[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 32, No. 1 (2022)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.1.51

Au/Ag 이중층 전극 구조를 이용한 페로브스카이트 태양전지

이준영 · 조성진†
경북대학교 에너지공학부

Au/Ag Bilayer Electrode for Perovskite Solar Cells

Junyeong Lee and Sungjin Jo†
School of Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

(Received December 29, 2021 : Revised December 29, 2021 : Accepted January 11, 2022)

Abstract Generally, Au electrodes are the preferred top metal electrodes in most perovskite solar cells (PSCs) because of their appropriate work function for hole transportation and their resistance to metal-halide formation. However, for the commercialization of PSCs, the development of alternative metal electrodes for Au is essential to decrease their fabrication cost. Ag electrodes are considered one of the most suitable alternatives for Au electrodes because they are relatively cheaper and can provide the necessary stability for oxidation. However, Ag electrodes require an aging-induced recovery process and react with halides from perovskite layers. Herein, we propose a bilayer Au/Ag electrode to overcome the limitations of single Au and Ag metal electrodes. The performance of PSCs based on bilayer electrodes is comparable to that of PSCs with Au electrodes. Furthermore, by using the bilayer electrode, we can eliminate the aging process, normally an essential process for Ag electrodes. This study not only demonstrates an effective method to substitute for expensive Au electrodes but also provides a possibility to overcome the limitations of Ag electrodes.

Key words perovskite solar cell, metal electrode, bilayer top electrode, aging.

1. 서 론

페로브스카이트 할로겐화물은 높은 광흡수 계수, 긴 전하 확산 거리, 제어 가능한 밴드갭 등과 같은 태양전지 광흡수체로 적합한 우수한 광전기적 특성을 가지고 있다.[1] 또한 저온에서 용액 공정으로 박막형성이 가능하기 때문에 태양전지의 공정 단가를 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다.[2,3] 최근에는 고품질 박막 형성 기술의 발전으로 페로브스카이트 태양전지의 효율은 단기간에 급격하게 증가하여 결정질 실리콘 태양전지의 효율에 근접한 수준이 되었으며, 차세대 태양전지로 주목받고 있다.[4]

일반적인 페로브스카이트 태양전지는 투명전극/전하수송층/페로브스카이트 광흡수층/정공수송층/금속전극과 같은 n-i-p 구조로 제작된다.[5] 이러한 구조에서 금속전극으로는 밴드갭 적합성과 작동 안정성을 고려하여 Au 전극을 일반적으로 사용하고 있다. 그러나 Au 전극은 값비싼 귀금속이기 때문에 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 최근에는 Au 전극을 대신하여 카본, Cu, Ag 등과 같은 다양한 전극 물질을 페로브스카이트 태양전지에 적용한 연구가 진행되고 있다.[6,7] 카본을 기반으로 한 전극의 경우 상대적으로 낮은 전도도 특성 때문에 기존 Au 전극에 비해 태양전지 효율이 낮은 문제점이 있다.[8] Cu 전극은 쉽게 산화되어 저항이 크게 증가하기 때문에 태양전지의 효율이 저하되는 문제점이 있어 페로브스카이트 태양전지 상용화에 어려움이 있다.[9] 이에 반해 Ag 전극은 상대적으로 산화에는 안정적이지만 페로브스카이트층의 할로겐화물과 반응하여 AgI와 같은 물질을 생성하여 태양전지의 효율을 저하시키는 문제점이 있다.[10-12] 또한 Ag 전극은 Au에 비해 상대적으로 낮은 일함수 값을 가지고 있기 때문에 정공수

†Corresponding author
E-Mail : sungjin@knu.ac.kr (S. Jo, Kyungpook Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

