A-site 조성 제어를 통한 FA기반 페로브스카이트의 상안정화 및 전단 코팅 최적화 연구

김한솔¹ · 구혜원¹ · 송민주¹ · 정중희¹ · 오용준¹ · 송창은² · 홍기하^{1,*}

¹한밭대학교 신소재공학과
²한국화학연구원 에너지소재연구센터

Study on A-Site Compositional Mixing for the Shear Coating Process of FA-Based Lead Halide Perovskites

Hansol Kim¹, Hyewon Gu¹, Minju Song¹, Choong-Heui Chung¹,
Yong-Jun Oh¹, Chang Eun Song², and Ki-Ha Hong^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea

²Advanced Materials Division and Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea

Abstract: Halide perovskite solar cells have been attracting tremendous attention as next-generation solar cell materials because of their excellent optical and electrical properties. Formamidinium lead tri-iodide (FAPbI₃) exhibits the narrowest band gap among lead iodide perovskites and shows excellent thermal and chemical stability, also. However, the large-area coating of FAPbI₃ needed for commercialization has not been successful because of the instability of the black phase of FAPbI₃ at ambient temperature. This study presents a compositional engineering direction to control the polymorph of the FAPbI₃ thin film for the shear coating processes, without halide mixing. By adopting a hot substrate above 100 °C, our shear coating process can produce the black phase FA-based halide perovskites without halide mixing. We carefully investigate the Cs-FA and MA-FA mixed lead iodide perovskites' phase stability by combining the study with thin-film fabrication and ab initio calculations. Cs-FA mixing shows promising behaviors for stabilizing α -FAPbI₃ (black phase) compared with MA-FA. Stable FA-rich perovskite films cannot be achieved via shear coating processes with MA-FA mixing. Ab initio calculations revealed that Cs-FA mixing is excellent for inhibiting phase decomposition and water incorporation. This study is the first report that FA-based halide perovskite thin films can be made with the shear coating process without MA-Br mixing. We reveal the origin of the stable film formation with Cs-FA mixing, and present future research directions for fabricating FA-based perovskite thin films using shear coating.

(Received January 14, 2021; Accepted March 4, 2021)

Keywords: perovskite, shear-coating, solar-cell, large-area, FAPbI₃

1. 서 론

2009년 Miyasaka 그룹에 의해 처음 발표된 페로브스카이트 태양전지는, 당시 3.81% 태양전지의 효율이 10여 년이 지난 현재 25.5%의 공인효율을 기록할 만큼 빠른 성장세

를 보여주고 있다 [1,2]. 대부분 페로브스카이트 태양전지를 제작하는 방식은 용액공정으로 이루어지며, 용액공정은 낮은 공정 원가를 가지면서 동시에 고효율의 박막을 형성할 수 있어 매우 유용한 박막 제조 방식이라 할 수 있다. 스핀 코팅(spin coating)은 현재까지 가장 널리 사용되고 있는 제조 방법인데, 공정이 쉽고 anti-solvent를 사용하여 결정화를 제어하기 용이하다는 장점 때문에, 고효율의 태양전지를 제조하는 데 유리하다 [3-5]. 그렇지만 상용화 과정에서 필수적으로 요구되는 대면적 구현에 한계가 있을

- 김한솔·구혜원·송민주: 대학생, 정중희·오용준·홍기하: 교수, 송창은: 박사(연구원)

*Corresponding Author: Ki-Ha Hong

[Tel: +82-42-821-1238, E-mail: kiha.hong@hanbat.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

뿐만 아니라, 전구체 용액의 약 90%가 공정 중에 소실되기 때문에 경제적인 면에서도 손실이 크다. 이로 인해 최근 들어 대면적화 기술을 개발하기 위한 다양한 시도들이 보고되고 있다 [6].

현재 페로브스카이트 박막 적층 공정으로 주로 연구되고 있는 대면적 용액공정으로는 블레이드 코팅(blade coating), 스프레이 코팅(spray coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating)이 있다. 이 공정들은 롤투롤(Roll-to-Roll, R2R) 공정 및 연속 공정이 가능하기 때문에 대면적 페로브스카이트 태양전지 제작에 적합하다고 할 수 있다 [7-10]. 그림 1에 대면적 페로브스카이트 박막 제조를 위한 다양한 용액 공정을 개략적으로 묘사하여 나타내었다. 블레이드 코팅은 점도가 높은 용액을 블레이드를 사용하여 깎아내는 방식이며 [7] 스프레이 코팅은 낮은 농도로 제조된 용액을 다량 사용하는 방식이다 [11]. 슬롯-다이 코팅은 슬롯 다이 헤드를 통해 용액이 공급되며 코팅되는 방식으로 용액의 공급되는 공정 제어 변수가 다양하여 작동 한계가 존재한다 [12]. 앞서 언급된 공정 방법들과 비교하여 전단 코팅은 solution-shearing이라고도 불리며, 기판과 블레이드 사이를 채우는 소량의 용액이 그림 1(b)와 같이 전단 과정에서 발생하는 meniscus 형성을 통해 박막을 형성한다. 따라서 공정 방법에 따른 소모되는 용액의 양을 비교하였을 때 전단 코팅을 사용하면 이를 효과적으로 감소시킬 수 있다.

