

친환경 Pb-Free 페로브스카이트 태양전지를 위한 비스무스 기반의 무기 박막 최적화 연구

서예진, 강동원^a

청주대학교 에너지융합학과

Optimization of Bismuth-Based Inorganic Thin Films for Eco-Friend, Pb-Free Perovskite Solar Cells

Ye Jin Seo and Dong-Won Kang^a

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received December 15, 2017; Revised December 28, 2017; Accepted January 2, 2018)

Abstract: Perovskite solar cells have received increasing attention in recent years because of their outstanding power conversion efficiency (exceeding 22%). However, they typically contain toxic Pb, which is a limiting factor for industrialization. We focused on preparing Pb-free perovskite films of Ag-Bi-I trivalent compounds. Perovskite thin films with improved optical properties were obtained by applying an anti-solvent (toluene) washing technique during the spin coating of perovskites. In addition, the surface condition of the perovskite film was optimized using a multi-step thermal annealing treatment. Using the optimized process parameters, AgBi₂I₇ perovskite films with good absorption and improved planar surface topography (root mean square roughness decreased from 80 to 26 nm) were obtained. This study is expected to open up new possibilities for the development of high performance AgBi₂I₇ perovskite solar cells for applications in Pb-free energy conversion devices.

Keywords: Ag-Bi-I compounds, Perovskite, Thin film, Solar cells

1. 서론

용액 공정으로 제작된 태양전지는 저비용과 고효율을 제공하는 장점이 있다 [1-5]. 그중 납을 포함하는 lead-halide 페로브스카이트 태양전지는 20% 이상의 효율을 기록하고 있다. 하지만 납은 인체에 해로운 중금속으로 독성 문제를 야기하기 때문에 페로브스카이트 태양전지를 상용화하기에 아직 기술적으로 보완이 필요하다 [6]. 이러한 독성 문제를 해결하기 위해 대체

원소인 주석(Sn)으로 적용하였지만 Sn²⁺에서 Sn⁴⁺로의 산화가 매우 빠르게 이루어지기 때문에 안정성 이슈가 공정 전후에 나타나고 있다 [7,8].

본 연구에서는 이러한 독성 문제, 안정성 문제를 해결하고자 Pb 또는 Sn을 완전히 제외한 태양전지 개발을 목표로 하며 페로브스카이트를 개발하고자 한다. 최근에 상대적으로 낮은 Eg (1.8 eV)을 갖는 BiI₃ layer 구조가 태양전지 광 활성 물질로 이용된 바 있다. 이러한 측면에서 페로브스카이트의 구조(ABX₃, A = methylammonium (MA⁺), Cs⁺, Cu⁺, Ag⁺) 중 양이온 A site에 Cu⁺와 Ag⁺가 적용하고, B site에 Bi를 적용하여 페로브스카이트 반도체 형성 및 태양전지를 구동시킨 적은 드물다. 따라서 본 연구에서는 Ag-Bi-I 삼원 화합물로 이루어진 반도체를 합성하고 광학적 특성, 표면 특성을 최적화하기

a. Corresponding author; kangdwn@gmail.com

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

위한 공정을 진행하였다. 구체적으로, 솔벤트(solvent) 워싱 공정, multi-step 열처리 방법 등을 적용하여 반도체 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

이 실험에서 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 글라스(bare glass) 기판 또는 indium tin oxide (ITO) 기판 위에 spin-coating 방법으로 페로브스카이트를 코팅하였다. 먼저 실험에 쓰일 기판을 아세톤, 메탄올, 이소프로판올 순으로 Ultrasonic으로 각 10분씩 세정하고 오븐에 20분 건조하였다. 표면의 친수성과 세정을 위해 UV-Ozone 처리를 20분 진행 후, 글러브 박스(glove box)로 옮긴다. 페로브스카이트 전구체 용액은 $\text{AgI}:\text{BiI}_3$ 를 1:2 비로 n-부틸아민에 넣어 30분 교반시킨다. 교반 후 필터링을 통해 용해되지 못한 파우더를 걸러준 뒤, spin coater로 ITO 기판 위에 페로브스카이트 용액을 코팅한다. 이때, 각각의 다른 anti-솔벤트 물질(에테르, 톨루엔, 클로로벤젠)을 스핀 코팅 중에 떨어뜨려 박막의 형성을 제어한다. 마지막으로, 스핀 코팅이 끝난 기판을 핫 플레이트에서 열처리한다. 위 과정을 통해 제작한 페로브스카이트 박막의 구조는 그림 1에서 도식으로 나타내었다.

