

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0030747

(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01) *H01L 31/0256* (2006.01)*H10K 30/80* (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)*H01L 31/0256* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0112790

(22) 출원일자 2021년08월26일

심사청구일자 2021년08월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

임상혁

경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬 알바트로스)

허진혁

서울특별시 성북구

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 산화맥신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화맥신 복합막, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명은 페로브스카이트 화합물 및 산화맥신(OMXene)을 포함하는 것을 특징하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

160
150
140
130
120
110

(52) CPC특허분류

H10K 30/80 (2023.02)

H10K 2102/00 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133712
과제번호	2017M3A7B4041696
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	용액 공정용 고효율, 고내구성 페로브스카이트 발광 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174331
과제번호	20183010013820
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발
연구과제명	비납계 페로브스카이트 소재 및 친환경 인쇄공정을 통한 모듈 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128916
과제번호	2021R1A5A6002853
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	결정기능화공정기술센터
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화막신 복합막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화막신 복합막은 전도성을 갖는 반도체인 것을 특징으로 하는 산화막신 복합막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화막신 복합막의 전도도는 10^{-6} S/cm 내지 10^5 S/cm 인 것을 특징으로 하는 산화막신 복합막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 산화막신 복합막.

[화학식 1]



(상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3b=c$ 이다)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화막신은,

하기 화학식 2로 표시되는 맥신을 포함하는 코어; 및

하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 셸;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화막신 복합막.

[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 2 및 3에서, 상기 M은 란타늄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 X는 탄소 및 질소 중에서 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 Tx는 알콕사이드(alkoxide), 알킬(alkyl),

카르복실레이트(carboxylate), 할라이드(halide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드라이드(hydride), 옥사이드(oxide), 서브옥사이드(sub-oxide), 나이트라이드(nitride), 서브나이트라이드(sub-nitride), 설파이드(sulfide), 설포네이트(sulfonate), 티올(thiol) 중 적어도 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이며, 상기 m은 1 내지 4이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산화막의 복합막의 일함수(Work function)는 상기 산화막의 코어 및 셸의 조성비에 따라 조절되는 것을 특징으로 하는 산화막의 복합막.

청구항 7

기관 상에 형성되는 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층;

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 형성되는 제2 전극; 및

상기 페로브스카이트 광활성과 상기 제1 전극의 계면 및 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 제2 전극의 계면 중 적어도 어느 하나에 형성되고, 제1항에 따른 산화막의 복합막을 포함하는 산화 복합층;

을 포함하고,

상기 산화막의 복합층은 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막(OMXene)을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 산화막의 복합층의 계면에서 전하 분리가 일어나는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 산화막의 복합층은 상기 페로브스카이트 광활성층의 공핍(depletion) 영역을 제어하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 제1 전극과 상기 페로브스카이트 광활성층 사이에 정공 수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 제2 전극 사이에 전자 수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 12

기관 상에 제1 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계; 및

상기 산화막신 복합층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계는,

막신을 제조하는 단계; 및

상기 막신을 산화시켜 산화막신을 제조하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 산화막신 복합층은 스프레이 코팅 방법으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 기관 상에 제1 전극을 형성하는 단계는,

상기 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 산화막신 복합층을 형성하는 단계는,

상기 산화막신 복합층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층 상에 페로브스카이트 화합물과 산화막신이 혼재된 산화막신 복합막(산화막신 복합층)을 형성하여 페로브스카이트 광활성층을 패시베이션(passivation)할 수 있는 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 구조를 가진 유-무기 할로겐화물 복합 물질 또는 무기 할로겐화물을 광흡수층으로 사용하는 태양전지 소자로, 밴드갭 조절이 용이하고 높은 광흡수 계수를 가지며 저온 용액공정이 가능하다는 장점을 가지고 있어 종래 실리콘 태양전지에 이어 차세대 태양전지로 주목을 받고 있다. 페로브스카이트 태양 전지는 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 할로겐화물을 광활성층으로 사용하는 태양전지이다.

[0004] 페로브스카이트 결정 구조의 할로겐화물은 화학식 ABX_3 을 만족하며, 이때 A는 1가 유/무기 양이온($CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , Rb^+ 등), B는 2가 금속 양이온(Pb^{2+} , Sn^{2+} 등)이며, X는 할로겐 이온(Cl^- , Br^- , I^- 등)이다. 페로브스카이트 태양 전지는 페로브스카이트 ABX_3 구조에서 X 위치의 할로겐 이온을 치환함으로써 밴드 갭 조절이 용이하며, 저온 용액 공정을 통해 현재 공인된 25.5%의 높은 광전 변환 효율을 가질 수 있어 차세대 태양전지로 주목 받고 있다.

[0005] 그러나, 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해서는 재료 자체 또는 소자 차원에서의 안정성 개선이 필수적이며, 그렇지 않은 경우 결국 페로브스카이트 태양전지는 광전소자로의 동작이 담보되지 않는다.

[0006] 패시베이션(passivation)은 임의의 물질을 수분 또는 열 등으로부터 보호하는데 유용한 기술로, 페로브스카이트 태양전지의 안정성 및 내구성을 향상시키기 위한 패시베이션(passivation) 기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제2054308호, "페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예는 산화막신 복합막(산화막신 복합층)이 막신을 포함하는 코어 및 금속 산화물을 포함하는 셀 구조를 가짐으로써 페로브스카이트 광활성층과 산화막신 복합층의 계면에서 전하 분리가 효율적으로 일어나 높은 광전변환효율을 가질 수 있는 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 실시예는 산화막신과 페로브스카이트 화합물을 포함하는 산화막신 복합층을 사용하여 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층과 전자 수송층 계면에서의 전자 추출 효율을 향상시키는 동시에 페로브스카이트 광활성층을 보호할 수 있는 고효율 및 고내구성 구현이 가능한 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막은 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함한다.
- [0013] 상기 산화막신 복합막은 전도성을 갖는 반도체일 수 있다.
- [0014] 상기 산화막신 복합막의 전도도는 10^{-6} S/cm 내지 10^5 S/cm 일 수 있다.
- [0015] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0016] [화학식 1]
- [0017] AaM_bX_c
- [0018] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3b=c$ 이다)
- [0019] 상기 산화막신은, 하기 화학식 2로 표시되는 막신을 포함하는 코어; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 셸;을 포함할 수 있다.
- [0020] [화학식 2]
- [0021] $M_{n+1}X_nTx$
- [0022] [화학식 3]
- [0023] MO_m
- [0024] (상기 화학식 2 및 3에서, 상기 M은 란타늄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 X는 탄소 및 질소 중에서 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 Tx는 알콕사이드(alkoxide), 알킬(alkyl), 카르복실레이트(carboxylate), 할라이드(halide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드라이드(hydride), 옥사이드(oxide), 서브옥사이드(sub-oxide), 나이트라이드(nitride), 서브나이트라이드(sub-nitride), 설파이드(sulfide), 설포네이트(sulfonate), 티올(thiol) 중 적어도 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이며, 상기 m은 1 내지 4이다.)
- [0025] 상기 산화막신 복합막의 일함수(Work function)는 상기 산화막신의 코어 및 셸의 조성비에 따라 조절될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층; 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 형성되는 제2 전극; 및 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 제1 전극의 계면 및 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 제2 전극의 계면 중 적어도 어느 하나에 형성되고, 제1항에 따른 산화막신 복합막을 포함하는 산화 복합층;을 포함하고, 상기 산화막신 복합층은 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함한다.
- [0027] 상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 페로브스카이트 광활성층과 상기 산화막신 복합층의 계면에서 전하 분리가 일어날 수 있다.
- [0028] 상기 산화막신 복합층은 상기 페로브스카이트 광활성층의 공핍(depletion) 영역을 제어할 수 있다.
- [0029] 상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 제1 전극과 상기 페로브스카이트 광활성층 사이에 정공 수송층을 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 산화막신 복합층과 상기 제2 전극 사이에 전자 수송층을 더 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계; 및 상기 산화막신 복합층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함한다.

- [0032] 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 상기 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계는, 막신을 제조하는 단계; 및 상기 막신을 산화시켜 산화막신을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 산화막신 복합층은 스프레이 코팅 방법으로 코팅될 수 있다.
- [0034] 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계는, 상기 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 산화막신 복합층을 형성하는 단계는, 상기 산화막신 복합층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화막신 복합막(산화막신 복합층)이 막신을 포함하는 코어 및 금속 산화물을 포함하는 쉘 구조를 가짐으로써 페로브스카이트 광활성층과 산화막신 복합층의 계면에서 전하 분리가 효율적으로 일어나 높은 광전변환효율을 가질 수 있는 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화막신과 페로브스카이트 화합물을 포함하는 산화막신 복합층을 사용하여 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층과 전자 수송층 계면에서의 전자 추출 효율을 향상시키는 동시에 페로브스카이트 광활성층을 보호할 수 있는 고효율 및 고내구성 구현이 가능한 산화막신 복합막, 이를 포함하는 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 3은 맥스(MAX)를 도시한 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도 4는 맥스(MAX)의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 5는 산화막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 막신 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 라만 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- 도 7은 막신 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 자외선-가시광선 흡광도 스펙트럼(UV-vis absorption spectra)을 도시한 그래프이다.
- 도 8은 막신(MXene)을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이고, 도 9는 실시예 1-1에 따른 산화막신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이며, 도 10은 실시예 1-2에 따른 산화막신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이고, 도 11은 실시예 1-3에 따른 산화막신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- 도 12는 막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 13은 실시예 1-1에 따른 산화막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이며, 도 14는 실시예 1-2에 따른 산화막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 실시예 1-3에 따른 산화막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 16은 막신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 17은 막신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 자외광 전자 분광법(UPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- 또 18은 막신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 전류-전압(I-V) 특성을 도시한 그래프이다.
- 도 19는 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자의 주사전자현미경(SEM) 및 PL 매핑 이미지이고, 도 20은 본

발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 주사전자현미경(SEM) 및 PL 매핑 이미지이다.

도 21은 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 22는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 23은 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 시간 분해 PL 스펙트럼 붕괴 곡선(time-resolved PL spectra decay curves)을 도시한 그래프이다.

도 24는 비교예 1에 따라 제작된 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 그래프이고, 도 25는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 그래프이며, 도 26은 외부양자효율 및 계산된 단락전류밀도를 도시한 그래프이고, 도 27은 전력 출력 특성을 도시한 그래프이며, 도 28은 광전압 특성을 도시한 그래프이고, 도 29는 광전류 특성을 도시한 그래프이다.

도 30은 5 wt%의 산화매신을 사용하는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 31은 15 wt%의 산화매신을 사용하는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

도 32는 비교예 1에 따른 광전소자의 켈빈 프로브 힘 현미경(KPFM) 측정, 전위 및 전계 분포 매핑을 도시한 이미지 및 그래프이고, 도 33은 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 켈빈 프로브 힘 현미경(KPFM) 측정, 전위 및 전계 분포 매핑을 도시한 이미지 및 그래프이다.

도 34는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자를 포함하는 태양 전지 미니 모듈을 도시한 이미지이다.

도 35는 도 34에 따른 태양 전지 미니 모듈의 광전류-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 36은 1000시간 동안 습열(85 °C/85 % 상대 습도)과 일정한 1 태양 조명하에서의 장기 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프이며, 도 37은 단락전류밀도를 도시한 그래프이고, 도 38은 개방 전압을 도시한 그래프이며, 도 39는 충전인자를 도시한 그래프이고, 도 40은 에너지 변환 효율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0044] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0045] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0046] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0047] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0048] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술

분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

- [0049] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0051] 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막은 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함한다.
- [0052] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0053] [화학식 1]
- [0054] $A_aM_bX_c$
- [0055] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3b=c$ 이다)
- [0056] A는 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_2$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0057] M' 는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0058] X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , PF_6^- , 및 BF_4^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다. 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0061] 페로브스카이트 화합물이 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 경우, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물과 같이 후막으로의 제조가 용이하고 재현성이 높다. 또한, 무기금속할라이드의 페로브스카이트 화합물의 경우, 유기물을 사용하지 않기 때문에 유기 하이브리드 페로브스카이트에 비해 내구성 및 안정성이 더 높다는 장점이 있다.
- [0062] 페로브스카이트 화합물은 나노결정입자(nanocrystal particle)일 수 있다.
- [0063] 페로브스카이트 나노결정입자는 페로브스카이트 나노결정입자 표면 상에 페로브스카이트 나노결정입자의 표면을 둘러싸도록 형성된 유기 리간드를 더 포함할 수 있다.
- [0064] 유기 리간드는 알킬 할라이드(alkyl halide)를 포함할 수 있고, 상기 알킬 할라이드는 알킬(alkyl)-G의 구조일 수 있다. 여기서, G에 해당하는 할로젠(Halogen) 원소는 F, Cl, Br 또는 I를 포함할 수 있다.
- [0065] 또한, 알킬(alkyl) 구조는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 와 같은 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine)(ex. hexadecyl amine, 9-octadecenylamine, 1-amino-9-

