(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0049659
(43) 공개일자 2021년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 31/032* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 31/032 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0060955
(22) 출원일자 2020년05월21일
심사청구일자 2020년05월21일
(30) 우선권주장
1020190133701 2019년10월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장성연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

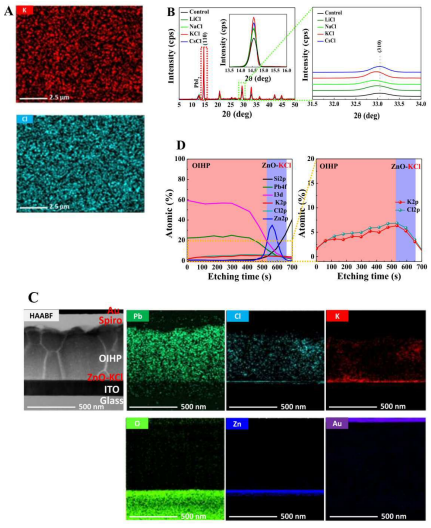
전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요 약

본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따르면, 전자수송층의 표면을 알칼리금속 할라이드로 먼저 개질하고, 그 위에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 어닐링하는 공정에 의해, 알칼리금속 및 할라이드가 페로브스카이트 결정 내로 확산하여 결함 트랩을 패시베이션할 수 있다. 이에 따라 본 발명은 알칼리금속 및 할라이드의 효과적인 도핑에 의해, 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y10S 977/812 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711098441
과제번호 2019R1A2C2087218
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 핵심연구(개인)
연구과제명 고성능 적외선 퀀텀닷소재 개발 및 이를 이용한 고효율 태양전지 소자개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술
연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415165074
과제번호 20163030013960
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명 광전효율 13% 유기태양전지소자 개발을 위한 포르피린 기반 광활성 소재 기술
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.06.01 ~ 2019.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 전자수송층 상에 알칼리금속 할라이드 용액을 코팅하여 개질된 전자수송층을 형성하는 단계; 및

(2) 상기 개질된 전자수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 페로브스카이트 전구체 코팅층을 어닐링하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서, 상기 전자수송층은 금속산화물을 함유하고;

상기 알칼리금속 할라이드 용액은 할라이드로서 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 함유하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 알칼리금속 할라이드 용액은 1 mM 내지 100 mM의 알칼리금속 할라이드 함량을 갖는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서, 상기 어닐링을 20℃ 내지 250℃의 온도에서 수행하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)의 어닐링 시에

상기 개질된 전자수송층에 함유된 알칼리금속 할라이드가 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산되는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 단계 (2)의 어닐링 시에

상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산된 알칼리금속 할라이드가, 상기 어닐링 후에 형성된 페로브스카이트 광활성층 내의 트랩을 패시베이션하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 알칼리금속 할라이드 용액의 코팅 및

상기 단계 (2)의 페로브스카이트 전구체 용액의 코팅이 각각 스핀 코팅(spin coating), 침지(dipping), 스프레이(spraying), 드롭캐스팅(drop casting), 닥터블레이드(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 슬롯다이 코팅(slot die coating), 마이크로 그라비아 코팅(micro gravure coating), 콤마 코팅(coma coating) 또는 프린팅(printing)에 의해 수행되는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법.

청구항 8

기판;

제 1 전극층;

전자수송체를 함유하는 전자수송층;

페로브스카이트를 함유하는 광활성층;

정공수송층; 및

제 2 전극층을 순차적으로 적층된 형태로 포함하고,

상기 전자수송층 및 상기 광활성층은 동일한 알칼리금속 및 할라이드를 더 함유하는, 페로브스카이트 태양전지.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전자수송체는 금속산화물을 포함하고,

상기 알칼리금속은 K, Li, Na 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고,

상기 할라이드는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는, 페로브스카이트 태양전지.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 전자수송체는 Al, Mg, In, Zn, Ga 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로 도핑되거나 도핑되지 않은, ZnO, SnO_2, TiO_2 및 Al_2O_3로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속산화물을 포함하고,

상기 알칼리금속은 K를 포함하고,

상기 할라이드는 Cl을 포함하고,

상기 페로브스카이트는 무기 페로브스카이트와 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP) 중 1종 이상을 포함하는, 페로브스카이트 태양전지.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지는

21% 이상의 전력변환효율(PCE), 및

광전류에 대해 7% 이하의 히스테리시스 지수(hysteresis index)를 갖고,

실온에서 1400 시간 보관 후에, 초기 대비 80% 이상의 전력변환효율을 유지하는, 페로브스카이트 태양전지.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 기판이 플라스틱 소재를 포함하고,

상기 페로브스카이트 태양전지는 1000회 굽힘 사이클 후 초기 대비 70% 이상의 전력변환효율을 유지하는, 페로브스카이트 태양전지.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 전자수송층은 알칼리금속 할라이드에 의해 개질된 것이고,

상기 광활성층은 페로브스카이트 전구체 코팅층의 어닐링에 의해 형성된 것이며, 상기 알칼리금속 할라이드가 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산되어, 상기 어닐링 후에 형성된 페로브스카이트 광활성층 내의 트랩을 패시베이션하는, 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 개선된 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는 고효율 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP) 기반 태양전지는 최근 높은 전력변환효율(PCE) 및 용액 가공성으로 인해 저비용 전력원으로서 관심을 받고 있다(W. S. Yang et al., Science. 356, 1376-1379 (2017) 참조). 특히 페로브스카이트 태양전지(PSC)의 OIHP 광활성물질, 전자수송층(ETL) 및 정공수송층(HTL)의 개발을 통해 근래 10년간 PCE가 3.8%에서 24.2%로 빠르게 개선되었다. 이러한 PSC의 가공 온도를 결정하는 ETL의 성분으로서 기존에는 고온(≥ 450℃) 소결 TiO_2를 사용해 왔다. 최근 유연한 PSC를 위한 저온 가공 ETL에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있으나, 이들은 성능(전하 추출 특성, 안정성 등) 면에서 고온 가공 TiO_2에 비해 뒤떨어지는 문제가 있다.

[0003] ZnO는 용액 가공성, 높은 전자 이동성 및 적절한 에너지 수준으로 인해 PSC의 유망한 저온 ETL 후보이다. 용액 가공된 ZnO는 유기 광발전 소자 및 양자점(quantum dot) 태양전지에 성공적으로 사용되었지만, 계면 역분해 반응으로 인해 PSC에 사용하기에는 문제가 있었다. ZnO는 특성상 ZnO/OIHP 계면에서 양성자-전달 반응을 일으켜, OIHP의 분해를 유발하여 PCE 및 PSC의 안정성을 저하시킨다. 이에 표면 패시베이션을 통해 역분해를 최소화하는 연구가 집중적으로 수행되었다. 그럼에도, 현재까지 보고된 ZnO 기반 PSC는 TiO_2 기반 PSC와 비교하여 상당히 낮은 성능을 보여주었다.

[0004] 따라서 TiO_2 기반 PSC에 필적하는 성능 수준을 갖춘 ZnO 기반 저온 가공 PSC의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) W. S. Yang et al., Science. 356, 1376-1379 (2017)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 페로브스카이트 태양전지(PSC)에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP) 활성층 및 이와 전자수송층(ETL) 간의 계면에서의 결함 트랩 상태는 전력변환효율(PCE), 히스테리시스, 장기 안정성, 유효 패시베이션 등의 성능을 결정하는데 있어서 중요한 요소이다.

[0007] 이에 본 발명자들은, 알칼리금속이 OIHP 결정에서 ETL/OIHP 계면 결함 및 내부 트랩 부위를 효과적으로 억제할 수 있는 점과, OIHP 결정에 할라이드 원자를 도핑함으로써 음이온성 결함의 패시베이션을 달성할 수 있는 것에 주목하였다. 이를 토대로 볼 때, 알칼리금속과 할라이드의 동시 도핑을 통해 OIHP 결정 및 ZnO/OIHP 계면의 결함 패시베이션을 현저히 개선할 수 있음을 예상할 수 있지만, 이소프로판올(IPA), 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 극성 용매를 사용하는 OIHP 전구체 용액에서의 알칼리금속 할라이드의 용해도가 불량하여 이를 실제로 구현하기는 어려웠다. 그러나 본 발명자들이 계속 연구한 결과, 전자수송층의 표면을 알칼리금속 할라이드로 먼저 개질하고, 그 위에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 어닐링하는 공정에 의해, 알칼리금속 및 할라이드가 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산하여 결함 트랩을 패시베이션할 수 있음을 발견하였다.

[0008] 따라서, 본 발명은 알칼리금속 및 할라이드의 효과적인 도핑을 통해, 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 방법, 및 그 페로브스카이트 태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 (1) 전자수송층 상에 알칼리금속 할라이드 용액을 코팅하여 개질된 전자수송층을 형성하는 단계; 및 (2) 상기 개질된 전자수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 페로브스카이트 전구체 코팅층을 어닐링하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 기판; 제 1 전극층; 전자수송체를 함유하는 전자수송층; 페로브스카이트를 함유하는 광활성층; 정공수송층; 및 제 2 전극층을 순차적으로 적층된 형태로 포함하고, 상기 전자수송층 및 상기 광활성층은 동일한 알칼리금속 및 할라이드를 더 함유하는, 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 따르면, 전자수송층의 표면을 알칼리금속 할라이드로 먼저 개질하고, 그 위에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 어닐링하는 공정에 의해, 알칼리금속 및 할라이드가 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산하여 결함 트랩을 패시베이션할 수 있다.

[0012] 이에 따라 본 발명은 알칼리금속 및 할라이드의 효과적인 도핑에 의해, 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 이하 설명 및 도면에 기재된 약어들의 의미는 실시예에서 정의한 바와 같다.

도 1은 알칼리금속 클로라이드에 의한 개질을 나타낸 것으로서, A는 개질된 ZnO 층의 SEM 이미지에서의 원소 맵핑(K 및 Cl)이고, B는 개질된 OIHP 층의 XRD 패턴이고, C는 KCl로 개질된 L-PSC의 단면 TEM 이미지(HAABF 이미지 및 EDS로부터의 원소 맵핑, FIB 절단 이용)이고, D는 KCl로 개질된 샘플(Si/ZnO/OIHP)의 XPS 깊이 프로파일링 결과 및 K 및 Cl 프로파일의 확대 곡선이다.

도 2는 계면 및 내부 트랩 부위에 대한 개질의 효과를 나타낸 것으로서, A는 유리 기판 상의 KCl 개질 샘플(811 nm 파장) 및 미개질된 대조군(Control) 샘플(817 nm 파장)의 PL 방출 강도 맵핑(20 μm × 20 μm 면적)이고, B는 유리/OIHP 샘플의 TCSPC 분석 결과이고, C는 DLCP 분석에 의해 얻어진 OIHP 샘플의 트랩 DOS 프로파일이다.

도 3은 L-PSC의 성능을 나타낸 것으로서, A는 평면 이종 접합 L-PSC의 구조이고, B는 OIHP 결정에서 KCl 패시베

이션에 대한 개략도이고, C는 개질된 L-PSC의 *J-V* 특성(100 $mWcm^{-2}$의 조명, AM 1.5G one sun illumination, 역방향 스캔)이고, D는 최대 전력 점 출력(미개질된 대조군 L-PSC의 경우 0.89V, L-PSC-KCl의 경우 0.94V)에서 안정화된 PCE 값이고, E 및 F는 L-PSC에서의 V_{OC} 값 및 PCE 값의 분포(30개 샘플)를 각각 나타낸다.

도 4는 광전류 히스테리시스에 대한 알칼리금속 클로라이드의 효과를 나타낸 것으로서, A 및 B는 다양한 조명하에서 미개질 L-PSC(대조군) 및 L-PSC-KCl의 C_p-*V* 특성을 각각 나타내고, C는 OIHP 층의 온도-의존 전도율을 나타내고, D 및 E는 각각 미개질된 대조군 L-PSC 및 개질된 L-PSC의 계면 및 OIHP 층에서의 전하 트랩의 개략도를 나타낸다.

도 5는 트랩 상태 및 안정성 분석을 나타낸 것으로서, A는 290 K에서 측정된 TAS에 의한 L-PSC의 트랩 상태 분포를 나타내고, B 및 C는 각각 미개질된 대조군 L-PSC 및 KCl 개질된 L-PSC의 공기 중 2주 보관 후 트랩 상태 변화를 나타내고, D, E 및 F는 캡슐화되지 않은 L-PSC에 대한 공기(40±5%R.H.) 중 장기 안정성, 글로브 박스(질소 충전)에서 70℃ 연속 가열 하의 열 안정성(오차 막대는 5개 샘플의 표준 편차), 및 글로브 박스에서 100 $mWcm^{-2}$ 조명(one sun LED) 하의 연속 MPP 추적에 의한 광 안정성을 각각 나타낸다.

도 6의 A, B 및 C는 대면적(활성 영역 1.12 cm^2) L-PSC-KCl에 대한 *J-V* 특성, V_{OC} 값의 히스토그램 및 PCE 값의 히스토그램(15개 샘플)을 각각 나타낸 것이고, D, E, F, G 및 H는 유연한 L-PSC-KCl 샘플에 대한 *J-V* 특성, 굽힘 사이클 시험 결과(> 1000 사이클, 굽힘 반경 6.9 mm), 굽힘 반경 시험 결과, V_{OC} 값의 히스토그램 및 PCE 값의 히스토그램(15개 샘플)을 각각 나타낸 것이다.

도 7은 알칼리금속 클로라이드로 개질된 ZnO 층의 XPS 분석 결과를 나타낸 것으로서, A는 개질된 ZnO 층의 Cl 2p 피크, B는 ZnO-LiCl의 Li 1s 피크, C는 ZnO-NaCl의 Na 1s 피크, D는 ZnO-KCl의 K 2p 피크, E는 ZnO-CsCl의 Cs 3d 피크를 나타내고, F, G 및 H는 개질된 ZnO 층의 Cl/Zn 원자비, 알칼리금속/Zn 원자비 및 Zn 2p 스펙트럼을 각각 나타낸다.

도 8의 A 내지 F는 개질되지 않은 샘플(대조군) 및 개질된 샘플의 O 1s 코어 레벨 XPS 분석 결과이고, G는 개질된 ZnO 층의 PL 방출 스펙트럼이다.

도 9는 알칼리금속 클로라이드에 의해 개질되거나 개질되지 않은 ZnO/OIHP 계면에서의 전하 추출 분석 결과로서, A는 정상 상태 PL 방출 스펙트럼이고, B는 ZnO/OIHP 샘플의 TCSPC 분석 결과이다.

도 10의 A, B, C, D 및 E는 각각 미개질 ZnO(대조군), ZnO-LiCl, ZnO-NaCl, ZnO-KCl 및 ZnO-CsCl 상에서 형성된 페로브스카이트 층의 SEM 이미지(50,000 배율)이고, F, G, H, I 및 J는 각각 미개질 ZnO(대조군), ZnO-LiCl, ZnO-NaCl, ZnO-KCl 및 ZnO-CsCl 상에서 형성된 페로브스카이트 입자 크기 분포(2~3개 샘플)이다.

도 11은 도 1의 B에서 페로브스카이트 (110) 피크의 FWHM 값을 나타낸다(3~5개 샘플, 원 및 막대는 각각 평균 및 표준 편차를 나타냄).

도 12는 미개질 L-PSC의 단면 TEM 이미지(HAABF 및 원소 맵핑, FIB 절단 이용)를 나타낸다.

도 13은 저농도(2 mM) KCl 개질 L-PSC의 단면 TEM 이미지(HAABF 및 원소 맵핑, FIB 절단 이용)를 나타낸다.

도 14는 미개질 샘플(Si/ZnO/OIHP)의 XPS 깊이 프로파일링 결과로서, A는 측정된 모든 원소의 프로파일이고, B는 K 및 Cl 프로파일을 확대한 것이다.

도 15의 A는 KCl 개질 또는 미개질 OIHP의 PL 파장 맵핑 이미지이고, B는 개질에 의한 PL 청색-이동의 원점에 대한 개략도이고, C 및 D는 각각 미개질 샘플(대조군) 및 KCl 개질 샘플의 PL 방출의 피크 파장 분포이다.

도 16은 다양한 조건으로 개질된 L-PSC-KCl의 *J-V* 곡선이다.

도 17의 A, B, C, D 및 E는 각각 미개질 L-PSC(대조군), L-PSC-LiCl, L-PSC-NaCl, L-PSC-KCl 및 L-PSC-CsCl의 EQE 스펙트럼이다.

도 18의 A 및 B는 다른 알칼리금속 클로라이드로 개질된 L-PSC의 V_{OC} 및 PCE의 분포(30개 샘플)를 각각 나타낸다.

도 19는 전하 추출 특성 분석 결과로서, A는 TPV에 의한 광 전압 감쇠 곡선이고, B는 TPC에 의한 광전류 감쇠

곡선이고, C 및 D는 각각 IMVS 및 IMPS 분석 결과이다.

도 20의 A, B, C, D 및 E는 각각 미개질 L-PSC(대조군), L-PSC-LiCl, L-PSC-NaCl, L-PSC-KCl 및 L-PSC-CsCl의 역방향 및 정방향 스캔하에서 광전류 히스테리시스를 나타낸 것이다.

도 21은 온도-의존 전도율 측정을 위한 장치 구성을 도시한 것이다.

도 22는 L-PSC의 모트-쇼트키(Mott-Schottky) 곡선을 나타낸 것이다.

도 23은 TPV/TPC 분석에 의한 트랩 밀도를 나타낸 것이다.

도 24의 A 및 B는 어닐링(100℃, 55%R.H.) 지속 시간에 대한 미개질 OIHP(대조군) 및 KCl 개질된 OIHP 층의 사진 이미지를 각각 나타내고, C 및 D는 어닐링 지속 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 나타내며, E 및 F는 어닐링 지속 시간에 따른 OIHP 층의 XRD를 나타낸다.

도 25는 1.12 cm^2의 활성 면적을 갖는 미개질 L-PSC에 대한 J-V 분석 결과이다.

도 26은 대면적 L-PSC의 EQE 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 본 발명의 고효율 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법에 관하여 구체적으로 설명한다.

