Current Photovoltaic Research 9(2) 23-30 (2021)
DOI:https://doi.org/10.21218/CPR.2021.9.2.023
pISSN 2288-3274
eISSN 2508-125X

수분에 의한 페로브스카이트 박막의 분해 및 δ-phase 결정 형성을 억제하기 위한 표면 처리 기술

손경난[1,2] · Syed Dildar Haider Naqvi[2,3] · 정인영[2] · 안세진[2,3]* · 장효식[1]*
[1]신에너지소재전공, 에너지과학기술대학원, 충남대학교, 대전광역시, 35015
[2]태양광연구단, 재생에너지연구소, 한국에너지기술연구원, 대전광역시, 34129
[3]재생에너지공학과, 과학기술연합대학원대학교(UST), 대전광역시, 34113

Surface Treatment to Inhibit Water-induced Decomposition and δ-phase Formation of Perovskite Thin Films

Kyung Nan Son[1,2] · Syed Dildar Haider Naqvi[2,3] · In Young Jeong[2] · SeJin Ahn[2,3]* · Hyo Sik Chang[1]*
[1]Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 35015, Korea
[2]Photovoltaics Research Department, Renewable Energy Institute, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea
[3]Department of Renewable Energy Engineering, Korea University of Science and Technology (UST), Daejeon, Korea

Received March 9, 2021; Revised April 15, 2021; Accepted May 10, 2021

ABSTRACT: Perovskite solar cells (PSCs) are currently attracting attention as a promising source of photovoltaic power generation for their rapid increase in efficiency within a short research period. However, the 2-step deposition method, which has been considered as a proper film fabrication route in commercialization point of view of PSC, requires a complicated control of environment to achieve high efficiency because each step of the process are affected by humidity in different manner. It is clearly a large hurdle for this technic to be transferred to industrialization. In this study, we developed a simple surface treatment by which high quality perovskite films can be fabricated through 2-step deposition method in a relatively wide humidity range without complicated humidity control at each step.

Key words: Perovskite Solar Cell (PSC), 2-step deposition method, N-I-P structure, Humidity, Surface treatment, IPA

Nomenclature

RH : relative humidity, %
wt% : weight percent, %

Subscript

PSC : perovskite solar cell
MA : methylammonium
FA : formamidinium
DMF : dimethylformamide
IPA : isopropyl alcohol, 2-propanol
V_{OC} : open circuit voltage
FF : Fill Factor

*Corresponding author: hschang@cnu.ac.kr; swisstel@kier.re.kr

1. 서 론

유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지(Organic-Inorganic hybrid perovskite solar cell, 이하 PSC) 는 용액 공정으로 인한 저렴한 비용과 짧은 연구 기간 동안 보여준 가파른 효율 상승으로 인해 유망한 차세대 태양전지 후보로 각광받고 있다.

2009년, RMX_3 (R = Methylammonium, MA 또는 Formamidinium, FA, M = Pb 또는 Sn, X = Cl, Br, I 또는 mixed halide) 페로브스카이트 구조를 가지는 유기 금속 할로겐화물을 핵심 재료로 한 PSC가 도입되었고 $MAPbI_3$ 구조로 최고 효율 3~4%를 기록하였다. 이로부터 혼합 양이온과 혼합 음이온 조합의 활용 등 발전을 거듭하여 2019년 25.5%라는 높은 효율을 보고하였다[1].

PSC의 핵심층인 페로브스카이트 박막 제조 방법에는 1-step 코팅 방법과 2-step 코팅 방법이 있다. 1-step 코팅 방법은 단일 페로브스카이트 전구체 용액을 사용하여 코팅하는 방법이고

© 2021 by Korea Photovoltaic Society
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.

2-step 코팅 방법은 PbI_2를 먼저 코팅하여 hexagonal PbI_2 층을 형성한 후 MAI, FAI 또는 혼합 양이온 및 음이온 조성의 용액을 PbI_2 층 위에 코팅하여 반응시켜서 페로브스카이트 층을 형성하는 방법이다(Fig. 1).

두 가지 방법 중 2-step 코팅 방법은 Anti-solvent가 필요 없어 공정 재현성 확보 측면에서 유리함과 동시에, PbI_2와 FAI 또는 MAI 소스를 이용한 진공증발(evaporation) 공정 등이 가능하므로 상업화와 대면적 제조 방법에 적합하다.

페로브스카이트 박막의 특성은 PbI_2 박막의 균일성 및 결정성, FAI 또는 MAI 용액의 농도와 코팅 조건 및 이에 따른 페로브스카이트 박막의 결정성, 이차 상 유무 등 매우 다양한 요소들에 의해 결정된다. 일반적으로는 실험자가 제어하는 공정 변수에 의해 이러한 특성이 결정되지만, 실험실 환경에 의해서도 큰 영향을 받는데 대표적인 것이 상대 습도이다. 특히 페로브스카이트는 각 공정 단계에서의 습도 조건이 박막의 특성 및 소자 효율에 큰 영향을 미치기 때문에, 다양한 습도 범위에서 H_2O의 영향이 연구되어 왔다.

향후 2-Step 방식의 상용화를 고려할 때, 넓은 범위의 습도 조건에서 고효율 PSC 제조가 가능하도록 공정 조건을 최적하는 것이 필수적인데, 이를 위해서는 각 공정 단계가 습도에 어떠한 영향을 받는지 이해할 필요가 있다. 각 공정 요소별로 습도에 영향을 받는 원인과 형태를 다음 절에 자세히 설명하였다. 또한 습도 변화가 박막 특성에 미치는 영향을 최소화하려는 기존 연구도 소개하였다. 그러나 기존 보고들은 공정의 복잡성을 더욱 증가시키는 방향이 대부분이었고 효율 또한 20%가 넘는 고효율을 보고한 경우가 매우 드물었다. 따라서, 보다 단순한 방법을 통해 상대적으로 넓은 습도 범위에서 전 공정을 수행할 수 있고 소자 효율 측면에서도 고효율 달성이 가능하다면 PSC의 산업화에 더욱 도움이 될 것이다.

