

고효율 페로브스카이트 태양전지에서의 무기 홀 전도체 CuSCN 용매 효과

정민수^{1,2} , 석상일¹ 

¹ 울산과학기술원 에너지및화학공학부

² 동의대학교 화학환경공학부

Impact of CuSCN Deposition Solvents on Highly Efficient Perovskite Solar Cells

Minsu Jung^{1,2} and Sang Il Seok¹

¹ School of Energy & Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

² School of Chemical & Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received October 22, 2019; Revised October 29, 2019; Accepted October 29, 2019)

Abstract: Inorganic-organic hybrid perovskite solar cells have demonstrated a significant achievement by reaching a certified power conversion efficiency of 25.2% in 2019 as compared to that of 3.8% in 2009. However, organic hole conductors such as PTAA and spiro-OMeTAD are known to be expensive and unstable when they are exposed to operational conditions. In this study, the inorganic hole conductor CuSCN was used to overcome such concerns. The influence of dipropyl sulfide (DPS) and diethyl sulfide (DES) as CuSCN deposition solvents on the underlying perovskite active layer was investigated. DES solvent was observed to be advantageous in terms of CuSCN solubility and mild for the perovskite layer, thereby resulting in a power conversion efficiency of 16.9%.

Keywords: Solar cells, Perovskites, Inorganic hole conductor, CuSCN, Solvent

1. 서 론

무-유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 2009년 광전변환효율 3.8% [1]를 보고한 이래 2019년 미국 국립 신재생에너지 연구소에서 인증된 최고 효율 25.2% [2]까지 괄목할 만한 성장을 이루어왔다. 이 공인인증효율은 현재 박막 태양전지 시장에서 판매되고 있는 CdTe나 CIGS 태양전지 효율을 뛰어넘는 놀라운 성과이다. 하지만, 무-유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 지난

10년간 급격한 효율 상승에도 불구하고 열, 빛, 수분, 산소와 같은 주변 환경에 노출 시 태양전지 소자의 취약한 불안정성이 이슈가 되어 왔다. 페로브스카이트 태양전지를 연구하는 대부분의 연구자들은 높은 광전변환효율 확보를 위해 PTAA 또는 spiro-OMeTAD와 같은 유기 홀 전도체를 사용하고 있지만, 필수로 사용되는 첨가물인 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)와 TBP (4-tert-butylpyridine)들이 소자의 불안정성을 야기하는 원인 중 하나로 인식되고 있다. 예를 들면, LiTFSI는 강한 흡습성으로 페로브스카이트층의 열화를 촉진하며, TBP는 천천히 증발하면서 페로브스카이트와 반응하여 열화를 촉진한다 [3]. 이처럼 태양전지 소자의 불안정성을 해결하기 위하여 무기 홀 전도체인 CuI [4,5], CuSCN [6-9], NiO_x [10] 등을 이용하여 유기 홀 전도체를 대체하는 연구가 진행되어 왔다.

✉ Minsu Jung; mjung@deu.ac.kr
 Sang Il Seok; seoksi@unist.ac.kr

Copyright ©2020 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.

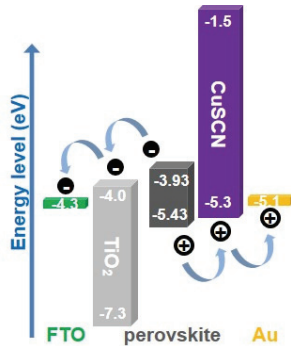


Fig. 1. Energy level diagram for CuSCN (inorganic hole conductor)-based perovskite solar cells.

하지만 NiO_x 는 결정성을 부여하기 위해 200도 이상에서 열처리를 해야 하기 때문에 열처리 도중 아래층에 도포되어 있는 페로브스카이트 소재의 열분해가 일어나는 정구조의 태양전지에는 적합하지 않다. 이에 반해, 저온 용액 공정이 가능한 CuSCN은 유기 홀 전도체인 spiro-OMeTAD ($4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)에 비해 높은 홀 이동도($0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 가지고 있으며, 전하 이동이 용이한 에너지 레벨(그림 1)을 가지고 있다. 하지만, 기존 보고된 대부분의 연구들에서 CuSCN의 용액 공정을 위해 dipropyl sulfide (DPS)를 사용하였고, 최근에는 diethyl sulfide (DES) 용매가 사용되어 왔다 [11]. 하지만 DPS와 DES 용매가 CuSCN이나 페로브스카이트층에 미치는 영향에 대한 연구는 간과되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 CuSCN을 도포하는 데 사용되는 DPS, DES 용매가 CuSCN, 페로브스카이트 소재와 이를 이용한 태양전지 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 페로브스카이트 태양전지 소자 제작

