



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069433
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 71/12 (2023.01) H10K 30/15 (2023.01)
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 71/40 (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 71/12 (2023.02)
H10K 30/15 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2024-0153811

(22) 출원일자 2024년11월01일

심사청구일자 2024년11월01일

(30) 우선권주장

1020230155558 2023년11월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

장성연

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

황진하

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

무히블라 압디시 샤쿠르 알 무바르크

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김중석

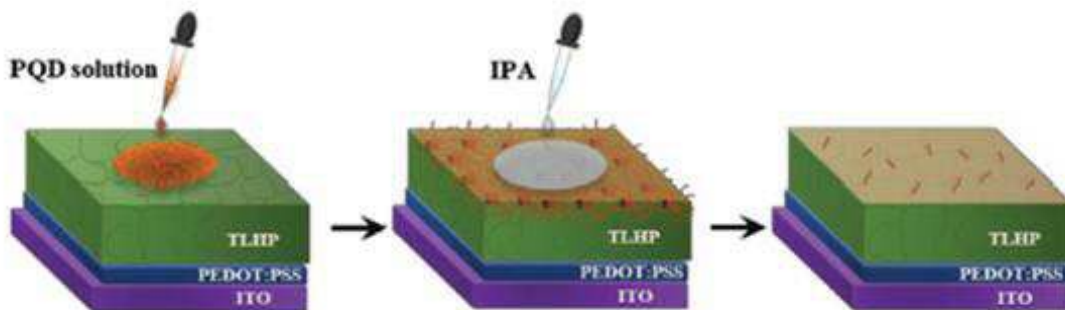
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법, 표면 개질된 페로브스카이트 양자점을 활용한 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 양자점 표면 개질 방법, 표면 개질된 양자점을 포함하는 태양 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 페로브스카이트 양자점을 활용하여 성능이 향상된 페로브스카이트 태양 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

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 71/40 (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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711184414
과제번호	2023R1A2C3002881
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	근적외선 흡수 페로브스카이트 양자점의 상 안정화를 통한 초고효율 태양전지 소자 개발
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계;

상기 페로브스카이트 양자점 표면을 극성용매로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 FAPbI_3 (포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성용매는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 양자 표면을 극성용매로 처리하는 단계는,

상기 표면 처리 단계 이후 70 내지 80 °C 온도에서 1 내지 10 분간 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법.

청구항 6

기판에 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계;

상기 코팅된 페로브스카이트 양자점을 극성용매로 처리하는 단계;

상기 페로브스카이트 양자점 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자수송층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 페로브스카이트층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 $FAPbI_3$ (포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 극성용매는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제6항의 방법에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 태양 전지는,

광전변환효율(PCE)이 23% 이상인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 페로브스카이트 태양전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페로브스카이트 양자점(PQD)을 활용하여

성능을 향상시킨 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 납 할라이드 페로브스카이트(lead halide perovskite, LHP) 태양 전지는 상당한 발전을 이루었지만, 최신 버전은 1.50eV 이상의 밴드갭을 나타내 단일 접합 태양 전지의 쇼클리-퀴서 한계에 규정된 최적 범위에 미치지 못한다. 한편, 페로브스카이트의 밴드갭이 더 좁아지고 있다. 한편, Pb를 Sn으로 부분적으로 대체하여 밴드갭이 더 좁은(<1.4 eV) 페로브스카이트가 등장하여 LHP의 환경 독성을 동시에 줄였다.
- [0004] 주석-납 할라이드 페로브스카이트(TLHP) 태양 전지의 성능, 특히 올 페로브스카이트 탠덤 구성에서의 잠재력이 향상되었음에도 불구하고, 이러한 TLHP 기반 소자는 특히 개방 회로 전압(V_{oc}) 손실에서 LHP 기반 소자에 비해 성능이 계속 떨어지고 있다. TLHP 디바이스의 높은 V_{oc} 손실은 주로 두 가지 주요 요인에 기인한다.
- [0005] 첫째, TLHP 층은 뚜렷한 p형 특성으로 인해 특히 역(p-i-n) 아키텍처에서 전자 수송층(ETL)과 상당한 에너지 레벨 오프셋을 나타낸다. 둘째, TLHP 층은 제어되지 않은 결정화 공정과 Sn의 산화 과정에서 생성되는 표면 결함으로 인해 고밀도의 딥 트랩이 발생한다. 에너지 레벨 오프셋과 표면 결함, 이 두 가지 문제는 상당한 V_{oc} 손실에 기여할 뿐만 아니라 소자 성능에 히스테리시스를 유발한다.
- [0006] TLHP 표면의 후처리 또는 첨가제의 통합을 통해 에너지 레벨 상쇄와 표면 결함을 동시에 완화하기 위해 다양한 패시베이션 에이전트가 사용되어 왔다. 그러나 이러한 개입은 제한적인 성공을 거두었을 뿐이며, 수정된 TLHP 기반 태양 전지의 V_{oc} 손실은 여전히 현저히 높은 수준(>0.37V)을 유지하고 있다.
- [0007] 이러한 지속적인 문제의 한 가지 이유는 부동태화제와 결함이 있는 Pb 부위 간의 상호작용이 불충분하기 때문일 수 있다. 이러한 단점을 고려할 때, TLHP 표면의 Sn 및 Pb 결함 부위 모두에서 큰 에너지 레벨 상쇄와 높은 트랩 밀도를 구체적으로 표적화하고 중화할 수 있는 보다 효과적인 부동태화 재료에 대한 요구가 커지고 있는 실정이다.
- [0008] 이러한 맥락에서 콜로이드 페로브스카이트 양자점(PQD)은 LHP 층의 이온 결함을 부동태화하기 위한 첨가제로서 연구되어 왔다. 그러나 용매에 분산하여 PQD를 도입하면 과도한 핵 형성 부위로 인해 LHP 결정 성장이 방해될 수 있다.
- [0009] PQD를 LHP 표면에 후속 증착하는 대체 방법이 제안되었다. 그러나 PQD의 고유한 올레일 리간드는 효율적인 전하 추출을 방해하여 결함 패시베이션과 전하 수집 사이에 상충 관계를 제기한다. 현재까지 전하 추출에서 PQD와 그 올레일 리간드의 역할은 잘 이해되지 않았으며 체계적으로 조사되지 않았다. 또한 TLHP 기반 태양 전지에 PQD를 적용한 연구는 없다. PQD와 표면 리간드를 모두 활용하는 접근 방식을 개발하면 V_{oc} 손실을 줄여 TLHP 기반 태양 전지의 전력 변환 효율(PCE)을 향상시킬 수 있는 경로를 제공할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제2024-0129960호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 양자점을 활용한 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 양자점을 활용하여 광전변환효율 및 개방회로전압 손실이 개선된 주석-납 페로브스카이트 태양전지를 제공함에 있다.

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계; 상기 페로브스카이트 양자점 표면을 극성용매로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법을 제공한다.

[0017] 상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점일 수 있다.

[0018] 상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 $FAPbI_3$ (포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것일 수 있다.

[0019] 상기 극성용매는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0020] 상기 페로브스카이트 양자 표면을 극성용매로 처리하는 단계는, 상기 표면 처리 단계 이후 70 내지 80 °C 온도에서 1 내지 10 분간 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 기판에 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계; 상기 코팅된 페로브스카이트 양자점을 극성용매로 처리하는 단계; 상기 페로브스카이트 양자점 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0022] 상기 페로브스카이트층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트층일 수 있다.

[0023] 상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점일 수 있다.

[0024] 상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 $FAPbI_3$ (포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것일 수 있다.

[0025] 상기 극성용매는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

[0027] 상기 태양 전지는, 광전변환효율(PCE)이 23% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 페로브스카이트 양자점의 표면 개질을 통해 결함 밀도가 감소하고 전하 이동이 개선되어 준 페르미 레벨 분할이 증가한 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 양자점을 활용하여 광전변환효율이 향상되고 개방회로전압 손실이 개선되어 성능이 향상된 페로브스카이트 태양 전지를 제공할 수 있다.

[0032] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034]

도 1은 (a) FAPbI_3 -PQD의 TEM 이미지, (b) 합성된 FAPbI_3 -PQD의 통계적 크기 분석 (삽입물은 PQD 솔루션의 사진), (c) 두께가 약 350nm인 FAPbI_3 -PQD 필름의 XRD 패턴, (d) PQD 용액의 UV-Vis 및 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 FAPbI_3 -PQD를 사용한 TLHP 층의 변형 및 소자 성능에 미치는 영향을 확인한 결과를 나타낸 것이다. (a) TLHP 기반 소자의 구조 및 단면 SEM 이미지, (b) AM 1.5G 단일 태양 조명에서 소자의 J-V 특성, (c) EQE 스펙트럼, (d) TLHP 활성층에서 PQD 변형의 모식도 그림. (참고: 옥탄 기반 용액을 사용하여 TLHP 필름에 얇은 PQD 층을 코팅)

도 3은 톨루엔에 용해된 서로 다른 농도의 올레일 리간드($\text{OAc} : \text{OAm} = 1 : 1$)로 처리한 소자의 J-V 곡선을 나타낸 것이다.

도 4는 TLHP 층을 다양한 극성 용매에 5분 동안 담가두었을 때 PQD 개질 TLHP 층 사진이미지이다.

도 5는 PQD로 개질된 TLHP 층의 형태, 결정 구조, 화학적 조성, 트랩 밀도 특성을 나타낸 것이다. (a-c) TLHP 층의 평면 SEM 이미지: (a) 깔끔한 상태, (b) 깨끗한 PQD, (c) PQD/IPA가 적용된 상태, (d) TLHP 층의 XRD 패턴, (e) C 1s XPS 스펙트럼, (f) TLHP 층의 표면($\sim 50\text{nm}$) 및 벌크($\sim 800\text{nm}$) 모두에서 통합된 ToF-SIMS 신호로부터 계산된 FA/MA, Pb/MA 및 I/MA의 비율, (g) Pb 4f 및 (h) Sn 3d의 XPS 스펙트럼, (i) TLHP 소자의 TPV 및 TPC 측정에서 결정된 VMPP에서의 트랩 상태 밀도(DOS).

도 6은 (a, c) 깨끗한 PQD와 (b, d) IPA 처리된 PQD의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 N 1s XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.(녹색은 OAM 리간드와 관련된 질소 원자를 강조 표시).

도 8은 TLHP 필름의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. (a) FTIR 스펙트럼, (b) C-H 스트레칭 진동 피크.

도 9는 I 3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 (a) 전자 전용 소자의 구조, (b-d) TLHP를 사용한 전자 전용 소자의 어두운 J-V 곡선((b) PQD가 없는 경우, (c) PQD 사용, (d) PQD/IPA 사용)을 나타낸 것이다.

도 11은 (a) $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 구성의 최적화된 벌크 구조, (b) 최적화된 대칭(001) 표면 구조의 측면도를 나타낸 것이다. 원자는 다음과 같이 색상으로 구분되어 있다: Pb(짙은 회색), Sn(보라색), I(갈색), C(회색), N(파란색), H(흰색).

도 12는 최적화된 분자 구조 및 정전기 전위(ESP) 맵을 나타낸 것이다: (a) OAm 분자의 구조, (b) 탄소 사슬이 잘린 프로필아민 분자의 구조, (c) 프로필아민 분자에 대한 전자 밀도 표면의 ESP 지도, (d) OAc 분자의 구조, (e) 탄소 사슬이 잘린 프로파노산 분자의 구조, (f) 프로피온산 분자에 대한 전자 밀도 표면의 ESP 맵을 나타낸 것이다. (참고: 프로필아민과 프로피온산은 각각 OAm과 OAc의 주요 효과를 나타내는 것으로, 탄소 사슬을 잘라낸 후 사용하였다. ESP 맵에서 전자가 풍부한(음의 ESP) 영역과 전자가 부족한(양의 ESP) 영역은 각각 파란색과 빨간색으로 표시되어 있다. 원자는 다음과 같이 색으로 구분된다: O(빨간색), C(회색), N(파란색), H(흰색))

도 13은 다양한 결함을 보여주는 TLHP 표면의 최적화된 구조를 나타낸 것이다. (a-b) (a) Sn 부위 및 (b) Pb 부위에서 Pb 대체 결함(Pb_i), (c-d) (c) Sn 사이트 및 (d) Pb 사이트에서 Sn 대체 결함(Sn_i), (e) 요오드 빈자리 결함

도 14는 다양한 TLHP 표면의 상태 밀도(DOS)를 나타낸 것이다(깨끗한 TLHP 표면, Sn 및 Pb 부위에 Pb_i 가 있는 TLHP, Sn 및 Pb 부위에 Sn_i 가 있는 TLHP, I 빈자리 결함이 있는 TLHP). 화살표는 깊은 트랩 상태를 나타내며, DOS 곡선은 깨끗한 시스템의 깊은 상태와 정렬되어 있다.

