



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032321
(43) 공개일자 2019년03월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4253 (2013.01)
H01L 51/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0029977(분할)
(22) 출원일자 2019년03월15일
심사청구일자 2019년03월15일
(62) 원출원 특허 10-2017-0015007
원출원일자 2017년02월02일
심사청구일자 2017년02월02일
(30) 우선권주장
1020160146958 2016년11월04일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창전동, 태영아파트)
에드워드 에이치. 사전트
캐나다, 온타리오 엠5에스 3췌4, 토론토, 10 킹스컬리지 로드, 토론토 대학교, 전기 및 컴퓨터 공학동
전리나
중국, 133000, 질린, 양지, 형런-디이청
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

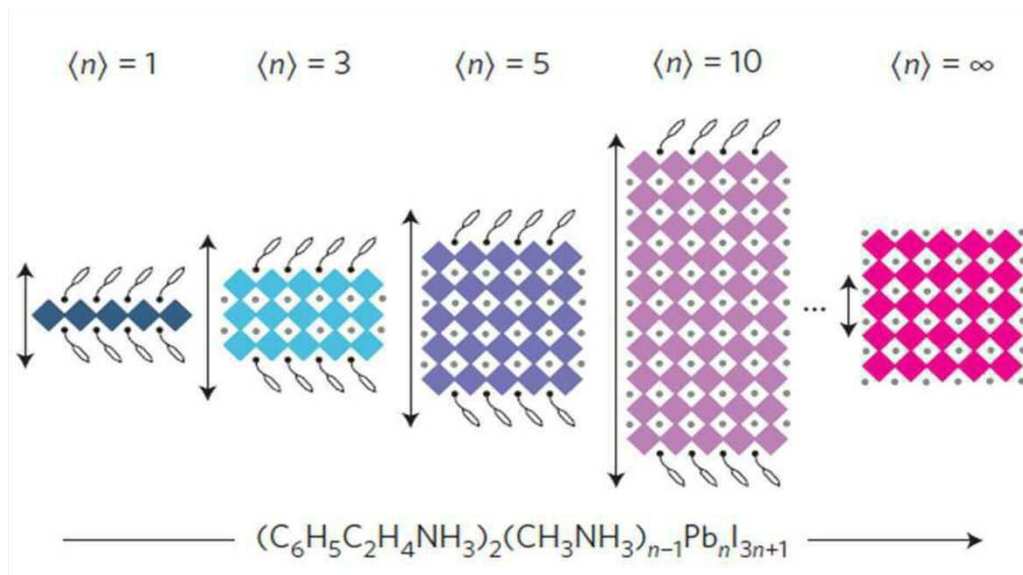
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 준-2 차원 페로브스카이트 필름, 이를 포함하는 발광 디바이스 및 태양 전지, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능한, 준-2 차원 페로브스카이트 필름, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 발광 디바이스 및 태양전지, 및 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01L 51/4213 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711037656

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)(융합)

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

연구

기 여 율 8/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029722

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제

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

기 여 율 2/10

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18

명세서

청구범위

청구항 1

용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 형성하는 것

을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 MX_2 , RNH_3X , ANH_3X , 및 상기 식에서,

A는 아릴-알킬기를 포함하고,

R은 알킬기를 포함하고,

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

X는 할라이드 음이온을 포함하고,

n은 2 이상의 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 이고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 20의 정수인, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 n은 3 내지 10의 정수인, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액 중에 포함되는 ANH_3X 와 RNH_3X 의 몰 비율을 조절함으로써 상기 n의 값을 조절하는 것에 의하여 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절되는 것인, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능한, 준-2 차원

페로브스카이트 필름, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 발광 디바이스, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 태양 전지, 및 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 페로브스카이트 태양 전지들은 최근 20.1%의 검증된 전력 변환 효율에 도달하였으며, 이는 이들의 우수한 전하 캐리어 이동도 및 깊은 트랩 상태들의 낮은 밀도에서 기인한 것이다 [예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2015-0135202호 "페로브스카이트 쇼트키 타입 태양전지" 등 참조]. 또한, 페로브스카이트는 광범위한 색채 조절가능성을 포함하는 뛰어난 광학적 물성들을 나타내며, 이는 이를 발광 응용들에 매우 적합하도록 한다. 실제로, 벌크 및 양자점 페로브스카이트는 인상적인 광 펄스 레이저들 및 발광 다이오드들에서 주된 요소가 되어 왔다.
- [0003] 구체적으로, 유기-무기 금속 할라이드 페로브스카이트의 급속한 발전은 차세대 박막 광전자 공학의 획기적인 발전을 의미한다. 특히, 메틸암모늄 (MA, CH_3NH_3) 요오드화 납 (MAPbI_3) 페로브스카이트는 적절한 밴드 갭 에너지, 큰 흡수 계수 및 장거리 양극성 광캐리어 (photocarryer) 확산을 보유한다. 여러 연구 그룹의 노력에 의하여 페로브스카이트 태양 전지의 인증된 전력 변환 효율 (PCE)이 20.1%로 향상되었다.
- [0004] 그러나, 이러한 페로브스카이트 재료는 주변 작동 조건 하에서 장기 안정성이 부족하여, 이러한 페로브스카이트를 이용한 태양전지 등 디바이스 안정성 향상이 요구된다.
- [0005] 유기금속 할라이드 페로브스카이트 류는, 거대한 벌크 결정 도메인 사이즈, 희귀 트랩들, 우수한 이동도, 및 실온에서 자유로운 캐리어 (carrier)들을 나타낸다. 이와 같은 물성들은 전하-분리 디바이스들에서의 유기금속 할라이드 페로브스카이트의 우수한 성능을 뒷받침하는 것이다. 발광 다이오드 (LED)와 같이, 전자들 및 정공 (hole)들의 순방향 (forward) 주입에 의존적인 디바이스들에서, 우수한 이동도는 희귀 비방사 중심 (nonradiative centre)들에 의한 비평형 전하 캐리어들의 효율적인 포획에 기여한다. 또한, 결합된 엑시톤 (bound exciton)들의 결어는 의도된 방사 재결합의 의도되지 않은 비방사 재결합에 대한 경쟁을 약화시킨다.
- [0006] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트에서 엑시톤들이 낮은 결합 에너지 (9 meV 내지 60 meV)를 가지기 때문에 {Yang, Y. et al. Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites. Nat. Photon. 10, 53-59 (2016)}, 실온에서 전하 캐리어들은 결합된 엑시톤들을 형성하는 대신 자유롭다. 따라서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트의 광 루미네선스 양자 수율 (PLQY)은 여기 강도에 의존적이며, 방사 2분자성 재결합이 우세한 높은 여기 광자 플루언스 (fluence)에서 더 높은 값에 도달된다. 트랩-중재된 비방사 재결합은 약한 여기 하에서 우세하며, 이는 상대적으로 낮은 PLQY의 결과를 초래한다.
- [0007] LED 응용들에서, 전형적인 적용된 바이어스들에서 주입된 캐리어 밀도는 트랩 상태들을 완전히 채우기에는 너무 낮다. 결과적으로, 정상적인 작동 조건들 하에서, 실제 광 루미네선스 양자 수율 (PLQY)은 높은-여기-밀도 값들에 비해 낮다. 페로브스카이트 LED의 성능은 디바이스 작동 조건들 하에서 상기 능동적 매질의 낮은 방사 효율에 의해 심각하게 감소되어 왔다.
- [0008] LED 성능을 향상시키기 위하여, 페로브스카이트 필름들은 주입된 전하들을 제한하고 캐리어 밀도를 극대화하기 위하여 전형적으로 얇게 (~20 nm) 설계되었다. 그러나, 이와 같은 박막들에서는 편광들이 불가피하기 때문에, 페로브스카이트 LED를 위한 평균 외부 양자 효율 (EQE)은 최근까지 적절히 유지되어 왔다. 최근 주입된 전하들을 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 나노그레인들 내에 공간적으로 제한하기 위하여 신규한 전략이 개발되었으며, 이는 분리된 엑시톤들이 그들의 결합된 형태를 회복할 확률을 증가시키는 것이다. 이에 따라, 감소된 그레인 크기는 상기 방사 재결합률을 증가시켰으며, 이는 가시 영역에서 향상된 PLQY의 결과 및 8.53%의 인상적인 EQE를 달성하였다. 상기 전략이 브롬화 페로브스카이트에서 매우 성공적이었던 반면, 요오드화 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 3 배 낮은 엑시톤 결합 에너지를 보유하며, 이에 따라 공간적 제한 (confinement)이 적외선-방출 페로브스카이트들에 대하여 매우-요구되는 PLQY의 증가를 아직까지 만들어 내지 못했다.
- [0009] 낮은-수준의 주입 하에서 방사 재결합의 효율을 추가적으로 향상시키는 것은 더욱 효율적인 페로브스카이트 LED를 위한 중요한 경로이다. 2 차원 (2D) 적층된 페로브스카이트들은, E_b = 약 320 meV에 도달하는 최대 엑시톤 결합 에너지를 갖도록, 실온에서 엑시톤들을 형성하기 위한 수단을 제공한다. 그러나, 현재까지, 강한 루미네선스는 오직 액체 질소 온도들에서 이러한 물질들로부터 관찰되어 왔다. 실온에서의 효율적인 루미네선스의 결어는 아직까지 충분히 이해되고 있지 않으나, 잠정적으로 엑시톤들의 열적 켄칭 (quenching) 때문인 것으로 추정되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에, 본원은, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트에 기반한 EL 디바이스들에서의 방사 재결합의 낮은 효율의 한계를 극복하기 위한 새로운 전략을 제시하고자 한다. 구체적으로, 본원은, 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하여 차원 조절이 가능하고, 이에 따라 광 루미네선스 등의 성능들이 향상된, 준-2 차원 페로브스카이트 필름, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 발광 디바이스, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 태양 전지, 및 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 제공한다:
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $(\text{ANH}_3)_2(\text{RNH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$;
- [0015] 상기 화학식 1에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.
- [0016] 본원의 제 2 측면은, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 발광 디바이스를 제공한다.
- [0017] 본원의 제 3 측면은, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 태양 전지를 제공한다.
- [0018] 본원의 제 4 측면은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 형성하는 것을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본원은, 상이하게 양자-크기-조절된 그레인들의 시리즈들을 포함하는 페로브스카이트 혼합 물질에 관한 것으로서, 이는 광여기들을 상기 혼합물 내의 최저-밴드갭 광-에미터 (light-emitter)로 에너지 전달 (funneling) 시키는 것이다. 상기 물질들은 전하 캐리어 농축기 (concentrator)들로서 작용하며, 이는 방사 재결합이 트래핑 및 이에 따른 비방사 재결합 보다 성공적으로 우세할 수 있도록 한다. 본원의 실시예에서 상세히 기술된 바와 같이, 본원에서는 다중성분 다층의 페로브스카이트 고체들에서 낮은 여기 플루언스들 하에서 사상 최고치의 PLQY를 나타내는 것을 발견하였으며, 동역학 연구들을 통해, 훨씬 더 실용적인 플루언스들에서 트랩-중재된 비방사 재결합을 극복하도록 하는 더욱 효율적인 방사 재결합을 가능하게 하는, 캐리어 농축을 제공하는 에너지 전달 (funneling) 메커니즘에서 여기된 캐리어들의 이동 때문에 이러한 이점이 발생하였음을 확인하였다.
- [0020] 즉, 본원에서는 차원 조절된 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 제조하여 LED에 응용함으로써, 8.8%의 외부 양자 효율 (EQE) 및 이에 상응하는 $80 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 의 복사휘도 (radiance)를 가지는, 현재로서 가장 효율적이고 가장 밝은 용액-공정의 근적외선 LED를 달성하였다. 본원의 개념은 상기 페로브스카이트들의 조성을 조절함으로써 가시광 방출 및 백색 LED에도 응용될 수 있다.
- [0021] 또한, 금속 할라이드 페로브스카이트는 박막 광전 성능을 급속히 발전시켰으나, 결과적으로, 상기 재료의 관찰된 불안정성은 시급히 해결책을 필요로 한다. 이에, 본원의 구현예들에 따라, 밀도 함수 이론 (DFT = density functional theory)을 사용하여 습기 (수분)가 있을 때 악화되는 낮은 형성 에너지 (formation energy)가 페로브스카이트의 전구체로 분해되는 경향을 설명하고, 또한 DFT를 사용하여 페로브스카이트 층간의 페닐에틸암모늄

의 인터칼레이션이 정량적으로 상당한 반 데르 발스 상호 작용을 유도한다는 것을 발견했다. 이들은 증가된 형성 에너지를 유도하고 따라서 상기 재료 안정성을 향상시켜야 한다.

[0022]

본원의 구현예들에 있어서, 기존의 3 차원 페로브스카이트의 높은 성능을 유지하면서 향상된 안정성을 나타내는 감소된 차원 (준-2D = quasi-2D) 페로브스카이트 필름을 보고한다. 본원에서, 광물리 연구를 사용하여 평가된 바와 같이, 차원의 연속적인 조정은 물질 합성에서 화학량론의 선택에 의해 달성된다. 이에, 본 발명자들은 평면 페로브스카이트 태양 전지에서 최초로 입증된, 히스테리시스 (hysteresis, 이력 현상) 가 없는 태양광 변환을 달성하여 15.3%의 인증된 PCE를 얻었으며 성능 수명 및 안정성을 크게 개선했다.

도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 준-2 차원 페로브스카이트의 단일 셀 구조, 전자 밴드 구조, 및 광 루미네선스 특성들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 1a는 2 차원 ($n = 1$)으로부터 3 차원 ($n = \infty$)으로의 차원 변화를 가시적으로 나타내기 위해 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원의 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 페로브스카이트의 단일 셀 구조를 나타낸 것이고, 도 1b는 ITO , TiO_2 , MoO_3 , 및 금 전극의 밴드 구조에 결합된, 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 전자 밴드 구조이며, 도 1c는 낮은 여기 강도에서 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에 대한 광 루미네선스 양자 수율 (PLQY)을 나타낸 것이고, 도 1d는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 증가된 여기 강도에 따른 PLQY의 변화를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 준-2 차원 페로브스카이트 고체들에서의 캐리어 에너지 전달 (funneling)을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 2a는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 정상-상태 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 2b는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 페로브스카이트들에 대한 순간 흡수 (TA) 스펙트럼들을 나타낸 것이며, 도 2c는 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에서의 캐리어 전달 과정을 나타낸 것이고, 도 2d는 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에서의 캐리어 전달 과정을 나타낸 것이며, 도 2e는 다중-상 페로브스카이트 물질들 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 이 불균일한 에너지 계를 가로질러 에너지를 채널시켜, 캐리어들이 최소-밴드갭 에미터들로 농축되도록 하는 것을 나타낸 것이다 (화살표: 캐리어 전달 과정).

도 3은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 $\langle n \rangle$ 값이 3 또는 5인 준-2 차원 페로브스카이트에 대한 순간 흡수 및 시간-분해 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 3a는 상이한 시간 스케일들에서 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들에서 상기 4 개의 블리치 피크들의 상대적 강도가 시간에 따라 변화하는 것을 나타낸 것이고, 도 3b는 자연 시간에 따라 구별되는 블리치 선들에 상응하는 선택된 파장들에서 조사된 $\langle n \rangle = 3$ 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 3c는 구별되는 시간 스케일들에서 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3d는 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 선택된 파장들에서 조사된 광 루미네선스 감쇠 그래프를 나타낸 것이며, 도 3e는 상이한 시간 스케일들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3f는 상이한 파장들에서 자연 시간의 함수로서 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들을 나타낸 것이며, 도 3g는 상이한 시간 스케일들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 PL 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3h는 선택된 파장들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 시간-분해 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 준-2 차원 페로브스카이트들의 전계발광 및 LED 디바이스 성능을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 4a는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 전계발광 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 4b는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 상기 디바이스 외부 양자 효율 (EQE)을 요약하고 요오드화물 (iodide) 기반 3 차원 페로브스카이트 LED에 대한 보고된 최상의 디바이스의 EQE와의 대비를 나타낸 것이며, 도 4c는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 외부 양자 효율 (EQE) 대 전류 밀도 특성들을 나타낸 것이고, 도 4d는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 디바이스 복사휘도 대 전압 특성들을 나타낸 것이다.

도 5a 및 도 5b는, 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트의 형성 에너지 및 안정화 에너지를 나타낸다

도 6a 내지 도 6d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 차원-조절된 페로브스카이트 필름의 구조적 및 광학적 특성을 나타낸다.

도 7a 내지 도 7c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 3 차원 및 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광물리적 및 구조적 안정성을 나타낸다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 페로브스카이트 층의 수에 따른 J-V 곡선의 비교를 나타낸다.

도 9a 내지 도 9e는, 본원의 일 실시예에 따른 태양 전지 디바이스 아키텍처 및 성능을 나타낸다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 따른 태양 전지 디바이스의 안정성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, “페로브스카이트”의 기재는 YZW_3 구조 (여기에서, Y, Z, 및 W 각각은 임의의 기호임)를 가지는 것으로서, YZW_3 구조는 공차율 (tolerance factor, t)을 기반으로 간단히 추정할 수 있다:
- [0031]
$$t = (r_Y + r_W) / [2^{1/2}(r_Z + r_W)]$$
- [0032] 여기에서, 상기 r_Y 및 r_Z 는 입방정팔면체 (cubo-octahedral) Y 및 정팔면체(octahedral) Z 사이트의 양이온들의 유효 이온 반지름이며, r_W 는 음이온 반지름이다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬기”는 통상적으로, 치환 또는 비치환된 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 “분지형의 알킬기”로도 상호 교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시($-C(O)-OH$), 알킬옥시카르보닐($-C(O)-O-R$), 알킬카르보닐옥시($-O-C(O)-R$), 아미노($-NH_2$), 카르바모일($-C(O)-NHR$), 우레아($-NH-C(O)-NHR$) 및 싸이올($-SH$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실 (decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기,

i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 용어 "시클로알킬기"는 치환 또는 비치환된 C_{3-30} 시클로알킬, C_{3-20} 시클로알킬, 또는 C_{3-10} 시클로알킬을 포함하는 것일 수 있으며, 모노- 또는 비시클로지방족을 의미할 수 있다. 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로헵테닐, 시클로옥틸, 시클로옥테닐, 2,5-시클로헥사디에닐, 비시클로[2.2.2]옥틸, 아다만트-1-일, 테카히드로나프틸, 옥소시클로헥실, 디옥소시클로헥실, 티오시클로헥실, 2-옥소비시클로[2.2.1]헵트-1-일, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체들을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴기"는 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)한다. 예를 들어, 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴-알킬기"에서의 "아릴" 또한 상기 용어 "아릴기"와 동일한 것으로서, 다만 상기 "아릴기"가 알킬 치환된 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원자가 작용기의 형태로 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원 명세서 전체에서, 용어 "할라이드 음이온"은 상기 "할로젠"의 음이온 형태를 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 단위 셀 (unit cell)을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 제공한다:

[0041] [화학식 1]

[0042] $(\text{ANH}_3)_2(\text{RNH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$;

[0043] 상기 식에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.

[0044] 예를 들어, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트는 결정성을 가지는 것으로서, 결정 입자, 특히 나노입자 결정으로서 존재할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 ANH_3 양이온의 A는 아릴-알킬기로서, 이는 아릴기가 치환기로서 하나 이상의 알킬기를 보유하는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴

기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 알킬 치환기는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기는 치환기로서 1 개, 2 개, 또는 3 개의 알킬기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046]

예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴 부분의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 치환되지 않은 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜 (pyridyl)기, 피라진일 (pyrazinyl)기, 피리미딘일 (pyrimidinyl)기, 피리다지닐 (pyridazinyl)기, 후라닐 (furanlyl)기, 티에닐 (thienyl)기, 피라졸리딘일 (pyrazolidinyl)기, 피롤릴 (pyrrolyl)기, 옥사졸릴 (oxazolyl)기, 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl)기, 이소옥사졸릴 (isoxazolyl)기, 싸이아디아졸릴 (thiadiazolyl)기, 싸이아졸릴 (thiazolyl)기, 이소싸이아졸릴 (isothiazolyl)기, 이미다졸릴 (imidazolyl)기, 피라졸릴 (pyrazolyl)기, 퀴놀릴 (quinolyl)기, 및 이소퀴놀릴 (isoquinolyl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ANH_3 양이온의 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기로서, 페닐메틸, 페닐에틸, 페틸프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 이들의 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048]

예를 들어, 상기 RNH_3 양이온의 R은 알킬기로서, 치환되거나 또는 치환되지 않은 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로 (예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬 (예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시 [$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$], 알킬옥시카르보닐 [$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$], 알킬카르보닐옥시 [$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$], 아미노 ($-\text{NH}_2$), 카르바모일 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$], 우레아 [$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$] 및 싸이올 ($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049]

예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노 (cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노 (alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노 (arylamino)기, 디아릴아미노 (diarylamino)기, 아릴알킬아미노 (arylalkylamino)기, 아미노 (amino)기, 아마이드 (amide)기, 하이드록시 (hydroxy)기, 옥소 (oxo)기, 할로 (halo)기, 카르복시 (carboxy)기, 에스테르 (ester)기, 아실 (acyl)기, 아실옥시 (acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시 (alkoxy)기, 아릴옥시 (aryloxy)기, 할로알킬 (haloalkyl)기, 술폰산 (sulfonic acid)기, 술폰 (sulphydryl)기 (즉, 싸이올 (thiol), $-\text{SH}$), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오 (alkylthio)기, 아릴싸이오 (arylthio)기, 술폰릴 (sulfonyl)기, 인산 (phosphoric acid)기, 인산염 에스테르 (phosphate ester)기, 포스폰산 (phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르 (phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로젠알킬기, 하이드록시알킬 (hydroxyalkyl)기, 아미노알킬 (aminoalkyl)기, 알콕시알킬 (alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴 (alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미

하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질 (benzyl)기 (페닐메틸 (phenylmethyl), PhCH_2 -), 벤즈히드릴 (benzhydryl)기 (Ph_2CH -), 트리틸 (trityl)기 (트리페닐메틸 (triphenylmethyl), Ph_3C -), 페닐에틸 (phenylethyl, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 스티릴 (styryl)기 ($\text{PhCH}=\text{CH}$ -), 또는 신나밀 (cinnamyl)기 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_2$ -)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 예를 들어, 상기 알킬기는 치환 또는 비치환된, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼 (linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며, 예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 RNH_3 양이온의 R은 C_{1-6} 알킬기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 예를 들어, 상기 X는 1 개의 할라이드 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 상기 n은 상기 페로브스카이트 구조의 차원을 2 차원과 3 차원 사이로 조절하기 위하여 2 이상의 정수 또는 그 이상의 정수 범위에서 조절할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 구조의 발광 특성을 조절하거나 향상시키기 위하여, 상기 n은 2 내지 100의 정수, 2 내지 90의 정수, 2 내지 70의 정수, 2 내지 60의 정수, 2 내지 50의 정수, 2 내지 40의 정수, 2 내지 30의 정수, 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 7의 정수, 또는 3 내지 5의 정수 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.

