



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0049048
(43) 공개일자 2025년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/74 (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 30/82 (2023.01) H10K 71/40 (2023.01)
H10K 71/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)
C09K 11/7428 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-0131889

(22) 출원일자 2023년10월04일

심사청구일자 2023년10월04일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

장성연

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

이상학

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김종석

전체 청구항 수 : 총 16 항

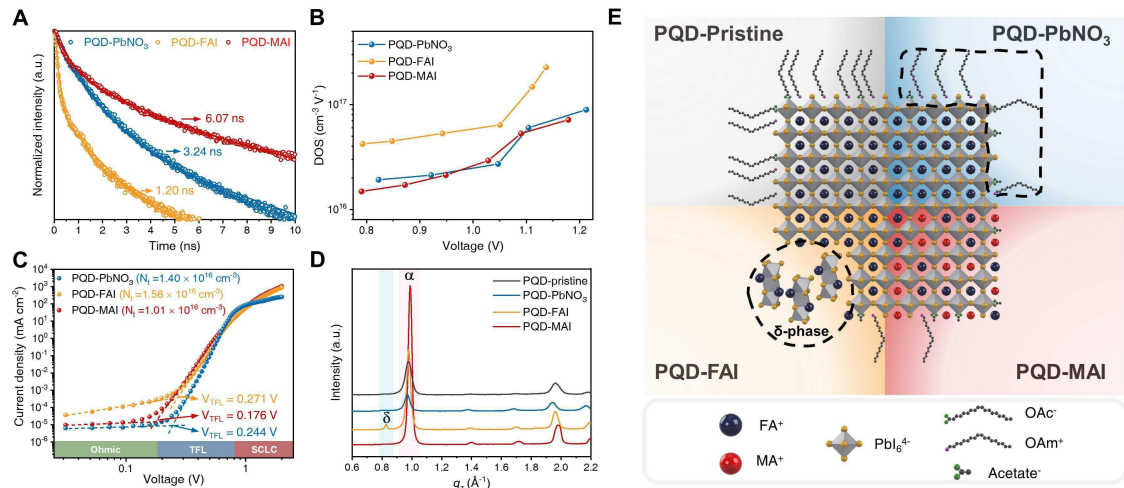
(54) 발명의 명칭 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점, 이의 제조방법, 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점, 이의 제조방법, 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 유기 양이온으로 리간드가 교환된 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점, 이의 제조방법 및 이의 태양 전지 또는 태양 전지 소자로의 용도를 제공한다.

본 발명에 따른 새로운 리간드 교환 방법을 이용하여 광활성 α -상의 파괴없이 광비활성 δ -상의 형성을 억제함으로써 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점을 제조할 수 있고, 이를 활용하여 광전변환효율이 향상된 태양 전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H10K 30/15 (2023.02)

H10K 30/50 (2023.02)

H10K 30/82 (2023.02)

H10K 71/40 (2023.02)

H10K 71/60 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711184414

과제번호 2023R1A2C3002881

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 근적외선 흡수 페로브스카이트 양자점의 상 안정화를 통한 초고효율 태양전지 소자 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711186868

과제번호 2022M3H4A1A03076652

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발

연구과제명 저온 공정 기반 초고효율 저밴드갭 단일접합 페로브스카이트 태양전지 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하고,

상기 화합물은 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점:

<화학식 1>



상기 식에서,

A는 유기 양이온에서 선택되고,

B는 아미디늄(amidinium)계 양이온에서 선택되며,

M은 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 또는 Zr 에서 선택되고,

X는 할로젠 원소에서 선택되며,

x는 0.4 내지 0.7의 실수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 양이온은,

메틸암모늄(methylammonium, MA) 양이온, 에틸암모늄(ethylammonium, EA), 프로필암모늄 (propylammonium, PA), 및 이소프로필암모늄 (iso-propylammonium, iso-PA) 등 알킬기와 질소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아미디늄계 양이온은,

포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온, 구아미디늄 (guanidinium, GA) 및 아세트아미디늄 (acetamidinium, AA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양자점은,

평균 직경이 10 내지 20 nm 인 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 양자점은,

상기 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 광비활성의 δ -상의 형성을 억제하는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는, 태양 전지 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는,

광전변환효율 (PCE)이 18% 이상인 것을 특징으로 하는, 태양 전지 소자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는,

낮은 트랩 밀도 (trap density)를 가지며, 개방 전압 (open-circuit voltage, V_{oc}), 단락 전류 (short-circuit current, J_{sc}), 채움지수 (fill factor, FF), 및 전하 재결합 수명 (charge recombination lifetimes, τ_{rec})이 모두 향상된 것을 특징으로 하는, 태양 전지 소자.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는,

1000 시간 후에도 초기 광전변환효율의 90% 이상을 유지하는 것을 특징으로 하는, 태양 전지 소자.

청구항 10

기관;

상기 기관 상에 형성된 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 형성된, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 광활성층;

상기 광활성층 상에 형성된 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 형성된 전극;을 포함하는, 태양 전지.

청구항 11

페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점을 합성하는 단계; 및

상기 합성된 양자점에 극성 용매에 용해된 유기 할로젠화물을 처리하여 리간드를 교환하는 단계;를 포함하는, 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 양자점을 합성하는 단계는,

아미디늄(amidinium)계 전구체 용액 및 할로젠화물 용액을 혼합한 후 원심분리하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 유기 할로젠화물은,

메틸암모늄 요오드화물 (methylammonium iodide, MAI), 에틸암모늄 요오드화물 (ethylammonium iodide, EAI), 프로필암모늄 요오드화물 (propylammonium iodide, PAI), 이소프로필암모늄 요오드화물 (iso-propylammonium iodide, iso-PAI), 포름아미디늄 요오드화물 (formamidinium iodide, FAI), 구아미디늄 요오드화물 (guanidinium iodide, GAI) 및 아세트아미디늄 요오드화물 (acetamidinium iodide, AAI) 등 유기양이온 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 극성 용매는,

2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 아메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤 또는 아세토니트릴 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 용액을 스핀 코팅하여 필름을 형성하는 단계;

상기 형성된 필름을 극성 용매에 용해된 유기 할로젠화물로 처리한 후 건조시키는 단계; 및

상기 건조된 필름을 세척한 후, 스핀 코팅하여 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함하는, 태양 전지의 광활성층 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 증착은,

20 내지 30%의 상대 습도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 태양 전지의 광활성층 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점, 이의 제조방법, 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기계 페로브스카이트 양자점의 리간드 교환을 통해 광비활성 δ -상 형성을 억제하고 트랩 밀도가 낮은 안정한 α -상을 형성함으로써 우수한 광전변환효율을 가지는 태양 전지 소자를 제공할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 콜로이드 양자점 (colloidal quantum dots, CQDs)은 고유한 광전자 특성으로 인해 상당한 연구 관심을 끌었다. 최근 납 할로겐화물 페로브스카이트 기반 콜로이드 양자점 (perovskite-based CQD, PQD)이 등장했으며, 이는 태양 전지 및 발광 다이오드 (light-emitting diodes, LEDs)를 포함한 광전자 어플리케이션에 사용하기 위해 종래의 금속 칼코겐화물-기반 콜로이드 양자점보다 더 많은 가능성을 보여주었다. 페로브스카이트 기반 양자점 (PQD)의 경우, 주변 안정된 페로브스카이트 결정상이 저장된 나노미터 크기에서 리간드-보조된 표면 변형에 의해 제공된다. 게다가, PQD의 광전자 특성은 페로브스카이트의 고유한 결함 특성을 유지하면서, 이들의 구성, 크기 및 모양에 의해 변경될 수 있다. 태양 전지 응용 분야에서, 기존 CQD에 비해 PQD의 더 낮은 트랩 밀도 (trap density)는 비방사성 전하 재결합을 상당히 억제하여 에너지 손실을 줄이면서 우수한 외부 양자 효율 (external quantum efficiency, EQE)을 가능하게 한다. 한편, 공정의 관점에서, PQD는 증착으로부터 결정립 결정을 분리함으로써, 산업 제조에서 페로브스카이트 박막보다 장점을 가진다. 또한, PQD는 주요 처리 용매로서 디메틸포름아미드 (DMF)에 의존하는 페로브스카이트 박막보다 환경친화적인 용매 (예를 들어, n-옥탄, 메틸 아세테이트, 및 에틸 아세테이트)를 사용하여 처리할 수 있다.

[0004] 현재까지, 무기 납 할로겐화물 PQD (이하, 무기 PQD), 일반적으로 CsPbI_3 -PQD가 태양 전지의 광활성 물질로 주로 연구되었다. 리간드로 덮인 CsPbI_3 -PQD는 안정적인 흑색 α -상을 가지나, CsPbI_3 페로브스카이트는 주변 온도에서 불리하게 낮은 골드슈미트 공차계수 (Goldschmidt tolerance factor) 0.81을 가진다. CsPbI_3 -PQD 태양 전지에서 16.21%의 광전변환효율 (power conversion efficiency, PCE)을 달성하기 위하여 장치 최적화와 함께 엔지니어링 리간드 교환 (ligand exchange, LE) 방법을 사용하였다. 그러나, 팔면체 변형 (octahedral tilting)으로 인한 무기 PQD의 넓은 밴드 갭 (>1.75 eV)이 태양 플럭스의 사용을 제한하였다. 보다 최근에는, 무-유기 ($\text{Cs}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$) PQD를 사용한 장치가 16.60%의 향상된 인증 PCE를 보였고, 이는 현재까지 보고된 최고 성능이었다. 한편, 유기 납 할로겐화물 (예를 들어, 포름아미디늄 납 트리아이오디드, FAPbI_3) 기반 PQD (유기 PQD)를 사용한 고효율 태양 전지 개발을 위한 여러 시도가 있었으나, 무기 PQD 보다 좁은 밴드 갭 (~ 1.55 eV) 및 낮은 에너지 손실에도 불구하고, FAPbI_3 -PQD 기반의 태양 전지의 PCE는 13.2%로 여전히 훨씬 뒤쳐져 있는 실정이다.

[0005] PQD의 용액 가공성 및 위상 안정성은 올레산 (oleic acid, OAc) 및 올레일아민 (oleylamine, OAm)과 같은 표면 리간드에 의해 제공되지만, 이러한 긴 지방족 사슬은 PQD 활성층에서 전하 수송 (charge transport)을 최적화하기 위해 대체되어야 할 필요가 있다. 하지만, PQD의 이온 결합 특성은 종종 광자-전류 변환을 저하시키는 리간드 교환(LE)에 의한 상 분해에 민감하며, 유기 양이온은 무기 양이온보다 무기 케이지 (PbI_6 , 팔면체)와의 결합이 더 약하다. 따라서, 유기 PQD의 효율적인 LE를 확보하는 것이 훨씬 더 어렵다. 이는 무기 PQD에 중점을 둔 주된 이유이기도 하다.

[0006] 이에, 상기와 같은 종래의 유기 PQD의 단점을 해결하여 보다 향상된 PCE를 가지는 태양 전지 소자의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0020121호 (2016년02월23일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기의 양자점을 이용하여 광전변환효율이 향상된 태양 전지 또는 태양 전지 소자를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점을 제공한다:

[0013] <화학식 1>

[0014] $A_xB_{1-x}MX_3$

[0015] 상기 식에서, A는 유기 양이온에서 선택되고, B는 아미디늄(amidinium)계 양이온에서 선택되며, M는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 또는 Zr 에서 선택되고, X는 할로젠 원소에서 선택되며, x는 0.4 내지 0.7의 실수이다.

[0016] 상기 유기 양이온은, 메틸암모늄(methylammonium, MA) 양이온, 에틸암모늄(ethylammonium, EA), 프로필암모늄(propylammonium, PA), 및 이소프로필암모늄 (iso-propylammonium, iso-PA) 등 알킬기와 질소로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0017] 상기 아미디늄계 양이온은, 포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온, 구아미디늄(guanidinium, GA) 및 아세트아미디늄(acetamidinium, AA)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0018] 상기 양자점은, 평균 직경이 10 내지 20 nm 일 수 있다.

[0019] 상기 양자점은, 상기 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 광비활성의 δ -상의 형성을 억제할 수 있다.

