

Preparation of methylammonium lead halide perovskite thin films by dual feed ultrasonic spray method

Rock Yoon Kim, Tae Hwei Kim and Kyung Bong Park[†]

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

(Received November 30, 2018)

(Revised January 9, 2019)

(Accepted January 16, 2019)

Abstract Methylammonium lead halide (MAPbX₃, X=I, Br) thin films, used as the light absorber of perovskite solar cells, were prepared using the dual feed ultrasonic spray method. Going through a deposition at a substrate temperature of below 60°C and then a final heat treatment at 75°C for 5 minutes using dual feed ultrasonic spray method, MAPbI₃ single phase could be formed. Whereas undergoing a deposition at temperatures above 80°C, the spheroidal grains could be changed into rod-shaped fractal structures due to the decomposition of the perovskite phase. Furthermore, using the same method at a higher heat treatment temperature of 100°C, MAPbI_{3-x}Br_x thin films could also be formed from MAPbI₃ and MAPbIBr₂ solution.

Key words Perovskite solar cell, Dual feed ultrasonic spray, Thin film, Light absorber

이중주입 초음파분무법에 의한 메틸암모늄 할로젠화 납 페로브스카이트 박막의 제조

김록윤, 김태희, 박경봉[†]

안동대학교 공과대학 신소재공학부, 안동, 36729

(2018년 11월 30일 접수)

(2019년 1월 9일 심사완료)

(2019년 1월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 페로브스카이트 태양전지의 광흡수체로 사용되는 메틸암모늄 할로젠화 납(methylammonium lead halide, MAPbX₃, X=I, Br) 페로브스카이트(perovskite) 박막을 이중주입 초음파분무법을 이용하여 제조하였다. 이중주입 초음파 분무법을 통해 60°C 이하의 기판온도에서 분무한 후, 75°C에서 5분간 최종열처리 후 MAPbI₃ 단일상을 제조할 수 있었다. 80°C 이상의 온도에서 분무 증착 시에는 페로브스카이트 상의 분해로 인해 구형의 결정립이 막대형태의 프랙탈(fractal) 구조로 변화되었다. MAPbI₃ 용액과 MAPbIBr₂ 용액의 이중주입을 통해, MAPbI₃ 박막에 비해 높은 100°C의 열처리로 MAPbI_{3-x}Br_x 박막을 제조할 수 있었다.

1. 서론

최근에 연구되고 있는 유기물 박막형 태양전지의 경우, 기존의 벌크형 실리콘 태양전지에 비해 낮은 제조단가와 다양한 형태로의 제조 가능성으로 주목받고 있다. 여기에 포함되는 염료감응형 태양전지(dye sensitized solar cell)의 경우엔 지속적으로 연구가 진행되어오고 있으나, 여전히 실리콘 태양전지에 비해 광전변환효율이 낮고, 액상의 전해질 용액으로 인해 내구성이 낮아 상용화에

어려움을 겪고 있다. 한편, 염료감응형 태양전지의 연구 개발과정에서 2009년 Miyasaka 등이 최초로 메틸암모늄 요오드화 납(MAPbI₃, CH₃NH₃PbI₃) 페로브스카이트 태양전지를 개발한 이래로[1], 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양 전지에 관한 연구가 비약적으로 증가하고 있으며, 최근에는 여러 연구기관에서 20% 이상의 높은 광전변환효율을 달성을 보고하고 있다. 이는 상용화된 결정질 실리콘 태양전지와 대등한 효율을 나타내고, 박막화로 인한 낮은 재료비용과 단순한 생산 공정을 고려하면 다른 태양전지에 비해 상용화 가능성이 높다고 판단된다. 지금까지 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양 전지의 광흡수층으로는 MAPbI₃ 박막이 가장 많이

