

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069472

(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/15 (2023.01) H10F 10/17 (2025.01)

H10F 71/00 (2025.01) H10F 77/12 (2025.01)

H10F 77/20 (2025.01) H10K 30/40 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01) H10K 30/81 (2023.01)

H10K 30/85 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)

H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/15 (2023.02)

H10F 10/17 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2024-0159594

(22) 출원일자 2024년11월11일

심사청구일자 2024년11월12일

(30) 우선권주장

1020230155297 2023년11월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김진영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

장형수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인리채

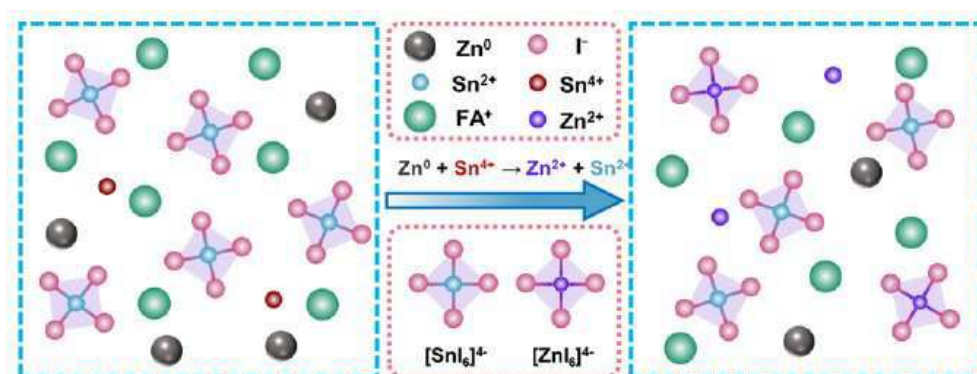
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질 및 이를 포함하는 태양전지

(57) 요약

본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다. 본 발명은 아연 도핑에 의해 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 구조적 고유 결함을 감소시킨 것이다. 상기 아연 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질을 포함하는 광전자 소자는 안정성이 우수하고 외부 양자 효율 및 전력 변화 효율 등의 광전자 특성이 향상되었다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10F 71/00 (2025.01)
H10F 77/12 (2025.01)
H10F 77/211 (2025.01)
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186868
과제번호	2022M3H4A1A03076652
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	저온 공정 기반 초고효율 저밴드갭 단일접합 페로브스카이트 태양전지 개발
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

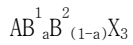
명세서

청구범위

청구항 1

하기 구조식 1로 표시되는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질:

[구조식 1]



(식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나이고, B¹는 Sn, Pb 또는 이들의 혼합이고, B²는 Zn 이고, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나이고, a 는 0<a<1을 만족하는 실수임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, a는 0.1 < a ≤ 0.9인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질.

청구항 3

페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 페로브스카이트 전구체 용액을 공용매에 혼합하는 단계; 및

상기 혼합 용액에 아연 분말을 첨가해 7 내지 9시간 교반하는 단계;를 포함하는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 아연 분말은 상기 페로브스카이트 전구체 용액 대비 1 내지 10% 몰비율로 첨가하는 것인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 공용매는 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 이소프로필알코올, 클로로포름, 디클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센 중에서 선택되는 2종 이상인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

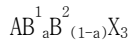
청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 교반은 상온에서 수행되는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.

청구항 7

기판; 상기 기판상에 형성된 정공 수송층; 상기 정공 수송층상에 광흡수층으로 형성된 하기 구조식 1로 표시되는 주석 기반 페로브스카이트 나노물질; 상기 광흡수층상에 형성된 전자 전달층; 및 상기 전자 전달층상에 형성된 금속전극;을 포함하는, 광전자 소자;

[구조식 1]



(식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나이고, B¹는 Sn, Pb 또는 이들의 혼합이고, B²는 Zn 이고, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나이고, a 는 0<a<1을 만족하는 실수임).

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 a는 0.1 < a ≤ 0.9인, 광전자 소자.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 정공 수송층은 그래핀, 탄소나노튜브, PEDOT:PSS, PTAA, CuSCN, NiOx, CuI 및 MoOx 중 적어도 하나를 포함하는, 광전자 소자.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 전자 전달층은 풀러렌(C₆₀), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 및 바소쿠프로인(BCP)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 광전자 소자.

청구항 11

청구항 7에 있어서, 300-900 nm의 파장 범위에서 외부 양자 효율(EQE)이 증가한, 광전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 몇 년 동안 Sn 기반 및 Pb 기반의 유기금속 할로겐화물 페로브스카이트 태양전지(PSC)에 대한 많은 연구가 보고되었다. 이러한 PSC는 작은 엑시톤 결합 에너지와 높은 캐리어 이동도를 포함하여 뛰어난 광전자 특성을 가지고 있음을 보여주었다.

[0003] 그런데 이러한 유리한 특성에도 불구하고, Sn 기반 PSC는 Sn이 Sn⁴⁺로 쉽게 산화되어 페로브스카이트 구조의 결합 상태를 형성하기 때문에 PSC의 성능 향상에 한계가 있다. Sn⁴⁺ 산화는 자체 도핑을 거치는 Sn 공석을 생성하여 페로브스카이트의 결합 농도를 높이고 PSC의 캐리어 재결합을 악화시킨다. 따라서 구조적 고유 결함을 완화한 주석 기반의 페로브스카이트 나노물질의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) 1. W. Zhang, X. Li, S. Fu, X. Zhao, X. Feng and J. Fang, Joule, 2021, 5, 2904-2914.
(비특허문헌 0002) 2. C. Zhu, X. Niu, Y. Fu, N. Li, C. Hu, Y. Chen, X. He, G. Na, P. Liu, H. Zai, Y. Ge, Y. Lu, X. Ke, Y. Bai, S. Yang, P. Chen, Y. Li, M. Sui, L. Zhang, H. Zhou and Q. Chen, Nature Communications, 2019, 10, 815.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0006] 본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반 페로브스카이트 나노물질을 포함하는 광전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 1. 하기 구조식 1로 표시되는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질:
- [0009] [구조식 1]
- [0010] $AB_1^1B_2^2(1-a)X_3$ (식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나이고, B^1 는 Sn, Pb 또는 이들의 혼합이고, B^2 는 Zn 이고, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나이고, a 는 $0 < a < 1$ 을 만족하는 실수임).
- [0011] 2. 위 1에 있어서, a는 $0.1 < a \leq 0.9$ 인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질.
- [0012] 3. 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 공용매에 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 용액에 아연 분말을 첨가해 7 내지 9시간 교반하는 단계;를 포함하는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.
- [0013] 4. 위 3에 있어서, 상기 아연 분말은 상기 페로브스카이트 전구체 용액 대비 1 내지 10% 물비율로 첨가하는 것인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.
- [0014] 5. 위 3에 있어서, 상기 공용매는 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 이소프로필알코올, 클로로포름, 디클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센 중에서 선택되는 2종 이상인, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.
- [0015] 6. 위 3에 있어서, 상기 교반은 상온에서 수행되는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법.
- [0016] 7. 기판; 상기 기판상에 형성된 정공 수송층; 상기 정공 수송층상에 광흡수층으로 형성된 하기 구조식 1로 표시되는 주석 기반 페로브스카이트 나노물질; 상기 광흡수층상에 형성된 전자 전달층; 및 상기 전자 전달층상에 형성된 금속전극;을 포함하는, 광전자 소자:
- [0017] [구조식 1]
- [0018] $AB_1^1B_2^2(1-a)X_3$ (식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나이고, B^1 는 Sn, Pb 또는 이들의 혼합이고, B^2 는 Zn 이고, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나이고, a 는 $0 < a < 1$ 을 만족하는 실수임).
- [0019] 8. 위 7에 있어서, 상기 a는 $0 < a \leq 0.9$ 인, 광전자 소자.
- [0020] 9. 위 7에 있어서, 상기 정공 수송층은 그래핀, 탄소나노튜브, PEDOT:PSS, PTAA, CuSCN, NiOx, CuI 및 MoOx 중 적어도 하나를 포함하는, 광전자 소자.
- [0021] 10. 위 7에 있어서, 상기 전자 전달층은 풀러렌(C_{60}), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 및 바소쿠프로인(BCP)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 광전자 소자.
- [0022] 11. 위 7에 있어서, 300-900 nm의 파장 범위에서 외부 양자 효율(EQE)이 증가한, 광전자 소자.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 주석 기반 페로브스카이트 나노물질은 주석의 산화를 억제하고 페로브스카이트 구조의 고유 결합 및 격자 변형을 감소시키는 효과가 우수하다.

[0024] 본 발명에 따른 광전자 소자는 외부 양자 효율 및 전력 변화 효율 등의 광전자 특성이 향상되고 안정성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 Zn 도핑에 의한 페로브스카이트의 감소된 국소 변형률을 나타낸 모식도이다(분홍색: I^- , 하늘색: Sn^{2+} , 녹색: 포름아미디늄(FA^+), 보라색: Zn^{2+}).

도 2는 pristine 전구체 용액과 Zn 분말이 포함된 전구체 용액의 색상 변화와 UV-vis 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 도이다.

도 3은 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 Zn $2p_{3/2}$ 및 Sn 3d XPS 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 4는 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 주요 원소(Zn, Sn, I)의 EDS 스펙트럼 및 원자 백분율을 나타낸 도이다. (a)는 대조군, (b)는 Zn-2, (c)는 Zn-5, (d)는 Zn-10이다.

도 5는 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 SEM 이미지에서 $120\ \mu m^2$ 당 총 핀홀 면적 비율과 핀홀 수를 ImageJ 소프트웨어로 분석(a) 및 입자 크기를 계산한 통계적 분포도(b)를 나타낸 도이다.

도 6은 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 원소 교체 모식도(a) 및 (100)평면 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 도이다.

도 7은 Zn이 도핑된 페로브스카이트의 모델링 및 1, 2, 3, 4개의 Sn 원자를 교체하여 도핑된 Zn 농도에 따라 계산된 형성 엔탈피(Δ)를 나타낸 도이다. (a)는 $FASnI_3$ 의 단위 셀 구조 및 $3 \times 3 \times 3$ 슈퍼셀, (b)는 DFT 계산에서 고려된 Zn 도핑 사이트(은색: Site 1, 자주색: Site 2, 하늘색: Site 3), (c)는 1, 2, 3, 4 Zn 도핑 시스템에 대해 1, 3, 6, 10 도핑 구성을 고려하여 Zn 도핑 원자의 수가 다른 다양한 구성에서 계산된 형성 엔탈피(ΔH)이다.

도 8은 페로브스카이트의 Zn 도핑 농도(at.%)에 따라 계산된 형성 엔탈피(ΔH)와 부피 변화(ΔV)를 나타낸 도이다.

도 9는 대조군 및 3.7 at.%의 Zn이 도핑된 페로브스카이트의 결합 길이 개략도를 나타낸 도이다.

도 10a는 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 전체 XRD 패턴을 나타낸 도이다.

도 10b는 도 10a로부터 도출된 윌리엄슨-홀 플롯을 나타낸 도이다.

도 10c는 윌리엄슨-홀 플롯의 격자 변형률을 나타낸 도이다.

도 11은 Zn-5 페로브스카이트 박막의 입계각 입사 X선 회절 패턴(a) 및 $\sin^2\theta$ 의 함수로서 (100)평면 측정(점) 및 선형 적합(선) 회절 변형 데이터와 관련된 대조군 및 Zn-5 페로브스카이트의 잔류 변형률 분포(b)를 나타낸 도이다.