[0015] **<페로브스카이트 태양전지의 제조방법>**

[0016] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은, (1) 전자수송층 상에 알칼리금속 할라이드 용액을 코팅하여 개질된 전자수송층을 형성하는 단계; 및 (2) 상기 개질된 전자수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 페로브스카이트 전구체 코팅층을 어닐링하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0017] 이하 각 단계별로 보다 구체적으로 설명한다.

[0018] **(1) 전자수송층의 개질**

[0019] 상기 단계 (1)에서는, 전자수송층 상에 알칼리금속 할라이드 용액을 코팅하여 개질된 전자수송층을 형성한다.

[0020] 상기 전자수송층은 금속산화물을 함유할 수 있다. 상기 금속산화물은 예를 들어 Zn, Sn, Ti 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속산화물은 Zn 및 Sn 중 1종 이상의 금속의 산화물일 수 있다. 상기 금속산화물은 1종 이상의 금속으로 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있고, 이때 도핑되는 금속은 Al, Mg, In, Zn, Ga 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 금속산화물은 마그네슘 도핑된 산화아연, 주석 도핑된 산화아연, 산화주석, 아연 도핑된 산화주석, 인듐 도핑된 산화주석 또는 산화아연일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전자수송층은 ZnO를 함유하는 것이 저온 공정이 가능한 점에서 바람직하다.

[0021] 상기 알칼리금속 할라이드 용액은, 알칼리금속으로서 K, Li, Na 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 함유할 수 있다. 또한, 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 할라이드로서 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 함유할 수 있다. 이에 따라 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 앞서 예시한 알칼리금속 성분 및 할라이드 성분의 다양한 조합을 포함할 수 있다. 일례로서, 상기 할라이드가 Cl일 경우 페로브스카이트 광활성층의 내부 트랩을 보다 효과적으로 패시베이션할 수 있고, 이 경우 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 KCl, LiCl, NaCl 및 CsCl로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 함유할 수 있다.

[0022] 상기 알칼리금속 할라이드 용액의 농도는 1 mM 이상, 5 mM 이상, 또는 10 mM 이상일 수 있다. 또한, 상기 알칼리금속 할라이드 용액의 농도는 100 mM 이하, 30 mM 이하, 20 mM 이하, 또는 15 mM 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 1 mM 내지 100 mM의 알칼리금속 할라이드 함량을 가질 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 10 mM 내지 15 mM의 알칼리금속 할라이드 함량을 가질 수 있다. 상기 범위 내일 때, 알칼리금속 할라이드가 어닐링 과정에서 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 보다 효과적으로 확산될 수 있다.

[0023] 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 수성 용매를 함유할 수 있고, 예를 들어 탈이온수를 용매로 함유할 수 있다.

[0024] 상기 알칼리금속 할라이드 용액을 상기 전자수송층 상에 코팅하는 방식은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 스핀 코팅(spin coating), 침지(dipping), 스프레이(spraying), 드롭캐스팅(drop casting), 닥터블레이드

(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 슬롯다이 코팅(slot die coating), 마이크로 그라비아 코팅(micro gravure coating), 콤마 코팅(coma coating) 또는 프린팅(printing)으로 코팅할 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 알칼리금속 할라이드 용액을 침지에 의해 코팅할 수 있다.

[0025] 상기 알칼리금속 할라이드 용액의 코팅 후에 어닐링하는 공정을 더 거칠 수 있으며, 이를 통해 과량의 용매를 제거할 수 있다. 이때의 어닐링 온도는 20℃ 내지 250℃일 수 있고, 구체적으로 50℃ 내지 200℃, 50℃ 내지 150℃, 50℃ 내지 120℃ 또는 80℃ 내지 120℃일 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 제조방법은 저온 공정이 가능하다.

[0026] **(2) 페로브스카이트 광활성층의 형성**

[0027] 상기 단계 (2)에서는, 앞서 개질된 전자수송층 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅한 후 어닐링하여 페로브스카이트 광활성층을 형성한다.

[0028] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 페로브스카이트 태양전지 분야에서 사용되는 통상적인 페로브스카이트 전구체를 함유할 수 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 전구체는 하기 식 (1)의 화합물을 함유할 수 있다.

[0030] BX_2 (1)

[0031] 상기 식에서, B는 Pb, Sn 및 Ge 중에서 선택된 적어도 어느 하나이고, X는 할로겐 원소이다.

[0032] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 유성 용매를 함유할 수 있다. 상기 페로브스카이트 전구체 용액에 사용되는 유성 용매로는, 상기 화학식 1의 화합물을 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적으로 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.

[0033] 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 개질된 전자수송층 상에 코팅하는 방식은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 스핀 코팅(spin coating), 침지(dipping), 스프레이(spraying), 드롭캐스팅(drop casting), 닥터블레이드(doctor blade), 바 코팅(bar coating), 슬롯다이 코팅(slot die coating), 마이크로 그라비아 코팅(micro gravure coating), 콤마 코팅(coma coating) 또는 프린팅(printing)으로 코팅할 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 스핀 코팅에 의해 코팅할 수 있다.

[0034] 이후, 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층을 어닐링하여 페로브스카이트 광활성층을 형성한다.

[0035] 상기 어닐링은 20℃ 내지 250℃의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로 상기 어닐링 시의 온도는 50℃ 내지 200℃, 50℃ 내지 150℃, 50℃ 내지 120℃ 또는 80℃ 내지 120℃일 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 제조방법은 저온 공정이 가능하다.

[0036] 상기 어닐링 시에 페로브스카이트 전구체로부터 페로브스카이트 결정이 형성되면서, 개질된 전자수송층에 존재하는 알칼리금속 할라이드가 확산되어 페로브스카이트 결정 내로 도핑될 수 있다.

[0037] 구체적으로, 상기 어닐링 시에 상기 개질된 전자수송층에 함유된 알칼리금속 할라이드는 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산될 수 있다.

[0038] 이에 따라, 상기 어닐링 시에 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산된 알칼리금속 할라이드는, 상기 어닐링 후에 형성된 페로브스카이트 광활성층 내의 트랩을 패시베이션할 수 있다.

[0039] **(3) 기타 제조 단계**

[0040] 또한 상기 단계 (1) 이전에, 기판 상에 제 1 전극층을 형성하는 단계; 및 상기 제 1 전극층 상에 상기 전자수송층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0041] 상기 기판 상에 제 1 전극층을 형성하는 방법은, 페로브스카이트 태양전지 분야에서 사용되는 통상적인 공정을 채용할 수 있고, 예를 들어 열증착(thermal evaporation), 전자빔 증착(electron beam evaporation), 스퍼터링(sputtering) 등을 이용할 수 있다.

[0042] 또한 상기 전자수송층의 제법은 예를 들어 졸겔법을 사용할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0043] 또한 상기 단계 (2) 이후에, 상기 페로브스카이트 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 제 2 전극층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0044] 상기 정공수송층은 정공수송층용 소재를 용매와 혼합한 후 당업계에서 통상적으로 사용되는 코팅 방법을 통해 형성될 수 있다. 상기 용매는 정공수송층 소재를 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 아세토나이트릴, 톨루엔, 자일렌, 다이클로로메탄, 클로로포름, 다이클로로벤젠 또는 클로로벤젠일 수 있다.

[0045] 상기 제 2 전극층의 제조 방법은 열증착, 스퍼터링 등일 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0046] **<페로브스카이트 태양전지>**

[0047] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 기판; 제 1 전극층; 전자수송체를 함유하는 전자수송층; 페로브스카이트를 함유하는 광활성층; 정공수송층; 및 제 2 전극층을 순차적으로 적층된 형태로 포함하고, 상기 전자수송층 및 상기 광활성층은 동일한 알칼리금속 및 할라이드를 더 함유한다.

[0048] 이하 각 구성요소별로 구체적으로 설명한다.

[0049] 상기 기판은 투명한 소재를 포함할 수 있으며, 예를 들어 유리, 석영 또는 전도성 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0050] 상기 제 1 전극층은 페로브스카이트 태양전지에 사용될 수 있는 소재를 채용할 수 있고, 예를 들어 투명 전극 소재를 사용할 수 있으며, 구체적으로 인듐틴옥사이드(ITO), 플루오린틴옥사이드(FTO), ZnO-Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3, 주석계 산화물, 산화아연 등의 소재를 사용할 수 있다.

[0051] 상기 제 1 전극층의 두께는 100~200 nm일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0052] 상기 전자수송층은 전자수송체를 함유하며, 상기 전자수송체는 금속산화물을 포함할 수 있다. 상기 전자수송체에 함유되는 금속산화물의 구체적인 종류는 앞서 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 예시한 바와 같다.

[0053] 또한 상기 광활성층은 페로브스카이트를 함유하며, 상기 페로브스카이트는 예를 들어 무기 페로브스카이트와 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명에 따르면 상기 전자수송층 및 상기 광활성층은 동일한 알칼리금속 및 할라이드를 더 함유한다.

[0055] 상기 전자수송층 중의 알칼리금속의 함량은 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 구체적으로 13 중량% 내지 18 중량%일 수 있다. 또한 상기 전자수송층 중의 할라이드의 함량은 10 중량% 내지 30 중량%일 수 있고, 구체적으로 15 중량% 내지 25 중량%일 수 있다.

[0056] 상기 페로브스카이트 광활성층 중의 알칼리금속의 함량은 0.001 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상일 수 있고, 또한 5 중량% 이하, 1.5 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 페로브스카이트 광활성층 중의 알칼리금속의 함량은 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 1.5 중량%일 수 있다.

[0057] 또한 페로브스카이트 광활성층 중의 할라이드의 함량은 0.001 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상일 수 있고, 또한 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 페로브스카이트 광활성층 중의 할라이드의 함량은 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 2 중량%일 수 있다.

[0058] 상기 알칼리금속 및 할라이드의 구체적인 종류는 앞서 페로브스카이트 태양전지의 제조방법에 예시한 바와 같다.

[0059] 예를 들어, 상기 전자수송체는 금속산화물을 포함하고, 상기 알칼리금속은 K, Li, Na 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 할라이드는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 이에 따라 상기 알칼리금속 할라이드 용액은 앞서 예시한 알칼리금속 성분 및 할라이드 성분의 다양한 조합을 포함할 수 있다.

[0060] 구체적으로, 상기 전자수송체는 Al, Mg, In, Zn, Ga 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로 도핑되거나 도핑되지 않은, ZnO, SnO_2, TiO_2 및 Al_2O_3로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속산화물을 포함하고, 상기 알칼리금속은 K를 포함하고, 상기 할라이드는 Cl을 포함하고, 상기 페로브스카이트는 무기 페로브스카이트와 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0061] 보다 구체적인 일례로서, 상기 전자수송체는 ZnO를 포함하고, 상기 알칼리금속은 K를 포함하고, 상기 할라이드는 Cl을 포함하고, 상기 페로브스카이트는 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(OIHP)를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트는 하기 식 2로 표기되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] ABX_3 (2)

[0064] 상기 식에서, A는 아미노기, 수산화기, 시아노기, 할로겐기, 니트로기 및 메톡시기 중에서 선택된 어느 하나의 치환기를 포함하는 알킬기이고, B는 Pb, Sn 및 Ge 중에서 선택된 적어도 어느 하나이고, X는 할로겐 원소이다.

[0065] 구체적으로 A는 아미노기를 포함하는 알킬기이고, B는 Pb이고, X는 I일 수 있다.

[0066] 상기 정공수송층의 소재는 페로브스카이트 태양전지의 분야에서 사용되는 소재라면 제한이 없으며, 예를 들어 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일[4,4-비스(2-에틸헥실-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일)]](PCPDTBT), 폴리[[9-(1-옥틸노닐)-9H-카바졸-2,7-디일]-2,5-티오펜디일-2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일-2,5-티오펜디일](PCDTBT), 폴리(트리아릴아민)(PTAA), 2,2',7,7'-테트라키스[N,N-디(4-메톡시페닐)아미노]-9,9'-스피로바이플루오렌(Spiro-OMeTAD) 일 수 있다.

[0067] 상기 제 2 전극층의 소재는 페로브스카이트 태양전지의 분야에서 사용되는 소재라면 제한이 없으며, 예를 들어 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, 전도성 고분자, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 전력변환효율이 높으면서 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 태양전지는 21% 이상의 전력변환효율(PCE), 및 광전류에 대해 7% 이하의 히스테리시스 지수(hysteresis index)를 갖고, 실온에서 1400 시간 보관 후에, 초기 대비 80% 이상의 전력변환효율을 유지할 수 있다.

[0069] 또한 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 저온 공정으로 제조가 가능하여 플라스틱 소재의 기판을 사용할 수 있고, 그 결과 유연성 면에서 향상될 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 태양전지는 상기 기판이 플라스틱 소재를 포함하고, 상기 페로브스카이트 태양전지는 1000회 굽힘 사이클 후 초기 대비 70% 이상의 전력변환효율을 유지할 수 있다.

[0070] 또한, 상기 전자수송층은 알칼리금속 할라이드에 의해 개질된 것이고, 상기 광활성층은 페로브스카이트 전구체 코팅층의 어닐링에 의해 형성된 것이며, 상기 알칼리금속 할라이드가 상기 페로브스카이트 전구체 코팅층 중으로 확산되어, 상기 어닐링 후에 형성된 페로브스카이트 광활성층 내의 트랩을 패시베이션할 수 있다.

[0071] **[실시예]**

[0072] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만 본 발명의 범주가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0073] 실시예 및 이와 관련된 도면에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다.

[0074] AM: air mass

[0075] AR: anti-reflection

[0076] DLCP: drive-level-capacitance profiling

[0077] DMF: dimethylformamide

[0078] DMSO: dimethylsulfoxide

[0079] DOS: density of states

[0080] EDS: electron dispersive spectroscopy

[0081] EQE: external quantum efficiency

[0082] ETL: electron transport layer

[0083] FA: formamidium

[0084] FE-SEM: field emission scanning electron microsope

[0085] FF: fill factor

[0086] FIB: focused ion beam

[0087] FWHM: full width at half maximum

[0088] HAABF: high-angle annular bright-field

[0089] HTL: hole transport layer

[0090] IMPS: intensity-modulated photocurrent spectroscopy

[0091] IMVS: intensity modulated photovoltage spectroscopy

[0092] IPA: isopropanol

[0093] ITO: indium tin oxide

[0094] KCl-OIHP: KCl로 개질된 OIHP

[0095] L-PSC: low-temperature processed PSC

[0096] L-PSC-LiCl, L-PSC-NaCl, L-PSC-KCl 및 L-PSC-CsCl: 각각 LiCl, NaCl, KCl 및 CsCl로 개질된 L-PSC

[0097] MA: methylammonium

[0098] MPP: maximum power point

[0099] OIHP: organic-inorganic hybrid (or halide) perovskite

[0100] PCE: power conversion efficiency

[0101] PEN: polyethylene naphthalate

[0102] PL: photoluminescence

[0103] PMT: photon multiplier tube

[0104] PSC: perovskite solar cell

[0105] SEM: scanning electron microscopy

[0106] Spiro-OMeTAD: 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino-9,9'-spirobifluorene

[0107] ST-PL: steady-state photoluminescence

[0108] TAS: thermal admittance spectroscopy

[0109] TEM: transmission-electron-microscopy

[0110] TCSPC: time-correlated single photon counting

[0111] tDOS: trap density of states

[0112] TPC: transient photocurrent

[0113] TPV: transient photovoltage

[0114] TRPL: time-resolved photoluminescence

[0115] UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy

[0116] ZnO-ETL: ZnO로 구성된 ETL

[0117] ZnO-LiCl, ZnO-NaCl, ZnO-KCl 및 ZnO-CsCl: 각각 LiCl, NaCl, KCl 및 CsCl로 개질된 ZnO

[0118] XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

[0119] XRD: X-ray diffraction

[0120] **실험 요약**

[0121] 이하 실시예 및 실험예에서, OIHP 결정 및 ZnO/OIHP 계면에서 알칼리 금속 및 Cl의 동시 도핑을 통해, 개선된 장기 안정성 및 매우 적은 히스테리시스를 갖는 고효율 ZnO 기반 L-PSC를 구현하였다. 또한 트랩-상태 분포를

모니터링함으로써, 장기 안정성의 향상과 깊은 트랩의 효율적인 패시베이션을 확인하였다.

[0122] 그 결과, 알칼리금속 클로라이드를 사용한 ZnO/OIHP 계면의 개질 후 어닐링은 알칼리금속과 Cl을 OIHP 광활성층 내로 성공적으로 확산시켜, 얕은 트랩 및 깊은 트랩 상태를 패시베이션시켰다. 또한 OIHP 결정 및 ETL/OIHP 계면에서의 얕은 트랩 및 깊은 트랩의 효과적인 패시베이션은, L-PSC의 장기 안정성을 향상시키고 히스테리시스를 현저히 줄여주었다.

[0123] 그에 따라 ZnO 기반 L-PSC의 PCE, 광전류 히스테리시스 및 장기 안정성이 동시에 개선되었고, 구체적으로, KCl 개질된 L-PSC(L-PSC-KCl)는 매우 적은 광전류 히스테리시스 및 22.3%의 PCE를 달성하였다.

[0124] 특히 L-PSC-KCl은 깊은 트랩의 효율적인 패시베이션으로 인해 대기 하에서 우수한 장기 안정성(> 1400 시간 후 초기 PCE의 90% 유지)을 나타내었으며, 이는 미개질 대조군(> 1400 시간 후 초기 PCE의 10% 미만 유지)과 비교하여 훨씬 개선된 것이다.

[0125] 또한 본 발명에 따른 저온 가공성의 이점을 활용하여 ITO/PEN 기판을 사용한 유연 L-PSC도 제조하였으며, 제조된 유연 L-PSC는 높은 성능(PCE=19.6%, 및 1000회 굽힘 사이클 후 80% 유지)이 확인되었다.

