

열처리 방법에 따른 카본전극 페로브스카이트 태양전지의 특성 변화

송오성*, 김광배
서울시립대학교 신소재공학과

Properties of the carbon electrode perovskite solar cells with various annealing processes

Ohsung Song*, Kwangbea Kim

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, 163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul, 02504, Korea

요약 카본 전극 페로브스카이트 태양전지의 광활성층을 형성하는데 열판, 오븐, 쾌속열처리로 방법을 달리하며 이때 광전기적 특성과 미세구조 변화를 확인하였다. Glass/FTO/compact TiO₂/meso TiO₂/meso ZrO₂/perovskite/carbon electrode 구조의 페로브스카이트 태양전지 소자를 열판 공정, 오븐 공정, RTA(rapid thermal annealing) 공정을 이용하여 준비하였다. 이때 광전기적 특성과 미세구조를 solar simulator와 광학현미경, 장발산주사전자현미경을 이용하여 각 소자의 특성을 분석하였다. 광전기적 특성 분석 결과, RTA 공정을 이용하여 제작한 소자에서 가장 우수한 광전기적 특성을 확인할 수 있었다. 미세구조 분석 결과 열판 공정과 오븐 공정으로 제작한 시편은 카본 전극 상부에 과잉 페로브스카이트 상이 형성되고, RTA 공정으로 제작한 시편에서는 시편 상부에 과잉 페로브스카이트 상 없이, 균일한 페로브스카이트가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 단면 미세구조에서는 RTA 공정으로 제작한 소자가 다공성 카본 전극 층에 고밀도의 페로브스카이트 층을 형성하여 우수한 광전기적 특성을 나타내었다. 따라서 대면적 소자 제작의 공정시간을 고려한 새로운 열처리방안으로 RTA 방법의 채용 가능성을 확인하였다.

Abstract The photovoltaic properties and microstructure changes were observed while perovskite solar cells (PSCs) with a fabricated carbon electrode were formed using the following annealing processes: hot-plate, oven, and rapid thermal annealing (RTA). Perovskite solar cells with a glass/FTO/compact TiO₂/meso TiO₂/meso ZrO₂/carbon structure were prepared. The photovoltaic properties and microstructure changes in the PSCs were analyzed using a solar simulator, optical microscopy, and field emission scanning electron microscopy. An analysis of the photovoltaic properties revealed outstanding properties when RTA was applied to the cells. Microstructure analysis showed that perovskite was formed locally on the carbon electrode surface when hot-plate and oven annealing were applied. On the other hand, PSC with RTA showed a flat surface without extra perovskite agglomeration. Denser perovskite formed on the porous carbon electrode layer with RTA showed superior photovoltaic properties. These results suggest that the RTA process might be appropriate for the massive production of carbon electrode PSCs considering the processing time.

Keywords : Carbon Electrode Perovskite, Perovskite Grain, Perovskite Solar Cell, Perovskite Micro-structure, RTA

본 논문은 2020년도 서울시립대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

*Corresponding Author : Ohsung song(Univ. of Seoul)

email: songos@uos.ac.kr

Received November 2, 2020

Revised December 15, 2020

Accepted February 5, 2021

Published February 28, 2021

1. 서론

페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell ; PSC)는 2009년 처음 보고된 이후 약 10년이라는 단기간에 단결정 실리콘 태양전지에 버금가는 약 25 %의 높은 에너지변환효율(energy conversion efficiency ; ECE)이 보고되어, 미래에너지원으로 주목받고 있다. 페로브스카이트 태양전지(PSC)는 단순 용액공정으로 제작이 가능하기 때문에 높은 생산성을 가지고 있어 상용화를 위한 연구가 활발하다[1]. 그러나 기존 PSC의 정공전달층(hole transfer layer ; HTL)과 전극으로 이용되고 있는 재료는 고가의 고분자 재료와 귀금속 재료로써 PSC 단가의 약 50 %를 차지하고 있다[2].

