

페로브스카이트 양자점 태양전지의 광흡수를 향상시키는 금속 나노구조 구현

전무기 CsPbI_3 페로브스카이트 양자점(CsPbI_3 -PQD) 박막은 우수한 상 안정성과 광학적 특성을 가지고 있고, 선결정화된 합성 방식을 통해 열처리 없는 간단한 용액공정으로 제작이 가능하다는 장점이 있어 차세대 태양전지의 광흡수층으로 각광받고 있다. 일반적으로 CsPbI_3 -PQD 박막을 태양전지의 광흡수층으로 사용하기 위해서 긴 알킬 사슬 리간드를 가진 CsPbI_3 -PQD 박막을 짧은 리간드로 교환하여 CsPbI_3 -PQD 사이의 전하 이동 능력을 향상시켜야 한다. 하지만 리간드 교환 공정을 통해 제작된 기존 CsPbI_3 -PQD 박막은 전하 확산 길이(diffusion length)의 한계로 인해 300 nm 이상의 두께로 제조하기 어렵고, 이로 인해 광흡수율이 떨어질 수 있다는 한계점이 있다.

본 연구에서는 CsPbI_3 -PQD 박막의 두께 증가 대신 광 산란 효과로 광흡수를 향상시키기 위해 최초로 패터닝 금속

나노 구조를 CsPbI_3 -PQD 태양전지 후면에 도입하였다. 정공수송층과 금속 전극 사이에 빈 공간 없이 균일하게 증착된 금속 나노 구조를 구현하기 위해, 나노 임프린팅 리소그래피 기술을 활용하여 정공수송층인 spiro-OMeTAD 상부에 나노 구조를 형성하였다. PDMS(polydimethylsiloxane) 형판을 사용하여 spiro-OMeTAD 상부에 높이 40 nm, 선폭 420 nm의 일차원 선 격자 모양의 최적화된 나노 구조를 형성하였을 때, 정공수송층과 금속 전극 사이에 빈 공간 없이 균일하게 MoO_x/Ag 전극을 증착할 수 있었다. 이러한 금속 나노 구조를 가진 CsPbI_3 -PQD 태양전지는 광 산란 효과로 인해 CsPbI_3 -PQD 박막의 광흡수가 향상되어 단락전류밀도 16.5 mA cm^{-2} 및 광전변환효율 15%의 개선된 소자 성능을 보였다.

본 연구결과는 “A small-molecule-templated nanostructure back electrode for enhanced light absorption and photocurrent in perovskite quantum dot photovoltaics”의 제목으로 2022년 *Journal of Materials Chemistry A*에 게재되었다.

〈S. Han et al., *J. Mater. Chem. A*, **10**, 8966 (2022), DOI: 10.1039/D2TA00681B〉