가장 먼저 태양전지로 제조된 할라이드계 페로브스카이트 물질은 MAPbI₃ (Methylammonium Lead Iodide, CH₃NH₃PbI₃)이다 [1]. MAPbI₃는 고효율 태양전지 제조가 비교적 용이하고 상온에서 경쟁하는 다형질(polymorph)이 존재하지 않기 때문에, 현재까지 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 열과 습기에 취약하고 Shockley-Queisser (SQ) limit에서 제시하는 최적 밴드갭 (~1.3 eV)에 비해 다소 큰 밴드갭 (1.55 eV)을 갖고 있는 약점이 있다 [13-15]. FAPbI₃ (Formamidinium Lead Iodide, HC(NH₂)₂PbI₃)는 약 1.45 eV의 밴드갭을 갖고 있으며, Snaith 그룹에 의해 2014년 처음으로 태양전지 소재로 사용되기 시작했다 [16]. FAPbI₃의 밴드갭은 MAPbI₃에 비해 SQ-limit에 좀 더 가깝기 때문에 더 높은 기대효율을 갖고 있으며, 최근 발표된 20% 이상의 고효율 태양전지의 주된 소재로 활용되고 있다 [17]. 다형질의 제어는 FAPbI₃의 상용화에 있어 가장 큰 걸림돌로 알려져 있다. 태양전지 광활성 물질로 적합한 α 상은 상온에서 불안정하여 대기중에서는 광흡수에 부적합한 δ 상으로 상변화가 발생하게 된다 [18]. α 상의 안정성 확보를 위해서는 FA와 I에 다른 원소를 섞어주는 조성 엔지니어링을 수행해야 하는 것으로 알려져 있다 [19-21]. 또

한 α 상의 형성을 위해서는 100 °C 이상의 온도가 필요한 것으로 알려져 있는데, 이러한 온도제한으로 인해 롤투롤(roll-to-roll, R2R) 방식의 제조기법을 사용하여 FAPbI₃ 기반의 태양전지를 제조한 보고는 현재까지 매우 적은 형편이다. 본 연구에서는 기대효율이 높은 대면적 페로브스카이트 제조기술 개발을 위해, 전단 코팅 기법을 활용하여 FA기반 페로브스카이트 태양전지 광활성층 제조를 수행하였다. 본 연구진은 이전 연구를 통해 블레이드 코팅을 활용하여 100 μ m 이상의 결정립 크기를 갖는 MAPbI₃ 박막 공정 최적화를 보고하였다 [22,23]. 전단 코팅 기술은 기판의 온도 조절이 가능한 만큼, 결정화에 100 °C 이상의 온도를 필요로 하는 FA기반 페로브스카이트 소재 제조가 용이하다.

태양전지용 박막의 대면적화를 위해서는 조성과 첨가물의 숫자를 최소한으로 유지하는 것이 유리하다. 본 연구에서는 A-site 조성혼합의 순수한 효과 분석을 위해 다른 첨가물의 혼합을 배제한 연구를 수행하였다. 100% FA 전구체 용액에 Cs와 MA의 함량을 늘려가면서 필름의 결정성과 광학 특성을 분석하였다. A-site 조성 혼합 효과의 분석을 위해 제일원리 계산을 통해 조성 혼합이 소재의 내구성에 미치는 영향을 분석하였다. 도출된 최적 조성조건에서 제조된 박막의 미세구조를 분석하였으며, p-i-n 타입의 태양전지를 제조하여 FA기반 소재의 태양전지의 전단 코팅 제조 가능성을 제시하였다.