octadecene($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0066] 산화맥신은, 하기 화학식 2로 표시되는 맥신을 포함하는 코어 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 셀을 포함할 수 있다.
- [0067] [화학식 2]
- [0068] $M_{n+1}X_nTx$
- [0069] [화학식 3]
- [0070] MO_m
- [0071] (상기 화학식 2 및 3에서, 상기 M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 X는 탄소 및 질소 중에서 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 Tx는 알콕사이드(alkoxide), 알킬(alkyl), 카르복실레이트(carboxylate), 할라이드(halide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드라이드(hydride), 옥사이드(oxide), 서브옥사이드(sub-oxide), 나이트라이드(nitride), 서브나이트라이드(sub-nitride), 설파이드(sulfide), 설포네이트(sulfonate), 티올(thiol) 중 적어도 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이며, 상기 m은 1 내지 4이다.)
- [0072] m은 1 내지 4이나, 바람직하게는, m은 1 내지 3.5일 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 산화맥신의 코어는 Ti_3C_2Tx 일 수 있고, 셀은 티타늄 산화물(TiO_2)일 수 있다.
- [0074] 맥신(MXene)은 M층, A층 및 X층으로 이루어진 3차원 결정구조를 가진 MAX에서 얻어진 2차원 물질로, 여기서 M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, A는 Al, S, Si, Ga, Ge, In, P, Pb, Sn, Pb, As, Bi, Sb 중 적어도 어느 하나를 포함하고, X는 탄소 또는 질소이다. 이와 같은 맥신은 세라믹 특성의 MX 또는 M과는 다른 금속원소인 A가 조합된 결정질로 전기전도성, 내산화성 및 기계가공성 등의 물성이 우수하다.
- [0075] 맥신(MXene)은 맥신을 강산을 이용하여 박리하여 얻을 수 있는 2차원 물질로, 맥신은 그래핀과 같은 유사한 전기전도성과 강도를 가지는 2차원의 판상 구조를 가지나, 강산 조건에서 박리된 맥신의 표면에 -O-, -OH 또는 -F 등의 관능기가 M에 결합된 형태로 얻어진다.
- [0076] 본 발명의 실시예에 따른 산화맥신 복합막은 금속 산화물을 포함하는 코어-셀 구조를 가짐으로써, 금속 산화물이 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 엑시톤을 분리되어 생성된 전자를 받는 전자전달체 역할을 하여 전자 수송층의 역할을 할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산화맥신 복합막은 맥신을 포함하는 코어-셀 구조를 가짐으로써, 맥신이 분리된 전자가 잘 이동 될 수 있도록 하여 효과적인 전하 수송층의 역할을 할 수 있다.
- [0078] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 산화맥신 복합막은 페로브스카이트 광전소자에 사용 시, 페로브스카이트 광활성층과 산화맥신 복합막의 계면에서 전하 분리가 효율적으로 일어나 높은 광전변환효율을 나타낼 수 있다.
- [0079] 만약, 다공성 티타늄 산화물(TiO_2)을 전극으로 사용하는 경우, 다공성 티타늄 산화물(TiO_2)은 전도도가 매우 낮고 나노 입자 간의 접촉(contact) 저항이 매우 높아 효과적으로 전자를 전달하지 못하는 단점이 있기에, 티타늄 산화물(TiO_2)의 전도도를 향상시키기 위해 도체인 맥신을 혼합하여 사용함으로써, 전도도를 향상시킬 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 도체인 맥신이 페로브스카이트 광활성층(과 직접 맞닿아 있기 때문에 전하가 재결합되는 문제가 발생된다.
- [0080] 반면에, 본 발명의 실시예에 따른 산화맥신 복합막은 코어로 도체인 맥신 포함하고, 셀로 금속 산화물을 포함하는 산화맥신의 코어-셀 구조는 금속 산화물 셀이 페로브스카이트 광활성층과 직접 맞닿아 있어 효과적으로 엑시톤 분리가 가능하고, 분리된 전하는 맥신(금속 카바이드, 금속 질화물 포함) 코어로 이동되어 효과적으로 전하가 수송될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 실시예에 따른 산화맥신 복합막의 일함수(Work function)는 산화맥신의 코어 및 셀의 조성비에 따라 조절될 수 있다.

- [0082] 구체적으로, 산화막신의 일함수는 막신의 산화 정도에 비례하게 되는데, 산화막신은 막신 표면(셀)에 존재하는 금속 산화물의 셀과, 막신 중심(코어)에 존재하는 금속 카바이드(및/또는 금속질화물 포함)의 조성비에 비례할 수 있다.
- [0083] 보다 구체적으로, 산화막신은 막신의 산화 정도에 따라 일함수가 제어될 수 있고, 막신의 산화 정도는 산화 반응 정도에 따라 제어될 수 있으며, 막신의 산화 정도는 산화 방법 및 산화 반응 정도에 따라 제어되고 금속 카바이드(및/또는 금속질화물 포함) 계열의 막신에서 금속이 산화될 수 있는 모든 반응이 가능하다. 예를 들어, 알칼리 용액을 이용하여, 막신을 산화 시키는 경우에는 pH, 산화 반응 온도, 산화 반응 시간, 산화 반응 압력 등 다양한 공정변수에 따라 산화 정도가 달라질 수 있다.
- [0084] 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막에 포함되는 코어와 셀의 조성비(예; 질량비)는 99:1 내지 1:99일 수 있으며, 바람직하게는, 90:10 내지 30:70 이다. 질량비가 99:1 미만일 경우, 셀이 매우 얇아서 셀의 효과(예; 전하전달층의 기능)가 미비한 단점이 있고, 질량비가 1:99 초과인 경우, 코어가 너무 얇아 코어의 효과(예; 전하전달 기능)가 미비한 단점이 있다.
- [0085] 또한, 산화막신은 금속 산화물 셀과 막신(예; 금속카바이드 및 금속질화물 중 적어도 어느 하나를 포함) 코어로 구성되어 있으므로, 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막의 일함수는 금속 산화물(셀)에 의해 조절될 수 있다. 금속 산화물은 크게 n-형(n-type) 전자 전달체와 p-형(p-type) 정공 전도체로 나뉘 수 있으며, 예를 들어, n-형(n-type) 금속 산화물은 TiO_x , ZnO_x , SnO_x , TaO_x 등을 포함할 수 있고, p-형(p-type) 금속 산화물은 MoO_x , Vox , WO_x 등을 포함할 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막은 셀로 사용되는 금속 산화물의 종류에 따라 일함수가 조절되어, 전자 전달체 또는 홀 전도체로 모두 사용이 가능하다.
- [0087] 예를 들어, 태양전지에서, 페로브스카이트 광활성층의 CBM (conduction band minimum) 에너지 준위보다 낮은 CBM을 갖는 TiO_x , ZnO_x , SnO_x , TaO_x 등의 n-형(n-type) 금속 산화물 셀을 갖는 산화막신의 경우, 산화막신은 전자 전달체로 사용이 가능하고, 페로브스카이트 광활성층의 VBM(valence band maximum) 에너지 준위보다 높은 VBM을 갖는 MoO_x , Vox , WO_x 등의 p-형(p-type) 금속 산화물 셀을 갖는 산화막신의 경우, 정공 전도체로 사용될 수 있다.
- [0088] 또한, 산화막신 자체의 일함수는 막신(예; 금속카바이드 및 금속질화물 중 적어도 어느 하나를 포함) 전도체 코어의 일함수와 반도체 금속 산화물 셀의 조성비에 따라 조절되기에, n-형(n-type) 금속 산화물 또는 p-형(p-type) 금속 산화물 셀을 선택적으로 사용하여 제어할 수 있다. 따라서, n-형(n-type) 금속 산화물의 경우, 코어의 일함수를 감소시키는 역할을 하고 이와 반대로 p-형(p-type) 금속 산화물의 경우 일함수를 증가시키는 역할을 할 수 있다.
- [0089] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막의 일함수는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비에 따라 조절될 수 있다.
- [0090] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막에 포함되는 산화막신 및 페로브스카이트 화합물의 조성비를 조절하여 농도 구배 또는 일함수 구배(work function gradient structure)를 가질 수 있다.
- [0091] 본 발명의 실시예에 따른 산화막신 복합막에 포함되는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비(예; 질량비)는 0.0001 내지 100 일 수 있고, 바람직하게는, 0.001 내지 10 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 일 수 있다. 조성비(예; 질량비)가 0.0001 미만이면 산화막신의 질량비가 매우 낮아 효과가 미비한 문제가 있고, 100 을 초과하면 바인더인 페로브스카이트 화합물의 양이 적어 산화막신 복합막(산화막신 복합층)이 페로브스카이트 광활성층으로부터 박리되는 문제가 있다.
- [0092] 예를 들어, 산화막신 복합막에 포함되는 산화막신은 1 wt% 내지 20 wt% 포함될 수 있고, 페로브스카이트 화합물은 18 wt% 내지 21 wt%가 포함될 수 있어, 산화막신 복합막에 포함되는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비(예; 질량비)는 1/20 내지 1 일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신의 농도에 따라 내구성 및 효율이 조절될 수 있다.
- [0094] 산화막신의 농도는 0.01 wt% 내지 99 wt%일 수 있고, 산화막신의 농도가 0.01 wt% 미만이면 농도가 매우 낮아 효과가 미비한 문제가 있고, 99 wt%를 초과하면 균일한 분산이 어렵고, 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터

박리가 일어나는 문제가 있다.

- [0095] 산화막인 복합막은 페로브스카이트 화합물 및 산화막인(OMXene)이 혼합되고 페로브스카이트 화합물 및 산화막인(OMXene)의 조성비에 따라서 일함수의 제어됨으로써, 효율적으로 엑시톤(전자-정공쌍)을 자유전하로 분리하고 전하이동을 가능하게 하며, 공핍층을 넓게 형성하는 동시에 산화막인이 페로브스카이트 광활성층으로부터 쉽게 박리되는 것을 막아주는 바인더 역할을 할 수 있다.
- [0096] 종래에는 페로브스카이트 광전소자에서 전자 수송 특성을 향상시키기 위해 막인 박막을 사용하였으나, 막인은 도체로 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 전자와 홀이 재결합 할 수 있는 사이트를 제공하거나, 선택적으로 역방향으로 이동하는 전하를 막을 수 없어, 광전소자의 효율이 저하되는 문제가 있다.
- [0097] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 산화막인 복합막은 반도체 전하 전달층과 전도성 금속카바이드 (및/또는 금속 질화물 포함)층을 모두 갖는 반도체로, 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터 효과적으로 엑시톤을 분리시킬 수 있고, 선택적으로 역방향으로 이동하는 전하 막음(blocking)는 동시에 전하 수송능을 향상시킬 수 있다.
- [0098] 산화막인 복합막의 전도도는 10^{-6} S/cm 내지 10^5 S/cm 일수 있고, 산화막인 복합막의 전도도가 10^{-6} S/cm 미만이면 효과적으로 전하를 수송하지 못하는 문제가 있고, 10^5 S/cm 를 초과하면 도체의 비슷한 특성을 가져 전하의 재결합을 효과적으로 막지 못하는 문제가 있다.
- [0099] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산화막인 복합막은 페로브스카이트 광활성층의 표면에 형성되어, 페로브스카이트 광활성층을 보호함으로써 내구성 및 열안정성이 향상될 수 있다.
- [0100] 보다 구체적으로, 산화막인은 2차원 다층 판상 구조(two dimensional layered structure) 가져, 산소, 수분, 및 열에 대한 내구성이 우수하고, 페로브스카이트 광활성층을 보호할 수 있다.
- [0101] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 산화막인 복합막은 페로브스카이트 광전소자에 포함될 수 있다.
- [0102] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층 및 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 형성되는 제2 전극 및 페로브스카이트 광활성과 제1 전극의 계면 및 페로브스카이트 광활성층과 제2 전극의 계면 중 적어도 어느 하나에 형성되고, 본 발명의 실시예에 따른 산화막인 복합막을 포함하는 산화 복합층을 포함할 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 산화막인 복합층/페로브스카이트 광활성층, 페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층 또는 산화막인 복합층/페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층의 구조를 가질 수 있고, 바람직하게는, 페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층 구조를 가질 수 있다.
- [0104] 산화막인 복합층/페로브스카이트 광활성층, 페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층 또는 산화막인 복합층/페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층의 구조는 산화막인 복합층이 페로브스카이트 광활성층의 어떠한 면에 접촉되도록 형성되는지 위치만 상이할 뿐, 페로브스카이트 광활성층과 산화막인 복합층 계면의 특성 및 산화막인 복합층의 특성은 동일할 수 있다.
- [0105] 이하에서는, 도 1을 참조하면, 페로브스카이트 광활성층/산화막인 복합층 구조를 갖는 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자에 대해 설명하기로 한다.
- [0107] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- [0108] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극(110), 제1 전극(110) 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층(130), 페로브스카이트 광활성층(130) 상에 형성되는 산화막인 복합층(140) 및 산화막인 복합층(140) 상에 형성되는 제2 전극(160)을 포함한다.
- [0109] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막인과 페로브스카이트 화합물을 포함하는 산화막인 복합층(140)을 사용하여 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층(130)과 전자 수송층(140) 계면에서의 전자 추출 효율을 향상시키는 동시에 페로브스카이트 광활성층(130)을 보호할 수 있는 고 효율 및 고내구성 구현이 가능한 고내구성 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [0110] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층(140)이 막신을 포함하는 코어 및 금속 산화물을 포함하는 셸 구조를 가짐으로써 페로브스카이트 광활성층과 산화막신 복합층의 계면에서 전하 분리가 효율적으로 일어나 높은 광전변환효율을 나타낼 있다.
- [0111] 또한, 종래의 사용되는 패시베이션 기술은 수분 또는 열 등으로부터 페로브스카이트 광활성층(130)을 단순히 보호하는 수동적인 기능을 가지며 전하 분리 및 전달을 방해하여 소자의 효율을 저하시키는 단점이 있으나, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자에 사용되는 산화막신 복합층(140)에 의한 패시베이션 기술은 수분 또는 열 등으로부터 페로브스카이트 광활성층(130)을 보호하는 수동적인 기능뿐만 아니라 페로브스카이트 광활성/산화막신 복합층 계면에서 전하 분리 기능 및 분리된 전하를 전달시키는 전달 기능까지 가짐으로써, 소자의 내구성 및 효율을 동시에 향상시키는 시너지 효과를 가질 수 있다.
- [0112] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 기관 상에 형성되는 제1 전극(110)을 포함한다.
- [0113] 기관(미도시)은 유리(glass), 석영(quartz), 실리콘(silicon) 및 플라스틱(plastic) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 플라스틱 기관은 플렉서블(flexible) 또는 벤더블(bendable)일 수 있다.
- [0114] 제1 전극(110)은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO, Indium Tin Oxide), 인듐아연산화물(IZO, Indium Zinc Oxide), 알루미늄아연산화물(AZO, Aluminum Zinc Oxide), 불소산화주석(FTO, Fluorine Tin Oxide), 탄소나노튜브(CNT, Carbon Nano Tube), 그래핀(graphene) 및 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0115] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극(110)과 페로브스카이트 광활성층(130)층 사이에 정공 수송층(120)을 더 포함할 수 있다.
- [0116] 제1 전극(110) 상에 형성되는 정공 수송층(120)은 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 정공이 제1 전극(110)으로 원활하게 이동되도록 하고, 압전류를 감소시킬 수 있다.
- [0117] 정공 수송층(120)은 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계 물질 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0118] 일례로, 정공 수송층(120)은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT (poly(3-octyl thiophene)), POT (poly(octyl thiophene)), P3DT (poly(3-decyl thiophene)), P3DDT (poly(3-dodecyl thiophene)), PPV (poly(p-phenylene vinylene)), TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine)), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22',7,77'-tetrakis (N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoOx, VOx, NiOx, CuOx, PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), Si-PCPDTBT (poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTPD (poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine)), F8BT (poly(9,9'-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole)), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenylamine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), PFI(perfluorinated ionomer)와 혼합된 PEDOT:PSS비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α -NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페

닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [0119] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극(110) 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광활성층(130)을 포함한다.
- [0120] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0121] [화학식 1]
- [0122] $A_aM_bX_c$
- [0123] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2b=c$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3b=c$ 이다)
- [0124] A는 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH₃), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로젠기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH₃) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0125] M'는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0126] X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , PF_6^- , 및 BF_4^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0127] 구체적으로, 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0128] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다. 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0129] 페로브스카이트 화합물이 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 경우, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물과 같이 후막으로의 제조가 용이하고 재현성이 높다. 또한, 무기금속할라이드의 페로브스카이트 화합물의 경우, 유기물을 사용하지 않기 때문에 유기 하이브리드 페로브스카이트에 비해 내구성 및 안정성이 더 높다는 장점이 있다.
- [0130] 페로브스카이트 화합물은 나노결정입자(nanocrystal particle)일 수 있다.
- [0131] 페로브스카이트 나노결정입자는 페로브스카이트 나노결정입자 표면 상에 페로브스카이트 나노결정입자의 표면을 둘러싸도록 형성된 유기 리간드를 더 포함할 수 있다.
- [0132] 유기 리간드는 알킬 할라이드(alkyl halide)를 포함할 수 있고, 상기 알킬 할라이드는 알킬(alkyl)-G의 구조일 수 있다. 여기서, G에 해당하는 할로젠(Halogen) 원소는 F, Cl, Br 또는 I를 포함할 수 있다.
- [0133] 또한, 알킬(alkyl) 구조는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 와 같은 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine)(ex. hexadecyl amine, 9-octadecenylamine, 1-amino-9-octadecene($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0134] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층(130) 상에 형성되는 산화막신 복합층(140)을 포함한다.
- [0135] 산화막신 복합층(140)은 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함한다.
- [0136] 산화막신 복합층(140)은 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)이 혼합되고 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)의 조성비에 따라서 일함수의 제어됨으로써, 효율적으로 엑시톤(전자-정공쌍)을 자유전하로 분리

하고 전하이동을 가능하게 하며, 공핍층을 넓게 형성하는 동시에 산화막신이 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터 쉽게 박리되는 것을 막아주는 바인더 역할을 할 수 있다.

