



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월
석사학위 논문

실리콘 나노입자의 합성 및
페로브스카이트 태양전지 응용에
관한 연구

조선대학교 대학원

화 학 과

박 주 천

실리콘 나노입자의 합성 및
페로브스카이트 태양전지 응용에
관한 연구

synthesis and application of silicon nano particles for
improved efficiency in perovskite solar cells

2017년 2월 25일

조선대학교 대학원

화학과

박주천

실리콘 나노입자의 합성 및 페로브스카이트 태양전지 응용에 관한 연구

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 11월

조선대학교 대학원

화 학 과

박 주 천

박주천의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 흥 래 (인)

2016년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	I
LIST OF TABLES	III
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	IV
LIST OF SCHEMES	VI
LIST OF FIGURES	VII
Abstract	VIII

synthesis and application of silicon nano particles for improved efficiency in perovksite solar cells

synthesis and application of silicon nano particles for improved efficiency in perovksite solar cells

1.	Introduction.....	2
2.	Experimental.....	5
2.1.	Materials & Instrument.....	5
2.1.1	Materials.....	5
2.1.2	Instrument.....	6
2.2.	Synthesis.....	6
2.2.1	synthesis of H-terminated Silicon nano particles.....	6
2.3.	fabrication.....	8
2.3.1	Fabrication of Hybrid Solar Cell.....	8
3.	Results.....	10
3.1	Results of Silicon nano particles.....	10

3.1.1	Optical Property of Silicon nano particles.....	10
3.1.2	Size Property of Silicon nano particles.....	13
3.1.3	Work function of Silicon nano particles.....	14
3.2	application of Silicon nano particles.....	16
3.2.1	Improved efficiency of perovskite solar cell.....	16
4.	Conclusion.....	18
5.	References.....	19

LIST OF TABLES

Table 1	Jsc, Voc, Fill factor, PCE of hybrid perovskite solar at each concentration of Si-NPs
---------	---

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

Si	Silicon
Si-np	Silicon nano particle
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] Poly[(5,6-dihydro-5-octyl-4,6-dioxo-4H-thieno[3,4-c]pyrro
PDTSTPD	le-1,3-diyl)[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b';]dithiophene-2,6-diyl]] Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta
PCPDTBT	[2,1-b:3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]
ITO	Indium Tin Oxide
HTM	Hole Transporting material
DLS	Dynamic Light Scattering
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
PEDOT:PSS	Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)
DMF	N,N-Dimethylformamide
um	micro meter
nm	Nano meter
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mmol	Millimole
μg	Microgram
Jsc	Short-Circuit Current

Voc Open-Circuit Voltage
FF Fill factor
PCE Power Conversion Efficiency

LIST OF SCHEMES

- Scheme 1 Scheme of H-terminated silicon nano particles
- Scheme 2 Scheme of Ethylenediammonium dichloride

LIST OF FIGURES

- Figure 1 crystal structure of perovskite
- Figure 2 Energy band structure of metal and semiconductor
- Figure 3 structure of hybrid perovskite solar cell
- Figure 4 synthesized Si-NPs(left) and synthesized Si-NPs when
Irradiate the UV-lamp(365nm) (right)
- Figure 5 PL spectra of silicon nano particle
- Figure 6 absorbance of Si-NPs
- Figure 7 FT-IR spectrum of Si-NPs
- Figure 8 HR-TEM image of silicon nanoparticles
- Figure 9 Dynamic laser scattering data of silicon nano particles
- Figure 10 Ultraviolet photoelectron spectra of Si NPs
- Figure 11 HOMO energy levels of these Si NPs, PEDOT:PSS, MAPbI3
- Figure 12 J-V curves of hybrid perovskite solar cell at each
concentration of Si-NPs

ABSTRACT

synthesis and application of silicon nano particles for improved efficiency in perovskite solar cells

JuCheon Park

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

recently, It has been actively studied for the improving efficiency of Solar cell as an alternative energy of fossil fuel. at this experiment, silicon nano particles were applied for improving efficiency of perovskite solar cell as the hole transporting layer. silicon nano particles were synthesized from the reaction of magnesium silicide and ethylene diammonium chloride in chlorobenzene. Optical characterizations of Si-nps were achieved by using ultraviolet-visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The blue photoluminescence emitting of sinps is at 435 nm with an excitation wavelength of 355 nm. the average size of sinps was 1.9-2.1nm that was achieved via Transmission electron microscopy and dynamic light scattering. perovskite has ABX_3 , organic inorganic complex crystal structure, A is organic cation, B is metal cation, X is halide anion for combining A, B cation. at this work, to use methylammonium lead triiodide, solar cell was fabricated. in this fabricating solar cell, anode was transparent materials, Indium tin oxide glass. hole transporting material, PEDOT-PSS was spin coated on the ITO glass. next all processes were in glove box filled by nitrogen gas. sinps ,perovskite, $PC_{61}BM$ were spin coated in sequence on the

PEDOT-PSS layer. Sinp that is diluted 25times was the highest power conversion efficiency, Jsc, Voc. The efficiency was 9.8%, up 38% compared to reference, Jsc is $16.5\text{mA}/\text{cm}^2$, Voc is 0.77V, the fill factor is 0.8.

JuCheon Park – M.S thesis

Chosun University, Department of Chemistry

synthesis and application of silicon nano particles for improved efficiency in perovskite solar cells

1. Introduction

인간들이 살아가는 환경에서 에너지는 매우 중요한 역할을 하고 있으며 인간의 과학과 기술의 발전은 에너지의 발견과 이용을 통해 이루어져 왔다. 나무를 연소시켜 얻는 열에너지를 이용함으로 시작해 석탄을 연소시켜 얻은 열에너지를 증기를 이용해서 기계적 운동에너지로 전환시켜 움직이게 한 증기기관차의 발명하였고 그 운동에너지로 발전기를 회전시켜 전기에너지를 만드는 일이 가능해졌고 이에 따라 인간들의 삶은 풍요롭고 편해졌다. 그러나 이와 같은 석탄, 석유를 연소시켜 얻는 에너지를 만들어냄으로 인해서 지구의 환경의 많은 부분에 부정적인 영향을 끼치면서 많은 생물은 물론 인간의 존속에 위협을 주는 요소로 발전하게 되었다. 그로 인해 인간은 이를 대체하기 위한 대체에너지를 찾고 과학기술을 이용해 발전시키기 시작하였다. 많은 사람들이 알고 있는 대체에너지의 종류로는 수소에너지, 핵융합에너지, 원자력 에너지가 있지만 이들을 이용한 후에 남은 방사성 핵폐기물의 처리가 미흡하게 이루어지고 시설의 안정성을 잃음으로서 발생하는 각국의 사고들은 환경파괴를 가속시켜 더욱 큰 재앙이 되어 다가오고 있다. 이러한 사항으로 천연자원을 이용하되 환경에 영향을 끼치지 않는 에너지로서 파력, 조력, 풍력, 지열, 바이오매스와 같은 에너지의 발전이 이루어지고 있으며 이 에너지들은 모두 태양에너지에서 파생하는 2차 에너지이다. 그로 지구상의 모든 생물과 환경에 가장 큰 영향을 미치는 태양광 에너지를 직접적으로 이용하기 위한 개발과 발전이 활발하게 이루어지고 있으며 무제한에 가까운 수치로 제공되는 에너지 공급량을 더욱 효과적으로 전기에너지로 바꾸기 위한 연구가 각광받고 있다. 빛에서부터 공급받은 에너지로 전위차가 발생하는 광전효과^[1]의 발견으로 시작해 광전효과를 이용한 cell의 에너지 변환 효율을 높이기 위한 개발이 이루어졌다. 1954년 벨 연구소에서 p-type실리콘웨이퍼와 n-type실리콘을 접합시킨 뒤 PN junction이 생성됨을 이용한 4%변환효율을 가진 cell을 개발함으로 실리콘 웨이퍼를 이용한 태양전지의 효율은 지속적으로 발전되었다.^[2-6] 오늘날 그 효율은 15%내외에 수명은 20년까지 발전 되었다.^[7-9] 하지만 실리콘 웨이퍼의 가격은 비싸고 무게가 무겁다는 점으로 많은 사람들이 태양전지를 이용할 수 있게 하려면 가격절감과 무게감소

