



공학석사 학위논문

2차원 페로브스카이트의 고상 결정 핵생성 메커니즘 규명 및 제작 공정 최적화 연구

Identification of solid state nucleation mechanism of Two-Dimensional perovskite and optimization of fabrication Process

2023년 2월

서울대학교 대학원 기계공학부 조원진

Identification of solid state nucleation mechanism of Two-Dimensional perovskite and optimization of fabrication Process

2차원 페로브스카이트의 고상 결정핵생성 메커니즘 규명 및 제작 공정 최적화 연구

지도교수 최만수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2022년 10월

서울대학교 대학원 기계공학부 조원진

조원진의 공학석사 학위논문을 인준함 2022년 12월

위 원 장	신용대	(인)
부위원장	최만수	(인)
위 원	이윤석	(인)

초 록

Perovskite solar cell device의 효율과 안정성 개선을 위해 3D perovskite에 비해 상대적으로 안정성이 높은 2D perovskite를 같이 사용해 주는 방식이 보편화되고 있다. 특히 3D perovskite layer위에 2D perovskite layer를 capping layer로 사용한 구조는 3D perovskite layer의 표면 defect을 줄이고 안정성을 높일 수 있어 관련된 많은 연구가 이뤄지고 있다. 지금까지 이러한 구조를 제작하는 방법으론 2D perovskite precursor 용액을 spin coating을 통해 3D perovskite layer 위에 2D perovskite layer를 제작하는 방식이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 2D perovskite precursor를 용액에 녹여 사용하는 방식은 공정 과정 중 3D perovskite layer에 손상을 유발하며 원하는 2D perovskite layer 형성 제어에 어려움이 존재한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고상 박막 형태의 2D perovskite를 사용하는 Solid-In plane-Growth(SIG) 공정이 소개되었다. SIG 공정은 2D perovskite layer와 3D perovskite layer 표면의 에너지 차이로 인해 두 면을 접촉시킨 후, 열과 압력을 가해주면 2D perovskite layer가 3D perovskite laver 위에 형성되는 방식이다. 따라서 두 물질의 계면 특성이 공정 결과에 큰 영향을 줄 수 있을 것으로 예상되었으나 아직까지 계면 특성이 SIG 공정에 주는 영향을 확인하는 연구가 이뤄지지 않고 있었다. 본 연구에서는 계면 특성의 중요성을 확인하기 위해 3D perovskite layer의 표면 특성을 조절해주어 SIG 공정을 진행하는 연구를 수행하였다. 이를 통해 SIG 공정에 영향을 줄 수 있는 표면 특성을 확인하고 2D perovskite layer 생성을 위한 최적의 3D perovskite layer의 표면 조건을 제시하였다. 이러한 연구 결과는 앞으로 SIG 공정을 사용하고자 하는 연구자들이 SIG 공정의 메커니즘을 이해하고 적절한 3D perovskite 특성 조절을 통해 공정 결과를 개선시키는데 도움을 줄 것이다.

주요어 : 3D perovskite, 2D perovskite, surface energy, surface roughness, heterogeneous nucleation, activation energy

학 번 : 2021-27746

목	차
독	자

제1장서 론	1
제 1 절 연구의 배경	1
제 2 절 연구의 내용	2
제 2 장 본 론	4
제 1 절 Solid-In plane-Growth (SIG) 공정의	이해4
제 2 절 Surface energy에 따른 SIG 공정의 치	۹۵]12
제 3 절 Surface roughness에 따른 SIG 공정의	리 차이23
제 4 절 표면 특성 조절을 통한 SIG 공정 최적	화32
제 3 장 결 론	
제 1 절 연구의 결과와 의의	
제 4 장 방 법	
제 1 적 사용되 묵직	40
제 2 적 박막 제작	40
제 3 점 측정	
가지하고	10
심사의 늘	
참고문헌	43
Abstract	15
ADSU act	

표 목차

[표 1-1]	38
---------	----

그림 목차

[그림	1]	7
[그림	2]	.8

[그림	3]	9
[그림	4]	10
[그림	5]	11
[그림	6]	15
[그림	7]	16
[그림	8]	17
[그림	9]	18
[그림	10]	19
[그림	11]	20
[그림	12]	21
[그림	13]	22
[그림	14]	26
[그림	15]	27
[그림	16]	
[그림	17]	29
[그림	18]	30
[그림	19]	31
[그림	20]	34
[그림	21]	35
[그림	22]	36
[그림	23]	37