본 연구에서는 H_2O가 PbI_2 필름 표면 보다는 FAI 코팅 이후 표면과의 반응성이 더 높다는 기존 연구[2]에 착안하여 FAI 용액 코팅 직후의 간단한 표면 처리를 제안하였다. 이를 통해 좁은 습도 범위(< 25%RH)에서만 고효율(>19%) 달성이 가능하던 2-step 공정을 더 넓은 습도 범위(20~40%RH)에서도 활용가능도록(효율 > 20%) 개선하는데 성공하였다.

2. H_2O가 페로브스카이트 박막 형성에 미치는 영향

2-step 코팅 방법에 의해 제조하는 페로브스카이트 박막은 습도 환경에 민감하다는 단점이 있다. 2-step 코팅 방법에서는 각 공정 별로 아주 세밀하게 제어된 환경에서만 고효율 소자 제작이 가능하다. 2-step 코팅 방법에서의 공정 단계는 크게 PbI_2 층 형성, FAI 코팅, 어닐링 공정으로 나눌 수 있다. 이 세 가지 공정이 다양한 습도 환경(매우 건조한 환경, 습도가 높은 환경, 적절한 습도 환경)에 각각 다른 방식으로 민감하게 영향을 받는다.

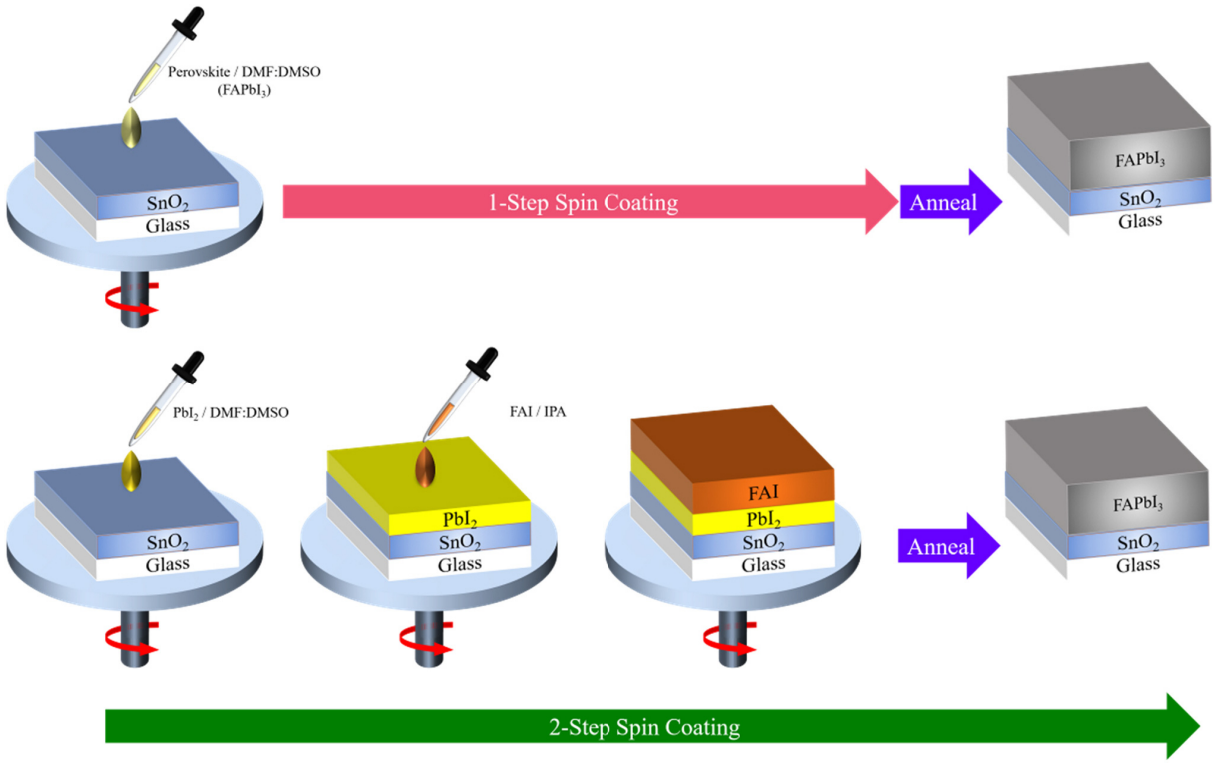

Fig. 1. Schematic diagram of perovskite solar cell fabrication method

2.1 PbI_2

2.1.1 습도가 높은 환경(〉30%RH)

PbI_2 용액을 제조할 때 사용되는 일반적인 용매인 DMF는 물과 쉽게 혼합된다. 따라서 PbI_2 용액은 높은 습도 환경에서 많은 양의 물을 흡수하게 된다.

물은 DMF (0.386)보다 훨씬 높은 상대 극성(1.000)을 가지므로 공기 중의 H_2O가 용액 상에 섞이게 되면 DMF에서 PbI_2의 용해도가 감소하여 제어되지 않은 PbI_2 침전이 발생한다. 따라서, 습한 공기 분위기에서 제조된 PbI_2 필름은 일반적으로 pinhole이 생겨 거칠고, 이에 따라 최종 페로브스카이트 박막도 거친 형상을 갖게 된다.

30%RH 이상의 상대습도 분위기에서는 PbI_2 / DMF 용액 중 H_2O의 함량이 3 wt% 이상이 될 수 있는데, 이 경우 거친 PbI_2 필름이 형성될 수 있다고 보고되고 있다[2-4].

2.1.2 매우 건조한 환경(〈20%RH)

근본적으로 순수 DMF 용매에서 PbI_2의 낮은 용해도로 인해, H_2O가 포함되지 않는 용액으로 제작된 PbI_2 필름 또한 거친 형태의 필름을 형성하는 것으로 보고되었다. 이는 낮은 용해도로 인해 결정 사이즈가 너무 작게 생성되기 때문으로 추측되며, 이로 인해 박막 내의 pinhole이 증가한다[2-4].

2.1.3 적절하게 조절된 습도 환경(20~30%RH, H_2O 2 wt% in PbI_2/DMF)

DMF에 약 2 wt% 정도의 H_2O가 섞여 있을 경우, PbI_2 용해도가 가장 높은 것으로 보고되었으며, 이로 인해 조밀한 PbI_2 결정 및 박막 형성이 가능하다[2, 3].