[0126] **재료**

[0127] 실시예에서 사용되는 아세트산아연 이수화물, 에탄올아민, 2-메톡시에탄올, 알칼리 클로라이드, 이소프로판올(IPA), 디메틸 포름아미드(DMF) 및 디메틸 설폭사이드(DMSO)는 모두 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 구입하였다. 포름아미듐 요오다이드(FAI), 메틸-암모늄 브로마이드(MABr) 및 메틸-암모늄 요오다이드는 그레이트셀솔라(Greatcellsolar)에서 구입하였다. 요오드화납(II)은 알파 애서(Alfa Aesar)로부터 구입하였다. 스피로-OMeTAD는 보런 뉴 머티리얼(Borun New Material)에서 구입하였다.

[0128] **실시예 1. 페로브스카이트 태양전지(PSC)의 제조**

[0129] 반사 방지 코팅된 ITO/유리 기판을 아세톤 및 IPA로 각각 15분씩 순차적으로 세정하고, 20분 동안 자외선 오존으로 세정하였다. 이후 ITO/유리 기판 위에 ZnO 졸-겔 용액을 스핀코팅(2000 rpm, 15초)하고, 130℃에서 30분 동안 어닐링하여 두께 40 nm의 ZnO 층을 형성하였다. 알칼리금속 클로라이드(LiCl, NaCl, KCl 또는 CsCl)가 탈이온수 중에 0~15 mM 농도 범위로 용해된 용액에, 앞서 형성한 ZnO 층을 1분 동안 침지시킨 다음, ZnO 층을 탈이온수로 간단히 세척하고, 100℃에서 10분 동안 어닐링시켜 과량의 용매를 제거하였다.

[0130] 이어서 개질된 ZnO-ETL 상에 $MA_xFA_{1-x}Pb(I_xBr_{1-x})_3$ 기반 OIHP 층을 형성하였다. 1.5 mM PbI_2 용액(DMF/DSMO(9:1) 용매)을 75℃에서 밤새 가열하고, 앞서 얻은 개질된 ZnO 층 상에 스핀코팅(2500 rpm, 30초)한 후 80℃에서 2분 동안 어닐링하여 PbI_2 층을 형성하였다. 실온으로 냉각 후, PbI_2 층을 FAI/MAI/MABr의 혼합 용액(30 mL IPA 중 2700 mg:120 mg:120 mg)에 침지시키고, 80℃에서 2분 동안 어닐링하여 페로브스카이트 층을 형성하였다. 냉각 후 페로브스카이트 층 위에 IPA를 드롭 캐스팅(4000 rpm, 20초)하여 세척한 다음, 120℃에서 어닐링하고 20분 동안 진공(10^{-4} Torr) 하에서 처리하였다.

[0131] 처리된 샘플을 다음 공정을 위해 질소 가스 충전 글로브 박스로 옮겼다. 1 mL 클로로벤젠 중의 정공 수송(스피로-OMeTAD) 용액(65 mg/mL)을 스핀코팅하였다(30초 동안 4000 rpm). 이 용액은 70 μL의 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드 리튬(Li-TFSI; 아세토니트릴 중 170 mg/mL) 및 20 μL의 3급-부틸피리딘(TBP)을 첨가제로서 함유하였다. 최종 단계를 위해, 100 nm 두께의 Au 층을 저압(< 10^{-6} Torr)에서 증발시켰다.

[0132] 이후 시험을 위해, 흑색 금속 마스크를 사용하여 활성 면적을 대면적(1.12 cm^2) 또는 소면적(0.0518 cm^2)으로 설정하였다.

[0133] **실험예 1. 알칼리금속 클로라이드 개질**

[0134] 본 실험예에서는 알칼리금속 클로라이드(LiCl, NaCl, KCl, CsCl) 용액에 의해 ZnO-ETL의 표면이 개질됨으로써, ZnO/OIHP 계면이 패시베이션된 것을 평가하였다. SEM 이미지의 EDS 맵핑(도 1의 A 참조) 및 XPS 분석(도 7 참조)을 통해, 전체 ZnO 표면에 걸친 균일한 개질이 확인되었다. 보다 높은 결합 에너지로의 Zn 2p XPS 피크의 이동은 Cl이 Zn에 직접 결합되었음을 나타내었다(도 7의 H 참조). 개질된 ZnO-ETL 내의 알칼리금속(14.5±0.2%, 도 7의 G 참조) 및 Cl(19.6±0.4%, 도 7의 F)의 함량은 모든 샘플에서 유사했다.

[0135] 산소-결핍 ZnO 결함은 O 1s XPS 스펙트럼에서 확인할 수 있었다(도 8의 A 내지 F 참조). 개질된 ZnO 층에서 더

높은 결합 에너지 피크의 상당히 감소된 강도는 산소-결핍 결함의 효과적인 패시베이션을 나타냈다. 가시광 파장(450~700 nm)에서 ZnO 결함과 관련된 PL 방출은 개질에 의해 실질적으로 감소되었다(도 8의 G 참조). 결함과 관련된 PL 방출 감소는 KCl로 개질된 ZnO(ZnO-KCl) 샘플에서 가장 두드러졌다. 비교를 위해, Cl 혼입은 유사하지만 알칼리금속을 함유하지 않은 NH_4Cl 개질 ZnO-ETL(ZnO-NH_4Cl) 샘플을 제조하였다. ZnO-NH_4Cl은 유사한 Cl 도핑 수준을 나타내었지만(도 7의 F 참조), 개질된 ZnO-ETL 중에서 가장 높은 가시광 PL 방출을 나타냈다. 이는 알칼리금속과 Cl의 동시 개질로 인해, Cl 단독인 경우에 비해, 훨씬 더 효율적인 계면 결함 패시베이션이 일어났음을 말해준다.

[0136] 아래 표에 다양한 개질 조건에서의 L-PSC-KCl의 성능을 정리하였다.

표 1

[0137]

L-PSC-KCl	PCE(%)	V_{OC}(V)	J_{SC}(mAcm^{-2})	FF(%)
0 mM	18.4	1.12	22.4	73
2 mM	19.5	1.13	23.0	76
10 mM	21.2	1.15	23.3	79
15 mM	21.6	1.15	23.5	80
20 mM	19.6	1.14	22.7	76

[0138] 상기 실시예 1에서 $MA_xFA_{1-x}Pb(I_xBr_{1-x})_3$ 기반 OIHP 층이 2단계 상호 확산 증착법(inter-diffusion deposition)을 통해, 개질된 ZnO 상에 형성되었다. 정상 상태 PL 방출 스펙트럼 및 TCSPC 분석 결과는 계면 결함 패시베이션(도 9 및 표 1 참조)으로 인해 개질된 ZnO/OIHP에서 향상된 전하 전달을 나타냈다. 특히, 개질된 ZnO상에 제조된 OIHP 층은 SEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 더 큰 결정 입자를 나타냈다(도 10 참조). KCl 개질된 OIHP 샘플의 평균 입자 크기는 약 450 nm였고, 미개질된 샘플의 평균 입자 크기는 약 300 nm였다. 또한, X-선 회절(XRD) 스펙트럼에서, 개질된 OIHP 샘플은 더 작은 (001) PbI_2 피크를 갖는 보다 발달된 (110), (220), (310) 페로브스카이트 피크를 나타냈다(도 1의 B 참조).

[0139] LiCl, NaCl, KCl 또는 CsCl로 개질된 샘플로부터 측정된 페로브스카이트 (110) 피크의 반값 전폭(FWHM)은 각각 0.24±0.02° , 0.22±0.02° , 0.18±0.02° 및 0.19±0.02° 였고, 대조군 샘플 값은 0.28±0.02° 였으며(도 11 참조), 이는 SEM 이미지로부터의 결정 입자 크기에 따른 것이다. 이러한 결과로부터 알칼리 클로라이드 개질이 실제로 OIHP 층의 품질에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 특히, 개질된 샘플에서 2Θ 값을 낮추기 위한 (310) 페로브스카이트 결정 평면 피크의 명백한 이동을 확인할 수 있었다(도 1의 B 우측 도면 참조). 이 격자 팽창은 OIPH 결정 격자 내에서 알칼리성 양이온의 간극 점유로부터 비롯된 것으로 보인다.

[0140] 아래 표에 TCSPC 분석의 매개 변수를 요약하였다.

표 2

[0141]

구 분	TCSPC 분석	
	$\tau_1(f_1)$/ns	$\tau_2(f_2)$/ns
ZnO/OIHP	7.21/0.51	147.71/0.49
LiCl	6.61/0.56	109.05/0.44
NaCl	4.19/0.77	105.36/0.23
KCl	2.73/0.86	96.24/0.14
CsCl	3.49/0.79	87.30/0.21

[0142] TEM 및 EDS 맵핑 결과(도 1의 C 참조)에서 볼 수 있듯이, K 및 Cl 원자는 둘 다 개질된 OIHP 층 전체에 효과적으로 확산되었지만, 대조군 샘플에서는 K 또는 Cl 원자가 검출되지 않았다(도 12 참조). 분포를 추가로 확인하기 위해, 샘플의 XPS 깊이 프로파일링을 수행하였다. OIHP 층 전체에 걸친 K 및 Cl 원자의 침투는 도 1의 D에서 볼 수 있는 바와 같이 확인되었다. K 및 Cl 원자의 확산은 개질 KCl 용액의 농도에 의존하였다. 저농도 KCl 용액(2 mM)을 사용한 개질된 샘플에서는, K 및 Cl이 OIHP 층 내로 침투할 수 없었으며 주로 ZnO/OIHP 계면에 존재하였다(도 13 참조). 이 결과는 ZnO 층상의 잔류 KCl이 OIHP 어닐링 단계 동안 OIHP 층 내로 확산되었음을 보여주었다.

[0143] **실험예 2. 계면 및 내부 트랩 부위에 대한 개질의 효과**

[0144] PL 방출 맵핑을 이용하여 OIHP 층 내의 트랩 패시베이션에 대한 개질의 효과를 조사하였다. 유리 기판 상에 KCl 개질된 OIHP 층(KCl-OIHP)은 트랩 상태에 의해 야기된 비방사성 재조합의 억제로 인해 미개질 샘플(청색)에 비해 PL 방출 강도(적색)가 더 높았다(도 2의 A 참조). PL 방출 이미지는 두 샘플에서 비교적 넓은 면적(20 ㎛ × 20 ㎛)에 걸친 균일한 개질을 보여주었다. 또한, PL 방출의 청색-이동은 도 15의 B에 도시된 바와 같이 트랩 상태 패시베이션으로 인해 KCl-OIHP 샘플에서 관찰되었다(도 15의 A 참조). 도 15의 C 및 D에서 보듯이, 미개질 샘플의 PL 방출은 817nm에서 가장 많이 이루어진 반면, KCl 개질된 샘플의 PL 방출은 811 nm에 있었다. 이 청색 이동은 KCl 개질에 의한 내부 트랩 상태 패시베이션에 기인한다. 또한 TCSPC 분석 결과(도 2의 B 참조)는 미개질 OIHP(89.1 ns)와 비교하여 KCl-OIHP(195.9 ns)에서 더 긴 PL 감쇠 수명으로 인한 트랩 감소를 보여주었다. OIHP 층의 tDOS는 반도체 박막에서 잘 확립된 기술인 DLCP를 이용하여 정량화되었다. 도 2의 C는 KCl-OIHP 층의 저변조된 주파수 영역에서의 tDOS가 미개질된 대조군 샘플(1.2×10^{18} cm^{-3})의 것보다 더 낮음(1.1×10^{17} cm^{-3})을 보여주었다. 이러한 결과는 K 및 Cl의 확산 및 간극 점유가 OIHP 층의 내부 트랩 상태를 효과적으로 감소시켰음을 시사한다. 도 16은 다양한 조건으로 개질된 L-PSC-KCl의 *J-V* 곡선으로서, 10~15 mM의 용액 농도 범위에서 KCl 개질이 우수함을 알 수 있다.

[0145] **실험예 3. L-PSC의 성능**

[0146] 평면 구조의 L-PSC 소자(ITO/ZnO/OIHP/스피로-OMeTAD/Au, 도 3의 A 참조)를 제조하고 특성화하였다. 모든 증착 공정은 대기 중에서 130℃ 미만에서 수행되었다. 개질되지 않은 L-PSC의 PCE는 18.9%의 안정화된 전력 출력으로 역방향 스캔 하에서 19.4%였으며, 이는 다른 보고된 ZnO 기반 PSC의 PCE에 필적할만하였다. 알칼리금속 클로라이드로 개질된 L-PSC의 PCE는 실질적으로 개선되었다(도 3의 C 및 표 1 참조). KCl 개질된 L-PSC(L-PSC-KCl)는 22.3%(V_{OC} 1.16 V, J_{SC} 23.9 $mAcm^{-2}$, FF 80%)의 최대 PCE를 달성하였고, 전체 가시광 영역에서의 EQE도 종래보다 높았다(도 17 참조). 특히, L-PSC-KCl(E_g/q - V_{OC})의 V_{OC} 손실(여기서 E_g는 EQE 컷오프(1.52 eV)의 밴드 갭이고, q는 기본 전하)은 0.36 V에 불과하였다. 이는 보고된 PSC 중에서 가장 낮은 V_{OC} 손실 값 중 하나이다. *J-V* 분석의 J_{SC} 값은 <1% 불일치로 EQE 분석의 계산된 J_{SC} 값과 잘 일치하여 분석 결과의 신뢰성을 확인할 수 있었다. 아래 표 3에 L-PSC의 성능 평가 결과를 요약하였다. 30개 샘플로부터의 V_{OC} 및 PCE 값의 통계 분석 결과는 각각 도 3의 E 및 도 3의 F에 나타내었다.

표 3

[0147]

구 분	PCE(%)	V_{OC}(V)	J_{SC}($mAcm^{-2}$)	FF(%)	EQE로부터의 적분된 J_{SC}($mAcm^{-2}$)
대조군 L-PSC	19.4	1.12	23.2	74	22.9
L-PSC-LiCl	20.9	1.14	23.6	77	23.3
L-PSC-NaCl	21.2	1.15	23.7	77	23.5
L-PSC-KCl	22.3	1.16	23.9	80	23.8
L-PSC-CsCl	21.8	1.16	23.9	78	23.7

[0148] PSC의 전하 수집 특성에 대한 내부 및 계면 트랩 패시베이션의 효과를 다양한 분석 기술을 통해 밝혔다. TPV/TPC 분광법을 수행하여 전하 재결합 수명(τ_{rec}) 및 전하 수송 시간(τ_{ct})을 결정하였다. 하기 표 4에 TPV/TPC 분석 결과를 정리하였다. 하기 표 4에서 보듯이, 개질된 L-PSC는 개질되지 않은 L-PSC보다 더 긴 τ_{rec} 및 더 짧은 τ_{ct} 지속 시간을 나타냈다. L-PSC-KCl의 τ_{rec}는 미개질 L-PSC(121 μs)에 비해 1.69배 길었던(204 μs) 반면, L-PSC-KCl의 경우 τ_{ct}는 미개질 L-PSC(2.2 μs)보다 1.29배 짧았다(1.7 μs). 이러한 결과는 알칼리금속 클로라이드 개질에 의한 트랩 패시베이션(내부 및 계면)이 L-PSC의 전하 추출을 효과적으로 개선시켰음을 의미한다.

표 4

[0149]

구 분	TPV로부터의 τ_{rec}(μs)	TPC로부터의 τ_{ct}(μs)
대조군 L-PSC	121	2.2
L-PSC-LiCl	172	2.0

L-PSC-NaCl	187	1.9
L-PSC-KCl	204	1.7
L-PSC-CsCl	196	1.8

[0150] 특히, L-PSC-KCl은 미개질 L-PSC에 비해 현저히 낮은 광전류 히스테리시스를 달성했다(도 20 참조). 히스테리시스는 역방향 및 정방향 스캔 방향 모두에서 PCE를 측정하고 다음 수학식을 사용하여 HI 지수(HI index)를 계산함으로써 분석되었다:

[0151] $$\text{HI index}\ (\%) = \frac{\text{PCE}_{\text{reverse}} - \text{PCE}_{\text{forward}}}{\text{PCE}_{\text{reverse}}} \times 100\%.$$

[0152] 하기 표 5에 히스테리시스 지수 측정 결과를 정리하였다. 하기 표 5에서 보듯이, L-PSC-KCl의 HI-지수는 0.9%를 달성한 반면, 미개질 L-PSC는 9.4%였다. L-PSC-KCl의 HI 지수(0.9%)는 보고된 PSC 중에서 가장 낮은 값 중 하나였다.

표 5

[0153]

구 분	스캔 방향	PCE(%)	V_{OC}(V)	J_{SC}(mAcm^{-2})	FF(%)	H-지수(%)
대조군 L-PSC	역방향	19.1	1.12	23.2	73	9.4
	정방향	17.3	1.05	23.2	72	
L-PSC-LiCl	역방향	20.8	1.14	23.7	77	5.8
	정방향	19.6	1.11	23.5	75	
L-PSC-NaCl	역방향	21.0	1.14	23.8	78	4.8
	정방향	20.0	1.11	23.8	76	
L-PSC-KCl	역방향	22.2	1.15	24.0	80	0.9
	정방향	22.0	1.15	23.9	79	
L-PSC-CsCl	역방향	21.8	1.15	23.9	79	1.4
	정방향	21.5	1.14	23.8	79	

[0154] **실험예 4. 광전류 히스테리시스에 대한 알칼리 클로라이드의 효과**

[0155] 광전류 히스테리시스는 종종 전하 캐리어의 트래핑 및 디트랩핑(de-trapping)으로 인한 계면에서의 전하 축적에 의해 야기되었다. L-PSC의 ZnO/OIHP 계면에서 전하 축적을 평가하기 위해 다양한 조도에서 커패시턴스-전압(C_p-V)을 측정했다(도 4의 A 및 B 참조). 조도와 관련하여 역 바이어스 하에서 피크 전위(V_{peak})의 이동은 계면 전하 축적 정도를 반영하였으며, 이는 도 4의 D에 도시된 바와 같이 계면 전하 트랩핑에 기인하였다. L-PSC-KCl에서의 V_{peak}의 미미한 이동(도 4의 B 참조)은 미개질 L-PSC(더 큰 V_{peak} 이동) 대비 낮은 전하 축적(더 작은 전하 트랩핑)을 불러왔고, 이는 L-PSC-KCl에서 광전류 히스테리시스의 현저한 감소로 이어졌다.

