

2D/3D 적층 박막을 통한 페로브스카이트 태양전지의 안정성 향상 연구

최원규¹ · 정재성^{2†}

¹한국전자기술연구원 차세대전지연구센터, 연구원

²한국전자기술연구원 차세대전지연구센터, 수석 연구원

A Study on Improving the Stability of Perovskite Solar Cells through 2D/3D Stacked Thin Films

Choi Won-Gyu¹ · Jeong Jae-Seong^{2†}

¹Researcher, Advanced Batteries Research Center, Korea Electronics Technology Institute (KETI)

²Chief Researcher, Advanced Batteries Research Center, Korea Electronics Technology Institute (KETI)

†Corresponding author: jjseicp@keti.re.kr

Abstract

Organic-inorganic perovskite solar cells, which feature remarkable electrical and optical characteristics, are the most promising candidates for next-generation photovoltaic materials. However, their commercial applications are limited owing to the instability of perovskite. In this context, we conducted a study to improve the stability of perovskite using 2D/3D stacked thin films. We deposited 2D BA₂PbI₄ (BA = butylammonium) perovskite on the surface of 3D FAPbI₃ (FA = formamidinium) perovskite via plane growth resulting in the formation of clear 2D/3D stacked thin films. The introduction of 2D perovskite leads to improved device performance and stability because defect-induced non-radiative recombination and thin-film degradation are suppressed.

Keywords: 2D/3D 페로브스카이트(2D/3D perovskite), 적층 박막(Stacked thin films), 면 성장(Plane growth), 태양전지(Solar cells)

1. 서론

우수한 전기적 및 광학적 특성을 가지는 유-무기 페로브스카이트는 가장 유망한 차세대 광전지 소재이며, 현재 26%가 넘는 효율이 보고되었다¹⁾. 그러나 페로브스카이트가 상업적으로 응용되기 위해서는 몇 가지 문제점이 존재하며, 대표적으로 페로브스카이트의 열악한 안정성을 들 수 있다. 이를 해결하기 위한 다양한 페로브스카이트 소재 중에서 2D 페로브스카이트로 알려진 Ruddlesden-Popper 상이 많은 주목을 받았다²⁻⁵⁾. 일반적인 페로브스카이트 구조는 무기 BX₆⁻ 팔면체가 모서리의 이온을 공유하며 유기 양이온을 둘러싸는 형태로 배열되어 있는데, 여기에 부피가 큰 유기 양이온(A')이 위치하게 되면 더 이

OPEN ACCESS



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.43, No.6, pp.79-85, December 2023
<https://doi.org/10.7836/kSES.2023.43.6.079>

pISSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 22 October 2023

Revised: 10 November 2023

Accepted: 13 November 2023

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상 연속적인 구조를 유지하지 못하고 무기 BX_6^- 층 간의 간격이 벌어진 배열로 변하게 된다. 이때 유기 양이온 사이에 무기 층의 수 n 에 따라 2D ($n = 1, A'_2BX_4$), quasi-2D ($1 < n < \infty, A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$), 그리고 3D ($n = \infty, ABX_3$) 페로브스카이트로 구분된다. 이런 2D 페로브스카이트를 이루는 유기 양이온은 긴 탄소 사슬로 구성되어 있어 앞서 언급한 바와 같이 부피가 크고, 소수성을 가진다. 때문에 n 의 값이 작아질수록 내부 이온의 이동에 의한 열화와 산소와 수분과 같은 외부 환경에 대하여 매우 안정적이다. 하지만 유기층이 절연층으로써 역할을 하며, 3D 페로브스카이트 보다 큰 밴드갭으로 인한 좁은 광 흡수 범위 및 높은 엑시톤 결합 에너지로 인하여 전하의 분리와 이동을 방해한다⁶⁻⁸⁾.