가 필요한 실정으로 많은 연구원들이 가격이 저렴한 유기물질을 이용한 박막코팅으로 훨씬 가볍고 저렴한 cell을 개발하기 시작하였다. 유기물을 이용한 태양전지에서는 태양에너지를 받아 전자-정공쌍을 형성시키는 donor layer로 P3HT, PCDTBT, PDTSTPD, PCPDTBT등의 유기물과 전자-정공쌍을 분리시켜 전자를 이동시키는 acceptor layer로 PC₆₀B, PC₇₀BM과 pentacene, perylene 등이 사용되며 홀 이동층으로 PEDOT:PSS와 같은 유기물이 사용된다. 빛을 받아야 하는 부분은 음극은 투명해야 하는데 투명한 음극으로 Indium tin oxide, Aluminum doped zinc oxide, Gallium zinc oxide가 사용된다.^[10] 양극으로는 금과 은, 가격이 저렴한 알루미늄을 진공증착을 통해 박막코팅하여 사용한다. 수많은 유기물질의 합성과 태양전지의 응용은 유기태양전지의 효율의 향상을 이루어 왔지만 그 효율에는 한계가 있었다. 한편 페로브스카이트 결정구조를 가지는 유기물, 무기물 복합 결정을 태양전지에 응용함으로써 태양전지의 효율을 향상시키는 연구도 지속되어왔다.

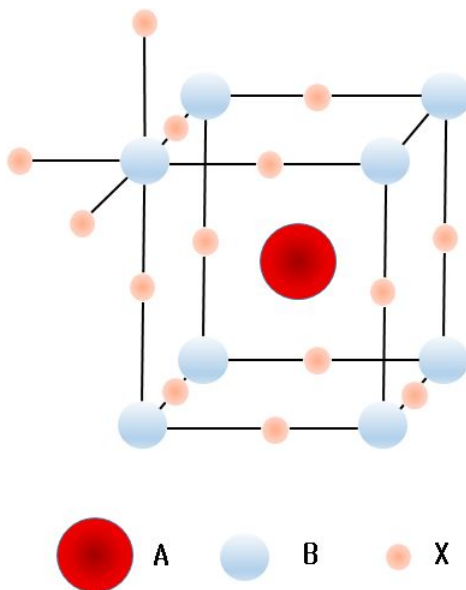


figure 1. crystal structure of perovskite

페로브스카이트란 1839년 러시아 우랄산맥에서 발견된 회티타늄산화물의 결정구조를 가지는 모든 ABX₃의 구조의 물질을 통칭해서 부르는 단어이다. A와 B는 양이

온, X는 A와 B와 함께 결합하고 있는 음이온이다. 페로브스카이트 결정구조는 ABO_3 의 산화물이 대부분이었고 이들은 비교적 전기적 특성이 효율적이지 못하였기에 많은 연구가 이루어지지 못했지만 1994년 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ 의 2차원 구조를 가지는 유기 복합 페로브스카이트 물질의 전도성이 유기물 체인의 변화로 인해 조절될 수 있다는 연구결과가 발표되어 유기 복합 페로브스카이트에 대한 연구가 크게 증가하였다.^[11] 최근 태양전지에서 각광을 받는 소재로서의 페로브스카이트 물질은 A에 유기물 양이온과 B에 금속 양이온을, X에 할로겐 음이온을 포함하는 3차원 구조의 유기 복합 페로브스카이트 물질이다. 이 페로브스카이트 구조는 전기적 특성이 우수하고 강유전 및 초전도 현상과 같은 물리적 특성을 가지고 있으며 태양전지의 흡광물질로서의 가능성을 지니고 있다. 그 중 최근 발견된 $CH_3NH_3PbI_3$ 의 유기무기 복합 페로브스카이트는 전자와 정공을 모두 축적하고 수송할 수 있는 능력이 있으며 그 확산 거리가 100nm에서 1 μ m에 달한다. 또한 진공, 고압, 고온의 프로세스를 필요로 했던 많은 태양전지에 비해 스펀코팅프로세스만으로 결정을 형성하는 박막코팅이 가능함으로서 태양전지 소재로 각광받고 있다. 수많은 연구를 통해 발견된 태양전지에 필요한 각 층의 역할을 충실히 해낼 수 있는 재료들을 조건에 따라 조합함으로써 태양전지의 효율은 증가되어 왔다.

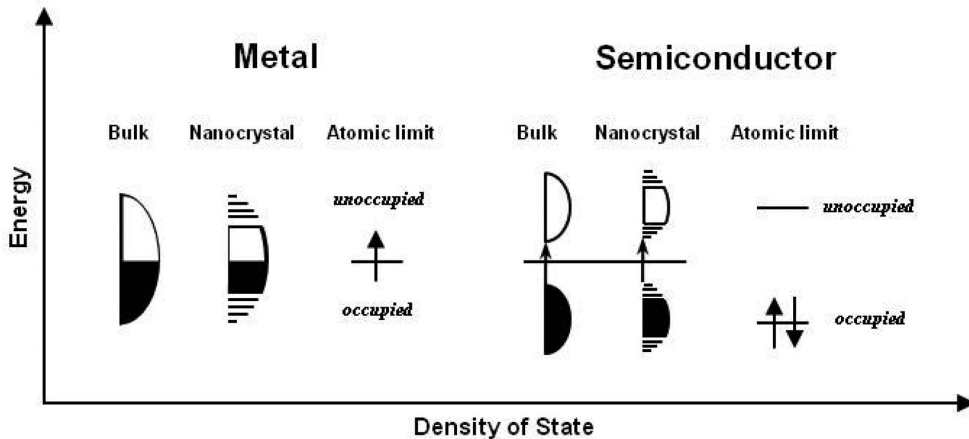


Figure 2. Energy band structure of metal and semiconductor

이 연구에서는 실리콘 나노입자를 태양전지의 흡 이동층으로 추가로 적용시켰

다. 실리콘 나노입자는 1-100nm 크기를 가지는 입자들을 통칭하는 표현이다. 이러한 반도체 결정을 일정 크기 이하로 입자를 줄이면 반도체인 실리콘에 형성되어 있는 각 밴드의 연속된 밴드의 레벨이 불연속적으로 변하게 되는데 이러한 성질을 양자화되었다고 표현한다. 크기에 따라 양자구속효과를 보이는 이러한 나노입자의 특성을 이용해 그 크기의 나노입자를 bottom-up 방식으로 용액공정 하에 합성하여 태양전지에 홀 이동층으로서 응용하였다.^[12]