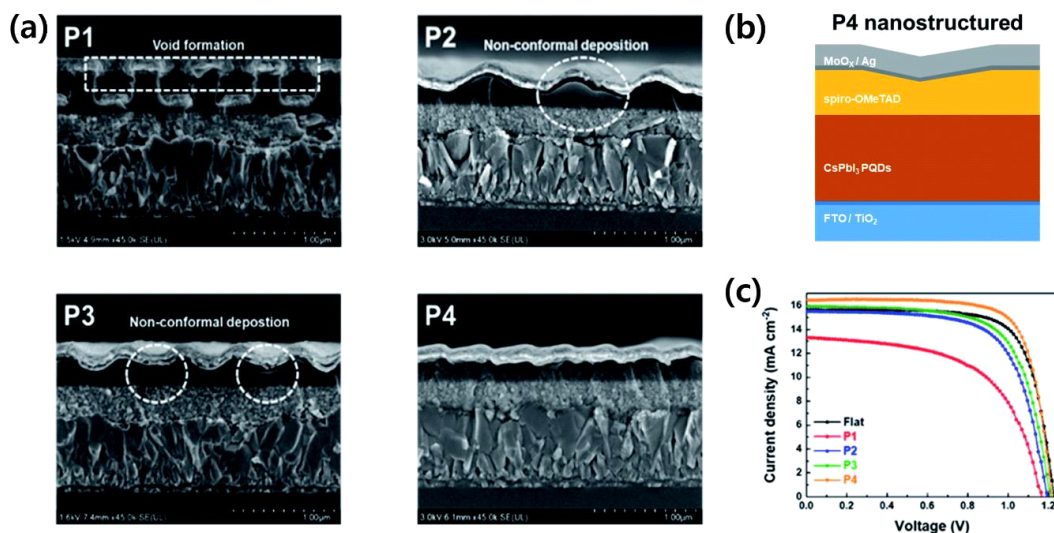


그림 1. (a) 정공수송층 위에 여러 높이와 모양의 금속 나노 구조를 가진 CsPbI_3 -PQD 태양전지의 단면 SEM 사진, (b) 정공수송층과 금속 전극 사이에 빈 공간 없이 균일하게 증착된 금속 나노 구조를 가진 CsPbI_3 -PQD 태양전지 모식도, (c) AM 1.5에서 측정된 CsPbI_3 -PQD 태양전지의 전류밀도-전압($J-V$) 그래프.

3차원 유기반도체 중간층 도입을 통해 안정한 태양전지 제작

CsPbI₃-PQD 박막을 태양전지의 광흡수층으로 사용하기 위해서는 표면의 긴 알킬 사슬 리간드를 짧은 전도성 리간드로 교환하는 리간드 교환 과정을 거치는데, 이 과정에서 CsPbI₃-PQD 표면에 결함 부위가 생기고, 표면 결함 부위를 통해 수분이 PQD 내부로 침투할 수 있다. 또한, 태양전지의 정공수송층으로 사용되는 spiro-OMeTAD는 정공 이동도를 향상시키기 위해서 도펀트를 사용하는데, 도펀트는 흡습성을 가지고 있기 때문에 도펀트에 의해 흡착된 수분이 CsPbI₃-PQD 광흡수층까지 침투하게 되면 CsPbI₃-PQD 표면이 손상되어 소자 성능과 안정성이 낮아질 수 있다. 최근 CsPbI₃-PQD 표면의 안정성을 향상시키기 위해 1차원 혹은 2차원 구조의 유기 반도체를 CsPbI₃-PQD 표면에 도입하는 연구가 보고되고 있다. 유기 반도체는 작용기를 가지고 있어 표면 결함 부위를 채울 수 있고, 소수성 구조를 가지고 있어 수분을 막을 수 있다. 하지만 이러한 유기 반도체는 CsPbI₃-PQD와의 큰 표면 에너지 차이로 인해 유기 반도체간의 자가 응집이 일어날 수 있고, 이로 인해 CsPbI₃-PQD의 전하가 정공수송층으로 쉽게 이동하지 못한다는 한계점이 존재하였다.

본 연구에서는 CsPbI₃-PQD 태양전지의 안정성을 향상시키기 위해 3차원 구조의 유기 반도체(Star-TrCN)를 합성하여, Star-TrCN을 CsPbI₃-PQD 태양전지의 광흡수층과 정공수송층 사이의 중간층으로 도입하였다. Star-TrCN의 핵심 구조인

[10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene(truxene)]은 파이 콘쥬게이션 구조를 가지고 있어 전하가 잘 이동할 수 있고, 소수성의 방향족 축합고리 구조를 가지고 있어 CsPbI₃-PQD 표면으로의 수분 침투를 막을 수 있다. 또한 Star-TrCN은 여러 작용기(-CO, -Cl, -CN)를 가지고 있어 CsPbI₃-PQD 표면의 결함부위를 채울 수 있고, 3차원의 뒤틀린 구조를 가지고 있어 유기 반도체의 자가 응집을 막을 수 있다. 따라서 광흡수층과 정공수송층 사이의 중간층으로 3차원 유기 반도체인 Star-TrCN을 도입한 CsPbI₃-PQD 태양전지는 광전변환효율 16%의 향상된 소자 성능을 보였으며, 실온(상대습도 20-30%)에서 1,000시간 후 초기 효율의 72%를 유지하는 우수한 소자 안정성을 보였다.