Perovskite 박막의 품질은 거칠기(roughness)가 낮아 표면이 고르면서도, pinhole이 없을수록 태양 전지 성능에 도움이 되는데, AgBiI_2 로 이루어진 페로브스카이트는 이러한 특성을 열처리 조건에 따라 크게 변경시킬 수 있다. 첫 번째 열처리 방법은 150°C 로 미리 가열한 핫플레이트 위에 페로브스카이트를 스핀 코팅한 박막을 올려 30분 열처리하는 single step annealing 방법과 더불어, 두 번째 방법은 페로브스카이트를 코팅한 박막을 핫플레이트에 올려놓고 실온에서부터 1분에 5°C 씩 올려 150°C 까지 도달한 뒤에 다시 150°C 에서 30분 열처리하는 multi-step annealing 방법을 시도하였다.

열처리 조건 외에도 페로브스카이트 스핀코팅 중에 용액을 기판에 로딩하는 방법에서도 차이를 두었는데, 스핀 코터 위에 ITO를 올려놓고 전구체 용액을 떨어뜨린 뒤 회전을 시작하는 Drop & Run 방법과, 회전하

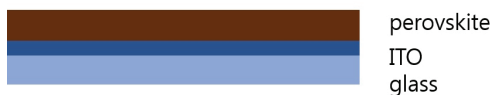


Fig. 1. Schematic of Glass/ITO/Perovskite layer structure.

고 있는 ITO 기판 위 중심에 전구체 용액을 수직으로 떨어뜨리는 dynamic 방법이 있다.

다양한 조건을 통해 만들어진 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-Visible spectrometer (Hitachi, UH4150)를 이용하여 파장대별 흡수율, 투과율을 측정하였다. AgBiI_2 로 이루어진 페로브스카이트의 기초 특성을 XRD (X-ray diffraction)를 측정하여 특성을 알아보았다. 또한 SEM으로는 확인할 수 없는 표면의 거칠기를 AFM (atomic force microscope)으로 확인하여 최적 조건을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

Bare glass에 페로브스카이트를 Drop & Run에 single step annealing로 처음 코팅하였을 때의 표면은 굉장히 거칠고 육안으로 보면 뿌옇게 보였다. 박막의 거칠기를 제어하기 위해 도입한 것이 anti-solvent를 페로브스카이트 스핀 코팅 도중 떨어뜨려 표면의 형상(morphology)을 제어하는 것이다. Anti-solvent로 클로로벤젠, 에테르, 톨루엔을 고려하여 각각 스핀코팅 중에 박막 표면에 떨어뜨려 박막을 형성하였다.

흡수도를 측정해 본 결과, 그림 2에 나타나는 것과 같이 클로로벤젠보다는 에테르가, 에테르보다는 톨루엔을 anti-solvent로 사용했을 때에 높은 흡수도를 보였고, 클로로벤젠은 페로브스카이트 전구체도 씻어내는 영향을 주어 박막이 얇아지면서 흡수도가 현저히 떨어지는 경향을 나타냈다. 흡수도 전 구간($300 \sim 800 \text{ nm}$) 파장 대역에서 톨루엔 처리를 한 박막의 흡수도가 월등히 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 톨루엔 처리를 한 페로브스카이트로 광 흡수층을 만들어 디바이스를 제

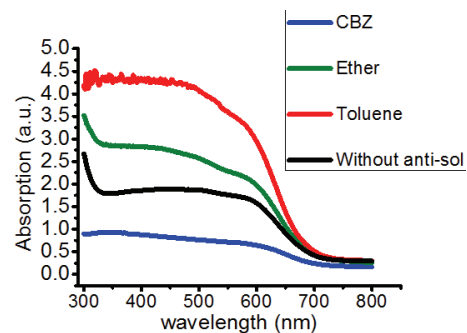


Fig. 2. Absorption spectra of perovskite films washed with chlorobenzene (CBZ), ether, toluene anti-solvents.

