



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월22일
(11) 등록번호 10-2640258
(24) 등록일자 2024년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) H10K 30/00 (2023.01)
H10N 30/07 (2023.01) H10N 30/08 (2023.01)
H10N 30/09 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 71/20 (2023.02)
H10K 30/10 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0079237
(22) 출원일자 2021년06월18일
심사청구일자 2021년06월18일
(65) 공개번호 10-2022-0169163
(43) 공개일자 2022년12월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020210021860 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
조용수
서울특별시 서초구 명달로 20, 201호 (서초동, 서초대우아파트)
김다빈
서울특별시 서대문구 연세로9길 48, 405호 (창천동)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 19 항

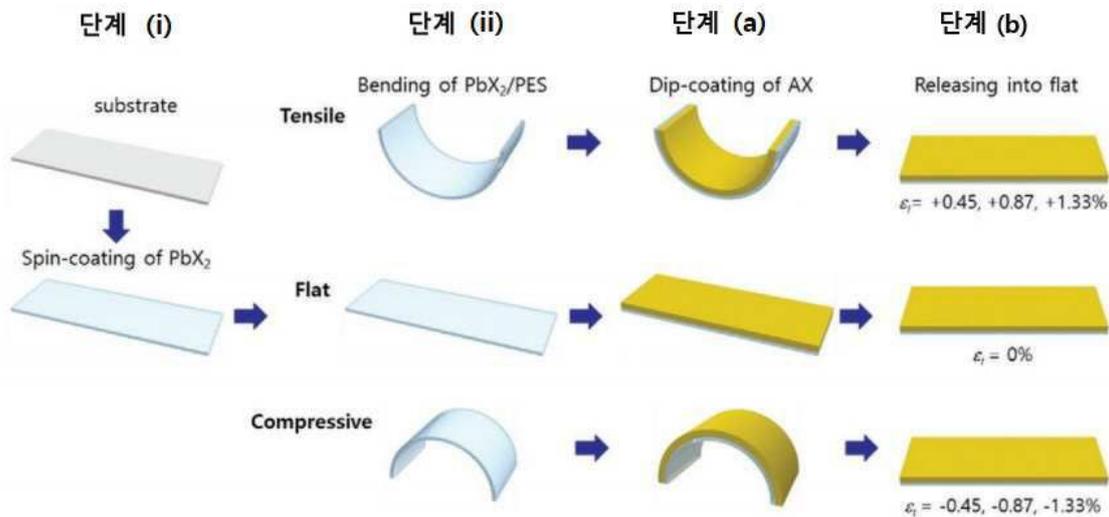
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 할라이트 페로브스카이트 활성층을 포함하는 소자의 제조 방법 및 발전 소자

(57) 요약

본 발명은 발전 소자의 제조 방법 및 발전 소자에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 (a) 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기판 상에 할라이트 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계; 및 (b) 상기 할라이트 페로브스카이트 활성층이 형성된 기판에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기판을 펴는 단계를 포함하는, 발전 소자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법에 의해 발전 소자의 활성층에 스트레인을 부여하고 이를 제어함으로써 활성층의 조성이나 소자의 구성을 변경하지 않고도 발전 소자의 성능을 개선할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 71/15 (2023.02)
 H10K 77/111 (2023.02)
 H10K 85/00 (2023.02)
 H10N 30/077 (2023.02)
 H10N 30/085 (2023.02)
 H10N 30/098 (2023.02)

(56) 선행기술조사문헌

KR102216637 B1*
 Hui-Seon Kim 외, “Importance of tailoring lattice strain in halide perovskite crystals”, NPG ASIA MATERIALS VOLUME 12, ARTICLE NUMBER: 78 (2020)*
 KR1020120069131 A
 JP06196733 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130797
과제번호	2021R1A2C201350111
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자-스트레인 엔지니어링에 의한 페로브스카이트 할라이드 압전성 및 자가구동 플
렉시블 소자 최적화 연구	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130868
과제번호	2016M3A7B491079823
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	직조용 압전 나노섬유 및 에너지 하베스팅 최적화 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.07.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기관 상에 할라이드 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계; 및
 (b) 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층이 형성된 기관에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기관을 펴는 단계를 포함하고,

상기 (a) 단계 전에 (i) 플렉서블 기관 상에 제1 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 (ii) 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액이 코팅된 기관에 응력을 인가하여 구부리는 단계를 추가로 포함하고,

상기 (a) 단계는 상기 구부린 기관을 제2 페로브스카이트 전구체 용액으로 처리하여 할라이드 페로브스카이트 활성층을 형성시킴으로써 수행되는,

소자의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액은 화학식 BX₂로 표시되고,

상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액은 화학식 AX 로 표시되며,

여기서 상기 A는 Rb, Cs, Fr, CH₃NH₃⁺, NR₄⁺ (여기서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고 R은 서로 동일 또는 상이함), [CH(NH₂)₂]⁺, 또는 이들의 조합이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, Mn, 또는 이들의 조합이고, X는 Cl, Br, I, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기관은 상기 활성층이 형성될 면이 오목해지도록 기관을 구부린 것이고, 상기 (b) 단계에서 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층은 광전 활성층인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기관은 상기 활성층이 형성될 면이 볼록해지도록 기관을 구부린 것이고, 상기 (b) 단계에서 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층은 압전층인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 압전층에 전기(electric field)를 인가하여 압전층을 폴링(poling)시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 기판은, 상기 (b) 단계에서 기판을 썼을 때 활성층에서 발생하는 스트레인이 +1.35% 내지 0 초과 또는 0 미만 내지 -1.35% 의 범위가 되는 정도로 구부러진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (i) 단계는 스핀 코팅(spin coating)에 의해 수행되고, 상기 (a) 단계는 딥 코팅(dip-coating)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

플렉서블 기판; 및

상기 플렉서블 기판 상의 활성층을 포함하고, 청구항 제1항에 의해 제조되는 발진 소자로서,

상기 활성층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 스트레인(strain)을 가지는, 발진 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 발진 소자:

[화학식 1]

ABX_3

상기 화학식 1에서,

A는 Rb, Cs, Fr, $CH_3NH_3^+$, NR_4^+ (여기서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고 R은 서로 동일 또는 상이함), $[CH(NH_2)_2]^+$, 또는 이들의 조합이고,

B는 Pb, Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, Mn, 또는 이들의 조합이고,

X는 Cl, Br, I, 또는 이들의 조합이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 1에서 A는 Cs 이고, B 는 Pb 인 것을 특징으로 하는 발진 소자.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 스트레인은 인장 스트레인이고, 상기 활성층은 광전 활성층인 것을 특징으로 하는 발진 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 인장 스트레인은 +0.6 내지 +1.35% 인 것을 특징으로 하는 발진 소자.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 스트레인은 압축 스트레인이고, 상기 활성층은 압전층인 것을 특징으로 하는 발진 소자.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 압축 스트레인은 -0.6 내지 -1.35% 인 것을 특징으로 하는 발전 소자.

청구항 16

제9항에 있어서,
상기 활성층은 상기 할라이드 페로브스카이트를 박막 형태로 포함하는 것을 특징으로 하는 발전 소자.

청구항 17

플렉서블 기판; 및
상기 플렉서블 기판 상의 광전 활성층을 포함하고, 청구항 제1항에 의해 제조되는 광검출기로서,
상기 광전 활성층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고 인장 스트레인(tensile strain)을 가지는, 광검출기.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 광검출기는 반응도(responsibility, R)가, 0.35 내지 0.55 mW/cm² 의 광 강도(light intensity)에서, 50 mA/W 이상인 것을 특징으로 하는 광검출기.

청구항 19

플렉서블 기판; 및
상기 플렉서블 기판 상의 압전층을 포함하고, 청구항 제1항에 의해 제조되는 압전 소자로서,
상기 압전층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고 압축 스트레인(compressive strain)을 가지는, 압전 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,
상기 압축 스트레인은 -0.6 내지 -1.35% 이고, 굽힘 파괴(bending fracture) 평가에 따른 파괴 에너지(fracture energy) \bar{I} 가 압축 스트레인 0%일 때에 비해 적어도 25% 이상 더 높아진 것을 특징으로 하는 압전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할라이드 페로브스카이트 활성층을 포함하는 소자의 제조 방법 및 발전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발전 소자는 전기적 에너지를 발생시키는 소자로서 열전, 광전, 압전, 자전 소자 등 다양한 발전 소자가 개발되고 있다. 이 중에서 광전 소자는 광학적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 소자로서, 가시광선, 적외선, 자외선 등의 빛에 대한 반응으로 전기적 신호 또는 전력을 발생할 수 있으며, 예를 들어 태양 전지, 발광 소자, 광검출기 등이 있다. 압전 소자는 기계적인 외력이 가해지면 전압이 발생하거나 반대로 전압이 걸리면 기계적 변형이 발생하는 소자로서, 초음파 혈류계 등의 의료기기, 초정밀 액추에이터, 초음파 모터, 트랜스듀서, 각종 정밀 센서와 측정, 계측 기기 등으로 광범위하게 응용되고 있다.

[0003] 한편, 페로브스카이트는 빛과 같은 외부 에너지를 전기로 전환하는 효율이 뛰어나고, 제조가 용이하여 차세대 발전 소자의 소재로서 다양한 분야에 활용되고 있다. 특히, 할라이드 페로브스카이트는 낮은 온도에서 용액 공정으로 합성이 가능하고 양이온과 할로젠 음이온의 조성 변화를 통해 소재의 광학적-전기적 특성을 쉽게 제어할

수 있어서 응용 분야에 따라 소재의 물성을 용이하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있어 차세대 발전 소자의 소재로 충분한 잠재력을 인정받아 활발한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 다만, 할라이드 페로브스카이트를 이용하더라도 이의 조성 변화나 소자의 구조 변경을 통해 발전 소자의 성능을 개선하는데에는 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 활성층의 조성이나 소자의 구성을 변경하지 않고도 발전 소자의 성능을 개선하는 방안을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 기술한 목적은 다음과 같은 소자의 제조 방법 및 발전 소자에 의해 달성될 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기판 상에 할라이드 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계; 및 (b) 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층이 형성된 기판에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기판을 펴는 단계를 포함하는, 소자의 제조 방법이 제공된다. 여기서 소자는 발전 소자일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계 전에 (i) 플렉서블 기판 상에 제1 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 (ii) 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액이 코팅된 기판에 응력을 인가하여 구부리는 단계를 추가로 포함하고, 상기 (a) 단계는 상기 구부린 기판을 제2 페로브스카이트 전구체 용액으로 처리하여 할라이드 페로브스카이트 활성층을 형성시킴으로써 수행될 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액은 화학식 BX₂로 표시되고, 상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액은 화학식 AX 로 표시되며, 여기서 상기 A는 Rb, Cs, Fr, CH₃NH₃⁺, NR₄⁺ (여기서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고 R은 서로 동일 또는 상이함), [CH(NH₂)₂]⁺, 또는 이들의 조합이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, Mn, 또는 이들의 조합이고, X는 Cl, Br, I, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기판은 상기 활성층이 형성될 면이 오목해지도록 기판을 구부린 것이고, 상기 (b) 단계에서 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층은 평면 활성층일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기판은 상기 활성층이 형성될 면이 볼록해지도록 기판을 구부린 것이고, 상기 (b) 단계에서 상기 할라이드 페로브스카이트 활성층은 압전층일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 압전층에 전계(electric field)를 인가하여 압전층을 폴링(poling)시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 기판은, 상기 (b) 단계에서 기판을 펴는 때 활성층에서 발생하는 스트레인이 +1.35% 내지 0 초과 또는 0 미만 내지 -1.35% 의 범위가 되는 정도로 구부러진 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (i) 단계는 스핀 코팅(spin coating)에 의해 수행되고, 상기 (a) 단계는 딥 코팅(dip-coating)에 의해 수행될 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 플렉서블 기판; 및 상기 플렉서블 기판 상의 활성층을 포함하는 발전 소자로서, 상기 활성층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 스트레인(strain)을 가지는, 발전 소자가 제공될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0017] [화학식 1]

