

페로브스카이트 태양전지에서의 저온 용액 공정의 BCP 버퍼층 효과

정민수¹ , 최인우², 김동석² 

¹ 동의대학교 화학환경공학부

² 한국에너지기술연구원 울산차세대전지연구개발센터

Impact of Solution-Processed BCP Buffer Layer on Efficient Perovskite Solar Cells

Minsu Jung¹, In Woo Choi², and Dong Suk Kim²

¹ School of Chemical & Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

² Ulsan Advanced Energy Technology R & D Center, Korea Institute of Energy Research, Ulsan 44776, Korea

(Received October 12, 2020; Revised November 4, 2020; Accepted November 9, 2020)

Abstract: Inorganic-organic hybrid perovskite solar cells have demonstrated considerable improvements, reaching 25.5% of certified power conversion efficiency in 2020 from 3.8% in 2009. In normal structured perovskite solar cells, TiO₂ electron-transporting materials require heat treatment process at a high temperature over 450°C to induce crystallinity. Inverted perovskite solar cells have also been studied to exclude the additional thermal process by using [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) as a non-oxide electron-transporting layer. However, the drawback of the PCBM layer is a charge accumulation at the interface between PCBM and a metal electrode. The impact of bathocuproin (BCP) buffer layer on photovoltaic performance has been investigated herein to solve the problem of PCBM. 2-mM BCP-modified perovskite solar cells were observed to exhibit a maximum efficiency of 12.03% compared with BCP-free counterparts (5.82%) due to the suppression of the charge accumulation at the PCBM-Au interface and the resulting reduction of the charge recombination between perovskite and the PCBM layer.

Keywords: Solar cells, Perovskites, Buffer layer, Bathocuproin, Charge recombination

1. 서 론

현재 상업화된 다양한 태양전지와 달리, 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 2009년 광전변환효율 3.8% [1]를 보고한 이래 2020년 미국 국립 신재생에너지 연구소에서 인증된 최고 효율 25.5% [2]까지 단기간 내에 괄목할 만한 효율 향상을 이루어 왔다. 페로브스카이트 태양전지는 정구조(n-i-p)와 역구조(p-i-n) 타입

으로 나누어지며, 정구조의 페로브스카이트 태양전지는 대표적인 전자 전달층인 TiO₂ 박막 제조를 위해서 450도 이상의 고온에서의 열처리가 필수적이다 [3-5]. 역구조(p-i-n)의 페로브스카이트 태양전지는 전자 전달층인 금속산화물을 사용하지 않아 고온 열처리를 필요로 하지 않는다. 하지만 역구조의 페로브스카이트 태양전지에서는 전자 전달층인 [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)의 표면 결함과 PCBM- 금속 전극 사이에 전하 재결합이 발생하여 효율 향상에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 bathocuproin (BCP) [6-8], zirconium acetylacetonate [Zr(acac)₄] [9], calcium acetylacetonate Ca(acac)₂ [10], LiF [11]와 같은 다양한 버퍼층이 연구되어 왔다. 하지만 보고된 BCP는 대부분 열증착 방법으로 박막을 제조하여 저온

✉ Minsu Jung; mjung@deu.ac.kr,
 Dong Suk Kim; kimds@kier.re.kr

Copyright ©2021 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.

용액 공정의 장점을 가진 페로브스카이트 태양전지에 적합하지 않다. 또한, 저온 용액 공정으로 제조한 BCP와 acetylacetonate [Zr(ac)₄, Ca(acac)₂] 계열의 버퍼층이 도입된 페로브스카이트 태양전지의 효율 비교 연구는 간과되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 저온 용액 공정의 BCP와 Zr(ac)₄ 버퍼층이 각각 도입된 역구조(p-i-n)의 페로브스카이트 태양전지 소자를 제작하여 태양전지 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 페로브스카이트 태양전지 소자 제작