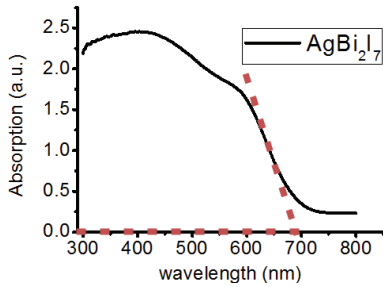


Fig. 3. Optical band gap(E_g) extraction curve through the onset wavelength of the perovskite thin film ($AgBi_2I_7$).

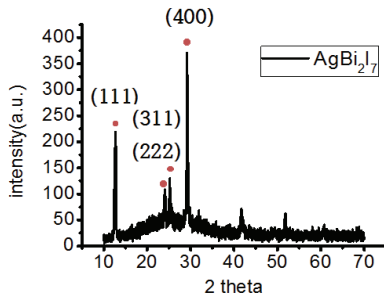


Fig. 4. XRD measurement of $AgBi_2I_7$ perovskite films.

작하였을 때, 우수한 광 흡수도를 보여 향후 태양전지로 제작 시에 광 흡수 향상에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

그림 3의 페로브스카이트 반도체 박막의 흡수도 그래프를 통해 $AgBi_2I_7$ 의 광학적 밴드갭(E_g)을 개략적으로 추출하였다. $AgBi_2I_7$ 페로브스카이트는 onset점이 690 nm이므로 E_g 값이 약 1.79 eV로 나타났다. 문헌에 보고된 1.87 eV와는 큰 차이를 보이지 않는 수준이다. 이 수준의 E_g 값은 단일 접합으로 동작하기에는 조금 높은 수준이며, 향후 좁은 밴드갭을 갖는 반도체와 맞물려 이중 접합의 적층형 태양전지를 구성하면 고효율 확보에 더 큰 도움이 될 것으로 기대한다.

$AgBi_2I_7$ 페로브스카이트 결정체의 구조를 알아보기 위해 XRD를 측정했다 (그림 4). 그 결과, 13.26° (111), 24.534° (311), 25.59° (222), 29.71° (400)로 space group $Fd3m$ 임을 확인하였다. 이는 이전 본문에서 보고한 [9] $AgBi_2I_7$ 페로브스카이트 XRD 특성과 비교하였을 때 매우 유사함을 확인하였다.

그림 5는 $AgBi_2I_7$ 페로브스카이트를 AFM으로 측정하여 얻은 표면 영상을 나타낸 것이다. 그림 5(a), (b)와 같이 anti-solvent 처리를 하지 않은 박막의 표면은 매우 거칠며 RMS (root mean square) roughness가

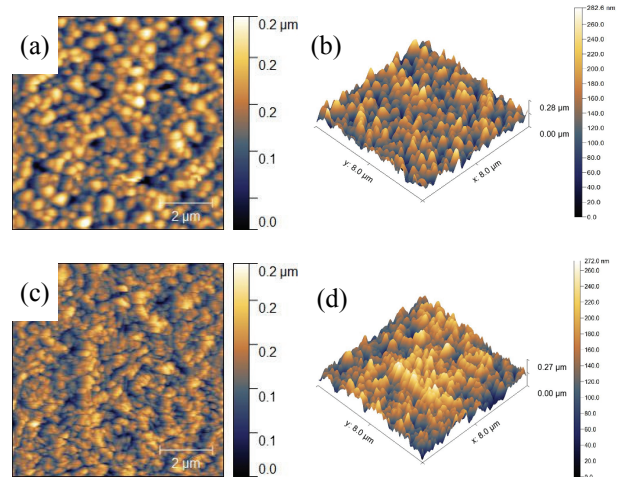


Fig. 5. AFM topography and 3D- surfaces of $AgBi_2I_7$ Perovskite films made (a, b) without anti-solvent treatment and (c, d) with toluene treatment.