[0018] ABX₃

- [0019] 상기 화학식 1에서,
- [0020] A는 Rb, Cs, Fr, CH_3NH_3^+ , NR_4^+ (여기서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고 R은 서로 동일 또는 상이함), $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$, 또는 이들의 조합이고,
- [0021] B는 Pb, Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, Mn, 또는 이들의 조합이고,
- [0022] X는 Cl, Br, I, 또는 이들의 조합이다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 A는 Cs 이고, B 는 Pb일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 스트레인은 인장 스트레인이고, 상기 활성층은 광전 활성층일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 인장 스트레인은 +0.6 내지 +1.35% 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 스트레인은 압축 스트레인이고, 상기 활성층은 압전층일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 압축 스트레인은 -0.6 내지 -1.35% 일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 활성층은 상기 할라이드 페로브스카이트를 박막 형태로 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 플렉서블 기관; 및 상기 플렉서블 기관 상의 광전 활성층을 포함하는 광검출기로서, 상기 광전 활성층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고 인장 스트레인(tensile strain)을 가지는, 광검출기가 제공될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광검출기는 반응도(responsibility, R)가, 0.35 내지 0.55 mW/cm^2 의 광강도(light intensity)에서, 50 mA/W 이상일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 플렉서블 기관; 및 상기 플렉서블 기관 상의 압전층을 포함하는 압전 소자로서, 상기 압전층은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고 압축 스트레인(compressive strain)을 가지는, 압전 소자가 제공될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 압축 스트레인은 -0.6 내지 -1.35% 이고, 굽힘 파괴(bending fracture) 평가에 따른 파괴 에너지(fracture energy) Γ 가 압축 스트레인 0%일 때에 비해 적어도 25% 이상 더 높아진 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 발전 소자는 플렉서블 기관을 구부려서 변형된 상태에서 상기 기관 상에 할라이드 페로브스카이트 활성층을 형성시켜 제조되므로, 상기 변형을 해제한 후에는 활성층 상에 스트레인이 존재하게 된다. 이와 같이 본 발명의 발전 소자는 스트레인이 존재하는 활성층을 포함함으로써, 활성층의 조성을 변경하거나 소자의 구성을 변경하지 않고도, 성능, 예를 들어 광전 소자의 경우 감도, 반응 속도, 효율 등과 같은 광전 성능을, 압전 소자의 경우 압전 전압, 압전 전류, 굽힘에 대한 기계적 강도 및 기계적 유연성 등과 같은 성능을 개선할 수 있다.
- [0034] 추가로, 플렉서블 기관은 고온 증착 공정에 적용하기 곤란한데 할라이드 페로브스카이트는 100℃ 이하의 저온에서 형성이 가능하므로 플렉서블 기관을 이용한 장치의 제조에 유리하며, 나아가 용액 공정에 의한 제조가 가능하므로 제조가 편리하다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 소자의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2 는 본 발명의 일 구현예에 따른 광전 소자를 보여주는 단면도이다.
- 도 3 은 본 발명의 일 구현예에 따른 압전 소자를 보여주는 단면도이다.
- 도 4 는 제조예에서 제조한 광검출기의 페로브스카이트 박막 층의 표면 및 단면 미세 구조를 보여주는 FE-SEM

이미지이다.

도 5 는 고해상도 X선 회절계를 사용하여, 제조예에서 제조한 광검출기의 페로브스카이트 박막 층의 결정 구조를 검사한 결과를 보여준다.

도 6 은 On/Off 스위칭을 반복하였을 때 시간에 따른 광전류의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 7 은 광 강도에 따른 광 전류의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 8 은 광검출기에서 상승 시간 (rise time, τ_r) 및 감쇠 시간 (decay time, τ_d) 을 나타낸다.

도 9 는 광 강도(P)에 대한 반응도 (Responsivity, R)을 나타내는 그래프이다.

도 10 은 광 강도에 대한 검출도 (Detectivity, D^*)를 나타내는 그래프이다.

도 11 은 광 검출기의 반복적인 굽힘 사이클에 대한 신뢰성 (도 11의 A), 광 검출기의 장기 보관에 대한 신뢰성 (도 11의 B), 및 광 검출기의 광 조사 시간에 따른 신뢰성 (도 11의 C)를 나타낸다.

도 12 는 인시츄 스트레인이 있는 CsPbBr₃ 박막의 압전특성 확인한 것으로서, a 는 압전 감응 힘 현미경 (piezoresponse force microscope, PFM) 이미지이고, b 는 PR 진폭의 분포를 나타낸 것이고, c 는 바이어스에 따른 amplitude 를 나타낸 것이며, d 는 인시츄 스트레인에 따른 유효 압전 계수 $d_{33, eff}$ 를 나타낸 것이다.

도 13 은 0% CsPbBr₃ 압전 에너지 하베스터의 주파수 의존성 압전 출력 특성을 나타낸다.

도 14 는 인시츄 스트레인에 따른 에너지 하베스터의 압전 출력 특성을 나타낸다.

도 15 는 -0.75% CsPbBr₃ 압전 에너지 하베스터를 전기적 폴링 후 출력전압 특성을 비교한 것이다.

도 16 은 인시츄 스트레인 샘플의 영률 및 경도를 나타낸다.

도 17 은 굽힘 스트레인에 따른 균열을 보여주는 광학 현미경 이미지 (도 17의 a 및 d) 및 굽힘 스트레인에 따른 크랙 밀도 그래프 (도 17의 b 및 e), 인시츄 스트레인에 따른 막 강도 그래프와 파괴 에너지 그래프 (도 17의 c 및 f)이다.

도 18 은 인시츄 스트레인에 따른 파괴 거동의 구조적 요인을 고해상도 XRD (HR-XRD) 분석 및 구조 시뮬레이션에 의해 살펴보는 것이다.

도 19 는 결합각을 추정하여 스트레인에 따른 구조적 변화에 대해 확인하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0037] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.
- [0038] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유" 한다, "가지다" 라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0039] 또한, 본 명세서에서 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0040] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일한 구성 요소는 동일한 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니된다.
- [0041] 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술한 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 또는

“바로 상에” 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 “바로 위에” 또는 “바로 상에” 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.

- [0044] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 발전 소자에 대하여 먼저 설명한다.
- [0046] 도 1 은 본 발명의 일 양태에 따른 소자의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에 따르면 본 발명의 발전 소자는 하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0049] (a) 응력을 인가하여 구부린 플렉서블 기관 상에 할라이트 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계; 및
- [0050] (b) 상기 할라이트 페로브스카이트 활성층이 형성된 기관에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기관을 펴는 단계.
- [0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 발전 소자는 하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0053] (i) 플렉서블 기관 상에 제1 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하는 단계;
- [0054] (ii) 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액이 코팅된 기관에 응력을 인가하여 구부리는 단계;
- [0055] (a) 상기 구부린 기관을 제2 페로브스카이트 전구체 용액으로 처리하여 할라이트 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계; 및
- [0056] (b) 상기 할라이트 페로브스카이트 활성층이 형성된 기관에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기관을 펴는 단계.
- [0058] 본 발명의 또다른 일 구현예에 따르면, 본 발명의 발전 소자는 하기의 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0059] (0) 플렉서블 기관 상에 제1 전극을 형성하는 단계 (미도시);
- [0060] (i) 상기 제1 전극 상에 제1 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하는 단계;
- [0061] (ii) 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액이 코팅된 기관에 응력을 인가하여 구부리는 단계;
- [0062] (a) 상기 구부린 기관을 제2 페로브스카이트 전구체 용액으로 처리하여 할라이트 페로브스카이트 활성층을 형성시키는 단계;
- [0063] (b) 상기 할라이트 페로브스카이트 활성층이 형성된 기관에 인가된 응력을 해제하여, 구부린 기관을 펴는 단계; 및
- [0064] (c) 상기 펴진 기관의 상기 할라이트 페로브스카이트 활성층 상에 제2 전극을 형성하는 단계 (미도시).
- [0066] 상기 (0) 단계와 (c) 단계에서 제1 전극과 제2 전극은 본 기술 분야에서 사용되는 통상의 기법을 사용하여 형성될 수 있으며, 구체적으로 진공 하에서 열증착이나 스퍼터링 방식에 의해 형성될 수 있다.
- [0067] 상기 (i) 단계에서 제1 페로브스카이트 전구체 용액의 전구체는 화학식 BX_2 를 갖는 물질일 수 있으며 여기서 상기 화학식 BX_2 에서 B 및 X 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다. 예를 들어, 상기 제1 페로브스카이트 전구체는 PbX_2 (여기서 X는 Cl, Br, 또는 I이다)일 수 있다. 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액으로의 코팅은 용액 공정에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 상기 제1 페로브스카이트 전구체를 용매에 용해하여 용액으로서 준비한 후, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 바(bar) 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 슬롯다이 코팅법 등에 의해 형성할 수 있다. 더 구체적으로 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액을 스핀 코팅법에 의해 상기 기관 상에 코팅할 수 있으며, 이 때 스핀 코팅 공정의 속도와 시간은 광 활성층의 목적하는 두께 및 박막 균일도에 따라 당업자가 적절히 조절할 수 있을 것이다.
- [0068] 전술한 바와 같이 기관 상에 제1 페로브스카이트 전구체를 코팅한 후, 소정의 열 처리, 예를 들어 어닐링을 수행할 수 있다. 이러한 열 처리에 의해 제1 페로브스카이트 전구체 코팅층이 결정화되어 표면이 균일한 평평한 구조의 박막을 형성할 수 있다.
- [0069] 상기 (ii) 단계는 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액이 코팅된 면이 오목해지도록 또는 볼록해지도록 기관을 구부림으로써 수행될 수 있다. 기관을 오목해지도록 구부렸을 경우, 후술하는 바와 같이 기관을 폼 때의 할라이트 페로브스카이트 활성층은 인장 스트레인이 존재하고 광전 활성층이 되어 광전 소자로 활용될 수 있다. 기관을 볼록해지도록 구부렸을 경우, 후술하는 바와 같이 기관을 폼 때의 할라이트 페로브스카이트 활성층에는

압축 스트레인이 존재하고 활성층이 압전층이 되어 압전 소자로 활용될 수 있다. 이 때 기관의 구부림 정도, 구체적으로는 기관의 곡률 반경에 따라 기관에 가해지는 응력의 수준 및 활성층의 스트레인 정도가 달라질 수 있다. 예를 들어, 후술하는 발전 소자에서 구부린 기관의 곡률 반경을 7.5 mm로 하였을 때 스트레인이 대략 1.33%가 되고 곡률 반경을 22.3%로 하였을 때 스트레인이 0.45% 일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 구부림 정도를 제어하여 활성층의 스트레인이 +1.35% 내지 0 초과 또는 0 미만 내지 -1.35%가 될 수 있게 하는 정도로 할 수 있다. 상기 곡률 반경은 관계식 $\pi r = L$ (r : 곡률 반경, L : 기관 길이)에 의해 계산될 수 있다. 또한, 기관에 가해진 응력은 다음의 수학적 식 1을 이용하여 계산될 수 있다.

[0070] [수학적 식 1]

$$\epsilon_p = \left(\frac{t_f + t_s}{2r} \right) \frac{(1 + 2\eta + \chi\eta^2)}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)}$$

[0071]

[0072] 상기 수학적 식 1에서, t_f 는 활성층의 두께이고 t_s 는 기관의 두께이고, $\eta = t_f/t_s$ 이고,

$\chi = E_f/E_s$ 이며, r 은 기관의 중심의 곡률 반경이다. E_f 는 활성층의 영률이고 E_s 는 기관의 영률이다.