송층과의 에너지 장벽에 의해 전하 이동이 제한되어 낮은 개방전압과 곡선인자 값을 가지는 불안정한 형태의 전류-전압 곡선 특성을 나타낸다.[13] 불안정한 태양전지 특성은 Ag 전극을 증착한 후 일정시간이 지나면 개방전압과 곡선인자 값이 회복되어 안정적인 전류-전압 곡선을 나타내게 된다. 그러나 이러한 특성의 회복 과정을 위해서는 Ag 전극을 증착한 후 일정시간동안 기다려야 하는 aging 공정이 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기존의 값비싼 Au 전극을 대체하고 Ag 전극의 문제점을 해결하기 위해 Au, Ag 단일 금속전극 대신 Au/Ag의 이중층 구조 전극을 페로브스카이트 태양전지에 적용하고자 한다. Au/Ag 이중층 전극은 Au 전극을 수 나노미터의 매우 얇은 두께로 증착하기 때문에 Au 사용량을 최소화하여 공정비용을 감소시킬 수 있다. 또한, Au 전극을 정공수송층과 Ag 전극 사이에 증착함으로써 AgI 생성에 의한 효율 감소 및 aging 공정의 필요성과 같은 Ag 전극의 문제점을 해결할 수 있다. Au/Ag 이중층 전극 구조의 최적화를 위해 Au 전극의 두께를 변화시켜가면서 태양전지 효율 변화를 살펴보았다. Au/Ag 이중층 전극의 aging 공정 시간에 따른 태양전지 특성 변화를 관찰하여, Au 전극 삽입을 통해 Au/Ag 이중층 전극은 aging 공정 없이도 안정적인 태양전지 특성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

2. 실험방법

Fluorine doped tin oxide (FTO) 전극 기판을 아세톤, 에탄올, 초순수 순으로 세척한다. FTO 표면에 15분 동안 UVO를 조사 후, titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)을 1-butanol에 희석한 용액을 FTO 위에 spin-coating하고 125도에서 5분 동안 열처리를 진행하여 compact-TiO_2 층을 형성한다. 에탄올에 희석된 TiO_2 nanoparticle paste (18NR-T, dye-sol)을 spin-coating한 후 500도에서 1시간 동안 열처리하여 mesoporous-TiO_2 층을 형성한다. 그 후, 기판을 20 mM $TiCl_4$ 용액에 90도에서 15분 동안 담근 후 초순수와 에탄올 순으로 세척을 진행한 후 500도에서 30분동안 열처리한다. Methylammonium iodide (CH_3NH_3I, MAI)를 PbI_2, dimethyl sulfoxide (DMSO), 그리고 N,N-dimethylformamide (DMF)에 섞은 $MAPbI_3$ 용액을 mesoporous-TiO_2가 증착된 기판에 spin-coating을 진행한다. 이 과정에서 diethyl ether를 기판이 회전하는 동안에 분사한다. $MAPbI_3$ 층이 spin-coating된 기판을 65도에서 1분, 100도에서 10분 동안 열처리한다. 정공수송층을 제작하기 위해서 spiro-OMeTAD, lithium salt 용액, 4-tert-butylpyridine, chlorobenzene 용액을 섞은 후 $MAPbI_3$층 위에 spin-coating으로 증착한다. Au, Ag, 그리고 이중층 전극은 열기상 증착기를 이용하여 증착한다. 태양전지 특성은 솔라시뮬레이터(Oriel 94042 A, Newport)를 사용하여 100 mW/cm^2 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 FTO/compact-TiO_2/mesoporous-TiO_2/$MAPbI_3$/Spiro-MeOTAD/금속전극으로 구성된 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. Compact-TiO_2 및 mesoporous-TiO_2는 전자수송층으로 사용되어 $MAPbI_3$층에서 생성된 전하는 받아들이고 정공의 이동을 막아 전하재결합을 감소시키는 역할을 한다. Mesoporous-TiO_2는 다공성구조로 $MAPbI_3$와의 접촉 면적을 증가시켜 더 많은 전자를 추출하는 역할을 한다. 그리고 Spiro-MeOTAD는 정공수송층의 역할을 하여 전자수송층과 반대로 생성된 정공을 추출하고 전자의 이동을 억제하여 전하재결합을 감소시킨다. Fig. 1은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 얻은 페로브스카이트 태양전지의 단면 형상을 보여준다. 본 연구에서는 금속전극층을 두 가지 형태로 제작하였다. 첫 번째 형태는 일반적인 페로브스카이트 태