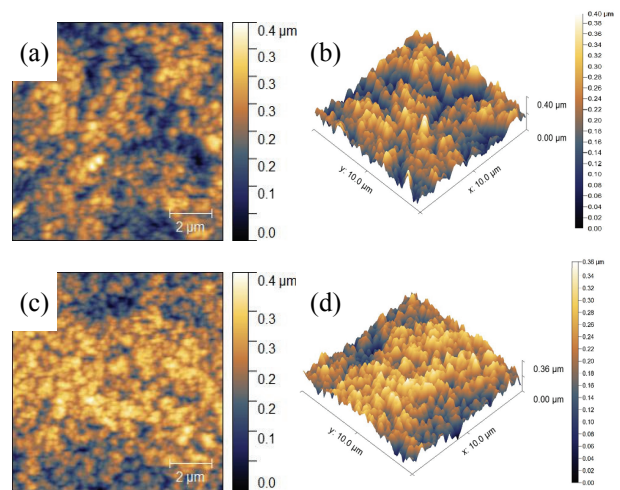


Fig. 6. AFM topography and 3D- surfaces of $AgBi_2I_7$ Perovskite films made (a, b) with single-step annealing and (c, d) multi-step annealing.

약 80 nm를 넘어서는 수준을 보였다. 반면 그림 5(c), (d)와 같이, 톨루엔 처리를 한 박막의 RMS는 약 35 nm로 기존 대비 절반 이하 수준으로 월등히 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 적절한 anti-solvent 처리를 통해 전구체의 n-부틸아민을 빠르게 제거하여 결정화 및 균일한 박막을 성장시킬 수 있는 것으로 판단된다.

그림 6은 페로브스카이트의 열처리 조건을 단일 단계(single-step annealing) 과정과 다단계(multi-step annealing)에 따라 형성하여 그 박막의 표면을 AFM

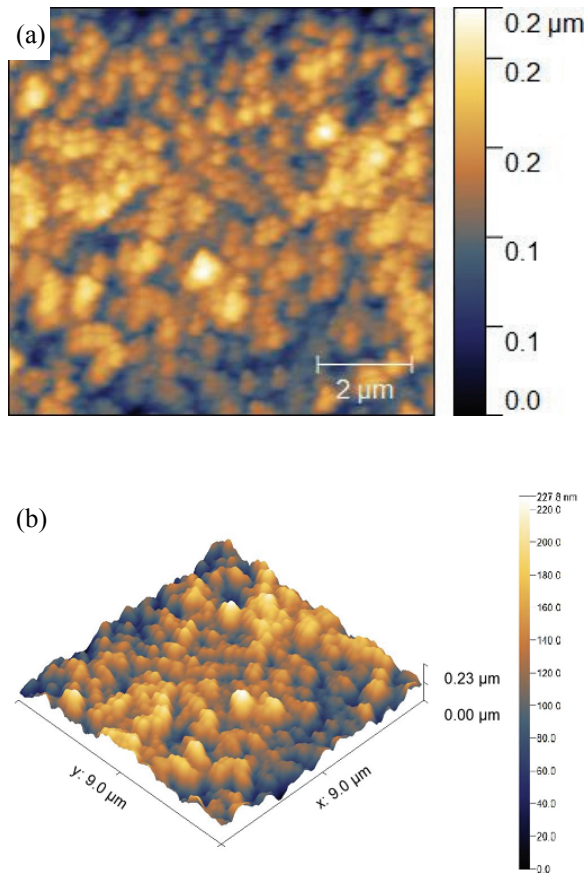


Fig. 7. AFM surface images of AgBi_2I_7 perovskite treated with the toluene washing and multi-step annealing; (a) topography and (b) 3D-surface.