제1장서 론

제 1 절 연구의 배경

Perovskite Solar Cell(PSC) device는 높은 광전효율과 낮은 공정 비용에 대한 이점으로 인해 상용 태양전지가 될 수 있는 강력한 후보로 인정받고 있다. 그동안 수많은 연구를 통해 25.7%[1]의 효율을 달성하며 상용화를 위해 필요한 충분한 효율을 달성하였다. 그러나 PSC device의 상용화를 위해서는 높은 효율과 함께 내구성이 갖춰져야 하는데, active layer로 사용되는 3D perovskite는 높은 광전효율은 갖춰져 있으나 chemical, bias, heat, light에 대한 안정성이 떨어진다. 2D perovskite는 3D perovskite보다 표면 반응성이 낮아 화학 반응에 대한 높은 안정성을 갖으며, quantum well 특성을 갖고 있어 ion유출을 막아 PSC를 장기간 동안 사용하는데 도움을 준다. 이러한 특성들을 고려하여 2D perovskite와 3D perovskite를 복합적으로 사용하여 기술에 대한 많은 연구가 이뤄졌다. 이중 2D perovskite를 capping laver로 사용하는 방법은 2D perovskite를 사용하는 다른 방법들이 갖는 문제점(안정성과 효율의 trade off)을 비켜가며 3D perovskite의 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 알려져 있다. Capping layer 방법은 외부와의 반응을 막아주어 protection layer 역할로 안정성을 높이는 동시에 3D perovskite 표면의 non-radiative recombination을 줄여주고 내부 전계를 생성해 Voc 상승을 통한 효율 향상까지 이뤄질 수 있게 해준다[2, 3, 4]. 따라서 2D perovskite를 capping layer로 사용한 2D/3D heterostructure PSC device는 차세대 태양전지에 가장 적합한 구조로 인정받고 있다. 2D/3D heterostructure perovskite layer를 제작하기 위해 다양한 방법이 연구되고 있는데, 제작 방식을 두가지로 나눈다면 용액을 사용하는 방법과 고상 박막을 사용하는 방법으로 나눌 수 있다. 용액 공정 중 현재 가장 많이 사용되는 방법은 2D organic spacer를 용액에 녹여 spin coating하는 방법이다[5, 6]. 그러나 용액을 사용해 2D perovskite layer를 제작하는 방법은 공정 과정 중 용액이 3D perovskite에 손상을 주거나 3D perovskite와 반응하여 원하지 않는 상의 형성을 야기한다[7]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 jang et al. 논문에선 먼저 제작된 고상의 2D perovskite film을 3D perovskite 위로 넘기는 기술이 소개되었다[8].

Solid-In plane-Growth(SIG)라고 명명된 이 기술은 2D/3D heterostucture를 제작하는 과정에서 용액이 사용되지 않아 용액 사용에 의한 문제점들을 해결할 수 있었다. 또한 공정 과정 중 3D perovskite에 변형을 일으키지 않아 반복 공정이 가능하기 때문에 여러 겹의 2D perovskite layer를 제작할 수 있는 가능성을 보여주었다.

제 2 절 연구의 내용

SIG 공정은 2D perovskite와 3D perovskite 물질의 안정성 차이를 활용하여 더 안정한 물질인 2D perovskite가 3D perovskite의 표면을 덮어 전체 계의 에너지를 안정화시키는 방향으로 진행되는 원리로 진행된다. 미리 제작된 두 film을 접촉시켜 적절한 열과 압력을 가한 후 일정 시간이 지나면 3D perovskite layer 위에서 2D perovskite가 결정을 이루고 성장하는 과정이 진행된다. jang et al.은 공정에 가해주는 열과 압력, 시간을 조절하여 2D perovskite layer 형성의 정도를 조절하였다. 그러나 2D perovskite가 3D perovskite 위에서 다시 결정을 형성하기 위해서는 두 물질간의 surface energy 차이에 의해 얼만큼의 activation energy를 갖게 되는 지가 중요한 영향을 미치는데, 이러한 관점에서 SIG 공정에 대한 정확한 해석과 분석에 대한 추가적인 연구가 필요했다. Activation energy는 반응 물질인 3D perovskite와 2D perovskite, 그리고 반응이 일어나는 interface의 특성에 따라 변화하게 되는데 이러한 surface 들의 특성을 조절하여 2D perovskite layer의 생성이 더 잘 일어나게 할 수 있을 것으로 예상되었다.

본 논문에서는 SIG 공정을 사용해 2D perovskite capping layer를 제작하고자하는 사람들에게 SIG 공정의 메커니즘과 이를 적절하게 활용할 수 있는 방법을 제시해주기 위해 2D perovskite 결정화가 잘 이루어지는 PEA2PbI4 박막[20]을 사용하여 연구를 진행하였다. 앞서 언급한 바와 같이 SIG 공정은 3D perovskite 위에서 진행되는 과정으로 3D perovskite layer의 표면 특성이 굉장히 중요한 역할을 할 것이라고 생각되었다. 따라서 우리는 reactant 중에 하나인 3D perovskite의 표면 성질을 조절해 SIG 공정을 진행했고 이를 통해 표면 성질과 2D perovskite layer 제작 간의 관계성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들과 2D perovskite layer 생성 과정을 시간에 따라 관찰한

자료들을 통해 SIG 공정의 메커니즘을 규명하여 SIG 공정을 통해 더 빠르고 완벽하게 2D perovskite layer를 제작하는 방법을 제시하였다.