[0073] 상기 (a) 단계에서 제2 페로브스카이트 전구체는 화학식 AX 를 갖는 물질일 수 있으며 여기서 상기 화학식 AX 에서 A 및 X 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다. 예를 들어, 상기 제2 페로브스카이트 전구체는 CsX, CH₃NH₃X, 또는 [CH(NH₂)₂]X (여기서 X는 Cl, Br, 또는 I 이다)일 수 있다. 상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액으로의 코팅은 용액 공정, 예를 들어 딥 코팅 (dip-coating)에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 상기 제2 페로브스카이트 전구체를 용매에 용해하여 용액으로서 준비한 후, 전술한 (ii) 단계에서 변형된 상태의 기관을 상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지하여 수행될 수 있다. (a) 단계에서 기관은 상기 (ii) 단계에 따라 응력이 인가되어 변형된 상태 그대로 사용되며 상기 기관 상에 코팅된 화학식 BX₂ 전구체와 제2 페로브스카이트 전구체 용액 중의 화학식 AX의 전구체가 반응하여 화학식 1의 할라이드 페로브스카이트 층을 형성하게 된다. 침지 시간과 기관의 인출 속도 등은 당업자가 막 형성의 정도나 목적하는 막 두께 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있을 것이다.

[0074] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 할라이드 페로브스카이트 층이 형성된 기관에 인가된 응력을 해제하는 단계이다. 상기 (a) 단계에서, 응력 인가에 의해 변형된 기관 상에 할라이드 페로브스카이트 층이 형성되므로, (b) 단계에서 응력을 해제함에 따라 할라이드 페로브스카이트 층에는 인-시츄(in-situ) 스트레인이 존재하게 된다. 상기 스트레인의 정도는 기관에 가해진 응력의 수준, 즉, 기관을 구부린 정도에 따라 달라질 것이다. 또한, 기관을 구부린 방향 (즉, 오목하게 구부렸는지 볼록하게 구부렸는지)에 따라서 상기 스트레인의 종류 (즉, 인장 스트레인 또는 압축 스트레인)가 달라질 것이다. 압전 소자의 경우, 상기 (b) 단계를 수행한 후에 할라이드 페로브스카이트 활성층에 전계를 인가하여 풀링시키는 단계를 추가로 포함하여 압전 성능을 개선시킬 수 있다.

[0076] 다음으로 도 2, 도 3을 참조하여 발전 소자에 대해 설명한다.

[0077] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 발전 소자 (10, 20)는 플렉서블 기관(101, 102); 및 상기 플렉서블 기관(101, 102) 상의 활성층(401, 402)을 포함하는 발전 소자(10, 20)로서, 상기 활성층(401, 402)은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 스트레인(strain)을 가지는 것일 수 있다.

[0078] 상기 플렉서블 기관(101, 102)은 응력에 의해 변형이 일어날 수 있는 소재로 만들어지고 광전 소자(10)나 압전 소자(20)와 같은 발전 소자(10, 20)의 제조 공정에 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리우레탄(PU), 폴리카보네이트(PC), 및 에코플렉스(ecoflex)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명에 따르면, 상기 활성층(401, 402)은 하기 화학식 1의 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이다:

[0080] [화학식 1]

[0081] ABX₃

- [0082] 상기 화학식 1에서, A는 Rb, Cs, Fr, CH_3NH_3^+ , NR_4^+ (여기서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고 R은 서로 동일 또는 상이함), $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$, 또는 이들의 조합이고, 구체적으로는 Cs, CH_3NH_3^+ , 또는 $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$ 일 수 있다.
- [0083] 상기 화학식 1에서, B는 Pb, Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, Mn, 또는 이들의 조합이고, 구체적으로는 B는 Pb이거나, 또는 Sn, Bi, Ge, Ga, Ti, In, Sb, 및 Mn에서 선택된 1종과 Pb의 조합일 수 있으며, 더 구체적으로는 Pb일 수 있다.
- [0084] 상기 화학식 1에서, X는 Cl, Br, I, 또는 이들의 조합이고, 구체적으로는 Cl, Br, 또는 I일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 1의 페로브스카이트는 CsPbX_3 일 수 있다. 여기서 X는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, 구체적으로는 Cl, Br, 또는 I일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 페로브스카이트는 A가 CH_3NH_3^+ 또는 $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]^+$ 이고, B는 Pb이고, X는 Cl, Br, 또는 I인 것일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 화학식 1의 할라이드 페로브스카이트는 박막(thin film)의 형태로 형성될 수 있으나, 경우에 따라서는 싱글 크리스탈 또는 나노와이어와 같은 다른 형태일 수도 있다.
- [0089] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 발진 소자는 광전 소자(10)일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광전 소자(10)는 플렉서블 기관(101); 및 상기 플렉서블 기관(101) 상의 광 활성층(401)을 포함하고, 여기서 상기 광 활성층(401)은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 인장 스트레인(tensile strain)을 가지는 것일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광전 소자(10)는 플렉서블 기관(101); 상기 플렉서블 기관(101) 상의 제1 전극(211); 상기 제1 전극(211)에 대향하는 제2 전극(221); 및 상기 제1 전극(211)과 상기 제2 전극(221) 사이의 광 활성층(401)을 포함하고, 상기 광 활성층(401)은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 인장 스트레인(tensile strain)을 가지는 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 광전 소자(10)는 광 활성층(401) 이외에도 정공 전달층(311) 및/또는 전자 전달층(321)을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0094] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 전극(211)은 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 제1 전극(211)의 금속으로는 예를 들어 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 및 이들의 합금에서 선택된 것일 수 있고, 상기 금속 산화물로는 인듐 주석 산화물 (ITO), 인듐 아연 산화물 (IZO), 아연 산화물 (ZnO), 주석 산화물(SnO), 알루미늄 주석 산화물(ZITO), 알루미늄 아연 산화물 (AZO), 및 불소 도핑된 주석 산화물(FTO)에서 선택된 것일 수 있다.
- [0095] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전극(221)은 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극(221)의 금속으로는 예를 들어, 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 및 이들의 합금에서 선택된 것일 수 있다. 상기 금속 산화물로는 인듐 주석 산화물 (ITO), 인듐 아연 산화물 (IZO), 아연 산화물 (ZnO), 주석 산화물(SnO), 알루미늄 주석 산화물(ZITO), 알루미늄 아연 산화물 (AZO), 불소 도핑된 주석 산화물 (FTO), 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 니켈 산화물, 구리 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 바나듐 산화물, 레늄 산화물, 니오븀 산화물, 크롬 산화물, 인듐 산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또는 상기 제2 전극(221)은 리튬 플로라이드/알루미늄(LiF:Al), 리튬 플로라이드/은(LiF:Ag), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 탄소나노튜브, 및 그래핀에서 선택된 것을 포함할 수도 있다.
- [0096] 상기 정공 전달층(311)은 상기 제1 전극(211)과 상기 광 활성층(401) 사이에 형성될 수 있다. 상기 정공 전달층(311)은 정공을 광 활성층(401)으로 효과적으로 이동시키기 위한 층이다. 상기 정공 전달층(311)은 예를 들어, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 또는 트리페닐아민계 물질 중 적어도 어느 하나를 포함하여 형성될 수 있으나, 상기 물질에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 정공 전달층(311)은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸), 폴리아닐린, 폴리피롤, N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (α -NPD), m-MTDATA, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(TCTA), 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 바나듐 산화물, 레

늄 산화물, 니켈 산화물, 구리 산화물, 티타늄 산화물, 황화 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0097] 상기 전자 전달층(321)은 상기 광 활성층(401)과 상기 제2 전극(221) 사이에 형성될 수 있다. 상기 전자 전달층(321)은 광 활성층(401)에서 생성된 전자가 제2 전극(221)으로 원활하게 이동되도록 하기 위한 층으로서, 이로 인해 암전류(dark current)를 감소시킬 수 있다. 상기 전자 전달층(321)은 예를 들어, (6,6)-페닐-C61-부티르산-메틸에스테르(PCBM), (6,6)-페닐-C61-부티르산-콜레스테릴 에스테르(PCBCR), 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 바소쿠프로인(BCP), LiF, Alq₃, Gaq₃, Inq₃, Znq₂, Zn(BTZ)₂, BeBq₂, 알루미늄(Al), 알루미늄 산화물, 마그네슘(Mg), 마그네슘 산화물, 몰리브덴(Mo), 몰리브덴 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0098] 광전 소자(10)는 전술한 정공 전달층(311)과 전자 전달층(321)에 추가하여 또는 이들에 대신하여, 정공 주입층, 전자 주입층, 버퍼층과 같은 추가의 다른 층들을 포함하여도 된다.

[0099] 본 발명의 광전 소자(10)는 태양 전지, 광 센서, 이미지 센서, 광 검출기 등에 적용될 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 광전 소자는 광 검출기일 수 있으며, 예를 들어 자가 발전형(self-powered) 광 검출기일 수 있다.

[0100] 광전 소자의 민감도를 판단하는 기준으로 반응도(responsibility, R)를 이용할 수 있다. 후술하는 실시예에서 확인할 수 있듯이, 본 발명에 따르면 광 활성층으로서 사용되는 페로브스카이트 층에 존재하는 0% 초과인장(tensile) 스트레인으로 인하여 인장 스트레인이 없거나 (0%), 압축(compressive) 스트레인 (0% 미만의 스트레인)이 존재하는 경우에 비하여 반응도가 현저히 개선될 수 있으며, 심지어는 본 발명의 광전 소자는 0V 에서도 작동하는 자가 발전형 광 검출기가 될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 본 발명의 광전 소자는 반응도가, 0.35 내지 0.55 mA/W 의 광 강도(light intensity)에서, 50 mA/W 이상, 또는 70 mA/W 이상, 또는 110 mA/W 이상일 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 광전 소자는 반응도가 높아, 미세한 광 강도에 대하여도 매우 민감하게 반응할 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 발전 소자는 압전 소자(20)일 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 압전 소자(20)는 플렉서블 기관(102); 및 상기 플렉서블 기관(102) 상의 압전층(402)을 포함하고, 여기서 상기 압전층(402)은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 압축 스트레인(compressive strain)을 가지는 것일 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 압전 소자(20)는 플렉서블 기관(102); 상기 플렉서블 기관(102) 상의 제1 전극(212); 상기 제1 전극(212)에 대향하는 제2 전극(222); 및 상기 제1 전극(212)과 상기 제2 전극(222) 사이의 압전층(402)을 포함하고, 여기서 상기 압전층(402)은 할라이드 페로브스카이트를 포함하는 층이고, 압축 스트레인(compressive strain)을 가지는 것일 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 압전 소자(20)는 압전층(402) 이외에도 패시베이션층(322)을 추가로 더 포함할 수 있다.

[0107] 상기 압전층(402)은 전계를 인가하여 폴링될 것일 수 있다. 압전층(402)의 폴링 전에는 압전층의 다이폴들이 불규칙한 방향으로 배치될 수 있다. 외부로부터 전계가 가해지면 압전층의 다이폴들은 일정한 방향으로 정렬되어 폴링될 수 있다. 예를 들면, 제 2 전극에 양의 전압을 인가하고, 제 1 전극에 음의 전압을 인가하면, 다이폴들에서 - 를 띠는 부분은 제 2 전극 방향으로, + 를 띠는 부분은 제 1 전극 방향으로 정렬될 수 있다. 이렇게 다이폴들이 일정한 방향으로 정렬되면, 압전층의 압전값이 폴링 전보다 증가할 수 있다.

[0108] 상기 압전 소자(20)에서 플렉서블 기관(102), 제1 전극(212), 제2 전극(222)은 전술한 광전 소자(10)에서 열거한 것들을 사용할 수 있다.