2.2 FAI

2.2.1 습도가 높은 환경(〉3 vol% H_2O in FAI/IPA solution)

공기 중의 H_2O가 FAI 솔루션에 과량(>3 vol%) 첨가될 경우, 잔여 PbI_2 와의 반응으로 $(FA)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$ 중간체가 형성되어 원하지 않는 방향으로 반응이 진행되고 α-$FAPbI_3$ 페로브스카이트 결정 생성이 억제된다[2].

2.2.2 매우 건조한 환경(〈0.5 vol% H_2O in FAI/IPA solution)

PbI_2와 FAI가 반응하여 $FAPbI_3$ 페로브스카이트 상을 형성하는 과정은 중간 수화물 형태인 $FAPbI_3 \cdot H_2O$를 거쳐서 일어나는 것으로 보고되었는데, 매우 건조한 환경에서는 이러한 중간상을 만들어 줄 H_2O가 결핍된다. 그 결과 페로브스카이트 상으로의 반응률이 감소하여 페로브스카이트 형성이 억제되는 것으로 알려졌다[2].

2.2.3 적절하게 조절된 습도 환경(0.5 vol% H_2O in FAI/IPA solution)

0.5 vol% 정도의 H_2O 함량은 페로브스카이트의 입자를 조밀화하는 역할을 한다. PbI_2 층과 적절 비율의 H_2O를 포함한 FAI 용액이 반응하면, 반응 장벽이 감소하여 $FAPbI_3 \cdot H_2O$의 중간 수화물 형태 형성을 도와주는 것으로 알려졌다. 이를 통해 페로브스카이트 결정으로의 변환 비율을 증가시키고 입자 크기를 ~300 nm에서 2 μm로 확대시켜, 최종적으로 소자 효율을 크게 증가시켜 준다[2].

2.3 어닐링

2.1.1 습도가 높은 환경(〉30%RH)

높은 습도 환경에서 어닐링 시 짧은 어닐링동안에도 과성장한 페로브스카이트 결정과 공극(빈자리 결함)이 형성되는 것으로 보고되었다. 이러한 공극은 소자 제작 후 션트 경로가 될 수 있고, V_{OC} 및 FF 저하의 원인이 된다[5].

2.1.2 매우 건조한 환경(〈20%RH)

매우 건조한 환경에서는 더 긴 어닐링 시간이 필요하다. 이는 용액 공정이 추구하는 최종 생산 방식인 Roll-To-Roll 공정 개발에 역행하는 방향으로, 결국 너무 건조한 환경은 산업화 측면에서 적절하지 않다[5].

2.1.3 적절하게 조절된 습도 환경(20~30%RH)

어닐링 시간과 결정 성장 사이의 관계가 균형을 이뤄, 적절한 어닐링 시간 조절을 통해 조밀한 결정구조의 박막 제조 및 고효율 셀의 제작이 가능해진다. 이는 적절한 양의 물 분자가 전구체와 용매화(solvation)되면서 물질 이동에 대한 장벽을 낮추어 결정 성장을 용이하게 해주기 때문이다[5].

이상에서 설명한 바와 같이, PbI_2 박막 형성, FAI 용액 코팅, 어닐링에서의 습도 영향을 전체적으로 요약하면, PbI_2와 어닐링 공정은 20~40%RH 습도 범위에서도 안정적인 반면, FAI 용액 코팅은 0.5 vol% 정도의 수분 함량이라는 매우 좁은 습도 범위만 고품위 페로브스카이트 박막을 형성하는 것으로 보고되고 있다[2-6]. 이와 더불어, FAI 코팅 직후(어닐링 전) 박막 상태에서의 H_2O와의 반응성이 다른 두 공정 단계 (PbI_2 코팅 및 어닐링)에서 보다 더 높다고 알려졌는데[2], 이는 특히 FAI 용액 코팅 단계의 수분 제어가 가장 핵심적이고도 어렵다는 것을 시사한다.

2.4 넓은 습도 범위에서 전 공정을 가능하게 하기 위한 기존 연구들

앞의 정리와 같이 H_2O는 PbI_2 형성, FAI 코팅, 어닐링 등 2-step 공정 전반에 걸쳐 광범위한 영향을 준다. 이에 따라 박막 제조의 각 공정 별로 별도의 습도 제어가 필요한 실정이다.

특히 연구 그룹별로 PbI_2 코팅은 질소 분위기의 글로브 박스에서 수행하고 이후 공정은 대기 환경에서 진행하거나, PbI_2/FAI 코팅 전체를 글로브박스에서 수행 후 그 외 공정들은 실험실 별로 서로 다른 환경에서 수행하는 등, 표준화된 공정이 정립이 되

어있지 않은 불편함이 있었다[7-16].

이러한 기존 방식들에 불편함을 느낀 연구자들은 보다 넓은 습도 영역에서 전 공정이 가능하도록 하는 개선 방법을 찾아냈다. 높은 습도에서 기판과 용액을 가열한 뒤 코팅하는 방법으로 용매의 증기압력을 높여서 18.11%의 효율을 보고한 그룹, halide를 SCN으로 치환한 납 전구체를 사용하여 15%의 효율을 보고한 그룹, 페로브스카이트의 형성을 빠르게 진행시켜 H_2O의 영향을 최소화하기 위하여 전핵화를 시켜주어 18.8%의 효율을 보고한 그룹 등 여러 연구자들이 높은(또는 넓은 영역의) 습도 조건에서도 PSC의 제조가 가능하게끔 노력을 기울였다[16-18].

그러나 이런 방법들은 공정의 복잡성을 더욱 증가시키는 방향으로 설계되었을 뿐 아니라, 20% 이상의 고효율을 보여주지는 못하였다. 전술한 바와 같이 본 연구에서는 H_2O가 PbI_2 필름 표면에서 보다는 FAI 코팅 이후 표면과의 반응성이 더 높다는 점을 바탕으로, FAI 용액 코팅 직후의 간단한 표면 처리를 제안하여 문제를 해결하고자 하였다.

3. 실험 방법

본 연구에서는 SnO_2 (tin (IV) oxide) colloid precursor, N,N-dimethylformamide (Alfa Aesar), PbI_2, Dimethyl sulfoxide (DMSO), 2-propanol (IPA), Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (Li-TFSI), Chlorobenzene (Sigma-Aldrich), Formamidinium iodide (FAI), Methylammonium bromide (MABr), Methylammonium chloride (MACl), Spiro-MeOTAD (Lumtec)을 사용하였다.