카본 전극 코팅 공정은 크게 닥터블레이드 방법과 스크린프린팅 방법으로 구분이 가능하다. 닥터블레이드 방법의 경우, F. Zhang 등[3]이 glass/FTO/TiO₂/perovskite 까지 제작한 소자 위에 닥터블레이드 방법으로 카본 전극을 코팅하여, carbon 전극을 채용한 PSC 소자를 제작하여 최고 효율 8.31 %의 ECE를 보고한 바 있으나 제작하는 layer의 두께 조절이 용이하지 못하는 문제가 있었다.

스크린프린팅 방법의 경우, A. Mei 등[4]이 스크린프린팅 방법으로 TiO₂와 ZrO₂ 그리고 카본 전극을 제작하여 최종적으로 glass/FTO/TiO₂/ZrO₂/Carbon 구조를 제작하고 위에 페로브스카이트 용액을 드롭하여 닥터블레이드 방법보다 향상된 12.8 %의 ECE를 보고한 바 있다. 이후 카본 전극을 채용한 소자는 스크린프린팅 이후 드롭하는 방식의 연구가 주로 보고되었다.

또한 카본 전극을 채용한 연구의 경우, 페로브스카이트 용액을 드롭하고 열처리하는 방법으로 제작되는데, 2014년 초기 연구에서는 이 방법의 상세공정을 명확히 보고되지 않았다[4, 5]. 이후 2017년에 S. Hashmi 등[6]이 50 °C 오븐에서 90분 열처리 방법으로 0.16 cm²의 활성영역에 대한 에너지변환효율 7.3 %를 보고하였으나, 열처리 공정시간이 90분 이상으로 오래 걸리는 문제가 있었다. 이러한 카본 전극 광활성층 형성에 대한 적절한 최적 열처리 방안을 도출하기 위해 K. Kim 등[7]이 카본 전극 페로브스카이트 광활성층은 열판으로 제작한 소자와 오븐으로 제작한 소자에 대한 비교 연구를 진행하였으나 아닐링처리 공정 방법에 따라 최종소자의 효율에 영향 받고 열판과 오븐 열처리 방법 모두 60분 이상 공정시간이 오래 걸리는 문제가 있었다.

이에 따라, 페로브스카이트 태양전지의 빠른 열처리

공정 시간 확보가 가능한 양산공정을 위해서는 시간이 많이 걸리는 기존 열판, 오븐 공정보다 반도체 공정에서 널리 활용된 RTA(rapid thermal annealing) 공정의 도입이 적절할 수 있다. RTA공정은 패속열처리방법이라 하여 에너지 밀도가 높은 할로겐램프를 열광원으로 하여 소자 표면부에 수십초 내의 짧은 공정시간 동안 소자의 표면부만 선택적으로 가열하는 방법으로 하부로의 열확산을 제어하고 목표하는 두께에서 열처리가 가능한 이점이 있는 공정이다[8]. 그러나 이 방법은 비교적 저온의 열처리가 필요한 페로브스카이트 태양전지에서 채용된 보고가 없었고, 실제로 소자와 광원간의 적절한 거리와 열처리 공정시간 등이 알려지지 않았으므로, 기존의 공정과 비교하여 광활성층의 미세구조와 광전기적 특성을 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 기존의 열처리 방법인 소자 하부를 가열하는 열판(hot-plate) 공정, 전체 소자를 천천히 가열하는 오븐(oven) 공정과 함께, 제안된 소자 상부를 짧은 시간에 가열하는 RTA로 각각 카본 전극층에 페로브스카이트를 형성하여 완성된 세가지 소자들의 광전특성과 미세구조의 변화를 비교하여 RTA의 양산공정 채용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Glass/FTO/TiO₂/ZrO₂/Carbon 시편에 페로브스카이트를 열처리방법을 달리하며 PSC 소자를 제작하였고, 이들의 광전기적 특성을 비교하였다.