[†]Corresponding author
E-mail: kbpark@anu.ac.kr

연구되었는데, 연구 초기에는 MAI(CH₃NH₃I)와 PbI₂의 두 물질을 직접 반응하여 제조된 MAPbI₃ 단일용액을 스프인코팅법으로 박막화하는 공정을 사용하였으나, 결과적으로 결정화도가 낮은 비정질 형태로 제조되고, 이로 인해 매우 낮은 광전변환효율을 나타내게 되었다[2, 3]. 이를 개선하여 단일용액 공정이 아닌 두 단계의 공정을 거쳐 박막을 형성하는 방법이 일반적으로 많이 사용되는데, 즉 PbI₂ 용액을 제조하여 기판에 스프인코팅한 후에 MAI 용액에 침적·반응시켜 MAPbI₃ 박막을 제조하는 방법이다[4]. 그러나 이 방법은 셀(cell) 규모의 소형 태양전지제작은 가능하지만 대면적 태양전지 제작에는 적합하지 않아, 페로브스카이트 태양전지의 실용화를 위해서는 대면적 태양전지에 적합한 용액 및 박막제조공정이 필요하다. 또한 MAPbI₃는 습도에 매우 민감하여, 태양전지의 수명에 큰 영향을 미치게 되므로, 이를 개선하기 위해 Br이나 Cl과 같은 할로젠 원소로 I의 일부를 대체하는 방법을 통해 혼합 할로젠화 페로브스카이트 상을 제조하는 방법이 연구되어 왔다[5]. 물론 혼합 할로젠화를 통해 밴드갭(band gap)이 변화되어 광전변환효율에 영향을 미치는 등의 단점도 보고되어, 이에 대한 연구도 지속적으로 이루어지고 있다.

한편, 초음파 분무법은 습식코팅법의 하나로 용액을 압전체로 진동시켜 마이크로 크기의 액적으로 만들어 수송 가스를 통해 분사하여 기판 위로 액적들을 증착시키는 코팅방법이다[6]. 분무노즐이나 기판의 위치를 조정함으로써 대면적 코팅이 가능하며, 액적이 작기 때문에 매우 얇은 박막의 코팅에 용이하다. 또한 스프인코팅이 기판 표면의 평활도에 큰 영향을 크게 받는데 비해, 굴곡이 있는 표면에도 균일하게 코팅할 수 있는 장점이 있으며, 수송가스의 분무압력과 용액의 분무속도를 통해 두께의 조절이 가능하다[7-9]. 본 연구에서 사용한 이중주입형 분무노즐(dual feed nozzle)은 두 가지의 용액이 혼합되지 않은 채로 분무되며, 분무 후에 혼합·반응되게 제작되어 다양한 조성의 박막을 쉽게 제조할 수 있다.

본 연구에서는 태양전지의 대면적화와 혼합 할로젠화 공정을 용이하게 적용할 수 있는 박막제조공정으로 이중주입형 초음파분무법(dual feed ultrasonic spray method)을 제안하며 이에 대한 기초연구를 보고한다.

2. 실험 방법

2.1. MAPbI₃ 박막의 제조

본 연구에서는 120 kHz의 진동수를 가진 초음파 노즐을 사용한 초음파분무코팅장치(ExactCoat, Sono-tek, U.S.A.)를 이용하여 MAI와 PbI₂ 두 물질을 출발원료로 하여,

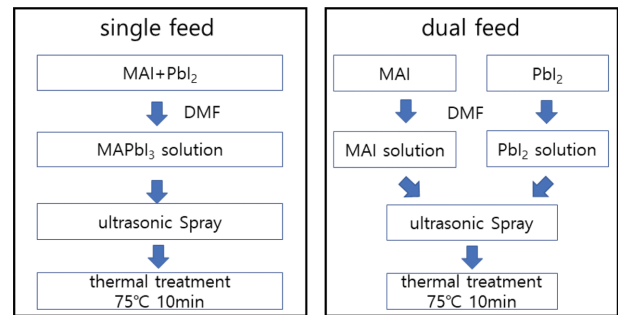


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of MAPbI₃ thin films using ultrasonic spray coater with single and dual feed nozzle.