박막 및 소자 제작의 모든 공정은 제습장치로 상대습도가 제어되는 실험실 내에서 수행하였다(CK Solutions Dehumidifier; SHX-DL-V3-PT-AP). 제습장치의 설정을 조절하면 20~40% RH의 범위에서 실험실 내의 습도를 제어할 수 있었다.

소자 제작을 위하여 ITO 기판(태원과학)을 0.8~1 cm로 하부 에칭 후 DI water, Acetone, Ethanol 순으로 순차적으로 초음파 세척하여 사용하였다. 이후 세척한 ITO 기판을 plasma 처리하여 세척한 뒤 4,000 rpm에서 30초 동안 SnO_2 nanoparticle 박막을 스핀 코팅하고 150°C에서 30분 동안 어닐링하였다. 그 후, 1.3 M PbI_2 (DMF : DMSO = 9.5 : 0.5)를 SnO_2 층 위에 1,500 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고 70°C에서 1분 동안 어닐링하였다. 코팅된 PbI_2 층을 실온으로 식힌 후 FAI : MABr : MACl (60 mg : 6 mg : 6 mg in 1 mL IPA) 혼합 용액을 PbI_2 층 위에 1,300 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하였다. 레퍼런스 소자는 FAI 혼합 용액을 코팅한 직후 150°C에서 15분 동안 어닐링 하였고, 실험군 소자는 2-propanol (IPA)로 같은 rpm과 시간 조건을 사용하여 표면 처리를 해 준 뒤 150°C에서 15분 동안 어닐링 하였다. 페로브스카이트 흡수층 위에 72.3 mg 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD), 35 μL Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (Li-TFSI) stock solution (260 mg Li-TFSI / 1 mL Acetonitrile), 30 μL 4-tertbutylpyridine (tbp), 1 mL Chlorobenzene으로 구성된 Spiro-MeOTAD 용액을 사용하여 30초 동안 3,000 rpm으로 정공 수송층을 코팅하였다. 마지막으로 80 nm의 Au 필름을 Evaporator로 증착하였다.

J-V 특성은 AM 1.5 G illumination (100 mW/cm^2)로 광도가 보정된 Newport Class A solar simulator와 Keithley 2410 Source Meter를 사용하여 측정되었다. 측정된 소자의 면적은 0.113 cm^{2}이다. J–V 측정은 역방향 스캔(1.2 V → 0 V, step 0.02 V)과 순방향 스캔(0 V → 1.2 V, step 0.02 V) 조건 모두에서 측정하였다.

SEM 이미지는 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 측정되었다(Regulus8220/HITACHI).

페로브스카이트 박막의 X선 회절 패턴(2θ scans)은 SmartLab (Rigaku) 1D High Speed Detector (1D & 0D), D/tex Ultra 250으로 측정되었다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Table 1은 <25%RH로 제어된 습도 환경(이하 Low Condition, LC)과 35~38%RH로 제어된 습도 환경(이하 High Condition, HC)에서 제조한 레퍼런스 소자의 IV 측정 결과이다. LC에서 제작한 레퍼런스 소자(이하 Ref-LC)는 19.48%의 효율을 보였고, HC에서 제작한 레퍼런스 소자(이하 Ref-HC)의 경우는 11.79%의 효율을 보였다. Ref-LC보다 7.69% 정도의 효율 저하를 보였다.

Ref-HC I-V curve를 보면 V_{OC}와 FF의 감소가 두드러지게 관찰된다. 특히 FF는 Shunt 저항의 감소 때문으로 보이는데, 높은 습도에서 소자를 제조하면 기존 보고와 같이 박막 내부의 공극 형성으로 Shunt 저항의 감소가 일어나는 것으로 의심된다. 이에

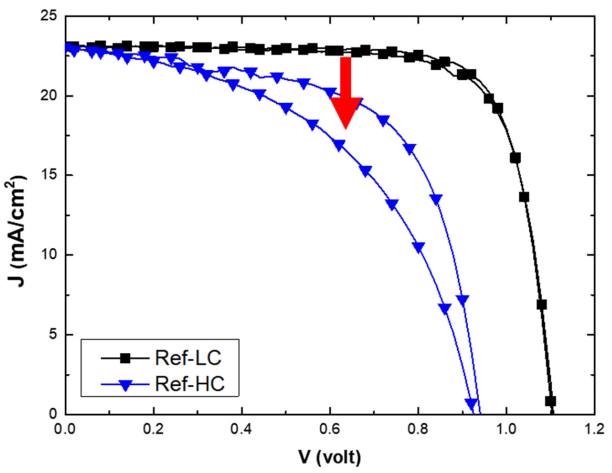

Fig. 2. Effects of humidity on I-V curves of reference devices

Table 1. PV parameters of reference devices

	Efficiency (%).	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	Fill factor
Low condition (< 25 %RH)	19.48 %	1.10	23.07	0.76
High condition (35~38 %RH)	11.79 %	0.93	23.05	0.55

더하여 공극(Voids) 주변에서의 전하 재결합으로 인해 V_{OC} 또한 크게 저하된 것으로 예상된다.

이상의 가설을 증명하기 위한 방법으로, Ref-LC와 Ref-HC 박막의 형상을 비교하였다. 박막들의 SEM 이미지를 촬영한 결과, Fig. 3(a)~(d)에서 볼 수 있듯이 Ref-LC와 Ref-HC의 차이가 확연하게 구분된다. Ref-LC의 경우 단면(Fig. 3(b))과 표면(Fig. 3(a)) 모두에서 전반적으로 조밀하고 균일한 박막의 형태를 보이고 있다. 특징적인 것은 표면에서 일부 크기가 주변 입자보다 큰 이차 결정(빨간색 원으로 표시)들이 존재한다는 점이었다. 반면 Ref-HC의 경우(Fig. 3(c), (d)), 앞서 말한 이차 결정 상들이 더 많이 형성되어 있고 결정의 크기 또한 더 크게 자라나 있다. 또한 단면에서 큰 공극들이 다수 관찰되는데 이는 흔히 알려진 H_2O에 의한 페로브스카이트 상분해 때문으로 판단되며, 이로 인해 재결합에 의한 V_{OC} 감소 및 Shunt 저항 감소에 의한 FF 감소가 있었음을 알 수 있다.