[0156] 이온 이동 거동에 대한 개질 효과를 연구하기 위해, 온도-의존 전도율 측정 장치(도 21 참조)를 이용하여 이온 이동을 위한 활성화 에너지(E_a)를 결정하였다. 다양한 온도에서의 전도율 값을 암 조건에서 I-V 곡선으로부터 추출한 다음, 이로부터 하기 Nernst-Einstein 식을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다:

[0157] $$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T}\exp\frac{E_a}{kT}$$

[0158] 여기에서, k는 볼츠만(Boltzmann) 상수이고, σ_o는 상수이며, T는 온도이다.

[0159] 대조군 미개질 샘플의 E_a 값은 이전에 보고된 값과 유사한 0.17 eV이었던 반면, KCl 개질된 샘플의 E_a 값은 0.23 eV로 증가하여, 개질된 OIHP 층에서 이온 이동에 대한 에너지 장벽의 현저한 향상을 보여주었다.

[0160] 트랩-상태에서의 분포를 추가로 알아보기 위해, TAS를 수행하였다. TAS로부터의 tDOS 프로파일링은 잘 확립되었고 박막에서 얕은 트랩 및 깊은 트랩의 분포를 효과적으로 보여주었다. 도 5의 A는 TAS로부터의 에너지 결함 레벨에 대한 tDOS(N_T로 표시)를 보여주는데, 이는 하기 식으로부터 계산되었다:

[0161] $$N_T(E_\omega) = -\frac{V_{bi}\, dC\, \omega}{q\, W\, d\omega\, k_B T}$$

[0162] 여기에서, C는 커패시턴스이고, ω는 각주파수(angular frequency)이며, q는 기본 전하이고, k_B는 볼츠만 상수이고, T는 온도이다. V_{bi}와 W는 각각 공간 전하 영역에서의 내장 전위 및 공핍(depletion) 폭으로서, 도 22의 Mott-Schottky 곡선에서 얻은 것이다. 에너지 결함 레벨은 적용된 각주파수 의존성으로 정의되었다:

[0163] $$E_\omega = k_B T \ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)$$

[0164] 여기에서, w_0은 탈출 시도 각주파수이다.

[0165] **실험예 5. 트랩 상태 및 안정성 분석**

[0166] 도 5의 A에서, 밴드 1은 얕은 트랩과 관련이 있는 한편, 밴드 2와 밴드 3은 깊은 트랩에 대한 것이다. 얕은 트랩은 입자 경계의 트랩과 관련이 있는 반면, 영역 사이의 더 깊은 트랩은 표면의 결함에 해당된 것으로 보고되어 있다. 대조군 샘플의 트랩 밀도는 얕은 트랩 영역과 깊은 트랩 영역 모두에서 개질된 샘플보다 훨씬 높았다(10^{17}~10^{18} cm^{-3}). L-PSC-KCl은 가장 낮은 트랩 밀도(얕음 및 깊음)를 보였으며, 이는 K 및 Cl에 의한 이중 패시베이션 효과가 계면 및 OIHP 결정 내에서 트랩의 패시베이션에 가장 효율적이었음을 보여준다. 도 23은 TPV/TPC 분석에 의한 트랩 밀도를 나타낸 것이다. KCl 개질-기반 샘플은 두 가지 결과 모두에서 가장 낮은 트랩 밀도 상태를 보였으며, 이는 다양한 방법을 이용한 KCl 개질에 의한 트랩 상태 감소의 일관성을 나타낸다. DLCP(도 2의 C 참조) 및 TPV/TPC 분석(도 23 및 표 6 참조)과 같은 다양한 기술에 의해 결정된 tDOS 값은 TAS 분석 결과와 잘 일치하였다. 하기 표에 TPV/TPC 분석에서 얻은 트랩 상태 밀도를 정리하였다.

표 6

[0167]

구 분	TPV/TPC로부터의 트랩 상태 밀도(cm^{-3}/eV)
대조군	3.8×10^{17}
LiCl	2.1×10^{17}
NaCl	2.1×10^{17}
KCl	1.6×10^{17}
CsCl	1.6×10^{17}

[0168] L-PSC의 장기 안정성에 대한 개질 효과도 시험하였다. 도 24에서 보듯이, 개질에 의한 역분해 반응의 억제가 확인되었다. 장기 저장 수명 시험에서, L-PSC는 캡슐화하지 않고 대기 조건의 100 $mWcm^{-2}$ 조명(AM 1.5G one sun illumination) 하의 PCE를 측정하였다(도 5의 D 참조). L-PSC-KCl은 1400 시간 후에도 초기 PCE의 90%를 유지한 반면, 미개질 L-PSC는 10% 미만으로 유지하였다. 질소가 채워진 글로브 박스 내에서 70℃의 핫 플레이트 상에 샘플을 배치하여 열 안정성 시험을 수행하였다. L-PSC-KCl은 200 시간 초과 후에도 초기 PCE의 75%를 넘게 유지하였으며(도 5의 E 참조), 이는 미개질 L-PSC(<13% 유지)보다 현저히 우수한 결과였다. 또한 L-PSC를 백색 LED 광(100 $mWcm^{-2}$, one sun illumination) 하에 질소 충전 글로브 박스 내 연속 MPP 조건 하에 두어 광-침지 조건 하에서의 장기 광 안정성을 평가하였다. L-PSC-KCl은 150 시간 후에도 초기 PCE의 76%를 유지한 반면, 미개질 L-PSC는 그 성능을 완전히 상실하였다(도 5의 F 참조).

[0169] L-PSC-KCl의 장기 안정성이 향상된 원인을 더 알아보기 위해 TAS 분석을 이용하여 트랩 상태 분포를 모니터링하였다. 대기 하에 2주 동안 보관한 후, 대조군 샘플은 깊은 트랩 상태(밴드 2, 0.40 내지 0.50 eV)가 급격히 증가하여 계면 장애가 발생하였던 반면, 더 얕은 트랩 상태는 미미하게 변경되었다(도 5의 B 참조). 특히, L-PSC-KCl은 2주간 대기 하에 보관 후에도 거의 동일한 트랩 상태 분포를 나타냈다(도 5의 C 참조). 이 결과는 초기 단계에서의 열화가 주로 계면 트랩 상태 형성에 기인한 것이고, 깊은 트랩 상태를 효과적으로 억제하는 것은 대기 중 장기 안정성을 향상시키는데 중요한 요소임을 말해준다.

[0170] **실험예 6. KCl로 개질된 대면적 L-PSC**

[0171] 상기 실시예 1과 같은 방식으로 1.12 cm^2의 활성 면적을 가진 L-PSC를 제작하였다. 대면적 L-PSC-KCl의 PCE는 1.4%의 HI 지수로 21.3%에 도달했으며(도 6의 A 및 표 7 참조), 이는 활성 면적이 > 1 cm^2 인 지금까지 보고된 L-PSC 중에서 가장 높은 값 중 하나였다. L-PSC-KCl에서 대면적 샘플(21.3%, 1.12 cm^2)와 소면적 샘플(22.3%, 0.0518 cm^2) 사이의 PCE 차이는 4.5%에 불과하여(이는 보고된 PSC 중에서 가장 낮은 간격 중 하나임), 개질 기술의 균일성을 확인시켜 주었다. 하기 표에 정방향 및 역방향 스캔 방향에서 측정된 대면적 L-PSC의 성능을 정리하였다.

표 7

[0172]

대면적 샘플(1.12cm^2)	스캔 방향	PCE(%)	V_{OC}(V)	J_{SC}($mAcm^{-2}$)	FF(%)	H-지수(%)
대조군 L-PSC	역방향	16.8	1.08	22.9	68	9.5
	정방향	15.2	1.05	22.7	64	
L-PSC-KCl	역방향	21.3	1.15	23.7	78	1.4
	정방향	21.0	1.15	23.6	78	

[0173] 또한, 저온 가공성의 이점을 입증하기 위해 ITO/PEN 기판을 사용하여 유연 L-PSC를 제조하였다. 유연 L-PCS-KCl에서 19.6%의 PCE가 달성되었으며, 이는 기존의 유연한 PSC 대비 현저히 높은 수준이다(도 6의 D 참조). 또한, 유연 L-PSC는 6.9 mm의 굽힘 반경에서 1000회 굽힘 사이클 후, 초기 대비 80% 이상의 PCE를 유지하면서 매우 적은 광전류 히스테리시스(HI 지수=2.6%, 표 8 참조)를 나타내었다(도 6의 E 참조). 지금까지 알려진 유연 L-PSC는 진공 처리(플라즈마 강화 원자 층 증착, PEALD)를 통해 제조되고 PCE가 18.4%이면서 높은 광전류 히스테리시스(HI 지수=6.8%)를 가진 것이었다. 하기 표에 정방향 및 역방향 스캔 방향에서 측정된 유연 L-PSC-KCl의 성능을 정리하였다.

표 8

[0174]

유연 샘플	스캔 방향	PCE(%)	V_{OC}(V)	J_{SC}($mAcm^{-2}$)	FF(%)	H-지수(%)
L-PSC-KCl	역방향	19.6	1.14	23.3	74	2.6
	정방향	19.1	1.14	23.0	73	

[0175] **시험 장치**

[0176] 상기 실시예 및 실험예에서 사용된 시험 장치는 아래와 같다.

[0177] XPS 측정은 hν = 1253.6 eV(단압은 1×10^{-9} Pa)에서 단색화된 Mg Kα 선이 장착된 시스템(MultiLab 2000, THERMO VG SCIENCE)을 사용하여 수행되었다. UPS 결과는 5×10^{-8}Torr의 기본 압력을 사용하고 HeI(21.22 eV)를 갖는 시스템(AXIS-NOVA, Kratos)을 사용하여 얻어졌다. FE-SEM 이미지는 JSM-7610F(JEOL)을 사용하여 얻었다. FIB(JIB-4601F)를 이용하여 단면 샘플을 얻었다. TEM 관찰은 JEM-F200을 이용하여 이미징 모드(0.23 nm의 해상도) 및 EDS 모드에서 각각 120 kV의 가속 전압에서 TEM-HAABF 모드로 수행하였다. ST-PL 측정은 UV-Vis PMT 검출기(FL-1073/R928)를 장착한 SPEX Nanolog 3-21(Horriba)을 사용하여 수행했다. XRD는 Cu Kα(λ=0.1542 nm) 선을 갖는 Ultima IV(RIGAKU)을 사용하여 수행하였다. TRPL 곡선은 시판하는 TCSPC 시스템(FluoTim 2000, PicoQuant)을 이용하여 기록되었다. 670 nm의 파장 및 800 kHz의 반복도를 갖는 피코초(picosecond) 다이오드 레이저(LDH-P-C-670, PicoQuant)로 모든 샘플을 광-여기시켰다. 방출된 광은 단색계(ScienceTech 9030)로 스펙트럼 분산시키고 고속 PMT 검출기(PMA 182, PicoQuant)에 의해 수집하였다. *J-V* 특성은 100 $mWcm^{-2}$의 조명(AM 1.5 G, Newport) 하에서 Keithley 2401 소스 유닛을 사용하여 측정되었다. KG-5 필터로 덮인 모노-실리콘 표준 셀(Newport)을 사용하여 스펙트럼 불일치를 보정하였다(603621 Calibrated Silicon and Germanium Reference Detector). 모든 샘플은 역방향 및 정방향 스캔(100 mVs^{-1}의 스캔 속도)으로 대기 하에서 시험되었다. EQE 스펙트럼은 400 W 크세논 램프의 출력을 단색계와 필터를 통해 통과시켜 얻었다. 커패시턴스-전압(C_p-*V*) 및 Mott-Schottky 측정은 암 조건에서 임피던스 분석기(Ivium Stat.)를 사용하고 AC 신호를 주파수 1 kHz로 설정하여 수행하였다. IMVS는 녹색 LED 조명(λ=535 nm) 하에서 임피던스 분석기(Ivium Stat.)를 사용하여 수행하였다. 광

발생 전하에 대한 평균 재조합 시간(τ_{rec})은 가상 부분에서 최소 주파수($\tau_{rec}=1/2\pi f_{min}$)에서 IMVS 곡선으로부터 얻어졌다. 전기 폴링(poling)은 암 조건에서 1분 동안 전극(500 μm 간격)을 갖는 샘플에 상이한 바이어스를 인가함으로써 수행되었고, 전류-전압은 Keithley 2401 소스로 측정하였다. 온도 의존성은 진공(1×10^{-4} Pa) 상태에서 온도 컨트롤러(Lakeshore 331)가 부착된 CTI 극저온 프로브 스테이션을 사용하여 측정되었다. 샘플과 접촉된 열전쌍을 사용하여 온도를 모니터링하였다. 측정하는 동안 샘플을 먼저 10분 동안 10 K로 냉각한 다음 가열하여 온도를 조정하였다. 각 단계에 대한 전류를 기록하기 전에 온도를 5분 동안 안정화시켰다. TAS는 임피던스 분석기(Ivium Stat.)를 사용하여 수행하였다. 샘플과의 전기적 접촉 및 측정은 진공(1×10^{-4} Pa) 하에서 온도 컨트롤러(Lakeshore 331)를 구비한 CTI 극저온 프로브 스테이션으로 수행되었다. TPV 및 TPC 측정은 자체 제작한 시스템을 사용하여 측정되었고, 광원으로서 디지털 오실로스코프(DSO-X 3054A, Agilent)가 장착된 나노초 레이저(10 Hz, NT342A-10, EKSPLA) 및 Xe 램프(150 W, Zolix)를 사용하였다. 전압/전류 천이는 DPO 3052 Tektronix 디지털 포스퍼 오실로스코프(TPV의 경우 1 MΩ, TPC의 경우 10 Ω)를 사용하여 얻었다.

[0178] **안정성 시험 방법**

[0179] 상기 실시예에서 제조한 샘플을 캡슐화되지 않은 상태로 대기 하의 암 조건에서 보관하였다. 샘플은 100 mWcm^{-2}의 조명(AM 1.5G one sun illumination) 하에서 1400 시간 넘게 측정되었다. 기록된 상대 습도는 40±5% 범위이고 온도는 25±3℃였다. 각 측정 시험 후, 샘플은 암 조건에서 다시 보관되었다. 질소 충전 글로브 박스 내에서 연속 열 안정성 시험을 수행하였다. 샘플을 설정된 온도의 핫 플레이트에 놓고 70℃로 유지하였다.

[0180] 또는 샘플을 100 mWcm^{-2}의 조명(AM 1.5G one sun illumination) 하에서 200 시간 동안 측정하였다. 측정 후 샘플을 핫 플레이트에 다시 놓았다. 필터 및 지속적인 MPP 추적없이 시뮬레이션된 백색 LED 광(Newport) 조건에서 연속 광 안정성 시험을 수행하였다. 소스 미터(Keithley 2401)를 사용하여 질소 충진 글로브 박스 내에서 측정을 수행하였고, 측정된 온도는 약 45℃였다. 안정성 시험 전에, 15분 동안 질소 흐름으로 퍼징하였다.

[0181] **트랩-밀도 상태 분석**

[0182] 1. 과도 광 전압/광전류(TPV/TPC) 방법

[0183] 트랩 밀도 상태를 결정하기 위해 단락 조건에서 동일한 펄스에 대한 광전류 과도를 측정하였다. 주어진 광 바이어스에서 입사 전력의 짧은 변화에 의해 개방 회로 과도 전압이 유도되었다. 그 후, 레이저 펄스만으로 광전류 천이를 적분함으로써 전하 밀도의 변화를 결정하였다. 이러한 전하 변화는 엑시톤 발생이 인가된 바이어스와 무관하고 단락 전류에서의 재결합을 무시할 수 있다는 가정하에 대부분의 필름에 저장된 전하에 해당한다. 각 개방 회로 전압에 대한 트랩 밀도 상태(*t*DOS)는 하기 수학식을 사용하여 전압에 대한 커패시턴스를 적분함으로써 얻었다(*t*DOS는 채워야 하는 중간 갭 상태 수와 관련됨).

$$tDOS\,(TPV/TPC) = \frac{1}{Ae}\int_0^{V_{OC}} C\,dV \qquad (1)$$

[0184]

[0185] 상기 식에서, A는 샘플 면적이고, e는 전자의 기본 전하이고, C는 커패시턴스이다.

[0186] 2. 구동-레벨 커패시턴스 프로파일링(DLCP)

[0187] 커패시턴스 및 주파수 의존성에 기초한 다른 방법을 이용하여 상태의 밀도(DOS) 값을 또한 얻었다. 커패시턴스는 진폭을 변화시킴으로써 얻어졌으며, 더 높은 차수에서 정확한 커패시턴스 값을 달성하기 위해, 하기 수학식이 사용되었다:

$$C = C_0 + C_1 dV + C_2 (dV)^2 + \cdots \qquad (2)$$

[0188]

[0189] 값 C_0 및 C_1을 계산한 후, 하기 수학식에 의해 DOS를 얻었다:

$$DOS\,(DLCP) = \frac{C_0^3}{2e\varepsilon_r A^2 C_1} \qquad (3)$$

[0190]

[0191] 상기 식에서, A는 샘플 면적이고, e는 전자의 기본 전하이고, εr은 유전 상수이다.

[0192] 3. 열 어드미턴스 분광법(TAS)

[0193] 트랩 상태 밀도(*t*DOS)는 또한 각주파수 의존 커패시턴스로부터 얻어질 수 있으며, 이는 얕은 및 깊은 *t*DOS를 동시에 분석하는데 사용될 수 있다. *t*DOS는 다양한 각주파수에서 측정된 커패시턴스의 감소에 의해 추출된다. 결함의 의존 커패시턴스는 공간 전하 영역에서 다양한 각주파수에서 트랩의 충전 및 방전에 의해 얻어진다. *t*DOS는 하기 수학식을 사용하여 정량적으로 계산할 수 있다:

[0194] $$N_T(E_\omega) = -\frac{V_{bi}\, dC\, \omega}{q\, W\, d\omega\, k_B T} \qquad (4)$$

[0195] 상기 식에서, *N*T는 트랩 밀도이고, *C*는 커패시턴스이고, ω는 각주파수이고, *q*는 기본 전하이며, k_B는 볼츠만 상수이고, *T*는 온도이다. *V*bi와 *W*는 각각 공간 전하 영역에서의 내장 전위 및 공핍 폭이며, 이들은 Mott-Schottky 곡선에서 추출되었다. 결함 에너지 레벨은 적용된 각주파수 의존성으로 정의된다.

