(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0011625
(43) 공개일자 2023년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) *C07F 7/24* (2006.01)
H10K 30/80 (2023.01) *H10K 99/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
C07F 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0092093
(22) 출원일자 2021년07월14일
심사청구일자 2021년07월14일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
석상일
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이도윤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
민한울
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 플러스

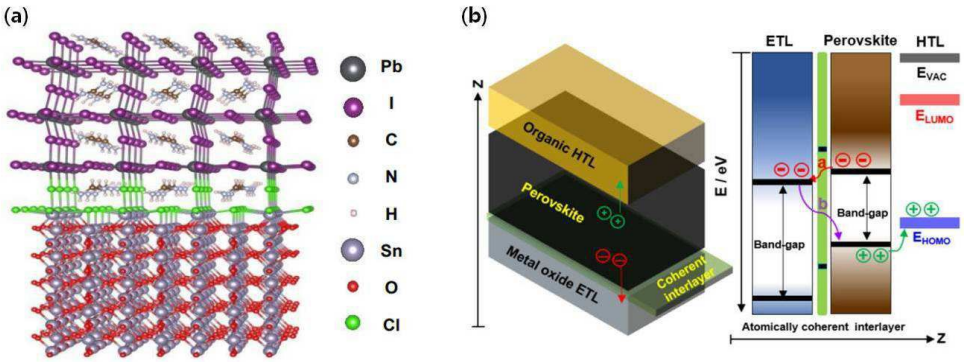
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **정합계면을 포함하는 고효율 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 광전변환효율이 우수한 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하는 전자전달 층; 전자전달 층 상에 위치하고, 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층; 중간 층 상에 위치하며 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층; 및 광활성 층 상에 위치하는 정공전달 층;을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 51/0007 (2013.01)
H01L 51/0026 (2013.01)
H01L 51/0032 (2013.01)
H01L 51/006 (2013.01)
H01L 51/44 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127759
과제번호	2018R1A3B1052820
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	다기능 하이브리드 결정 반도체 연구단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하는 전자전달 층;

상기 전자전달 층 상에 위치하고, 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층;

상기 중간 층 상에 위치하며 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층; 및

상기 광활성 층 상에 위치하는 정공전달 층;을 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속산화물은 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 니오븀 산화물, 타이타늄 산화물 및 주석 산화물 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금속산화물은 주석 산화물인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X) 포함하는 것인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 결정성 할로겐화물은 상기 금속산화물에 포함되는 금속 및 상기 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온(A)을 더 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 결정성 할로겐화물은 하기 식 1을 만족하는 것인 페로브스카이트 태양전지.

(식 1)

$ATH_x(0.1 \leq x \leq 3)$

(상기 식 1에서, A는 상기 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온이고, T는 상기 금속산화물에 포함되는 금속이며, H는 할로겐 원소이다)

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 중간 층의 두께는 0.5 내지 10 nm인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 결정성 할로겐화물의 면간 거리(interplanar spacing)는 상기 페로브스카이트 화합물의 면간 거리보다 더 작은 페로브스카이트 태양전지.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 전자전달 층 하부에 위치하는 제1전극 및 상기 정공전달 층 상부에 위치하는 제2전극을 더 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)은 22% 이상인 페로브스카이트 태양전지.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율은 500시간 이 후에 초기 광전변환효율 대비 80% 이상 유지되는 것인 고효율 페로브스카이트 태양전지.

청구항 14

a) 기재 상에 금속할로겐화물 전구체가 용해된 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 전자전달 층을 형성하는 단계;

b) 상기 전자전달 층 상에 상기 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포한 후 열처리 하여 중간 층 및 광활성 층을 동시에 형성하는 단계; 및

c) 상기 광활성 층 상에 정공전달 층을 형성하는 단계;를 포함하되,

상기 b) 단계에서, 중간 층은 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하고, 상기 전자전달 층 및 광활성 층 사이에서 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 할로겐 원소 공여체 및 상(phase) 안정화제를 더 포함하는 것인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 10 내지 80 mol%의 상기 할로겐 원소 공여체를 포함하는 것인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 0.5 내지 20 mol%의 상기 상 안정화제를 포함하는 것인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 19

제 17항에 있어서,

상기 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 20

제 14항에 있어서,

상기 금속할로겐화물 전구체는 주석(Sn)을 포함하는 것인 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 21

제 14항에 있어서,

상기 b) 단계에서 형성되는 결정성 할로겐화물의 상(phase)은 상기 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물의 상과는 상이한 것인 고효율 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

청구항 22

제 14항에 있어서,

상기 b) 단계에서의 열처리는 50 내지 200℃ 온도에서 0.1 내지 2시간 동안 수행되는 것인 고효율 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정합계면을 포함하는 고효율 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 전하전달 층 및 페로브스카이트 계면에서의 전자-정공 재결합을 효과적으로 억제시켜 현저히 향상된 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재의 화석 연료를 대체하기 위해 친환경적이고 지속 가능한 태양에너지, 풍력에너지, 조력에너지 등을 포함한 다양한 재생에너지원들이 고려되고 있다.

[0003] 특히, 태양에너지를 활용하는 방법 중에서 실리콘 태양전지에 버금가는 효율을 가지면서도, 소재 가격이 매우 낮고, 저온 공정이나 저가의 용액 공정이 가능하여 상업성이 우수한 페로브스카이트 태양전지에 관한 관심은 매우 높은 상황이다.

[0004] 현재 유기금속할로겐화물을 광흡수체로 이용하는 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 및 유기 태양전지를 비롯한 차세대 태양전지 중에서 가장 상용화에 근접해 있으며, 20% 이상에 이르는 광전변환효율이 보고(대한민국 공개특허 제2014-0035284호)되며, 더욱더 유기금속할로겐화물에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 그러나, 전하전달 층 및 페로브스카이트 계면에 존재하는 고밀도의 결함은 페로브스카이트에서 생성된 전자와 정공이 재결합될 수 있는 장소를 제공하여 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 향상시키는데 한계가 있는 실정이다.

[0006] 이러한 계면에서의 결함을 줄이기 위해 페로브스카이트 표면에 유기염을 이용한 부동태막을 형성시키는 방법이 제안되고 있으나, 적층된 구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지에서 페로브스카이트의 하부 표면에 부동태막을 형성시키는 것은 제조과정에서 부동태막이 재용해 될 수 있기 때문에 그 효과는 제한적일 수 밖에 없다.

[0007] 이에, 페로브스카이트의 하부 표면과 접하는 전하전달 층 사이의 계면에서 일어날 수 있는 전자-정공 재결합을 효과적으로 억제시켜 전하 추출 효율 및 추출된 전하의 이동 효율을 향상시킬 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0035284호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 우수한 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 우수한 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 양태에 따른 페로브스카이트 태양전지는 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하는 전자전달 층; 전자전달 층 상에 위치하고, 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층; 중간 층 상에 위치하며 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층; 및 광활성 층 상에 위치하는 정공전달 층;을 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 금속 산화물에 결합된 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 금속산화물은 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 니오븀 산화물, 타이타늄 산화물 및 주석 산화물 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 금속산화물은 주석 산화물일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X) 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 중간 층에 포함되는 결정성 할로겐화물은 금속산화물에 포함되는 금속 및 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온(A)을 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 결정성 할로겐화물은 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0019] (식 1)