Fluorine-doped tin oxide (FTO) 유리 기판을 아세트산, DI water, 에탄올 순서로 담근 후 ultrasonication을 이용하여 세척하고 70°C 오븐에 넣어 건조한다. 그 후 Ar 플라즈마 장치를 이용하여 FTO 유리 기판의 표면처리를 진행한다. PEDOT:PSS를 FTO 유리 기판 위에 떨어뜨린 후 30초간 3,000 rpm 조건으로 스핀 코팅으로 도포하고 150°C에서 10분간 열처리를 진행한다. 페로브스카이트 광활성층을 코팅하기 위해 4:1 부피 비율로 혼합된 DMF와 DMSO 용매에 0.4 g의 MAPbI₃를 녹인 용액을 상온에서 약 30분간 교반시킨 후 PEDOT:PSS층이 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 chlorobenzene을 기판 위에 떨어뜨린다. 그 후, 페로브스카이트 박막의 결정화를 위해 100°C에서 10분간 열처리를 진행한다. 다음 공정으로 PCBM 15 mg을 1 mL의 chlorobenzene 용매에 녹인 용액을 기판 위에 떨어뜨린 후 30초간 2,000 rpm 조건으로 코팅한다. 그 후 버퍼층인 0.5, 1, 2, 4 mM BCP 또는 Zr(ac)₄ 각각을 IPA 용매에 녹인 용액을 기판 위에 떨어뜨린 후 30초간 4,000 rpm 조건으로 코팅한다. 마지막으로 열증착장비를 이용하여 금 전극을 도포하는 것으로 p-i-n 페로브스카이트 태양전지 소자가 제작된다.

2.2 특성 분석

BCP 버퍼층이 도입된 페로브스카이트 태양전지 소자의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 측면 사진은 Tescan사의 Mira 3 LMU FEG를 이

용하여 측정하였다. 저온 용액 공정의 BCP와 ZrAcac 버퍼층이 각각 도입된 페로브스카이트 태양전지 소자의 광전변환효율은 450 W Xenon 램프와 AM 1.5G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템을 사용하여 측정하고 Keithley 2420 source meter를 이용하여 기록하였다. 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)은 ORIEL Instruments사의 100 W Xenon 램프가 장착된 IQE 200B를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

저온 용액 공정의 버퍼층으로 사용된 BCP의 분자 구조는 그림 1(a)에 나타내었다. BCP가 도입된 p-i-n 타입의 페로브스카이트(MAPbI₃) 태양전지를 이루고 있는 각 소재층의 에너지 레벨 모식도와 이들이 적용된 태양전지 소자의 구조는 그림 1(b), (c)에서 보여준다. 주사 전자 현미경(SEM) 측면 사진(그림 1(d))을 통해 p-i-n 타입의 페로브스카이트(MAPbI₃) 태양전지의 구조와 광 흡수층 소재로 사용된 페로브스카이트층의 두께는 약 650 nm로 확인되었다.

저온 용액 공정의 BCP (그림 2(a))와 Zr(ac)₄ (그림 2(b)) 버퍼층을 농도별(0.5, 1, 2, 4 mM)로 각각 도입된 p-i-n type의 페로브스카이트(MAPbI₃) 태양전지 소자를 제작하여 광전변환특성을 비교하였다. 버퍼층이

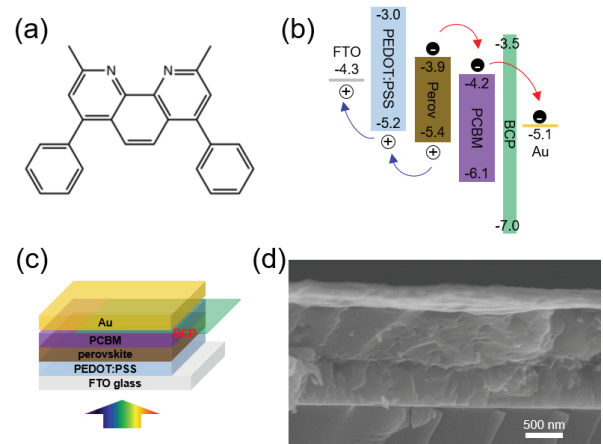


Fig. 1. (a) Molecular structure of bathocuproine (BCP), (b) energy level diagram, and (c) device structure for inverted perovskite solar cells with BCP buffer layer. (d) Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) view of BCP buffer layer-based perovskite (MAPbI₃) solar cells.

