(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0119131
(43) 공개일자 2020년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/06 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01) *H01L 31/0312* (2006.01)
H01L 31/04 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/06 (2013.01)
C01G 21/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0041581
(22) 출원일자 2019년04월09일
심사청구일자 2019년04월09일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
정미희
대전광역시 서구 도솔로245번길 8
(74) 대리인
특허법인리채

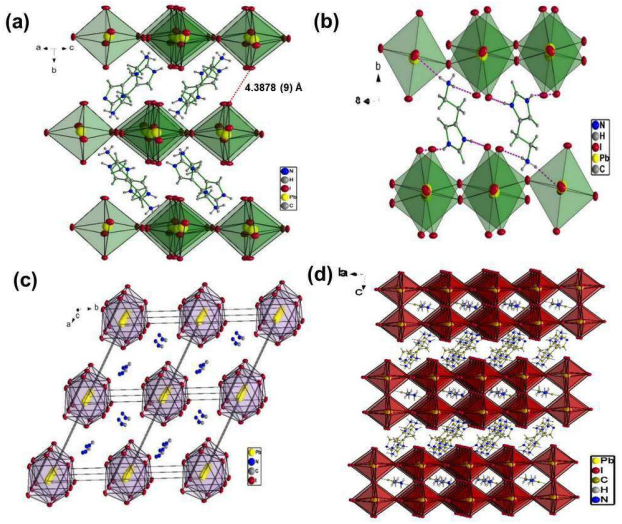
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **적층된 페로브스카이트 구조체 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명의 페로브스카이트 구조체는 안정적이고, 우수한 전도성을 갖고 있어, 이의 태양 전지용 광 소자 용도 등에 있어서 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 7/24 (2013.01)
H01B 1/12 (2013.01)
H01B 5/00 (2013.01)
H01L 31/0312 (2013.01)
H01L 31/04 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345285194
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명 고효율 태양전지에 적용하기 위한 안정성이 높은 저차원 및 무기구조의 peovskite개발
기 여 율 8/10
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2018.09.01 ~ 2019.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0082580
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노팹시설활용지원사업
연구과제명 고효율 광전소자에 적용하기 위한 저차원 나노구조의 유무기하이브리드 peovskite합성
기 여 율 2/10
과제수행기관명 세종대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 단위구조를 포함하며, 서로 이격된 2개의 2차 또는 3차 페로브스카이트 층; 및

적어도 1개의 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물을 포함하는, 화학식 2로 표시되는 적층된 페로브스카이트 구조체로서,

2개의 양이온기는 상기 질소원자와 헤테로원자가 수소화(hydrogenation)된 것으로서 각각 서로 다른 층의 X^-와 수소 상호작용을 형성하는 것인 구조체:

[화학식 1]

$[PbX_6]^{2-}$

(식 중, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나)

[화학식 2]

$(C)_2(A)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$

(식 중, C는 상기 2가 유기양이온 화합물, A는 메틸암모늄(methylammonium) 또는 포름암모늄($HC(NH_2)_2^+$), X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 6 이상의 정수).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 아미노알킬기는 C_{1-3} 알킬기를 포함하는 구조체.

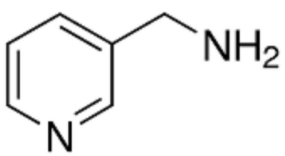
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 4 내지 7원자 고리 화합물인 구조체.

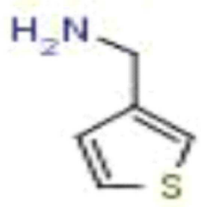
청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 하기 화학식 3 내지 10으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 구조체:

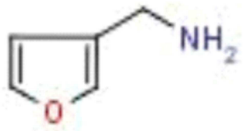
[화학식 3]



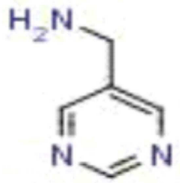
[화학식 4]



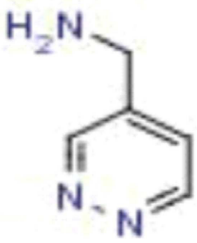
[화학식 5]



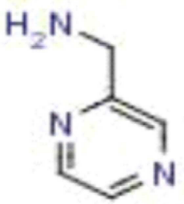
[화학식 6]



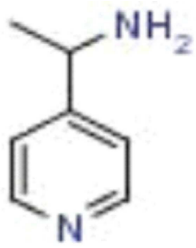
[화학식 7]



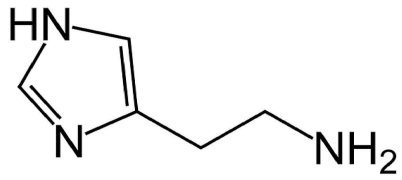
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]

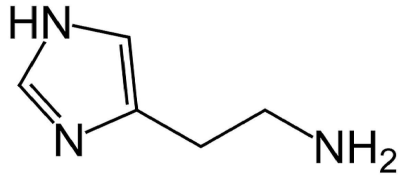


.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 하기 화학식 10으로 표시되는 것인 구조체:

[화학식 10]

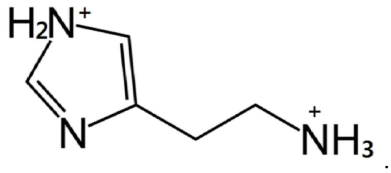


.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 것인 구조체:

[화학식 11]



.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물은 2개의 페로브스카이트 층간 이격에 위치하는 것인 구조체.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 X는 I인 구조체.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2의 A는 포름암모늄$(HC(NH_2)_2)^+$ 인 구조체.

청구항 10

청구항 1 내지 9 중 어느 하나의 구조체를 단위로, 페로브스카이트 층에 대하여 수직으로 복수개 적층된 페로브

스카이트 구조체.

청구항 11

청구항 1 내지 9 중 어느 하나의 구조체를 포함하는 태양 전지용 광소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 안정적이고, 우수한 전도성을 갖는 적층된 페로브스카이트 구조체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 페로브스카이트는 태양전지 광흡수제로 우수한 물질이나 수분 및 공기중에 매우 취약하기 때문에, 이러한 기존의 페로브스카이트의 문제점을 해결하기 위해서, 3차원 구조에 저차원 구조를 도입한 페로브스카이트가 개발되고 있다. 벌크한 양이온을 갖고 있는 저차원 구조는 3차원 구조가 쉽게 분해(degradation)되는 것을 방지하는 역할을 한다.

[0004] 그러나, 일반적으로 3차구조에 2차구조의 도입된 층상 2D 구조는 대표적으로 Ruddlesden-Popper(RP)와 Dion-Jacobson(DJ)구조로 설명할 수가 있는데 DJ처럼 컴팩트한 구조보다 대부분이 RP구조를 형성해서 페로브스카이트의 단위 셀 간에 어긋나 있는 구조로 수직 적층 구조를 형성하기가 어렵다. 따라서, 측면(lateral) 방향으로 결정이 생성되기 때문에 광전소자에서 캐리어의 collection이 미흡한 면이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2019-0007812호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 안정적이고, 우수한 전도성을 갖는 적층된 페로브스카이트 구조체 및 이의 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 1. 하기 화학식 1의 단위구조를 포함하며, 서로 이격된 2개의 2차 또는 3차 페로브스카이트 층; 및

[0010] 적어도 1개의 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물을 포함하는, 화학식 2로 표시되는 적층된 페로브스카이트 구조체로서,

[0011] 2개의 양이온기는 상기 질소원자와 헤테로원자가 수소화(hydrogenation)된 것으로서 각각 서로 다른 층의 X^-와 수소 상호작용을 형성하는 것인 구조체:

[0012] [화학식 1]

[0013] $[PbX_6]^{2-}$

[0014] (식 중, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나)

[0015] [화학식 2]

[0016] $(C)_2(A)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$

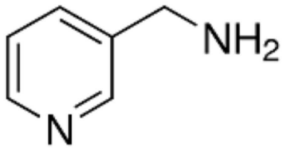
[0017] (식 중, C는 상기 2가 유기양이온 화합물, A는 메틸암모늄(methylammonium) 또는 포름암모늄($HC(NH_2)_2^+$), X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 6 이상의 정수).

[0018] 2. 위 1에 있어서, 상기 아미노알킬기는 C_{1-3} 알킬을 포함하는 구조체.

[0019] 3. 위 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 4 내지 7원자 고리 화합물인 구조체.

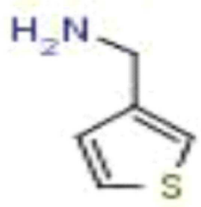
[0020] 4. 위 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 하기 화학식 3 내지 10으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 구조체:

[0021] [화학식 3]



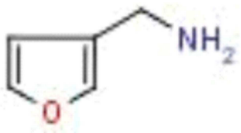
[0022]

[0023] [화학식 4]



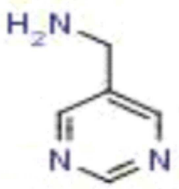
[0024]

[0025] [화학식 5]



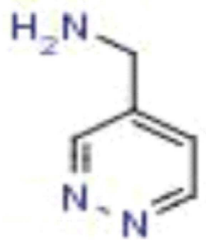
[0026]

[0027] [화학식 6]



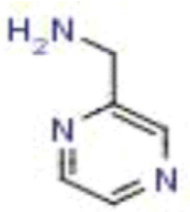
[0028]

[0029] [화학식 7]



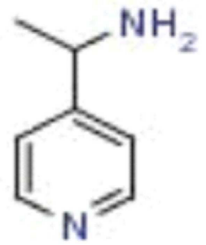
[0030]

[0031] [화학식 8]



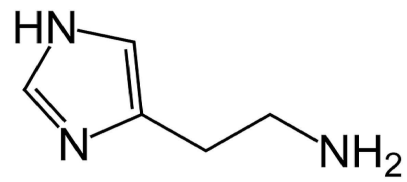
[0032]

[0033] [화학식 9]



[0034]

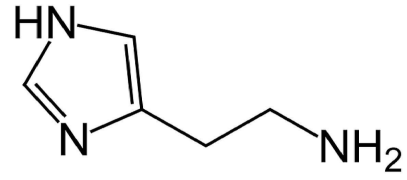
[0035] [화학식 10]



[0036] .

[0037] 5. 위 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 하기 화학식 10으로 표시되는 것인 구조체:

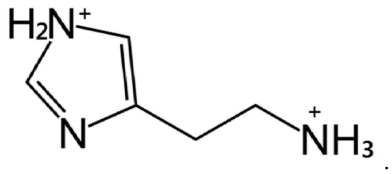
[0038] [화학식 10]



[0039] .

[0040] 6. 위 5에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 것인 구조체:

[0041] [화학식 11]

[0042] 

[0043] 7. 위 1에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물은 2개의 페로브스카이트 층간 이격에 위치하는 것인 구조체.

[0044] 8. 위 1에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 X는 I인 구조체.

[0045] 9. 위 1에 있어서, 상기 화학식 2의 A는 포름암모늄$(HC(NH_2)_2)^+$ 인 구조체.