도 12는 Zn 분말 비율에 따라 Zn이 도핑된 페로브스카이트의 따른 격자 변형률과 허용 오차 계수(t) 사이의 관계를 나타낸 도이다.

도 13은 PEDOT:PSS/ITO에 증착된 각 페로브스카이트 광흡수층의 표면 SEM 이미지를 나타낸 도이다. 위는 눈금 막대 $5\ \mu m$, 아래는 눈금 막대 $1\ \mu m$ 이다.

도 14는 대조군과 Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 UV 대 흡수 스펙트럼(a) 및 T_{auc} 플롯(b)를 나타낸 도이다.

도 15a는 대조군과 Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 에너지 레벨을 나타낸 도이다.

도 15b는 대조군과 Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 2차 전자 차단(왼쪽) 및 VBM 밴드(오른쪽)의 UV 광전자 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 16은 Zn 도핑 유무에 따라 페로브스카이트 소자에 대해 측정된 시간 분해 광발광(PL) 과도 현상을 나타낸 도이다.

도 17a는 대조군 및 Zn-5 소자의 표면 및 단면 SEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 17b는 대조군 및 Zn-5 소자의 퀀처 레이어를 사용한 시간 분해 광발광(PL) 과도 현상을 나타낸 도이다. (a): hole quenching층의 PEDOT:PSS, (b): electron quenching층의 C60.

도 17c는 대조군 및 Zn-5 소자에 대해 계산된 정공 및 전자 확산 길이를 나타낸 도이다.

도 18은 Zn-5 소자의 $J_{sc}(a)$ 및 $V_{oc}(b)$ 에 따른 광도 의존성을 나타낸 도이다.

도 19는 대조군 및 Zn-5 소자의 안정 상태(Steady-state)에서의 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 20a는 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 페로브스카이트 박막을 기반으로 한 정공 전용(hole-only) 소자(ITO/PEDOT:PSS/페로브스카이트/P3HT/Au)에 대한 공간 전하 제한 전류 측정(SCLC)을 나타낸 도이다.

도 20b는 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 트랩 밀도를 나타낸 도이다.

도 21은 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 광자 에너지 대비 흡수 계수의 로그 및 페로브스카이트에서 계산된 우르바흐 에너지(삽입이미지)를 나타낸 도이다. α 는 흡수 계수이고 $h\nu$ 은 광자 에너지이다.

도 22는 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 J-V 곡선(a) 및 통계적 PCE 분포(b)를 나타낸 도이다.

도 23은 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 EQE 곡선을 나타낸 도이다.

도 24는 역방향 및 순방향 전압 스캔에서 대조군 소자 및 Zn-5 소자의 J-V 곡선을 나타낸 도이다.

도 25는 주변 공기(30% R.H. 25°C)하에서 대조군, Zn-5 및 Zn-10 소자의 정규화된 PCE를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 주석 기반 페로브스카이트는 페로브스카이트 결정 구조에서 Sn 빈자리, 산화 성분(Sn^{4+}), 국소 격자 변형과 같은 본질적인 결함을 가지고 있다. 본 발명은 산화 환원 전위차를 기반으로 용액 단계에서 아연 금속 분말(Zn^0)을 도입함으로써 Sn 산화를 줄이고 격자 변형을 최소화한 주석 기반 페로브스카이트 나노물질에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명은 아연이 도핑된 주석 기반의 페로브스카이트 나노물질을 제공한다.
- [0028] 본 발명에서 용어 '아연'은 Zn , Zn^{2+} 와 혼용될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 주석 기반 페로브스카이트 나노물질은 하기 구조식 1로 표시될 수 있다:
- [0030] [구조식 1]
- [0031] $AB_a^1B_{(1-a)}^2X_3$
- [0032] 식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나의 1가 양이온이다.
- [0033] 식 중, B^1 는 Sn 및 Pb 중 선택되는 적어도 하나의 2가 또는 3가 양이온이다.
- [0034] 식 중, B^2 는 Zn의 2가 양이온이다.
- [0035] 식 중, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나의 1가 음이온이다.
- [0036] 식 중, a 는 $0 < a < 1$ 를 만족하는 실수이다.
- [0037] 본 발명에서 주석 기반의 페로브스카이트 나노물질은 상기 B^1 자리 일부 또는 전체가 주석(Sn)일 수 있다. 주석(Sn)이 B^1 자리의 일부인 경우 나머지는 납(Pb)일 수 있다. 상기 주석(Sn)과 납(Pb)의 비율은 페로브스카이트 나노물질이 안전한 상을 형성할 수 있는 한 제한이 없다.
- [0038] 본 발명에서 상기 B^2 는 B^1 자리에 도핑된 Zn^{2+} 이온이다. 상기 Sn 또는 Sn-Pb의 자리에 소량의 Zn^{2+} 이온이 도핑됨에 따라 페로브스카이트의 격자 상수를 줄이고 광전자 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 상기 식 중, a는 $0.1 < a \leq 0.9$ 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위에서 도핑된 아연에 의해 페로브스카이트 구조의 격자 변형 감소, 공극 및 결함의 감소, 트랩 밀도 감소 등을 유도할 수 있

고 페로브스카이트 나노물질의 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0040] 일 실시예에서 상기 범위의 아연 도핑을 위해 아연 분말을 페로브스카이트 전구체 용액 대비 1 내지 10% 몰비율로 첨가할 수 있다. 바람직하게는 2 내지 7% 몰비율일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 범위로 도핑된 아연은 반경이 작기 때문에 산화 환원 반응을 통해 산화된 Sn뿐만 아니라 압축 팔면체 구조를 형성하여 국소 격자 변형도 감소시킬 수 있다.
- [0042] 상기 범위로 도핑된 아연은 페로브스카이트 필름의 격자 변형을 감소시켜 전하 캐리어의 확산을 증가시키고 에너지 밴드 레벨의 변화를 유도할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에서 주석 기반 페로브스카이트 나노물질은 FASnI_3 의 Sn 자리에 소량의 Zn^{2+} 이 도핑된 것일 수 있다. 주석 기반 페로브스카이트 나노물질은 $\text{FASn}_a\text{Zn}_{(1-a)}\text{I}_3$ 의 구조식으로 표시될 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 상기 X자리에는 할로젠 이온과 같은 1가 음이온이 도입될 수 있고 바람직하게는 I 또는 Cl를 도입할 경우 흡광도와 안정성이 향상될 수 있다.
- [0045] 본 발명은 다른 관점에서 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 공용매에 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 용액에 아연 분말을 첨가해 7 내지 9시간 교반하는 단계;를 포함하는, 주석 기반 페로브스카이트 나노물질의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 상기 공용매는 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 이소프로필알코올, 클로로포름, 디클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센 중에서 선택되는 2종 이상일 수 있다.
- [0047] 일 실시예에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 포마미디늄이오다이드(FAI), 주석(II)이오다이드(SnI_2), 주석(II)플루오르화물(SnF_2) 및 에탄-1,2-디아모늄이오다이드(EDAI_2)로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상을 혼합한 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 일 실시예에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액 대비 1 내지 10%의 몰비율로 아연 분말을 첨가할 수 있다. 상기 페로브스카이트 전구체 용액에서 아연 분말은 환원체로서 4가 주석 이온(Sn^{4+})을 환원시킬 수 있다.
- [0049] 일 실시예에서 아연 분말을 첨가해 7 내지 9시간 교반할 수 있다. 아연 분말에 의해 페로브스카이트 전구체 용액에 Zn^{2+} 이온을 도핑하기 때문에 상기 시간을 벗어날 경우 목적하는 농도를 벗어나 Zn^{2+} 이온이 덜 혹은 더 도핑될 수 있다. 바람직한 교반 시간은 8시간일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 일 실시예에서 상기 교반은 상온에서 수행될 수 있다. 상온보다 온도가 높을 경우, 주석 이온(Sn^{2+})의 산화반응이 촉진되어 4가 주석 이온(Sn^{4+})이 발생하게 되어 페로브스카이트의 결함(Sn^{4+})이 발생할 수 있다.
- [0051] 본 발명은 다른 관점에서 기관; 상기 기관상에 형성된 정공 수송층; 상기 정공 수송층상에 광흡수층으로 형성된 하기 구조식 1로 표시되는 주석 기반 페로브스카이트 나노물질; 상기 광흡수층상에 형성된 전자 전달층; 및 상기 전자 전달층상에 형성된 금속전극;을 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.
- [0052] [구조식 1]
- [0053] $\text{AB}_a^1\text{B}_{(1-a)}^2\text{X}_3$
- [0054] 식 중, A는 Cs, Rb, MA, K 및 FA 중에서 선택되는 적어도 하나의 1가 양이온이다.
- [0055] 식 중, B^1 는 Sn 및 Pb 중 선택되는 적어도 하나의 2가 또는 3가 양이온이다.
- [0056] 식 중, B^2 는 Zn의 2가 양이온이다.
- [0057] 식 중, X는 Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 적어도 하나의 1가 음이온이다.
- [0058] 식 중, a 는 $0 < a < 1$ 를 만족하는 실수이다.
- [0059] 본 발명에서 상기 정공 수송층은 그래핀, 탄소나노튜브, PEDOT:PSS, PTAA, CuSCN, NiOx, CuI 및 MoOx 중 적어

도 하나를 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명에서 상기 주석 기반 페로브스카이트 나노물질은 전술한 바와 같다.

[0061] 본 발명에서 상기 전자 전달층은 풀러렌(C_{60}), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al) 및 바소쿠프로인(BCP)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 광전자 소자는 300-900 nm의 모든 파장 범위에서 외부 양자 효율(EQE)이 증가할 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 광전자 소자의 페로브스카이트 광흡수층은 트랩 보조 재결합 및 트랩 밀도가 감소했으며, 300nm 이상의 향상된 정공 확산 길이가 전자 확산 길이와 균형을 이룰 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 광전자 소자는 레퍼런스 소자보다 11.39%의 높은 전력 변환 효율(PCE)과 더 나은 재현성을 나타낼 수 있다.

[0066] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0067] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0069] 재료 준비

[0070] N,N-디메틸포름아미드 (DMF, 무수, 99.8 %), 디메틸설폭사이드 (DMSO, 무수, 99.5 %), 클로로벤젠 (CB, 무수 99.8 %), 요오드화주석(II) (SnI_2 , 99.99%), 요오드화주석(II)불화물 (SnF_2 , 99%), 요오드화에탄-1,2-디아모늄 ($EDAI_2$, 98%) 및 아연 분말 (ZnO , 99.9%)은 시그마-알드리치에서 구입하였다. 요오드화포마미디늄 (FAI, 99.99%)은 그레이트셀 솔라 머티리얼즈에서 구입하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌 설펜에이트 (PEDOT:PSS, Clevios PVP AI 4083)는 헤레우스로부터 구매하였다. C60 (99.95%)은 머티리얼즈 테크놀로지스 리서치(MTR Ltd.)에서 구입하였다. 바소쿠프로인 (BCP, 승화에 의해 정제, 99%)은 TCI에서 구입하였다.

