격적인 에이징 동안 상기 페로브스카이트 흡수 층에서 불순물 상으로의 조성물 분리 및 핀홀 형성을 지연시킨다. 주변 공기에서 전체 스펙트럼 시뮬레이션된 태양광 하에서, 캡슐화되지 않은 및 캡슐화된 셀은 섭씨 60도 및 85도에서 각각 1010 및 1200시간 동안 피크 및 "번인 후" 효율의 80% 및 95%를 유지했다. 분석은 에이징된 셀의 실패에 기여하는 상세한 저하 경로를 밝혀낸다.

[0687] 2단자 단일결정 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 셀은 단기 상업 규모로의 전개를 위한 가장 유망한 광전지 기술 중 하나로 보인다. 이들은 상기 실리콘 "하부 셀"과 비교해서 태양 스펙트럼의 보완 영역에서 흡수하는 넓은 밴드 갭 페로브스카이트 "상부 셀"을 특징으로 하고, 인증된 PCE가 29.1%에 달하는 그러한 태양 전지가 보여졌다.

[0688] 고효율과 장기간 안정성의 달성 사이에는 종종 타협안이 있다. 상승된 온도, 빛 노출 및 대기(4)에서 더 빠르게 분해되게 하는, 상기 페로브스카이트 흡수제에서 상기 A 부위 양이온으로서의 메틸암모늄(MA)의 존재는, 포름아미디늄(FA) 또는 FA와 세슘(Cs)의 조성물로 치환함으로써 완화될 수 있다. 하지만, 상기 MA의 사용은 상기 혼합 양이온 MA/FA/C 또는 FA/MA 페로브스카이트 형태의 최고 효율 페로브스카이트 셀에 대한 많은 최근 보고에 지속된다. 또한, 상기 유기 정공 전도체 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]9,9'-스피로비플루오렌(Spiro-OMeTAD) 및 고효율 전달에 필요한 상기 "첨가제" 는 페로브스카이트 셀의 안정성에 해롭지만, 종종 가장 높은 PCE 단일 접합 페로브스카이트 셀에서 사용된다. 마지막으로, "복사" 효율 한계에 접근하는 태양 전지를 제공하기 위한 상기 페로브스카이트 흡수체에서 결함의 분자 패시베이션은 종종 열적으로 불안정하다. 60°에서 85°의 낮은 온도에서의 열 처리 후에, 상기 흡수 층과 셀은 "패시베이션되지 않은" 상태로 돌아간다. 따라서 효율성 향상을 제공하고 장기 안정성을 개선하기 위한 노력이 필요하다. 이 예시는 "열적으로 안정한" Cs/FA 기반 할로겐화 납 페로브스카이트 흡수층, 저온 처리 유기 전하 추출 층, 및 유기 이온성 고체 첨가제, 1-n-부틸- 1-메틸피페리디늄 테트라플루오로붕산염($[BMP]^+[BF_4]^-$)을 사용한 고성능 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지를 보여준다. $[BMP]^+[BF_4]^-$의 상기 페로브스카이트 흡수체로의 통합은 깊은 트랩 상태를 억제하여 성능을 향상하고 85°까지 상승된 온도에서 전체 스펙트럼 태양광 하에서 스트레스 받은 셀의 동작 안정성을 향상시켰다.

[0689] **피페리디늄 첨가제를 가지는 페로브스카이트 태양 전지**

[0690] 화학적으로 안정된 유기 양이온과 $[BF_4]^-$ 음이온을 많이 가진다는 공통성으로, 페로브스카이트 태양 전지의 효율을 향상시키기 위한 첨가제로서 많은 이온성 염을 스크리닝했다. 낮은 종도에서, $[BMP]^+[BF_4]^-$(화학 구조는 도 7a를 보라)는 광전지 성능에 특히 긍정적인 영향을 미쳤다. 도 7a에 상기 소자 구조를 묘사했는데, polyTPD와 [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PC61BM)가 상기 정공 운송 및 전자 운송 층으로 각각 사용되었다. $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 및 0.25mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$의 페로브스카이트 조성에 기반한 대표적인 p-i-n 셀에 대한 SEM(scanning electron microscopy) 이미지가 도 7b에 도시된다.

[0691] 성능 향상을 위한 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 잠재력을 보여주기 위해, Br 함량이 낮은 혼합 할로겐화 페로브스카이트를 제조했는데, 이것이 단일 접합 셀의 최대 효율을 위한 최선의 조성임을 찾아냈다. 도 7c 및 8에서, 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]$ 변성 및 대조군 소자에 대한 일반적인 전류 밀도-전압(JV) 특성을 도 7d에 나타난 상기 소자 성능 파라미터의 통계적 결과와 함께 보여준다. 챔피언 $BMP]^+[BF_4]^-$ 소자(도 7e)는 1.12V의 개방 회로 전압(V_{OC}), $22.8mAcm^{-2}$의 단락 전류 밀도(J_{SC}) 및 필 팩터(FF) 0.79를 보여줬는데, PCE 20.1% 및 정상 상태 전력 출력(SPO) 20.1%의 결과를 낳았다. 상기 대응하는 외부 양자 효율(EQE)(도 9)은 상기 측정된 J_{SC}에서 무시할 수 있는 변동(~2.5%)를 가진 통합 J_{SC}를 산출했다. 상기 페로브스카이트 광 흡수체에 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 추가는 현재까지 보고된 것과 비교하여 "MA 없는" 단일 접합 p-i-n 페로브스카이트 태양 전지에 대한 매우 높은 성능을 이뤄냈다(D. P. McMeekin et al., A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. Science 351, 151-155 (2016); S. H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, M. Saliba, Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. Science 362, 449-453 (2018)).

[0692] 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 태양 전지의 경우, 구성 서브셀 간의 광 흡수 균형을 맞추는 것이 PCE를 최대화하기 위한 전류 정합을 달성하기 위한 핵심이다. Mazzarella et al., Adv. Energy Mater. 9, 1803241 (2019)에 따라, 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 셀에서 서브셀 J_{SC} 값의 변화를 1.56, 1.66 및 1.76 eV의 페로브스카이트 밴드 갭에 대해 흡수층의 두께 함수로서 시뮬레이션했다. 1.66 eV 밴드 갭을 위해 필요한 이 이상적은 두께는 ~500 nm였는데, 이는 일반적인 페로브스카이트 처리 윈도우에 해당한다(Turren-Cruz et al., Science 362, 449-453 (2018)). 또한 500nm 페로브스카이트 층에 대한 다양한 밴드 갭을 가진 서브셀 J_{SC}를 모델링했으며(도 10), 1.66 eV 밴드 갭이 또한 실제 환경에 배치된 단결정 페로브스카이트-온-실리콘 탠덤 셀에 대한 에너지 수율을 최대화하는 데 거의 이상적이었다(M. T. HÖrantner, H. J. Snaith, Energy. Environ. Sci. 10, 1983-1993, 2017).

[0693] 상기 I/Br 구성을 조정함으로써, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트가 상기 EQE 스펙트럼의 도함수로부터 결정되었듯이, 상기 원하는 1.66 eV 밴드 갭을 제공한다는 것을 발견했다. 0.0(대조군)에서 0.3mol% 범위의 다양한 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 농도를 사용하여 단일 접합 셀을 최적화하고 도 12의 셀의 큰 배치(batch)로부터 상기 소자 성능 파라미터를 요약한다. $[BMP]^+[BF_4]^-$의 농도 증가로, V_{OC}가 상기 대조군 소자에 대해 평균 1.11V에서 0.3mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 소자에 대해 >1.16 V로 증가하는 것을 관찰했다; J_{SC}는 상기 대조군에 비해 눈에 띄게 변화하지 않았다. 하지만, 평균적으로, 상기 FF는 낮은 농도에서 증가하였지만 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 높은 농도에서 감소하는 경향이 있었다. 따라서, 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$를 갖는 소자가 가장 높은 PCE를 나타냈다. 최적화된 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 페로브스카이트 태양 전지 및 대조군 소자에 대한 특성 JV 곡선이 도 7g에 표시되고, 해당 SPO가 도 7h에 표시된다. 대응하는 순방향 및 역방향 J-V 스캔은 도 13에 보인다. 0.25 mol% $[BMP]^+[BF_4]^-$를 포함하는 상기 소자는 1.16V의 V_{OC}, $19.5mA \cdot cm^{-2}$의 J_{SC} 및 0.77의 FF를 보여주고, 17.3%의 PCE를

산출한다. 상기 대조군 소자는, 16.6%의 낮은 PCE를 보여주고, 1.11V의 V_{OC}와 0.75의 FF를 가진다. 상기 대응하는 SPOs는 상기 변성 및 대조군 소자에 대해 각각 16.5% 및 15.7%였다. 도 7i에서 각 유형의 15 개별 셀에서 얻은 정적 결과의 세트를 보여준다. 상기 외부 양자 효율(EQE)(도 7h의 삽입)은 상기 J-V 스캔(도 7g)에서 측정된 J_{SC}와 잘 일치한다. $[BMP]^+[BF_4]^-$의 첨가제로, 상기 셀은 일반적으로 V_{OC}, FF 및 PCE의 증가를 보여준다. 상기 J_{SC}는 모든 페로브스카이트 조성물에 대한 상기 최적의 피페리디늄 함량과 유사하거나 약간 더 높다.

[0694] **신선한 및 에이징된 페로브스카이트의 광전자 및 물질 분석**

[0695] $[BMP]^+[BF_4]^-$ 첨가제를 가지는 상기 페로브스카이트 필름의 상기 광전자 특성에 대한 영향을 이해하기 위해, 일련의 분광 측정을 수행했는데, 과도 광전압(TPV, 도 14a), 전자 추출(도 14b), 시간 분해 광발광(TRPL, 도 15a), 정상 상태 광발광(SSPL, 도 15b), 및 반-완성 또는 완성 소자 구조에 대한 과도 광전도도(TPC, 16), 및 시간 분해 마이크로파 전도도(TRMC, 도 17-18) 및 격리된 페로브스카이트 필름에 대한 면 내 과도 광전도도(ip-TPC, 도 19)를 포함한다. $[BMP]^+[BF_4]^-$ 추가가 전하 캐리어 이동성을 손상시키지 않는다는 것을 발견했다(도 16b, 18 및 19a). 더 중요하게, 광 강도 의존 V_{OC} 및 완성 소자의 전하 추출 측정으로부터, 낮은 광 강도 하에서 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 소자에 대해 감소된 이상 인자 및 커패시턴스(또는 감소된 총 저장 전하 밀도)를 관찰했다. 또한 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 필름에서 더 느린 TRPL 감쇠와 상기 SSPL 강도의 두 배 이상 증가를 관찰했다. 이러한 결과는 $[BMP]^+[BF_4]$ 변성 소자에서 깊은 트랩 위치의 밀도 감소와 일치했다. 상기 광전자 및 분광 특성화의 추가 분석이 예시 2의 다른곳에 제공된다.

[0696] $[BMP]^+[BF_4]^-$가 상기 페로브스카이트 층 내에 어떻게 분포되어 있는지 밝히기 위해, 고해상도 이차 이온 질량 분석법(NanoSIMS)을 사용했다. 도 21, a 내지 c에서, $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름에서 $^{19}F^-$ 및 $^{11}B^{16}O_2^-$ 분포에 대한 2차 전자 및 원소 매핑을 제시했다. 도 21에서, $^{19}F^-$ 신호는 응집을 나타내며 훨씬 더 낮은 강도를 생성함에도 불구하고, $^{11}B^{16}O_2^-$ 강도 맵(도 21b)은 $^{19}F^-$ 맵과 상당히 잘 일치했다. 도 21d에서 전체 $^{19}F^-$ 데이터 세트의 3차원(3D) 시각화를 보여주는데, $^{19}F^-$ 신호가 조사된 부피에 걸쳐 고르게 분포된 직경이 수백 나노미터인 대략 구형 영역에서 비롯된 것임을 관찰했다. 깊이(도 20a)와 선(도 20b) 프로파일 모두, 집단 외에도 상기 페로브스카이트 전체에서 소량의 F가 검출될 수 있음을 보여준다.

[0697] 이 NanoSIMS 특성화로부터 대부분의 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 분자가 상기 페로브스카이트 영역 사이에 축적된 것으로 추정되는 격리된 응집체에 국한되었지만, 소량은 상기 필름의 상기 전체 부피에 침투했다고 추론한다. 이 분포는 이전에 NiO p형 층과 함께 사용했던 이미다졸륨 기반 이온성 액체와 대조적이다. 그 물질의 경우, $[BF_4]^-$의 주요한 축적은 상기 묻힌 NiO 페로브스카이트 인터페이스에서이다(S. Bai et al., Nature 571, 245-250, 2019). 아마도 상기 페로브스카이트 필름의 상기 전체 부피에 걸친 분포가 폴리-TPD 유기 정공 전도체를 사용했을 때 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 이온성 염염이 셀의 성능을 향상시키는 것을 도왔을 것이다. 고체 상태 자기 공면(ssNMR) 및 X선 광방출 분광법(XPS)을 통해 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 와 상기 페로브스카이트사이의 상호작용 관찰을 시도했는데, 이 예시와 도 22 및 23에서 각각 보여준다. 하지만 눈에 띄는 차이는 관찰되지 않았다.

[0698] 또한 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 추가에 따라 상기 Cs/FA 페로브스카이트 화합물의 안정성을 평가하기 위해 특성화를 수행했다. 자외선 가시(UV-vis) 흡수 스펙트럼(도 24) 및 X선 회절(XRD) 패턴(도 21, e 및 f)는 60 °주변 공기에서 시뮬레이션된 전체 스펙트럼 태양광 하에서 에이징된 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 및 대조군 $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름에서 얻어졌다. $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 샘플의 흡수 에지는 초기 24시간(도 24a)동안 약간의 변화를 보인 반면, 상기 대조군 샘플은 상기 흡수 에지에서 명확한 적색편이를 보여줬는데, ~750 nm 에서 >775 nm로 이동했다. 이 흡수에서 적색편이는, 유사한 방식으로 에이징된 완전한 태양 전지의 상기 EQE 스펙트럼의 적색 편이

와 일치하는데(도 25), 상기 완전한 소자에서 더 느린 속도이지만 비슷한 변화가 발생하고 있음을 나타낸다. 상기 XRD 측정은 상기 대조군(도 21e) 및 변성(도 21f) 샘플 모두에 대해 에이징 시간에 따른 할로겐화 납(~12.7°)의 눈에띄는 형성을 나타내지 않았고, 이는 일반적으로 MI의 손실로 인해 페로브스카이트를 함유한 MA가 분해되는 동안 관찰된다(Habisreutinger et al., APL Mater. 4, 091503, 2016). 대조적으로, 초기에 상기 대조군 및 변성 필름에서 12.7° 에 존재하는 작은 PbI_2 피크가, 에이징 동안 사라졌다. 시계열 동안, 상기 메인 페로브스카이트 상 피크가 넓어졌고(도 26) 강도가 감소했으며, 14.6° 및 20.7° 에서의 추가 피크뿐만 아니라 11.3° 에서의 낮은 각도 피크가 상기 대조군 필름에서 긴 에이징동안 나타났다.

[0699] 상기 주 상의 확장은 사방정계 변형에 의해 설명될 수 있다. 에이징 전에, 상기 주 페로브스카이트 상을 상기 대조군 필름에 대해 a = 8.801(1) Å, b = 8.8329(3) Å, c = 12.4940(5) Å, vol = 971.3(2) Å3 및 상기 변성 필름에 대해 보다 큰 부피의 a = 8.8146(3) Å, b = 8.8333(9) Å, c= 12.4892(9) Å의 격자 매개변수로 공간군 Pnma의 사방정계 셀에 피팅했다. 둘 다 상기 사방정계 페로브스카이트 γ-$CsPbI_3$ (vol = 947.33(5) $Å^3$) 보다 크고, 혼합 CS/FA 상을 나타낸다. 큐빅에서 사방정계로 칭을 낮추는 것이 XRD 데이터를 잘 피팅하기 위해 필요했다(도 27). 일련의 에이징에 걸쳐 상기 사방정계 단위 셀을 정제하고, 상기 사방정계 변형을 $S(\%) = 100 \times \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}a}{\sqrt{2}b} - 1\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}b}{c} - 1\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}a}{c} - 1\right)^2}$ 로 정의했으며, 이는 도 28a에 나타냈다. 상기 대조군과 변성 필름 내의 상기 사방정계 변형은 비슷한 속도로 증가했다; 하지만, 상기 대조군 샘플이 약간 더 사방정계 상으로 시작됐다.

[0700] 상기 사방정계 변형은 360시간 미만의 에이징 시간에서 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 샘플에 대한 XRD 패턴 변화의 유일한 신호였다. 스펙트럼의 비교는 상기 사방정계 변형이 상기 흡수에 큰 영향을 미치지 않는 것을 보여준다. 14.6° 및 20.7° 에서 추가 피크가 상기 대조군 샘플에 대해 168시간의 초기 에이징 단계 후에 및 상기 변성 샘플에 대해 264에서 360시간 사이에 나타났다. 이 피크는 Pm3m 공간 그룹 내의 큐빅 단위 셀에 맞춰졌고 관련된 이원 할로겐화 염의 어느 단위 셀에는 맞춰질 수 없었다. 상기 큐빅 단위 셀 내에서 360시간동안 에이징된 상기 변성 샘플은 217(1) $Å^3$의 부피를 가지고, 이는 $FAPbBr_3$ (217.45(2) $Å^3$)의 보고된 부피의 오차 이내이다. 도 21e, 21f 및 29에서 이 제2 상과 관련된 상기 XRD 피크를 ()로 표시한다.

[0701] FAPbBr3의 분리는 주요 상 C 및 I를 풍부하게 남길 것이다. 요요드 농축은 흡수 스펙트럼에서 관찰되는 적색편이와 일치했으며(도 24), 상기 XRD 패턴에서 이러한 상이 나타나는 시간은 상기 적색편이의 타이밍과 일치한다. 상기 주 사방정계 페로브스카이트 상 및 2차 FAPbBr3 페로브스카이트 상의 부피는 모두 초기에 시간에 따라 증가하지만 상기 대조군에 대해 264시간의 에이징 후에 감소하기 시작했다(도 28, b 및 c). 이 감소는 FAPbBr3의 초기 분리 후, 할로겐화물 또는 외부 인자의 혼합으로 인해 다른 조성 변화가 계속되었음을 시사한다. 동시에, 상기 주 상 피크 강도가 감소했고, 상기 감소는 상기 대조군 샘플에서 더 빨랐다. 11.3° 에서의 상기 피크는 456시간 후에 상기 대조군 샘플에서 나타났지만(도 30) 변성 샘플에서는 억제되었으며, 이전에 비페로브스카이트 황색 육각형 δ-FAPbI3 상으로 간주되었는데(Energy. Environ. Sci. 10, 361-369 (2017); Chem. Mater. 28, 284-292 (2016)) 이는 Cs 또는 FA 함량이 심하게 불균형할 때 페로브스카이트 필름에서 형성될 수 있다(Adv. Energy Mater. 5, 1501310 (2015); Energy. Environ. Sci. 10, 361-369 (2017); Energy. Environ. Sci. 9, 656-662 (2016)).

[0702] 에이징 동안 생성된 불순물 상을 시각화하기 위한 시도에서, FTO 유리 상에서 자라난 신선한 및 에이징된 대조군(도 31) 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성(도 32) $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 페로브스카이트 필름에 대한 광학 현미경 측정이 수행되었다. 상기 에이징된 샘플은 500시간 동안 상기 XRD 샘플에 적용된 것과 동일한 에이징 환경 파라미터를 적용받았다. 상기 현미경은 PL을 유도하기 위해, 375nm UV 발광 다이오드(LED)로 전면에서 선택적 추가 광여기가 있는 할로겐 램프로 백라이트되었다. 신선한 대조군 및 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 필름은 주황색-적색으로 나타나고 반용매 소광 스핀 코팅 제조 방법을 가졌고(ACS Energy Lett. 3, 1225-1232, 2018), UV 조명 유무에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않는다. 에이징 후에, 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 필름은 대부분 변하지 않는 것으로 나타났다.

[0703] 대조적으로, 대조군 필름에 대해, 강한 어두운 색과 넓은 어두운 영역의 출현을 관찰했다. UV 조명에서 이러한 어두운 영역은 푸른 빛을 발한다. 상기 청색 방출은 더 넓은 갭 불순물 상 물질, 아마도 비페로브스카이트 육각

형 δ-FAPbI3 상을 포함하는 이러한 영역과 일치했습니다(Energy. Environ. Sci. 10, 361-369 (2017); Chem. Mater. 28, 284-292 (2016)). 이러한 거친 특성에 추가하여, 에이징된 대조군 샘플의 이미지에서 백색/황생 밝은 점을 관찰했다(도 31, c 내지 F). 도 33에서 우리가 제시한, 동일한 샘플에 대한 SEM 이미지에서, 이러한 "밝은 점"이 상기 필름의 핀홀임을 확인했다. 상기 $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$ 변성 필름에는 없는, 상기 에이징된 대조군 필름에서의 이러한 핀홀의 존재는 중요한 차이이다. $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$의 추가는 청색 방출 불순물 상의 형성, FAPbBr3 불순물 상의 성장의 억제 및 중요하게는 핀홀 형성을 강력하게 억제하는 것으로 나타났다(도 33d).

[0704] **페로브스카이트 태양 전지의 장기간 안정성**

[0705] $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$ 기반 페로브스카이트 태양 전지를 개방 회로 조건에서 주변 공기의 상승된 온도(실험실의 상대 습도 ~50%)의 전체 스펙트럼 태양광 아래에서 작동 안정성을 조사했다. 첫번째로 60°에서 에이징된 캡슐화되지 않은 소자의 안정성을 조사했다. 각 조건에 대해 8개의 개별 소자에서 얻은 평균 SPO 및 PCE가 각각 도 34, a 및 b에 보이고, 상기 소자 파라미터의 변화가 도 35에 표시된다. 상기 $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$ 변성 및 대조군 소자 모두에 대해, 에이징 처음 며칠 동안 SPO 및 PCE 값을 ~2% 절대값만큼 향상시키는 긍정적인 빛 흡수 효과를 관찰한 반면, 상기 대조군 소자의 평균 SPO 및 PCE 는 72시간 후에 초기 성능 아래로 떨어졌고 216시간 후에는 ~5% 절대값 효율로 지속적으로 감소했다. 상기 $[BMP]^{+}[BF_4]$ 변성 소자의 효율은 처음 몇 백 시간 동안 개선되었는데, 이는 광생성된 과산화물 및 과산화물 종과의 반응을 통한 상기 페로브스카이트 필름의 결함 패시베이션으로 인한 "광백색" 효과 때문일 수 있다.

[0706] 우리의 $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$ 변성 소자는 피크 SPO 및 PCE(T80, ave)의 80%로 감소하는 평균 시간이 각각 944시간 및 975시간인 높은 작동 상태를 유지했다. V_{OC}가 1.2V에 가까운 상태에서 >1000시간 동안 초기 수준 이상으로 유지되는 것을 관찰했습니다(도 35a). 상기 캡슐화되지 않은 소자는 동일한 조건에서 에이징된 상기 격리된 페로브스카이트 필름보다 훨씬 더 안정적인 것으로 보이는 것에 주목한다. 이는 상기 PC61BM/BCP 전자 추출층과 상기 Cr/Au 전극이 상기 페로브스카이트 필름을 부분적으로 캡슐화하여, 대기 진입 및 분해 생성물의 손실을 억제하기 때문일 가능성이 높다(Nano Lett. 14, 5561-5568 (2014), Nat. Energy 2, 17009 (2017), Nat. Mater. 14, 1032-1039 (2015), Nat. Energy 4, 939-947, 2019). 상기 문헌의 장기 안정성 데이터와 비교하여 우리의 안정성 결과를 베치마킹하기 위해(도 46a 및 46b), 우리의 챔피언 $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$ 소자는 1010시간 및 2630시간 각각의 피크 SPO 및 PCE의 80%(즉, $T_{80,\ champ}$)에 대해 측정된 수명과 선형 외삽을 통해 추산된 수명을 보여준다(Nat. Energy 5, 35-49, 2020). SPO와 PCE 간의 $T_{80,\ champ}$ 의 차이는 에이징된 샘플의 J-V 스캔에서 무시할 수 없는 히스테리시스(hysteresis)에서 비롯된다(도 36). 특히, 대부분의 안정성 연구는 캡슐화된 셀 또는 불활성 대기 내의 셀에서 수행된다. 주변 대기의 캡슐화되지 않은 셀에 대한 이전 보고는, 유사한 에이징 조건(Nature 571, 245-250, 2019) 또는 유사한 T_{80} 수명에서 ~100시간의 T_{80} 을 제공했지만, 상대 습도 15%에서 콜로라도의 25°에서는, 70°에서 ~30시간으로 떨어졌다(Nat. Energy 3, 68-74, 2018).

[0707] 더 높은 상승된 온도에서 우리 셀의 안정성을 조사하기 위해, 유리 덮개 슬라이드와 UV 경화 에폭시 수지로 질소 대기에서 셀을 밀봉하고 공기 중 85°의 전체 스펙트럼 태양광 하에서 캡슐화된 소자를 에이징시켰다. 도 37은 상기 소자 파라미터의 변화를 보여준다. 다양한 에이징 단계에서 상기 챔피언 $[BMP]^{+}[BF_4]^{-}$ 소자에 대한 상기 J-V 스캔이 도 38에 나와 있다. 이 온도에서 $[BMP]^{+}[BF_4]$ 변성 및 대조군 소자 모두에 대해 SPO(도 34c) 및 PCE(eh 34d)에서 명확한 "번인" 효과가 관찰되었다. 대조군 소자의 SPO는 264시간 후 <6% 절대값 효율로 급격히 감소한 반면, 변성 소자는 에이징 기간 동안 ~12% 절대값의 동작 SPO를 유지합니다. 우리는 포스트 번인 SPO(도 34c)의 선형 외삽법을 사용하여, 1200시간의 "사후 번인" 효율의 95%까지의 수명(T95, ave)을 추산했다(Nature 571, 245-250 , 2019; Nat. Energy 5, 35-49, 2020).

[0708] 페로브스카이트 태양 전지의 에이징 조건은 실험실 간에 많은 차이가 있으므로 결과를 직접 비교하는 것은 불가능하다. 이전 우리의 "동급 최고"와 비교하여, 60°에서 캡슐화되지 않은 셀의 T_{80} 수명은 약 7배 더 길다(Nature 571, 245-250, 2019). 85°에서 우리의 캡슐화된 셀의 번인 후 $T_{95,\ ave}$ SPO 수명은 1200시간인데, 75°

에서 스트레스를 받고 $T_{95,\ ave}$가 ~360시간인 우리의 이전 동급 최고 셀에 비해 세배나 길다(Nature 571, 245-250, 2019). 온도가 10°상승하면 열화율이 약 2배 증가할 것으로 예상된다는 점을 고려하면(Nat. Energy 3, 459-465, 2018), 여기에서 우리의 셀은 약 6배 느리게 열화할 것으로 보인다.

[0709] **에이징된 셀의 열화 메커니즘과 실패 분석**

[0710] 완전한 셀의 열화 메커니즘을 설명하기 위해, 60°광 침지 300시간 에이징 처리 전후에, 전극이 없는, 캡슐화되지 않은 소자 스택에 대해 XPS 분석을 수행했다. 페로브스카이트 원소와 관련된 코어 준위의 XPS 스펙트럼이 측정되었으며, 전체 피크 위치, 스펙트럼 및 피팅을 도 39-41 및 표 7에서 찾아볼 수 있다. 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$와 대조군 소자 사이의 미묘한 차이는 C 1s, N 1s 코어 수준에서 관찰되었지만, 이러한 추가 피크는 $[BMP]^+[BF_4]^-$의 존재 때문이다. 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 및 대조군 소자 모두에 대한 I 3d5/2 코어 수준은 에이징으로 인해 ~618eV의 주요 피크 옆에 ~620eV의 추가 피크가 발생했음을 보여주는데, 이는 I^-에 기인한다. 이 높은 결합 에너지에서의 피크는, 메틸암모늄 납 요오드화물 페로브스카이트에서 관찰되었던 IO2-의 형성(Phys. Chem. Chem. 18, 7284-7292 (2016)), 또는 요오드화 메틸의 형성(Surf. Sci. 219, 294-316, 1989)에 기인할 수 있다.

표 7

[0711] 모든 신선한 및 에이징된 소자의 고해상도 XPS에 대한 피크 위치 및 전체 할당.