2. 실험 방법

2.1 태양전지 제작

15 $\Omega/\square$ 의 ITO 유리 기판을 1차수, 아세톤, 이소프로필알코올 순으로 각각 10분간 초음파 처리하여 세척한 뒤 질소로 건조한다. 2차 세척으로 10분 동안 UV-treatment하여 유기물을 제거하고 표면을 친수성화하여 NiO_x 전구체 용액의 적층이 용이하도록 한다. p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제작하기 위하여 HTL (hole transport layer)로 NiO_x를 선택하였다. 소량의 ethylene diamine(Sigma-Aldrich)과 ethylene glycol (Sigma-Aldrich)에 nickel(II) nitrate hexahydrate (Alfa-Aesar)를 0.75 M의 농도로 용해하여 전구체 용액을 만든다. 만들어진 전구체 용액을 하루 동안 교반한 뒤 0.45 μ m PVDF filter로 여과하여 불순물을 제거한 뒤 사용한다. 2차 세척한 ITO 유리 기판 위에 nickel oxide 전구체 용액을 250 μ l 떨어트린 뒤 2000 rpm의 속도로 90초간 스핀 코팅으로 적층하여 300 °C에서 1시간 열처리한다. p-i-n 구조의 페로브스카이트 태양전지의

ETL (electron transport layer)로 PC₆₀BM (phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, EM index)과 BCP (bathocuproine, Sigma-Aldrich)를 선택하였다. PC₆₀BM 12.5 mg/mL - chlorobenzene (Sigma-Aldrich) 용액과 BCP 0.5 mg/mL - ethanol (CARLO ERBA Regents) 용액을 제조한다. PC₆₀BM 용액을 0.45 µm PVDF filter로 여과하여 100 µl를 페로브스카이트 기판 위에 도포한 뒤, 1200 rpm/60초, 2000 rpm/60초 순으로 스핀 코팅하여 10분간 건조한다. PC₆₀BM이 적층된 기판 위에 BCP용액을 100 µl 도포한 후 5000 rpm으로 60초간 스핀 코팅한 뒤 65 °C에서 10분간 열처리한다. BCP층을 적층한 이후 thermal evaporator를 사용하여 silver 전극을 100 nm의 두께로 증착 한다.

2.2 태양전지 광흡수층 제작

용매로 사용되는 DMF(Sigma-Aldrich)에 계면활성제 역할의 첨가제인 L- α -phosphatidylcholine (LP, Sigma-Aldrich)를 0.2 mg/ml의 농도로 혼합하여 충분히 교반한다. [MA+FA] LP-DMF: DMSO의 부피비가 1000:111인 용액에 MAI(Greatcell Solar)와 FAI(Greatcell Solar), PbI₂ (Sigma-Aldrich)를 x:(1-x):1, x=0, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0의 몰비로 44 wt%의 농도가 되도록 혼합한다. [Cs+FA] LP-DMF: DMSO의 부피비가 1000:111인 용액에 CsI(Sigma-Aldrich)와 FAI(Greatcell Solar), PbI₂(Sigma-Aldrich)를 x:(1-x):1, x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2의 몰비로 44 wt%의 농도가 되도록 혼합한다. 용액을 교반할 때의 온도는 60 °C를 유지한다. [Shear coating process] Oxide기판과 Shear-coating에 사용되는 blade를 UV treatment하여 친수성화 한다. 전구체 용액의 온도는 60 °C를 유지한다. 140 °C로 가열된 hot chuck에 blade와 기판 사이의 거리가 30-100 µm이 되도록 한다. Blade와 기판 사이에 4.5 µl의 용

액을 투입하고 blade를 10-20 mm/s의 속도로 이동시켜 흡수층을 적층한다. 흡수층이 적층된 기판을 120 °C에서 10분간 열처리한다.

2.3 태양전지 특성 분석

페로브스카이트 박막의 상분석은 Rigaku사의 D/MAX-2500U/PC (Cu K α target)를 사용하여 의해 0.01 °의 간격, 4 °·min⁻¹의 속도로 XRD 패턴 분석하였다. 페로브스카이트 박막의 표면 형상과 태양전지 소자의 구조 분석을 위하여 전계 방출형 주사전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, Hitachi 4800)을 사용하였다. 제조된 페로브스카이트 박막의 광학 투과도는 Thermo Scientific Genesys 10S Vis spectrometer를 사용하여 1 nm의 간격으로 측정하였다. 페로브스카이트 태양전지의 전류 밀도-전압 특성은 대기조건에서 백색광(100 mW·cm⁻², AM 1.5G) 조사 조건에서 Keithley 2401 Source-Meter를 이용하여 측정하였다. AM 1.5G의 조사는 무오존 제논 아크램프(Model 11002, Abet Technologies, Inc., Class ABA Solar Simulator)를 사용하여 이루어졌으며 실리콘 태양전지(Model 15151, Abet Technologies, Inc.)로 교정되었다. 전류밀도-전압 곡선 측정 이전 2분간 light-soaking을 실시하였다. 전류밀도-전압 곡선은 20 mV의 전압간격, 200 ms의 지연시간으로 측정되었다.