[0137] 산화막신 복합층(140)에 포함되는 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 광활성층(130)에 포함되는 페로브스카이트 화합물과 동일하거나 상이할 수 있으나, 바람직하게는, 광활성층(130)에 포함되는 페로브스카이트 화합물과 동일한 페로브스카이트 화합물이 사용될 수 있다.

[0138] 페로브스카이트 광전소자, 특히 태양전지의 경우, 페로브스카이트 광활성층(130)의 밴드갭이 1.6 eV 내지 1.0 eV 정도의 값을 가져야 단일접합 태양전지의 효율을 극대화시킬 수 있다.

[0139] 따라서, 페로브스카이트 광활성층(130)의 밴드갭이 충분히 작을 경우, 페로브스카이트 광활성층(130)의 밴드갭에 영향을 주지 않는 페로브스카이트 화합물 및 산화막신(OMXene)을 포함하는 산화막신 복합층(140)을 페로브스카이트 광활성층(130) 상에 형성하는 것이 바람직하다.

[0140] 또한, 광전소자의 장기 내구성을 위해서는, 이온 마이그레이션(ion migration)에 의한 할라이드 뭉침(halide segregation)등의 조성 불균일 현상을 일으킬 수 있는 양이온 혼합(cation mixing) 및 할라이드 혼합(halide mixing)된 페로브스카이트 광활성층(130)의 사용을 피할 수 있는 단일 조성의 페로브스카이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 산화막신 복합층(140)에 포함되는 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 광활성층(130)과 동일 조성의 페로브스카이트 화합물을 이용하여 복합층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0141] 그러나, 이에 제한되지 않고, 페로브스카이트 광활성층(130)과 다른 조성을 가진 페로브스카이트 화합물을 이용하여 산화막신 복합층(140)을 형성하는 것도 가능하다. 예를 들어, 페로브스카이트 화합물의 조성 제어를 통해 효과적인 전하 블록(charge block) 및 선택적인 전하 이동을 가능하게 하거나, 페로브스카이트 화합물의 차원 제어(2차원, 1차원, 0차원 페로브스카이트)를 통해 개방전압 상승 및 효과적인 전하 분리 등을 가능하게 하여 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0142] 이와 반대로, 발광소자(LED)의 경우, 양자 우물 구조의 에너지 배리어(barrier)를 형성하여 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 엑시톤의 분리를 억제할 수도 있다.

[0143] 산화막신 복합층(140)은 페로브스카이트 광활성층(130)의 공핍(depletion) 영역을 제어할 수 있다.

[0144] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층(140)을 포함함으로써, 페로브스카이트 광활성층(130)의 공핍(depletion) 영역을 확대하여 전하 추출 성능을 향상시킬 수 있다.

[0145] 보다 구체적으로, 산화막신 복합층(140)은 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 엑시톤이 페로브스카이트 광활성층/산화막신 복합층 계면에서 엑시톤 분리가 일어날 수 있게 추가적인 전위 생성(potential build-up)을 함으로, 효과적인 엑시톤 분리 및 전하 이동이 가능한 공핍층 영역을 넓힐 수 있다.

[0146] 종래에는 페로브스카이트 광전소자에서 전자 수송 특성을 향상시키기 위해 막신 박막을 사용하였으나, 막신은 도체로 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 전자와 홀이 재결합 할 수 있는 사이트를 제공하거나, 선택적으로 역방향으로 이동하는 전하를 막을 수 없어, 광전소자의 효율이 저하되는 문제가 있다.

[0147] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자에 사용되는 산화막신 복합층(140)은 반도체 전하 전달층과 전도성 금속카바이드 (및/또는 금속질화물 포함)층을 모두 갖는 반도체로, 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터 효과적으로 엑시톤을 분리시킬 수 있고, 선택적으로 역방향으로 이동하는 전하 막음(blocking)는 동시에 전하 수송능을 향상시킬 수 있다.

[0148] 산화막신 복합층(140)의 전도도는 10^{-6} S/cm 내지 10^5 S/cm 일수 있고, 산화막신 복합층(140)의 전도도가 10^{-6} S/cm 미만이면 효과적으로 전하를 수송하지 못하는 문제가 있고, 10^5 S/cm 를 초과하면 도체의 비슷한 특성을 가져 전하의 재결합을 효과적으로 막지 못하는 문제가 있다.

[0149] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 산화막신은, 하기 화학식 2로 표시되는 막신을 포함하는 코어 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 셸을 포함할 수 있다.

[0150] [화학식 2]

[0151] $M_{n+1}X_nTx$

[0152] [화학식 3]

- [0153] MO_m
- [0154] (상기 화학식 2 및 3에서, 상기 M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 X는 탄소 및 질소 중에서 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 Tx는 알콕사이드(alkoxide), 알킬(alkyl), 카르복실레이트(carboxylate), 할라이드(halide), 하이드록사이드(hydroxide), 하이드라이드(hydride), 옥사이드(oxide), 서브옥사이드(sub-oxide), 나이트라이드(nitride), 서브나이트라이드(sub-nitride), 설파이드(sulfide), 설포네이트(sulfonate), 티올(thiol) 중 적어도 어느 하나이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이며, 상기 m은 1 내지 4이다.)
- [0155] m은 1 내지 4이나, 바람직하게는, m은 1 내지 3.5일 수 있다.
- [0156] 바람직하게는, 산화막신의 코어는 Ti_3C_2Tx 일 수 있고, 셸은 티타늄 산화물(TiO_2)일 수 있다.
- [0157] 맥신(MXene)은 M층, A층 및 X층으로 이루어진 3차원 결정구조를 가진 MAX에서 얻어진 2차원 물질로, 여기서 M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족 및 7족 원소 중 적어도 어느 하나를 포함하고, A는 Al, S, Si, Ga, Ge, In, P, Pb, Sn, Pb, As, Bi, Sb 중 적어도 어느 하나를 포함하고, X는 탄소 또는 질소이다. 이와 같은 맥신은 세라믹 특성의 MX 또는 M과는 다른 금속원소인 A가 조합된 결정질로 전기전도성, 내산화성 및 기계가공성 등의 물성이 우수하다.
- [0158] 맥신(MXene)은 맥신을 강산을 이용하여 박리하여 얻을 수 있는 2차원 물질로, 맥신은 그래핀과 같은 유사한 전기전도성과 강도를 가지는 2차원의 판상 구조를 가지나, 강산 조건에서 박리된 맥신의 표면에 $-O-$, $-OH$ 또는 $-F$ 등의 관능기가 M에 결합된 형태로 얻어진다.
- [0159] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화맥신 복합층(140)이 금속 산화물을 포함하는 코어-셸 구조를 가짐으로써, 금속 산화물이 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 엑시톤을 분리되어 생성된 전자를 받는 전자전달체 역할을 하여 전자 수송층의 역할을 할 수 있다.
- [0160] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화맥신 복합층(140)이 맥신을 포함하는 코어-셸 구조를 가짐으로써, 맥신이 분리된 전자가 잘 이동 될 수 있도록 하여 효과적인 전하 수송층의 역할을 할 수 있다.
- [0161] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층(130)과 산화맥신 복합층(140)의 계면에서 전하 분리가 효율적으로 일어나 높은 광전변환효율을 나타낼 수 있다.
- [0162] 만약, 다공성 티타늄 산화물(TiO_2)을 전극으로 사용하는 경우, 다공성 티타늄 산화물(TiO_2)은 전도도가 매우 낮고 나노 입자 간의 접촉(contact) 저항이 매우 높아 효과적으로 전자를 전달하지 못하는 단점이 있기에, 티타늄 산화물(TiO_2)의 전도도를 향상시키기 위해 도체인 맥신을 혼합하여 사용함으로써, 전도도를 향상시킬 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 도체인 맥신이 페로브스카이트 광활성층(130)과 직접 맞닿아 있기 때문에 전하가 재결합되는 문제가 발생된다.
- [0163] 반면에, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 코어로 도체인 맥신 포함하고, 셸로 금속 산화물을 포함하는 산화맥신의 코어-셸 구조는 금속 산화물 셸이 페로브스카이트 광활성층(130)과 직접 맞닿아 있어 효과적으로 엑시톤 분리가 가능하고, 분리된 전하는 맥신(금속 카바이드, 금속 질화물 포함) 코어로 이동되어 효과적으로 전하가 수송될 수 있다.
- [0164] 산화맥신 복합층(140)의 일함수(Work function)는 산화맥신의 코어 및 셸의 조성비에 따라 조절될 수 있다.
- [0165] 구체적으로, 산화맥신의 일함수는 맥신의 산화 정도에 비례하게 되는데, 산화맥신은 맥신 표면(셸)에 존재하는 금속 산화물의 셸과, 맥신 중심(코어)에 존재하는 금속 카바이드(및/또는 금속질화물 포함)의 조성비에 비례할 수 있다.
- [0166] 보다 구체적으로, 산화맥신은 맥신의 산화 정도에 따라 일함수가 제어될 수 있고, 맥신의 산화 정도는 산화 반응 정도에 따라 제어될 수 있으며, 맥신의 산화 정도는 산화 방법 및 산화 반응 정도에 따라 제어되고 금속 카바이드(및/또는 금속질화물 포함) 계열의 맥신에서 금속이 산화될 수 있는 모든 반응이 가능하다. 예를 들어, 알칼리 용액을 이용하여, 맥신을 산화 시키는 경우에는 pH, 산화 반응 온도, 산화 반응 시간, 산화 반응 압력 등 다양한 공정변수에 따라 산화 정도가 달라질 수 있다.
- [0167] 산화맥신 복합층(140)에 포함되는 코어와 셸의 조성비(예; 질량비)는 99:1 내지 1:99일 수 있으며, 바람직하게

는, 90:10 내지 30:70 이다. 질량비가 99:1 미만일 경우, 셀이 매우 얇아서 셀의 효과(예; 전하전달층의 기능)가 미비한 단점이 있고, 질량비가 1:99 초과인 경우, 코어가 너무 얇아 코어의 효과(예; 전하전달 기능)가 미비한 단점이 있다.

[0168] 또한, 산화막신은 금속 산화물 셀과 맥신(예; 금속카바이드 및 금속질화물 중 적어도 어느 하나를 포함) 코어로 구성되어 있으므로, 산화막신 복합층(140)의 일함수는 금속 산화물(셀)에 의해 조절될 수 있다. 금속 산화물은 크게 n-형(n-type) 전자 전달체와 p-형(p-type) 정공 전도체로 나뉘 수 있으며, 예를 들어, n-형(n-type) 금속 산화물은 TiO_x , ZnO_x , SnO_x , TaO_x 등을 포함할 수 있고, p-형(p-type) 금속 산화물은 MoO_x , VO_x , WO_x 등을 포함할 수 있다.

[0169] 따라서, 산화막신 복합층(140)은 셀로 사용되는 금속 산화물의 종류에 따라 일함수가 조절되어, 전자 전달체 또는 홀 전도체로 모두 사용이 가능하다.

[0170] 예를 들어, 태양전지에서, 페로브스카이트 광활성층(130)의 CBM (conduction band minimum) 에너지 준위보다 낮은 CBM을 갖는 TiO_x , ZnO_x , SnO_x , TaO_x 등의 n-형(n-type) 금속 산화물 셀을 갖는 산화막신의 경우, 산화막신은 전자 전달체로 사용이 가능하고, 페로브스카이트 광활성층(130)의 VBM(valence band maximum) 에너지 준위보다 높은 VBM을 갖는 MoO_x , VO_x , WO_x 등의 p-형(p-type) 금속 산화물 셀을 갖는 산화막신의 경우, 정공 전도체로 사용될 수 있다.

[0171] 또한, 산화막신 자체의 일함수는 맥신(예; 금속카바이드 및 금속질화물 중 적어도 어느 하나를 포함) 전도체 코어의 일함수와 반도체 금속 산화물 셀의 조성비에 따라 조절되기에, n-형(n-type) 금속 산화물 또는 p-형(p-type) 금속 산화물 셀을 선택적으로 사용하여 제어할 수 있다. 따라서, n-형(n-type) 금속 산화물의 경우, 코어의 일함수를 감소시키는 역할을 하고 이와 반대로 p-형(p-type) 금속 산화물의 경우 일함수를 증가시키는 역할을 할 수 있다.

[0172] 또한, 산화막신 복합층(140)의 일함수는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비에 따라 조절될 수 있다.