치밀한 TiO_2 층을 도포하기 위해 에탄올에 희석된 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 용액을 450°C 에서 열처리되고 있는 FTO 유리 기판 위에 도포한다. 상온으로 온도를 떨어뜨린 후 평균 입자 크기가 50 nm인 TiO_2 페이스트를 유리 기판 위에 스핀 코팅 공정(50초 동안 1,500 rpm)으로 도포한다. 그 후 코팅된 TiO_2 층에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 500°C 에서 1시간 동안 열처리를 진행한다. 페로브스카이트 광활성층을 코팅하기 위해 4:1 부피비율로 혼합

되어 있는 DMF와 DMSO 용매에 1.26 M FAPbI_3 , 0.125 M MAPbBr_3 와 7.5 mol%의 PbI_2 를 녹인 용액을 상온에서 약 30분간 교반시킨 후 메조포러스 TiO_2 층이 도포된 FTO 유리 기판 위에 15초간 1,000 rpm 후 5,000 rpm으로 스핀 공정 조건으로 코팅한다. 마지막 5,000 rpm으로 10초가 지날 때 solvent engineering을 위해 안티용매인 diethyl ether를 기판 위에 떨어뜨린다. 곧바로 스핀을 멈추고 광활성층인 페로브스카이트 박막의 결정화를 위해 150°C 에서 10분간 열처리를 진행한다. 다음 공정으로 무기 홀 전도체인 CuSCN (copper (I) thiocyanate, 99%, Sigma Aldrich)을 DPS와 DES 용매에 각각 녹인 용액을 기판 위에 떨어뜨린 후 30초간 3,000 rpm 조건으로 코팅한다. 그 후 50°C 에서 10분 동안 열처리를 진행하고 열증착장비를 이용하여 금 전극을 도포하는 것으로 페로브스카이트 태양전지 소자가 제작된다. CuSCN 무기 홀 전도체를 적용한 페로브스카이트 태양전지는 FTO/bl(blocking)- TiO_2 /mp(mesoporous)- TiO_2 /perovskite/CuSCN/Au의 구조로 되어 있다.

2.2 특성 분석

DPS와 DES 용매에서의 CuSCN의 용해도를 정량 분석하기 위해서 Varian사의 700-ES 유도결합 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)를 이용하였다. 페로브스카이트 광활성층의 표면 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진은 Tescan사의 Mira 3 LMU FEG를 이용하여 측정하였다. DPS와 DES 용매를 각각 적하한 후 페로브스카이트 박막의 결정 구조는 Rigaku사의 Smartlab X-선 회절 분석(X-ray diffraction)기를 사용하여 분석하였다. 각각의 DPS와 DES에 녹인 CuSCN 용액을 코팅하여 제조한 페로브스카이트 태양전지의 전기적 특성을 나타내는 전류밀도-전압 곡선은 450 W Xenon 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템을 사용하여 측정하고 Keithley 2420 source meter를 이용하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

무기 홀 전도체 CuSCN 기반 페로브스카이트 태양전지의 에너지 레벨 모식도는 그림 1에서 보여준다.

그림 2(a), (b)는 DPS와 DES를 각각 사용하여 농도별 CuSCN를 상온에서 교반한 후의 용해도를 시각적으로 보여주는 용액 사진이다. DPS 용매에 첨가된 CuSCN 용액은 상온에서 12시간 동안 교반한 후에도 뿌연 색깔을 띠고 있다. 이는 DPS 용매에서 CuSCN 용해도가 현저히 낮다는 것을 의미한다. 반면, CuSCN 공정 용매로 DES를 사용할 경우, 30분 동안 교반하여도 사용된 모든 농도 범위의 용액들이 맑은 것을 알 수 있는데, 이는 CuSCN이 DES 용매에 잘 녹는다는 것을 의미한다.