도 15는 TLHP 표면 결함이 있는 해리된 리간드와 이온 간의 상호작용을 나타낸 것이다. (a,b) (a) Sn 사이트 및 (b) Pb 사이트에서 Pb 간극(Pb_i)의 결함 수준에 대한 전하 밀도 분포, (c,d) (c) Sn 사이트 및 (d) Pb 사이트에서 Sn 간극(Sn_i)의 전하 밀도 분포, (e-h) 패시베이션 분자의 도입 전후의 (e) Sn 사이트에서의 Pb_i , (f) Pb 사이트에서의 Pb_i , (g) Sn 사이트에서의 Sn_i , (h) Pb 사이트에서의 Sn_i 에 대한 DOS. (화살표는 딥 트랩 상태 변화의 방향을 나타낸다. DOS 곡선은 깨끗한 시스템의 딥 트랩 상태와 일치하도록 정렬되어 있다.)

도 16은 대체 결함이 있는 프로필아민 흡착 TLHP 표면의 최적화된 구조를 나타낸 것이다. (a) Sn 부위에서 Pb_i , (b) Pb 부위에서 Pb_i , (c) Sn 부위에서 Sn_i , (d) Pb 부위에서 Sn_i 가 있는 경우. (프로필아민은 OAm 분자를 나타낸다.)

도 17은 대체 결함이 있는 프로피온산 흡착 TLHP 표면의 최적화된 구조를 나타낸 것이다. (a) Sn 부위에 Pb_i , (b) Pb 부위에 Pb_i , (c) Sn 부위에 Sn_i , (d) Pb 부위에 Sn_i 가 있는 경우. (참고: 프로피온산은 OAc 분자를 나타낸다.)

도 18은 대체 결함이 있는 FAI 흡착 TLHP 표면의 최적화된 구조를 나타낸 것이다. (a) Sn 부위에 Pb_i , (b) Pb 부위에 Pb_i , (c) Sn 부위에 Sn_i , (d) Pb 부위에 Sn_i 가 있는 경우를 나타낸다.

도 19는 Pb_i 결함이 있는 TLHP 표면의 상태 밀도(DOS)를 나타낸 것이다. (a) 패시베이션 분자의 도입 전후의 Sn 부위, (b) 패시베이션 전후의 Pb 부위. (참고, 두 플롯 모두에서 페르미 레벨(E_f)은 검은색 점선으로 표시되어 있고 전도대 끝은 검은색 실선으로 표시되어 있다. 플롯은 쉽게 비교할 수 있도록 전도대 끝을 따라 정렬되어 있다.)

도 20 Sn_i 결함이 있는 TLHP 표면의 상태 밀도(DOS)를 나타낸 것이다. (a) 패시베이션 분자의 도입 전후의 Sn 부위, (b) 패시베이션 전후의 Pb 부위. (참고, 두 플롯 모두에서 페르미 레벨(E_f)은 검은색 점선으로 표시되어 있고 전도대 끝은 검은색 실선으로 표시되어 있다. 플롯은 쉽게 비교할 수 있도록 전도대 끝을 따라 정렬되어 있다.)

도 21은 (a,b)는 (a) 대조군 및 (b) PQD/IPA 개질 TLHP 필름의 KPFM 접촉 전위차(CPD) 이미지를 나타낸 것이며, a와 b의 삽입이미지는 해당 필름의 SEM 형태 이미지를 나타낸 것이다. (c,d)는 (c) 대조군 및 (d) PQD/IPA 개질 TLHP 필름의 표면 전위차 프로파일을 나타낸 것으로, 대조군 및 PQD/IPA 개질 TLHP 필름의 예상 EF 값은 각각 -4.57 및 -4.75 eV이다.

도 22는 TLHP 소자의 에너지 레벨에 대한 PQD 변형의 효과를 나타낸 것이다. (a,b) 에너지 레벨의 모식도 및 (c,d) TLHP 소자의 계면 밴드 밴딩, (a,c) PQD/IPA가 없는 경우와 (b,d) 있는 경우.

도 23은 PQD로 수정된 TLHP 소자의 특성 분석 및 시뮬레이션을 나타낸 것이다. a) 각 조건에 대한 20개 디바이스의 PCE 통계, b) TPV 스펙트럼(전하 재결합 수명(τ_{rec})은 단 지수 붕괴 함수를 사용하여 측정, c) 빛의 강도에 대한 VOC의 의존성, d) TPC 스펙트럼, e) SCLC 측정에서 결정된 전자 이동도, f) 디바이스의 커패시턴스 대 전압 특성을 기반으로 한 모트-쇼트키 플롯, g) 제어 및 h) MPP 조건에서 작동하는 AM 1.5G 단일 태양 조명 하의 PQD/IPA 변형 TLHP 소자에 대한 시뮬레이션된 QFLS(전하와 정공의 준 페르미 준위($E_{F,n}$ 및 $E_{F,p}$)는 E_c 및 E_v 와 함께 표시되며, $E_{F,n}$ 과 $E_{F,p}$ 의 유효 차이는 QFLS로 결정), i) TLHP 장치의 내장 전기장.

도 24는 좁은 밴드갭 TLHP 디바이스에 대한 V_{oc} 손실 대 PCE 플롯을 나타낸 것이다.

도 25는 MPP 조건에서 안정화된 PCE 값을 나타낸 것이다.

도 26은 히스테리시스 지수 통계를 나타낸 것이다. 히스테리시스 지수(HI)는 공식 $HI = (PCE_{RS} - PCE_{FS})/PCE_{RS}$ 를 사용하여 계산되며, 여기서 PCE_{RS} 와 PCE_{FS} 는 각각 역방향 및 정방향 스캔 PCE를 나타낸다.

도 27은 소자의 안정성 분석 결과를 나타낸 것이다. 질소가 채워진 글로브박스에 보관된 소자를 실온(27~29° C) 범위에서 실험하였다.

도 28은 AM 1.5G 조명에서 FTO/유리 기판을 사용한 디바이스의 J-V 곡선을 나타낸 것이다.

도 29는 (a) AM 1.5G 단일 태양 조명 하에서 TLHP 소자의 J-V 특성, (b) EQE 스펙트럼, (c) 내부 양자 효율(IQE) 스펙트럼, (d) 반사율 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 측정값은 다양한 기판에서 준비된 PQD/IPA를 사용한 TLHP 소자에 관한 것이다.

도 30은 다양한 인가 전압에서 계산된 공핍(depletion) 폭을 나타낸 것이다.

도 31은 SCAPS를 사용하여 TLHP 표면의 다양한 ECB 및 결함 밀도에 따른 디바이스 성능 시뮬레이션 결과를 나타

낸 것다. (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} 및 (d) FF.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0036] 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. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0037] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0038] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0040] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.
- [0041] 주석-납 할라이드 페로브스카이트(TLHP) 태양 전지의 성능, 특히 올 페로브스카이트 탠덤 구성에서의 잠재력이 향상되었음에도 불구하고 이러한 TLHP 기반 소자는 특히 개방 회로 전압(V_{oc}) 손실에서 LHP 기반 소자에 비해 성능이 계속 떨어지고 있다. TLHP 표면의 후처리 또는 첨가제의 통합을 통해 에너지 레벨 상쇄와 표면 결함을 동시에 완화하기 위해 다양한 패시베이션 에이전트가 사용되어 왔다. 콜로이드 페로브스카이트 양자점(PQD)은 LHP 층의 이온 결함을 부동화하기 위한 첨가제로서 연구되어 왔다. 그러나 용매에 분산하여 PQD를 도입하면 과도한 핵 형성 부위로 인해 LHP 결정 성장이 방해될 수 있다.
- [0042] 이에, 본 발명자는 포름아미디늄 납(formamidinium lead) 트리요오드화(FAPbI₃) 기반 PQD를 사용하는 표면 개질 방법을 통해 TLHP 기반 태양전지의 광전변환효율(PCE)와 개방 회로 전압(V_{oc}) 모두 크게 향상시킴으로써, 본 발명을 완성하였다.
- [0044] 본 발명은 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계; 상기 페로브스카이트 양자점 표면을 극성용매로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 양자점의 표면 개질 방법을 제공한다.
- [0045] 상기 페로브스카이트층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트로 이루어진 것일 수 있다.
- [0046] 상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점일 수 있다.
- [0047] 상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 FAPbI₃(포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것일 수 있다.
- [0048] 상기 페로브스카이트 양자점은 올레산(Oleic acid), 올레일아민(Oleylamine) 등으로 대표되는 리간드로 표면이 둘러싸여 있는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 극성용매는 리간드 제거에 유사한 효과를 보여줄 수 있는 극성 용매 중 어느 하나를 선택할 수 있다. 상기 극성용매는 2-프로판올(isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 2-프로판올(isopropyl alcohol, IPA)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0050] 상기 페로브스카이트 양자점은 개방회로전압(V_{oc})를 향상시키지만, 장쇄 리간드는 전하 수송을 방해한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 상기 극성용매로 처리함으로써 이러한 리간드와 페로브스카이트 양자점 결정이 효과적으로 해리되어 결합 밀도가 감소하고 전하 이동이 개선되며 페로브스카이트 소자의 준 페르미 레벨 분할이 증가한다. 그 결과 광전류나 충전율에 영향을 주지 않으면서도 소자의 광전변환효율(PCE)가 증가하고 개방회로전압(V_{oc})가 상승할 수 있다.
- [0051] 상기 페로브스카이트 양자 표면을 극성용매로 표면 처리하는 단계는, 상기 표면 처리 단계 이후 70 내지 80 °C 온도에서 1 내지 10 분간 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 75 °C 온도에서 5분간 가열하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 또한, 본 발명은 기판에 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계; 상기 코팅된 페로브스카이트 양자점을 극성용매로 처리하는 단계; 상기 페로브스카이트 양자점 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [0053] 상기 기판은 인듐산화주석(ITO) 또는 FTO(불소산화주석) 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 정공수송층은 PEDOT:PSS [폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)]:[폴리(스티렌설포네이트)]일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 기판에 정공수송층을 형성하는 단계는, 상기 PEDOT:PSS를 3000 내지 5000 rpm 속도로 20 내지 40초 동안 스핀코팅할 수 있다. 바람직하게는 4000 rpm 속도로 30초 동안 스핀코팅할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 기판에 정공수송층을 형성하는 단계 이후에, 130 내지 170 °C 온도에서 20 내지 40분 동안 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 150 °C 온도에서 30분 동안 가열할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 정공수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 800 내지 1200 rpm으로 5 내지 15초 및 3000 내지 7000rpm으로 20 내지 40초의 2단계 스핀 코팅 절차를 사용하여 코팅할 수 있다. 바람직하게는 1000 rpm으로 10초 및 5000 rpm으로 30초의 2단계 스핀 코팅 절차를 사용하여 코팅할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 페로브스카이트층은 주석-납 할라이드 페로브스카이트층일 수 있다.
- [0059] 상기 페로브스카이트 양자점은 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점일 수 있다.
- [0060] 상기 유기 할로겐화물 기반 페로브스카이트 양자점은 $FAPbI_3$ (포름아미디늄 납 트리요오드화물)로 이루어진 것일 수 있다.
- [0061] 상기 페로브스카이트 양자점 용액은 상기 페로브스카이트 양자점을 옥탄에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0062] 상기 페로브스카이트층 상에 페로브스카이트 양자점 용액을 코팅하는 단계는, 상기 페로브스카이트 양자점 용액을 2000 내지 4000 rpm 속도로 스핀코팅할 수 있다. 바람직하게는 3000 rpm 속도로 스핀코팅할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 극성용매는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 페로브스카이트 양자 표면을 극성용매로 표면 처리하는 단계 이후에, 70 내지 80 °C 온도에서 1 내지 10 분간 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 75 °C 온도에서 5 분간 가열하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 전자수송층은 PCBM 및 BCP로 이루어진 것일 수 있다.
- [0066] 상기 페로브스카이트 양자점 상에 전자수송층을 형성하는 단계는, 상기 PCBM 용액을 800 내지 1200 rpm에서 20 내지 40초간 스핀코팅하고, 상기 BCP 용액을 3000 내지 5000 rpm에서 20 내지 40초간 스핀코팅할 수 있다. 바람

직하계는 상기 PCBM 용액을 1000 rpm에서 30초간 스핀코팅하고, 상기 BCP 용액을 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

[0068] 본 발명의 페로브스카이트 양자점(PQD) 표면 개질을 통해 페로브스카이트 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0069] 상기 태양 전지는, 광전변환효율(PCE)이 23% 이상일 수 있다. 또한, 상기 태양전지는 개방 회로 전압(V_{oc})이 0.8V 이상일 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0073] <실험재료>

[0074] 요오드화주석(II)(SnI_2 , 비드, 99.99%, 미량 금속 기준), 불화주석(II)(SnF_2 , 99%), 주석 분말(<150 μm , 99.5%), 1-옥타데센(1-Octadecene, ODE, 기술 등급, 90 %), 올레산 (OAc, 기술 등급, 90 %), 올레일 아민 (oleylamine, OAm, 기술 등급, 70 %), 포름아미딘 아세테이트(Formamidinium acetate, 99 %), 메틸 아세테이트 (Methyl acetate, MeAc, 무수, 99.5%), 2-프로판올(2-propanol, IPA, 무수, 99.5%), 디메틸포름아미드(DMF, 99.8% 무수), 디메틸설폭사이드(DMSO, 99.9% 무수) 및 클로로벤젠(무수, 99.8%)은 시그마-알드리치에서 구입하였다. 요오드화 메틸암모늄(MAI, >99.99%) 및 요오드화 포름아미디늄(FAI, >99.99%)은 Greatcell Solar Materials에서 구입하였다. 요오드화 납(II) (PbI_2 , 99.99%, 미량 금속 기준) 및 [4-(9H-카바졸-9-일)-부틸]포스폰산(PACz)은 TCI케미칼에서 구매하였다. [6,6]-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(PC61BM)는 EM Index에서 구입하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌 설포네이트)(PEDOT:PSS) 수용액(Clevios PVP AI 4083)은 헤레우스(Heraeus Co., Ltd.)에서 구입하였다. n-옥탄(98+) 및 바토쿠프로인(BCP, 98%)은 알파에사르에서 구입하였다.