Fig. 1에는 카본 전극 소자제작 방법의 모식도를 나타내었다. 카본 전극 소자를 구현하기 위해 세척된 glass/FTO 기판 위에 compact TiO₂(SC-BT060, Sharechem Co) 용액을 이용하여 blocking layer를 제작하였다. Meso-TiO₂는 TiO₂ paste(Sharechem Co)를 이용하여 스크린 프린트 방법으로 제작하였으며, 제작된 glass/FTO/BL-TiO₂/Meso-TiO₂ 위에 ZrO₂ paste를 스크린 프린트 방법으로 코팅한 후 500°C-30분 조건으로 소결하여 ZrO₂ layer를 제작하였다. 이후 glass/FTO/BL-TiO₂/meso-TiO₂/ZrO₂ 위에 carbon paste를 스크린 프린트 방법으로 코팅한 후 400°C-30분 조건으로 소결하여 최종적으로 glass/FTO/BL-TiO₂/meso-TiO₂/ZrO₂/carbon 시편을 제작하였다.

페로브스카이트 용액은 MAI(CH₃NH₃I, 99%, Dyesol), PbI₂(99.99%, Alfa Aesar)를 GBL(gamma-butyrolactone,

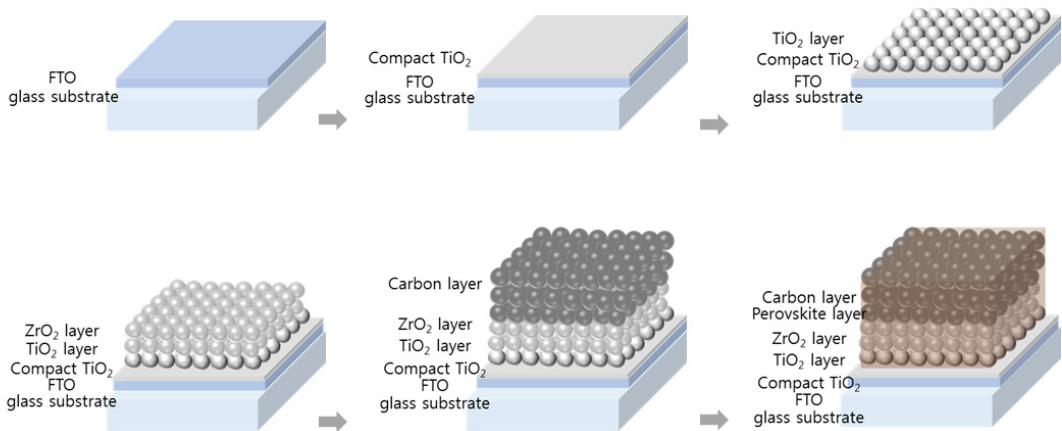


Fig. 1. The fabrication method of carbon electrode PSC device.

sigma aldrich)과 5-AVAI(5-ammonium valeric acid iodide, Dyesol)를 첨가하여 제작하였다[9]. 준비된 용액은 앞서 제작한 glass/FTO/BL-TiO₂/Meso-TiO₂/ZrO₂/Carbon 시편에 20 μ l 페로브스카이트 용액을 떨어뜨려 준비하였다. 이때 광활성 영역은 1.56 cm²였다.

Fig. 2에 나타난 방법과 같이 (a) 열판, (b) 오븐, 그리고 (c) RTA 방법을 이용하여 동일한 50 °C 조건에서 건조시켜 PSC 소자를 제작하였다. (a) 열판의 경우, 열판을 50 °C로 설정하고 60분 동안 열처리하여 페로브스카이트 결정을 제작하여 용매를 모두 증발시켜 페로브스카이트 결정이 형성되도록 하였다. (b) 오븐의 경우, 오븐 내부 온도를 50°C로 유지하고, 240분 동안 처리하여 페로브스카이트 결정을 형성하였다. (c) RTA의 경우, 시편으로부터 약 15 cm 떨어진 곳에 위치한 500W halogen lamp를 이용하여 시료의 카본전극부를 광원에 마주 보도록하고 평균 50 °C 온도에서 2분간 어닐링 처리하였다.