	Br $3d_{5/2}$ (eV)	Pb $4f_{7/2}$ (eV)	I $3d_{5/2}$ (eV)	C 1*s* (eV)	N 1*s* (eV)
대조군(신선)	68.0 (Br^+)	137.8 (Pb^{2+})	618.6 (I^-)	284.4 (C-C) 285.2 (C-H) 288.3	398.4 (C_xN_y) 399.5 (C-NH_2)
대조군(에이징)	67.8 (Br^+)	138.0 (Pb^{2+}) 139.1 (PbO_x)	618.9 (I^-) 620.2 (IO_2^-)/(ICH_3)	284.3 (C-C) 285.4 (C-H) 288.1 (O-C=O)	398.4 (C_xN_y) 399.7 (C-NH_2)
처리됨 (신선)	67.9 (Br^+)	137.9 (Pb^{2+})	618.6 (I^-)	284.4 (C-C)285.2 (C-H) 285.8 (C-N^+X_3) 288.3 (O-C=O)	398.3 (C_xN_y) 399.9 (C-NH_2)
처리됨 (에이징)	68.0 (Br^+)	137.8 (Pb^{2+})	618.4 (I^-)620.1 (IO_2^-)/(ICH_3)	284.3 (C-C) 285.2 (C-H) 285.9 (C-N^+X_3) 288.2 (O-C=O)	398.3 (C_xN_y) 399.0 ($N^+C_{10}H_{22}BF_4$) 399.9 (C-NH_2)

[0712] Pb 4f 코어 수준 스펙트럼은 $[BMP]^+[BF_4]^-$가 있거나 없는 에이징된 소자 사이에 분명한 차이를 보여주었다. 상기 에이징된 대조군 소자에서, 138.0 및 139.1 eV(Pb 4f7/2)에서 두 개의 피크를 관찰한 반면 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 가 있는 소자에서는 137.8 eV에서 하나의 피크만 관찰했다. ~138 eV에서의 피크는 Pb^{2+}의 존재에 기인하는 반면 139.1 eV의 피크는 PbO_x에 기인한다. 이 결과는 에이징 되었을 때, 상기 대조군 소자가 산화 납을 형성하는데, 이는 광 산화 열화 과정에서 형성된 생성물임을 시사한다(J. Mater. Chem. A 7, 2275-2282, 2019). $[BMP]^+[BF_4]^-$의 추가는 납 산화를 억제하였다.

[0713] $[BMP]^+[BF_4]^-$가 페로브스카이트 필름의 안정성을 어떻게 향상시킬 수 있는지 이해하기 위해 먼저 금속 할로겐화 페로브스카이트의 광유도 열화 과정을 설명하기 위해 제안된 메커니즘을 검토했다. 산소와 수분의 역할은 특히 메틸암모늄 함유 페로브스카이트에 대해 광범위하게 논의되었다(Adv. Mater. 30, 1706208 (2018), Adv. Energy Mater., 1903109 (2019), Nat. Commun. 8, 15218, 2017). 하지만, 불활성 대기에서 준비되고 캡슐화된 페로브

스카이트 필름의 경우 광분해가 여전히 관찰된다. 광분해의 핵심 인자는 조명 하에서 I_2의 생성이며, 이는 전기화학 및 광 흡수(Nat. Mater. 17, 445-449, 2018) 및 질량 분석법 (Sustain. Energy Fuels 2, 2460-2467, 2018)을 포함한 다양한 분석 방법을 통해 실험적으로 관찰되었다. I_2의 해로운 역할은 은 전극(Adv. Mater. Interfaces 2, 1500195, 2015) 뿐만 아니라 페로브스카이트(Nat. Energy 2, 16195, 2016)에 대해서도 확립되었다.

[0714] I_2의 생성을 설명하기 위해 몇 가지 메커니즘이 제안되었다. 그들은 공통적으로 요오드화 이온(I-)에 의해 정공을 포착하며, Frenkel 쌍($I_i' + h^\bullet \rightarrow I_i^x$)의 틈새 이온으로서 (Nat. Photon. 13, 532-539, 2019), I^-는 격자 사이트($I_I^x + h^\bullet \rightarrow I_I^\bullet$ KrÖger-Vink 표기법)(Joule 3, 2716-2731, 2019; Physica 35, 386-394, 1967)에 있거나, 또는 홀 포획(($I_I^x + h^\bullet \rightarrow I_i^x + V_I^\bullet$) 시 간극이 된다(Nat. Mater. 17, 445-449, 2018). 기체 요오드(I_2)를 생성하려면 두 개의 중성 원자(I_i^x or $I_I^\bullet$)가 확산되고 결합해야 한다. 상기 필름의 표면에서 요오드를 방출하는 능력과, 대부분의 결정의 벌크에서보다 표면의 공극 밀도가 높을 가능성으로 인해, 이 과정은 결정의 표면에서 일어나기 쉽고 요오드화물의 방출 및 한 쌍의 요오드화 공극 발생($2V_I^\bullet$)에 이른다.

[0715] 페로브스카이트에 대한 I_2의 해로운 영향의 정확한 특성은 여전히 논쟁중이다(Nat. Energy 2, 16195 (2016). Fu et al. 은 이러한 효과를 자세히 조사한 결과 PbI_2가 페로브스카이트 자체보다 열화되기 쉽고 빛과 열에 장기간 노출되면 PbI_2 필름에 공극이 남는다는 것을 발견했다(Fu et al., Energy. Environ. Sci. 12, 3074-3088, 2019). 우리는 질소 대기에서 광 아래 상승된 온도에서 PbI_2의 광분해에 대한 Fu의 실험을 반복했고(도 42 및 43), 필름에서 납(도 44)과 핀홀 생성의 관찰을 확인했다(도 45, a 및 b). MA^+ 함유 페로브스카이트보다 느리지만 이 열화 경로는 FAC 페로브스카이트에서도 관찰되었으며, 이는 I_2 생성 과정이 할로겐화 납 프레임워크와 관련되어 있음을 나타낸다.

[0716] 우리는 톨루엔 침지된 필름을 빛과 열에 노출시킨 후, 톨루엔의 UV-vis 흡수 스펙트럼에으로부터, 빛을 흡수하는 동안 상기 $[BMP]^+[BF_4]^-$ 변성 필름에 비해 우리의 대조군 페로브스카이트 필름에서 I_2의 더 빠른 방출을 확인했다(도 45, c에서 g)(Nat. Mater. 17, 445-449 (2018), Nat. Energy 2, 16195, 2016)에 대해서도 확립되었다. 에이징 후 PbI_2 필름(및 대조군 페로브스카이트 필름, 도 33)에 공극(또는 핀홀, 도 45b)의 존재는 금속 납으로 전환에 따라 I_2 방출 동안 부피 손실로 설명될 수 있다. 열화된 캡슐화되지 않은 소자(도 40)에서 관찰된 PbO_x의 존재는 금속 납의 형성과도 일치하는데, 이는 후속적으로 주변 공기에서 PbO_x 또는 $Pb(OH)_2$로 산화되며, 이는 특히 페로브스카이트보다 훨씬 높은 밀도를 가진다.

[0717] 이 열화 메커니즘에 비추어, 이온 첨가제에 의해 유도된 안정화에 대해 논의한다. 열화가 일어나기 위해서는 정공-포착이 틈새 I-를 필요로 하고 두 개의 중성 틈새 요오드화 원자가 함께 확산되고 결합하여 I_2를 형성해야 한다. 따라서, 이 반응은 Frenkel 결함(요오드화물 공극/간극 쌍)의 전체 밀도를 줄이거나 간극의 확산성을 줄임으로써 느려질 수 있다. 대부분의 결정질 물질과 마찬가지로 결함 밀도는 일반적으로 결정 표면에서 가장 높다. 따라서, 우리는 간극 또는 Frenkel 결함이 가장 높은 밀도의 결함이 존재하는 다결정 영역의 표면 주위에 대부분 확산될 것으로 예상할 것이다.

[0718] $[BMP]^+[BF_4]^-$의 존재하에서 결정화가 감소된 Frenkel 결함 밀도로 이어진다면, 이는 요오드화물 산화에 이용 가능한 영역의 수를 줄이는 효과를 가질 것이다. 또한, $[BMP]^+[BF_4]^-$가 이러한 표면 결함에 흡착되면, 이러한 결함의 추가 이동을 차단하거나 억제하여 요오드화 간극 또는 중성 요오드화 간극의 확산을 늦추고 I_2 형성 속도를 감소시킬 수 있다. 마지막으로, $[BMP]^+[BF_4]^-$는 결정화를 개선함으로써 필름에 잔류하는 PbI_2의 양을 감소시키는 것으로 보인다(도 21에 나타나듯이). 상기 I_2 생성은 PbI_2 영역에서 우선 발생하기 때문에(Energy. Environ. Sci. 12, 3074-3088 (2019)), 잔류 PbI_2의 양을 최소화하는 것이 중요한 역할을 할 수 있다.

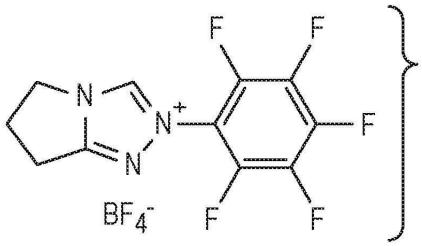
[0719] 이 출원으로 이어지는 프로젝트는 승인된 계약 번호 763977에 따라 European Union's Horizon 2020 연구 및 혁

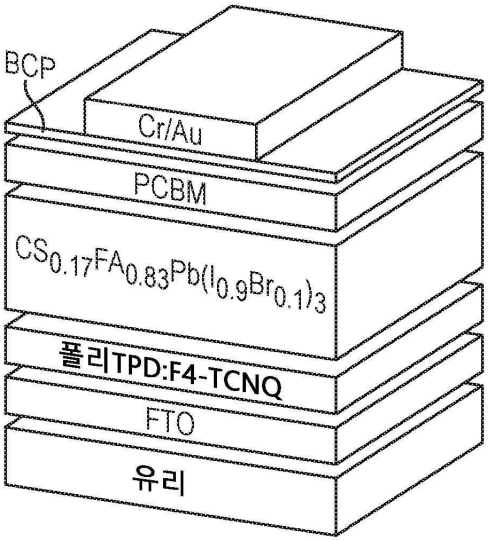
신 프로그램으로부터 자금을 지원 받았다.

도면

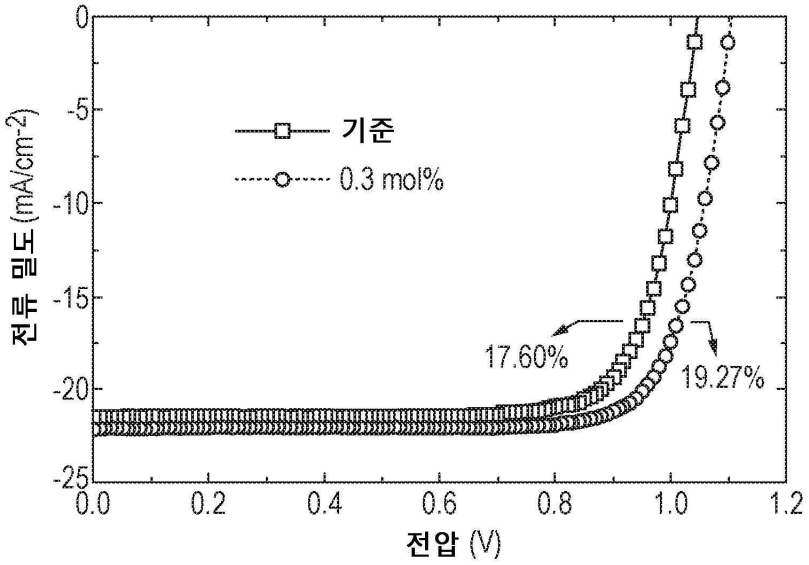
도면1a

6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐 5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸리움 테트라플루오로붕산염([PF-PTAM][BF4])

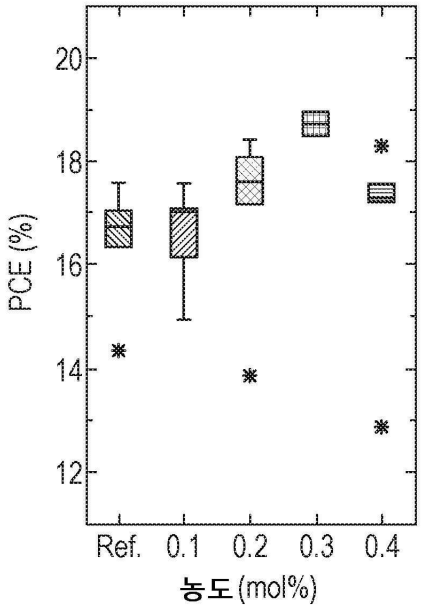




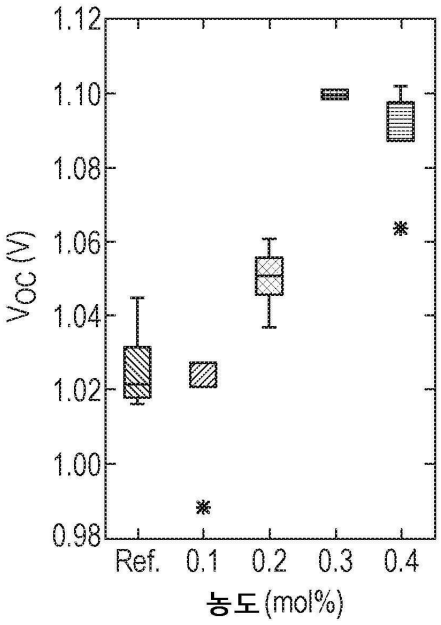
도면1b



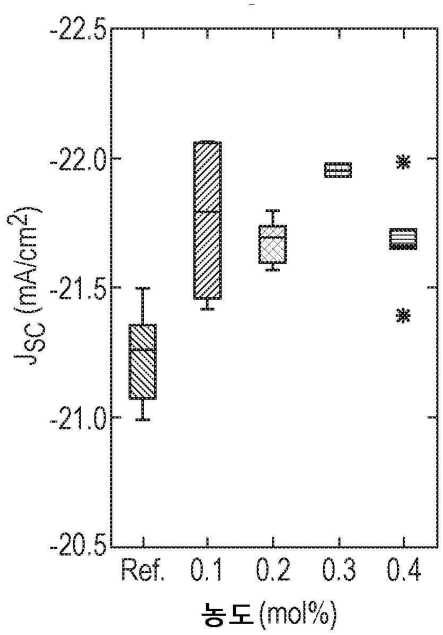
도면1c


20
18
16
14
12
PCE (%)
Ref.
0.1
0.2
0.3
0.4
농도 (mol%)

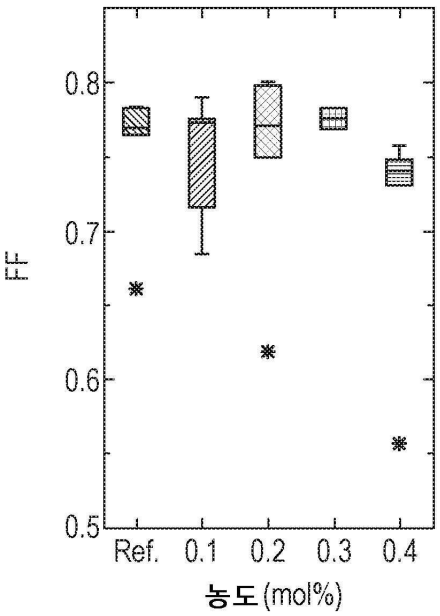
도면1d


1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
1.00
0.98
VOC (V)
Ref.
0.1
0.2
0.3
0.4
농도 (mol%)

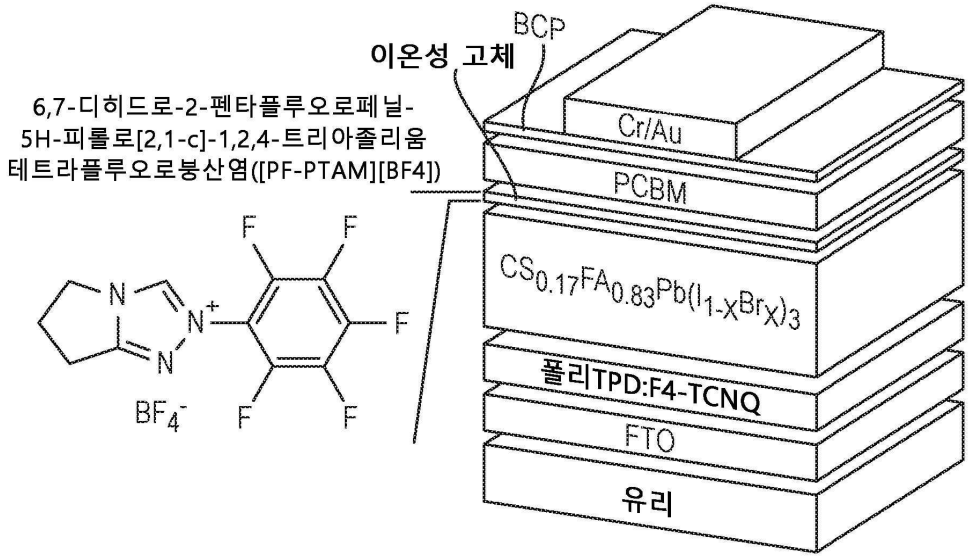
도면1e


-22.5
-22.0
-21.5
-21.0
-20.5
JSC (mA/cm2)
Ref.
0.1
0.2
0.3
0.4
농도 (mol%)

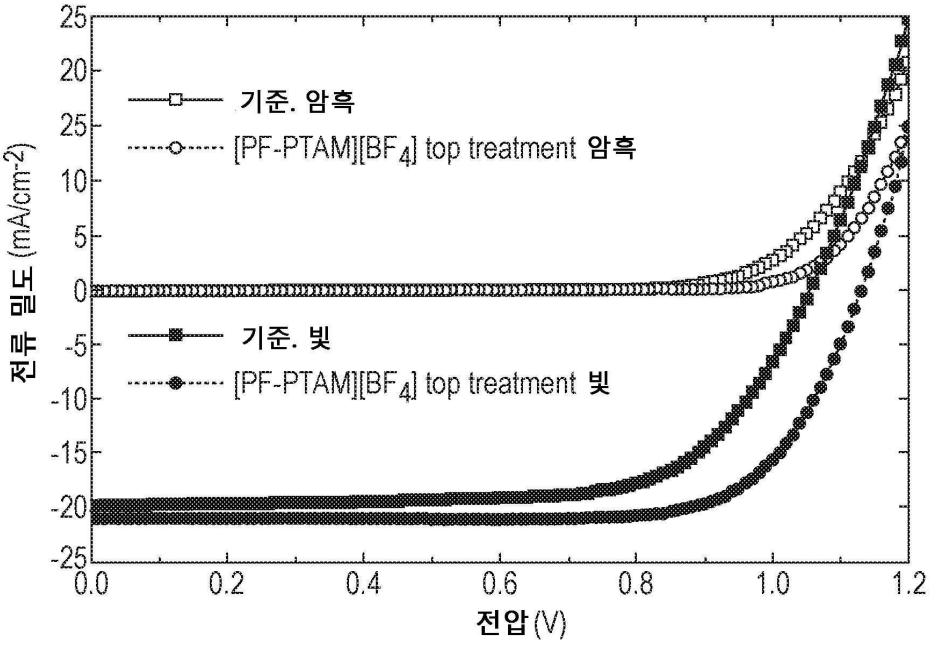
도면1f


0.8
0.7
0.6
0.5
FF
Ref.
0.1
0.2
0.3
0.4
농도 (mol%)

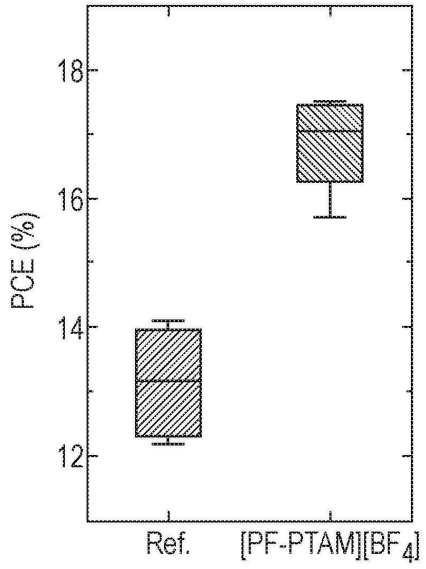
도면2a


BCP
이온성 고체
6,7-디히드로-2-펜타플루오로페닐-
5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸리움
테트라플루오로붕산염([PF-PTAM][BF4])
Cr/Au
PCBM
$CS_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$
폴리TPD:F4-TCNQ
FTO
유리
F
F
F
F
F
N
N
N+
BF_4^-

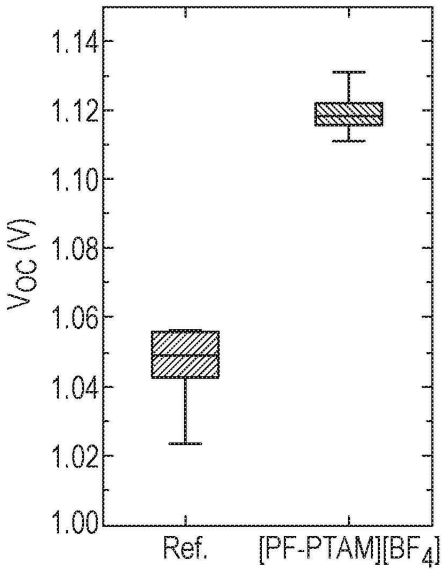
도면2b


기준. 암흑
[PF-PTAM][BF4] top treatment 암흑
기준. 빛
[PF-PTAM][BF4] top treatment 빛
전류 밀도 (mA/cm-2)
전압 (V)
25
20
25
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

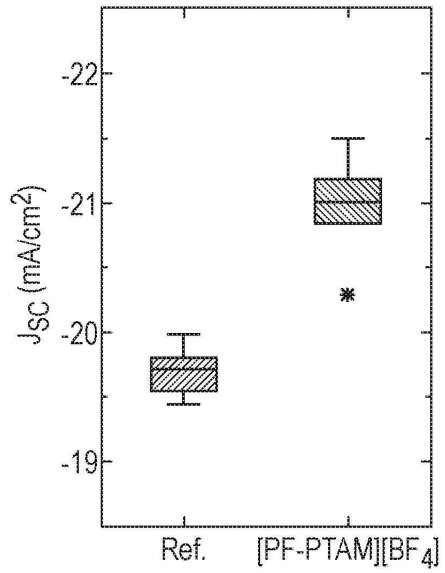
도면2c


18
16
14
12
PCE (%)
Ref.
[PF-PTAM][BF4]

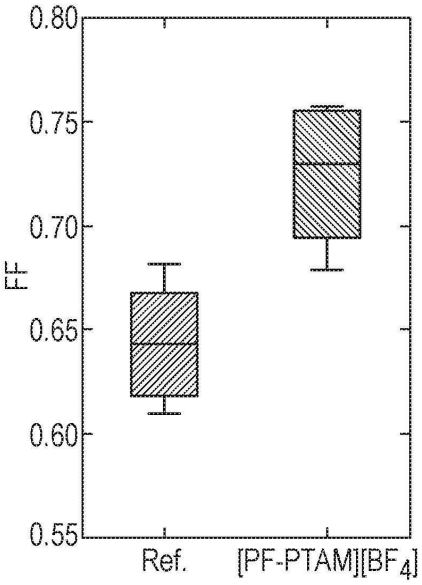
도면2d


1.14
1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
1.00
VOC (V)
Ref.
[PF-PTAM][BF4]

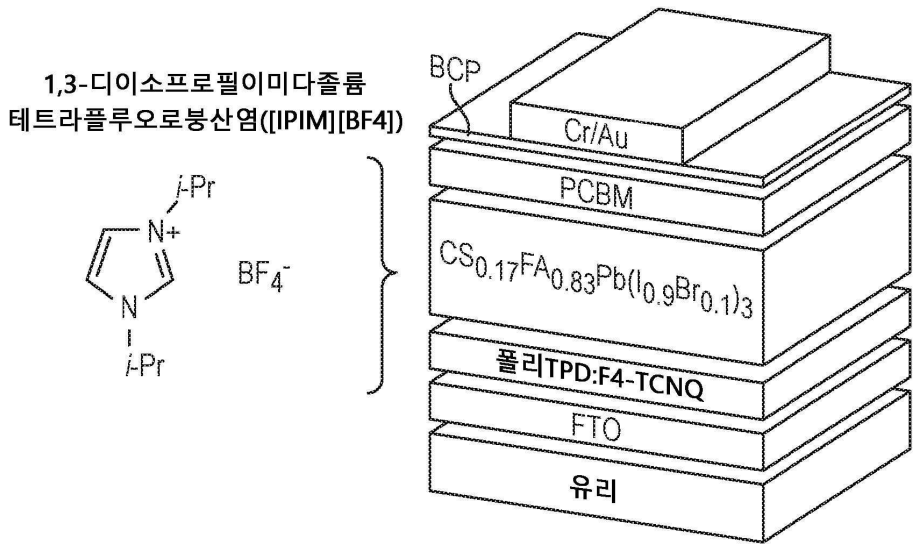
도면2e


-22
-21
-20
-19
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
[PF-PTAM][BF_4]

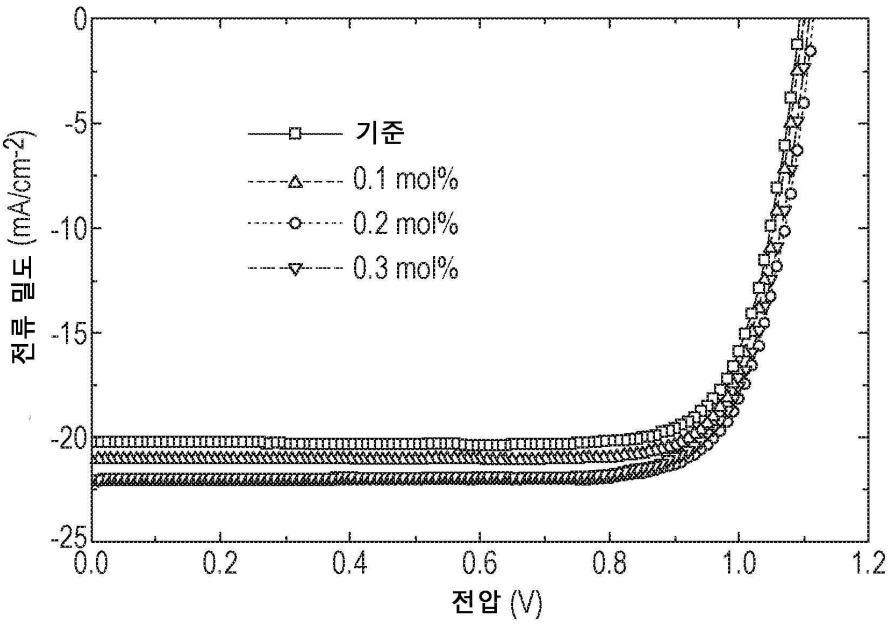
도면2f


0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
FF
Ref.
[PF-PTAM][BF_4]

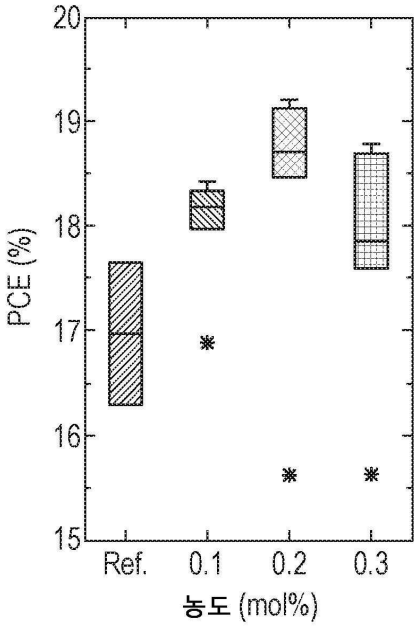
도면3a


1,3-디이소프로필이미다졸륨
테트라플루오로붕산염([IPIM][BF4])
i-Pr
N+
N
i-Pr
BF4-
BCP
Cr/Au
PCBM
CS0.17FA0.83Pb(I0.9Br0.1)3
폴리TPD:F4-TCNQ
FTO
유리

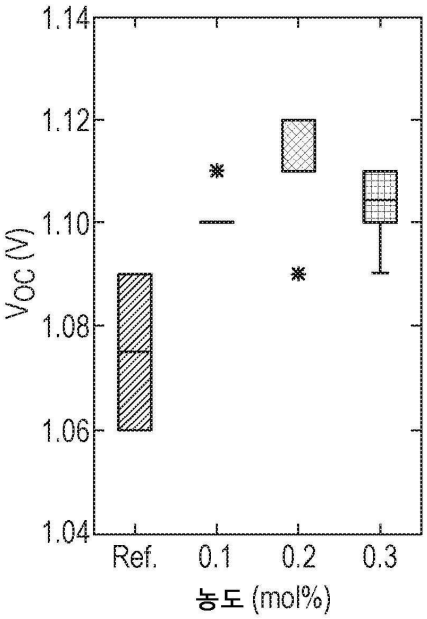
도면3b


0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
전류 밀도 (mA/cm-2)
전압 (V)
기준
0.1 mol%
0.2 mol%
0.3 mol%