이 연구에서 태양전지는 홀 이동층으로 PEDOT:PSS를 사용하였고 추가로 홀 이동층으로 실리콘 나노입자를 사용하였다. 요오드화 메틸 암모늄 과 요오드화납(II)을 DMF에 녹임으로서 손쉽게 페로브스카이트 용액을 만들어 사용했다. 그 후 전자 이동층으로 PC61BM을 사용하여 전자이동을 용이하게 만들었다. 양극으로는 알루미늄을 진공하에서 증착하여 박막코팅했고 음극은 ITO glass를 사용해 태양전지를 만들었다. 이렇게 만들어진 유무기 복합 페로브스카이트 -실리콘 나노입자 하이브리드 태양전지에서 실리콘 나노입자가 어떻게 작용하고 효율을 향상시키는지 연구하였다.

2. Experiment

2.1. Materials & instrument

2.1.1 Materials

Silicon을 이용한 나노입자를 합성하기 위하여 magnesium silicide (Alfa aesar, 99%) 와 Ethylenediammonium dichloride을 얻기 위해서 tetrahydrofuran (THF) 40ml와 ethylenediamine (Aldrich, 99.5%), ammonium chloride (Alfa aesar, 98%), sodium chloride(Alfa aesar), sulfuric acid(Alfa aesar)를 사용하였다. 실리콘 나노입자를 합성하기 위해 chlorobenzene(Sigma Aldrich anhydrous 99.9%) 40ml를 추가로 사용하였다. 합성에 관련된 모든 실험은 standard Schlenk line 을 이용하여 아르곤 환경 하에서 진행되었다. MAPbI₃를 만들기 위해 MAI는 알려진 합성방법으로 합성하였고^[13] PbI₂(Aldrich)를

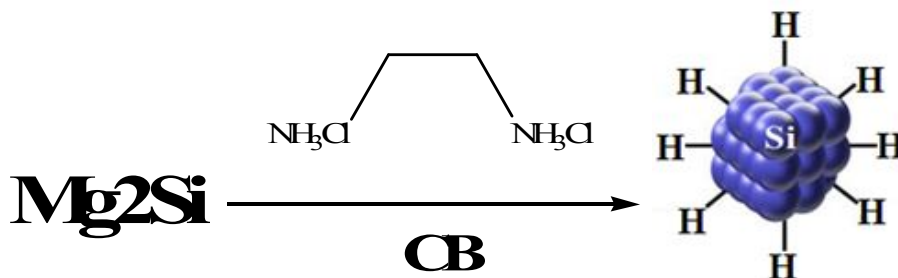
DMF(Sigma-Aldrich)에 녹여 만들었고 ITO glass와 PEDOT:PSS(Aldrich), PC61BM(Aldrich), Al(Aldrich)를 사용해서 태양전지를 만들었다.

2.1.2 Instrument

Silicon nano particles(Si-np)의 광학적 특성은 UV-vis absorption (Shimadzu, UV-2401 spectrophotometer), photoluminescence spectroscopy (Perkin-Elmer, LS 55 luminescence spectrophotometer), 그리고 FT-IR (Nicolet 5700)로부터 구하였다. Silicon nano particles의 크기는 high resolution transmission electron microscope (HR-TEM, Philips, TECNAI F20)와 DLS(Dynamic laser scattering)를 사용하여 얻었다. 태양전지의 효율을 측정하기 위해 one sun 과 ivium state를 사용했다. 실리콘 나노입자의 HOMO를 알기 위해 이온화 퍼텐셜 값을 공기 환경 하에서 ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) (surface analyzer, AC2, Riken Keiki, Co., Ltd., Japan)을 이용해 측정하였다. 태양전지의 효율을 측정하기 위해 Xe arclamp를 이용하여 100 mW/cm² AM 1.5G 발광을 이용하였다. 추가로 AM 1.5 global filter를 이용했다. current density-voltage (*J-V*) curves 는 100ms의 전압 정착 시간으로 측정하였다

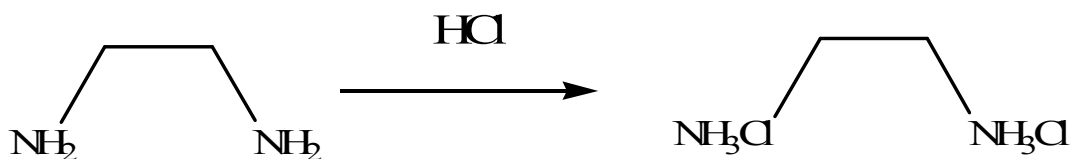
2.2. Synthesis

2.2.1 Synthesis of H-terminated Silicon nano particles



scheme 1. Scheme of H-terminated silicon nano particles

scheme 2에서 볼 수 있듯이 H-terminated silicon nanoparticle을 합성하기 위하여 필요한 ethylenediammonium dichloride을 ethylenediamine과 HCl증기를 이용하여 합성하여 얻었다. Ethylenediammonium dichloride을 얻기 위해서 THF 40 mL와 ethylenediamine이 든 플라스크를 준비한 뒤 sodium chloride를 넣은 다른 플라스크에 연결하고 sulfuric acid를 sodium chloride가 들어있는 플라스크에 상온에서 천천히 떨어뜨려 순수한 HCl 가스를 발생시키고 cannula를 이용하여 가스만 이동시킨 후 상온에서 빠르게 교반을 시켰다. 생성된 흰색 solid를 필터하고 감압 증류 하에 건조를 시켰다.



scheme 2. Scheme of Ethylenediammonium dichloride

위 과정에서 얻은 Ethylenediammonium dichloride와 Mg₂Si을 이용하여 Scheme1과 같은 수소작용기를 가진 Si-NP를 합성하였다.

