

UVO 처리에 따른 NiOx 박막 및 페로브스카이트 태양전지 셀 특성 변화

조수진^{1)*} · 황재근¹⁾ · 편도원¹⁾ · 정석현¹⁾ · 이슬희¹⁾ · 이원규¹⁾ · 황지성¹⁾ · 최영호²⁾ · 김동환^{1)*}

¹⁾신소재공학과, 고려대학교, 서울특별시, 02841

²⁾에너지기술공동연구소, 고려대학교, 서울특별시, 02841

Effect of UVO Treatment on Optical and Electrical Properties of NiOx Thin Film and Perovskite Solar Cells

Sujin Cho^{1)*} · Jae-Keun Hwang¹⁾ · Dowon Pyun¹⁾ · Seok Hyun Jeong¹⁾ · Solhee Lee¹⁾ · Wonkyu Lee¹⁾ · Ji-Seong Hwang¹⁾ · Youngho Choe²⁾ · Donghwan Kim^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea

²⁾Institute for Energy Technology, Korea University, Seoul, 02841, Korea

Received November 30, 2023; Revised January 8, 2024; Accepted January 9, 2024

ABSTRACT: Perovskite solar cells have exhibited a remarkable increase in efficiency from an initial 3.8% to 26.1%, marking a significant advancement. However, challenges persist in the commercialization of perovskite solar cells due to their low stability with respect to humidity, light exposure, and temperature. Moreover, the instability of the organic charge transport layer underscores the need for exploring inorganic alternatives. In the manufacturing process of the perovskite solar cells' oxide charge transport layer, ultraviolet-ozone (UVO) treatment is commonly applied to enhance the wettability of the perovskite solution. The UVO treatment on metal oxides has proven effective in suppressing surface oxygen vacancies and removing surface organic contaminants. This study focused on the characterization of nickel oxide as the hole transport material in perovskite solar cells, specifically investigating the impact of UVO treatment on film properties. Through this analysis, changes induced by the UVO treatment were observed, and consequent alterations in the device characteristics were identified.

Key words: Perovskite solar cell, NiOx, UVO treatment

Subscript

VBM : valence band maximum

HTL : hole transport layer

ETL : electron transport layer

FTO : fluorine doped tin oxide

LIV : light I-V curve

FF : fill factor

1. 서론

지구온난화로 인해 발생하는 환경 문제에 대한 관심이 증가함에 따라 신재생 에너지 발전에 대한 관심도 높아지고 있다. 그중 태양광 발전은 신재생 에너지 발전량 중 다른 신재생

에너지 발전량에 비해 많은 발전량을 가진다. 태양광발전이 신재생에너지 사업에서 경쟁력을 갖추기 위해선 같은 단가에 높은 효율 또는 같은 효율에 낮은 단가의 태양전지를 개발되어야 한다.

페로브스카이트 태양전지(PSCs)는 최근 높은 효율 향상과 저비용으로 인해 광전자학 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 이론적으로 광자 재활용 효과를 고려하여 PSCs의 이론적 한계 효율은 31%로 알려져있다¹⁾. 최근의 연구 결과에 따르면, PSCs는 넓은 파장 범위에 대한 높은 광흡수 특성과 긴 캐리어(Carrier) 확산 길이를 바탕으로 효율이 26.1%²⁾를 기록했다. 이러한 이유로 PSCs 기술의 발전은 태양전지 분야에서 큰 가능성을 가지고 있다. 그러나 페로브스카이트 태양전지는 습도, 광, 온도에 대한 안정성이 낮기 때문에 상용화에 어려움을 갖는다. 또한 유기물 전하수송층의 안정성도 낮기 때문에 이를 보완할 수 있는 무기물 전하수송층의 연구를 필요로 한다.