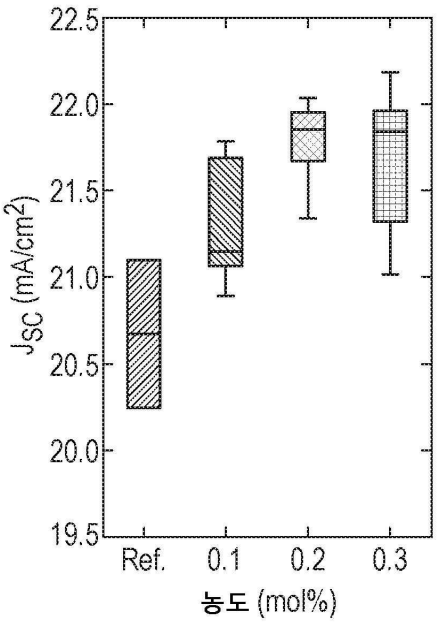
도면3c


20
19
18
17
16
15
PCE (%)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

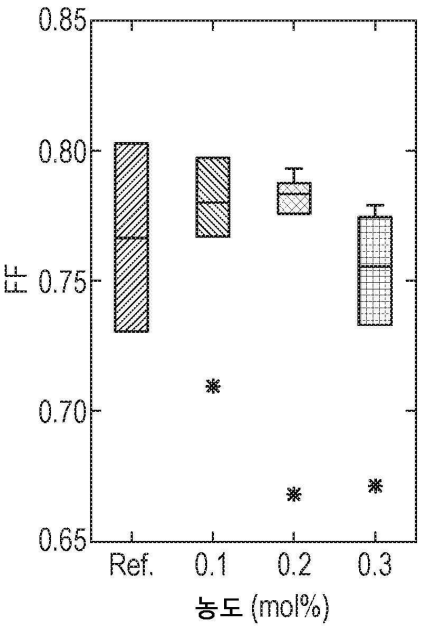
도면3d


1.14
1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
VOC (V)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

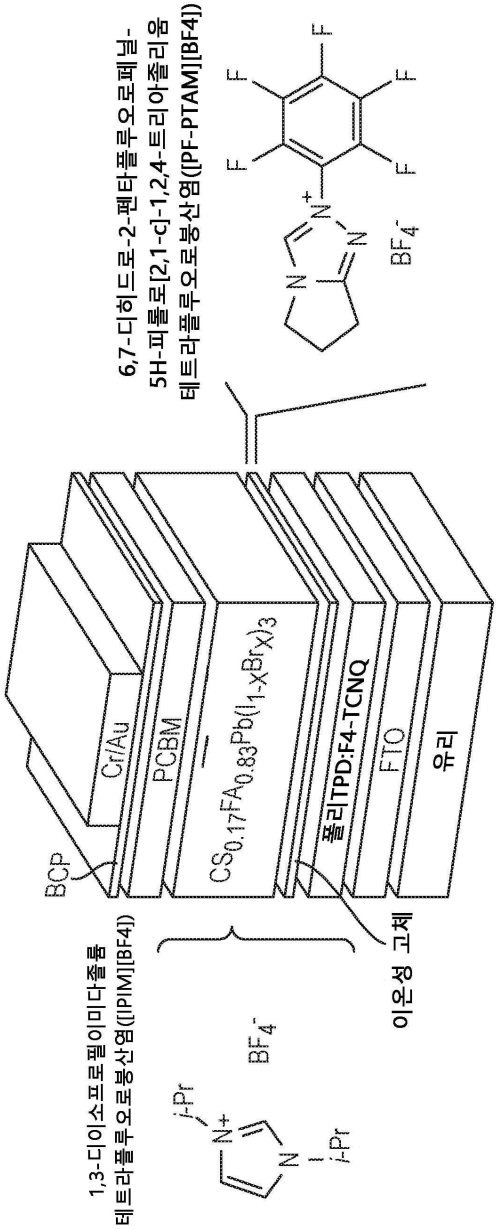
도면3e


22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
19.5
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

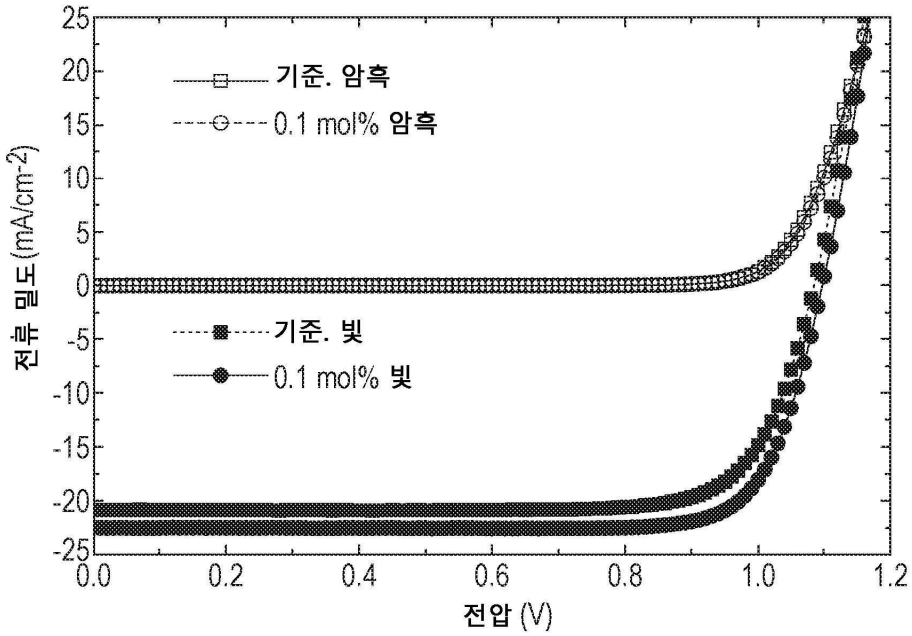
도면3f


0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
FF
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

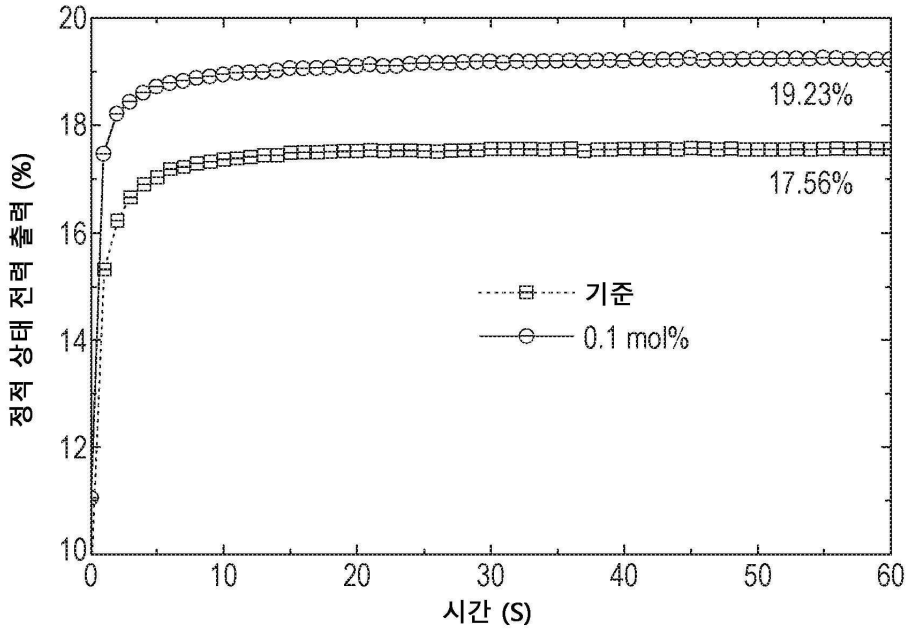
도면4a


6,7-디하이드로-2-펜타플루오로페닐-
5H-피롤로[2,1-c]-1,2,4-트리아졸리움
테트라플루오로붕산염([PF-PTAM][BF4])
F
F
F
F
F
N+
N
N
BF4-
BCP
Cr/Au
PCBM
CS0.17FA0.83Pb(I1-xBrx)3
폴리TPD:F4-TCNQ
FTO
유리
이온성 고체
1,3-디이소프로필이미다졸륨
테트라플루오로붕산염([IPIM][BF4])
i-Pr
N+
N
i-Pr
BF4-

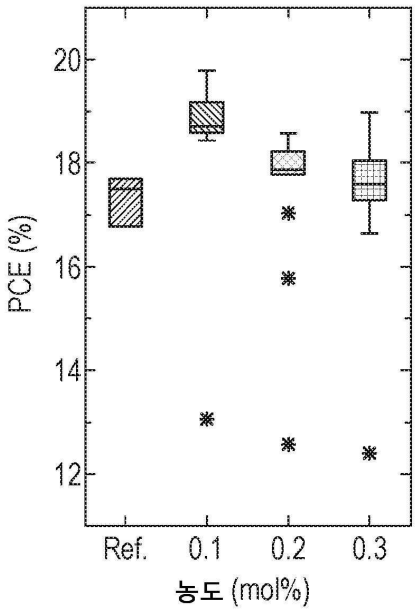
도면4b


기준. 암흑
0.1 mol% 암흑
기준. 빛
0.1 mol% 빛
전류 밀도 (mA/cm-2)
전압 (V)
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

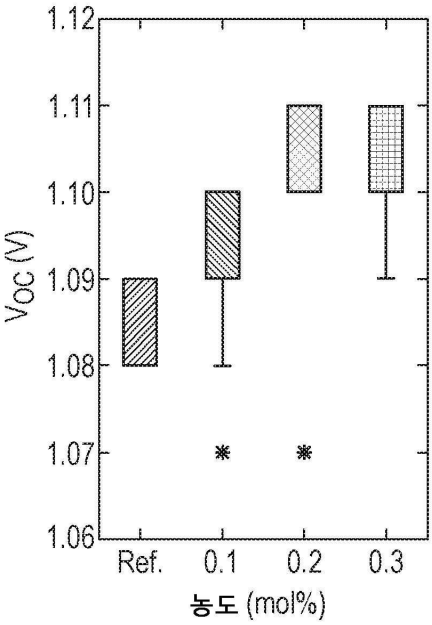
도면4c


19.23%
17.56%
기준
0.1 mol%
정적 상태 전력 출력 (%)
시간 (S)
20
18
16
14
12
10
0
10
20
30
40
50
60

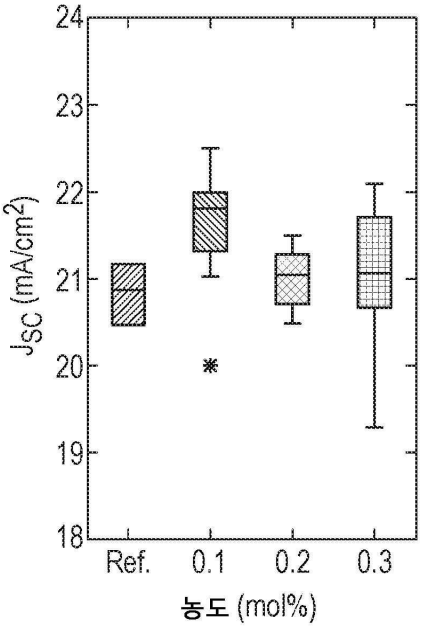
도면4d


20
18
16
14
12
PCE (%)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

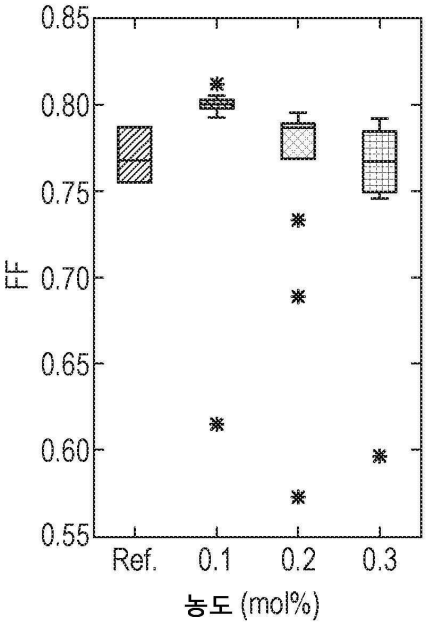
도면4e


1.12
1.11
1.10
1.09
1.08
1.07
1.06
VOC (V)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

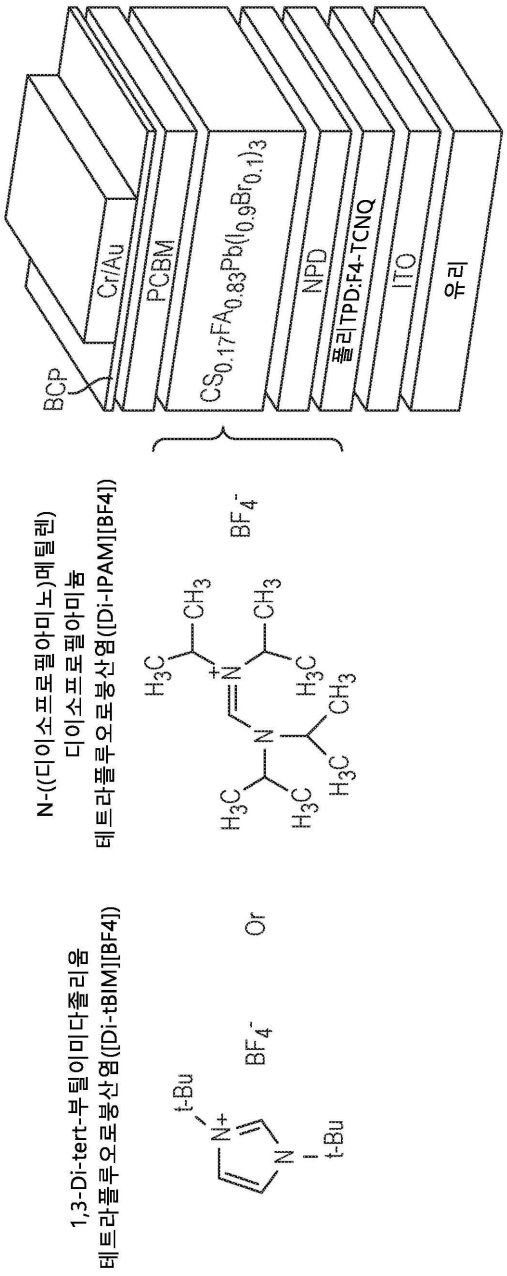
도면4f


24
23
22
21
20
19
18
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

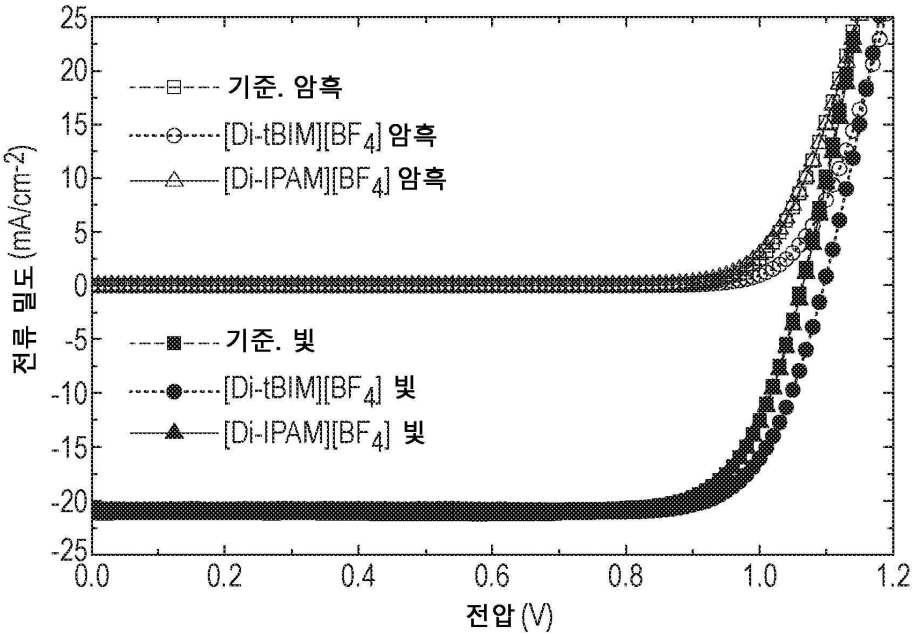
도면4g


0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
FF
Ref.
0.1
0.2
0.3
농도 (mol%)

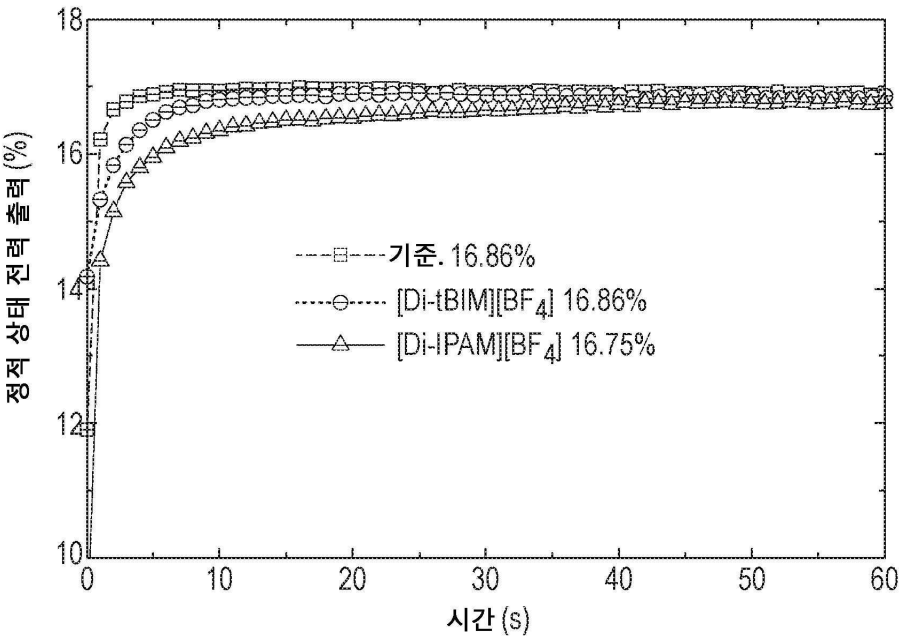
도면5a


BCP
Cr/Au
PCBM
$CS_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$
NPD
폴리TPD:F4-TCNQ
ITO
유리
N-((디이소프로필아미노)메틸렌)
디이소프로필아미늄
테트라플루오로붕산염([Di-IPAM][BF4])
BF_4^-
1,3-Di-tert-부틸이미다졸리움
테트라플루오로붕산염([Di-tBIM][BF4])
Or
BF_4^-

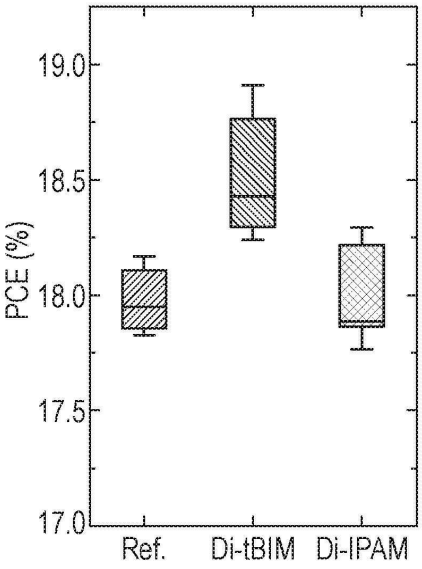
도면5b


기준. 암흑
[Di-tBIM][BF4] 암흑
[Di-IPAM][BF4] 암흑
기준. 빛
[Di-tBIM][BF4] 빛
[Di-IPAM][BF4] 빛
전류 밀도 (mA/cm-2)
전압 (V)

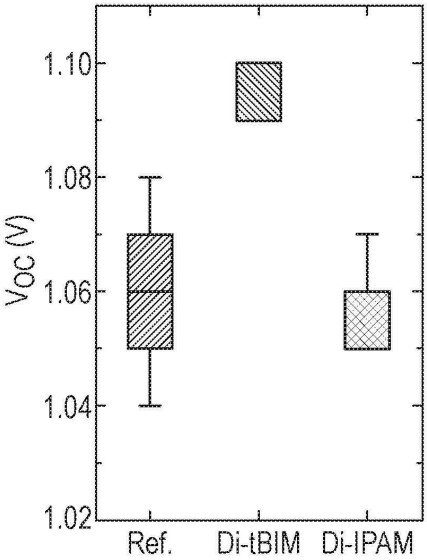
도면5c


기준. 16.86%
[Di-tBIM][BF4] 16.86%
[Di-IPAM][BF4] 16.75%
정적 상태 전력 출력 (%)
시간 (s)

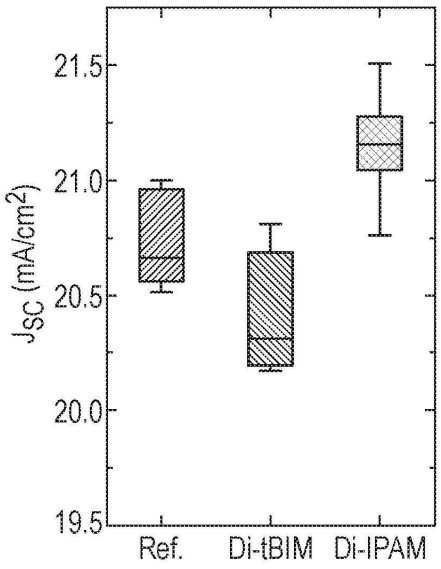
도면5d


19.0
18.5
18.0
17.5
17.0
PCE (%)
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

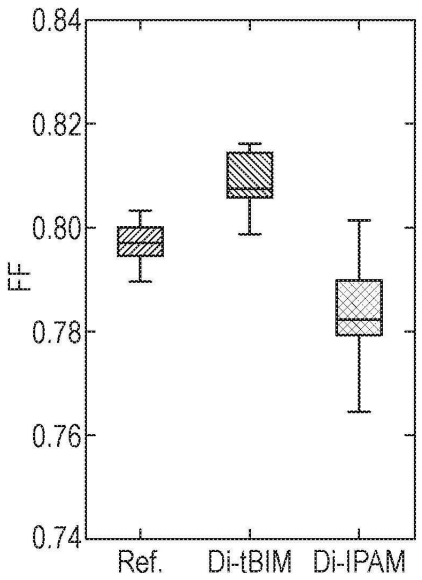
도면5e


1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
VOC (V)
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

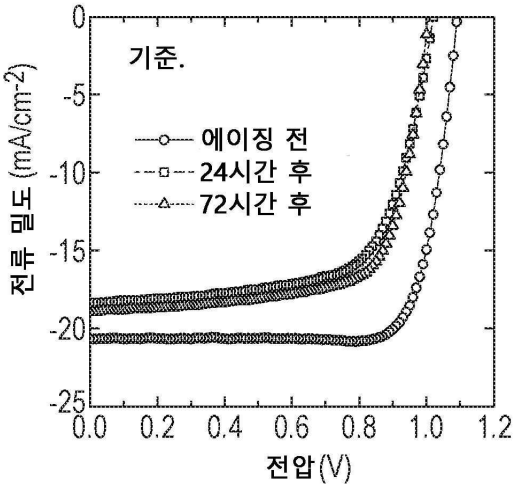
도면5f


21.5
21.0
20.5
20.0
19.5
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

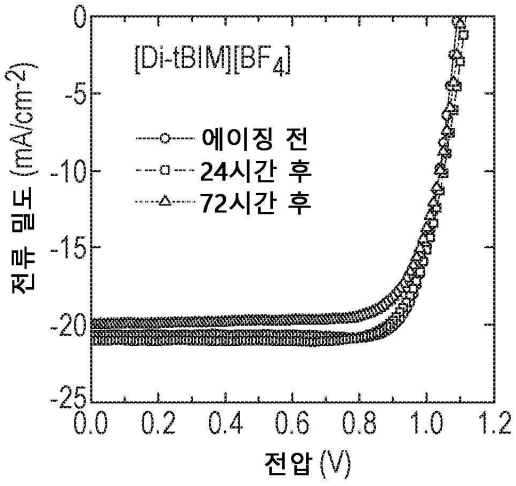
도면5g


0.84
0.82
0.80
0.78
0.76
0.74
FF
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

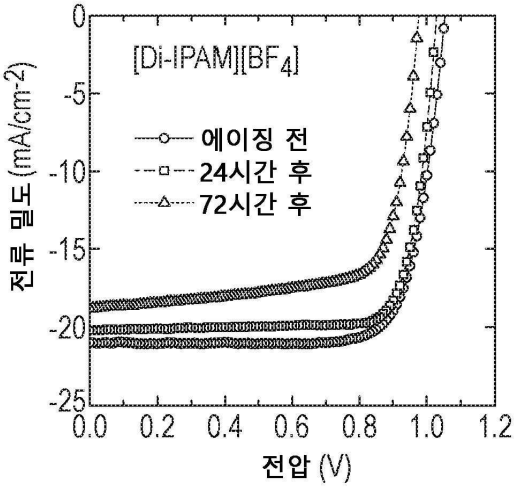
도면6a



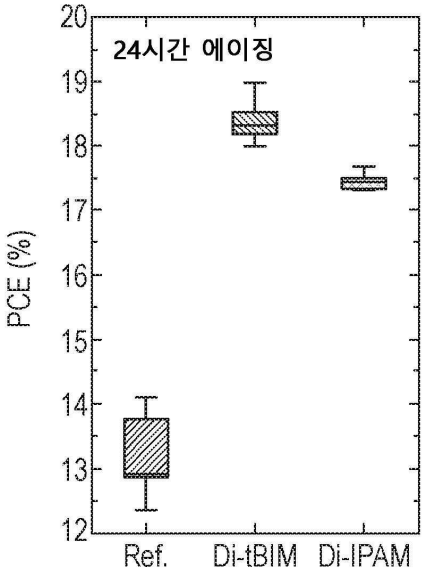
도면6b



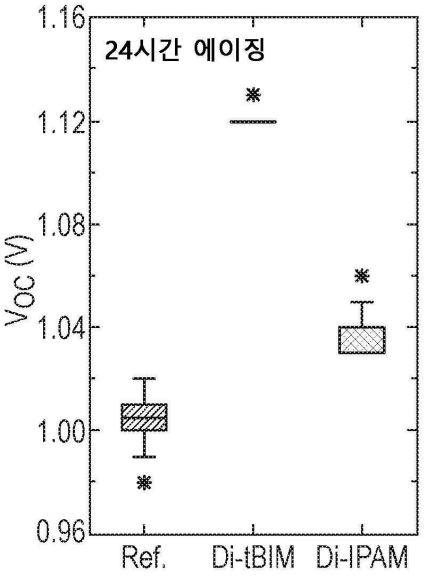
도면6c



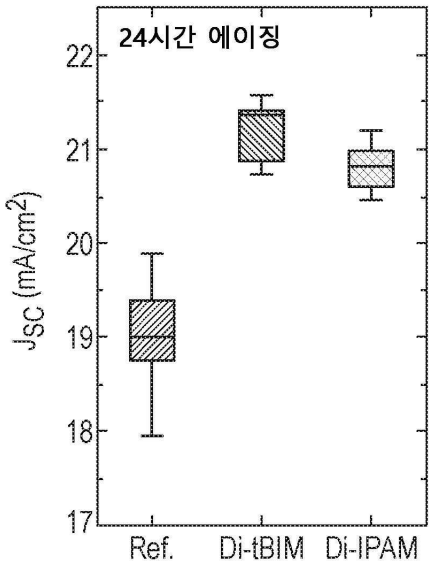
도면6d


24시간 에이징
PCE (%)
20
19
18
17
16
15
14
13
12
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

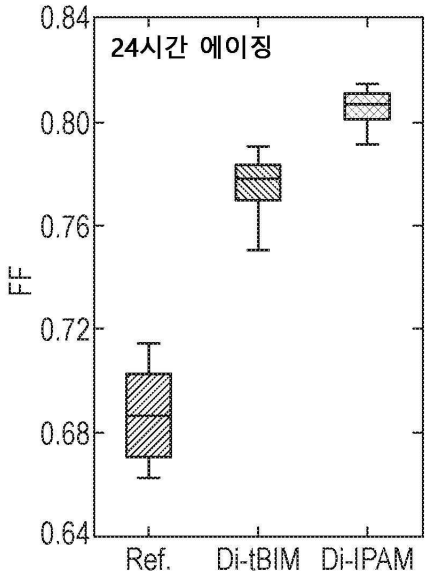
도면6e


24시간 에이징
VOC (V)
1.16
1.12
1.08
1.04
1.00
0.96
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

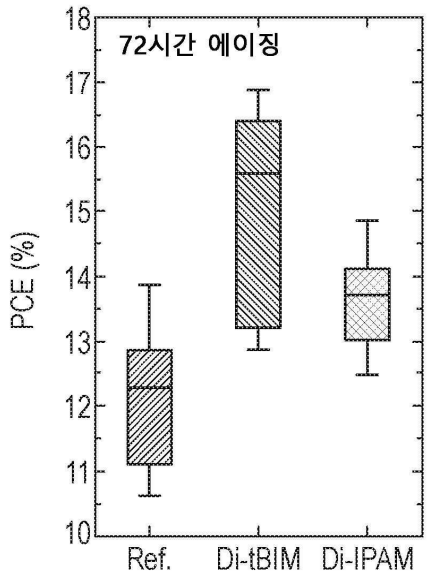
도면6f


24시간 에이징
22
21
20
19
18
17
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

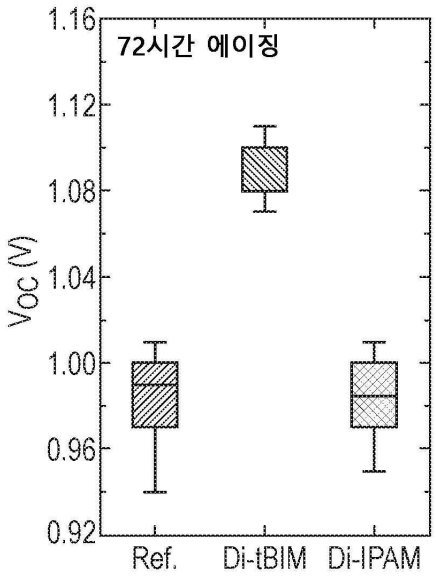
도면6g


24시간 에이징
0.84
0.80
0.76
0.72
0.68
0.64
FF
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