그럼에도 2D 페로브스카이트는 3D 페로브스카이트의 단점을 극복할 수 있기 때문에 두 페로브스카이트를 이용한 여러 연구가 수행되었으며, 크게 2D-3D 혼합과 2D/3D 적층 박막으로 구분할 수 있다⁹⁻¹²⁾. 그 중 2D/3D 적층 박막은 3D 페로브스카이트의 표면에 결합을 패시베이션하여 계면에서 발생하는 비방사성 재결합과 외부 환경 또는 내부 이온의 이동으로 인한 박막의 열화를 억제할 수 있는 것으로 보고되었다^{9,13-15)}. 이러한 적층 박막을 형성하기 위해서는 용액을 두 번 코팅하는 방법이 일반적이나, 2D 물질을 증착할 때 사용되는 용매로 인하여 먼저 증착된 박막에 손상을 입혀 소자의 성능과 안정성에 부정적 영향을 주는 quasi-2D 상 형성의 우려가 존재한다. 따라서 최적의 구조를 위해서는 혼합상의 형성없이 명확한 형태의 2D/3D 적층 박막을 구현하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 면 성장을 통하여 3D $FAPbI_3$ 의 표면에 2D BA_2PbI_4 층을 형성하였다. 용매의 사용이 배제되어 2D와 3D의 접합면에서 quasi-2D 상이 발생하지 않는 순수한 조성의 2D/3D 적층 박막을 구현하였으며, 이를 적용한 평면형 태양전지를 제작하였다. 이후 제작된 페로브스카이트 태양전지의 성능과 안정성을 평가하였고, 그 결과 2D 층을 도입하였을 때 성능과 안정성 모두 향상되는 것을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 BA_2PbI_4 (2D) 페로브스카이트 박막

2D 페로브스카이트 박막은 FTO 기판에 증착하여 사용하였다. 먼저 FTO 기판을 초음파세척기를 이용하여 세정제, 증류수, 아세톤, IPA로 세척 후, UV-ozone에 20분간 노출하였다. 0.6 M의 2D BA_2PbI_4 용액은 DMF/DMSO (8:1 v/v%) 용매에 준비하였다. 스핀 코팅을 통해 증착 후, 100°C에서 5분간 후열처리하여 2D 페로브스카이트 박막을 형성하였다.

2.2 $BA_2PbI_4/FAPbI_3$ (2D/3D) 적층 박막 페로브스카이트 태양전지 제작

3D 및 2D/3D 페로브스카이트 태양전지는 FTO 기판을 사용하여 제작하였다. FTO 기판은 앞서 언급한 방법과 동일하게 세척하여 사용하였으며, 세척된 기판에 전자전달층 역할을 위한 SnO_2 층을 형성하였다. SnO_2 (15% in H_2O colloidal dispersion; Alfa Aesar) 용액은 증류수에 혼합(1:5 v/v%)하여 준비하였다. 스핀 코팅을 통해 증착 후, 150°C에서 30분간 후열처리하여 전자전달층을 형성하였다. 다음으로 DMF/DMSO (8:1 v/v%)

용매에 준비된 FAPbI_3 용액을 SnO_2 가 증착된 기판에 스핀 코팅 후, 단계적으로 100°C 에서 5분 및 150°C 에서 10분간 후열처리하여 3D 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 2D/3D 적층 박막을 형성하기 위하여 미리 준비된 2D 페로브스카이트 기판을 3D 페로브스카이트 기판에 서로 마주보게 접친 다음 60°C 에서 30분간 압착하였다. 이후 접쳐진 2D 기판을 조심스럽게 떼어 내어 제거하였음에도 압착 과정에서 2D 층이 3D 표면에 성장하여 적층 박막이 형성되었다. 그 다음 홀전달층 증착을 위해 $35\ \mu\text{l}$ 의 4-tertbutylpyridine (tBP; Sigma-Aldrich), $21\ \mu\text{l}$ 의 lithium bis (trifluoromethane salt (520 mg/ml in acetonitrile, Li-TFSI; Sigma-Aldrich) 및 $9\ \mu\text{l}$ 의 cobalt-TFSI salt (400 mg/ml in acetonitrile; Sigma-Aldrich)가 첨가된 spiro-OMeTAD (90 mg/ml in chlorobenzene; GreatCell Solar) 용액을 준비하였다. 준비된 용액을 스핀 코팅하여 증착 후, 열증착기를 이용하여 100 nm 두께의 Au 전극을 증착하였다.