제 2 장 본 론

제 1 절 Solid-In plane-Growth (SIG) 공정의 이해

Nucleation and growth는 일반적으로 용액이나 융액에서 결정화가 일어난 후 결정이 성장하는 것을 명명한다. 결정화는 결정 크기가 surface의 gibbs energy 변화량과 volume의 gibbs energy 변화량의 합이 최대가 되는 시점을 넘었을 때 일어난다. 이때 결정의 지름과 필요한 에너지를 각각 critical radius, activation energy라 한다. 즉, nucleation은 결정의 크기가 critical radius에 도달하여gibbs energy 변화의 합이 activation energy를 지나 다시 감소하는 방향으로 진행될 때 일어나는 현상이다. Nucleation은 크게 두가지로 나눌 수 있는데, 첫번째는 과포화된 용액 내에서 일어나는 homogeneous nucleation이고 두번째는 반응 물질이 용기나 불순물 같은 외적 요인의 표면에서 일어나는 heterogeneous nucleation이다. 모든 면이 동일한 물질과 접촉하고 있는 homogeneous와 다르게 heterogeneous는 외적 요인과 접합을 이루고 있기 때문에 surface의 gibbs energy증가가 작아져 activation energy를 낮춰주고 nucleation을 더 쉽게 일어날 수 있게 한다. 일반적으로 이러한 현상은 용액 또는 기체와 고체의 접합 부에서 일어나지만 jang et al. 논문의 3D perovskite layer위에 2D perovskite를 성장시키는 Solid-in plane-growth(SIG) 공정은 두 고상 박막의 접촉면에서 이뤄지며 이를 통해 고상 heterogeneous nucleation and growth가 가능함을 보여주었다.

SIG 공정은 액상 및 기상 heterogeneous nucleation and growth [9, 10, 11] 와 유사하게 2D perovskite가 3D perovskite layer위에서 seed를 형성하고 성장하는 과정이 진행된다. 이때 Seed 형성과 성장은 반응 물질인 2D perovskite layer가 3D perovskite layer 표면에 생성되어 2D perovskite, 3D perovskite의 표면과 접합부를 포함하는 전체 계의 energy를 감소시키는 방향으로 일어나는 현상이다. SIG 공정의 진행과정을 시간에 따라 SEM을 통해 관찰하면 그림 1과 같이 액상 및 기상 heterogeneous nucleation and growth과 동일하게 공정 초기엔 3D perovskite layer 표면에 2D perovskite Seed가 생성되고 공정 시간이 지날수록 Seed의 크기가 커져 표면을 뒤덮는 것을 확인할 수 있다. 이는 액상 및 고상 nucleation and growth와 동일하게 공급 물질인 2D perovskite와 매개 물질인 3D

perovskite 표면이 맞닿았을 때, 3D perovskite보다 상대적으로 안정한 물질인 2D perovskite가 3D perovskite 표면에서 nucleation and growth과정이 진행되어 2D/3D perovskite layer 전체 계를 안정한 상태로 변화시키기 때문이다. 또한 이때 공급되는 에너지에 따라 반응할 수 있는 2D perovskite layer의 두께가 결정되어 일정 시간이 흐르면 시간과 무관하게 2D perovskite layer의 생성 두께가 결정됨을 선행 연구[8]를 통해 추론할 수 있었으며 그림 2에 모식도를 통해 설명하였다.

SIG 공정 진행 중, 2D perovskite의 생성과 성장을 조절해주는 요소로는 열, 시간, 압력과 같이 반응에 직접 참여하지는 않지는 반응속도, 반응시간, 접촉 면적 등을 조절해주는 외부요인들과 직접 반응에 참여하여 반응 결과에 영향을 주는 공급 기판(2D perovskite)과 매개 기판(3D perovskite) 같은 내부 요인(reactant)이 존재한다. 이전 연구에서는 열, 시간, 압력 같은 외부요인들에 대한 연구는 진행되었지만 물질 표면에서 일어나는 heterogeneous nucleation은 공급 물질이 어떤 표면에서 반응이 일어나는지가 중요한 변수이나 이 부분에 대한 연구가 필요했다. 특히 heterogeneous nucleation은 반응이 일어나는 표면의 에너지에 따라서 변하게 되는데, 그림 3과 같이 매개 물질의 surface energy가 높을수록 반응 물질에 공급되는 energy가 높아져 activation energy를 낮추기 때문이다. 따라서 SIG 공정도 일반적인 heterogeneous nucleation and growth와 동일하게 3D perovskite의 surface energy가 높을수록 더 쉽게 반응이 일어난다는 원리를 적용하여 공정 결과를 예측해 볼 수 있었다. 그러나 SIG 공정은 물질의 형체 변화가 제한되는 고상의 두 박막을 접촉시켜 반응을 일으키는 과정이기 때문에 유체를 사용한 보편적인 heterogeneous nucleation and growth에서 나타나는 특성과는 다른 특성도 존재할 것이라고 생각했다. 만약 고상 nucleation and growth만의 특별한 조건이 존재한다면 이러한 차이점들을 확인하고 reactant의 성질을 조절하여 더 좋은 내부 요인을 갖추는 것이 필요하다. SIG 공정은 두 박막의 interface에서 일어나는 현상이기 때문에 반응에 참여하는 3D perovskite와 2D perovskite의 표면의 특성이 중요한 역할을 하는데, 본 연구에서는 nucleation and growth 반응이 일어나는 3D perovskite layer의 표면 특성 변화를 중점으로 연구를 진행하였다. 동일한 물질로 구성되었으나 그림 4와 같이 surface energy의 크기를 바꿔주거나 surface roughness를 바꾸는 방법으로 표면 성질이 다른

3D perovskite layer를 사용한다면 2D perovskite layer 형성에 차이를 줄 수 있을 것으로 예상되었다.