[0020] $ATH_x(0.1 \leq x \leq 3)$

[0021] 식 1에서, A는 상기 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온이고, T는 상기 금속산화물에 포함되는 금속이며, H는 할로겐 원소이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 중간 층의 두께는 0.5 내지 10 nm일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 결정성 할로겐화물의 면간 거리(interplanar spacing)는 페로브스카이트 화합물의 면간 거리보다 더 작은 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 페로브스카이트 태양전지는 전자전달 층 하부에 위치하는 제1전극 및 상기 정공전달 층 상부에 위치하는 제2전극을 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)은 22% 이상일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율은 500시간 이 후에 초기 광전변환효율 대비 80% 이상 유지되는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명은 다른 일 양태에 따라 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0028] 본 발명의 다른 일 양태에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 a) 기재 상에 금속할로겐화물 전구체가 용해된 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 전자전달 층을 형성하는 단계; b) 전자전달 층 상에 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포한 후 열처리 하여 중간 층 및 광활성 층을 동시에 형성하는 단계; 및 c) 상기 광활성 층 상에 정공전달 층을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 b) 단계에서, 중간 층은 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하고, 상기 전자전달 층 및 광활성 층 사이에서 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 형성되는 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 할로겐 원소 공여체 및 상(phase) 안정화제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 10 내지 80 mol%의 할로겐 원소 공여체를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 0.5 내지 20 mol%의 상 안정화제를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 전구체용액에 포함되는 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 금속할로겐화물 전구체는 주석(Sn)을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계에서 형성되는 결정성 할로겐화물의 상(phase)은 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물의 상과는 상이한 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계에서의 열처리는 50 내지 200℃ 온도에서 0.1 내지 2시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 일 양태에 따른 페로브스카이트 태양전지는 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층이 개재됨에 따라 우수한 전하 추출 효율 및 전하-정공 재결합을 효과적으로 억제시켜 종래 대비 현저히 우수한 광전변환효율 및 광안정성을 가질 수 있는 장점이 있다.

[0038] 본 발명의 다른 일 양태에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 전자전달 층 상에 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층 및 광활성 층을 용액 공정을 통하여 동시에 형성시킬 수 있는 극히 단순화된 공정으로 현저히 우수한 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1(a)는 비행시간형 이차이온질량분석(ToF-SIMS)을 이용하여 측정된 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제조된 전자전달 층에 포함된 Cl 이온을 분석한 결과를 도시한 도면이고, 도 1(b)는 실시예 1에 따라 제조된 광활성 층의

표면으로부터 전자전달 층 까지의 ToF-SIMS 깊이 분포도(depth profile)를 도시한 도면이다.

도 2(a)는 밀도 범함수 이론을 이용한 중간 층의 형성을 시뮬레이션한 결과를 도시한 도면이고, 도 2(b)는 전자전달 층, 중간 층, 광활성 층 및 정공전달 층이 적층된 구조의 페로브스카이트 태양전지의 모식도 및 이의 에너지 밴드 다이아그램을 도시한 도면이다.

도 3(a) 및 도3(b)는 0.12° 의 그레이징 입사에서 각각 비교예 1 및 실시예 1의 2차원 그레이징 입사 광각 X-선 회절(2D GI-WAXD) 패턴을 도시한 도면이고, 도 3(c)는 실시예 1의 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 도시한 도면이다.

도 4(a)는 측정된 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 3의 광전변환효율 특성을 도시한 도면이고, 도 4(b)는 최대 전력점 추적(maximum power point tracking)에 의해 관찰된 실시예 1, 비교예 1 및 실시예 3의 광안정 특성을 나타내는 도면이며, 도 4(c) 및 도 4 (d)는 각각 실시예 1의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선 및 자외선 필터 없이 태양열 시뮬레이터로부터 조사된 광의 조건에서 측정한 최대 전력점 추적 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 페로브스카이트 태양전지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0041] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0042] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 양태에 따른 페로브스카이트 태양전지는 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하는 전자전달 층; 전자전달 층 상에 위치하고, 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층; 중간 층 상에 위치하며 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층; 및 광활성 층 상에 위치하는 정공전달 층;을 포함한다.

[0044] 일반적으로 적층구조를 갖는 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트와 전하전달 층이 접하는 계면에서 내부보다 약 100배 높은 결함 농도를 가지고 있으며, 이러한 계면 결함은 깊은 준위 결함(deep level defect)으로 입사되는 태양에너지에 의해 생성된 전자와 정공이 깊은 준위 결함 사이트에 갇히게(trapped) 되어 결국 전자와 정공의 비발광 재결합이 일어나게 된다. 이는 생성된 전자와 정공을 효율적으로 추출하지 못하여 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)에 지대한 영향을 미치게 되는 것이다. 이와 같이, 종래의 페로브스카이트 태양전지는 전자전달 층 및 광활성 층이 접하는 계면에 존재하는 고밀도의 결함에 의해 광전변환효율의 향상에 있어 한계가 있었다.

[0045] 반면에, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하는 전자전달 층 및 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층 사이에 위치하는 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층을 포함함에 따라 종래와 달리 계면 결함을 현저히 줄여 전하-정공 재결합을 효과적으로 억제시킬 수 있기 때문에 우수한 전하 추출 및 전하 전달 효율을 가져 종래 대비 극히 향상된 광전변환효율을 가질 수 있는 것이다.

[0046] 나아가, 결정성의 중간 층에 의해 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물의 분해와 같은 문제를 효과적으로 방지하여 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 우수한 광안정성을 가질 수 있는 장점이 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면일 수 있다.

[0048] 알려진 바와 같이, 정합 계면은 계면을 이루는 두 물질의 격자가 계면에서 격자 연속성이 유지되는 계면인 것으로, 본 발명의 페로브스카이트 태양전지에 포함되는 중간 층과 광활성 층 간의 계면은 격자 연속성이 유지되는 정합 계면으로 격자 불일치에 따라 존재할 수 있는 결함들을 현저히 감소시킬 수 있기 때문에 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 우수한 전하 추출 및 전하 전달 효율을 가질 수 있는 것이다.

[0049] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지에 포함되는 중간 층과 광활성 층 간의 계면이 정합 계면인 것은 전자전달층에 포함된 금속산화물에 결합된 할로겐 원소로부터 기인한 것으로 본 발명의 다른 일 양태에 따라 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 있어, 금속산화물에 결합된 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0051] 일 예로, 할로겐 원소는 금속산화물에 존재하는 산소 공공 결함 사이트(oxygen vacancy site)에 존재하여 결합된 상태일 수 있으며, 이러한 산소 공공 결함 사이트에 용이하게 들어가 금속산화물과 결합될 수 있는 할로겐 원소는 바람직하게 염소(Cl)일 수 있다.

[0052] 전술한 바와 같이, 중간 층과 광활성 층 간의 정합 계면은 전자전달 층에 포함된 금속산화물에 결합된 할로겐 원소로부터 기인한 것이기 때문에 할로겐 원소가 안정적으로 결합되어 존재할 수 있도록 금속산화물은 적어도 2개 이상의 산화상태(oxidation state)를 갖는 금속을 포함하는 것이 유리하다.

[0053] 일 구체예에 있어, 금속산화물은 예를 들면, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 니오븀 산화물, 타이타늄 산화물 및 주석 산화물 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0054] 상세하게, 금속산화물은 전자전달 층에 포함되어 광활성 층에서 생성된 전자의 이동을 원할 하게 하는 역할 뿐만 아니라 앞서 상술한 중간 층이 광활성 층과 정합 계면을 가질 수 있도록 하는 역할을 수행할 수 있다.

[0055] 보다 구체적으로, 할로겐 원소가 결합된 금속산화물에 포함된 금속은 유기 양이온과 할라이드의 존재 하에 상기 금속 기반의 페로브스카이트가 중간 층으로 형성될 수 있기 때문에, 전자의 이동을 원할 하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 할로겐 원소가 안정적으로 결합되어 존재할 수 있도록 할 수 있으며, 전술한 중간 층의 형성을 용이하게 하는 측면에서 금속산화물의 바람직한 일 예는 주석 산화물일 수 있다.