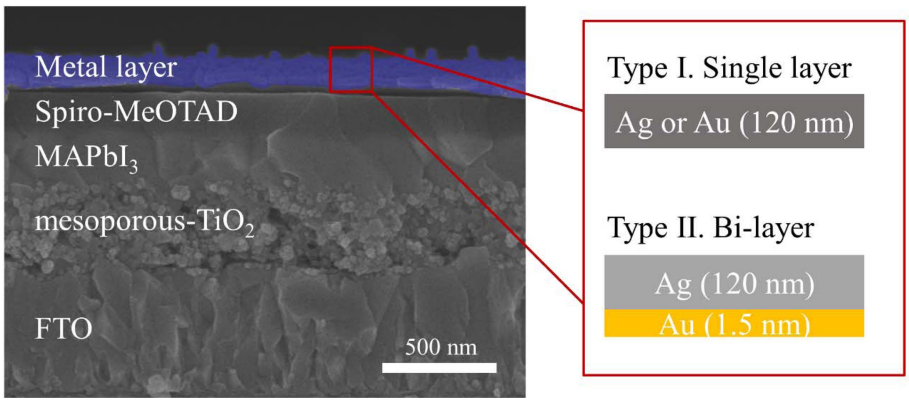

Fig. 1. Cross-sectional SEM image of perovskite solar cell and schematic illustration of single and bilayer electrodes.

양전지에서 사용되는 Au 또는 Ag를 이용하여 제작된 단일 금속전극이고, 두 번째는 Au 전극과 Ag 전극의 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서 제안된 Au/Ag 이중층 금속전극이다. 단일 금속전극은 Au, Ag를 각각 120 nm의 두께로 증착하였고, Au/Ag 이중층 금속전극은 1.5 nm 두께의 Au, 120 nm 두께의 Ag를 증착하였다.

우선 Au, Ag 단일 금속전극으로 구성된 페로브스카이트 태양전지를 제작하여 태양전지의 특성을 확인하였다. Fig. 2에 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 곡선을 나타내었다. Au 전극을 적용한 페로브스카이트 태양전지는 단락 전류 밀도 21.91 mA/cm^2, 개방 전압 0.98 V, 충전율 69.46 %, 변환 효율 14.99 %를 나타내었다. Ag 전극을 적용한 페로브스카이트 태양전지는 단락 전류 밀도 21.08 mA/cm^2, 개방 전압 1.01 V, 충전율 70.20 %, 변환 효율 14.88 %를 나타내었다. Au와 Ag를 각각 단일 전극으로 사용하였을 경우, 두 태양전지의 특성은 유사함을 확인할 수 있었다. 그러나 본 결과에서 얻은 Ag 전극기반 페로브스카이트 태양전지의 특성은 앞서 설명한 것처럼 12시간의 aging 공정 후에 측정한 것이다. 따라서, Ag 전극의 aging 공정없이도 안정적인 태양전지 특성을 얻을 수 있다면 Au 전극을 대체하여 공정비용을 절감할 수 있을 것이다.

Au 전극과 Ag 전극의 aging 시간에 따른 페로브스카이트 태양전지의 특성변화를 확인하기 위해 각각의 태양전지를 제작한 후 바로 측정한 결과와 금속전극 증착 후 12시간까지 3시간 간격으로 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Au 전극 기반 페로브스카이트 태양전지는 금속전극 증착 후 바로 측정하였을 경우에도 안정적인 태양전지 특성을 나타내었으며, aging 시간에 따라서도 태양전지 특성에 큰 변화가 관찰되지 않았다. 반면 Ag 전극 기반 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 곡선은 aging 시간이 증가함에 따라 점차 안정화되는 양상을 보여주고 있다. 금속전극 증착 후 바로 측정하였을 때 가장 낮은 충전율을 나타내고 aging 시간이 증가함에 따라 점차 충전율이 안정화되어 6시간이 경과한 이후에는 완전히 안정화되는 것을 확인하였다. 따라서 Ag를 전극으로 사용하였을 경우 안정적인 태양전지 특성을 얻기 위해서는 최소한 6시간 이상의 aging 공정이 필요함을 알 수 있다.