본 연구에서는 공급 물질(2D perovskite film)과 매개 물질(3D perovskite film)의 표면 특성과 이로 인해 바뀌는 접촉부의 상태가 SIG 공정에 주는 영향을 관찰하는 것을 목적으로 하기 때문에 물질의 구성요소는 최대한 유사하게 제한한 상태에서 표면 특성을 바꿔주어야 한다. 이러한 조건이 달성될 때, 표면 특성이 SIG 공정에 주는 영향을 더 정확하게 확인할 수 있다. 동일한 물질 구성으로 이루어진 3D perovskite의 표면 특성을 바꿔주는 방법은 크게 기계적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌 수 있는데, 3D perovskite layer가 매우 얇아 scratching과 같은 기계적인 방법을 사용하기에는 어려움이 존재하였다. 따라서 3D perovskite layer의 표면을 바꿔주는 방법으로 3D perovskite의 결정 성장에 관여하는 additive양을 적절한 범위 내에서 변화시켜 동일한 물질 구성과 거의 유사한 광학적 특성을 갖으나, grain size와 surface roughness 등의 변화를 줄 수 있었다[12, 13]. 이렇게 조절된 3D perovskite layer는 표면 아래의 bulk 특성에 관계없이 SIG에 관여하는 표면 특성을 확인할 수 있었다. 이렇게 관찰된 표면 특성과 SIG 공정의 관계를 heterogeneous nucleation and growth 관점으로 해석하여 그림 5와 같이 높은 surface energy를 갖는 3D perovskite에 공정을 진행할 때 activation energy를 더 낮춰 더 빠르고 완벽하게 2D perovskite layer를 형성할 수 있을 것으로 예상할 수 있었다. 이렇게 Heterogeneous nucleation and growth 원리를 적용하였을 때 예상되는 결과와 실제 실험 결과의 비교, 분석을 통하여 SIG 공정의 메커니즘과 액상 heterogeneous nucleation and growth와의 차이점을 발견할 수 있었다.



그림 1 Surface energy 차이에 따른 2D perovskite 생성 과정 SEM 사진



그림 2 SIG 공정을 통한 2D perovskite layer 생성 과정 모식도



그림 3 surface energy에 따른 activation energy 변화 그래프



그림 4 3D perovskite 특성에 따른 박막 접촉 차이를 나타내는 모식도



그림 5 surface energy 차이에 따른 2D perovskite layer 생성 예상 모식도

제 2 절 surface energy에 따른 SIG 공정 차이

일반적으로 Methylammonium chloride (MACI)은 3D perovskite의 결정성을 높여주는 물질로 알려져 있다. MACI 농도가 일정수준(사용하 는 3D perovskite 종류에 따라 적절한 농도 값이 달라진다.) 이하로 낮 아지면 3D perovskite의 결정성이 낮아져 완전한 film을 제작할 수 없 다. 반대로 MACI 농도가 너무 높으면 상의 변화가 나타나게 된다[17]. 그러나 적절한 농도의 MACI 사용은 annealing 과정을 통하여 MA와 CI 이 모두 승화[12]되어 물질의 구성요소와 특성을 거의 동일하게 유지할 수 있다. 실험에 사용된 MACI의 농도 23%, 29%, 35%, 41% 조건으로 제작된 3D perovskite film은 그림 6에 나타냈으며 그림 7과 같이 absorbance cutoff 지점과 photoluminescence peak의 위치가 796nm~798nm로 거의 동일한 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 8의 XRD 측정에서 나오는 3D perovskite peak의 위치가 모두 13.96°로 동일하며 그림 9과 같이 UV-Vis absorbance 값을 통해 계산한 bandgap이 약 1.55eV로 동일한 물질 조성과 유사한 광학적 특성(유사 한 band gap)이 나타났다. 이렇게 제작된 3D perovskite 기관 위에 그 림 10과 같이 미리 제작된 2D perovskite 기판으로 SIG 공정을 진행하 면 3D perovskite laver 위에 2D perovskite laver가 형성된다. MACI 농도를 조절해 제작한 3D perovskite film은 농도 조건에 상관없이 공 정이 진행된 후 그림 11에 나온 XRD 패턴 상에서 5.4° 2Dperovskite peak을 관찰할 수 있었다. 이때 23% MACI 조건(59.6%)에 서 29% MACI 조건(63.3%), 35% MACI 조건(100%)까지 2D perovskite peak이 높아지다가 41% MACl 조건(35.7%)에서 2D perovskite peak이 급격하게 낮아지며 MACI 농도에 따라 2D perovskite layer 생성 정도가 달라지는 것을 확인하였다.