단일주입과 이중주입으로 MAPbI₃ 페로브스카이트 박막을 제조하였다.

MAPbI₃ 용액 제조를 위해 출발물질로 PbI₂(Sigma aldrich, 99.999%)와 MAI(Sigma aldrich, 98%)를 사용하였고, 용매는 DMF(Dimethylformamide, Sigma aldrich, 99.8%)를 이용하였다. 수분과의 접촉을 피하기 위해 용액 제조는 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 진행하였다. 20 ml의 DMF에 PbI₂와 MAI를 각각 0.01 mol을 용해시켜 단일주입용액을 제조했다. 이중주입 용액으로 10 ml의 DMF에 0.001 mol의 PbI₂와 MAI를 각각 용해하여 준비하였다. 두 가지의 주입방식에 대한 박막제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. MAPbI_{3-x}Br_x의 경우는 PbI₂, PbBr₂를 각각 1 : 1로 용매에 녹여 MAPbI₃와 MAPbIBr₂ 용액을 제조하여 조성에 따라, 분무량 비의 조절을 통해 다양한 조성의 박막을 제조하였다. 이 때 기판은 FTO (Fluorine doped Tin Oxide) 기판을 사용하였으며, 태양전지로서의 응용을 위해 FTO 기판 위에 정공전달층(HTL, hole transporting layer)으로 NiO 층을 sol-gel 법을 이용하여 코팅하여 사용하였다[10]. 이 때 전구체로는 Ni(Ac)₂·4H₂O(sigma aldrich, 99.0%)를, 용매로는 2-methoxyethanol(sigma aldrich 99.8%)을 사용하였고, 스프인코팅법으로 코팅한 후 450°C에서 열처리 하였다.

Fig. 2는 이중주입 초음파분무코팅장치의 모식도이다.

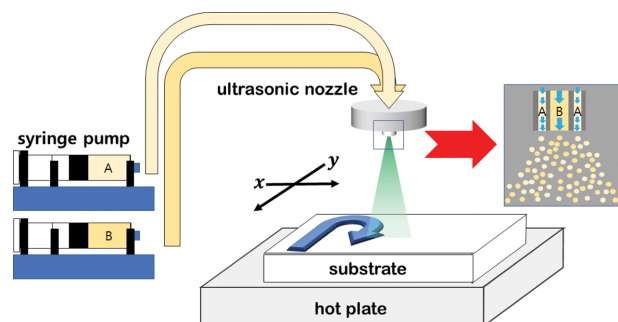


Fig. 2. Schematic diagram of ultrasonic spray coater with dual feed nozzle.

두 개의 시린지(syringe) 펌프가 연결되어 있고, 각각의 유리 시린지에서 분무되는 용액은 그림과 같이 노즐의 안팎이 분리된 이중주입구조를 통해 분무된 후에 혼합되게 되어있다. 압축공기를 운반가스로 사용하며 0.1 atm의 기압으로 일정하게 설정하였고, 150°C까지 온도 조절이 가능한 열판(hot plate)을 통해 분무시 기판온도를 조절하였으며, 분무량에 따라 유속(flow rate)을 0.05~0.1 ml/min 범위에서 정하고, z축의 높이는 5.0 cm로 설정하여 분무하였다.