이런 차이를 보이는 이유는 Ag 전극의 일함수와 관련이 있다. Au 전극의 일함수는 약 5.1 eV이기 때문에 정공수송층의 일함수 값 5.2 eV와 일치하여 광흡수층에서 생성된 정공이 쉽게 전극으로 이동할 수 있으며, Au 전극의 일함수 값은 aging 시간에 따라 변화가 없다.[14] 따라서 Au를 전극으로 사용하였을 경우에는 aging 공정이 필요하지 않다. 그러나 Ag의 일함수 값은 약 4.7 eV로 정공수송층의 일함수 값과의 차이 때문에 광흡수층에서 생성된 정공이 전극으로 이동하는데 에너지장벽이 존재하게 된다. 이러한 이유 때문에 Ag 전극이 증착된 직후에는 전하이동이 원활하지 않아 낮은 충전율 값을

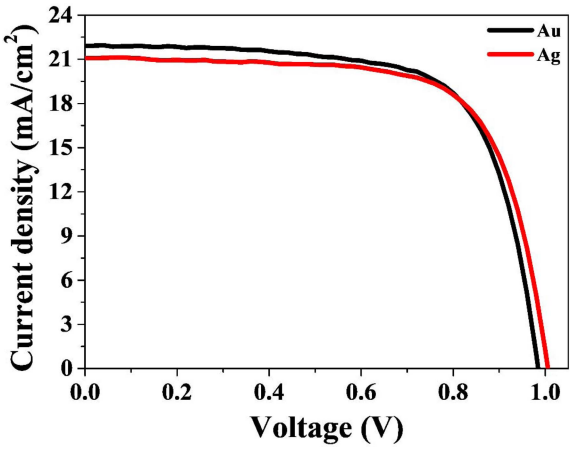

Fig. 2. Current density-voltage curves of perovskite solar cells with Au and Ag metal electrode.

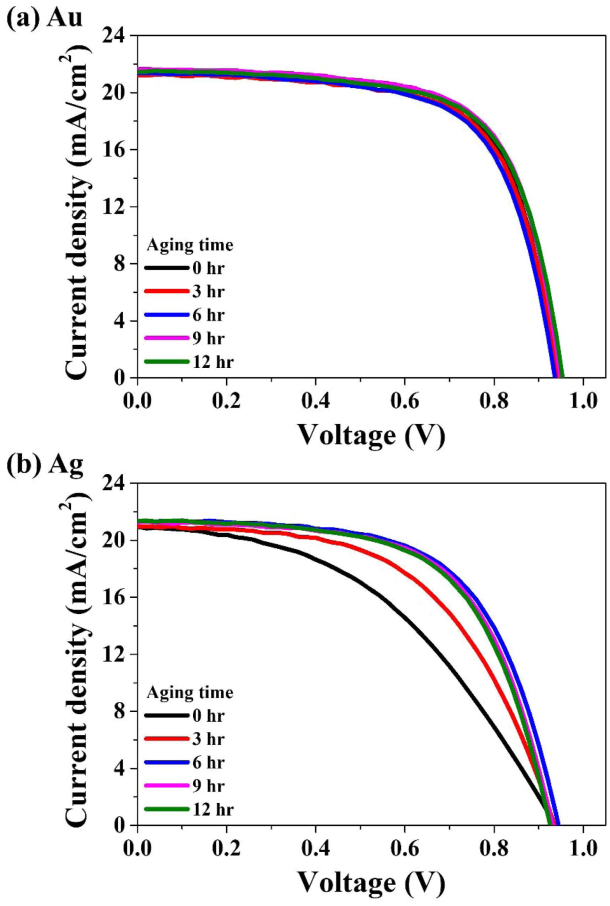

Fig. 3. Current density-voltage curves of perovskite solar cells as a function of aging times with single electrode of (a) Au, and (b) Ag.