[0076] <실시예 1>

[0077] 1. 콜로이드 $FAPbI_3$ 양자점 합성 ($FAPbI_3$ -PQD)

[0078] 진공 상태에서 30분간 3구 플라스크에 올레산(OAc, 10mL)와 포름아미딘 아세테이트(512mg)를 혼합하여 포름아미디늄(FA) 전구체를 제조하였다. 그 후 플라스크를 N_2 분위기에서 80° C로 1시간 동안 가열하여 투명한 용액이 형성될 때까지 가열하였다. 그 후, 요오드화 납(II) (PbI_2 , 258mg)와 1-옥타데칸 (ODE, 20mL)을 105° C에서 1시간 동안 진공 상태에서 3구 플라스크에서 혼합하여 PbI_2 혼합용액을 제조하였다. 그 후, 올레일 아민(OAm, 1.5mL)과 올레산(OAc, 3mL) 용액을 PbI_2 혼합용액에 주입한 다음 가스를 제거하고 PbI_2 가 완전히 용해될 때까지 105° C에서 유지하였다. PbI_2 혼합용액의 온도를 80° C로 낮추고 N_2 로 퍼지한 후 FA 전구체(3mL)를 빠르게 주입하였다. 플라스크를 실온에 도달할 때까지 5초 후 얼음 욕조에 넣어 반응을 멈추었다. 생성된 $FAPbI_3$ PQD의 조(crude) 용액을 12,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 침전된 PQD를 습도가 조절되는 글러브 박스로 옮겨 헥산에 분산시킨 다음 메틸 아세테이트(MeAc, 16mL)를 빠르게 첨가하고, 12,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 고체 PQD를 10분 동안 진공 건조시킨 다음 옥탄에 용해시켰다. PQD 용액은 0.25 μm PTFE 필터를 통과시켜 유지하였다.

[0080] 2. TLHP 전구체 제조

[0081] 용매로 DMF와 DMSO를 4:1의 부피 비율로 혼합하여 TLHP 전구체 용액(1.8 M)을 준비했습니다. PbI_2/SnI_2 및

FAI/MAI의 몰 비율은 각각 0.5:0.5 및 0.7:0.3으로 조정되었다. 전체 몰 비율 ($\text{PbI}_2 + \text{SnI}_2$)/(FAI+MAI)은 1:1로 유지되었다. 전구체 용액에 SnF_2 (10 mol%)와 주석 분말 (5 mg/ml)을 주입하였다. 그런 다음 용액을 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 그 후 전구체 용액은 페로브스카이트 필름 제조에 사용하기 전에 0.22 μm PTFE 필터를 사용하여 여과하였다.

3. 태양 전지 제작

ITO 또는 FTO 기판을 30분 동안 UV-오존으로 처리하였다. 정공수송층(HTL)으로서의 PEDOT:PSS를 4000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅한 다음 150 °C에서 30분 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, H_2O 와 O_2 수준이 모두 0.1 ppm 아래이고 N_2 로 채워진 글러브박스에서 1000 rpm으로 10초 및 5000 rpm으로 30초의 2단계 스핀 코팅 절차를 사용하여 800nm 두께의 TLHP($\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$) 층을 PEDOT:PSS 코팅된 ITO/유리 기판 위에 증착하였다. 두 번째 단계에서는 전체 스핀 코팅 공정이 끝나기 20초 전에 180 μL 의 항용매 클로로벤젠을 중앙에 빠르게 떨어뜨렸다. 필름을 95° C에서 5분간 어닐링하였다. 페로브스카이트 필름 위에 옥탄에 용해시킨 FAPbI_3 PQD(1mg/mL)를 떨어뜨려 3000 rpm에서 스핀 코팅한 후 IPA 세척 및 75° C에서 5분간 가열하였다. ETL은 클로로벤젠 용액에 용해시킨 PC_{61}BM 용액(25mg/mL)을 1000 rpm에서 30초간 스핀 코팅하고, IPA 용액에 용해시킨 BCP(1mg/mL)를 4000 rpm에서 30초간 스핀 코팅하여 증착하였다. 섀도 마스크를 통해 $<10^{-6}$ Torr에서 열 증발을 통해 Ag 전극 (150nm)을 증착하여 총 활성 면적 0.0962 cm^2 의 소자를 준비하였다.

<실험방법>

1. 필름의 특성 분석

PQD의 광학적 특성은 UV-Vis 분광기(Agilent Cary 5000)와 PL 분광기(Varian Cary Eclipse)를 사용하여 측정하였다. TEM은 JEOL JEM-2100F를 사용하여 수행하였다. XPS 및 UPS는 10^{-9} Pa의 기본 압력으로 Thermo Fisher Scientific의 ESCALAB 250XI를 사용하여 수행하였다. 표면 및 단면 이미지를 얻기 위해 전계 방출 SEM(FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)을 사용하였다. XRD는 브루커 D8 DISCOVERY를 사용하여 수행하였다. SCLC 분석은 전자 전용 장치(ITO/ SnO_2 /PCBM/TLHP/PCBM/BCP/Ag)에서 얻었다. TOF-SIMS 측정은 스퍼터링을 위한 산소 (1keV, 250nA) 이온 건과 분석에서 양이온을 검출하기 위한 Bi^+ (25keV, 1pA) 펄스 1차 이온 빔에서 펄스 1차 이온을 사용하는 TOF-SIMS V 기기(IONTOF)를 사용하여 수행하였다. 스퍼터 크기는 300 $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, 분석 영역은 깊이 프로파일링을 위해 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 였다.

2. 태양 전지의 특성 분석

질소가 채워진 글러브박스에서 AM 1.5G의 태양 조명 아래에서 Keithley 2401 소스 장치를 사용하여 태양 전지의 J-V 특성을 측정하였다. 광도는 표준 셀(KG-5 필터 모노실리콘, 국립 재생 에너지 연구소에서 확인)을 사용하여 보정하였다. EQE 스펙트럼은 100Hz 초과 주파수(맥사이언스, K3100 IQX)의 단색광을 사용하여 측정하였다. 보정은 실리콘/게르마늄 광 다이오드(국립 재생 에너지 연구소에서 보정)를 참조로 사용하여 수행하였다.

커패시턴스-전압 측정은 주파수 1000Hz, 진폭 50mV로 설정된 AC 신호가 있는 임피던스 분석기(IVIUM Tech., IviumStat)를 사용하여 수행하였다. SCAPS 소프트웨어를 사용하여 TLHP 표면의 다양한 원자가 대역에 대한 디바이스 성능을 시뮬레이션하였다. TPV 및 TPC 측정은 525nm의 작은 섹동 광으로 McScience T4000을 사용하여 수행하였다. 트랩 상태의 밀도(DOS) 계산을 위해 각 인가 전압에서의 커패시턴스는 단락 조건에서 동일한 펄스 조건의 TPC 결과로부터 도출되었으며, 이는 각 인가 전압에서의 과도 광전압(ΔV_{oc}) 피크를 광전류 감쇠의 적분(ΔQ , 전하 밀도 변화)으로 나눈 값과 동일하다. 각 전압에서의 트랩 농도는 커패시턴스와 전압을 적분하여 결정했으며, 페르미 레벨 분리와 관련된 캐리어 농도를 미분하여 DOS를 계산하였다.

[0094] <실험예> PQD 및 태양전지 특성 분석

[0095] 올레산 및 올레일아민으로 캡핑된 FAPbI₃-PQD를 종래의 열주사법(hot-injection method)을 사용하여 합성하였다. 합성된 FAPbI₃-PQD의 평균 크기는 TEM 및 통계적 크기 분석을 통해 확인해본 결과, 19.65 ± 3.73nm이다.(도 1 a,b)

[0096] 도 1 c,d를 참조하면, FAPbI₃-PQD 필름의 XRD 결과 및 PQD 용액의 UV-Vis, PL(광발광) 스펙트럼을 통해 FAPbI₃-PQD는 약 800nm에 위치한 흡수 에너지와 광발광(PL) 방출 피크가 있는 검은색 입방정계 α-상을 나타내는 것을 확인하였다.

[0098] FAPbI₃-PQD를 사용한 TLHP 층의 변형 및 소자 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 태양 전지 소자를 제작하기 위해 800nm 두께의 TLHP(FA_{0.7}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃) 층을 PEDOT:PSS 코팅된 ITO/유리 기판 위에 증착하였다(도 2a). 그런 다음 PCBM/BCP 기반 ETL을 TLHP 층에 연속적으로 스핀 코팅하였다. PQD로 개질하지 않은 대조군 TLHP 소자는 19.00 %의 PCE, 0.78 V의 V_{oc}, 31.35 mA cm⁻²의 J_{sc}, 0.775의 FF를 나타냈는데(도 2b 및 표 1), 이는 기존 문헌에서 용액 처리 ETL을 사용하는 다른 TLHP 장치와 비슷한 수치이다. 이와 대조적으로, 깨끗한(IPA 처리하지 않은) PQD 개질을 사용한 소자는 19.05%의 PCE를 기록하였으며, J_{sc}(29.65mA cm⁻²)와 FF(0.756)가 더 낮았지만 V_{oc}가 0.85V로 현저히 높았다.

표 1

[0099]

Devices	PCE [%]	VOC [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF	J _{sc} EQE [mA cm ⁻²]
Control	19.00 (18.42 ± 0.29)	0.78 (0.78 ± 0.02)	31.35 (30.31 ± 0.34)	77.54 (77.92 ± 0.87)	30.31
Pristine PQD	19.05 (18.27 ± 0.41)	0.85 (0.83 ± 0.01)	29.65 (29.07 ± 0.65)	75.61 (76.10 ± 1.15)	27.99
PQD/IPA	22.58 (21.39 ± 0.60)	0.87 (0.85 ± 0.01)	31.84 (31.37 ± 0.38)	81.83 (79.79 ± 0.99)	30.65
PQD/IPA*	23.74	0.87	33.96	80.4	32.34

※ PQD/IPA*는 FTO electrode 사용

[0101] QD 수정 프로세스는 도 2d에 설명되어 있다. TLHP 필름을 긴 올레일 리간드로 처리했을 때에도 소자 성능의 제한적인 개선이 관찰되었다(도 3 및 표 2). 표 2에 톨루엔에 용해된 다양한 농도의 올레일 리간드(OAc : OAm = 1 : 1)를 처리한 소자의 성능을 나타내었다.