2.2. 측정 및 관찰

초음파분무법에 의한 MAPbI_3 의 상형성 및 결정화를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석(D/MAX-2000, Rigaku Co, Japan)을 통한 정성분석을 실시하였으며, 결정화에 의한 표면의 미세조직의 관찰을 위해, 전계 방출형 주사전자현미경(MYRA 3 XMH, Tescan, Czech)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이중주입 초음파분무법에 의한 MAPbI_3 박막의 제조

일반적으로 MAPbI_3 는 주원료인 PbI_2 를 DMF(Dimethyl formamide, $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$)에 용해한 PbI_2 용액을 먼저 제조하고, 기판 위에 코팅한 후, MAI(Methyl ammonium iodide) 용액에 침적하여 제조하는 방법을 이용한다[2]. 이는 원료물질인 MAI와 PbI_2 를 직접 혼합하여 용액 상으로 만든 후 코팅하면 비정질 상이 형성되거나, 또는 결정립의 크기가 매우 작은 상태로 제조되어 태양전지의 효율을 낮추는 요인이 된다고 알려져 있기 때문이다[1]. 본 논문에서는 PbI_2 와 MAI 용액을 각각 제조한 후 특수 제작된 이중주입형 노즐을 통해 두 용액이 섞이지 않은 채 분무되고, 기판에 도달하는 과정 중에 반응하며 최종 기판 상에서 열처리시켰을 때, MAPbI_3 의 페로브스카이트 결정상을 제조할 수 있는지의 가능성을 실험을 통해 확인하였다.

Fig. 3은 단일용액을 제조한 후 단일주입방식을 통해 초음파 분무한 경우와 MAI와 PbI_2 용액을 각각 제조한 후 이중주입 방식을 이용하여 초음파 분무한 경우의 X-선회절 분석 결과이다. 주입방식에 관계없이, 기판을 75°C에서 가열한 상태에서 분무하였다. 단일주입방식으로 제조된 경우에는 MAPbI_3 의 페로브스카이트 상만이 존재하였으나, 이중주입법의 경우는 MAI와 PbI_2 가 일부 미반응으로 잔존하는 것을 볼 수 있다. 단일주입법의 경우는 초음파 진동자를 거치며 균일하게 분무되며, 기판

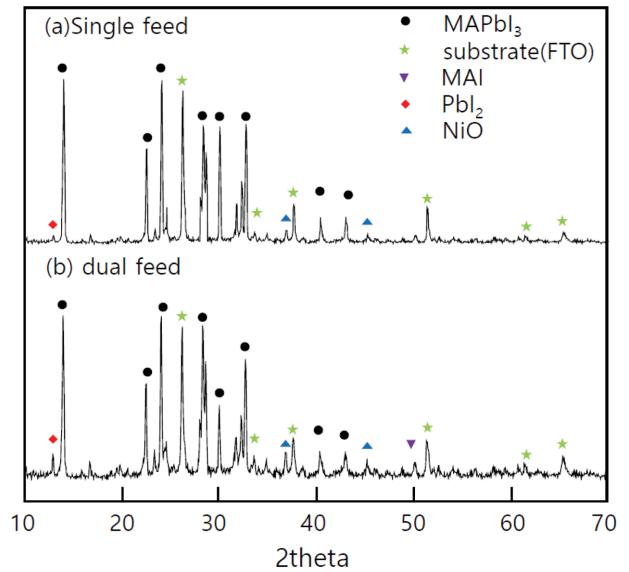


Fig. 3. XRD patterns of MAPbI_3 thin films prepared by ultrasonic spray coater with single and dual feed nozzle.

에서 올라오는 열에 의해 기판에 도달되기 전에 반응이 진행되고, 기판에서의 최종열처리 시 결정이 성장되어 뚜렷한 결정상 피크가 나온 것으로 생각되며, 이중주입법의 경우는 두 용액에 존재하는 용매가 기판에 도달되기 전에 일부 증발되어 결국 미반응의 MAI와 PbI_2 이 잔존하게 된 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해 분무시 기판의 온도를 25°C부터 100°C까지 변화시켜 박막을 제조하였으며, 25°C와 60°C는 결정화를 위해 추가적으로 75°C에서 5분간 최종열처리를 하였다. Fig. 4의 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 80°C 이상의 온도에서는 MAI와 PbI_2 의 peak가 나타나는 반면, 60°C 이하의 온도에서는 미반응물의 peak가 확인되지 않고, MAPbI_3 의 페로브스카이트 상만 생성된 것을 알