[0056] 일 실시예로, 할로겐 원소가 결합된 금속산화물이 포함되는 전자전달 층의 두께는 5 내지 50nm, 구체적으로는 10 내지 50nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 20 내지 30 nm 일 수 있다.

[0057] 일 실시예에 있어, 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온, 금속 양이온 및 할로겐 음이온을 포함하는 것일 수 있다. 즉, 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물일 수 있다. 광활성 층에 포함되어 광을 흡수한 후 전자와 정공을 생성하는 페로브스카이트계 화합물은 하기 식 1을 만족하는 유기금속할로겐화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 광을 흡수하여 전자와 정공을 생성시킬 수 있는 것으로 알려진 페로브스카이트 구조의 오가노메탈 할라이드이면 어떠한 물질이든 무방하다.

[0058] (식 1)

[0059] AMX_3

[0060] 상기 식 1에서 A는 1가의 유기 양이온 일 수 있고, 일 예로, 아미디니움계(amidinium group) 이온, 유기 암모늄 이온 또는 아미디니움계 이온과 유기 암모늄 이온일 수 있다.

[0061] 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$)이온, 아세트아미디니움(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디니움(Guamidinium, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$)등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되지 않는다. 또한, 유기암모늄 이온은 (R_1-NH_3^+)(R_1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴)의 화학식 또는 (R_2-$C_3H_3N_2^+$-R_3)(R_2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3는 수소 또는 C1-C24의 알킬)의 화학식을 만족할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 상기 식 1에서 M은 2가의 금속 양이온일 수 있으며, 일 예로, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ge^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Yb^{2+}, Cd^{2+} 및 Cr^{2+}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] X는 할로겐 음이온으로 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0064] 일 구체예로, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성 층의 두께는 100 내지 1000nm 일 수 있고, 실질적으로 300 내지 700nm 일 수 있으며, 보다 실질적으로는 400 내지 650nm 일 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 있어, 중간 층에 포함되어 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물은 금속산화물에 포함되는 금속 및 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온을 더 포함할 수 있다.

[0066] 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물이 금속산화물에 포함되는 금속 및 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온을 더 포함함에 따라 중간 층 및 광활성 층, 즉, 실질적으로 결정성 활로겐화물 및 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물의 계면에서 두 물질의 격자 연속성이 유지되어 중간 층 및 광활성 층 간의 계면이 정합 계면인 것이다.

[0067] 일 구체예에 있어, 결정성 할로겐화물의 상(phase)은 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물의 상과는 상이한 것일 수 있다.

[0068] 일 구체예로, 결정성 할로겐화물의 면간 거리(interplanar spacing)는 페로브스카이트 화합물의 면간 거리보다 더 작을 수 있다.

[0069] 이 때, 면간 거리는 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지로부터 측정한 것일 수 있다.

[0070] 일 구체예로, 결정성 할로겐화물의 면간 거리는 페로브스카이트 화합물의 면간 거리의 0.95배, 실질적으로 0.90배, 보다 실질적으로 0.85배 일 수 있다.

[0071] 일 실시예에 있어, 결정성 할로겐화물은 하기 식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0072] (식 2)

[0073] $ATHx(0.1 \leq x \leq 3)$

[0074] 식 2에서 A는 페로브스카이트 화합물에 포함되는 유기 양이온이고, T는 금속산화물에 포함되는 금속이며, H는 할로겐 원소이다.

[0075] 이와 같이 중간 층에 포함되어 페로브스카이트 화합물과 상이한 결정구조를 갖고, 페로브스카이트 화합물과의 계면에서 격자 연속성이 유지되는 결정성 활로겐화물에 의해 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 종래 대비 현저히 우수한 광전변환효율을 가질 뿐 아니라, 광안정성을 가질 수 있는 것이다.

[0076] 일 실시예에 있어, 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층의 두께는 0.5 내지 10 nm일 수 있고, 구체적으로 1 내지 8 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 5 nm일 수 있다.

[0077] 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 중간 층이 광활성층에서 생성된 전하 추출 효율을 향상시키면서 본 발명의 페로브스카이트 태양전지가 우수한 내구성을 갖기 위해서는 전술한 범위의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따라 페로브스카이트 태양전지는 광활성 층 상에 위치하는 정공전달 층을 포함할 수 있다.

[0079] 정공전달 층은 유기 정공전달물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공전달물질(정공 전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 유기 정공전달물질은 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하므로 이에 제한되지 않는다.

[0080] 일 예로, 정공전달 층은 유기 정공전달물질의 박막일 수 있으며, 박막의 두께는 10내지 500 nm, 좋게는 20 내지 400 nm, 보다 좋게는 30 내지 250 nm일 수 있다.

[0081] 일 구체예에 있어, 정공전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 부동태막(passivation layer)을 더 포함할 수 있다.

[0082] 부동태막은 장쇄의 알킬암모늄 할라이드를 포함할 수 있고, 일 예로, 장쇄의 알킬암모늄 할라이드는 부틸암모늄 아이오다이드(Butylammonium iodide), 옥틸암모늄 아이오다이드(octylammonium iodide), 4-메톡시-페네틸암모늄 아이오다이드(4-methoxy-phenethylammonium iodide) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있

다.

[0083] 구체적으로, 광활성 층 상에 형성된 장쇄의 알킬암모늄 할라이드를 포함하는 부동태막은 직렬저항(series resistance)의 증가 없이 광활성 층 표면의 결함을 효과적으로 감소시켜 페로브스카이트 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 장점을 가질 수 있다. 부동태막에 의해 광활성 층과 정공전달 층 계면에서 전자와 정공의 재결합을 효과적으로 억제시켜 본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율을 더욱더 향상시킬 수 있는 것이다.

[0084] 일 예로, 부동태막의 두께는 0.3 내지 10 nm일 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 8 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.5 내지 5 nm일 수 있다.

[0085] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 일 실시예에 따라 전자전달 층 하부에 위치하는 제1전극 및 정공전달 층 상부에 위치하는 제2전극을 더 포함할 수 있다.

[0086] 제1전극은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 제1전극은 광이 수광되는 전면전극일 수 있으며, 입사되는 광을 효율적으로 투과시킬 수 있는 투명 전도성 전극일 수 있다.

[0087] 일 구체예로, 제1전극은 불소 함유 산화주석(FTO), 인듐 함유 산화주석(ITO), 인듐 함유 산화아연(IZO), 알루미늄 함유 산화아연(AZO) 및 이들의 복합물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0088] 다른 일 구체예로, 정공전달 층 상부에 위치하는 제2전극은 당업계에서 통상적으로 사용되는 후면 전극일 수 있고, 구체적으로 제2 전극은 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0089] 본 발명의 일시예에 따라, 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율은 22% 이상일 수 있고, 구체적 일 예로, 23% 이상, 24% 이상, 25% 이상, 25.5% 이상일 수 있으며, 상한이 제한되는 것은 아니나 30% 이하 일 수 있다.

[0090] 여기서 광전변환효율은 태양열 시뮬레이터(Newport, Oriel Sol3A Class AAA)를 이용하여 표준 AM1.5G 스펙트럼 조건 하에서 측정된 결과일 수 있다.

[0091] 일 실시예에 있어, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 광전변환효율은 500시간 이 후에 초기 광전변환효율 대비 80% 이상 유지될 수 있고, 구체적으로 85% 이상 유지될 수 있으며, 보다 구체적으로 90% 이상 유지될 수 있다.