Schlenk 플라스크와 환류냉각기를 연결하고 환류냉각기에 맞는 adapter를 연결한다. 테플론 테이프를 사용하여 연결부위로부터 외부 공기가 들어오지 않도록 잘 감아준다. Heating mantle 안쪽을 호일로 감싼 후 sea sand를 플라스크가 담길 만큼 깔아두고 위에서 준비된 Schlenk 플라스크를 넣어둔다. 환류냉각기의 in/out에 맞게 호스를 연결한 후 Silicon tube를 이용하여 adapter와 Schlenk line을 연결하고, heating gun과 vacuum pump를 이용하여 기구 내부를 충분히 건조시켜준다. Schlenk 플라스크 내부를 완전히 건조 시킨 후 아르곤 가스를 플라스크 내부에 채워준 뒤 Mg₂Si (0.30 g, 4 mmol, 1 equiv.)와 Ethylenediammonium dichloride (0.31 g, 2.4 mmol, 0.6 equiv.)을 첨가하고 자석교반기를 넣는다. heating gun과 vacuum pump를 이용해서 시료도 건조시켜준다. 건조과정을 끝내고 다시 아르곤 가스로 내부를 채워준다. 실린지를 이용하여 Chlorobenzene 40 mL를 첨가한다.

Heating mantle 밑에 교반기를 설치한다. Heating mantle을 교류전압 변환장치 (slidacs)에 연결하여 적정 온도까지 올려주며 교반시킨다. Heating mantle을 적정 온도까지 올라가는 동안 용액의 색깔 변화를 기록한다. 적정 온도를 유지하며, 일정 시간동안 환류냉각을 하며 가열한다. 일정 시간이 지나면 slidacs를 제거하고, 곧바로 Schlenk 플라스크를 수조에 담구어 빠른 속도로 식혀준다. 충분히 식힌 후 위층 용액만 조심스럽게 취하여 Si-NPs sample을 얻는다. 모든 합성 과정은 그 후 얻은 용액을 9000rpm으로 5분간 원심분리하고 상층용액을 얻는 과정을 5번 반복한다. 그 후 얻은 sample용액을 50um filter와 20um filter로 순서대로 필터하여 최종 sample을 얻는다.^[14]

2.3. Fabrication

2.3.1 Fabrication of Hybrid Solar Cell

유무기 복합 페로브스카이트 - 실리콘 나노입자 하이브리드 태양전지를 합성하기 위해서 MAI 와 PbI_2 를 일정비율로 DMF에 60wt%로 녹인 뒤 질소 치환된 글러브 박스 내부에서 70도에서 1시간 이상 stirring 시킨다. ITO glass를 세척제를 이용해서 잘 닦아주고 세척제가 용해된 증류수에 넣어 ultra sonication을 한다. 그 뒤 증류수로 잘 세척한 뒤 증류수를 채운 비커에 ITO glass를 넣어 ultra sonication을 한다. 그 뒤 에탄올을 비커에 채운 뒤 ITO glass를 넣어 ultra sonication을 하고 100℃ 오븐에 넣어 건조시킨다. 세척된 ITO glass를 PEDOT:PSS가 표면에 잘 코팅될 수 있도록 0.3UV에서 900초 이상 UV처리를 통해 친수성표면을 만들어 준다. PEDOT:PSS를 실린지로 취한 후 50um filter를 실린지에 결합시키고 ITO에 잘 도포시킨 뒤 40초동안 4000rpm 속도로 스프인코팅해준다. 600초 동안 상온에서 말려주고 600초동안 140℃에서 말려준다. 위와 같은 과정이 끝난 ITO glass는 질소 치환된 글러브 박스내부로 옮겨준다. 각 농도별로 뭍힌 Si-np를 실린지로 취하여 ITO glass에 도포한 뒤 60초동안 1000rpm 속도로 스프인코팅한다.

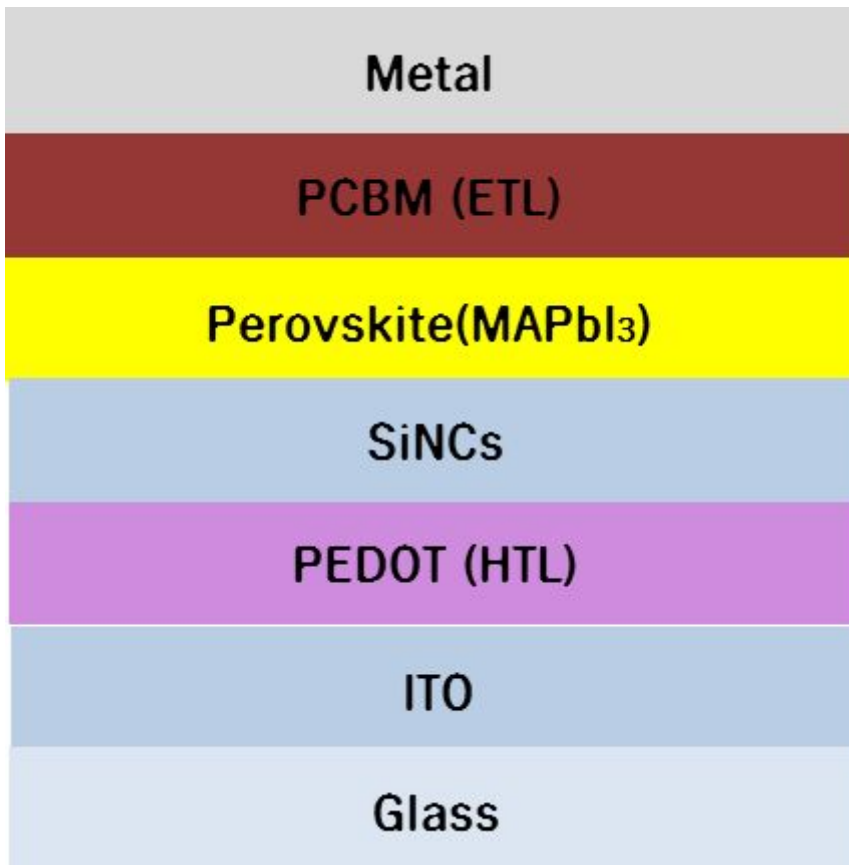


figure 3. structure of hybrid perovskite solar cell

상온에서 10분동안 말리고 80°C에서 10동안 말려준다. 그 뒤 미리 준비한 페로브스카이트 용액을 30초 동안 5000rpm으로 스펀코팅할 때 스펀코팅이 시작하고 페로브스카이트 결정이 형성될 때 DMF가 증발하며 결정형성을 방해하지 않도록 5초 뒤 클로로벤젠을 0.5ml 떨어뜨려준다. 상온에서 10분 동안 말려주고 100°C에서 10분 동안 말려준다. 마지막으로 PC61BM을 60초 동안 1000rpm으로 스펀코팅해준다. 그 뒤 알루미늄 양극을 갈아주기 위해 일정한 모양으로 코팅된 부분을 제거해준다. 진공 증착기에 넣어 알루미늄을 100nm두께로 증착한 뒤 효율을 측정한다.