2.4 제일원리 계산

FAPbI₃ 기반 페로브스카이트 소재에 Cs, MA 도핑이 미치는 안정성 효과를 분석하기 위해 제일원리계산을 도입하였다. 계산방법론으로는 plane wave basis를 사용하는 밀도범함수이론을 채택하였으며 상용패키지인 VASP를 활용하여 계산을 수행하였다 [24,25]. 할라이드 페로브스카이트

Fig. 1. (a) Schematic diagrams of large area coating technologies for halide perovskite materials based on solution processes. Photographs of the (b) meniscus by shear-coating and the (c) shear-coated perovskite film.

의 격자상수를 비교적 잘 예측하는 PBEsol[26]을 exchange-correlation 방법으로 채택하였으며 cut-off energy로는 520 eV를 사용하였다. ABX_3 formula unit (FU) 기준으로 $3 \times 3 \times 3$ 의 supercell을 만들고 $2 \times 2 \times 2$ Γ -centered grid에서 힘과 에너지의 차이 각각이 0.01 eV/Å and 10^{-6} eV보다 작아질 때까지 계산을 수행하였다. 격자구조는 VESTA 패키지를 활용하여 도시하였다 [27].

3. 결과 및 고찰

A-site 양이온 분자로 FA-MA, FA-Cs 혼합을 적용하여 제조된 박막의 사진을 그림 2(a)와 2(b)에 각각 도시하였다. 전구체 용액 제조 과정에서 MA와 FA를 각각 0:100, 20:80, 40:60, 70:30, 100:0의 비율로 혼합하여 전단 코팅을 통해 박막을 형성할 경우 20:80, 40:60 비율에서는 노란색의 박막이 형성되었고 0:100과 70:30에서는 갈색 박막이 형성되었으며 100:0에서는 검은색 박막이 형성됨을 확인할 수 있다. 이러한 박막의 색깔 변화는 그림 2(c)에 제시된 X-ray diffraction (XRD)에서 좀 더 정밀하게 검토해 볼 수 있다. 그림 2(c)의 XRD 분석 결과를 보면 $MA_{0.4}FA_{0.6}PbI_3$ 와 $MA_{0.2}FA_{0.8}PbI_3$ 의 결과에서 δ 상의 peak가 각각 11.59°와 11.6°에서 나타났다. $MA_0FA_{1.0}PbI_3$ 의 경우 그림 2(a)와 같이 외관상 갈색의 박막이 형성되었지만, 그림 2(c)의 XRD 결과에 따르면 13.84°에서 α 상의

peak가 나타나고 11.57°에서 δ 상의 peak가 동시에 발견되는 것으로 보아, 두 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. Non-perovskite 구조의 δ 상이 박막 내에 존재하게 되면 이는 결함으로 작용하여 실제 태양전지 모듈에서 태양광을 흡수 후 전자-정공 쌍을 형성할 수 없게 되고 효율 저하로 이어진다. 그림 2(a)에서 또 다른 갈색 박막의 조성인 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 를 살펴보면 $MA_0FA_{1.0}PbI_3$, $MA_{1.0}FA_0PbI_3$ 와 매우 유사한 박막이 형성되었다. 이 조성의 XRD 분석 결과를 그림 2(c)에서 확인한 결과 13.99°와 11.43°에서 peak가 발생하였다. 하지만 전구체의 조성이 MA 과량임을 고려하면 해당 조성은 $MAPbI_3$ 박막으로 정의할 수 있을 것이다. 이를 정리하여 보면, MA와 FA를 혼합하여 전단 코팅으로 박막을 형성할 경우, FA가 과량 존재하는 조성에서는 δ 상을 가지는 박막이 형성되며, 페로브스카이트 구조의 안정화를 위해서는 70% 이상의 MA가 필요함을 보여준다.

이에 우리는 FA의 분율이 50% 이상임과 동시에 α 상의 박막을 형성하기 위하여 MA가 아닌 무기 양이온인 Cs과의 혼합을 실시하였다. Cs과 FA의 혼합 실험은 Cs의 분율 범위를 0%에서 20%로 설정하여 실시하였다. 그 이유는 전구체 조성의 세분화 이전에 Cs의 분율이 30% 이상인 전구체 용액을 제조하였을 경우, 분말이 용해되지 않고 입자 상태로 존재하였다. 따라서 우리는 Cs의 혼합을 실시할 때 30% 미만의 분율에서 실험을 진행하여야 함을

Fig. 2. Photographs of shear coated thin films made of (a) $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.7, 1$) and (b) $Cs_xFA_{1-x}PbI_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). (c) XRD diffractions pattern of shear-coated thin films made of $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.7$) and $Cs_xFA_{1-x}PbI_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$).