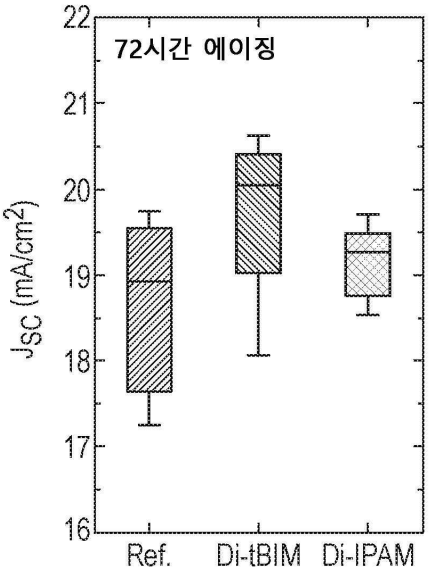
도면6h


72시간 에이징
PCE (%)
18
17
16
15
14
13
12
11
10
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

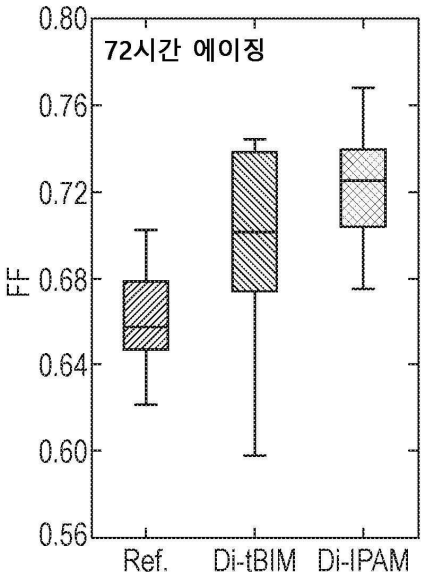
도면6i


72시간 에이징
VOC (V)
1.16
1.12
1.08
1.04
1.00
0.96
0.92
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

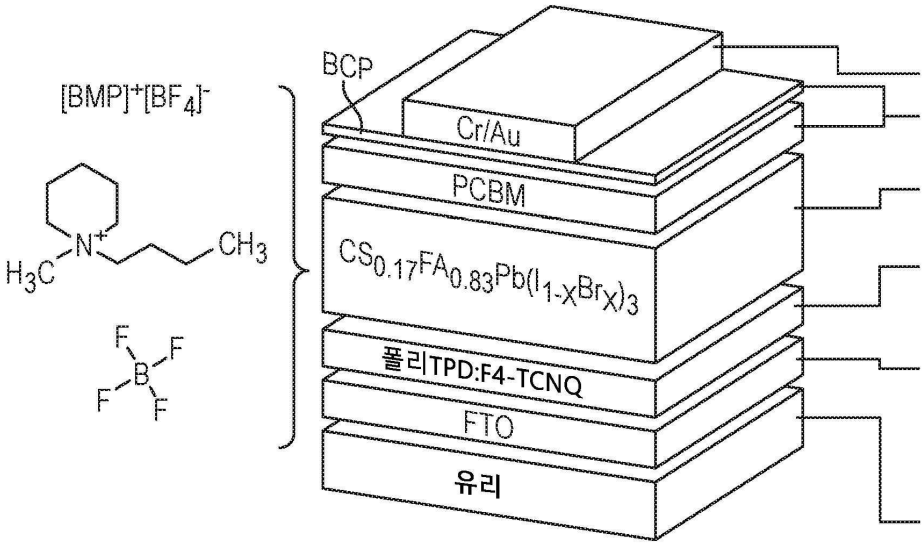
도면6j


72시간 에이징
22
21
20
19
18
17
16
J_{SC} (mA/cm^2)
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

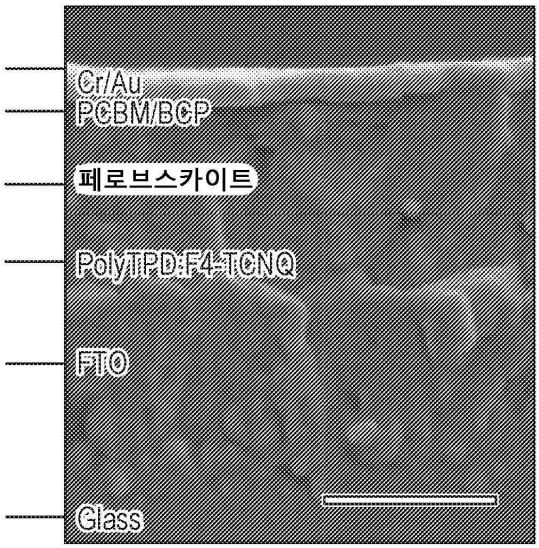
도면6k


72시간 에이징
0.80
0.76
0.72
0.68
0.64
0.60
0.56
FF
Ref.
Di-tBIM
Di-IPAM

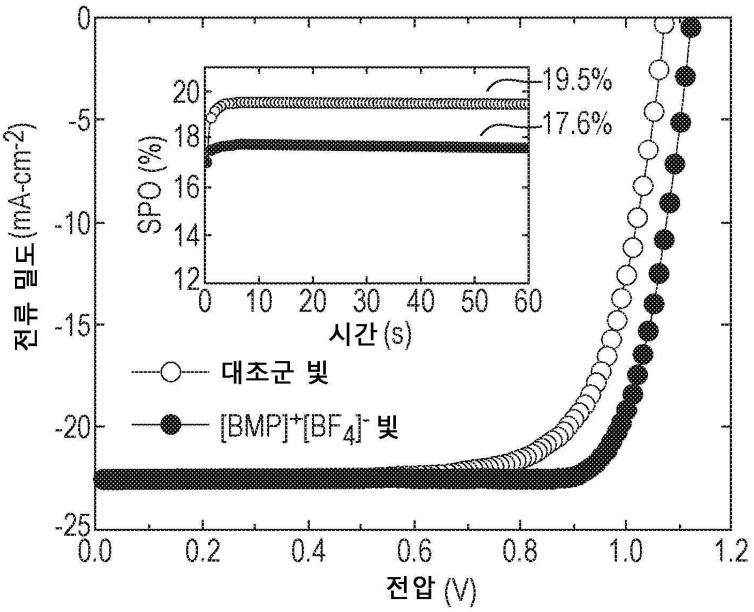
도면7a


[BMP]+[BF4]-
BCP
Cr/Au
PCBM
CS0.17FA0.83Pb(I1-XBrX)3
폴리TPD:F4-TCNQ
FTO
유리

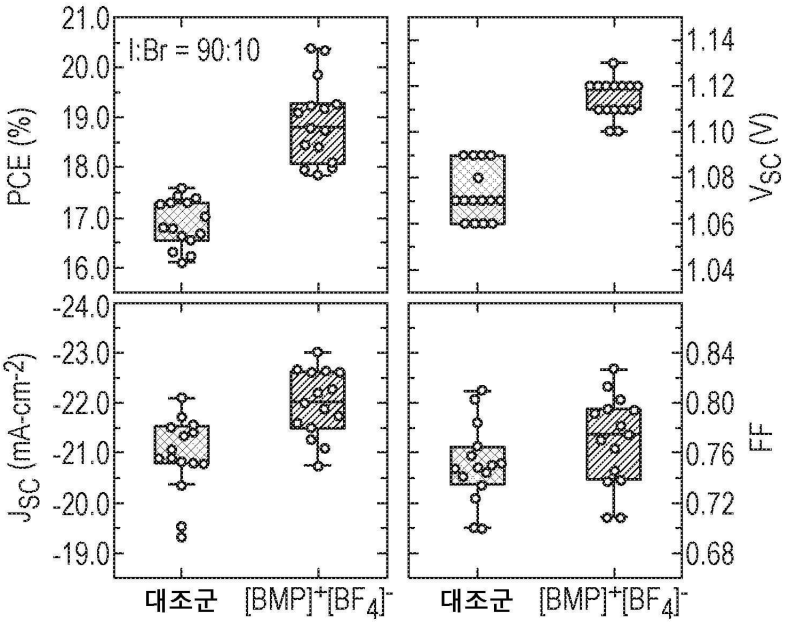
도면7b


Cr/Au
PCBM/BCP
페로브스카이트
PolyTPD:F4-TCNQ
FTO
Glass

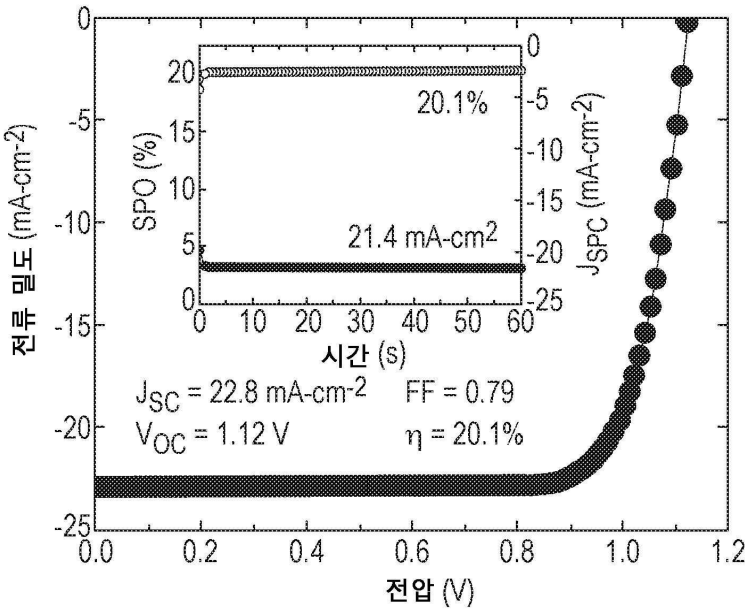
도면7c


전류 밀도 (mA-cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
19.5%
17.6%
대조군 빛
[BMP]+[BF4]- 빛

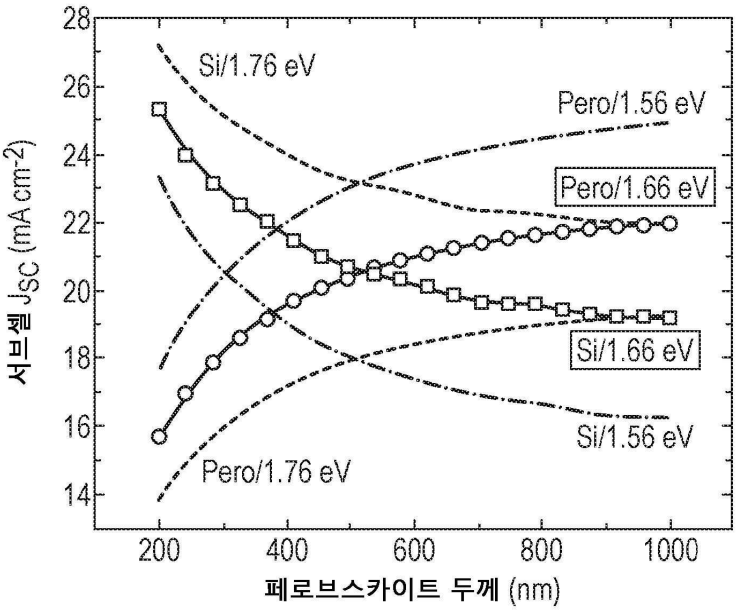
도면7d


I:Br = 90:10
PCE (%)
VSC (V)
JSC (mA-cm-2)
FF
대조군
[BMP]+[BF4]-
대조군
[BMP]+[BF4]-

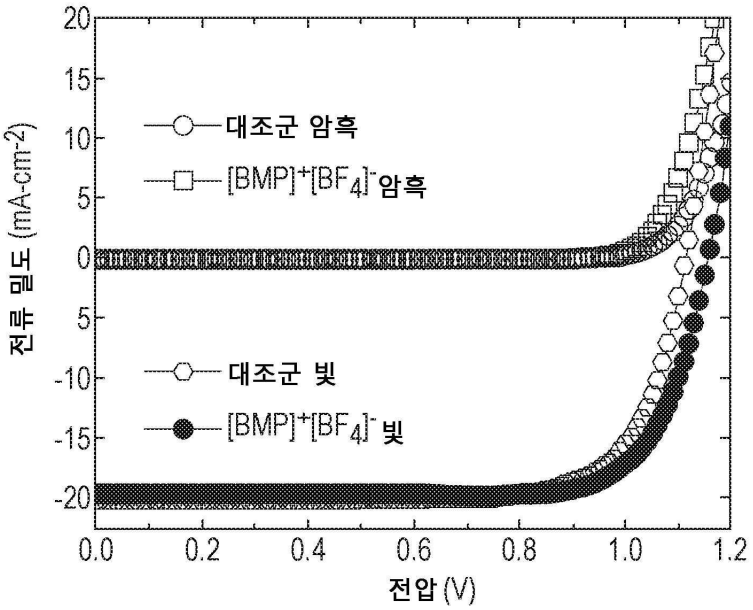
도면7e


전류 밀도 (mA-cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
JSPC (mA-cm-2)
시간 (s)
20.1%
21.4 mA-cm2
JSC = 22.8 mA-cm-2
FF = 0.79
VOC = 1.12 V
η = 20.1%

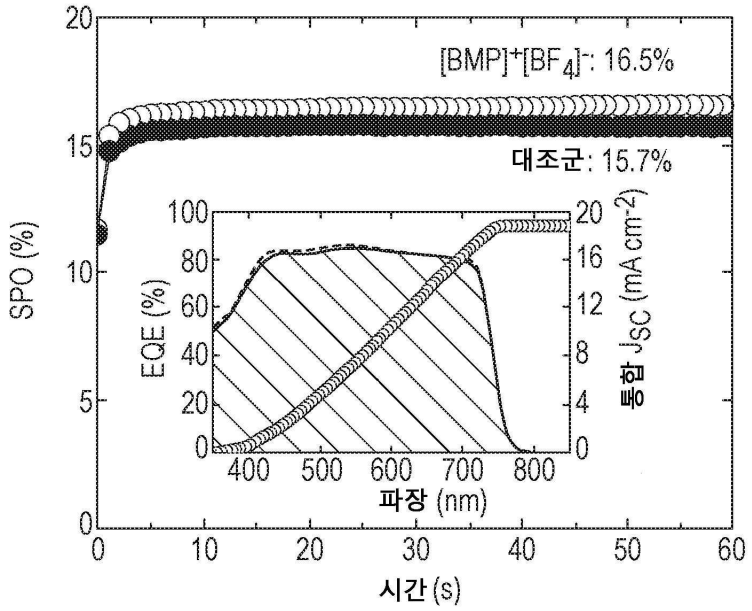
도면7f


서브셀 JSC (mA cm-2)
페로브스카이트 두께 (nm)
Si/1.76 eV
Pero/1.56 eV
Pero/1.66 eV
Si/1.66 eV
Si/1.56 eV
Pero/1.76 eV

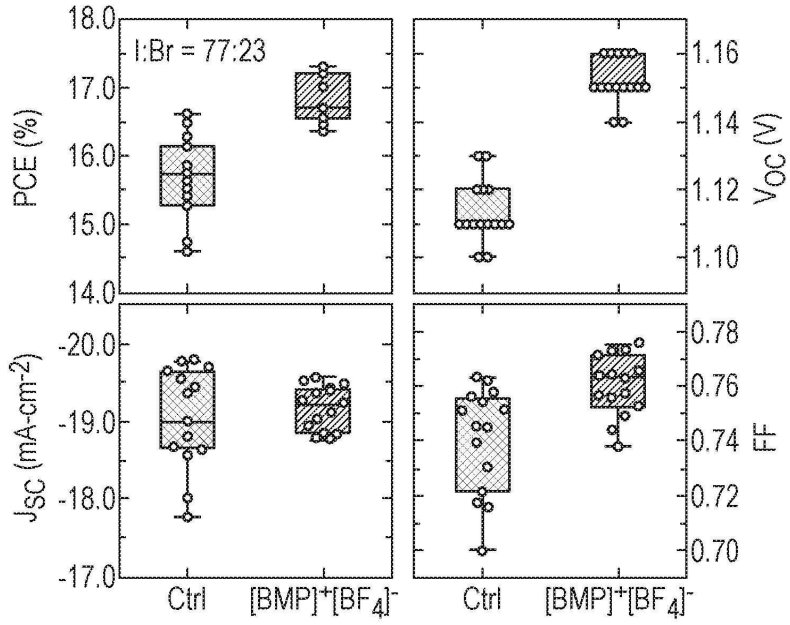
도면7g


대조군 암흑
[BMP]+[BF4]- 암흑
대조군 빛
[BMP]+[BF4]- 빛
전류 밀도 (mA-cm-2)
전압 (V)

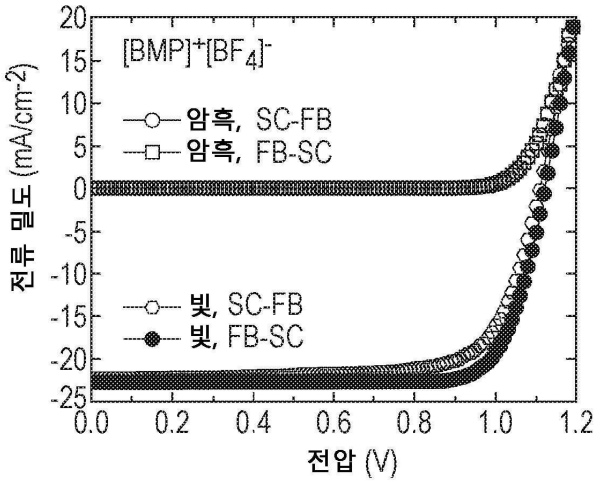
도면7h


[BMP]+[BF4]-: 16.5%
대조군: 15.7%
SPO (%)
시간 (s)
EQE (%)
통합 JSC (mA cm-2)
파장 (nm)

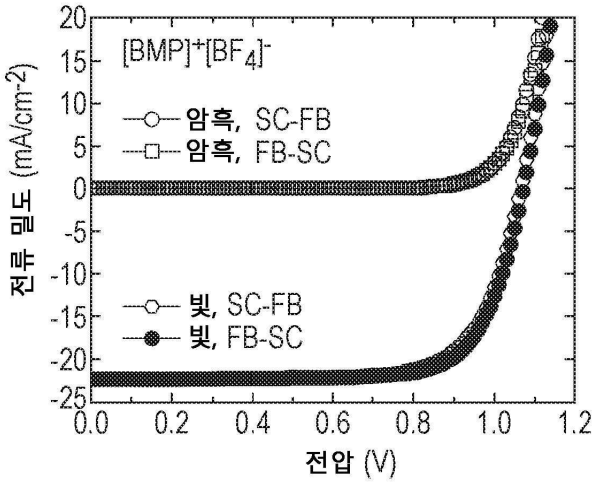
도면7i


I:Br = 77:23
PCE (%)
18.0
17.0
16.0
15.0
14.0
V_{OC} (V)
1.16
1.14
1.12
1.10
J_{SC} (mA-cm^{-2})
-20.0
-19.0
-18.0
-17.0
FF
0.78
0.76
0.74
0.72
0.70
Ctrl
[BMP]$^+$[BF$_4$]$^-$
Ctrl
[BMP]$^+$[BF$_4$]$^-$

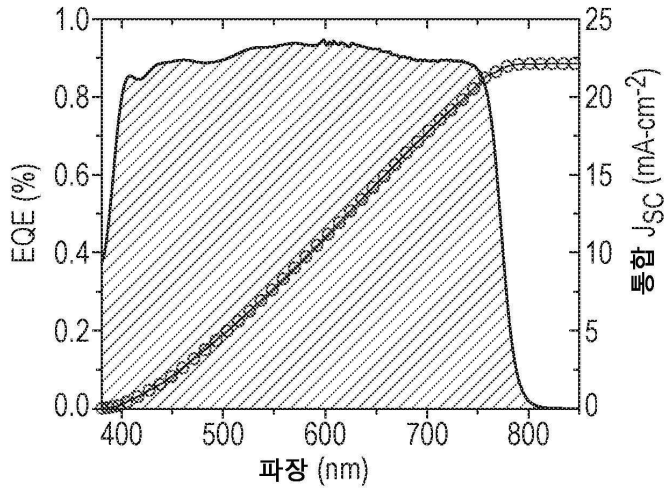
도면8a


[BMP]$^+$[BF$_4$]$^-$
암흑, SC-FB
암흑, FB-SC
빛, SC-FB
빛, FB-SC
전류 밀도 (mA/cm^2)
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
전압 (V)

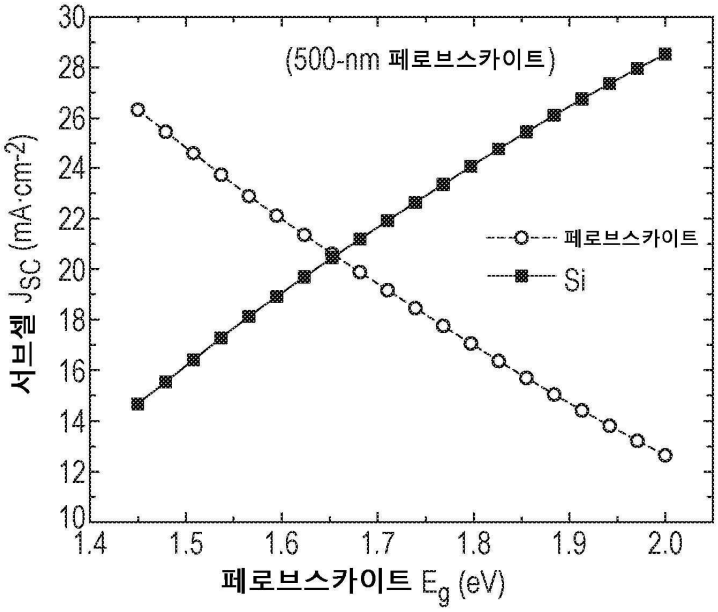
도면8b


[BMP]+[BF4]-
암흑, SC-FB
암흑, FB-SC
빛, SC-FB
빛, FB-SC
전류 밀도 (mA/cm-2)
전압 (V)
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

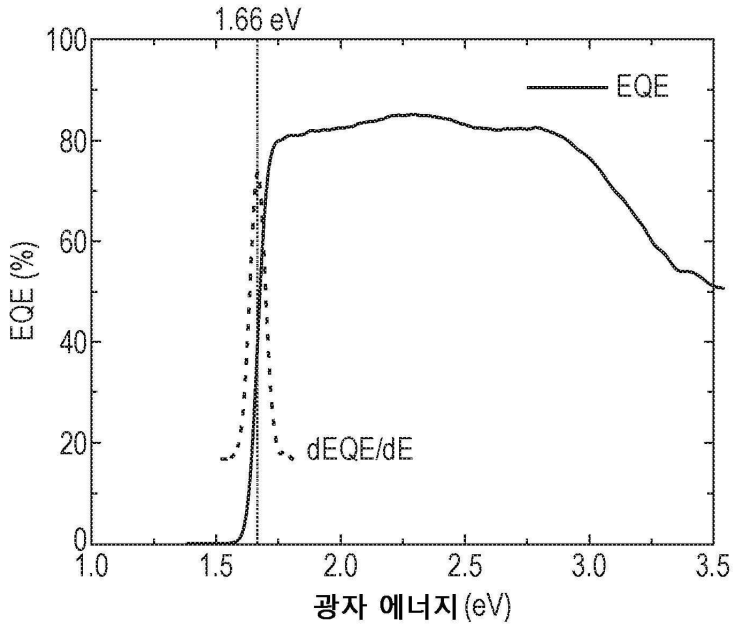
도면9


EQE (%)
통합 JSC (mA-cm-2)
파장 (nm)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
25
20
15
10
5
0
400
500
600
700
800

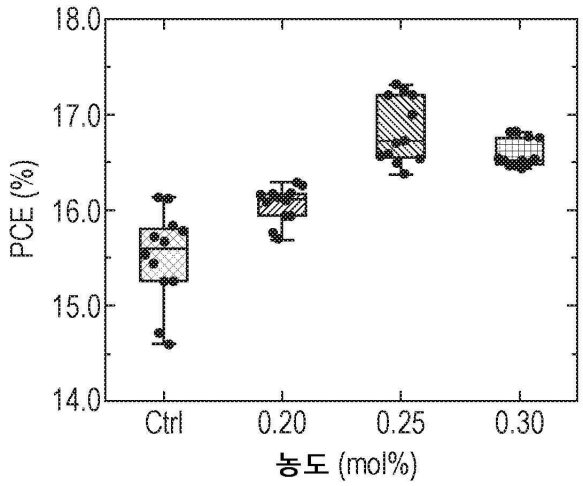
도면10


(500-nm 페로브스카이트)
페로브스카이트
Si
실리콘 J_{SC} (mA·cm^{-2})
페로브스카이트 E_g (eV)
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0

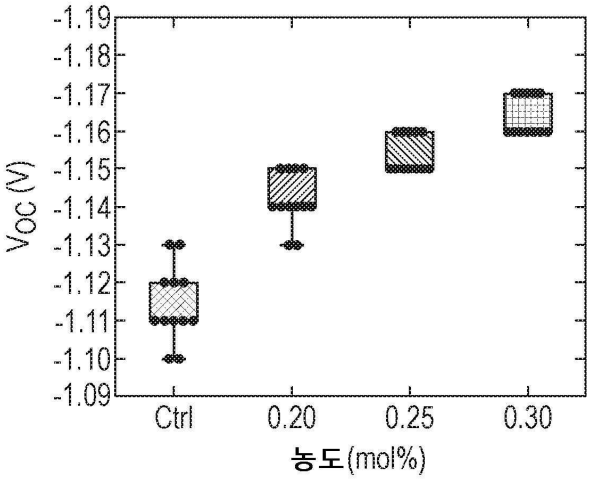
도면11


1.66 eV
EQE
dEQE/dE
EQE (%)
광자 에너지 (eV)
100
80
60
40
20
0
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5