[0109] 또한, 상기 압전 소자(20)는 상기 압전층(402)의 보호를 위해 상기 제1 전극(212)과 상기 압전층(402) 사이 또는 상기 제2 전극(222)과 상기 압전층(402) 사이에 패시베이션층(322)을 추가로 더 포함할 수 있다. 상기 패시베이션층(322)은 예를 들어, PVC(Polyvinyl Chloride), Neoprene, PVA(Polyvinyl Alcohol), PMMA(Poly Methyl Meta Acrylate), PBMA(Poly Benzyl Meta Acrylate), PolyStyrene, PDMS(Polydimethylsiloxane), 및 PVFM(PolyVinyl formal)에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0111] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0113] - 광검출기 -

[0114] [제조예 1] 광검출기의 제조

[0115] ITO-코팅된 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판 (20 mm x 25 mm)를 10 분 동안 이소프로필 알코올 조에서 초음파 처리한 후, 5 분 동안 산소 플라즈마 처리를 하여, 표면 처리된 기판을 얻었다. 상기 표면 처리된 기판에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌술포네이트(PEDOT:PSS, AI 4083, Heraeus, Germany)의 수용액을 60초 동안 3,000 rpm 으로 스핀 코팅한 후 20 분 동안 75°C 에서 건조하여 정공 전달층을 형성시켰다. $PbBr_2$ (99.99%, TCI, Japan)을 N,N-디메틸포름아미드 (DMF< 무수, 99.8%, Sigma-Aldrich Inc., USA)에 367 mg/ml의 농도로 용해시키고 5 시간 동안 실온에서 교반하였다. CsBr (99.9%, TCI, Japan)을 무수 메탄올 (무수, Daejung, Korea)에 15 mg/ml의 농도로 별도로 용해시켰다. $PbBr_2$ 용액을 PEDOT:PSS/ITO/PEN 기판에 3,500 rpm 으로 30 초 동안 스핀 코팅한 후, 15 분 동안 75°C 에서 어닐링하였다. 다음 단계로, 상기 어닐링된 $PbBr_2$ /PEDOT:PSS/ITO/PEN 을 소정의 곡률 반경이 되도록 볼록한 방향 (또는 오목한 방향)으로 단축으로 (uniaxially) 구부렸다. 이렇게 구부린 $PbBr_2$ 막을 15분 동안 50°C에서 CsBr 용액에 침지하여 페로브스카이트가 형성되도록 하였다. 이렇게 2단계로 형성된 페로브스카이트 박막 층을 IPA 로 헹구고 오븐에서 10분 동안 50°C 에서 추가로 건조하였다. $CsPbBr_3$ 막의 응력을 해제하여 원래의 편평한 상태로 되돌렸다. 상기 곡률 반경은 최종 페로브스카이트 박막 층에서 -0.83, -0.54, 0, +0.54, 및 +0.83%의 상이한 단축 스트레인 ϵ_i 이 생기도록 조절된 것이다. 페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르 (PCBM, 99.5%, Nano-C Inc, USA) 용액을 1,2-디클로로벤젠 (Sigma-Aldrich Inc., USA)에 2% 농도로 희석한 후, 상기 응력이 해제된 페로브스카이트 박막 층 상에 60초 동안 1,250 rpm 으로 스핀 코팅하였다. Ar 충전된 글로브 박스 내에서 열 증발기를 사용하여 Ag(100 nm)/LiF(1 nm) 2층 상부 전극을 증착하였고, 이에 따라 Ag:LiF/PCBM/ $CsPbBr_3$ /PEDOT:PSS/ITO/PEN 을 얻었다.

[0117] 상기 제조된 $CsPbBr_3$ 박막의 표면 및 단면 미세 구조를 FE-SEM (JSM 7601F, JEOL, Japan)로 관찰하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 또한, 고해상도 X선 회절계 (HR-XRD, SmartLab, Rigaku, Japan)을 사용하여 결정 구조를 검사하였으며 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5의 A로부터, 압축 스트레인 또는 인장 스트레인의 존재 여부와 관계없이 사방정계 페로브스카이트 구조가 유지되고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 5의 B 는 in-plane 격자 상수 a 와 b 는 인장 스트레인의 존재 및 이의 증가와 함께 다소 커지는데 반해, out-of-plane 상수 c 는 작아진다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 인시츄 스트레인이 압축 스트레인에서 인장 스트레인으로 달라짐에 따라 단위 셀의 부피가 증가한다는 것을 알 수 있다.

[0119] [평가예 1] On/Off 스위칭 반복에 따른 광 반응성 평가

[0120] 제조예에서 제조한 광검출기를 사용하였으며, 외부 바이어스 전압을 인가하지 않고, 1.52 mW/cm^2 의 광 강도에 350 내지 800 nm 파장 범위에서 10 초 동안 on 상태에 둔 후 off 하는 On/Off 스위칭을 반복하였으며 On/Off 주기의 진행과 함께 시간에 따른 광전류를 측정하였고, 그 결과를 도 6 에 그래프로 나타내었다.

[0121] 도 6 으로부터 알 수 있듯이 본 발명의 광검출기는 구동 전압이 없어도 분명한 광 반응성을 나타내었고, 이는 페로브스카이트의 강유전성으로 인해 유도된 추가의 포텐셜로 인하여 광검출기가 자가 발전 동작을 한다는 것을 가리킨다. On 상태에서의 광전류 수준은 인-시츄 압축 또는 인장 스트레인에 크게 의존한다는 것을 알 수 있으며, 스트레인이 없는 샘플의 경우 (0%)에는 대략 $5.46 \mu\text{A}$ 의 광전류를 나타낸 반면에 +0.83%의 인장 스트레인이 있는 샘플의 경우에는 대략 $10.83 \mu\text{A}$ 의 증가된 광전류를 나타내었고, 이는 대략 98%의 증가에 해당한다. -0.83% 샘플의 경우에는 대략 $0.27 \mu\text{A}$ 의 감소된 광전류를 나타내었다.

[0123] [평가예 2] 광 강도에 따른 광전류 변화

[0124] 제조예에서 제조한 광검출기를 사용하여 광 감도 P 를 대략 0.47 에서 $11.0 \mu\text{W/cm}^2$ 까지 변화시켰을 때 광 강도에 따른 광 전류 I_{ph} 를 계산하여 도 7 에 그래프로 나타내었다. 도 7 의 그래프에 따르면, 인장 스트레인이 커질수록 광 강도의 증가와 함께 광전류도 더욱 민감하게 증가하였으며, +0.83% 인장 스트레인의 경우 $11.0 \mu\text{W/cm}^2$ 에서 대략 $42.79 \mu\text{A}$ 에 이르렀다.

[0126] [평가예 3] 반응 속도

[0127] 제조예에서 제조한 광검출기를 사용하였으며, 도 6에 나타낸 광전류 곡선을 정규화(normalization)한 후,

-0.83%, 0%, 및 +0.83% 스트레인의 광검출기에서 상승 시간 (rise time, τ_r) 및 감쇠 시간 (decay time, τ_d) 을 구하였고, 그 결과를 도 8에 도시하였다. 여기서 상승(또는 감쇠) 시간이란, 반응이 상승할 때 (또는 감쇠할 때) 광전류의 피크 값의 90% (또는 10%) 수준에 이를 때까지 소요되는 시간이다. +0.83% 스트레인이 된 광검출 기의 경우 140 ms의 상승 시간 및 98 ms의 감쇠 시간으로, 가장 빠른 반응을 나타내었다. 이는 인장 스트레인이 캐리어 재결합을 방지하고 캐리어 수명을 개선하여 보다 효율적인 전하 추출을 하였다는 것을 의미한다.

[0129] **[평가예 4] 반응도 (Responsivity, R)**

[0130] 반응도 (Responsivity, R)은 광 강도(P)에 대한 광반응 정도를 나타내는 것으로서, 도 9 및 아래의 표에 나타내 었다. 도 9에서 알 수 있듯이, 압축 스트레인에서 인장 스트레인으로 갈수록 인-시츄 스트레인에 따라 R 값이 더 크게 나타났다. 예를 들어 하기 표에서, +0.83% 스트레인이 된 장치의 경우 0.47 mW/cm^2 의 광 강도에서 $5.15 \mu\text{A}$ 의 광 전류와 함께 대략 121.5 mA/W 의 최대 반응도 R이 달성되었으며, 상기 R 값은 0% 스트레인이 된 장치에 서 동일한 조건 하에 얻어진 반응도 60.8 mA/W 에 비하여 100% 정도 개선된 것이었다.

표 1

재료	두께	장치 구조	기판	바이어스 (V)	P (mW/cm^2)	R (mA/W)
CsPbBr ₃ (박막)	500 nm	Ag:LiF/PCBM/+0.83%- CsPbBr ₃ /PEDOT:PSS/ITO	PEN	0	0.47	121.5
CsPbBr ₃ (박막)	500 nm	Ag:LiF/PCBM/0%- CsPbBr ₃ /PEDOT:PSS/ITO	PEN	0	0.47	60.8
CsPbBr ₃ (박막)	500 nm	Ag:LiF/PCBM/-0.83%- CsPbBr ₃ /PEDOT:PSS/ITO	PEN	0	0.47	3.6

[0133] **[평가예 5] 검출도 (Detectivity, D*)**

[0134] 암전류 밀도 하의 광반응도를 나타내는 검출도 (D*)에 대해 본 발명의 제조예에서 제조한 광검출기로 측정하였 고 광 강도 P에 대한 상기 검출도의 변화를 도 10에 나타내었다. 검출도(D*)의 경우에도 인-시츄 스트레인의 수준에 크게 의존한다는 것을 알 수 있으며, 대략 $7.99 \mu\text{A}$ 의 비교적 높은 암 전류에도 불구하고 이례적으로 높은 광전류로 인하여 +0.83%의 인장 스트레인에서 0.47 mW/cm^2 에서 대략 2.28×10^{10} Jones의 D*가 얻어졌다.

[0136] **[평가예 6] 소자 신뢰성**

[0137] +0.83% 스트레인의 광검출기를 사용하여 1%의 굽힘 스트레인에서 500 사이클까지 굽힘을 반복하면서 광전류 특 성을 측정하였고 그 결과를 도 11의 A에 나타내었다 (굽힘 신뢰성). 도 11의 A로부터, 500회 굽힘 사이클 이 후에도 광전류가 잘 유지되었다는 것을 알 수 있다.

[0138] 이와 유사하게, +0.83% 스트레인의 광검출기를 $60 \pm 5\%$ 습도 및 25°C 에서 10일 동안 보관한 후, 광전류를 측정 하였으며 그 결과를 도 11의 B에 나타내었다. 도 11의 B로부터 본 발명의 광검출기는 안정적인 성능을 나타 낸다는 것을 확인할 수 있다.

[0139] 추가로, +0.83% 스트레인의 광검출기에 20 시간 동안 지속적으로 광을 조사하면서 광전류를 측정하였으며, 그 결과를 도 11의 C에 나타내었다. 도 11의 C로부터 지속적인 광 조사에도 불구하고 광전류가 보존되고 있음 을 확인할 수 있다.

[0140] 이와 같이 본 발명의 광 검출기는 굽힘 사이클의 반복이나 시간의 경과에 대해 충분한 신뢰성을 나타낸다는 점 을 알 수 있다.

[0142] - 압전 소자 -

[0143] **[제조예 2] 압전 소자의 제조**

[0144] ITO-코팅된 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판 (20 mm x 25 mm)를 10 분 동안 이소프로필 알코올 조에서 초음파 처리한 후, 5 분 동안 산소 플라즈마 처리를 하여, 표면 처리된 기판을 얻었다. PbBr₂ (99.99%, TCI, Japan)을 N,N-디메틸포름아미드 (DMF< 무수, 99.8%, Sigma-Aldrich Inc., USA)에 367 mg/ml의 농도로 용해시키고 5 시간

동안 실온에서 교반하였다. CsBr (99.9%, TCI, Japan)을 무수 메탄올 (무수, Daejung, Korea)에 15 mg/ml의 농도로 별도로 용해시켰다. PbBr₂ 용액을 ITO/PEN 기판에 3,500 rpm 으로 30 초 동안 스핀 코팅한 후, 15 분 동안 75°C 에서 어닐링하였다. 다음 단계로, 상기 어닐링된 PbBr₂/ITO/PEN 을 소정의 곡률 반경이 되도록 볼록한 방향 (또는 오목한 방향)으로 단축으로(uniaxially) 구부렸다. 이렇게 구부린 PbBr₂ 막을 15분 동안 50°C 에서 CsBr 용액에 침지하여 페로브스카이트가 형성되도록 하였다. 이렇게 2단계로 형성된 페로브스카이트 박막층을 IPA 로 행구고 오븐에서 10분 동안 50°C 에서 추가로 건조하였다. CsPbBr₃ 막의 응력을 해제하여 원래의 편평한 상태로 되돌렸다. PDMS 층을 다른 ITO/PEN 기판 상에 스핀 코팅하고 경화시켰다. CsPbBr₃ 막과 PDMS 층이 서로 대향하도록 상기 2개의 ITO/PEN 기판을 적층하여 PEN/ITO/PDMS/CsPbBr₃/ITO/PEN 의 압전 에너지 하베스팅 소자를 제작하였다.