확인하였다. 이어 Cs과 FA의 혼합 비율을 0:100, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80의 비율로 설정하여 실험을 진행하였다. 그 결과 그림 2(b)에서 Cs이 혼합된 조성 모두 갈색의 박막이 형성되었다. 다음으로 Cs의 혼합량이 FAPbI_3 의 상제어에 미치는 영향을 분석하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 그림 2(c)에 따르면 $\text{Cs}_0\text{FA}_1\text{PbI}_3$ 와 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{PbI}_3$ 에서는 각각 11.59°와 11.74°에서 δ 상의 peak가 크게 나타나고 13.84°와 13.92°에서 α 상의 peak가 나타났다. 이와 대조적으로 $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ 는 13.92°, $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 는 13.87°, $\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$ 는 13.92°에서 α 상의 peak가 크게 발생하고, 11.76°, 11.66°, 11.74°에서 δ 상의 peak가 비교적 약하게 나타났다. 그 중에서 $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 의 조성에서 δ 상의 peak의 강도가 가장 약하게 발생하여 가장 안정적인 조성이라고 판단하였다. Cs과 FA의 혼합 실험 결과 XRD 분석 결과 10% 이상의 Cs을 첨가하면 α 상으로 이루어진 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다.

Double cation을 이용한 FA 기반 perovskite 구조의 열역학적 안정화가 어렵다는 사실은 본 연구그룹의 최근 이론 연구 결과[21]와 잘 일치하는 결과라 할 수 있다. 계산 결과에 따르면 Cs와 MA모두 70% 이상이 되어야만 페로브스카이트 구조의 열역학적 안정화를 기대할 수 있었다. 다만 제일원리열역학 계산에서는 준안정상태에 대한 해석이 포함되지 않았기 때문에, 본 실험에서처럼 고온에서 제조한 페로브스카이트의 경우 준안정상 형태로 구조를 유지하고 있을 개연성이 존재하게 된다. 이 경우 가장 중요한 성질은 구조를 유지할 수 있는 소재 자체의 내구성이 될 것이다. 본 연구그룹의 계산결과에 따르면 Cs이 전구체로의 분해 저항력 측면에서 MA와 FA에 비해서 월등히 우수하였다 [21]. 즉 앞서 기술한 바와 같이 FAPbI_3 의 안정적 필름 증착을 위해서 사용하는 합금원소로는 Cs이 MA에 비해서 우수할 수 있다는 것이 이론적으로도 뒷받침된

다고 할 수 있다.

본 연구보고에서는 전구체로의 분해저항력 외에, 페로브스카이트의 신뢰성에 가장 큰 영향을 주는 인자인 수분흡수에 대한 평가를 수행하였다. $3 \times 3 \times 3$ 의 FAPbI_3 supercell (그림 3(a))을 만들고 가운데 있는 FA 한 개를 빼고 Cs과 MA를 치환한 구조에 대한 제일원리계산을 수행하였다. 각각의 구조에 H_2O 분자를 한 개를 octahedral site에 주입하여 구조를 최적화하였다. 이때 도출된 격자구조에서 FA, Cs, MA와 H_2O 의 결합이 이루어진 부분의 격자구조만을 추출하여 그림 3(b-d)에 각각 도시하였다. 이 구조를 활용하여 각 구조에서 H_2O 의 형성에너지를 계산한 결과 Cs 원자를 도핑한 경우가 -0.466 eV로 가장 높은 에너지를 보인 반면, 순 FAPbI_3 와, MA 분자로 도핑된 구조의 경우 각각 -0.519 eV와 -0.585 eV 형성 에너지를 보였다. 즉 MA 분자로 혼합 페로브스카이트를 제조할 경우 전구체 분해 측면과 아울러 수분흡수 측면에서도 매우 불리할 것으로 예상되며, Cs 도핑의 경우 전구체 분해에 대한 높은 저항력뿐만 아니라, 수분에도 강한 저항력을 보일 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 이러한 에너지 차이의 발생 원인으로는 MA의 높은 분극 값을 들 수 있다. MA의 높은 분극 값으로 인해 MA와 H_2O 분자 사이에 강한 전기력이 발생하게 되어 수분의 흡수를 촉진하게 되는 것이다. FA, Cs, 그리고 MA와 H_2O 분자간 결합 전후의 전자밀도 차이를 도시한 그림 3(e-g)를 보면 이런 경향을 잘 확인할 수 있다.