제작한 PSC의 광전기적 특성을 확인하기 위해 solar simulator(PEC-L11, Peccell)와 potentiostat(compactStat.h, Ivium)을 이용하여 I-V(current-voltage)를 측정하였다. 이때 광원은 100W Xenon lamp를 이용하고, 1 sun(100mW/cm²) 조건으로 분석하였다[10]. I-V 분석을 통해 단락전류밀도(short circuit current density; J_{sc}), 개방전압(open circuit voltage; V_{oc}), 필팩터(fill factor; FF), 에너지변환효율(energy conversion efficiency; ECE)을 확인하였다. 카본전극-PSC의 표면의 저배율 미세구조는 광학현미경(AX-100, ZEISS)을 이용하여 분석하였고, 고배율 미세구조는 FE-SEM(S-4300, Hitachi)을 이용하였으며, 이때 가속전압은 5kV로 분석하였다.

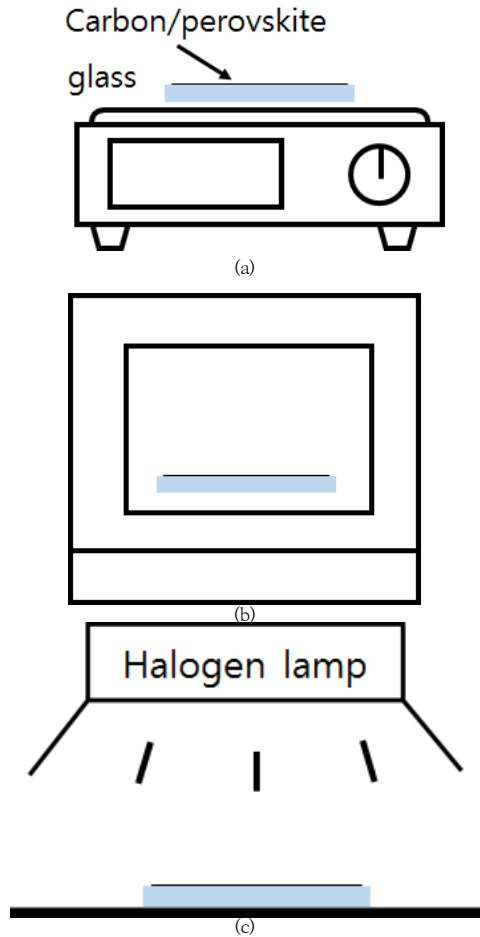


Fig. 2. Three annealing process of for carbon-perovskite layers ; (a) hot plate, (b) oven, and (c) RTA.

3. 실험결과

Fig. 3에는 열처리 방법을 달리하여 제작한 각 소자의 광전기적 특성을 그래프로 나타내었다. 각 측정 그래프를 통해 주어진 조건에서의 J_{sc} , V_{oc} , FF, ECE까지 확인할 수 있었으며, J_{sc} 는 오븐과 RTA를 이용하여 제작한 소자에서 우수한 값으로 확인되었다. V_{oc} 는 모두 동일한 재료를 이용하였기 때문에 유사하게 나타났으며, FF는 RTA를 이용하여 제작한 소자에서 우수한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 RTA 방법으로 제작한 소자의 경우, 2분의 단시간에 제작되었음에도 불구하고 오븐처리와 유사한 광전기적 특성을 확인하였다.

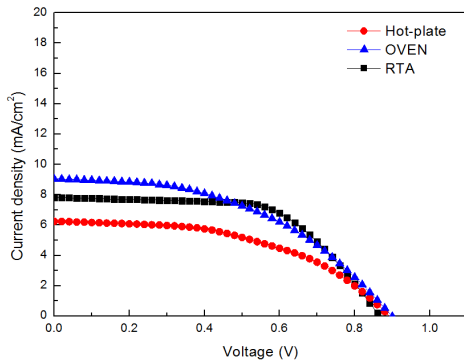


Fig. 3. Current-voltage (I-V) characteristic of PSCs with hot plate, oven, and RTA annealing.