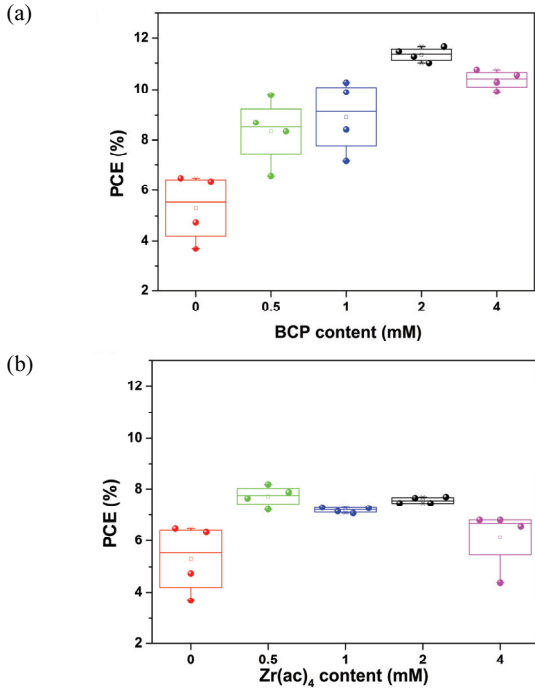


Fig. 2. Histogram with normal distribution of photovoltaic efficiency from inverted perovskite solar cells with (a) zirconium acetylacetonate ($Zr(ac)_4$) and (b) BCP buffer layers.

도입되지 않은 페로브스카이트 태양전지 소자는 평균 6.48%의 광전변환효율을 나타내었고, 0.5, 1, 2, 4 mM $Zr(ac)_4$ 버퍼층이 도입된 태양전지 소자에서는 7.73%, 7.19%, 7.57%, 6.13%의 평균 효율이 각각 확인되었다. 반면, BCP 버퍼층이 도입된 태양전지 소자는 BCP의 함량이 2 mM까지 단락 전류 밀도(J_{sc})와 충전율(FF)의 향상으로 평균 광전변환효율이 11.36%까지 상승하였고, 그 이상의 함량(4 mM)에서는 평균 효율의 감소(10.66%)가 확인되었다.

표 1은 BCP 버퍼층 농도별(0.5, 1, 2, 4 mM)로 제작된 페로브스카이트 태양전지의 최고 광전변환 특성을 나타내는 구체적인 성능지수인 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc}), 단락 전류밀도(short-circuit current density, J_{sc}), 충전율(fill factor, FF)과 광전변환효율을 나타내었다. 2 mM BCP가 도입된 페로브스카이트($MAPbI_3$) 태양전지 소자의 성능 지수는 BCP가 적용되지 않은 경우보다 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})이 0.58 V에서 0.90 V로, 충전율(fill factor, FF)은 47.05%에서 65.66%로 증가하여 최고 광전변환 효율은 5.82%에서 12.03%로 향상되었다. 개방전압(V_{oc})의 향상은 BCP 버퍼층의 도입으로 전자 전달층인

Table 1. Photovoltaic parameters of the best performing perovskite solar cells as a function of BCP contents from 0 to 4 mM.

BCP content (mM)	Scanning direction	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mAcm^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
0	Reverse	0.58	21.28	47.05	5.82
	Forward	0.38	21.21	21.42	1.74
0.5	Reverse	0.80	21.34	54.37	9.24
	Forward	0.64	21.41	41.66	5.69
1.0	Reverse	0.89	21.50	57.24	10.91
	Forward	0.81	21.51	46.59	8.10
2.0	Reverse	0.90	20.36	65.66	12.03
	Forward	0.90	20.48	61.51	11.27
4.0	Reverse	0.89	21.01	62.86	11.75
	Forward	0.88	21.17	55.89	10.36

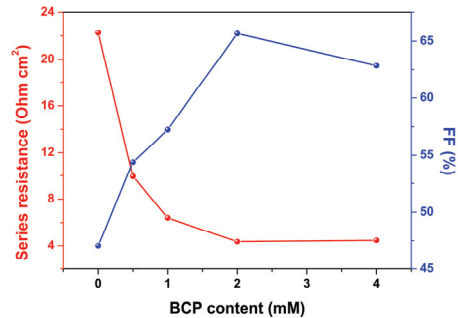


Fig. 3. Series resistance (R_s) and fill factor (FF) of inverted perovskite solar cells as a function of BCP contents from 0 to 4 mM.

PCBM의 표면 결함 감소에 기인한 것으로 보인다.