SEM 이미지 상에서 관찰된 이차 상 분석을 위해 XRD 분석을 진행한 결과 페로브스카이트 박막은 α-phase 결정과 δ-phase 결정의 혼합물로 존재한다는 것을 알 수 있었다(Fig. 4). 페로브스카이트는 여러 결정 형태를 가지고 있는데, 그 중 빈번하게 생성 또는 상전이 되는 것이 α-phase와 δ-phase이다[19, 20]. α-phase 페로브스카이트는 1.56 eV, δ-phase 페로브스카이트는 2.54 eV의 밴드갭을 가지므로 태양전지를 제조하는데 있어서 α-phase 페로브스카이트가 고효율 단일 페로브스카이트 태양전지로 적용할 수 있는 소재이고, δ-phase 페로브스카이트 결정은 불순물로서 작용하므로 박막에 δ-phase가 혼입되어 있을 시에 효율 저하가 일어난다[21]. 본 논문에서 사용된 흡수층의 조성은 엄밀히 말하면 순수 $FAPbI_3$가 아닌 $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ (밴드갭: 1.56 eV)이지만, $(MAPbBr_3)_x$의 함량이 매우 미량인 관계로 편의상 $FAPbI_3$로 지칭하였다.

Ref-HC에서는 δ-phase 페로브스카이트의 Peak Intensity가 크게 나타났고, 이에 반해 Ref-LC는 δ-phase를 포함하고는 있으나 그 peak가 Ref-HC에 비해 작았다. 따라서, 본 실험의 레퍼런스 박막 공정은 적용된 모든 습도 조건에서 δ-phase를 형성하되, 그 정도가 높은 습도에서 더 크다는 점을 알 수 있다.

Ref-LC 소자에서는 잔여 PbI_2의 peak가 관찰된다. 잔여 PbI_2는 약 2×10^8 Ω·cm의 비저항, 약 8×10^{14} cm^{3}의 결함 밀도, 약 20 cm^2/V·s의 홀 이동도를 갖는 p-type 재료이다[22]. 따라서 페로브스카이트 박막에서 일정 정도의 잔여 PbI_2는 전하 전달을 차단하지 않고 페로브스카이트 입자 경계와 표면을 패시베이션(passivation)하여 캐리어 수명을 향상시키고[9, 23-25] 히스테리시스 효과를 억제[10, 26-29]하여 효율 상승에 기여한다고 알려져 있다. 35~38%RH의 높은 습도 조건에서 제작한 셀은 잔여 PbI_2 peak를 관찰할 수 없는데, 이는 H_2O와 FAI의 높은 반응성으로 인해 FAI 코팅 단계에서 흡수된 H_2O가 FAI, 잔여 PbI_2와 함께 반응하여 $(FA)_4PbI_6\cdot2H_2O$ 중간체를 형성한 후, 이후 δ-phase로 전환되었기 때문으로 판단된다. Ref-HC 박막의 표면에서 관찰되는 다수의 δ-phase 결정(Fig. 3(c), (d))이 이러한 가설을 뒷받침한다. 결과적으로, 잔여 PbI_2가 반응으로 소모되어 PbI_2의 긍정적인 역할 수행이 불가능 해졌고, δ-phase 또한 효율을 저하시키는 데 원인으로 작용하였다.

상기 결과들에 기초한 반응 모식도를 Fig. 5에 나타내었다.

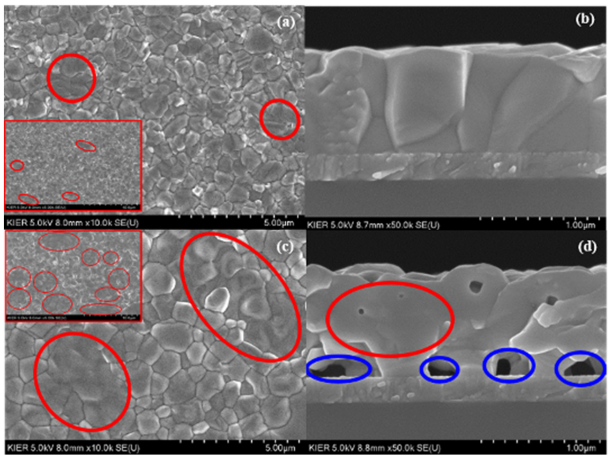

Fig. 3. SEM image of reference perovskite layer: (a) surface and (b) cross sectional image of Ref-LC films, (c) surface and (d) cross sectional image of Ref-HC films. Insets in (a) and (c) are low-magnified surface images of corresponding films

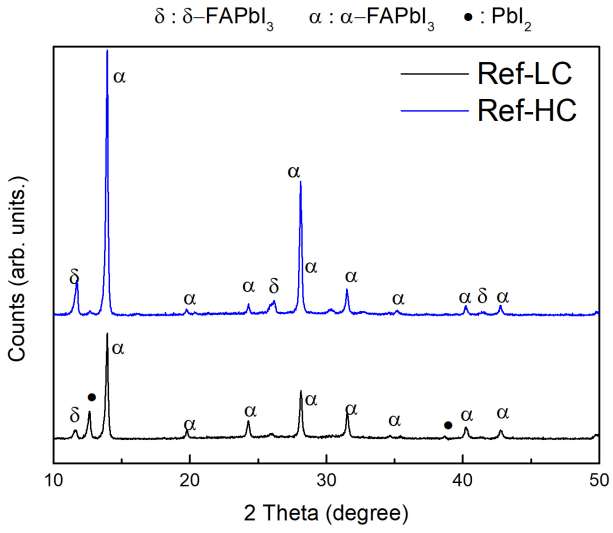

Fig. 4. XRD analysis results of Ref-LC and Ref-HC films

Fig. 5(a)는 Ref-HC에서의 반응 모식도, Fig. 5(b)는 Ref-LC에서의 반응 모식도이다. HC에서는 FAI 표면에 다량의 H_2O가 흡착되고, H_2O가 표면에 흡착된 채로 어닐링 공정을 진행하면 H_2O가 내부로 확산되어 결정을 분해하고 표면과 내부에서 잔여 PbI_2와 반응하여 δ-phase 페로브스카이트 결정을 형성한다. LC에서는 FAI 표면에 미량의 H_2O가 흡착되고 이는 내부로는 확산되지 못하지만, 표면에서 잔여 PbI_2와 반응하여 δ-phase 페로브스카이트 결정을 형성한다.