[0020] 본 발명은 상기의 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는, 태양 전지 소자를 제공한다.

[0021] 상기 태양 전지 소자는, 광전변환효율(PCE)이 18% 이상일 수 있다.

[0022] 상기 태양 전지 소자는, 낮은 트랩 밀도(trap density)를 가지며, 개방 전압(open-circuit voltage, V_{oc}), 단락 전류(short-circuit current, J_{sc}), 채움지수(fill factor, FF), 및 전하 재결합 수명(charge recombination lifetimes, τ_{rec})이 모두 향상될 수 있다.

[0023] 상기 태양 전지 소자는, 1000시간 후에도 초기 광전변환효율의 90% 이상을 유지할 수 있다.

[0024] 본 발명은 기관; 상기 기관 상에 형성된 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성된, 상기 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성된 전극;을 포함하는, 태양 전지를 제공한다.

[0025] 본 발명은 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 양자점에 극성 용매에 용해된 유기 할로젠화물을 처리하여 리간드를 교환하는 단계;를 포함하는, 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 양자점을 합성하는 단계는, 아미디늄(amidinium)계 전구체 용액 및 할로젠화물 용액을 혼합한 후 원심분리하여 수행될 수 있다.

[0027] 상기 유기 할로젠화물은, 메틸암모늄 요오드화물(methylammonium iodide, MAI), 에틸암모늄 요오드화물(ethylammonium iodide, EAI), 프로필암모늄 요오드화물(propylammonium iodide, PAI), 이소프로필암모늄 요

오드화물 (iso-propylammonium iodide, iso-PAI), 포름아미디늄 요오드화물 (formamidinium iodide, FAI), 구아미디늄 요오드화물 (guanidinium iodide, GAI) 및 아세트아미디늄 요오드화물 (acetamidinium iodide, AAI) 등 유기양이온 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0028] 상기 극성 용매는, 2-프로판올 (isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤 또는 아세토니트릴 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 용액을 스핀 코팅하여 필름을 형성하는 단계; 상기 형성된 필름을 극성 용매에 용해된 유기 할로겐화물로 처리한 후 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 필름을 세척한 후, 스핀 코팅하여 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함하는, 태양 전지의 광활성층 제조방법을 제공한다.

[0030] 상기 증착은, 20 내지 30%의 상대 습도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 새로운 리간드 교환 방법을 이용하여 광활성 α -상의 파괴없이 광비활성 δ -상의 형성을 억제함으로써 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점을 제조할 수 있고, 이를 활용하여 제조된 태양 전지 또는 태양 전지 소자는 기록적으로 높은, 18.1%의 인증된 광전변환효율을 나타낼 수 있다.

[0033] 또한, 상기 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점을 이용한 태양 전지 또는 태양 전지 소자는 1000시간 이상의 계속적인 단일 태양 조명 후에도 초기 광전변환효율의 90% 이상을 유지하는 장기 안정성을 가지는 바, 이를 활용하여 보다 효율적이며 광안정성 및 저장 안정성이 우수한 태양 전지 소자를 개발할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 포름아미디늄 납 트리아이오디드-페로브스카이트 기반 콜로이드 양자점 (FAPbI₃-PQD)의 입자 크기를 분석한 것으로, (A)는 주사투과전자현미경 (STEM) 이미지, (B)는 통계적으로 입자 크기를 분석한 그래프이다.

도 2는 n-옥탄 내 FAPbI₃-PQD 용액의 UV-vis 흡광도 및 광발광(PL) 스펙트럼이다.

도 3은 다양한 리간드 교환 (ligand exchange, LE) 방법에 의해 제조된 PQD 필름의 타우 플롯 (Tauc plot) (A) 및 정상 상태의 PL 스펙트럼 (B)을 나타낸 것으로, PQD-pristine은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 FAPbI₃-PQD의 원 상태, 즉, 포름아미디늄 요오드화물 (FAI), 메틸아모늄 요오드화물 (MAI) 및 아세테이트 이온 (Acetate) 등으로 고상 리간드 교환 이루어지기 전의 PQD를 의미한다.

도 4는 다양한 PQD 층의 광발전 (photovoltaic) 성능 및 표면 특성에 관한 것으로, (A)는 본 실험에 사용된 PQD 태양 전지의 소자 아키텍처, (B)는 AM 1.5G 단일 태양 조명 하에서의 PQD 태양 전지의 전류밀도-전압 (J-V) 특성, (C)는 PQD 태양 전지의 외부 양자 효율 (EQE), (D)는 PQD 고체의 FT-IR 및 (E) 고체 상태 ¹H MAS NMR 스펙트럼, (F)는 ¹H MAS NMR 분광법으로 계산된 표면 리간드/포름아미디늄(FA) 비율, 및 (G)는 디콘볼루션이 있는 다양한 PQD 필름의 N 1s 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 PQD 필름의 X-선 광전자 분광 (XPS) 스펙트럼으로, (A)는 조사 스펙트럼, (B)는 C 1s XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 다양한 용매를 이용하여 PQD 필름을 실험한 것으로, (A)는 실험의 개략도, (B)는 아세토니트릴, (C)는 메탄올, (D)는 아세톤, (E)는 에탄올, 및 (F)는 2-프로판올 (IPA)을 사용한 실험 결과로, 눈금 막대는 1 cm를 나타낸다.

도 7은 PQD의 트랩-상태에 대한 다양한 LE 방법의 효과를 나타낸 것으로, (A)는 유리 기판 상 PQD 필름의 시간-분해 PL 스펙트럼, (B)는 과도 광전압/과도 광전류 (TPV/TPC) 측정에 따라 계산된 PQD 태양 전지의 에너지 준위 밀도 (density of state, DOS) (C)는 다양한 PQD 활성 필름을 가진 전자 단독 소자의 공간 전자 제한 전류 (SCLC) 측정 결과, (D)는 스침 입사 광각 X-선 회절 분광법 (GIWAXS) 스펙트럼의 면 외 1차원 플롯, 및 (E)는

다양한 LE 조건에 의한 PQD 결정 및 표면의 개략도이다.

도 8은 다양한 소자의 광전압 감쇠 곡선을 나타낸 것으로, (A)는 PQD-PbNO₃, (B)는 PQD-FAI, 및 (C)는 PQD-MAI 소자의 광전압 감쇠 곡선으로, 다양한 전압에서 TPV 측정에 따른 것이며, (D)는 TPC 측정에 따른 광전류 감쇠 곡선을 나타낸 것이다.

도 9는 다양한 PQD 필름의 X-선 회절 (XRD) 분석 패턴을 나타낸 것이다.

도 10은 다양한 PQD 필름의 GIWAXS 분석 결과로, (A)는 PQD 필름의 이차원 GIWAXS 패턴, (B)는 GIWAXS 패턴으로부터의 면 외 1차원 플롯을 나타낸 것이다.

도 11은 PQD-MAI 소자의 단면 SEM 이미지로, 눈금 막대는 500 nm 이다.

도 12는 PQD-MAI 활성층의 (A) 원자력 현미경 (AFM) 및 (B) 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.

도 13은 PQD-MAI 소자의 태양 전지 성능을 나타낸 것으로, (A)는 다양한 PQD 태양 전지에서 광전변환효율 (PCE) 통계적 값 (각 65개 소자), (B)는 최대 전력 출력 지점에서 PQD 태양 전지의 안정화된 PCE, (C)는 공인된 태양광 테스트 연구소 (Newport, USA)로부터 얻은 PQD-MAI 소자의 준정상상태의 J-V 특성, (D)는 다양한 인가 전압에서 TPV 측정에 의해 결정된 전하 재결합 수명, (E)는 선형 데이터 피팅(실선)으로 다양한 광 강도에서 측정된 소자의 V_{oc}, 및 (F)는 N₂ 분위기의 단일 태양 조명 하 개방 회로에서 PQD 태양 전지의 장기 안정성을 평가한 것이다.

도 14는 65개의 PQD 태양 전지 소자 성능의 통계 결과로, (A)는 광전 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE), (B)는 개방 전압 (open-circuit voltage, V_{oc}), (C)는 단락 전류 (short-circuit current, J_{sc}), 및 (D)는 채움지수 (fill factor, FF) 값을 나타낸다.

도 15는 역방향 및 정방향 스캔 하에서 PQD 태양 전지의 J-V 곡선으로, (A)는 PQD-PbNO₃, (B)는 PQD-FAI, 및 (C)는 PQD-MAI 이다.

도 16은 공인된 태양광 테스트 연구소 (Newport, USA)로부터 PQD-MAI 소자의 성능을 인증받은 내용이다.

도 17은 최대 전력점 (maximum power point, MPP) 조건에서 PQD-MAI 소자의 광안정성 측정 결과로, (A)는 크세논(Xenon) 하에서, (B)는 LED 램프 1-태양광 조명 하에서 측정한 것이다.

도 18은 어두운 대기 환경 (20-40% RH, 캡슐화됨)에서 PQD 태양 전지의 장기 안정성을 평가한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

유망한 광활성 물질로 납 할로젠화물 페로브스카이트-기반 콜로이드 양자점 (PQD)이 부상했지만 유기 PQD가 더 유리한 밴드갭을 갖는다는 사실에도 불구하고, 지금까지의 연구는 무기 PQD에 의해 독점되어 왔다.

이에, 본 발명자는 새로운 리간드 교환 방법을 이용하여 좁은 밴드갭을 갖는 포름아미디늄 납 트리아이오디드 (formamidinium lead triiodide, FAPbI₃) PQD 기반의 태양 전지 소자를 개발하였고, 상기의 유기 PQD가 종래의 PQD 기반의 태양 전지 소자보다 훨씬 더 높은 광전변환효율을 가짐을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 기반 양자점을 제공한다.

보다 상세하게는, 본 발명은 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 유기계 페로브스카이트 양자점을 제공한다:

<화학식 1>

A_xB_{1-x}MX₃

상기 식에서, A는 유기 양이온에서 선택되고, B는 아미디늄(amidinium)계 양이온에서 선택되며, M는 Pb, Sn,

Bi, Ag, Ge, 또는 Zr 에서 선택되고, X는 할로젠 원소에서 선택되며, x는 0.3 내지 0.7의 실수이다.

- [0046] 바람직하게는, 상기 유기 양이온은 알킬 암모늄계 양이온을 포함할 수 있고, 구체적으로 메틸암모늄(methylammonium, MA) 양이온, 에틸암모늄(ethylammonium, EA), 프로필암모늄(propylammonium, PA), 및 이소프로필암모늄(iso-propylammonium, iso-PA) 등 알킬기와 질소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 보다 바람직하게는 메틸암모늄 양이온(MA^+)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 아미디늄계 양이온은 포름아미디늄(formamidinium, FA) 양이온, 구아미디늄(guanidinium, GA) 및 아세트아미디늄(acetamidinium, AA)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 보다 바람직하게는 포름아미디늄 양이온(FA^+)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 유기 양이온은 상기 화합물의 표면 뿐만 아니라 결정 내에도 존재할 수 있어, 상기와 같은 몰수비로 이루어질 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서, "양자점 (quantum dot, QD)"은 입자의 크기가 수 nm 수준으로 작아져 입자의 전기·광학적 성질이 크게 변화된 초미세 반도체 입자를 의미한다.
- [0050] 상기 양자점은 평균 직경이 10 내지 20 nm 일 수 있고, 바람직하게는, 12 내지 18 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 양자점은 상기 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 광비활성의 δ -상의 형성을 억제할 수 있다.
- [0052] 상기 양자점은 올레인산(Oleic acid), 올레일아민(Oleylamine) 등으로 대표되는 리간드로 표면이 둘러싸여 있는 것일 수 있다.
- [0053] 상기 유기 양이온으로 리간드가 교환되어 광비활성의 δ -상의 형성을 억제하면서 동시에 초기 리간드를 적정 수준으로 감소시키는 것일 수 있다. 상기 리간드 교환 시 양자점을 이루고 있는 유기 양이온 대비 리간드의 비율은 1 : 0.45에서 리간드 교환 후 0 : 0.12로 감소하여 최종적으로 0.01 내지 0.5의 리간드 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 실험예에 따르면, 상기 메틸암모늄(MA)의 쌍극자 모멘트가 포름아미디늄(FA) 보다 높을수록 α -상 페로브스카이트의 형성 에너지가 더 낮아져 광비활성 δ -상의 형성을 억제할 수 있고, 나아가 위상 안정화를 이룰 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상기의 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 태양 전지 소자를 제공한다.
- [0057] 상기 태양 전지 소자는 광전변환효율 (PCE)이 18% 이상으로 높은 효율을 가질 수 있다.
- [0058] 더불어, 상기 태양 전지 소자는 낮은 트랩 밀도 (trap density)를 가질 수 있으며, 개방 전압 (open-circuit voltage, V_{oc}), 단락 전류 (short-circuit current, J_{sc}), 채움지수 (fill factor, FF), 및 전하 재결합 수명 (charge recombination lifetimes, τ_{rec})이 모두 향상된 것일 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 태양 전지 소자는 1000 시간 후에도 초기 광전변환효율의 90% 이상을 유지할 수 있는 바, 장기 안정성이 향상될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 40 내지 50일 후에도 초기의 광전변환효율의 90% 이상을 유지하는 것으로 확인되었다.
- [0062] 본 발명은 상기의 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점이 포함된 광활성층을 포함하는 태양 전지를 제공한다.
- [0063] 보다 상세하게는, 상기 태양 전지는 기판; 상기 기판 상에 형성된 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성된, 상기 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성된 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성된 전극;을 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 기판은 캐소드로 작용할 수 있으며, 인듐이 도핑된 산화주석(ITO)을 포함하는 투명 전극일 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 사용되는 공지된 물질을 모두 포함할 수

있다.