[0054] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 구조의 차원을 2 차원과 3 차원 사이로 조절하기 위하여 상기 페로브스카이트 구조의 광흡수와 같은 광물리적 특성, 안정성 등을 조절하거나 향상시키기 위하여, 상기 n은 10 이상의 정수, 예를 들어, 10 내지 100의 정수, 10 내지 90의 정수, 10 내지 80의 정수, 10 내지 70의 정수, 10 내지 60의 정수, 10 내지 50의 정수, 10 내지 40의 정수, 10 내지 30의 정수, 10 내지 20의 정수, 20 내지 100의 정수, 20 내지 90의 정수, 20 내지 80의 정수, 20 내지 70의 정수, 20 내지 60의 정수, 20 내지 50의 정수, 20 내지 40의 정수, 20 내지 30의 정수, 30 내지 100의 정수, 30 내지 90의 정수, 30 내지 80의 정수, 30 내지 70의 정수, 30 내지 60의 정수, 30 내지 50의 정수, 30 내지 40의 정수, 40 내지 100의 정수, 40 내지 90의 정수, 40 내지 80의 정수, 40 내지 70의 정수, 40 내지 60의 정수, 또는 40 내지 50의 정수일 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것일 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절될 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, A, R, M, 및 X는 앞서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다. 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납 (PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄 (MAI ; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$)인 경우, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 화학식 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함한다.

[0058] 예를 들어, 상기 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 전구체들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 양자성 용매 및/또는 비양자성 용매를 포함할 수 있으며, 그의 구체적인 예로서, DMSO, γ -부티로락톤, 아세톤 (acetone), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 테트라하

이드로푸란 (tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sufoxide), 디메틸포름아마이드 (dimethyl formamide), 헥사메틸포스포아마이드 (hexamethylphosphoamide), 메톡시프로판나이트릴 (methoxypropane nitrile), N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone), 디에틸에테르 (diethyl ether), 클로로폼 (chloroform), 클로로벤젠 (chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 DMSO 및 γ -부티로락톤의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것일 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절되어 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절되는 것일 수 있다. 상기 n은 2 이상의 정수로서, 상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절 내지 향상될 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 20, 또는 n은 3 내지 20의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4$ -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기 (CH_3 -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n은 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 12의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 9의 정수, 2 내지 8의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 6의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 12의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 3, 4, 5, 6, 또는 7일 수 있다.

[0064] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 발광 디바이스를 제공한다:

[화학식 1]

[0066] $(\text{ANH}_3)_2(\text{RNH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$;

[0067] 상기 식에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.

[0068] 예를 들어, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트는 결정성을 가지는 것으로서, 결정 입자, 특히 나노입자 결정으로서 존재할 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 발광 디바이스는 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 발광층으로서 포함하는 디바이스일 수 있다.

[0070] 예를 들어, 본원의 일 구현예에 따른 발광 디바이스는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하며 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 발광층으로서 포함할 수 있다.

[0071] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 광활성층으로서 태양전지에 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 태양전지는 제 1 전극, 제 2 전극 및 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하며 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원

페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함할 수 있다.

[0072] 본원의 제 2 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 ANH_3 양이온의 A는 아릴-알킬기로서, 이는 아릴기가 치환기로서 하나 이상의 알킬기를 보유하는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대 (공명)하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리스세닐기, 에틸-크리스세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 알킬 치환기는 치환되거나 비치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기는 치환기로서 1 개, 2 개, 또는 3 개의 알킬기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0074] 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴 부분의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 비치환되지 않은 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 헤테로원자는 1 개, 2 개, 또는 3 개 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜 (pyridyl)기, 피라진일 (pyrazinyl)기, 피리미딘일 (pyrimidinyl)기, 피리다지닐 (pyridazinyl)기, 후라닐 (furanlyl)기, 티에닐 (thienyl)기, 피라졸리딘일 (pyrazolidinyl)기, 피롤릴 (pyrrolyl)기, 옥사졸릴 (oxazolyl)기, 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl)기, 이소옥사졸릴 (isoxazolyl)기, 싸이아디아졸릴 (thiadiazolyl)기, 싸이아졸릴 (thiazolyl)기, 이소싸이아졸릴 (isothiazolyl)기, 이미다졸릴 (imidazolyl)기, 피라졸릴 (pyrazolyl)기, 퀴놀릴 (quinolyl)기, 및 이소퀴놀릴 (isoquinolyl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ANH_3 양이온의 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기로서, 페닐메틸, 페닐에틸, 페틸프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 이들의 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 예를 들어, 상기 RNH_3 양이온의 R은 알킬기로서, 치환되거나 또는 비치환되지 않은 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로서, 할로 (예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬 (예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시 [$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$], 알킬옥시카르보닐 [$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$], 알킬카르보닐옥시 [$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$], 아미노 ($-\text{NH}_2$), 카르바모일 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$], 우레아 [$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$] 및 싸이올 ($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-

부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0077] 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노(cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노(alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노(arylamino)기, 디아릴아미노(diarylamino)기, 아릴알킬아미노(arylalkylamino)기, 아미노(amino)기, 아마이드(amide)기, 하이드록시(hydroxy)기, 옥소(oxo)기, 할로(halo)기, 카르복시(carboxy)기, 에스테르(ester)기, 아실(acyl)기, 아실옥시(acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시(alkoxy)기, 아릴옥시(aryloxy)기, 할로알킬(haloalkyl)기, 술폰산(sulfonic acid)기, 술폰(sulphydryl)기 (즉, 싸이올(thiol), -SH), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오(alkylthio)기, 아릴싸이오(arylthio)기, 술포닐(sulfonyl)기, 인산(phosphoric acid)기, 인산염 에스테르(phosphate ester)기, 포스폰산(phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르(phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로겐알킬기, 하이드록시알킬(hydroxyalkyl)기, 아미노알킬(aminoalkyl)기, 알콕시알킬(alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴(alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질(benzyl)기 (페닐메틸(phenylmethyl), PhCH_2 -), 벤즈히드릴(benzhydryl)기 (Ph_2CH -), 트리틸(trityl)기 (트리페닐메틸(triphenylmethyl), Ph_3C -), 페닐에틸(phenylethyl, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 스티릴(styryl)기 ($\text{PhCH}=\text{CH}$ -), 또는 신나밀(cinnamyl)기 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_2$ -)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0078] 예를 들어, 상기 알킬기는 치환 또는 비치환된, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼(linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며, 예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 RNH_3 양이온의 R은 C_{1-6} 알킬기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 예를 들어, 상기 X는 1 개의 할라이드 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0081] 상기 n은 2 이상의 정수로서, 예를 들어, 2 내지 100의 정수, 2 내지 90의 정수, 2 내지 70의 정수, 2 내지 60의 정수, 2 내지 50의 정수, 2 내지 40의 정수, 2 내지 30의 정수, 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 7의 정수, 또는 3 내지 5의 정수 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.

[0082] 예를 들어, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4$ -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기(CH_3 -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, A, R, M, 및 X는 앞서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다. 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납(PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄(MAI; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄(PEAI; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$)인 경우, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표

시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0084] 예를 들어, 상기 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 전구체들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 양자성 용매 및/또는 비양자성 용매를 포함할 수 있으며, 그의 구체적인 예로서, DMSO, γ -부티로락톤, 아세톤 (acetone), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아마이드 (dimethyl formamide), 헥사메틸포스포아마이드 (hexamethylphosphoamide), 메톡시프로판나이트릴 (methoxypropane nitrile), N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone), 디에틸에테르 (diethyl ether), 클로로폼 (chloroform), 클로로벤젠 (chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 DMSO 및 γ -부티로락톤의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0086] 예를 들어, 상기 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0087] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 발광층으로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0088] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 n 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 발광 효율이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n 은 2 이상의 정수로서, 예를 들어, 상기 n 의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절 내지 향상될 수 있다.
- [0089] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께에 따라 광 루미네선스 효율이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께를 조절함에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 본원의 제 2 측면의 발광 디바이스의 광 루미네선스 효율 또한 조절될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0090] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n 은 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 12의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 9의 정수, 2 내지 8의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 6의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 12의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 n 은 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 n 은 3, 4, 5, 6, 또는 7일 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 단위 셀의 n 값을 조절하여 두께를 조절함으로써 약 8.8%의 외부 양자 효율 (EQE) 및 이에 상응하는 $80 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 의 복사휘도 (radiance)를 가지는 LED를 제조할 수 있으며, 이는 현재로서 가장 효율적이고 가장 밝은 용액-공정의 근적외선 LED일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0093] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른, 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는, 태양 전지를 제공한다:
- [0094] [화학식 1]
- [0095] $(\text{ANH}_3)_2(\text{RNH}_3)_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$;
- [0096] 상기 식에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고,

X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.

- [0097] 예를 들어, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트는 결정성을 가지는 것으로서, 결정 입자, 특히 나노입자 결정으로서 존재할 수 있다.
- [0098] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 태양 전지는 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는 디바이스일 수 있다.
- [0099] 예를 들어, 본원의 일 구현예에 따른 태양 전지는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하며 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함할 수 있다.
- [0100] 본원의 제 3 측면에서는 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 상기 ANH_3 양이온의 A는 아릴-알킬기로서, 이는 아릴기가 치환기로서 하나 이상의 알킬기를 보유하는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대 (공명)하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 페닐기, 톨루일기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 알킬 치환기는 치환되거나 비치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기는 치환기로서 1 개, 2 개, 또는 3 개의 알킬기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴 부분의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 비치환된 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 헤테로원자는 1 개, 2 개, 또는 3 개 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜 (pyridyl)기, 피라진일 (pyrazinyl)기, 피리미딘일 (pyrimidinyl)기, 피리다지닐 (pyridazinyl)기, 후라닐 (furanlyl)기, 티에닐 (thienyl)기, 피라졸리딘일 (pyrazolidinyl)기, 피롤릴 (pyrrolyl)기, 옥사졸릴 (oxazolyl)기, 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl)기, 이소옥사졸릴 (isoxazolyl)기, 싸이아디아졸릴 (thiadiazolyl)기, 싸이아졸릴 (thiazolyl)기, 이소싸이아졸릴 (isothiazolyl)기, 이미다졸릴 (imidazolyl)기, 피라졸릴 (pyrazolyl)기, 퀴놀릴 (quinolyl)기, 및 이소퀴놀릴 (isoquinolyl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0103] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ANH_3 양이온의 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기로서, 페닐메틸, 페닐에틸, 페틸프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 이들의 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0104] 예를 들어, 상기 RNH_3 양이온의 R은 알킬기로서, 치환되거나 또는 비치환된 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로 (예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬 (예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시 [$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$], 알킬옥시카르보닐 [$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$], 알킬카르보닐옥시 [$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$], 아미노 ($-\text{NH}_2$), 카르바모일 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$], 우레아 [$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}-$] 및 싸이올 ($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에

제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0105] 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노(cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노(alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노(aryl amino)기, 디아릴아미노(diarylamino)기, 아릴알킬아미노(arylalkylamino)기, 아미노(amino)기, 아마이드(amide)기, 하이드록시(hydroxy)기, 옥소(oxo)기, 할로(halo)기, 카르복시(carboxy)기, 에스테르(ester)기, 아실(acyl)기, 아실옥시(acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시(alkoxy)기, 아릴옥시(aryloxy)기, 할로알킬(haloalkyl)기, 술폰산(sulfonic acid)기, 술폰(sulphydryl)기 (즉, 싸이올(thiol), -SH), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오(alkylthio)기, 아릴싸이오(arylthio)기, 술폰닐(sulfonyl)기, 인산(phosphoric acid)기, 인산염 에스테르(phosphate ester)기, 포스폰산(phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르(phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로젠알킬기, 하이드록시알킬(hydroxyalkyl)기, 아미노알킬(aminoalkyl)기, 알콕시알킬(alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴(alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질(benzyl)기 (페닐메틸(phenylmethyl), PhCH_2 -), 벤즈히드릴(benzhydryl)기 (Ph_2CH -), 트리틸(trityl)기 (트리페닐메틸(triphenylmethyl), Ph_3C -), 페닐에틸(phenylethyl, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 스티릴(styryl)기 ($\text{PhCH}=\text{CH}$ -), 또는 신나밀(cinnamyl)기 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_2$ -)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0106] 예를 들어, 상기 알킬기는 치환 또는 비치환된, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼(linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며, 예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0107] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 RNH_3 양이온의 R은 C_{1-6} 알킬기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0108] 예를 들어, 상기 X는 1 개의 할라이드 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0109] 예를 들어, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4$ -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기(CH_3 -)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0110] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, A, R, M, 및 X는 앞서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다. 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납

(PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄 (MAI; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI; $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$)인 경우, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 화학식 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 로서 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 단일 단계 또는 두 단계 스핀-코팅하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0111] 예를 들어, 상기 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 전구체들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 양자성 용매 및/또는 비양자성 용매를 포함할 수 있으며, 그의 구체적인 예로서, DMSO, γ -부티로락톤, 아세톤 (acetone), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아마이드 (dimethyl formamide), 헥사메틸포스포아마이드 (hexamethylphosphoamide), 메톡시프로판나이트릴 (methoxypropane nitrile), N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone), 디에틸에테르 (diethyl ether), 클로로폼 (chloroform), 클로로벤젠 (chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 DMSO 및 γ -부티로락톤의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0112] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0113] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0114] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 광활성층으로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0115] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 n 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성, 특히 주변 환경의 수분(습기)에 대한 안정성이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0116] 예를 들어, 상기 n 의 값을 10 이상의 정수, 예를 들어, 10 내지 100의 정수로 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 3 차원과 2 차원 사이로 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절 또는 향상되어 상기 태양전지의 성능이 조절되거나 향상될 수 있다.

[0117] 예를 들어, 2 차원 또는 3 차원 유기 하이브리드 페로브스카이트 필름을 포함하는 태양전지에 비하여, 상기 n 을 10 내지 100의 정수로 조절됨으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 안정성이 조절 또는 향상되어 상기 태양전지의 성능이 조절되거나 향상될 수 있다. 참고로, 상기 n 이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n 이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.

[0118] 예를 들어, 상기 n 은 10 내지 100의 정수, 10 내지 90의 정수, 10 내지 80의 정수, 10 내지 70의 정수, 10 내지 60의 정수, 10 내지 50의 정수, 10 내지 40의 정수, 10 내지 30의 정수, 10 내지 20의 정수, 20 내지 100의 정수, 20 내지 90의 정수, 20 내지 80의 정수, 20 내지 70의 정수, 20 내지 60의 정수, 20 내지 50의 정수, 20 내지 40의 정수, 20 내지 30의 정수, 30 내지 100의 정수, 30 내지 90의 정수, 30 내지 80의 정수, 30 내지 70의 정수, 30 내지 60의 정수, 30 내지 50의 정수, 30 내지 40의 정수, 40 내지 100의 정수, 40 내지 90의 정수, 40 내지 80의 정수, 40 내지 70의 정수, 40 내지 60의 정수, 또는 40 내지 50의 정수일 수 있다.

[0119] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 단위 셀의 n 값을 상기 범위로 조절하여 상기 태양전지의 AM1.5 PCE 15.3%의 최고 인증 효율을 달성할 수 있으며, 주변 환경에 포함된 수분에 대한 안정성도 향상될 수 있어 상기 태양전지의 효율의 현저한 감소없이 그 효율을 유지할 수 있다. 예를 들어, 상기 태양전지는 약 1 개월 이상 또는 2 개월 이상 효율의 현저한 감소없이 그 효율을 유지할 수 있다.

[0120] 페로브스카이트 재료는 주변 작동 조건 하에서 장기 안정성이 부족하다. 이것은 이론적 연구에 의하면 MAPbI_3 의 낮은 형성 에너지에 기인한다. 이러한 도전은 디바이스 안정성을 향상시키기 위한 노력을 자극했으며, 이러한 방향의 진전은 새로운 디바이스 아키텍처를 개발함으로써 이루어졌다.

- [0121] 본원에서는, 대신 활성 물질 자체의 안정성에 초점을 맞춘다. 본 발명자들은 이론과 실험을 사용하여 종래의 MAPbI₃의 불안정성의 기원을 조사하고 상기 재료 시스템의 다양한 물리 화학을 이용하여 저차원 하이브리드 유기-무기 결정 박막을 형성하는 향상된 페로브스카이트를 제안하고 제조한다. 2 차원 층상 페로브스카이트의 이전 보고는 MA 자리에 벌기한 유기 분자를 사용하여 향상된 안정을 나타내었지만, 열악한 광전 성능을 나타내었다. 이러한 이전의 보고는 낮은 흡수 계수와 열악한 캐리어 수송으로 인해 PCE가 5% 미만으로 나타났으며, 이로 인해 추가 적용이 어렵다.
- [0122] 이에, 본원에서, 2D 및 3D 재료 사이의 간격을 지속적으로 연결하는, 유기적 혼합에 의하여 차원-조절된 준-2 차원 페로브스카이트 (quasi-2D perovskite) 박막의 플랫폼을 개발하고 조사한다. 본 발명자들은, 준-2 차원 패밀리의 재료들이 2D 페로브스카이트의 안정성과 3D 페로브스카이트의 장거리 광캐리어 확산을 포함한 우수한 광전자 파라미터를 조합하는 것을 발견하였다. 본 발명자들의 접근법은 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트의 물리 및 광전자 특성에 대한 상호 보완적인 연구가 화학적으로 안정하고 고효율인 광전지 디바이스를 설계하고 제조하기 위한 최적화된 조건을 식별 할 수 있게 해주는 한편, 종래의 MAPbI₃에서 불안정성의 기원을 밝혀내기 위한 계산 방법을 이용한다.
- [0123] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 태양 전지는 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 광활성층으로서 포함하는 디바이스로서, 본 기술분야에 공지된 임의의 구조 및 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 태양전지를 평면형 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0124] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 태양전지는, 전도성 투명 기재를 포함하는 제 1 전극; 상기 제 1 전극에 형성된 재결합 방지층; 상기 재결합 방지층에 형성된 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 필름을 포함하는 광흡수층; 상기 광흡수층 상에 형성된 정공전달층 (HTM); 및, 상기 정공전달층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0125] 예를 들어, 상기 태양전지는 두 개의 전극, 즉, 제 1 전극과 제 2 전극이 서로 면 접합된 샌드위치 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 전극은 작업 전극 (working electrode) 또는 반도체 전극 또는 광전극으로서 표현될 수 있으며, 상기 제 2 전극은 상대 전극 (counter electrode)으로서 표현될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0126] 예를 들어, 상기 전도성 투명기재는 인듐 틴 옥사이드 (ITO), 플루오린 틴 옥사이드 (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 주석계 산화물, 산화아연, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유리 기재 또는 플라스틱 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 기재는 전도성 및 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라스틱 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 투명 기재는 3 족 금속, 예를 들어, Al, Ga, In, Ti, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속으로 도핑되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0127] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재결합 방지층은 다공성 금속 산화물 입자층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 유기 반도체, 무기 반도체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 재결합 방지층은 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, TiSrO₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0128] 예를 들어, 상기 정공전달층(HTM)은 단분자 정공전달 물질 또는 고분자 정공전달 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 단분자 정공전달 물질로서 스피로-MeOTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene]를 사용할 수 있고, 상기 고분자 정공전달 물질로서 P3HT [poly(3-hexylthiophene)], PTAA (polytriarylamine), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 또는 polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 정공전달층 (HTM)은 도핑 물질로서 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 도펀트를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 정공전달 물질로서, 스피로-MeOTAD, Li-TFSI[Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt], 및 t-BP(4-tert-

Butylpyridine)의 혼합 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0129] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 정공전달층 (HTM)과 관련하여, 상기 페로브스카이트 나노와이어들 사이의 빈 공간을 채우며 상기 정공전달층 (HTM)이 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0130] 예를 들어, 상기 제 2 전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 안정성인 높은 금속인 금(Au)을 상기 제 2 전극으로서 사용함으로써, 본원의 페로브스카이트 태양전지의 장기 안정성을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0132] 본원의 제 4 측면은, 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 하기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀을 형성하는 것을 포함하는, 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공한다:
- [0133] [화학식 1]
- [0134] $(ANH_3)_2(RNH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$;
- [0135] 상기 MX_2 , RNH_3X , ANH_3X , 및 상기 식에서, A는 아릴-알킬기를 포함하고, R은 알킬기를 포함하고, M은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, X는 할라이드 음이온을 포함하고, n은 2 이상의 정수이다.
- [0136] 예를 들어, 상기 화학식 1에 의해 표시되는 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트는 결정성을 가지는 것으로서, 결정 입자, 특히 나노입자 결정으로서 존재할 수 있다.
- [0137] 본원의 제 4 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0138] 예를 들어, 상기 ANH_3 양이온의 A는 아릴-알킬기로서, 이는 아릴기가 치환기로서 하나 이상의 알킬기를 보유하는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 치환 또는 비치환된 C_{6-30} 아릴, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{6-10} 아릴을 포함하는 것일 수 있으며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대 (공명)하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴은 페닐기, 톨루릴기, 나프탈레닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 비페닐레닐기, 페날레닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 플로란세닐기, 벤조플로란세닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 알킬 치환기는 치환되거나 비치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 아릴-알킬기는 치환기로서 1 개, 2 개, 또는 3 개의 알킬기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0139] 예를 들어, 상기 아릴-알킬기의 아릴 부분의 고리형 원자들은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 헤테로아릴기로서 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기는 치환된 또는 비치환된 단일 (mono)- 또는 이중사이클릭 (bicyclic) 복소고리 방향족 (heteroaromatic) 그룹이며, 상기 방향족 그룹은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자들을 포함하는 고리형 부분에 6 개 내지 10 개의 원자들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 5- 또는 6-부분으로 갈라진 고리로서, O, S, N, P, Se 및 Si로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자 (heteroatom)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 헤테로원자는 1 개, 2 개, 또는 3 개 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 피리딜 (pyridyl)기, 피라진일 (pyrazinyl)기, 피리미딘일 (pyrimidinyl)기, 피리다지닐 (pyridazinyl)기, 후라닐 (furanlyl)기, 티에닐 (thienyl)기, 피라졸리디닐 (pyrazolidinyl)기, 피롤릴 (pyrrolyl)기, 옥사졸릴 (oxazolyl)기, 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl)기, 이소옥사졸