우리는 이러한 차이를 그림 3에서 언급한 것과 같이 MACl 농도에 따라 제작된 3D perovskite layer의 surface energy 차이가 activation energy에 영향을 주어 나타나는 현상으로 해석하였다. Heterogeneous nucleation 방정식은 homogeneous nucleation의 부피와 표면적의 변화 에 따른 gibbs energy 변화 방정식(공식1)에 반응 물질과 매개 기판 사 이의 에너지에 관한 새로운 항이 추가되어 공식2와 같이 표현된다.

$$\Delta G_{n} = \Delta G_{v} + \Delta G_{s,nm} (1)$$

$$\Delta G_{n} = \Delta G_{v} + \Delta G_{s,nm} + \Delta G_{s,nw} (2)$$

$$\Delta G_{v} = -V_{\rho} \Delta g_{v}, \ \Delta G_{s,nm} = \gamma_{nm} A_{c}, \ \Delta G_{s,nw} = (\gamma_{nw} - \gamma_{mw}) A_{w}$$

ΔG_v : 상변화에 따른 깁스에너지 변화, ΔGs,nm : nucleus와 공급물 질의 접촉표면 깁스에너지 변화, ΔGs,nw : nucleus와 substrate의 접촉 표면 깁스에너지 변화

이때 추가된 $\Delta Gs, nwc$ 인해 homogeneous nucleation의 activation energy보다 낮은 activation energy를 갖게 되는데, $\Delta Gs, nw$ = $(\gamma_{nw} - \gamma_{mw})A_w$ 항에서 $\gamma_{nw} - \gamma_{mw} = -\gamma_{nm}cos(\theta)(\theta$: contact angle)로 surface energy가 클수록 θ 가 작아져 $\Delta Gs, nw$ 또한 작아진다. 고상 nucleation은 물체의 형태 변화가 없어 직접적인 contact angle(θ)은 구 할 수 없으나 surface energy가 높을수록 θ 값이 작아지는 것을 경향 을 통해 3D perovskite layer 표면의 surface energy가 높을수록 activation energy가 낮아진다는 합리적인 추론이 가능했다. 낮은 activation energy는 결정화와 결정의 성장을 더 쉽고 빠르게 만들어준 다[14, 15, 16].

우리는 실제로 surface energy의 차이가 이러한 결과를 만들었지 확인하기 위해 그림 12와 같이 Atomic force microscopy의 Kelvin probe force microscopy 모드를 사용해 농도에 따른 3D perovskite layer 표면의 surface potential을 측정하였다. MACI의 농도가 23%, 29%. 35%로 증가할 때에 surface potential 값이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다[18, 19]. Surface potential 값이 감소한다는 것은 기판 표면에 더 많은 전자의 존재로 electron energy가 높아지는 것을 뜻하 며 결국 단위 면적당 에너지를 뜻하는 surface energy density가 높다 고 판단할 수 있다. 그림 11, 12를 통해 23% ~ 35%의 MACI농도를 갖 는 조건에서는 더 높은 surface energy density를 갖을수록 nucleation 에 필요한 activation energy를 낮춰 2D perovskite layer를 쉽고 빠르 게 제작할 수 있었다. 이렇게 23%, 29%, 35%의 MACI 농도에서 3D perovskite의 표면 특성에 따라 SIG 공정을 실험한 데이터와 Heterogeneous nucleation 방정식을 통해 예상한 결과가 일치하는 것 을 확인할 수 있었다. 또한 surface energy가 낮은 MACl 23%조건과 높은 MACl 35%조건으로 제작한 3D perovskite layer위에 SIG 공정을 10분간 진행한 결과 그림 13과 같이 surface energy가 높은 MACI 35%조건에서 2D perovskite layer가 더 완벽하게 만들어진 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 그림 12에서 나타난 바와 같이 MACI 41%조건의 경우 MACl 23%조건보다 더 낮은 surface potential을 갖지만 그림 11 결과와 같이 2D perovskite peak이 더 낮은 것을 볼 수 있다. 이를 통 해 SIG 공정에 영향을 주는 요소로 surface potential 값의 차이로 나타 나는 surface energy 변화에 대한 영향 외에 다른 요소도 surface energy에 영향을 주고 있다고 유추할 수 있었다.



그림 6 MACl 농도에 따른 3D perovskite 박막(23%, 29%, 35%, 41%)



그림 7 MACl 농도에 따른 3D perovskite 박막의 Absorbance, PL intensity



그림 8 MACl 농도에 따른 3D perovskite의 band gap graph



그림 9 MACl 농도에 따른 Perovskite의 XRD pattern





그림 10 2D perovskite 박막과 Absorbance graph



2 0



그림 12 MACl 농도에 따른 3D perovskite 박막의 surface potential



그림 13 Low surface energy, high surface energy 기판의 SIG 공정 후 박막 표면 SEM 사진

제 3 절 Surface roughness에 따른 SIG 공정 차이

Surface energy = (surface energy density) x (surface area)으 로 나타나는데, KPFM으로 측정한 surface potential값은 단위 면적당 존재하는 전하를 측정하여 구하는 방식으로 surface energy가 아닌 surface energy density에 관한 값을 유추할 수 있는 측정이다. 그러나 Surface area에 관한 정보를 포함하고 있지 않아 정확한 surface energy값을 측정할 수 있는 방법은 아니었다. 따라서 MACI 41%조건에 서 급격하게 2D perovskite peak이 감소하는 현상을 해석하기위해서는 surface energy density와 함께 surface area에 대한 정보를 같이 고려 해야했다.