3. Result

3.1. Result of silicon nano particles

3.1.1 Optical property of Silicon nano particles

실리콘 나노입자를 합성하고 난 뒤 실리콘 나노입자의 합성여부와 그 광학적 특성을 파악하기 위해서 PL과 FT-IR, UV/vis absorbance를 측정하였다. 합성된 실리콘 나노입자의 합성여부를 알아보기 위해 실리콘 나노입자의 FT-IR을 측정하였다. Figure 7과 같이 2150 cm^{-1} 은 $\nu(\text{Si-H})$ 의 신축 진동을 나타내는 것이고, 914 cm^{-1} 은 $\delta(\text{Si-H})$ 의 굽힘 진동을 나타내는 것이다. 611 cm^{-1} 은 강한 $\nu(\text{Si-H})$ 의 신축 진동을 나타내는 것이다. 이는 실리콘 나노입자가 오직 silicon과 hydrogen으로 이루어져 있다는 것을 나타낸다. 성공적으로 실리콘 나노입자를 합성해내었다. Figure 6은 합성된 실리콘나노입자의 uv/vis absorbance spectra이다. 2nm 실리콘 나노입자의 흡수파장은 285nm에서 나타나게 된다. 또한 Figure 5는 실리콘 나노입자의 PL spectra를 나타낸다. excitation 파장을 355nm로 설정하였고 420nm에서 peak를 가진다. 그 모습은 365nm 파장을 가진 UV lamp를 실리콘 나노입자에 비추어 보았을 때 발광성을 가진다는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 4가 실리콘 나노입자의 발광성을 보여주며 왼쪽은 일반 백색광 하에서의 실리콘 나노입자이며 오른쪽은 어둠에서 UV lamp를 비추었을 때이다.



Figure 4. synthesized Si-NPs(left) and synthesized Si-NPs when Irradiate the UV-lamp(365nm) (right)