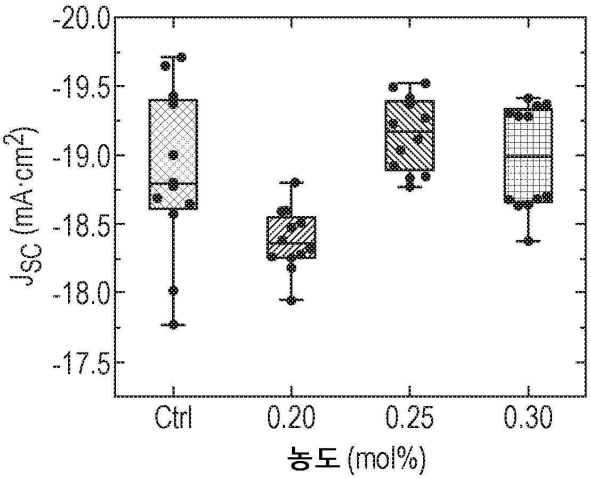
도면12a



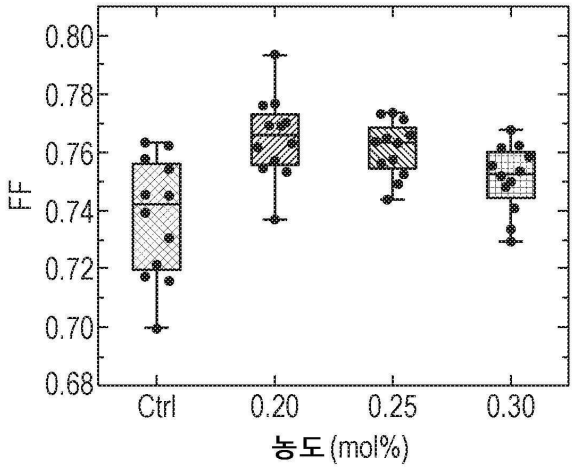
도면12b



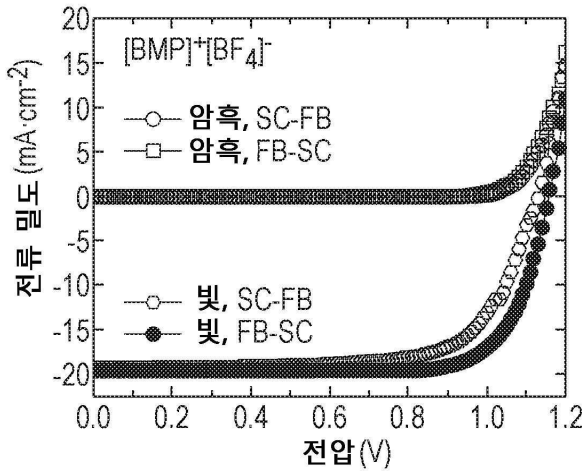
도면12c



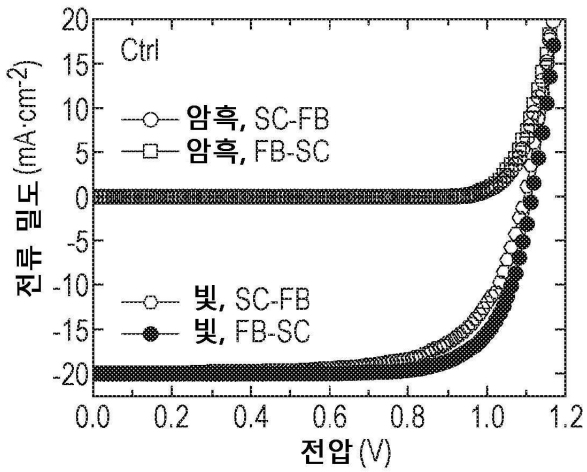
도면12d



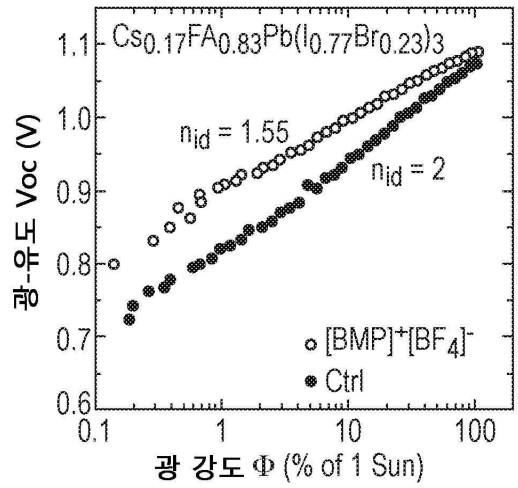
도면13a



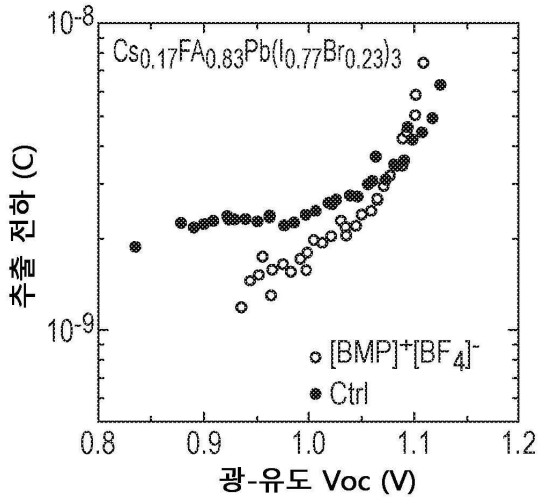
도면13b



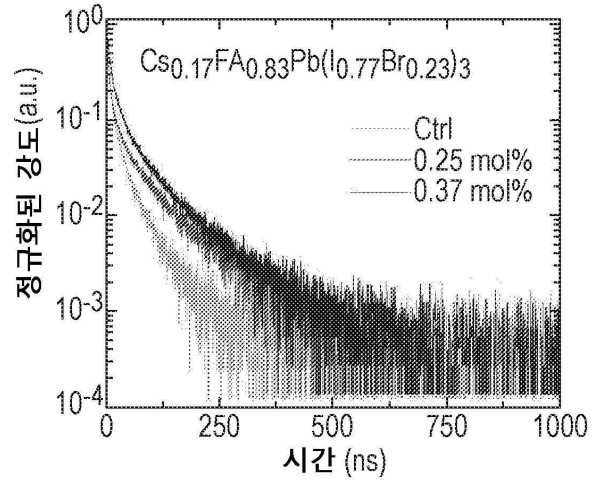
도면14a



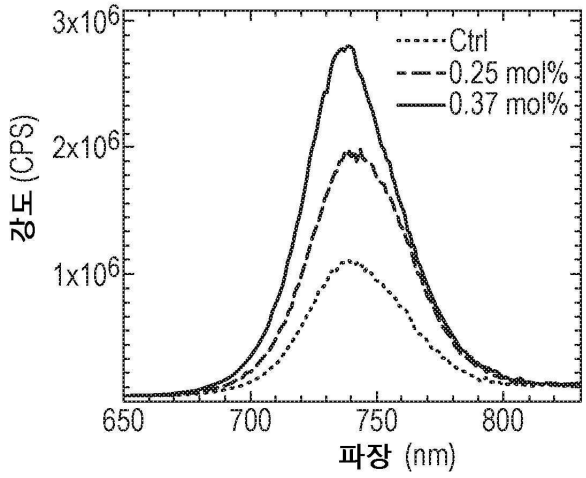
도면14b



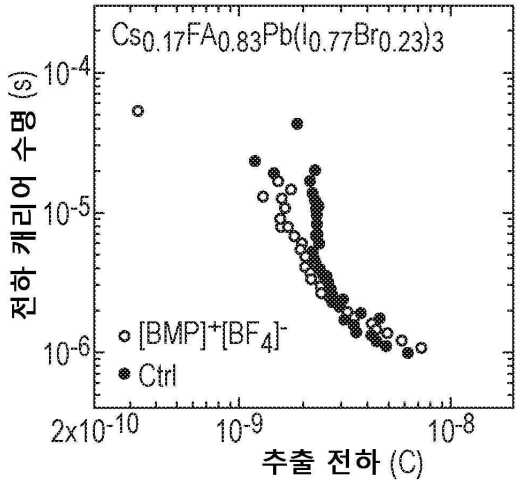
도면15a



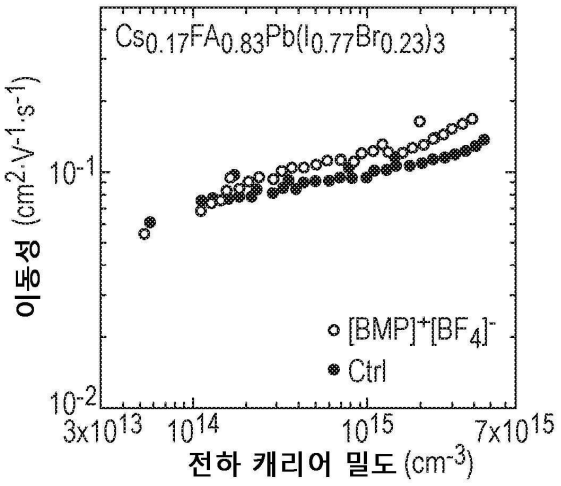
도면15b



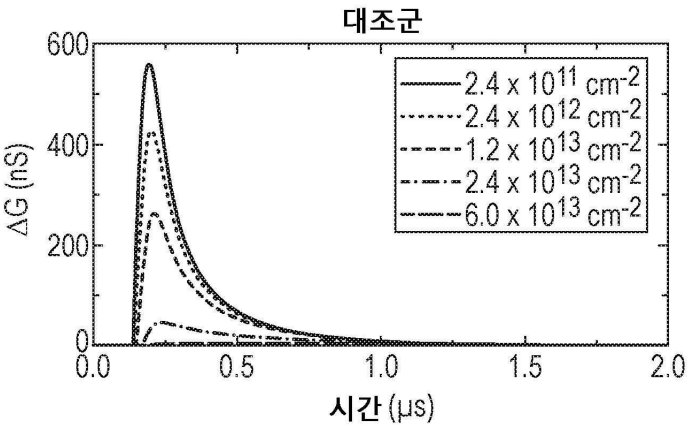
도면16a



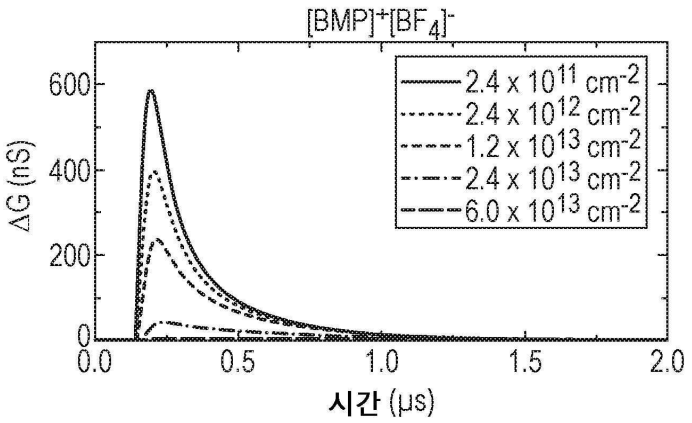
도면16b



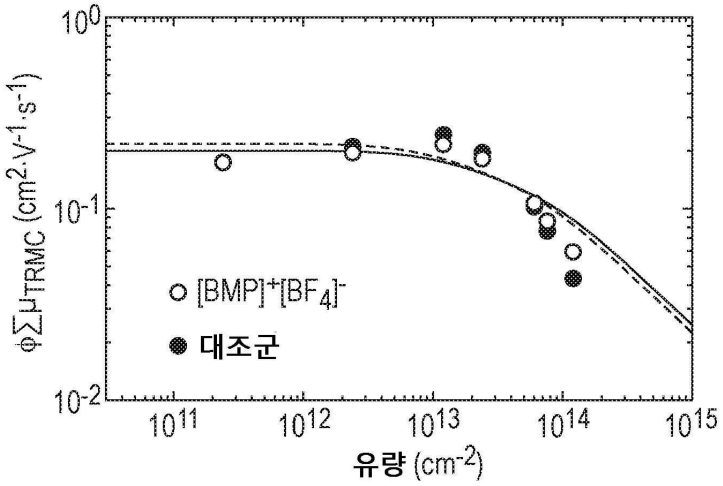
도면17a



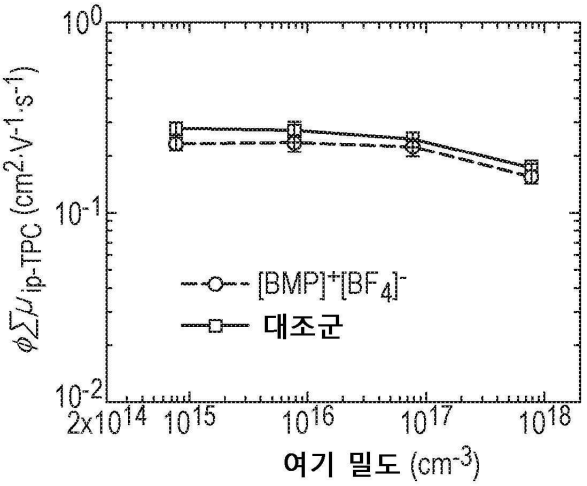
도면17b



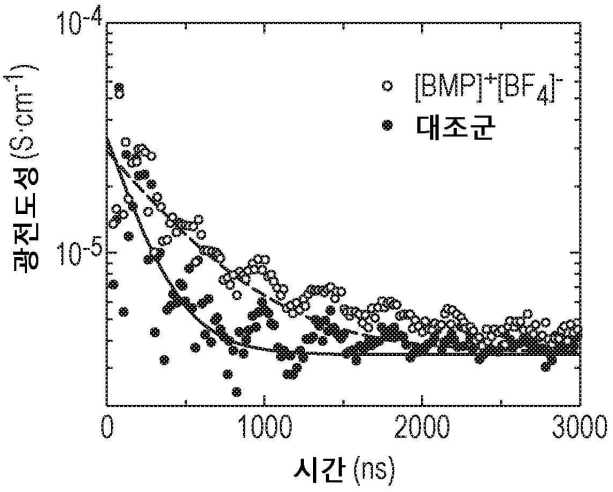
도면18



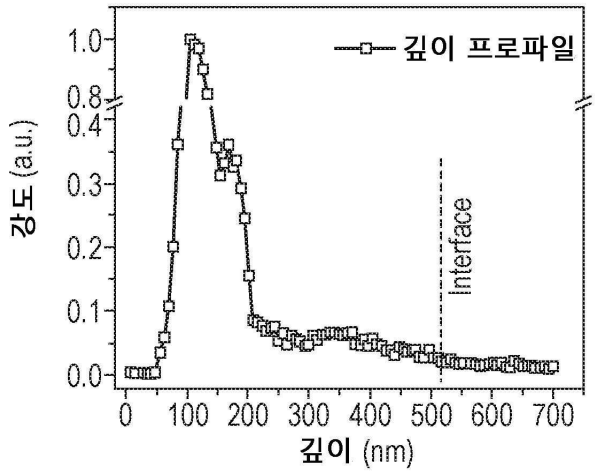
도면19a



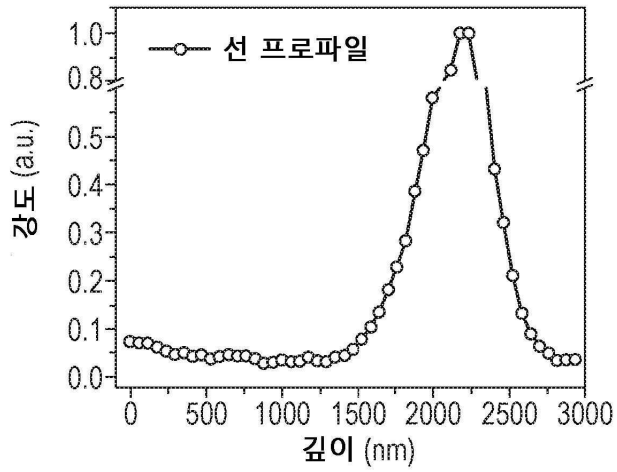
도면19b



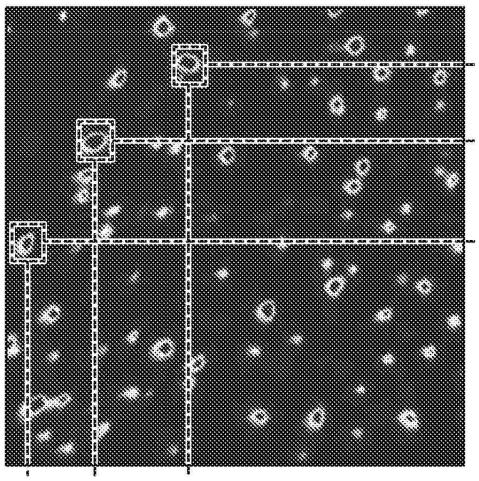
도면20a



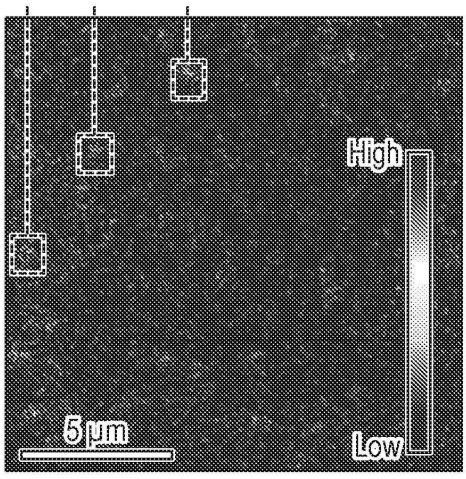
도면20b



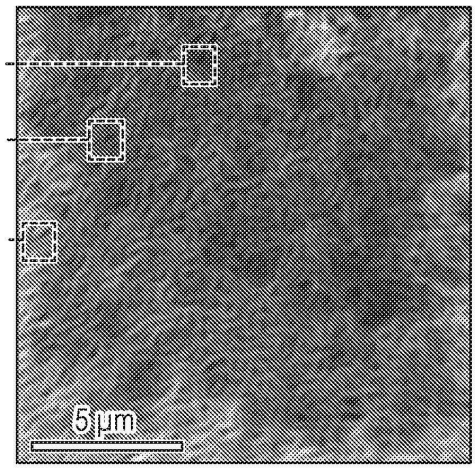
도면21a



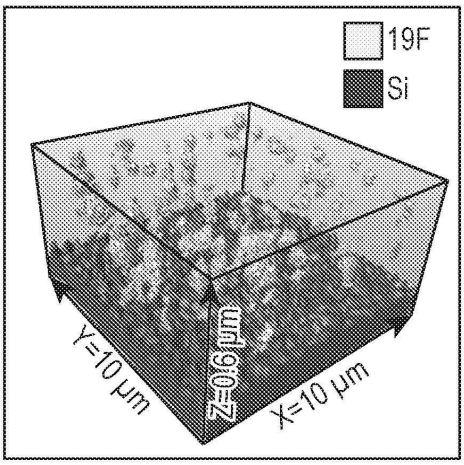
도면21b



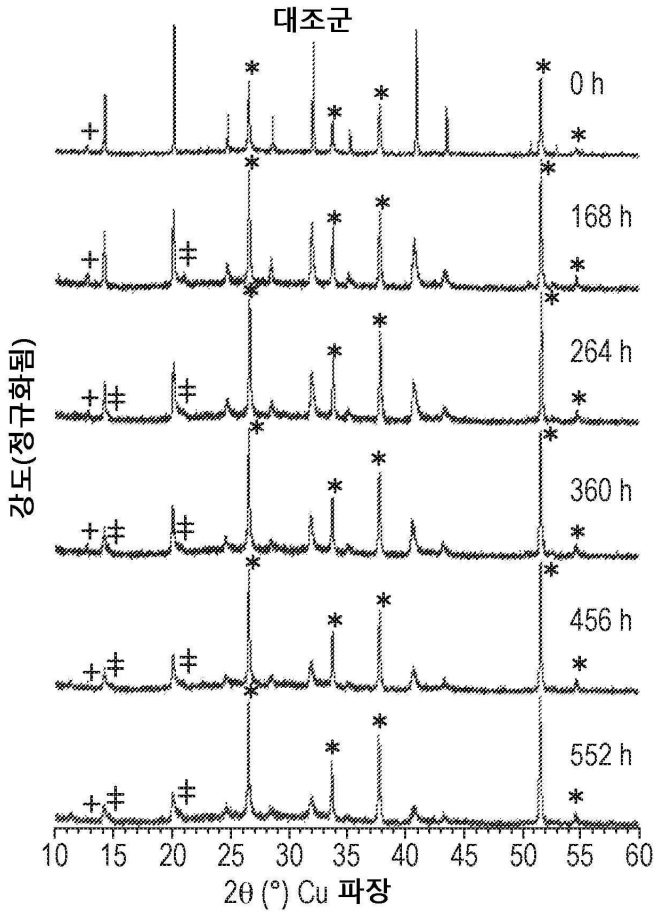
도면21c



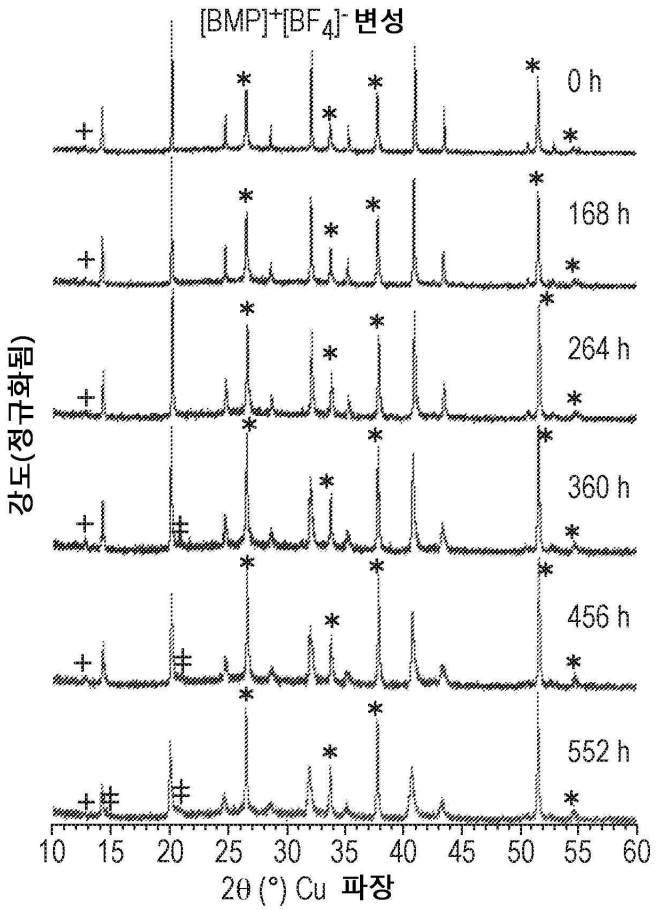
도면21d



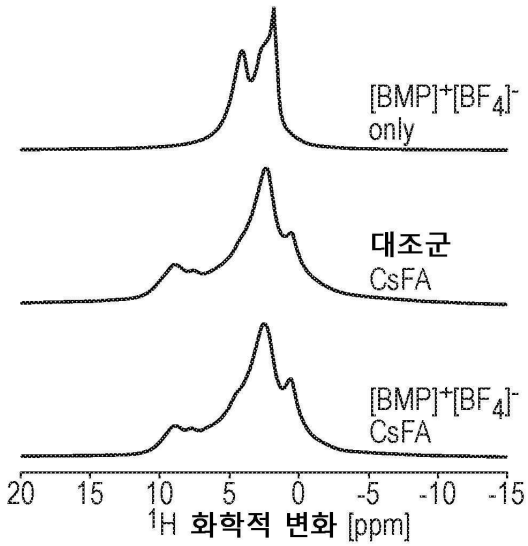
도면21e


대조군
0 h
168 h
264 h
360 h
456 h
552 h
강도(정규화됨)
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ (°) Cu 파장

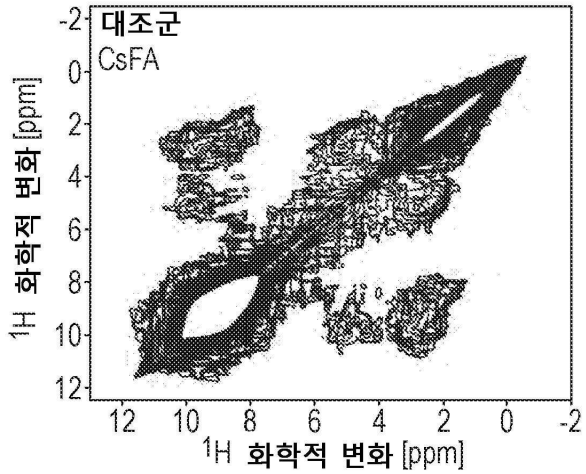
도면21f


[BMP]+[BF4]- 변성
0 h
168 h
264 h
360 h
456 h
552 h
강도(정규화됨)
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ (°) Cu 파장

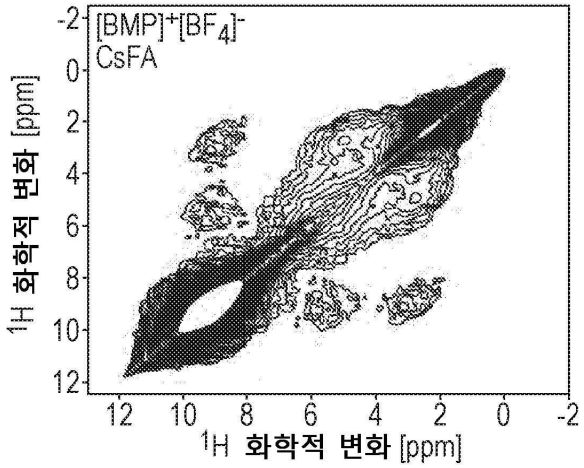
도면22a


[BMP]+[BF4]-
only
대조군
CsFA
[BMP]+[BF4]-
CsFA
20 15 10 5 0 -5 -10 -15
1H 화학적 변화 [ppm]

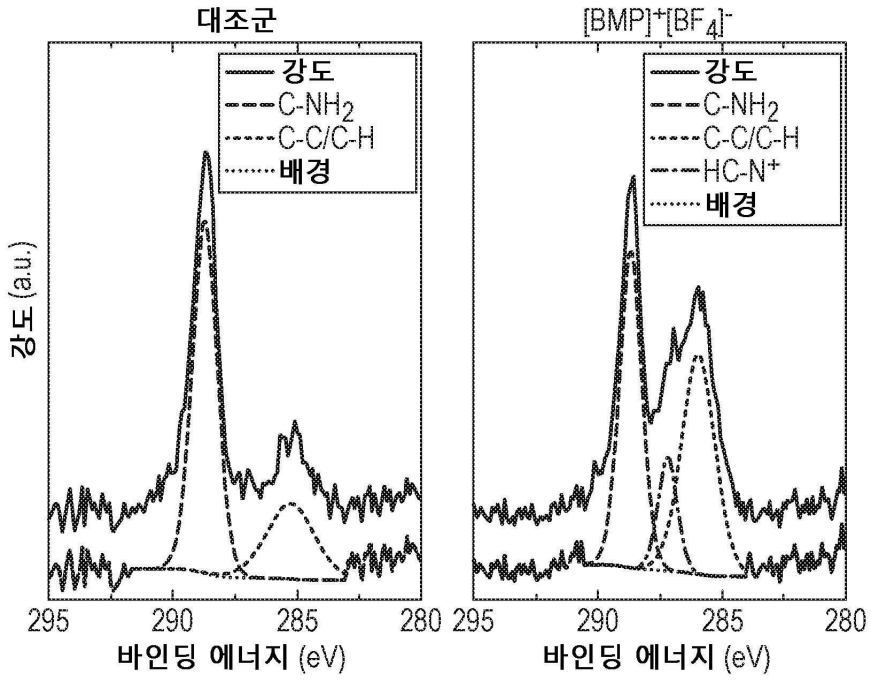
도면22b


대조군
CsFA
^{1}H 화학적 변화 [ppm]
^{1}H 화학적 변화 [ppm]
-2
0
2
4
6
8
10
12
12
10
8
6
4
2
0
-2

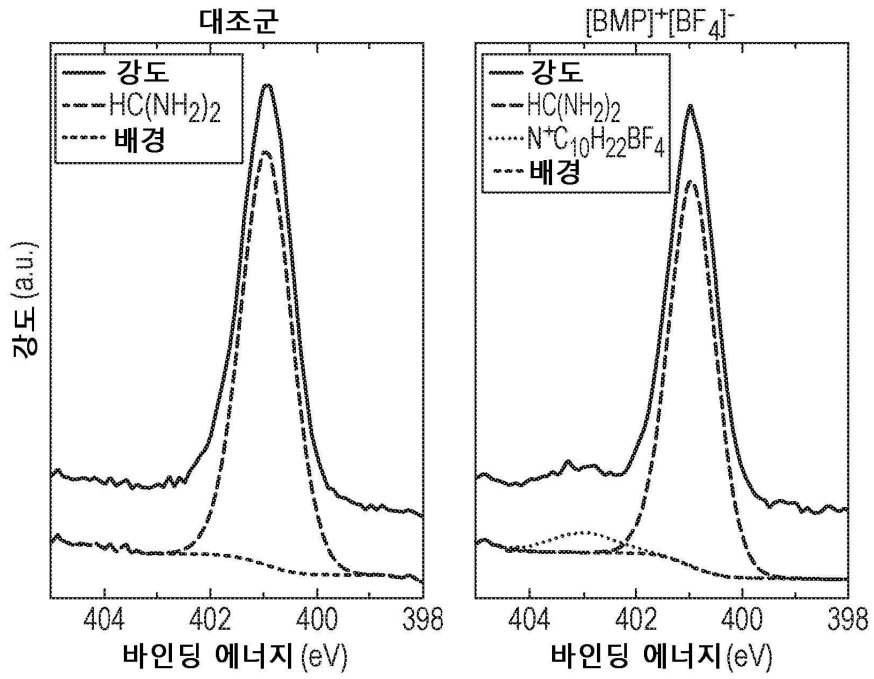
도면22c


[BMP]$^+$[BF$_4$]$^-$
CsFA
^{1}H 화학적 변화 [ppm]
^{1}H 화학적 변화 [ppm]
-2
0
2
4
6
8
10
12
12
10
8
6
4
2
0
-2

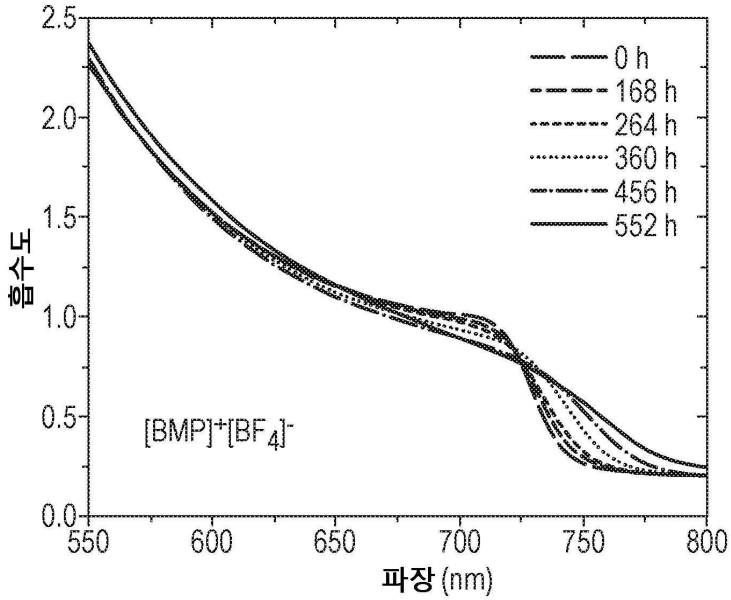
도면23a


대조군
강도
C-NH2
C-C/C-H
배경
강도 (a.u.)
295
290
285
280
바인딩 에너지 (eV)
[BMP]+[BF4]-
강도
C-NH2
C-C/C-H
HC-N+
배경
295
290
285
280
바인딩 에너지 (eV)