일반적으로 Surface energy density와 surface area의 곱인 surface energy 자체의 차이를 측정하는 방법으론 contact angle 측정 방법이 사용된다. 그러나 액상 heterogeneous nucleation and growth 와 고상 heterogeneous nucleation and growth의 차이로 인해서 contact angle 측정 방법이 사용될 수 없는데, 이는 고상 heterogeneous nucleation and growth 과정에서는 반응 물질이 고체로 형태 변화가 거의 없기 때문이다. 즉 액상 heterogeneous nucleation and growth는 reaction area = surface area가 되지만 고상 heterogeneous nucleation and growth에서는 reaction area = contact area(≠surface area)가 된다. 따라서 고상 heterogeneous nucleation and growth 과정에 관여하는 surface energy 값을 구하기 위해서는 그 림 4와 같이 surface energy density에 추가로 surface area가 아닌 contact area(3D perovskite와 2D perovskite의 접촉 면적)가 중요할 것이라고 생각하였다. 또한 surface energy와 관계없이도 접촉된 부분 에서만 반응이 일어날 수 있기 때문에 넓은 접촉 면적을 만들 수 있는 작은 roughness가 필수적이다. 우리는 이러한 반응 면적을 결정하는 메 커니즘의 차이를 액상 및 기상 heterogeneous nucleation and growth 와 고상 heterogeneous nucleation and growth를 비교할 때 가장 중요 하게 다뤄야할 지점이라고 생각하였다. 기존의 액상 heterogeneous nucleation and growth 과정에서는 형상의 변화가 자유로운 유체가 외 적 요인의 surface morphology에 맞게 형태가 변하기 때문에 surface area가 그대로 reaction area가 될 수 있다. 따라서 surface energy를 높이기 위해선 화학적 방법을 사용하여 surface energy density 높이거 나 기계적으로 surface roughness를 높여 넓어진 surface area는 자연 스럽게 surface energy 증가로 귀결된다. 그러나 고상 heterogeneous nucleation and growth인 SIG 공정은 반응하는 두 물질이 모두 고체 상태로 형상의 변화가 굉장히 제한적이다. 따라서 이 경우에는 매우 이 상적인 경우 즉, 두 면의 surface roughness 값이 모두 0인 경우를 제 외하고는 surface area가 reaction area가 될 수 없다. 액상 및 기상 heterogeneous nucleation and growth와는 반대로 surface roughness 를 줄여 두 layer가 최대한 많은 면적이 접촉할 수 있게 해주어야한다. 우리는 이러한 차이점을 발견하고 atomic force microscopy의 non-contact mode를 사용해 10um x 10um 넓이를 기준으로 그림 14-16 과 같이 MACI 농도에 따른 3D perovskite layer의 surface morphology와 root-mean-square surface roughness(Rq), maximum height surface roughness(Rm)를 측정하였다.

이를 통해 MACI 농도가 높아짐에 따라 Rq surface roughness와 Rm surface roughness 두 종류 surface roughness 모두 증가하는 경 향을 확인할 수 있었다. 이때, MACl 41%조건에서 가장 높은 위치와 가 장 낮은 위치의 차이를 의미하는 Rm 값이 급격하게 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 높낮이가 평균에서 벗어난 정도를 의미하는 Rq값 은 Rm에 비해 완만한 증가를 나타냈는데, 이러한 경향을 통해 그림 11 의 2D perovskite peak의 크기가 MACl 41% 조건에서 급격하게 감소 하는 원인이 roughness에 의한 contact area 감소 때문인 것을 확인할 수 있다. 여기서 또 한가지 중요한 점은 어떤 종류의 roughness가 contact area에 더 큰 영향을 주는지이다. 앞서 언급한 바와 같이 MACI 농도가 23%에서 41%까지 증가했을 때, Rm 값은 150nm 이상 급격히 증가하여 400nm를 넘기는 117.9%의 급격한 증가를 보였으나 Rq 값은 비교적 작은 47%의 증가만을 보였다. 3D perovskite layer의 surface roughness는 grain과 grain boundary 간의 높이 차이와 grain들 간의 높이 차이가 주된 원인이다. 그런데 이때 2D perovskite와 원활한 접촉 을 위해서는 그림 17 아래 그림과 같이 grain들 간의 높이가 일정하게 유지되어야 할 것이다. 그림 17 위 그림과 같이 grain 간의 높이 차이가 커지면 높은 grain과의 접촉으로 인해 낮은 높이의 grain과 접촉할 수 없게 된다. 따라서 surface roughness도 grain들 간의 높이 차이를 더 잘 반영할 수 있는 방법으로 측정되어야 하는데, 그림 11와 그림 16을 통해 Rm 값이 이를 더 잘 반영할 수 있으며 원활한 접촉을 이룰 수 있 는 한계는 약 300nm인 것을 확인하였다. 이러한 실험 결과들을 통해 고상 nucleation and growth 현상도 액상 nucleation and growth 현상 과 동일하게 외적 요인의 surface energy를 높여 쉽고 빠르게 nucleation and growth를 일으킬 수 있는 것을 확인했다. 그러나 고상 nucleation and growth에서 3D perovskite layer의 surface roughness 증가로 인한 surface area 증가가 액상 및 기상 heterogeneous nucleation and growth와 다르게 2D perovskite와의 접촉면적(반응 면 적)을 줄이게 되는 차이점을 보였다.