이상의 분석 결과를 참고하면, FAI 용액 코팅 직후 표면에 흡착하여 잔여 PbI_2와 반응을 일으키거나 내부로 침투하여 페로브스카이트 결정 분해를 유발하는 원인인 H_2O를 제거해준 뒤 어닐링 공정을 진행한다면, α-phase 페로브스카이트 분해 및 δ-phase 페로브스카이트 형성을 억제하여 조밀하고 평평한 α-phase 페로브스카이트 필름 형성이 가능할 것으로 기대된다 (Fig. 5(c)). 본 연구에서는 수분과 혼합성이 좋은 IPA를 표면 처리용 용매로 선정하여 실험을 진행하였다.

이미 이전의 몇몇 그룹에서 필름 형성 후 IPA 처리를 진행한 결과가 보고된 바 있다. 기존 보고에서는 IPA washing 이 표면에 존재하는 FAI가 박막 내부로 확산되는 것을 도와 $FAPbI_3$ 형성을 촉진시키며, 이를 통해 페로브스카이트 층의 균일도와 품질을 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고되었다[29, 30]. IPA는 $FAPbI_3$ 층에는 영향을 주지 않고 excess FAI를 선택적으로 재용해할 수 있는데, 결국 excess FAI 와 남아있는 PbI_2와의 반응을 유도하여 페로브스카이트 결정 형성을 돕는다는 의미이다.

그러나 본 연구에서는 기존에 알려진 IPA 효과(excess FAI의 재용해에 의한 $FAPbI_3$ 추가 형성 촉진)외에도 공정 중 박막에 흡착된 수분의 제거 가능성에 주목하였다. IPA는 H_2O와 쉽게 혼합된 상태로 워싱이나 휘발이 가능하며, 페로브스카이트 결정 자체는 크게 훼손하지 않는 0.546의 극성을 가졌다. 또한 기존의 실리콘 웨이퍼 표면에 흡착된 수분의 제거 방법으로 IPA를 이용한 워싱이 효과적이라는 보고가 있었다[31]. 그러므로 FAI 코팅 직후 H_2O가 표면에 흡착된 상태에서, IPA 표면 처리를 통해 박막 표면의 H_2O만을 제거한 뒤 어닐링 공정을 진행한다면, 습도의 영향을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

이를 바탕으로 LC와 HC 두 조건에서 IPA 표면 처리를 하여 제작한 소자의 효율을 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. IPA-LC 소자는 20.50%의 효율을, IPA-HC 소자는 20.98%의 효율을 보였다.

FAI 용액 코팅 후 어닐링 직전 단계에서 IPA 표면 워싱을 진행하였을 때, IPA-LC는 표면 처리를 하지 않는 일반 레퍼런스 셀의 성능을 1% 정도 증가시켰고 IPA-HC는 레퍼런스 셀의 성능을 9.19% 정도 개선했다. Fig. 7(a)~(d)는 LC와 HC에서 형성된 페로브스카이트 박막의 형상이 표면 처리 후 어떻게 개선이 되었는가를 보여주는 SEM 이미지다. IPA-LC와 IPA-HC 페로브스카이트 박막의 표면 사진을 보면(Fig. 7(a)와 (c)), 레퍼런스 박막의 표면 사진(Fig. 3(a)와 (c))과 다르게 크기가 큰 이차 상 결정이 형성된 곳이 없었고, 결정 크기 또한 표면 처리를 하지 않은 박막보다 조밀하게 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 두 조건에서 표면 처리를 한 측면 사진(Fig. 7(b), (d))에서도 H_2O에 의한

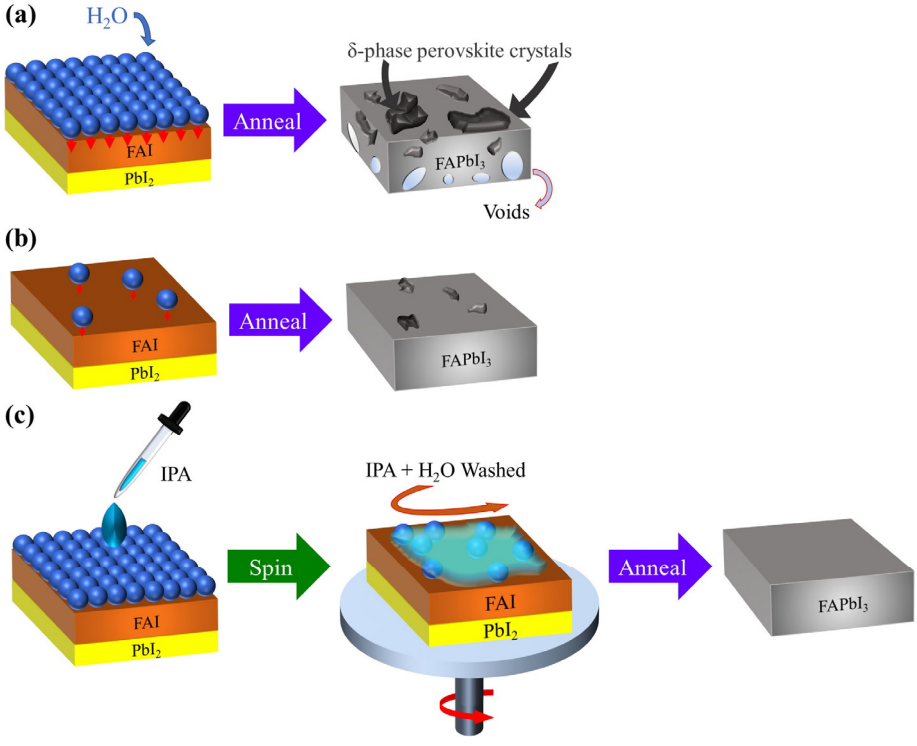

Fig. 5. Schematic diagram of the film formation (a) under high humidity condition without IPA surface treatment, (b) low humidity condition without IPA surface treatment and (c) under high humidity condition with IPA surface treatment