또한, 충전율(FF) 향상을 좀 더 깊게 이해하기 위해 그림 3에 BCP 버퍼층 농도별로 도입된 페로브스카이트 태양전지 소자의 직렬저항(series resistance, R_s)과 충전율(FF)을 도시하였다. BCP 버퍼층 농도가 2 mM 될 때까지 충전율(FF)을 증가하고 직렬저항(R_s)은 감소하였는데, 이는 BCP의 도입으로 PCBM과 Au 계면이 쇼트키 장벽(schottky barrier)에서 오믹 접촉(ohmic contact)으로 변하여 계면에서의 전하 재결합이 감소하여 효율 향상으로 이어진 것으로 보인다 [6,7].

그림 4는 BCP 버퍼층의 히스테리시스에 미치는 영향을 확인하기 위해 측정된 최고 광전변환효율을 나타내는 BCP 버퍼층 농도별(0.5, 1, 2, 4 mM)로 도입된 페로브스카이트 태양전지의 reverse와 forward 방향으로 스캔하여 얻은 전류밀도-전압 곡선이다. 버퍼층이 도입되지 않은 페로브스카이트 태양전지에서 히스테리시스 지수(hysteresis index: HI, 0.70)가 가장 크

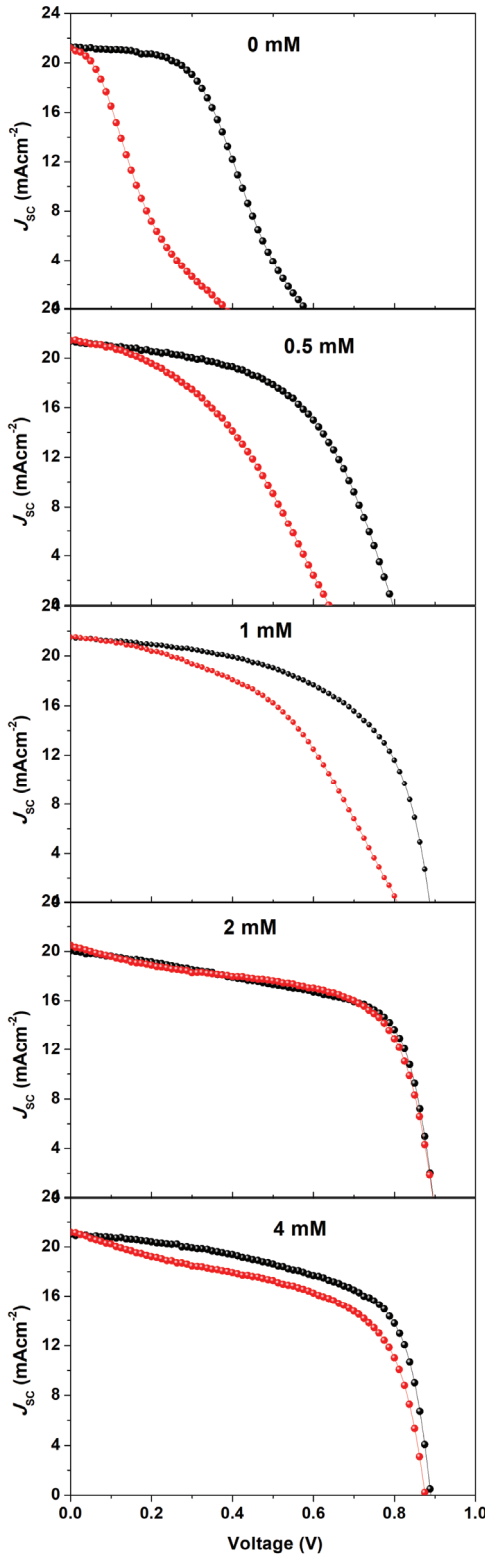


Fig. 4. Photovoltaic performance of inverted perovskite solar cells as a function of BCP contents from 0 to 4 mM. J - V characteristics from reverse (black) and forward scanning (red).

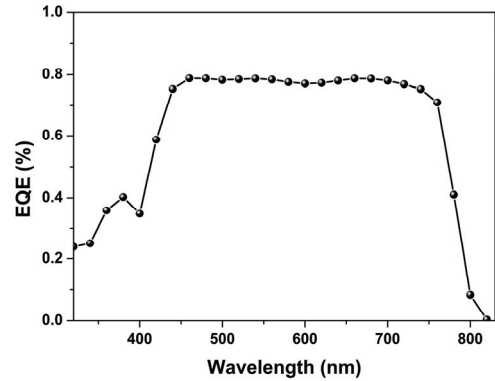


Fig. 5. External quantum efficiency (EQE) spectrum of 2 mM BCP-modified perovskite solar cells.