[0173] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층(140)에 포함되는 산화막신 및 페로브스카이트 화합물의 조성비를 조절하여 농도 구배 또는 일함수 구배(work function gradient structure)를 가질 수 있다.

[0174] 산화막신 복합층(140)에 포함되는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비(예; 질량비)는 0.0001 내지 100 일 수 있고, 바람직하게는, 0.001 내지 10 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 일 수 있다. 조성비(예; 질량비)가 0.0001 미만이면 산화막신의 질량비가 매우 낮아 효과가 미비한 문제가 있고, 100 을 초과하면 바인더인 페로브스카이트 화합물의 양이 적어 산화막신 복합층(140)이 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터 박리되는 문제가 있다.

[0175] 예를 들어, 산화막신 복합층(140)에 포함되는 산화막신은 1 wt% 내지 20 wt% 포함될 수 있고, 페로브스카이트 화합물은 18 wt% 내지 21 wt%가 포함될 수 있어, 산화막신 복합층(140)에 포함되는 산화막신과 페로브스카이트 화합물의 조성비(예; 질량비)는 1/20 내지 1 일 수 있다.

[0176] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층(130)의 표면에 산화막신 복합층(140)을 형성함으로써, 페로브스카이트 광활성층(130)의 보호하여 내구성 및 열안정성이 향상될 수 있다.

[0177] 보다 구체적으로, 산화막신은 2차원 다층 판상 구조(two dimensional layered structure) 가져, 산소, 수분, 및 열에 대한 내구성이 우수하고, 페로브스카이트 광활성층(130)을 보호할 수 있다.

[0178] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신의 농도에 따라 내구성 및 효율이 조절될 수 있다.

[0179] 산화막신의 농도는 0.01 wt% 내지 99 wt%일 수 있고, 산화막신의 농도가 0.01 wt% 미만이면 농도가 매우 낮아 효과가 미비한 문제가 있고, 99 wt%를 초과하면 균일한 분산이 어렵고, 페로브스카이트 광활성층(130)으로부터 박리가 일어나는 문제가 있다.

[0180] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층(140)과 제2 전극(160) 사이에 전자 수송층(150)을 더 포함할 수 있다.

[0181] 전자 수송층(150)은 페로브스카이트 광활성층(130)에서 생성된 전자가 제2 전극(160)으로 용이하게 전달되도록

할 수 있다.

- [0182] 전자 수송층(150)은 CPTA, C60, C70, C71, C76, C78, C80, C82, C84, C92 PC60BM, PC61BM, PC71BM, ICBA, BCP, PC70BM, IC70BA, PC84BM, 인텐 C60, 인텐 C70, 엔도히드럴 풀러렌, 페틸렌, PTCDA, PTCBI, BCP(bathocuproine), Bphen(4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TppPyPB 및 DPPS 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0183] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 전자 수송층(150) 및 제2 전극(160) 사이에 차단층(block layer)(미도시)을 더 포함할 수 있다.
- [0184] 차단층(block layer)은 정공의 이동을 저지하는 역할을 수행하는 동시에 전기적인 단락(short)을 막기 위한 보호막 역할을 수행할 수 있다.
- [0185] 차단층(block layer)은 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(BCP), LiF, Alq₃, Gaq₃, Inq₃, Znq₂, Zn(BTZ)₂ 및 BeBq₂ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층(140) 상에 형성되는 제2 전극(160)을 포함한다.
- [0187] 제2 전극(160)은 전기적 특성이 우수한 전도성 물질로 형성될 수 있다. 제2 전극(160)은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO), 알루미늄아연산화물(AZO), 불소산화주석(FTO), 탄소나노튜브(CNT) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0189] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0190] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자와 동일한 구성 요소를 포함할 수 있고, 동일한 구성 요소에 대해서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0191] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0192] 제1 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0193] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0194] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0195] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(S120)를 진행할 수 있다.
- [0196] 정공 전달층은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0197] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0198] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0199] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 제1 전극 상에 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계(S130)를 진행한다.
- [0200] 페로브스카이트 용액은 페로브스카이트 화합물 및 용매를 포함할 수 있다.

- [0201] 페로브스카이트 용액은 페로브스카이트 화합물 및 용매가 1 : 99 내지 50 : 50의 부피비를 갖도록 포함할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 화합물 및 용매는 용매가 1 : 99 내지 50 : 50의 부피비를 가질 수 있다.
- [0202] 페로브스카이트 화합물 및 용매가 전술한 부피비(조성비)를 가질 경우, 페로브스카이트 화합물의 용해도에 따라 페로브스카이트막의 두께 및 결정 입자 크기의 성장 속도를 제어할 수 있다.
- [0203] 용매는 특별히 제한되지 않고, 페로브스카이트 화합물을 녹일 수 있는 비양자성 용매(Aprotic Solvents)를 포함하는 모든 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 용매는 비양자성 용매에 물을 포함하는 양자성 용매, 유기 용매 등을 혼합한 용매 등 제한되지 않는다.
- [0204] 용매는 2종 이상의 물질이 혼합된 혼합용매일 수 있다.
- [0205] 페로브스카이트 용액의 용매가 단일 용매일 경우, 용매의 증발이 한번에 일어나 결정 성장을 제어하기가 어렵지만, 혼합용매일 경우, 용매의 끓는 점에 따라서 증발 속도를 제어할 수 있기 때문에 결정 입자(grain)의 크기(size)를 성장시킬 수 있다.
- [0206] 또한, 혼합용매의 조성비를 조절함으로써 추후 형성될 페로브스카이트 광활성층의 페로브스카이트 결정 입자의 크기를 제어할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 광활성층의 페로브스카이트 결정 입자의 크기 제어를 통해 큰 결정 입자 크기를 갖는 페로브스카이트 광활성층을 제조할 수 있다.
- [0207] 혼합용매는 특별히 제한되지 않고, 페로브스카이트 화합물을 녹일 수 있는 비양자성 용매(Aprotic Solvents)가 모두 사용될 수 있고, 예를 들어, 혼합용매는 DMF(디메틸포름아미드), GBL(감마부티로락톤), DMSO(디메틸설폭사이드), NMP(엔메틸피롤리돈), IPA(이소프로필알코올), DMA(디메틸아세트아미드), 에탄올아민, HI, HBr 및 HCl로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 2종 이상의 물질이 혼합된 것일 수 있다.
- [0208] 혼합용매는 특히, DMF(디메틸포름아미드) 및 GBL(감마부티로락톤)을 포함할 수 있다. 즉, 혼합용매는 DMF 및 GBL이 혼합된 것일 수 있다.
- [0209] 혼합용매가 DMF 및 GBL을 포함할 경우, 예열된 기관 위에 페로브스카이트 용액이 떨어지게 되면, DMF는 바로 증발하고 DMF보다 끓는점이 높은 GBL의 일부는 남아서 결정화된 페로브스카이트 일부를 녹이며, 높은 온도에 의해서 또 결정화가 일어나면서 결정 입자의 크기를 성장시킬 수 있다.
- [0210] 혼합용매는 DMF 및 GBL이 $10-x : x$ (x 는 $0 < x \leq 3$)의 부피비를 갖도록 포함할 수 있다. 즉, DMF 및 GBL은 $10-x : x$ (x 는 $0 < x \leq 3$)의 부피비를 가질 수 있다.
- [0211] 페로브스카이트 광활성층은 페로브스카이트 용액을 이용한 스프레이 코팅에 의해 형성될 수 있다.
- [0212] 구체적으로, 스프레이 코팅을 이용하여 페로브스카이트 광활성층을 형성할 경우, 스프레이 코팅에 의해 균일하고 미세한 페로브스카이트 화합물 방울이 기관 상에 올라가게 되면서 결정 입자의 틀이 형성이 되고, 스프레이 코팅을 통해 그 위에 지속적으로 페로브스카이트 용액이 코팅되면서 혼합 용액이 결정을 녹이며 결정 입자를 성장시키게 되어, 균일한 입자 크기를 갖는 결정 입자가 성장될 수 있다.
- [0213] 스프레이 코팅은 페로브스카이트 광활성층의 두께 및 용액의 농도에 따라 10초 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.
- [0214] 본 발명의 실시예에 따르면, 스프레이 코팅 시간을 조절함으로써 페로브스카이트막의 페로브스카이트 결정 입자의 크기를 제어할 수 있다. 또한, 페로브스카이트막의 페로브스카이트 결정 입자의 크기 제어를 통해 큰 결정 입자 크기를 갖는 페로브스카이트 광활성층을 제조할 수 있다.
- [0215] 나아가, 비교적 간단한 스프레이 코팅 공정을 이용함으로써 기관의 크기에 관계없이 페로브스카이트 광활성층을 대면적으로 제조할 수 있다.
- [0216] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법에 사용되는 스프레이 코팅 방법은 스핀 코팅 방법 또는 슬롯 다이 코팅 방법 등과 달리 마스크에 의해 패터화된 영역에 선택적으로 증착할 수 있기 때문에, 넓은 영역에 대면적으로 페로브스카이트 필름을 형성할 수 있다.
- [0217] 예를 들어, 에어브러쉬 등을 이용하여 200 °C의 핫플레이트 위에 올려진 기관 상에 2.5 ml/분 조건으로 페로브스카이트 용액을 스프레이하여 페로브스카이트막을 형성할 수 있다.
- [0218] 여기서, 스프레이 속도를 더 느리거나 더 빠르게 하여 페로브스카이트 용액의 유량을 조절할 수 있다. 그러나

스프레이 속도가 너무 느릴 경우에는 공정시간이 길어질 수 있고, 너무 빠를 경우에는 박막의 모폴로지가 균일하지 못할 수 있다.

[0219] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 페로브스카이트 광활성층 상에 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계(S140)를 진행한다.

[0220] 실시예에 따라, 페로브스카이트 광활성층 상에 페로브스카이트 화합물 및 산화막신을 포함하는 산화막신 용액을 이용하여 산화막신 복합층을 형성하는 단계(S140)는, 막신을 제조하는 단계(S141) 및 막신을 산화시켜 산화막신을 제조하는 단계(S142)를 더 포함할 수 있다.

[0221] 막신을 제조하는 단계(S141)는 MAX상을 LiF(플루오린화 리튬)+HCl(염화 수소) 6M(6몰) 조건에서 식각(etching)하여 막신을 얻을 수 있다.

[0222] 산화막신을 제조하는 단계(S142)는 단계 S141에서 제조된 막신을 산화시켜 코어-셸 구조를 갖는 산화막신을 제조할 수 있다.

[0223] 산화 방법으로, 막신의 금속을 산화시킬 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 산화 방법은 알칼리 용액, 산소/공기 플라즈마, 공기 중 열처리, 산화제, UV/오존 처리, 염기성 처리 등과 같이 산소를 공여할 수 있는 반응이 사용될 수 있고, 바람직하게는, 막신을 알칼리 용액 내에서 산화시켜 코어-셸 구조를 갖는 산화막신을 제조할 수 있다.

[0224] 알칼리 용액은 OH⁻를 제공하는 용액이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 알칼리 용액은 알칼리금속 하이드록사이드(LiOH, NaOH, KOH 등), 알칼리 토금속 하이드록사이드(Be(OH)₂, Mg(OH)₂ 등) 및 알킬암모늄 하이드록사이드(NH₄OH, R-NH₃OH, R₂-NH₂OH 등) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 알칼리 용액은 NaOH를 포함할 수 있다.

[0225] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신의 일함수가 막신의 산화 정도에 비례할 수 있고, 막신의 산화 정도는 산화 반응 정도에 따라 제어될 수 있으며, 막신의 산화 정도는 산화 방법 및 산화 반응 정도에 따라 제어되고 금속 카바이드(및/또는 금속질화물 포함) 계열의 막신에서 금속이 산화될 수 있는 모든 반응이 가능하다. 예를 들어, 알칼리 용액을 이용하여, 막신을 산화 시키는 경우에는 pH, 산화 반응 온도, 산화 반응 시간, 산화 반응 압력 등 다양한 공정변수에 따라 산화 정도가 달라질 수 있다.

[0226] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신은 산화 시간에 따라 전도도가 제어될 수 있다. 예를 들어, 산화 시간이 증가되면, 막신 표면에 전도도가 낮은 금속 산화물의 양이 증가되어 전도도는 더 낮아질 수 있다.

[0227] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신의 산화 시간을 적절히 조절하여 일함수 및 전도도를 제어함으로써, 높은 전도도를 갖는 반도체 특성을 갖도록 제조함으로써, 전자 수송 특성을 향상시킬 수 있다.

[0228] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신 복합층은 스프레이 코팅 방법으로 코팅될 수 있다.

[0229] 산화막신 용액은 페로브스카이트 화합물, 산화막신 및 용매를 포함할 수 있다.

[0230] 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신의 농도에 따라 내구성 및 효율이 조절될 수 있다.

[0231] 산화막신 용액 내에 포함되는 산화막신의 농도는 0.01 wt% 내지 99 wt%일 수 있고, 산화막신의 농도가 0.01 wt% 미만이면 농도가 매우 낮아 효과가 미비한 문제가 있고, 99 wt%를 초과하면 균일한 분산이 어렵고, 페로브스카이트 광활성층으로부터 박리가 일어나는 문제가 있다.

[0232] 바람직하게는, 산화막신 복합층을 형성하는 단계(S140)는 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계(S130)에서 사용된 페로브스카이트 용액에 산화막신을 제조하는 단계(S142)에서 제조된 산화막신을 첨가한 산화막신 용액을 사용하여 진행될 수 있다.

[0233] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 산화막신 복합층 상

에 전자 수송층을 형성하는 단계(S150)를 진행할 수 있다.

[0234] 전자 수송층은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0235] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있고, 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0236] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 및 산화막신 복합층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S150)를 진행한다.

[0237] 제2 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0238] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있고, 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0240] 실시예 1-1: OMXene-3h

[0241] Ti_3C_2Tx 맥신(MXene)은 MAX를 12M LiF와 9M HCl 용액의 혼합물을 상온(25 °C)에서 24 시간 동안 식각하여 제조하였다. 보다 구체적으로, 실온(25 °C)에서 LiF 1.6g을 첨가한 9M HCl 용액 20mL를 30분 동안 교반 한 다음, 1.0g MAX 분말을 식각 용액에 천천히 떨어 뜨리고 실온(25 °C)에서 24 시간 동안 연속적으로 식각하였다.