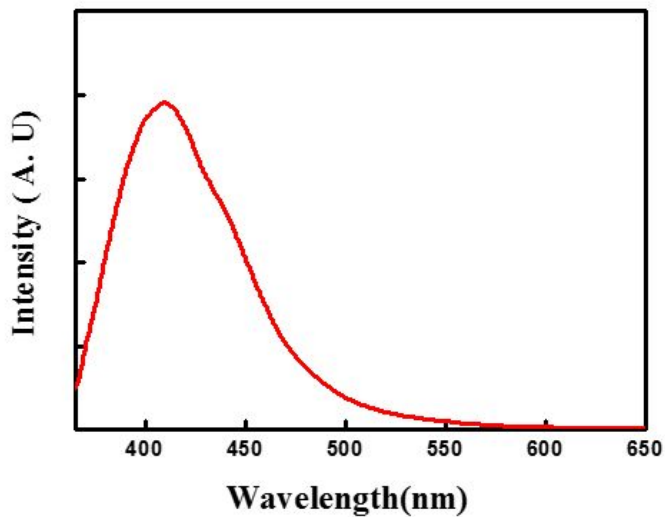


Figure 5. PL spectra of silicon

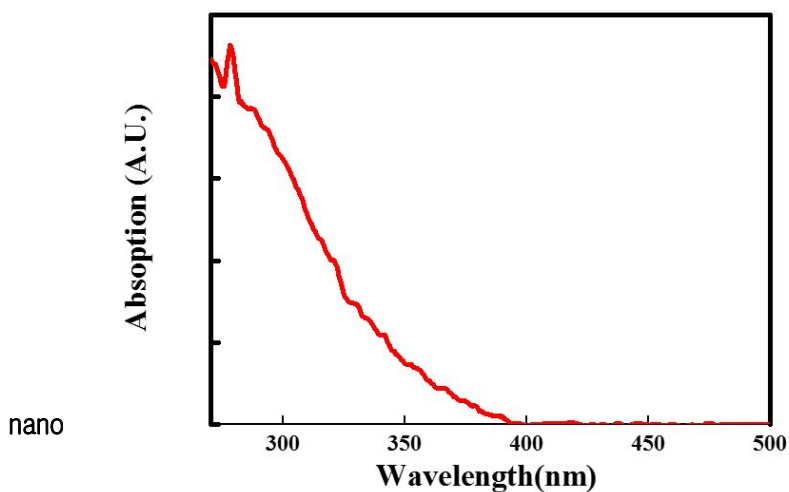


figure 6. UV-Vis absorbance of Si-NPs

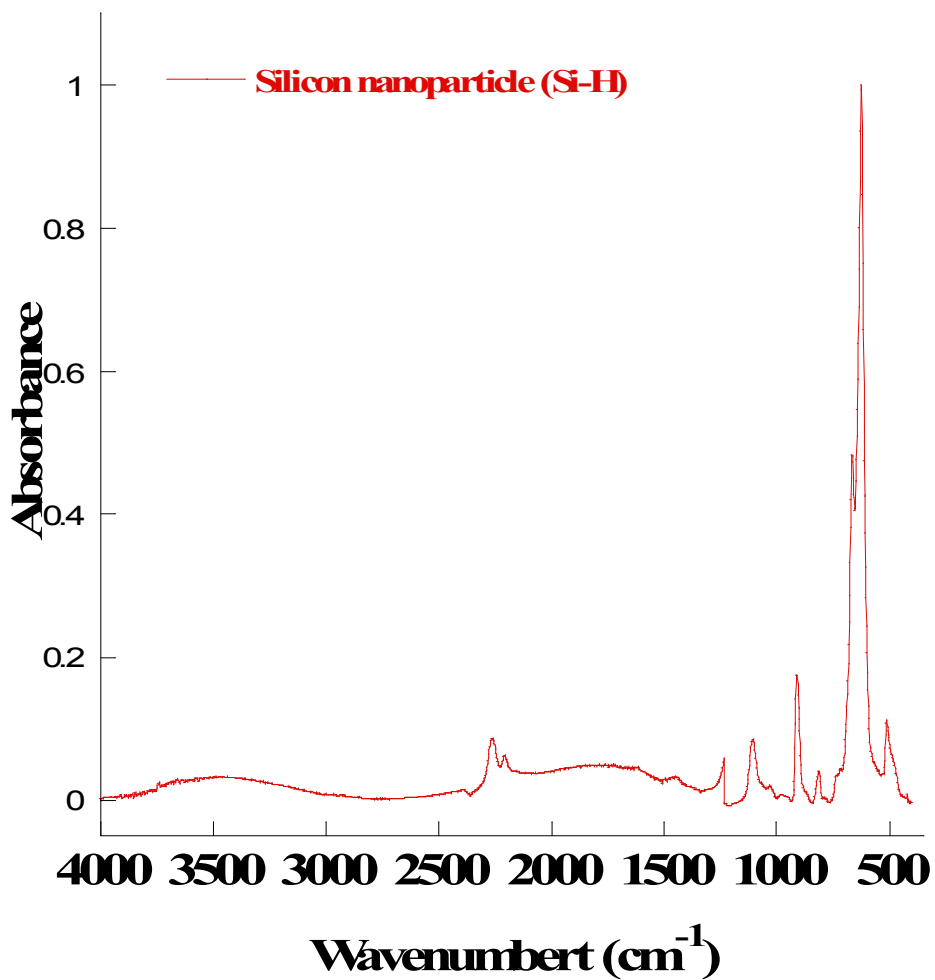


Figure 7. FT-IR spectrum of Si-NPs

3.1.2 size property of Silicon nano particles

실리콘 나노입자를 적용시킨 태양전지에 대한 연구는 다양하고 활발하게 이루어지고 있고 그 크기에 따라 태양전지 효율향상에 대한 기여도가 다르게 나타날 수 있어 HR-TEM과 DLS를 이용하여 그 크기와 평균크기를 측정하였다. 합성된 실리콘 나노입자의 크기는 1.9-2.1nm의 크기를 가지고 있다. Figure 8는 실리콘 나노입자의 HR-TEM image로 작거나 큰 입자들도 존재하지만 평균적인 크기가 2nm라는 것을 보여준다. figure?는 실리콘 나노입자의 DLS(Dynamic Light Scattering) 그래프로 주로 1.9-2.1nm의 입자가 주를 이루고 있다고 보여진다.

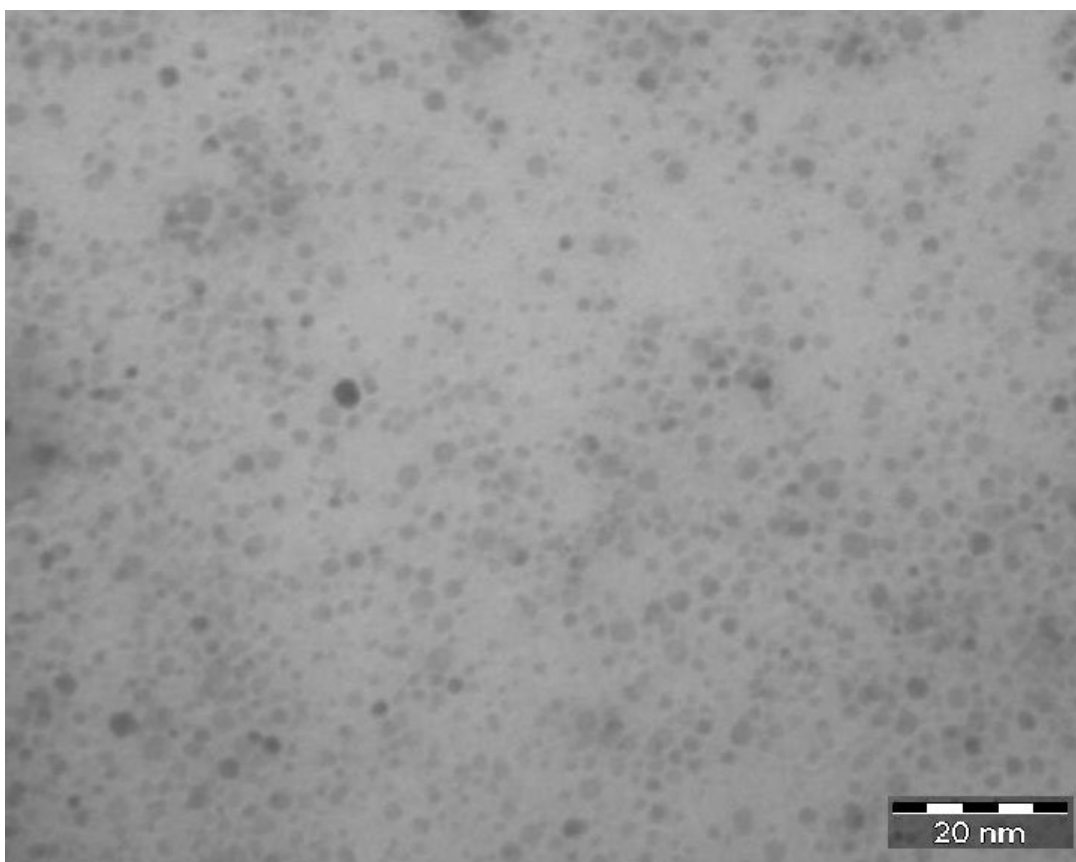


figure 8. HR-TEM image of silicon nanoparticles

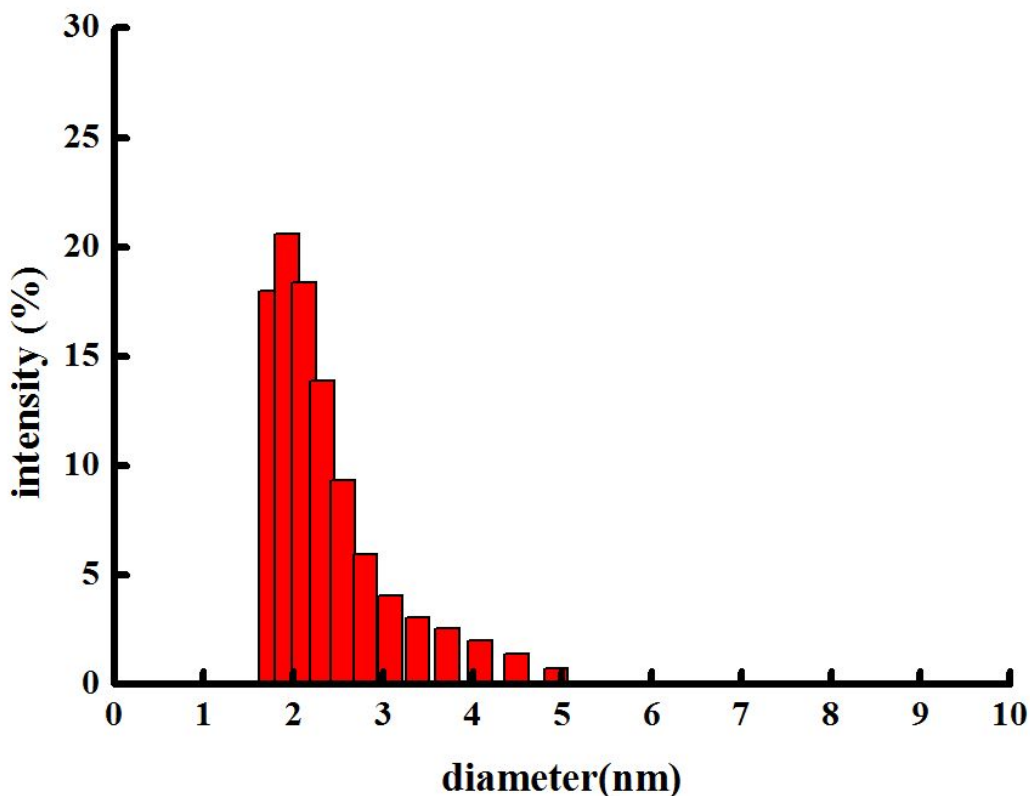


figure 9. Dynamic light scattering data of silicon nano particles

3.1.3 work function of Silicon nano particles

실리콘 나노입자를 페로브스카이트 태양전지에 흡 이동층으로 적용시키기 위해서 합성된 실리콘 나노입자의 HOMO level을 알기 위해 ultraviolet photoelectron spectra를 이용했다. figure 10은 2nm 실리콘 나노입자의 HOMO level은 5.6eV로 측정된 것을 보여준다. 이를 이용해 PEDOT:PSS와 perovskite의 HOMO level과 비교하여 HTM으로서 작용할 것인지 알 수 있게 된다. figure11은 이 실험에서 사용한 재료들의 HOMO level을 나타내었다.