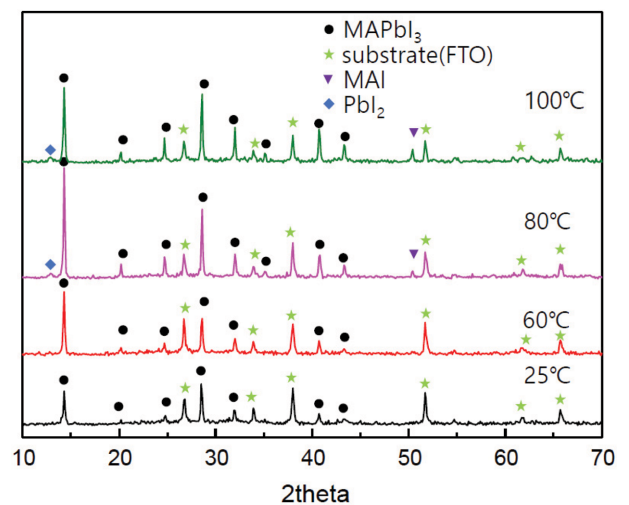


Fig. 4. XRD patterns of MAPbI_3 thin films prepared under substrate temperatures of 25°C~100°C.

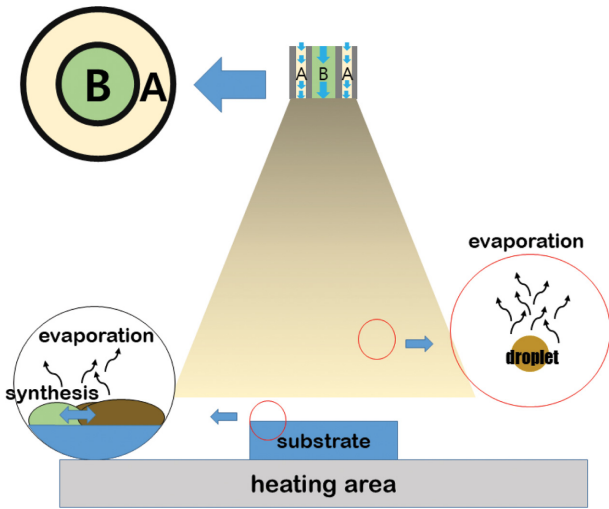


Fig. 5. Deposition mechanism of dual feed ultrasonic spray method.

수 있다. 이는 Fig. 5의 분무 모식도에 나타난 것과 같이, 80°C 이상의 기판온도에서는 이중 분무된 액적이 기판에 도달되어 반응되기 전에 기판의 열에 의해 각각의 용액 내의 용매가 증발되며, 미반응 물질들이 잔존하게 된 것으로 생각된다.

Fig. 6은 기판 온도 변화에 따라 제조된 박막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 25°C에서 제조된 박막의 경우 구형의 분무액적의 형태로 치밀하지 않은 미세조직을 나타내며, 60°C에서 제조된 박막은 구형의 결정립이 비교적 치밀하고 균일하게 생성된 표면을 보여주고 있다. 80°C 이상의 온도에서는 막대형태의 결정립들이 반복적으로 나타나는 프랙탈(fractal) 구조가 형성되고 있는 것을 알 수 있다. 80°C 이상의 온도에서는 페로브스카이트 상의 분해로 인해 결정립의 형태가 변화된