Table 2. PV parameters of IPA treated devices

	Efficiency (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	Fill factor
Low condition (22~26%RH)	20.50%	1.10	23.07	0.76
High condition (35~38%RH)	20.98%	1.11	23.59	0.80

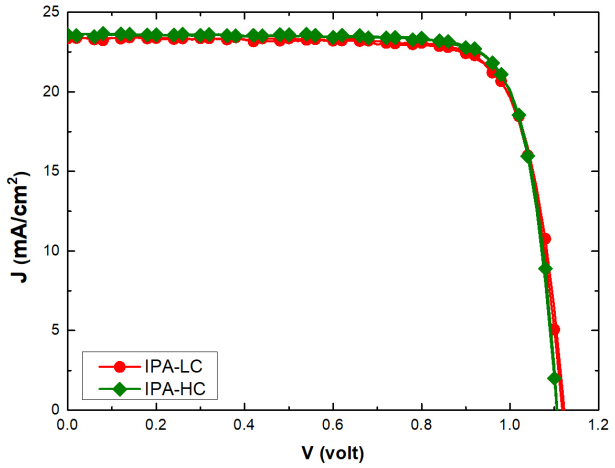

Fig. 6. I-V curves of IPA treated devices at LC and HC conditions

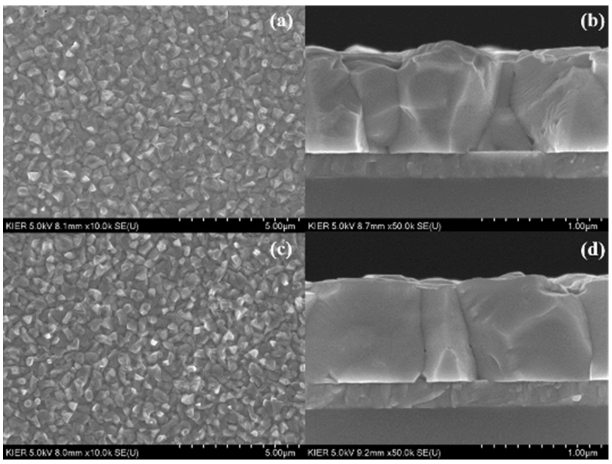

Fig. 7. (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images of IPA-LC film. (c) Surface and (d) cross -sectional SEM images of IPA-HC film

페로브스카이트의 분해가 일어나지 않았으며 조밀하고 뚜렷한 결정이 확인된다.

IPA 표면 처리를 거친 페로브스카이트 박막의 XRD 분석 결과, 두 습도 조건 모두에서 δ-phase 페로브스카이트 peak이 관찰되지 않았으며 잔여 PbI_2의 peak가 크게 관찰되었다(Fig. 8). HC에서 IPA 표면 처리를 한 소자의 XRD 데이터에서 H_2O의 흡착이 더 많은 조건임에도 불구하고 큰 잔여 PbI_2의 peak를 확인할 수 있다는 것은 IPA로 표면을 씻어주는 처리 만으로도 FAI 용액 표면에 흡착되는 H_2O를 효과적으로 제거할 수 있고, 결국 상대

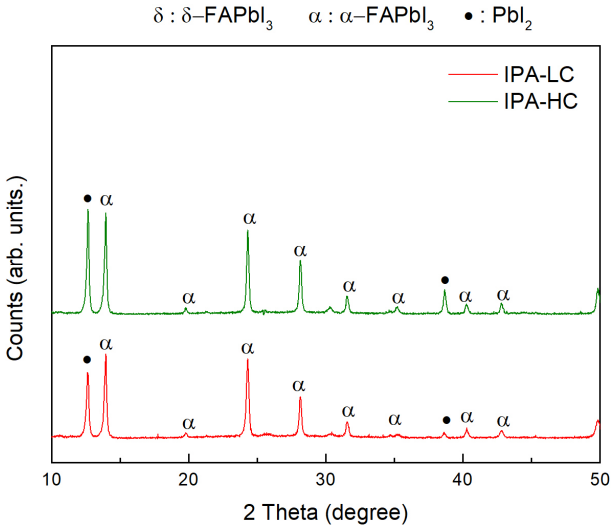

Fig. 8. XRD analysis results of IPA-LC and IPA-HC films

적으로 높은 습도 조건에서도 고품질의 페로브스카이트 제조 공정을 진행할 수 있다는 것을 의미한다.

이상의 연구를 통해 IPA 표면 처리만으로 2-step 방식으로 고품질 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있는 습도 영역을 넓혔을 뿐 아니라, 잔여 PbI_2의 소모를 감소시켜 페로브스카이트 필름에서의 패시베이션 효과를 증가시키고 δ-phase 페로브스카이트 결정의 형성을 억제하여 전반적인 효율 향상까지 얻을 수 있었다.

5. 결 론

2-step 방식으로 페로브스카이트 박막을 제조하는 공정은 공정 단계별로 습도 조건이 까다롭게 요구된다. FAI 용액 코팅 후 박막 표면에 흡착된 수분은 불필요한 이차 상 형성과 흡수층 분해 등 다양한 방식으로 페로브스카이트 박막의 품질을 저하시킨다. 본 연구에서는 IPA washing 표면 처리라는 단순한 방법을 이용하여 FAI 코팅 후 박막 표면에 흡착된 H_2O를 제거하여 부정적 영향을 미치는 반응들을 억제하고 상대적으로 넓은 상대습도 범위에서도 고품위 페로브스카이트 박막 제조가 가능함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업(C1-2402) 및 한도외 사업(C1-2403)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL," https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed Mar. 08, 2021).