[0046] 10. 위 1 내지 9 중 어느 하나의 구조체를 단위로, 페로브스카이트 층에 대하여 수직으로 복수개 적층된 페로브스카이트 구조체.

[0047] 11. 위 1 내지 9 중 어느 하나의 구조체를 포함하는 태양 전지용 광소자.

발명의 효과

[0049] 본 발명의 페로브스카이트 구조체는 안정적이고, 우수한 전도성을 갖고 있어, 이의 태양 전지용 광 소자 용도 등에 있어서 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1: (a) $HAPbI_4$의 결정구조, (b) 무기 $[PbI_6]^{2-}$ 층의 양성자화된 아민과 인접한 4개의 요오드 이온 사이에 형성된 히스타민 단위당 4개의 수소결합, (c) d-$FAPbI_3$의 1D 결정 구조 및 (d) 2D 층상 $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$ 페로브스카이트 결정구조.

도 2: (a) $HAPbI_4$의 결정구조, (b) 2D 층상 $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$ 페로브스카이트 결정구조, (c) 2D $HAPbI_4$의 페로브스카이트 결정의 HR-TEM 이미지, (d) 2D 층상 $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$ 페로브스카이트 결정의 HR-TEM 이미지.

도 3: (a) $HAPbI_4$ 판상 구조 SEM 이미지, (b) 수직으로 적층된 2D $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 SEM 이미지, (c) (b)의 노란 사각형 부분에 대한 확대 SEM 이미지, (d) 2D $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트의 고배율 SEM 이미지, (e) (d)의 원소지도.

도 4: 2D $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A = MA 또는 FA), $HAPbI_4$, $MAPbI_3$ 및 a-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 밴드갭을 결정하는데 사용되는 UV 가시 확산 반사 스펙트럼.

도 5: 2D $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A = MA 또는 FA), $HAPbI_4$, $MAPbI_3$ 및 a-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 분말 X선 회절.

도 6: 2D $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A = MA 또는 FA), $HAPbI_4$, $MAPbI_3$ 및 a-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 순간적 광발광.

도 7: (a) FTO 기판상의 2D $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A = MA 또는 FA) 시리즈, $(HA)PbI_4$, $MAPbI_3$, 및 a-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 UPS 스펙트럼, (b) 광발광 스펙트럼의 컷오프 엣지 영역, (c) 점유 영역(occupied state) 상부의 UPS 스펙트럼, (d) FTO / TiO_2 / 페로브스카이트 / spiro-MeOTAD / Au 헤테로 접합 태양 전지 구성을 위한 2D 페로브스카이트의 에너지 준위.

도 8: FTO/TiO_2 차단층/TiO_2 메조포러스층 상의 (a) $(HA)PbI_4$, (b) $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 및 (c) $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 필름의 SEM 이미지, SEM 이미지의 표면에서 측정된 (d) $(HA)PbI_4$, (e) $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 및 (f) $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 필름의 AFM 이미지.

도 9: 시뮬레이션된 AM(공기질량) 1.5G(글로벌) 조명(100 mW/cm^{-2}) 하에서 (a) 순수한 2D 및 (b) 혼합 페로브스카이트로 제조된 페로브스카이트 태양 전지의 광전지 성능(정방향 스캔에서 얻은 J-V 곡선).

도 10: 2D $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A = MA 또는 FA), $HAPbI_4$, $MAPbI_3$ 및 a-$FAPbI_3$ 페로브스카이트의 정상상태 광발광 스펙트럼.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0054] 본 발명은 2가 유기양이온(organic dication)을 2차 또는 3차 페로브스카이트에 도입하여 적층구조의 페로브스카이트 구조체를 개발한 것에 핵심이 있다. 일반적으로, 2차 페로브스카이트는 측면(lateral) 성장만이 이루어져 태양 전지 광소자로서 사용할 시 캐리어 손실(carrier loss)가 많다는 단점이 있으나, 주변 환경에 대한 안정성이 보다 우수하다는 장점이 있고, 3차 페로브스카이트는 주변 환경에 대한 안정성이 현저히 낮아 빠른 붕괴(decay)가 진행된다는 단점이 있으나, 수직(vertical) 성장이 가능하고, 캐리어 손실이 낮으며, 전도성이 높다는 장점이 있다. 따라서, 상기와 장점들을 조합하고자, 2차 또는 3차 페로브스카이트 층 간에 2가 유기양이온(organic dication)을 도입하여 수직성장시킨 3차원 구조를 개발하고자 하였고, 이는 주변 환경에 대한 안정성이 우수하고, 수직성장이 가능하며, 캐리어 손실이 낮고, 전도성이 높은 성질을 갖는 바, 이의 태양 전지 광소자로서 활용도가 높을 것으로 판단된다.

[0056] 이에, 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1의 단위구조를 포함하며, 서로 이격된 2개의 2차 또는 3차 페로브스카이트 층; 및 적어도 1개의 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물을 포함하는, 화학식 2로 표시되는 적층된 페로브스카이트 구조체를 제공한다:

[0057] [화학식 1]

[0058] $[PbX_6]^{2-}$

[0059] (식 중, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나)

[0060] [화학식 2]

[0061] $(C)_2(A)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$

[0062] (식 중, C는 상기 2가 유기양이온 화합물, A는 메틸암모늄(methylammonium) 또는 포름암모늄($HC(NH_2)_2^+$), X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나, n은 6 이상의 정수).

[0063] 상기 화학식 1 및 2에 있어서, X는 구체적으로 I일 수 있는데, 이는 상기 2가 유기양이온의 양이온기의 수소원자와 X^-간 강한 수소 상호작용을 형성한다는 측면에서 Br, Cl에 비해 바람직할 수 있다.

[0064] 상기 화학식 2에 있어서, 상기 A는 구체적으로 포름암모늄($HC(NH_2)_2^+$ 일 수 있는데, 이는 상기 페로브스카이트 층의 안정적인 측면(lateral) 성장을 유지하고, 구조체 자체의 캐리어 손실(carrier loss)을 저감시킨다는 측면에서 메틸암모늄(methylammonium)에 비해 바람직할 수 있다.

[0065] 상기 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물에 있어서, 상기 아미노알킬기의 알킬기는 탄소 1 내 10, 1 내지 9, 1 내지 8, 1 내지 7, 1 내지 6, 1 내지 5, 1 내지 4, 또는 1 내지 3 원자를 포함하는 것일 수 있으나, 양 페로브스카이트 층을 수소 상호작용으로 안정적으로 연결시킬 수 있다면 알킬기 내 탄소원자 수에 특별한 제한은 없고, 보다 바람직하게는 1 내지 3 탄소원자를 포함하여, 적절한 구조체 자체의 안정성 및 양 페로브스카이트 층간 연결성을 확보할 수 있다.

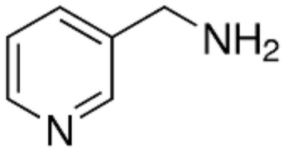
[0066] 상기 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물에 있어서, 상기 방향족 헤테로 고리화합물은 3 내지 10 원자, 4 내지 9원자, 4 내지 8원자, 또는 4 내지 7원자 고리 화합물일 수 있으나, 양 페로브스카이트 층을 수소 상호작용으로 안정적으로 연결시킬 수 있다면 고리의 크기에 특별한 제한은 없고, 보다 바람직하게는 4 내지 7

원자 고리 화합물로서, 적절한 구조체 자체의 안정성 및 양 페로브스카이트 층간 연결성을 확보할 수 있다.

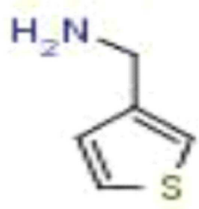
[0067] 상기 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물에 있어서, 2개의 양이온기는 상기 질소원자와 헤테로원자가 수소화(hydrogenation)된 것으로서 각각 서로 다른 층의 X^-와 수소 상호작용을 형성하는 것일 수 있는데, 이러한 수소 상호작용은 본 발명 구조체가 페로브스카이트 층에 대하여 수직으로 성장되고, 구조체 자체의 안정성을 확보할 수 있게끔 하는 주된 요인이 된다.

[0068] 상기 아미노알킬기로 치환된 방향족 헤테로 고리화합물에 있어서, 구체적으로 하기 화학식 3 내지 10으로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다:

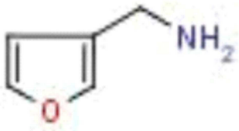
[0069] [화학식 3]

[0070] 

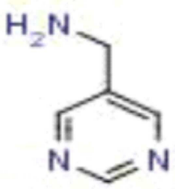
[0071] [화학식 4]

[0072] 

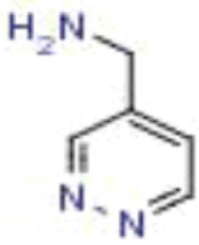
[0073] [화학식 5]

[0074] 

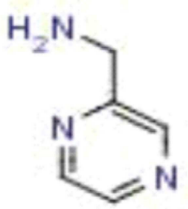
[0075] [화학식 6]

[0076] 

[0077] [화학식 7]

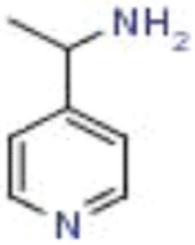
[0078] 

[0079] [화학식 8]



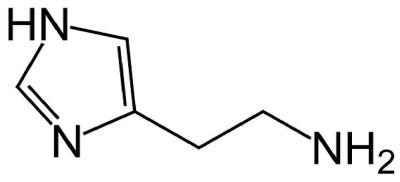
[0080]

[0081] [화학식 9]



[0082]

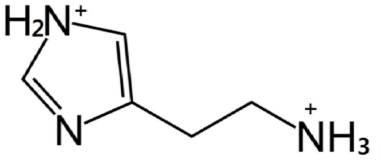
[0083] [화학식 10]



[0084] .

[0085] 상기 질소원자와 헤테로원자가 수소화(hydrogenation)된 것의 구체적 예시에 있어서, 상기 화학식 10로 표시되는 화합물이 수소화된 형태는 하기 화학식 11로 표시되는 형태일 수 있다:

[0086] [화학식 11]



[0087] .

[0088] 상기 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물에 있어서, 이는 2개의 페로브스카이트 층간 수소 상호작용으로 구조체 자체의 안정성을 증대시켜, 수직성장의 안정성 및 주변환경으로부터의 안정성을 현저히 증대시킨다는 관점에서, 2개의 페로브스카이트 층간 이격에 위치하는 것이 바람직하다.

[0090] 본 발명은 상기 구체적으로 기술한 구조체를 단위로, 페로브스카이트 층에 대하여 수직으로 복수개 적층된 페로브스카이트 구조체를 제공한다.

[0091] 상기 복수개 적층된 페로브스카이트 구조체는 복수개의 페로브스카이트 층을 포함하고, 각 층간 이격에 상기 구체적으로 기술한 방향족 헤테로 고리화합물의 2가 유기양이온(organic dication) 화합물이 존재하여, 복수개의 페로브스카이트 층이 수직으로 성장된 형태의 구조체일 수 있다.