일반적으로, PSCs의 산화물 전하 수송층 제조과정에서 페로

*Corresponding author: csj9528@korea.ac.kr (Sujin Cho);
donghwan@korea.ac.kr (Donghwan Kim)

브스카이트 용액의 wettability를 개선하기 위해 자외선/오존(Ultraviolet-Ozone, UVO) 처리가 적용된다³⁾. 이러한 금속 산화물에 대한 UVO 처리는 표면 산소 공핍을 억제하고 표면 유기 오염물을 제거하는 효과를 보인다⁴⁾. Alexander Klasen 연구팀에 따르면 전자전달층으로 사용되는 TiO₂의 경우, UVO 처리에 따라 표면의 산소 공핍 감소를 통한 표면 결함이 개선되어 PSCs의 V_{oc}가 1.09까지 증가되어 19.1%의 효율을 보고하였다⁵⁾. 또한, Perla Fabiola Méndez 연구팀에 따르면 SnO₂의 경우, UVO 처리를 통해 표면 접촉각을 감소시켜 페로브스카이트 증착이 용이하게 하고 결정성을 증가시켜 적용을 통해 Hysteresis가 감소한 결과를 보였다⁶⁾.

한편, 정공전달층으로 사용되는 무기물 전하수송층 니켈 옥사이드(NiO_x)는 Ni³⁺ 이온과 Ni²⁺ 이온을 가지는 특성으로 인해 P형 반도체 성질을 갖고 있으며, 또한 넓은 밴드갭(~3.8 eV), 낮은 VBM(~5.4 eV)을 갖기에 NiO_x는 페로브스카이트 태양전지의 정공전달층으로 널리 사용되고 있다⁷⁾.

본 연구에서는 페로브스카이트 태양전지의 효율을 증가시키기 위한 HTL 박막 특성 분석을 진행하였으며, 그 중 UVO 처리 과정을 통해 변화를 확인하고, 이로 인한 소자 특성 변화를 확인하였다.

2. 실험 과정

2.1 NiO_x 박막 제작 및 특성

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 순서로 NiO_x를 FTO 기판 위에 도포하기 위해 용액을 제조하여 스핀 코팅하였다. NiO_x 용액 제작 시 nano particle 파우더(Nickel(II) nitrate hexahydrate 0.291 g)와 용매(Ethylene glycol 1 mL, Ethylenediamine 72 μL)를 섞으면 푸른빛을 띠게되며, 해당 용액을 800 rpm으로 30분동안 마그네틱 스테어링 바를 이용해 용해시켜 준비했다. 준비한 용액의 80 μL를 기판 위에 떨어트린 후 스핀 코터를 이용하여 4000 rpm, 30초 동안 코팅해준 후 30분간 300도의 핫플레이트를 통해 열처리 해준다.