[0072] 아연이 도핑된 페로브스카이트 박막의 제조

[0073] 요오드화포마미디늄, 요오드화에탄-1,2-디아모늄, 요오드화 주석(II) 및 요오드화 주석(II) 불화물을 0.98:0.01:1:0.1 몰 비율로 혼합한 페로브스카이트 전구체 용액을 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드 공용매(4:1 v/v%)에 혼합하여 기준 용액을 준비하였다. ABX_3 구조의 페로브스카이트에서 B사이트에 Zn을 도핑하기 위해 Zn 분말(ZnO)을 위의 페로브스카이트 전구체 용액 대비 몰분율 2, 5 및 10% 함량으로 첨가하고 8시간 동안 교반하였다. ZnO 은 이온화된 $Sn(Sn^{2+}$ 및 Sn^{4+} 모두)과 반응할 수 있으므로 표준 산화 환원 전위를 고려하여 페로브스카이트 전구체에 대한 ZnO 의 반응 시간을 설정하였다. 비활성 기체로 이루어진 글로브박스 내부에서 반응후 70°C 핫플레이트에 10분 건조하여 $FASnI_3$ 구조에 아연이 도핑된 페로브스카이트 박막을 얻었다.

표 1

		페로브스카이트 전구체 용액 몰비율(%)	ZnO 몰비율(%)
비교예	대조군	100	0
실시예1	Zn-2	98	2
실시예2	Zn-5	95	5
실시예3	Zn-10	90	10

[0075] 태양전지 샘플 소자 제조

[0076] 태양전지 샘플 소자는 예시적으로 ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/C60-BCP/Ag의 인버티드(inverted) 페로브스카이트 구조의 태양전지로 제작하였다. 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 페로브스카이트를 기반으로 제작된 샘플 소자는

이후 대조군 소자, Zn-2 소자, Zn-5 소자 및 Zn-10 소자로 일컫는다.

[0077] ITO 코팅 유리 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 각각 10분 동안 초음파 처리하여 세척하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜): 폴리스티렌 설펜산 (PEDOT:PSS) 층을 5000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅한 후 150° C에서 20분 동안 어닐링하여 ITO 기판 위에 증착하였다. 표 1의 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 페로브스카이트를 각 15 μ l 넣고 5000rpm에서 40초 동안 스핀 코팅 공정을 통해 PEDOT:PSS/ITO 기판 위에 코팅하였다. 10초 후 페로브스카이트 박막에 클로로벤젠 드롭 캐스팅으로 처리하고 기판을 70° C의 핫 플레이트에서 15분 동안 건조시켰다. 페로브스카이트 박막의 증착은 N₂ 글러브 박스에서 수행되었다. 이후, 진공 (<10⁻⁶ Torr) 하에서 C₆₀ (20nm), BCP (5nm), Ag (100nm)를 순차적으로 열증착하여 각각 전자전달층과 금속전극을 형성하였다.

[0079] 분석 방법

[0080] XRD 패턴은 40kV 전위, 200mA 전류, Cu 회전 양극, Cu K α 방사선 (λ = 0.1542nm) 등의 설정으로 고출력 회절 분석기 (D/MAX2500V/PC, Rigaku)를 사용하여 얻었다. GIXRD 패턴은 고해상도 회절분석기 (D8 DISCOVERY, Brucker)를 사용하여 얻었다. SEM은 S-4800 히타치 하이테크놀로지 현미경을 사용하여 수행하였다. SEM 이미지의 입자 크기 분포와 핀홀 수는 ImageJ 소프트웨어 (미국 국립보건원, <https://imagej.nih.gov/ij/>)를 사용하여 얻었다.

[0081] UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼은 Cary 5000 (애질런트) 분광광도계를 사용하여 얻었고, 광발광 스펙트럼은 제논 램프를 여기 소스로 사용하는 nF900 기기 (Edinburgh Photonics)로 측정했다. TRPL 측정은 PDL 820 레이저 펄스 드라이버가 장착된 PicoQuant FluoTime 300 (PicoQuant GmbH, 독일)을 사용하여 수행하였다.

[0082] 펄스 레이저 다이오드 (λ = 375nm, 펄스 FWHM < 70ps, 반복 속도 200kHz-40MHz)를 사용하여 샘플을 자극시키고 XPS 및 UPS 측정은 ESCALAB 250XI로 수행하였다. J-V 특성은 태양광 시뮬레이터에서 장치로 빛을 유도하기 위해 고품질 광섬유를 사용하여 N₂로 채워진 글러브 박스 내부의 Keithley 2635 A 소스 측정 장치로 수집했다. 광도는 미국 국립재생에너지연구소(NREL)에서 보정된 KG5 필터링된 Si 기준 셀을 사용하여 보정하였다. 외부 양자 효율 (EQE) 측정은 QUANTX-300 (Newport Co.)을 사용하여 수행하였다.

[0084] 실험예1: 페로브스카이트 박막의 특성 분석

[0085] 아연이 도핑된 페로브스카이트

[0086] 도 2를 보면, pristine 전구체 용액은 주변 공기에 5분간 노출된 후 노란색에서 빨간색으로 변했다. 이와 대조적으로 ZnO이 포함된 전구체 용액은 공기에 노출되었음에도 불구하고 노란색을 유지했다. 전구체 용액의 색상 변화는 Sn⁴⁺로 인한 것이며 UV 대 흡수 스펙트럼에 표시된다. Sn⁴⁺는 흡수 스펙트럼을 더 긴 파장으로 이동시켰고, ZnO이 주변 공기로부터 전구체 용액의 산화를 억제한 것이 확인된다.

[0087] 표 1의 대조군 및 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막에 대해 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 Sn²⁺가 Zn²⁺로 대체되고 그 분포가 어떻게 변화하는지 분석했다. 도 3을 보면, Zn 2p_{3/2} 피크는 1022.5 eV에 위치했으며, ZnO 비율이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하여 Zn이 페로브스카이트 격자에 성공적으로 도핑되었다.

[0088] 페로브스카이트 박막에 도핑된 Zn 원소를 확인하기 위해 에너지 분산 X-선 분광법(EDS)을 수행하였다. 도 4를 보면, Zn 분말 비율이 증가함에 따라 Zn 원소의 원자 백분율이 증가하였다. Zn 도핑 농도(at.%)는 대조군, Zn-2, Zn-5, Zn-10에서 각각 0.0%, 0.9%, 1.7%, 3.6 at. %로 계산되었다. Zn²⁺ (74 pm)의 이온 반경은 Sn²⁺ (115 pm)보다 작으며, Sn기반 페로브스카이트의 B 사이트에 충분히 대체된 것이 확인된다.

[0089] 이러한 결과는 페로브스카이트 전구체에서 ZnO이 이온화되어 Zn과 Sn의 산화 환원 전위 차이에 의해 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막이 성공적으로 제조되었음을 나타낸다.

[0090] 도 5를 보면, 페로브스카이트 박막의 핀홀 수 분석 결과 페로브스카이트 전구체 용액에 ZnO를 첨가하면 44 핀홀/120 μ m²인 대조군과 비교하여 Zn-5의 경우 16 핀홀/120 μ m²로 감소하고 총 핀홀 면적 비율이 6.46%인 대조

군과 비교하여 Zn-5의 경우 1.64 %로 감소하여(a) 평균 입자 크기가 증가하였다(b). Zn-5의 증가한 입자 크기는 Zn의 도핑으로 박막의 형태와 커버리지가 개선되었음을 나타낸다.

[0091] 아연이 도핑된 페로브스카이트의 격자 변형률 감소

[0092] 페로브스카이트 결정의 격자 변형은 이온 크기 불일치로 인해 발생하며 격자 변형의 이완 메커니즘은 공극과 결함을 생성한다. Zn이 도핑된 페로브스카이트는 결정의 격자 변형을 성공적으로 줄일 수 있다.

[0093] 도 6을 보면, X-선 회절(XRD) 패턴 분석 결과 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 원소 교체가 확인된다(a). 더 작은 이온의 교체는 페로브스카이트 격자의 d-간격을 감소시켰고 Zn 분말 비율 5%까지 XRD 패턴의 확대된(100) 피크는 더 높은 수준으로 이동했다(b). 그러나 Zn 분말 비율 10%에서는 피크가 다운시프트되는데 Zn^{2+} 농도가 포화 상태였기 때문에 이온이 결정의 간극 부위로 들어가 격자의 d-간격이 확장될 수 있다. d-간격(격자 파라미터), 격자 변형률 및 평균 결정 크기를 표 2에 정리하였다.

표 2

Perovskite	d-spacing (100) [Å]	Lattice strain [% , $\times 10^{-3}$]	Avg. crystallite size [nm]
Control	6.320	1.39 ± 0.168	772
Zn-2	6.301	1.37 ± 0.214	788
Zn-5	6.284	1.35 ± 0.112	826
Zn-10	6.292	1.38 ± 0.123	825

[0094]

[0095] Sn기반 페로브스카이트의 열역학적 안정성을 형성 엔탈피(Δ)를 계산해 확인하였다. Zn이 도핑된 페로브스카이트의 모델링을 위해 $3 \times 3 \times 3$ 슈퍼셀을 구성하고 1, 2, 3, 4개의 Sn 원자를 교체하여 Zn 도핑 농도(at.%)가 각각 3.7, 7.4, 11.1, 14.7 at.%인 페로브스카이트를 얻고 각 Zn 도핑 농도에 대해 가장 낮은 형성 엔탈피(Δ)를 가진 구조를 선택하였다(도 7).

[0096] 도 8을 보면, Zn 도핑 농도(at.%)가 증가할수록 페로브스카이트의 Δ 가 음으로 나타나 페로브스카이트 구조의 형성이 열역학적으로 유리하다는 것이 나타난다. 또한 대조군과 비교했을 때 Zn이 도핑된 페로브스카이트는 Zn 도핑 농도(at.%)가 증가함에 따라 더 많은 발열성(exothermicity)을 보였다.

[0097] 캠브리지 직렬 총 에너지 패키지 (CASTEP)를 사용하여 밀도 기능 이론 (DFT) 계산을 수행해 격자 변형률 감소에 대한 Zn 도핑의 영향을 조사하였다.

[0098] 도 9를 보면, Zn-I의 결합 길이가 Sn-I에 비해 짧기 때문에 Zn 도핑 농도가 증가함에 따라 격자의 지속적인 수축도 관찰된다. 각 Zn 도핑 농도에 따른 형성 엔탈피(Δ)와 부피 변화(Δ)의 차이가 동시에 감소했기 때문에 결국 수축이 포화점에 도달할 것으로 예측되었다. 이 예측은 계산 모델 시스템을 사용하여 Sn을 Zn으로 대체하여 이루어졌다.

[0099] 또한 도 10c를 보면, Zn 분말 비율 5%까지 격자 변형률이 감소했다가 이후 Zn 분말 비율 10%에서 증가하였다.

[0100] 위 결과를 바탕으로 Zn-5 페로브스카이트(실시예2)와 대조군(비교예) 사이의 격자 변형률을 비교하기 위해 입계 각 입사 X선 회절 (GIXRD)을 수행하였다. 입계각 입사 각도를 0.5° , 2.5° , 5.0° , 7.5° 로 선택하고 대조군과 Zn-5의 (100)평면을 표시하였다.

[0101] 도 11을 보면, Zn-5 페로브스카이트 박막은 대조군과 비교하여 다양한 입사 각도에서 눈에 띄는 변화 없이 얻어졌다(a). 브래그 법칙과 후크의 법칙에 따르면 잔류 변형률은 2θ Ψ 선의 기울기에 비례한다. Zn-5 페로브스카이트 박막에서 기울기의 절대값은 대조군 페로브스카이트보다 약간 낮았다. 기울기의 음의 값은 인장 변형이 있음을 나타내는데 Zn-5 페로브스카이트 박막은 격자 변형이 감소한 것으로 나타났다(b).