[0093] 또한, 본 발명은 상기 구체적으로 기술한 구조체를 포함하는 태양 전지용 광소자를 제공한다.

[0094] 본 발명의 광소자는 태양전지에 사용됨에 있어서, 주변환경에 대한 안정성이 우수하고, 캐리어 손실이 적어 그 효율성이 매우 우수하며, 태양광을 이용한 전기 전도에 있어서 그 전도도가 매우 우수하고, 안정적으로 수직성장이 가능하여 특정 사용 환경에 적합하도록 fabrication이 가능하여, 그 산업적 활용가치가 현저히 높다.

[0096] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0098] **실험방법**

[0099] **1. 실험재료**

[0100] 산화납(Lead oxide, PbO, 99%), 히스타민($CH_3(CH_2)_4CH_2NH_2$, HA, ≥97%), 요오드산(Hydriodic acid, HI, H_2O 중 57중량%), 차아인산(H_3PO_2, H_2O 중 50중량%), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF, 무수물, 99.8%), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO, 무수물, ≥99.9%), 메틸아민염산염(Methylamine hydrochloride, CH_3NH_3Cl, ≥98%), 히스타민디히드로클로라이드(Histamine dihydrochloride, $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl$, ≥99%) 및 클로로벤젠(Chlorobenzene, CB, 무수물, 99.8%)을 Sigma-Aldrich 로부터 구입하여 추가 정제없이 사용하였다. 스피로-MeOTAD(spiro-MeOTAD) 및 페닐-C_{61}-부티르산메틸에스테르(Phenyl-C61-butyric acid methyl ester, $PC_{61}BM$, >99%)는 Luminescence Technology Corporation 으로부터 구입하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS, CLEVIOS Al4083)은 Heraeus 로부터 구입하였다. CH_3NH_3I(MAI)는 등-몰량의 57% w/w 수성 HI 및 40% w/w 수성 메틸아민(CH_3NH_2)으로 중화시킴으로써 합성되었다. 감압 하에 60℃에서 회전증발을 사용하여 용매를 증발시켜 백색 침전물을 수집하였다.

[0102] **2. 페로브스카이트의 제조**

[0103] (1) $HAPbI_4$

[0104] 100ml 2구의 둥근 바닥 플라스크에 5.0 mL의 안정화된 HI(57% 수용액) 또는 미량의 차아인산(1.5% H_3PO_2)을 채웠다. 혼합물을 질소로 1분 동안 탈기(degass)시키고, 플라스크를 실험기간 동안 질소조건 하에 유지시켰다. 플라스크를 오일조 내에서 120℃로 가열하고, PbI_2(0.46101g, 1mmol)를 첨가한 다음, 고체가 완전히 용해될 때까지 격렬하게 교반하였다. 이어서, 히스타민디하이드로클로라이드(0.18407g, 1mmol)를 플라스크에 첨가하여, 곧바로 오렌지색의 침전물을 얻었다. 용액을 추가로 15분 동안 교반한 다음, 열을 제거하고, 플라스크를 부드럽게 교반하면서 공냉(air-cool)시켰다. 용액 및 침전물을 무수 에테르로 세척하고, 3번 원심분리하였다. 생성물을 50℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시켰다.

[0106] (2) $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$

[0107] 100mL 2구의 둥근 바닥 플라스크에 5.0mL의 안정화된 HI(57% 수용액) 및 1mL의 차아황산(H_3PO_2 50중량% 수용액)을 채웠다. 혼합물을 질소로 1분 동안 탈기(degass)시키고, 플라스크를 실험기간 동안 질소조건 하에 유지시켰다. 플라스크를 오일조 내에서 120℃로 가열하고, PbO(0.6696g, 3mmol)를 첨가한 다음, 격렬하게 교반하고, 밝은 황색 용액을 형성시켰다. 이어서, 고체 FAI(0.3439g, 2mmol)를 뜨거운 PbI_2 용액에 첨가하였다. 처음에 흑색 침전물이 형성되기 시작했을 때, 용액을 격렬하게 교반하면서 빠르게 재용해된 밝고 맑은 황색 용액을 얻었다. 별도의 비이커에서, 히스타민디하이드로클로라이드(0.1012g, 0.55mmol)를 얼음조 내에서 HI 57중량% 수용액(2 mL, 15 mmol)으로 중화시켰다. HAI 용액을 연속적으로 교반하면서 PbI_2 용액에 천천히 적가(drop by drop)하였다. 흑색 침전물이 초기에 형성되었고, 이는 결합된 용액(Combined solution)을 끓이는 동안 재용해되었다. 교반을 중단하고, 고온 용액을 실온으로 천천히 냉각시켰다. 이 시간 동안, 체리 레드 직사각형 플레이트(cherry red rectangular-shaped plates)가 침전되기 시작했다. 용액을 3시간 동안 방치 후, 결정을 흡입 여과로 분리하고, 디에틸에테르로 세척하였으며, 60℃의 진공오븐에서 건조시켰다. 62%의 수율은 총 Pb 함량에 비례하여 추정되었다.

[0109] (3) $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$

[0110] 상기와 유사한 합성과정을 이용하여 $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$을 합성하였다. 그러나, MACl의 양은 $MAPbI_3$이 α-$FAPbI_3$에 비해 상대적으로 느리게 침전됨에 따라 증가하였다. HAI: MAI: PbO의 실험비는 0.55: 3: 3 이었다. 총 Pb 함량을 기준으로 한 수율은 56% 이다.

[0112] **3. 물성분석**

[0113] (1) 단결정 X선 회절

[0114] 단결정 X선 회절 데이터는 포항 가속기 연구소(Pohang Accelerator Laboratory)에서, 실리콘(111) 이중결정 단색화기(double crystal monochromator, DCM)로, BL2D SMC에서 ADSC Quantum-210 검출기로, 싱크로트론 방사(synchrotron radiation, l = 0.61000Å)로 측정되었다. PAL BL2D-SMDC 프로그램은 데이터 수집에 사용되었고(검출기 거리는 63mm, 오메가 스캔; △ω = 3°, 노출 시간은 프레임 당 1 초), HKL3000sm(버전 703r)은 셀 세분화, 축소 및 흡수 보정을 위해 사용되었다. 페로브스카이트의 결정구조는 SHELXT-2014 프로그램을 사용한 직접법에 의해 해결되었고 SHELXL-2014 프로그램 패키지로 전체행렬 최소자승 계산(full-matrix least-squares calculations)으로 정제되었다.

[0116] (2) 정상상태 및 시간-분해 광발광

[0117] 정상상태 PL 스펙트럼은 HORIBA LabRAM HR Evolution 공초점 RAMAN 현미경을 사용하여, 광섬유를 통해 PL 신호를 분할하고 안내함으로써 측정되었다. 532 nm 레이저(0.01% 파워)를 사용하여, 모든 샘플을 50x 배율로 여기(excitation)시켰다. 역전형(inverted-type) 스캐닝 공초점 현미경(MicroTime-200, Picoquant, Germany)을 사용하고, 60x(공기) 대물렌즈를 사용하여 시간 분해 PL(TRPL) 연구를 수행하였다. 라이프타임 측정은 한국과학재단(KBSI) 대구센터에서 수행되었다. 단일모드 펄스 다이오드 레이저(470nm, 펄스 폭은 ~30ps)를 여기원(excitation source)으로 사용했다. 샘플로부터의 방출을 수집하기 위해, 다이크로익 미러(dichroic mirror, 490 DCXR, AHF), 롱-패스 필터(HQ500lp, AHF), 75μm 핀홀 및 단일 광자 애벌란쉐 다이오드(single photon avalanche diode, PDM 시리즈, MPD)를 사용했다. 시간-태그 시간 분해(TTTR) 데이터 수집방법을 사용하여 200 x 200 픽셀로 구성된 TRPL 이미지를 기록했다. 획득된 PL decay에 대한 지수 피팅(Exponential fittings)은 Symponotime-64 소프트웨어(버전 2.2)를 exponential decay 모델과 함께 사용하여 수행되었다:

[0118] [수학식 1]

[0119] $$I(t) = \sum A_i e^{-t/\tau_i}$$

[0120] (I(t)는 시간에 따른 PL 강도, A는 진폭, τ는 PL 수명).

[0122] (3) 자외선 광전자 분광법(UPS)

[0123] UPS 측정은 대전광역시 대한기초과학연구소의 AXD 초광대역 검출기(DLD)(Kratos Inc.)를 사용하여 수행되었고, He I(21.22 eV) 방출선은 UV 광원으로 사용되었다.

[0125] (4) 광흡수 분광법

[0126] 광 확산 반사 스펙트럼은 애질런트(Cary-5000) UV-VIS-NIR 시스템을 사용하여 측정되었다. 폴리테트라플루오로에틸렌은 100% 반사율의 비흡수 기준물질로 사용되었다. 반사율 대 파장을 흡수데이터로 변환하고, Kubelka-Munk 방정식을 사용하여 밴드 갭(Eg)을 계산하였다:

[0127] [수학식 2]

[0128] $$\alpha/S = (1 - R)^2(2R)^{-1}$$

[0129] (R은 반사율, α와 S는 각각 흡수 및 산란계수).

[0131] (5) 분말 X선 회절

[0132] 분말 XRD 패턴은 Cu Kα 방사선(40 kV, 30 mA, l = 1.54056Å) 및 흑연 단색화기(graphite monochromator)가 달린 Ni 필터가 있는 Empyrean PANalytical 장비를 사용하여 측정되었다.

[0134] **4. 태양 전지 제조**

[0135] N형 TiO_2 층 형성은 다음 방법으로 사용되었다. TiO_2의 50 nm 콤팩트 층은 에탄올을 함유한 티탄이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP, 0.013 M HCl을 함유하는 5 mL EtOH 중 350 mL TTIP)의 약한 산성용액의 스핀 코팅(2000 rpm 30초)에 의해 FTO 기판상에 증착시켰다. 그 다음, 550℃에서 30분 동안 소결공정(sintering process)을 수행하였다. 메조포러스(mesoporous) TiO_2 층을 500 rpm에서 5초, 3,000 rpm에서 10초, 6,000 rpm에서 30초 동안 1: 3.5 w/w의 비율의 에탄올로 희석된 TiO_2 페이스트(DYESOL-30NRD)의 TiO_2 컴팩트 층에 스핀코팅하였다. 기판을 70℃에서 30분 동안 20 mM $TiCl_4$ 수용액으로 추가로 처리하고, 탈이온수 및 에탄올로 헹구어 준 다음, 500℃에서 30분 동안 소결시켰다. 30% Rb계 페로브스카이트를 DMSO 용매에 용해시켰다. 이 용액을 N형 TiO_2 층 위에 4,000rpm, 30초 동안 스핀코팅한 다음 100℃에서 30분 동안 어닐링 과정을 거쳤다. 스파이로-MeOTAD 코팅을 위한 용액은 72.3 mg의 스파이로-MeOTAD를 1mL의 클로로벤젠에 용해시키고, 28.8μL의 4-tert-부틸피리딘과 17.5μL의 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 용액(1mL 중 520mg의 Li-TSFI, Sigma-Aldrich, 99.8%)을 첨가하여 제조하였다. 스파이로-MeOTAD는 페로브스카이트 층 상에 30초 동안 4,000 rpm으로 증착되었다. 1.5 Å/s의 열증발과 함께 페로브스카이트 층 상에 상대 전극을 위한 800Å의 금 층을 증착시켰다.