- [0065] 상기 전자 수송층은 금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있고, 바람직하게는 ZnO, SnO, TiO₂ 나노입자 또는 이의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 사용되는 공지된 물질을 모두 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 광활성층은 본 발명에 따른 상기 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함할 수 있고, 위상 안정화된 상기 양자점에 의해 효율이 높고, 광안정성 및 저장 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 상기 정공 수송층은 정공 주입 및 수송을 증가시키기 위한 정공 수송 재료가 증착된 것일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면 Spiro-MeOTAD를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 사용되는 공지된 물질을 모두 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 전극은 금속을 포함할 수 있고, 애노드로 작용할 수 있다.
- [0070] 본 발명은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [0071] 보다 상세하게는, 상기 유기계 페로브스카이트 양자점의 제조방법은 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 양자점에 극성 용매에 용해된 유기 할로겐화물을 처리하여 리간드를 교환하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 양자점을 합성하는 단계는 아미디늄(amidinium)계 전구체 용액 및 할로겐화물 용액을 혼합한 후 원심분리함으로써 수행될 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 아미디늄(amidinium)계 전구체 용액은 포름아미디늄(FA) 전구체 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 리간드를 교환하는 단계는 상기 합성된 양자점에 극성 용매에 용해된 유기 할로겐화물을 처리함으로써 수행될 수 있다.
- [0075] 상기 유기 할로겐화물은 암모늄계 할로겐화물을 포함할 수 있고, 구체적으로 메틸암모늄 요오드화물(methylammonium iodide, MAI), 에틸암모늄(ethylammonium, EA), 프로필암모늄(propylammonium, PA), 및 이소프로필암모늄(iso-propylammonium, iso-PA) 등 알킬기와 질소 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 메틸암모늄 요오드화물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 이에 따라, 상기 양자점은 암모늄계 유기 양이온으로 리간드가 교환될 수 있고, 바람직하게는 메틸암모늄 양이온(MA⁺)으로 리간드가 교환될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 극성 용매는 2-프로판올(isopropyl alcohol, IPA), 메탄올, 에탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 아세톤 또는 아세토니트릴 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 2-프로판올일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명의 실험예에 따르면, 상기 2-프로판올은 페로브스카이트 양자점 층을 크게 손상시키지 않고 표면 리간드를 효율적으로 제거할 수 있으며, 유기 할로겐화물을 잘 용해시키므로, 이를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 또한, 본 발명은 위상 안정화된 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 태양 전지의 광활성층의 제조방법을 제공한다.
- [0081] 보다 상세하게는, 상기 태양 전지의 광활성층의 제조방법은 상기 유기계 페로브스카이트 양자점을 포함하는 용액을 스핀 코팅하여 필름을 형성하는 단계; 상기 형성된 필름을 극성 용매에 용해된 유기 할로겐화물로 처리한 후 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 필름을 세척한 후, 스핀 코팅하여 기판 상에 증착시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 스핀 코팅은 1000 내지 2000 rpm 으로 1 내지 30초 동안 수행될 수 있다.
- [0083] 상기 증착은 20 내지 30%의 상대 습도에서 수행될 수 있다.

[0084] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0086] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0088] <실험재료>

[0089] 모든 물질은 Sigma-Aldrich에서 구매하였고, 달리 명시되지 않은 한, 받은 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 물질은 1-옥타데칸 (ODE, 기술 등급, 90%), 올레산 (oleic acid, OAc, 기술 등급, 90%), 올레일아민 (oleylamine, OAm, 기술 등급, 70%), 포름아미딘 아세테이트 (formamidinium acetate, 99%), 납 (II) 요오드화물 (PbI₂, 99.99%, 미량 금속 기준, TCI), 메틸 아세테이트 (MeAc, 무수, 99.5%), 에틸 아세테이트 (EtAc, 무수, 99.5%), 헥산 (무수, 95%), n-옥탄 (>98%, Alfa Aesar), 2-프로판올 (IPA, 무수, 99.5%), 메틸암모늄 요오드화물 (methylammonium iodide, MAI, >99.99%, Greatcell Solar Materials), 포름아미디늄 요오드화물 (formamidinium iodide, FAI, >99.99%, Greatcell Solar Materials), 질산 납(II) (Pb(NO₃)₂, 99.999%, 미량 금속 기준), 아연 아세테이트 이수화물 (≥98%), 메탄올 (≥99.8%), 수산화칼륨 (90%, flakes), 클로로포름 (무수, ≥99%), 1-부탄올 (무수, 99.8%), SnO₂ 나노입자 (Alfa Aesar), SPIRO-OMeTAD (Lumtec.), 비스(트리플루오로메탄)설포나이드 리튬염 (bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt, Li-TFSI, 99.95%), 4-tert-부틸피리딘 (4-tert-Butylpyridine, tBP, 98%) 및 클로로벤젠 (무수, 99.8%) 이다.

[0091] <실시예 1> 유기계 페로브스카이트 기반 양자점 및 이를 포함하는 태양 전지 소자 제조

[0092] 1. 콜로이드 FAPbI₃ 양자점의 합성 (FAPbI₃-PQD)

[0093] 진공 조건 하 40℃에서 30분 동안 25 mL 3구 플라스크에 포름아미딘 아세테이트 (512 mg) 및 올레산 (OAc, 10 mL)을 혼합하여 포름아미디늄(FA)-전구체를 제조하였다. 투명한 용액으로 완성될 때까지 N₂ 분위기 하에서 1시간 동안 반응 플라스크를 80℃로 가열하였다. 그리고 나서, 진공 하에서 105℃로 1시간 동안 25 mL 3구 플라스크에 납 (II) 요오드화물 (PbI₂, 258 mg) 및 1-옥타데칸 (ODE, 20 mL)을 혼합하여 PbI₂-용액을 제조하였다. 이어서, 올레산 (3 mL) 및 올레일아민 (OAm, 1.5 mL)을 PbI₂-용액에 주입한 후, 반응 플라스크를 탈기하고 PbI₂가 완전히 용해될 때까지 105℃로 유지하였다. PbI₂-용액 온도를 80℃로 낮추고, N₂로 퍼지한 다음, FA-전구체 (3 mL)를 신속하게 주입하였다. 실온에 도달한 후, FAPbI₃-PQD 조(crude) 용액을 12000 rpm 으로 5분 동안 원심분리하였다. 침전된 PQD를 12 mL 헥산에 분산시킨 후 메틸 아세테이트 (MeAc, 16 mL)를 신속하게 첨가한 다음, 12000 rpm 으로 5분 동안 원심분리하였다. PQD 고체를 5 내지 10분 동안 진공에서 건조시킨 후, 옥탄에 용해시켜 80 mg/mL 농도를 수득하였다. 사용하기 전, PQD 용액을 0.25 μm PTFE 필터를 통해 여과하였다.

[0095] 2. 산화아연(ZnO) 나노입자의 합성

[0096] 아연 아세테이트 이수화물 (1.45 g)을 60℃에서 메탄올에 용해시켜 아연 아세테이트 전구체를 제조하였다. 수산화칼륨 용액 (30 mL MeOH 내 0.7 g KOH)을 아연 아세테이트 전구체에 천천히 첨가하고 60℃로 2.5 시간 동안 유지하여 ZnO 나노입자 용액을 제조하였다. ZnO 나노입자 용액을 8000 rpm 에서 10분간 원심분리하고, 수득한 고체를 60 mL 메탄올로 세척한 다음, 다시 원심분리하여 ZnO 나노입자를 수득하였다. 마지막으로, 수득한 ZnO 나노입자를 10 mL의 클로로포름, 10 mL의 부탄올, 및 20 μL의 에탄올아민 혼합물에 분산시켰다. 이를 사용하기 전, 0.25 μm PTFE 필터를 통해 여과하였다.

[0098] 3. 페로브스카이트 기반 양자점(PQD) 필름의 제작

[0099] 모든 PQD 필름의 증착은 20-25%의 상대습도에서 수행되었고, 하기의 방법으로 Pb(NO₃)₂로 교환된 FAPbI₃-PQD

(PQD-PbNO₃) 필름을 제조하였다.

[0100] 먼저, 메틸 아세테이트 용액에 포화된 Pb(NO₃)₂ (Pb(NO₃)₂/MeAc) 및 에틸 아세테이트 용액 내 포르미아미디늄 요오드화물 (FAI/EtAc)을 제조하여 사용 전에 여과하였다. PQD의 각 층을 1000 rpm 으로 15초 및 2000 rpm 으로 4초 동안 스핀-코팅하였다. 이어서, PQD 필름을 Pb(NO₃)₂/MeAc 용액에 담그고 2000 rpm 으로 5초 동안 회전 건조시켰다. 처리된 필름을 순수 MeAc 용액을 사용하여 2회 더 행구고, 2000 rpm 으로 5초 동안 스핀-코팅하였다. 4개의 PQD 필름 증착을 반복하여 약 350 nm의 총 필름 두께를 달성하였다. 마지막으로, PQD 필름을 FAI/EtAc 용액으로 10초간 처리한 다음 순수 MeAc 용액을 사용하여 행구었다.

[0101] 포르미아미디늄 요오드화물 (FAI)로 교환된 FAPbI₃-PQD (PQD-FAI) 및 메틸암모늄 요오드화물 (MAI)로 교환된 FAPbI₃-PQD (PQD-MAI) 필름을 제작하는 경우에는, IPA (2 mg/mL) 내 FAI 및 MAI (FAI/IPA, MAI/IPA)를 리간드로 사용하였다. PQD 필름 증착을 4회 반복하였다.

[0103] 4. 태양 전지 소자(device) 제작

[0104] ITO/ZnO/SnO₂/PQD/Spiro-OMeTAD/Au 구조로 PQD 태양 전지 소자를 제작하였다.