[0102] 도 12를 보면, Zn-5 페로브스카이트 박막의 격자 변형률과 공차 계수 값이 1에 가장 근접한 것으로 확인되었다.

공차 계수는 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 Zn 도핑 농도에 따라 결정되었다.

[0104] 실험예2: 태양전지 샘플 소자의 광전자 특성 분석

[0105] 태양전지 샘플 소자 제작의 공정으로 PEDOT:PSS/ITO에 증착된 대조군과 Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 페로브스카이트 광 흡수층의 표면은 주사 전자 현미경을 사용하여 나타냈다(도 13).

[0106] 샘플 소자의 전도 밴드는 도 14의 UV 대 흡수 스펙트럼(a)과 해당 T_{auc} 플롯(b)에서 결정된 밴드갭 에너지를 더하여 추정했다. 도 15a 및 도 15b를 보면, 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 페로브스카이트 박막을 이용한 각 샘플 소자의 UV 광전자 스펙트럼의 이차 전자 차단 에너지 영역에서 각각 -4.94, -4.70, -4.74 및 -4.74 eV으로 확인된다. 또한 PEDOT:PSS층과 페로브스카이트 광흡수층 사이의 VBM은 UV 광전자 분광법의 전자 개시 에너지로 계산되었으며 Zn 도핑 후 감소한 것이 확인되며 이는 페로브스카이트에서 PEDOT:PSS로 정공 이동의 에너지 손실이 감소했음을 나타낸다.

[0107] 표 3은 대조군과 Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 TR-PL 분광법을 피팅하여 광발광(PL) 수명의 매개 변수를 나타낸 것이다.

표 3

Perovskite	τ_1 [ns]	A ₁	τ_2 [ns]	A ₂	R ²	τ_{avg} [ns]
Control	6.136	0.912	29.77	0.086	0.999	8.173
Zn-2	11.55	0.967	82.01	0.071	0.999	16.37
Zn-5	11.58	0.941	64.18	0.092	0.999	16.26
Zn-10	4.092	0.891	18.83	0.132	0.999	5.994

[0109] 표 3과 도 16을 보면, 샘플 소자의 광발광(PL), 이엑스포넨셜 붕괴 함수로부터 얻은 담체 수명(τ 을 사용하여 계산된 평균 캐리어 수명 (τ 은 Zn-2 및 Zn-5 페로브스카이트가 각각 16.37ns 및 16.26ns으로 대조군보다 훨씬 더 높았다. 이러한 증가된 캐리어 수명은 격자 변형의 감소와 일치하는 결과이며, 이는 격자 변형의 이완이 트랩 상태의 수를 줄임으로써 비 방사 재조합을 억제했음을 나타내 높은 태양전지 효율을 얻을 수 있음을 의미한다.

[0110] 그 다음, PEDOT:PSS/페로브스카이트 및 페로브스카이트/C60 샘플의 τ 퀴치를 측정하고 아래 1D 확산 방정식을 사용하여 정공과 전자의 캐리어 확산 길이를 계산하였다. 아래 방정식에서 L_D 는 캐리어 확산 길이, d 는 박막 두께, τ 는 캐리어 수명이다.

$$L_D \approx \frac{2d}{\pi} \sqrt{2\left(\frac{\tau}{\tau_{quench}} - 1\right)}$$

[0112] 박막 두께(d)는 대조군의 경우 210nm, Zn-5 페로브스카이트의 경우 240nm으로 확인된다(도 17a). 캐리어 수명은 대조군 및 Zn-5 페로브스카이트 각각 64.18ns 및 29.77ns 이고 전자와 정공의 τ 퀴치는 페로브스카이트/완충층(PEDOT:PSS 또는 C60)의 경우 각각 14.86ns(τ 퀴치, e⁻, 제어), 31.64ns(τ 퀴치, e⁻, Zn-5), 21.67ns(τ 퀴치, h⁺, 제어), 31.80ns(τ 퀴치, h⁺, Zn-5)으로 확인된다(도 17b).

[0113] 도 17c를 보면, 정공 확산 길이(Hole)는 165.2nm(대조군)에서 306.4nm(Zn-5)로 증가했는데, 전자 확산 길이

(Electron)가 270.8nm (대조군)에서 307.9nm(Zn-5)로 증가된 것보다 훨씬 더 큰폭의 상승을 나타냈다.

- [0114] 이러한 Zn이 도핑된 페로브스카이트 전기적 특성, 특히 정공 및 VBM의 확산 길이에 대한 영향이 B 및 X 부위로 구성된 페로브스카이트 팔면체에서 Zn 이온의 도핑에 따른 격자 변형 이완에 의한 것인지 조사하였다. 격자 변형은 공극과 같은 결함 부위를 생성하므로 전하 캐리어 재결합이 억제되었는지 확인하고 결함 밀도를 계산하기 위해 빛의 세기에 따른 J-V 및 공간 전하 제한 전류 측정을 수행하였다.
- [0115] 도 18을 보면, Zn-5 소자의 지수 α 는 1에 가까워서 이분자 전하 재결합이 억제되었음을 나타냈다(a). 또한 V_{oc} 의 반로그 플롯의 기울기로부터 결정된 이상성 계수 값이 2에 가까워지면 쇼클리-리드홀 유형처럼 개방 회로 조건에서 트랩을 이용한 재결합이 우세해진다. Zn-5 소자의 이상성 계수(n)는 가장 낮아 격자 변형률이 감소하는 경향을 나타냈다(b).
- [0116] 도 19를 보면, Zn 도핑 농도(at.%)에 따라 PL 강도가 증가하며 Zn-5 소자에서 가장 강한 강도를 보여 박막의 결함과 비방사 재결합의 감소가 확인된다.
- [0117] 도 20a를 보면, 바이어스 전압이 증가함에 따라 J-V 관계는 선형 증가에서 빠른 비선형 증가로 변환되어 V_{TFL} (트랩 충전 한계 전압)이 확인된다. V_{TFL} 에서 계산된 트랩 밀도(N_t)는 도 20b를 보면 Zn0 비율 5%까지 감소를 나타내 $7.64 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 인 대조군보다 Zn-5 소자의 트랩 밀도는 $5.03 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 으로 낮게 나타났다.
- [0118] 이러한 트랩 밀도 감소는 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 결함 밀도가 낮음을 의미하며 이는 국부 격자 변형의 감소와 비방사 재결합 억제가 유도되었기 때문이다.
- [0119] 한편, Zn이 도핑된 페로브스카이트를 포함하는 소자는 격자 변형률과 트랩 밀도에는 눈에 띄는 변화가 있었지만 UV 대 흡수 스펙트럼(도 14a) 및 광발광(PL) 스펙트럼(도 19)을 보면 밴드갭에는 거의 변화가 없었다. 밴드갭 내에서 트랩 상태로 작용하는 국부적인 에너지 상태를 평가하기 위해 우르바흐 에너지를 조사하였다.
- [0120] 도 21을 보면, 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10의 경우 우르바흐 에너지(Eu)는 각각 119.0, 117.4, 111.1 및 113.7 meV로 계산되며 Zn-5의 Eu값이 가장 낮았다. Eu값이 낮을수록 페로브스카이트의 광전자 특성이 높고 V_{oc} 와 밴드갭 전압 사이의 전압 손실이 낮음을 의미한다.
- [0121] 이는 Zn이 도핑된 페로브스카이트 박막의 낮은 격자 변형의 경향이 Eu 값과 이상성 계수 값 및 트랩 밀도의 낮은 경향에 영향이 있음을 보여준다. 이러한 결과는 Sn기반 페로브스카이트 박막에 소량의 Zn 이온을 추가하는 것이 광전지 특성 향상에 긍정적인 영향을 미친다는 것을 확인한 것이다.
- [0122] **Zn 도핑에 의한 태양전지 효율 향상**
- [0123] 표 4에 대조군, Zn-2, Zn-5 및 Zn-10 소자의 계산된 전류 밀도($\text{Cal. } J_{sc}$), 단락 상태의 전류 밀도(J_{sc}), 개방 회로 전압(V_{oc}), 충전율(FF) 및 전력 변환 효율(PCE)을 정리하였다.

표 4

Perovskite	Cal. J_{sc} [mA cm ⁻²]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
Control	20.66	21.44	0.590	65.87	8.329
(Best& Avg.)		21.95 (20.44 ± 0.986)	0.583 (0.585 ± 0.015)	66.92 (68.28 ± 2.270)	8.560 (8.144 ± 0.191)
Zn-2	21.21	22.96	0.604	71.46	9.907
(Best& Avg.)		23.30 (23.04 ± 0.921)	0.620 (0.609 ± 0.012)	71.31 (68.40 ± 3.200)	10.30 (9.589 ± 0.372)
Zn-5	22.65	23.19	0.632	73.66	10.80
(Best& Avg.)		24.72 (23.89 ± 0.677)	0.649 (0.637 ± 0.010)	71.02 (70.74 ± 2.199)	11.39 (10.76 ± 0.255)
Zn-10	21.53	23.75	0.618	57.39	8.420
(Best& Avg.)		24.35 (23.35 ± 0.676)	0.549 (0.569 ± 0.026)	69.14 (65.06 ± 2.501)	9.250 (8.633 ± 0.292)

표 4 및 도 22를 보면, 대조군의 경우 8.560 %의 PCE, 21.95 mA/cm²의 J_{sc} , 0.583 V의 V_{oc} , 66.92 %의 충전율 (FF)을 나타냈고 Zn-5 소자는 11.39 %의 PCE, 24.72 mA/cm²의 J_{sc} , 0.649 V의 V_{oc} , 71.02% 충전율(FF)을 나타내 태양전지의 효율 특성이 개선되었다. 특히, 위에서 확인된 격자 변형 감소, 전하 재결합 억제, 결함 밀도 감소의 결과와 일치하는 ZnO 비율 5%까지 첨가하면 개방 회로 전압(V_{oc})와 충전율(FF)이 향상되었다.

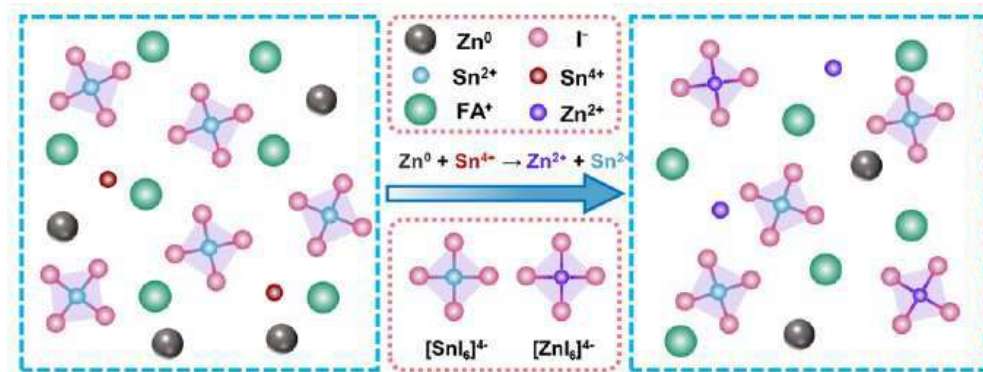
도 23을 보면, 대조군 소자는 920 nm에서 거의 동일한 외부 양자 효율(EQE) 온셋을 나타냈다. 반면, Zn-5 소자는 350-850 nm의 전체 파장 범위에서 외부 양자 효율(EQE)이 증가했다.