[0137] **실험결과**

[0138] 2D $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 족 화합물은 PbO, HAI 및 FAI 사이의 화학양론적 반응을 이용하여 제조되었다. HI 용액 중화된 HAI를 I_2가 없는 농축된 화학양론적 PbO 및 FAI의 균질용액에 첨가하였다. 맑은 황색 용액은 초기에 격렬한 교반 하 끓는 온도에서 형성되었고, 이는 실온으로 냉각시에 흑색 침전물이 3D 직사각형 스태킹 형태(stacking shape)로 얻어졌다. 도 1은 $HAPBI_4$와 2D $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n-1}$의 결정구조를 보여주고, 결정학적 데이터는 표 1에 제시되었다. $HAPBI_4$는 격자 파라미터 a = 8.8902(18)Å , b = 20.038(4)Å, c = 9.0050(18)Å, α = 90° , ß = 91.86(3)° 및 ɣ = 90° 의 삼차원 공간 그룹 P21/n 에서 결정화된다. 이는 1차 암모늄과 이미다졸림 양이온(imidazolim cations)을 모두 포함하고 있는 2가의 유기 양이온 히스탐모늄(histammonium, $(C5N3H11)^{2+}$)에 의한 층상 페로브스카이트 템플릿이다. HA 2가 양이온 층은 $[PbI_6]^{2-}$ 층의 모서리를 공유하는 8면체 사이에 이중층을 형성하여, 무기층(inorganic layer)이 더 가깝게 되었다. 층간 요오드-요오드 간 거리는 4.3878(9)Å(도 1a)이기 때문에, 2D 페로브스카이트가 3D 페로브스카이트와 결합될 때 판 형태의 일반적인 추세에서 벗어남으로써, 수직층 구조를 제공하는 것으로 간주될 수 있다. 이후, $HAPbI_4$가 α-$FAPbI_3$ 또는 $MAPbI_3$와 결합되었을 때의 수직층 구조의 형성을 설명할 것이다. 결합각에 의해 반영된 결합 상호작용이 밴드 갭에 가장 큰 영향을 주기 때문에, 하이브리드 층상 페로브스카이트 재료에서의 M-I-M 결합 각도는 또다른 중요한 특징이다. $HAPbI_4$에서 Pb-I-Pb의 결합각은 156.17° 및 178.05° 였다. 이상적인(왜곡되지 않은) 180° 값으로부터의 Pb-I-Pb의 편차는 유사한 화합물인 $HAPbBr_4$ (174.84° and 153.66°) 및 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbCl_4$ (151.45° , 151.37° , 153.21° 및 153.28°)보다 작았다. 이것은 유기물질의 특별한 구조로 인한 수소결합 강도의 차이 때문일 수 있다. 도 1b에 도시된 유기 암모늄기의 국소 환경은 히스타민 단위당 4개의 수소결합으로 이루어지고, 양성자화된 아민 사이에 형성되며, 무기 $[PbI_6]^{2-}$ 층상의 4개 요오드 이온에 인접한다. 이미다졸 그룹의 NH와 요오드기 간 2.65Å와 2.78Å의 ^{39}H-I의 결합거리를 고려할 때, 아민 그룹과 인접한 요오드 이온 간 3.01Å와 2.83Å의 수소결합 상호작용은 약하다. 히스타민 단위의 이미다졸기가 무기물 시트와의 수소결합에 입체장애를 가지므

로, 대전된 유기 양이온과 무기물 층 사이에 정전기적 상호작용이 더 우세하게 발생한다.

[0139] 수직 층 구조를 만들기 위해, 2D $HAPbI_4$를 α-$FAPbI_3$ 결정 구조 내부에 도입했다. $FAPbI_3$는 상온에서 육각형 황색 상(공간 그룹 P63mc)과 흑색 페로브스카이트 상(α-$FAPbI_3$, 공간 그룹 P3m1)인 비페로브스카이트(δ-$FAPbI_3$)의 두가지 다형체를 가지고 있다. α-$FAPbI_3$는 열역학적으로 안정한 δ-$FAPbI_3$으로 천천히 변형되었다. δ-$FAPbI_3$는 c축 방향을 따라 퍼져나가는 면-공유 팔면체로 이루어져 있다(도 1c). 무기 층은 hcp-격자로 패킹되어 1D 단일 사슬을 형성하였다. 1D 무기층 사이의 공간은 FA+ 양이온으로 채워졌다. Stoumpos 보고서에서 연급했듯, 이상적인 대칭과의 편차는 결정 구조에서 FA+ 양이온의 심각한 무질서가 원인일 수 있다. 제조된 α-$FAPbI_3$는 신속하게 고온에서 실온으로의 냉각과정을 거쳐 δ-$FAPbI_3$으로 변형된다. 그러나, 고온에서 가열하면, FA의 부분적 손실로 인해 결함있는 화합물(defective compound)을 낳으며, δ-$FAPbI_3$ 상은 원래의 형태인 α-$FAPbI_3$으로 되돌아가고, 매우 천천히 δ-$FAPbI_3$ 결정 구조로 되돌아간다. α-$FAPbI_3$는 광전 변환 및 근적외선 방출에 바람직한 밴드 갭(1.48eV)을 갖는 광활성 물질로서 보다 바람직한 구조이기 때문에, δ-$FAPbI_3$ 상 형성을 억제하는 추가 공정이 필요하다. $HAPbI_4$와 α-$FAPbI_3$를 결합하여 제조한 혼합 양이온 페로브스카이트는 α-$FAPbI_3$ 상을 안정화시키고, $HAPbI_4$와 비교하여 밴드 갭을 더 감소시킨다(도 1d).

[0140] $HAPbI_4$ 페로브스카이트는 3차원 구조를 형성하기 위해 b축과 함께 ac면을 따라 전파되는, 기울어진 층상 코너-공유 $[PbI_6]^{4-}$ 팔면체 시트로 구성된다. 이미다졸륨 그룹과 알킬 암모늄 그룹 각각 2개의 N-H 결합이 있고, 무기층을 서로 더 가깝게 연결하기 위해 무기층은 서로에 대해 일그러진 형태로 적층되어 있다(도 2a). 마찬가지로, $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$의 무기층은 c축을 따라 다른 층 위에 적층된 반면, 무기층은 $HAPbI_4$와는 달리 ab면 방향으로 전파되었다(도 2b). 도 2c의 $HAPbI_4$의 HR-TEM 이미지는 Pb 원자보다 더 높은 대조를 보이는 Br 원자를 나타내는 $[PbI_6]^{4-}$의 완벽한 팔면체 구조를 보여준다. $HAPbI_4$의 [002] 평면 이미지는 도 2c에 중첩되어 실험 원자 위치와 일치한다. 실험데이터와 시뮬레이션 데이터 간 정량적 일치는 $HAPbI_4$가 단일 8면체 층으로만 구성되었음을 나타낸다. 비교를 위해, 2D $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$ 페로브스카이트의 HR-TEM 이미지를 도 2d에 도시하였고, HR-TEM 결과에 $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$의 [200] 평면 이미지를 입혔다. 두 개의 무기층은 실험 및 시뮬레이션된 단결정 이미지로부터 추출된다. 따라서, 2차원 적층 $(HA)_2(FA)Pb_2I_7$ 페로브스카이트는 2가 양이온 $HAPbI_4$와 3D α-$FAPbI_3$로 잘 제조되었다.

[0141] 도 3a, 3b는 2D 구조와 일치하는 판 모양의 구조를 나타내는 $HAPbI_4$의 SEM 이미지를 보여준다. 도 3c는 $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 결정구조에서 이들 판의 적층구조의 SEM 이미지를 보여주는데, 이는 2가 양이온 HA가 2D 페로브스카이트 구조의 적층을 유도함을 시사한다. 다이암모늄의 사용은 2개의 양성 양이온을 가지기 때문에 2D 페로브스카이트 사이에 다리를 제공했다. 하나는 자체에 부착되었고, 다른 하나는 다른 슬랩과 결합될 수 있었다. 이로써, 2D 슬랩을 층상으로 한 방향으로 쌓아서 3D 구조를 만들었다. 2가 양이온과 2D 슬랩 사이의 상호작용은 매우 견고하여, 강하고 안정된 구조를 만들었다. $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (도 3d) 화합물에 대해 동일한 적층구조를 얻을 수 있었는데, 도 3c에서 EDAX를 사용하여 이미지의 상단 영역에 대한 원자 구성을 확인했고(도 3e), 이는 $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 의 조성을 나타내는 것이다.

[0142] 이어, 자외선 가시 확산 반사 스펙트럼(UV-visible diffuse reflectance spectra)을 측정하고 Kubelka-Munk 변환을 수행하여 전하 이동과정을 확인했다. $HAPbI_4$ 에서(도 4), 전하 이동과정은 히스타민과 단리된 PbI_6 팔면체 간의 상호작용 때문에 일어났을 가능성이 높은데, 히스타민의 흡수 특징이 높게 나타나지 않고, 오렌지색을 띄기 때문이다. $HAPbI_4$의 광학 스펙트럼은 전형적인 2D 페로브스카이트 특성인 높은 에너지 흡수 엣지와 낮은 에너지 여기자(excitonic) 피크를 나타낸다. 여기자(exciton) 거동은 유기층과 무기층 사이의 유전체(dielectric) 제한으로부터 발생하여 페로브스카이트 구조에서 양자 우물 여기자 구조를 형성한다. 유한 양자 감금 효과(finite quantum confinement effect)는 3차원 페로브스카이트가 더 낮은 차원의 유사구조로 감소함에 따라 관찰되었다. 높은 에너지 흡수 엣지를 에너지 축으로 외삽(extrapolating)하여 $HAPbI_4$의 밴드 갭을 할당했는데, 2D 페로브스카이트 층의 $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A는 MA 또는 FA)에서 여기자 피크가 사라졌다. 여기자 흡수는 페로

브스카이트 구조에서 음으로 하전된 무기층 주위의 국소화된 유기 양이온에 의해 생성된 강한 전기장에서의 장수명(long-lived) 여기자 상태로부터 발생하는 것으로 여겨졌다. 여기자 피크는 층상 2D 페로브스카이트에서 n이 증가함에 따라 감소할 것으로 예상된다. 그러나, 2D 층상 페로브스카이트 $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A는 MA 또는 FA)는 고차 동질 구성의 불순물에서 유래한 흡수 엣지에서 약간의 꼬리(tailing)을 가졌지만, 순수 $MAPbI_3$와 흑색상 α-$FAPbI_3$는 직접적인 밴드 갭 물질을 나타내는 날카로운 흡수 엣지를 보였다.