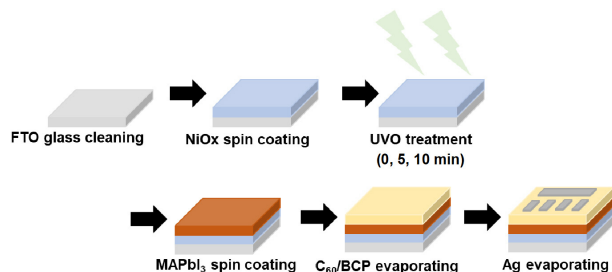


Fig. 1. Fabrication Process of perovskite solar cell using NiO_x HTL

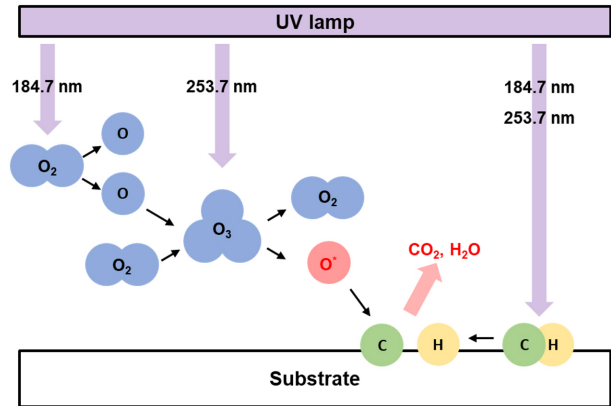


Fig. 2. Principle of UV-Ozone cleaning

2.2 UVO 처리

위와 같은 과정을 거친 후 Fig. 2와 같은 과정으로 박막 표면의 유기물, 잔여물 제거를 위해 UVO 처리를 해준다. UVO 처리에 의한 페로브스카이트 태양전지에서 광학적 특성 및 전기적 특성을 확인하기 위해 NiO_x를 용액 공정을 통해 도포한 뒤 UVO 시간에 따른 박막 변화를 보기 위해 0분, 5분, 10분씩 처리하여 광학적 특징과 전기적 특징을 측정하였다. UVO 처리를 해준 후 셀 제작은 같은 조건으로 적용하였다.

UVO 처리는 자외선램프 파장 184.9 및 2537.7 nm에서 산소 분자가 분해 및 결합될 때 광화학적 산화과정이 진행된다. 184.9 nm 파장의 자외선은 산소 분자를 분해하여 오존을 형성한다. 253.7 nm 파장의 자외선은 오존을 분해하여 높은 에너지를 갖는 활성 산소를 생성한다⁸⁾. 이렇게 생성된 활성 산소는 박막 위에 존재하는 잔여 유기물 같은 불순물을 제거하며, 또한 UVO 처리를 해줌으로써 NiO_x 박막 속 산소 공핍 농도가 증가하게 된다. 본 연구에서는 UVO 처리에 의한 NiO_x 박막 특성 변화를 분석하였다.

2.3 페로브스카이트 태양전지 제작

NiO_x 박막까지 코팅해 준 후엔 페로브스카이트 층은 MAPbI₃를 사용하였다. NiO_x 박막과 동일하게 페로브스카이트 층도 스핀 코터로 코팅하였고, ETL 층은 Thermal evaporator를 이용하여 C₆₀과 BCP(Bathocuproine)를 증착하였으며, 상부 전극으로는 Thermal evaporator로 Ag를 사용하여 제작하였다.

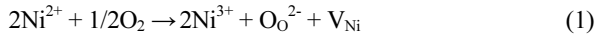
2.4 NiO_x HTL 적용한 태양전지 특성 확인

UVO 처리에 따른 NiO_x의 두께 및 표면 형상을 보기 위해 Secondary electron microscopy(SEM)을 이용하여 관찰하고, 투과도는 UV-vis (Spectrophotometer, V670) 장비를 통해 측정하였다. 각 조건으로 UVO 처리를 한 NiO_x를 적용한 페로브스카이트 태양전지를 solar simulator (Xenon LAMP, WACOM, WXS-155S-L2, Class- AAA) AM1.5G 광원에서 효율을 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 UVO 시간에 따른 (화학양론적 변화)

Ni이 산화되면 Ni^{2+} 이온과 Ni^{3+} 이온이 존재하게 되는데, 이 산화 과정에서 Ni의 공핍 자리가 늘어나며, 이로 인해 Ni^{3+} 이온의 비율이 증가하게 된다. 또한, 자유전자와 같은 전하를 띠는 홀전자가 전기적 중성을 맞추기 위해 생성된다. 이와 같은 반응은 반응식 (1)에 의해 확인할 수 있다.



이와 같은 반응으로 인해 도핑 공정 없이 NiOx는 p형 반도체 특성을 가지게 된다. 반응식 (2)와 같이 Ni^{3+} 이온의 증가로 홀 농도가 증가되어 박막의 전도성을 증가시키지만, 밴드갭 내의 acceptor level을 만들어낸다⁹⁾. 이와 같은 현상으로 인해 밴드갭이 좁아져 흡수하지 못하는 빛을 흡수하게 되어 박막의 투과도가 감소하게 된다. 박막의 투과도가 감소하게 되면 페로브스카이트 층까지 도달하는 빛의 양이 감소하기 때문에 태양전지의 특성 저하가 발생할 수 있다. 이러한 특성에 의해 태양전지 제작 시 광학적 특성과 전기적 특성을 고려해야 한다.