릴 (isoxazoly)기, 싸이아디아졸릴 (thiadiazoly)기, 싸이아졸릴 (thiazoly)기, 이소싸이아졸릴 (isothiazoly)기, 이미다졸릴 (imidazoly)기, 피라졸릴 (pyrazoly)기, 퀴놀릴 (quinoly)기, 및 이소퀴놀릴 (isoquinoly)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0140] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ANH_3 양이온의 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기로서, 페닐메틸, 페닐에틸, 페틸프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실 또는 이들의 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0141] 예를 들어, 상기 RNH_3 양이온의 R은 알킬기로서, 치환되거나 또는 치환되지 않은 탄소 수 1 내지 24, 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 5, 또는 1 내지 3인 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호 교환하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로 (예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬 (예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬싸이오, 히드록시, 카르복시 [$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$], 알킬옥시카르보닐 [$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$], 알킬카르보닐옥시 [$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$], 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일 [$-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$], 우레아 [$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$] 및 싸이올 ($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 알킬기는, 탄소수가 1 내지 10인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 또는 데실(decyl)기일 수 있고, 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 헥실기일 수 있으며, 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기, 즉, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, t-부틸기, s-부틸기, 또는 n-부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0142] 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 치환기는 다음으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: 치환되거나 치환되지 않은 탄소수가 1 내지 20인 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 시아노(cyano)기, 아미노기, 탄소수가 1 내지 10인 알킬아미노(alkylamino)기, 탄소수가 1 내지 10인 디(di)알킬아미노기, 아릴아미노(arylamino)기, 디아릴아미노(diarylamino)기, 아릴알킬아미노(arylalkylamino)기, 아미노(amino)기, 아마이드(amide)기, 하이드록시(hydroxy)기, 옥소(oxo)기, 할로(halo)기, 카르복시(carboxy)기, 에스테르(ester)기, 아실(acyl)기, 아실옥시(acyloxy)기, 탄소수가 1 내지 20인 알콕시(alkoxy)기, 아릴옥시(aryloxy)기, 할로알킬(haloalkyl)기, 술폰산(sulfonic acid)기, 술폰(sulfhydryl)기 (즉, 싸이올(thiol), $-\text{SH}$), 탄소수가 1 내지 10인 알킬싸이오(alkylthio)기, 아릴싸이오(arylthio)기, 술폰닐(sulfonyl)기, 인산(phosphoric acid)기, 인산염 에스테르(phosphate ester)기, 포스폰산(phosphonic acid)기, 및 포스포네이트 에스테르(phosphonate ester)기. 예를 들어, 치환된 알킬기는, 할로젠알킬기, 하이드록시알킬(hydroxyalkyl)기, 아미노알킬(aminoalkyl)기, 알콕시알킬(alkoxyalkyl)기, 또는 알크아릴(alkaryl)기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알크아릴기는 치환된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기에 속하는 것으로서, 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 경우를 의미하는 것이다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 수소 원자를 치환하는 아릴기는, 벤질(benzyl)기 (페닐메틸(phenylmethyl), PhCH_2-), 벤즈히드릴(benzhydryl)기 ($\text{Ph}_2\text{CH}-$), 트리틸(trityl)기 (트리페닐메틸(triphenylmethyl), $\text{Ph}_3\text{C}-$), 페닐에틸(phenylethyl, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 스티릴(styryl)기 ($\text{PhCH}=\text{CH}-$), 또는 신나밀(cinnamyl)기 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_2-$)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기가 치환되는 경우, 상기 알킬기를 치환하는 치환기는 1 개, 2 개, 또는 3 개일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0143] 예를 들어, 상기 알킬기는 치환 또는 비치환된, 선형 또는 분지형 사슬 포화 라디칼(linear or branched chain saturated radical)일 수 있으며, 그것은 종종 치환되거나 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으며, 예를 들어, 치환되지 않은 선형 사슬 포화 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원에서 사용된 탄소수가 1 내지 20인 알킬기는, 치환되거나 치환되지 않은, 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0144] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 RNH_3 양이온의 R은 C_{1-6} 알킬기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또

는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0145] 예를 들어, 상기 X는 1 개의 할라이드 음이온으로서, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0146] 상기 n은 2 이상의 정수로서, 예를 들어, 2 내지 100의 정수, 2 내지 90의 정수, 2 내지 70의 정수, 2 내지 60의 정수, 2 내지 50의 정수, 2 내지 40의 정수, 2 내지 30의 정수, 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 7의 정수, 또는 3 내지 5의 정수 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 n이 1인 경우, 이는 2 차원 페로브스카이트 필름이고, 상기 n이 ∞ 인 경우, 이는 3 차원 페로브스카이트 필름이다.
- [0147] 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납 (PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄 (MAI; CH_3NH_3I)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI; $C_6H_5C_2H_4NH_3I$)인 경우, 상기 화학식 1은 화학식 $(C_8H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 로서 구체화 될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0148] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 용매 중 MX_2 , RNH_3X 및 ANH_3X 을 포함하는 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액을 기재 상에 코팅하여 형성되는 것으로서, 예를 들어, 상기 MX_2 가 요오드화 납 (PbI_2)이고, 상기 RNH_3X 가 요오드화 메틸암모늄 (MAI; CH_3NH_3I)이며, 상기 ANH_3X 가 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI; $C_6H_5C_2H_4NH_3I$)인 경우, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 화학식 $(C_8H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 로서 표시되는 준-2차원 페로브스카이트 단위 셀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0149] 예를 들어, 상기 용매는 1 종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 전구체들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매는 양자성 용매 및/또는 비양자성 용매를 포함할 수 있으며, 그의 구체적인 예로서, DMSO, γ -부티로락톤아세톤 (acetone), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아마이드 (dimethyl formamide), 헥사메틸포스포아마이드 (hexamethylphosphoamide), 메톡시프로판나이트릴 (methoxypropane nitrile), N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone), 디에틸에테르 (diethyl ether), 클로로폼 (chloroform), 클로로벤젠 (chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 DMSO 및 γ -부티로락톤의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0150] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 페닐- C_{1-6} 알킬기이고, 상기 R은 C_{1-6} 알킬기이고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하고, 상기 X는 요오드 음이온이고, 상기 n은 2 내지 20또는 3 내지 20의 정수일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A는 페닐에틸기 ($C_6H_5C_2H_4-$)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 R은 메틸기 (CH_3-)를 포함하는 것일 수 있고, 상기 M은 Pb^{2+} 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 X는 요오드 음이온일 수 있으며, 이 경우 상기 [화학식 1]은 구체적인 화학식 $(C_8H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0151] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 n은 2 내지 20의 정수, 2 내지 15의 정수, 2 내지 12의 정수, 2 내지 10의 정수, 2 내지 9의 정수, 2 내지 8의 정수, 2 내지 7의 정수, 2 내지 6의 정수, 2 내지 5의 정수, 3 내지 20의 정수, 3 내지 15의 정수, 3 내지 12의 정수, 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수이다. 예를 들어, 상기 n은 3 내지 10의 정수, 3 내지 9의 정수, 3 내지 8의 정수, 3 내지 7의 정수, 3 내지 6의 정수, 또는 3 내지 5의 정수를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 3, 4, 5, 6 또는 7일 수 있다.
- [0152] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀이 하나 이상 포함되어 있는 것일 수 있다.
- [0153] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 표면-말단에 상기 ANH_3 양이온이 결합되어 있고, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 벌크에 상기 RNH_3 양이온이 혼입되어 있는 것일 수 있다.
- [0154] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 전구체 용액 중에 포함되는 ANH_3X 와 RNH_3X 의 몰 비

율을 조절함으로써 상기 n의 값을 조절하는 것에 의하여 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절되는 것일 수 있다.

[0155] 예를 들어, 상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절되어 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절될 수 있다.

[0156] 예를 들어, 상기 n의 값을 조절함으로써 상기 준-2 차원 페로브스카이트 단위 셀의 차원이 조절될 수 있고, 이에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절 내지 향상될 수 있다.

[0157] 예를 들어, 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 두께에 따라 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광 루미네선스 효율이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0159] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0161] [실시예]

[0162] 실시예 1: 준-2차 페로브스카이트 필름을 포함하는 발광 디바이스

[0163] 1. 제조 방법

[0164] (1) 페로브스카이트 필름들의 제조

[0165] 상이한 차원의 페로브스카이트 $[(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}]$ 용액들은, 70℃에서 1 시간 동안 지속적인 교반 하에, 요오드화 납 (PbI_2), 요오드화 메틸암모늄 (MAI) 및 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI)을 DMSO/ γ -부티로락톤 (1:1, 부피비) 혼합물에 화학량론적 양들로 용해시킴으로서 제조되었다. 이후, 상기 결과물 용액은 PTFE 필터 (0.2 μm)를 통해 여과되었다. 상기 결과물 용액은 1000 rpm에서 10 초 및 5000 rpm에서 60 초의 연속적인 2-단계 과정을 통해 기재 상에 스핀-코팅되었다. 상기 2 번째 스핀 스텝 동안, 100 μL 의 클로로벤젠이 상기 기재 상에 첨가되었다. 이후, 상기 결과물 필름들이 70℃에서 10 분 동안 어닐링 되어 결정화를 향상시켰다.

[0166] (2) LED 제조

[0167] TiO_2 층이 원자층 증착법 (ALD; Cambridge Savannah S100 ALD system)을 통해 150℃에서 산소 플라즈마 처리된 패터화된 ITO 유리 상에 증착되었다. 이후, 약 10 nm TiO_2 필름들이 TiCl_4 수용액 (40 mM)들을 이용하여 추가적으로 처리되었다. 상이한 페로브스카이트들 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}]$ 전구체 용액들의 시리즈들이 앞서 설명된 1-단계 용매 설계 방법을 통해 TiO_2 상에 스핀-코팅되었다. 정공 주입 고분자인 폴리(9,9'-다이옥틸플로렌스)는 클로로벤젠 용액 (10 mg/mL)에 용해되었고 3000 rpm 60 초에서 상기 페로브스카이트 층 상에 스핀-코팅되었다. MoO_3 (10 nm) 및 금 (100 nm) 컨택트 (contact)들이 각각 열적 증발 및 전자-빔 증착을 이용하여 증착되었다. 각각의 ITO 기재 (2.5 cm $\times$ 2.5 cm)는 각각 0.0614 cm^2 의 면적을 가지는 8 개의 디바이스로 패터닝 되었다.

[0169] 2. 측정 방법

[0170] (1) AFM 측정

[0171] 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 페로브스카이트 필름들의 표면 형태는 공기 중에서 ScanAsyst를 이용하여 측정되었다. 사용된 캔틸레버 (cantilever)는 약 0.4 N/m의 스프링 상수를 가지는 질소 레버 상의 실리콘 팁인 Scanasyst-공기이다. 샘플들은 동일한 스핀-코팅 조건들 하에서 공기 중에서 상기 디바이스들로서 제조되었다.

[0172] (2) XPS 측정

[0173] XPS 측정은, 300 μm 의 스폿 크기, 75 eV의 패스 에너지, 및 0.05 eV의 에너지 스텝들이 구비된 Thermo Scientific K-Alpha system에서 수행되었다. 모든 데이터들은 상이한 샘플들 간의 비교 목적을 위하여 납 (Pb)

강도에 따라 정규화되었다.

[0174] (3) UPS 측정

[0175] UPS 특성 분석은 5×10^{-9} mbar 이하의 기저 압력을 가지는 초고진공 챔버 (UHV)에서 수행되었다. 광자 라인 폭은 약 250 meV이고 최소 스팟 크기는 약 1 mm이다. 정상적인 방출 수준에서 스펙트럼들을 획득하기 위해 He I 광자들 (21.2 eV)이 사용되었다. 광전자들은 7 채널 MCD 검출기를 가지는 SPHERA U7 반구형 에너지 분석기를 이용하여 Constant Analyzer Energy (CAE) 모드에서 수집되었다. 10 meV 정밀도를 나타내는 결합 에너지 값들은 전체 에너지 해상도에 따라 가장 가까운 100 meV 값으로 반올림되어야 한다.

[0176] (4) PL 및 EL 측정

[0177] 광 루미네선스 (PL)는 단일 격자 및 Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) 검출기가 장착된 Horiba Fluorolog system을 이용하여 기록되었다. 정상-상태 PL 및 PL 여기 (PLE) 측정들을 위하여, 상기 여기 소스는 단색화된 (monochromated) 크세논 (Xe) 램프이다. 시간-분해 PL을 위하여, 본원에서는 자외선 레이저 다이오드 ($\lambda = 375$ nm)를 사용하였다; 상기 장치 반응 함수로부터 결정된 전체 시간 분해는 $t \approx 0.13$ ns이다. 2 차원 시간/파장 PL 지도들은, 약 1nm의 분광기 해상도로, 상이한 파장들에서 개별적인 시간-분해 PL 자취들의 시리즈들을 수집함으로써 측정되었다. PLQY를 계산하기 위한 표준 공개 방법이 안구 섬유 다발들을 가지는 Fluorolog system에 연결된 Quanta-Phi 통합 구를 이용하여 실행되었다. 모든 양자 효율 측정들을 위하여, 하기 셋팅들이 이용되었다: 440 nm의 여기 파장, 여기 슬릿 및 방출 슬릿 각각을 위한 10 nm 및 5 nm의 밴드 패스 값들, 1 nm의 스텝 증분 (step increments), 0.5 초/데이터 포인트의 적분 시간들. 이러한 셋팅들이 보증한 스펙트럼들은 높은 S/N비 (신호 대 잡음 비율)을 가졌으며, 1 mW/cm^2 내지 30 mW/cm^2 의 범위 내의 여기 강도를 제공하였다. 여기 및 방출 스펙트럼들은, 직접적으로 상기 표준 방법에 따른 상기 여기 빔 경로, 상기 빔 경로로부터 나온 상기 샘플 오프셋, 및 상기 빈 구에서 상기 샘플의 상이한 경우들에 대해 수집되었다. 공지된 투과율을 가지는 검정된 중성 농도 필터가 상기 여기 강도 측정을 위한 상기 통합된 구 뒤에 장착되었다. 상기 검출기 및 통합된 구는 뉴포트 백색광원과 함께 스펙트럼 변화를 위해 검정되었다. 강도-의존적 광 루미네선스 측정들을 위하여, Fluorolog 단색화 장치 상의 슬릿 너비가 다양화 되었고, 입사 강도가 Ophir LasterStar Dual Channel Power 및 에너지 미터 및 상기 단색화 장치에 대한 공지된 분산 연계들에 의한 측정들을 통해 알려졌다. 전계 발광은 Keithley 2410 Source Meter를 이용하여 순방향 바이어스들의 범위를 적용함으로써 측정되었다. 방출된 빛들은 렌즈를 통해 수집되고 집중되었으며 광학 섬유를 이용하여 가시 분광광도계 (Ocean Optics USB 2000+)에 연결되었다.

[0178] (5) 순간 흡수 측정

[0179] 펄스 초 레이저 펄스들은 5 kHz 반복률에서 재생적으로 증폭된 Yb:KGW 레이저를 이용하여 생성되었다 (Light Conversion, Pharos). 상기 펄프 펄스는, 400 nm 빛에 대해 선택된 상기 신호 펄스의 제 2 고조파와 함께, 광학적 파라메트릭 증폭기 (Light Conversion, Orpheus)를 통해 1030 nm 중추 부분을 통과함으로써 발생되었다. 상기 펄프 펄스 및 프로브 (중추) 모두 광학적 벤치 (Ultrafast, Helios) 쪽으로 배향되었고, 여기에서 백색-광 연속체가 사파이어 결정을 통해 1030 nm 중추에 포커싱 됨으로써 발생되었다. 시간 지연 (시간 분해 약 350 fs)은, 시간 단계들의 기하급수적인 증가와 함께, 상기 프로브 펄스를 광학적으로 지연시킴으로써 조정되었다. 초퍼는 다른 모든 펄프 펄스를 막기 위해 사용되었으며, 각각의 프로브 펄스는 그래이팅 분광기 (Ultrafast, Helios)에 의한 분산 이후에 CCD (charge-coupled device; 전하-커플링 디바이스)에 의해 측정되었다. 샘플들은 유리 기재 상에 준비되었으며 측정 동안 1 mm/s에서 분석되었다. 펄프 플루언스들은 $4 \mu\text{J/cm}^2$ 에서 유지되었다. 동역학 자취들은 상기 장치 반응의 콘볼루션 및 기하급수적 감쇠들의 합계에 맞추어졌다. 제로 타임은 상기 프로브의 울림에 대해 설명하기 위하여 파장에 따라 다양화되는 것이 허용되었다.

[0181] 3. 분석 및 계산 방법

[0182] (1) LED 특성 분석

[0183] 전류 밀도-전압 (J-V) 특성들은 컴퓨터-컨트롤 되는 Keithley 2400 Source Meter를 이용하여 모니터링 되었다. ITO를 통한 프론트 페이스 EL 파워 출력은 컴퓨터-간접된 Newport Multi-Function Optical Meter와 함께 검정된 Ophir PD300-3W 실리콘 포토다이오드 (활성 면적: 1 cm^2)를 이용하여 측정되었다. 상기 포토다이오드의 활

성 면적은 방출 픽셀에 맞추어 조정되며 상기 2 개 사이의 격막은 상기 유리 기재로부터의 도파된 (waveguided) EL의 수집을 방지한다. 상기 측정들은 질소 대기 하에서 및 I-V 측정들과 병행하여 수행되었다. 램버시안 프로파일 (Lambertian profile)이 EQE 및 총 복사휘도를 계산하기 위해 사용되었다. 상기 피크 EQE는 방출된 광자들의 수 대비 주입된 전자들의 수로서 결정되었다. 상기 측정은 효율적인 OLED 디바이스들을 이용하여 검정되었다. 상기 디바이스들은 2 개의 독립적인 실험실에서 측정되어 왔다. 최소 30 개의 디바이스들이 각각의 샘플 유형을 위해 테스트 되었다.

[0184] (2) EQE 계산

[0185] EQE는 단위 시간 당 방출된 광자들의 수 대비 주입된 전자들의 수의 비율로서 결정되었다:

$$EQE(V) [\%] = \frac{N_{phot}(V)E}{I(V)} * g * 100$$

[0187] 여기에서, (V)는 적용된 바이어스 V에서 상기 디바이스를 통과하는 전류이다.

[0188] 여기에서, $N_{phot}(V)$ 는 상기 포토다이오드에 의해 수집된 방출된 광자들의 수를 나타내며, 기하학적 요소인 g는 램버시안 (Lambertian)에 의해 추정되고, 상기 포토다이오드 $\Omega = \pi/g$ 에 의해 정해진 상기 EL 프로파일의 고체 각도로서:

$$g = \frac{a^2 + L^2}{a^2}$$

[0190] a는 상기 포토다이오드의 상기 활성 면적의 지름이고; L은 상기 방출 픽셀 및 상기 활성 면적 사이의 거리를 나타내며; $N_{phot}(V)$ 는 각각의 바이어스에서 측정된 EL에 대응하여 상기 포토다이오드의 광전류(I_{ph})로부터 계산되며, 이는 상기 파장이 상기 포토다이오드의 반응성인 $R(\lambda)$ 에 의존적임을 설명해주는 것이다.

[0191] (3) 복사휘도 계산

[0192] 방출된 파워 PEL는 하기로서 표현될 수 있고,

$$P_{EL} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} EL(\lambda)' \cdot \frac{hc}{\lambda} d\lambda$$

[0194] 여기에서 복사휘도는 하기와 같으며,

$$L(V) = \frac{P_{EL}(V)}{A \cdot \Omega}$$

[0196] 여기에서 A는 픽셀의 상기 활성 면적이다.

[0197] (4) 엑시톤 결합 에너지의 결정

[0198] 엑시톤 결합 에너지 결정을 위한 본 방법은 광 발생된 엑시톤들의 수적 감소가 상기 열적 해리 및 방사 자발적 방출 과정들에 의해 우세하다고 가정될 때만 사용될 수 있다.

[0199] 상기 엑시톤 결합 에너지 (E_B)는 온도-의존적 광 루미네선스 (PL) 측정으로부터 도출되었다. 본원에서는 엑시톤의 소멸들로부터 측정된 PL이 발생하고 PL 강도의 감소는 오직 고온에서의 엑시톤들의 열적 분리 비율이 증가되었기 때문인 것으로 추정한다. 이후, 온도에 따른 상기 통합된 PL 강도는 아레니우스 방정식을 통해 맞춰질 수 있다:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{(-E_B/k_B T)}}$$

[0201] 여기에서, I_0 는 저온 통합된 PL 강도이고, k_B 는 볼츠만 상수이다.

[0202] 온도-의존성 PL 측정들을 위하여, 상기 샘플은 진공 하에서 액체 헬륨 크라이오스탯 (cryostat) 내에서 유지되었다. 상기 온도는 온도 조절기를 이용하여 300K 내지 40K에서 수집되었다. 상기 여기 소스로서 521nm 아르곤-철 레이저 라인에 기반한 홈-빌트 형광이 사용되었다. 상기 PL 강도는 상기 샘플 상에서 동일한 공간적 위치

에서 20K의 온도 단계들에서 측정되었다. 상기 온도는 각각의 데이터 포인트에 대해 상기 측정 이전에 10 분 동안 안정화되었다.