[0143] 2D 층상 페로브스카이트는 분말 XRD에 의해 확인되었다(도 5). $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A는 MA 또는 FA) 화합물은 14° 와 28° 주위에 2개의 피크를 나타내었고, 이는 수직 성장 방향의 (002)/(110) 및 (004)/(220) 결정면을 반영한다(도 5b, 5c). 특히, $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$이 오로지 관찰되었고, 이는 페로브스카이트 화합물의 수직 성장을 명확하게 나타낸다. 따라서, 차원적으로 제어된 페로브스카이트 구조의 장점은 직접 경로로 전자 수집층 내로의 전하 수송을 향상시키는 중요한 기회를 제공한다는 것이다.

[0144] 실온에서 2D 층상 페로브스카이트의 방출 특성을 검출하기 위해, PL 분광학을 측정했다(도 10). $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ 및 $HAPbI_4$ 페로브스카이트는 최대 PL 피크 위치가 흡수 스펙트럼에서 여기자 피크와 잘 일치하는 단일 방출 피크를 보인 반면, 2D 층상 페로브스카이트, $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A는 MA 또는 FA)는 여러 개의 방출 피크를 보였고, 이는 2D 페로브스카이트의 다중 층이 존재한다는 증거이다. 2D 페로브스카이트의 PL 수명을 결정하기 위해 TRPL의 측정을 수행했고, 형광 스펙트럼의 time decay는 도 6의 tree exponential에 맞추어졌다. Exponential decay 모델의 단일 파장 PL decay의 맞춤은 표 2에 요약된 2D 층상 페로브스카이트의 캐리어 수명을 만들었다. 더 빠른 decay 과정(τ_1)은 여기자의 방사성 재결합을 나타내고, 느린 decay 과정(τ_2 및 τ_3)은 층상 페로브스카이트에서의 전자-포논 결합으로 인한 트랩 상태 형성과 관련이 있다. 2D 페로브스카이트에서의 여기자 방사성 재결합이 신속하게 진행되면서, 보다 긴 캐리어 수명만을 비교했다. $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 결정의 방출은 282ns의 긴 수명으로 붕괴(decay)되었고, 이는 $MAPbI_3$ 8.2ns의 약 35배에 해당한다. 이것은, 약 0.1 내지 200 ps의 캐리어 수명 값을 보이는 타 적층된 2D 페로브스카이트보다 훨씬 긴 수치이다 ($(NH_3C_mH_{2m}NH_3)(CH_3NH_3)_2Pb_3I_{10}$ (m = 7, 8, 9), $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4 \cdot (CH_3NH_3PbI_3)_{n-1}$ (n = 1, 2, 3) 및 A′ $(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A′ = 3-(aminomethyl)piperidinium(3AMP) 또는 4-(aminomethyl)piperidinium(4AMP)).

[0145] 2D 층상 페로브스카이트의 필름이 효율적인 광흡수제라는 것을 입증하기 위해, 광전지 장치에서 계면층이 있는 페로브스카이트 층의 에너지 수준을 UPS를 이용하여 결정했다(도 8a). 가전 자대(valence band)와 일 함수(work function, WF)는 광전자 분광 스펙트럼에서 낮은 결합 에너지 준위와 2차 컷오프 엣지 영역으로부터 각각 계산되었다. 모든 에너지는 금 페르미 준위(0 eV)를 기준으로 하였다. 2D 층상 페로브스카이트의 가전 자대 에너지 준위는 2D($HAPbI_4$) 및 3D($MAPbI_3$ 및 α-$FAPbI_3$) 페로브스카이트보다 약간 낮았다(도 8b). 이것은 2D 층상 페로브스카이트, $HAPbI_4$ 및 3D 페로브스카이트의 순서로 이온화 에너지를 증가시킨다. 그러나, 2D 층상 페로브스카이트의 WF는 페로브스카이트 중에서 가장 높았고, 이는 Pbo- 관련된 표면 상태의 증가를 나타낸다(도 8c). 이는 페르미 레벨을 전도대 최소(conduction band minimum, CBM)로 이동시키는 경향이 있다. 따라서 WF와 CBM의 차이인 전자 친화성은, $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트의 경우 4.59 eV이고, $HAPbI_4$ 화합물의 경우 3.93 eV였다. 도 8d에 도시된 바와 같이, 2D 층상 페로브스카이트의 CBM 위치는 다른 페로브스카이트와 비교하여 TiO_2 전자 수송층의 CBM과 매우 근접한 에너지 정렬이다. 2D 층상 페로브스카이트에서 TiO_2 층으로의 전자 추출 장벽은 없을 것으로 예상된다. 정공 추출(hole extraction)의 장벽은 페로브스카이트 VBM과 HTL HOMO 사이의 오프셋으로부터 예측되었다. 모든 페로브스카이트에서, HTL의 HOMO 레벨은 페로브스카이트 VBM보다 페르미 레벨에 더 가깝다. 따라서, 어떠한 페로브스카이트도 정공 추출 장벽을 나타내지 않았다.

[0146] 결정립 크기, 결정 방위 및 커버리지를 포함한 필름 형태학은 고효율 태양 전지 제조에 중요한 요소이다. 도 8은 각각 $HAPbI_4$, $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 및 $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 필름의 SEM 이미지를 보여준다. $HAPbI_4$로 제조된 페로브스카이트 필름은 균일하고 컴팩트한 형태를 나타내고(도 8a), $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 필름은 $HAPbI_4$와 유사한 필름 품질을 나타낸다(도 8b). 그러나, 도 8a, 8b에 도시된 표면에 대한 AFM 이미지(도 8d, 8e)에서, 큰 입자 크기가 존재하여 입자 경계들 사이에 핀홀(pinhole)이 형성됨을 확인할 수 있다. 이것은 광전지 효과의 성능에 악영향을 미쳤다. 대조적으로, $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 필름은 훨씬 균일하고 작은 입자 크기를 나

타낸다(도 8c, 8f). 이는 $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트의 입자 성장이 매우 천천히 진행되어 입자 크기가 작고 균일하며, 궁극적으로 컴팩트한 얇은 박막을 구성할 수 있음을 나타낸다.

[0147] 이어서, α-$FAPbI_3$, $HAPbI_4$ 및 $(HA)_2(A)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (A는 MA 또는 FA) 페로브스카이트의 광전지 성능을 조사했다. AM1.5G 조명 하에서 상응하는 광전류 밀도-전압(J-V) 곡선을 도 9에 도시하였고, 광전지 파라미터는 표 3에 요약되어 있다. 먼저, 공기중의 태양 전지 제조 관련하여, 일반적으로, 페로브스카이트는 대기 중의 습도 및 산소에 매우 민감하기 때문에, 페로브스카이트 태양 전지는 불활성 환경에서 생성되므로, 궁극적으로 상용화에 적합하지 않다. 도 7에서 확인할 수 있듯, 2D 층상 페로브스카이트 전지는 $HAPbI_4$ 기반 소자에 비해 현저히 높은 성능을 보여준다. $(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 페로브스카이트 기반 소자는 16.70 mA/cm^2 의 짧은 전류 밀도(Jsc), 0.76 V의 Voc, 52.20%의 필 팩터(fill factor, FF) 및 6.75%의 PCE를 보여준다. $(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 소자는 각각 Jsc, Voc, FF 및 PCE에 대해, 15.40 mA/cm^2, 0.77 V, 55.00% 및 6.53%의 값을 보여준다. α-$FAPbI_3$ 페로브스카이트 전지는 5.15%를 나타낸다. 그러나, 필름의 흑색상은 비페로브스카이트 황색상과 함께 서서히 변화되어, 효율을 신속하게 잃어버렸다. 가장 좋은 성능은 8.23%의 PCE를 나타내는 $MAPbI_3$ 셀이다. 그러나, 공기에 노출되었을 때, 이는 빨리 분해되어 효율을 잃은 반면, 2D 층상 페로브스카이트는 우수한 안정성을 보였다(도 8). 또한, 2D 페로브스카이트 태양 전지의 효율이 낮아도, 필름형태를 개선할 수 있다면 안정적이고 고효율의 태양 전지를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

표 1

[0149]

Empirical formula	$(C_5N_3H_{11})PbI_4$	δ-$HC(NH_2)_2PbI_3$	$(HA)_2(FA)Pb_2I_7$
Formula weight	827.96	627.92	1460.92
Temperature (K)	298(2)	296(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.700	0.71073	0.700
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P6_3mc$	$P-1$
Unit cell dimensions			
a, Å	8.9020(18)	8.6724(12)	8.9100(18)
b, Å	20.038(4)	8.6724(12)	9.0510(18)
c, Å	9.0050(18)	7.9410(12)	16.539(3)
a, deg	90°	90°	86.20(3)
b, deg	91.86(3)°	90°	82.61
g, deg	90°	120°	89.08(3)
Volume ($Å^3$)	1605.4(6)	517.23(16)	1319.8(5)
Z	4	2	2
Density (calculated) (g/cm^3)	3.425	4.032	3.676
Absorption coefficient (mm^{-1})	17.304	24.961	19.929
F(000)	1424	522	1244
Crystal size (mm^3)	0.120 x 0.098 x 0.075	0.150 x 0.180 x 0.240	0.40 x 0.61 x 0.92
Θ range for data collection	2.002 to 33.645°	2.712 to 28.367°	2.221 to 33.337°
Index ranges	-12 = h <= 12, -28 <= k <= 28, -12 <= l <= 12	-11 = h <= 11, -11 <= k <= 11, -10 <= l <= 10	-12 = h <= 12, -13 <= k <= 13, -23 <= l <= 23
Reflections collected	19299	11026	12864
Independent reflections	5106 [R(int) = 0.0391]	519 [R(int) = 0.0457]	6815 [R(int) = 0.0467]

Completeness to theta = 24.835°	95.1 %	100.0 %	71.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5106 / 0 / 120	519 / 15 / 27	6815 / 10 / 181
Goodness-of-fit	1.060	1.182	1.331
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1078	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0557	R1 = 0.1253, wR2 = 0.3391
R indices [all data]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1086	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0603	R1 = 0.1493, wR2 = 0.3631
Extinction coefficient	0.0061(3)	0.0040(8)	-
Largest diff. peak and hole ($eÅ^{-3}$)	2.862 and -2.709	0.696 and -0.611	4.811 and -2.262

표 2

[0150]

Perovskites	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	A_3	τ_3/ns	τ_{avg}/ns	τ_{amp}/ns
$MAPbI_3$	3.40	2.83	0.28	8.20	6.50	0.96	2.86	1.77
α-$FAPbI_3$	7.90	0.30	0.09	13.00	0.76	1.91	4.00	0.58
$HAPbI_4$	1.30	4.70	0.13	164.00	5.10	1.10	105.00	5.00
$(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$	4.80	1.10	0.09	282.00	1.10	4.90	197.00	5.80
$(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$	0.09	595.00	6.70	1.60	0.22	82.00	335.00	12.00

[0151] 방출 감쇠(emission decay)는 다음의 방정식으로 분석되었다(τ_{amp}는 평균 수명의 진폭):

[0152] [수학식 3]

[0153] $$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + \cdots$$

[0154] [수학식 4]

[0155] $$\sum_i A_i/(A_1 + A_2 + A_3 + \cdots) = 1$$

[0156] [수학식 5]

[0157] $$\langle\tau\rangle = \sum_i A_i\tau_i^2 \Big/ \sum_i A_i\tau_i$$

[0158] (식 중, $\langle\tau\rangle$는 τ_{avg}임).