본 연구결과는 “High-Performance Perovskite Quantum Dot Solar Cells Enabled by Incorporation with Dimensionally Engineered Organic Semiconductor”의 제목으로 2022년 *Nano-Micro Letter*에 게재되었다.

〈S. Lim *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, **14**, 204 (2022),
DOI: 10.1007/s40820-022-00946-x〉

고해상도의 페로브스카이트 양자점 마이크로 패터닝 기술 개발

페로브스카이트 양자점(PQD)은 발광특성이 우수하며 조성과 크기에 따라 밴드갭을 조절할 수 있어 발광 다이오드(LED)의 발광체로 사용된다. 고해상도 full-color LED를

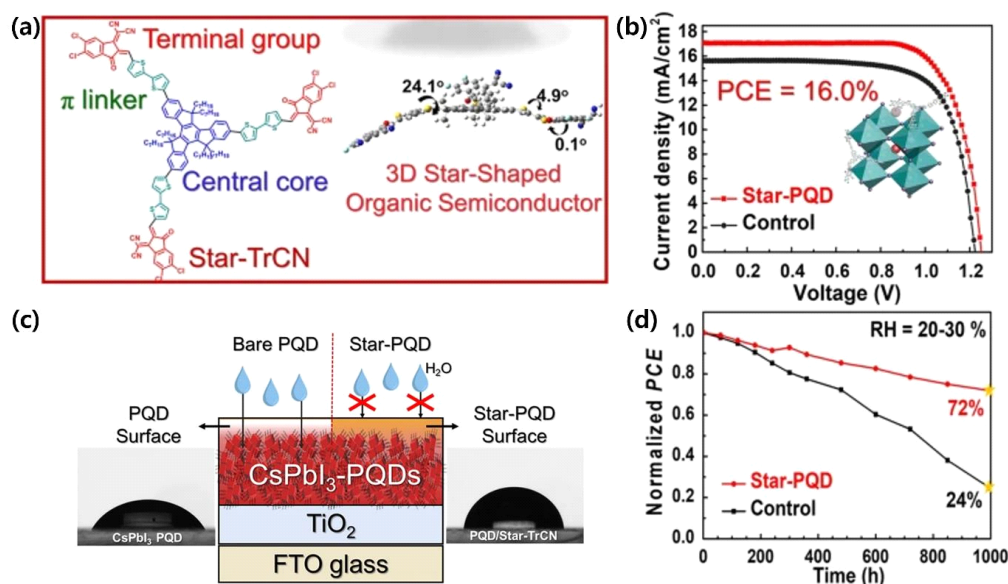


그림 2. (a) Star-TrCN 화학구조 모식도, (b) AM 1.5에서 측정된 CsPbI₃-PQD 태양전지의 전류밀도-전압($J-V$) 그래프, (c) Star-TrCN을 도입하여 수분 안정성이 향상된 CsPbI₃ PQD 표면 모식도, (d) 광흡수층과 정공수송층 사이의 중간층으로 3차원 유기 반도체체인 Star-TrCN을 도입한 CsPbI₃-PQD 태양전지의 안정성 시험(실온, 상대습도 20-30%).