가지게 되고 불안정한 태양전지 특성을 나타낸다. 그러나 Ag 전극을 증착한 후 일정한 시간이 지나게 되면, 정공수송층으로 사용되는 spiro-MeOTAD의 $TFSI^-$와 Ag가 반응하여 Ag-TFSI를 형성하게 되고 이로 인해 Ag 전극의 일함수가 증가하는 것으로 알려져 있다.[13,15] 이렇게 Ag 전극의 일함수가 증가하게 되면 광흡수층에서 생성된 정공이 전극으로 원활하게 이동하게 되기 때문에 일정시간의 aging 공정 후에는 정상적인 전류-전압 곡선 특성으로 회복되고, Au 전극을 사용했을 때와 유사한 효율 특성을 나타내게 된다. 따라서 Ag 전극 기반 태양전지는 aging 후에는 Au 전극 기반 태양전지와 유사한 특성을 나타내지만, 일정시간 이상의 aging 공정이 반드시 필요하기 때문에 Au 전극을 대체하는데 어려움이 있다.

본 연구에서는 이러한 Ag 전극의 문제점을 해결하기 위해 Au/Ag 이중층 전극 구조를 적용한 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. 우선 Au/Ag 이중층 전극 구조를 최적화하기 위해서 Au의 두께를 변화시키면서 태양전지 특성 변화를 관찰하였다. Au/Ag 이중층 전극 구조에서 Au층은 높은 일함수 값으로 광흡수층에서 전극으로 정공의 이동을 원활하게 하며, Ag와 정공수송층이 반응하여 AgI와 같은 물질이 생성되는 것을 막아주는 역할을 하여 안정적인 태양전지 특성을 얻을 수 있게 한다. 이중층 전극에서 Au층의 두께는 매우 중요한 역할을 한다. Au의 단점인 가격 문제를 최소화하기 위해 Au 전극을 매우 얇게 증착하면 정공수송층 표면의 모든 면적에 균일하게 전극이 증착되지 않는다.[16] 그렇게 되면 Au층이 연결이 끊긴 섬처럼 증착이 되기 때문에 빈 공간을 통해 은 전극이 정공수송층 표면에 증착되어 위에서 언급한 Ag 전극의 문제점이 발생하게 된다. 따라서 최소한의 Au층으로 안정적인 태양전지 특성을 얻기 위해 Au 전극의 두께를 1.5 nm, 2.5 nm, 5.0 nm, 10.0 nm로 변화시키면서 태양전지를 제작하였다. Au층의 두께 변화에 따른 태양전지의 전류-전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다. Au층의 두께를 1.5 nm까지 낮추었을 경우에도 10.0 nm 두께의 태양전지와 유사한 특성을 나타내었다. 또한 Au/Ag 이중층 전극을 사용한 태양전지는 Fig. 2의 Au 단일 전극을 사용한 태양전지와도 유사한 특성을 나타내었다. 따라서 기존의 Au 전극을 대체하여 Au/Ag 이중층 전극을 사용하여도 큰 문제가 없음을 확인할 수 있다.