4. 결과 분석

(1) 준-2 차원 페로브스카이트의 구조 및 광 루미네선스 (도 1 관련)

본 실시예에서는, 고체-상태 물질에서 평균 차원적으로-조절된 페로브스카이트를 형성하는, 층들의 평균 개수 $\langle n \rangle$ 을 증가시키는 것이 양자 수율을 향상시키기 위한 수단으로서 이용될 수 있는지 여부를 알아보고자 하였다. 이와 관련하여, 본원의 도 1은 본 실시예에 따라 제조된 준-2 차원 페로브스카이트의 단일 셀 구조, 전자 밴드 구조, 및 광 루미네선스 특성들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 1a는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원의 $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 페로브스카이트들의 단일 셀 구조로서, 2 차원 ($n = 1$)으로부터 3 차원 ($n = \infty$)으로의 차원 변화를 나타낸 것이다. 또한, 도 1b는 ITO, TiO_2 , MoO_3 , 및 금 전극의 밴드 구조에 결합된, 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 전자 밴드 구조이다. 또한, 도 1c는 낮은 여기 강도 (6 mW/cm^2)에서, 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에 대한 광 루미네선스 양자 수율 (PLQY)을 나타낸 것이다. 또한, 도 1d는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 증가된 여기 강도에 따른 PLQY의 변화를 나타낸 것으로서, 상기 데이터는 2 차원 및 3 차원 페로브스카이트들과 비교하여 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 PLQY의 더욱 급격하고 더욱 초기의 (더 낮은 역치 강도) 증가를 보여주는 것이다.

도 1a에서 확인되는 바와 같이, $\langle n \rangle$ 은 층 내에서 PbI_6 의 단층 시트들의 개수와 동일하다. 엑시톤 결합 에너지 E_b 및 이러한 다층의 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트들 ($\langle n \rangle > 1$)의 밴드갭 모두 2 차원 페로브스카이트들 ($n = 1$)의 그것들에 비해 낮았으며, 이는 층들의 개수가 증가됨에 따라 약화되는 양자 제한 (quantum confinement)으로부터 예상된 것과 일치하였다.

본 실시예에서는 벌크 형태의 양이온 페닐에틸암모늄 ($\text{PEA} = \text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3$)을 혼입시킴으로써 다층의 준-2 차원 (quasi-2D) 페로브스카이트 화합물들을 합성하였다. 구체적으로는, 앞서 실시예 1에 상술한 바와 같이, PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 및 PEAI 간의 화학량론적인 반응 및 이어지는 1-단계 스핀 캐스팅을 통해 의도된 준-2 차원 페로브스카이트 필름들을 수득하였다. PEA 는 거대 이온 반경을 가지며 이는 모서리-공유 할로젠화 납 정팔면체 (octahedral) 3 차원 프레임워크로 고정되지 않는다; 따라서 이는 3 차원 페로브스카이트 구조가 층들로 분리되는 것을 야기한다. 준-2 차원 페로브스카이트들의 각각의 단일 셀의 두께는 추가적인 CH_3NH_3 양이온들의 혼입을 통해 확장될 것이다 (도 1a). 이와 같은 방식으로, 본 실시예에서는 요오드화 메틸암모늄 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)의 요오드화 페닐에틸암모늄 (PEAI)에 대한 비율을 조절함으로써 차원 조절을 달성하였다. 이는, PbI_6 의 $\langle n \rangle$ 시트들을 포함하는 평균 그레인들과 함께, 조성식 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 을 가지는 그레인들을 수득한다.

X-선 회절법 (XRD)이 3 차원으로부터 준-2 차원 페로브스카이트로의 구조적 변화를 모니터링 하기 위해 사용되었다. 박막 XRD 패턴들은 샘플들 간에 큰 차이들이 없음을 나타내었으며, 이는 각 샘플에서 결정자들 (crystallites)의 우세 배향과 일치하는 것이었다. 따라서, 본 실시예에서는 저각도 브래그 반사 (Bragg reflection)를 시도하였으며, 이는 이들의 확장된 단일 셀을 갖는 적층된 페로브스카이트들을 입증할 수 있을 것으로 기대되었다. 본 실시예에서는 각 필름들로부터 파우더를 형성하였으며, 이로써 우세 배향을 방해하였고, 배향되지 않은 준-2 차원 대비 3 차원 샘플들의 XRD 패턴들에서 주목할만한 차이를 발견하였다. 준-2 차원 페로브스카이트들의 경우, 저각도 ($2\theta < 10^\circ$)들에서 브래그 반사들의 시리즈들이 관찰되었으며, 이는 상기 단일 셀의 수직 성장을 나타내는 것이고, 요오드화 납 $\langle n \rangle$ -층 페로브스카이트 시트들을 나타내는 것이다 {Quan, L. et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. J. Am. Chem. Soc. 138, 2649-2655 (2016)}. X-선 광전자 분광법 (XPS)은 준-2 차원 페로브스카이트 필름들의 표면 상에 존재하는 화학량론을 결정하기 위해 사용되었다. 요오드 3d 및 질소 1s의 XPS 코어 레벨 광방출 스펙트럼들은 $\langle n \rangle$ 값들이 감소됨에 따라 점진적으로 증가되는 I:Pb 및 N:Pb 비율들을 나타내었다. 상기 경향은 상기 전구체들의 외견상 (nominal) 물비와 일치된다.

본 실시예에서는 이러한 준-2 차원 페로브스카이트들의 원자가 대역 최대치 (VBM; valence band maxima)의 위치

를 자외선 광전자 분광법 (UPS)을 이용하여 결정하였다. 이후 전도대 최소치 (CBM; conduction band minima)가 광학적 밴드갭을 차감함으로써 간접적으로 계산되었다. 상기 필름들은 VBM의 유사 값을 나타내었으나 {Miller, E. M. et al. Substrate-controlled band positions in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 22122-22130 (2014)}, CBM은 $\langle n \rangle$ 값들이 감소됨에 따라 점차적으로 증가한다 (도 1b). 상기 현상은 콜로이드 양자점들에서 조절된 양자점 크기 효과에서 관찰된 것과 유사하다.

[0211] 또한, 광 루미네선스 (PL) 스펙트럼들이 차원 조절을 관찰하기 위해 이용되었다. 더 낮은 $\langle n \rangle$ 값의 물질들은 기대대로 더 높은 전자적 밴드갭을 나타낸다. 예상대로, 감소된 차원은 더욱 강화된 유전체 제한으로 인하여 상기 밴드갭 및 E_b 모두의 증가의 결과를 초래한다. 이전의 결과들과 일치하는 E_b 의 상기 경향들은, 상이한 그레인 두께 값들이 실제로 벌크-혼입된 (CH_3NH_3) 대비 표면-말단의 (PEA) 유기 양이온들의 화학량론을 조절하는 것을 통해 달성되었음을 추가적으로 확인시켜 주었다.

[0212] 상이한 페로브스카이트들에서 낮은 여기 강도 (6 mW/cm^2)에서의 $\langle n \rangle$ 의 조절에 따른 PLQY는 도 1c에 요약되어 있다. 3 차원 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 필름들은 낮은 PLQY (= 약 0.2%)를 나타내며, 이는 이전의 보고들에서와 마찬가지로, 본원에서도 트랩-중재된 비방사 재결합의 우세로 인한 것으로 추정한다. 유사하게, 상기 2 차원 페로브스카이트 화합물 PEA_2PbI_4 ($n=1$) 또한 필름들에서 낮은 광 루미네선스를 나타내고 (PLQY < 0.1%), 이 역시 이전의 연구들과 일치하는 것이다.

[0213] 특이하게, $\langle n \rangle=3$ 및 $\langle n \rangle=5$ 인 준-2 차원 페로브스카이트들이 대체로 더욱 강한 광 루미네선스를 나타낸다: 이들 각각의 PLQY 값들은 동일하게 낮은 여기 강도 (6 mW/cm^2) 하에서 10.1% 및 10.6%에 도달하며, 반면 상기 낮은 여기 강도에서 3 차원 물질들의 QY 값은 무시할 수 있을 정도이다. 또한, 본 실시예에서는 상이한 $\langle n \rangle$ 페로브스카이트 필름들에 대한 여기 강도의 함수로서 광 루미네선스 (PL) 강도를 확인하였으며 (도 1d), 여기 강도 영역의 함수로서 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 PLQY에 있어서 더욱 급격하고 더욱 초기의 (더 낮은 역치 강도) 증가를 발견하였다.

[0214] 상기 준-2 차원 페로브스카이트들의 우수한 성능에 대한 가능성 있는 최초의 설명은 광 전하들의 더 큰 엑시톤 특성 (excitonic character)이다. 그러나, 상기 준-2 차원 페로브스카이트들의 상기 PL 방출 스펙트럼 위치는 3 차원 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 물질들의 그것에 근접하게 접근한다. 이는 상기 $\langle n \rangle=3$ 및 $\langle n \rangle=5$ 인 준-2 차원 페로브스카이트 고체들 내의 주된 광-방출 매질 내에서 광 캐리어들의 유사한 자유 (제한되지 않은) 거동을 시사한다.

[0215] (2) 준-2 차원 페로브스카이트의 순간 동역학 (Transient dynamics) (도 2 및 도 3 관련)

[0216] 본 실시예에서는 대조군들 대비 상기 준-2 차원 페로브스카이트들에서의 광 캐리어들의 동역학에 대한 더욱 심도 있는 이해를 추구하였다. 순간 흡수 (TA) 및 시간-분해 광 루미네선스 분광법은 초고속 시간 스케일들에서 캐리어 전달 및 재결합 과정들의 특성 분석을 가능하게 하며, 이에 따라 광 발생된 전하들의 전달 및 재결합 동역학에 대한 관찰을 제공한다. 시간-분해 미분 흡수 스펙트럼들은, 광 여기된 캐리어들 (400 nm 파장, 150 fs 지속 시간, $4 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ 여기 레이저 펄스를 이용하여 발생된 것)이 다양한 상태들에 집중되고 이후 궁극적으로 이러한 상태들로부터 전달되거나 재결합됨에 따라, 경계 흡수 (bandedge absorption)의 순간 블리치 (transient bleach)의 회복을 트랙 (track)한다.

[0217] 이와 관련하여, 도 2는 준-2 차원 페로브스카이트 고체들에서의 캐리어 에너지 전달 (funneling)을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 2a는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들에 대한 정상-상태 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 2b는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 페로브스카이트들에 대한 순간 흡수 (TA) 스펙트럼들로서, 광 여기된 캐리어들이 다양한 상태들에 집중되고 이후 궁극적으로 이러한 상태들로부터 전달되거나 재결합됨에 따라, 밴드엣지 (bandedge) 흡수의 순간 블리치의 회복을 트랙하는 것을 나타낸 것이고 (OD = optical density), 도 2c는 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에서의 캐리어 전달 과정을 나타낸 것이며, 도 2d는 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에서의 캐리어 전달 과정을 나타낸 것이고, 도 2e는 다중-상 페로브스카이트 물질들 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 이 불균일한 에너지 계를 가로질러 에너지를 채널시켜, 캐리어들이 최소-밴드갭 에미터들로 농축되도록 하는 것을 나타낸 것으로서, 도 2e의 화살표는 캐리어 전달 과정을 나타낸다.

[0218] 또한, 도 3은 $\langle n \rangle=3$ 및 $\langle n \rangle=5$ 인 준-2 차원 페로브스카이트에 대한 순간 흡수 및 시간-분해 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 3a는 상이한 시간 스케일들에서 $\langle n \rangle=3$ 인 페로브스카이트에 대한 TA

스펙트럼들에서 상기 4 개의 블리치 피크들의 상대적 강도가 시간에 따라 변화하는 것을 나타낸 것이고, 도 3b는 지연 시간에 따라 구별되는 블리치 선들에 상응하는 선택된 파장들에서 조사된, $\langle n \rangle = 3$ 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 3c는 구별되는 시간 스케일들에서 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 광 루미네선스 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3d는 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 선택된 파장들에서 조사된 광 루미네선스 감쇠 그래프를 나타낸 것으로서, 삽도는 이를 더욱 상세하게 나타낸 것이다: 더 짧은 파장들에서 PL 감쇠는 2차-지수성 거동을 나타내며, 여기에서 신속한 감쇠는 상기 캐리어 에너지 전달 (funneling) 과정으로부터 나온 밴드 내 이완 경로 때문이라고 볼 수 있고, 이와 대조적으로, 상기 최소-밴드갭 종들은 재결합과만 연관된 단일 시간 스케일을 나타낸다. 또한, 도 3e는 상이한 시간 스케일들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3f는 상이한 파장들에서 지연 시간의 함수로서 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들을 나타낸 것이며, 도 3g는 상이한 시간 스케일들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 PL 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 3h는 선택된 파장들에서의 $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트에 대한 시간-분해 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

[0219] 흥미롭게도, 본 실시예에서는 $\langle n \rangle = 3$ 인 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에 대한 TA 스펙트럼들에서 4 개의 구별되는 블리치 피크들 (bleach peaks)을 관찰하였다 (도 2b). 이러한 전이들 (transitions)의 상기 피크 위치들은 정상-상태의 흡수 스펙트럼에서의 피크들과 잘 일치된다. 이러한 결과들은 상기 준-2 차원 페로브스카이트 필름들이 단일-상이 아니고, 오히려 다양한 $\langle n \rangle$ 값들을 나타내는 그레인들의 집합체로 구성되어 있음을 암시한다. 이러한 관찰들은 기대 값인 $\langle n \rangle = 3$ 을 보유하는 전형적인 필름들이 상당 부분 $n = 2, 3, 4$, 및 5인 페로브스카이트 상들을 포함하는 것을 시사하였다. $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트 필름의 정상-상태 PL 스펙트럼이 최소-밴드갭 성분을 반영한다는 사실은 광 여기 전달이 이러한 물질들에서 역할을 하고 있음을 이미 나타낸 것이다. 유사한 현상들이 $\langle n \rangle = 5$ 인 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에서 관찰되었으며, 여기서는 불균일하게-넓어진 블리치 피크가 약 700 nm에서 관찰되었다. 상기 밴드갭은 큰 $\langle n \rangle$ 에 대해 $\langle n \rangle$ -독립성 (점근선; asymptotes)에 도달되며, 이런 이유로 큰- $\langle n \rangle$ 물질들의 경우 피크가 넓어짐에 따라 상기 블리치 피크들은 구별되지 않고 궁극적으로 분해된다.

[0220] $\langle n \rangle = 3$ 인 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에 대한 TA 스펙트럼들은 상기 4 개의 블리치 피크들의 상대적 강도가 구별되는 시간 스케일들에 따라 변화한다는 것을 추가적으로 보여준다. 도 3b는, 지연 시간의 함수로서 구별된 블리치 라인들에 상응하는 선택된 파장들에서 조사된 TA 스펙트럼을 나타낸다.

[0221] 종합해보면, 상기 데이터는 100 fs 내지 100 ps의 시간 스케일에서, 더 높은-에너지 상태들로부터 더 낮은-에너지 상태들로의, 캐스케이드 (cascade)를 암시한다. 약 100 ps 후, 에너지의 상기 하향 에너지 전달 (funneling)은 실질적으로 완결되고, 나머지 동역학은 상기 최저-에너지 포함들에서의 재결합에 상응한다.

[0222] 시간-분해 PL 측정들은 (도 3c) 상기 TA 동역학과 잘 일치된다. 4 개의 상이한 PL 피크들이 여기 직후에 관찰되었다; 그러나, 상기 최소-밴드갭 PL 방출만이 500 ps 지연 후 관찰 가능하였고, 이는 TA로부터 형성된 에너지 전달 (funneling)/캐스케이드 이미지로부터 재확인되었다. 더 짧은 파장들에서의 상기 PL 감쇠는 2차-지수성 (bi-exponential) 거동을 나타내며, 여기에서 상기 신속한 감쇠는 상기 캐리어 에너지 전달 (funneling) 과정으로부터의 밴드 내 이완 (intraband relaxation) 경로 때문이라고 판단되었다. 대조적으로, 상기 최소-밴드갭 종들은 (도 3d) 재결합에만 연관된 단일 시간 스케일을 나타낸다. 본 실시예에서는 $\langle n \rangle = 5$ 인 준-2 차원 페로브스카이트 필름들에서 TA 및 시간 분해 PL 스펙트럼들 모두로부터 유사한 경향들을 관찰하였다 (도 3e, 도 3f, 도 3g, 및 도 3h).

[0223] 여기 동역학의 이러한 연구들이 암시하는 것은, 요약하면, 상기 다중-상의 페로브스카이트 물질들 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{-iPb}_n\text{I}_{3n+1}$ 이 불균일한 에너지 계를 가로질러 에너지를 채널시켜, 캐리어들이 더 작은-밴드갭 에미터들로 농축되도록 한다. 본원에서는 낮은 여기 하에서 상기 높은 PLQY가 달성되는 것으로 상정하고 있으며, 이는 작은 밴드갭 그레인들 내에서 증가된 국지적 여기 강도 때문일 뿐만 아니라 오직 상기 최저-에너지 삽입들 (inclusions) 내부에서 발견된 트랩 상태들의 서브세트 (subset)들만 채워질 필요가 있기 때문이고, 그렇지 않은 경우에는 오직 3 차원 페로브스카이트들에서 더 높은 여기 강도에서만 달성될 수 있다.

[0224] 이후, 본 실시예에서는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 필름 형태를 조사하였다. 우수한 표면 도포율 (coverage)이 모든 준-2 차원 페로브스카이트들에서 수득되었다; 상기 그레인 크기는 $\langle n \rangle$ 이 감소됨에 따라 크게 감소되었다. 이러한 감소는 결정 피닝 (crystal pinning) 동안 PEA이 분자들에 의해 결정 성장이 방해되기 때문일 수 있다. 고 해상도 투과 전자 현미경 (HRTEM)이 이러한 멀티-그레인 페로브스카이트들의 상세한 결정 특징을 연구하기 위해 적용되었다. 상기 HRTEM 이미지들은 상이한 n 값들을 가지는 그레인들

에 지정될 수 있는 특징적인 d -스페이싱을 가지는 격자 프린지들 (lattice fringes)을 국지적으로 나타낸다.

(3) 준-2 차원 페로브스카이트를 포함하는 디바이스 구조 및 성능 (도 4 관련)

본원에서는 향상된-성능의 LED들의 구현을 추구하였다. 이와 관련하여, 도 4는, 본 실시예에 따라 제조된 준-2 차원 페로브스카이트의 전계발광 및 상기 준-2 차원 페로브스카이트를 포함하는 LED 디바이스의 성능에 관한 것으로서, 도 4a는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 전계발광 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 4b는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 상기 디바이스 외부 양자 효율 (EQE)을 요약하고, 요오드화물 (iodide) 기반 3 차원 페로브스카이트 LED에 대한 보고된 최상의 디바이스의 EQE와의 대비 {Wang, J. et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes. Adv. Mater. 27, 2311-2316 (2015)}를 나타낸 것으로서, 30 개 이상의 디바이스들에 기반한, $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트 LED에 대한 평균 EQE는 8.42%였고, 여러 바들은 일부 디바이스들의 표준 편차를 나타낸 것이다. 또한, 도 4c는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 외부 양자 효율 (EQE) 대 전류 밀도 특성들을 나타낸 것이고, 도 4d는 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 준-2 차원 페로브스카이트들의 디바이스 복사휘도 대 전압 특성들을 나타낸 것이다.

구체적으로, 도 4a는 3D 페로브스카이트 뿐만 아니라 $\langle n \rangle = 3, 5, 10, 40$ 인 준-2 차원 페로브스카이트들의 정규화된 (normalized) 전계발광 (EL; electroluminescence) 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 상기 EL 디바이스들은 하기 일련의 층들을 적층함으로써 제조된다: 하부 전극으로서의 인듐 주석 산화물 (ITO), 전자 주입층으로서의 이산화티타늄 (TiO_2)의 박막, 방출층인 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, 정공 주입층인 폴리(9,9'-다이옥틸플로렌스) (F8), 및 상부 전극으로서의 삼산화몰리브덴 (MoO_3)/금(Au). 용매 설계 제조 과정을 이용하여, 본 실시예에서는 고품질의, 극도로-매끄러운 (smooth) 페로브스카이트 층들을 상이한 $\langle n \rangle$ 값들에 대한 핀홀을 없이 달성할 수 있었다.

$\langle n \rangle$ 값에 따른 준-2 차원 전계발광 페로브스카이트 디바이스들의 외부 양자 효율 (EQE)이 추가적으로 연구되었다 (도 4b 및 도 4c). $\langle n \rangle = 5$ 페로브스카이트의 복사휘도 (radiance) 대 전압 특성들은 도 4d에서 확인된다. 광 방출의 분명한 턴온 (turn-on)은 3.8 V에서 관찰될 수 있다. $80 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 의 복사휘도는 7.4 V에서 구동될 때 95 mAcm^{-2} 의 전류에서 달성되었다. 30 개 이상의 디바이스들에 기반한 평균 8.4%의 EQE는 64 mAcm^{-2} 및 6.4 V에서 달성되었고, 이는 램버시안 방출 프로파일 (Lambertian emission profile)에 기반하여 결정되었다. 최고 성능의 디바이스들은 최대 8.8%에 도달한다. 이는 39%의 내부 양자 효율 (IQE)을 부여하며, $\text{IQE} = 2n^2 \text{EQE}$ 로서 계산된다. 본 실시예에서는 IQE 추정 시 유리의 굴절률 ($n=1.5$)을 이용하였으며, 이는 빛이 상기 얇은 페로브스카이트 층으로부터 상기 유리 기재로 등방성으로 방출되기 때문이다.