Surface energy density는 비슷하나 surface roughness의 차이가 큰 MACI 29%, MACI 41% 조건에 SIG 공정을 진행하여 SEM을 통해 그림 18, 19와 같이 2D perovskite layer 형성을 확인하였다. 적절한 Rm 값을 갖는 MACI 29% 조건에서는 3D perovskite layer와 2D perovskite layer가 원활한 접촉을 하여 거의 모든 위치에서 2D perovskite layer가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 높은 Rm값 을 갖는 MACI 41% 조건에서는 3D perovskite film과 2D perovskite film 간의 접촉이 원활하지 않아 부분적으로 2D perovskite layer가 생 성된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 SIG 공정을 통해 2D perovskite layer를 제작하기 위해서는 surface energy density를 높여 주는 동시에 surface roughness를 낮춰 3D perovskite film과 2D perovskite film 간에 모든 부분이 접촉될 수 있도록 만들어 주어야하는 것을 알아낼 수 있었다.



그림 14 MACl 농도에 따른 3D perovskite 박막의 surface morphology



surface roughness(Rq) with 23%, 29%, 35%, 43% MACI 그림 15 MACl 농도에 따른 3D perovskite 박막의 R_q surface roughness



그림 16 MACl 농도에 따른 3D perovskite $R_{pv}\ surface\ roughness$



그림 17 Rpv, Rq에 따른 표면 접촉 차이를 나타내는 모식도



그림 18 Low surface roughness 박막에 진행한 SIG 공정 결과 표면 SEM



그림 19 High surface roughness 박막에 진행한 SIG 공정 결과 표면 SEM

제 4 절 표면 특성 조절을 통한 SIG 공정 최적화

우리는 Rm surface roughness 값이 300nm 이하로 두 film 간의 접촉을 방해하지 않으며, surface energy density 차이로 인해 다르게 제작된 2D/3D heterostructure가 PSC device에 어떠한 영향을 주는지 21과 같이 확인하기 위해 그림 20, Time-resolved photoluminescence lifetime (TRPL) decay를 측정하였다. TRPL decay 측정은 3D perovskite film 표면의 defect으로 인해 recombination이 얼마나 일어나는 지를 확인할 수 있는 수단으로 사용 되고 있는데, lifetime 증가가 클수록 SIG 공정의 효과가 우수한 것으로 생각할 수 있다. Surface energy density 차이의 효과를 명확하게 확인 하기 위해 MACI 23%, MACI 35% 조건을 사용하여 SIG 공정을 10분 간 진행하였다. MACI 23% 조건에서 10분간 SIG 공정을 진행한 film의 표면은 그림 13의 첫번째 그림과 같이 2D perovskite layer층이 완전하 게 형성되지 못한 것을 확인할 수 있었다. 2D perovskite layer의 불완 전한 형성은 surface defect passivation 역할을 잘 수행하지 못해 그림 20와 같이 lifetime의 증가가 173.9ns에서 176.9ns로 비교적 낮은 1.7%의 증가를 나타냈다. 그러나 그림 13의 두번째 그림과 같이 2D perovskite로 완전히 뒤덮인 35% MACI 조건에선 193.1ns에서 273.4ns로 41% lifetime 증가가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 높은 film간의 접촉이 잘 이루어지며 높은 surface energy density를 갖는 3D perovskite layer일수로 2D perovskite layer가 3D perovskite laver를 완벽하게 뒤덮으며 이로 인한 surface passivation 효과를 높일 수 있었다.

이러한 결과는 자연스럽게 PSC device에도 영향을 주었다. MACl 23%와 MACl 35% 조건으로 만든 3D perovskite film과 각각의 조건에 10분간 SIG 공정을 진행해 만든 2D/3D heterostructure perovskite film을 사용해 PSC device를 제작하였고 그림 22와 같이 효율을 측정 하였다. SIG 공정을 진행하지 않고 오로지 3D perovskite film으로 제작 한 PSC device에선 MACl 23%가 평균 약 20.5%의 효율과 1.1V의 Voc 값을 가져 MACl 35%의 평균 20% 효율과 1.09V값보다 높은 값을 가졌다. 그러나 SIG 공정을 진행하면 MACl 35% w/SIG 조건에서 0.05V의 Voc 향상을 보이며 MACl 23% w/SIG의 0.02V 향상보다 더 큰 폭으로 상승하였다. 이는 그림 20, 21의 TRPL decay 측정에서 확인

한 바와 같이 2D perovskite layer 형성이 더 잘 이루어진 MACI 35% w/SIG 조건에서 defect passivation 효과가 크게 나타나기 때문이다. 그림 23과 Table 1에서 본 연구에서 사용된 MACI 23%, 29%, 35%, 41% 조건 중 2D perovskite 제작이 가장 용이했던 MACI 35% 조건을 사용했을 때 얻은 최고 효율 데이터를 보여주고 있다.