그림 4(a)는 $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0, 0.7, 1$)과 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)의 조성으로 제작된 박막의 투과도 측정 결과이다. MAPbI_3 의 분석 결과 약 750 nm에서 투과도가 급증하여 약 800 nm에서 포화 투과도를 가지며, FAPbI_3 의 경우 약 780 nm에서 투과도가 급증하여 약 850 nm에서 포화 투과도를 보여준다. FA와 Cs을 혼합한

Fig. 3. (a) Supercell structures of FAPbI_3 including one H_2O molecule. Light pink/brown/light blue/dark grey/purple/cyan/red balls represent H/C/N/Pb/I/Cs/O, respectively. (b) FA molecule in red cube is replaced by (c) Cs and (d) MA to consider doping effects. Charge density difference in units of ($e/\text{\AA}^3$) for (e) FA + H_2O , (f) Cs + H_2O , and (g) MA + H_2O pairs.

Fig. 4. (a) UV-vis transmittance spectra of shear-coated perovskite thin films made of MA_xFA_{1-x}PbI₃ (X=0, 0.7, 1) and Cs_xFA_{1-x}PbI₃ (X=0.05, 0.1, 0.15, 0.2). (b) Tauc plots of shear-coated thin films made of MA_xFA_{1-x}PbI₃ (X=0, 0.7, 1) and Cs_xFA_{1-x}PbI₃ (X=0.05, 0.1, 0.15, 0.2).

조성의 UV-vis 분석 결과 Cs의 혼합량이 증가할수록 800 nm 이상의 장파장 영역에서 투과도가 MA나 FA의 단일 A-site 양이온이나 FA-MA double A-site 양이온 샘플의 투과도보다 높게 나타났다. 각 조성별 밴드갭을 도출하기 위해 투과도 결과로부터 흡수계수를 도출하고, 이를 기반으로 도출된 Tauc plot을 그림 4(b)에 도시하였다. 그림 4(b)에 의하면 FAPbI₃와 MAPbI₃는 각각 1.52 eV, 1.59 eV의 밴드갭을 나타내며, A-site 혼합 조성 페로브스카이트는 모두 MAPbI₃에 비해 작은 밴드갭 값을 나타낸다. 따라서 본 연구에서 제조한 혼합 페로브스카이트의 기대효율은 MAPbI₃에 비해 더 높다고 할 수 있다. FA와 MA의 혼합에서 δ 상을 최대한 억제한 조성의 밴드갭을 살펴보면, MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃는 1.58 eV의 밴드갭을 나타내며, FA와 Cs의 혼합조성인 Cs_{0.05}FA_{0.95}PbI₃, Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃, Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃, Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI₃ 조성에 대한 분석 결과는 1.53 eV, 1.54 eV, 1.56 eV, 1.57 eV의 밴드갭을 나타낸다. FA에 Cs를 20%까지 혼합하여도 MA 기반 조성 보다 작은 밴드갭 값을 보이기 때문에, FA-Cs기반의 페로브스카이트 물질이 MA기반 페로브스카이트에 비해 고효율의 광흡수층 제작가능성이 높을 수 있다. 그림 2(c)의 XRD 분석 결과에서 최적 조성으로 판단된 Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃조성의 밴드갭은 1.56 eV로 Cs의 혼합량이 증가할수록 밴드갭이 증가하기 때문에 Cs와 FA의 혼합 방향은 가능한 Cs의 혼합량이 적을수록 소자 성능에 유리하다. 따라서 Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃의 조성이 MAPbI₃보다 작은 밴드갭을 보이며 XRD 분석 결과에서도 높은 α-FAPbI₃상의 강도를 보여주 기 때문에 FA 기반 페로브스카이트의 전단 코팅 박막 형성 방법에 있어서 적절한 전구체 용액의 조성 방향성이라 사료된다.

제조된 박막의 광학적 성질과 결정성 분석을 통해 도출된 최적 조성 조합조건을 적용하여 태양전지를 제조하고 성능을 비교 검토하였다. MA-FA 혼합에서는 MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃조성이, Cs-FA 혼합에서는 Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ 조성이 가장 적합하다고 나타났기 때문에, 해당 조성의 박막을 사용한 태양전지 소자를 제작하여 측정하였고 그림 5에 결과를 도시하였다. 제조된 태양전지는 ITO/NiO_x/Perovskite/PC₆₀BM/BCP/Ag의 p-i-n 구조를 갖고 있으며, MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃, Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃의 전압-전류밀도 곡선 및 효율 지표들을 추출하여 표에 기입하였다. 그림 5에서 MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃를 광흡수층으로 하는 소자는 1.01 V의 개방전압(V_{oc}), 17.54 mA/cm²의 단락전류밀도(J_{sc}), 66.99%의 곡선인자, 11.87%의 광변환효율을 나타내며, Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃를 광흡수층으로 하는 소자에서는 조성이 0.96 V의 개방전압,

Fig. 5. J-V curves and solar cell features of planar structure solar cells made of MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ (blue) and Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ (red).