표 2

[0102]

Device	PCE (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF
Control	18.26	0.77	30.9	76.82
0.05%	19.09	0.78	30.96	78.55
0.10%	19.68	0.8	31.39	78.19
0.50%	18.67	0.8	31.14	75
1%	17.2	0.8	30.28	71.03

[0104] 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼 결과는, 수정되지 않은 대조군 소자(도 2c)에 비해 깨끗한 PQD 개질 소자가 성능이 저하된 것으로 나타났는데, 이는 깨끗한 PQD가 전하 수집에 부정적인 영향을 미쳤음을 시사한다. 이러한 성능 저하는 합성된 PQD에 존재하는 긴 올레일 리간드(OAc 및 OAm)가 TLHP에서 ETL로의 계면 전하 이동을 방해하

기 때문인 것으로 보인다. 이러한 리간드를 분리하기 위해 PQD 변형 TLHP 층을 다양한 용매에 노출시켰다. 도 4에서 볼 수 있듯이 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), 아세토니트릴(ACN)과 같은 극성이 높은 용매는 TLHP와 PQD 층의 무결성을 손상시켰다. 반면, IPA와 같은 더 온화한 극성 용매는 층 구조를 유지하여 리간드 분리에 적합하다는 것을 시사한다. 도 2d에 표시된 것처럼 PQD로 개질된 TLHP 층은 IPA(이하 PQD/IPA)로 후처리를 거쳤다. 탐부 SEM 이미지에서는 TLHP 층에 깨끗한 PQD가 균일하게 분포되어 있는 것이 명확하게 드러났다(도 5a,b). 그러나 IPA 처리 후에는 대부분의 PQD가 더 이상 보이지 않았다(도 5c). 이는 리간드 해리가 원래 리간드 보조 표면 변형에 의해 유지되던 PQD의 구조적 안정성을 방해하기 때문이다.

[0105] 투과전자현미경(TEM) 이미지를 통해 IPA 처리 후 PQD의 구조적 안정성이 파괴된 것을 추가로 확인하였다(도 6). 중요한 것은 X선 회절(XRD) 패턴과 입자 크기 측정값에서 PQD/IPA를 사용한 TLHP 층에 실질적인 변화가 나타나지 않아 IPA가 손상이나 2차 입자 성장을 유도하지 않는다는 것을 확인하였다(도 5c,d). TLHP 표면이 깨끗한 PQD 및 PQD/IPA로 변형됨에 따라 XRD 피크 강도가 감소하여 과도한 신호 배향으로 인한 잔류 외부 변형이 완화된 것을 나타낸다.

[0106] PQD로 개질된 TLHP의 표면 화학은 X-선 광전자 분광법(XPS)과 Time-of-Flight 2차 이온 질량 분석법(ToF-SIMS)을 사용하여 조사하였다. XPS 결과, 풍부한 올레일 리간드에 기인하여 깨끗한 PQD로 개질된 TLHP의 C 1s 피크 강도가 상승한 것으로 나타났다(도 5e). IPA 처리는 OAm 리간드와 관련된 약 401.4 eV에서 C 1s 및 탈분해된 N 1s 피크의 강도를 모두 감소시켰다(도 7 및 표 3).

표 3

[0107]

Sample	Component	Position (eV)	Ratio to MA
With PQD	MA	402.2	1
	FA	399.87	28.58
	OAm	401.41	10.52
With PQD/IPA	MA	402	1
	FA	400.02	10.81
	OAm	401.25	1.81

[0109] 또한, 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼은 IPA 처리 후 OAc 및 OAm의 올레일 사슬의 진동 모드 ν ($C-H_x$)에서 $2750-3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크 강도가 감소하는 것을 보여주었다(도 8). 이러한 결과는 IPA가 상당 부분이 TLHP 표면에 고정된 채로 PQD에서 OAc 및 OAm 리간드를 효과적으로 해리한다는 것을 확인시켜 준다.

[0110] 깨끗한 $FAPbI_3$ -PQD를 사용한 TLHP는 ToF-SIMS 깊이 프로파일링에서 주로 표면에서 FA, Pb 및 I 이온에 대한 상승된 신호를 보였다(도 5f). 또한, 벌크 TLHP 층에서 이러한 이온에 대한 신호는 열 보조 고체 상화확산 공정으로 인해 향상되었다. IPA 처리 후 이러한 이온 농도는 감소했지만 개질되지 않은 TLHP 층보다 높은 수준을 유지하였다(도 5f). 중요한 것은 깨끗한 TLHP 층과 PQD/IPA 개질된 TLHP 층의 벌크 이온 구성이 비슷하다는 점인데, 이는 IPA에 의한 리간드 해리가 TLHP 표면에서 FA^+ 및 I^- 이온의 국소적인 증가로 이어졌다는 것을 나타낸다.

[0111] TLHP와 해리된 리간드 및 PQD의 이온 사이의 화학적 상호 작용은 XPS 분석을 사용하여 조사하였다. 개질되지 않은 TLHP 층에서 Pb 4f, Sn 3d 및 I 3d의 특징적인 피크는 PQD/IPA 개질 시 각각 0.15, 0.10 및 0.15 eV의 블루시프트를 경험하였다(도 5g,h 및 도 9). 이러한 변화는 해리된 올레일 리간드에 존재하는 암모늄 및 카르보닐 작용기와의 상호 작용으로 인해 Pb, Sn 및 I의 국소 화학 환경이 변화했음을 나타낸다. 이러한 결과는 해리된 층에 의한 Pb 및 Sn 부위에서의 이온 결합의 잠재적 부동태화를 시사한다. 이러한 효과를 정량화하기 위해 과도 광전압/광전류(TPV/TPC) 분석을 사용하여 트랩 밀도를 평가하였다. PQD/IPA 개질된 소자는 최대 전력점 전압(VMPP)에서 대조군 소자($3.31 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}\text{ V}^{-1}$)에 비해 트랩 밀도($2.73 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}\text{ V}^{-1}$)가 크게 감소하였다(도 5i). 전자 전용 소자에 대한 공간 전하 제한 전류(SCLC) 분석은 이러한 트랩 밀도 감소를 확증하였다(도 10). 이러한 감소는 TLHP 표면의 이온 결합이 $FAPbI_3$ -PQD에서 해리된 리간드 및 이온에 의해 패시베이션되기 때문이다.

[0112] 밀도 기능 이론(DFT) 계산을 사용하여 해리된 리간드와 이온에 의한 TLHP 층의 결합 패시베이션의 기본 메커니즘을 더 탐구하였다(도 11). 전자 밀도 표면 분석의 정전기 전위 지도는 OAm의 아민기와 OAc의 카르보닐기를 루

이스 염기로 강조하였다(도 12). 양전하를 띤 결함의 부동태화에서 루이스 염기의 확립된 역할을 감안하여 TLHP의 (001) 표면에서 납 대체 결함(Pb_i), 주석 대체 결함(Sn_i), 요오드 빈자리(V_I) 결함 등 세 가지 유형의 점 결함을 면밀히 조사하였다. 이들은 얇은 또는 깊은 트랩 상태에 기여하는 것으로 확인되었다(도 13). 대체 결함(Sn_i 및 Pb_i)으로서 Sn과 Pb 원자 모두에 대해, 반도체 밴드갭 내에서 깊은 트랩 상태의 존재를 밝혀냈다(도 14). 전하 밀도 분포는 이러한 트랩 상태가 결함 부위 주변에 국한되어 있음을 보여주었다(도 15a-d). 그런 다음 올레일 리간드가 Pb_i 및 Sn_i 결함의 패시베이션에 미치는 영향을 평가하였다(도 15 e-h, 도 16 및 도 17). 놀랍게도, 이러한 결함 근처에서 OAm과 OAc의 흡착으로 인해 깊은 트랩 상태가 전도대 가장자리(E_{CB})로 현저하게 이동하였다. 이러한 이동은 주로 루이스 염기(OAm의 아민기, OAc의 카르보닐기)와 양전하를 띤 Pb_i 및 Sn_i 결함 사이의 정전기적 상호작용에 기인할 수 있다. 올레일 리간드 외에도, PQD에서 해리된 FA^+ 및 I^- 이온도 깊은 트랩 상태에서 ECB로 유사한 변화를 유도하는 것으로 관찰되었다. 이는 I^- 이온과 Pb_i 및 Sn_i 결함의 강력한 상호 작용 때문인 것으로 보인다(도 15e-h 및 도 18). Bader 전하 분석에서 얻은 통찰력은 이러한 부동태화 효과가 리간드 및 이온에서 결함 부위로 전자가 이동하는 데서 비롯되며, OAm, OAc 및 FAI의 경우 각각 평균 0.15, 0.06 및 0.27개의 전자가 이동한다는 것을 나타낸다. 이에 따라 페르미 레벨(E_F)과 E_{CB} 사이의 간격이 감소하여 이러한 부동태화 전략의 효과가 확인되었다(도 19 및 도 20). 포괄적인 DFT 분석은 올레일 리간드와 해리된 PQD 이온(FA^+ 및 I^-)이 모두 TLHP 표면의 Sn 및 Pb 부위에서 결함을 효과적으로 부동태화한다는 사실을 입증한다. 이러한 부동태화는 주로 ECB를 향한 EF의 상향 이동으로 인해 향상된 n-타입 특성으로 이어진다. 켈빈 프로브 포스 현미경 측정은 PQD/IPA 변형에 의해 유도된 EF의 상향 이동을 추가로 확인하였다(도 21).

[0113] 자외선 광전자 분광법(UPS) 분석을 통해 PQD/IPA 변형으로 인한 TLHP 층의 에너지 준위 이동을 조사하였다. TLHP 페로브스카이트 표면의 E_F 와 원자가 밴드(E_{VB}) 사이의 에너지 갭은 0.56 eV에서 0.74 eV로 확대되었다(도 22). 이러한 확대는 올레일 리간드에 있는 아민 및 카르보닐기의 전자 공여 특성으로 인한 전자 밀도 증가와 PQD 이온의 이온 도핑 효과에 기인한 것으로 보인다. 또한, TLHP 표면에서 Pb가 널리 퍼지면 자체 P-도핑 거동이 완화되어 물질을 더 뚜렷한 n형 표면으로 기울이는 경향이 있다. PQD/IPA 개질 TLHP 표면의 전자 구조의 이러한 변화는 PCBM/BCP ETL과 인터페이스할 때 최적의 에너지 오프셋으로 결정에 달한다. 이러한 오프셋은 효율적인 전하 수집과 V_{oc} 손실 감소에 도움이 된다(도 22c,d). PQD/IPA로 개질된 TLHP 장치는 PCE가 22.58%(V_{oc} 0.87V, J_{sc} 31.84mA cm^{-2} , FF 0.818)로 눈에 띄게 향상되어 강력한 재현성을 보여주었다(도 2d 및 도 23a). 개질하지 않은 깨끗한 PQD를 사용한 소자와 비교했을 때, PQD/IPA를 개질한 소자는 높은 V_{oc} 를 성공적으로 보존하면서 J_{sc} 와 FF가 현저하게 상승하였다(표 1).

[0114] 또한 PQD/IPA 개질 소자는 대조군 소자(0.44V)보다 현저히 낮은 0.35V로 추정되는 현저히 감소된 V_{oc} 손실을 기록하였다. 이 V_{oc} 손실은 용액 처리 ETL을 사용하는 TLHP 기반 장치에서 보고된 것 중 가장 낮은 수치이다(도 24 및 표 4).

표 4

[0115]

Bandgap (eV)	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eloss (V)	Ref.	ETL Processing
1.21	23.2	0.89	32.2	80.9	0.32		Thermal evaporation
1.24	23.1	0.91	33	77.8	0.33		
1.25	23.6	0.89	32.5	82	0.36		
1.24	22.4	0.88	30.8	82.7	0.36		
1.25	22.2	0.88	31.4	79.8	0.37		
1.25	23.3	0.88	32.8	80	0.37		
1.25	23.2	0.87	32.6	81.9	0.38		
1.26	22.7	0.88	32.2	80	0.38		
1.22	22.2	0.84	33	79.6	0.38		
1.27	22.2	0.87	31.6	81.1	0.4		
1.29	23.7	0.88	32	82	0.41		
1.3	18.1	0.76	30.3	78.3	0.54		Solution

1.3	17.5	0.79	28.4	0.78	0.51	
1.27	17.6	0.78	29.4	76.6	0.49	
1.3	17	0.82	27.2	76.1	0.48	
1.26	19.8	0.83	30.9	78.1	0.43	
1.28	18.2	0.87	26.5	79.1	0.41	
1.24	20.1	0.83	29.7	81.6	0.41	
1.26	19.9	0.86	29.2	79.6	0.4	
1.19	18.1	0.79	28.9	79.3	0.4	
1.27	20.1	0.88	28.6	79.7	0.39	
1.25	22	0.88	31.4	79.8	0.37	
1.25	19.8	0.83	30.8	77.6	0.36	
1.22	22.6	0.87	31.8	81.8	0.35	This work

[0117] 향후 열 증발 ETL을 통합하는 개선 작업을 통해 V_{oc} 를 더욱 개선할 수 있다. 지속적인 AM 1.5G 단일 태양 조명 하에서 최대 전력점(MPP)에서 측정된 PQD/IPA 개질 소자의 안정화된 정상 상태 PCE는 22.19%로 안정적으로 유지된 반면, 대조군 소자는 16.96%의 안정화된 PCE로 뒤처져 있었다(도 25). TLHP 구성 및 중간층을 추가로 최적화하면 장치의 작동 안정성이 향상될 수 있다. 또한, PQD/IPA로 개질된 소자는 대조군 소자에 비해 훨씬 적은 J-V 히스테리시스를 보였으며(도 26), 이는 낮은 트랩 밀도와 페로브스카이트/ETL 인터페이스에서의 향상된 전자 전달과 관련이 있다.