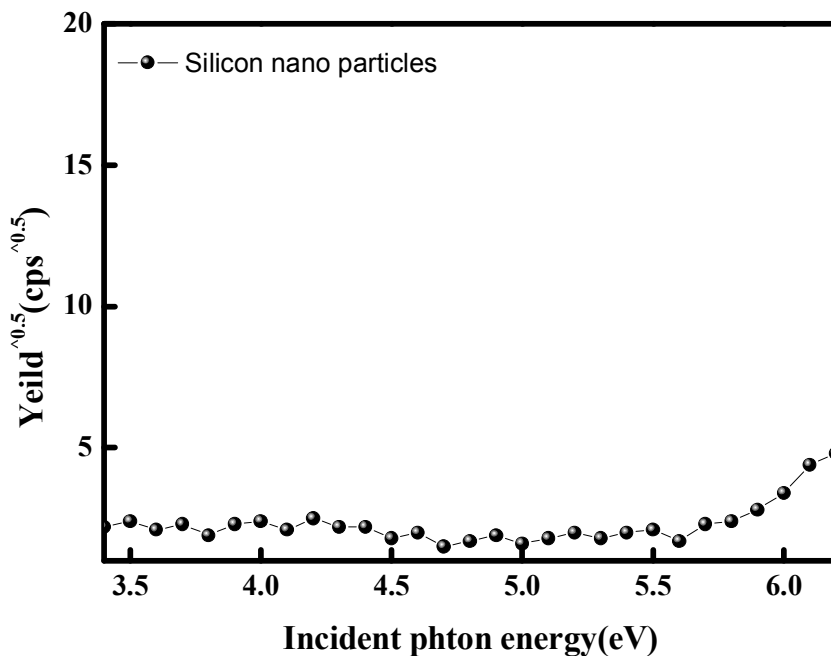


figure 10. Ultraviolet photoelectron spectra of Si NPs

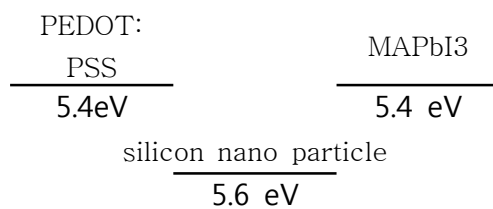


figure11. and (b) HOMO energy levels of these Si NPs, PEDOT:PSS, MAPbI3 .

3.2. Application

3.2.1 applicate to perovskite solar cell

이 실험에서 합성된 실리콘 나노입자를 HTM으로 페로브스카이트 태양전지에 적용시켰다. 실리콘 나노입자를 적용시키지 않은 셀과 실리콘 나노입자를 CB에 다양한 농도로 뭍혀 태양전지를 제작하였다. 실리콘 나노입자는 0.3mg/ml의 농도를 지녔다. 실리콘 나노입자는 각 입자끼리 뭉침을 보이기 때문에 이를 5, 25, 50, 75배로 뭍혀 분산정도에 따른 효율향상의 변화도 함께 측정했다. 각 태양전지의 J-V curves 는 AM 1.5 irradiation (100 mWcm^{-2})에서 ivium stat을 이용하여 측정하였다. 실리콘 나노입자가 적용되지 않은 태양전지에 비해 적용된 태양전지들은 J_{sc} 와 V_{oc} 가 모두 상승한 것으로 보인다. Figure 12는 태양전지 효율의 그래프를 그리고 Table 1은 각 J-V curves에 나타나는 각 factor들을 요약하여 표시해 놓은 것을 볼 수 있다. semiconducting 재료의 밴드갭과 각 광활성층과 버퍼층의 구조와 미세구조에 따라 V_{oc} 가 영향을 받게 된다. 실리콘 나노입자가 PEDOT:PSS의 상층에 도포되면서 그 구조의 사이에 들어가고 활성층인 페로브스카이트와 상호작용하며 V_{oc} 가 상승된 것으로 생각된다. 또한 페로브스카이트와 PEDOT:PSS의 상호작용을 막는 얇은 층이 아닌 점 형식으로 PEDOT:PSS의 상층에 도포되기 때문에 실리콘 나노입자가 적용되지 않은 태양전지의 장점을 막지 않는다는 장점이 있다. 엑시톤의 생성과 캐리어 이동과 운반, 필름의 구조에 따라 상승될 수 있는 J_{sc} 는 실리콘 나노입자의 HOMO level의 작용에 따라 페로브스카이트에서 발생한 홀의 이동도에 도움을 줘 실리콘 나노입자가 적용되지 않은 태양전지에 비해 J_{sc} 의 상승을 야기했다고 생각된다. 이와 같은 factor들의 향상을 꾀함으로 인해서 Power Conversion Efficiency(PCE)의 상승을 이루었다고 보여진다. 가장 큰 효율 향상을 보여준 셀은 25배로 뭍혀진 실리콘 나노입자를 적용시킨 셀이며 그 효율은 9.8%로 레퍼런스 대비 38% 상승된 값이다. J_{sc} 는 16.5 mA/cm^2 , V_{oc} 는 0.77 V , the fill factor는 0.8로 기록되었다.