DPS와 DES 용매에서의 CuSCN 용해도를 정량 분석하기 위해서 유도결합 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)를 이용하였다. 그림 2(c)는 각 용매에서 녹은 CuSCN의 구리 농도를 나타낸 것이다. DPS 용매를 사용한 경우, CuSCN의 농도가 12 mg/mL가 될 때까지 그에 비례하여 CuSCN에서 녹은 구리가 검출되지만, 그 이

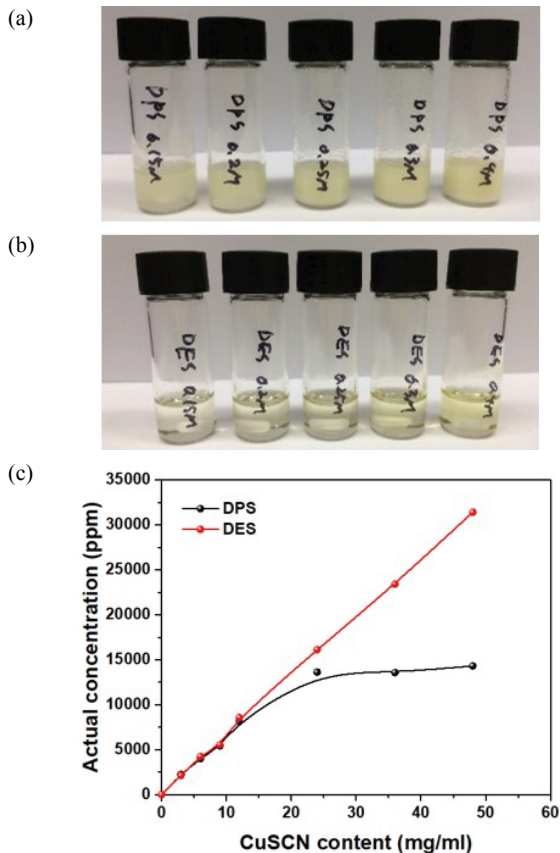


Fig. 2. Photographs of the vials containing CuSCN solution in (a) dipropyl sulfide (DPS) and (b) diethyl sulfide (DES). (c) Cu ion concentration in CuSCN solution by ICP-OES analysis.

상의 농도(12 mg/mL)에서는 검출되는 구리의 양이 포화되어 CuSCN의 농도가 48 mg/ml일 때는 용해된 구리 이온의 농도는 약 14,000 ppm으로 확인하였다. 반면, DES 용매에서는 사용된 CuSCN의 모든 농도 범위에 비례해서 구리의 양이 검출되었는데(48 mg/ml일 때, 약 31,000 ppm), 이는 DES 용매하에서 CuSCN 용해도가 우수하다는 것을 말해주고 있다.

용매에 따른 CuSCN의 용해도 특성뿐만 아니라 저온 용액 스핀 코팅 공정으로 무기 홀 전도체인 CuSCN을 페로브스카이트층 위에 도포해야 하기 때문에, 순수한 각각의 DPS와 DES 용매 자체가 스핀 코팅 공정 동안 페로브스카이트층이 손상되는지도 확인하였다. 그림 3(a)는 CuSCN 스핀 코팅 공정과 같은 조건으로 순수한 DPS 용매를 페로브스카이트층 위에 적하한 후 페로브스카이트층의 표면 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. DPS 용매를 떨어뜨린 페로브스카이트 표면에는 다소 밝고 뒤틀린 입자(빨간 실선 표시)가 확인된 반면 DES 용매를 떨어뜨린 전후 페로브스카이트 표면(그림 3(b))의 변화는 확인되지 않았다.

표면의 변화뿐만 아니라, 순수한 각각의 DPS와 DES 용매를 페로브스카이트층 위에 적하한 후 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 페로브스카이트 결정 특성의 변화를 확인해 보았다. 그림 4(b), (c)에서 보는 바와 같이 DES 용매 적하 전후 페로브스카이트의 결정 구조는 변화하지 않은 반면, 그림 4(a)에서는 DPS 용매 적하 후에는 약 7.8° 부근에서 새로운 XRD 피크가 확인된다. 이것은 페로브스카이트-용매 중간체에 기인하는 것으로 보고 있다 [12]. 지금까

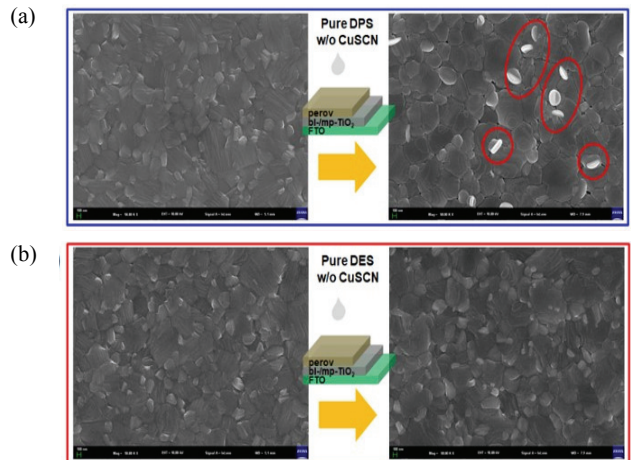


Fig. 3. Top-view SEM images of perovskite films before and after (a) DPS and (b) DES exposure as a CuSCN deposition solvent.