[0196] $$E_\omega = k_B T ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right), \qquad (5)$$

[0197] V_{bi}는 하기 수학식을 사용하여 Mott-Schottky 곡선에서 얻었다:

[0198] $$\frac{1}{C^2} = \frac{2\,(V_{bi}-V)}{A^2 e\varepsilon_0\varepsilon_r N_d}, \qquad (6)$$

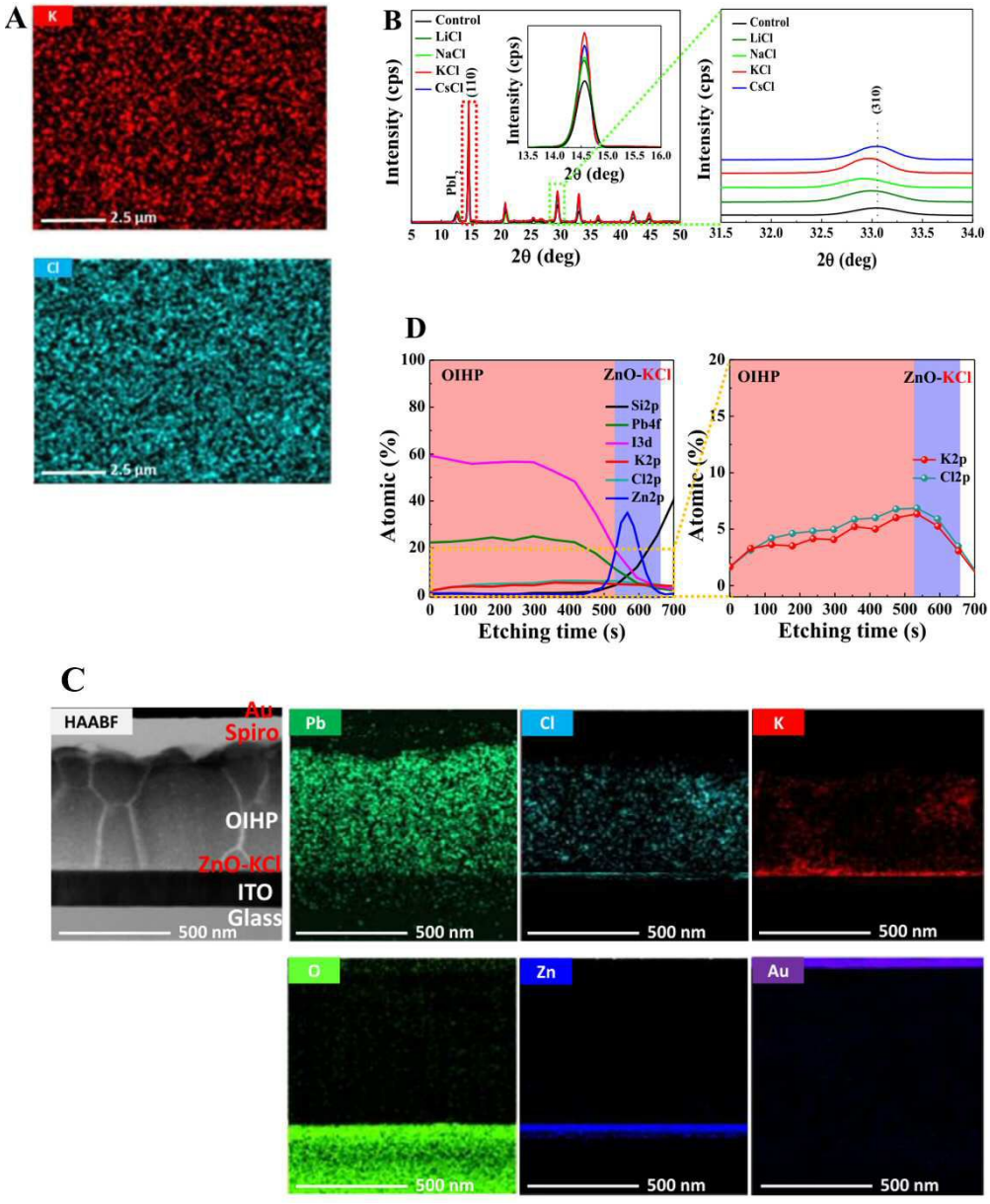
[0199] 공핍 폭은 하기 수학식을 사용하여 계산되었다:

[0200] $$W(V) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r(V_{bi}-V)}{eN_d}} \qquad (7)$$

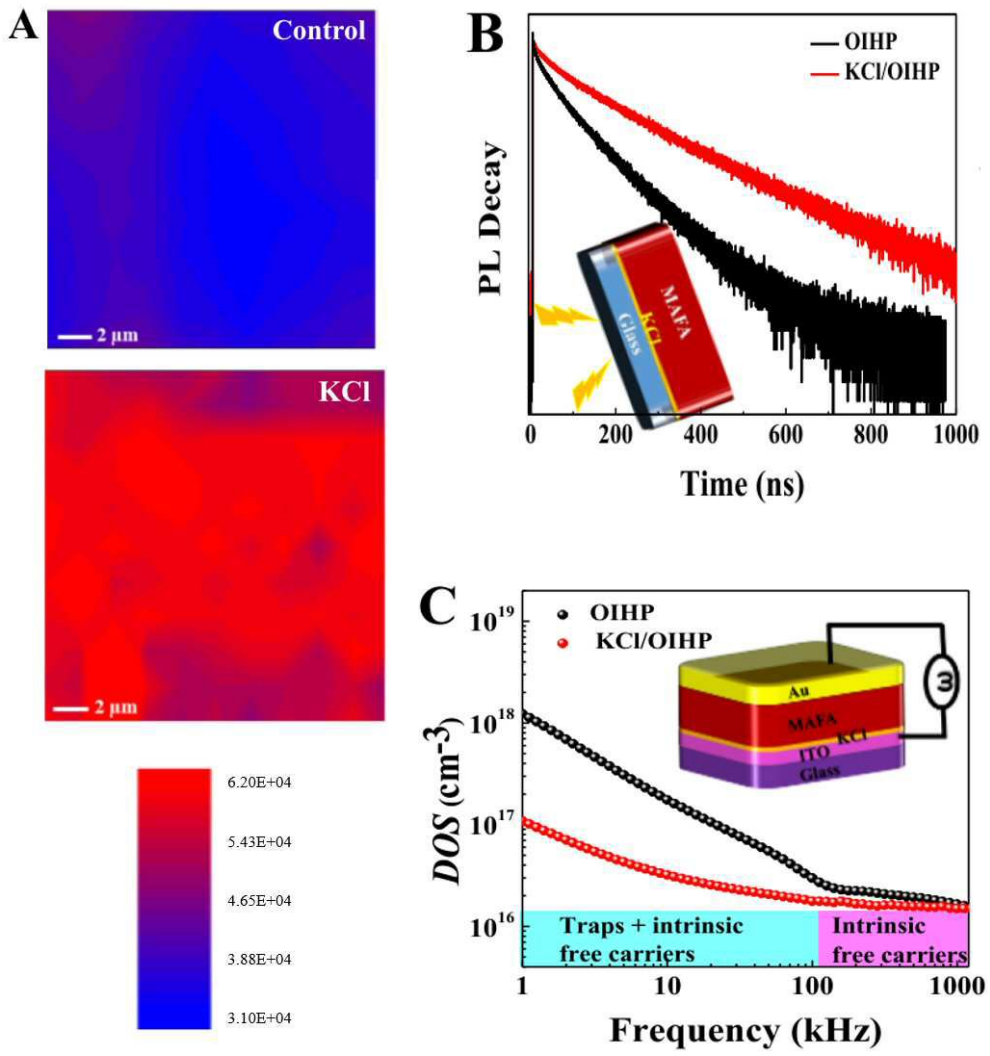
[0201] 상기 식에서, ε ɣ는 페로브스카이트의 유전 상수이고, N_d는 도핑 밀도이고, *e*는 전자의 기본 전하이고, V_{bi}는 샘플의 내장 전위이며 도 22에서 얻은 것이다.

도면

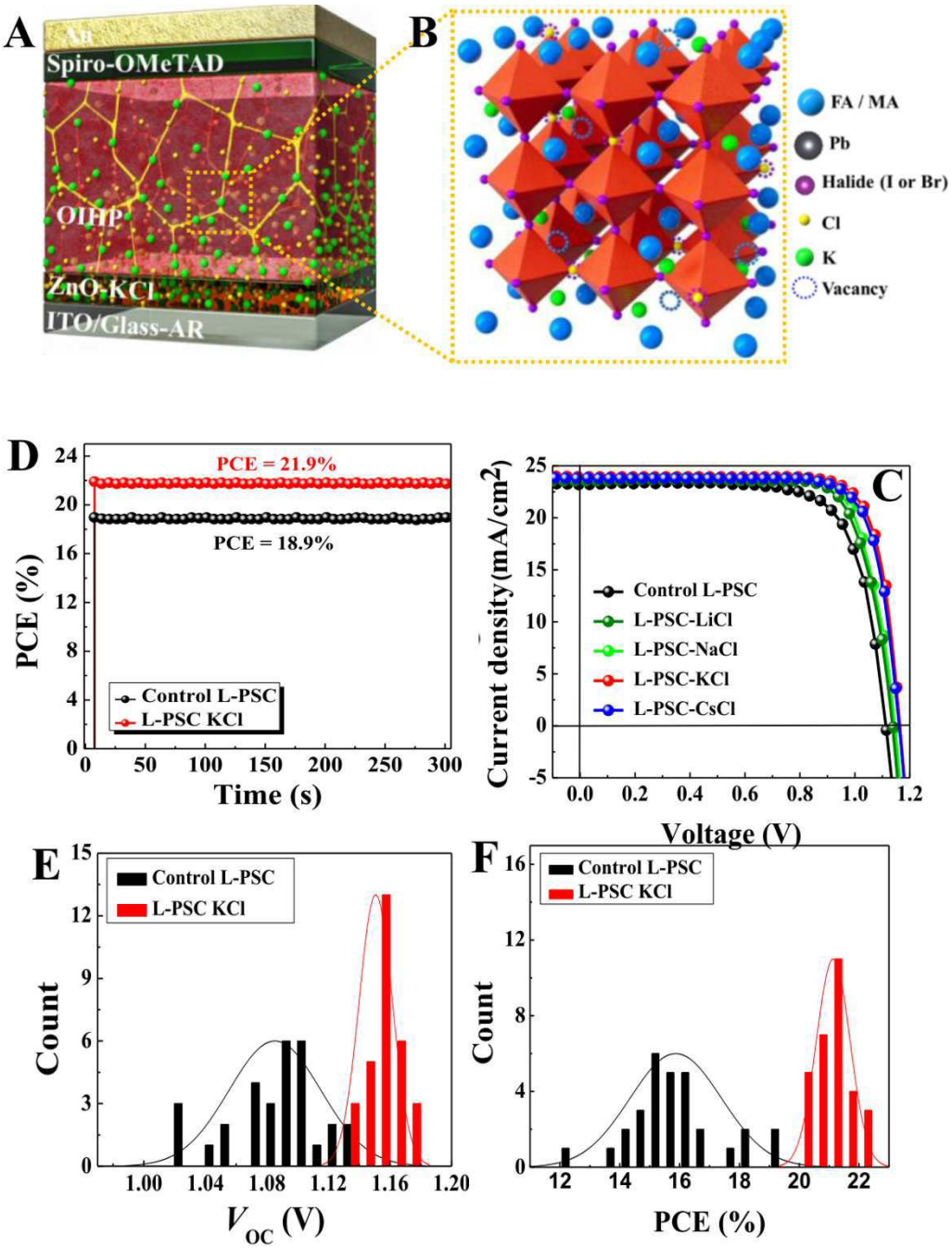
도면1


A
K
2.5 μm
Cl
2.5 μm
B
Control
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
(110)
PbI2
Intensity (cps)
2θ (deg)
(310)
D
OIHP
ZnO-KCl
Si2p
Pb4f
I3d
K2p
Cl2p
Zn2p
Atomic (%)
Etching time (s)
C
HAABF
Au
Spiro
OIHP
ZnO-KCl
ITO
Glass
500 nm
Pb
Cl
K
O
Zn
Au

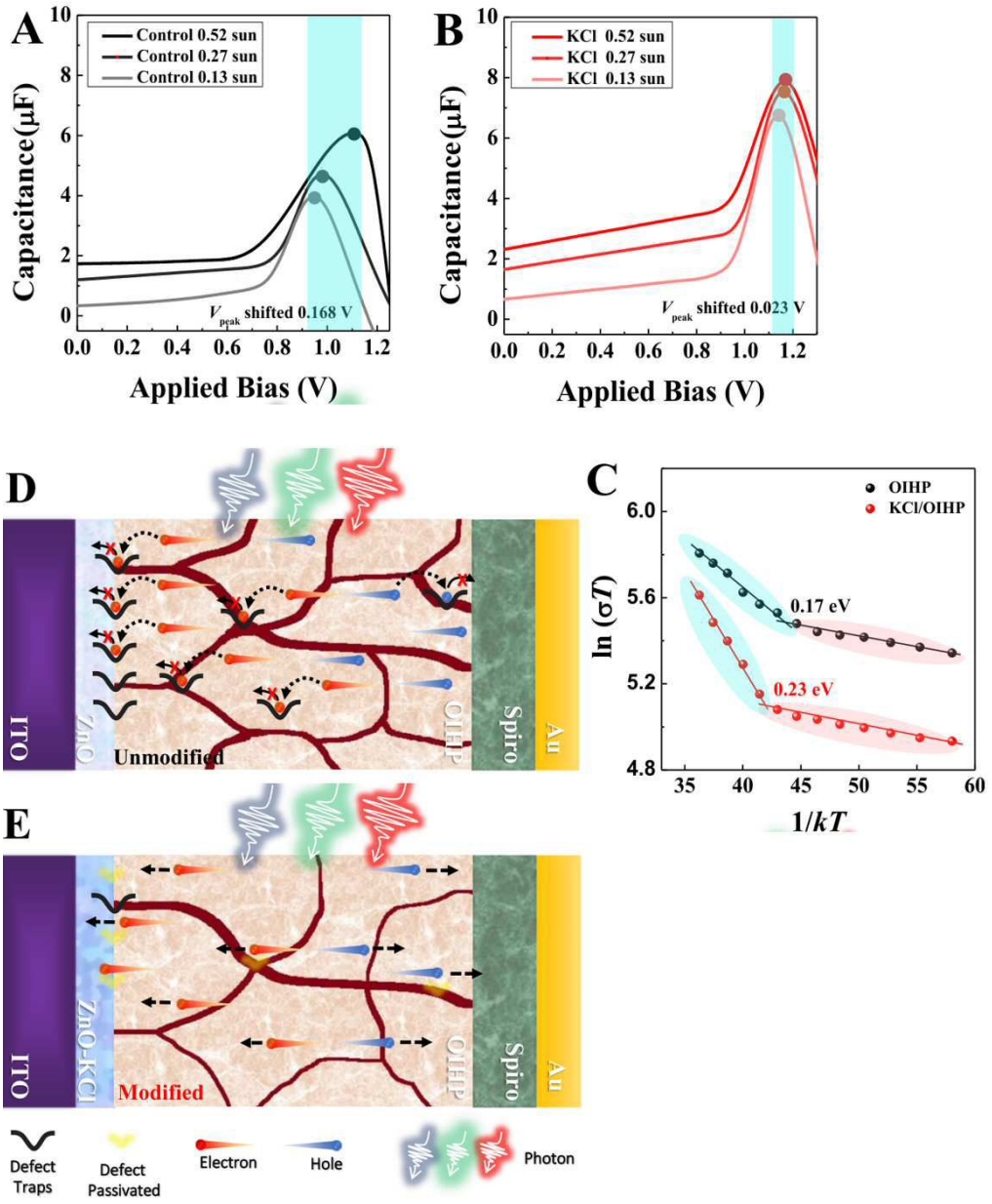
도면2


A
Control
2 μm
KCl
2 μm
6.20E+04
5.43E+04
4.65E+04
3.88E+04
3.10E+04
B
OIHP
KCl/OIHP
PL Decay
MAFA
KCl
Glass
0
200
400
600
800
1000
Time (ns)
C
OIHP
KCl/OIHP
Au
MAFA
KCl
ITO
Glass
3
DOS (cm-3)
Traps + intrinsic free carriers
Intrinsic free carriers
1
10
100
1000
Frequency (kHz)