[0118] ISOS-D1I 가이드라인에 따라 N_2 분위기에서 수행된 저장 안정성 테스트에서 놀라운 내구성이 나타났다. PQD/IPA로 개질된 소자는 1000시간 후에도 초기 PCE의 80% 이상을 유지한 반면, 대조군 소자는 원래 PCE의 73%만 유지하였다(도 27). 이러한 개선은 TLHP 표면의 Pb_i 및 Sn_i 결합 밀도가 효과적으로 감소했기 때문일 가능성이 높다.

[0119] PCE를 더욱 최적화하기 위해 FTO/유리 기판을 사용하였다. 그 결과, PQD/IPA 개질 소자의 PCE는 인상적인 23.74%에 달했으며, V_{oc} 는 0.87V, J_{sc} 는 33.96 mA cm^{-2} , FF는 0.804로 보완되었고, 대조군 소자는 PCE 20.50%, V_{oc} 0.78V, J_{sc} 33.82 mA cm^{-2} , FF 0.776을 기록하였다(도 28 및 표 5). 이러한 향상된 성능은 ITO에 비해 FTO의 우수한 광 흡수에 기인한다(도 29 및 표 6). 특히 FTO/정공수송층(HTL)/TLHP 중간층에서 추가적인 개선을 통해 FTO 기반 TLHP 디바이스의 FF를 잠재적으로 높일 수 있다는 점에 주목할 필요가 있다.

표 5

[0120]

Devices	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF
Control	20.50	0.78	33.82	77.64
PQD/IPA	23.74	0.87	33.96	80.4

표 6

[0122]

Devices	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	J_{scEQE} (mA/cm^2)
ITO/PEDOT:PSS	22.58	0.87	31.84	81.83	30.65
FTO/PEDOT:PSS	23.74	0.87	33.96	80.4	32.34

[0124] TLHP 기반 소자 내에서 전하 재결합 및 전송 특성에 대한 PQD/IPA 개질의 영향을 이해하기 위해 심층 분석을 수

행하였다. TPV 분석 결과, 개질되지 않은 대조군 소자($0.89 \mu\text{s}$)에 비해 PQD/IPA 개질 소자($1.92 \mu\text{s}$)의 전하 재결합 수명(τ_{rec})이 크게 연장된 것으로 나타났다(도 23b). 이는 계면 트랩 밀도 감소와 더 유리한 밴드 정렬로 인한 전하 재결합의 현저한 감소를 시사한다. 위의 관찰에 대한 추가 지원은 이상성 계수에 대한 평가에서 나왔다. PQD/IPA 개질 소자는 대조군 소자의 $1.87\text{kT } q^{-1}$ 과 대조적으로 $1.69\text{kT } q^{-1}$ 의 감소된 이상성 계수를 기록하였다(도 23c). 전하 수송 특성도 개선된 것으로 나타났다. PQD/IPA 개질로 인해 전하 수송 시간(τ_{tr})이 $0.57 \mu\text{s}$ 로 짧아졌으며, 이는 TPC 분석 결과 제어 장치에서 기록된 $0.82 \mu\text{s}$ 보다 현저히 빨랐다(도 23d). 깨끗한 PQD 개질 소자는 대조군보다 훨씬 느린 τ_{tr} ($0.87 \mu\text{s}$)을 보였는데, 이는 존재하는 긴 올레일 리간드의 저항 영향 때문인 것으로 추정된다.

[0125] 올레일 리간드의 저항 효과를 더 확인해 보면, 변경되지 않은 TLHP 층의 전자 이동도($1.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 깨끗한 PQD 개질 TLHP 층($0.92 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)보다 우수하였다(도 23e). 이는 테스트한 모든 소자 중 깨끗한 PQD 개질 디바이스의 가장 낮은 FF 및 J_{sc} 와 일치한다.

[0126] 유리한 밴드 굽힘으로 인해 PQD 변형 소자 내부의 전기장이 뚜렷하게 향상되었음을 발견하였다. 이러한 향상은 dark 조건의 정전 용량-전압 측정을 통해 모트-쇼트키 플롯에 의해 결정되는 내장 전압(V_{bi}) 및 공핍 폭(W_{d})의 상승을 통해 분명하게 나타났다(도 23f). 특히, PQD/IPA로 개질된 소자는 0.71V 의 V_{bi} 값을 보여 대조군 소자에서 관찰된 0.64V 보다 현저히 높은 것으로 나타났다. 또한, PQD/IPA로 개질된 디바이스는 모든 인가 전위에서 일관되게 상승된 W_{d} 를 보였다(도 30). 에너지 다이어그램(도 22b)을 면밀히 검토한 결과, PQD/IPA 개질로 인해 준페르미 레벨 분할(QFLS)이 개선되었음을 확인하였다. 이러한 개선은 V_{oc} 의 증가에 직접적으로 기여하고 내부 전기장의 증강으로 인해 보다 효과적인 전하 추출을 촉진하였다.

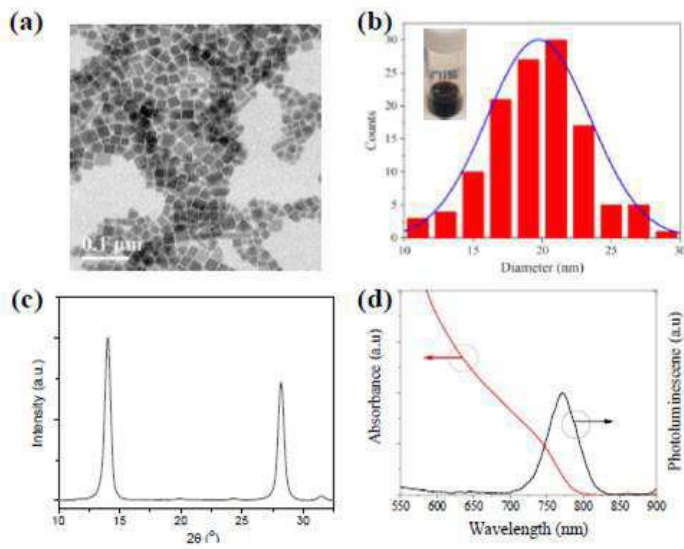
[0127] 에너지 레벨 이동과 결합 패시베이션이 소자 성능에 미치는 영향을 보다 세밀하게 이해하기 위해 태양전지 커패시턴스 시뮬레이션(SCAPS)을 수행하였다. 도 31을 참조하면, E_{CB} 가 -4.30 에서 -4.58eV 로 이동하면서 소자 V_{oc} 가 상승하여 그 시점 이후 정체되는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PQD/IPA 개질이 -4.56 eV 에서 TLHP 표면의 에너지 준위 구성을 최적화한다는 개념을 확증한다. 결과적으로 유리한 밴드 정렬은 계면 결합 밀도로 인한 성능 저하에 덜 민감하게 만든다.

[0128] MPP 조건에서의 시뮬레이션(도 23g,h)은 더 많은 n형 PQD/IP 개질된 TLHP 표면에 의해 유도된 구배 밴드 정렬이 준 페르미 레벨 분할(QFLS)의 상당한 증가로 이어진다는 사실을 추가로 밝혀냈다. 이는 결과적으로 소자의 V_{oc} 와 내부 전기장을 모두 증가시켰다(도 23i). 이러한 개선은 모트-쇼트키 플롯(도 23f)에서 확인된 상승된 V_{bi} 를 비롯한 실험 데이터와 잘 연관되어 있다. 향상된 내부 전기장과 QFLS는 전하 추출을 가속화하여 전하 재결합을 최소화하는 데 유리하다.

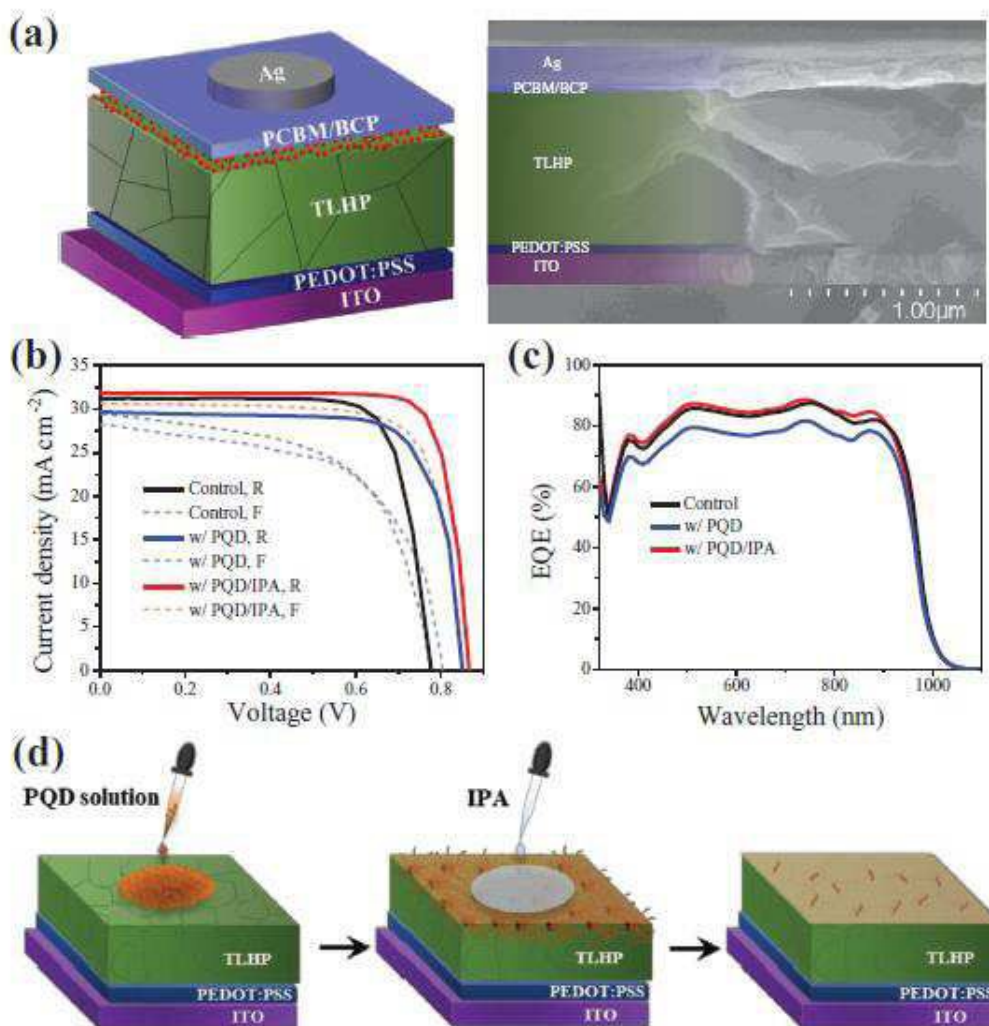
[0130] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