[0092] 이 때, 페로브스카이트 태양전지는 500시간 동안 연속적으로 빛에 노출된 상태일 수 있다.

[0093] 이와 같이, 본 발명의 일 양태에 따라 제공되는 페로브스카이트 태양전지는 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층을 포함함에 따라 종래대비 현저히 우수한 광전변환효율을 가짐과 동시에 우수한 광안정성을 가질 수 있는 것이다.

[0094] 본 발명은 다른 일 양태에 따라 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0095] 본 발명의 다른 일 양태에 따라 제공되는 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 a) 기재 상에 금속할로겐화물 전구체가 용해된 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 전자전달 층을 형성하는 단계; b) 전자전달 층 상에 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포한 후 열처리 하여 중간 층 및 광활성 층을 동시에 형성하는 단계; 및 c) 광활성 층 상에 정공전달 층을 형성하는 단계;를 포함하되, b) 단계에서, 중간 층은 상기 할로겐 원소를 함유하는 결정성 할로겐화물을 포함하고, 페로브스카이트 화합물 용액이 전자전달 층과의 반응에 의해 전자전달 층 및 광활성 층 사이에서 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0096] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 금속할로겐화물 전구체를 포함하는 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 전자전달 층을 형성한 다음, 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 전자전달 층 상에 도포 한 후 열처리하는 공정을 포함함에 따라 용액 공정이라는 극히 단순화된 공정을 통해 전자전달 층 상에 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층 및 중간 층 상에 위치하는 광활성 층을 동시에 형성시킬 수 있는 장점이 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 있어, 전자전달 층은 기재 상에 금속할로겐화물 전구체를 포함하는 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 형성될 수 있다. 이 때, 형성된 전자전달 층은 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함할 수 있다.

[0098] 상세하게, 금속산화물 전구체 용액에 포함된 금속이 산화되어 금속산화물이 생성될 수 있고, 금속할로겐화물 전구체가 용해되어 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소는 생성된 금속산화물에 존재하는 산소 공공 결함 사이트(oxygen vacancy site)에 들어가 금속산화물과 결합되는 것일 수 있다. 이 때, 할로겐 원소는 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I) 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상 일 수 있고, 바람직하게는 산소 공공 결함 사이트에 용이하게 들어가 금속산화물과 결합될 수 있는 염소(Cl)일 수 있다.

[0099] 일 실시예에 있어, 금속산화물 전구체 용액의 몰 농도는 0.1 내지 300 mM 일 수 있고, 실질적으로 1 내지 150 mM 일 수 있으며, 보다 실질적으로 5 내지 100 mM 일 수 있으며, 보다 더 실질적으로 5 내지 80 mM 일 수 있다. 전술한 몰 농도의 금속산화물 전구체 용액을 이용하여 전자전달 층을 형성시킬 경우, 전하의 이동을 원활하게 할 수 있을 뿐 아니라, 전자전달 층 표면에서 페로브스카이트 화합물 용액과의 반응에 의해 생성되는 후술할 중간 층의 형성에 유리할 수 있다.

[0100] 일 구체예로, 후술할 중간 층의 형성에 유리한 측면에서 금속할로겐화물 전구체에 포함되는 금속은 적어도 2개 이상의 산화상태(oxidation state)를 갖는 금속일 수 있고, 일 예로, 바나듐, 텅스텐, 니오븀, 타이타늄 및 주석 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있고, 바람직하게는 주석일 수 있다.

[0101] 상세하게, 2+ 및 4+의 안정된 산화수를 갖는 주석은 산화되어 생성된 금속산화물에서 더 많은 산소 공공 결함 사이트(oxygen vacancy site)를 제공하여 금속산화물 전구체 용액에 포함된 할로겐 원소와 결합될 수 있고, 후술할 중간 층은 할로겐 원소와 더불어 금속산화물에 포함된 금속 및 페로브스카이트 화합물 용액에 포함된 유기 양이온과 반응하여 생성될 수 있기 때문에 이러한 반응이 용이하게 일어나는 주석이 금속할로겐화물 전구체에 포함됨으로써 중간 층의 형성에 유리할 수 있는 것이다.

[0102] 유리한 일 예로, 금속할로겐화물 전구체는 $SnCl_2$, $SnCl_2xH_2O$, $SnCl_4$ 및 $SnCl_4xH_2O$ 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0103] 금속산화물 전구체 용액의 용매는 금속할로겐화물 전구체를 용해할 수 있고, 용이하게 휘발 제거되어 금속산화물을 형성시킬 수 있으면 제한 없이 사용될 수 있고, 일 예로, 용매는 극성 용매일 수 있으며, 일 구체예로 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 부탄올, 프로판올 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0104] 일 실시예에 있어, 전자전달 층의 형성은 전술한 금속산화물 전구체 용액을 기재 상에 도포함에 있어 도포에 통상적으로 사용되는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 일 예로, 스핀코팅 (spin coating), 바 코팅(bar coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 블레이드 코팅 (blade coating), 롤-코팅(roll coating) 및 화학용액증착법(chemical bath deposition, CBD) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 여기서 금속산화물 전구체 용액이 도포되는 기재는 앞서 상술한 제1전극과 유사 내지 동일한 것일 수 있으며, 구체적인 설명은 생략하도록 한다.

[0106] 일 구체예에 있어, 금속산화물 전구체 용액을 기재 상에 도포 한 후, 용매의 제거를 위해 건조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 건조의 방법으로는 용매가 완전히 제거될 수 있으면 무방하며, 일 예로 자연건조, 감압 건조, 열풍 건조 등을 들 수 있으나 본 발명이 구체적 건조 방법에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0107] 일반적으로, 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지는 유기금속할로겐화물, 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물 또는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 의미한다. 구체예로, 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 음이온(X)으로 이루어지고, AMX_3의 화학식을 만족하는 화합물 기준, MX_6 옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 칼코젠 음이온과 할로겐 음이온 중 선택되는 하나 이상의 음이온이 위치하는 화합물을 의미할 수 있다.

[0108] 여기서 AMX_3의 화학식을 만족하는 화합물은 앞서 상술한 페로브스카이트계 화합물과 동일한 것일 수 있으며, 상세한 설명은 생략하도록 한다.

[0109] 광활성 층의 형성은 전술한 유기금속할로겐화물이 용해된 용액, 즉, 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하는 용액 도포법을 이용하여 제조될 수 있다.

[0110] 유기금속할로겐화물의 용해는 용매에 의해 수행될 수 있고, 용매는 페로브스카이트 화합물 용액의 도포 후, 용이하게 휘발 제거될 수 있는 물질이면 제한 없이 사용가능하며, 일 구체예로 감마-부티로락톤, 포름아마이드, N,N-다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이

에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β터피네올, 다이하이드로터피네올, 2-메톡시 에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0111] 용액 도포법의 일 예로, 스핀코팅 (spin coating), 바 코팅(bar coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 블레이드 코팅 (blade coating), 롤-코팅(roll coating) 및 화학용액증착법(chemical bath deposition, CBD) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 있어, 용액 도포법을 이용하여 광활성 층을 형성시킬 수 있는 페로브스카이트 화합물 용액은 할로겐 원소 공여체 및 상(phase) 안정화제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0113] 이 때, 할로겐 원소 공여체라 함은 전술한 금속산화물 전구체 용액에 포함되는 할로겐 원소와 동일한 할로겐 원소를 포함하는 것으로 중간 층 형성 반응에 기여하는 것일 수 있다.