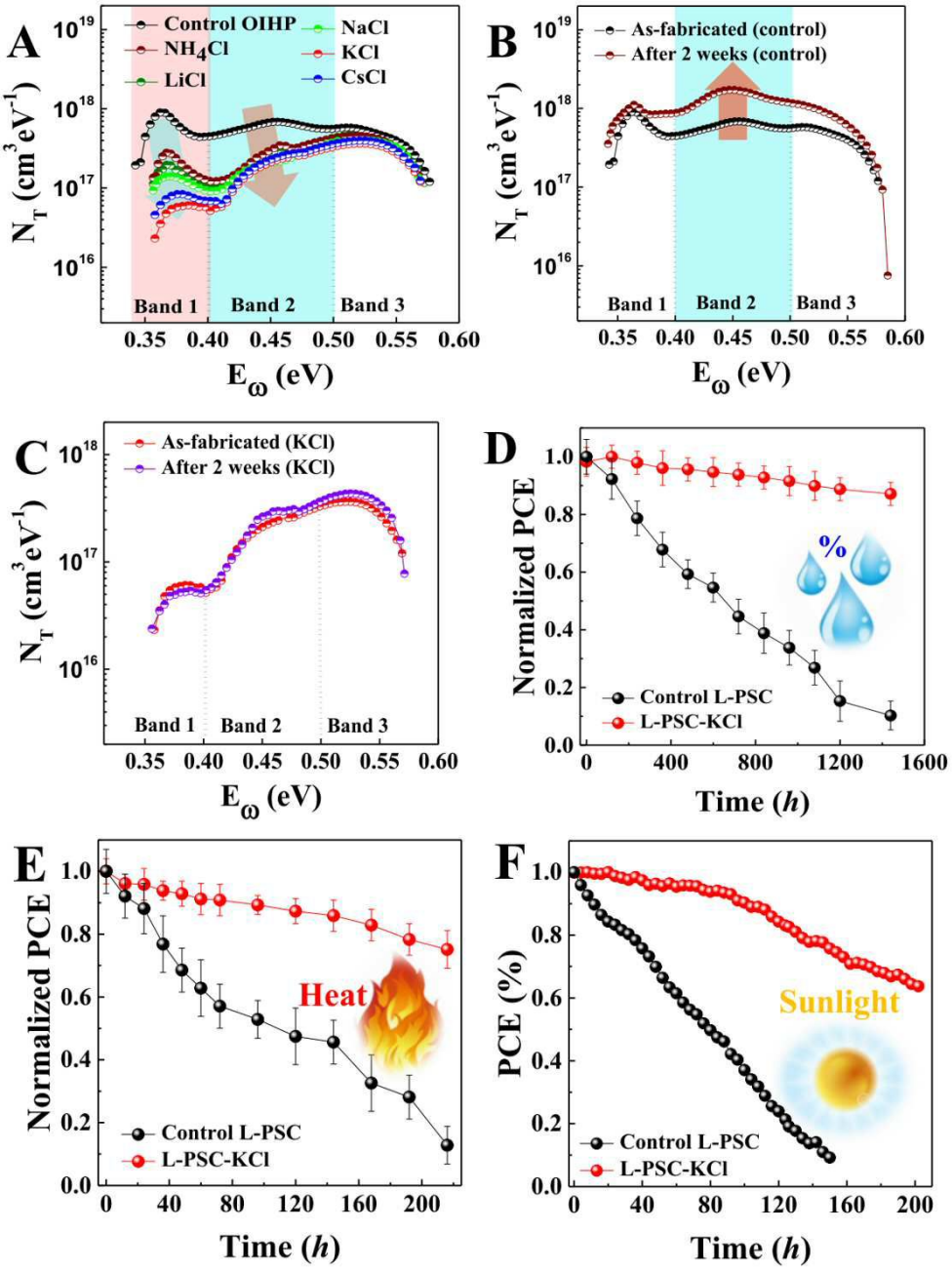
도면3


A
Au
Spiro-OMeTAD
OIHP
ZnO-KCl
ITO/Glass-AR
B
FA / MA
Pb
Halide (I or Br)
Cl
K
Vacancy
D
PCE = 21.9%
PCE = 18.9%
PCE (%)
Time (s)
Control L-PSC
L-PSC KCl
C
Current density(mA/cm2)
Voltage (V)
Control L-PSC
L-PSC-LiCl
L-PSC-NaCl
L-PSC-KCl
L-PSC-CsCl
E
Count
V_{OC} (V)
Control L-PSC
L-PSC KCl
F
Count
PCE (%)
Control L-PSC
L-PSC KCl

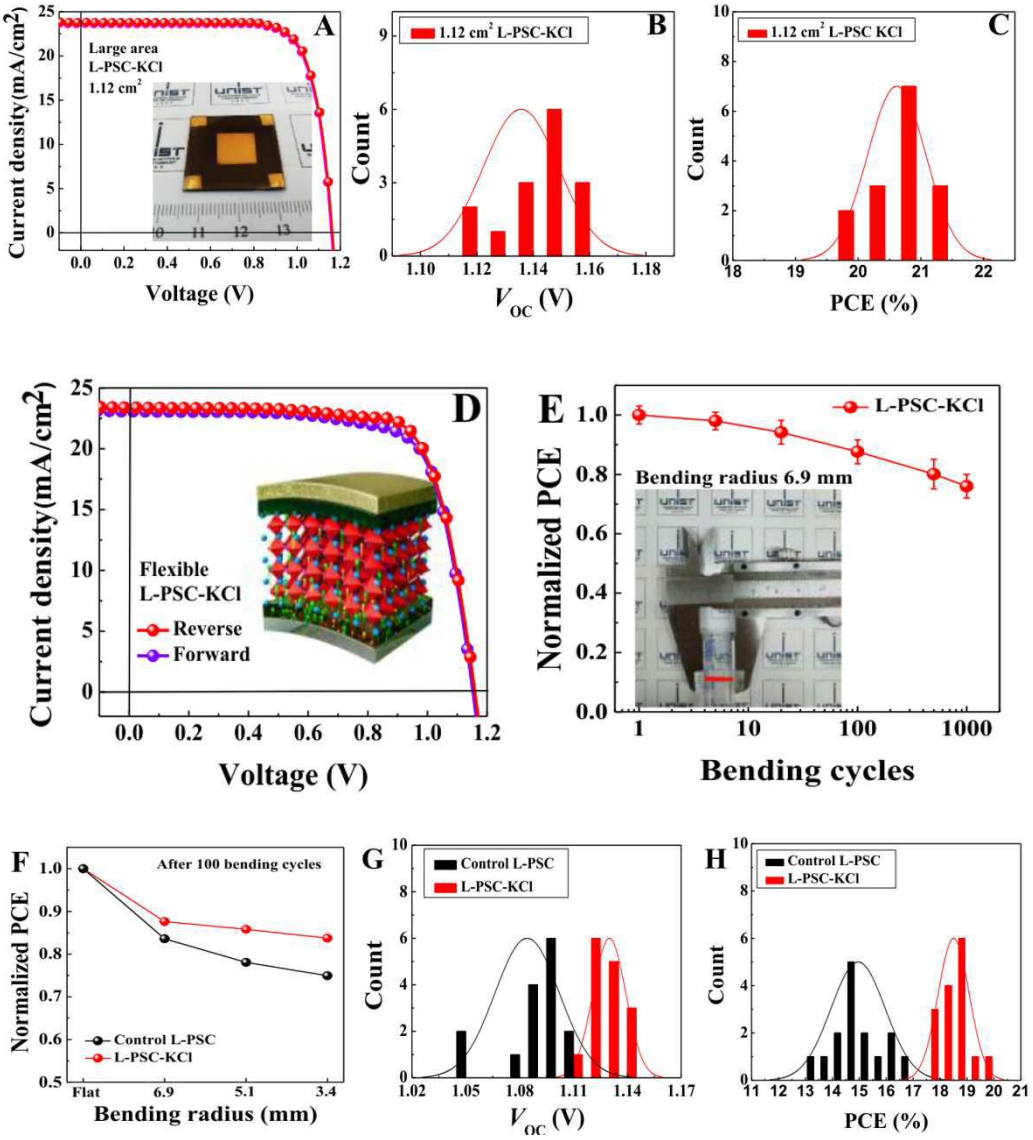
도면4


A
Control 0.52 sun
Control 0.27 sun
Control 0.13 sun
Capacitance(μF)
V_{peak} shifted 0.168 V
Applied Bias (V)
B
KCl 0.52 sun
KCl 0.27 sun
KCl 0.13 sun
Capacitance(μF)
V_{peak} shifted 0.023 V
Applied Bias (V)
C
OIHP
KCl/OIHP
ln (σT)
0.17 eV
0.23 eV
1/kT
D
ITO
ZnO
Unmodified
OIHP
Spiro
Au
E
ITO
ZnO-KCl
Modified
OIHP
Spiro
Au
Defect Traps
Defect Passivated
Electron
Hole
Photon

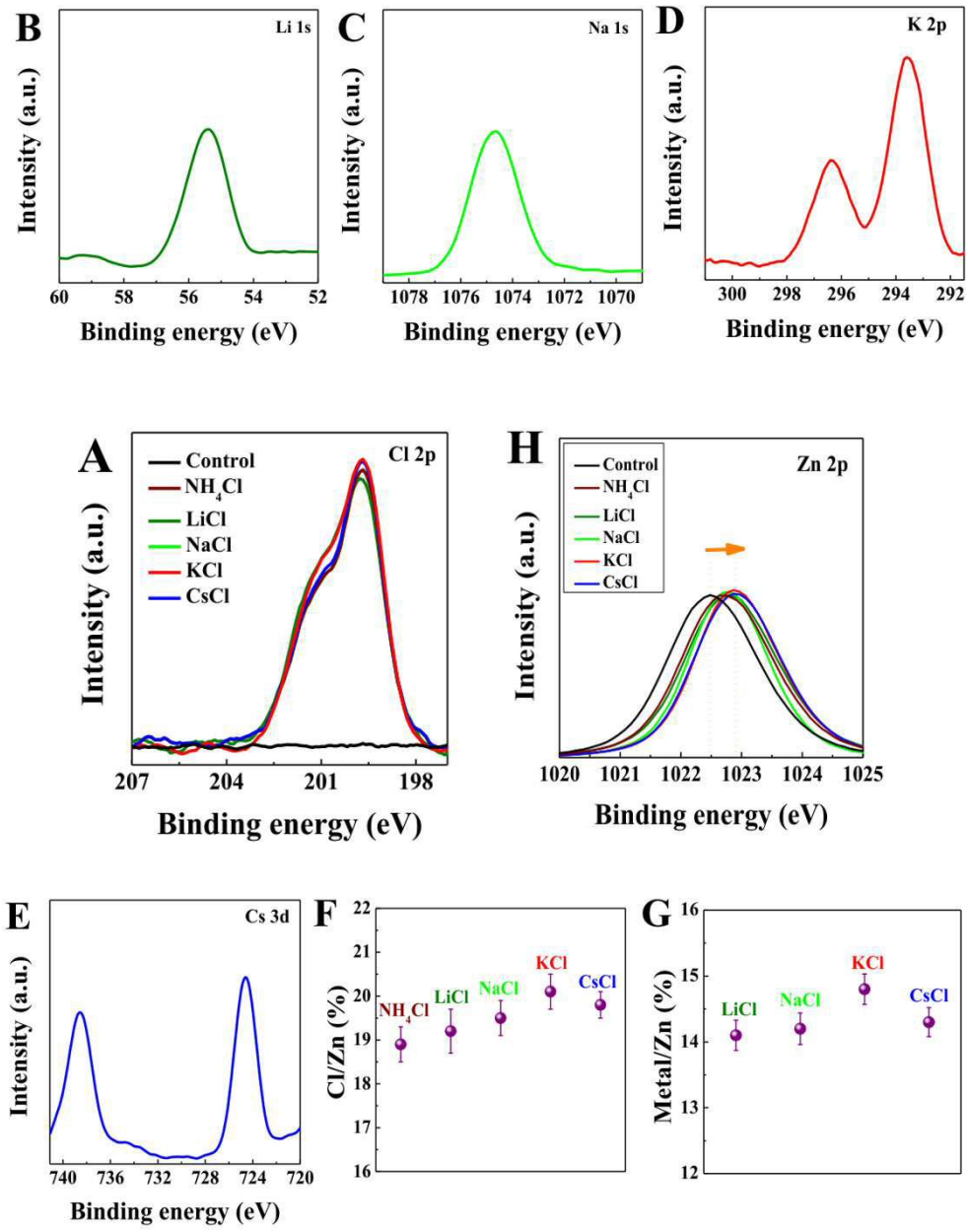
도면5


A
Control OIHP
NH4Cl
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
Band 1
Band 2
Band 3
NT (cm3eV-1)
Eω (eV)
B
As-fabricated (control)
After 2 weeks (control)
C
As-fabricated (KCl)
After 2 weeks (KCl)
D
Normalized PCE
Control L-PSC
L-PSC-KCl
Time (h)
E
Heat
F
PCE (%)
Sunlight

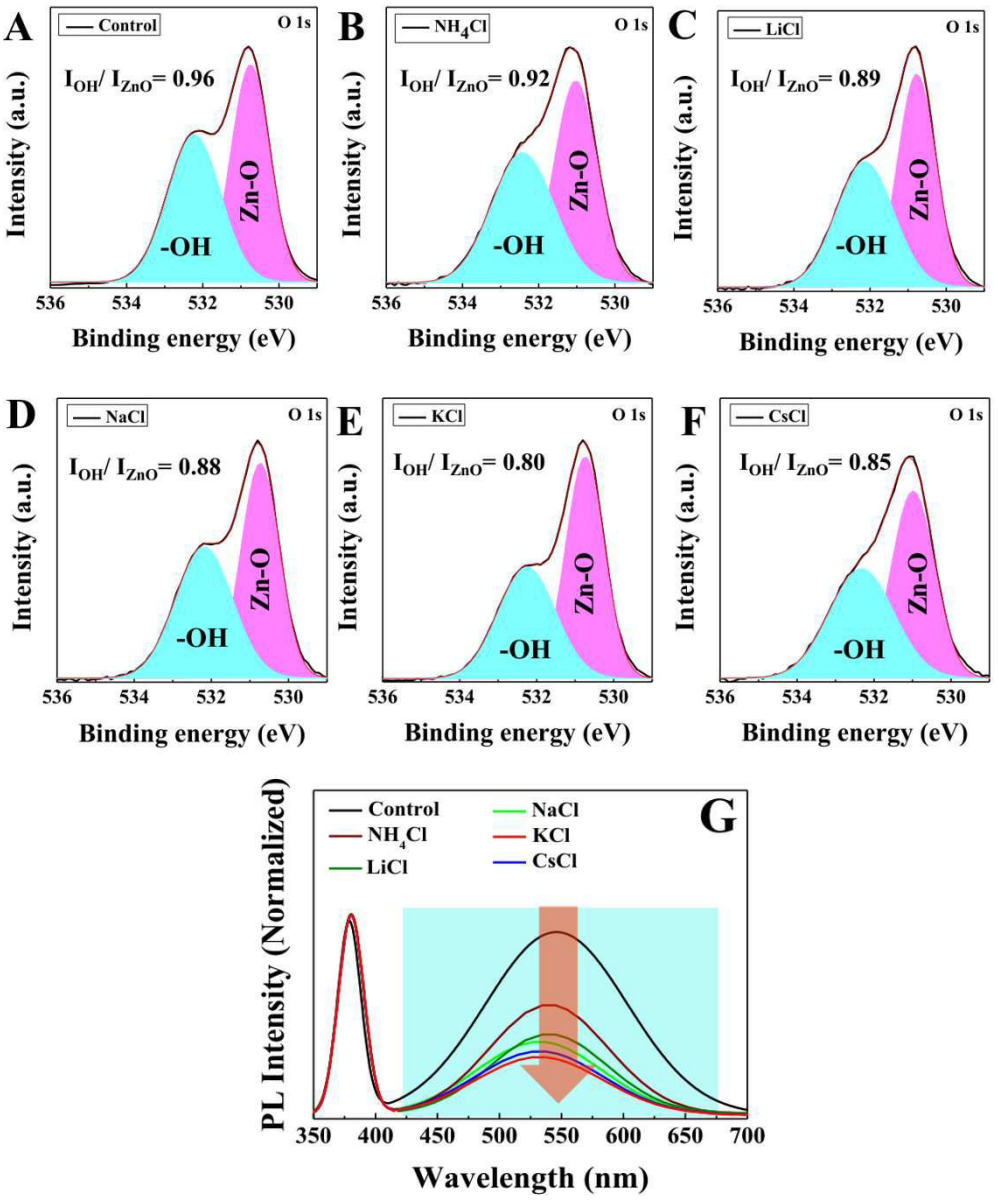
도면6


A
Large area
L-PSC-KCl
1.12 cm²
Current density(mA/cm²)
Voltage (V)
B
1.12 cm² L-PSC-KCl
Count
V_OC (V)
C
1.12 cm² L-PSC KCl
Count
PCE (%)
D
Flexible
L-PSC-KCl
Reverse
Forward
Current density(mA/cm²)
Voltage (V)
E
L-PSC-KCl
Bending radius 6.9 mm
Normalized PCE
Bending cycles
F
After 100 bending cycles
Control L-PSC
L-PSC-KCl
Normalized PCE
Bending radius (mm)
G
Control L-PSC
L-PSC-KCl
Count
V_OC (V)
H
Control L-PSC
L-PSC-KCl
Count
PCE (%)

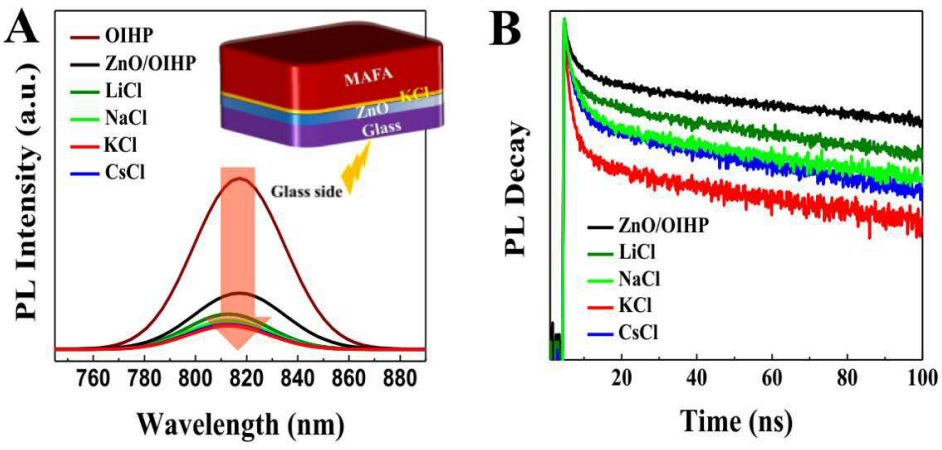
도면7


B
Li 1s
Intensity (a.u.)
60 58 56 54 52
Binding energy (eV)
C
Na 1s
Intensity (a.u.)
1078 1076 1074 1072 1070
Binding energy (eV)
D
K 2p
Intensity (a.u.)
300 298 296 294 292
Binding energy (eV)
A
Control
NH4Cl
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
Cl 2p
Intensity (a.u.)
207 204 201 198
Binding energy (eV)
H
Control
NH4Cl
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
Zn 2p
Intensity (a.u.)
1020 1021 1022 1023 1024 1025
Binding energy (eV)
E
Cs 3d
Intensity (a.u.)
740 736 732 728 724 720
Binding energy (eV)
F
Cl/Zn (%)
NH4Cl
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
G
Metal/Zn (%)
LiCl
NaCl
KCl
CsCl