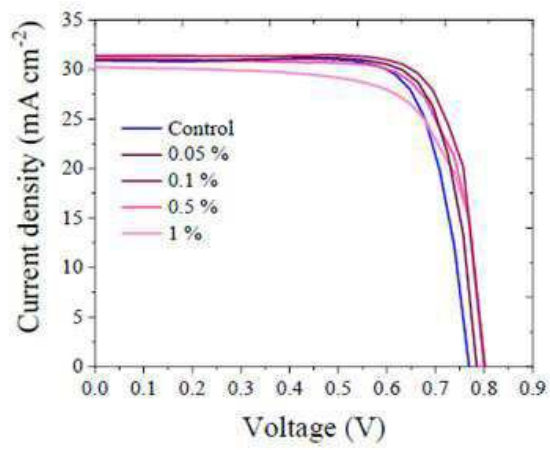
도면1



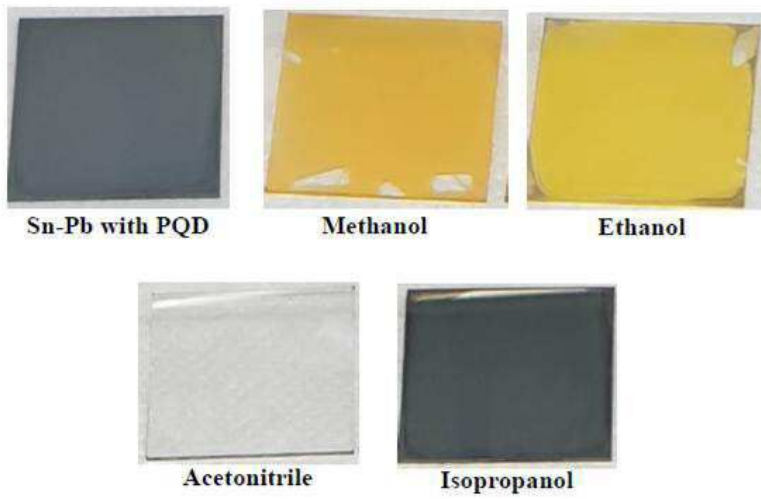
도면2



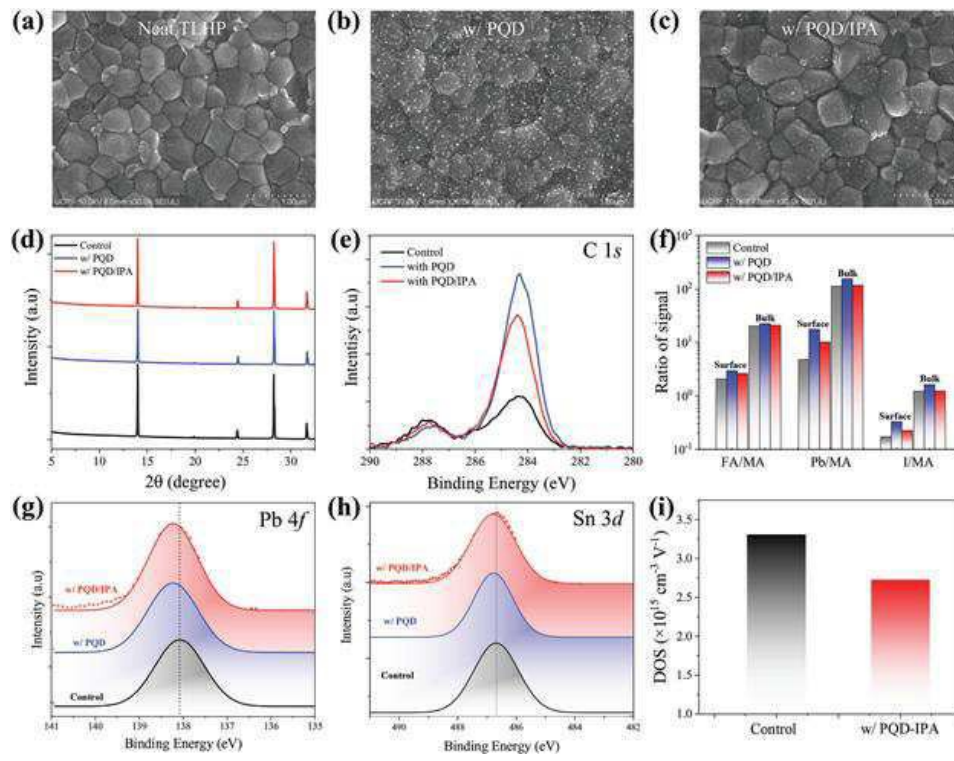
도면3



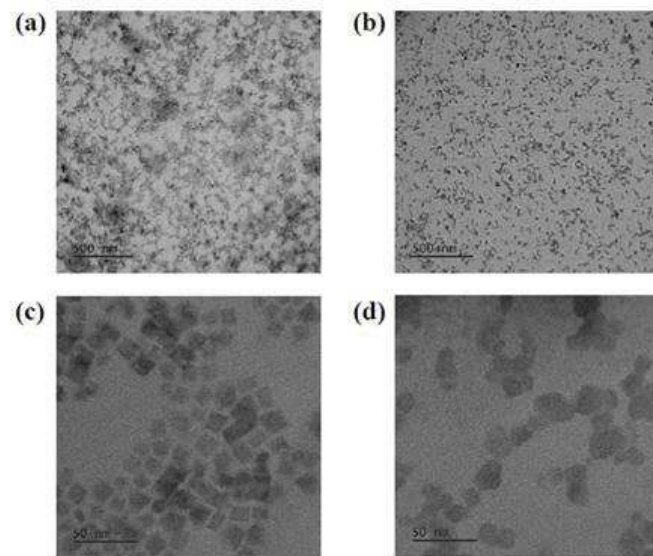
도면4



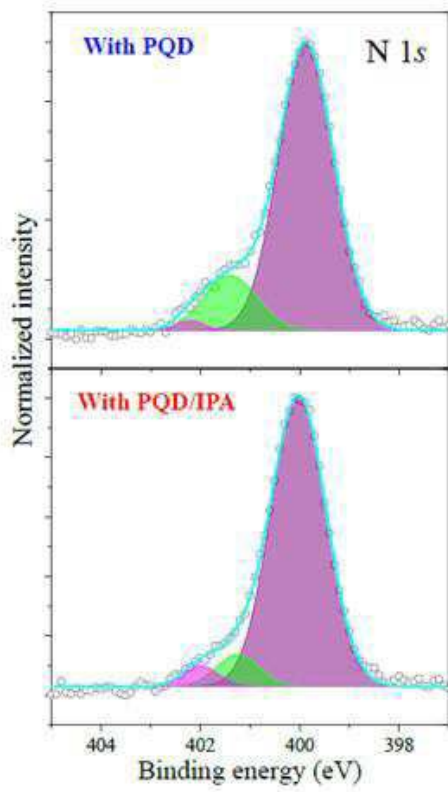
도면5



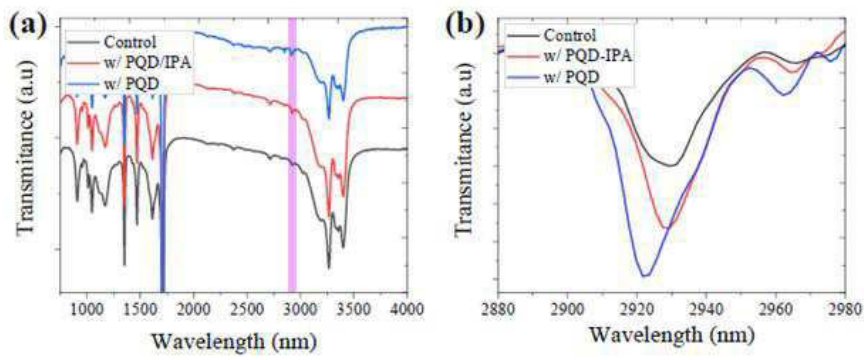
도면6



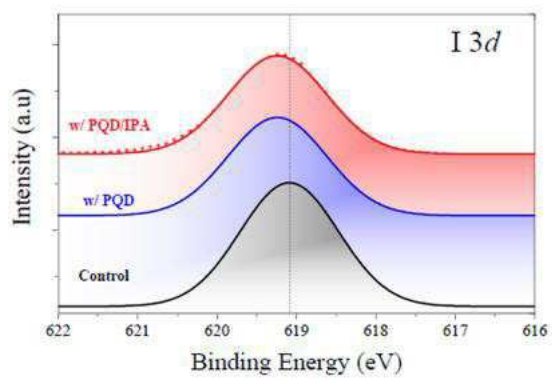
도면7



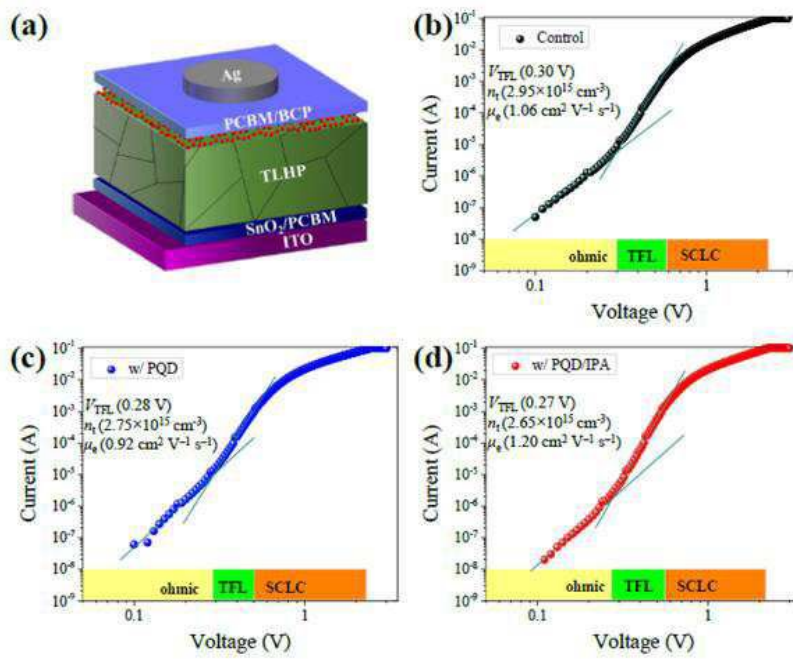
도면8



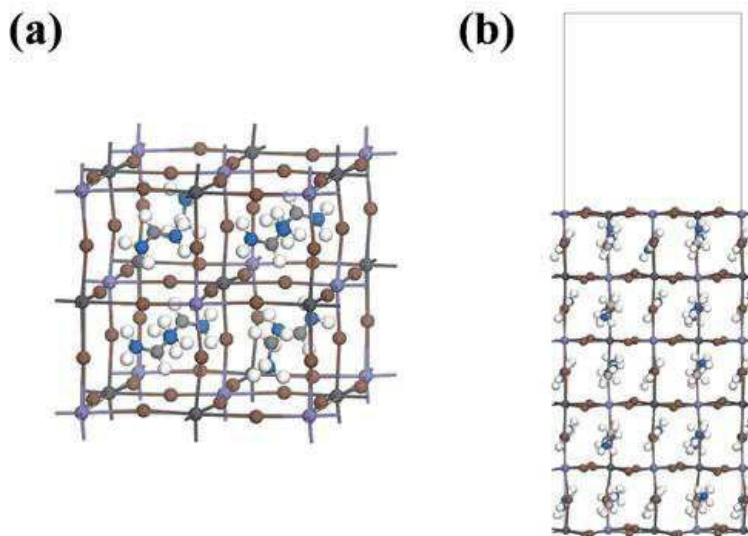
도면9



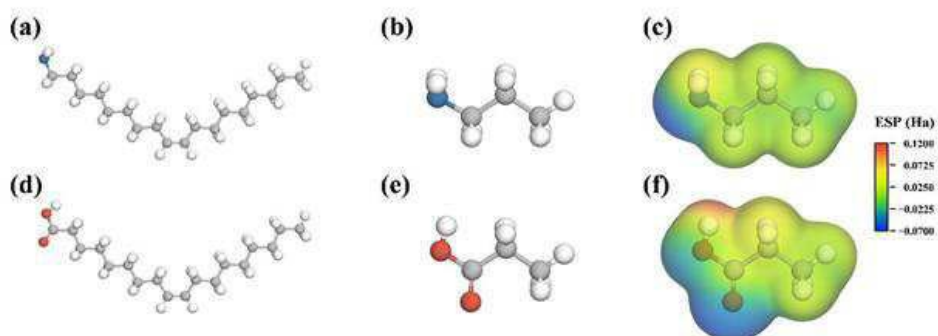