[0146] [평가예 7] 압전 특성 평가

[0147] 도 12는 인시츄 스트레인이 있는 CsPbBr₃ 박막의 압전 특성을 확인한 것으로서, a는 압전 감응 힘 현미경 (piezoresponse force microscope, PFM) 이미지이고, b는 PR 진폭의 분포를 나타낸 것이고, c 는 바이어스에 따른 amplitude 를 나타낸 것이며, d는 인시츄 스트레인에 따른 유효 압전 계수 $d_{33, eff}$ 를 나타낸 것이다. 도 12의 b와 c로부터 인시츄 스트레인이 작아짐에 따라 PR 진폭의 분포가 더 큰 크기로 크게 이동하는 것으로 나타나고, 바이어스에 따른 진폭의 변화도 크게 나타났다. 또한, 도 12의 d로부터 인시츄 스트레인이 작아짐에 따라 유효 압전 계수가 커진다는 것을 알 수 있다.

[0148] 도 13는 0% CsPbBr₃ 압전 에너지 하베스터의 주파수 의존성 압전 출력 특성을 나타낸다. 굽힘 주파수가 2.1 Hz 까지 커질수록 출력 전압과 출력 전류값이 더 컸다.

[0149] 도 14는 인시츄 스트레인에 따른 에너지 하베스터의 압전 출력 특성을 나타낸다. 압축 스트레인이 인가된 상태에서 출력 전압값 및 출력 전류값이 더 크다는 것을 알 수 있으며, 압축 스트레인에 있어서도 -0.35% 인 경우에 비해 -0.75%인 경우에 압전 출력 특성이 더 우수하였다.

[0150] 도 15은 -0.75% CsPbBr₃ 압전 에너지 하베스터를 전기적 폴링 후 출력전압 특성을 비교한 것이다. 전기적으로 폴링을 한 이후에 출력 전압값이 더 커졌다는 것을 알 수 있다.

[0152] - 기계적 특성 평가를 위한 소자 제작 -

[0153] [제조예 3]

[0154] PES 기판 (15 mm x 25 mm) 를 초음파조에서 10 분 동안 세정한 후, UV-오존 로(furnace)에서 20분 동안 UV를 조사하였다. 상기 UV 처리된 PES에 PEDOT:PSS (Clevios PH 1000, 독일 Heraeus 제품)의 수용액을 3500 rpm 으로 30 초 동안 스핀 코팅하고 70°C 에서 15분 동안 건조하였다.

[0155] CsPbBr₃ 박막의 경우, Pb(II) 브로마이드 (PbBr₂, 99.99%, 일본 TCI 제품)를 367 mg mL⁻¹ 의 농도로 N,N-디메틸 포름아미드 (DMF, 무수, 99.8%, 미국 Sigma-Aldrich 제품)에 용해시키고, 5시간 동안 실온에서 교반하였다. 세슘 브로마이드 (CsBr, 99.9%, 일본 TCI 제품)를 15 mg mL⁻¹ 의 농도로 무수 메탄올 (CH₃OH, 한국 Daejung 제품)에 따로 용해시켰다. PbBr₂ 용액을 PEDOT:PSS 코팅된 PES 기판에 3500 rpm 으로 30초 동안 스핀 코팅하였고 70°C 에서 15분 동안 어닐링(annealing)하였다. 그 후, 상기 어닐링된 PbBr₂/PEDOT:PSS/PES 시편을 소정의 곡률로 볼록(또는 오목)하게 단축으로 구부려서 이에 상응하는 압축 (또는 인장) 스트레인이 박막에서 발생되도록 하였다. 구부러진 PbBr₂ 필름 샘플을 50°C에서 15분 동안 CsBr 용액에 딥(dip) 코팅하여 CsPbBr₃ 를 합성하였다. 이렇게 2단계 증착된 필름을 이소프로판올로 행구고 50°C 에서 5분 동안 어닐링하였다.

[0156] 하이브리드 MAPbI₃ 박막의 경우, 693 mg의 Pb(II) 요오다이드 (PbI₂, 99.9%, 일본 TCI 제품)을 100°C 에서 1mL 의 DMF 에 용해하여 PbI₂ 전구체 용액을 제조하였다. PEDOT:PSS/PES 기판에 PbI₂ 용액을 4000 rpm 으로 30 초 동안 스핀코팅하고, 75°C 에서 5분 동안 어닐링하였다. 메틸암모늄 요오다이드 (CH₃NH₃I, 99.9%, 일본 TCI 제품)를 20 mg mL⁻¹ 의 농도로 이소프로필 알코올 ((CH₃)₂CHOH)에 용해하여 MAI 용액을 제조하였다. 오목하게 또는 볼록하게 구부린 PbI₂ 필름 샘플을 50°C 에서 15분 동안 MAI 용액에 침지하고, 이소프로필 알코올로 행구

후, 50°C 에서 5 분 동안 어닐링하여 MAPbI₃ 필름을 얻었다.

[0157] 상기 어닐링한 CsPbBr₃ 및 MAPbI₃ 필름 샘플에서 구부린 상태에서 원래의 편평한 상태로 되돌렸다. 상기 증착을 위한 인시츄 굽힘 곡률을 제어하여 최종 페로브스카이트 필름에서 인시츄 스트레인을 -1.33%, -0.87%, -0.45%, 0%, +0.45%, +0.87%, 및 +1.33% 가 되도록 하였다.

[0159] [평가예 8] 할라이드 페로브스카이트 박막의 굽힘 파괴 거동에 대한, 압축 또는 인장 스트레인의 효과 평가

[0160] 로딩(loading)을 제어하는 방식으로 나노압입 측정(nanoindentation measurement)을 수행하여 인시츄 스트레인 샘플의 영률(Young's modulus) 및 경도(hardness)를 평가하였다. 도 16에서 a는 인시츄 스트레인 CsPbBr₃ 막 샘플의 침투 깊이 곡선을 보여준다. 인가된 로딩량을 0.051 mN 로 제한하여 연성(ductile) 폴리머 기관으로부터의 불필요한 영향을 배제시켰다. 탄성 계수 E 및 경도 H 는 Oliver and Pharr method 로 측정하였다. 측정 한 유효값은 도 16의 b 에 인시츄 스트레인 ϵ_i 의 함수로 나타내었다. 스트레인이 없는 (0% ϵ_i) 샘플의 E 값은 대략 11.5 GPa 였다. E 값과 H 값은 인시츄 스트레인의 수준에 의존하였다. 압축 ϵ_i 이 높을수록 외부 힘에 대한 기계적 저항이 강하게 나타나는 것으로 보인다. 예를 들어, -1.33%의 최대 스트레인까지 압축 스트레인이 커질수록 두 값도 함께 더 커졌다. CsPbBr₃ 막의 최대 E 값은 -1.33% 스트레인의 샘플의 경우 대략 18.6 GPa 였으며, 이는 스트레인이 없는 참조 샘플에 비해 대략 62% 정도 증가한 것을 나타낸다. 대응하는 H 가 0.62 GPa 부터 0.77 GPa 까지 증가했을 때 최대 압축 ϵ_i 은 대략 24% 였다. 도 16에서 c 는 MAPbI₃ 박막의 침투 깊이 곡선을 나타낸다. ϵ_i 에 따른 E 값과 H 값의 변화는 CsPbBr₃ 에서와 동일한 경향을 나타내었다. 예를 들어, -1.33% ϵ_i 샘플의 E 및 H 는 각각, 24.6 GPa 및 0.64 GPa 의 최대 값을 나타내었다. 이는 스트레인이 없는 MAPbI₃ 샘플의 경우 15.9 GPa 및 0.54 GPa 의 값과 비교하여 변화의 정도를 살펴보았을 때 동일한 크기의 ϵ_i 가 CsPbBr₃ 및 MAPbI₃ 샘플에서의 E 와 H 에 있어서 유사한 변화 수준을 나타낸다는 것을 알 수 있다: 최대 압축 ϵ_i 이 -1.33% 일 때, E 값의 경우 CsPbBr₃ 의 경우 대략 62% 의 증가를, MAPbI₃ 의 경우 대략 55% 의 증가를 나타내었으며, H 값은 CsPbBr₃ 의 경우 대략 24%의 증가를, MAPbI₃ 의 경우 대략 19% 의 증가를 나타내었다.

[0162] 도 17에서 a 는 CsPbBr₃ 박막에 있어서, ϵ_i 가 -1.33%, 0%, 및 +1.33% 의 3가지 경우에서 대략 0.80%, 1.30%, 1.65%, 및 2.20% 의 굽힘 스트레인 ϵ_b 인 막 표면의 광학 이미지를 보여주며, ϵ_i 값에 따라 막 표면에 생기는 선형 크랙의 수가 달랐다. 도 17a에서의 크랙 거동을 비교해보면 -1.33% 시료는 다른 경우에 비해 선형 크랙의 수가 더 작고, 이로부터 필름에 있는 압축 인시츄 스트레인 ϵ_i 에서의 효과가 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0163] 필름 표면에 발생한 크랙에 기반하여, 크랙 밀도 ρ (단위 길이 당 크랙의 수)를, -1.33% 내지 +1.33% 의 ϵ_i 로 인시츄 스트레인을 CsPbBr₃ 막에 인가하고, 그에 대한 굽힘 스트레인 ϵ_b 의 함수로서 도 17b 에 나타내었다. 크랙 밀도는 ϵ_i 의 크기와는 관계없이 CsPbBr₃ 막에서 ϵ_b 가 증가함에 따라 포물선형으로 증가하였다.

[0164] 압축 인시츄 스트레인으로 처리한 필름의 경우, 낮은 크랙 밀도의 분포가 쉽게 보였다. 다른 파라미터, 임계 스트레인 ϵ_c , 및 포화 크랙 밀도 ρ_s 의 변화는 도 17g 에 나타내었다. 용어 "임계 스트레인(critical strain)"은 크랙에 의해 시작된 스트레인 (crack-initiation strain)을 말하며, 이는 x축에 크랙 밀도 곡선을 그려서 얻어지는 것이다. 이는 할라이드 박막에서의 압축 응력이 굽힘 파괴 저항을 향상시키는 이점을 갖는 것을 명확하게 보여준다. 즉, 압축 스트레인 ϵ_i 의 크기가 커질수록 ϵ_c 가 커지고 ρ_s 가 더 낮아진다.