13.89 mA/cm²의 단락전류밀도, 71.1%의 곡선인자, 9.47%의 광변환효율을 나타내었다. V_{OC} 값은 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 이 $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 보다 높게 나타났으며, 이는 V_{OC} 는 밴드갭의 크기와 밀접한 관련이 있기 때문에, $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 의 밴드갭이 $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 에 비해 0.02 eV 큰 것이 일정부분 영향을 미쳤을 것이라 예상할 수 있다. 그렇지만 밴드갭 차이값 보다 큰 V_{OC} 값의 차이가 발생하는 것으로 보아, 박막의 품질면에서도 두 조성에서 차이가 있을 것임을 예측해 볼 수 있다. J_{SC} 값은 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 에서 17.54 mA/cm², $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 에서 13.89 mA/cm²으로 나타났는데 이는 Cs과 FA의 혼합에서 제2상이 잔존하며 페로브스카이트층에서 발생하는 전류의 양이 감소한 것으로 보인다. 하지만 앞서 V_{OC} , J_{SC} 와 다르게 FF를 비교하였을 경우 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 는 66.99%, $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 는 71.1%로 Cs-FA에서 더 높게 나타난다. 이에 R_{sh} 를 비교한 결과 $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 의 R_{sh} 값이 더 높게 나타났다. R_{sh} 의 값이 낮을수록 shunt path가 더 많이 발생하는 것이므로 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 에서 shunt path가 더 많이 발생하는 요인이 있을 것으로 예상된다.

그림 6에서는 최적 조성 박막의 morphology를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 실시한 결과이다. 그림 6(a, b) $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 와 그림 6(d, f) $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 의 표면을 비교하여 보면 double-cation의 혼합으로는 전단 코팅 공정으로 완전한 박막을 제어하기 어려움이 나타나 있다. 그림 6(a, d)를 비교하여 보면 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 의 결정립 크기는 약 50 μm 로 결정립마다 크기의 차이가 존재하지만, $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 는 비교적 결정립 크기가 균일하며 결정립의 크기 또한 약 80 μm 로 보다 큰 결정립들이 고르게 분

포하고 있음을 알 수 있다. 또한 ITO/NiO_x/Perovskite/PC₆₀BM/BCP/Ag 구조의 p-i-n태양전지 소자의 단면 구조를 촬영한 그림 6(c, f)를 살펴보면 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 의 단면인 그림 6(c)에서는 페로브스카이트 층의 결정립이 작은 크기로 형성되어 결정립계가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이와 비교하여 $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 는 깊이 방향으로의 결정립이 크게 형성되면서 결정립계가 잘 관찰되지 않는다. 이러한 결정립 크기 차이와 결정립계 형성에 의해 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 에서는 FF가 보다 낮은 값을 가진 것으로 사료된다.

더하여 그림 6(c, f)에서 전단 코팅에 의해 형성된 페로브스카이트 층의 두께를 비교하여 보면 $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ 는 약 340 nm, $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 는 약 310 nm의 두께를 가지며 이로 인해 $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ 에서 발생하는 전류의 양이 감소하여 J_{SC} 값이 보다 낮은 것으로 나타난다.

태양전지 소자에서 페로브스카이트 층을 전단 코팅을 전단 코팅으로 형성되는 박막의 morphology를 제어할 수 있는 방법은 매우 다양하다. 기판 온도, 전구체의 온도, 기판 또는 blade의 성질 (친수성, 소수성), 기판과 blade 사이의 간격, blade 이동 속도, 도포되는 전구체의 양, 대기 온·습도 등 다양한 요인이 공정 변수로 작용하기 때문에 morphology를 개선하기 위하여 추가적인 공정 변수 조정 및 추가적인 조성제에 방식에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전단 코팅공정을 통해 $FAPbI_3$ 박막 형성 시 A-site 혼합이 페로브스카이트 다형질 형성에 미치는 영향을 탐구하였다. 전단 코팅으로 α - $FAPbI_3$ 의 상을 제조하

Fig. 6. (a, b) Top-view SEM image of shear-coated thin film of $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$. (c) Cross-sectional SEM images of planar structure solar cells made of shear-coated thin films of $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$. (d, e) Top-view SEM images of shear-coated thin film of $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ films. (f) Cross-sectional SEM images of planar structure solar cells made of shear-coated thin films of $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$.