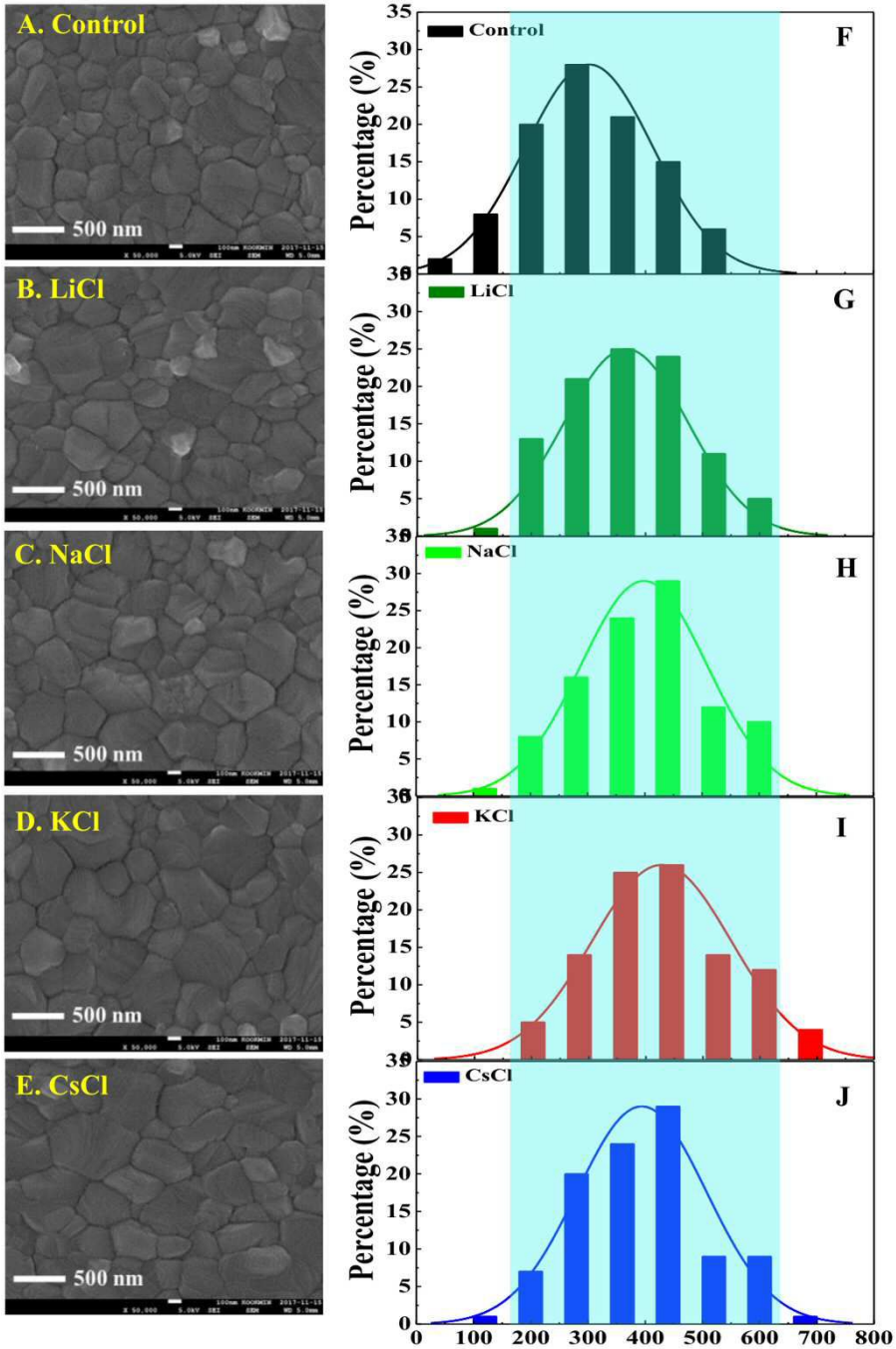
도면8


A
Control
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.96
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
B
NH_4Cl
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.92
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
C
LiCl
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.89
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
D
NaCl
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.88
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
E
KCl
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.80
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
F
CsCl
O 1s
I_{OH}/ I_{ZnO}= 0.85
Zn-O
-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530
Binding energy (eV)
G
Control
NH_4Cl
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
PL Intensity (Normalized)
350 400 450 500 550 600 650 700
Wavelength (nm)

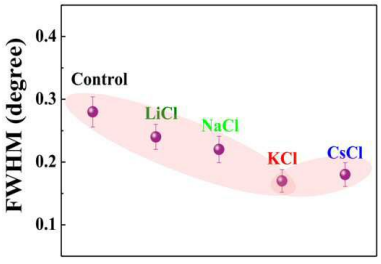
도면9


A
OIHP
ZnO/OIHP
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
MAFA
ZnO
KCl
Glass
Glass side
PL Intensity (a.u.)
760 780 800 820 840 860 880
Wavelength (nm)
B
PL Decay
ZnO/OIHP
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
20 40 60 80 100
Time (ns)

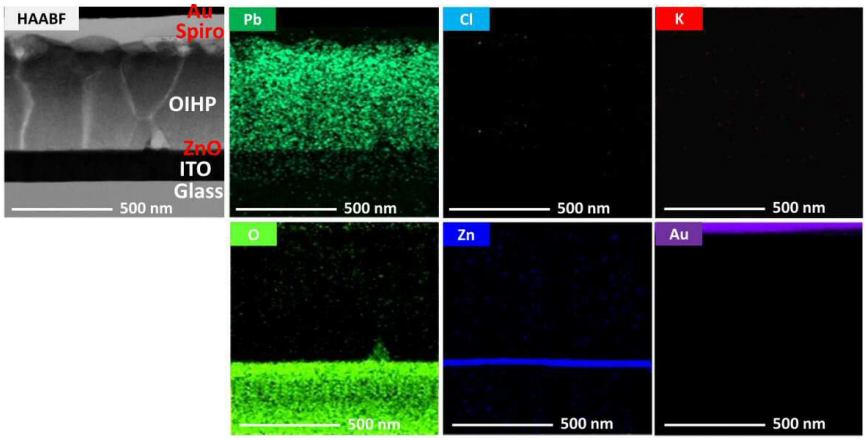
도면10


A. Control
500 nm
B. LiCl
500 nm
C. NaCl
500 nm
D. KCl
500 nm
E. CsCl
500 nm
Control
F
LiCl
G
NaCl
H
KCl
I
CsCl
J
Percentage (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
100
200
300
400
500
600
700
800

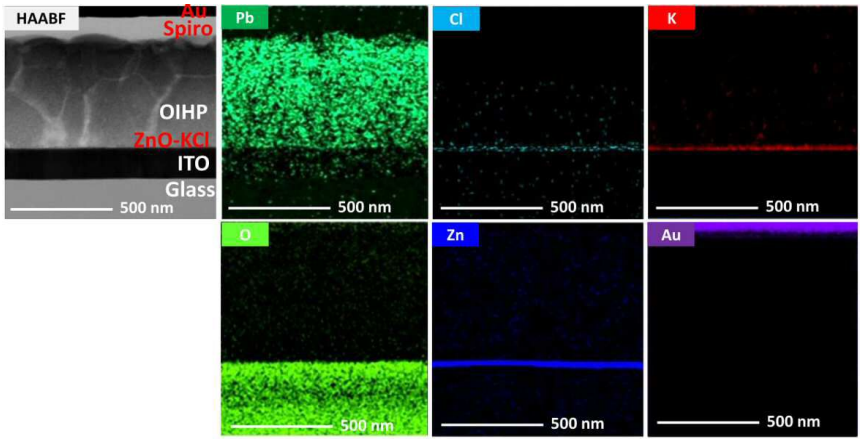
도면11


FWHM (degree)
0.1
0.2
0.3
0.4
Control
LiCl
NaCl
KCl
CsCl

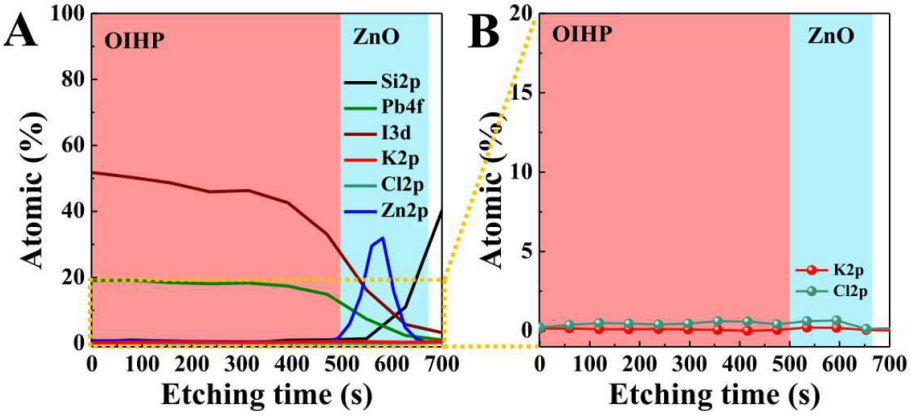
도면12



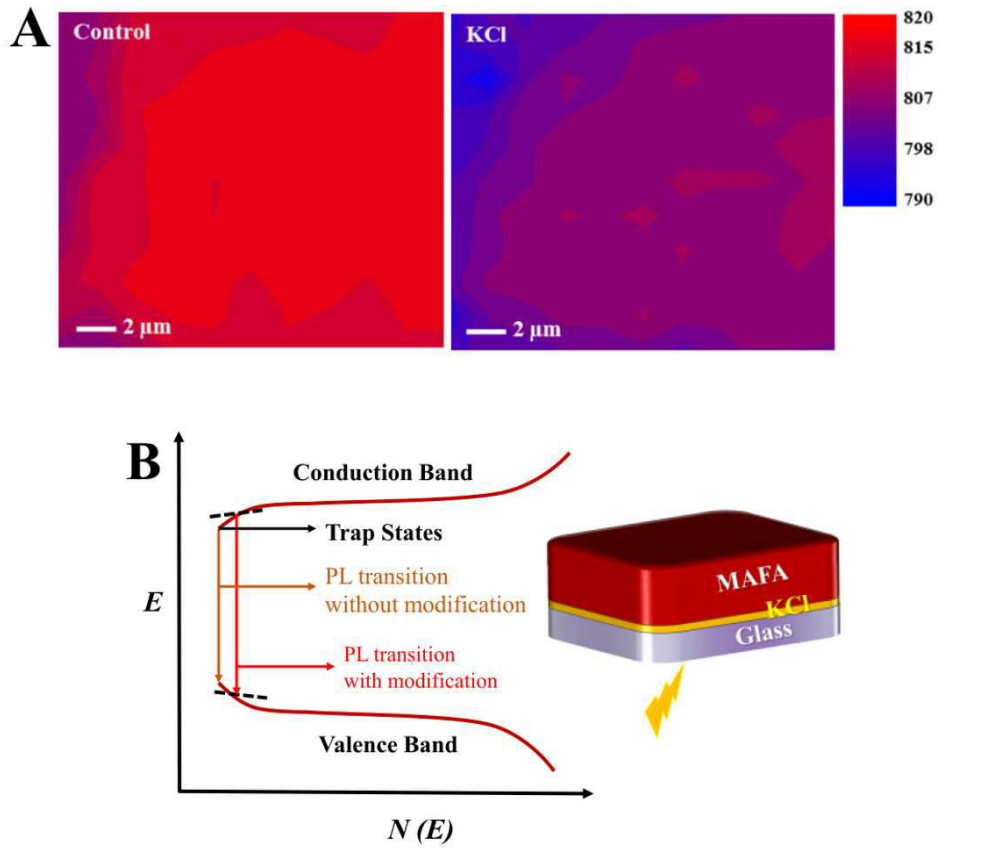
도면13



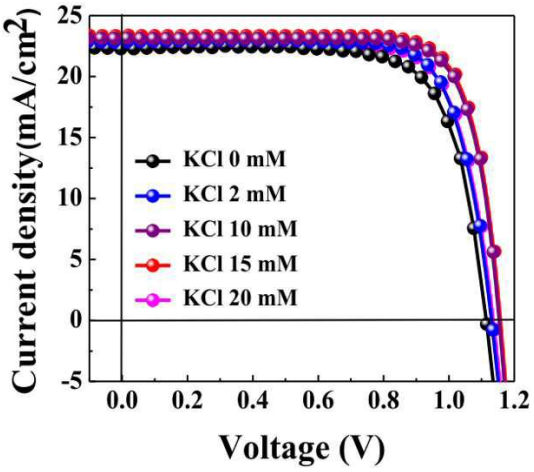
도면14



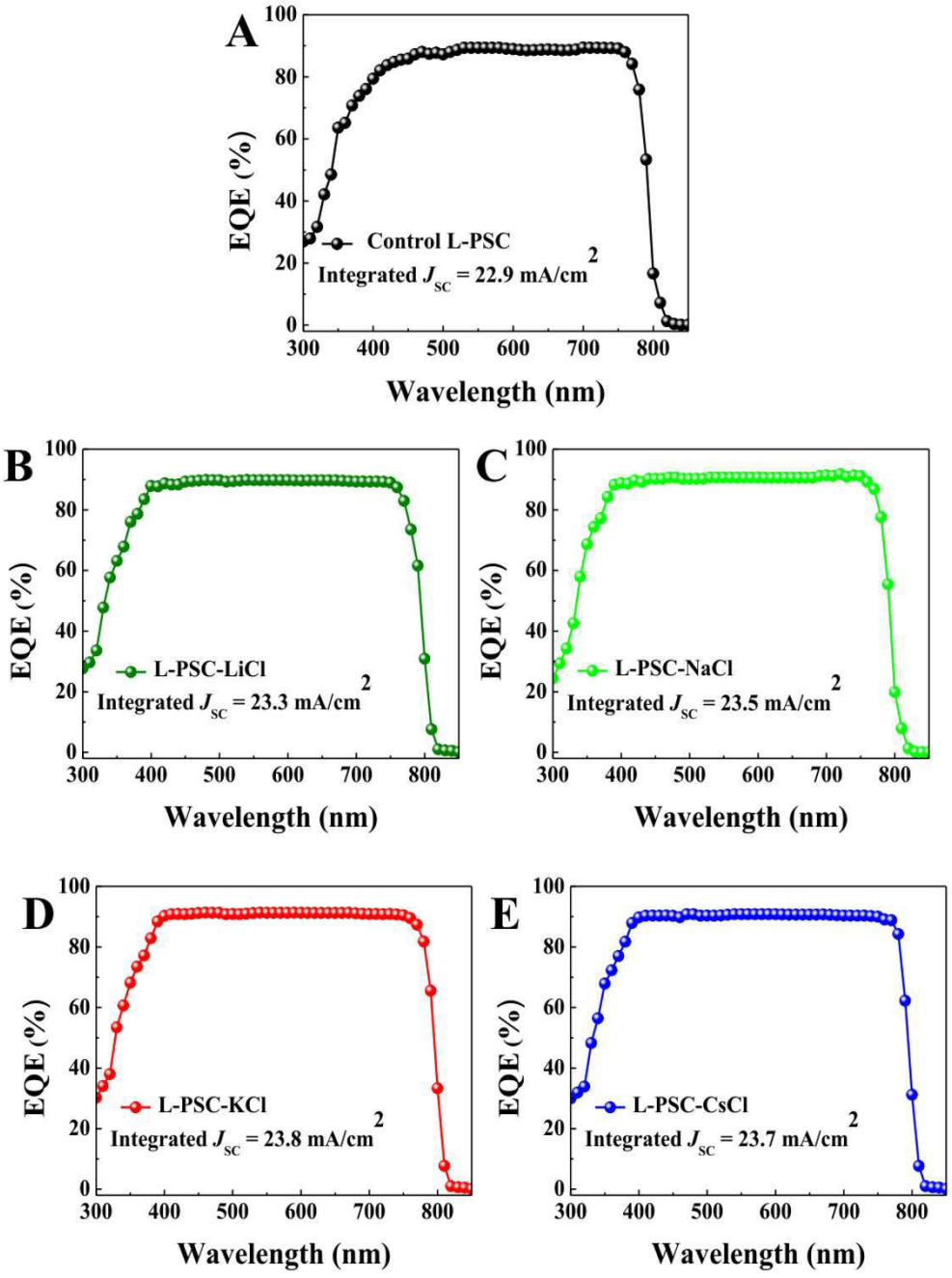
도면15


A
Control
KCl
820
815
807
798
790
2 μm
2 μm
B
Conduction Band
Trap States
PL transition
without modification
PL transition
with modification
Valence Band
E
N (E)
MAFA
KCl
Glass
C
Control
Counts
Wavelength (nm)
D
KCl
Counts
Wavelength (nm)

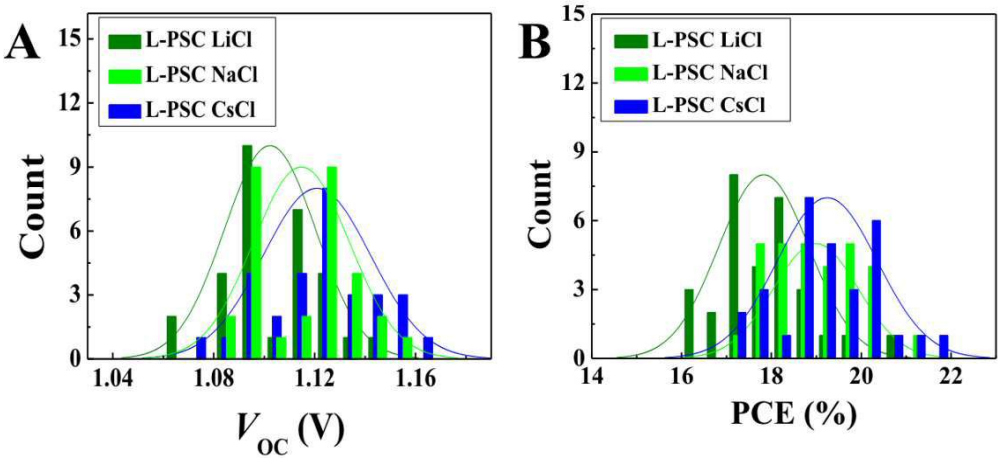
도면16


Current density(mA/cm2)
Voltage (V)
KCl 0 mM
KCl 2 mM
KCl 10 mM
KCl 15 mM
KCl 20 mM
25
20
15
10
5
0
-5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