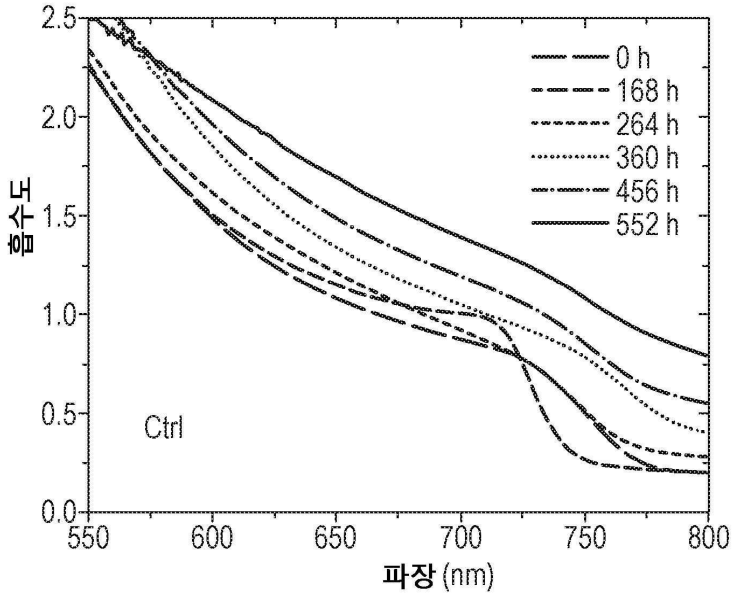
도면23b


대조군
강도
HC(NH2)2
배경
강도 (a.u.)
404
402
400
398
바인딩 에너지 (eV)
[BMP]+[BF4]-
강도
HC(NH2)2
N+C10H22BF4
배경
404
402
400
398
바인딩 에너지 (eV)

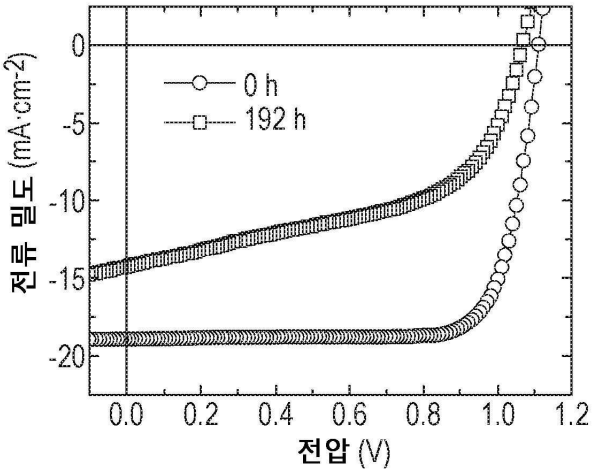
도면24a


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
흡수도
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)
0 h
168 h
264 h
360 h
456 h
552 h
[BMP]+[BF4]-

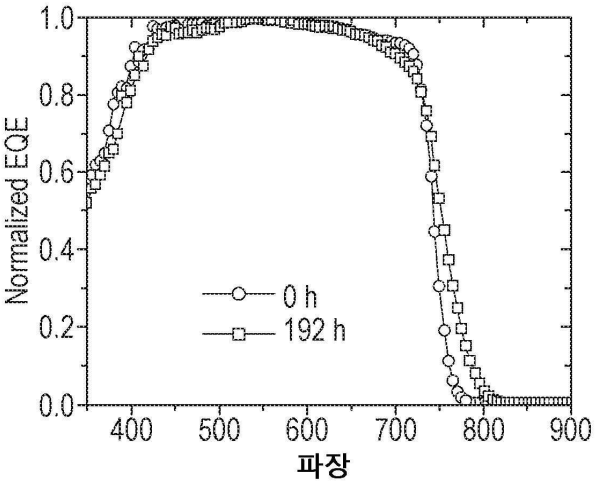
도면24b


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
흡수도
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)
0 h
168 h
264 h
360 h
456 h
552 h
Ctrl

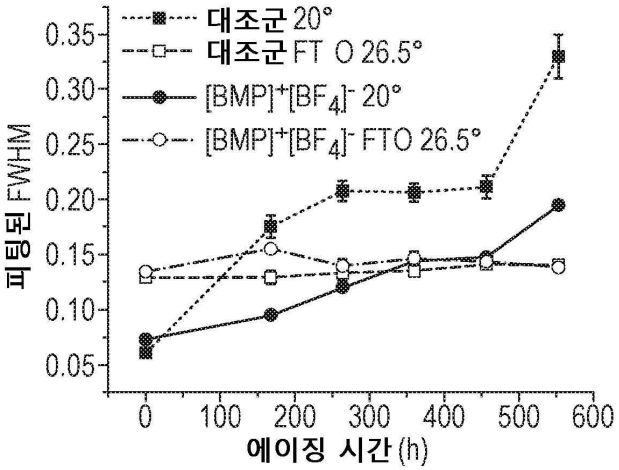
도면25a



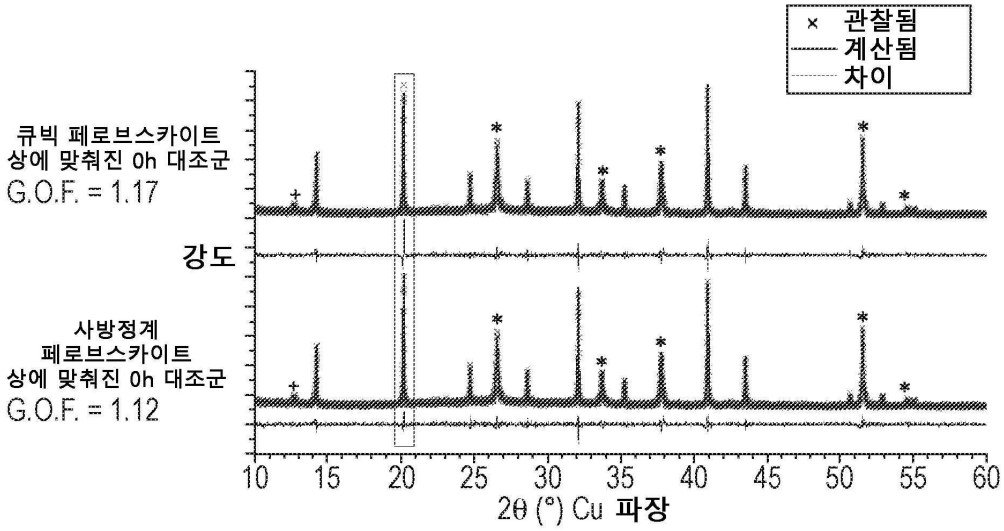
도면25b



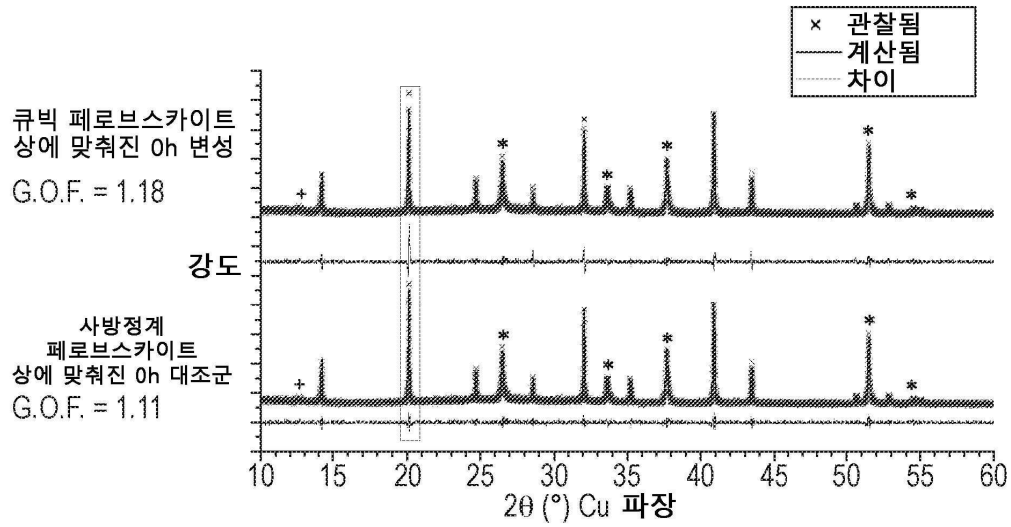
도면26



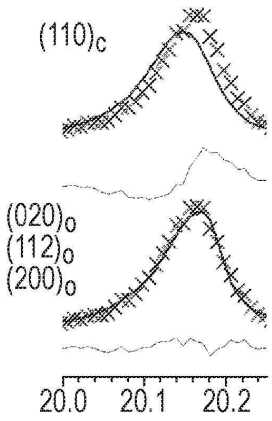
도면27a



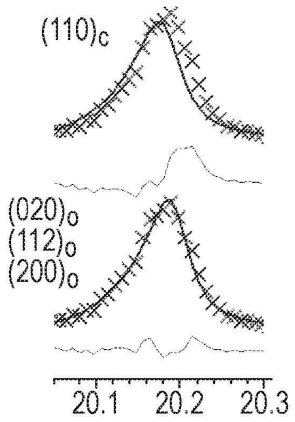
도면27b



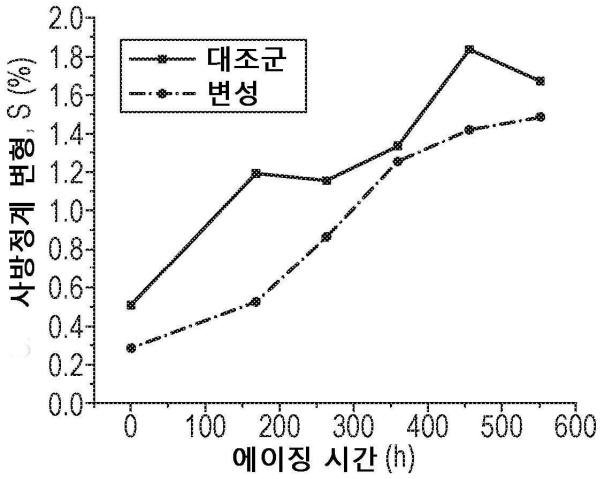
도면27c



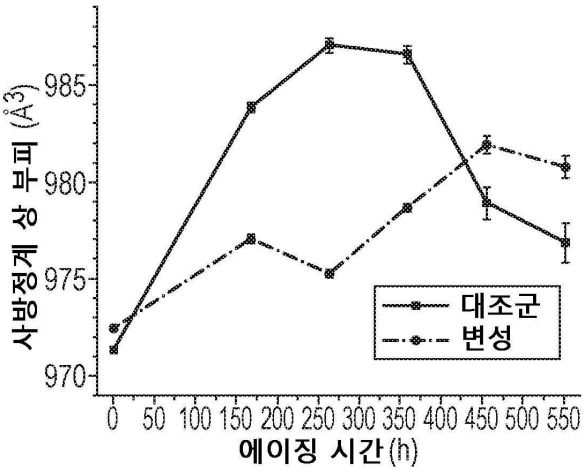
도면27d



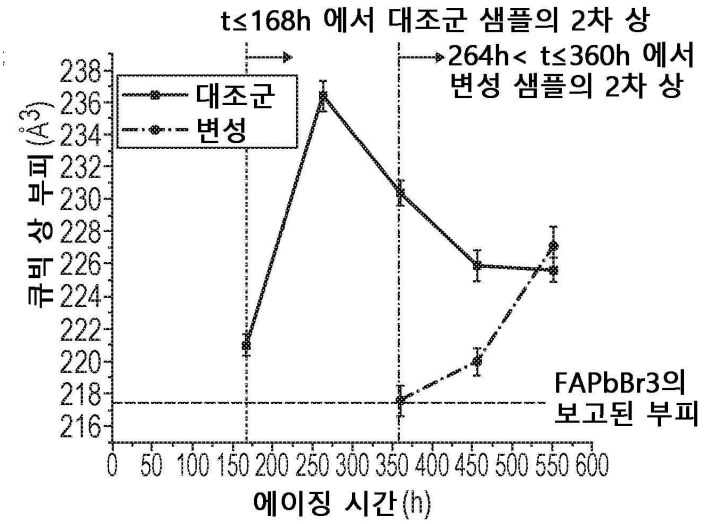
도면28a



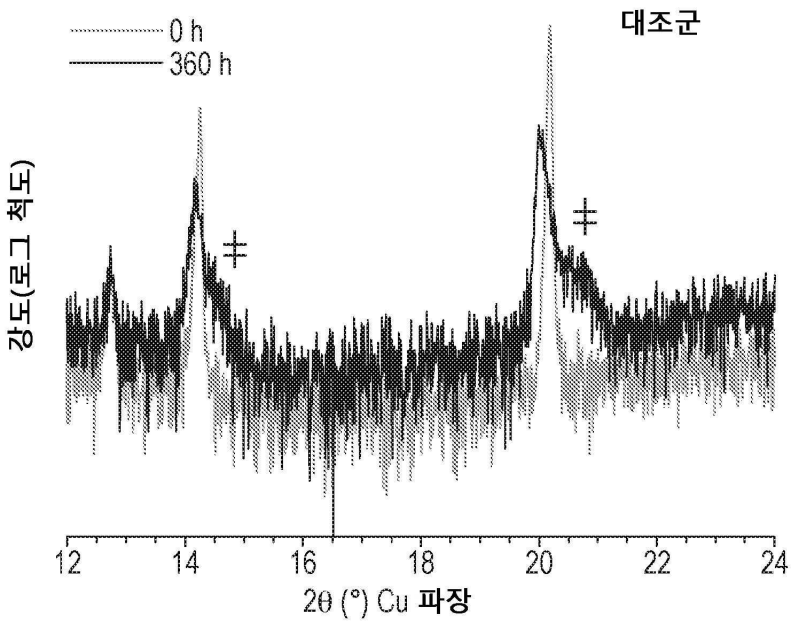
도면28b



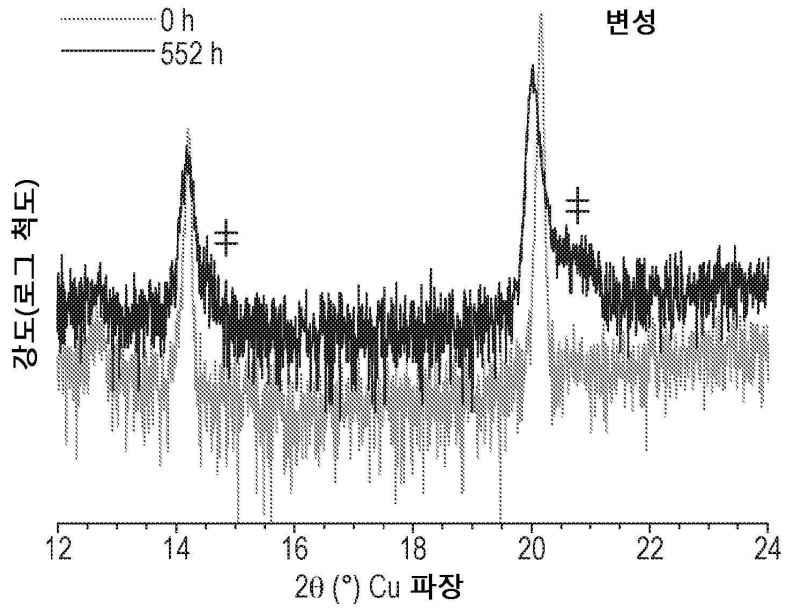
도면28c


t≤168h 에서 대조군 샘플의 2차 상
264h< t≤360h 에서
변성 샘플의 2차 상
대조군
변성
큐빅 상 부피 (Å3)
238
236
234
232
230
228
226
224
222
220
218
216
FAPbBr3의
보고된 부피
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600
에이징 시간 (h)

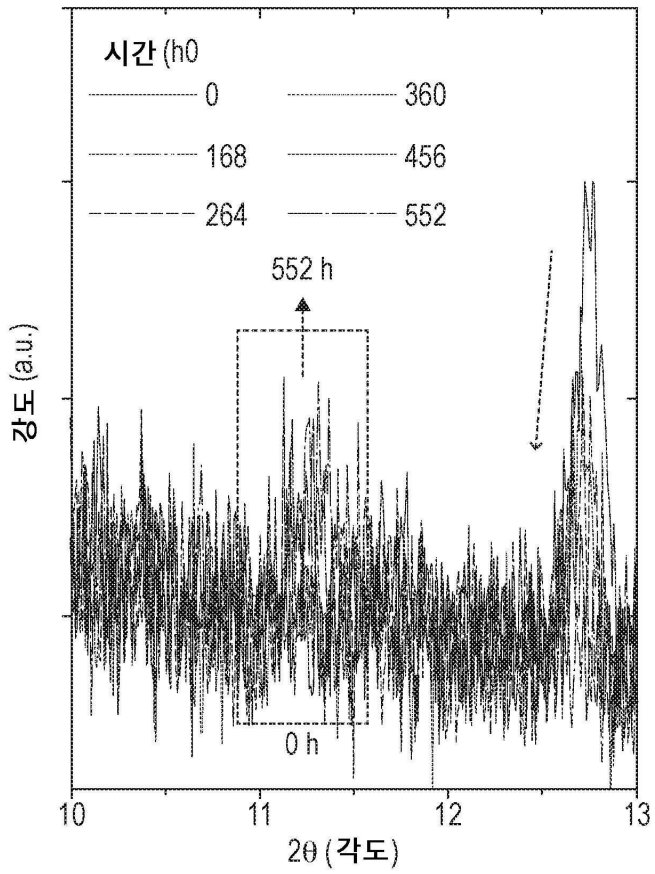
도면29a


0 h
360 h
대조군
강도(로그 척도)
12 14 16 18 20 22 24
2θ (°) Cu 파장

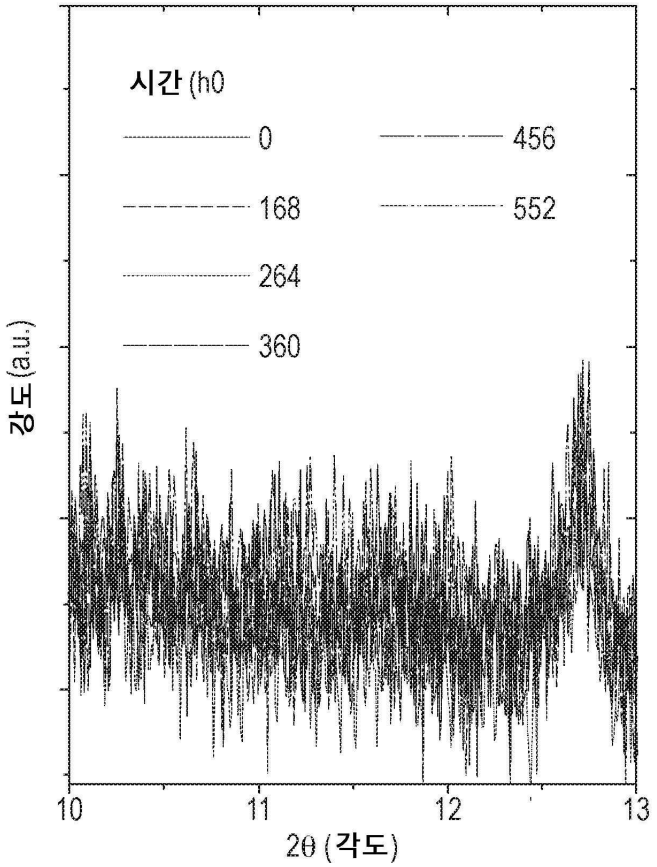
도면29b


0 h
552 h
변성
강도(로그 척도)
12
14
16
18
20
22
24
2θ (°) Cu 파장

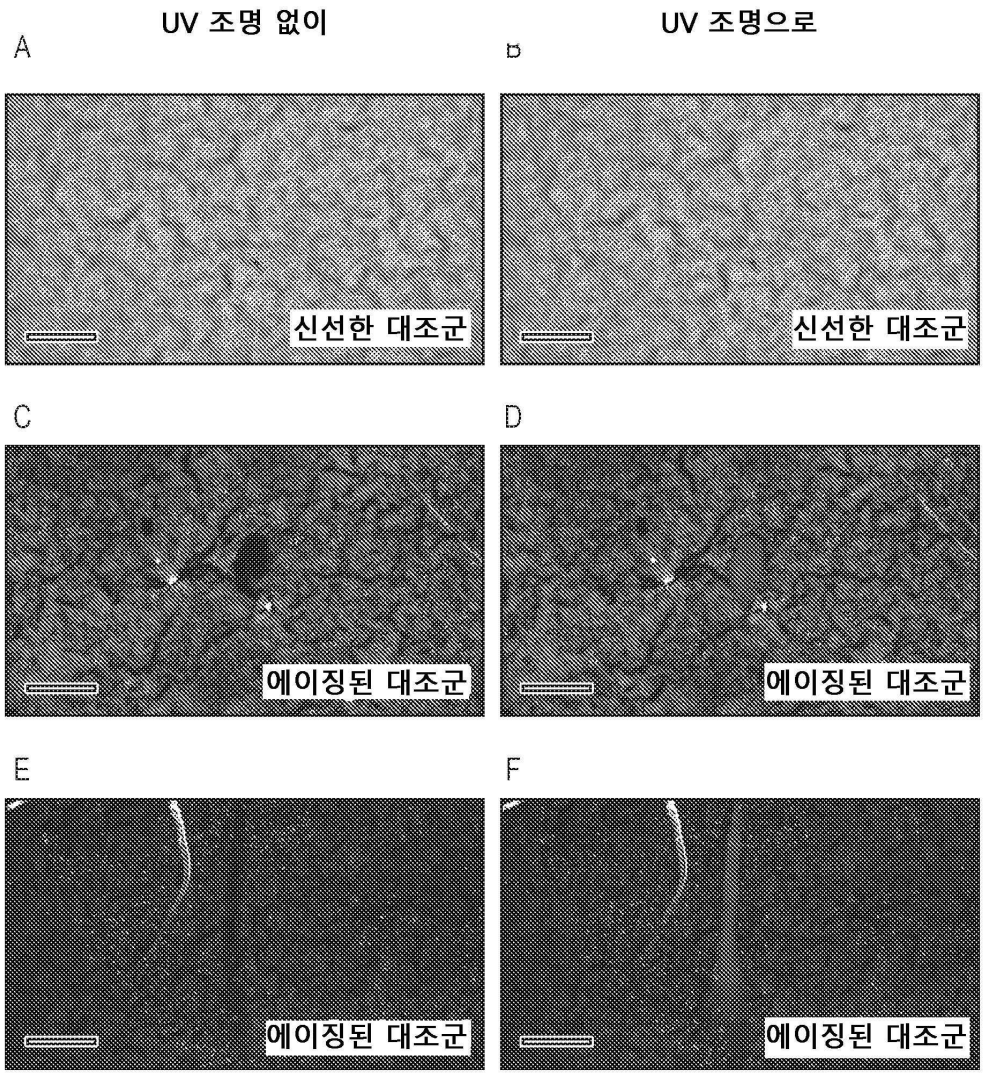
도면30a


시간 (h0
0
360
168
456
264
552
552 h
0 h
강도 (a.u.)
10
11
12
13
2θ (각도)

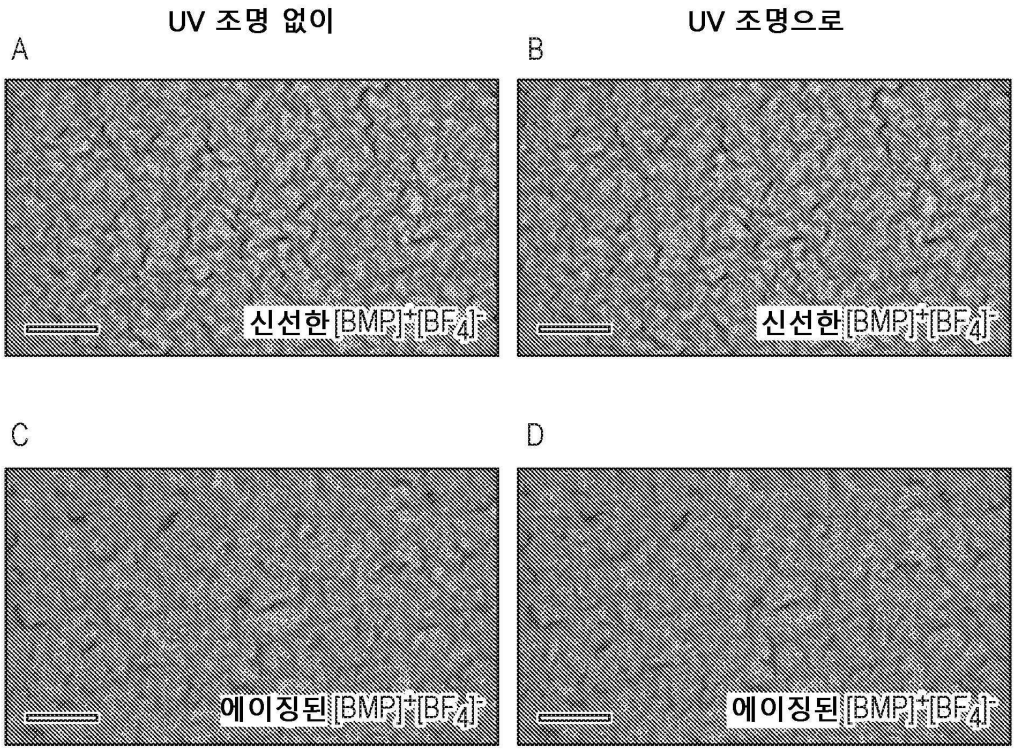
도면30b



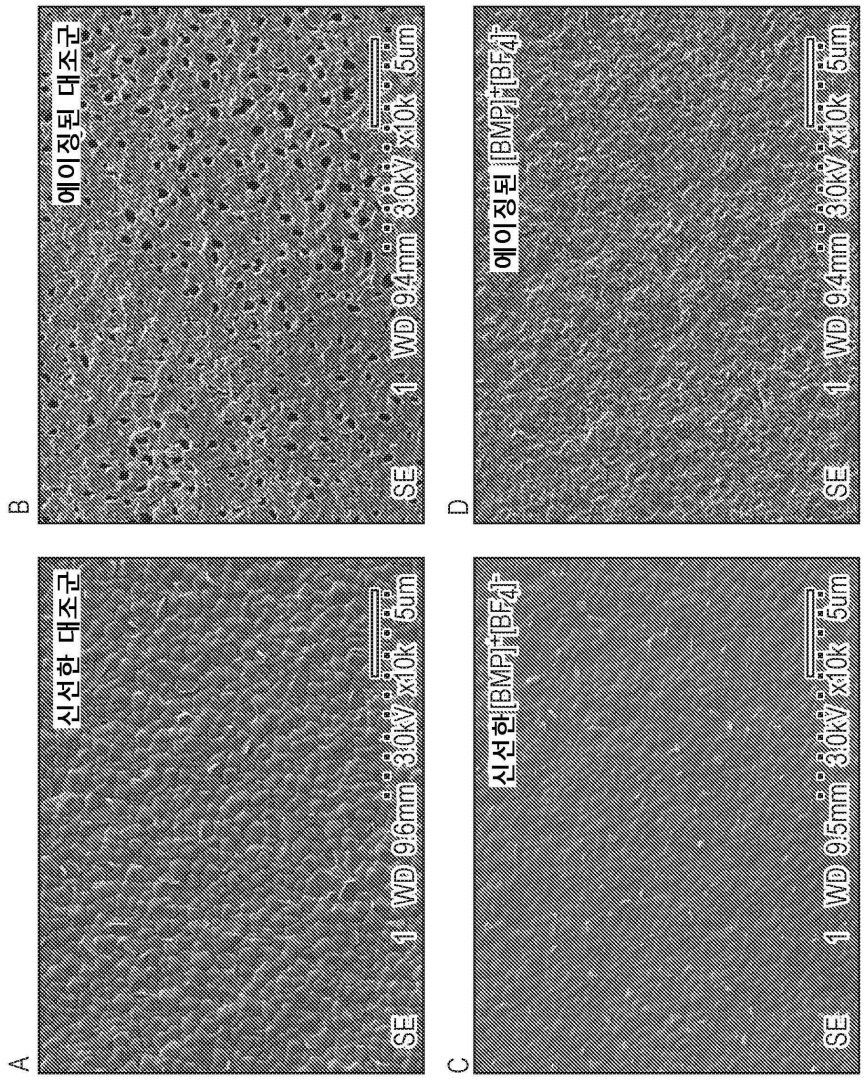
도면31


UV 조명 없이
UV 조명으로
A
B
신선한 대조군
신선한 대조군
C
D
에이징된 대조군
에이징된 대조군
E
F
에이징된 대조군
에이징된 대조군

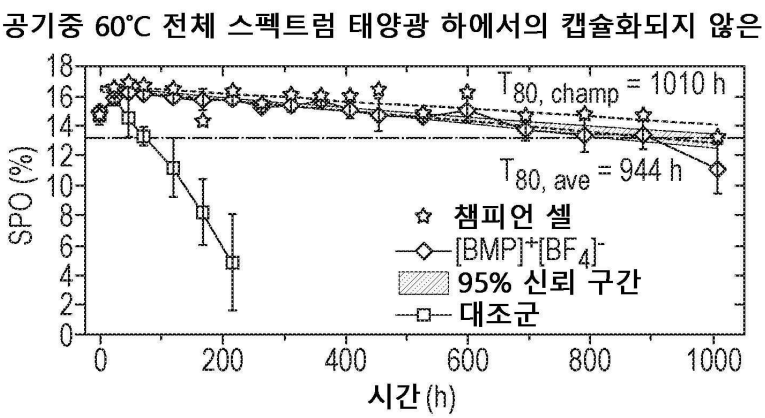
도면32


UV 조명 없이
UV 조명으로
A
B
신선한 [BMP]+[BF4]-
신선한 [BMP]+[BF4]-
C
D
에이징된 [BMP]+[BF4]-
에이징된 [BMP]+[BF4]-