2.3 실험 분석 방법

페로브스카이트 박막의 단면 이미지는 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JSM-7000F; Jeol)을 이용하여 관찰하였으며, 결정 구조는 XRD (X-ray Diffraction, MiniFlex 600; Rigaku)을 통하여 분석하였다. 제작된 소자의 성능 평가는 AM1.5G 솔라 시뮬레이터(94023A; Newport)와 태양전지 I-V 테스트 시스템(LAB200; McScience)를 사용하여 -0.2 에서 $1.3\ \text{V}$ 범위에서 $500\ \text{mV/s}$ 의 속도로 측정하였으며, 사용된 마스크의 면적은 $0.09\ \text{cm}^2$ 이다. 안정성 테스트를 위하여 POE와 butyl rubber을 이용하여 encapsulation 하였으며, $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ 조건의 환경 챔버(PR-1; ESPEC)에 보관하며 소자의 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 2D/3D $\text{BA}_2\text{PbI}_4/\text{FAPbI}_3$ 적층 박막 형성 과정을 나타내는 그림이다. 먼저 각각의 기판에 2D BA_2PbI_4 와 3D FAPbI_3 를 증착하여 준비하였다. 이후 준비된 2D와 3D 박막이 증착된 기판을 서로 마주보게 접친 다음 열과 압력을 가하여 2D 층이 성장할 수 있도록 유도하였다. 이 과정에서 압력에 의하여 3D 페로브스카

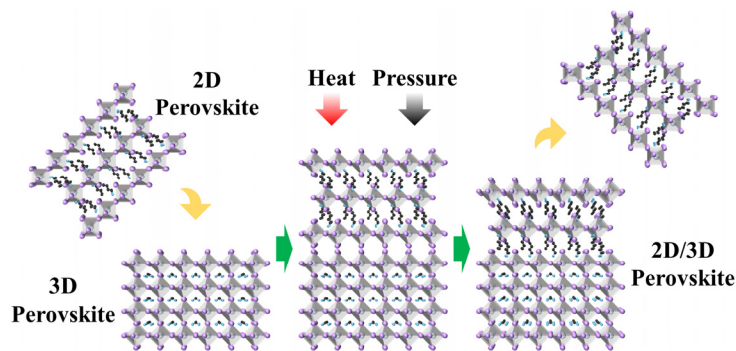


Fig. 1 Schematic showing the 2D/3D stacking thin-film formation process of 2D BA_2PbI_4 and 3D FAPbI_3 perovskites

이트에 물리적으로 부착된 2D 페로브스카이트는 시간이 지남에 따라 3D 층의 표면을 따라 점차적으로 성장하게 되며, 충분한 성장 시간 이후 2D 기판을 제거하여도 3D 층의 표면에 남아 2D/3D 적층 박막이 형성되었다.

Fig. 2는 주사전자현미경을 이용하여 3D와 2D/3D 페로브스카이트 박막의 단면을 관찰한 이미지를 보여주며, 핀홀의 발생없이 연속적으로 페로브스카이트 층이 형성됨을 확인하였다. 또한 3D 박막은 약 ~450 nm의 두께를 보이는 반면에 2D/3D 박막은 3D 박막과 비교하여 평균적으로 약 ~70 nm의 두께가 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 열과 압력에 의하여 2D 페로브스카이트가 3D의 표면을 따라 성장한 것으로 여겨지며, 이를 뒷받침하기 위하여 XRD 측정을 진행하였다.

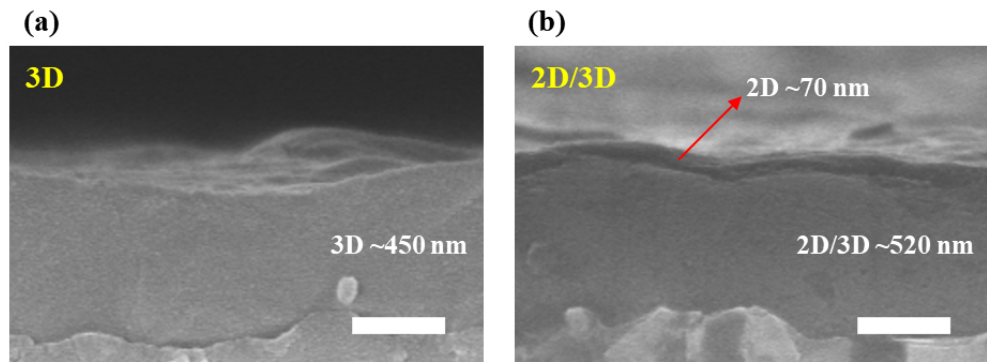


Fig. 2 SEM cross-sectional images of the (a) 3D and (b) 2D/3D perovskites. The thicknesses of perovskite were observed through SEM images (Scale bar: 300 nm)

2D, 3D, 그리고 2D/3D 박막의 XRD 측정 결과는 Fig. 3에서 보여준다. 2D와 3D 모두 성공적으로 증착되는 것을 확인하였다. 일반적으로 적층 박막을 형성하기 위해서는 3D 층에 2D 소재가 용해된 용액을 순차적으로 코팅하는데, 이 과정에서 2D의 용매가 3D 페로브스카이트에 손상을 입혀 2D와 3D의 혼합상이 형성되기 쉽다. 반면에 본 연구에서의 2D/3D 적층 박막은 quasi-2D 상과 같은 다른 이차상의 발생없이 6.5° 부근에서만 BA_2PbI_4 의 회절 peak이 관찰되었으며, 이러한 결과는 순수한 조성의 2D/3D 적층 박막으로 형성되었음을 의미한다.