표 3

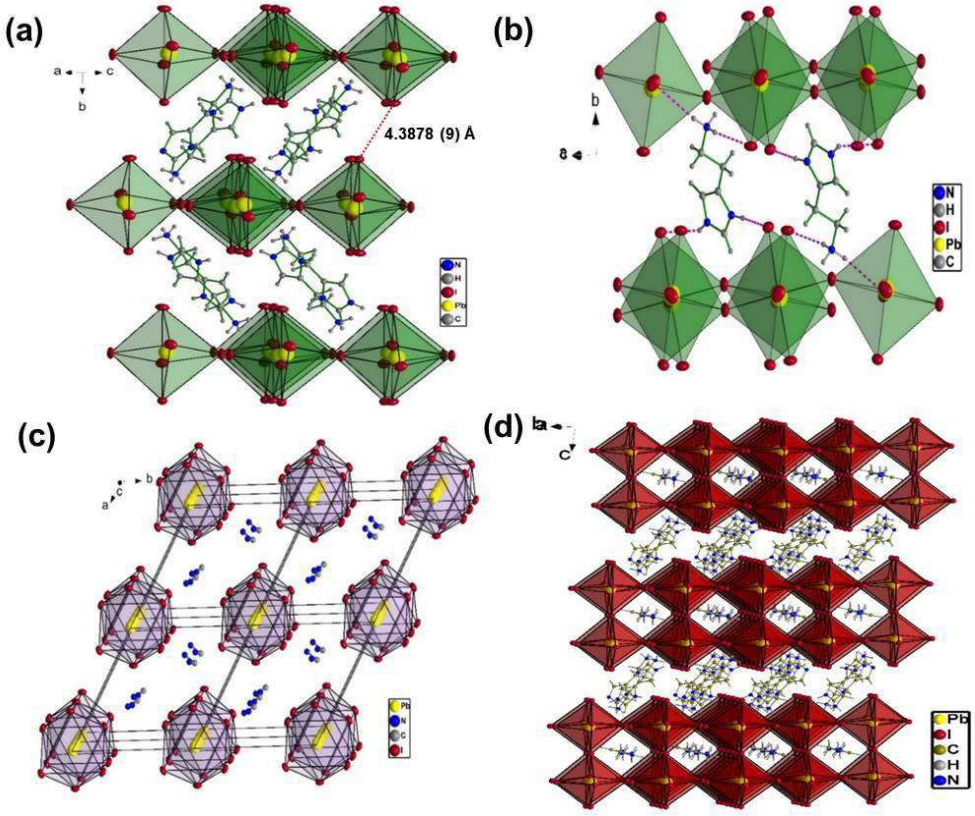
[0159]

Perovskites	Jsc [mA/cm^2]	Voc [V]	FF [%]	h [%]
$MAPbI_3$	17.70	0.75	61.90	8.23
α-$FAPbI_3$	16.04	0.77	42.00	5.15
$(HA)PbI_4$	2.16	0.77	32.17	0.53
$(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$	15.40	0.77	55.00	6.53

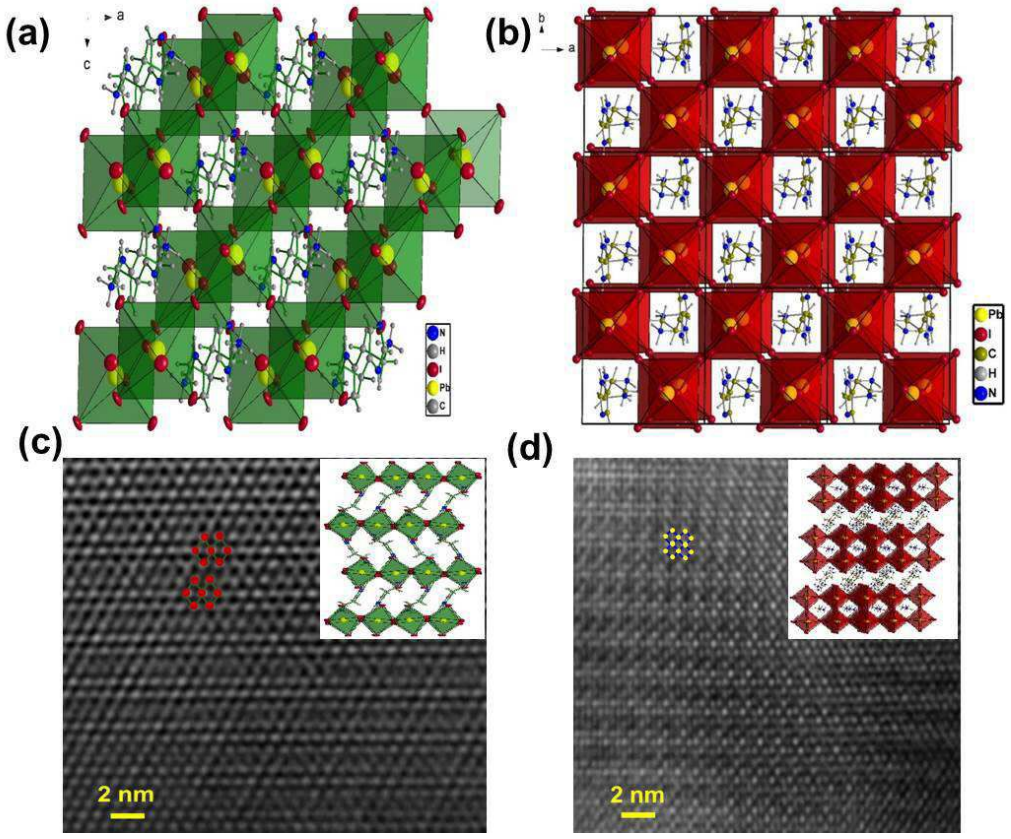
$(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$	16.70	0.76	52.20	6.75