도면33

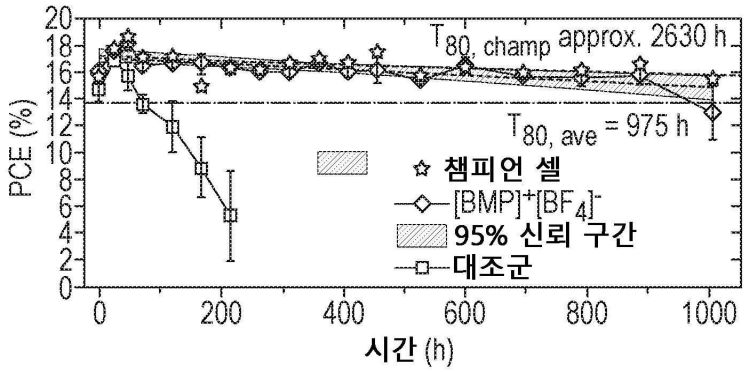

A
신선한 대조군
SE 1 WD 9.6mm 30kV x10k 5um
B
에이징된 대조군
SE 1 WD 9.4mm 30kV x10k 5um
C
신선한 [BMP]+[BF4]-
SE 1 WD 9.5mm 30kV x10k 5um
D
에이징된 [BMP]+[BF4]-
SE 1 WD 9.4mm 30kV x10k 5um

도면34a


공기중 60°C 전체 스펙트럼 태양광 하에서의 캡슐화되지 않은 셀
SPO (%)
시간 (h)
T80, champ = 1010 h
T80, ave = 944 h
챔피언 셀
[BMP]+[BF4]-
95% 신뢰 구간
대조군

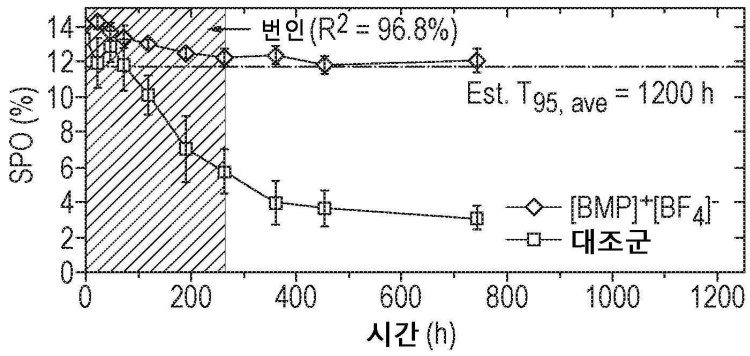
도면34b

공기중 60℃ 전체 스펙트럼 태양광 하에서의 캡슐화되지 않은 셀



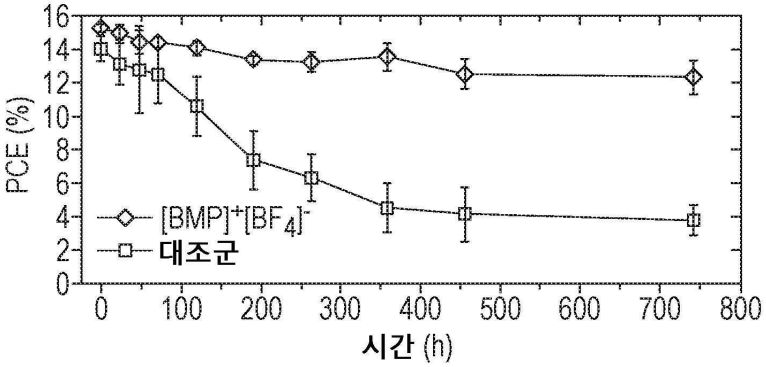
도면34c

공기중 85℃ 전체 스펙트럼 태양광 하에서의 캡슐화된 셀

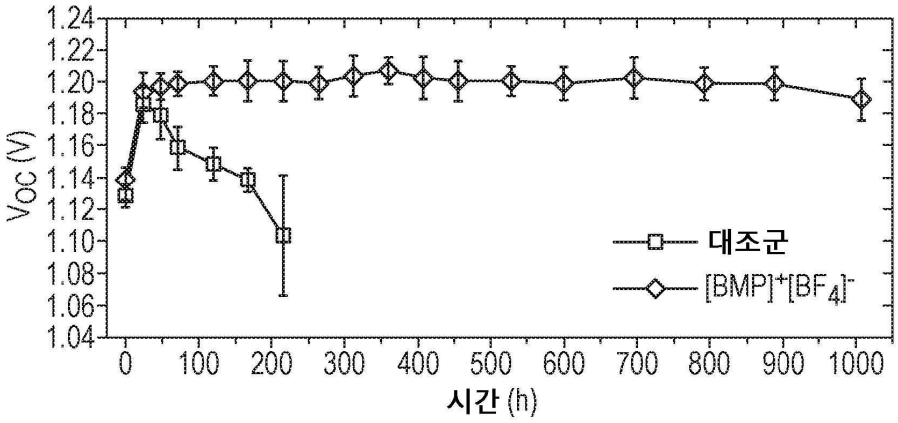


도면34d

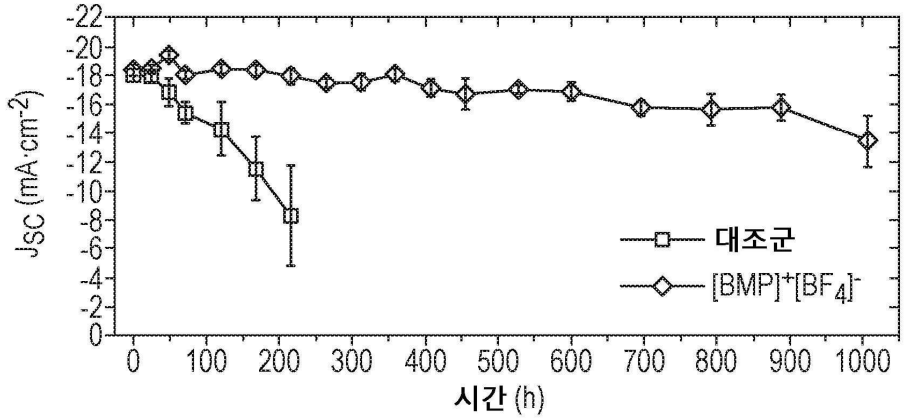
공기중 85℃ 전체 스펙트럼 태양광 하에서의 캡슐화된 셀



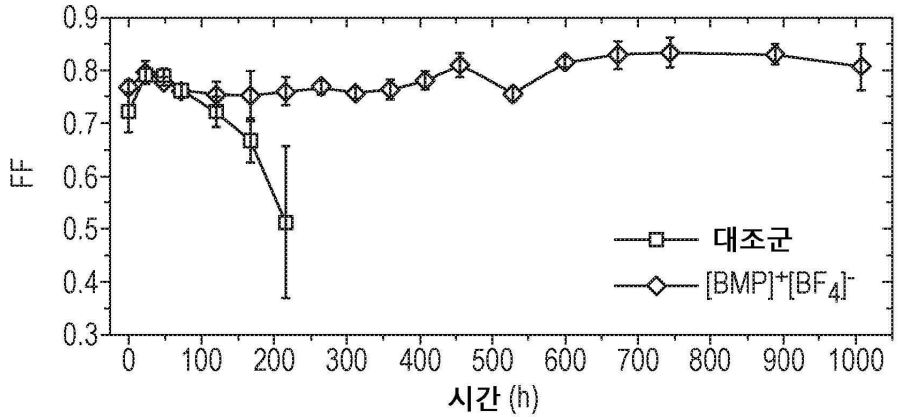
도면35a



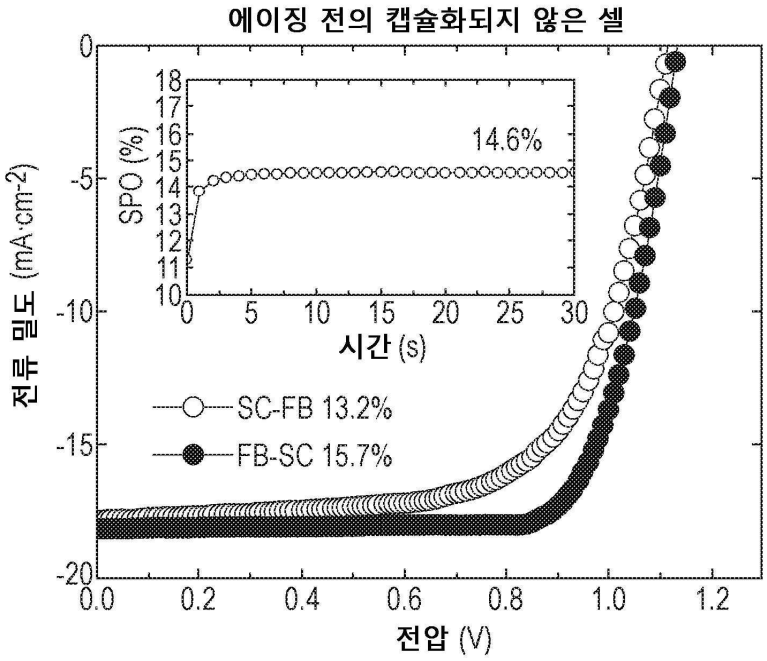
도면35b



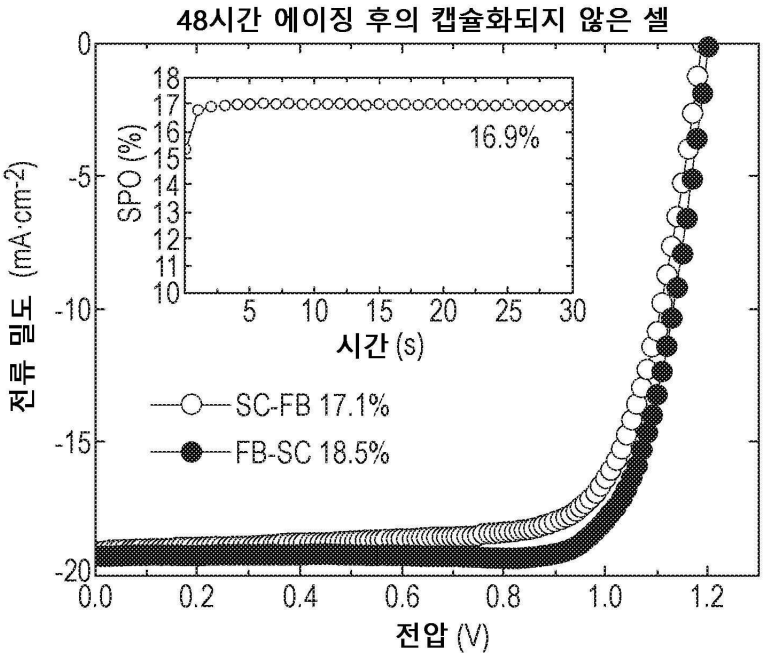
도면35c



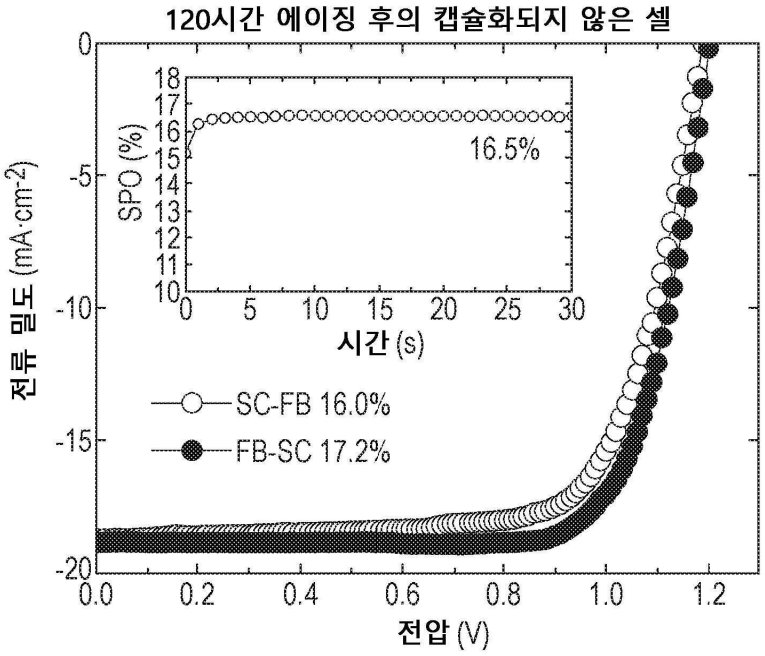
도면36a


에이징 전의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
14.6%
SC-FB 13.2%
FB-SC 15.7%

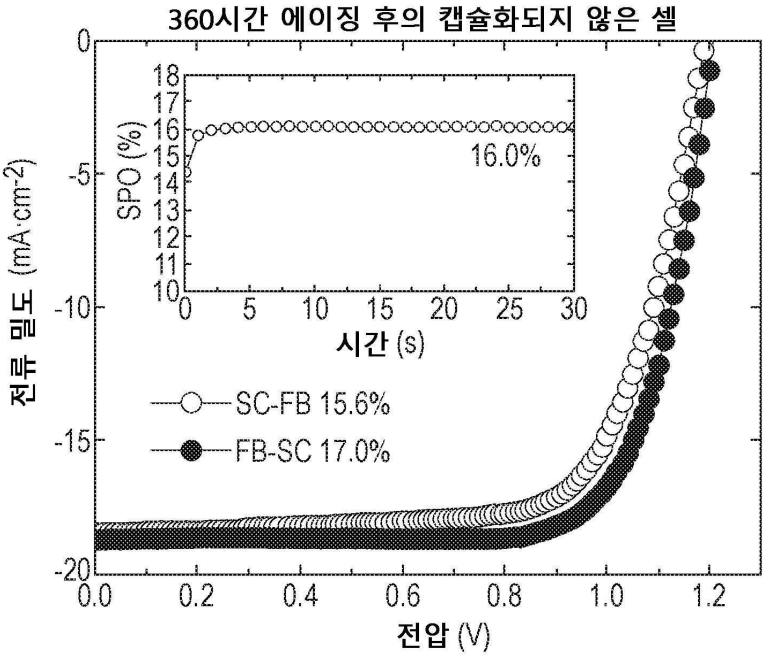
도면36b


48시간 에이징 후의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
16.9%
SC-FB 17.1%
FB-SC 18.5%

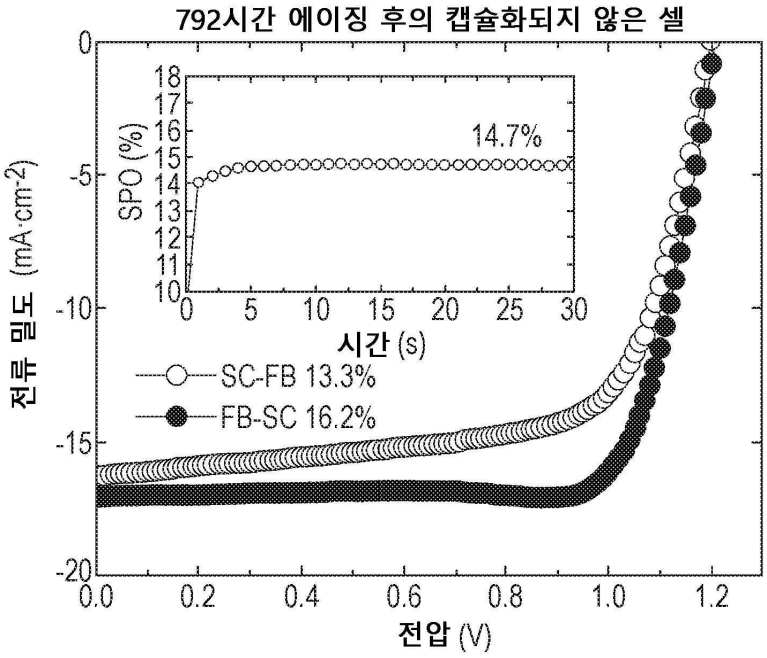
도면36c


120시간 에이징 후의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
16.5%
SC-FB 16.0%
FB-SC 17.2%

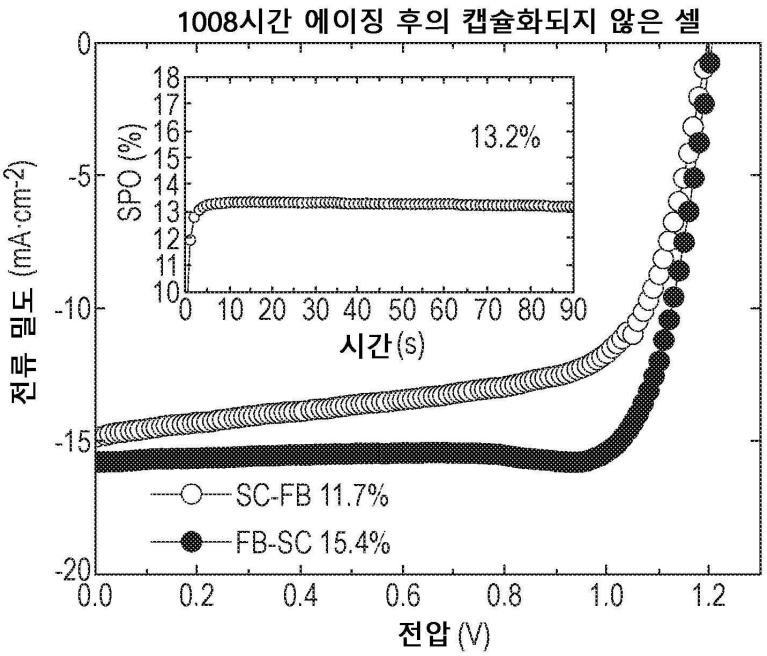
도면36d


360시간 에이징 후의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
16.0%
SC-FB 15.6%
FB-SC 17.0%

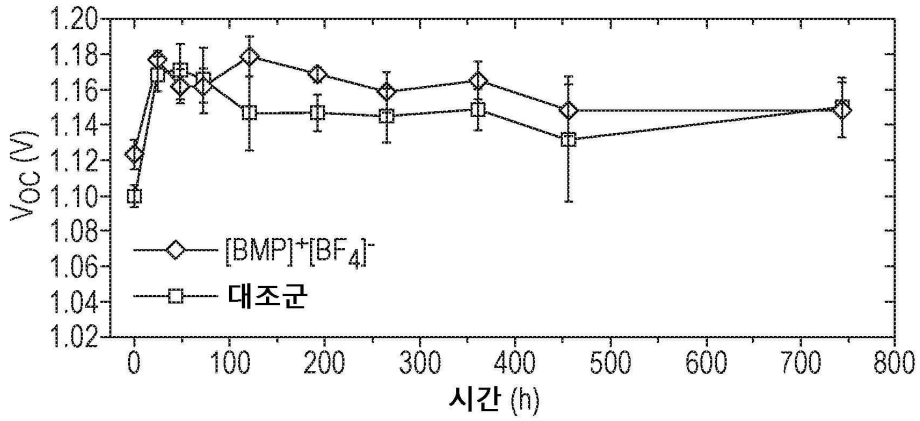
도면36e


792시간 에이징 후의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
14.7%
SC-FB 13.3%
FB-SC 16.2%

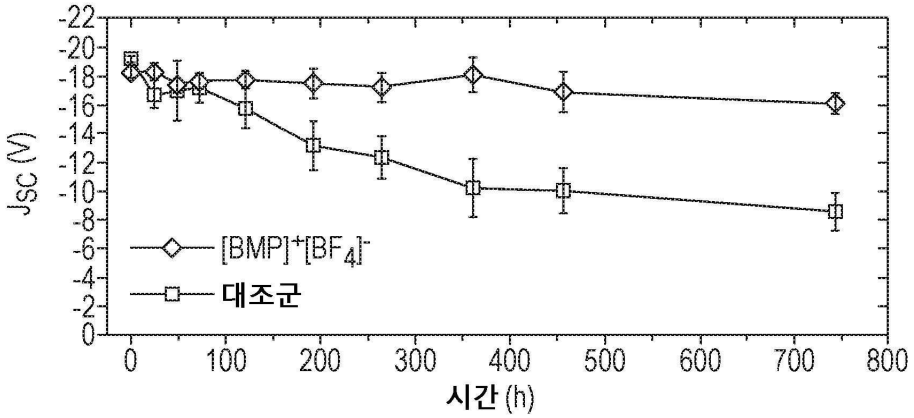
도면36f


1008시간 에이징 후의 캡슐화되지 않은 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
13.2%
SC-FB 11.7%
FB-SC 15.4%

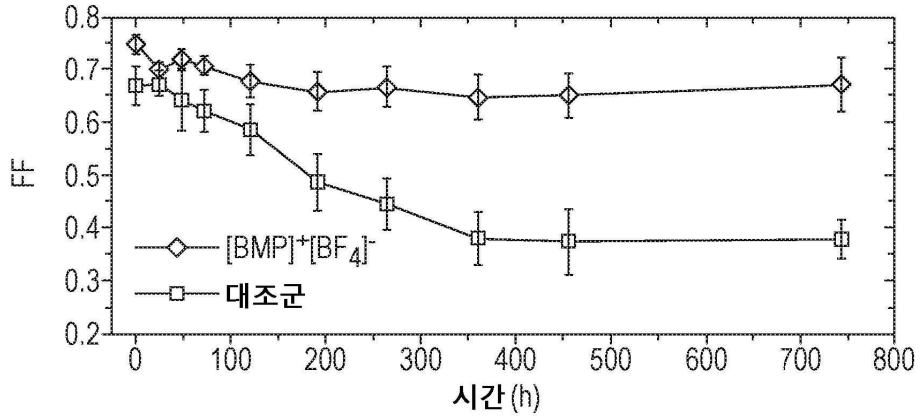
도면37a



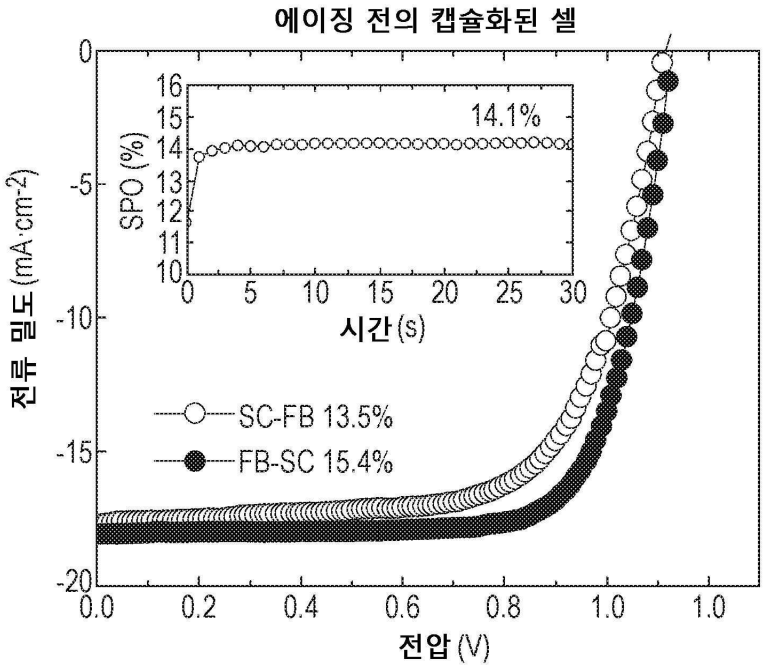
도면37b



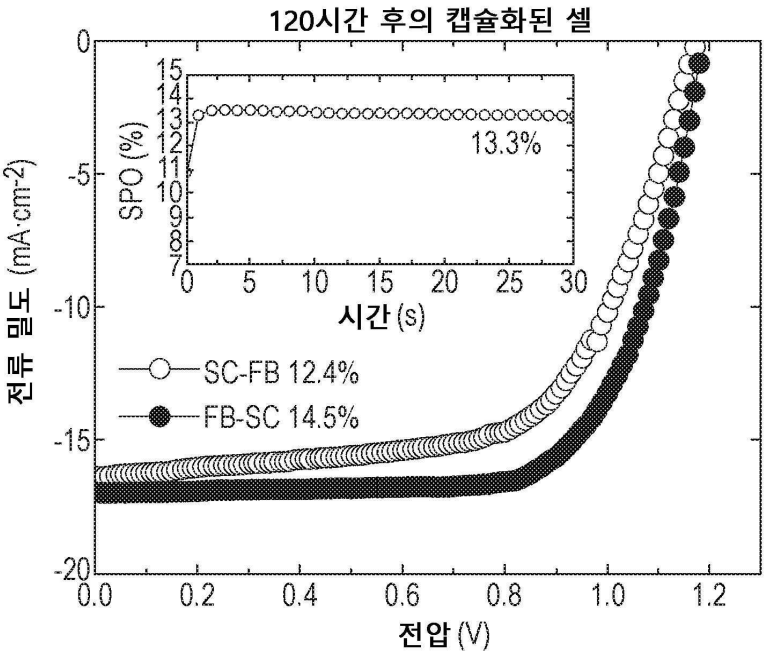
도면37c



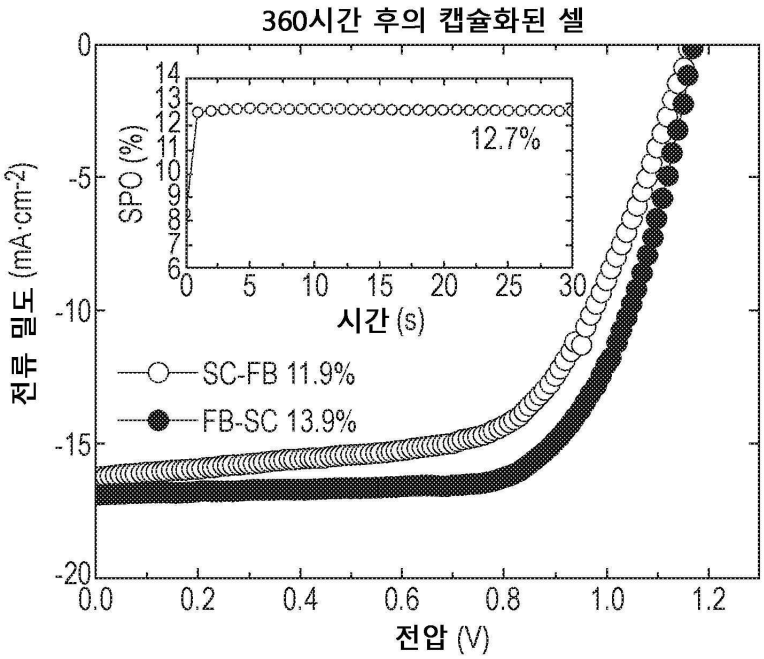
도면38a


에이징 전의 캡슐화된 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
14.1%
SC-FB 13.5%
FB-SC 15.4%

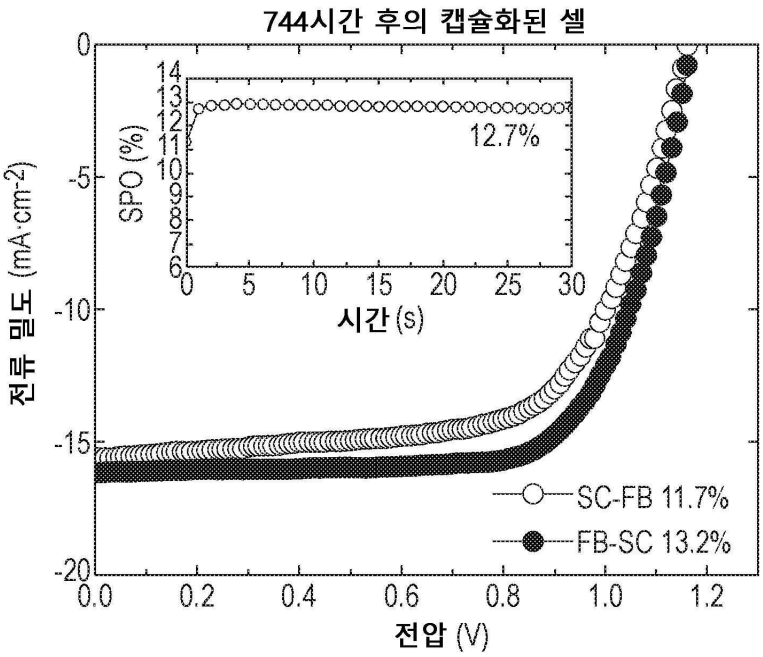
도면38b


120시간 후의 캡슐화된 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
13.3%
SC-FB 12.4%
FB-SC 14.5%