도면10



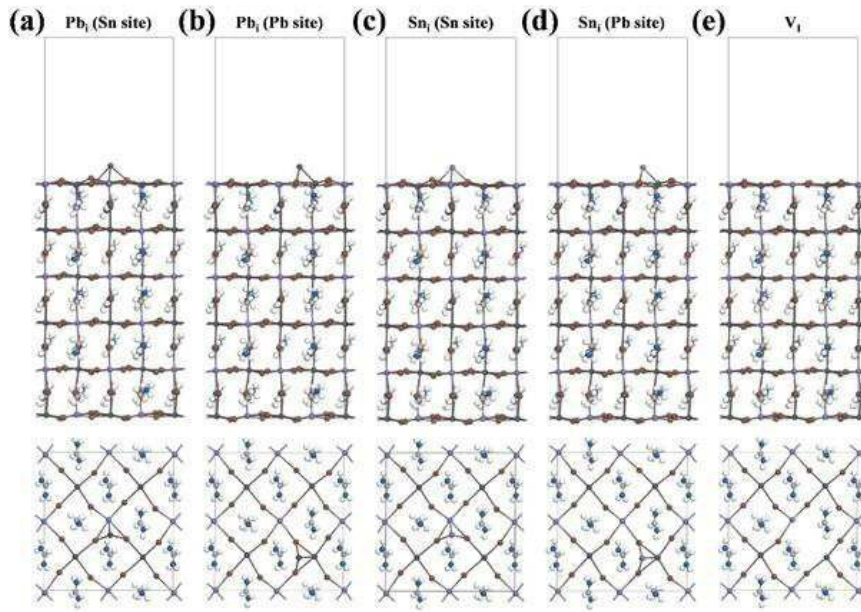
도면11



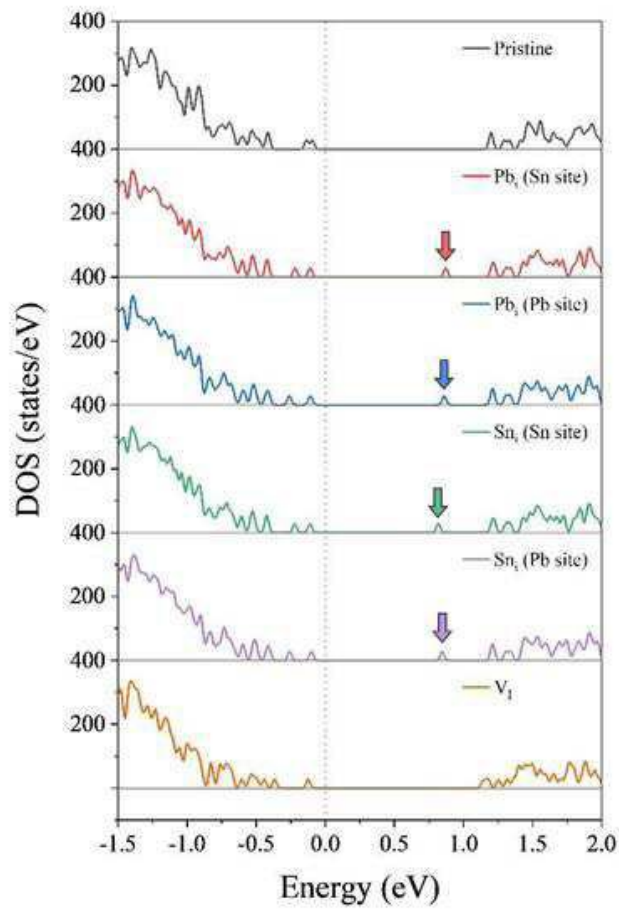
도면12



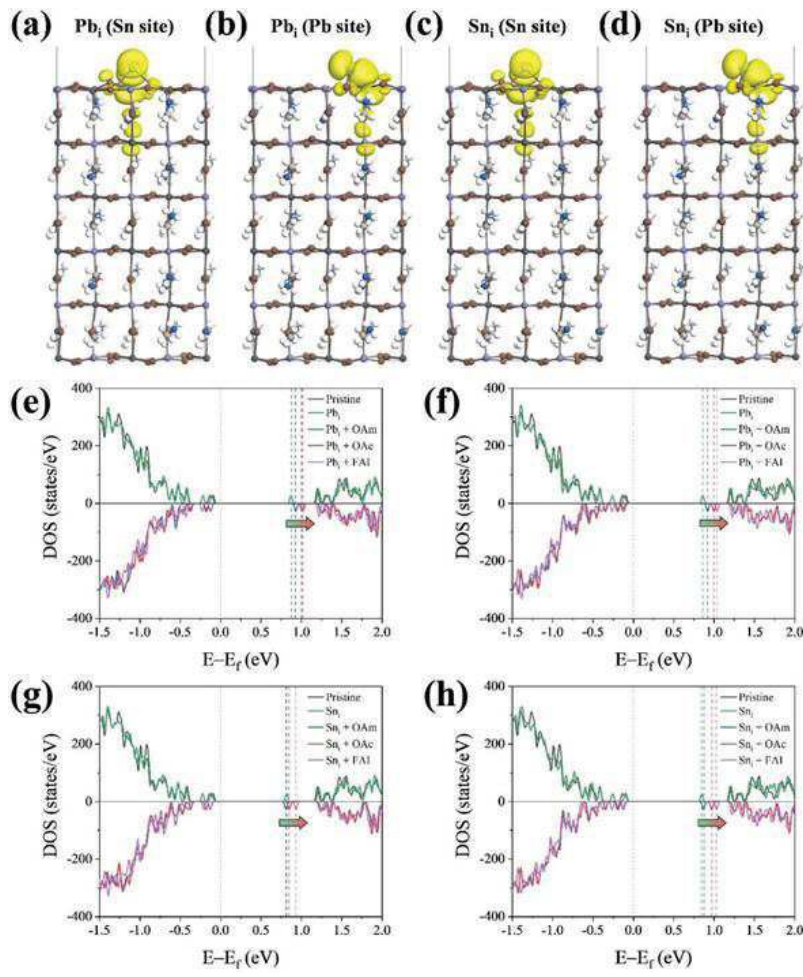
도면13



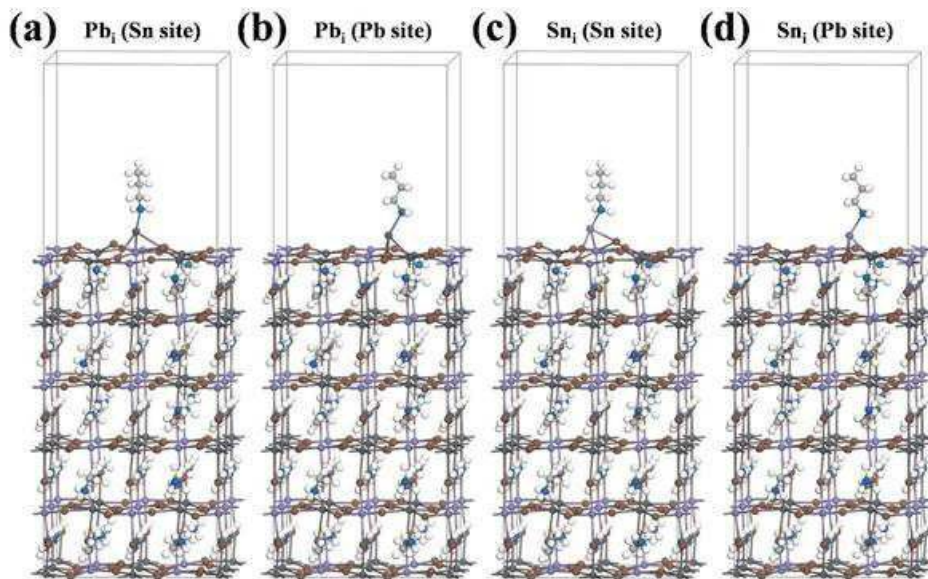
도면14



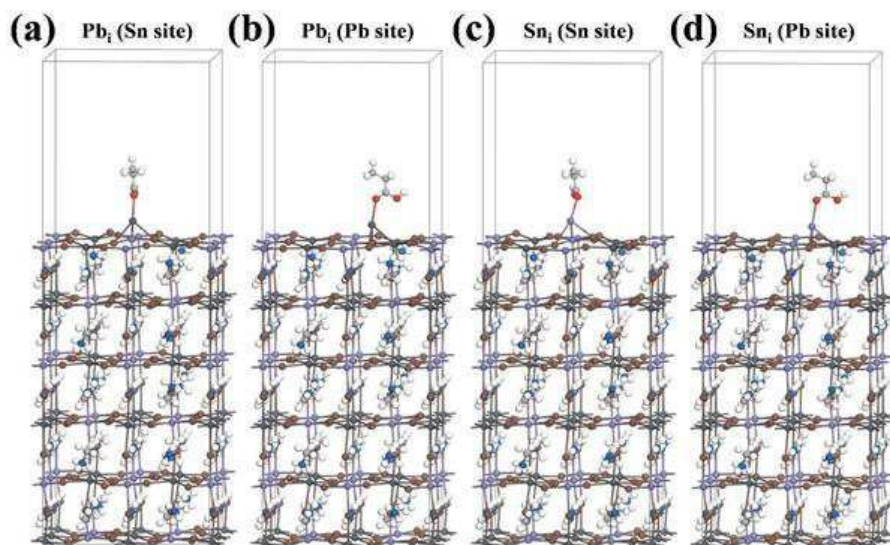
도면15



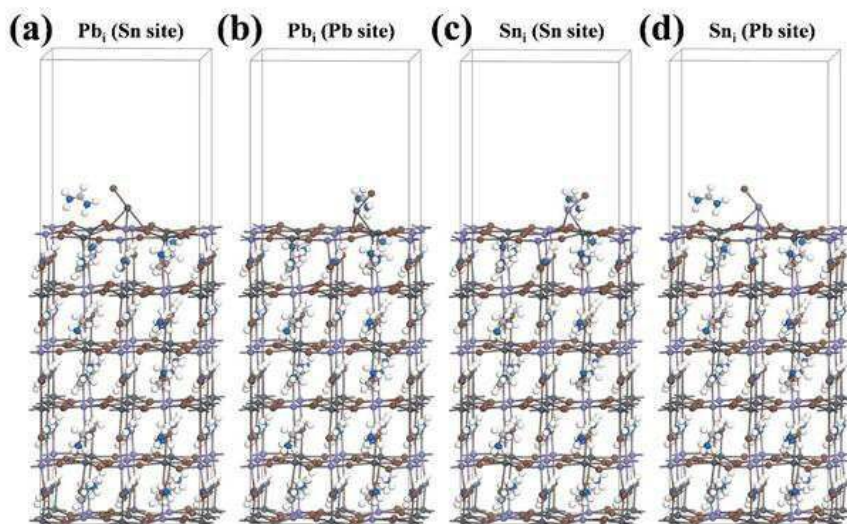
도면16



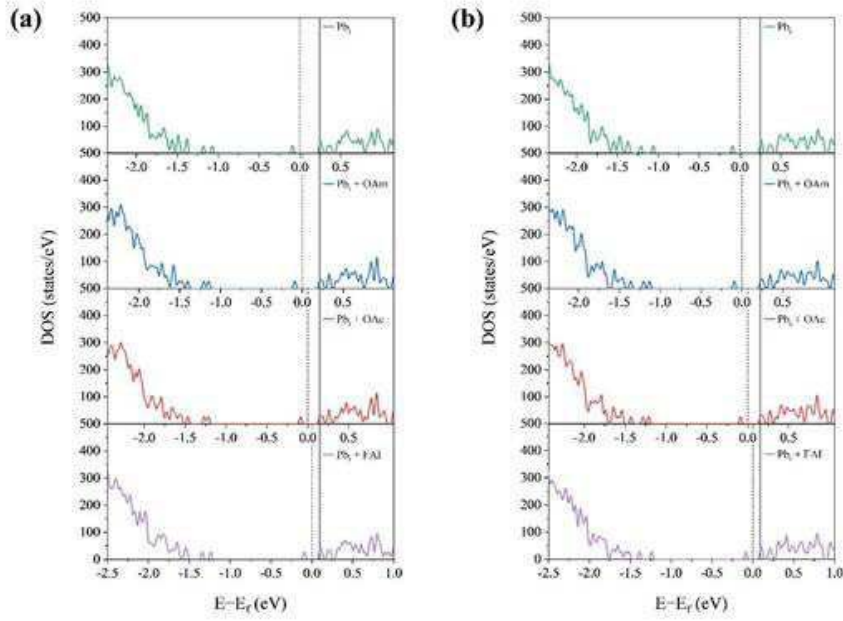
도면17



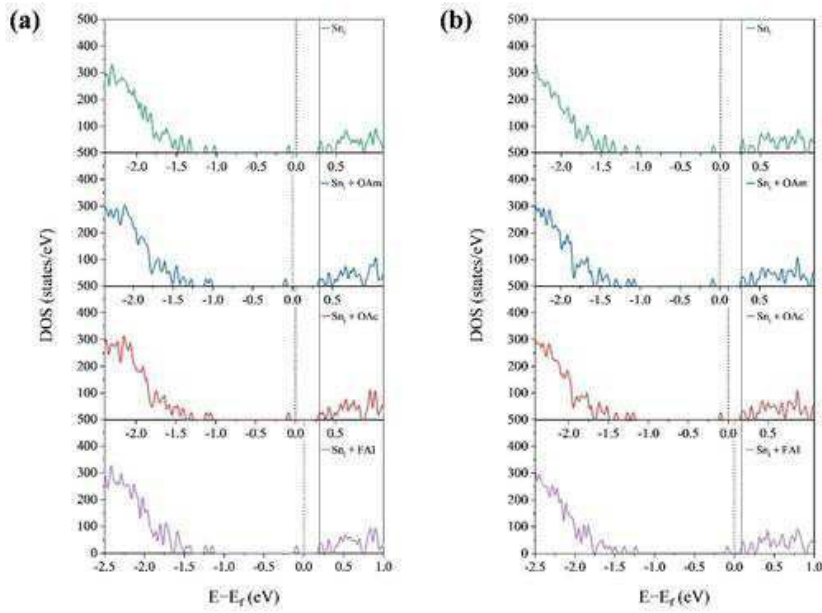
도면18



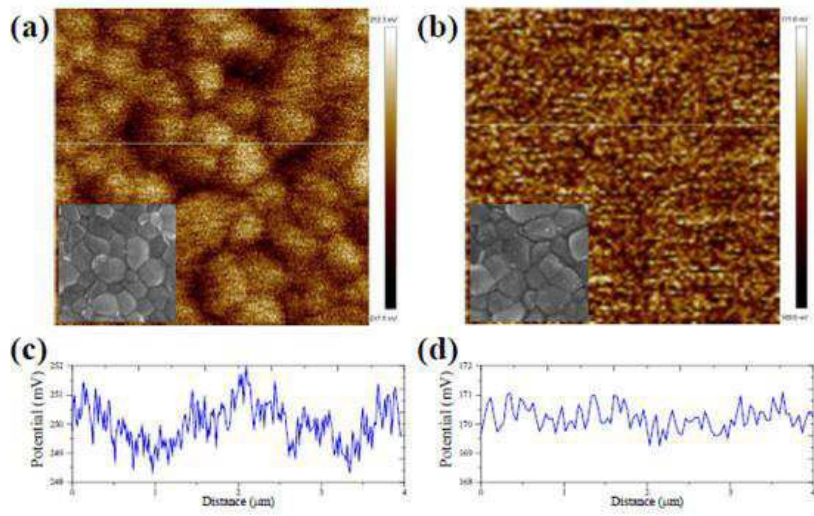
도면19