도 24를 보면, Zn-5 소자의 히스테리시스 지수(HI = (PCE역방향 -PCE방향)/PCE역방향, HI_{Zn-5} = 0.042%)는 대조군 소자(HI_{control} = 13.98%)보다 낮아 히스테리시스는 억제되었다. 이는 Zn-5 페로브스카이트 박막의 격자 변형 감소와 공극의 형성 억제에서 비롯되어 이온 이동이 감소했기 때문이다.

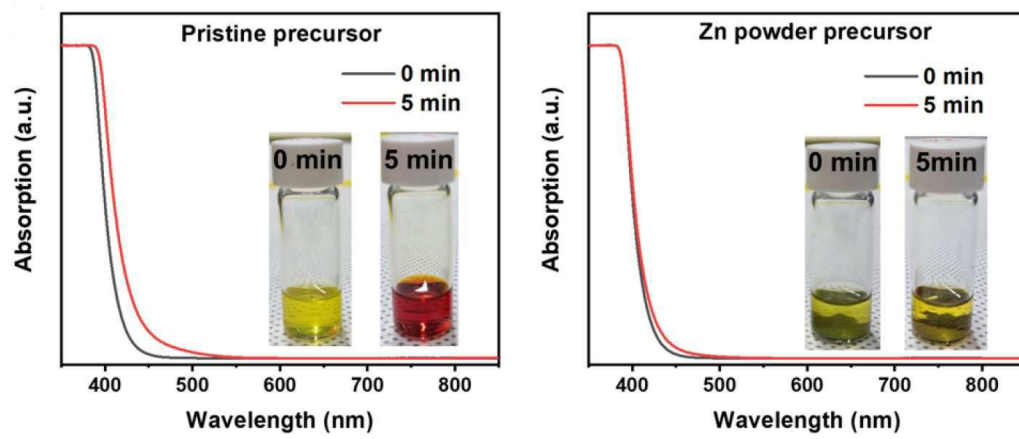
추가적으로 도 25를 보면, 대조군, Zn-5 및 Zn-10 소자는 캡슐화 없이 주변 공기(25° C, 습도 35%)에 노출되었다. 대조군 소자와 Zn-10 소자의 경우 각각 180분과 90분만에 초기 전력 변환 효율(PCE)의 90%까지 저하되었으며 Zn-5 소자의 경우 초기 전력 변환 효율(PCE)의 90%까지 저하되는 시간이 350분 이상 걸려 Zn-5 소자의 안정성이 향상된 것을 확인하였다.