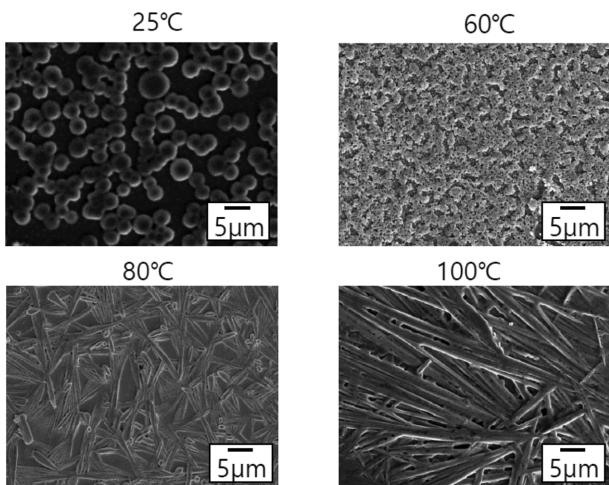


Fig. 6. SEM images of MAPbI₃ thin films prepared under substrate temperatures of 25°C~100°C.

것으로 생각되며, W. C. Chang 등의 연구에서도 유사한 결과를 나타내었다[11].

3.2. 이중주입방식을 이용한 MAPbI_{3-x}Br_x 박막의 제조

MAPbI_{3-x}Br_x 박막은 MAPbI₃와 MAPbIBr₂의 용액을 Fig. 1에서 나타난 단일주입용액의 제조방법으로 각각 제조한 후, 이중주입법을 통해 초음파 분무와 동시에 혼합, 반응시키는 방법으로 제작하였다. 즉 MAPbI₃와 MAPbIBr₂의 용액을 두 개의 유리 시린지(syringe)에 각각 담은 후 시린지 펌프를 이용해서 용액의 분무량을 3 : 7(x = 0.6, MAPbI_{2.4}Br_{0.6}) 1 : 1(x = 1, MAPbI₂Br), 7 : 3(x = 1.4, MAPbI_{1.6}Br_{1.4})의 비율에 맞춰 분무하며, 분무시 기판온도는 60°C로 설정하고, 최종적으로 75°C에서 5분간 열처리하여 박막을 제작하였다.

Fig. 7은 75°C에서 이중주입법으로 제작된 MAPbI_{3-x}Br_x 박막의 X선 회절 분석결과이다. MAPbI_{2.4}Br_{0.6}의 조성을 제외한 두 조성에서는 미반응에 의한 PbI₂ peak가 확인되지만, 이중주입법으로 MAPbI_{3-x}Br_x 박막의 제조가 가능한 것을 보여준다.

Fig. 8은 100°C의 분무조건에서 제조된 MAPbI_{3-x}Br_x 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 75°C에서 제작된 박막과 비교하여, 조성에 무관하게 페로브스카이트 단일상만 확인이 되어, 분무온도에 따라 MAPbI_{3-x}Br_x 단일상의 박막제조가 가능한 것을 확인하였다. Fig. 9는 각 조성에서의 페로브스카이트 상의 (110)면의 peak를 비교하여 나타낸 것으로, Br의 양이 늘어날수록 peak의 위치가 높은 각도로 이동하는데, 이는 이온 반지름의 크기가 상대적으로 작은 Br(195 pm)이 이온반경이 큰 I(220 pm) 자리에 치환함으로 인해 격자상수가 작아졌기

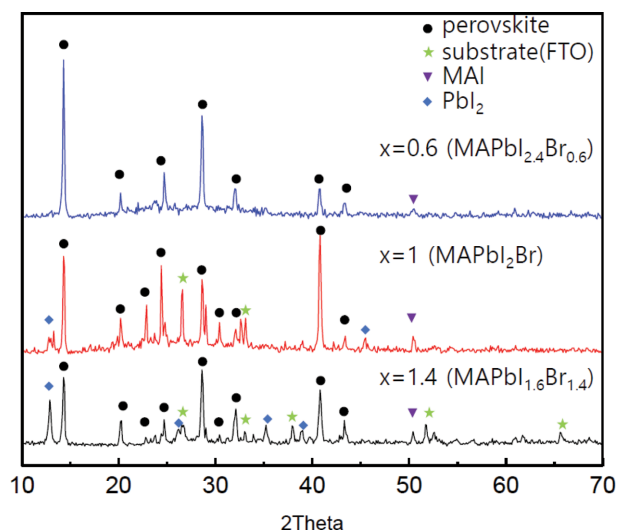


Fig. 7. XRD patterns of MAPbI_{3-x}Br_x thin films deposited at substrate temperatures of 75°C.