[0242] 식각 공정 후 얻어진 산 혼합물을 pH가 5 이상이 될 때까지 원심 분리에 의해 탈이온수로 반복적으로 세척한 다음, 슬러리를 10 분 내에 초음파기에 넣고 3500 rpm에서 1 시간 동안 원심 분리 하였다. 맥신(MXene)과 함께 콜로이드 상청액을 얻은 다음 진공하 50 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0243] 산화맥신(OMXene)은 0.1g의 맥신(MXene) 분말을 실온(25 °C)에서 3시간 동안 강렬하게 자기 교반하면서 50mL의 1M NaOH 용액에 첨가하였다. 산화 과정 후, 혼합물을 반복적으로 세척하여 잔류 NaOH를 제거하고 원심 분리하여 회수하였다. 생성물을 얻은 다음 진공하 50 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0245] 실시예 1-2 : OMXene-6h

[0246] 산화 시간이 6 시간인 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 제조되었다.

[0248] 실시예 1-3 : OMXene-12h

[0249] 산화 시간이 12 시간인 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 제조되었다.

[0251] 실시예 2: 산화맥신 복합층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자

[0252] 패터화된 ITO가 코팅된 유리 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로판올로 각각 15분 동안 초음파 처리한 다음, 건조하고, 남아있는 유기물을 제거하기 위하여 1분 동안 아르곤 플라즈마 처리했다.

[0253] PTAA 용액(톨루엔 중 5mg/mL)을 ITO 유리 기판에 6000rpm으로 30 초 동안 스핀 코팅한 다음, 100°C의 핫 플레이트에서 10 분 동안 어닐링하였다.

[0254] 스프레이 코팅을 위한 0.25 M $CsPbI_3$ 페로브스카이트 용액은 1 : 1 : 1의 화학양론적 몰비로 혼합 용매 시스템(DMF : NMP = 8.5 : 1.5 부피비)에 CsI, PbI_2 및 DMAI를 용해하여 제조되었다.

[0255] OMXene/ $CsPbI_3$ 산화맥신 용액의 경우, OMXene 분말을 페로브스카이트 용액에 혼합하여 제조하였다.

[0256] OMXene 캡핑된 β - $CsPbI_3$ 페로브스카이트 박막은 초음파 스프레이 코터(S80, CERA-TORQ, 80kHz)를 사용하여

CsPbI₃ 페로브스카이트 용액 및 OMXene/CsPbI₃ OMXene/CsPbI₃ 산화막신 용액을 순차적으로 분사하여 PTAA/ITO 기판 상에 형성하였다. 3D 프린터(CREALITA, CR-10S PRO)와 결합하여 페로브스카이트 용액이 주사기 펌프(KD-Scientific, KDS100)에 의해 전달되었다.

[0257] 초음파 스프레이 코팅 공정의 조건은 노즐에서 기판까지의 거리 5cm, 노즐 스캔 속도 5mm/s, 용액 유속 0.5mL/min (유동 가스 : N₂ / 압력 : 7psi), 증착 온도 170 °C이다.

[0258] CsPbI₃ 페로브스카이트 용액 및 OMXene/CsPbI₃ OMXene/CsPbI₃ 산화막신 용액을 분사 한 후 기판을 150 °C에서 10 분 동안 어닐링한 다음, 순차적으로 30 nm CPTA, 10 nm BCP 및 100 nm Ag를 10⁻⁵ Torr 미만에서 열 증발에 의해 증착하였다.

[0260] **비교예 1: 산화막신층을 포함하지 않는 페로브스카이트 광전소자**

[0261] 패터화된 ITO가 코팅된 유리 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로판올로 각각 15분 동안 초음파 처리한 다음, 건조하고, 남아있는 유기물을 제거하기 위하여 1분 동안 아르곤 플라즈마 처리했다.

[0262] PTAA 용액(톨루엔 중 5mg/mL)을 ITO 유리 기판에 6000rpm으로 30 초 동안 스핀 코팅한 다음, 100°C의 핫 플레이트에서 10 분 동안 어닐링하였다.

[0263] CsPbI₃ 페로브스카이트 박막은 초음파 스프레이 코터(S80, CERA-TORQ, 80kHz)를 사용하여 CsPbI₃ 페로브스카이트 용액을 분사하여 PTAA/ITO 기판 상에 형성하였다. 3D 프린터(CREALITA, CR-10S PRO)와 결합하여 페로브스카이트 용액이 주사기 펌프(KD-Scientific, KDS100)에 의해 전달되었다.

[0264] 초음파 스프레이 코팅 공정의 조건은 노즐에서 기판까지의 거리 5cm, 노즐 스캔 속도 5mm/s, 용액 유속 0.5mL/min (유동 가스 : N₂ / 압력 : 7psi), 증착 온도 170 °C이다.

[0265] CsPbI₃ 페로브스카이트 용액을 분사 한 후 기판을 150 °C에서 10 분 동안 어닐링한 다음, 순차적으로 30 nm CPTA, 10 nm BCP 및 100 nm Ag를 10⁻⁵ Torr 미만에서 열 증발에 의해 증착하였다.

[0267] **비교예 2: 막신층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자**

[0268] 산화막신(OMxene) 분말 대신 Ti₃C₂T_x 막신(MXene) 분말을 사용한 것을 제외하면 실시예 2와 동일하게 제조되었다.

[0270] 도 3은 막스(MAX)를 도시한 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도 4는 막스(MAX)의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

[0271] 막신은 도 3 및 도 4에 도시된 막스(MAX)를 사용하여 제조될 수 있다.

[0273] 도 5는 산화막신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

[0274] 도 5를 참조하면, 산화막신이 막신의 산화에 의해 금속 산화물(TiO₂)을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0276] 도 6은 막신 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 라만 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0277] 도 6을 참조하면, 막신(Ti₃C₂T_x)이 산화됨에 따라 점점 금속 산화물(anatase)의 형성을 유도함으로써, 막신의 표면에 금속 산화물(TiO₂) 나노 입자가 형성되는 것을 알 수 있다.

[0279] 도 7은 막신 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 자외선-가시광선 흡광도 스펙트럼(UV-vis absorption

spectra)을 도시한 그래프이다.

- [0280] 도 7을 참조하면, 실시예 1-2에 따른 산화맥신은 일함수와 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 에너지 준위는 각각 -3.87 eV 및 -7.35 eV이고, -3.45 eV의 에너지 밴드 갭을 사용하여 계산된 최저 비점유 분자 궤도(LUMO) 에너지 준위 -3.9 eV인 것을 알 수 있다.
- [0282] 도 8은 맥신(MXene)을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이고, 도 9는 실시예 1-1에 따른 산화맥신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이며, 도 10은 실시예 1-2에 따른 산화맥신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이고, 도 11은 실시예 1-3에 따른 산화맥신을 도시한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [0283] 도 8 내지 도 11을 참조하면, 맥신은 큰 나노 시트 구조를 가지나, 맥신을 산화시킴으로써, 맥신 표면에 금속 산화물 나노 입자가 형성(실시예 1-1에 따른 산화 맥신)되고, 6시간 동안 맥신을 산화(실시예 1-2에 따른 산화 맥신)시키면 맥신 표면에 충분한 양의 금속 산화물 나노 입자가 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0284] 더욱이, 12시간 동안 맥신을 산화(실시예 1-2에 따른 산화맥신)시키면, 맥신의 시트형 구조가 사라지고 30nm 내지 50nm 크기의 바늘 구조의 나노 입자가 형성되어 완전히 산화가 진행된 것을 알 수 있다.
- [0285] 또한, 맥신 분산액은 짙은 검정색을 나타내나, 산화 반응이 진행됨에 따라 점점 색이 희미해져 실시예 1-3에 따른 산화맥신을 포함하는 산화맥신 분산액은 흰색이 되는 것을 알 수 있다.
- [0287] 도 12는 맥신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 13은 실시예 1-1에 따른 산화맥신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이며, 도 14는 실시예 1-2에 따른 산화맥신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이고, 도 15는 실시예 1-3에 따른 산화맥신의 Ti 2p 코어 레벨(core level) 엑스선 광전자 분광법(XPS) 결과를 도시한 그래프이다.
- [0288] 도 12 내지 도 15에서 454.8eV 및 460.8eV에서 파란색 피크는 Ti-C 결합을 나타내고, 458.3eV 및 464.3 eV에서 녹색 피크는 Ti-O 결합을 나타내며, 456.8eV 및 462.6 eV에서 주황색 피크는 Ti-Tx(예 : Ti-F 및 Ti-OH) 결합을 나타낸다.
- [0289] 도 12 내지 도 15를 참조하면, 맥신은 Ti-C 결합이 주를 이루나, 맥신의 산화 시간이 증가됨에 따라 Ti-O 결합의 존재가 증가되는 것으로 보아, 맥신의 산화에 의해 형성된 금속 산화물(TiO_2)이 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0290] 또한, 실시예 1-3에 따른 산화맥신의 경우, Ti-C 및 Ti-Tx 결합의 잔여물이 관찰되는 것으로 보아, 맥신이 완전히 산화되었다는 것은, 맥신이 모두 금속 산화물(TiO_2)로 산화되어 전환되는 것이 아닌, 초기의 화학 구조를 일부 유지하고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0292] 도 16은 맥신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화맥신의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- [0293] 도 16을 참조하면, 산화되지 않은 맥신은 9.5° 에서 강한 (002) 피크를 나타내나, 맥신의 산화 시간이 증가됨에 따라 실시예 1-1에 따른 산화맥신에서 금속 산화물(TiO_2)와 관련된 25.3° 에서 새로운 피크가 나타나고, 실시예 1-2에 따른 산화맥신에서 금속 산화물(TiO_2)와 관련된 25.3° 의 피크의 강도가 9.5° 의 강도보다 진해지며, 실시예 1-3에 따른 산화맥신에서는 9.5° 의 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.
- [0295] 도 17은 맥신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화맥신의 자외광 전자 분광법(UPS) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0296] 도 17을 참조하면, 맥신은 -5.37eV의 일함수를 갖는 전도체의 거동을 나타내나, 맥신의 산화 시간이 증가됨에 따라 실시예 1-1에 따른 산화맥신은 맥신 표면에 TiO_2 나노 입자가 형성되어 일함수가 -6.01eV로 감소하였으며, 맥신의 금속 특성을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0297] 그러나, 맥신의 산화 시간이 더욱 증가되면 TiO_2 나노 입자가 맥신의 표면을 완전히 덮어 금속 특성을 상실하고,

TiO₂와 유사한 에너지 밴드갭을 갖는 반도체 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

- [0298] 따라서, 실시예 1-2에 따른 산화막신은 일함수와 최고점유 분자궤도(HOMO) 에너지 레벨을 각각 -3.87eV, -7.35eV로 나타내고, 최저점유 분자궤도(LUMO) 에너지 레벨은 -3.9eV 를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0299] 또한, 12시간동안 산화가 진행된 실시예 1-2에 따른 산화막신은 일함수, HOMO, LUMO 에너지 레벨 값에 대해 각각 -4.20eV, -7.92eV, -4.47 eV를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0301] 또 18은 막신, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 산화막신의 전류-전압(I-V) 특성을 도시한 그래프이다.
- [0302] 도 18을 참조하면, 산화막신의 전도도는 막신의 산화로 인해 전도도가 낮은 금속 산화물(TiO₂)이 형성됨으로써, 산화량이 증가됨에 따라 감소되는 것을 알 수 있다.
- [0303] 특히, 실시예 1-1에 따른 산화막신은 일함수가 너무 깊어, 에너지 밴드를 정렬하기 어렵고, 실시예 1-3에 따른 산화막신은 전도도가 너무 낮아 전자 수송 특성이 나쁘나, 실시예 1-2에 따른 산화 막신은 적절한 전자 수송능을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0305] 도 19는 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자의 주사전자현미경(SEM) 및 PL 매핑 이미지이고, 도 20은 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 주사전자현미경(SEM) 및 PL 매핑 이미지이다.
- [0306] 도 19 및 도 20을 참조하면, 스프레이 코팅을 통해 β -CsPbI₃ 페로브스카이트 필름이 핀홀 없이 균일하게 형성되었으며, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층을 포함함으로써, 스프레이 코팅을 통해 핀홀 없이 균일하게 형성된 β -CsPbI₃ 페로브스카이트 필름 상에 50 nm 크기의 막대 모양의 산화막신 나노입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0307] 또한, PL 매핑 이미지를 살펴보면, 산화막신 복합층을 포함하지 않는 페로브스카이트 필름의 PL 매핑 이미지는 산화막신 복합층을 포함하는 페로브스카이트 필름보다 더 강한 PL 강도를 나타냈으며 두 샘플의 PL 수명은 각각 약 7.4ns 및 3.5ns이다.
- [0308] PL 매핑에서 PL 강도가 낮고 PL 수명이 짧다는 것은 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 전하 캐리어가 산화막신을 통해 빠르게 전달/수송되는 것을 의미하므로, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층을 포함함으로써, 전반적으로 전하 수송 특성이 개선된 것을 알 수 있다.
- [0310] 도 21은 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 22는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 23은 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 시간 분해 PL 스펙트럼 붕괴 곡선(time-resolved PL spectra decay curves)을 도시한 그래프이다.
- [0311] 도 20 내지 도 23을 참조하면, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자는 여기 레이저 펄스가 전면(Front)과 후면(Back)에서 광활성층으로 입사될 때 각각 4.00 및 3.23ns의 평균 PL 수명(τ_{avg})를 나타내나, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 여기 레이저 펄스가 전면(Front)과 후면(Back)에서 광활성층으로 입사될 때 각각 1.80 및 1.60ns의 평균 PL 수명(τ_{avg})를 나타내는 것으로 보아, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화막신 복합층을 포함하여, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자 보다 전하 캐리어의 추출이 빠른 것을 알 수 있다.
- [0313] 도 24는 비교예 1에 따라 제작된 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 그래프이고, 도 25는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압(J-V) 곡선을 도시한 그래프이며, 도 26은 외부양자효율 및 계산된 단락전류밀도를 도시한 그래프이고, 도 27은 전력 출력 특성을 도시한 그래프이며, 도 28은 광전압 특성을 도시한 그래프이고, 도 29는 광전류 특성을 도시한 그래프이다.
- [0314] 도 24 내지 도 29를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층과 전자 수송층 사이에 산화막신 복합층을 형성함으로써 산화막신 복합층의 높은 전도도 및 전자 이동

도로 인해 페로브스카이트 광활성층에서 전자 수송층으로 전자를 빠르게 추출하여 태양전지의 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0315] 또한, 도 29를 참조하면, 광전류의 감소가 빨리 일어날수록 광활성층에서 생성된 전하가 효과적으로 빠져나가는 것을 의미하는데, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자가 비교예 1에 따라 제작된 페로브스카이트 광전소자 보다 훨씬 빠른 속도로 광전류의 감소가 일어나는 것으로 보아, 더욱 효과적으로 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 전하를 추출할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0317] 도 30은 5 wt%의 산화백신을 사용하는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 31은 15 wt%의 산화백신을 사용하는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

[0318] 도 30 및 도 31을 참조하면, 산화백신 용액 내의 산화백신의 농도가 증가됨에 따라 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 효율이 증가되는 것을 알 수 있다.