이러한 결과들은 현재까지 보고된 것들 중 근-적외선 파장들에서 작동되는 가장 효율적이고 가장 밝은 용액-공정의 LED를 나타낸다. 상기 결과들은 이전에 보고된 최상의 근-적외선 페로브스카이트 EL 디바이스들에 비해 피크 EQE가 약 2.4 배 증가되고 피크 복사휘도가 약 3 배 증가된 것을 보여준다. 이들은 최상의 이전 보고들에 비해 약 2.5 배 낮은 전류 밀도 작동 하에서 달성되었다. 상기 EQE는 인가 전압 및 전류 밀도가 증가됨에 따라 급격히 증가하는데, 이는 더 높은 여기 밀도들에서 방사 2분자성 재결합이 우세함을 나타낸다. 흥미롭게도, 본 실시예에서는 페로브스카이트 층 두께가 증가됨에 따라 EQE 및 복사휘도가 증가됨을 관찰하였다. $\langle n \rangle = 5$ 인 페로브스카이트 필름들에서 상기 EQE는 50 nm 필름들에 대한 0.14%로부터 200 nm 필름들에 대한 8.8%까지 증가된 한편, 상기 복사휘도는 $1.2 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 로부터 $80 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 까지 증가된다. 더 두꺼운 필름들에서 향상된 EQE는 필름 두께가 증가됨에 따라 PLQY가 향상되는 경향과 일치하는 것이다. 상이한 필름 두께를 가지는 $\langle n \rangle = 3$ 인 페로브스카이트에 대한 TA 스펙트럼들이 더 얇은 필름들에 비해 더 두꺼운 필름들에서의 더 효율적인 에너지 전달 과정을 추가적으로 확인시켜 주었다. 또한, 더 두꺼운 필름들은 누수 전류들을 현저히 감소시키는 더 우수한 표면 도포율을 제공하였고, 이는 또한 향상된 성능에 기여하는 것이다.

비방사 및 방사 재결합 사이의 경쟁은 상이한 $\langle n \rangle$ 값들을 가지는 페로브스카이트 디바이스들에 대하여 EQE의 변화를 통제한다. 그러나, 본 실시예에서는 높은 PLQY에도 불구하고 $\langle n \rangle = 3$ 에 대한 EQE의 저하를 기록하였다. 상기 낮은 EQE는, 상기 전극과 작은 $\langle n \rangle$ (높은 밴드갭) 성분들 사이의 큰 주입 배리어 (injection barrier)으로부터 발생된 더 낮은 캐리어 주입 효율 때문인 것으로 추정된다.

[0232] 정리하면, 본 실시예에서는, 다중성분 다층의 페로브스카이트 고체들에서 낮은 여기 플루언스들 하에서 사상 최고치의 PLQY를 나타내는 것을 발견하였다. 동역학 연구들은, 훨씬 더 실용적인 플루언스들에서 트랩-중재된 비방사 재결합을 극복하도록 하는 더욱 효율적인 방사 재결합을 가능하게 하는, 캐리어 농축을 제공하는 에너지 전달 (funneling) 메커니즘에서 여기된 캐리어들의 이동 때문에 이러한 이점이 발생하였음을 확인시켜 주었다. 직접적인 결과로서, 8.8%의 외부 양자 효율 (EQE) 및 이에 상응하는 $80 \text{ Wsr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 의 복사휘도를 가지는, 근-적외선 파장들에서 작동되는 가장 효율적이고 가장 밝은 용액-공정의 LED가 제조되었다. 본원의 개념은 상기 페로브스카이트들의 조성을 조절함으로써 가시광 방출 및 백색 LED에도 응용될 수 있다.

[0234] **실시예 2: 준-2차 페로브스카이트 필름을 포함하는 태양전지**

[0235] **1. 페닐에틸암모늄 이오다이드 (Phenylethylammonium Iodide) 합성**

[0236] 페닐에틸아민 (10 mL, 80 mmol)을 얼음 베스에서 에탄올 10 mL에 용해시키고, 격렬하게 교반하면서 HI 수용액 (55%, 20 mL, 170 mmol)을 적하 하였다. HI를 첨가 한 후, 무색의 침전물이 나타날 때까지 상기 혼합물을 빙욕에서 또 다른 20 분 동안 방치시켰다. 침전물을 진공하에 여과하고 차가운 디에틸에테르를 사용하여 완전히 세척하였다. 수득된 비정제 침전물을 수집하고 에탄올에서 2 회 재결정하여 얇은 판상의 백색 결정 (16.5 g, 수율 83%)을 수득 하였다. EI-MS : m / z 249.2, 계산치 249.0.

[0238] **2. 준-2차 페로브스카이트 필름 제조**

[0239] 일련의 상이한 차원 페로브스카이트 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 용액은 DMF ($n < 10$) 또는 γ -부티로락톤/DMSO (5 : 5 부피비) 혼합물 ($n \geq 10$)에 특정 화학량론적 양들의 PbI_2 , MAI 및 PEAI를 용해시켜 60 °C에서 12 시간 동안 격렬하게 교반하면서 제조 하였다. 상기 생성된 용액을 도포 전에 PTFE 주사기 필터 (0.2 μm)로 여과 하였다. 상기 DMF 용액 ($n < 10$)을 5000 rpm, 30 초 동안 단일-단계 스핀 코팅 공정으로 기재 위에 도포시켰다. 상기 혼합된 γ -부티로락톤/DMSO 용액 ($n \geq 10$)을 1000 rpm 및 5000 rpm에서 10 초 및 60 초 동안 연속 2 단계 스핀 코팅 공정을 통해 기재 상에 각각 코팅 하였다. 상기 두 번째 스핀 단계 동안 100 μL 의 클로로벤젠이 상기 기재에 도포되었다. 그 다음 생성된 필름을 더 나은 결정화를 위해 100°C에서 1 시간 동안 어닐링시켰다.

[0241] **3. 광전 디바이스의 제조**

[0242] F-도핑된 SnO_2 (FTO, Pilkington, TEC 15) 기재 위에 조밀한 TiO_2 전자 수송층 (50 nm)을 증착 한 다음, 130°C에서 10 분 동안 건조시키고 500°C에서 1 시간 동안 하소시켰다. 티타늄 이소프로폭사이드 (TTIP) 890 mg과 HCl (37%) 용액 30 mg을 에탄올 8 mL에 용해시켜 TiO_2 전구체 용액을 제조 하였다. 그 후, 상기 혼합물을 실온에서 밤새 교반하여 사용 하였다. 상기 생성된 TiO_2 필름을 상기 120 mM TiCl_4 수용액에 70°C에서 1 시간 동안 침지시킨 다음 500°C에서 30 분 동안 하소시켰다. 페로브스카이트 흡수체는 앞서 기술 된 방법을 사용하여 TiO_2 상에 도포되었다. 정공 수송층은 63 mg/mL의 스피로-MOETAD와 20 μL 의 tert-부틸 피리딘을 포함하는 클로로벤젠 용액과 70 μL 의 비스(트리플루오로 메탄)술폰이미드 리튬 염 (아세토니트릴 중 170 mg/mL) 용액을 사용하여 페로브스카이트 필름 상에 4000 rpm에서 30 초 동안 스핀-코팅되었다. 상부 전극은 Innovative Technology 글로브 박에서 Angstrom Engineering 증착 시스템을 사용하여 증착되었다. 컨택트(contact)는 0.4 Å/s로 증착된, 100 nm 전자빔-증착된 금으로 구성되었다.

[0244] **4. 상대 습도 조절**

[0245] 모든 특성 분석을 위해, 페로브스카이트 필름들은 제어된 습도를 갖는 데시케이터에서 실온 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 측정)에서 저장되었다. 상대 습도 (RH = 90%)는 글리세롤의 무게 비율을 주의하여 조정하여 물/글리세롤 용액으로 $\pm 3\%$ 의 정확도로 달성되었다. 정확한 RH는 보정된 습도계를 사용하여 주기적으로 측정되었다.

[0247] **5. 광전 성능 분석**

[0248] 정상-상태 개방 회로 전압 (V_{oc})은 먼저 Keithley 2400 장비를 사용하여 전류를 0으로 고정하고 여러 시점에서 전압을 샘플링하여 측정하였다. 정상 상태의 단락 전류 J_{sc} 는 바이어스 전압을 0으로 설정하고 여러 시점에서 전류를 샘플링하여 측정되었다. 순간 J-V 곡선은 0.02Vs-1의 스캔 속도로 측정되었다. 최대 전력점 (V_{mp})은 순간 J-V 곡선으로부터 결정되었다. 정상 상태 PCE는 바이어스 전압을 추정된 V_{mp} 로 설정함으로써 측정되었다. V_{mp} 의 바이어스 하에서, 전류 밀도 값은 15 초 동안 샘플링되어 J_{mp} 를 얻었다. 결국 PCE는 V_{mp} 와 J_{mp} 의 곱으로 얻어졌다. 활성 영역은 광전류를 과대 평가하는 것을 피하기 위해 태양 전지 이전의 개구(aperture)에 의해 결정되었다. 상기 개구 (면적 0.049 cm^2)를 통해 Melles-Griot 광대역 파워 미터를 사용하여 조도(illumination intensity)를 보정하고 1 태양(sun) (100 mW cm^{-2})으로 설정하였다. AM 1.5 태양 광 파워는 클래스 A (<25% 스펙트럼 불일치) 태양 시뮬레이터 (Science Tech)에 의해 제공되었다. 상기 시스템의 스펙트럼 불일치는 보정된 기준 태양 전지 (Newport)를 사용하여 특성 분석되었다. 상기 전력(power) 측정의 정확도는 $\pm 5\%$ 로 추정되었다.

[0250] **6. 물리화학적 분석 방법**

[0251] **(1) UPS 측정**

[0252] UPS 측정은 5×10^{-9} mbar 이하의 기압에서 초 고진공 (UHV) 챔버에서 수행되었다. 광자 전 너비는 $\sim 250 \text{ meV}$ 이고 최소 스폿 크기는 $\sim 1 \text{ mm}$ 이다. 그는 광자 (21.2 eV)를 사용하여 정상 방출 시 스펙트럼을 얻었다. 광전자는 일정한 분석기 에너지 모드에서 SPHERA U7 반구형 에너지 분석기와 7 채널 MCD 검출기를 사용하여 수집되었다. 10 meV 정밀도로 표시된 결합 에너지 값은 전체 에너지 분해능에 따라 가장 가까운 100 meV 값으로 반올림 되어야 한다.

[0253] **(2) XPS 측정**

[0254] XPS 측정은 Thermo Scientific K-Alpha 시스템에서 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 지점 크기, 75 eV 통과 에너지 및 0.05 eV 의 에너지 단계로 수행되었다. 서로 다른 샘플을 직접 비교하기 위해 모든 신호를 Pb로 정규화한다.

[0255] **(3) XRD 측정**

[0256] 배향된 페로브스카이트 필름들에 대한 XRD 측정은 Bragg-Brentano 구조 및 니켈 필터가 장착된 PIXCEL 1D 검출기를 구비한 Panalytical X'Pert Pro 회절계를 이용하여 수행되었다. 비배향된 스캔은 단색화된 $\text{Mo K}\alpha_1$ ($0.71073 \text{ \AA}$) 방사선을 사용하여 Bruker D8 Venture 회절계의 0.1 mm 직경 실리콘 모세관에 로딩된 분말에서 수집되었다.

[0257] **(4) 기타 분석**

[0258] 이전에 발표된 방법을 사용하여 광전지 디바이스의 외부 양자 효율 (EQE) 스펙트럼을 얻었다. 샘플을 N_2 대기에 시험하였다. 광발광 (photoluminescence, PL)은 Photomultiplier 튜브 검출기가 있는 Horiba Fluorolog 시간-상관 단일 광자 계수 시스템을 사용하여 측정되었다. 정상 상태 측정을 위해, 여기 원은 단색화된 Xe 램프였다. 시간-분해된 PL에 대해, 여기 원은 파장 $\lambda = 375 \text{ nm}$ 를 갖는 레이저 다이오드이고; 조합된 (소스 + 기기 응답 함수) 시간 분해능은 $\Delta t \approx 0.13 \text{ ns}$ 이다.

[0260] **7. 태양전지 특성**

[0261] 3D와 2D 사이의 중간체는 주의깊게 선택된 화학량에서 큰 유기 양이온인 페닐에틸암모늄 (PEA, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3$)을 도입하여 체계적으로 합성된 층상 페로브스카이트이다. 상기 양이온은 3 차원 페로브스카이트 구조와 양립할 수 없는 큰 이온 반경을 가지고 있어, 상기 양이온에 기반한 페로브스카이트는 층상, 2D구조로 결정화하는 경향이 있다. 결과적으로, 요오드화납 (PbI_2), 메틸암모늄 아이오다이드 (MAI, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 및 페닐에틸암모늄 아이오다이드 (PEAI)의 화학양론적 양들을 혼합함으로써 일련의 $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 에서 상이한 층수 (n) 값을 갖는 화

합물을 수득함으로써 금속 할라이드 페로브스카이트 화합물의 차원을 연속적으로 조정할 수 있다. 상기 표기에 서 한계 $n = \infty$ 는 입방정계 3D 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 해당하는 반면, 상이한 n 값들은 2D ($n = 1$) 또는 준-2D ($n > 1$) 페로브스카이트 구조 (도 5a)를 나타낸다. 도 5는 페로브스카이트의 형성 에너지 및 안정화 에너지. (a) 2D ($n = 1$)에서 3D ($n = \infty$) 로의 차원의 변화를 보여주는, 상이한 n 값을 갖는 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (페로브스카이트의 단위 셀 구조. (b) 상이한 분위기에서 상이한 n 값을 갖는 페로브스카이트의 형성 에너지의 DFT 시뮬레이션을 나타낸다.

[0262] 본 발명자들은 밀도 함수 이론 (DFT) 시뮬레이션을 사용하여 차원-조절된 페로브스카이트의 안정성을 조사하였다. 계산에 따르면 종래의 3 차원 페로브스카이트는 벌크 PbI_2 및 MAI 구성 요소로의 분해에 대하여 약간 안정적이며 실제로 열 중량 분석에서 상기 두 구성 요소가 관찰되었다. 이 과정은 자발적으로 상기 벌크 내에서 일어날 수 없으며, 분자가 재배치 할 수 있는 충분한 자유도(freedom)가 있는 표면에서 시작할 필요가 있다. 상기 구성 층들의 형성 엔탈피를 더 분석하였으며, 이것은 MAI 층을 재결정하기 위해 필요한 분자당 $\sim 0.55\text{eV}$ 및 PbI_2 층의 전환 시 $\sim 0.6\text{eV}$ 의 증가를 예측한다. 따라서 MAI는 보호층 역할을 하여 페로브스카이트 분해를 제한하는 한편 PbI_2 표면 종결 (termination)은 본질적으로 불안정하다.

[0263] 주변 조건 하에서, 3D 페로브스카이트의 분해는 PbI_2 황색상의 형성을 야기하는 것으로 알려져 있으며, X-선 광전자 분광법 (XPS)은, 높은 습도 환경에서도, 측정 가능한 페로브스카이트 수화물의 형성이 없이, 기체 상으로의 MAI의 손실이 수반된다는 것을 시사한다. 대조적으로, 시뮬레이션은 유기 분자에 대해 2eV 보다 큰 탈착 에너지를 예측한다. 이러한 관측을 조정하기 위해 시뮬레이션 (20)에 물을 포함 시켰고, 탈착 에너지와 분해 수명 (도 5b)에서 상당한 감소를 발견했으며, 이것은 수분에 대한 페로브스카이트의 민감도와 일치한다.

[0264] 특히, 본 발명자들은 캡핑 유기 분자들 사이의 반 데르 발스 (van der Waals) 상호 작용이 증가된 물질 안정성의 핵심 동인이라는 것을 발견했다: 페로브스카이트로부터 PEAI를 제거하는 데 필요한 에너지는 MAI에 대한 것보다 0.36eV 높고, 이것은 탈착 속도를 6 order의 양만큼 감소시키고 필름 분해를 1000 배 지연시킨다.

[0265] 이러한 통찰에 의하여, 이전에 보고된 용매-엔지니어링 제작 공정을 바탕으로 단일-단계 스핀 코팅을 사용하여 차원-조절된 페로브스카이트 필름을 제조하였다. 3D 및 준-2 차원 페로브스카이트 박막에 대한 X-선 회절 (XRD) 패턴은 매우 유사한 반사 (reflection)를 나타내었으며, 이것은 기재(substrate)에 대한 결정립의 우선적 배향을 나타낸다. 따라서, 박막 샘플은 낮은 회절 각 $2\theta^\circ$ 에서 브래그 반사를 나타내지 않지만, 이러한 낮은 회절 각 특징은 층상 구조, 특히 연장된 단위 셀 (elongated unit cell)의 명확한 특성을 나타낸다.

[0266] 따라서, 본 발명자들은 선호하는 배향이 결여된 필름으로부터 분말을 얻었다. 이 파우더 샘플은 회절 스캔을 보여 주지만 3D 경우 ($n = \infty$)를 제외한 모든 경우에서 낮은 각도 ($2\theta < 10^\circ$)에서 일련의 브래그 피크를 나타낸다. 상기 XRD 데이터는 요오드화납 n -층 페로브스카이트 시트를 확인하지만 (도 6a), 준-2D 필름의 상 (phase) 순도에 결정적인 것은 아니다. 결과적으로, 본 발명자들은 다양한 n 의 차원-조절된 페로브스카이트 고체의 상 조성에 대한 연구를 수행하였다.

[0267] 도 6은, 차원-조절된 페로브스카이트 필름의 구조적 및 광학적 특성. (a) XRD 스펙트럼의 낮은 회절 각 영역. (b) 상이한 n 값을 갖는 페로브스카이트 필름의 흡수 스펙트럼. (c) 원자가 밴드 광방출. (d) 원자 코어-레벨 피크에 대한 XPS 데이터를 나타낸다.

[0268] 예상대로, 페로브스카이트 구조의 차원을 감소시키면 전자 밴드 갭이 증가한다. 전자 밴드 갭 E_g 의 차원 튜닝은 흡수 스펙트럼 (도 2b) 으로부터 알 수 있는데, 이것은 더 낮은 n 값에 대하여 더 높은 에너지 흡수 에지를 나타낸다. 이러한 경향은 DFT 계산과 잘 일치한다. 상기 화합물의 에너지 준위는 도 6c와 같이 자외선 광방출 분광법 (UPS) 및 UV-vis 흡수 스펙트럼의 조합을 사용하여 분석되었다. 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트의 가전자대 최대 값 (VBM)은 진공 레벨보다 5.34eV 낮게 나타났다. 이 값과 광 밴드갭에서, 본 발명자들은 전도대 최소 값 (CBM)이 3.77eV 에 위치된다는 결론에 도달하였다. n 값을 감소시키면 CBM은 알아 지지만 VBM은 무시할만한 변화를 보인다 (도 6c). 이러한 페로브스카이트 필름의 화학양론은 XPS를 사용하여 검증되었으며 (도 6d), n 값이 증가하면서 상기 필름 전체에 걸쳐 I : Pb와 N : Pb 비율의 점진적 감소를 나타내었으며, 이것은 전구체들의 명목상 물비로부터 예상되는 값들과 잘 일치하였다.

[0269] 상기 연구들을 함께 고려하며, 상기 유기 양이온이 페로브스카이트 화합물의 차원 및 결과적인 광학 특성을 연속적으로 조절할 수 있는, 혼합-화학양론 물질의 조절된 합성을 나타낸다.