도면

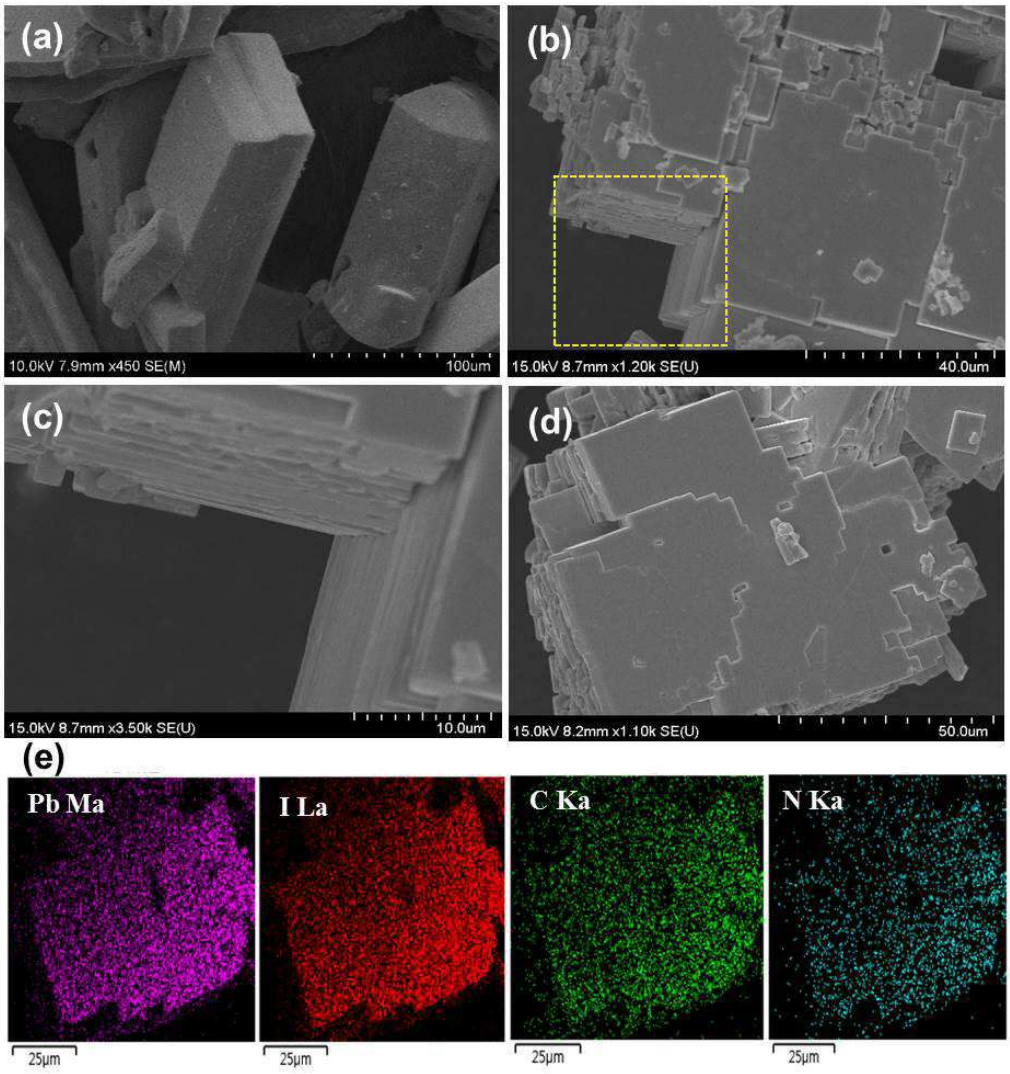
도면1



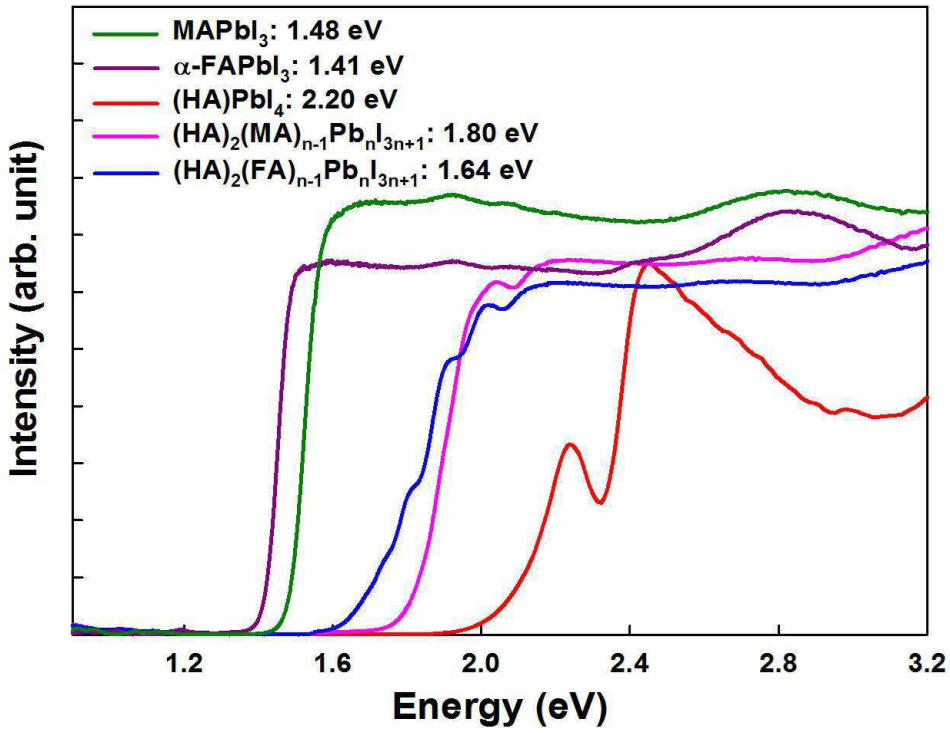
도면2



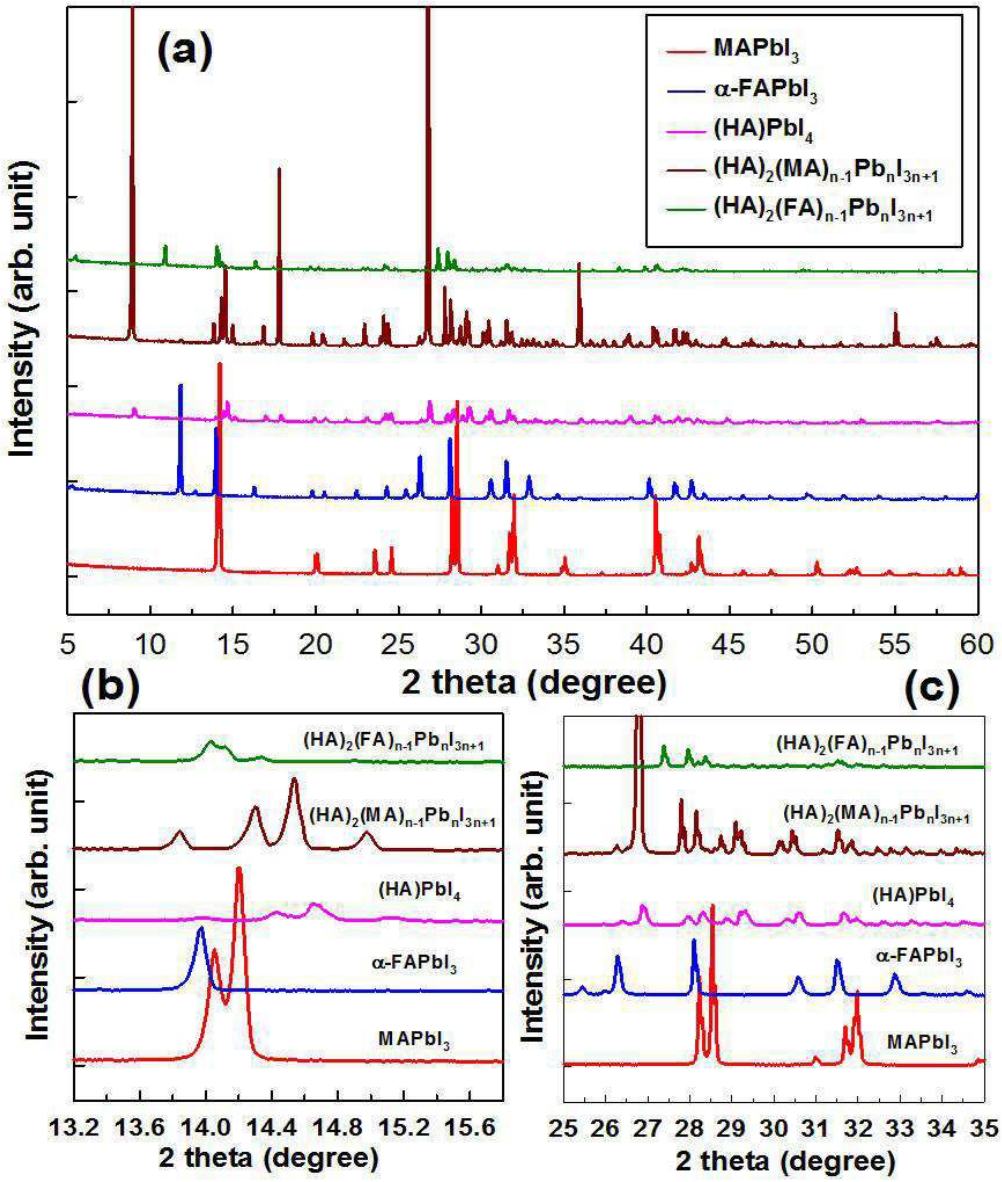
도면3


(a)
10.0kV 7.9mm x450 SE(M)
100um
(b)
15.0kV 8.7mm x1.20k SE(U)
40.0um
(c)
15.0kV 8.7mm x3.50k SE(U)
10.0um
(d)
15.0kV 8.2mm x1.10k SE(U)
50.0um
(e)
Pb Ma
I La
C Ka
N Ka
25μm
25μm
25μm
25μm

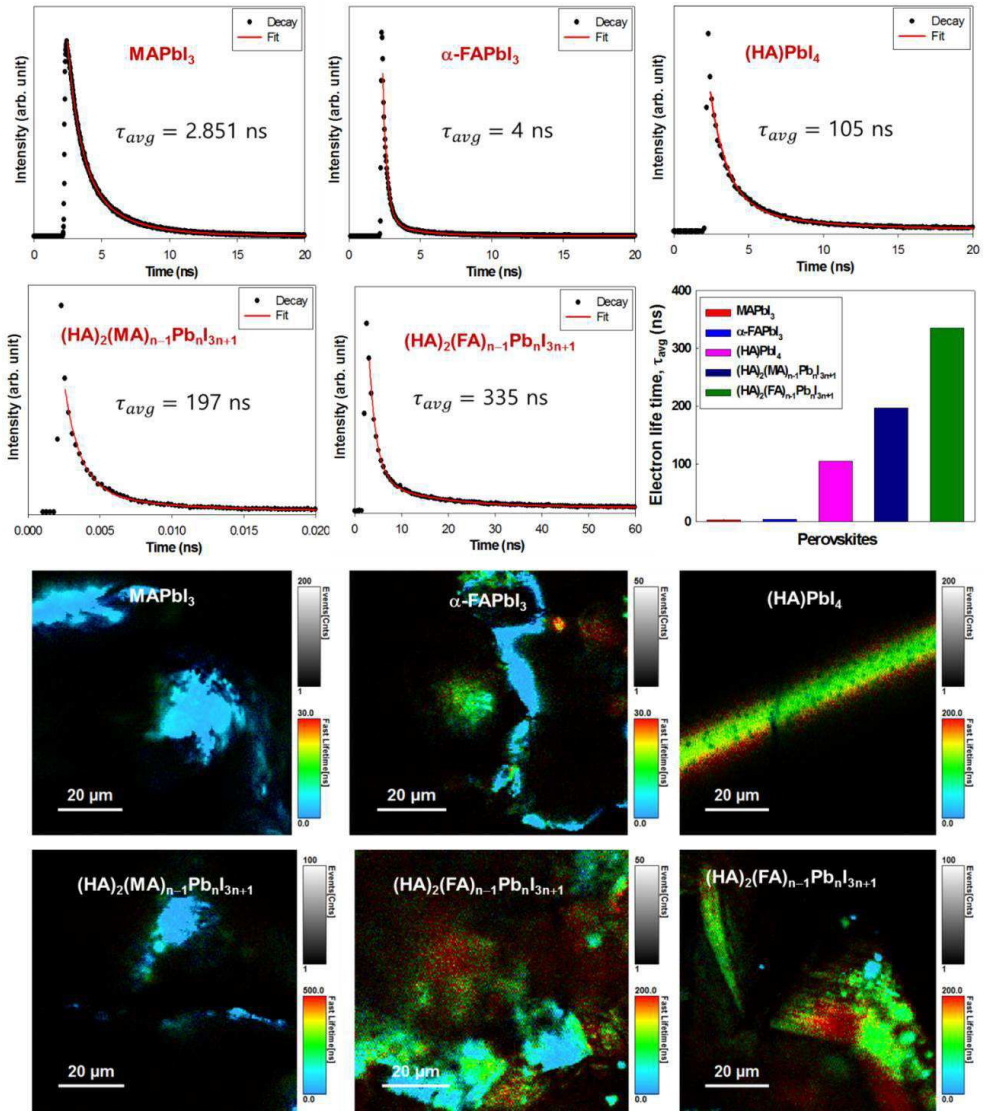
도면4


MAPbI3: 1.48 eV
α-FAPbI3: 1.41 eV
(HA)PbI4: 2.20 eV
(HA)2(MA)n-1PbnI3n+1: 1.80 eV
(HA)2(FA)n-1PbnI3n+1: 1.64 eV
Intensity (arb. unit)
1.2
1.6
2.0
2.4
2.8
3.2
Energy (eV)