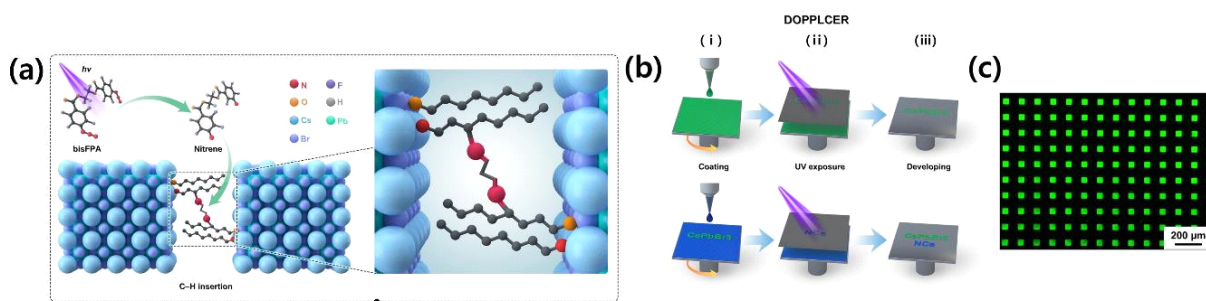


그림 3. (a) DOPPLCER 공정 중 나이트렌 라디칼 반응의 모식도, (b) DOPPLCER 공정의 모식도. (i) PQD 발광체 코팅, (ii) 자외선 노출로 인한 리간드 가교 형성, (iii) 무극성 용매를 이용한 PQD 패터닝, (c) DOPPLCER를 통해 패터닝 된 CsPbBr₃ PQD 발광체의 형광 광학 현미경 이미지.

구현하기 위해 발광체를 마이크로 패터닝(micro-patterning) 하는 것이 중요한데, 특히 이온성 구조를 가지고 있는 PQD 발광체의 광학/구조적 손실을 최소화하면서 마이크로 패터닝을 하기 위해, 극성용매를 사용하지 않는 패터닝 기술이 연구되고 있다. 여러 패터닝 기술 중 포토 리소그래피 기술이 고해상도의 마이크로 패턴을 구현하기 위해 많이 사용되고 있지만, 이를 PQD 패터닝에 적용할 경우 긴 고분자 리간드로 인해 전하 이동 능력이 저하될 수 있다.

본 연구에서는 PQD 발광체의 전기전도성을 향상시키면서 PQD 발광체에 고해상도의 마이크로 패턴을 구현할 수 있는 포토 리소그래피 기술(DOPPLCER)을 제시하였다. DOPPLCER는 다음과 같은 공정을 가진다. 1) 긴 리간드를 가진 PQD 발광체 위에 광활성 첨가제인 bis(fluorophenyl azide)(bisFPA)를 코팅한다. 2) bisFPA가 코팅된 PQD 발광체 위에 패턴이 형성된 포토 마스크를 씌우고 자외선을 가한다. 이 때, bisFPA는 반응성이 좋은 나이트렌(nitrene) 라디칼을 형성한다. 이 라디칼이 PQD 발광체의 긴 알킬 리간드와 공유결합을 하여 PQD 간의 거리가 가까워진다. 3) 서로 가까워진 PQD는 무극성 용매에 대해 용해도가 감소하고, 무극성 용매로

PQD 발광체를 세척하면 용해도 차이를 이용하여 마이크로 크기의 패턴을 구현할 수 있다. DOPPLCER를 활용한 PQD 발광체는 PQD가 서로 가까워져서 극성용매를 사용하는 리간드 교환 공정이 추가적으로 필요하지 않다.

본 연구에서 제시한 DOPPLCER는 조성, 크기 및 표면상태가 다른 다양한 PQD 발광체에 적용이 가능하기 때문에 고해상도의 RGB 삼색 마이크로 패터닝이 가능하다. 따라서 DOPPLCER를 사용하여 패터닝된 CsPbBr₃ PQD 발광체는 패터닝 전 광발광양자효율의 60%를 유지하였으며, FAPbBr₃ PQD LED는 보고된 페로브스카이트 패터닝 LED 중 가장 높은 수치인 20,000 cd m⁻² 이상의 최대발광효율을 보였다.

본 연구결과는 “Direct optical patterning of perovskite nanocrystals with ligand cross-linkers”의 제목으로 2022년 *Science Advances*에 게재되었다.

<D. Liu *et al.*, *Sci. Adv.*, **8**, eabm8433 (2022), DOI: 10.1126/sciadv.abm8433>

<최종민, email: whdals1062@dgist.ac.kr>