3.2 UVO 시간에 따른 박막 변화 및 셀 특성 변화

3.2.1 UVO 시간에 따른 NiOx 박막 변화

Fig. 3은 UVO 시간에 따른 NiOx 박막 표면의 SEM image로 위쪽에서부터 0분, 5분, 10분씩 UVO 처리를 해준 image이다. Fig. 3(a)에 따르면 UVO 처리를 하지 않은 박막의 표면 particle이 뭉쳐서 존재하는 것을 확인할 수 있다. UVO 처리 시간이 증

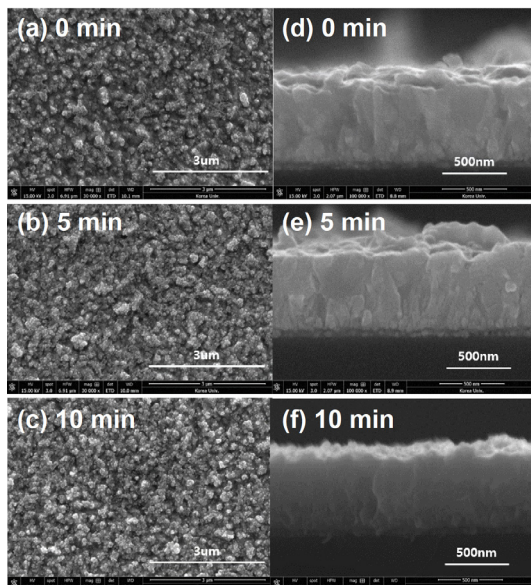


Fig. 3. SEM images of NiOx film according to UVO treatment time (a)~(c) Top-view, (d)~(f) Cross-view

가할수록 NiOx 박막의 particle은 고루 퍼져있는 것을 Fig. 3 (b), (c)을 통해 확인할 수 있다. 스핀코팅을 통해 FTO 기판 위에 NiOx를 형성한 결과, UVO 처리 시간에 따른 두께 변화는 없었으며, 단면 SEM image를 통해 UVO 처리 시간이 증가함에 따라 표면의 오염물이 제거되는 결과를 보였다(Fig. 3 (d)~(f)).

Fig. 4는 UVO 시간에 따른 NiOx의 투과도를 UV-vis spectrometer를 사용하여 확인한 결과이다. UVO 시간이 증가할수록 NiOx 박막의 투과도가 감소하는 경향을 나타내었고, 이는 Ni^{3+} 이온이 빛을 흡수하여 광 투과도에 영향을 미치는 color-center¹⁰⁾ 이온으로 작용하기 때문이다. 이로 인해 UVO 시간이 증가할수록 활성 산소로부터 박막의 노출 시간이 증가에 따라 Ni^{3+} 의 비율이 증가하여 NiOx의 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5 (a)~(c)는 UVO 처리 시간에 따른 박막 표면의 화학적 상태를 확인하기 위한 XPS 결과(Ni 2p)이다. 853.7 eV에 해당하는 NiO(Ni^{2+}) peak과 855.7eV에 해당하는 $Ni_2O_3(Ni^{3+})$ peak이며 860 eV 이상에서 관찰되는 peak은 Ni 산화 상태와 관련 없는 Satellite peak이다^{11, 12)}. NiO와 Ni_2O_3 에 해당하는 영역을 통해 Ni^{3+}/Ni^{2+} 비율을 계산하였다. UVO 처리 시간이 증가할수록 NiOx 박막의 활성 산소로부터 노출 시간이 증가하고 이는 반응식 (1)에 따라 Ni^{3+} 이온이 증가하게 되어 Ni^{3+}/Ni^{2+} 의 비율이 0 분, 5분, 15분으로 증가할수록 2.5339, 2.6180, 2.894로 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과와 반응식 (2)를 통해 홀 농도가 증가하게 되며 UVO 처리 시간 10분 진행한 박막의 전도성이 0 분, 5분 진행한 박막보다 높을 것을 예상할 수 있다.