으로 측정된 결과, (a)는 150°C에서 30분간 열처리를 단일 단계로 진행했을 경우, RMS roughness는 약 55 nm 수준을 보였고, (b)는 실온에서부터 1분에 5°C 씩 150°C까지 다단계로 올린 뒤 150°C에서 30분 열처리한 경우이며, RMS roughness는 약 43 nm 수준을 보였다. 그림 6의 (a), (b)를 보면 박막의 표면이 매우 거칠고, 기판을 완전히 커버하지 못하여 생긴 빈틈이나 핀홀(pin-hole)이 많이 생긴 것을 볼 수 있다. 페로브스카이트 박막에 핀홀이 있으면 박막 태양전지 제작 시에 전자와 정공이 핀홀을 통해 빠르게 재결합하게 되며 이는 소자 성능에 악영향을 끼치게 된다.

반면 그림 6(b)의 형상을 보면 결정립도는 작아지지만 핀홀이 훨씬 적게 발생하며 점점 박막의 형성이 compact해지는 것을 볼 수 있다. 150°C의 온도로 설정된 핫플레이트에 샘플을 올려 바로 열처리를 하기보다는, 상온에서 서서히 온도를 올려 박막을 형성하는

것이 페로브스카이트의 표면 제어에 도움이 되는 것을 확인하였다.

따라서 여기까지의 실험 결과를 기초로 하여, AgBi_2I_7 페로브스카이트 박막의 형성에 톨루엔 washing 처리와, 다단계 열처리 기법을 동시에 도입한 결과, 그림 7에서 보는 것같이 RMS roughness가 26 nm 수준으로 현저하게 감소된 수치 값을 얻었으며, 핀홀이 거의 없고 사이 촘촘하게 밀집된 결정립들을 확인할 수 있었다.

AgBi_2I_7 페로브스카이트 박막에 톨루엔 washing 처리 공정을 통해서 표면 제어를 해내는 기술은 지금까지 보고된 바 없으며, 본 연구에서 처음으로 얻어진 결과이다. 이 방법을 통해서 향후 친환경 Pb-free 페로브스카이트 반도체 박막 제작 측면에서 표면 형상 제어 및 높은 광 흡수 특성 달성을 위하여 무극성 솔벤트 washing 공정 및 세부적인 열처리 공정이 매우 중요함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 친환경 Pb-free 페로브스카이트 반도체 박막을 이용하여 박막 태양전지 제작에 적용할 수 있는 공정 방법에 관한 것이다. 먼저, 다양한 anti-solvent를 AgBi_2I_7 페로브스카이트 공정에 처리하여 결과적으로 톨루엔 washing을 통해 우수한 흡수도가 나타나는 결과를 확보하였다. 이 박막은 밴드갭(E_g)이 약 1.79 eV임을 알 수 있었고, XRD 측정을 하여 space group $Fd3m$ 의 기존 구조를 갖는 것을 확인하였다. 또한 AFM을 측정하여 분석해 본 결과 톨루엔 처리를 한 박막에서 표면 상태가 개선된 거칠기를 확보하였고, 열처리 공정을 다변화하여 단일 단계 열처리에 비해서 다단계 열처리를 통해 낮은 온도에서 천천히 열처리 온도를 높여 갈 경우, 표면의 거칠기가 크게 개선됨을 확인하였다. 최종적으로 상기 공정을 모두 적용한 결과 초창기 80 nm 수준의 거칠기가 약 26 nm 수준으로 크게 감소하는 결과를 얻었다. 이는 향후 고성능 친환경 Pb-free 페로브스카이트 태양전지 제작을 위한 기초 기술이 될 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>]
- [2] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1038/26936>]
- [3] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E.J.D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **4**, 138 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1299>]
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>]
- [5] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12340>]
- [6] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, *Nat. Mater.*, **15**, 247 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4572>]
- [7] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A. A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3061 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4EE01076K>]
- [8] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R.P.H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics*, **8**, 489 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>]
- [9] Y. Kim, Z. Yang, A. Jain, O. Voznyy, G. H. Kim, M. Liu, L. N. Quan, F.P.G. de Arquer, R. Comin, J. Z. Fan, and E. H. Sargent, *Angew. Chem.*, **55**, 9586 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201603608>]