도면

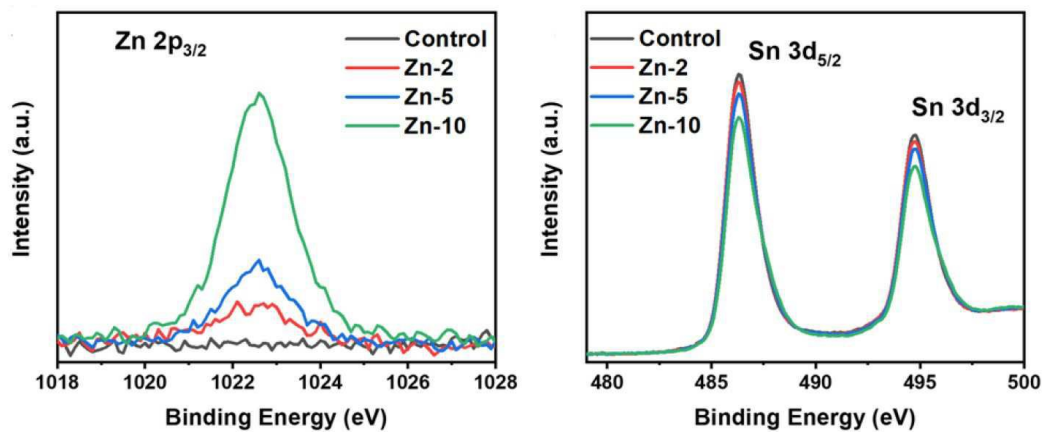
도면1



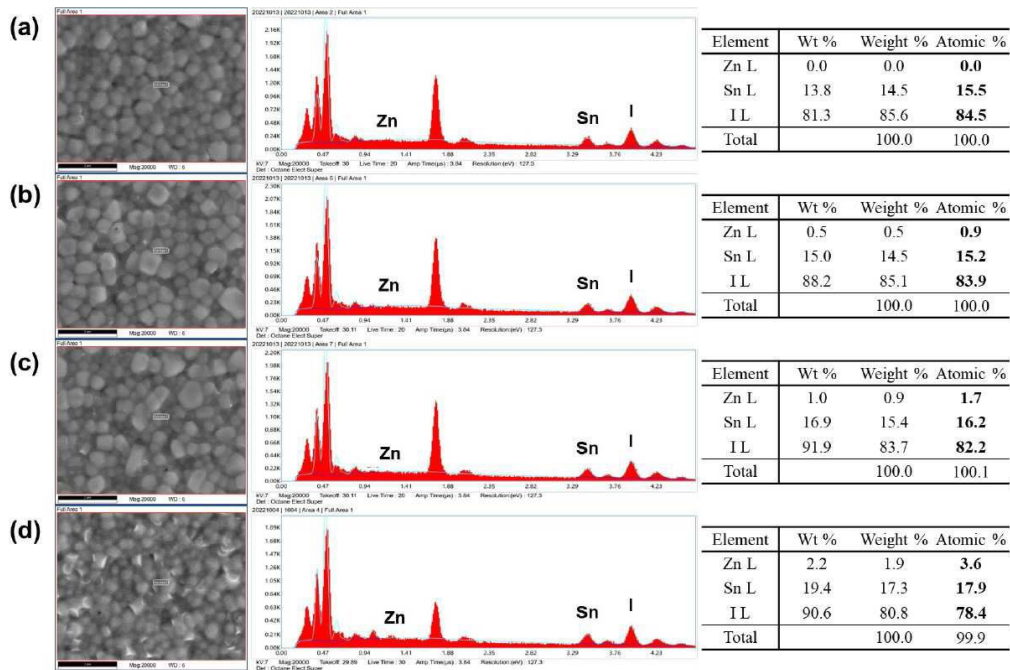
도면2



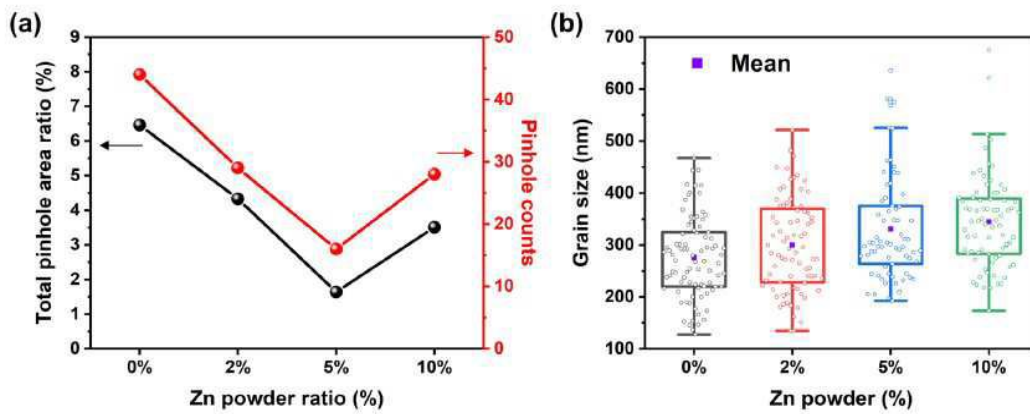
도면3



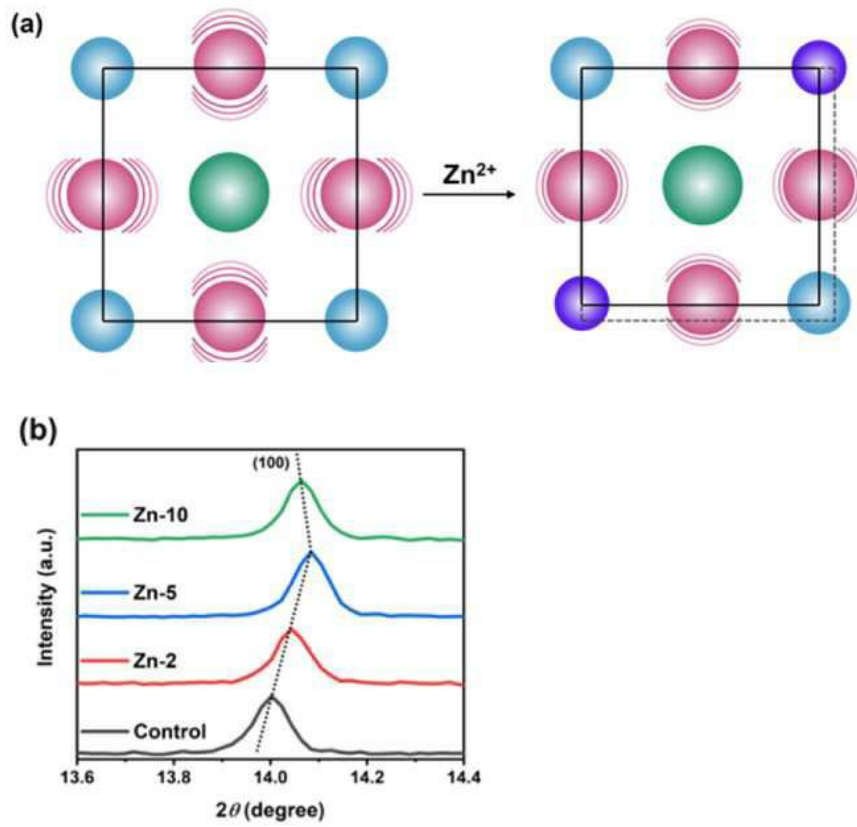
도면4



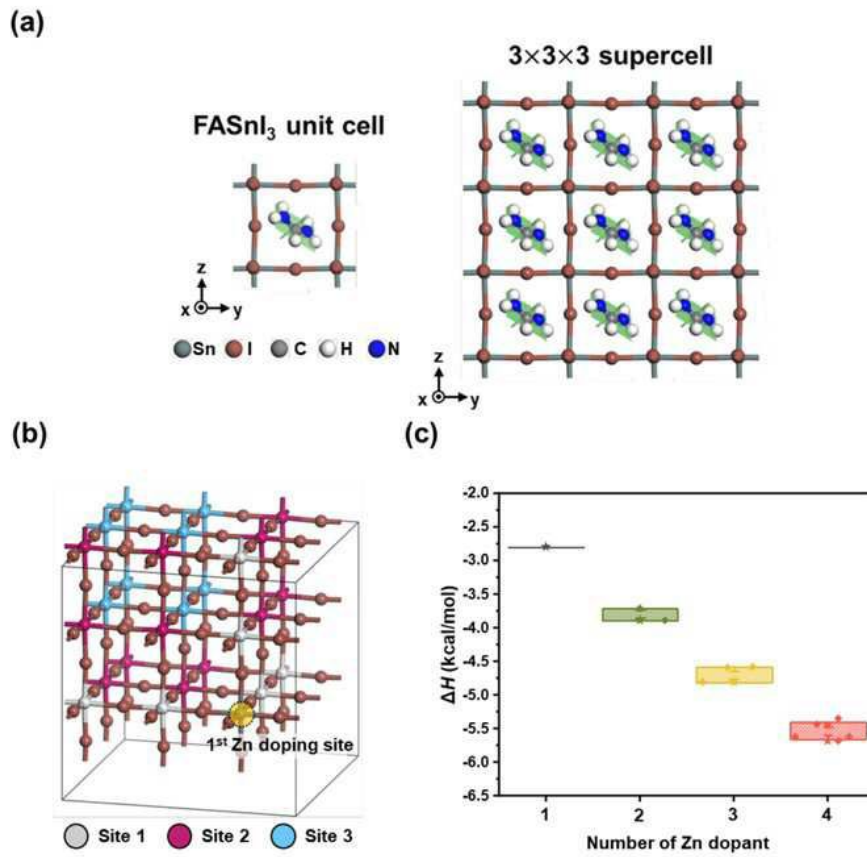
도면5



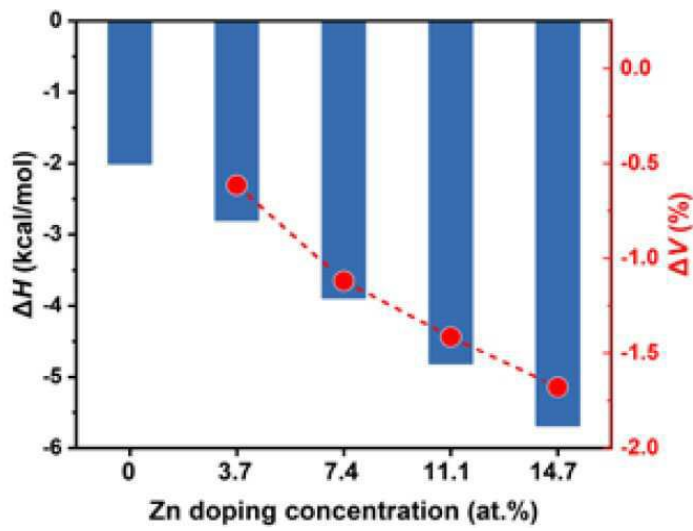
도면6



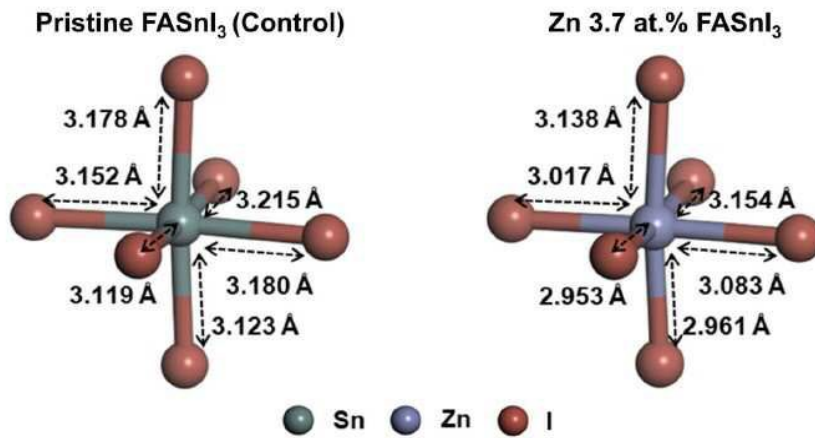
도면7



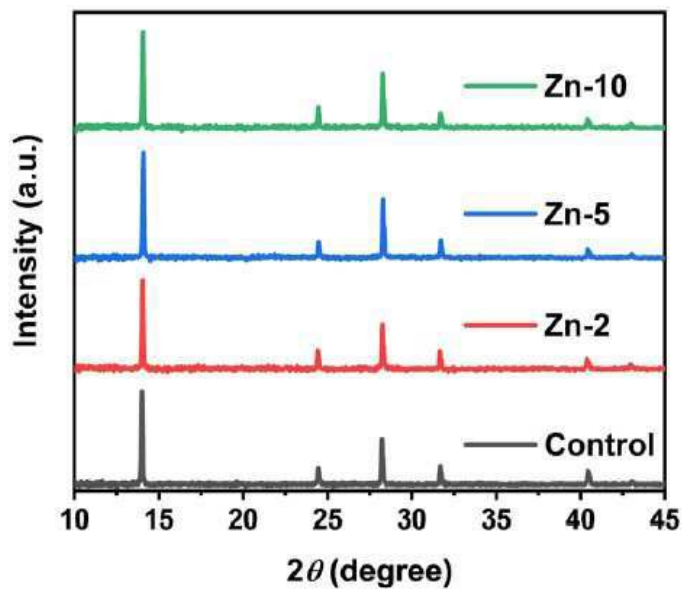
도면8



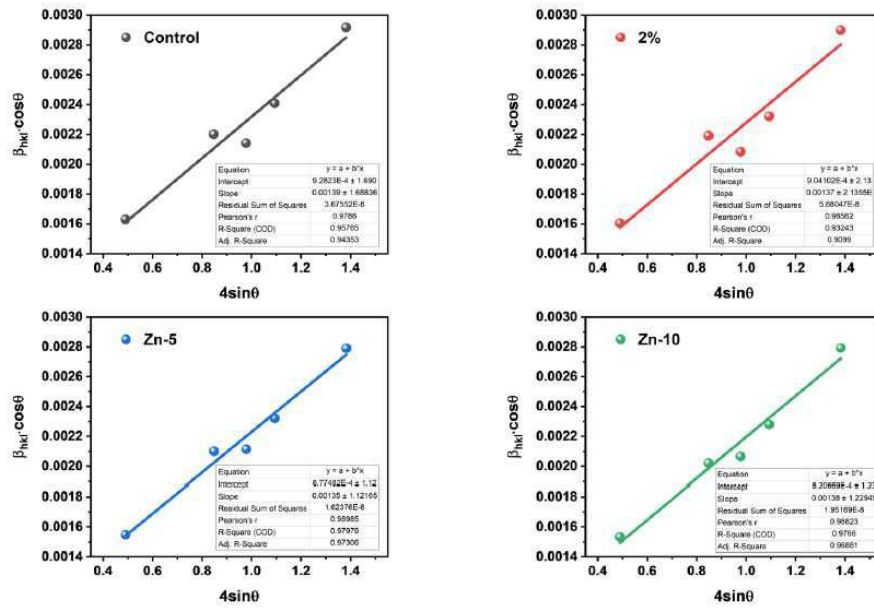