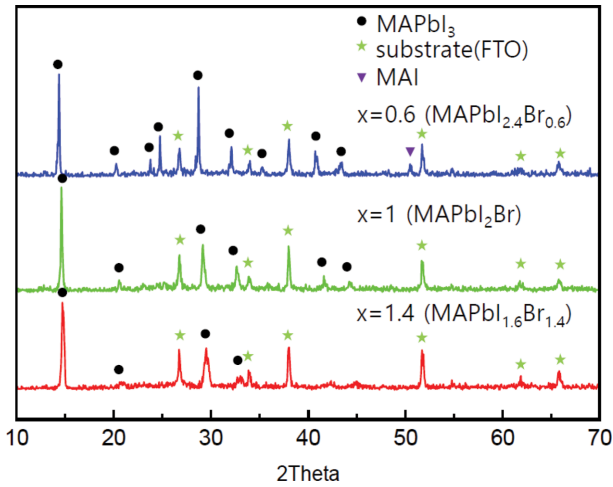


Fig. 8. XRD patterns of $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ thin films deposited at substrate temperatures of 100°C .

때문이라고 생각된다.

Fig. 10의 미세구조에서는 75°C 에서 제조된 박막에서는 Br의 함량이 가장 많은 $\text{MAPbI}_{1.6}\text{Br}_{1.4}$ 의 조성에서 약 $4\ \mu\text{m}$ 의 구형의 입자들을 관찰할 수 있었으며, Br의 함량이 줄어들수록 구형에서 막대형의 프렉탈 구조로 점점 변하는 경향을 보여주고 있다. 100°C 에서 제조된 경우는 결정립의 크기가 증가하며 Br의 함량이 증가될수록 과대 성장된 결정립이 다수 나타난다.

4. 결 론

본 연구에서는 페로브스카이트 태양전지의 흡수체로 사용되는 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 박막을 초음파 분무법을 이용하여 제작하여 다음 결과를 얻었으며, 이중주입법에 의한 초음파 분무법을 통해 다양한 조성의 대면적의 페로브스카이트

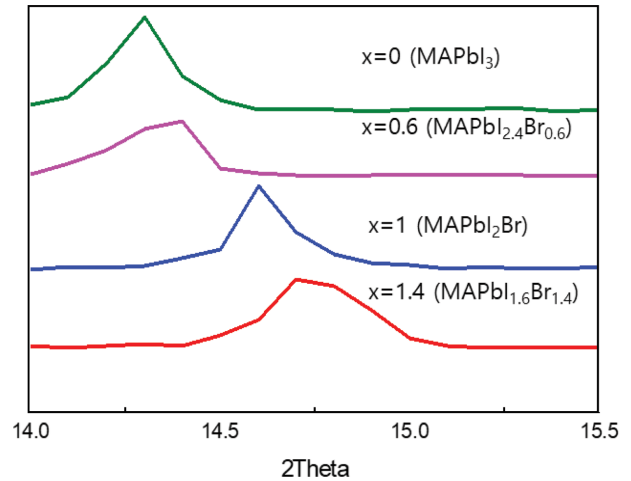


Fig. 9. (110) XRD peaks of $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ thin films deposited at substrate temperatures of 100°C .

박막의 제조를 보다 쉽게 할 수 있음을 알 수 있었다.

1) 초음파분무법으로 이중주입을 통해 60°C 이하의 온도에서 분무한 후, 75°C 에서 5분간 최종열처리 후 MAPbI_3 단일상을 제조할 수 있었다. 80°C 이상의 온도에서 분무코팅 시에는 페로브스카이트 상의 분해로 인해 구형의 결정립이 막대형태의 프렉탈 구조로 변화되었다.