[0165] 임계 스트레인 ϵ_c 의 경우, 필름 강도 σ_{str} , 파괴 에너지 \bar{I} , 및 파괴 인성(fracture toughness) K_{IC} 와 같은 추가의 기계적 파라미터를 추정함으로써 굽힘 파괴 거동에 대한 분석을 확장하였다. 결과는 도 17c에 나타냈으며, 인시츄 스트레인 ϵ_i 에 대한 값으로 나타내었다. 모든 σ_{str} , \bar{I} , 및 K_{IC} 값은 인시츄 스트레인에 크게 의존하였으며 스트레인되지 않은 필름에 비해 개선된 값을 나타내었다. 예를 들어, CsPbBr₃ 필름의 경우, 필름 강도 σ_{str} 은, 스트레인되지 않은 필름의 대략 89 MPa 에 비해 대략 2.1 배 더 높은 대략 191 MPa 이었다. 파괴 에너지 \bar{I} 은 스트레인되지 않은 CsPbBr₃ 의 15.0 J m⁻² 에서 ϵ_i 이 -1.33% 인 경우 54.1 J m⁻² 까지 크게

증가하였으며, 이는 인장 스트레인의 경우에는 더 작아졌다. 계산된 K_{IC} 값은 ϵ_i 값에 따라 $CsPbBr_3$ 의 경우, $1.00-0.07 \text{ MPa m}^{0.5}$ 였다.

- [0166] 도 17d는 굽힘 스트레인 ϵ_b 이 변화함에 따른 $MAPbI_3$ 박막의 파괴 이미지를 나타내며, 압축 ϵ_i 의 경우 크랙이 더 작게 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0167] 도 17e는 $MAPbI_3$ 박막에서 크랙 밀도 ρ 의 변화는 ϵ_b 및 ϵ_i 에 관계없이 유사한 형태의 포물선을 나타낸다. 도 17f에서는 $MAPbI_3$ 박막에서의 σ_{str} , I^- , 및 K_{IC} 를 나타내며, $CsPbBr_3$ 와 마찬가지로 압축 인시츄 스트레인의 경우에 현저히 유의한 효과를 나타내었다. 계산한 K_{IC} 값은 $MAPbI_3$ 의 경우, 1.43 내지 $0.16 \text{ MPa m}^{0.5}$ 의 범위였다.
- [0168] $MAPbI_3$ 막은 동일한 ϵ_b 값에서 $CsPbBr_3$ 에 비해 크랙 밀도 값이 더 낮게 분포되었다(도 17b 내지 도 17e의 플롯 참조)는 것을 알 수 있다.
- [0169] 인시츄 스트레인을 적용하면 예를 들어 압축 응력 ϵ_i 이 -1.33% 일 때 ϵ_c 값이 최고였으며 $CsPbBr_3$ 박막 및 $MAPbI_3$ 박막에 대해 각각 대략 1.77% 및 1.85% 였다(스트레인이 없는 참조 샘플에 비해 대략 32% 및 16% 향상이 있었다). $MAPbI_3$ 막의 경우 포화 크랙 밀도의 값이 굽힘 스트레인 ϵ_b 의 전체 범위에 걸쳐 $CsPbBr_3$ 막에 비해 더 작았다. 하이브리드 $MAPbI_3$ 막은 무기 $CsPbBr_3$ 막에 비해 굽힘 파괴에 대해 저항성이 더 컸다. 이는 하이브리드 할라이트가 더 연성이 크고, 이러한 연성이 외부 응력을 흡수하고 크랙 발생에 대한 저항력을 더 크게 발휘하는데 기여하기 때문인 것으로 보인다.
- [0170] 대부분의 연구에서 무기 산화물 박막은 ϵ_c 값이 오직 대략 1.0 내지 1.2% 였다. 파괴 저항이 강해진 결과, $MAPbI_3$ 막은 $CsPbBr_3$ 막에 비하여 인장 내지는 압축 스트레인 범위에서 σ_{str} , I^- , 및 K_{IC} 의 값이 더 컸다(도 17c 내지 17f 참조). 이는 $MAPbI_3$ 보다 $CsPbBr_3$ 의 경우에 크랙을 발생시키는데 더 작은 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 압축 스트레인 ϵ_i 의 크기가 커질수록 ϵ_c 은 더 커지고 ρ_s 은 더 작아졌고, 이는 굽힘 파괴 저항을 향상시키기 위해서는 할라이트 박막에서 압축 응력이 있는 것이 더 유의하다는 것을 분명히 보여준다.
- [0172] 인시츄 스트레인에 따른 파괴 거동의 구조적 요인을 고해상도 XRD(HR-XRD) 분석 및 구조 시뮬레이션에 의해 살펴보았다. 할라이트 막의 모두가 인장 또는 압축 인시츄 스트레인의 인가 여부에 관계없이 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 도 18에서 a는 압축 또는 인장 인시츄 스트레인을 가한 $CsPbBr_3$ 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 특히, (040) 피이크는 ϵ_i 가 인장 내지 압축 영역까지 점진적으로 변화함에 따라 더 큰 회절각 쪽으로 쉬프트한다는 것을 알 수 있다. 격자 상수 a, b, 및 c는 도 18의 b에 나타난 바와 같이, 인시츄 스트레인에 따라 변화하였다. 단축 스트레인이 [010] 방향을 따라 인가되었다. 최대 인장 스트레인(+1.33%)에서 최대 압축 스트레인(-1.33%)까지 ϵ_i 에 따라 b 상수가 점진적으로 감소하였으며, 이는 인시츄 스트레인에 의해 격자 축소가 일어난다는 것을 확인해준다. 격자 상수 c는 측면 스트레인에 직교하는 방향을 따른 격자 신장으로 인하여 압축 ϵ_i 에 의해 더 커질 것으로 보인다. $MAPbI_3$ 박막의 경우, 도 18의 c의 HR-XRD 패턴으로부터 (220) 및 (202) 피이크에서의 정방정계(I4/mcm) 구조를 나타낸다. $CsPbBr_3$ 에서와 마찬가지로, $MAPbI_3$ 의 경우에도 인시츄 스트레인의 방향을 따른 압축 또는 인장 응력에 의해 격자 상수 b가 변화하였다(도 18의 d).
- [0173] 사방정계 $CsPbBr_3$ 및 정방정계 $MAPbI_3$ 모두에서 압축 스트레인이 있는 단위 셀의 모습을 도시하였으며 여기서 각 할라이트의 3가지 Pb-X 결합 길이를 표시하였다. $CsPbBr_3$ 박막의 경우, 도 18e에서 보는 바와 같이, (인시츄 스트레인 ϵ_i 의 방향과 일치하는) ab 면에서 Pb-Br_I 및 Pb-Br_{II}의 결합 길이는 압축 응력이 커짐에 따라 오히려 더 짧아지는 한편, Pb-Br_{III}의 결합 길이는 더 길어졌다. (필름 두께 방향을 따른) 아피컬(apical) 면에서 Pb-Br_{III}의 결합 길이는 측면 수축에 따라 압축 응력 인가시 약간 증가하였다. 인장 스트레인의 경우에는 반대되는 경향이 관찰되었다.
- [0174] $MAPbI_3$ 박막(도 18f)의 경우, 인시츄 스트레인에 따라 Pb-II, Pb-III, 및 Pb-IIII의 결합 길이에서 유사한 경향을 나타내었다. 예를 들어, 인시츄 스트레인의 방향에 따른 Pb-II 결합은 수축되었다. 8면체 수축에 따른 원

자 사이의 결합 길이 감소는 결합 강도에 역 비례하였으며, 이것이 기계적 강도에 기여하는 것으로 보인다.

[0176] 추가로 할라이드에서 결합각을 추정하여 스트레인에 따른 구조적 변화에 대해 확인하였다.

[0177] 도 19에서 a는 APbX₃ 단위에서 Pb-X-Pb 및 X-X-X 결합으로 나타낸 결합각을 가진 할라이드 구조를 개략적으로 보여준다. 스트레인 ϵ_i 이 인가되었을 때 결합각의 변화는 CsPbBr₃ 및 MAPbI₃ 각각에 대해 도 19b와 도 19c에 나타내었다. 압축 스트레인 ϵ_i 이 커질수록 Pb-X-Pb 결합각 (b축에 따른 각)은 더 작아지며, 이에 반해 X-X-X 결합각은 커졌다. X-X-X 결합각이 커졌다는 것은, 측면 압축 응력에 따라 수직 방향에서 뒤틀어진 8면체를 의미하는 것이다. 관련된 결합 길이와 결합 각의 변화를 고려했을 때, -1.33%의 최대 압축 스트레인이 크랙 발생에 대한 가장 높은 에너지 배리어를 부여하고 파괴 저항성을 개선시키는 것으로 보인다.

[0178] 필름의 다결정 특성으로 인하여 구조적 변화와 파괴 저항 사이의 정확한 상호관련성을 정의하기는 어렵지만, 압축 응력이 높아서 더 크게 뒤틀어진 8면체가 더 우수한 기계적 거동의 원인인 것으로 보인다.

[0180] 아래의 표는 굽힘 파괴 평가에 따라 얻어진 기계적 특성을 요약한 것이다.

(a) CsPbBr₃

ϵ_i (%)	E (GPa)	H (GPa)	ϵ_c (%)	σ_{sr} (MPa)	Γ (J/m ²)	K_{IC} (MPa m ^{0.5})
-1.33	18.6	0.77	1.77	191	54.1	1.00
-0.87	13.5	0.75	1.63	128	28.4	0.62
-0.45	12.4	0.63	1.46	105	20.1	0.50
0	11.5	0.62	1.34	89	15.0	0.42
+0.45	10.1	0.58	1.25	73	10.8	0.33
+0.87	9.0	0.54	0.74	39	3.2	0.17
+1.33	8.0	0.41	0.34	16	0.6	0.07

(b) MAPbI₃

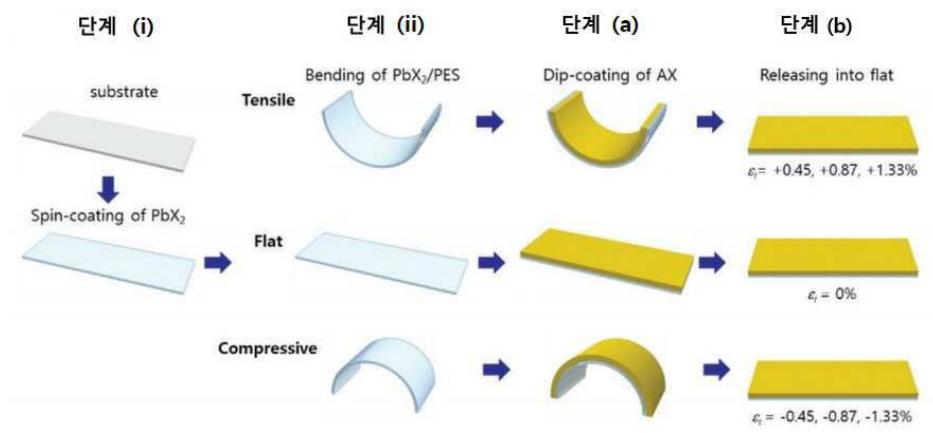
ϵ_i (%)	E (GPa)	H (GPa)	ϵ_c (%)	σ_{sr} (MPa)	Γ (J/m ²)	K_{IC} (MPa m ^{0.5})
-1.33	24.6	0.64	1.85	265	82.6	1.43
-0.87	24.6	0.63	1.74	248	72.7	1.34
-0.45	23.2	0.61	1.63	220	58.6	1.17
0	15.9	0.54	1.59	147	31.7	0.71
+0.45	11.4	0.37	1.39	92	14.6	0.41
+0.87	11.2	0.36	1.25	82	11.6	0.36
+1.33	8.6	0.35	0.79	39	3.1	0.16

[0181]

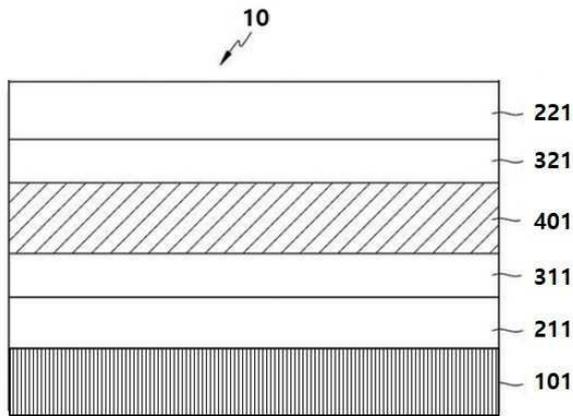
[0183] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