게 확인되었고, 0.5 mM에서 HI는 0.38, 1 mM에서 HI는 0.26, 2 mM에서 HI는 0.06으로 가장 적은 hysteresis 특성이 확인되었다. 그 이상의 버퍼층 농도 (4 mM)에서 HI는 0.12로 증가되었다. 2 mM BCP 버퍼층이 도입된 태양전지 소자에서 히스테리시스 특성이 우수한 결과는 개방전압(V_{oc}) 향상 원인인 PCBM의 표면 결함 감소와 충전율(FF) 향상 원인인 계면에서의 전하 재결합이 감소한 것에 기인한 것이다.

최고 광전변환효율을 기록한 2 mM BCP 버퍼층이 도입된 페로브스카이트 태양전지 소자의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE) 곡선을 그림 5에 나타내었다. 외부 양자 효율 측정으로부터 측정된 전류밀도는 19.2 mAcm^{-2} 로 J - V 곡선으로부터 측정된 전류밀도와 유사함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 역구조(p-i-n)의 페로브스카이트(MAPbI_3) 태양전지의 전자 전달층인 PCBM과 금속 전극 계면에서의 저온 용액 공정이 가능한 버퍼층이 태양전지 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 버퍼층 종류에 관계없이 $\text{Zr}(\text{ac})_4$ 또는 BCP가 도입되면 광전변환효율이 향상되었고, 특히 2 mM의 BCP 버퍼층이 도입되면 도입되지 않은 소자(5.82%)보다 훨씬 향상된 12.03%의 최고 효율을 확인할 수 있었다. 이는 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 전자가 전자 전달층인 PCBM과 Au 전극 사이 계면이 쇼트키 장벽(schottky barrier)에서 오믹 접촉(ohmic contact)으로 변하여 전하 재결합이 감소하기 때문으로 여겨진다.

본 연구 결과가 단일 접합의 역구조(p-i-n) 페로브스카이트 태양전지뿐만 아니라 정구조(n-i-p)의 소자, 나아가 다중 접합 페로브스카이트 태양전지에서도 계면에서의 전하 재결합을 억제하기 위한 대안 중의 하나로 적용된다면 고효율 페로브스카이트 태양전지 연구 개발에 도움이 될 것이라고 기대된다.

ORCID

Minsu Jung

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

Dong Suk Kim

<https://orcid.org/0000-0002-1230-340X>

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2016R1A6A3A11930303). 이 논문은 2020학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(202003530001).

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 Efficiencies*, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf> (2020).
- [3] M. Jung and S. I. Seok, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 118 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4313/KEM.020.33.2.118>]
- [4] G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, and S. I. Seok, *Science*, **370**, 108 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abc4417>]
- [5] M. Jung, T. J. Shin, J. Seo, G. Kim, and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2188 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/8EE00995C>]
- [6] C. Chen, S. Zhang, S. Wu, W. Zhang, H. Zhu, Z. Xiong, Y. Zhang, and W. Chen, *RSC Adv.*, **7**, 35819 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra06365b>]
- [7] N. Shibayama, H. Kanda, T. W. Kim, H. Segawa, and S. Ito, *APL Mater.*, **7**, 031117 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5087796>]
- [8] Y. Wang, J. Zhang, Y. Wu, Z. Yi, F. Chi, H. Wang, W. Li, Y. Zhang, X. Zhang, and L. Liu, *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 075023 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/b2309>]
- [9] X. Zhang, C. Liang, M. Sun, H. Zhang, C. Ji, Z. Guo, Y. Xu, F. Sun, Q. Song, and Z. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 7395 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CP00563J>]
- [10] Z. Q. Zhao, S. You, J. Huang, L. Yuan, Z. Y. Xiao, Y. Cao, N. Cheng, L. Hu, J. F. Liu, and B. H. Yu, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 9735 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TC03259B>]
- [11] J. Seo, S. Park, Y. C. Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, S. C. Yoon, and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2642 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4EE01216J>]