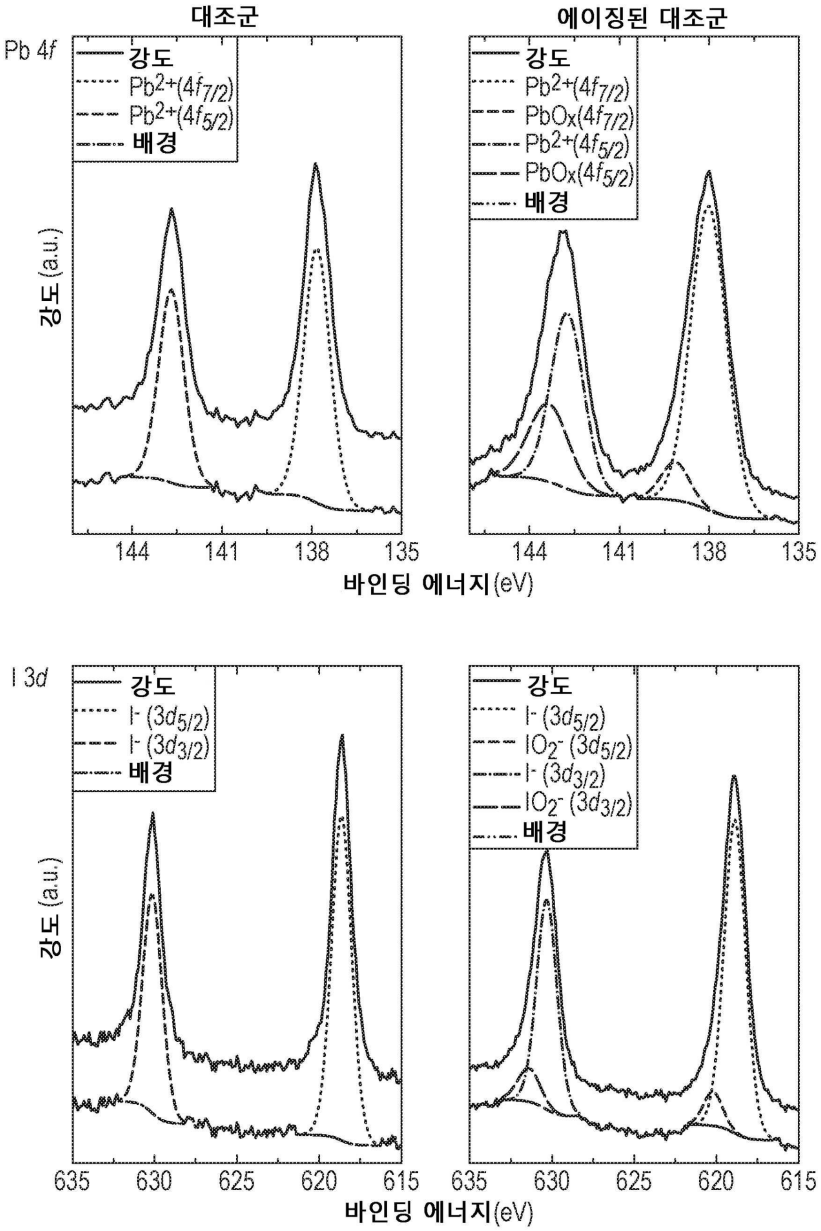
도면38c


360시간 후의 캡슐화된 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
12.7%
SC-FB 11.9%
FB-SC 13.9%

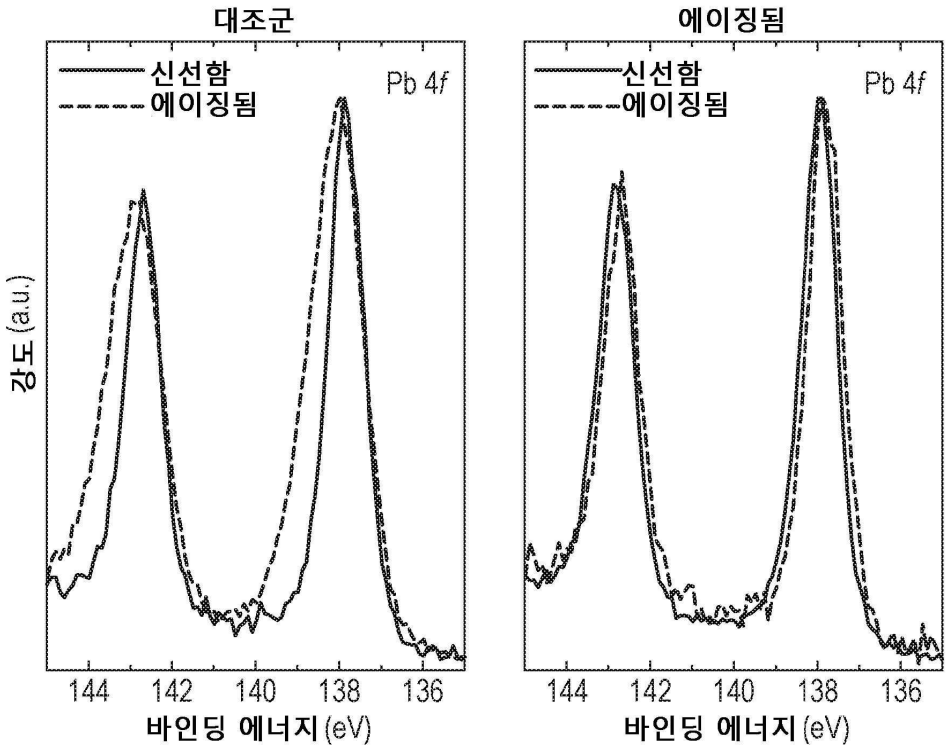
도면38d


744시간 후의 캡슐화된 셀
전류 밀도 (mA·cm-2)
전압 (V)
SPO (%)
시간 (s)
12.7%
SC-FB 11.7%
FB-SC 13.2%

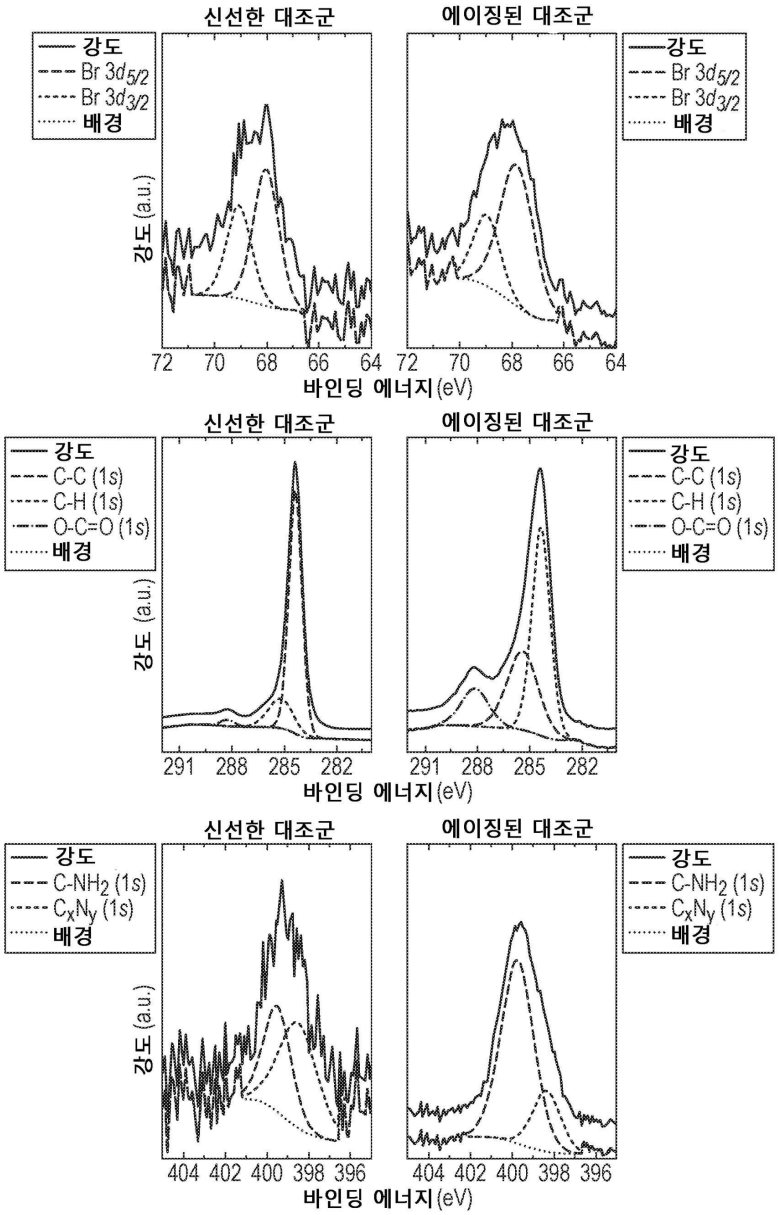
도면39


대조군
에이징된 대조군
Pb 4f
강도
Pb2+(4f7/2)
Pb2+(4f5/2)
배경
PbOx(4f7/2)
PbOx(4f5/2)
강도 (a.u.)
144
141
138
135
바인딩 에너지(eV)
I 3d
I- (3d5/2)
I- (3d3/2)
IO2- (3d5/2)
IO2- (3d3/2)
635
630
625
620
615

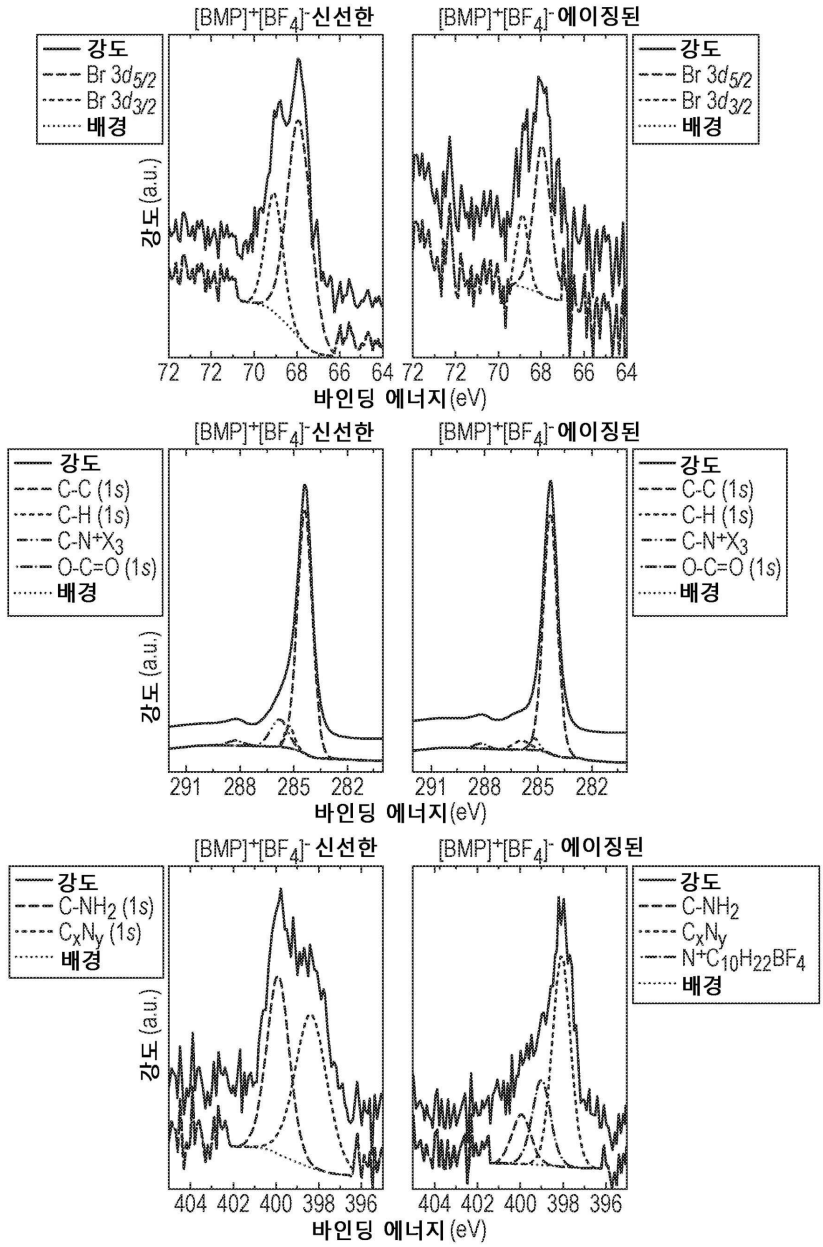
도면40


대조군
신선함
에이징됨
Pb 4f
강도 (a.u.)
144
142
140
138
136
바인딩 에너지 (eV)
에이징됨
신선함
에이징됨
Pb 4f
144
142
140
138
136
바인딩 에너지 (eV)

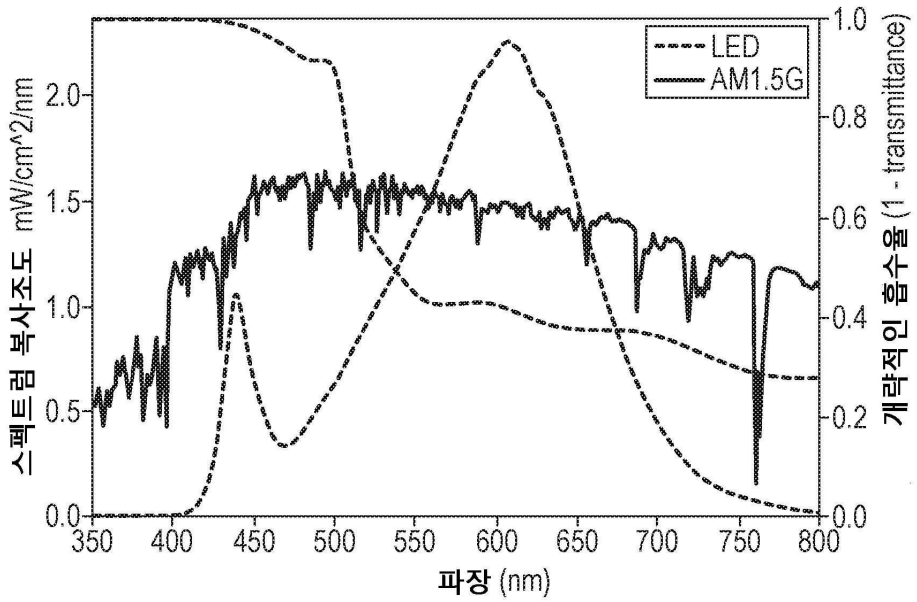
도면41a


신선한 대조군
에이징된 대조군
강도
Br 3d5/2
Br 3d3/2
배경
강도 (a.u.)
72 70 68 66 64
바인딩 에너지(eV)
C-C (1s)
C-H (1s)
O-C=O (1s)
291 288 285 282
C-NH2 (1s)
CxNy (1s)
404 402 400 398 396

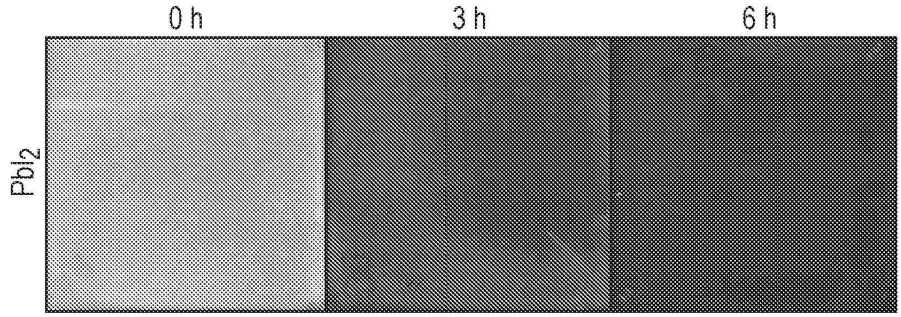
도면41b


[BMP]+[BF4]- 신선한
[BMP]+[BF4]- 에이징된
강도
Br 3d5/2
Br 3d3/2
배경
강도 (a.u.)
72 72 70 68 66 64
바인딩 에너지 (eV)
C-C (1s)
C-H (1s)
C-N+X3
O-C=O (1s)
291 288 285 282
C-NH2 (1s)
CxNy (1s)
404 402 400 398 396
C-NH2
CxNy
N+C10H22BF4

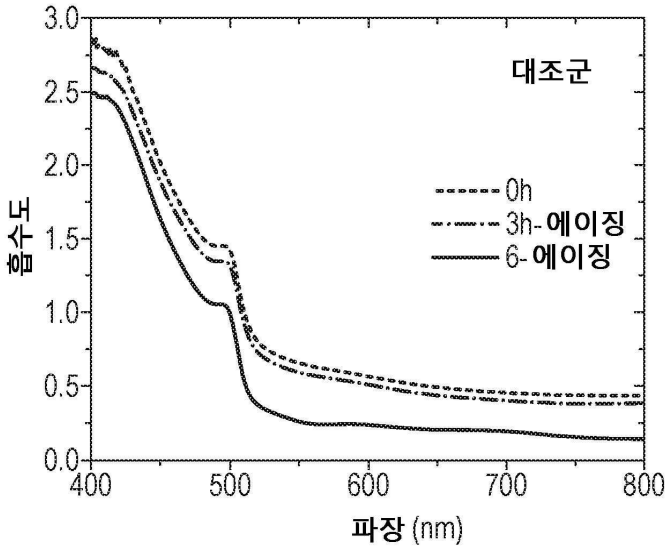
도면42a



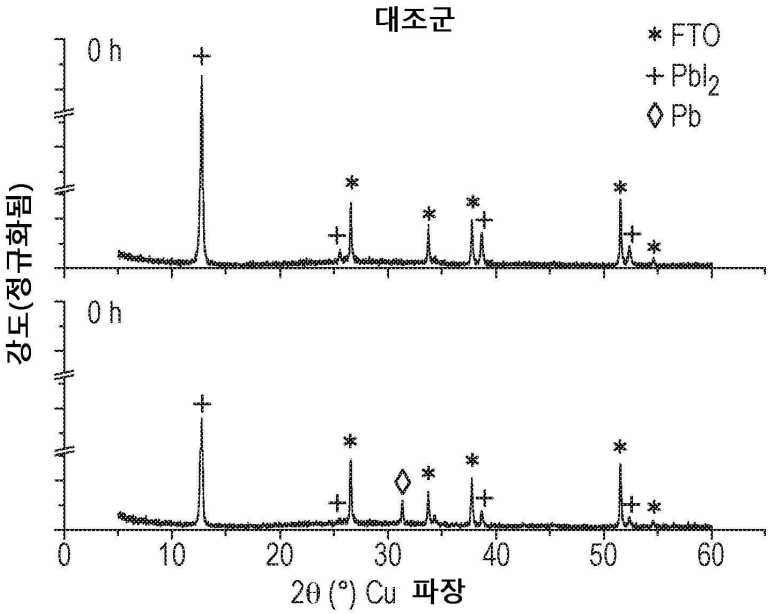
도면42b



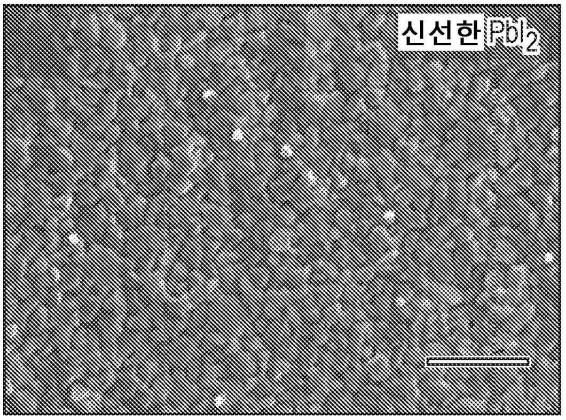
도면43



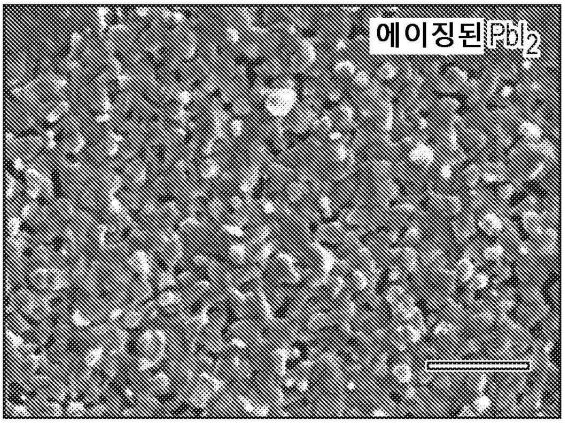
도면44



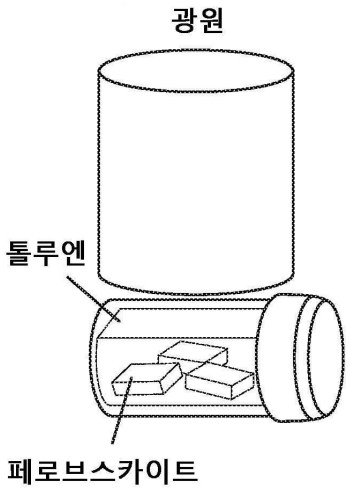
도면45a



도면45b

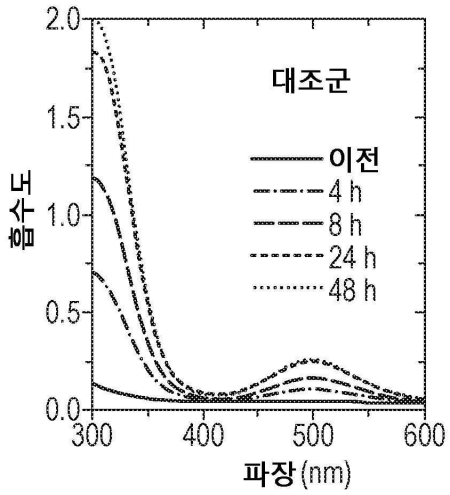


도면45c

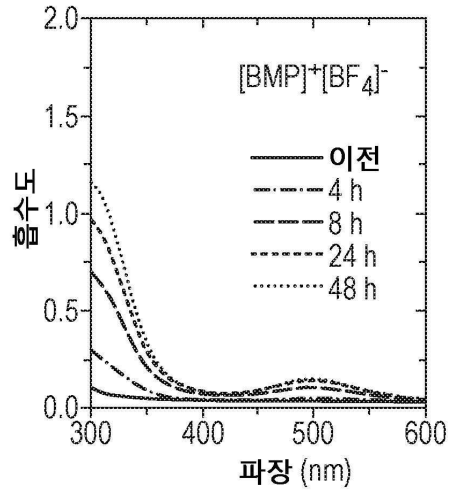


도면45d

도면45e



도면45f



도면46a

페로브스카이트 화합물	소자 구조	에이징 조건	수명 및 SPO/MPP/PCE @ T80/95	참조
$Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$	FTO/poly-TPD/pero/PCBM/BCP/Cr/Au (캡슐화 되지 않음)	제논 램프, 개방회로, 60°C, RH ~50%, 공기	$T_{80,\ Champ\text{-}SPO}$ = 1010 h† SPO @ T_{80} = 13.2% $T_{80,\ Champ\text{-}PCE}$ = 2630 h† PCE @ T_{80}= 13.6%	본 발명
$Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})_3$	FTO/poly-TPD/pero/PCBM/BCP/Cr/Au (캡슐화됨)	제논 램프, 개방회로, 85°C, RH ~50%, 공기	$T_{95,\ Ave\text{-}SPO}$ = 1200 h‡ SPO @ T_{95}= 11.8%	본 발명
$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$	FTO/NiO/pero/PCBM/BCP/Cr_2O_3/Cr/Au (캡슐화 되지 않음)	제논 램프, 개방회로, 60°C, RH 40~50%, 공기	$T_{80,\ Champ\text{-}PCE}$ = 100 h† PCE @ T_{80} = ~15%	Nature 571, 245-250 (2019)
$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$	FTO/NiO/pero/PCBM/BCP/Cr_2O_3/Cr/Au (캡슐화됨)	제논 램프, 개방회로, 70~75°C, RH 40~50%, 공기	$T_{95,\ Ave\text{-}SPO}$ = 360 h‡ SPO @ T_{95} = ~18%	Nature 571, 245-250 (2019)
$Cs_{0.05}FA_{0.81}MA_{0.14}PbI_{2.55}Br_{0.45}$	ITO/PTAA/pero/$PbSO_4$/C_{60}/BCP/Cu (캡슐화됨)	플라즈마 램프, MPP, 65°C, RH 60±10%, 공기	$T_{95,\ Champ\text{-}PCE}$ = 1200 h PCE @ T_{95} = ~18%	Science 365, 473-478 (2019)
$Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})_3$	ITO/NiO/pero/LiF/PCBM/SnO_2/ZTO/ITO/Ag/LiF (ITO가 캡슐화 층으로 작용함)	플라즈마 램프, MPP, 35°C, RH 40%, 공기	$T_{95,\ Champ\text{-}MPP}$ = 625 h† MPP @ T_{95} = ~14%	Nat. Energy 2, 17009 (2017)
$Cs_{0.05}(FA_{0.92}MA_{0.08})_{0.95}Pb(I_{0.92}Br_{0.08})_3$	ITO/PTAA/pero/PCBM/C_{60}/BCP/Cu (캡슐화됨& N_2)	UV 필터로 AM1.5(420nm 컷오프), MPP, 40°C, N2	$T_{95,\ Champ\text{-}PCE}$ unknown No degradation for 1000 h	X. Zheng et al., Nat. Energy (2020)
$Cs_{0.05}(FA_{0.92}MA_{0.08})_{0.95}Pb(I_{0.92}Br_{0.08})_3$	ITO/PTAA/pero/PCBM/C_{60}/BCP/Cu (캡슐화됨& N_2)	암흑(빛 없음), 개방회로, 85°C, N2	$T_{95,\ Champ\text{-}PCE}$ = 510 h PCE @ T_{95} = ~17%	X. Zheng et al., Nat. Energy (2020)

† 빛 소킹; ‡ 번인 후

페로브스카이트 화합물	소자 구조	에이징 조건	수명 및 SPO/MPP/PCE @ T80/95	참조
$(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$	FTO/d-TiO_2/ mp-TiO_2/pero/WBH/ P3HT/Au (캡슐화됨)	백색 LED, MPP, 25°C, RH 30%, 공기	$T_{95,\ Champ\text{-}PCE}$ = 1370 h Actual PCE unknown	Nature 567, 511-515 (2019)
$(FA,MA,Cs)Pb(I,Br)_3(Cl)$	ITO/SnO_2/pero/ spiro-OMeTAD/Au (캡슐화 정보 알려지지 않음)	연속 1-태양 동등 조명, 실온	$T_{95,\ Champ\text{-}MPP}$ = 310 h† Actual MPP/PCE unknown	Science 363, 265-270 (2019)
$(FA_{0.79}MA_{0.16}Cs_{0.05})_{0.97}Pb(I_{0.84}Br_{0.16})_{2.97}$	FTO/SnO_2/pero/EH44/MoO_x/Al (캡슐화 되지 않음)	플라즈마 램프, 저항성 부하, ~30°C, RH 10~20%, 공기	$T_{80,\ Champ\text{-}PCE}$ = 2400 h† PCE @ T_{80} = ~10%	Nat. Energy 3, 68-74 (2018)
$(FA_{0.79}MA_{0.16}Cs_{0.05})_{0.97}Pb(I_{0.84}Br_{0.16})_{2.97}$	FTO/SnO_2/pero/EH44/MoO_x/Al (캡슐화 되지 않음)	플라즈마 램프, 저항성 부하, ~70°C, RH 50%, 공기	$T_{80,\ Ave\text{-}PCE}$ = 30 h PCE @ T_{80} = ~13%	Nat. Energy 3, 68-74 (2018)
$BA_{0.09}(FA_{0.83}Cs_{0.17})_{0.91}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})_3$	FTO/SnO_2/PCBM/ pero/spiro-OMeTAD/ Au (캡슐화 되지 않음)	제논 램프, 개방회로, 50~60°C, RH ~45%, 공기	$T_{80,\ Champ\text{-}SPO}$ = 805 h‡ SPO @ T_{80} = ~10%	Nat. Energy 6, 17135 (2017)
$BA_{0.09}(FA_{0.83}Cs_{0.17})_{0.91}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})_3$	FTO/SnO_2/PCBM/ pero/spiro-OMeTAD/ Au (캡슐화됨)	제논 램프, 개방회로, 50~60°C, RH ~45%, 공기	$T_{95,\ Champ\text{-}SPO}$ = 460 h‡ SPO @ T_{95} = ~14%	Nat. Energy 6, 17135 (2017)
$(FA,MA,Cs,Rb)Pb(I,Br)_3$	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/ pero/PTAA/Au (N_2)	백색 LED, MPP, 85°C, N2	$T_{95,\ Champ\text{-}MPP}$ = 500 h MPP @ T_{95} = ~13% $T_{95,\ Champ\text{-}PCE}$ = 250 h PCE @ T_{95} = ~16%	Science 354, 206-209 (2016)

† 빛 소킹; ‡ 번인 후

공개특허 10-2022-0019045