2. S. Xiao, K. Zhang, S. Zheng, and S. Yang, "Good or evil: What is the role of water in crystallization of organometal halide perovskites?," Nanoscale Horizons, Vol. 5, No. 8, pp. 1147-1154, 2020.
3. K. Shoyama, W. Sato, Y. Guo, E. Nakamura, "Effects of water on the forward and backward conversions of lead(II) iodide to methylammonium lead perovskite," J. Mater. Chem. A, Vol. 5, No. 45, pp. 23815-23821, 2017.
4. J. Huang, S. Tan, P. D. Lund, H. Zhou, "Impact of H2O on organic-inorganic hybrid perovskite solar cells," Energy Environ. Sci., Vol. 10, No. 11, pp. 2284-2311, 2017.
5. J. Robinson *et al.*, "Effects of ambient humidity on the optimum annealing time of mixed-halide Perovskite solar cells," J. Phys. Energy, Vol. 2, pp. 0-31, 2020.
6. C. H. Chiang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, C. G. Wu, "The synergistic effect of H2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells," Energy Environ. Sci., Vol. 10, No. 3, pp. 808-817, 2017.
7. P. Zhu *et al.*, "Simultaneous Contact and Grain-Boundary Passivation in Planar Perovskite Solar Cells Using SnO2-KCl Composite Electron Transport Layer," Adv. Energy Mater., Vol. 10, No. 3, pp. 1-7, 2020.
8. Y. Zhao *et al.*, "Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells," Nat. Commun., Vol. 9, No. 1, pp. 1-10, 2018.
9. Q. Jiang *et al.*, "Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%," Adv. Mater., Vol. 29, No. 46, pp. 1-7, 2017.
10. Y. Zhao *et al.*, "A Polymerization-Assisted Grain Growth Strategy for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," Adv. Mater., Vol. 32, No. 17, pp. 1-8, 2020.
11. J. Zhang *et al.*, "Two-step sequential blade-coating of high quality perovskite layers for efficient solar cells and modules," J. Mater. Chem. A, Vol. 8, No. 17, pp. 8447-8454, 2020.
12. C. Xin *et al.*, "Defects Healing in Two-Step Deposited Perovskite Solar Cells via Formamidinium Iodide Compensation," ACS Appl. Energy Mater., Vol. 3, No. 4, pp. 3318-3327, 2020.
13. J. Cao *et al.*, "Alkali-cation-enhanced benzylammonium passivation for efficient and stable perovskite solar cells fabricated through sequential deposition," J. Mater. Chem. A, Vol. 8, No. 37, pp. 19357-19366, 2020.
14. Y. Cui *et al.*, "Correlating Hysteresis and Stability with Organic Cation Composition in the Two-Step Solution-Processed Perovskite Solar Cells," ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 12, No. 9, pp. 10588-10596, 2020.
15. Q. Jiang *et al.*, "Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells," Nat. Photonics, Vol. 13, No. 7, pp. 460-466, 2019.
16. Y. Cheng *et al.*, "18% High-Efficiency Air-Processed Perovskite Solar Cells Made in a Humid Atmosphere of 70% RH," Sol. RRL, Vol. 1, No. 9, pp. 1-8, 2017.
17. Q. Tai *et al.*, "Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air irrespective of the humidity," Nat. Commun., Vol. 7, pp. 1-8, 2016.
18. K. Zhang *et al.*, "A prenucleation strategy for ambient fabrication of perovskite solar cells with high device performance uniformity," Nat. Commun., Vol. 11, No. 1, pp. 1-11, 2020.
19. F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, J. Qiao, "Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission," Chem. Sci., Vol. 8, No. 1, pp. 800-805, 2016.
20. Z. Chen, H. Zhang, F. Yao, C. Tao, G. Fang, G. Li, "Room Temperature Formation of Semiconductor Grade α-FAPbI3 Films for Efficient Perovskite Solar Cells," Cell Reports Phys. Sci., Vol. 1, No. 9, 100205, 2020.
21. Y. Zhang, S. G. Kim, D. K. Lee, N. G. Park, "CH3NH3PbI3 and HC(NH2)2PbI3 Powders Synthesized from Low-Grade PbI2: Single Precursor for High-Efficiency Perovskite Solar Cells," ChemSusChem, Vol. 11, No. 11, pp. 1813-1823, 2018.
22. C. De Blasi, S. Galassini, C. Manfredotti, G. Micocci, L. Ruggiero, A. Tepore, "Trapping levels in PbI2," Solid State Commun., Vol. 25, No. 3, pp. 149-153, 1978.
23. C. J. Tong, L. Li, L. M. Liu, O. V. Prezhdo, "Long Carrier Lifetimes in PbI2-Rich Perovskites Rationalized by Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics," ACS Energy Lett., Vol. 3, No. 8, pp. 1868-1874, 2018.
24. F. Jiang *et al.*, "Synergistic Effect of PbI2 Passivation and Chlorine Inclusion Yielding High Open-Circuit Voltage Exceeding 1.15 V in Both Mesoscopic and Inverted Planar CH3NH3PbI3 (Cl)-Based Perovskite Solar Cells," Adv. Funct. Mater., Vol. 26, No. 44, pp. 8119-8127, 2016.
25. Q. Jiang *et al.*, "Enhanced electron extraction using SnO2 for high-efficiency planar-structure HC(NH2)2 PbI3-based perovskite solar cells," Nat. Energy, Vol. 2, No. 1, pp. 1-7, 2017.
26. B. wook Park *et al.*, "Understanding how excess lead iodide precursor improves halide perovskite solar cell performance," Nat. Commun., Vol. 9, No. 1, pp. 1-8, 2018.
27. P. Cui *et al.*, "Planar p-n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%," Nat. Energy, Vol. 4, No. 2, pp. 150-159, 2019.
28. Y. Chen *et al.*, "Mechanism of PbI2 in Situ Passivated Perovskite Films for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells," ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 11, No. 47, pp. 44101-44108, 2019.
29. D. Barrit *et al.*, "Room-Temperature Partial Conversion of α -FAPbI3 Perovskite Phase via PbI2 Solvation Enables High-Performance Solar Cells," Adv. Funct. Mater., Vol. 30, No. 11, pp. 1-10, 2020.
30. A. Ariyarit, R. Yoshikawa, I. Takenaka, F. Gillot, S. Shiratori, "Improvement of the dynamic spin-washing effect with an optimized process of a perovskite solar cell in ambient air by the Kriging method," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 56, No. 39, pp. 11142-11150, 2017.
31. J. Koo, T. Kim, C. Jung, J. Lee, T. Kim, "Effects of water and iso-propyl alcohol relative humidities on single wafer cleaning system performance," Int. J. Heat Mass Transf., Vol. 50, No. 21-22, pp. 4275-4285, 2007.