Fig. 6은 UVO 처리 시간에 따라 MAPbI₃의 결정성 변화를 확인하기 위한 XRD 결과이다. UVO 처리를 하지 않은 MAPbI₃의 XRD 결과에서는 PbI₂ peak (13°)이 나타나지 않았지만, UVO 처리 5분, 10분 진행한 후 MAPbI₃ 증착 시 PbI₂ peak이 나타나는 것을 확인하였다. MAPbI₃ 박막에서 PbI₂ peak 발생으로부터 페로브스카이트 결정의 상 분리로 인해 박막의 열화가 진행될 수 있기 때문에 UVO 처리를 하지 않은 박막의 특성이 태양전지에 적용할 때 적합할 것으로 예상할 수 있다.

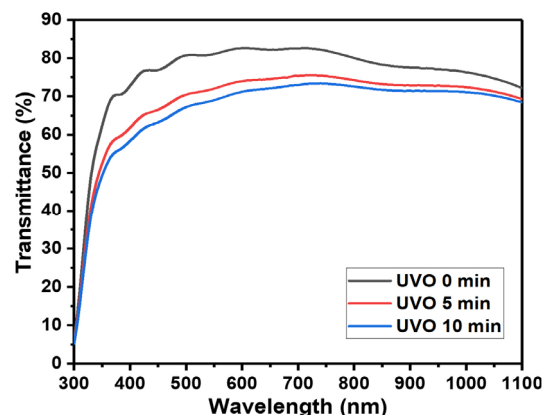


Fig. 4. Optical transmittance spectra of NiOx film according to UVO treatment time

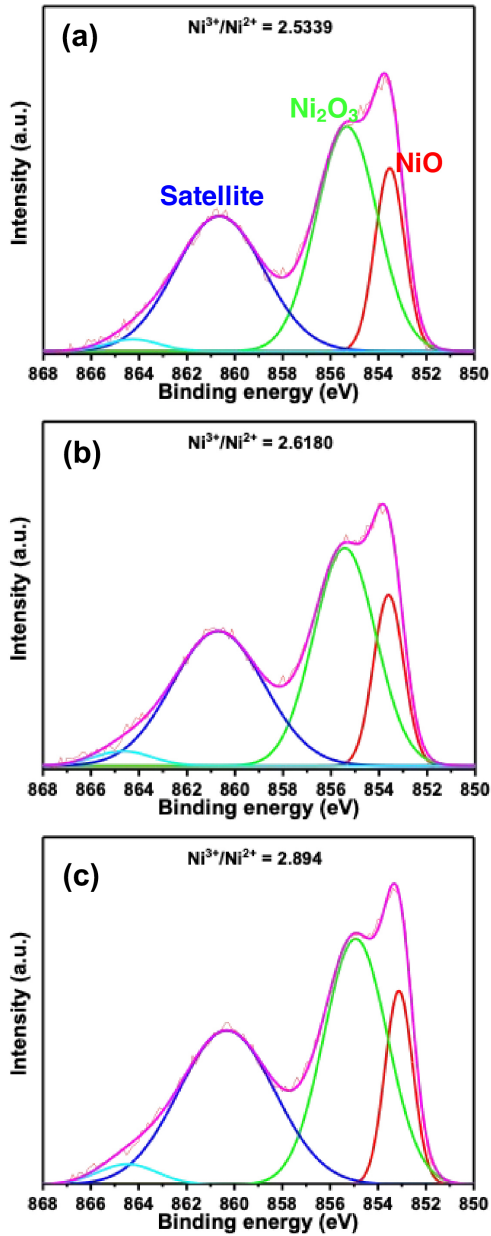


Fig. 5. XPS spectra of Ni 2p of NiOx films according to UVO treatment time (a) 0min, (b) 5min, (c) 10min