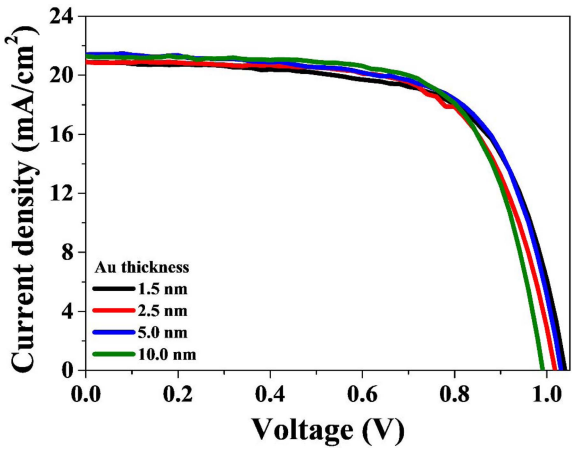

Fig. 4. Current density-voltage curves of perovskite solar cells with various Au thickness of bilayer electrode.

Table 1. Photovoltaic performance parameters of the best performing perovskite solar cells with Au and Ag metal electrode.

Electrode	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Fill factor (%)	Efficiency (%)
Au	21.91	0.98	69.46	14.99
Ag	21.08	1.01	70.20	14.88

Au/Ag 이중층 전극을 적용하였을 경우 실제로 Ag 전극의 aging 문제를 해결할 수 있는지 확인하기 위하여 Au/Ag 이중층 전극을 증착한 후 aging 시간에 따른 태양전지 특성을 관찰하였다. 이때 사용한 이중층 전극은 가장 얇은 두께의 Au를 사용하여 Au와 Ag를 각각 1.5 nm, 120.0 nm로 증착하였다. 앞선 실험방법과 동일하게 Au/Ag 이중층 금속 전극을 증착한 직후부터 12시간까지 3시간 간격으로 측정을 진행하였다. Fig. 5에 나타난 것처럼 이중층 전극을 적용한 페로브스카이트 태양전지는 Au 단일 전극을 증착한 페로브스카이트 태양전지와 유사하게 aging 공정 없이 태양전지 특성이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다.

Table 2. Photovoltaic performance parameters of perovskite solar cells with various Au thickness of bilayer electrode.

Au thickness	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Fill factor (%)	Efficiency (%)
1.5 nm	20.87	1.04	66.44	14.42
2.5 nm	20.89	1.02	67.19	14.29
5.0 nm	21.40	1.03	66.64	14.70
10.0 nm	21.28	0.99	68.70	14.49

Table 3. Photovoltaic performance parameters of perovskite solar cells as a function of aging times using 1.5 nm Au/120.0 nm Ag electrode.

Aging time	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Fill factor (%)	Efficiency (%)
0 hr	21.63	0.98	67.09	14.26
3 hr	21.58	0.98	67.43	14.22
6 hr	21.45	0.98	67.46	14.14
9 hr	22.00	0.97	66.83	14.32
12 hr	21.68	0.98	67.22	14.36

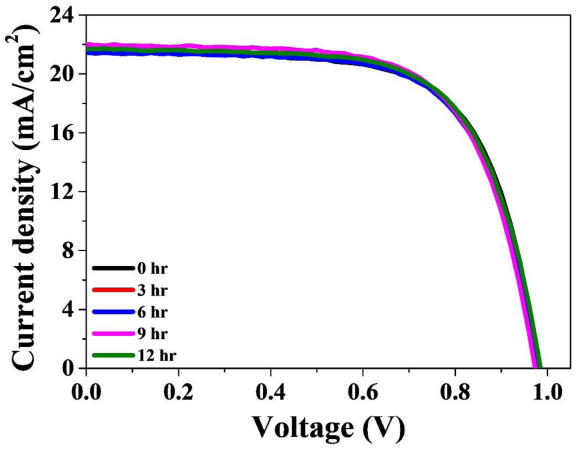

Fig. 5. Current density-voltage curves of perovskite solar cells as a function of aging times using 1.5 nm Au/120.0 nm Ag electrode.