[0320] 도 32는 비교예 1에 따른 광전소자의 켈빈 프로브 힘 현미경(KPFM) 측정, 전위 및 전계 분포 매핑을 도시한 이미지 및 그래프이고, 도 33은 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자의 켈빈 프로브 힘 현미경(KPFM) 측정, 전위 및 전계 분포 매핑을 도시한 이미지 및 그래프이다.

[0321] 도 32 및 도 33을 참조하면, 비교예 1에 따른 광전소자는 정공 수송층/페로브스카이트 광활성층/전자수송층 계면 p-n 접합에서 서로 다른 2개의 전계를 나타내고, 두 전계는 비슷한 특성을 나타낸다. 따라서, 페로브스카이트 광활성층의 양쪽 접합부에 형성된 약한 전계에 의해 정공 수송층/페로브스카이트 광활성층/전자수송층에 좁은 공핍 영역을 나타내어 비효율적인 전하 추출 특성으로 소자의 성능이 감소되는 것을 알 수 있다.

[0322] 그러나, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층과 전자 수송층 사이에 산화백신 복합층을 형성함으로써, 페로브스카이트 광활성층/전자 수송층 계면에 형성된 전계의 세기가 크게 증가하여, 페로브스카이트 광활성층에 더 깊숙하고 넓게 공핍 영역이 형성되어 전하 추출 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0323] 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화백신 복합층에 의해 비교예 1에 따른 광전소자 대비 광전소자의 성능이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0325] 도 34는 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자를 포함하는 태양 전지 미니 모듈을 도시한 이미지이다.

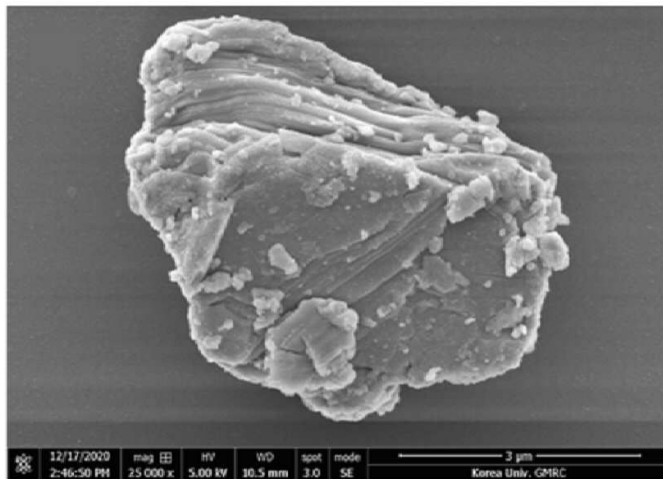
[0326] 도 34를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자를 포함하는 태양 전지 미니 모듈은 p-i-n 구조의 미니 모듈로, 직렬로 연결된 3 개의 개별 장치로 구성되었다.

[0328] 도 35는 도 34에 따른 태양 전지 미니 모듈의 광전류-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 36은 1000시간 동안 습열(85 °C/85 % 상대 습도)과 일정한 1 태양 조명하에서의 장기 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프이며, 도 37은 단락전류밀도를 도시한 그래프이고, 도 38은 개방 전압을 도시한 그래프이며, 도 39는 충전인자를 도시한 그래프이고, 도 40은 에너지 변환 효율을 도시한 그래프이다.

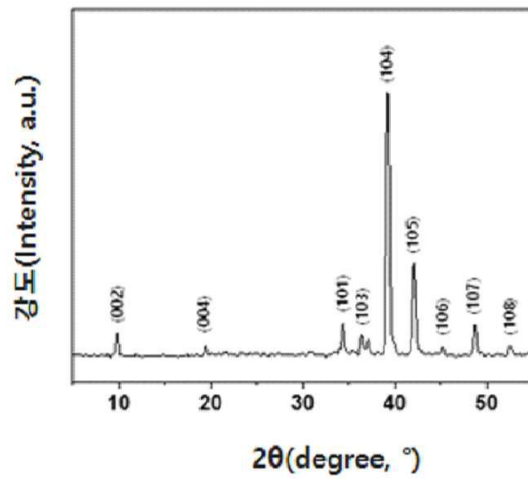
[0329] 도 35 내지 도 40을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화백신 복합층을 포함함으로써, 페로브스카이트 광활성층을 보호함으로써 1000 시간 안정성 테스트 동안 높은 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0330] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따른 고내구성 페로브스카이트 광전소자는 산화백신 복합층을 포함함으로써, 백신 표면에 금속 산화물(TiO_2)를 형성함으로써, 적절한 HOMO 및 전도도를 나타내고, 일함수 구배를 가짐으로써, 고내구성 및 광전변환 효율이 향상되는 것을 알 수 있다.