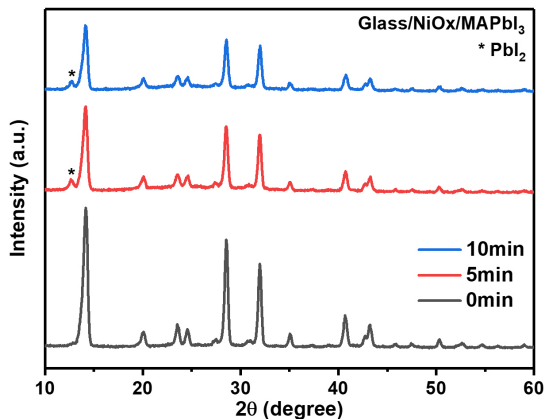


Fig. 6. XRD patterns of MAPbI₃ thin films according to UVO treatment time

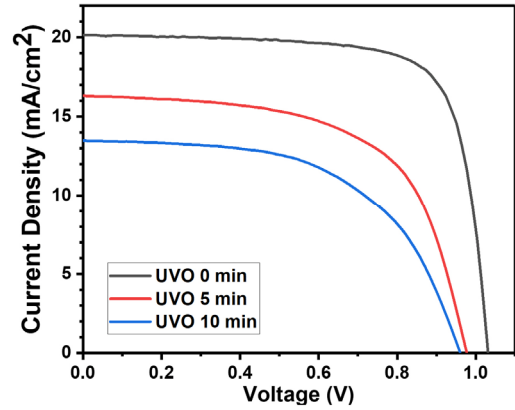


Fig. 7. J-V curves of perovskite solar cells based on different UVO treatment time

Table 1. Device parameters of perovskite solar cells based on different UVO treatment time

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
UVO 0 min	20.1	1.03	75.4	15.7
UVO 5 min	16.3	0.98	60.9	9.7
UVO 10 min	13.5	0.96	56.0	7.3

3.2.2 셀 특성 변화

Fig. 6에서는 UVO 시간에 따라 제작된 NiOx 박막 전하수송층을 가지는 페로브스카이트 태양전지의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸다.

Table 1에는 측정된 광전기적 특성을 요약하였다. UVO 처리 시간이 증가할수록 J_{sc}가 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 UVO 처리 시간이 증가할수록 NiOx 박막의 투과도가 감소하였던 Fig. 5의 결과와 일치한다. 이로 인해, 페로브스카이트 층에 도달하는 광량이 감소하여 그로 인한 전류 밀도 감소가 발생한 것으로 여겨진다. 또한 앞서 설명되었듯이, Ni³⁺농도의 증가는 NiOx 박막 내 defect의 증가를 초래하여 광 생성된 캐리어들의 수집을 방해하고 재결합을 촉진시킨다. 이는 UVO 처리 시간이 증가할수록 소자의 FF가 감소하는 경향을 통해 실험적으로도 확인할 수 있었다. 마지막으로 UVO 처리에 따라 직렬 저항 증가가 주요하게 작용하여 FF가 감소하는 결과를 보이는데, UVO 처리에 따라 광 투과도 감소 및 결함 증가로 인해 정공전달 특성이 감소하기 때문으로 여겨진다.