- [0270] 본 발명자들은, 차원의 함수로서 상기 물질의 안정성을 조사하였다. 상기 페로브스카이트 필름들은 습도 수준이 조절된 환경에서 장시간 보관되었다.
- [0271] 도 7은 3 차원 및 준-2 차원 페로브스카이트 필름의 광물리적 및 구조적 안정성. (a) 상이한 n 값에 대한 흡수 개시 (onset) 부근의 상대 흡수 강도. (b) 높은 수분 수준(90%)에서 노화 시간에 따른 상이한 n 의 함수로서의 필름 XRD 스펙트럼. (c) 10 일 저장 전후의 PL 감쇠 데이터를 나타낸다.
- [0272] 벌크 MAPbI_3 페로브스카이트의 경우, 상기 샘플이 90% 상대 습도 (RH)에 저장 될 때 흡착 엣지 시작 근처의 흡광도 (도 7a)가 2 개월에 걸쳐 빠르게 저하되었다. 2 개월 후, 500 nm 보다 긴 파장에서 3 차원 페로브스카이트 (perovskite) 필름의 흡광도는 현저히 감소되어 PbI_2 로의 완전한 복귀를 나타냈다. 대조적으로, 순수 2D 페로브스카이트 ($n = 1$), PEA_2PbI_4 는 동일한 측정을 사용하여 동일한 기간 동안 우수한 안정성을 나타내었으며, 관찰된 흡광도의 현저한 변형이 없으며, 이는 이전 보고와 잘 일치한다. 예상대로, 준-2 차원 페로브스카이트 ($n = 10, 40, 60$)는 3D 페로브스카이트에 비해 안정성이 크게 향상되었다. 흡광도의 약간의 변화가 750 nm 부근의 주요 페로브스카이트 피크에서 관찰되었으며, 이것은 페로브스카이트 필름의 일부가 PbI_2 로 전환되었음을 시사한다 (도 3a). 보다 낮은 n 값 ($n = 10$) (즉, 2D에 가까운)을 갖는 층상 페로브스카이트는 더 높은 n 값 ($n = 40, 60$)을 갖는 것보다 광학 특성들의 우수한 안정성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0273] 본 발명자들은, 1 주일 이상 90% RH에서 보관 한 페로브스카이트 필름에 대하여 주기적으로 기록된 XRD를 사용하여 재료의 구조 안정성을 추적하였다 (도 7b). 페로브스카이트 구조의 강한 (002) 회절 피크 ($2\theta = 13.98^\circ$ 에서)가 모든 신선한 샘플에서 관찰되었다. 그러나, $2\theta = 12.42^\circ$ 에서의 새로운 피크가 3D 페로브스카이트 필름에서 나타나는데, PbI_2 구조의 브래그 반사에 해당하며, 시간이 지남에 따라 강도가 증가하였다. 대조적으로, 매우 약한 PbI_2 반사 만이 $n = 60$ 및 $n = 40$ 페로브스카이트 필름에 나타나고, 피크 강도는 동일 기간 동안 거의 변하지 않았으며, 이것은 3D 페로브스카이트에 비해 안정성의 현저한 개선을 나타낸다.
- [0274] 본 발명자들은, 또한 순간 광발광 [transient photoluminescence (PL)] 감쇠 측정을 사용하여 상기 물질의 안정성을 조사하였다. 그 후 시간에 따른 변화를 추적하였다 (도 7c). 대기 중 10 일간의 저장 후에 3D 페로브스카이트에 대한 PL 붕괴 트레이스(trace)에서 극적인 변화가 관찰되었다. 준-2D ($n = 40, 60$) 페로브스카이트의 캐리어 수명(carrier lifetime)에는 관찰 가능한 변화가 없었다. PL 감쇠 변화는 향상된 안정성에 대한 추가 입증 제공한다. 구체적으로, 더 낮은 n 값 페로브스카이트는 더 높은 n -값 페로브스카이트와 비교하여 PL 수명의 개선된 안정성을 나타내며, 이것은 DFT 연구 (도 5b)와 잘 일치한다.
- [0275] 본 발명자들은, 광전지 응용을 위한 향상된 안정성 물질을 평가하였다. 그러나, 순수한 2D 페로브스카이트 ($n = 1$)와 낮은 n 의 준-2 차원 페로브스카이트 필름은 이동도 (μ)가 현저히 낮고 수명이 현저히 낮으며, 태양 스펙트럼의 근적외선 (NIR) 부분에서 흡수를 희생하는 훨씬 더 넓은 밴드 갭을 가진다. 반면, 캐리어 수명 (τ)과 캐리어 확산 길이 (LD)에 대한 본 발명자들의 연구는 n 값이 높은 준-2D 형 페로브스카이트 필름 ($n = 40, 60$)이 광전 성능과 상관이 있는 현저한 τ , m , 및 L_0 를 나타낸다. 3 차원 페로브스카이트 필름은 이동도가 아닌 트랩 체적 밀도에 의해 제한되므로, 본 발명자들은 준-2D 물질에서 복사 재결합이 상당히 손실되기 전에 이동도에 대한 일부 희생이 잠재적으로 허용 될 수 있고, 이러한 아이디어는 자기-일관성 (self-consistent) 광전자 시뮬레이션을 통해 확인되었다.
- [0276] 도 8은 시뮬레이션 및 실험 J-V 곡선의 정성적 비교를 보여주며, 구체적으로, 도 8은 페로브스카이트 층의 수에 따른 J-V 곡선의 비교를 나타낸다: (a) 실험 흡수 스펙트럼 및 밴드 갭 및 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 이동도를 사용하여 시뮬레이션. (b) $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 복사 재조합과 낮은 n 에 대한 이동도를 점진적으로 감소시키는 시뮬레이션. 모든 경우에 동일한 트랩 밀도가 사용됨. 페로브스카이트 층은 200 nm 두께로 평가되었다. (c) 실험 곡선.
- [0277] 모든 샘플에 대해 350 nm의 동일한 캐리어 확산 길이를 가정하고 실험 흡수 스펙트럼 및 밴드 갭 (도 8a)을 사용한 모델링은 실험 경향을 재현 할 수 없다 (도 8c). (i) 필 팩터 (FF)는 모든 샘플에 대해 동일하게 유지되며, 낮은 n 에 대해서는 필 팩터 (FF)는 실험값보다 높다. (ii) V_{oc} 는 밴드 갭 경향에 따라 실질적으로 변화되지 않지만, 실험 V_{oc} 는 낮은 n 에 대해 더 높다. (iii) 흡수의 변화는 더 낮은 n 에 대한 J_{sc} 의 감소를 설명하기에 충분하지 않다. FF는 주로 캐리어 확산 길이에 의해 정의되며, 이는 트랩 밀도에 따라 달라진다. 그러나

더 많은 트랩을 도입하면 모든 파라미터, JSC, FF 및 V_{oc} 가 저하되며 실험적으로 V_{oc} 는 실제로 더 낮은 n 에 대해 증가한다. 더 느린 캐리어 추출이 더 많은 캐리어 축적을 허용하므로, V_{oc} 의 증가는 감소된 이동도를 의미한다. 캐리어 축적량이 많아지면 캐리어들이 만나, 방사성 재결합을 포함하여, 더 낮은 이동도와 결합하여 방사성 재결합할 가능성이 높아져, 실험적 경향, 즉 V_{oc} 를 증가시키면서 J_{sc} 및 FF의 감소를 재현 할 수 있다 (도 8b). 요약하면, 약한 흡수 및 높은 밴드 갭은 극히 낮은 디바이스에서만 유효하고, $n = 6$ 이상인 경우, 주된 제한 요소는 이동도가 감소되어 강한 복사 재결합 손실을 초래한다. 이것은 높은 n 값을 갖는 준-2D 페로브스카이트는 안정도가 증가된 3D 재료의 성능에 필적 할만한 성능을 나타낼 수 있음을 시사한다.

[0278] 따라서 본 발명자들은 평면 이중 접합 구조 (도 9a)에서 다양한 활성층들을 사용하는 태양 전지를 제조하였다. 도 9는, 태양 전지 디바이스 아키텍처 및 성능 (a) $n = 60$ 인 준-2D 페로브스카이트 디바이스 의 단면 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지. n 값이 서로 상이한 최고 페로브스카이트 디바이스의 J-V 곡선 및 PCE (b, c). $n = 60$ 페로브스카이트를 이용한 인증된 디바이스의 순방향 및 역방향 스캔 J-V 곡선 및 EQE 스펙트럼 (d, e)을 나타낸다.

[0279] 단면 SEM은 두 개의 균일 한 층들, 조밀 한 페로브스카이트 흡수체 (~ 450 nm)로 코팅된 TiO_2 층 (~ 50 nm)의 존재를 나타낸다. 상기 흡수체 층에 대해, 모든 샘플에서 100-500 nm 범위의 결정립 크기를 갖는 조밀하고 균 일한 형태가 관찰되었다. 상기 결정립 크기는 n 값이 감소함에 따라 약간의 감소를 나타낸다.

[0280] $n < 40$ 인 페로브스카이트는 이동도가 낮아 그 성능이 더 낮아서 전하 축적이 증가하고 복사 재결합 손실이 증가하여 FF에 부정적인 영향을 미친다 (도 9b, c). 또한, 2D 한계 ($n < 10$)에 근접한 차원을 갖는 페로브스카이트 필름은 더 넓은 밴드 갭을 가지며 태양 스펙트럼에서 흡수가 감소한다. 예상대로 매우 낮은 n 값 ($n = 6$)을 보이는 페로브스카이트 활성층을 기반으로 한 디바이스는 낮은 흡수 된 광자 전류와 열악한 캐리어 전달 관점에서 매우 낮은 초기 성능을 보였다 (도 6b 및 9b).

[0281] 최고 성능의 2D 페로브스카이트 ($n = 60$) 디바이스는 히스테리시스가 없는 AM1.5 PCE 15.3%의 인증을 획득했다 (도 10d, e). 상기 인증은 독립적인 광전지 보정 연구소 (도 9)에 의해 이루어졌다. 정상-상태의 전류 밀도 측정은 3D 및 $n = 60$ 페로브스카이트 디바이스에 대해 수행되었다. 3D 페로브스카이트의 경우 디바이스 시험 중 광전 감쇠가 관찰되었지만 $n = 60$ 페로브스카이트를 갖는 디바이스는 시간이 지남에 따라 일정한 전류 밀도를 보였으며, 이것은 quasi-2D 페로브스카이트의 낮은 히스테리시스와 일치하는 것이다. 본 발명자들이 아는 한, 이것은 히스테리시스가 없는 평면 (planar) 페로브스카이트 태양 전지의 첫 번째 보고이다. 이러한 다중층 페로브스카이트 구조의 도입은 막(필름)을 가로지르는 전자 및 이온 운동의 메커니즘을 변화시켜 평면 3D 페로브스카이트 태양 전지의 전류 - 전압 특성에서 잘 알려진 히스테리시스의 억제를 촉진시킬 수 있다.

[0282] 본 발명자들은 태양 전지 성능과 시간 경과에 따른 변화를 측정했다 (도 10a). 3 차원 페로브스카이트 (perovskite) 디바이스는 16.6% PCE로 시작되었지만 N_2 에 저장 될 때 8 주에 걸쳐 3% PCE 미만으로 열화되었다. 중간 정도의 n 값 페로브스카이트 ($n = 10$)는 우수한 장기 안정성과 함께 향상된 성능을 보였다 (도 10b-e).

[0283] 가장 흥미로운 것은 quasi-2D 페로브스카이트인 $n = 60$ 과 $n = 40$ 이었다 (도 10b-e). $n = 40$ 디바이스는 낮은 습도 환경에서 60 일 후에 11.3% PCE로 감소한 반면 $n = 40$ 디바이스는 초기 PCE는 유사하고 60 일 후에 13.1%로 감소했다. 탄소 전극과 같은 물리적 수분 배리어(barrier)이 준-2D 페로브스카이트 ($n = 60, 40$)의 사용과 결합된 디바이스 아키텍처에 배치 될 때 장기간 안정화가 예상된다.

[0284] 습한 공기 (55% RH) 하에서 유사한 연구에서, 3D 페로브스카이트는 3 일 만에 4.2% PCE로 감소하여 성능의 대부분을 잃어 버렸다. 대조적으로, 높은 RH 하에서 2 주 동안, $n = 60$ 및 $n = 40$ 디바이스는 각각의 경우 약 13% PCE로 감소했다. 상기 디바이스의 열 안정성은 100°C에서 36 시간 동안 어닐링함으로써 평가되었다. $n = 60$ 의 페로브스카이트를 이용한 디바이스의 PCE는 3D 페로브스카이트 디바이스와 비교하여 열적 안정성이 약간 향상되었다.

[0286] 요약하면, 3 차원 페로브스카이트의 매우 낮은 형성 에너지는 그들의 전구체 상에 비해 낮은 안정성을 설명한다. 이러한 문제는 물과 습도에 의해 악화된다. 3D 격자에 통합되지 않은 유기 분자의 첨가는 캡핑된-층상 준-2D (capped-layered quasi-2D) 페로브스카이트-기반 물질을 제조하는 데 사용될 수 있으며, 이러한 물질은 향상된 안정성을 부여하는 상당한 반 데르 발스 (van der Waals) 힘에 의하여 더 높은 형성 에너지를 보유한

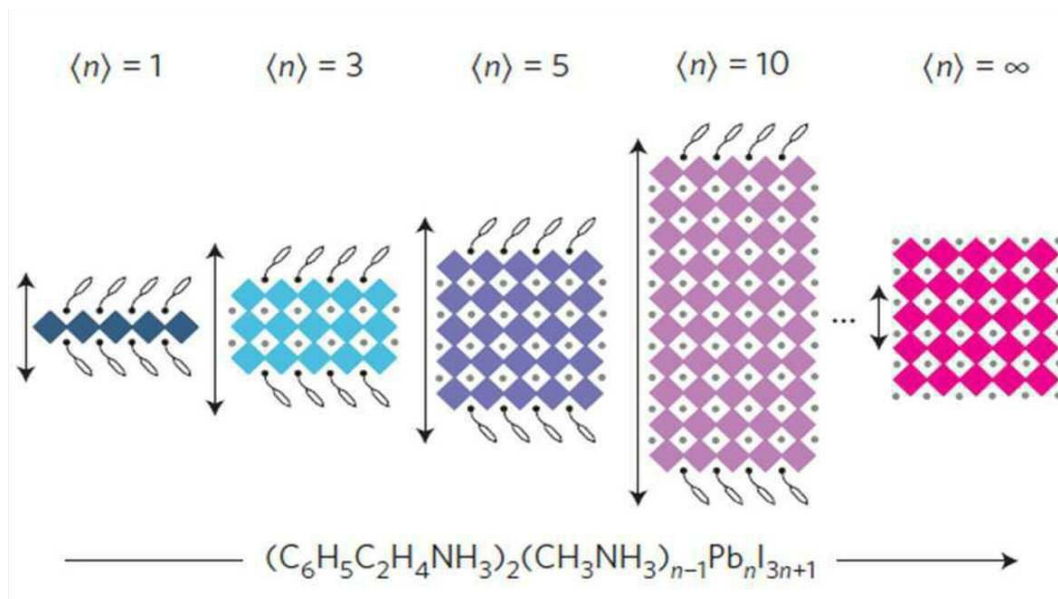
다. 준-2D 페로브스카이트의 밴드 갭을 더 줄이기 위해 메틸암모늄을 formamidinium ($\text{HN} = \text{CHNH}_3^+$) 양이온에 의하여 대체함으로써, 히스테리시스가 없는 것 보다 높은 성능을 갖는 태양광 디바이스가 미래에 잠재적으로 설계될 수 있다. 본원에서 페로브스카이트의 이점은 높은 전류 및 필 팩터에 대한 긴 확산 길이와 높은 전압에 대한 낮은 트랩 상태 밀도가 보다 견고한 태양 전지에 통합될 수 있다는 것이다.

[0287]

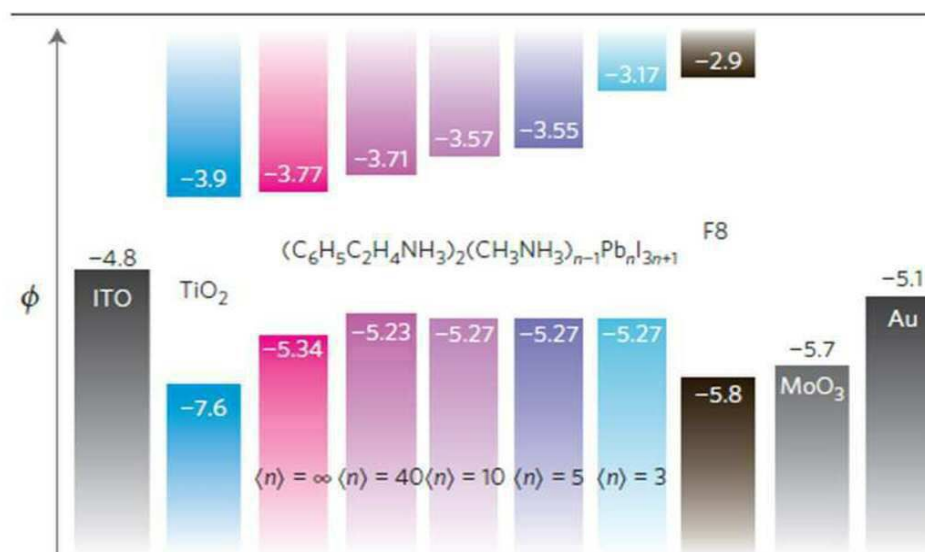
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