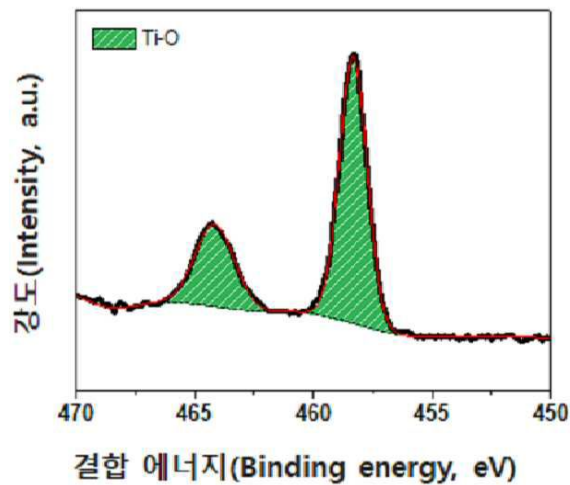
도면3



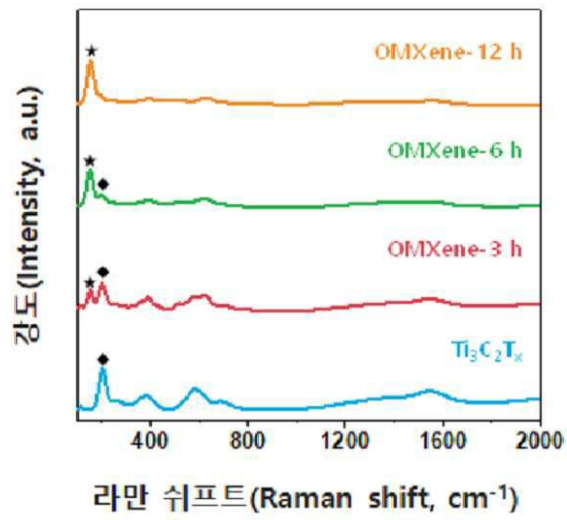
도면4



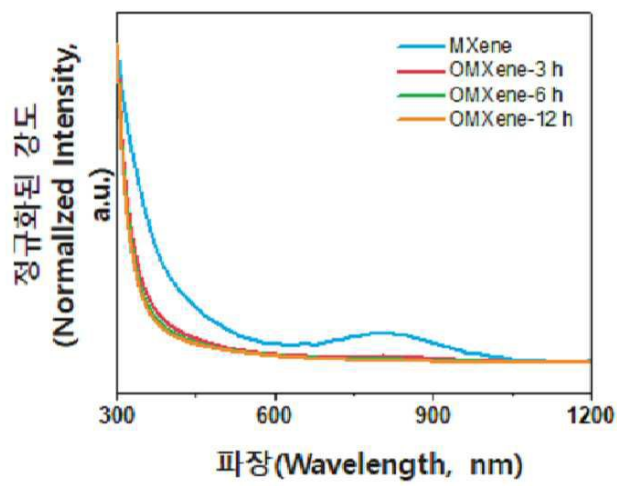
도면5



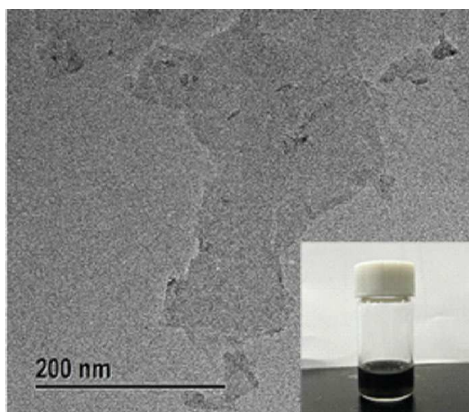
도면6



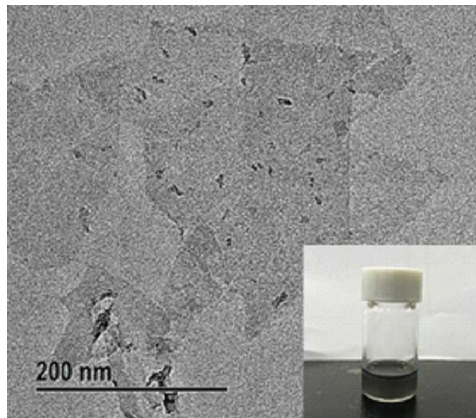
도면7



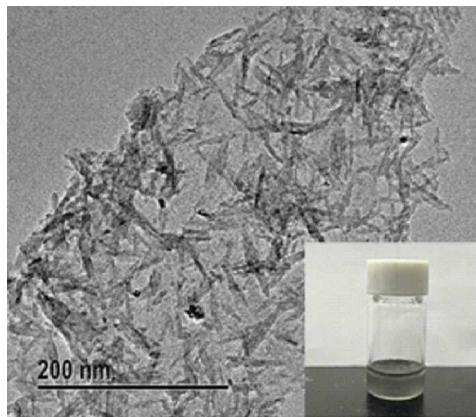
도면8



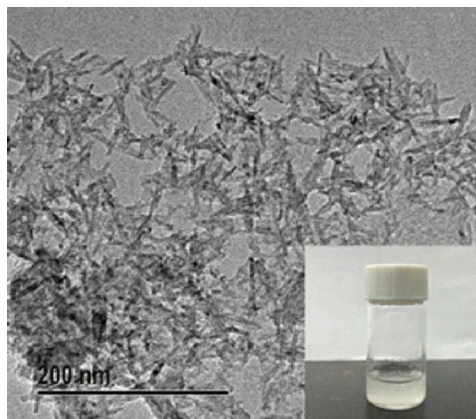
도면9



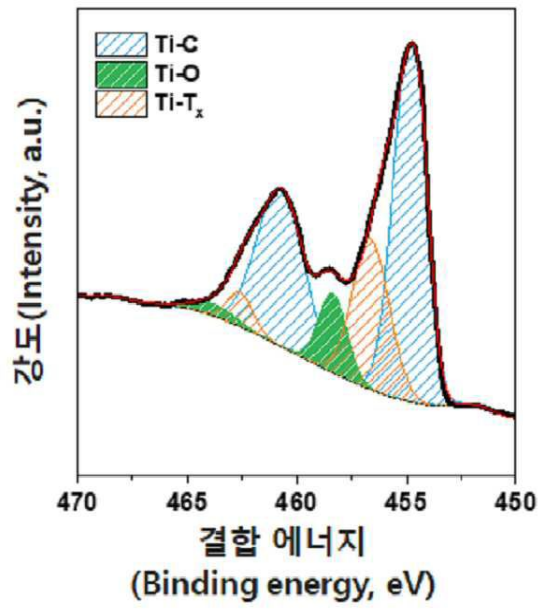
도면10



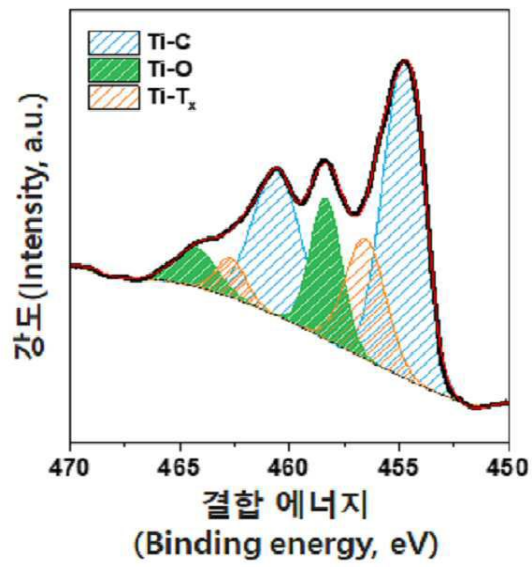
도면11



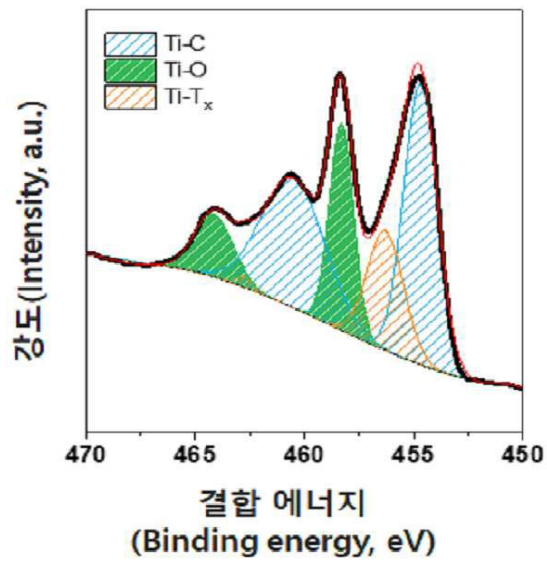
도면12



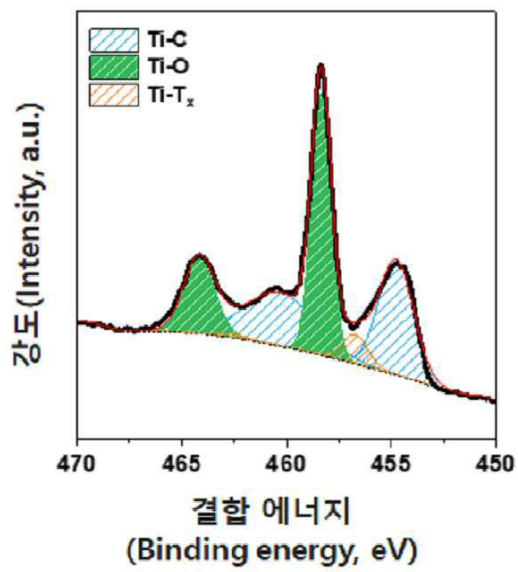
도면13



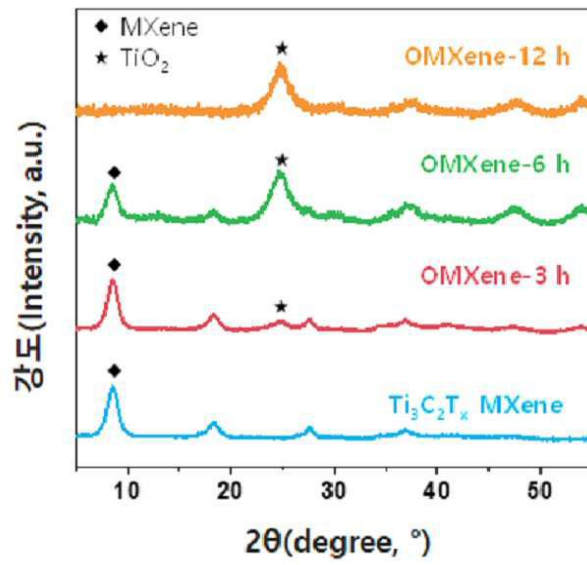
도면14



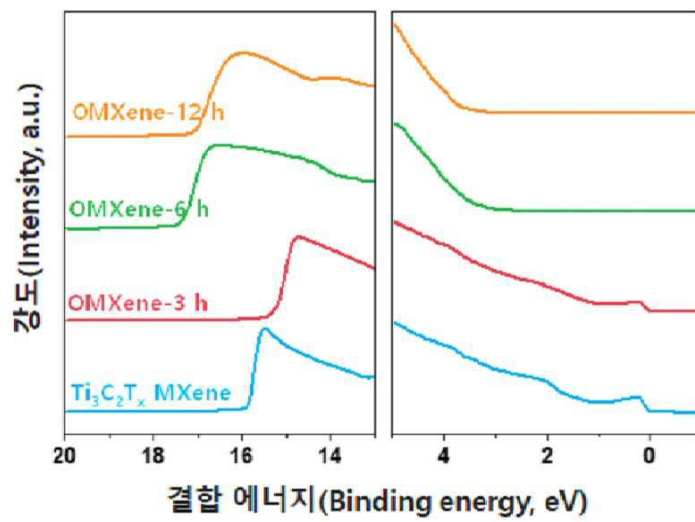
도면15



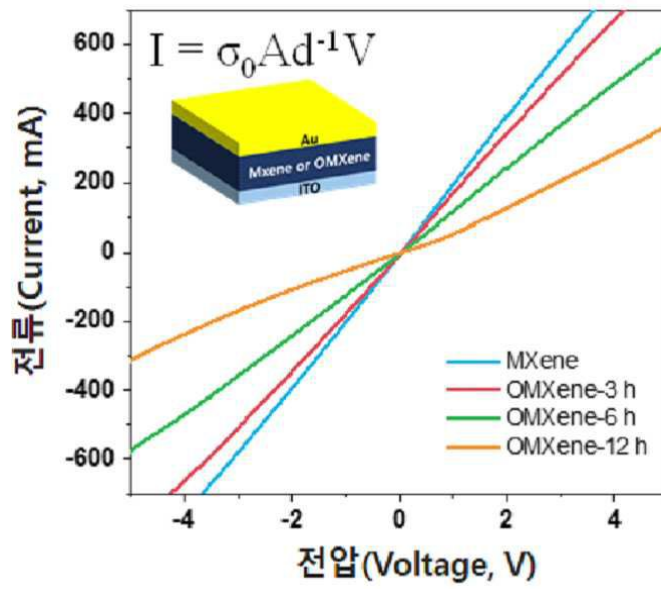
도면16



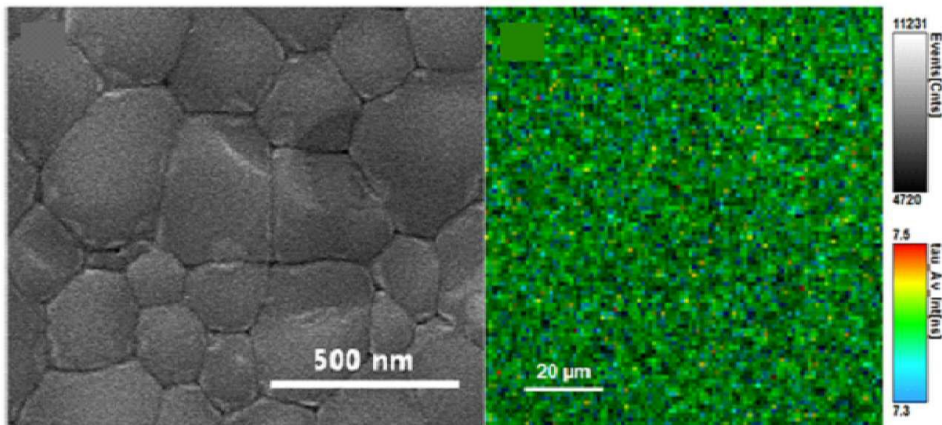
도면17



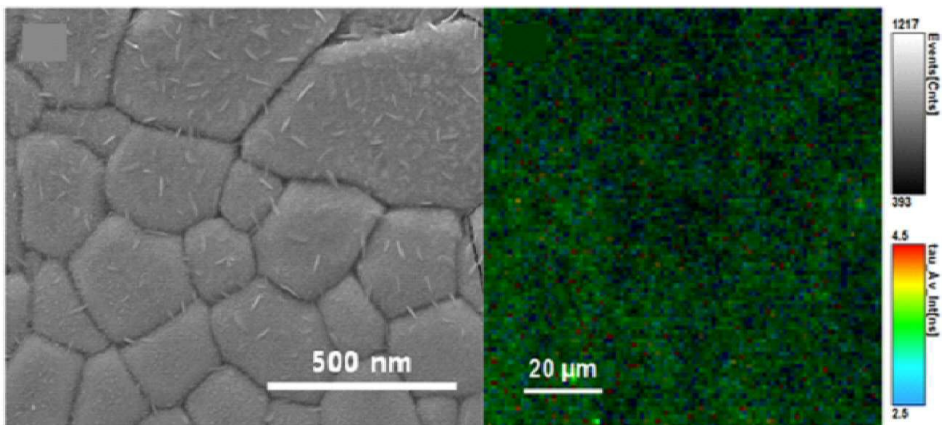
도면18



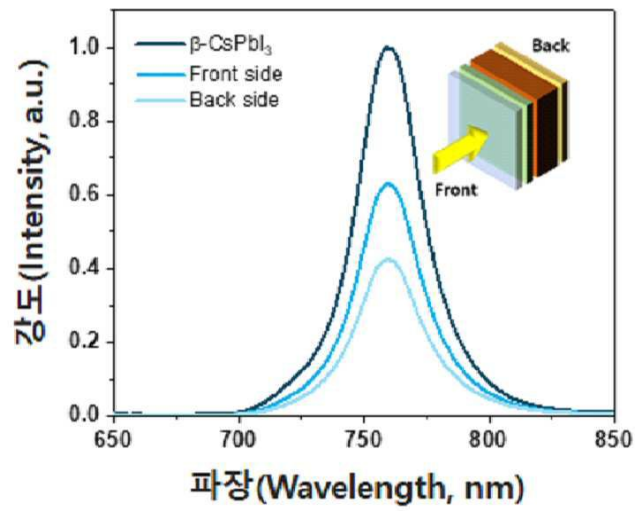
도면19



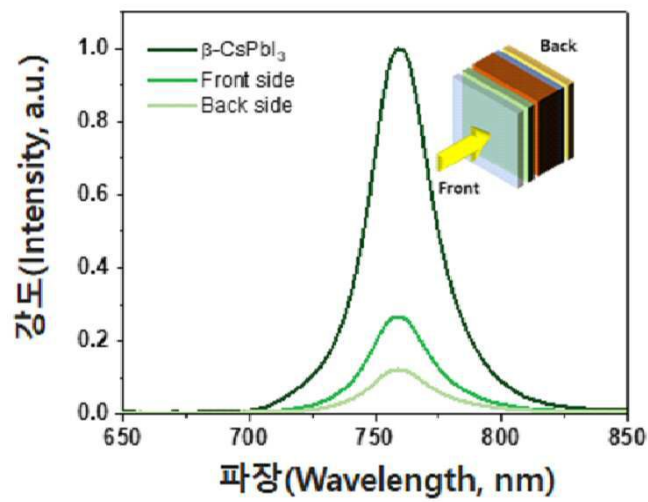