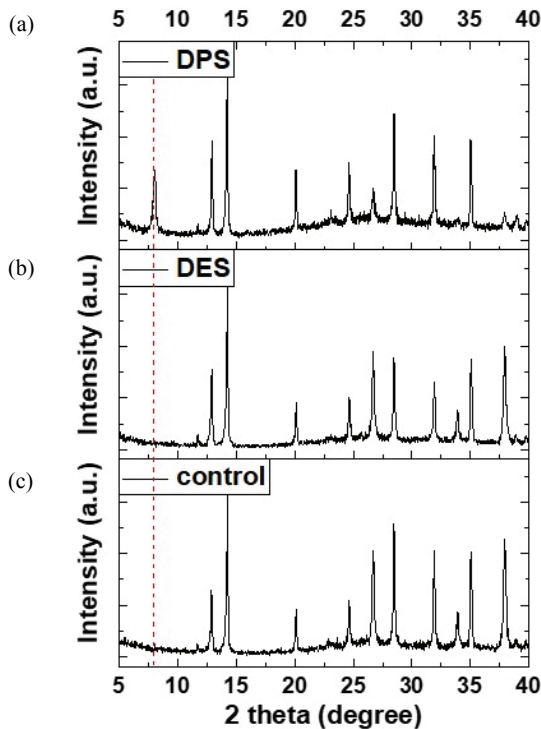


Fig. 4. XRD patterns for perovskite films after (a) dipropyl sulfide (DPS) and (b) diethyl sulfide (DES) exposure as a CuSCN deposition solvent. (c) Perovskite film is included as a control.

지 교반 전후 용액 사진, CuSCN 농도별 ICP 결과를 바탕으로 용매별 용해도 특성 변화와 표면 주사현미경 사진과 X-선 회절 분석법으로 페로브스카이트층의 손상 여부를 확인한 결과, DPS 용매는 CuSCN의 낮은 용해 특성을 보이며 스핀 코팅 공정 시 페로브스카이트층의 표면 손상과 페로브스카이트-용매 중간체가 존재하는 반면, DES 용매를 사용할 경우에는 우수한 용해도 특성을 보이면서 페로브스카이트 표면 손상과 결정 구조 변화가 확인되지 않았다. 이러한 특성 분석 결과를 바탕으로 CuSCN 무기 홀 전도체(12 mg/mL)를 DPS와 DES 용매별로 적용하여 태양전지 소자를 제작하여 광전기적 특성을 조사하였다. 그림 5(a)의 측면 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 보는 바와 같이 대부분의 연구자들이 사용하는 DPS 용매와 본 연구에서 사용하는 DES 용매로 CuSCN을 용해하여 각각 제조한 태양전지 소자의 효율을 비교하였다 [그림 5(b)]. DES 용매에 녹인 CuSCN 기반 태양전지 소자의 평균 효율이 15.5%로 DPS 용매(평균 11.3%)보다 월등히 높게 측정되었다. DPS 용매를 사용한 경우의 효율 저