Table 1에는 Fig. 3에 나타난 각 물성 분석 결과를 자세히 나타내었다. J_{sc} 의 경우, 열판, 오븐, RTA 처리 방법에 따라 각각 9.05, 6.23, 7.82 mA/cm^2 로 확인되었으며, 오븐으로 제작한 소자가 가장 우수한 값을 나타내었다. V_{oc} 의 경우, 각각 0.89, 0.89, 0.86 V가 확인되었으며, FF의 경우, 0.48, 0.48, 0.61로 확인되었다. 동일한 물질로 제작하였음에도 이러한 값의 차이는 카본 전극 내부에 형성된 페로브스카이트의 차이로 인해 나타난 결과로 판단하였다. 이에 따라 ECE는 2.67, 3.79, 4.08 %로 확인되었으며, FF가 가장 우수했던 RTA 처리 방법으로 제작한 소자의 광전기적 특성이 가장 우수한 것으로 확인되었다.

Table 1. Photovoltaic properties of PSCs with hot plate, oven, and RTA annealing.

heat treatment	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	ECE (%)
hot plate	6.23	0.89	0.48	2.67
oven	9.05	0.89	0.48	3.73
RTA	7.82	0.86	0.61	4.08

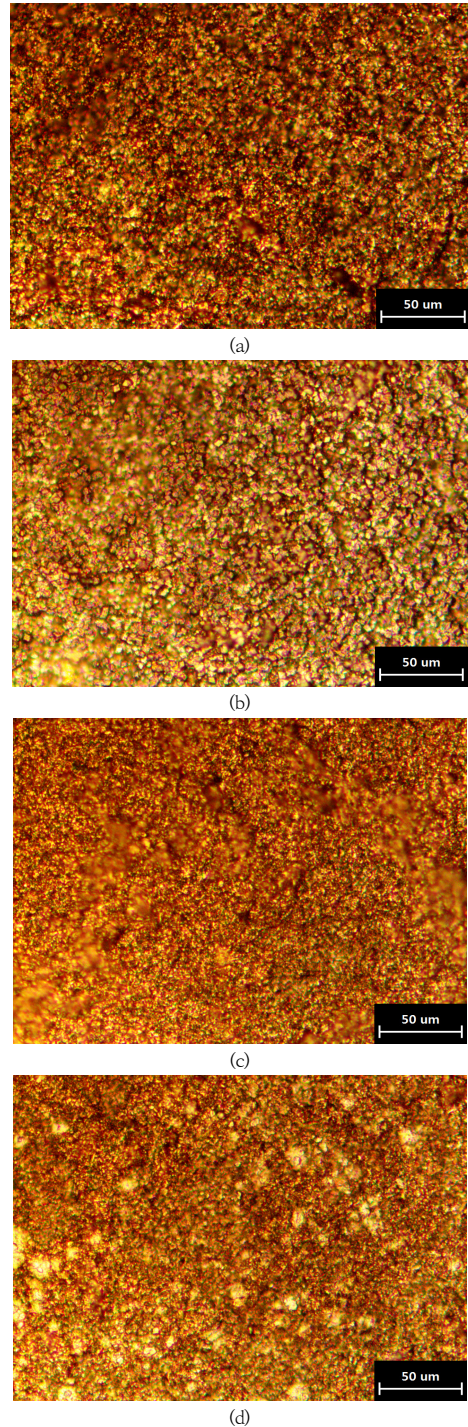


Fig. 4. Optical microscopy images of perovskite layer with (a) no treated reference, (b) hot plate, (c) oven, and (d) RTA annealing.