도면9



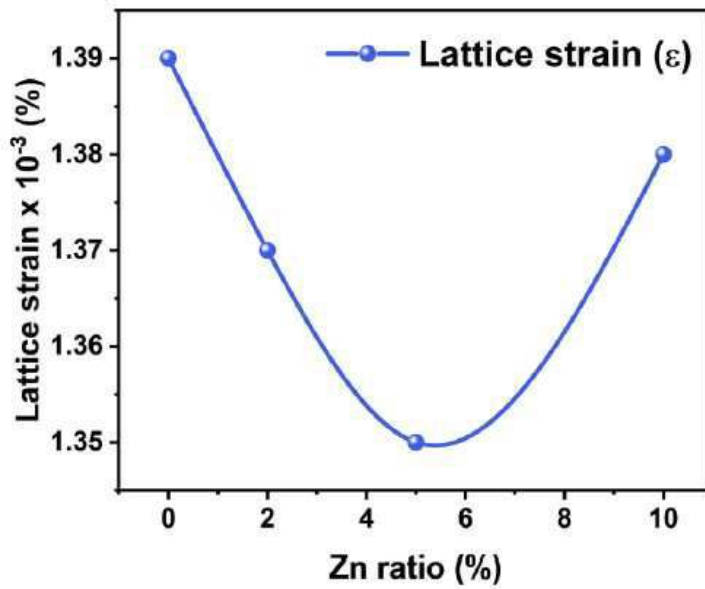
도면10a



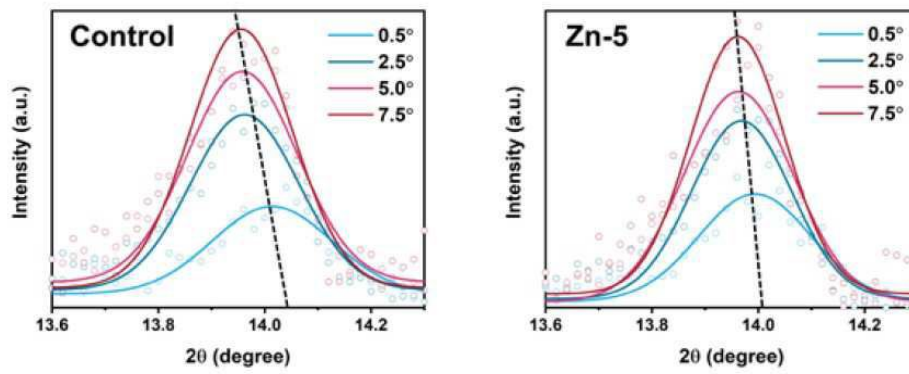
도면10b



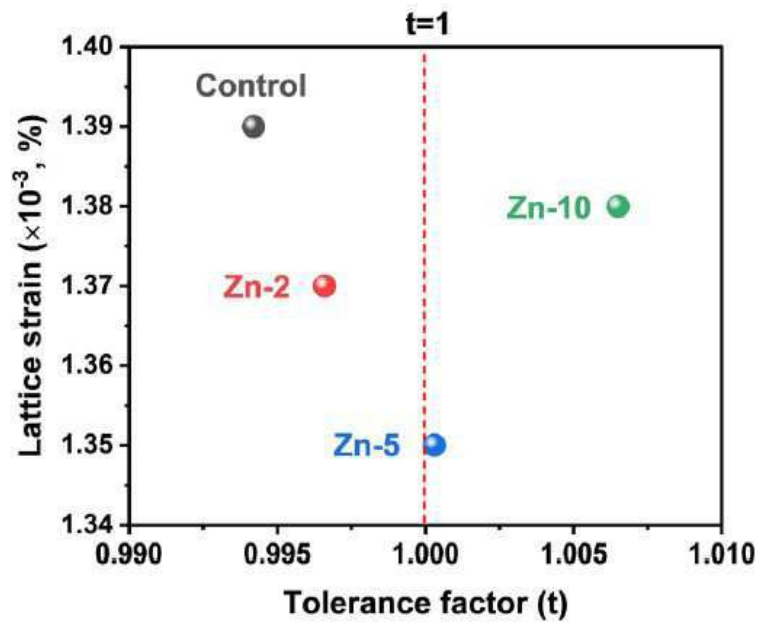
도면10c



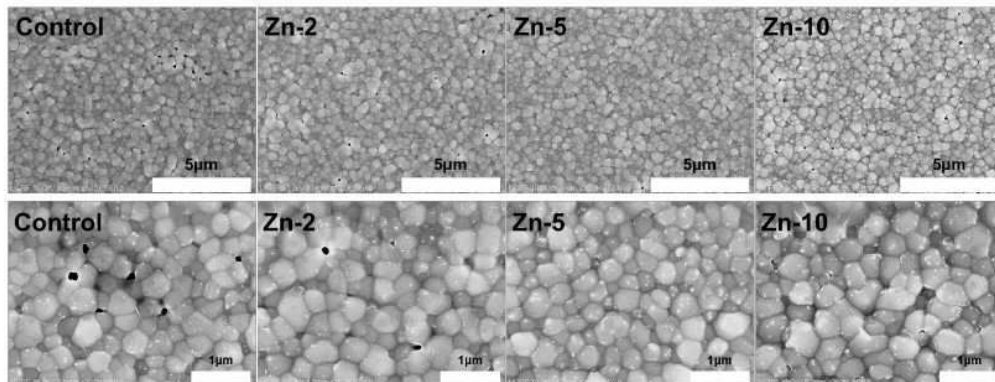
도면11



도면12

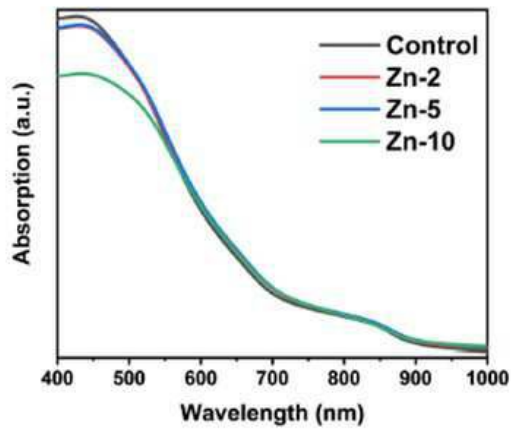


도면13

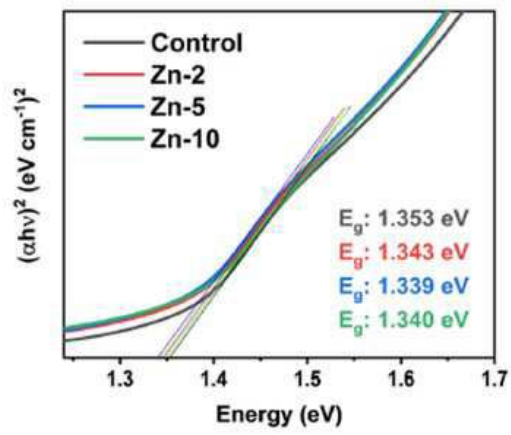


도면14

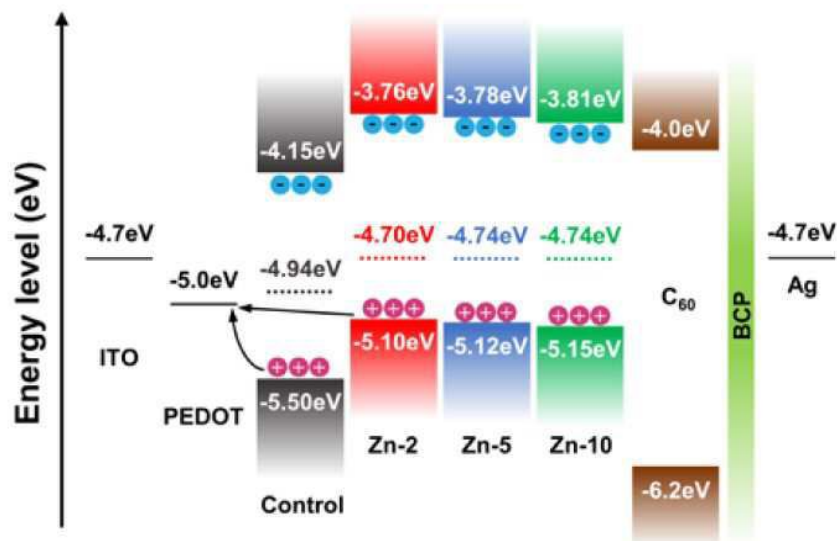
(a)



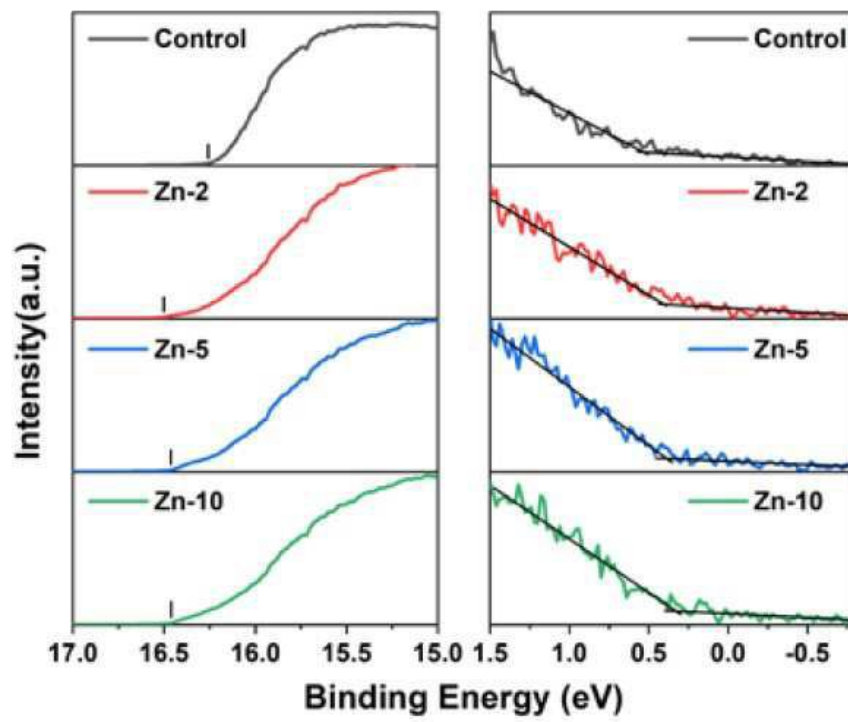
(b)