도면20



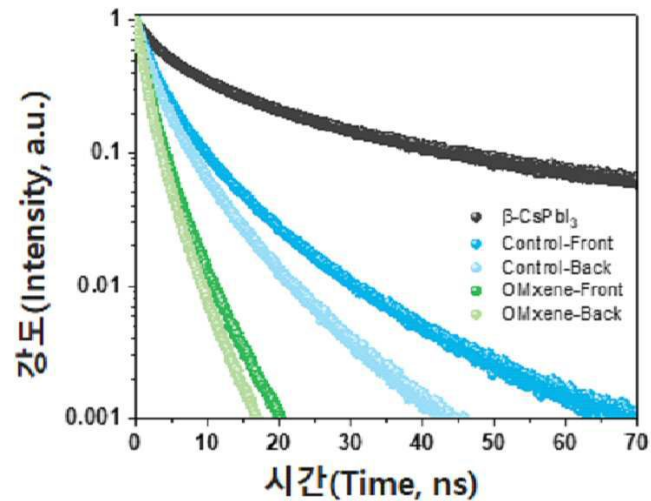
도면21



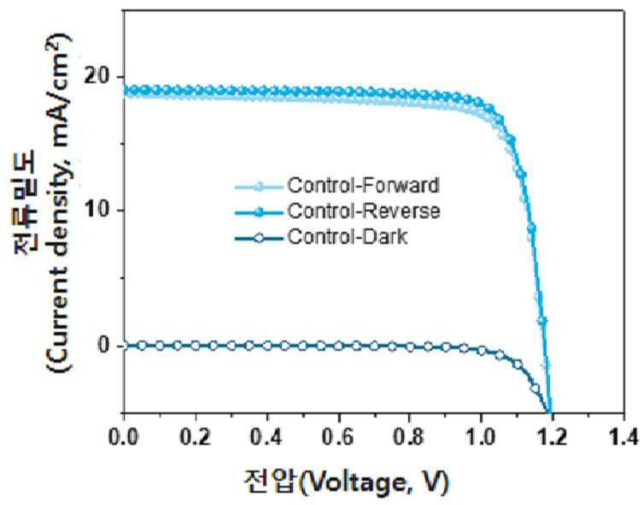
도면22



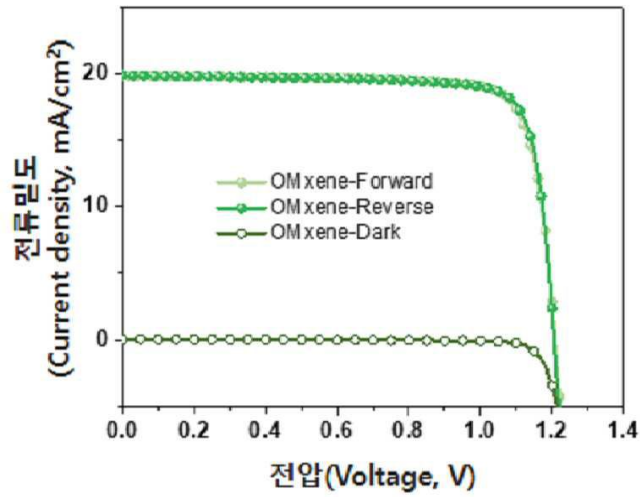
도면23



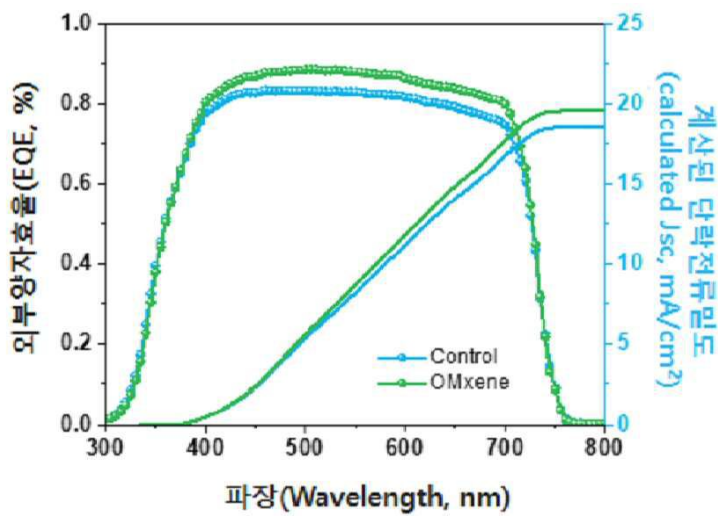
도면24



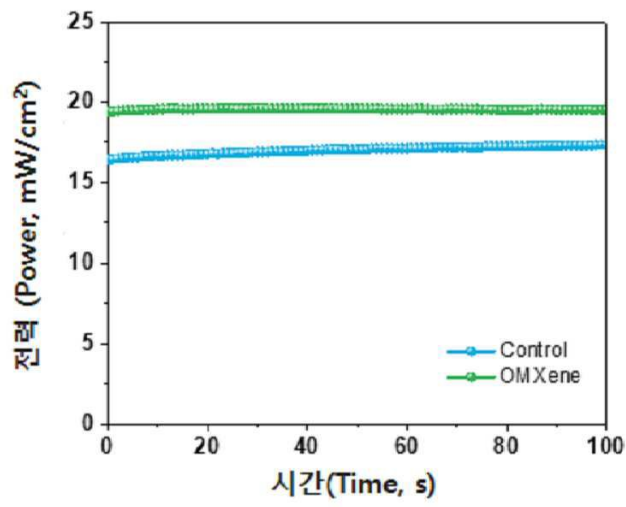
도면25



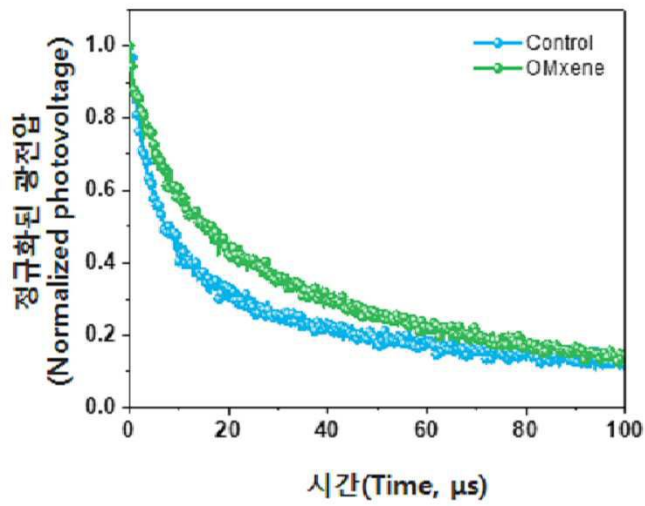
도면26



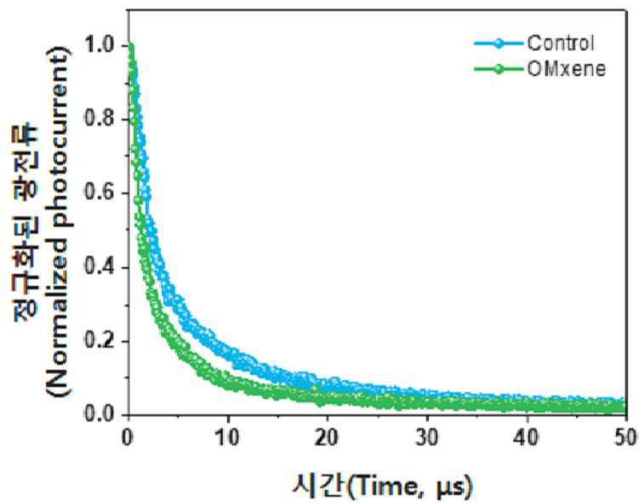
도면27



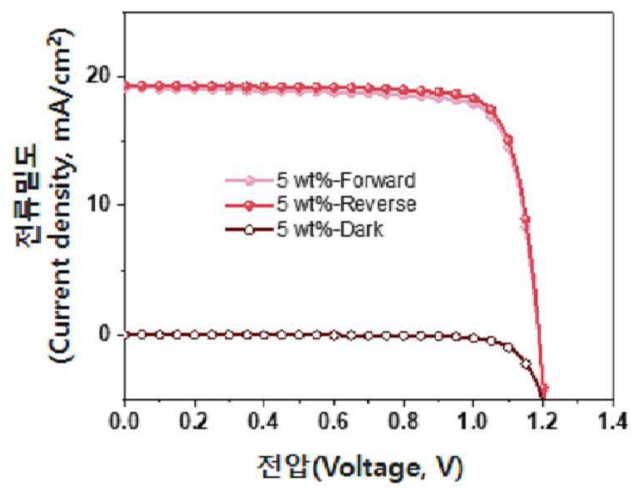
도면28



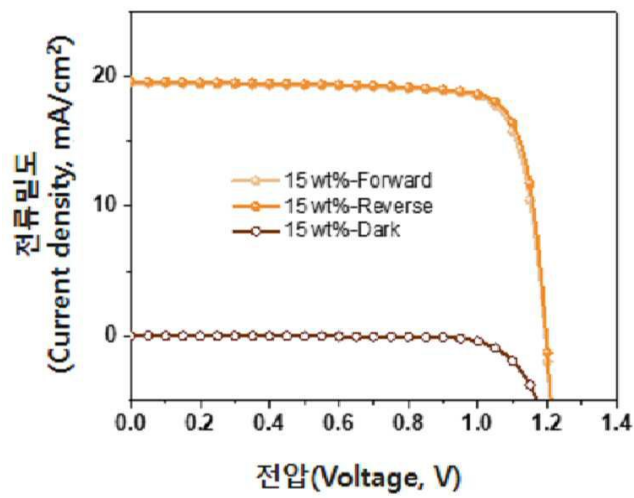
도면29



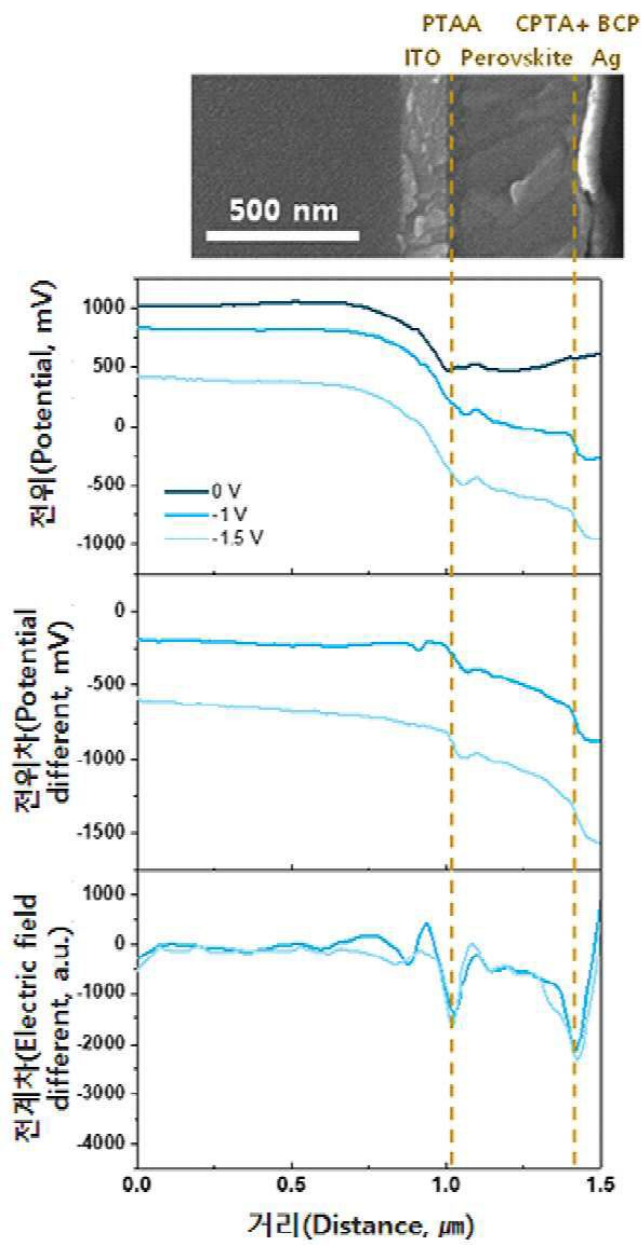
도면30



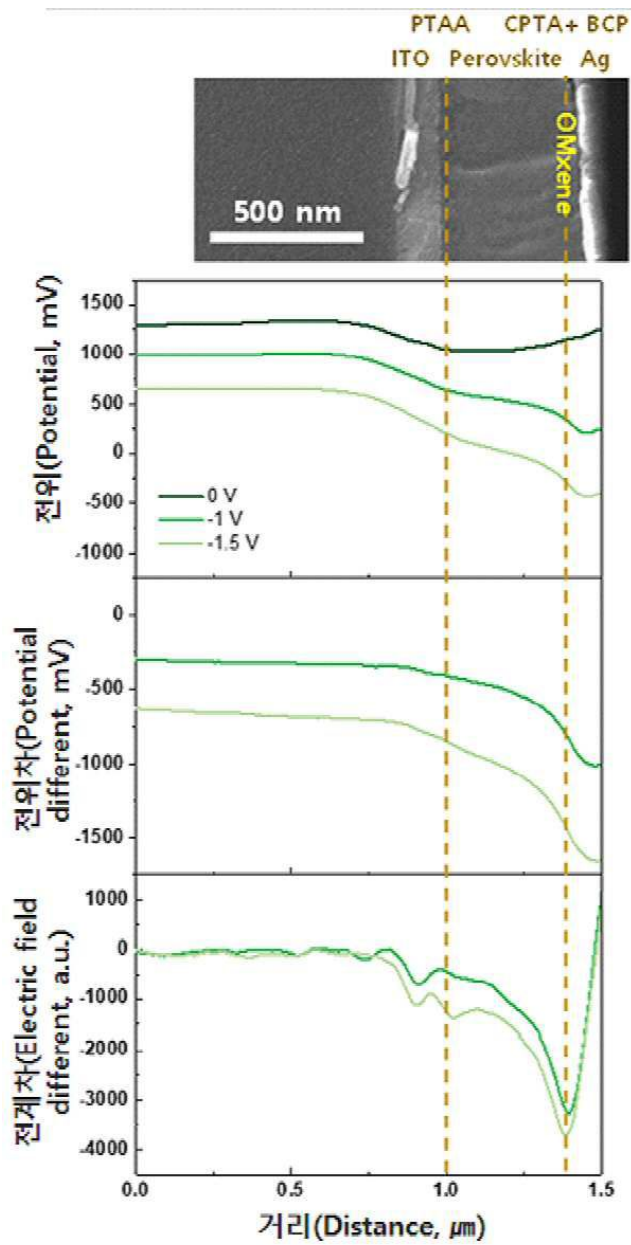
도면31



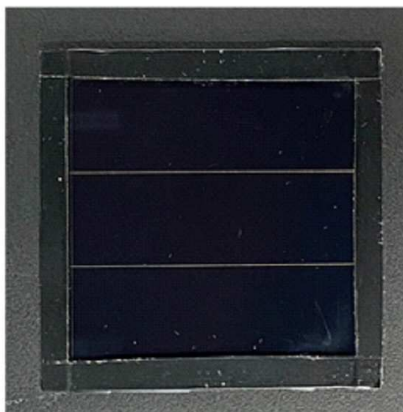
도면32



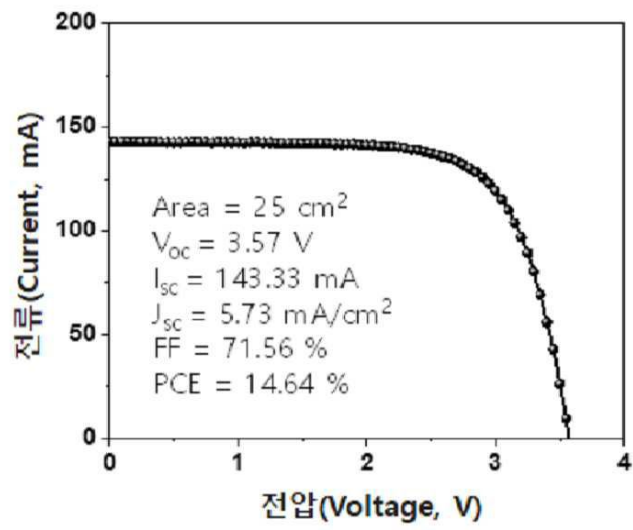
도면33



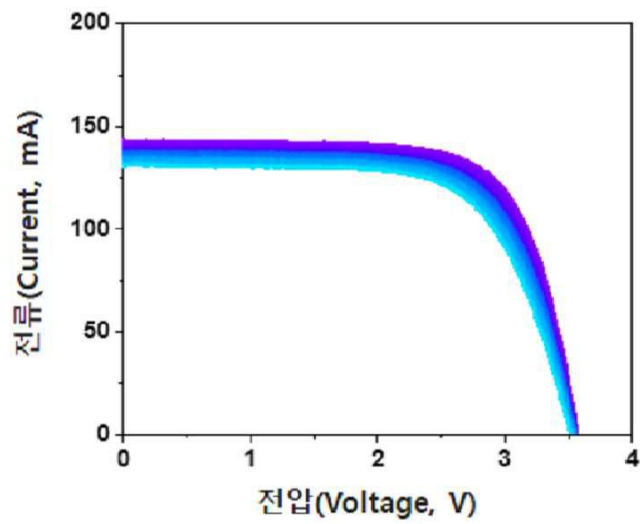
도면34



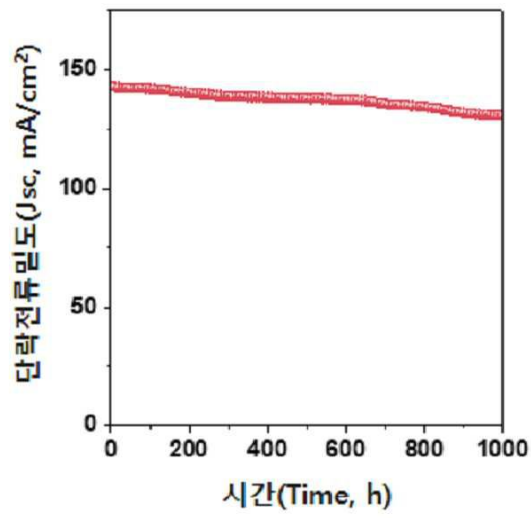
도면35



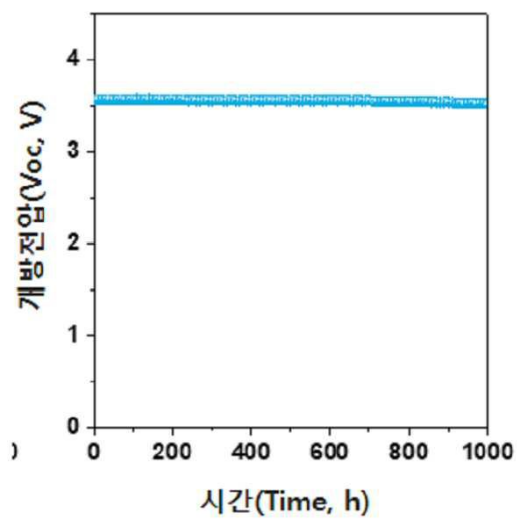
도면36



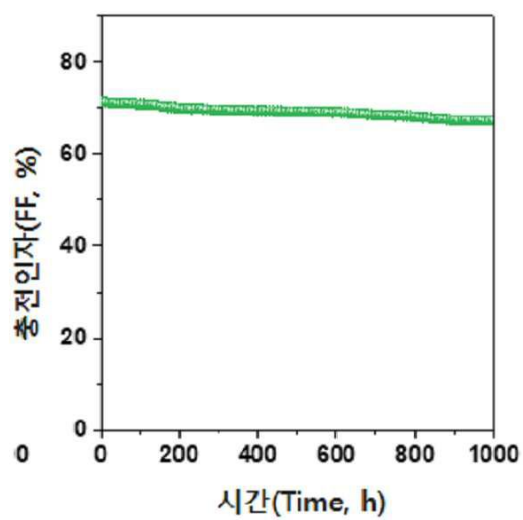
도면37



도면38



도면39



도면40