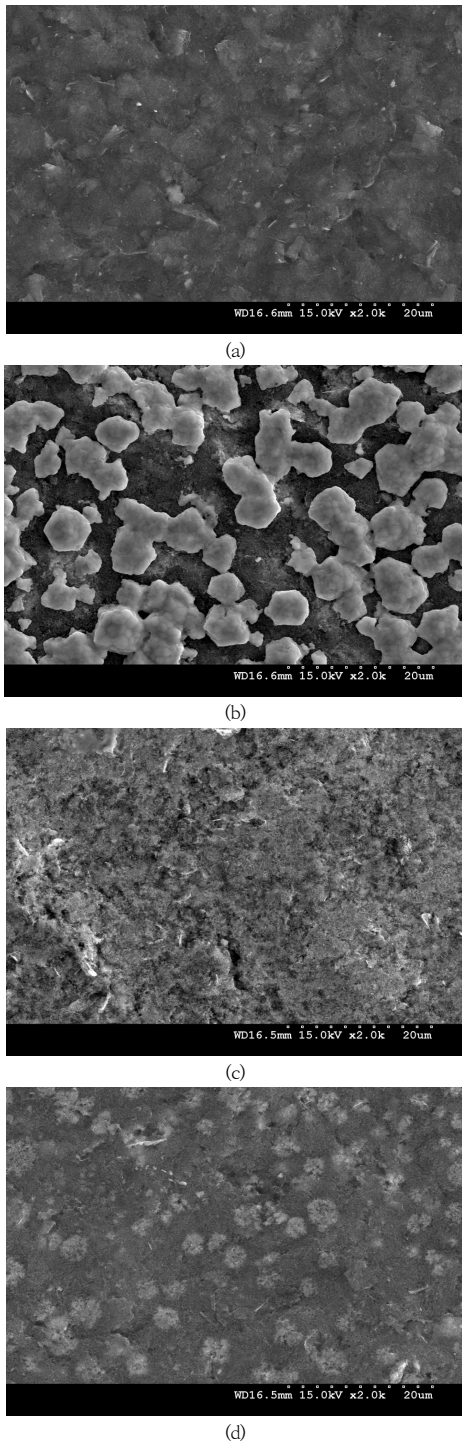


Fig. 5. FE-SEM images of perovskite layer with (a) no treated reference, (b) hot plate, (c) oven, and (d) RTA annealing.

Fig. 4에는 제작한 소자의 광학 현미경 이미지와 비교를 위한 카본 전극의 미세구조를 나타내었다. (a)는 페로브스카이트를 형성하지 않은 카본 전극의 광학 현미경 이미지이다. 균일한 표면의 다공성 카본 전극을 확인할 수 있었다. (b)는 열판으로 제작한 시편의 미세구조이며, 카본 전극 위로 페로브스카이트가 형성된 것을 확인할 수 있었다. (c)는 오븐으로 제작한 시편의 미세구조이며, 균일한 표면을 확인할 수 있었다. (d)는 RTA 공정으로 카본 전극위에 페로브스카이트를 형성한 소자의 광학현미경 이미지이다. 카본 전극의 기공부에 페로브스카이트가 균일하게 형성되어있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 제작한 소자와 카본 전극의 SEM으로 확인한 미세구조를 나타내었다. (a)는 카본 전극의 미세구조이며, 앞선 광학현미경이미지와 동일하게 평탄한 표면을 확인할 수 있었다. (b)는 열판을 이용하여 제작한 소자의 표면 미세구조 이미지이며, 약 40 μm 크기의 페로브스카이트 응집체가 표면에 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 응집체가 광전기적 특성을 저하하는 원인으로 작용하는 것으로 판단하였다. (c)는 오븐으로 제작한 소자의 미세구조 이미지를 나타내었으며, 표면에는 페로브스카이트가 미세하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. (d)는 RTA로 제작한 시편의 미세구조이며, 표면에 페로브스카이트가 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 RTA로 급속 처리하는 과정에서 열에너지가 직접적으로 용액에 작용하여 빠른 시간에 용매가 증발하며 페로브스카이트가 형성되어 나타난 현상으로 판단하였다. 따라서, 20 μl 페로브스카이트 용액을 열판, 오븐, RTA를 이용하여 제작할 경우, 열처리 원리에 따라 용매의 증발 속도 차이로 인한 페로브스카이트 결정의 미세구조가 상이하며, 이러한 미세구조가 효율에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