[0105] 인듐이 도핑된 산화주석 (ITO) 코팅된 유리를 아세톤 및 이소프로판올에서 각각 20분 동안 초음파 처리하여 세척한 다음, 100℃ 진공 오븐에서 최소 2시간 동안 건조하였다. 기판을 사용하기 전에 25분 동안 UV-오존으로 처리한 다음, ZnO 나노입자를 5000 rpm으로 스핀 코팅하여 증착시키고 200℃에서 10분 동안 열처리 (thermally annealed) 하였다. 기판을 실온으로 냉각시킨 후, SnO₂ 나노입자를 5000 rpm으로 40초 동안 스핀 코팅한 다음, 200℃에서 20분 동안 열처리 하였다. SnO₂ 나노입자 용액을 8000 rpm 으로 10분 동안 원심분리하고, 사용하기 전에 0.45 μm PVDF 필터를 통해 여과하였다. 기판을 냉각시킨 후, PQD 필름 및 정공 수송 재료 (hole transport material, HTM) 층을 20-25%의 상대습도 하에서 연속적으로 증착시켰다. 1 mL의 클로로벤젠에 65 mg SPIRO-OMeTAD, 26 μL tBP, 및 48 μL Li-TFSI 용액을 혼합하여 HTM 용액을 제조하였다. Li-TFSI 용액은 1 mL의 아세토니트릴에 170 mg의 Li-TFSI를 용해시켜 제조하였다. HTM 용액을 4000 rpm으로 40초 동안 PQD 필름에 스핀 코팅하였다. MoO_x (15 nm) /Ag (100 nm) 또는 Au (80 nm)는 <10⁻⁶ torr 에서 새도우 마스크 (shadow mask)를 통해 HTM 필름에 열 증발되었다. 양극 및 음극의 증착 면적은 20 mm² 이었다. 소자 영역은 실험실 측정 및 인증을 위해 11.925 mm²의 개구(aperture)가 있는 금속 마스크로 결정되었다.

[0106]

[0107] <실험방법>

[0108] 1. PQD 필름의 특성 확인

[0109] PQD 용액 및 필름 샘플의 광학적 특성은 UV-Vis 분광법 (Agilent Cary 5000)을 사용하여 측정되었다. 정상 상태 광발광 (photoluminescence, PL)은 여기 파장이 450 nm인 Varian Cary Eclipse를 사용하여 수행되었다. 용액의 광발광 양자 수율 (photoluminescence quantum yields, PLQYs)은 450 nm 여기 파장을 사용하여 Jasco International FP-8500ST로부터 취득하였다. 투과전자현미경 (TEM)은 JEOL JEM-2100F를 사용하여 수행되었고, X-선 광전자 분광법 (XPS)은 10⁻⁹ Pa의 기본 압력 및 1253.6 eV MgKα (ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific)로 수행되었다. 샘플은 금(Au) 기판에 코팅되었다. PQD 형태는 다중모드 원자력 현미경 (AFM) 나노스코프 V 컨트롤러 (Bruker)를 사용하여 측정되었다. 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)을 이용하여 소자의 단면 이미지를 취득하였다. 사파이어 기판 상 PQD 필름의 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR)은 Varian 670/620을 사용하여 수행되었다. 2차원 스침 입사 광각 X-선 회절 분광법 (GIWAXS)은 한국 포항 가속기 연구소 (6D-UNIST beamline)에서 수행되었다. 18.98 keV의 빔 에너지로 입사각은 0.50° 였으며, 샘플에서 검출기까지 거리는 244 mm로 고정되었다. X-선 회절 (XRD)은 Bruker D8 DISCOVERY를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 샘플에 접촉하기 전, X-선 빔을 평행하게 정렬하였다. 시간 분해 광발광 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 스펙트럼은 시간-상관된 단일 광자 계수 (time-correlated single-photon counting, TCSPC) 설정 (FluoTime 300, PicoQuant)을 사용하여 측정되었다. 샘플은 PDL 820 레이저 드 라이브에 연결된 450 nm 펄스 (~32 ps) 다이오드 레이저 헤드 (LDH-D-C-450, PicoQuant)를 사용하여 광여기

(photoexcite) 되었다. 방출은 광전자 증배관 (photomultiplier tube, PMA-C 182-N-M)이 있는 PicoHarp TCSPC 모듈을 사용하여 감지되었다. 공간 전하 제한 전류 (space-charge limited current, SCLC) 분석은 전자 전용 소자 (ITO/ZnO/SnO₂/PQD/ZnO/Au)로부터 획득하였다. 고체 상태 NMR 실험은 Agilent VNMRs 600 (600 MHz) NMR 분광계로 수행되었다. ¹H 매직 앵글 스피닝 (magic angle spinning, MAS) NMR은 1.6 mm HXY 프로브 (40 kHz)에서 수행되었다.

2. 소자(device) 특성화

태양 전지의 J-V 특성은 질소 충전된 글로브박스에서 AM 1.5G 단일 태양 조명 하 Keithley 2401 소스 장치를 사용하여 측정되었다. 광도는 표준 셀 (모노실리콘, 국립 재생 에너지 연구소에서 확인)을 사용하여 보정되었다. J-V 곡선은 28 mV 단계 크기 및 0.1 초의 지연 시간으로 역 스캔 (1.3 V → -0.1 V)으로 기록되었고; 동일한 조건에서 순방향 스캔 (-0.1 V → 1.3 V)도 수행되었다. 활성 영역은 11.925 mm²의 흑색 새도우 마스크로 정의되었다. 외부 양자 효율 (EQE) 스펙트럼은 QUANTX-300을 사용하여 측정되었다. 10 Hz 초과 주파수의 단색 광 및 Si/Ge 광다이오드 (국가 재생 에너지 연구소에서 보정됨)를 기준으로 사용하였다. 과도 광전압 (transient photovoltage, TPV) 및 과도 광전류 (transient photocurrent, TPC) 측정은 나노초 레이저 (Minilite II, Continuum, 532 nm, 10 Hz) 및 Xe 램프 (Newport, LCS-100)를 바이어스 (bias) 광원으로 사용하여 수제 시스템으로 수행되었다.

<실험결과>

1. FAPbI₃-PQD 특성 확인

올레산 및 올레일아민으로 캡핑된 FAPbI₃-PQD를 종래의 열주사법 (hot-injection method)을 사용하여 합성하였다. 합성된 FAPbI₃-PQD (PQD-pristine)의 평균 크기는 주사투과전자현미경 (STEM) 이미지에 나타난 바와 같이, 15.5 ± 3.3 nm 였다 (도 1).

n-옥탄 내 FAPbI₃-PQD 용액의 흡수 개시 및 광발광 (PL) 방출 피크는 각각 782 및 783 nm 에 위치하며 (도 2), PL 스펙트럼에서 결정된 광발광 양자 수율 (PLQY)은 72.40% 로, 이전에 보고된 것과 유사하였다.

타우 플롯 (Tauc plot)에 의해 결정된 FAPbI₃-PQD 필름 (PQD-pristine)의 광학 밴드 갭은 1.592 eV로, 이는 종래의 FAPbI₃ 페로브스카이트 활성 필름 (1.521 eV) 보다 더 높았고, 이 차이는 양자 구속 효과 (quantum confinement effect)에 기인한 것으로 판단된다 (도 3).

2. 다양한 FAPbI₃-PQD를 이용한 태양 전지 소자의 특성 확인

FAPbI₃-PQD를 광흡수 활물질로 사용하여 태양 전지 소자를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO/ZnO/SnO₂/PQD/Spiro-OMeTAD/Au로 제작되었고 (도 4A), 소자의 광전변환효율 (PCE)은 전류 밀도(J) - 전압(V) 특성에 의해 결정되었다 (도 4B). 소자의 PQD 활성층은 다양한 LE 방법으로 제작되었고, LE 동안 화학적 변화는 푸리에-변환 적외선 (FT-IR), X-선 광전자 (XPS) 및 핵자기공명 (NMR) 분광법으로 특성화되었다.

2-1. 종래의 PQD-PbNO₃ 및 이를 사용한 태양 전지 소자의 특성 비교

메틸 아세테이트 내 Pb(NO₃)₂를 이용한 기존의 LE 방법으로 제작된 PQD (이하, PQD-PbNO₃)를 사용하는 소자는 13.86%의 PCE를 나타내었고, 이는 이전에 보고된 결과와 일치하였다.

PQD-PbNO₃ 필름의 FT-IR 스펙트럼은 2750-3000 cm⁻¹ 에서 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 FAPbI₃-PQD (이하, PQD-pristine) 필름에 비해 올레산 및 올레일아민의 올레일의 사슬 진동 모드 ν(C-H_x)로 부터 감소된

피크 강도를 보여주었다 (도 4D). 이는 여전히 올레일 리간드의 상당 부분이 PQD-PbNO₃ 필름에 남아 PQD 활성층에서 전하 수송에 저항함을 나타낸다.

[0126] PQD 층의 C 1s XPS 스펙트럼은 약 285 eV 에서 올레일 층의 C-C 결합 및 약 288.2 eV 에서 PQD의 포름아미디늄 (FA) 기의 C=N 결합으로부터의 C 1s 피크로 디콘볼루션 (deconvolution) 될 수 있다 (도 5B). PQD-pristine 및 PQD-PbNO₃는 약 288.2 eV 에서 거의 동일한 피크 강도를 보여준 반면, 약 285 eV 에서는 PQD-PbNO₃의 피크 강도가 감소하였고, 이는 FT-IR 결과와 일치하였다.

[0128] PQD 표면 리간드 및 양이온 조성은 고체 상태 ¹H MAS NMR을 사용하여 결정되었다.

[0129] 그 결과, 도 4E를 참조하면, PQD 내 포름아미디늄 (formamidinium, FA) 기는 FA^{CH} (8.78 ppm, 1H) 및 FA^{NH} (7.98 ppm, 4H)로 디콘볼루션되어 각각 8.78 및 7.98 ppm 에서 화학적 이동 (δ_s)이 있는 피크가 나타났다. 올레일 리간드 (OAm 및 OAc)는 동일한 화학적 이동을 공유하지만, OAm는 아민 작용기 OAm^{NH} (5.86 ppm, 3H)의 양성자로부터 관찰되는 뚜렷한 피크를 확인할 수 있다. 0.70-5.00 ppm 의 피크는 OAm (35H) 및 OAc (33H) 내 올레일 기의 양성자로부터 유래된 것으로 간주하였고, 이러한 피크의 통합으로부터, FA에 대한 OAm 및 OAc의 비율을 결정할 수 있다. 이에 따라, PQD-pristine의 OAm:OAc 비는 1:0.45가 되었고, PQD-pristine 내 OAc/FA 및 OAm/FA의 비율은 각각 0.088 및 0.196 로 계산되었다 (도 4E 및 F).

[0131] PQD-pristine의 이론적인 양이온 대 리간드 비율은 PQD 표면에서의 완전한 리간드 커버리지 가정 하에 계산되었다 (AX termination).

[0132] FAPbI₃ 결정 (0.635 nm)의 격자 매개변수 및 올레일 리간드의 큰 차지공간을 고려하면, 0.403 nm² 당 하나의 리간드 (OAm 또는 OAc)가 PQD 표면에 부착되고, 이는 2.48 nm²의 표면 리간드 밀도에 해당한다 (2.48 리간드/nm²).

[0133] 또한, TEM 측정으로부터 얻은 PQD 크기 (약 15.50 nm)를 고려하여, 1:0.293의 양이온 대 리간드 비율을 가진 단일 PQD에서 14,431개의 양이온 및 3,272개의 리간드를 얻었다. 실험적으로 얻은 양이온 대 리간드의 비율 (1:0.284) 및 이론적인 값 (1:0.293) 사이의 밀접한 일치는 pristine FAPbI₃-PQD의 높은 표면 리간드 작용범위를 나타낸다.

[0135] PQD-PbNO₃의 경우, FA, OAm^{NH}, 및 올레일기로부터 양성자 피크의 통합에 의해, FA:OAm:OAc 비율을 1:0.106:0.0120로 얻어, OAc/FA 비율이 0.012로 현저히 감소한 반면, OAm/FA 비율은 0.106 으로 유지되었다 (도 4E 및 F). 이러한 결과는 MeAc의 역할이 OAc를 대체하는 것이라고 제안한 이전 문헌과 일치하는 반면, Pb(NO₃)₂는 LE 동안 단순히 물 분자를 보유한다. 이러한 특성 분석 결과는 PQD-PbNO₃ 내 남아있는 주목할만한 OAm이 차선의 전하 추출의 중요한 근원이 될 수 있음을 시사한다. OAm을 보다 효율적으로 대체하기 위한 새로운 LE 전략은 FAPbI₃-PQD 활성층에서 전하 수송을 개선할 수 있다.