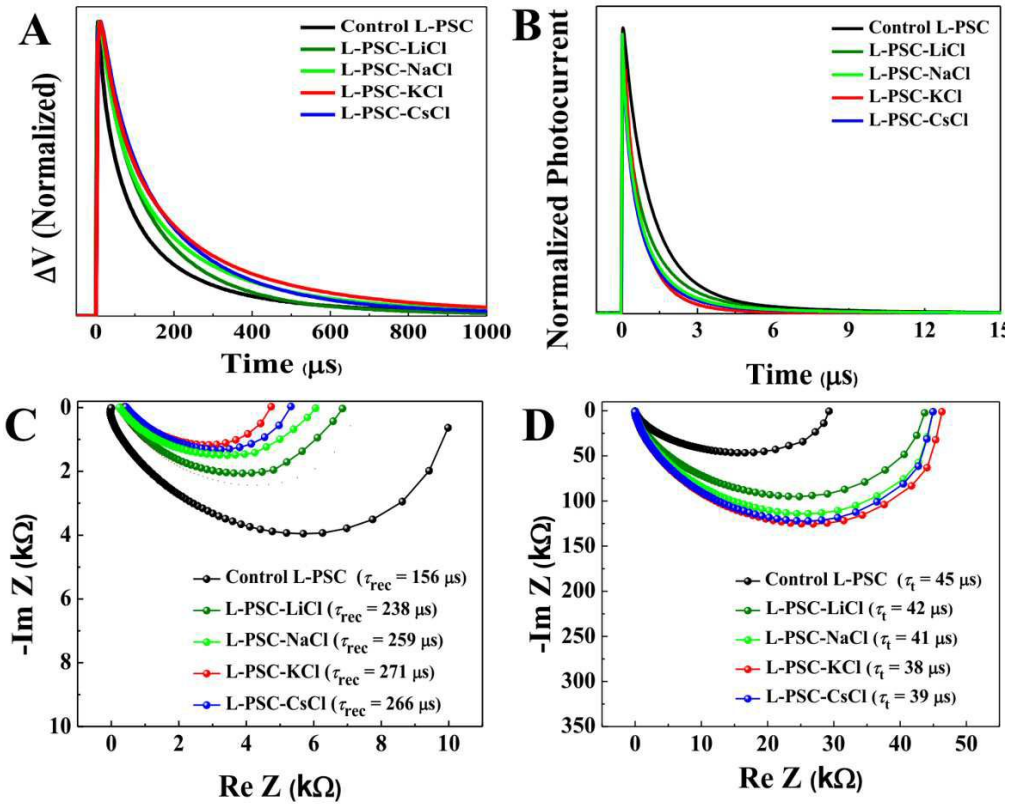
도면17


A
EQE (%)
Control L-PSC
Integrated J_{SC} = 22.9 mA/cm^2
Wavelength (nm)
B
EQE (%)
L-PSC-LiCl
Integrated J_{SC} = 23.3 mA/cm^2
Wavelength (nm)
C
EQE (%)
L-PSC-NaCl
Integrated J_{SC} = 23.5 mA/cm^2
Wavelength (nm)
D
EQE (%)
L-PSC-KCl
Integrated J_{SC} = 23.8 mA/cm^2
Wavelength (nm)
E
EQE (%)
L-PSC-CsCl
Integrated J_{SC} = 23.7 mA/cm^2
Wavelength (nm)

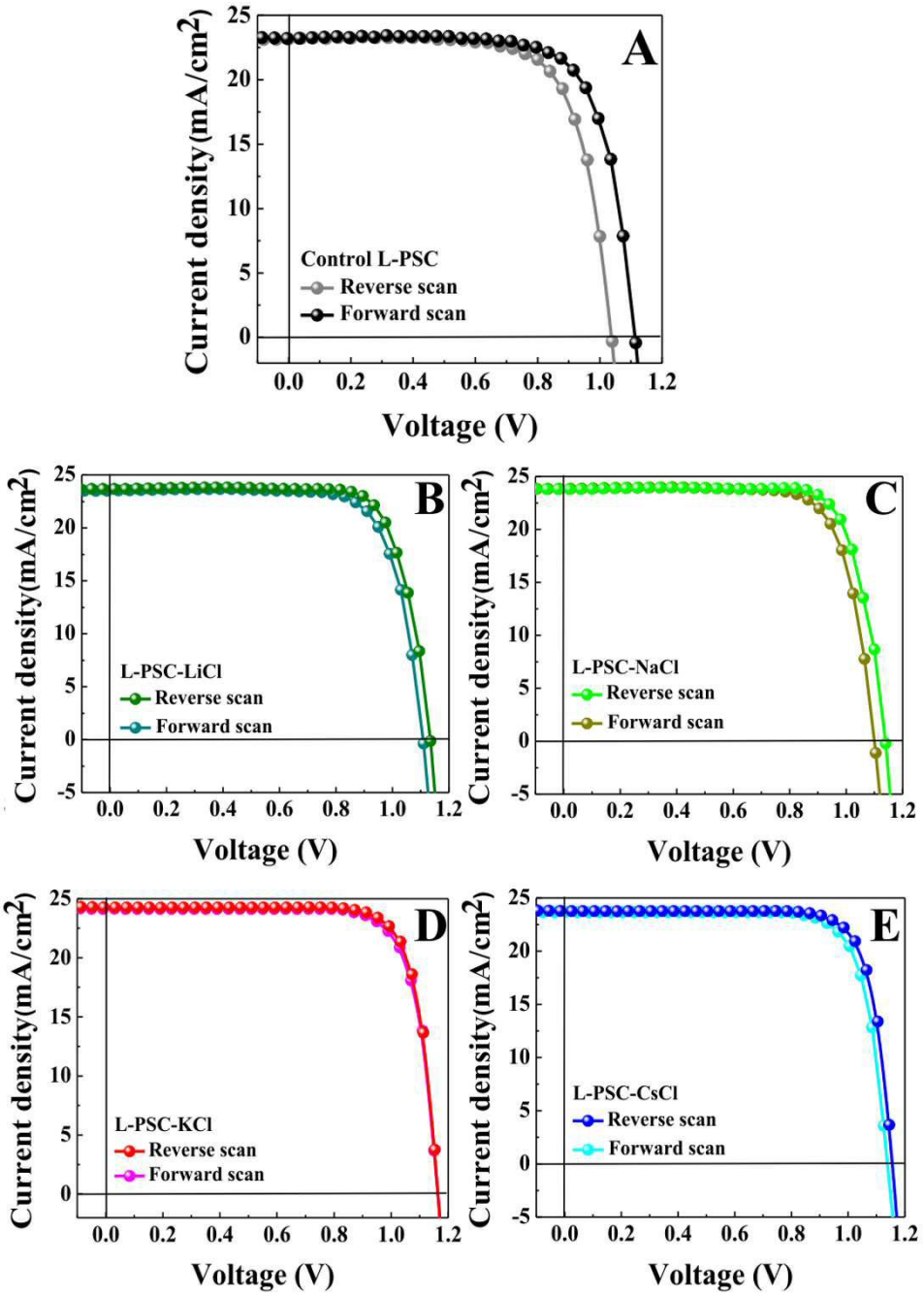
도면18


A
L-PSC LiCl
L-PSC NaCl
L-PSC CsCl
Count
V_{OC} (V)
B
L-PSC LiCl
L-PSC NaCl
L-PSC CsCl
Count
PCE (%)

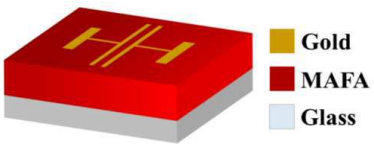
도면19


A
Control L-PSC
L-PSC-LiCl
L-PSC-NaCl
L-PSC-KCl
L-PSC-CsCl
ΔV (Normalized)
Time (μs)
B
Normalized Photocurrent
Time (μs)
C
-Im Z (kΩ)
Control L-PSC (τ_{rec} = 156 μs)
L-PSC-LiCl (τ_{rec} = 238 μs)
L-PSC-NaCl (τ_{rec} = 259 μs)
L-PSC-KCl (τ_{rec} = 271 μs)
L-PSC-CsCl (τ_{rec} = 266 μs)
Re Z (kΩ)
D
-Im Z (kΩ)
Control L-PSC (τ_t = 45 μs)
L-PSC-LiCl (τ_t = 42 μs)
L-PSC-NaCl (τ_t = 41 μs)
L-PSC-KCl (τ_t = 38 μs)
L-PSC-CsCl (τ_t = 39 μs)
Re Z (kΩ)

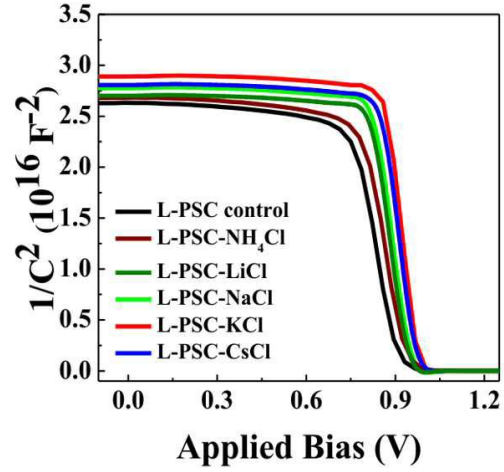
도면20


A
Control L-PSC
Reverse scan
Forward scan
B
L-PSC-LiCl
Reverse scan
Forward scan
C
L-PSC-NaCl
Reverse scan
Forward scan
D
L-PSC-KCl
Reverse scan
Forward scan
E
L-PSC-CsCl
Reverse scan
Forward scan
Current density(mA/cm2)
Voltage (V)

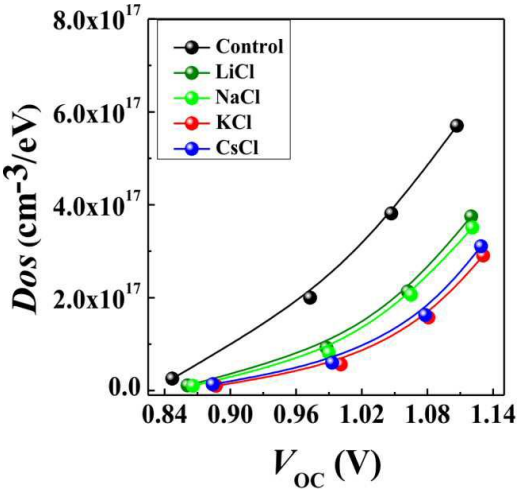
도면21


Gold
MAFA
Glass

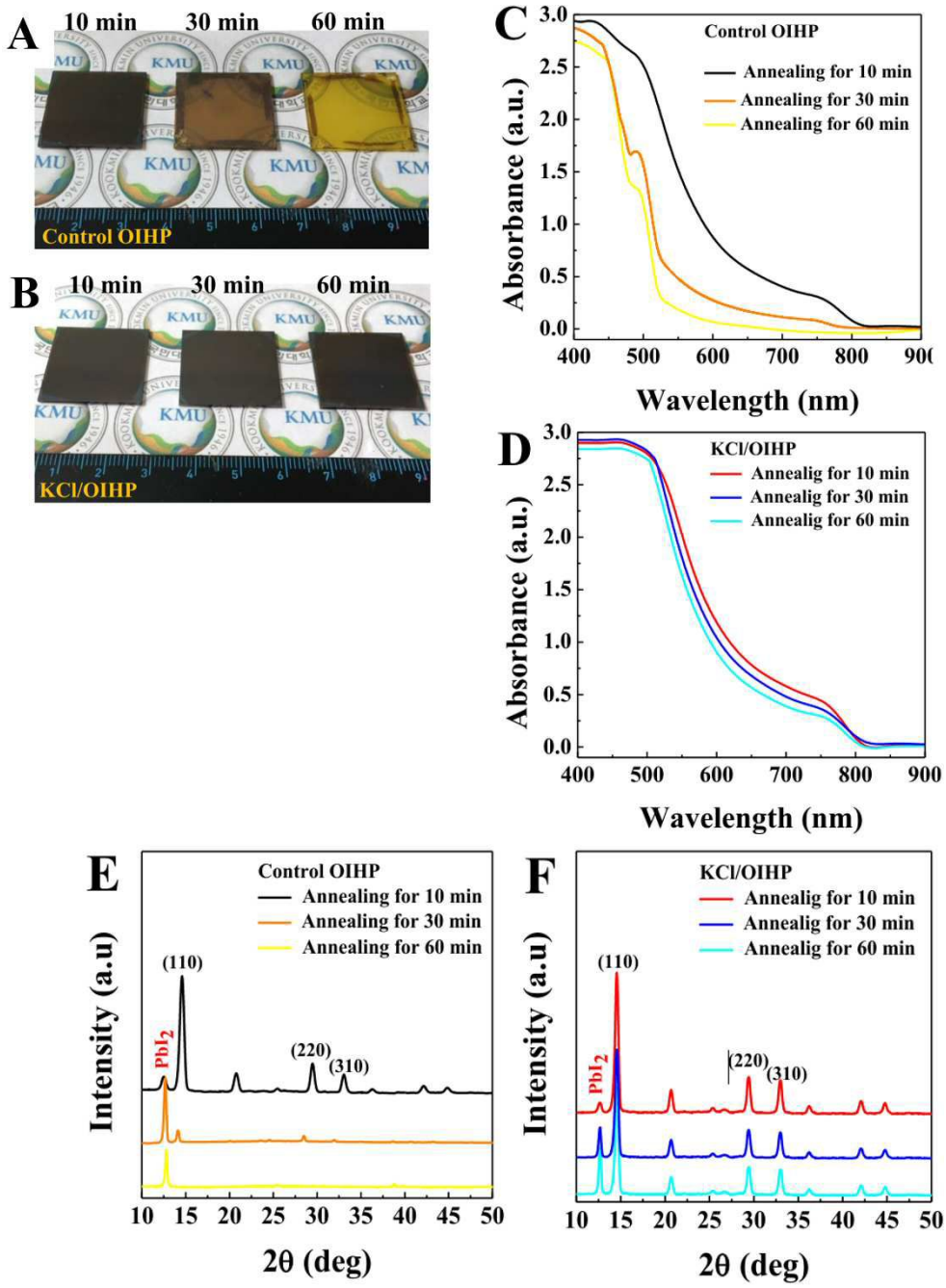
도면22


3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1/C2 (1016 F-2)
L-PSC control
L-PSC-NH4Cl
L-PSC-LiCl
L-PSC-NaCl
L-PSC-KCl
L-PSC-CsCl
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
Applied Bias (V)

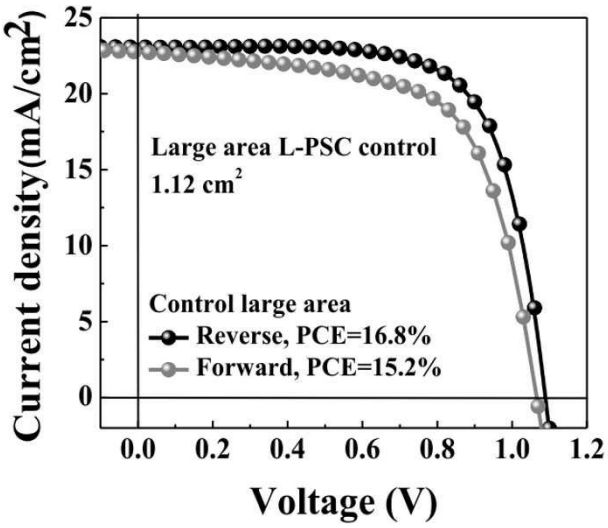
도면23


8.0x1017
6.0x1017
4.0x1017
2.0x1017
0.0
Dos (cm-3/eV)
Control
LiCl
NaCl
KCl
CsCl
0.84
0.90
0.96
1.02
1.08
1.14
VOC (V)

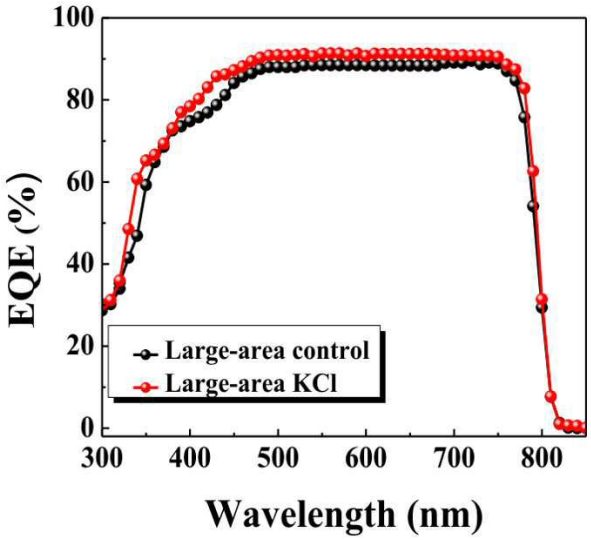
도면24


A
10 min
30 min
60 min
Control OIHP
B
10 min
30 min
60 min
KCl/OIHP
C
Control OIHP
Annealing for 10 min
Annealing for 30 min
Annealing for 60 min
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
D
KCl/OIHP
Annealig for 10 min
Annealig for 30 min
Annealig for 60 min
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
E
Control OIHP
Annealing for 10 min
Annealing for 30 min
Annealing for 60 min
(110)
PbI2
(220)
(310)
Intensity (a.u)
2θ (deg)
F
KCl/OIHP
Annealig for 10 min
Annealig for 30 min
Annealig for 60 min
(110)
PbI2
(220)
(310)
Intensity (a.u)
2θ (deg)

도면25


Current density(mA/cm2)
Voltage (V)
Large area L-PSC control
1.12 cm2
Control large area
Reverse, PCE=16.8%
Forward, PCE=15.2%

도면26


EQE (%)
Wavelength (nm)
Large-area control
Large-area KCl