Fig. 6에는 제작한 소자의 단면 이미지를 나타내었다. (a)는 페로브스카이트를 형성하지 않은 카본 전극 소자의 단면 이미지를 나타내었으며, 카본 전극이 다공성을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다. (b)는 열판으로 제작한 소자의 단면 이미지이며, 앞선 표면 이미지와 동일하게 카본 전극 상부에 과잉의 페로브스카이트 결정을 확인할 수 있었다. 이러한 과잉 페로브스카이트로 인하여, 광전기적 특성이 감소한 것으로 판단하였다. (c)에는 오븐으로 제작한 소자의 단면 이미지를 나타내었으며, 열판으로 제작한 소자보다 페로브스카이트가 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5에서 확인한 바와 같이 표면에 페로브스카이트가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

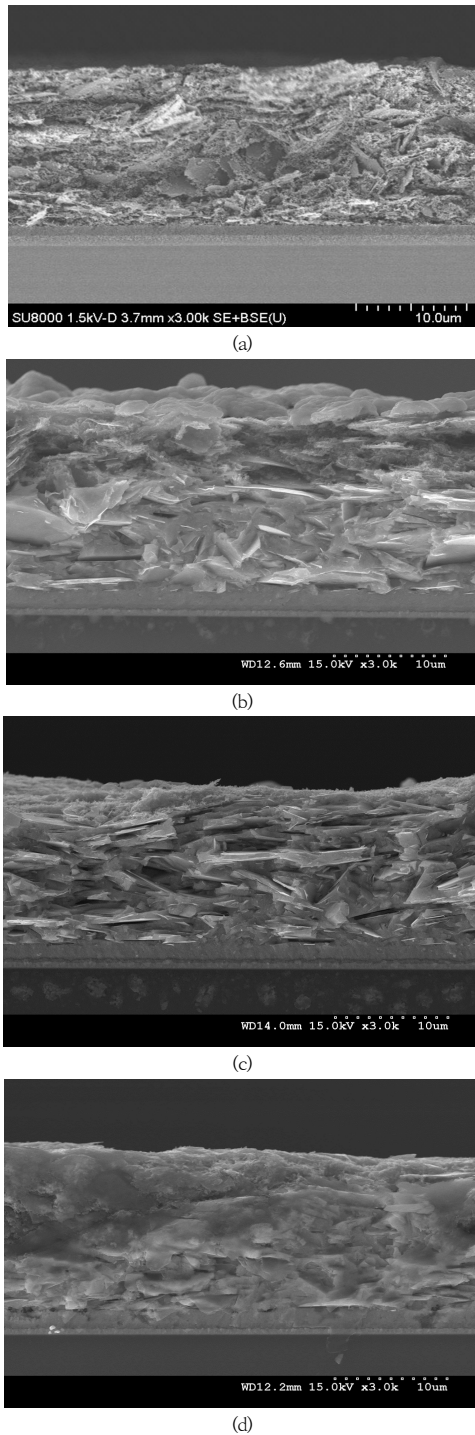


Fig. 6. Cross sectional FE-SEM images of perovskite layer with (a) no treated reference, (b) hot plate, (c) oven, and (d) RTA annealing.

(d)는 새로운 열처리 방법인 RTA 공정으로 제작한 소자의 단면 이미지이다. 페로브스카이트가 카본전극 두께방향에 고밀도로 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 열판과 오븐 소자와 달리 표면에 과잉의 페로브스카이트도 없는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조는 앞서 보인 Table 1의 광전기적 특성에서 확인된 RTA 처리가 우수한 FF를 보이고 이유로 판단할 수 있으며, 이에 따라 우수한 광전기적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 카본 전극을 채용한 페로브스카이트 제작 방법으로 RTA가 미세구조와 광전기적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