[0137] 2-2. 새로운 리간드 교환 (ligand exchange, LE) 방법의 적용 효과 확인

[0138] 1) 용매의 선택

[0139] FAPbI₃-PQD 활성층에서의 전하 수송 개선을 위해, 새로운 LE 접근 방식으로, 극성 용매인 2-프로판올 (IPA)에 용해된 유기 할로젠화물을 사용하였다. IPA는 PQD 층을 크게 손상시키지 않고 표면 리간드를 효율적으로 제거할 수 있으며, 유기 할로젠화물 또한 잘 용해될 수 있기 때문에 선택되었다 (도 6).

2) 포름아미디늄 요오드화물 (FAI)/IPA 로 교환된 FAPbI₃-PQD (PQD-FAI)

FT-IR 스펙트럼 (도 4D) 및 C 1s XPS 스펙트럼 (도 5B)에 나타난 바와 같이, 포름아미디늄 요오드화물 (FAI)/IPA 로 교환된 FAPbI₃-PQD (이하, PQD-FAI)는 PQD-PbNO₃ 에 비해 현저히 낮은 올레일 리간드, 특히 OAm 을 포함한다 (도 4F). PQD 층의 디콘볼루션된 N 1s XPS 스펙트럼 (도 4G)은 OAm에서 나온 약 401.6 eV 에서의 피크 강도가 PQD-PbNO₃ 보다 PQD-FAI에서 더 크게 감소함을 보여주었다 (표 1). 표면 리간드의 정량화를 통해 PQD-pristine 내 거의 모든 올레일 리간드가 PQD-FAI 에서 효율적으로 대체된 반면, 기존 PQD-PbNO₃는 여전히 상당한 OAm을 유지하는 것을 확인할 수 있다 (도 4F).

더불어, 도 4E를 참조하면, FA의 양성자 피크는 병합되었음을 관찰할 수 있으며 (6.56-10.00 ppm, FA^{CH} 및 FA^{NH} 로 부터 5H), FA, OAm^{NH}, 및 올레일기로부터 양성자 피크의 통합에 의해, PQD-FAI의 FA:OAm:OAc 비율이 1:0.021:0.014로 계산되었다.

하기 표 1은 다양한 PQD 필름의 디콘볼루션된 N 1s XPS 스펙트럼 결과를 요약한 것이다.

표 1

		FWHM (eV)	Position (eV)	Percentage (%)	Ratio to Pb 4f
PQD-pristine	C-N	1.20	402.10	22	0.30
	C=N	1.10	400.51	78	1.05
PQD-PbNO ₃	C-N	1.05	401.73	16	0.19
	C=N	1.06	400.51	84	0.98
PQD-FAI	C-N	1.10	401.49	6	0.09
	C=N	1.06	400.40	94	1.40
PQD-MAI	C-N	1.17	402.24	44	0.49
	C=N	1.08	400.45	56	0.61

PQD-FAI의 LE가 PQD-PbNO₃의 LE 보다 훨씬 더 효율적이었지만 (도 4F), PQD-FAI를 사용한 태양 전지 (PQD-FAI 소자)의 PCE가 PQD-PbNO₃ 소자를 사용한 것의 PCE (13.86%) 보다 15.05% 로 약간 더 높았다 (도 4B 및 표 2).

또한, 하기 표 2를 참조하면, PQD-FAI 소자는 PQD-PbNO₃ 소자 보다 J_{sc}는 더 높지만, V_{oc}는 더 낮은 것으로 나타났다. PQD-PbNO₃ 및 PQD-FAI는 거의 동일한 밴드갭을 가지기 때문에 (도 3), PQD-FAI 소자의 낮은 V_{oc}는 더 높은 트랩 밀도의 가능성을 나타낸다.

하기 표 2는 광발전 성능을 나타낸 것으로, 괄호 안의 숫자는 65개 소자의 평균 값을 의미한다.

표 2

Device	PCE reverse/forward (%)	SPO (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF
PQD-PbNO ₃	13.86/13.03 (10.40 ± 1.77)	13.62	1.16/1.14 (1.13 ± 0.02)	16.75/16.20 (13.58 ± 1.77)	0.71/0.71 (0.67 ± 0.05)
PQD-FAI	15.05/13.03 (13.24 ± 1.07)	13.81	1.09/1.06 (1.08 ± 0.03)	18.42/18.59 (17.70 ± 0.56)	0.75/0.66 (0.69 ± 0.03)
PQD-MAI	18.93/18.28 (17.63 ± 0.51)	18.61	1.16/1.13 (1.14 ± 0.02)	20.80/20.93 (20.48 ± 0.59)	0.79/0.77 (0.76 ± 0.02)
PQD-MAI*	18.06 ± 0.47		1.14 ± 0.01	20.89 ± 0.44	0.76 ± 0.01

[* 태양 전지 소자는 QSS J-V 스캔에 의해 공인된 태양광 테스트 연구소 (Newport)에서 인증되었다.]

[0154] 도 7을 참조하면, 시간-상관 단일 광자 계수 (TCSPC)로 측정된 PQD 필름의 시간 분해 광발광 (TRPL) 붕괴를 확인할 수 있다 (도 7A). PQD 필름은 각각 PQD-FAI 및 PQD-PbNO₃에 대해 1.20 ns 및 3.24 ns의 평균 이완 시간으로 이지수 감쇠 (biexponential decay) 특성을 가진다 (표 3).

[0156] 하기 표 3은 TRPL 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 3

	A ₁ (%)	τ ₁ (ns)	A ₂ (%)	τ ₂ (ns)	τ _{ave} (ns)
PQD-pristine	63.16	4.21	36.84	35.43	15.71
PQD-PbNO ₃	76.06	1.36	23.94	9.22	3.24
PQD-FAI	79.37	0.22	20.63	4.93	1.20
PQD-MAI	70.01	1.73	29.99	16.21	6.07

[0157]

[0159] PQD-PbNO₃보다 PQD-FAI의 더 짧은 캐리어 수명 (carrier lifetime)은 증가된 트랩-매개 비방사성 재결합에 기인하며, 이는 PQD-FAI 소자에서 더 높은 전압 손실을 일으킬 수 있다. 소자의 트랩 밀도는 과도 광전압/과도 광전류 (transient photovoltage/transient photocurrent, TPV/TPC) 분석을 통해 결정되었다 (도 8).

[0160] 간략하게, 각 전압에서 정전용량 (capacitance)은 과도 광전압 (ΔV)의 피크를 광전류 감쇠 (ΔQ, 전하 밀도의 변화)의 적분으로 나누어 결정되었다. 각 전압에서 트랩 캐리어 농도는 정전용량 과전압을 적분하여 계산하였고, 트랩 상태 밀도 (density of trap states, t-DOS)는 페르미 준위 분리 (Fermi level separation)에 대한 캐리어 밀도를 미분하여 얻을 수 있다.

[0161] 도 7B를 참조하면, 전압에 대하여 측정된 t-DOS 값을 확인할 수 있다. 최대 전력점에서의 전압 (voltage at maximum power point, VMPP)의 경우, PQD-FAI 소자에 대해 계산된 t-DOS ($4.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ V}^{-1}$)는 PQD-PbNO₃ 소자의 값 ($2.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ V}^{-1}$)보다 2배 더 높았다 (도 7B 및 표 4). PQD-FAI 층의 더 높은 트랩 밀도는 공간 전하 제한 전류 (space charge-limited current, SCLC) 측정에 의해서도 확인되었다 (도 7C). PQD-FAI ($1.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 PQD-PbNO₃ ($1.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)보다 한 차수 더 높은 전자 이동도를 갖지만, PQD-FAI의 계산된 상대적 트랩 밀도 ($1.56 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)는 PQD-PbNO₃의 값 ($1.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)보다 더 높았으며, 이는 소자 성능과 일치하는 경향이다.

[0163] 하기 표 4는 TPV/TPC 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 4

Device	τ_{rec} at V_{MPP} (μs)	τ_{ct} (μs)	DOS at V_{MPP} ($\text{cm}^{-3} \text{V}^{-1}$)
PQD-PbNO ₃	83.29	0.91	2.23×10^{16}
PQD-FAI	5.89	0.53	4.84×10^{16}
PQD-MAI	122.84	0.43	2.22×10^{16}

[0164]

[0165]

PQD-FAI 층에서 강화된 트랩 밀도의 근원을 조사하기 위해, PQD 층의 결정 구조를 스침 입사 광각 X-선 회절 분광법 (grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction spectroscopy, GIWAXS)을 통해 획득하였다.

[0166]

도 7D에 나타난 바와 같이, 평면 외 1차원 플롯은 PQD-FAI가 $0.828 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 주목할만한 δ -상 (100)_{hexagonal} FAPbI₃ 페로브스카이트 피크를 보임을 나타낸 반면, PQD-pristine 및 PQD-PbNO₃는 $0.978 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 단지 강한 (100)_{cubic} 피크만을 보였다. PQD-FAI에서 올레일 리간드의 대체는 표면 변형을 변화시키고 부분적으로 α -상을 광비활성 δ -상으로 변형시켜, 전하 재결합 중심으로 작용할 수 있다. 이러한 결과는 해당 분말 샘플을 사용하여 기존 X-선 회절 분광법 (XRD)에 의해서도 확인될 수 있다 (도 9). 이러한 발견은 FAI/IPA 에 의해 PQD의 효율적인 LE가 소자에서 전하 수송 및 J_{sc} 를 향상시키는 데 유익함을 나타내지만, 결정상 열화 (α -상에서 δ -상으로)를 야기하여 트립 상태로 인해 소자 내 원치 않던 전압 손실이 발생할 수 있다.

[0168]

3) 메틸암모늄 요오드화물 (MAI)/IPA 로 교환된 FAPbI₃-PQD (PQD-MAI)

[0169]

PQD에서 δ -상 형성을 억제하기 위해, LE에 대해 메틸암모늄 요오드화물 (methyammonium iodide, MAI)/IPA를 선택하였다. FAPbI₃ 페로브스카이트의 MA 양이온의 통합이 입방-팔면체 부피의 수축으로 인해 이의 α -상 결정을 안정화할 수 있기 때문이다. MA의 쌍극자 모멘트가 FA 보다 높을수록 α -상 페로브스카이트의 형성 에너지가 더 낮아져, δ -상의 형성을 억제한다.

[0170]

MAI/IPA를 사용하여 리간드 대체된 FAPbI₃-PQD (이하, PQD-MAI)는 매우 효율적인 것으로 확인되었다 (도 4F). 또한, GIWAXS 결과는 PQD 층에서 δ -상의 형성을 현저하게 억제됨을 확인하였다 (도 7D 및 도 10). 도 10에 나타난 바와 같이, PQD-MAI의 α -상 피크는 PQD-FAI의 값 ($0.988 \text{ \AA}^{-1}$)과 비교하여 $0.978 \text{ \AA}^{-1}$ 로 이동하였고, 이는 입방 팔면체 부피 수축으로 인한 격자 매개변수의 감소를 의미한다. PQD-MAI 에서 격자 매개변수의 이러한 변화는 MA가 FAPbI₃-PQD 표면에만 위치하는 것이 아니라, PQD 결정 내에도 존재하여 FA:MA 혼합된 양이온 (즉, MA_xFA_{1-x}PbI₃) 조성을 형성함을 나타낸다. PQD-MAI의 날카로운 단일 α -상 (100)_{cubic} 및 (200)_{cubic} 피크는 MA_xFA_{1-x}PbI₃ 결정에서 균일한 MA 분포를 나타낸다.

[0172]

MA 통합의 정량화는 고체 상태 ¹H-MAS-NMR 스펙트럼으로 결정되었다 (도 4E). MA의 새로운 δ_s 피크는 4.12 및 7.10 ppm 에서 관찰되었고, 이는 각각 MA^{CH} 및 MA^{NH} 에서 유래된 것이다. 이러한 피크의 통합에 의해, 계산된 MA/FA의 비율은 1.366으로, MA_{0.58}FA_{0.42}PbI₃의 PQD 조성이 생성되었으며, FA, MA, OAm^{NH}, 및 올레일기의 양성자 피크의 통합에 의해 PQD-MAI의 양이온:OAm:OAc의 비율은 1:0.007:0.005로 얻었다. XPS 스펙트럼에서 디콘볼루션된 N 1s 피크에 의해 양이온 조성이 확인되었고, 400.5 eV 및 402.0 eV 에서의 피크는 각각 FA 및 MA에서 나온 것이다 (도 4G 및 표 1). 디콘볼루션된 N 1s 스펙트럼으로부터 결정된 조성은 MA_{0.61}FA_{0.39}PbI₃로, 이는 고체 상태 ¹H-MAS-NMR 분광법의 결과와 거의 일치한다.