[0114] 상세하게, 광활성 층을 형성시킬 수 있는 페로브스카이트 화합물 용액이 할로겐 원소 공여체 및 상(phase) 안정화제를 더 포함함에 따라 광활성 층의 형성과 동시에 전자전달 층 및 광활성 층 사이에서 위치하는 중간 층이 생성될 수 있는 것이다.

[0115] 앞서 상술한 바와 같이, 전자전달 층은 할로겐 원소가 결합된 금속산화물을 포함하고 있고, 할로겐 원소 공여체를 포함하는 페로브스카이트 화합물 용액이 전자전달 층 상에 도포되어 금속산화물에 존재하는 금속, 페로브스카이트 화합물 용액에 포함되는 유기 양이온 및 할로겐 원소 간의 반응에 의해 중간 층이 형성되는 것이다.

[0116] 일 실시예로, 페로브스카이트 화합물 용액은 10 내지 80 mol%의 할로겐 원소 공여체를 포함할 수 있고, 구체적으로 20 내지 60 mol%, 보다 구체적으로 30 내지 50 mol%의 할로겐 원소 공여체를 포함할 수 있다.

[0117] 할로겐 원소 공여체를 포함하는 페로브스카이트 화합물 용액을 전자전달 층에 도포하여 중간 층 및 광활성 층이 동시에 형성시키기 위해서는 할로겐 원소 공여체는 전술한 범위로 페로브스카이트 화합물 용액에 포함되는 것이 유리하고, 또한 금속산화물에 존재하는 금속, 페로브스카이트 화합물 용액에 포함되는 유기 양이온 및 할로겐 원소 간의 반응에 의해 형성되어 중간 층에 포함되는 결정성 할로겐화물이 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물과의 계면에서 격자 연속성이 유지되는 계면을 갖기 위해서는 할로겐 원소 공여체는 전술한 범위로 페로브스카이트 화합물 용액에 포함되는 것이 바람직하다.

[0118] 일 구체예에 있어, 할로겐 원소 공여체는 테트라옥틸암모늄 브로마이드, 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드, 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드, 벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 트리카프릴메틸암모늄 클로라이드, 도데실트리 메틸암모늄 클로라이드, 테트라데실트리메틸암모늄 클로라이드, 옥타데실트리메틸암모늄 클로라이드, 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드 및 메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0119] 일 예에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 할로겐 원소 공여체와 더불어 상 안정화제를 더 포함할 수 있는데 이는, 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트의 구조 안정성을 향상 시킬 수 있어 향상된 내구성을 지닌 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[0120] 일 실시예에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 0.5 내지 20 mol%의 상 안정화제를 포함할 수 있고, 구체적으로 1 내지 10 mol%, 보다 구체적으로 1 내지 5 mol%의 상 안정화제를 포함할 수 있다.

[0121] 상 안정화제는 암모늄 염 유도체일 수 있고, 일 예로 콜린 클로라이드, 암모늄 클로라이드, 암모늄티오시아네이트, 구아니디늄티오시아네이트, 메틸암모늄 클로라이드 및 메틸렌디암모늄 클로라이드 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0122] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지에 포함되는 중간 층 및 광활성 층은 전술한 할로겐 원소 공여체 및 상(phase) 안정화제를 포함하는 페로브스카이트 화합물 용액을 전자전달 층 상에 도포한 후 열처리하여 생성될 수 있다.

[0123] 구체적으로 전자전달 층 상에 도포된 페로브스카이트 화합물 용액은 용매의 휘발 제거를 통해 분말상, 응집상 또는 막 형상을 포함하는 고상으로 수득될 수 있으며, 여기서 용매는 자연건조, 감압 건조 및 열풍 건조 중에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 제거될 수 있다. 수득된 고상의 페로브스카이트 화합물은 열처리 과정을 통하여 결정성 할로겐화물로 전환되는 것이다. 이 때, 동시에 형성되는 중간 층에 포함되는 할로겐화물 및 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물 모두 결정구조를 가질 수 있다.

[0124] 일 실시예에 있어, 열처리는 50 내지 200℃ 온도에서 0.1 내지 2시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 70 내지 160℃ 온도에서 0.5 내지 2시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 100 내지 140℃ 온도에서 0.5 내지 1.5시간 동안 수행될 수 있다.

[0125] 전자전달 층 상에 형성된 고상의 페로브스카이트 화합물이 열적 손상없이 온전히 결정성 할로겐화물로 전환되기 위해서는 상기 조건으로 열처리를 수행하는 것이 좋다.

[0126] 일 구체예로, 전자전달 층 상에서 형성되는 결정성 할로겐화물의 상(phase)은 상기 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물의 상과는 상이한 것일 수 있다.

[0127] 중간 층에 포함되는 결정성 할로겐화물은 금속산화물에 존재하는 금속, 페로브스카이트 화합물 용액에 포함되는 유기 양이온 및 할로겐 원소 간의 반응에 의해 생성된 것으로 페로브스카이트 화합물과는 상이한 결정구조를 가질 수 있는 것이다. 이처럼 페로브스카이트 구조의 화합물 및 전자전달 층 사이에 페로브스카이트 화합물과는 상이한 결정구조를 갖는 중간 층이 형성됨에 따라 종래의 광활성 층 및 전자전달 층 계면에 존재할 수 있는 결함을 효과적으로 줄일 수 있기 때문에 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 종래 대비 현저히 우수한 광전변환 효율을 가질 수 있는 것이다. 또한, 계면 결함을 줄이기 위해 별도의 공정을 추가하지 않으면서 계면 결함이 효과적으로 제거된 중간 층 및 광활성 층이 극히 단순한 용액 공정으로 동시에 생성될 수 있기 때문에 제조 공정의 효율성을 향상시킬 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[0128] 일 구체예에 있어, 결정성 할로겐화물을 포함하는 중간 층의 계면은 정합(coherent) 계면일 수 있다.

[0129] 상이한 결정구조를 갖는 두 물질 즉, 중간 층에 포함되는 결정성 할로겐화물과 광활성 층에 포함되는 페로브스카이트 화합물 간의 계면은 격자 연속성이 유지되는 정합 계면일 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 우수한 전하 추출 및 전하 전달 효율을 가질 수 있는 것이다.

[0130] 일 실시예에 있어, 전술한 중간 층 및 광활성 층을 동시에 형성한 후, 광활성 층 상에 정공전달 층 및 제2전극의 형성 단계를 수행할 수 있다.

[0131] 일 예로, 정공전달체 층은 광활성 층 상부에 유기 정공전달물질을 함유하는 용액을 도포 및 건조하여 형성될 수 있다. 여기서 유기 정공전달물질은 앞서 상술한 바와 유사 내지 동일할 수 있다.

[0132] 정공전달 층의 형성을 위해 사용되는 용매는 유기 정공전달물질이 용해되며, 페로브스카이트 화합물 및 전자전달층의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 제한 없이 사용될 수 있다. 일 예로, 유기 정공전달물질의 용해를 위해 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 아니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0133] 제2전극은 반도체 공정에서 사용되는 통상의 금속 증착 방법을 통해 형성되면 족하다. 일 예로, 제2전극은 물리적 증착 또는 화학적 증착 등의 증착 공정을 통해 형성될 수 있으며, 구체적으로 열 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0134] 본 발명의 일 실시예에 있어, 정공전달 층을 형성시키는 단계 전에 광활성 층 상에 부동태막을 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0135] 형성된 광활성 층의 표면에 존재하는 결함은 페로브스카이트 태양전지의 효율에 영향을 미칠 수 있기 때문에 광활성 층 상에 부동태막을 형성시키면 페로브스카이트 태양전지의 효율 측면에서 바람직할 수 있다.