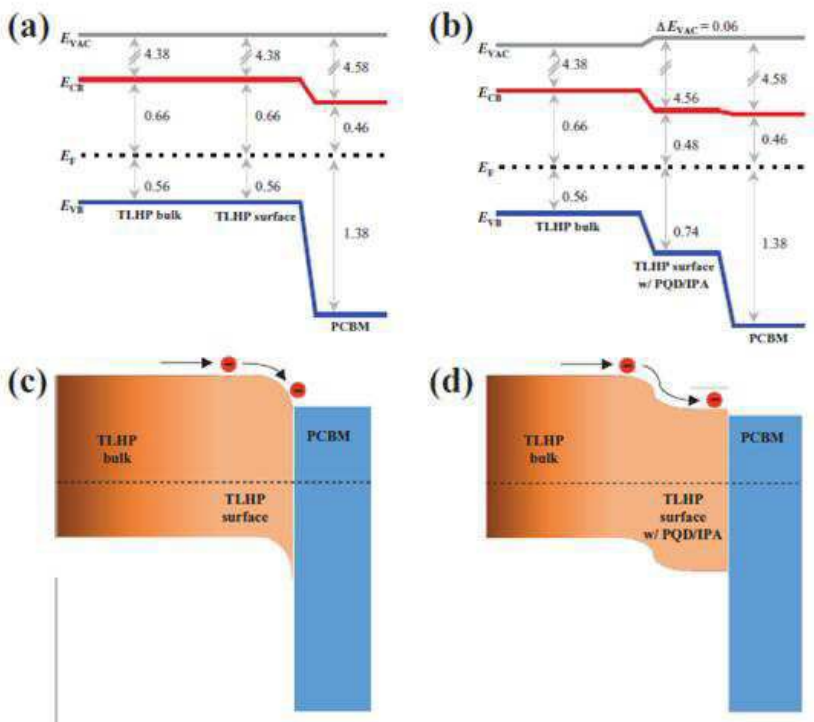
도면20



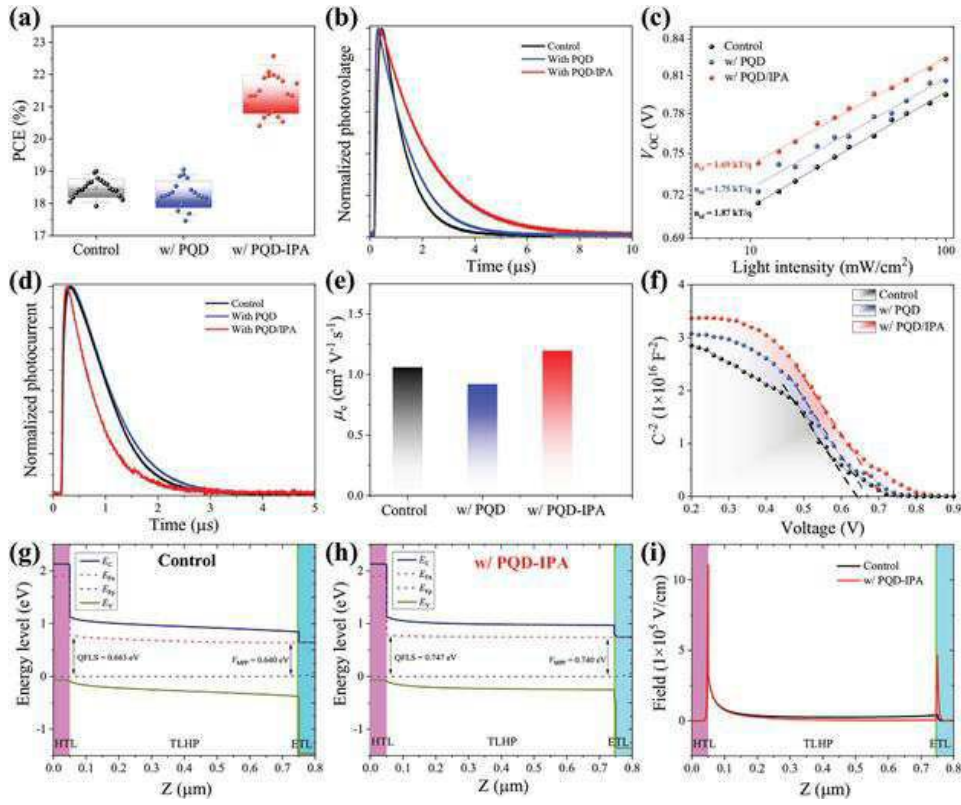
도면21



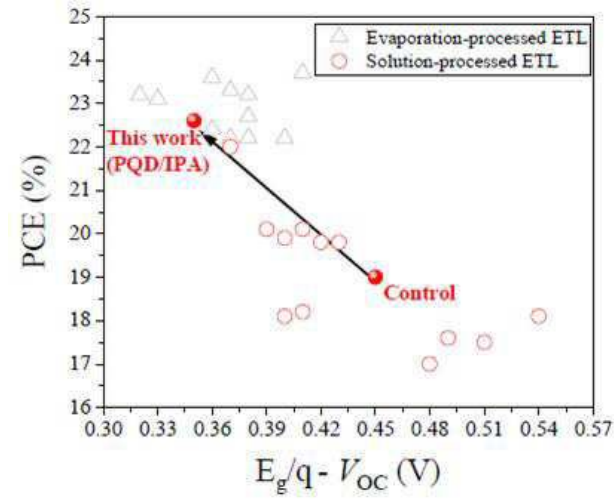
도면22



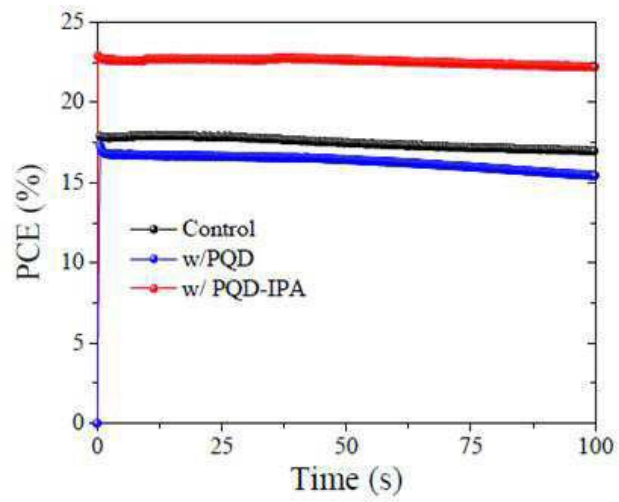
도면23



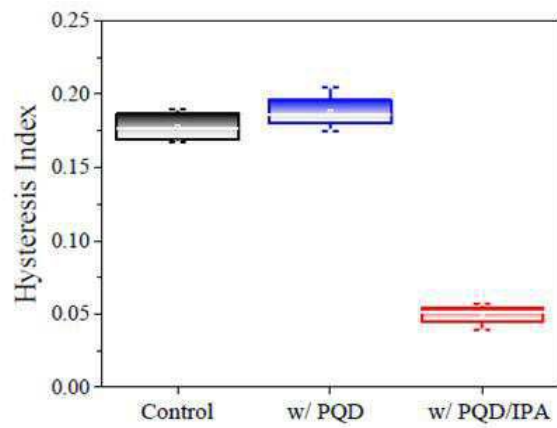
도면24



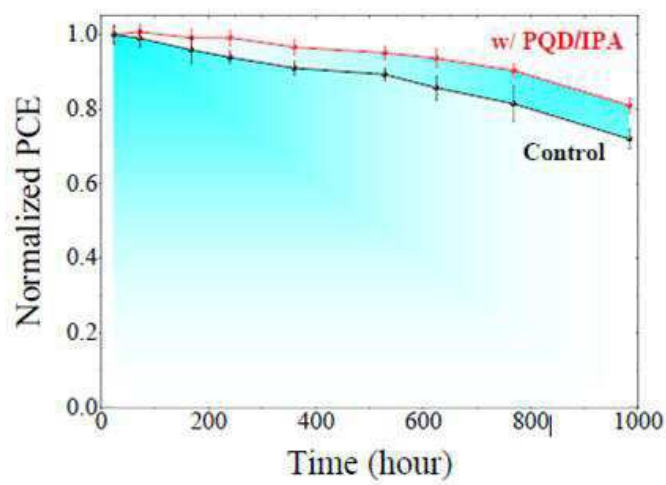
도면25



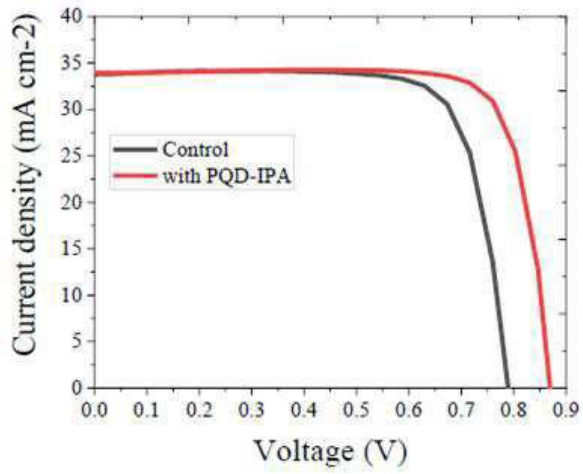
도면26



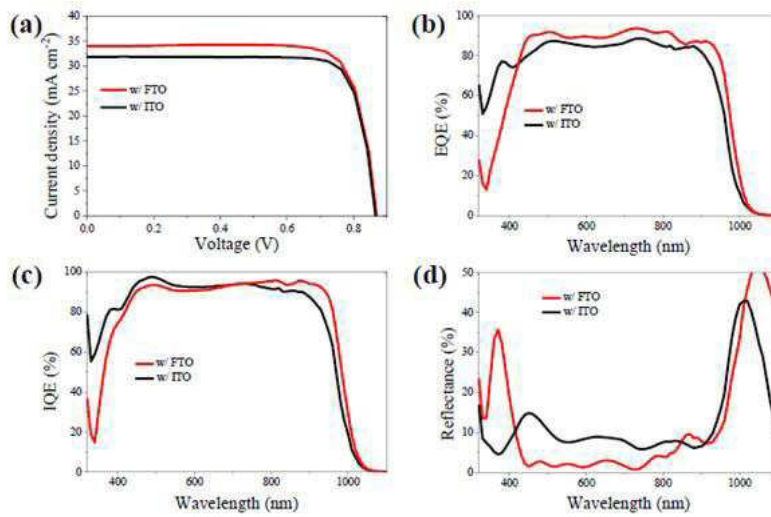
도면27



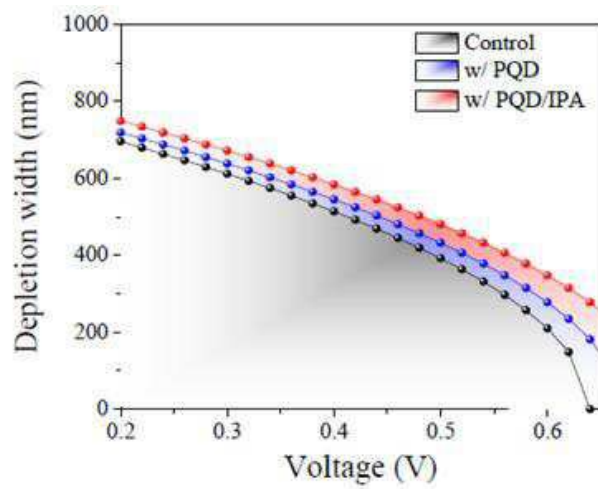
도면28



도면29



도면30



도면31