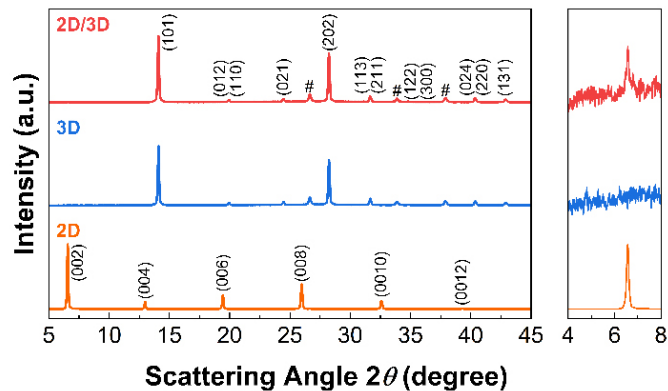


Fig. 3 XRD patterns of 2D BA_2PbI_4 , 3D $FAPbI_3$ and 2D/3D $BA_2PbI_4/FAPbI_3$ perovskite thin films. FTO peaks are denoted as #

이후 해당 박막을 적용한 태양전지를 제작하여 성능을 평가하였다. Fig. 4(a)는 1 sun (100 mW/cm^2)에서 전류 밀도-전압 곡선을 보여준다. 2D 층을 도입함으로써 3D 페로브스카이트의 표면을 패시베이션하여 표면에 존재하는 결함과 결함으로부터 유도되는 비방사성 재결합을 감소시켜^{16,17}, 결과적으로 2D/3D 적층 박막의 소자가 3D 박막의 소자보다 개방전압과 효율이 개선되는 것을 확인하였다. 또한 고온/고습 환경에서의 안정성을 평가하기 위하여 encapsulation된 소자를 $85^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$ 의 환경에 보관하며 효율 변화를 관찰한 결과는 Fig. 4(b)에서 보여준다. 3D 박막의 소자는 60시간 이후 급격히 소자 성능이 감소하는 반면에 2D/3D 적층 박막의 소자는 320시간 이후에도 초기와 유사한 성능을 보임을 확인하였다. 이러한 성능의 차이는 2D 층을 구성하는 유기 양이온의 존재 때문이다. 3D 페로브스카이트는 주변 환경으로 인한 열화 이외에도 FA^+ , Γ^- 와 같은 내부 이온이 박막에 인접한 전하전달층으로 이동 및 이탈하며 박막의 분해가 발생하는데 2D 층을 구성하는 부피가 큰 유기 양이온은 이러한 이온의 이동을 물리적으로 억제하여^{9,13,14,18,19}, 결과적으로 박막의 안정성을 향상시키는 것을 확인하였다.

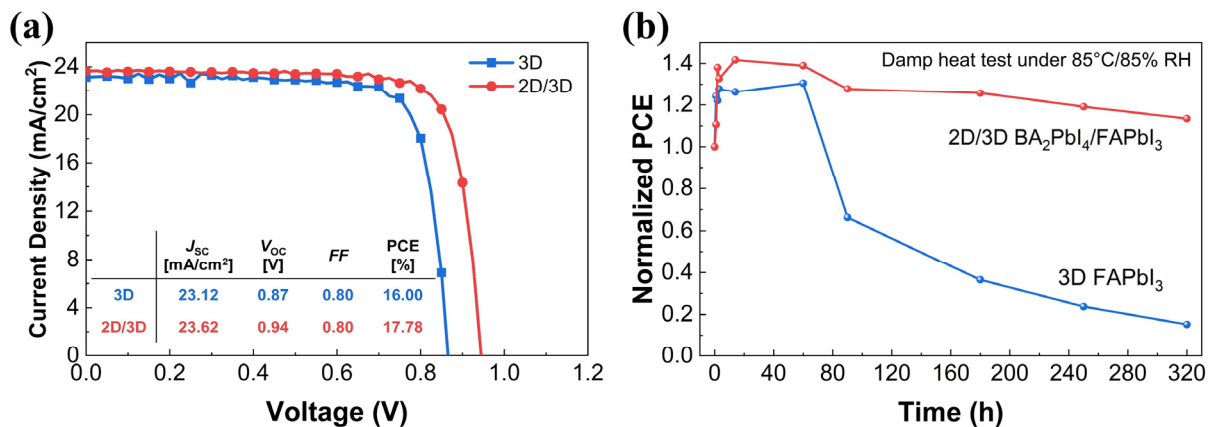


Fig. 4 (a) The J - V curves of 3D and 2D/3D perovskite solar cells. (b) Damp heat test of encapsulated devices under 85% RH at 85°C in the dark