- [0174] 특성화 결과를 기반으로 하는 다양한 LE 방법에 따른 PQD의 표면 및 결정에 대한 개략적인 설명을 보여주는 도 7E를 참조하면, 기존 LE 방법 (PQD-PbNO₃)은 OAm 을 상당히 유지하나, PQD-FAI 및 PQD-MAI는 OAm을 효과적으로 대체하였다. 리간드 분자의 과도한 교체가 PQD-FAI에서 결정상 열화를 유도했지만, MA 양이온 교환은 δ-상 형성을 효과적으로 방지하였다.
- [0176] 더불어, PQD-MAI 광활성층을 기반으로 한 태양전지소자 (PQD-MAI 소자)를 제작하였다.
- [0177] 도 11 및 도 12를 참조하면, 원자력 현미경 (AFM) 및 주사전자현미경 (SEM)에 의해 획득한 PQD-MAI 활성 층의 표면 형태는 PQD의 배열을 나타내었다. 도 4B 및 표 2의 J-V 특성 (역방향 스캔)으로부터, PQD-MAI 소자의 PCE는 18.94% (V_{oc} 1.16 V, J_{sc} 20.80 mA cm⁻², 및 FF 0.79)로 결정되었고, 이는 PQD-FAI 소자의 값 (15.05%) 보다 상당히 더 높다. 소자 성능의 통계적 결과는 PQD-MAI의 모든 매개변수가 PQD-FAI 소자의 것과 비교하여 상당히 향상됨을 보여준다 (도 13A 및 14).
- [0178] PQD-MAI 소자의 EQE는 모든 파장에서 PQD-FAI 소자의 EQE 보다 더 높았으며, 이는 전하 수집 효율이 향상됨을 나타낸다 (도 4C). PQD-MAI 소자의 안정된 전력 출력 (stabilized power output, SPO)은 0.974 V의 바이어스에서 측정되어 18.61%의 PCE를 산출하였고 (도 13B), 이는 J-V 스캔으로부터 수득한 결과와 일치한다. 대조적으로, PQD-FAI 소자는 0.891 V의 바이어스에서 13.81%의 SPO를 가지는데, 이는 역 J-V 스캔에 의한 PCE (15.05%)로부터 현저히 감소한 것으로, 이 감소는 히스테리시스 효과 (hysteresis effect)에 기인한 것으로 판단된다 (도 15B).
- [0179] 소자의 성능을 확인하기 위해, 공인된 태양광 테스트 연구소 (Newport, USA)에서 인증된 PQD-MAI 소자 중 하나를 사용하였다. 소자는 측정된 전류가 안정화될 때까지 적용된 전압이 일정하게 유지되는 준정상상태 (QSS) J-V 스캔 하에서 측정되었다. 도 13C 및 도 16을 참조하면, J_{sc} 20.89 mA cm⁻², V_{oc} 1.14 V, 및 FF 0.76에서 18.06%의 인증된 QSS 효율이 획득되었다. 이는 보고된 양자점 기반 태양 전지 중에서 전례 없이 높은 성능을 이끌어낸 것이다.
- [0181] PQD-MAI 소자의 V_{oc} (1.14 V)는 억제된 δ-상 형성으로 인해 감소된 트랩 밀도의 결과로 PQD-FAI 소자의 V_{oc} 값 보다 상당히 높았다 (도 4B). 도 7A의 TRPL 분석에 나타난 바와 같이, PQD-MAI 필름은 PQD-FAI (1.20 ns) 보다 훨씬 더 긴 평균 감쇠 시간 (6.07 ns)을 가졌고, 이는 더 낮은 트랩-보조 비방사성 재조합과 관련이 있다. 게다가, TPV/TPC에 의해 결정되는 트랩 밀도는 PQD-FAI 소자 (4.84×10^{16} cm⁻³ V⁻¹) 보다 PQD-MAI 소자 (2.22×10^{16} cm⁻³ V⁻¹)에서 상당히 더 낮았는데, 이는 도 7C에 나타난 SCLC 결과와 일치한다.
- [0182] TPV 분석에 따른 인가 전압에 대한 소자의 전하 재결합 수명 (charge recombination lifetimes, τ_{rec})에 관한 도 13D 및 표 3을 참조하면, PQD-MAI 소자는 트랩 보조된 재조합의 감소에 기인한 PQD-FAI 소자 (5.89 μs)와 비교하여, VMPP 조건에서 더 긴 τ_{rec} 을 가졌다. 또한, 다양한 조명 강도에서 소자 V_{oc} 의 변화를 측정한 결과, 도 13E에 나타난 바와 같이, PQD-MAI 소자는 PQD-FAI 소자 (1.41) 보다 더 낮은 1.24의 kT/q를 가져 낮은 트랩 보조 재조합을 의미하며, 이는 TRPL 및 TPV 분석의 결과로도 확인된다.
- [0184] PQD-MAI 소자의 장기 안정성 (long-term stability)을 다양한 조건에서 조사하였다.
- [0185] 먼저, N₂ 분위기 하의 개방 회로 조건에서 빛을 흡수한 후 소자의 PCE를 모니터링하였다.
- [0186] 그 결과, 도 13F를 참조하면, PQD-MAI 소자는 LED 램프로 시뮬레이션된 단일 태양 조명 하에서 1152 시간 후 원래의 PCE의 >91%를 유지한 반면, PQD-FAI 소자는 1224 시간 후 39%만을 유지하는 것으로 나타났다. PQD-MAI 소자의 향상된 안정성은 δ-상의 부재로 인한 더 낮은 트랩 밀도 때문일 가능성이 높다.
- [0187] 또한, 조명 아래 VMPP 에서 PCE 추적을 통해 PQD-MAI 소자의 작동 안정성을 테스트하였다.
- [0188] 그 결과, 도 17을 참조하면, PQD-MAI 소자는 크세논(Xenon) 및 LED 램프 모두를 사용한 단일 태양 조명의 약 5

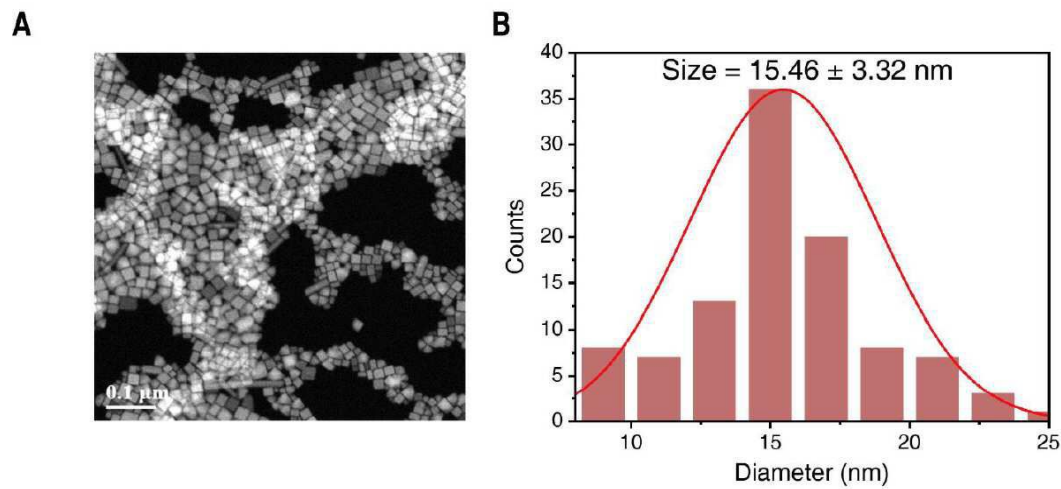
시간 동안 초기 효율의 약 5%만 손실한 것으로 나타났다. 게다가, 도 18을 참조하면, 캡슐화된 PQD-MAI 소자는 400일 이상 어두운 주변 환경 하에서 보관된 후에도 초기 PCE의 >93%를 유지하는 것으로 나타났다.

[0190]

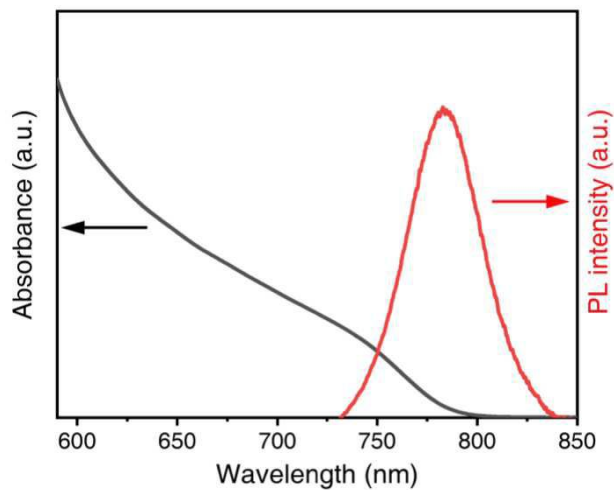
이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