2) MAPbI_3 와 MAPbI_2Br 의 이중주입을 통한 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 분막은 Br의 첨가로 인해 MAPbI_3 단일상에 비해 높은 100°C 의 최종 열처리를 통해 페로브스카이트 단일상이 형성되는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 안동대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

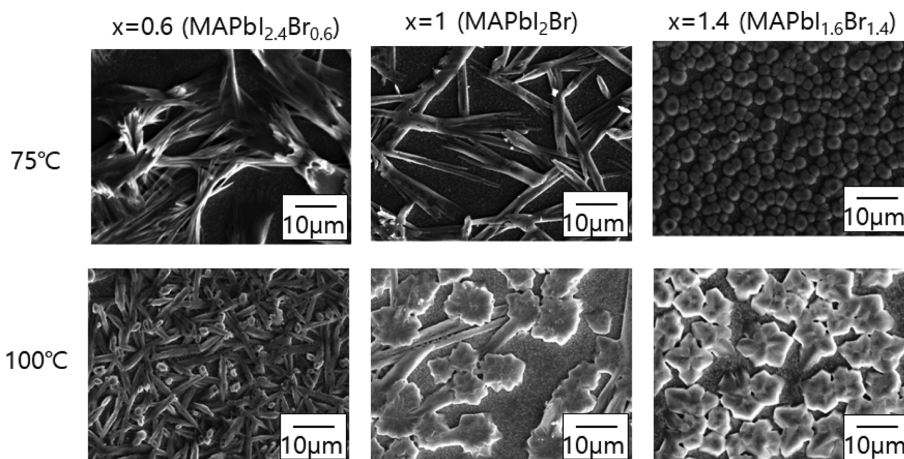


Fig. 10. SEM images of $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ thin films deposited at substrate temperatures of 75°C and 100°C .

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.* 131 (2009) 6050.
- [2] J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park and N.G. Park, "6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale* 3 (2011) 4088.
- [3] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moeh, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel and N.G. Park, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency", *Sci. Rep.* 2 (2012) 591.
- [4] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature* 499 (2013) 316.
- [5] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal and S.I. Seok, "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells", *Nano Lett.* 13 (2013) 1764.
- [6] S. Das, B. Yang, G. Gu, P.C. Joshi, I.N. Ivanov, C.M. Rouleau, T. Aytug, D.B. Geohegan and K. Xiao, "High-performance flexible perovskite solar cells by using a combination of ultrasonic spray-coating and low thermal budget photonic curing", *ACS Photonics* 2 (2015) 680.
- [7] P. Zhou, W. Li, T. Li, T. Bu, X. Liu, J. Li, J. He, R. Chen, K. Li, J. Zhao and F. Huang, "Ultrasonic spray-coating of large-scale TiO₂ compact layer for efficient flexible perovskite solar cells", *Micromachines* 8 (2017) 55.
- [8] N. Atthi, K. Saejok, J. Supadech, W. Jeamsaksiri, O. Thongsuk, P. Dulyaseree, C. Hruanun and A. Poyai, "Improvement of photoresist film coverage on high topology surface with spray coating technique", *J. Micro. Soc. Thai.* 24 (2010) 42.
- [9] H. Huang, J. Shi, L. Zhu, D. Li, Y. Luo and Q. Meng, "Two-step ultrasonic spray deposition of CH₃NH₃PbI₃ for efficient and large-area perovskite solar cell", *Nano Energy* 27 (2016) 352.
- [10] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji and H. Ezzaouia, "Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating", *Materials Science in Semiconductor Processing* 21 (2014) 7.
- [11] W.C. Chang, D.H. Lan, K.M. Lee, X.F. Wang and C.L. Liu, "Controlled deposition and performance optimization of perovskite solar cells using ultrasonic spray-coating of photoactive layers", *ChemSusChem* 10 (2017) 1405.