4. 결과

본 연구에서는 면 성장을 통하여 다른 이차상의 발생없이 순수한 조성의 2D/3D $\text{BA}_2\text{PbI}_4/\text{FAPbI}_3$ 적층 박막을 제작하였으며, 이를 적용한 태양전지의 안정성을 평가하였다. 2D 층의 도입은 3D 페로브스카이트의 표면 결함과 비방사성 재결합을 감소시키고, 내부 이온의 이동과 박막 분해를 억제하여 전반적인 소자의 성능과 안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 이러한 연구결과는 페로브스카이트 태양전지의 상업화를 위한 해결방안 중 하나로서 2D/3D 적층 박막의 가능성을 보여주는 것이라 기대한다.

후기

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20213030010400).

REFERENCES

1. NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, 2023. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Last accessed on the 13th October 2023.
2. Tasi, H., Nie, W., Blancon, J.-C., Stoumpos, C. C., Asadpour, R., Harutyunyan, B., Neukirch, A. J., Verduzco, R., Crochet, J. J., Tretiak, S., Pedesseau, L., Even, J., Alam, M. A., Gupta, G., Lou, J., Ajayan, P. M., Bedzyk, M. J., and Kanatzidis, M. G., High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells, *Nature*, Vol. 536, pp. 312-316, 2016, <https://doi.org/10.1038/nature18306>.
3. Chen, Y., Sun, Y., Peng, J., Tang, J., Zheng, K., and Liang, Ziqi, 2D Ruddlesden-Popper Perovskites for Optoelectronics, *Adv. Mater.*, Vol. 30, No. 2, pp. 1703487, 2018, <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>.
4. Liang, C., Zhao, D., Li, X., Peng, S., Shao, G., and Xing, G., Ruddlesden-Popper Perovskite for Stable Solar Cells, *Energy Environ. Mater.*, Vol. 1, No. 4, pp. 221-231, 2018, <https://doi.org/10.1002/eem2.12022>.
5. Liu, P., Han, N., Wang, W., Ran, R., Zhou, W., and Shao, Z., High-Quality Ruddlesden-Popper Perovskite Film Formation for High-Performance Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, Vol. 33, No. 10, pp. 2002582, 2021, <https://doi.org/10.1002/adma.202002582>.
6. Slanvney, A. H., Smaha, R. W., Smith, I. C., Jaffe, A., Uneyama, D., and Karunadasa, H. I., Chemical Approaches to Addressing the Instability and Toxicity of Lead-Halide Perovskite Absorbers, *Inorg. Chem.*, Vol. 56, No. 1, pp. 44-55, 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01336>.
7. Zheng, Y., Niu, T., Ran, X., Qiu, J., Li, B., Xia, Y., Chen, Y., and Huang, W., Unique Characteristics of 2D Ruddlesden-Popper (2DRP) Perovskite for Future Photovoltaic Application, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 7, pp. 13860-13872, 2019, <https://doi.org/10.1039/C9TA03217G>.
8. Deng, S., Shi, E., Yuan, L., Jin, L., Dou, L., and Huang, L., Long-Range Exciton Transport and Slow Annihilation in Two-Dimensional Hybrid Perovskites, *Nat. Commun.*, Vol. 11, pp. 664, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14403-z>.
9. Mei, A., Sheng, Y., Ming, Y., Hu, Y., Rong, Y., Zhang, W., Luo, S., Na, G., Tian, C., Hou, X., Xiong, Y., Zhang, Z., Liu, S., Uchida, S., Kim, T.-W., Yuan, Y., Zhang, L., Zhou, Y., and Han, H., Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-h Operational Tracking, *Joule*, Vol. 4, No. 12, pp. 2646-2660, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.09.010>.
10. Nguyen, B. P., Kim, J., Park, H. K., Jo, W., and Kim, G. Y., Enhanced Charge Transport via Mixed-Dimensional Heterostructures in 2D-3D Perovskite and Their Relevance to Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 5, No. 7, pp. 7965-7976, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00129>.
11. Jang, Y.-W., Lee, S., Yeom, K. M., Jeong, K., Choi, K., Choi, M., and Noh, J. H., Intact 2D/3D Halide Junction Perovskite Solar Cells via Solid-Phase In-Plane Growth, *Nat. Energy*, Vol. 6, pp. 63-71, 2021, <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00749-7>.
12. Azmi, R., Ugur, E., Seitkhan, A., Aljamaan, F., Subbiah, A. S., Liu, J., Harrison, G. T., Nugraha, M. I., Eswaran, M. K., Babics, M., Chen, Y., Xu, F., Allen, T. G., Ur Rehman, A., Wang, C.-L., Anthopoulos, T. D., Schwingenschlögl, U., De Bastiani, M., Aydin, E., and De Wolf, S., Damp Heat-Stable Perovskite Solar Cells with Tailored-Dimensionality 2D/3D Heterojunction, *Science*, Vol. 376, No. 6588, pp. 73-77, 2022,