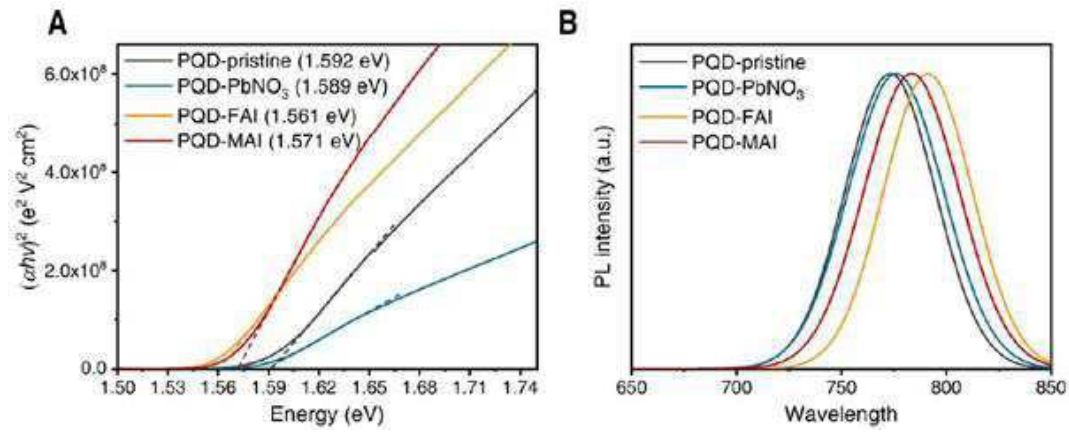
도면1



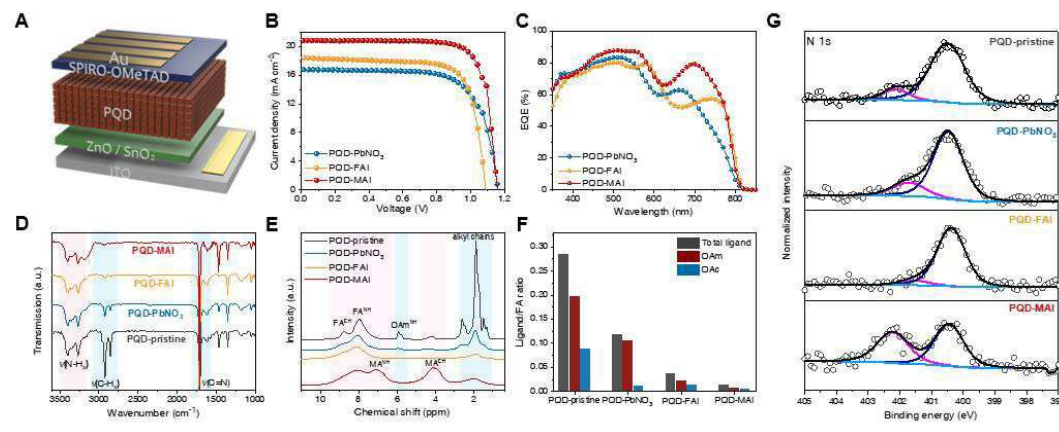
도면2



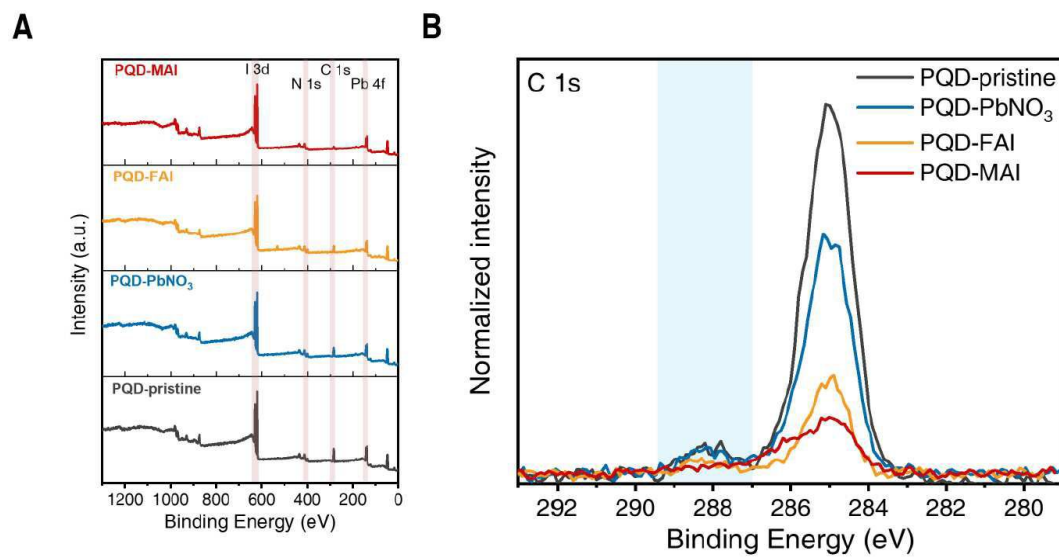
도면3



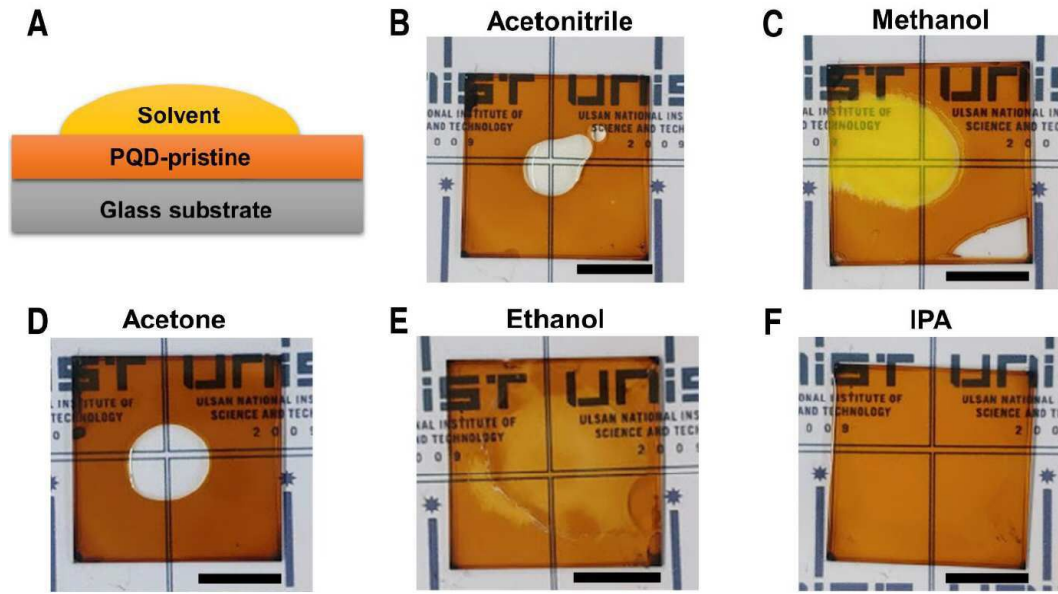
도면4



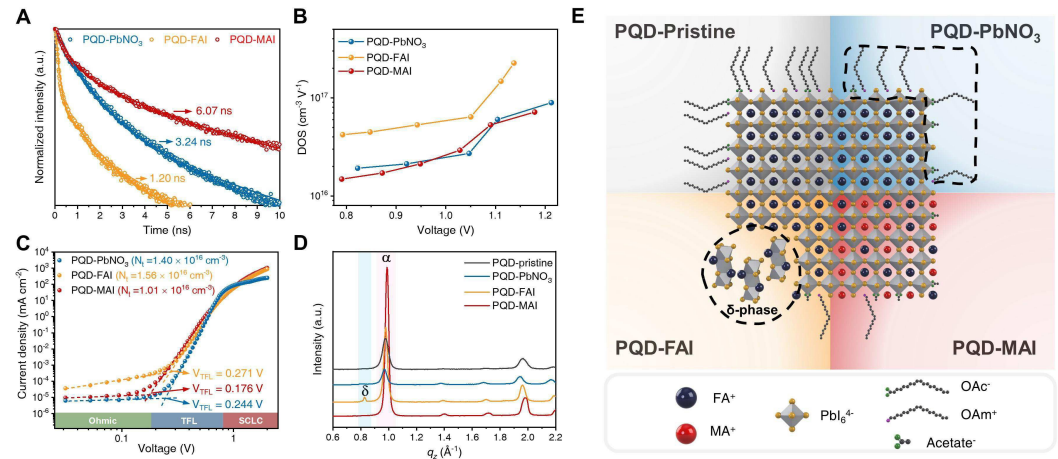
도면5



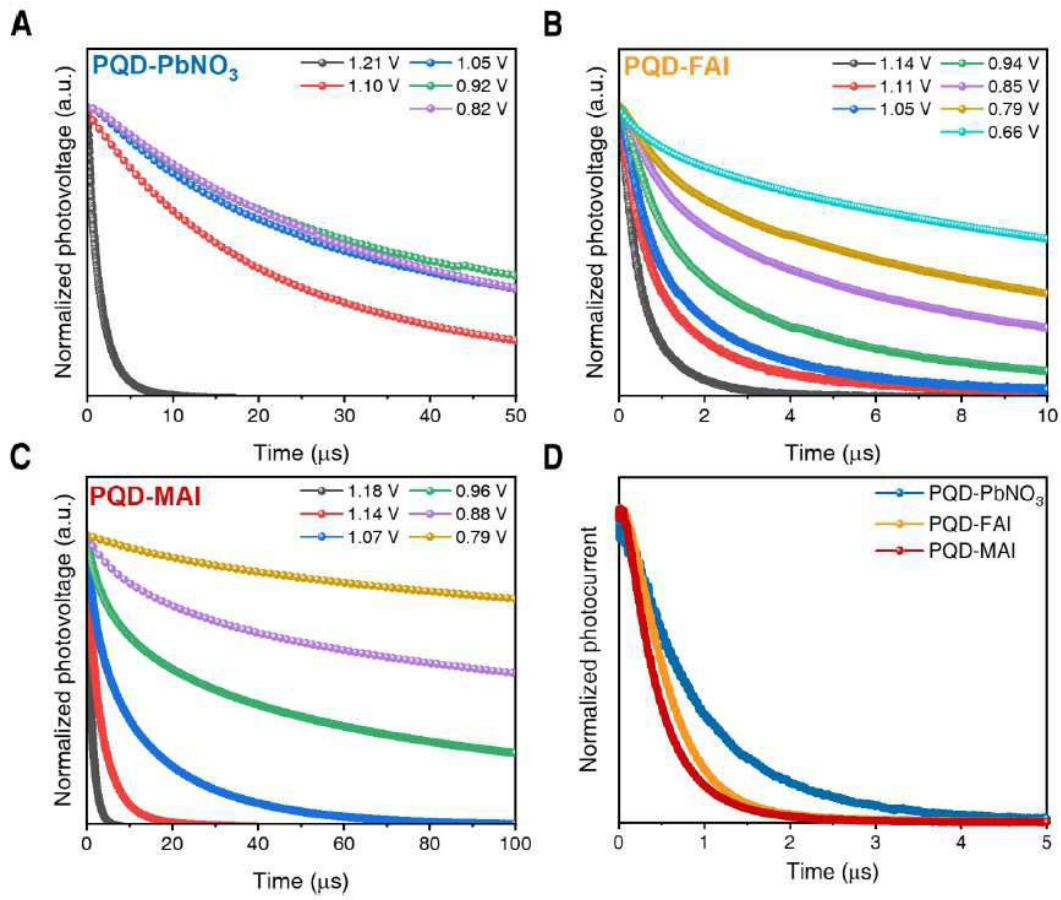
도면6



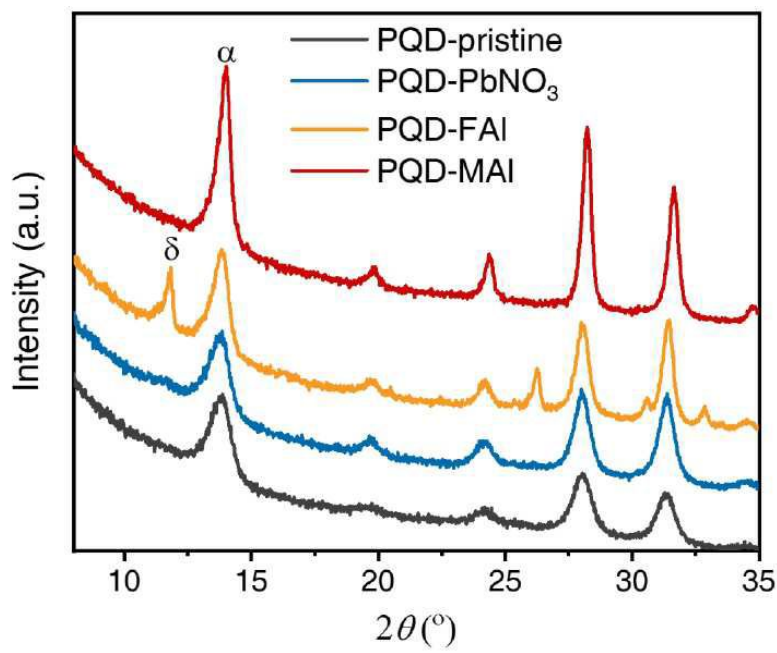
도면7



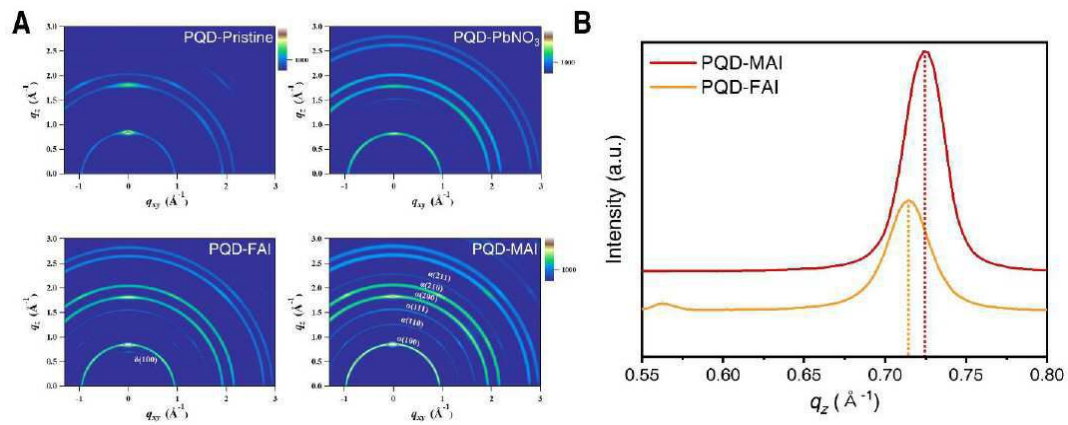