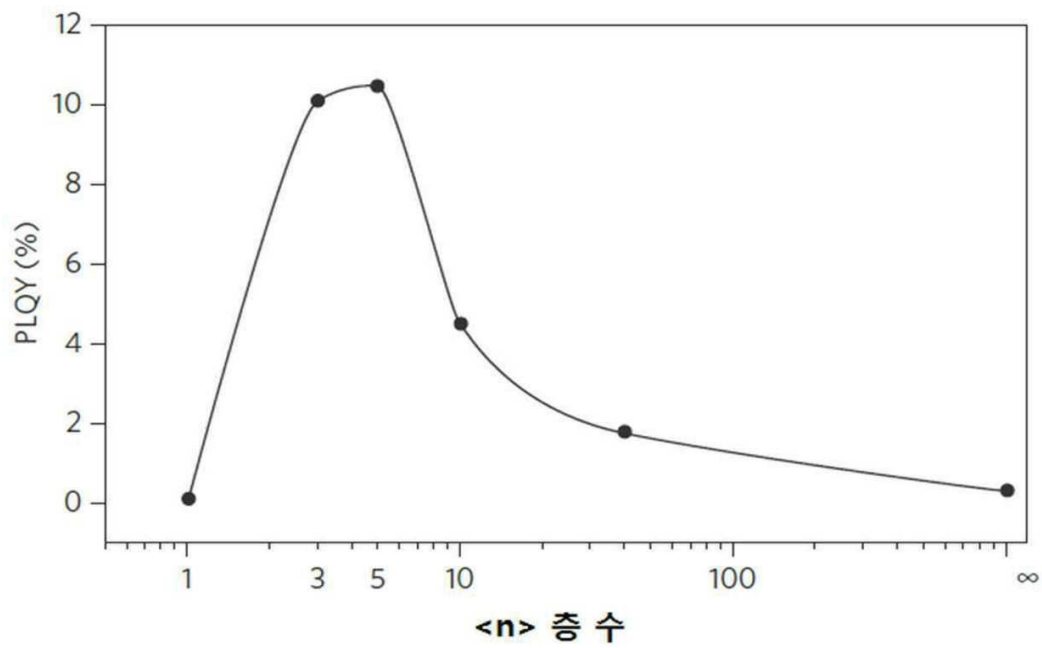
도면1a



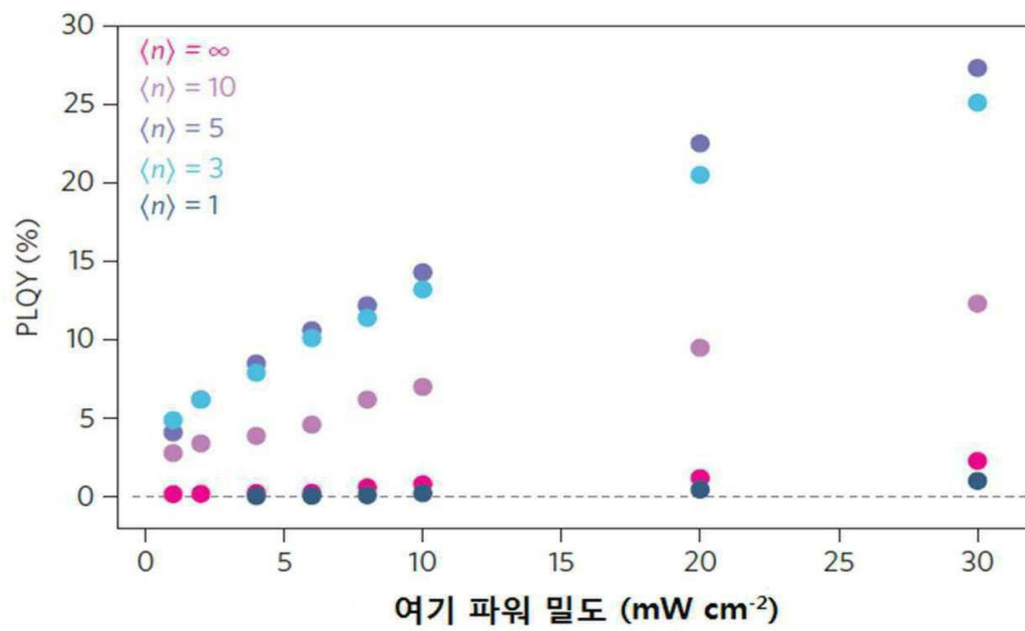
도면1b



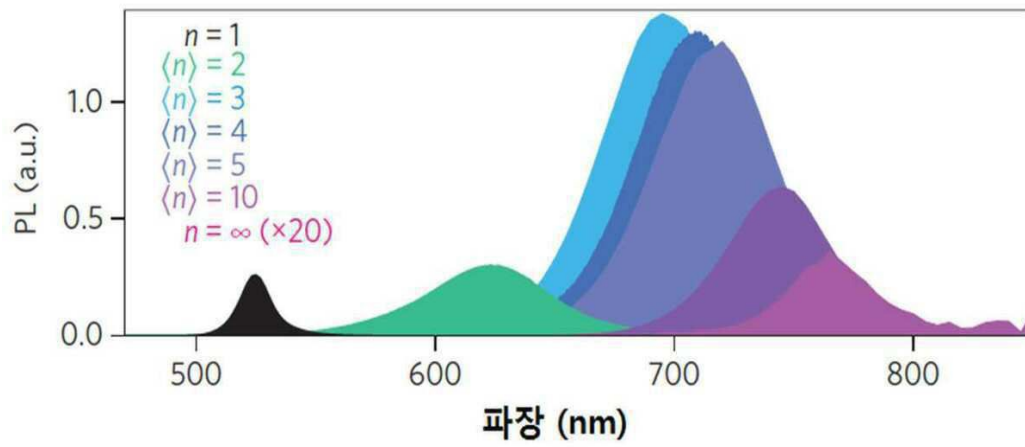
도면1c



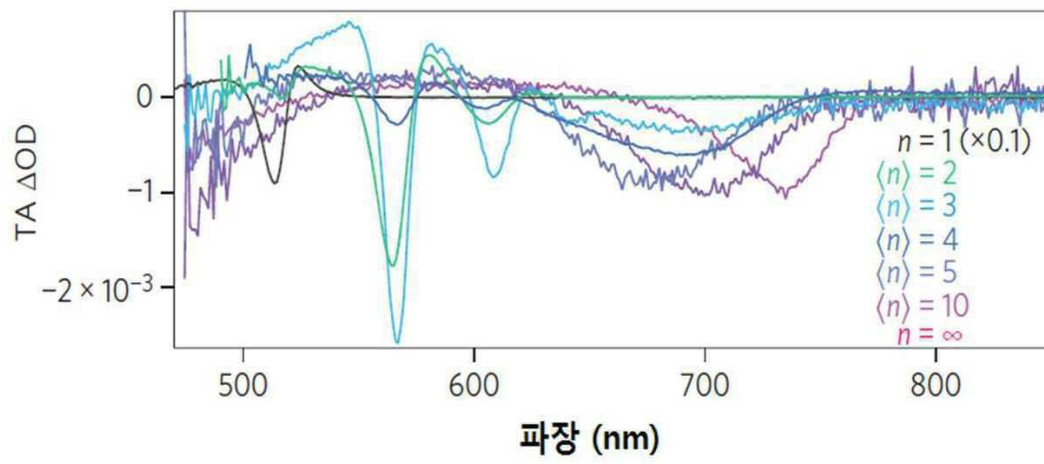
도면1d



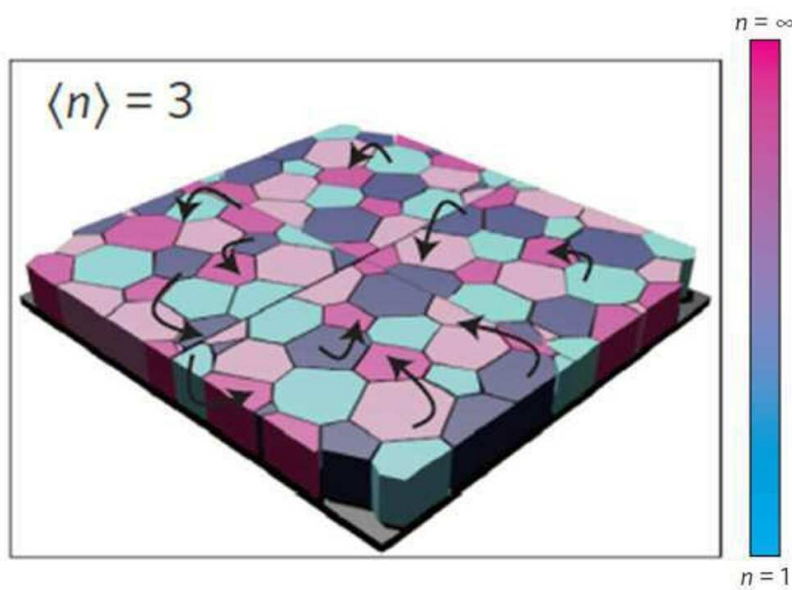
도면2a



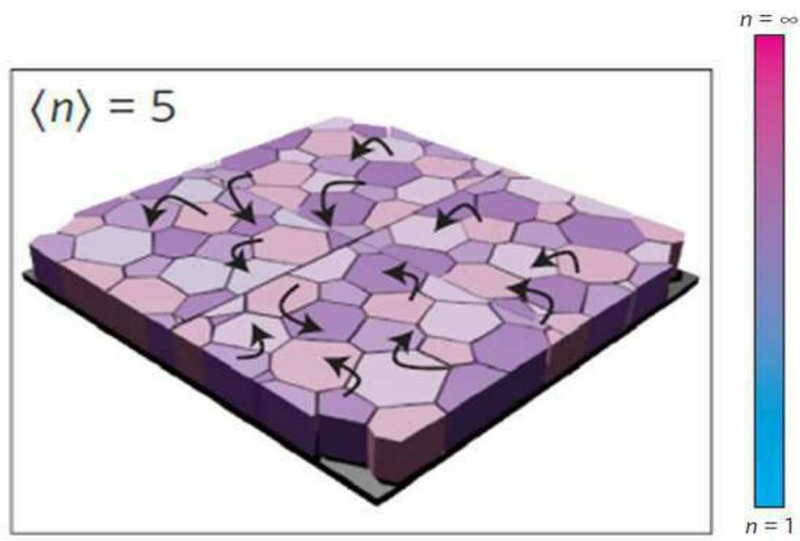
도면2b



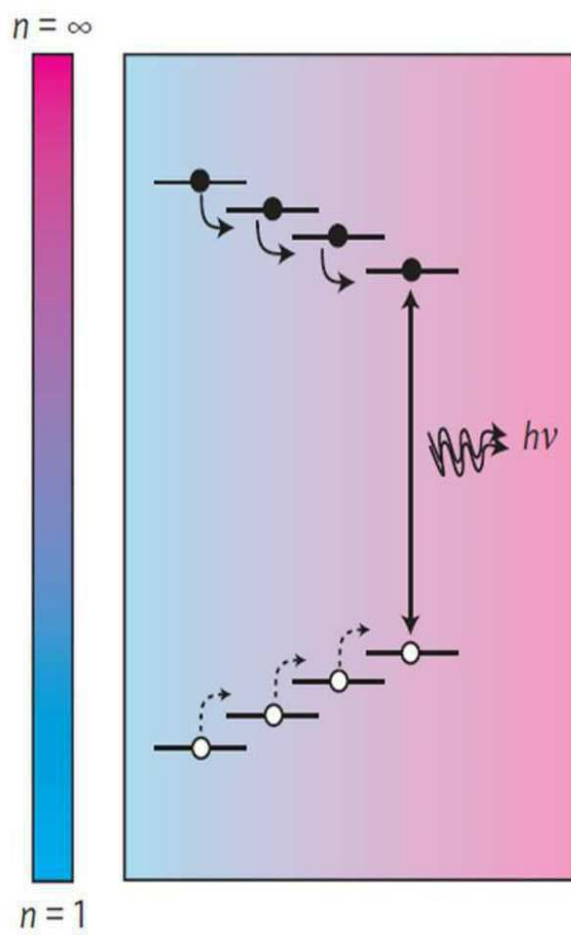
도면2c



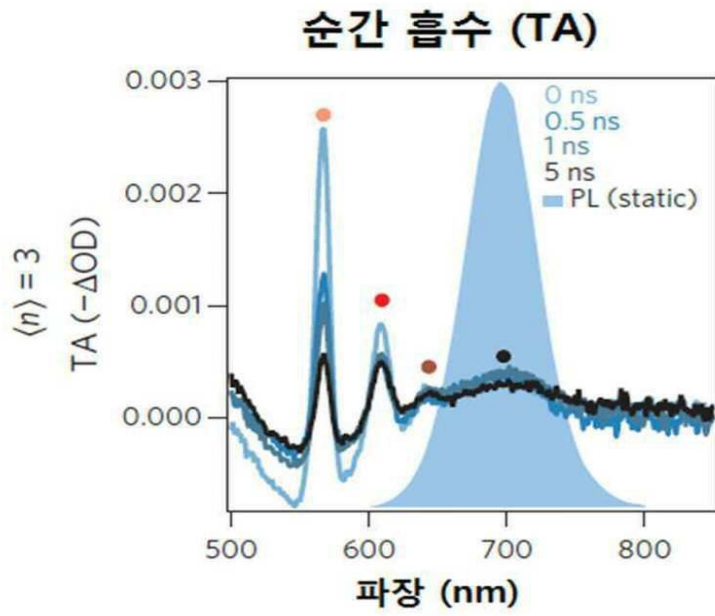
도면2d



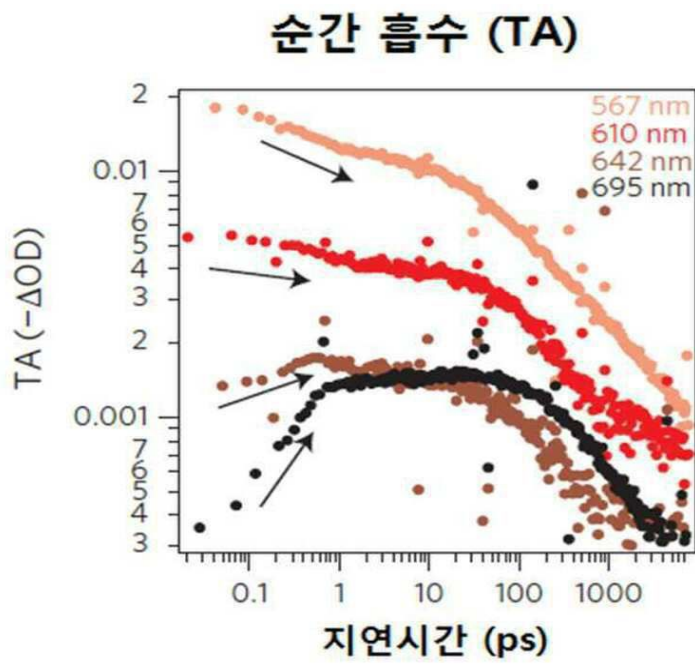
도면2e



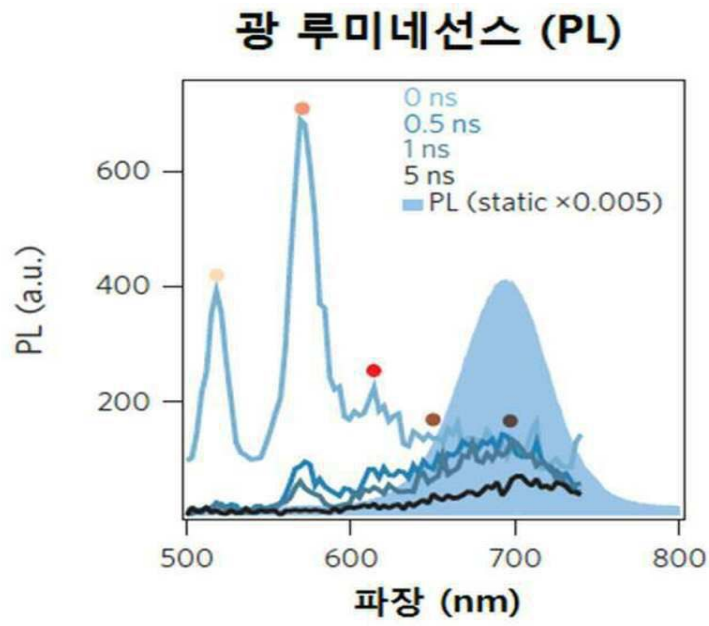
도면3a



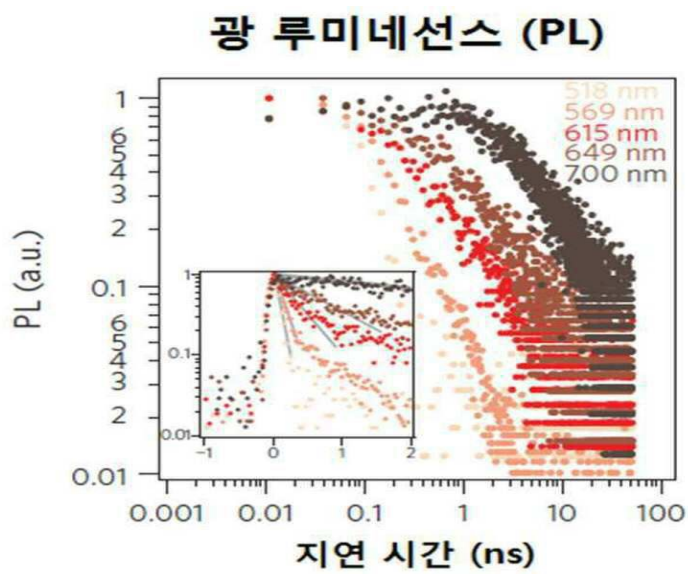
도면3b



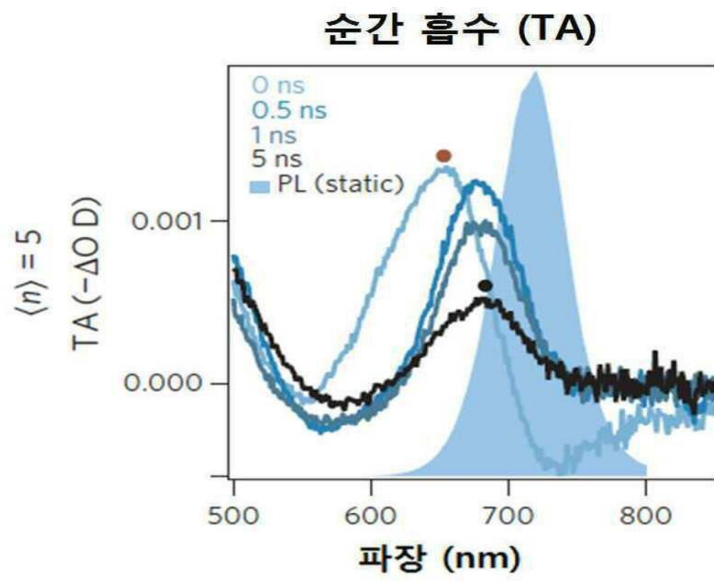
도면3c



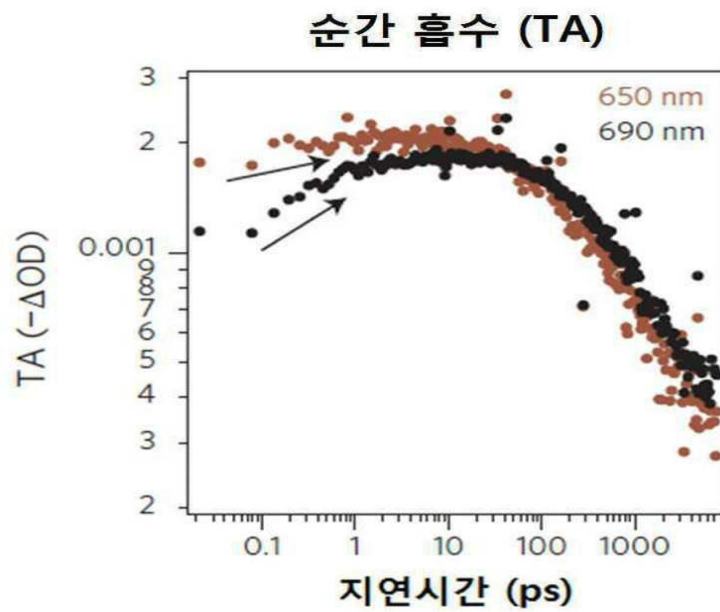
도면3d



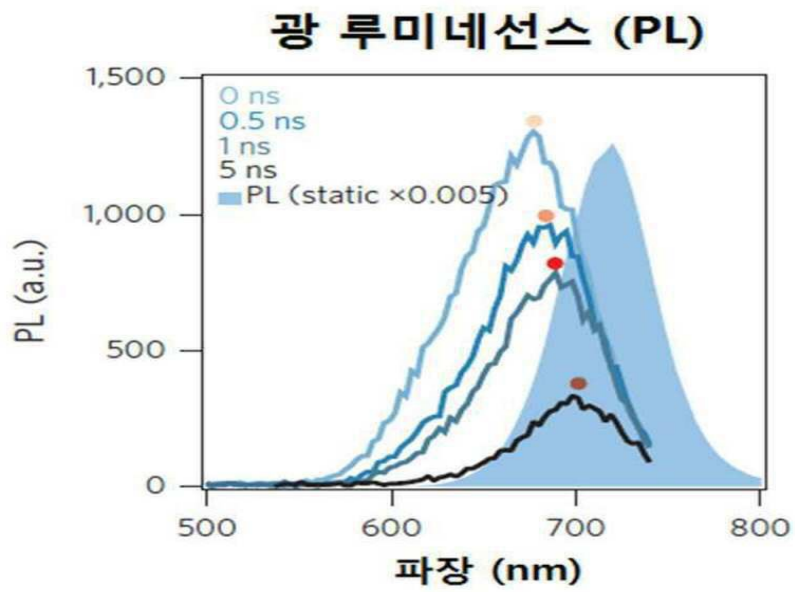
도면3e



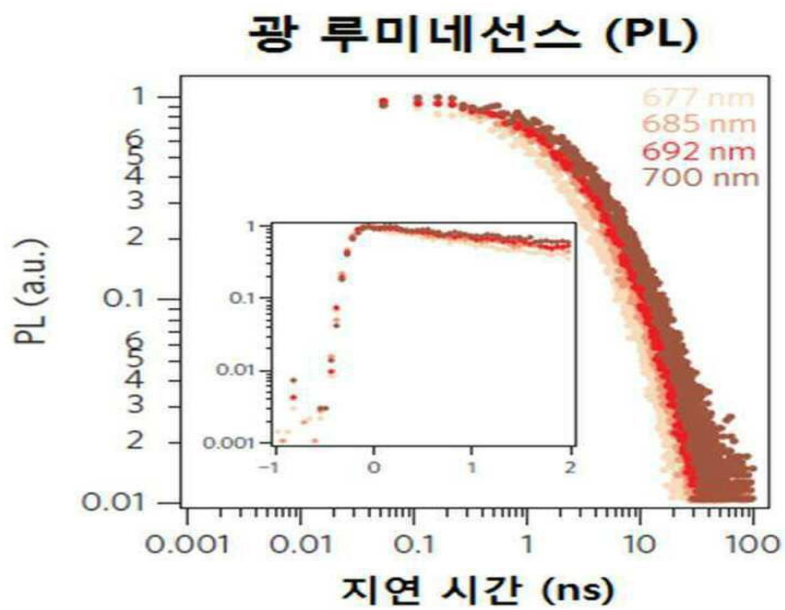
도면3f



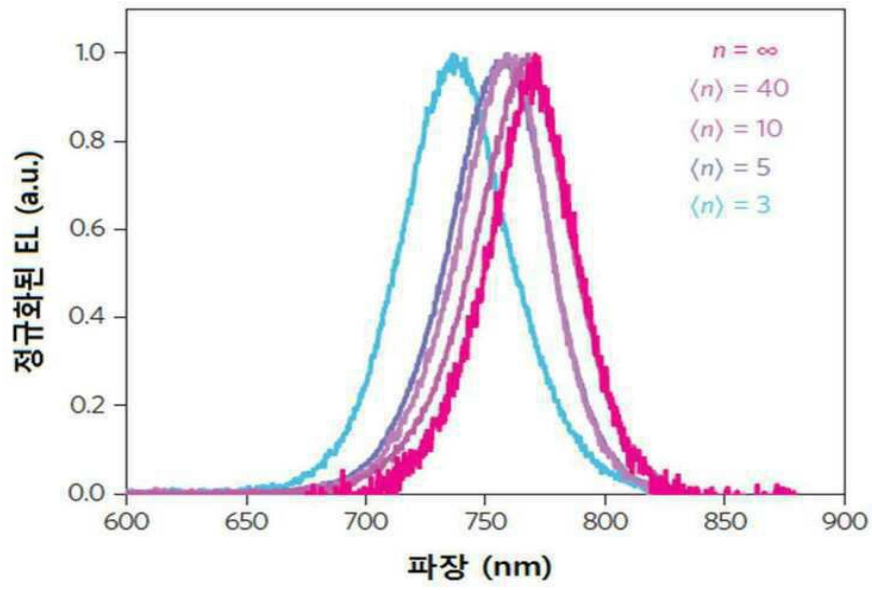
도면3g



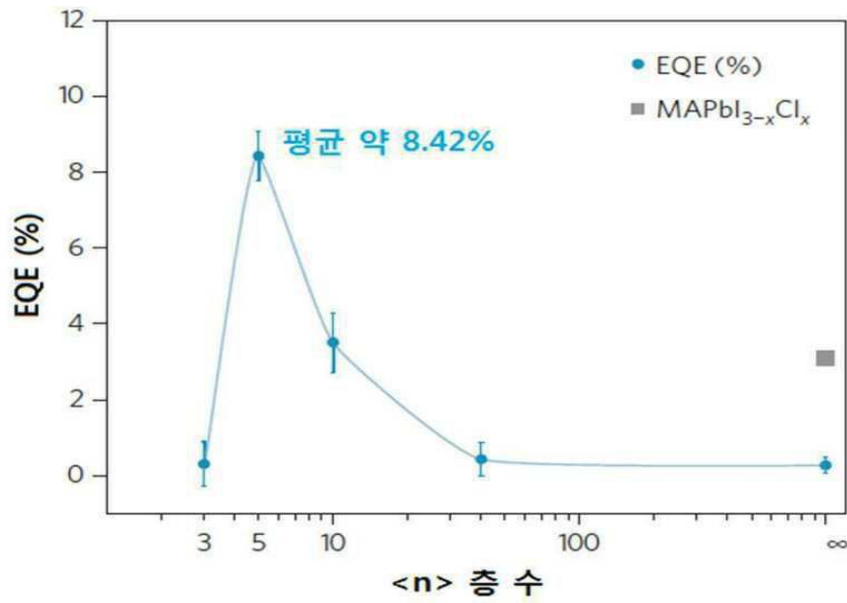
도면3h