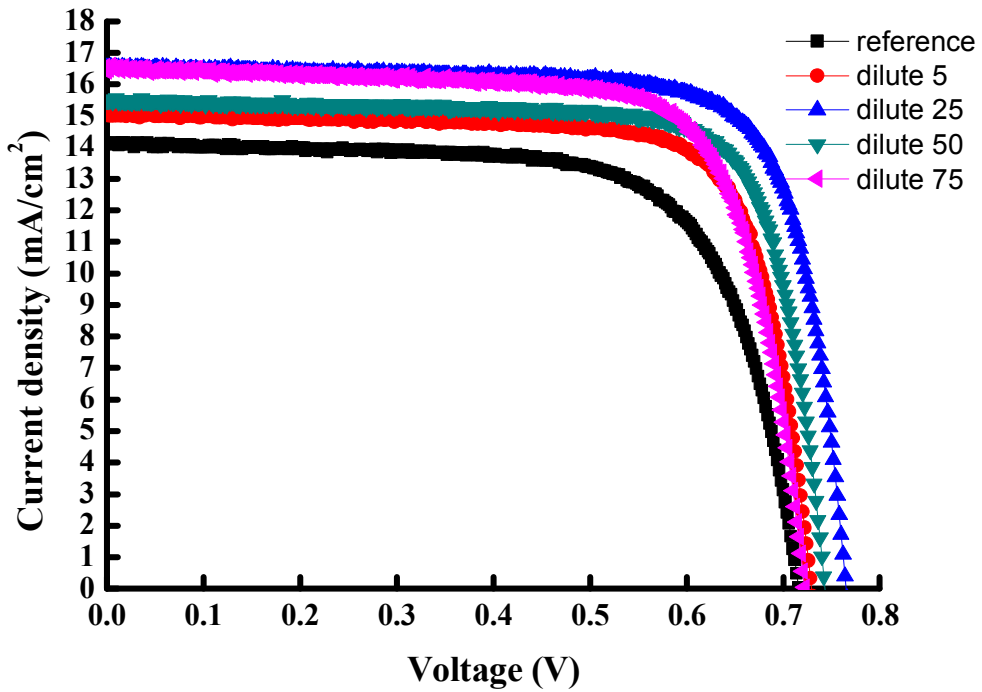


figure 12. J-V curves of hybrid perovskite solar cell at each concentration of Si-NPs

device	Si-np dilute	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (v)	Fill factor	PCE (%)
reference	none	0.72	14.1	0.70	7.12
1	5	0.73	15.1	0.76	8.4
2	25	0.77	16.5	0.77	9.77
3	50	0.75	15.5	0.77	8.95
4	75	0.72	16.4	0.74	8.84

Table 1. Jsc, Voc, Fill factor, PCE of hybrid perovskite solar at each concentration of Si-NPs

4. Conclusion

이 실험에서 합성된 Si-nps는 발광성을 가지고 있다. HR-TEM과 DLS를 이용하여 실리콘 나노입자의 크기를 측정한 결과 1.9-2.1 nm라는 것을 알 수 있었다. 또한 work function이 5.6eV가 나왔고 페로브스카이트 태양전지에 적용시켰다. 태양전지는 모두 질소 치환된 글러브박스 내부에서 작업되었다. 25배로 뭉혀진 실리콘 나노입자가 가장 높은 효율을 보였으며 그 효율은 9.8%로 7.12%인 레퍼런스 대비 38% 상승된 값이다. J_{sc} 는 16.5mA/cm², V_{oc} 는 0.77V, the fill factor는 0.8로 기록되었다. 합성된 실리콘 나노입자는 HTM으로서의 역할을 하여 페로브스카이트 태양전지의 PCE를 증가시켰다. 각기 농도별로 적용시킨 실리콘 나노입자와 나노입자의 크기가 가지는 태양전지의 효율향상의 상관관계는 실리콘 나노입자의 뭉침 정도와 농도에 따라 효율 향상에 기여하는 정도가 달라진다는 것을 알 수 있었다.

5. reference

- [1] W.Ma,C.Yang,X.Gong,K.Lee,A.J.Heeger ,Adv.Funct. Mater. 15 **2005** 1617-1622.
- [2] H.-Y.Chen,J.Hou,S.Zhang,Y.Liang,G.Yang,Y.Yang,L.Yu,
Y.Wu,G.Li,Nat.Photonics3 **2009** 649-653.
- [3] S.K. Hau,H.-L.Yip,N.S.Baek,J.Zou,K.O'Malley,A.K.-Y.Jen, Appl.
Phys.Lett.92 **2008** 253301.
- [4] M. Liu,M.B.Johnston,H.J.Snaith,Nature501 **2013** 395-398.
- [5] W.Cai,X.Gong,Y.Cao,Sol.EnergyMater.Sol.Cells94 **2010** 114-127.
- [6] I. Adawi Phys. Rev. 134, A788 **1964**
- [7] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.;
Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Nature*, **2013**, 499, 316.
- [8] Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I.;
Nat. Mater. **2014**, 13, 897.
- [9] Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature*. **2013**, 501, 395.
- [10] W. C. H. Choy (ed.), Organic Solar Cells, Green Energy and Technology,
Springer-Verlag London **2013** 17-37
- [11] Lee, J.W; Park, N.K ;Vacuum Magazin Dec **2014** 10-13
- [12] Diesinger. H, Bsiesy. A, Heino. R. *phys. stat. sol.* 197, .**2003** 561- 565
- [13] Jeng, J. Y.; Chiang, Y. F.; Lee, M. H.; Peng, S. R.; Guo, T. F.; Chen,
P.; Wen, T. C. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3727.
- [14] Cho, B.M; Lee, S.G.; Woo, H.G. Journal of Nanoscience and
Nanotechnology Vol. 13, **2013** 384-387,

감사의 글

대학원에 입학하기 전 고민하던 저의 모습이 지금도 또렷합니다. 많은 분들의 조언과 도움으로 무사히 대학원에 입학하여 제가 원하던 연구를 경험할 수 있는 좋은 기회였고 시간이었습니다. 항상 부족한 저를 잘 챙겨주시고 가르쳐주신 지도교수 손홍래 교수님 정말 감사드립니다. 학부시절부터 많은 상담과 도움주신 고문주 교수님 감사드립니다. 또한 학과 조교 업무 중 많은 가르침 주신 이범규, 류설, 이종대, 임종국, 김호중 교수님 감사합니다. 제게 태양전지에 대해서 가르쳐주시고 도움주신 이재관교수님께도 감사의 말씀 올립니다. 교수님들의 가르침과 도움을 받아 사회의 일원으로서 부족하지 않도록 행동하겠습니다. 우리 PNL 식구들 많은 조언 준 큰형 이성기형, 엄성웅형, 옆에서 많이 챙겨준 조보민형 그리고 저와 함께 제일 많이 일했던 신보미나형, 정대윤형, 김종준형 감사합니다. 많이 못 챙겨줬지만 잘해내리라 믿는 영인이도 고맙습니다. 먼저 졸업한 뒤 제 취업의 길에 큰 도움을 준 정성은, 안지훈, 김강빈, 백상수, 신동희, 신기루형, 김성웅형. 정말 도움 많이 받고 대학원적응도 형들 덕에 순조롭게 할 수 있었습니다. 옆에서 많이 도와준 고경국, 정한빈, 김한솔 에게도 감사의 말씀 드립니다. 제가 이 세상에서 제 뜻을 이룰 수 있도록 저를 믿어주고 지지해주신 박정수님, 김정자님께 제일 큰 감사인사 올리고 싶고 옆에서 항상 큰 의지와 지지와 격려를 보내준 박희영님, 곁을 지켜주시며 돌봐주신 정숙자 여사님 모두 감사합니다. 앞으로 더 큰사람이 되겠습니다. 감사합니다.

2016년 12월 박 주 천