도면8



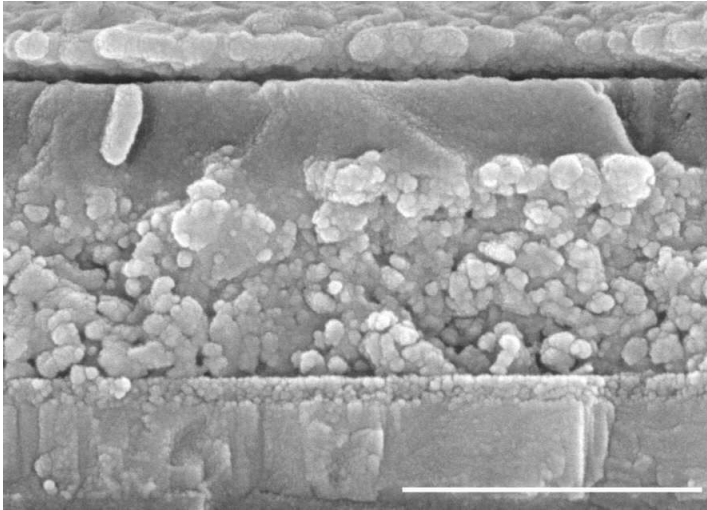
도면9



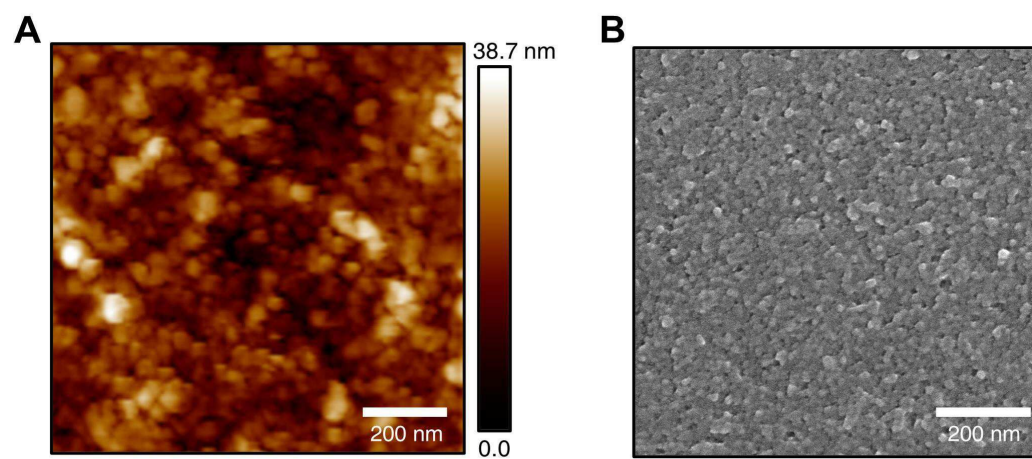
도면10



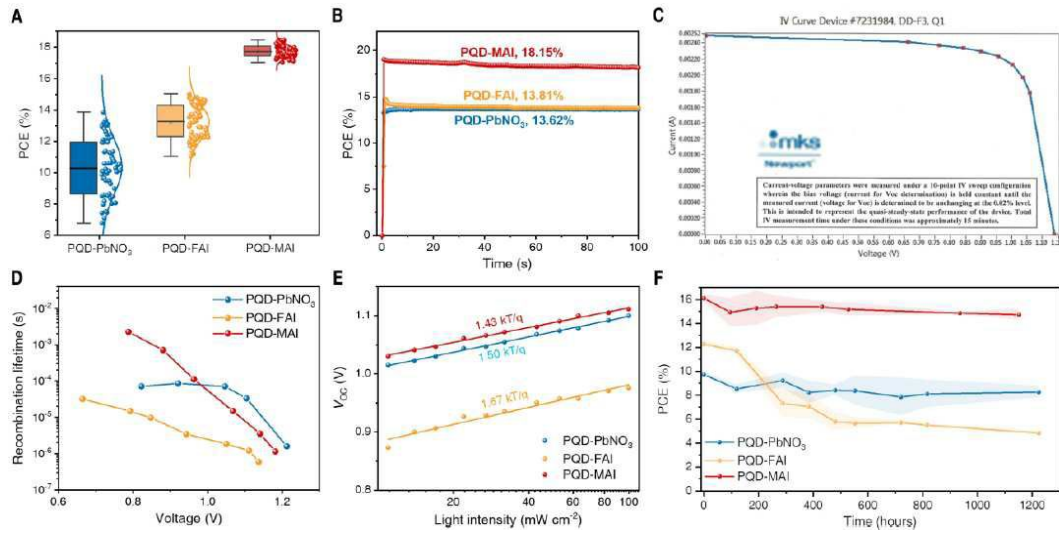
도면11



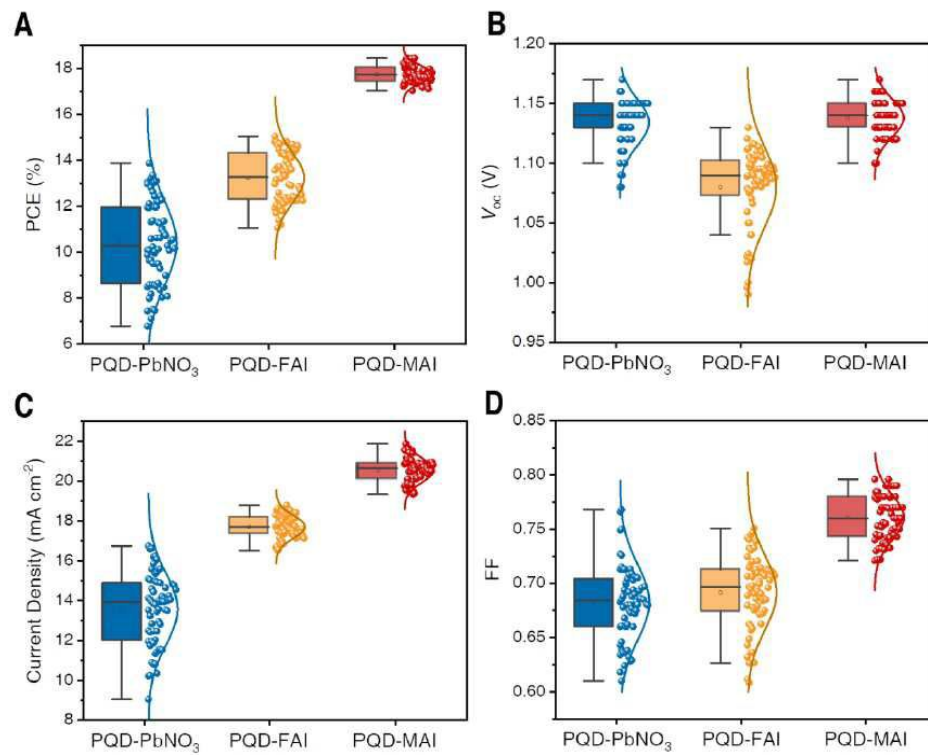
도면12



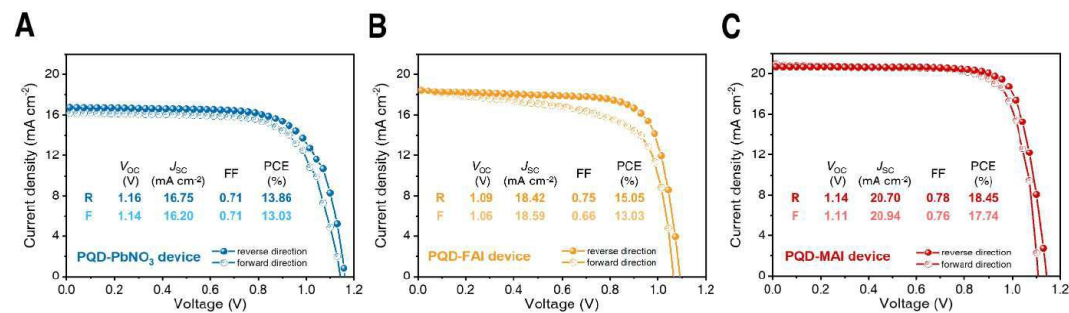
도면13



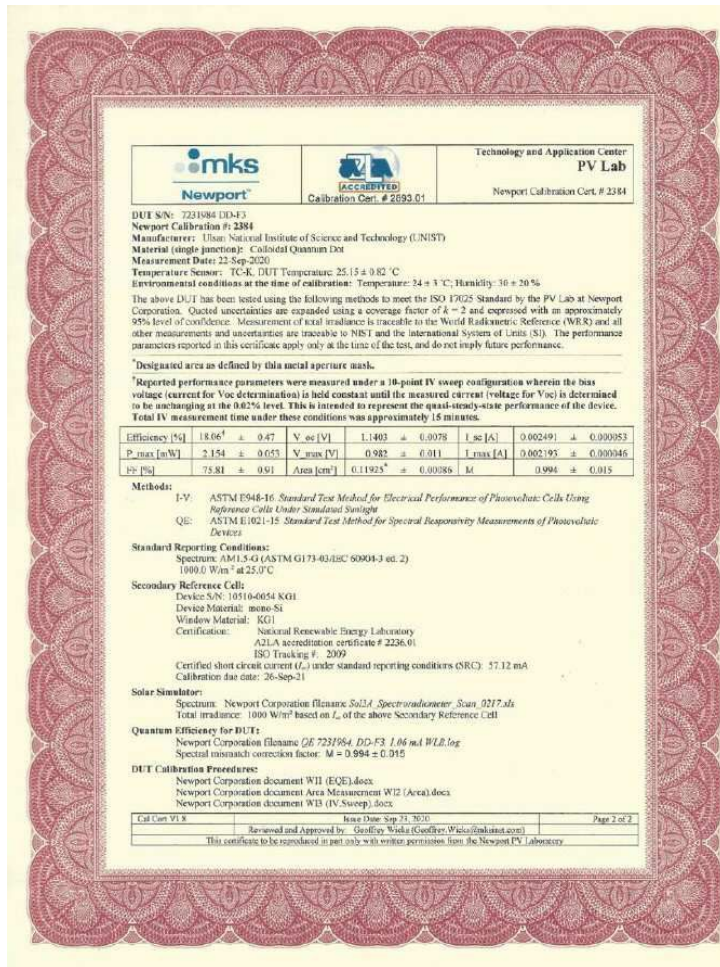
도면14



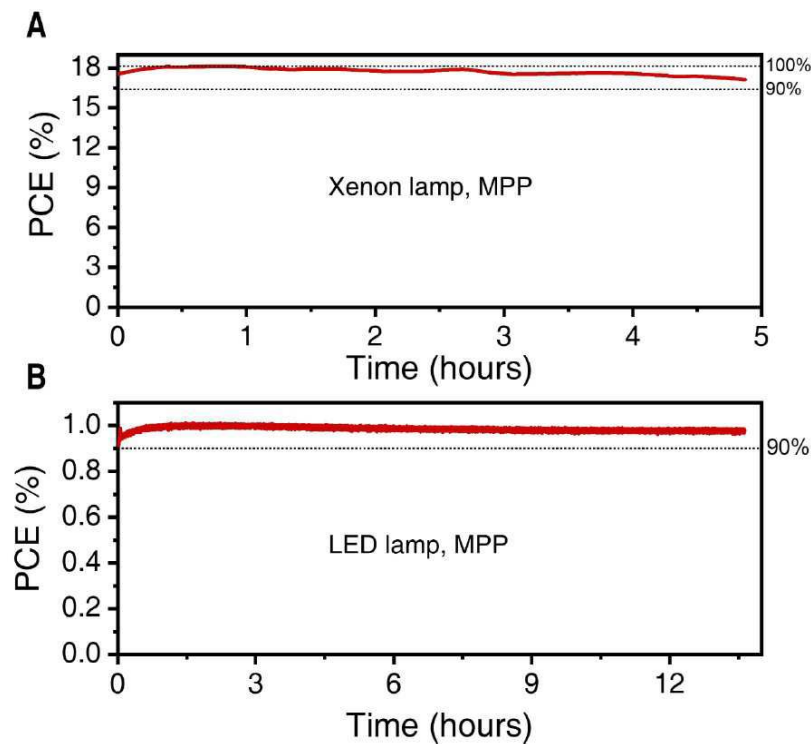
도면15



도면16



도면17



도면18