[0136] 일 실시예로, 부동태막은 1 내지 60mM의 장쇄 알킬암모늄 할라이드를 포함하는 용액을 광활성 층 상에 도포하여 형성될 수 있고, 바람직하게 5 내지 40mM의 장쇄 알킬암모늄 할라이드를 포함하는 용액을 페로브스카이트 박막 상에 도포하여 형성될 수 있으며, 보다 바람직하게는 5 내지 20mM의 장쇄 알킬암모늄 할라이드를 포함하는 용액을 페로브스카이트 박막 상에 도포하여 형성될 수 있다. 이 때, 장쇄 알킬암모늄 할라이드는 앞서 상술한 바와 유사 내지 동일할 수 있다.

[0137] 일 구체예로, 부동태막은 스핀 코팅, 바 코팅, 슬롯 다이 코팅 및 블레이드 코팅 방식에서 선택되는 하나의 방식에 의해 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0138] 일 예로, 부동태막의 두께는 0.3 내지 10 nm일 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 8 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.5 내지 5 nm일 수 있다.

[0139] 상술한 바와 같이, 본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 태양전지는 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하며 정합 계면을 갖는 중간 층에 의해 계면에서 존재할 수 있는 결함을 효과적으로 줄여 종래 대비 현저히 우수한 광전변환효율을 가질 수 있는 것이다.

[0140] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지에 대해 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0141] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0142] (실시예 1)

[0143] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(Asahi FTO 유리, 12-13 Ω/cm^2) 상에 전자전달 층의 형성을 위해 에탄올에 $SnCl_2 2H_2O$를 혼합하여 금속산화물 전구체 용액(60mM)을 제조하였다. 이 후, FTO 기판 상에 제조된 금속산화물 전구체 용액을 1500rpm으로 40초동안 스핀코팅하고 500 ℃에서 1시간 동안 열처리하여, 두께가 약 25 nm이고, Cl이 결합된 주석산화물을 포함하는 전자 전달층(Cl-BSO)을 제조하였다.

[0144] 이 후, 페로브스카이트 박막(광활성 층)의 제조를 위해 포름아미디니움 요오드화 납(formamidinium lead triiodide lead iodide, $FAPbI_3$) 분말을 N,N-다이메틸포름아마이드와 다이메틸설폭사이드에 용해 시킨 후, 40 mol%의 메틸암모늄 클로라이드 및 3.8 mol%의 메틸렌디암모늄 클로라이드를 혼합하여 페로브스카이트 혼합물 용액(Cl-cPP)을 준비하였다.

[0145] 준비된 페로브스카이트 혼합물 용액을 앞서 제조한 전자 전달층(Cl-BSO) 상에 도포하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅한 후, 120℃의 온도 및 상압 조건에서 1시간 동안 열처리하여 중간 층 및 광활성 층을 동시에 형성하였다. 이 때, 중간 층의 두께는 2 nm였으며, 광활성 층의 두께는 500 nm였다.

[0146] 다음으로, 형성된 광활성 층 상에 spiro-OMeTAD 클로로벤젠(100mg/mL)의 정공전달유기물 용액을 스핀 코팅(3000rpm, 30초)하여 정공전달 층을 형성하였다. 정공전달유기물 용액은 39.5 μL의 TBP(4-tert-Butylpyridine), 23 μL의 Li-TFSI(520mg/mL in ACN) 및 10 μL의 Co-TFSI을 첨가제로 함유하였다. 이후 열 증발법을 이용하여 정공전달 층 상부로 70nm 두께의 금 전극을 형성하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0147] (실시예 2)

[0148] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 10mM의 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$를 500mg의 urea, 10 μL의 치오글리콜산(thioglycolic acid), 500 μL의 HCl 및 40ml의 탈 이온수에 용해시켜 금속산화물 전구체 용액을 제조한 다음, FTO 유리 기판을 금속산화물 전구체 용액에 수직으로 위치 시킨 후, 70℃ 온도에서 6시간 동안 침지 시킨 다음 150 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 두께가 약 28 nm이고, Cl이 결합된 주석산화물을 포함하는 전자 전달층 (Cl-BSO)을 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0149] (실시예 3)

[0150] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 탈이온수에 $TiCl_4$을 230mM 몰농도로 용해시킨 금속 산화물 전구체 용액 제조 후, FTO 유리 기판을 금속산화물 전구체 용액에 수직으로 위치 시킨 후, 70℃ 온도에서 1시간 동안 침지 시킨 다음 150 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 두께가 약 22 nm인 타이타늄 산화물(Cl-TiO_2)로 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0151] (실시예 4)

[0152] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 정공전달 층을 형성시키기 전에 4-methoxy-phenethylammonium iodide (MeO-PEAI)를 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA)에 용해시켜 16mM 농도의 MeO-PEAI 용액을 5000 rpm으로 스핀 코팅하여, 100도에서 5분간 열처리하여 광활성 층 상에 부동태 막을 형성시켰다.

[0153] (비교예 1)

[0154] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전자전달 층을 이소프로판올에 용해된 주석 이소프로폭사이드(tin (IV)

isopropoxide)를 이용하여 Cl이 결합되지 않은 주석 산화물(isopropoxide-derived SnO_2)로 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0155] (비교예 2)

[0156] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 전자전달 층을 상업적인 콜로이드 주석 산화물(Alfa Aesar, SnO_2-colloids)을 이용하여 제조한 것을 제외하는 동일하게 실시하였다.

[0157] **(실험예 1) 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 개재된 중간 층의 형성 확인**

[0158] Cl 이온을 포함하고 있는 실시예 1 및 실시예 3의 전자전달 층에 포함된 Cl 이온을 분석하기 위해 비행시간형 이차이온질량분석(ToF-SIMS)을 이용하였다.

[0159] 도 1(a)는 ToF-SIMS을 이용하여 측정된 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제조된 전자전달 층에 포함된 Cl 이온을 분석한 결과를 도시한 도면이고, 도 1(b)는 실시예 1에 따라 제조된 광활성 층의 표면으로부터 전자전달 층 까지의 ToF-SIMS 깊이 분포도(depth profile)를 도시한 도면이다.

[0160] 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 전자전달 층(Cl-BSO)은 상당한 양의 Cl 이온을 포함하고 있는 것이 관찰된 반면에, 실시예 3의 전자전달 층(Cl-TiO_2)은 상대적으로 매우 작은 양의 Cl 이온을 포함하는 것이 확인되었다.

[0161] 이는 실시예 1의 전자전달 층에 포함된 주석은 2+ 및 4+의 안정된 산화수를 갖기 때문에 Cl 이온이 용이하게 존재할 수 있는 산소 공공 자리(oxygen vacancy sites)를 제공할 수 있는 반면에, 타이타늄 산화물의 경우, 타이타늄은 단지 4+의 안정된 산화수를 갖기 때문에 Cl 이온이 오직 불순물 준위(impurity level)에 포함되었기 때문인 것으로 판단된다.

[0162] 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 광활성 층의 표면으로부터 전자전달 층 까지의 ToF-SIMS 깊이 분포도를 측정한 결과, 잔류하는 Cl 이온은 주석산화물 근처의 특정 두께의 범위 내에서 주로 분포하고 있음이 관찰되었고, 광활성 층에 잔류하는 Cl 이온의 양은 매우 적었다. 이로부터 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 Cl이 포함된 중간 층이 형성되었음을 알 수 있다.

[0163] 추가적으로, 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 위치하는 중간 층이 실시예 1의 전자전달 층(Cl-BSO) 및 페로브스카이트 화합물 용액 사이의 계면 반응으로 생성될 수 있는 가능성을 조사하기 위해 밀도 범함수 이론(Density functional theory, DFT)을 이용하여 시뮬레이션 하였다.