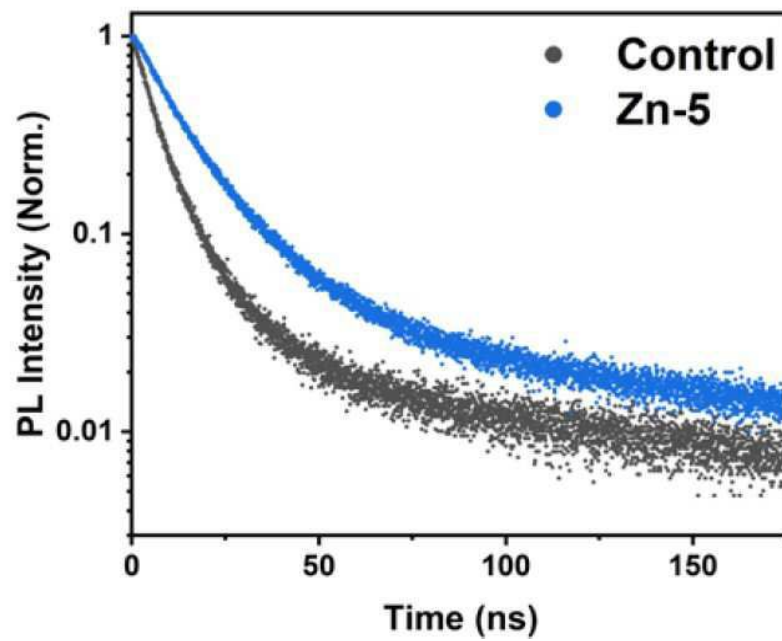
도면15a



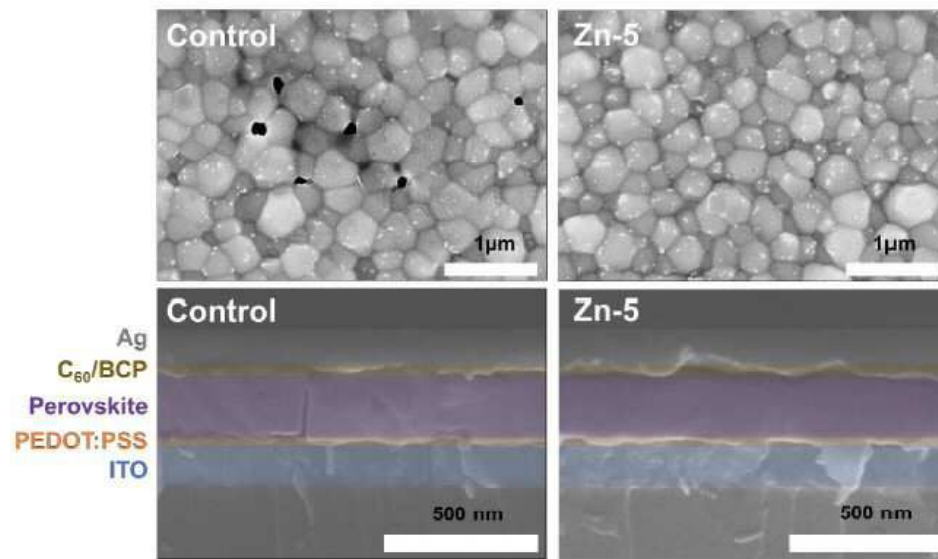
도면15b



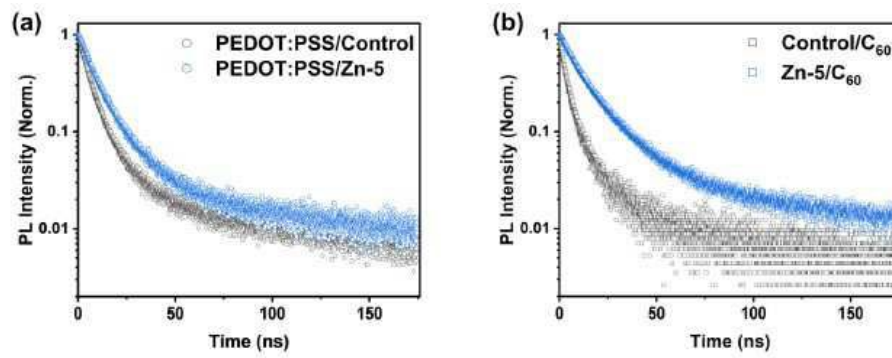
도면16



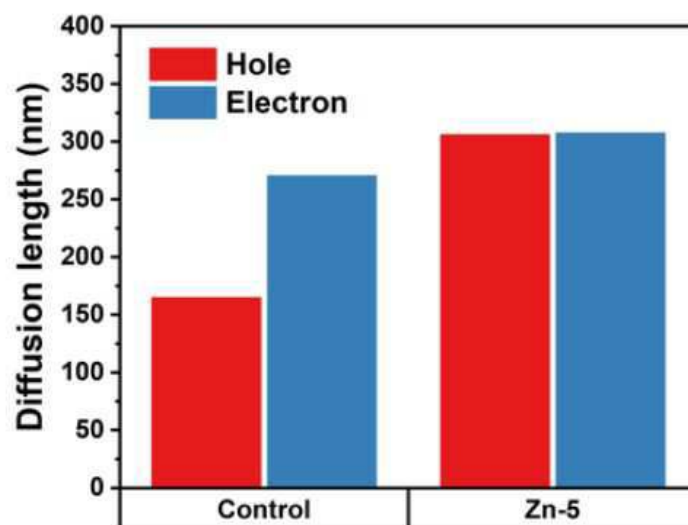
도면17a



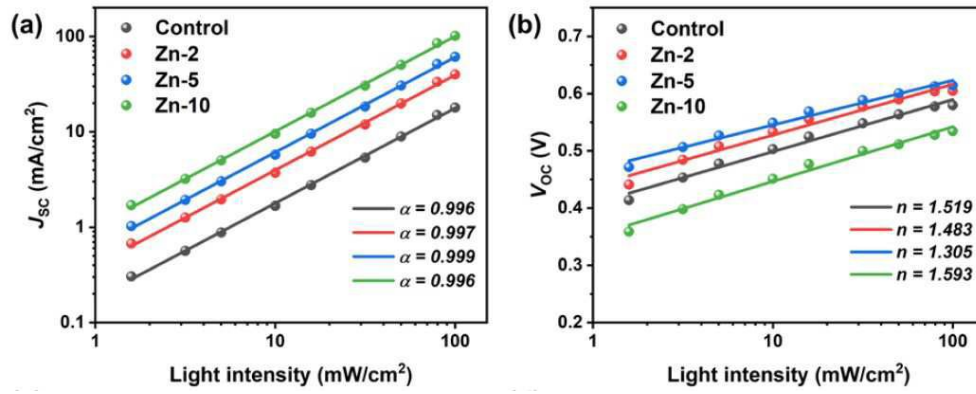
도면17b



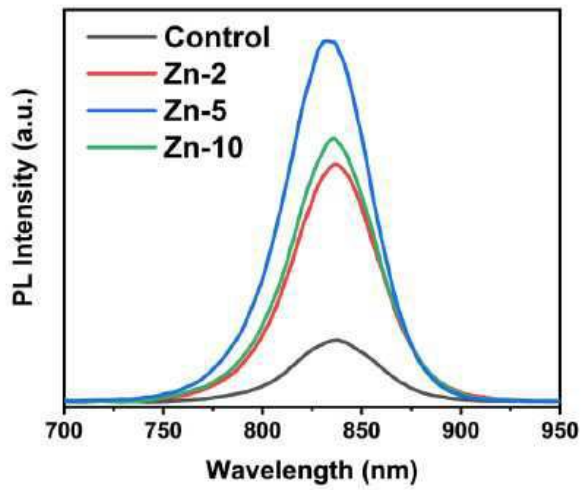
도면17c



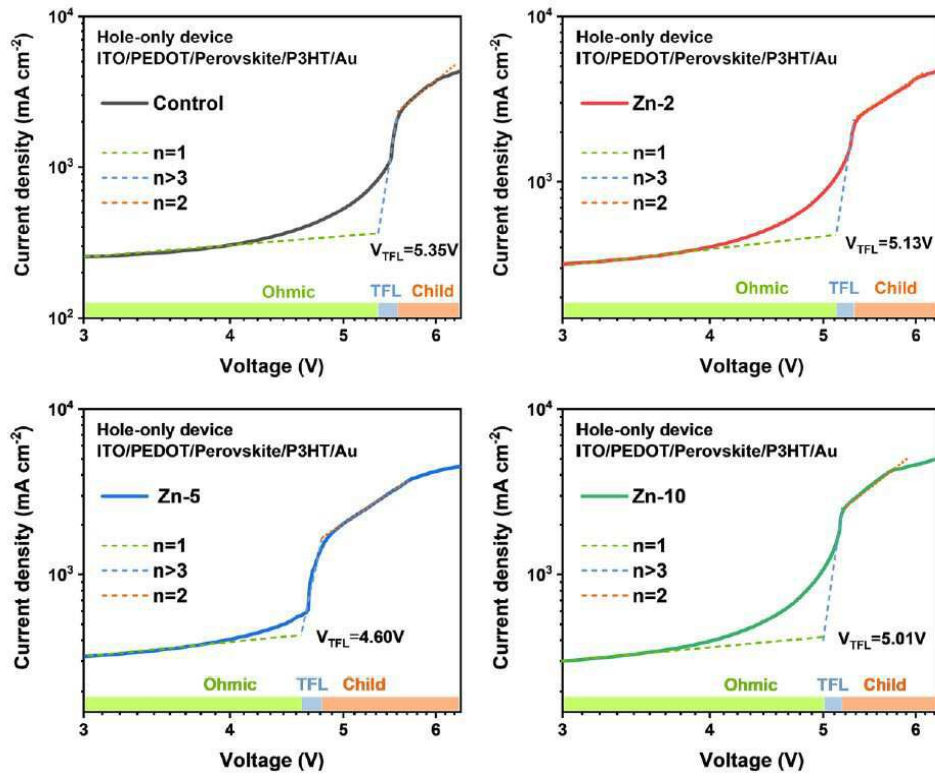
도면18



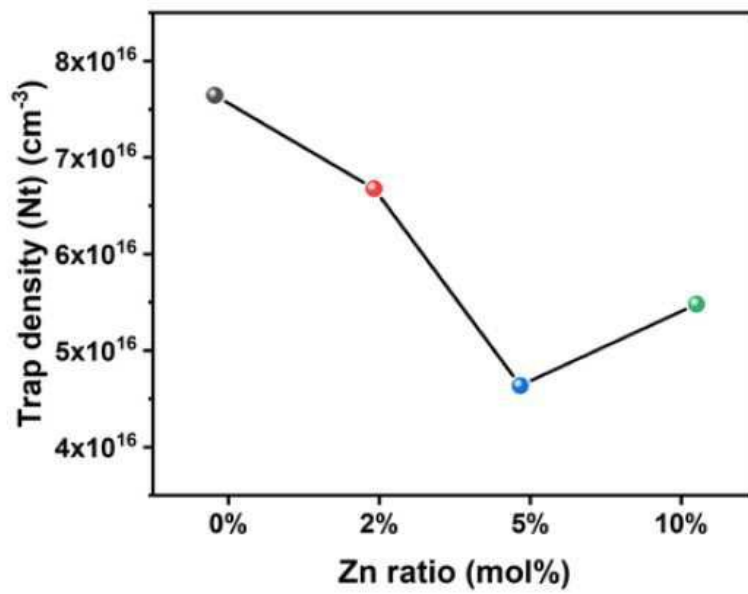
도면19



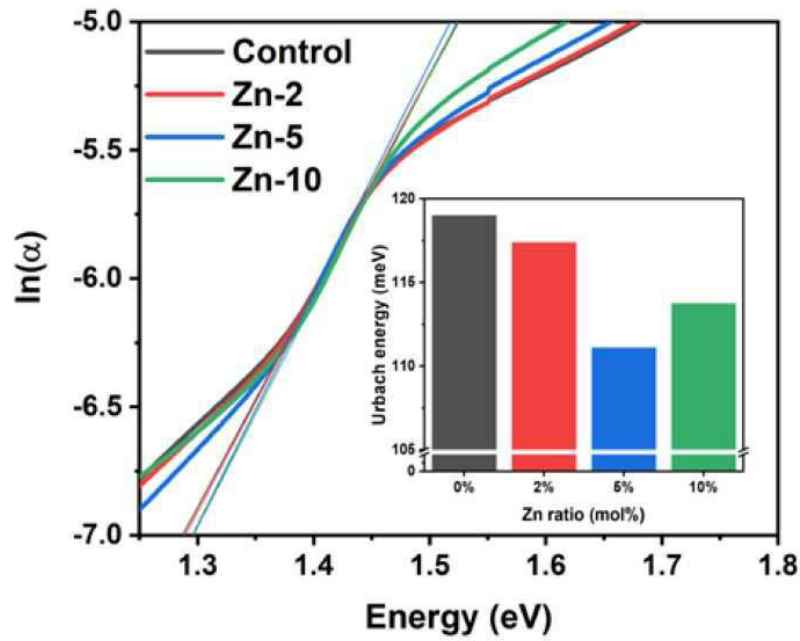
도면20a



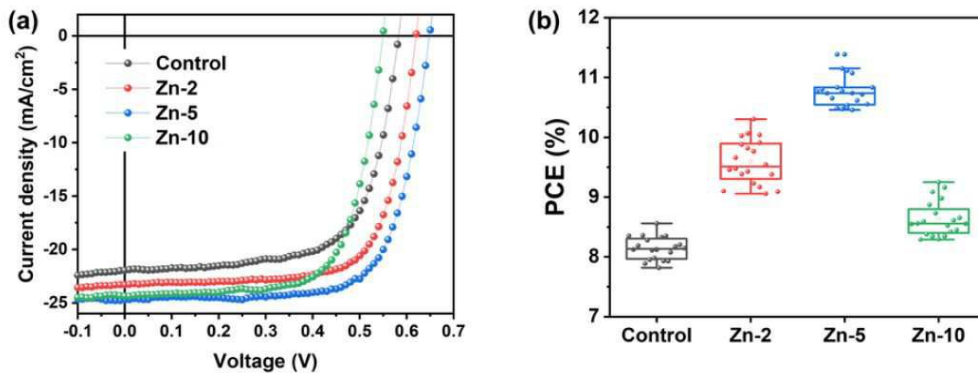
도면20b



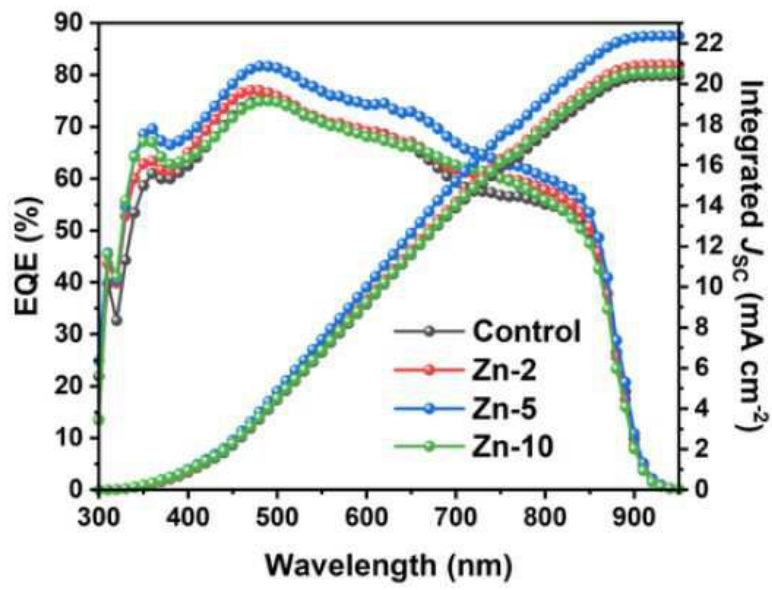
도면21



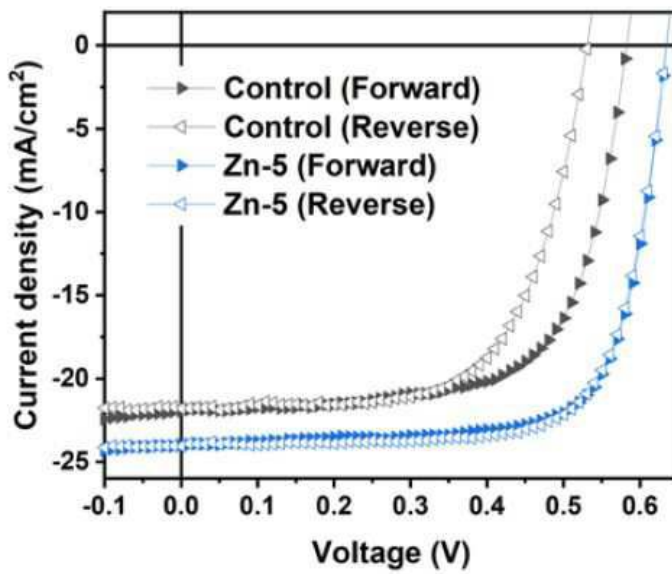
도면22



도면23



도면24



도면25