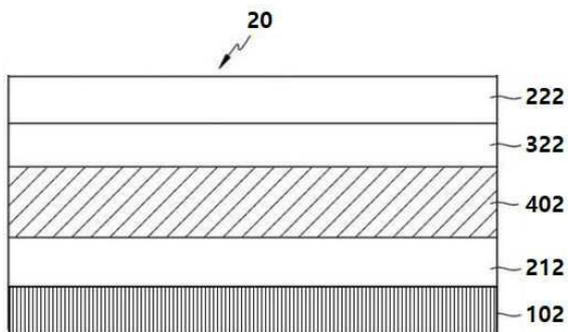
도면1



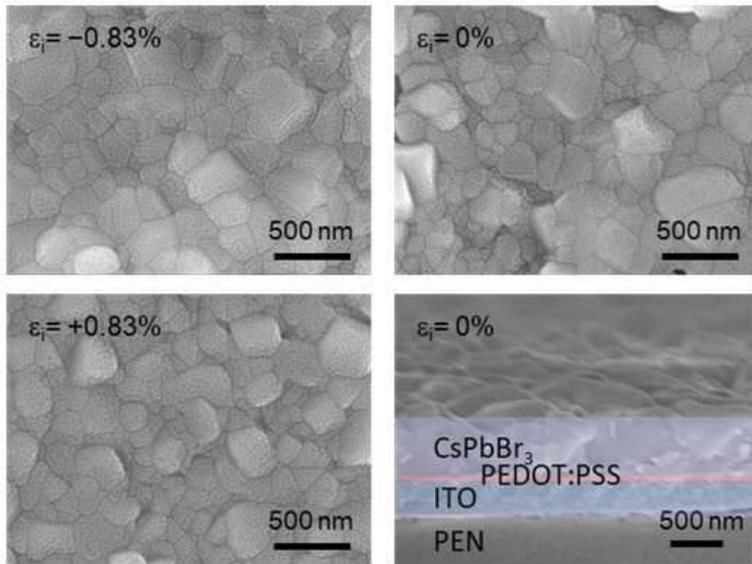
도면2



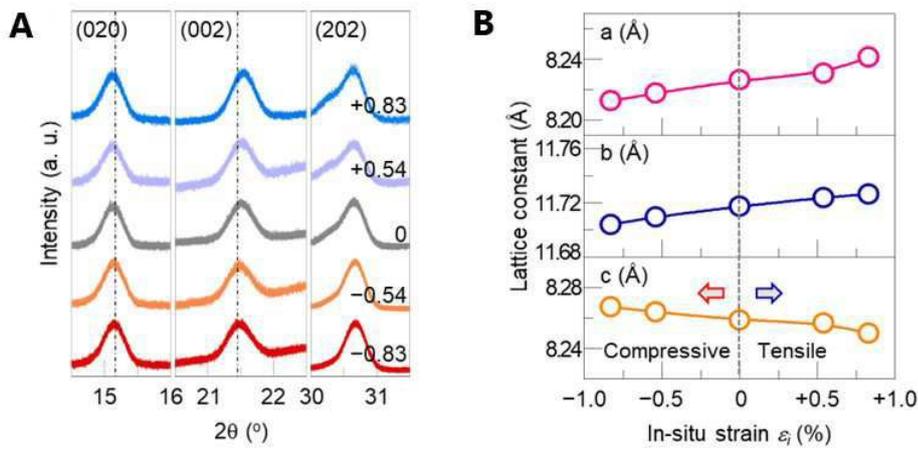
도면3



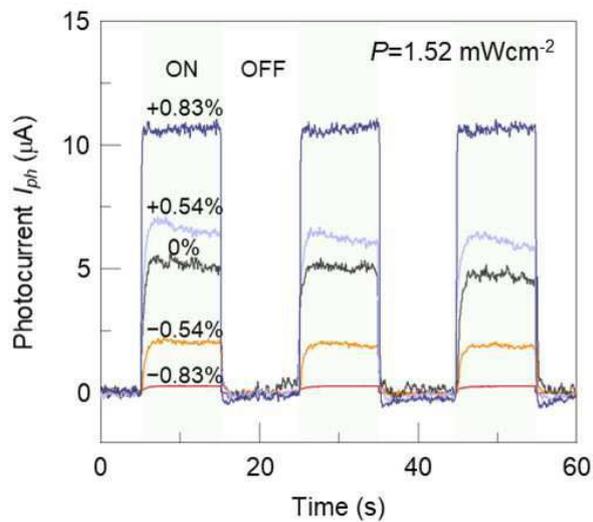
도면4



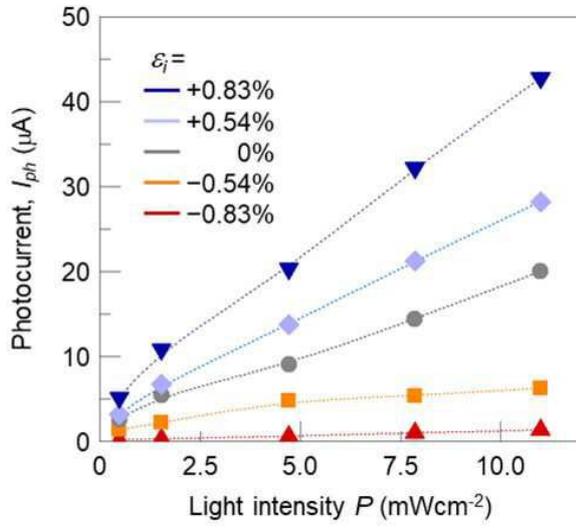
도면5



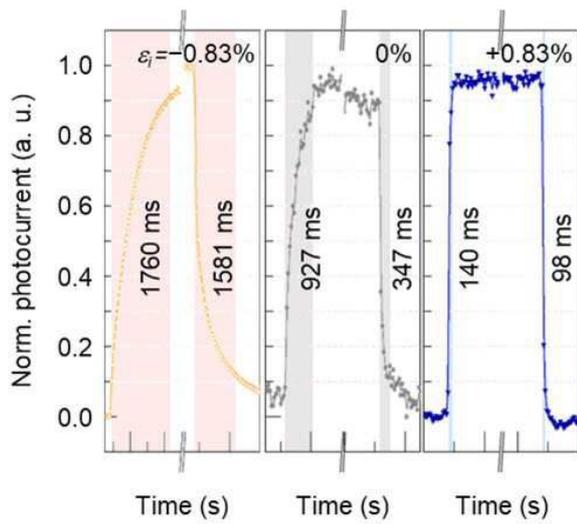
도면6



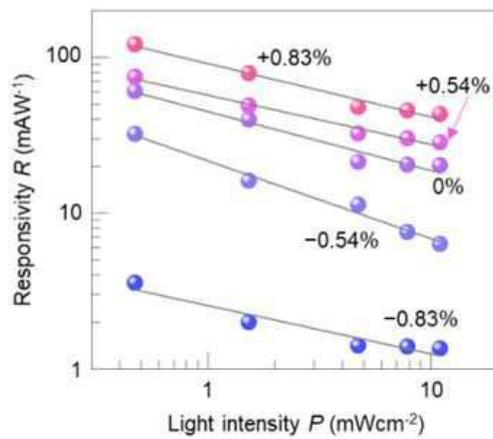
도면7



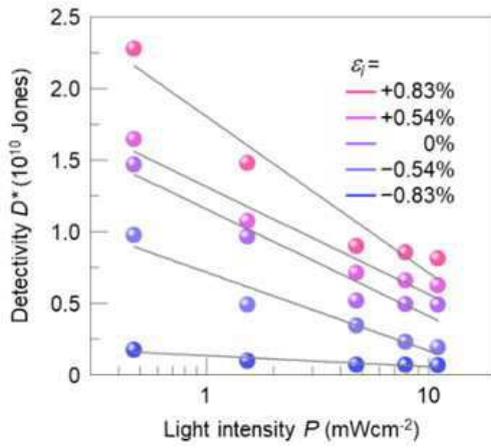
도면8