는 데는 Cs-FA 혼합이 MA-FA 혼합에 비해서 우수함을 발견하였다. MA와 FA의 혼합으로는 FA 기반의 페로브스카이트가 형성되지 않은 데 비해 5% 이상의 Cs를 FA와 혼합할 경우 결정성이 우수한 α -FAPbI₃가 형성되었기 때문이다. 또한, Cs를 혼합할 경우 MAPbI₃보다 작은 밴드갭의 광흡수층이 형성되어 고효율 태양전지 재료로 보다 적합하다. 실제 소자 제작 결과에서 MA-FA의 혼합 조성이 더 높은 효율을 보였으며, Cs-FA의 혼합 조성 소자의 효율 저하 요인은 박막의 morphology뿐만 아니라 일부 남아있는 제2상이 결합으로 작용하는 것으로 예상되었다. 이에 우리 연구팀은 전단 코팅으로 형성된 FA 기반 조성 박막의 결정립 성장과 제 상을 제어하기 위한 연구를 진행 중에 있다. 비록 현재 효율 측면에서는 MA-FA조합이 다소 우수한 측면을 보였다고는 해도, 본 연구를 통해 제시된 Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ 박막은 MAPbI₃에 비해 우수한 밴드갭을 갖고 있어 보다 높은 기대효율을 가지며, 장기안정성 측면에서 문제가 되는 MA 성분을 배제할 수 있다. 따라서 전단 공정 시 α 상의 선택도를 더 높일 수 있는 방안에 대한 추가연구가 진행된다면 고효율-고신뢰도의 FA 기반 태양전지의 대면적 제조 기술개발이 가능할 것으로 사료된다.

Acknowledgement

이 논문은 2019년도 한밭대학교 대학회계 연구비의 지원을 받아 작성되었음.

REFERENCES

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
2. NREL, *Best Research-Cell Efficiency Chart*, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf> (2021).
3. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, *Nat. Mater.* **13**, 897 (2014).
4. H. Lee, K. Kim, and O. Song, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 59 (2020).
5. H. Lee, K. Kim, and O. Song, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 456 (2019).
6. Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, and H. Yan, *RSC Adv.* **8**, 10489 (2018).
7. B. Dou, J. B. Whitaker, K. Bruening, D. T. Moore, L. M. Wheeler, J. Ryter, N. J. Breslin, J. J. Berry, S. M. Garner, F. S. Barnes, S. E. Shaheen, C. J. Tassone, K. Zhu, and M. F. A. M. Van Hest, *ACS Energy Lett.* **3**, 2558 (2018).
8. S. Das, B. Yang, G. Gu, P. C. Joshi, I. N. Ivanov, C. M. Rouleau, T. Aytug, D. B. Geohegan, and K. Xiao, *ACS Photonics* **2**, 680 (2015).
9. C. Gong, S. Tong, K. Huang, H. Li, H. Huang, J. Zhang, and J. Yang, *Sol. RRL* **4**, 1 (2020).
10. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, and S. C. B. Mannsfeld, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2145 (2014).
11. J. H. Heo, M. H. Lee, M. H. Jang, and S. H. Im, *J. Mater. Chem. A* **4**, 17636 (2016).
12. T. M. Schmidt, T. T. Larsen-Olsen, J. E. Carlé, D. Angmo, and F. C. Krebs, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1 (2015).
13. E. Smecca, Y. Numata, I. Deretzi, G. Pellegrino, S. Boninelli, T. Miyasaka, A. La Magna, and A. Alberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13413 (2016).
14. L. Zhang, M. G. Ju, and W. Liang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23174 (2016).
15. W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
16. G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **7**, 982 (2014).
17. M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, J. H. Bae, S. K. Kwak, D. S. Kim, and C. Yang, *Science* **369**, 1615 (2020).
18. A. Binek, F. C. Hanusch, P. Docampo, and T. Bein, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1249 (2015).
19. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. Il Seok, *Nature* **517**, 476 (2015).
20. J. Jeon, T. Eom, E. Lee, S. Kim, S. Kim, K. H. Hong, and H. Kim, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9508 (2017).
21. S. Kim, T. Eom, Y. S. Ha, K. H. Hong, and H. Kim, *Chem. Mater.* **32**, 4265 (2020).
22. J. Choe, J. Song, J. Jeong, C. Chung, and J. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **52**, 6 (2019).
23. J. Choe, J. Song, D. Lee, H. R. Byun, M. S. Jeong, C. H. Chung, K. H. Hong, and J. Kim, *Sol. Energy* **191**, 629 (2019).
24. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
25. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
26. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1 (2008).
27. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).