카본 전극을 채용한 페로브스카이트 태양전지에서 페로브스카이트 형성공정의 새로운 열처리방법으로 RTA 방법의 채용 가능성을 확인하였다. RTA 방법으로 제작된 소자는 기존의 방법인 열판과 오븐으로 처리하는 경우 1시간에서 4시간이 소요되던 것을 2분으로 공정시간이 단축되었음에도, 가장 우수한 광전효율 특성을 나타내었다. 이는 RTA가 카본 페로브스카이트 층 전체 두께에 대해 마이크로 크랙의 형성 없이 균일하고 층진도 높게 페로브스카이트 층 형성이 가능하고, 특히 표면부에 잉여의 페로브스카이트 층이 없었기 때문이다. 따라서, 카본 전극을 채용한 페로브스카이트 태양전지 소자의 광활성층 형성 처리 공정에는 RTA가 유리함을 확인하였다.

References

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.* Vol.131, No.17, pp. 6050-6051, Apr. 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] S. Maniarasu., T. B. Korukonda, V. Manjunath, E. Ramasamy, M. Ramesh, G. Veerappan, "Recent advancement in metal cathode and hole-conductor-free perovskite solar cells for low-cost and high stability: A route towards commercialization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.82, pp. 845-857, Feb. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.095>
- [3] F. Zhang, X. Yang, H. Wang, M. Cheng, J. Zhao, L. Sun, "Structure Engineering of Hole-Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-

Processed Commercial Carbon Paste As Cathode," *ACS Appl. Mater. Interface*, Vol.6, No.18, pp. 16140-16146, Aug. 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1021/am504175x>

- [4] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, H. Han, "A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability," *Science*, Vol.345, pp. 295-298, Jul. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1254763>
- [5] H. Zhou, Y. Shi, Q. Dong, H. Zhang, Y. Xing, K. Wang, Y. Du, T. Ma, "Hole-conductor-free, Metal-electrode-free TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction solar cells based on a low-temperature carbon electrode," *J. Phys. Chem. Lett.* Vol.5, No.18, pp. 3241-3246, Sep. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jz5017069>
- [6] S. Hashmi, D. Martineau, M. Dar, T. Myllymaki, T. Sarikka, V. Ulla, S. Zakeeruddin, M. Gratzel, "High performance carbon-based printed perovskite solar cells with humidity assisted thermal treatment," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.5, pp. 12060-12067, May. 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA04132B>
- [7] K. Kim, O. Song, "Photoactive Layer Formation with Oven Annealing for a Carbon Electrode Perovskite Solar Cell," *Korean Journal of Materials Research*, Vol.30, No.11, pp.595-600, Nov. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2020.30.11.595>
- [8] Q. Yang, M. Liao, Z. Wang, J. Zheng, Y. Iin, X. Guo, Z. Rui, D. Huang, L. Lu, M. Feng, P. Cheng, C. Shou, Y. Zeng, B. Yan, J. Ye, "In-situ phosphorus-doped polysilicon prepared using rapid-thermal anneal (RTA) and its application for polysilicon passivated-contact solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.210, No.15, pp. 110518-11053, June. 2020
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110518>
- [9] N. Santhosh, S. Sitaaraman, P. Pounraj, R. Govindaraj, M. Pandian, P. Ramasamy, "Fabrication of hole-transport-free perovskite solar cells using 5-ammonium valeric acid iodide as additive and carbon as counter electrode," *Material Letters*, Vol.236, No.1, pp. 706-709, Feb. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.052>
- [10] H. Lee, K. Kim, O. Song, "Properties of Perovskite Solar Cells with GO Addition on TiO₂ Layer," *Korean J. Met. Mater.*, Vol.57, No.7, pp. 456-461, Dec. 2019.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.1.59>

송 오 성(Ohsung Song)

[중신회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 일반대학원 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학박사)
- 1996년 3월 : NTT 기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU기술팀
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체재료, 태양전지, 자성재료

김 광 배(Kwangbae Kim)

[정회원]



- 2017년 2월 : 서울시립대학교 일반대학원 신소재공학과 (공학석사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 일반대학원 신소재공학과 박사과정

<관심분야>

반도체재료, 태양전지