4. Conclusions

본 연구에서는 NiOx를 페로브스카이트 태양전지의 HTL로 적용하였으며, 박막의 표면 개질 및 셀 특성 향상을 위한 방안으로 UVO 처리를 적용해 보았다. UVO 처리 시간이 증가함에 따라 표면 불순물 제거에 효과가 있는 것을 확인하였지만, 박막 표면 형성의 변화나 pin-hole의 변화는 보이지 않았다. 하지만 처

리 시간이 증가함에 따라 Ni^{3+} 의 비율이 증가하며, 이로 인해 광 투과도 감소와 박막 내 결함의 증가를 유발한다. 실제로 UVO 10 분 처리 시 투과도는 약 81%에서 65%로 감소하였다. 이는 소자 결과에서도 동일한 경향을 확인할 수 있었으며, UVO 처리시간이 증가할수록 J_{sc} 와 FF가 크게 감소하였다. 결과적으로, UVO 처리는 NiO_x 박막의 투과도 감소 및 결함 농도 증가를 유발하여 PSCs의 광전기적 특성을 저하시키는 것으로 나타났다.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2023R1A2C1007128 & No. 2022M3J7A1066428).

References

1. Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L., Choy, W. C. H., The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 106 (22) (2015). DOI: 10.1063/1.4922150 (accessed 11/27/2023).
2. Best Research-Cell Efficiency Chart (accepted: 2023.08). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. (accessed)
3. Wang, Z., Fang, J., Mi, Y., Zhu, X., Ren, H., Liu, X., Yan, Y., Enhanced performance of perovskite solar cells by ultraviolet-ozone treatment of mesoporous TiO_2 . *Applied Surface Science*, 436, 596-602 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.085>.
4. Huang, L., Hu, Z., Xu, J., Sun, X., Du, Y., Ni, J., Cai, H., Li, J., Zhang, J., Efficient planar perovskite solar cells without a high temperature processed titanium dioxide electron transport layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149, 1-8 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.033>.
5. Klasen, A., Baumli, P., Sheng, Q., Johannes, E., Bretschneider, S. A., Hermes, I. M., Bergmann, V. W., Gort, C., Axt, A., Weber, S. A. L., et al., Removal of Surface Oxygen Vacancies Increases Conductance Through TiO_2 Thin Films for Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123 (22), 13458-13466 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02371.
6. Méndez, P. F., Muhammed, S. K. M., Barea, E. M., Masi, S., Mora-Seró, I., Analysis of the UV-Ozone-Treated SnO_2 Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis. *Solar RRL*, 3 (9), 1900191 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1002/solr.201900191>.
7. Ma, F., Zhao, Y., Li, J., Zhang, X., Gu, H., You, J., Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 52, 393-411 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.027>.
8. Pathak, M., Mutadak, P., Mane, P., More, M. A., Chakraborty, B., Late, D. J., Rout, C. S., Enrichment of the field emission properties of NiCo_2O_4 nanostructures by UV/ozone treatment. *Materials Advances*, 2 (8), 2658-2666 (2021), 10.1039/D1MA00032B. DOI: 10.1039/D1MA00032B.
9. Islam, R., Chen, G., Ramesh, P., Suh, J., Fuchigami, N., Lee, D., Littau, K. A., Weiner, K., Collins, R. T., Saraswat, K. C., Investigation of the Changes in Electronic Properties of Nickel Oxide (NiO_x) Due to UV/Ozone Treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (20), 17201-17207 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b01629.
10. Kitao, M., Izawa, K., Urabe, K., Komatsu, T., Kuwano, S., Yamada, S., Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered NiO_x Films Prepared in $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2$ Atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33 (12R), 6656 (1994). DOI: 10.1143/JJAP.33.6656.
11. Boyd, C. C., Shallcross, R. C., Moot, T., Kerner, R., Bertoluzzi, L., Onno, A., Kavadiya, S., Chosy, C., Wolf, E. J., Werner, J., et al., Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells. *Joule*, 4 (8), 1759-1775 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.004>.
12. Ratcliff, E. L., Meyer, J., Steirer, K. X., Garcia, A., Berry, J. J., Ginley, D. S., Olson, D. C., Kahn, A., Armstrong, N. R., Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiO_x Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 23 (22), 4988-5000 (2011). DOI: 10.1021/cm202296p.