<https://doi.org/10.1126/science.abm5784>.

13. Sutanto, A. A., Drigo, N., Queloz, V. I. E., Garcia-Benito, I., Kirmani, A. R., Richter, L. J., Schouwink, P. A., Cho, K. T., Paek, S., Nazeeruddin, M. K., and Grancini, G., Dynamical Evolution of the 2D/3D Interface: A Hidden Driver behind Perovskite Solar Cell Instability, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 8, No. 5, pp. 2343-2348, 2020, <https://doi.org/10.1039/C9TA12489F>.
14. Zheng, X., Hou, Y., Bao, C., Yin, J., Yuan, F., Huang, Z., Song, K., Liu, J., Troughton, J., Gasparini, N., Zhou, C., Lin, Y., Xue, D.-J., Chen, B., Johnston, A. K., Wei, N., Hedhili, M. N., Wei, M., Alsalloum, Maity, P., Turedi, B., Yang, C., Baran, D., Anthopoulos, T. D., Han, Y., Lu, Z.-H., Mohammed, O. F., Gao, F., Sargent, E. H., and Bakr, O. M., Managing Grains and Interfaces via Ligand Anchoring Enables 22.3%-Efficiency Inverted Perovskite Solar Cells, *Nat. Energy*, Vol. 5, pp. 131-140, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0538-4>.
15. Yue, X., Zhao, X., Fan, B., Yang, Y., Yan, L., Qu, S., Huang, H., Zhang, Q., Yan, H., Cui, P., Ji, J., Ma, J., and Li, M., Surface Regulation through Dipolar Molecule Boosting the Efficiency of Mixed 2D/3D Perovskite Solar Cell to 24%, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 33, No. 4, pp. 2209921, 2023, <https://doi.org/10.1002/adfm.202209921>.
16. Wang, Z., Lin, Q., Chmiel, F. P., Sakai, N., Laure, M. H., and Snaith, H. J., Efficient Ambient-Air-Stable Solar Cells with 2D-3D Heterostructured Butylammonium-Caesium-Formamidinium Lead Halide Perovskites, *Nat. Energy*, Vol. 2, No. 9, pp. 1-10, 2017, <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.135>.
17. Wang, Y., Xu, H., Wang, F., Liu, D., Chen, H., Zheng, H., Ji, L., Zhang, P., Zhang, T., Chen, Z. D., Wu, J., Chen, L., and Li, S., Unveiling the Guest Effect of N-Butylammonium Iodide Towards Efficient and Stable 2D-3D Perovskite Solar Cells through Sequential Deposition Process, *Chem. Eng. J.*, Vol. 391, pp. 123589, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123589>.
18. Bai, Y., Xiao, S., Hu, C., Zhang, T., Meng, X., Lin, H., Yang, Y., and Yang, S., Dimensional Engineering of a Graded 3D-2D Halide Perovskite Interface Enables Ultrahigh V_{OC} Enhanced Stability in the p-i-n Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.*, Vol. 7, No. 20, pp. 1701038, 2017, <https://doi.org/10.1002/aenm.201701038>.
19. Kumar, A., Singh, S., Srivastava, K., Sharma, A., and Sharma, D. K., Performance and Stability Enhancement of Mixed Dimensional Bilayer Inverted perovskite ($BA_2PbI_4/MAPbI_3$) Solar Cell Using Drift-Diffusion Model, *Sustainable Chem. Pharm.*, Vol. 29, pp. 100807, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100807>.