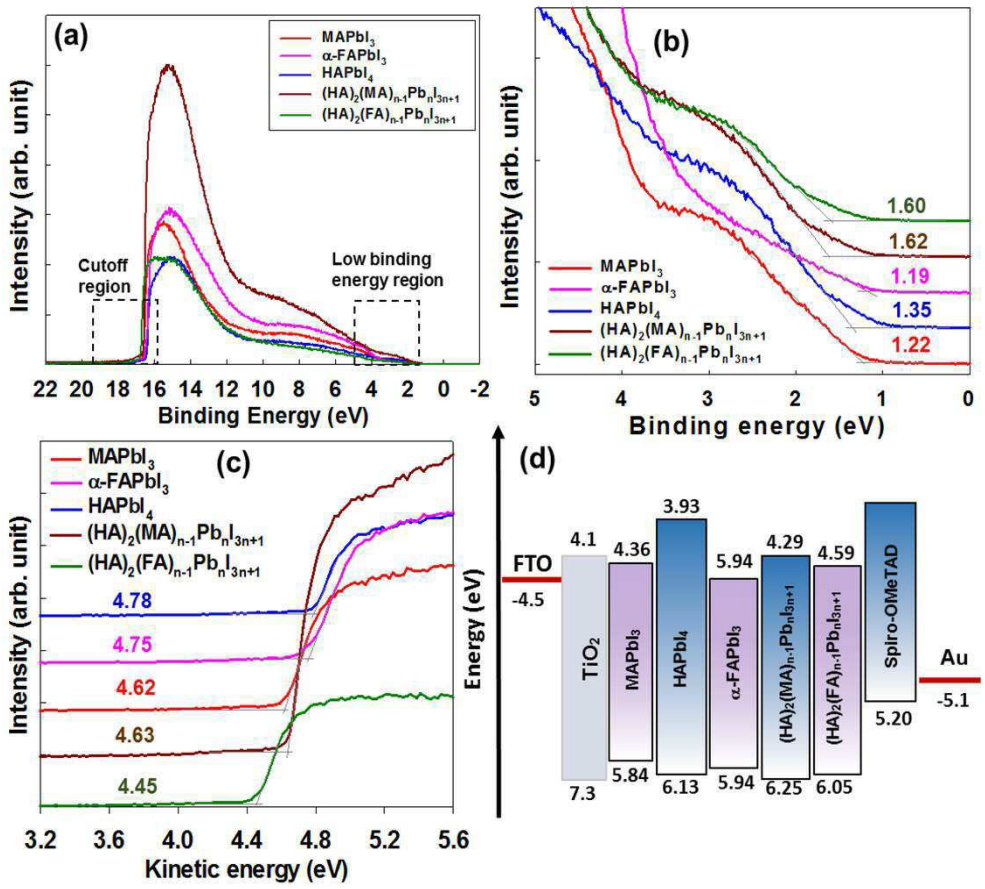
도면5


(a)
MAPbI3
α-FAPbI3
(HA)PbI4
(HA)2(MA)n-1PbnI3n+1
(HA)2(FA)n-1PbnI3n+1
Intensity (arb. unit)
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
2 theta (degree)
(b)
(c)
13.2 13.6 14.0 14.4 14.8 15.2 15.6
25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

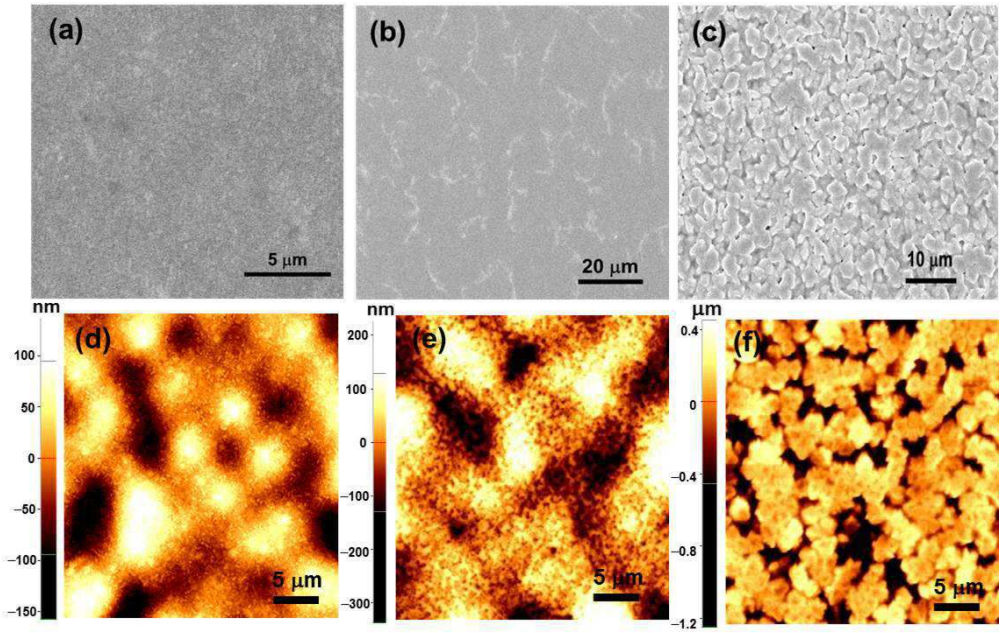
도면6


MAPbI3
τavg = 2.851 ns
α-FAPbI3
τavg = 4 ns
(HA)PbI4
τavg = 105 ns
(HA)2(MA)n−1PbnI3n+1
τavg = 197 ns
(HA)2(FA)n−1PbnI3n+1
τavg = 335 ns
Decay
Fit
Intensity (arb. unit)
Time (ns)
Electron life time, τavg (ns)
Perovskites
20 μm

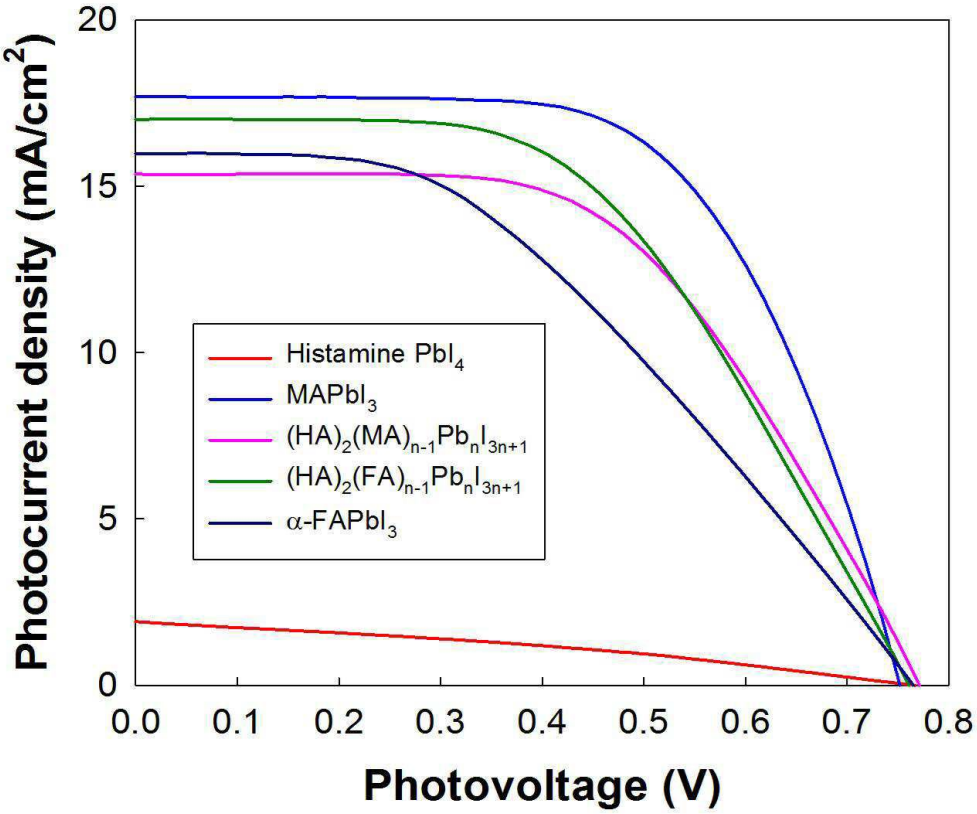
도면7


(a)
MAPbI3
α-FAPbI3
HAPbI4
(HA)2(MA)n-1PbnI3n+1
(HA)2(FA)n-1PbnI3n+1
Intensity (arb. unit)
Cutoff region
Low binding energy region
Binding Energy (eV)
(b)
1.60
1.62
1.19
1.35
1.22
Binding energy (eV)
(c)
4.78
4.75
4.62
4.63
4.45
Kinetic energy (eV)
Energy (eV)
(d)
FTO
-4.5
TiO2
4.1
7.3
MAPbI3
4.36
5.84
HAPbI4
3.93
6.13
α-FAPbI3
5.94
5.94
(HA)2(MA)n-1PbnI3n+1
4.29
6.25
(HA)2(FA)n-1PbnI3n+1
4.59
6.05
Spiro-OMeTAD
5.20
Au
-5.1

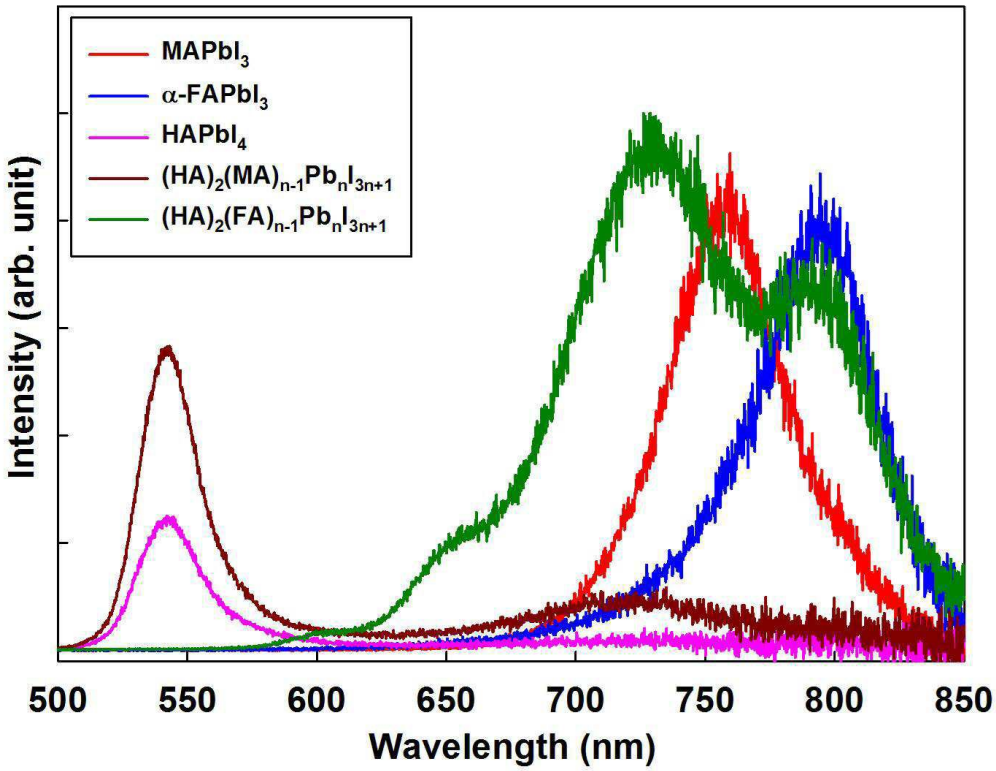
도면8


(a)
5 μm
(b)
20 μm
(c)
10 μm
nm
(d)
5 μm
nm
(e)
5 μm
μm
(f)
5 μm

도면9


Photocurrent density (mA/cm^2)
Photovoltage (V)
20
15
10
5
0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
Histamine PbI_4
$MAPbI_3$
$(HA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$
$(HA)_2(FA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$
α-$FAPbI_3$

도면10


MAPbI3
α-FAPbI3
HAPbI4
(HA)2(MA)n-1PbnI3n+1
(HA)2(FA)n-1PbnI3n+1
Intensity (arb. unit)
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)