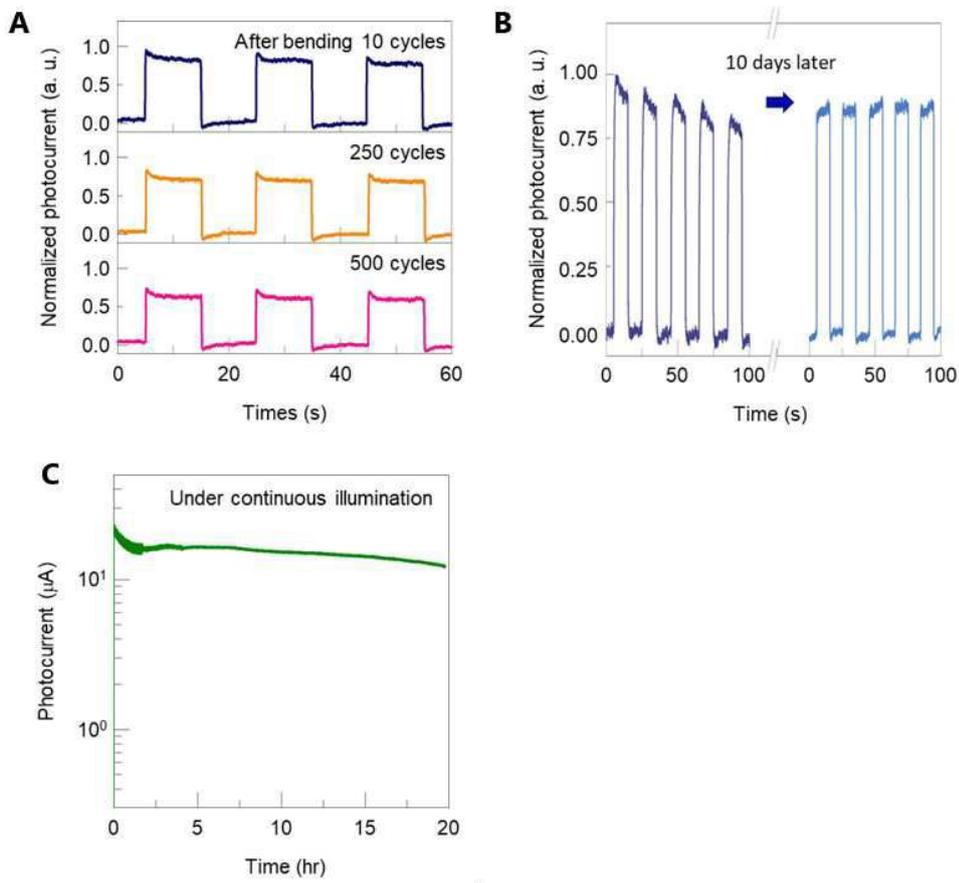
도면9



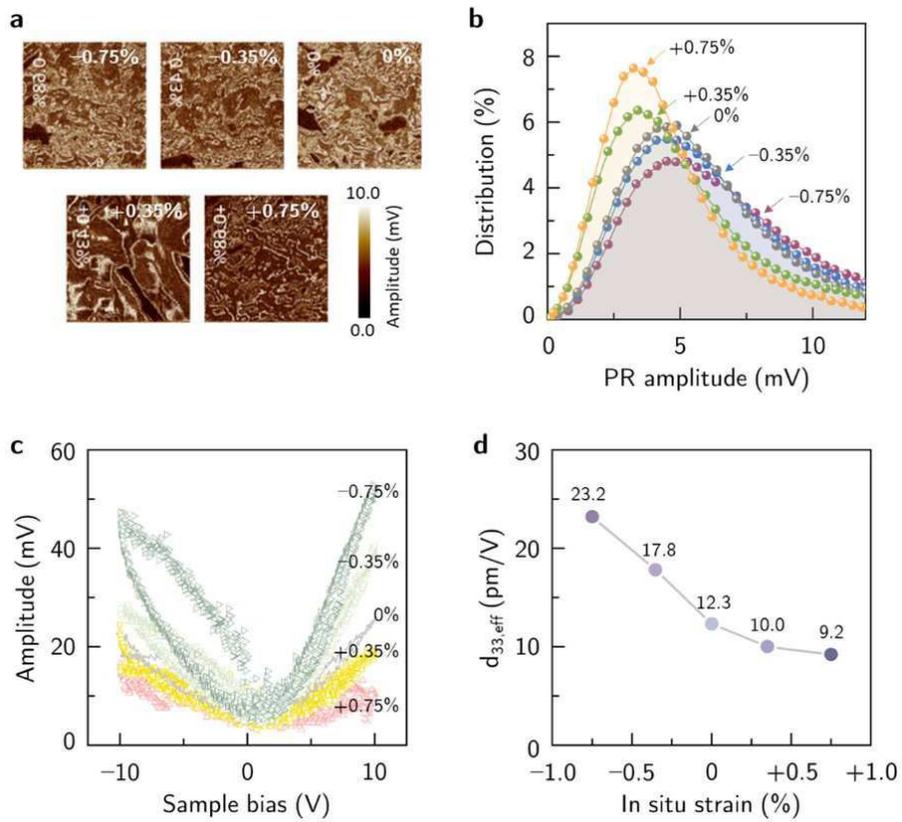
도면10



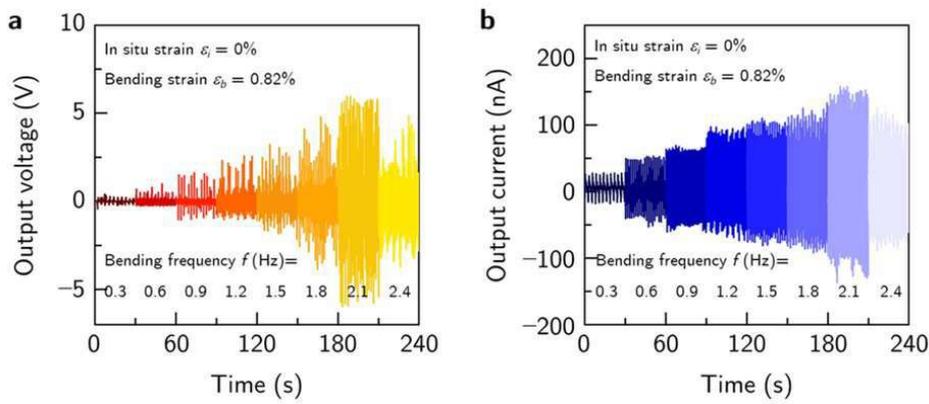
도면11



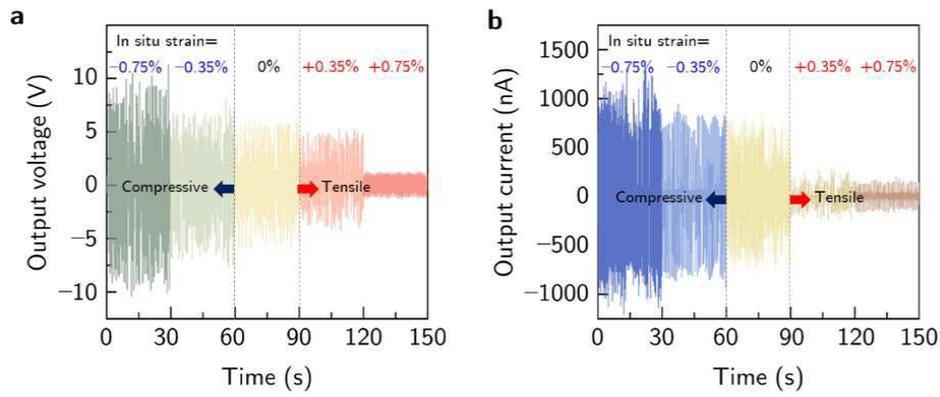
도면12



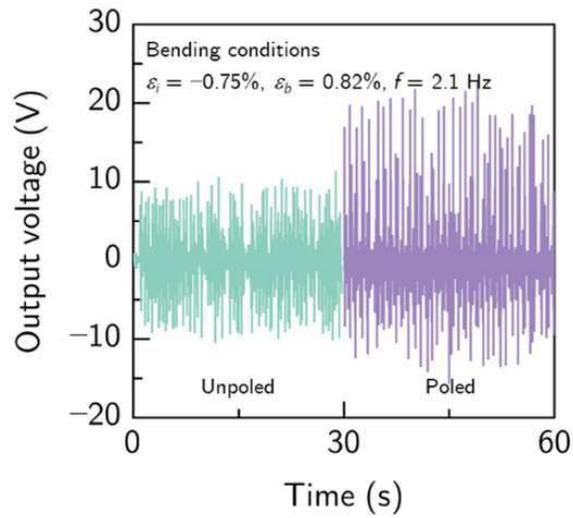
도면13



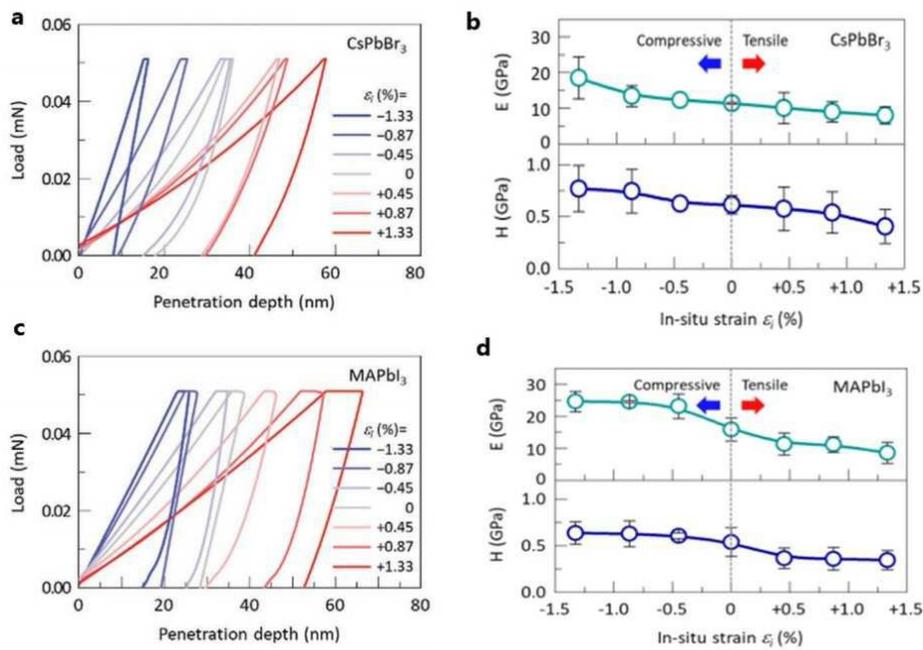
도면14



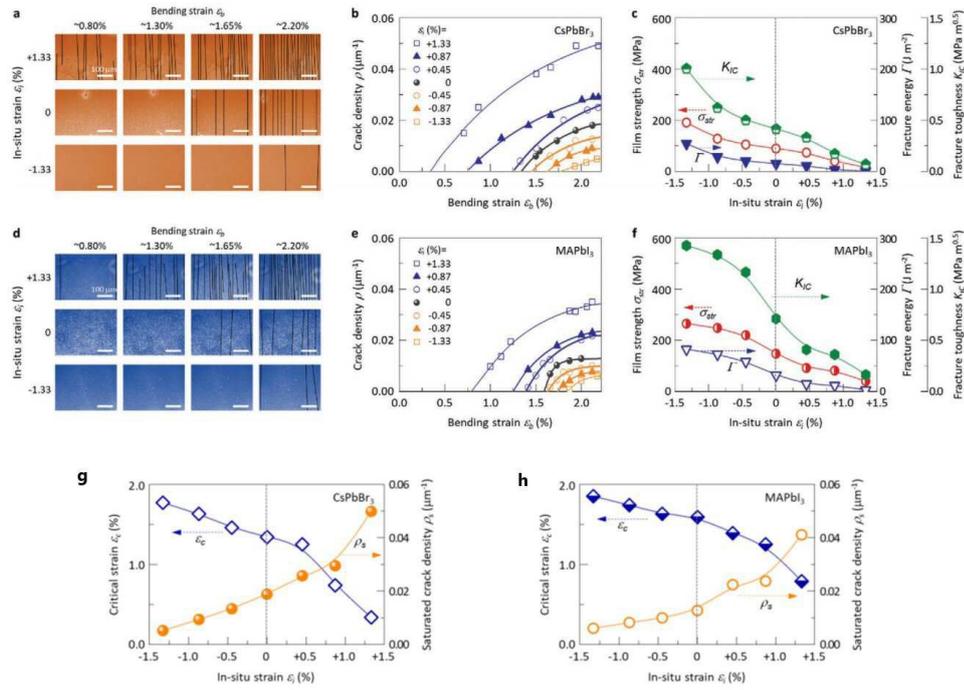
도면15



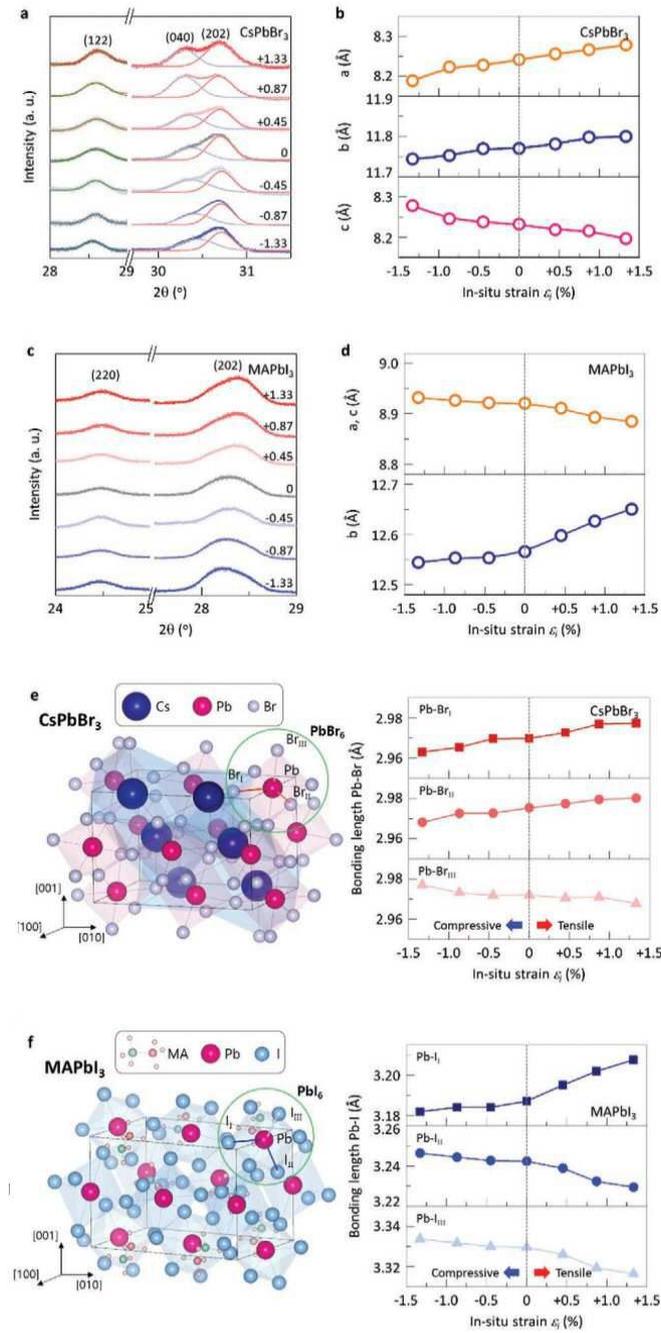
도면16



도면17



도면18



도면19