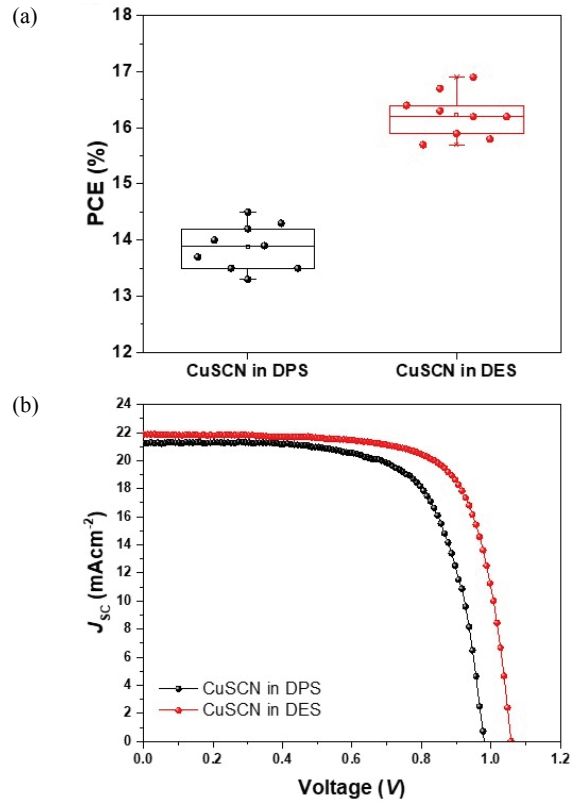


Fig. 5. Histograms with normal distribution of photovoltaic efficiency from perovskite solar cells with CuSCN in dipropyl sulfide (DPS) and diethyl sulfide (DES) as a CuSCN deposition solvent. (b) J - V characteristics of the corresponding devices.

Table 1. Photovoltaic parameters of the best performing perovskite solar cells based on inorganic hole conductor, CuSCN dissolved into dipropyl sulfide (DPS) and diethyl sulfide (DES) as a deposition solvent.

Solvent	V_{OC} (V)	J_{SC} (mAcm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Dipropyl sulfide	0.976	21.23	69.96	14.5
Diethyl sulfide	1.057	21.90	72.90	16.9

하는 DPS 용매에 의한 페로브스카이트층의 표면과 내부 결정 구조의 손상에 기인한 것으로 볼 수 있다.

표 1에서 나타난 것은 DPS와 DES 용매를 각각 사용하여 제작한 태양전지 소자의 최고효율을 나타낸 성능 지수로 DES 용매를 사용하면 개방전압(open-circuit voltage, V_{OC})이 0.976 V에서 1.057 V로, 단락 전류(short current density, J_{SC})는 21.23 mAcm⁻²에서 21.90 mAcm⁻²로, 충전율(fill factor, FF)은 69.96%에서 72.90%로 최고 광전변환효율은 14.5%에서 16.9%로 향상되었다.

4. 결론

본 연구에서는 유기 흡 전도체를 대체하기 위한 무기 흡 전도체 CuSCN을 도포하는 데 사용되는 DPS와 DES 용매가 페로브스카이트 소재와 이를 이용한 태양 전지 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 대부분의 연구자들이 사용하는 DPS 용매는 CuSCN의 용해도가 굉장히 낮았을 뿐만 아니라, 아래층에 도포되어 있는 페로브스카이트층의 표면 및 결정 구조를 변하게 하는 반면, DES 용매를 사용하면 그러한 문제점이 발견되지 않아 DPS 용매를 사용하여 제작한 소자보다 월등히 높은 16.9%의 광전변환효율을 측정하였다. 본 연구 결과가 대면적 페로브스카이트 태양전지에 적용된다면 상용화가 되는 시점을 더욱 앞당길 수 있을 것이라고 기대된다.

ORCID

Minsu Jung
Sang Il Seok

<https://orcid.org/0000-0001-8594-6644>
<https://orcid.org/0000-0001-9976-6628>

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2016R1A6A3A11930303).

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] NREL, *Best Research-cell Efficiency Chart*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html#conference> (2019).
- [3] Y. Yue, N. T. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, and L. Han, *Adv. Mater.*, **28**, 10738 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201602822>]
- [4] J. A. Christians, R.C.M. Fung, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 758 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja411014k>]
- [5] G. A. Sepalage, S. Meyer, A. Pascoe, A. D. Scully, F. Huang, U. Bach, Y. B. Cheng, and L. Spiccia, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 5650 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502541>]
- [6] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nat. Commun.*, **5**, 3834 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms4834>]
- [7] J. W. Jung, C. C. Chueh, and A.K.Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500486 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500486>]
- [8] M. Jung, Y. C. Kim, N. J. Jeon, W. S. Yang, J. Seo, J. H. Noh, and S. I. Seok, *Chem. Sus. Chem.*, **9**, 2592 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201600957>]
- [9] I. S. Yang, M. R. Sohn, S. D. Sung, Y. J. Kim, Y. J. Yoo, J. Kim, and W. I. Lee, *Nano Energy*, **32**, 414 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.059>]
- [10] J. H. Kim, P. W. Liang, S. T. Williams, N. Cho, C. C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, and A.K.Y. Jen, *Adv. Mater.*, **27**, 695 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201404189>]
- [11] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **358**, 768 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aam5655>]
- [12] G. A. Sepalage, S. Meyer, A. R. Pascoe, A. D. Scully, U. Bach, Y. B. Cheng, and L. Spiccia, *Nano Energy*, **32**, 310 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.043>]