4. 결 론

본 연구에서는 aging 공정이 필요한 Ag 전극의 문제점을 해결하기 위해 Au/Ag의 이중층 구조 전극을 제안하였다. 정공수송층과 Ag 전극층 사이에 삽입된 Au층의 높은 일함수 값 때문에 aging 공정 없이도 안정적인 태양전지 특성을 얻을 수 있었다. 1.5 nm의 얇은 Au층을 적용하였음에도 불구하고 기존 Au, Ag 단일 금속 전극을 사용하였을 경우와 유사한 태양전지 특성을 얻을 수 있었다. 따라서, 본 연구는 Au/Ag 이중층 전극을 통해 Ag 단일 금속전극의 aging 문제를 해결할 수 있으며, Au 사용을 최소화하여 Au 단일 금속전극의 비용 문제를 동시에 해결할 수 있음을 확인하였다. 추가적으로 현재 Au/Ag 이중층 전극이 AgI 생성을 억제하여 Ag 단일 전극의 장기안정성 문제도 해결할 수 있음을 확인하는 실험을 진행중에 있다. Au/Ag 이중층 전극은 기존 금속전극을 대체하여 페로브스카이트 태양전지의 상용화에 기여할 것으로 기대한다.

Acknowledgement

This research was supported by Kyungpook National University Development Project Research Fund, 2018.

References

1. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, Science, **342**, 341 (2013).
2. J. Nam, J. H. Kim, C. S. Kim, J.-D. Kwon and S. Jo, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 12648 (2020).
3. P. Zhai, T.-S. Su, T.-Y. Hsieh, W.-Y. Wang, L. Ren, J. Guo and T.-C. Wei, Nano Energy, **65**, 104036 (2019).
4. H. Min, D. Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K. S. Lee, J. Kim, M. J. Paik, Y. K. Kim, K. S. Kim, M. G. Kim, T. J. Shin and S. I. Seok, Nature, **598**, 444 (2021).
5. N. G. Park, Mater. Today, **18**, 65 (2015).
6. F. Behrouznejad, S. Shahbazi, N. Taghavinia, H.-P. Wu and E. W.-G. Diau, J. Mater. Chem. A, **4**, 13488 (2016).
7. M. Hadadian, J. H. Smatt and J. P. Correa-Baena, Energy Environ. Sci., **13**, 1377 (2020).
8. Q. Q. Chu, B. Ding, Q. Qiu, Y. Liu, C. X. Li, C. J. Li, G. J. Yang and B. Fang, J. Mater. Chem. A, **6**, 8271 (2018).
9. C. T. Lin, J. Ngiam, B. Xu, Y. H. Chang, T. Du, T. J. Macdonald, J. R. Durrant and M. A. Mclachlan, J. Mater. Chem. A, **8**, 8684 (2020).
10. Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga and Y. Qi, Adv. Mater. Interfaces., **2**, 1500195 (2015).
11. J. J. Liang, M. Li, J. Y. Zhu, H. Zong, Y. Zhang, S. M. Jain and Z. K. Wang, Org. Electron., **69**, 343 (2019).
12. C. Besleaga, L. E. Abramiuc, V. Stancu, A. G. Tomulescu, M. Sima, L. Trinca, N. Plugaru, L. Pintilie, G. A. Nemnes, M. Iliescu, H. G. Svavarsson, A. Manolescu and I. Pintilie, J. Phys. Chem. Lett., **7**, 5168 (2016).
13. D. G. Lee, M. C. Kim, S. Wang, B. J. Kim, Y. S. Meng and H. S. Jung, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 48497 (2019).
14. F. Yang, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, P. Zhang, G. Kapil, C. H. Ng, T. Ma and S. Hayase, Sol. RRL., **3**, 1800275 (2019).
15. B. Xu, J. Huang, H. Agren, L. Kloo, A. Hagfeldt and L. Sun, ChemSusChem, **7**, 3252 (2014).
16. M. Yao, X. Jia, Y. Liu, W. Guo, L. Shen and S. Ruan, ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 18866 (2015).

<저자소개>

이준영
경북대학교 공과대학 에너지공학부 학생

조성진
경북대학교 공과대학 에너지공학부 교수