[0164] 도 2(a)는 밀도 범함수 이론을 이용한 중간 층의 형성을 시뮬레이션한 결과를 도시한 도면으로, 시뮬레이션 결과에서 알 수 있듯이 $FAPbI_3$ 페로브스카이트와 주석 산화물(SnO_2)간 계면에서 격자 연속성이 유지되는 정합 계면을 갖는 중간 층($FASnCl_x$)의 생성이 가능함을 확인할 수 있다.

[0165] 반면에, 전자전달 층이 TIO_2인 경우(Cl-TiO_2 포함)를 가정하여 시뮬레이션한 결과 정합 계면을 갖는 중간 층의 형성은 불가능함이 확인되었으며, 이는 주석과 타이타늄의 전기음성도가 매우 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 할라이드 및 유기 양이온의 존재하에 주석을 기반으로 하는 페로브스카이트의 형성이 용이한 것과 관계가 있을 수 있다.

[0166] 도 2(b)는 전자전달 층, 중간 층, 광활성 층 및 정공전달 층이 적층된 구조의 페로브스카이트 태양전지의 모식도 및 이의 에너지 밴드 다이아그램을 도시한 도면이다.

[0167] 에너지 밴드 다이아그램에서 알 수 있듯이, 중간 층이 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 개재되어 중간 층이 정합 계면을 갖기 때문에 계면에서의 결함 감소로 인한 광활성 층으로부터 추출된 전자 및 정공의 재결합을 효과적으로 억제시킬 수 있을 뿐 아니라, 생성된 전자가 빠르게 전자전달 층으로 이동되는 동안 효과적으로 정공을 차단시킬 수 있어 종래 대비 현저히 우수한 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있는 것이다.

[0168] 보다 구체적인 중간 층의 형성의 확인을 위해 비교예 1 및 실시예 1을 싱크로트론 기반의 그레이징 입사 광각 X선 회절(synchrotron-based GI-WAXD) 실험을 통해 분석하였다.

[0169] 도 3(a) 및 도3(b)는 0.12° 의 그레이징 입사에서 각각 비교예 1 및 실시예 1의 2D GI-WAXD 패턴을 도시한 도면이다.

[0170] 비교예 1과는 달리, 실시예 1에서 수직방향으로 연장된 새로운 회절 지점(spot)들이 관찰되었다. 이는 $FAPbI_3$ 페로브스카이트나 주석 산화물(SnO_2)의 프로파일과는 상이한 것으로 확인되었으며, 이로부터 중간 층이 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 형성되었음을 다시 확인할 수 있었다.

[0171] 도 3(c)는 실시예 1의 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 도시한 도면이다.

[0172] 도 3(c)에 나타난 바와 같이, 각 층간 계면의 구분이 불가능할 정도로 계면에서의 격자 연속성이 유지되는 것을 알 수 있다. 면간 거리(interplanar spacing)를 분석한 결과, 전자전달 층 영역은 약 0.33 nm로 주석 산화물(SnO_2)의 (110)면과 일치함을 보였고, 광활성 층 영역은 약 0.37 nm로 α-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 (111)면과 일치함을 확인하였다. 반면에, 중간 층 영역에서의 면간 거리는 약 0.316 nm로 광활성 층에 포함되는 페로브르스카이트 화합물과는 상이한 새로운 상임을 확인하였다.

[0173] **(실험예 2) 페로브스카이트 태양전지의 특성 확인**

[0174] 제조된 페로브스카이트 태양전의 성능은 태양열 시뮬레이터(Newport, Oriel Sol3A Class AAA)와 소스 미터(source meter, Keithley 2400)를 사용하여 측정되었으며, 100 mW/cm^2 (AM 1.5G)의 조사 조건에서 측정되었다.

[0175] 도 4(a)는 측정된 실시예 1, 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2의 광전변환효율 특성을 도시한 도면이고, 도 4(b)는 최대 전력점 추적(maximum power point tracking)에 의해 관찰된 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1의 광안정성을 나타내는 도면이며, 도 4(c) 및 도 4 (d)는 각각 실시예 1의 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선 및 자외선 필터 없이 태양열 시뮬레이터로부터 조사된 광의 조건에서 측정한 최대 전력점 추적 결과를 나타내는 도면이다.

[0176] 도 4(a)에 도시된 바와 같이, 광전변환효율은 전자전달 층에 Cl이 결합된 실시예 1 및 실시예 2가 Cl이 결합되지 않은 비교예 1 및 비교예 2 대비 높은 것으로 확인되었다. 광전변환효율의 평균값을 기준으로 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 3 대비 각각 약 12.7%, 6.5% 및 3.6% 향상된 효율을 가짐을 확인하였다. 이는 전술한 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2의 경우는 정합 계면을 갖는 중간 층이 전자전달 층 및 광활성 층 사이에 개재됨에 따라 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 3 대비 계면에서의 결함이 현저히 감소되었기 때문이다.

[0177] 또한, 도시하지는 않았으나, Cl이 결합된 전자전달 층(Cl-BSO)이 형성되는 실시예 2는 실시예 1과 유사한 수준의 광전변환효율과 광안정성 특성을 가지고 있음을 확인하였고, 광활성 층 및 정공전달 층 사이에 부동태막을 더 포함하는 실시예 4는 실시예 1과 비교 시, 동등 이상의 광전변환효율 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

[0178] 나아가, 도 4(a)의 결과에서 알 수 있듯이, 전자전달 층에 Cl이 결합된 구조를 갖는 실시예 3(Cl-TiO_2)에서도 상당히 우수한 광전변환효율 특성을 갖는 것이 관찰되었으나, 광안정성 측면에서는 실시예 1 대비 현저히 열화된 성능을 가지는 것이 확인 되었다. 도 4(b)를 참조하면, 실시예 1은 10시간 동안 초기 광전변환효율이 거의 유지되고 있으나, 비교예 1 및 실시예 3의 경우는 효율이 급격히 저하됨을 알 수 있고, 불과 2시간 만에 초기 광전변환효율 대비 오직 20% 이하 수준으로 열화되는 것이 관찰되었다.

[0179] 이는 실시예 1의 중간 층이 전자전달 층 및 광활성 층 사이에서 안정된 결합상태를 가지고 있기 때문에 비교예 1 및 실시예 3 대비 현저히 우수한 광안정성을 가질 수 있는 것이다.

[0180] 추가적으로 실시예 1의 전류밀도-전압(J-V) 특성 및 500시간 동안의 광안정 특성을 조사하였다.

[0181] 도 4(c)에 도시된 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선으로부터 실시예 1의 전류밀도, 개방전압, 필 팩터 및 광전변환효율은 각각 25.71 mA cm^{-2}, 1.1893 V, and 84.43 % 및 25.83 %로 확인되었으며, 이 결과는 현재까지 전 세계에서 공지된 페로브스카이트 태양전지의 특성 중에 가장 우수한 특성인 것으로 파악된다.

[0182] 이와 더불어, 도 4(d)에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 페로브스카이트 태양전지는 500시간 동안 초기 광전변환효율이 약 90% 이상 수준으로 유지되는 것을 알 수 있고, 이로부터 본 발명의 페로브스카이트 태양전지는 우수한 효율을 가질 뿐만 아니라, 광안정성의 특성도 매우 우수함을 알 수 있다.