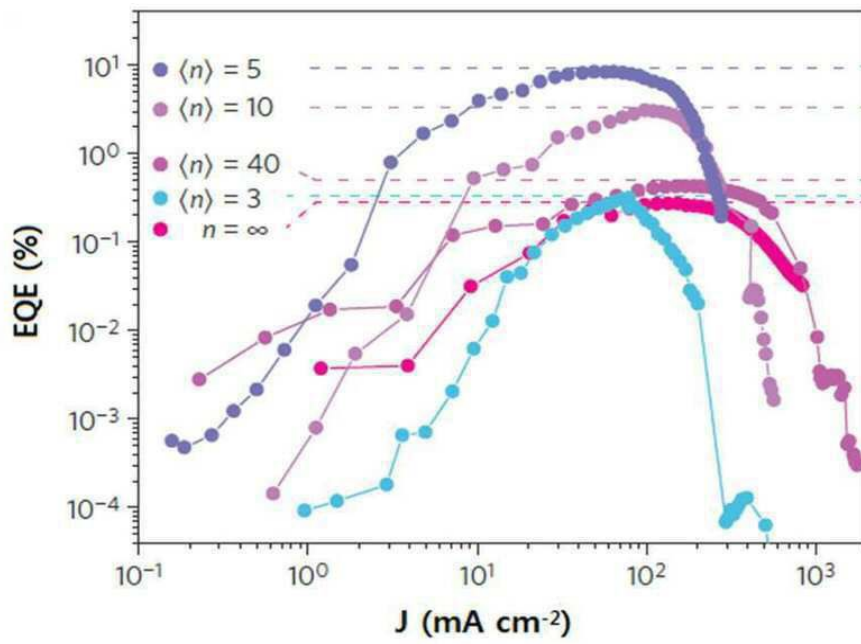
도면4a



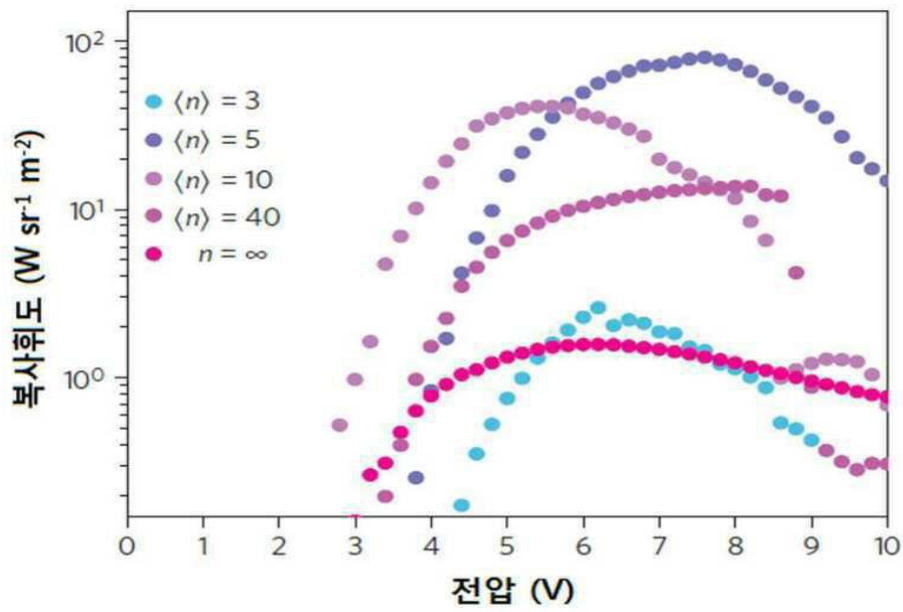
도면4b



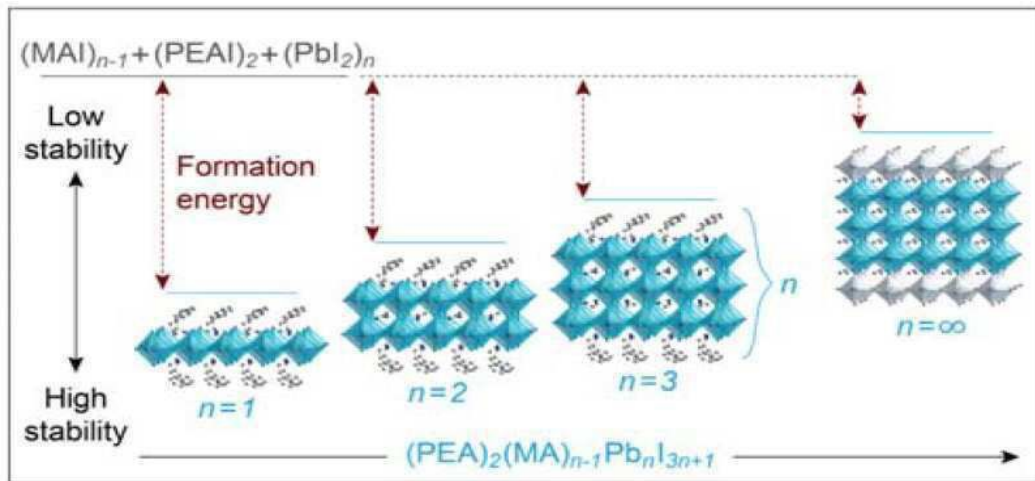
도면4c



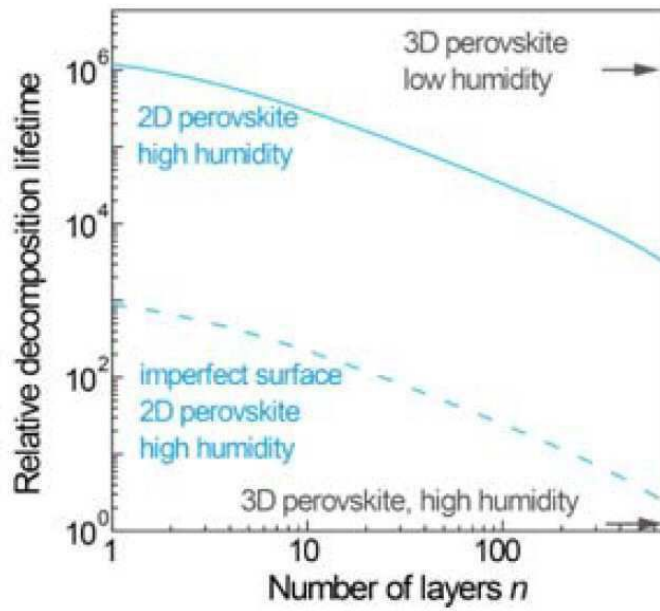
도면4d



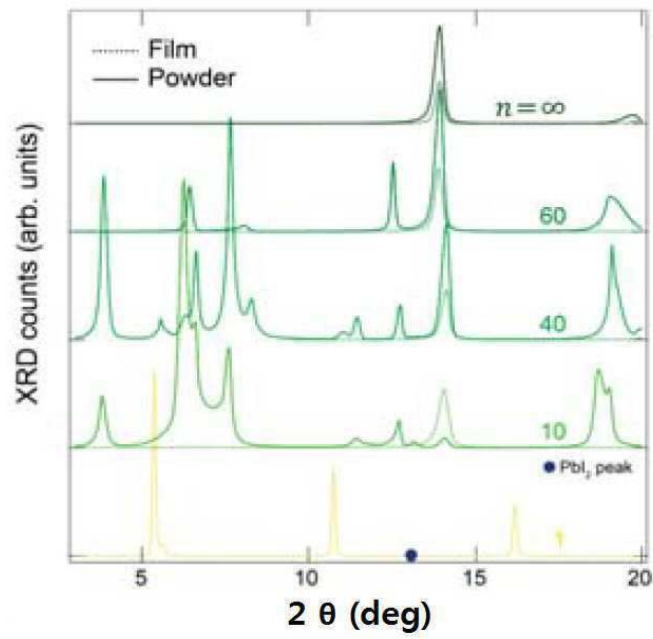
도면5a



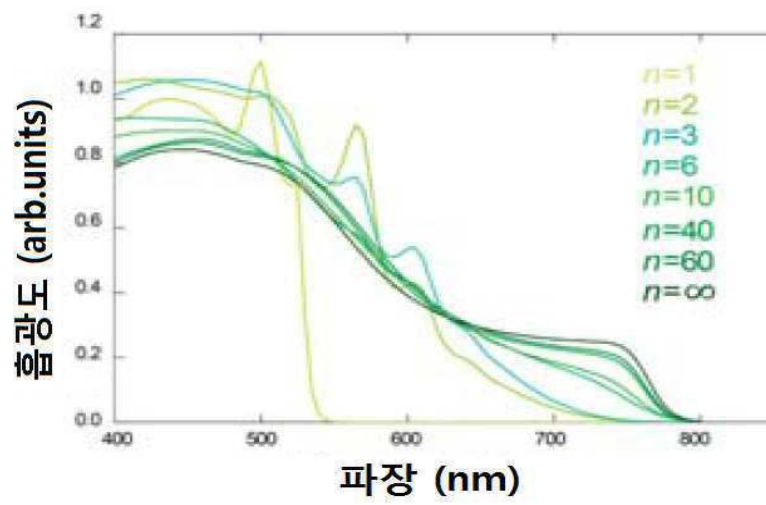
도면5b



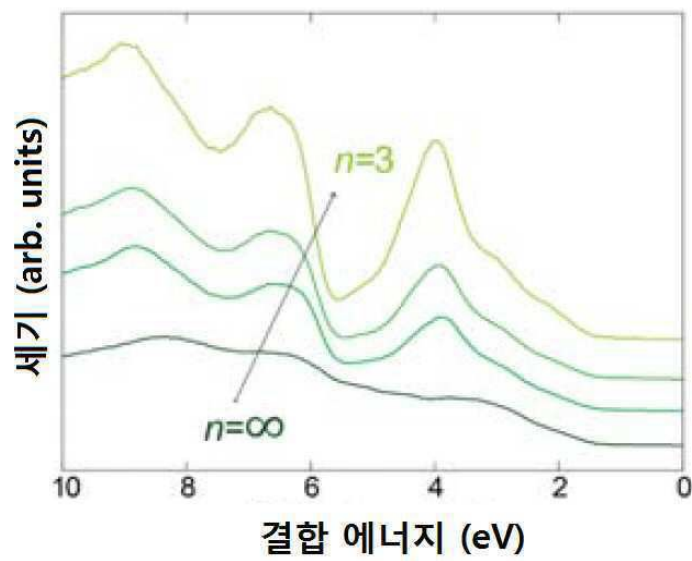
도면6a



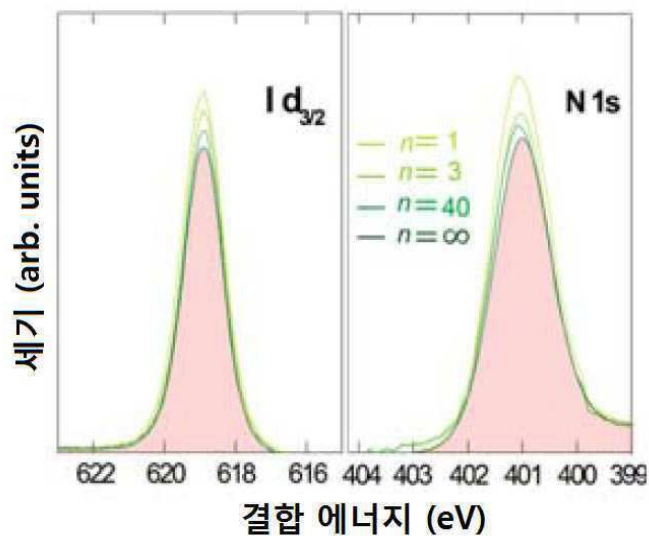
도면6b



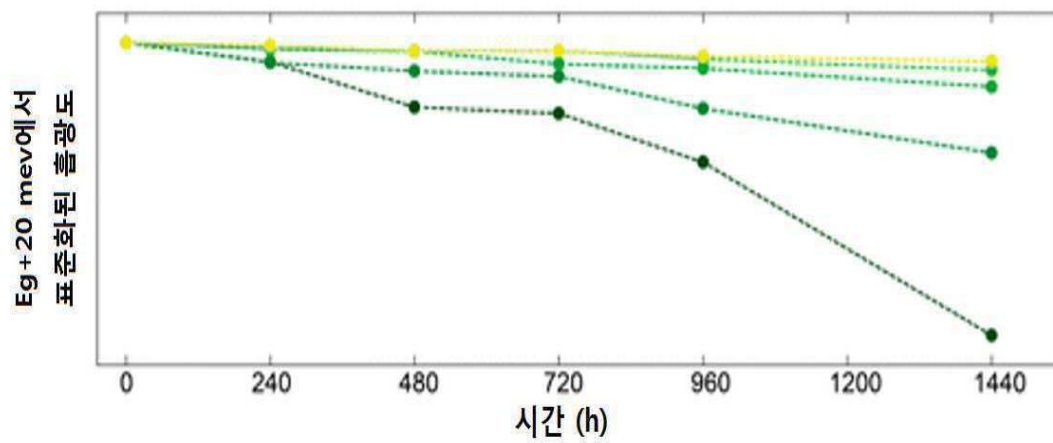
도면6c



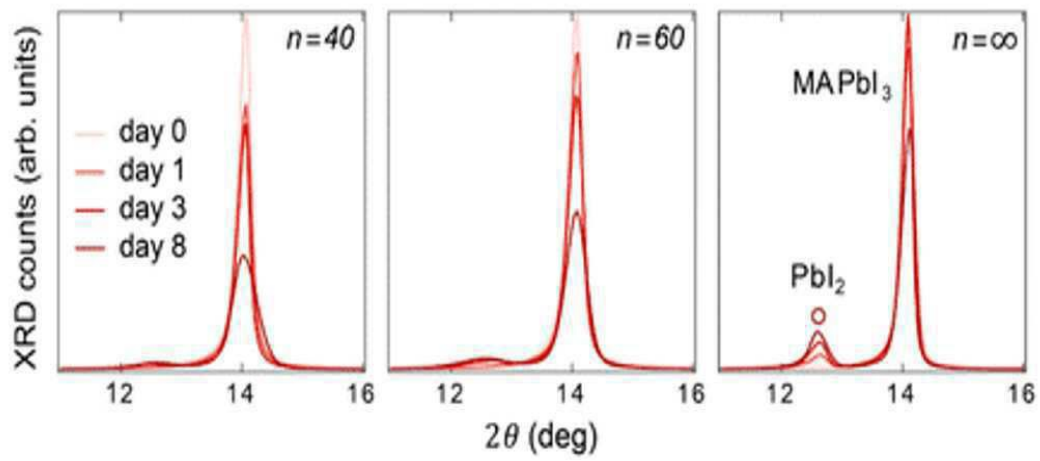
도면6d



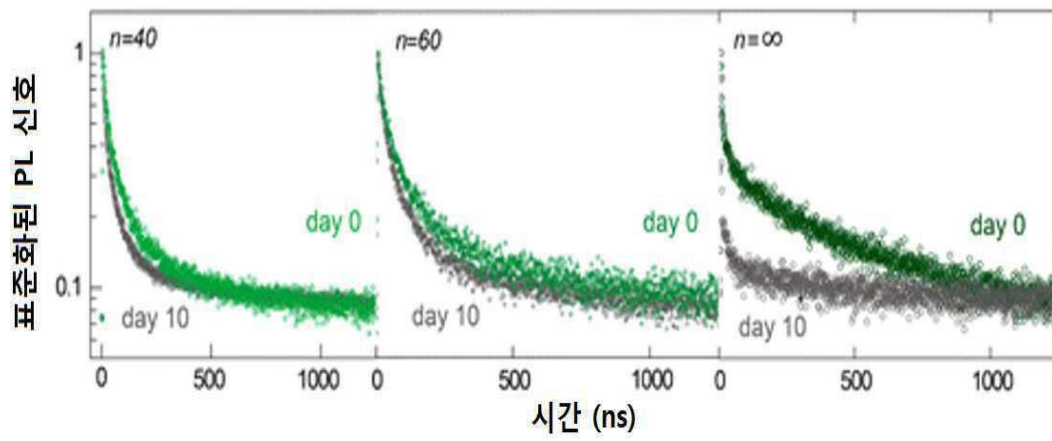
도면7a



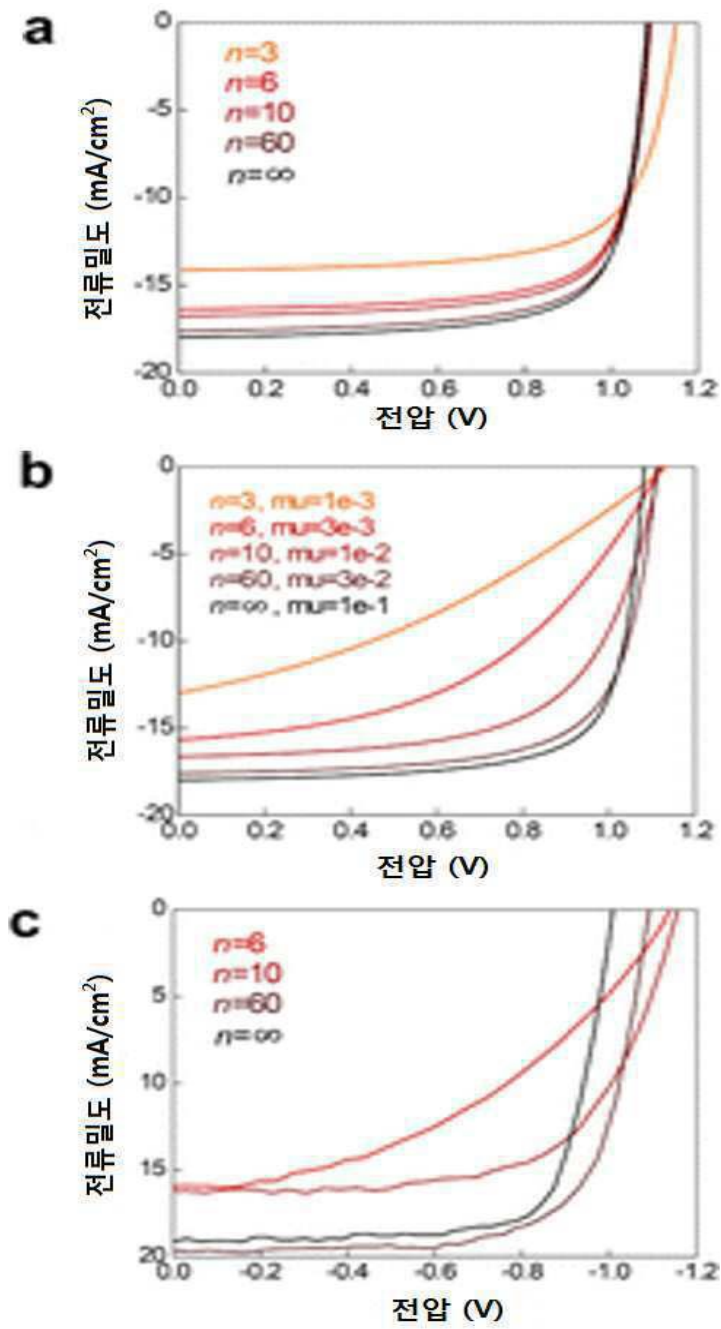
도면7b



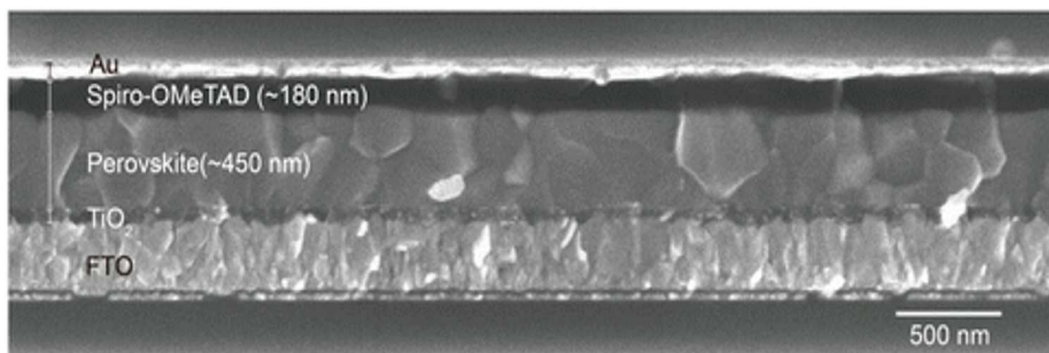
도면7c



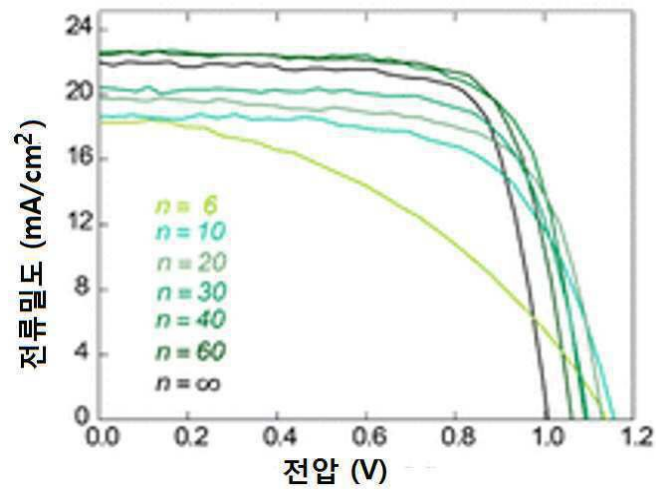
도면8



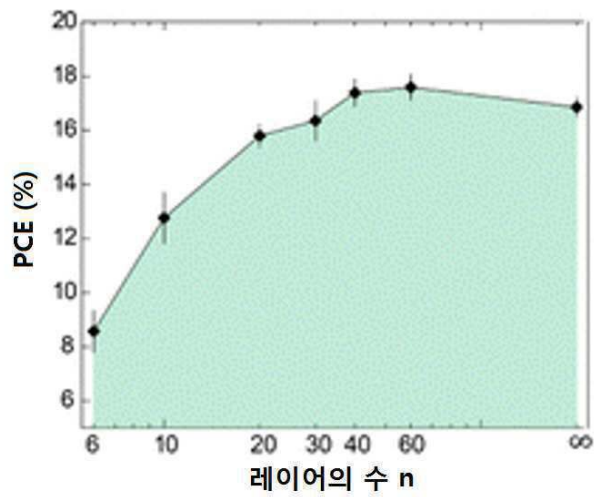
도면9a



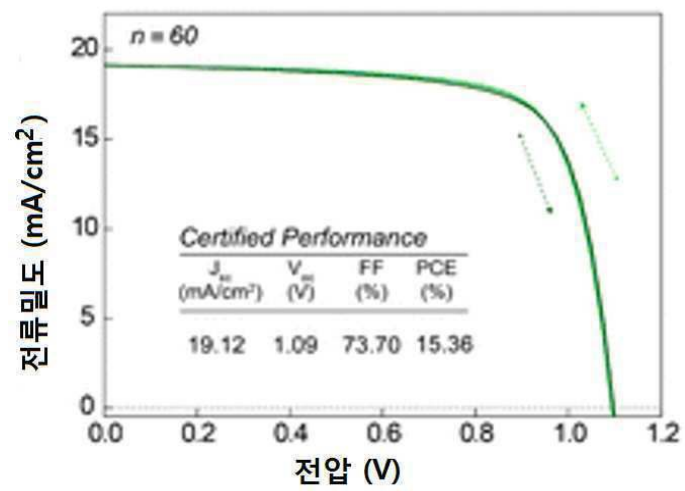
도면9b



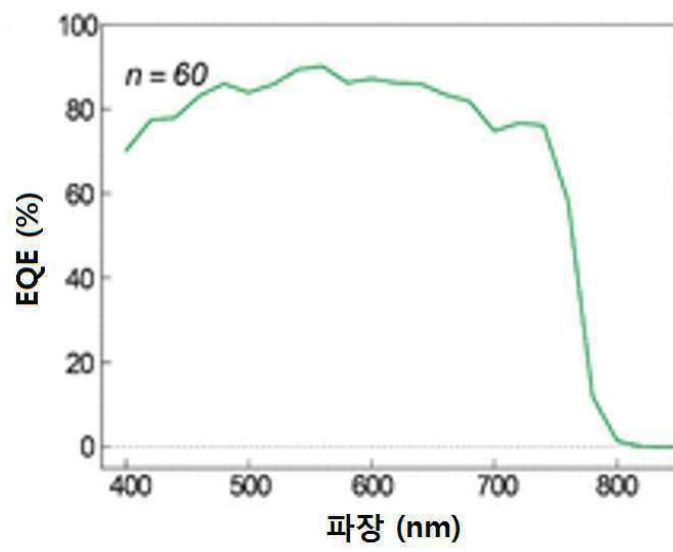
도면9c



도면9d



도면9e



도면10