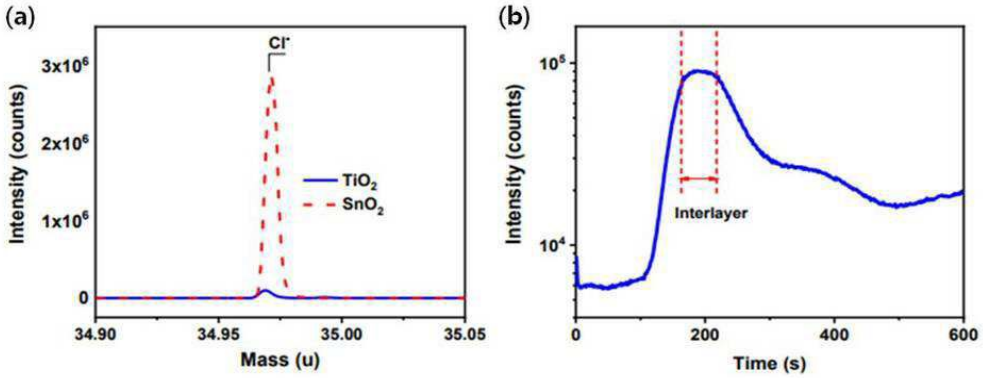
[0183] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0184] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이

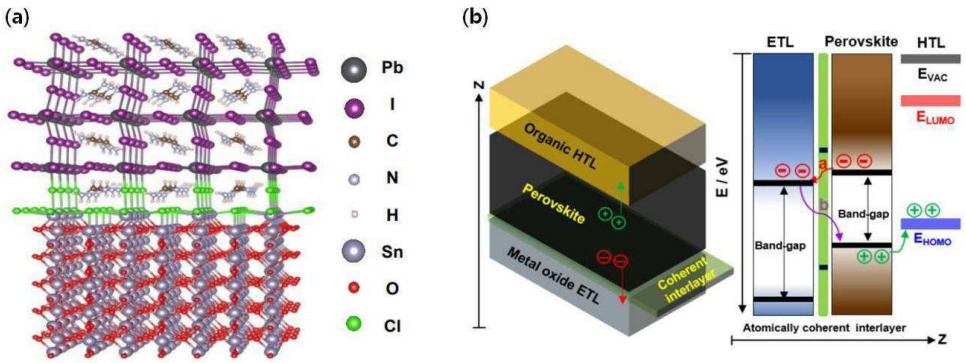
특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

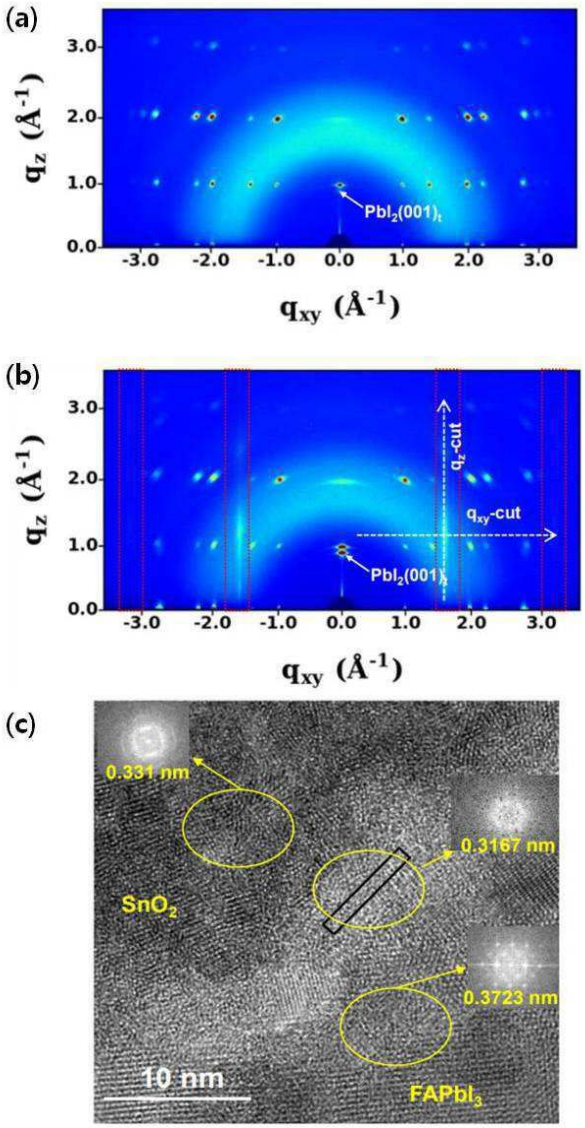
도면1



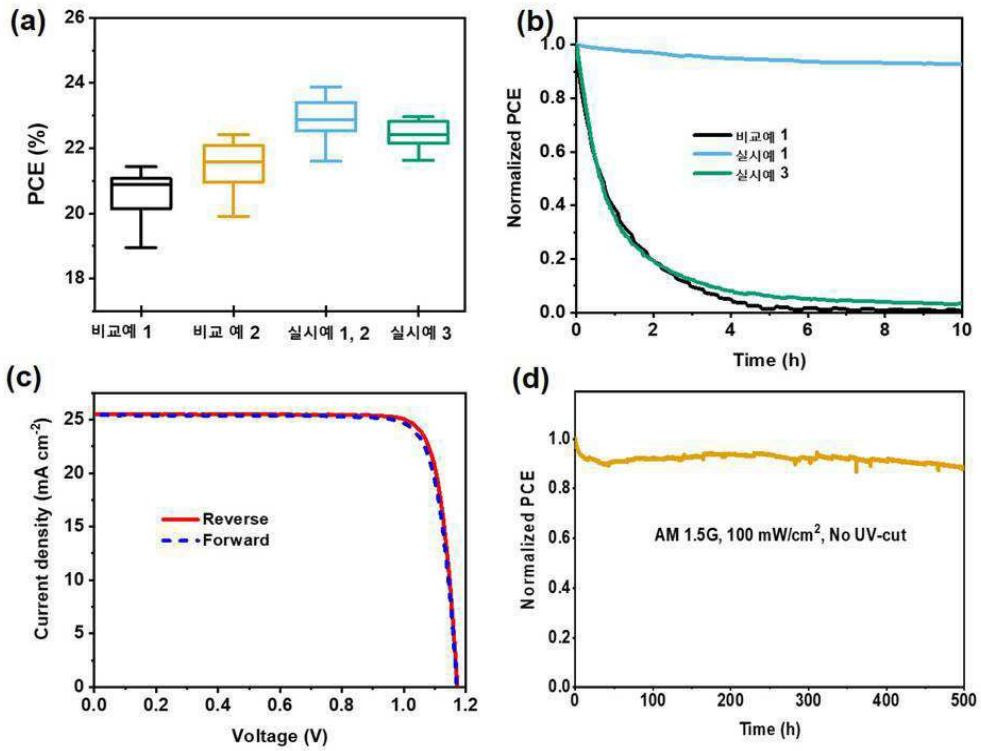
도면2



도면3


(a)
3.0
2.0
1.0
0.0
q_z (Å^{-1})
$PbI_2(001)_t$
-3.0 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0
q_{xy} (Å^{-1})
(b)
3.0
2.0
1.0
0.0
q_z (Å^{-1})
q_z-cut
q_{xy}-cut
$PbI_2(001)_t$
-3.0 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0
q_{xy} (Å^{-1})
(c)
0.331 nm
0.3167 nm
SnO_2
0.3723 nm
10 nm
$FAPbI_3$

도면4


(a)
PCE (%)
비교예 1
비교 예 2
실시예 1, 2
실시예 3
(b)
Normalized PCE
비교예 1
실시예 1
실시예 3
Time (h)
(c)
Current density (mA cm-2)
Reverse
Forward
Voltage (V)
(d)
Normalized PCE
AM 1.5G, 100 mW/cm2, No UV-cut
Time (h)