그림 20 Low surface energy 박막과 SIG 공정을 진행한 박막의 TRPL decay graph



그림 21 High surface energy 박막과 SIG 공정을 진행한 박막의 TRPL decay graph



그림 22 Surface energy, SIG 공정 진행 유무에 따른 효율과 V_{oc} graph



그림 23 최고 효율을 보인 35% w/SIG 조건 소자의 J-V curve

표 1 최고 효율을 보인 35% w/SIG 조건 소자의 효율 table

	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA)	FF(%)	PCE(%)
Forward	1.15	25.6	81.1	23.9
Reverse	1.14	25.6	81.2	23.7

제 3 장 결 론

제 1 절 연구의 결과와 의의

우리는 고상 공정으로 3D perovskite layer위에 2D perovskite layer를 제작할 수 있는 SIG 공정의 메커니즘과 3D perovskite 조절을 통한 공정 조건 최적화를 진행했다. SIG 공정을 고상 heterogeneous nucleation and growth로 현상으로 해석하고 Heterogeneous nucleation and growth 이론을 SIG 공정에 적용하여 3D perovskite film의 특성이 공정에 미칠 영향을 예측하였고 이를 실험 데이터와 비교, 분석하였다. Heterogeneous nucleation and growth는 반응이 일어나는 표면의 surface energy가 높을수록 activation energy가 낮아지며, 반 응이 쉽게 일어나는 원리를 활용해 SIG 공정에서 3D perovskite의 surface energy가 공정 결과에 미치는 영향을 중점적으로 확인하였다. 이를 통해 3D perovskite film의 surface energy density가 높을수록 초기 Seed가 생성되는 시간이 빨라지며 더 많은 수의 Seed가 형성되는 것을 확인하였다. 이렇게 생성된 초기의 많은 Seed는 더 빠르고 두꺼운 2D perovskite layer의 형성을 유도했다. SIG 공정은 형상 변화가 거의 없는 고상의 film을 사용하기 때문 Surface energy density와 같이 surface roughness도 공정 결과에 영향을 미치는 중요한 요소로 작용했 다. Surface roughness가 커지면 반응 면적과 surface energy가 커지 는 액상 heterogeneous nucleation and growth와는 다르게 고상 heterogeneous nucleation and growth에서는 반응 면적과 surface energy가 낮아진다. 접촉 면적이 줄어들어 균일한 2D perovskite layer 형성이 어려워지는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 적용해 표면 특성을 조절한 3D perovskite film에 SIG 공정을 진행하여 PSC device를 제작 하였다. SIG 공정에 적절하게 표면이 제작된 3D perovskite film의 경우, 2D perovskite layer의 균일하고 compact한 성장으로 인해 defect passivation효과가 크게 나타났으며 더 높은 효율 향상을 보여주었다. 이를 통해 SIG 공정을 진행하기 위한 알맞은 3D perovskite film 제작 의 필요성과 공정 최적화를 이룰 수 있는 방법을 제시하였다.

제 3 장 방 법

제 1 절 사용된 물질

Lead bromide(PbBr2) and lead iodide(PbI2) were purchased from the Methylammonium bromide (MABr), formamidinium iodide (FAI) were purchased from Greatcellsolar. Lead(II) oxide (PbO), butylamine (CH3(CH2)3NH2), hydriodic acid (HI, 57 wt% in H2O), hypophosphorous acid solution (H3PO2, 50 wt% in H2O), anhydrous dimethylformamide (DMF), anhydrous dimethylsulfoxide (DMSO), chlorobenzene and acetonitrile were purchased from Sigma-Aldrich. Spiro-OMeTAD was purchased from MS solution.

제 2 절 박막 제작

SnO2 ETL layer fabrication

2.5cm x 2.5cm의 FTO기판(MS solution, Ashahi)을 deionized water with detergent, deionized water, acetone, IPA로 각각 10분 동안 세 척하였다. 전구체 용액은 tin chloride(1.565g), Urea(7.5g), HCl(7.5ml), thioglycolic acid(150ul)을 600ml deionized water에 혼 합하여 제조하였다. 세척된 기판을 제조된 전구체 용액에 담근 후 용액 70℃에서 15시간 동안 가열하였다. 반응이 끝난 기판을 deionized water에 담궈 초음파 세척을 3회 실시한 후, hotplate에서 150℃로 1시 간 동안 가열하였다.

Fabrication of 3D perovskite film

DMF/DMSO(8:1 v/v) 혼합 용매에 0.869 gml-1 FAPbI3, 0.035 gml-1 MAPbR3, 0.028 gml-1 MACl을 혼합하여 3D perovskite 전구체 용 액을 제조하였다. 전구체 용액을 FTO/SnO2 기판 위에 각각 5초, 30초 동안 각각 1,000rpm와 5,000rpm에서 2 step 스핀 코팅을 진행하며 5000rpm이 진행된 후 10초 뒤에 1ml의 디에틸 에테르를 신속하게 기 판 위에 부었다. 이후 제작된 황색 필름을 신속하게 hotplate에 옮겨 156°C에서 10분 동안 열처리하였다.

Fabrication of 2D perovskite film

2.5 cm x 2.5cm의 fluorine doped tin oxide(FTO) 코팅 유리 기판을 deionized water with detergent, deionized water, acetone, IPA로 각 각 10분 동안 세척하였다. 2D perovskite 전구체 용액의 더 나은 습윤 성을 위해 6분 동안 O2 플라즈마로 처리를 진행하였다. (PEA)2PbI4 전구체 용액은 ACN/NMP(5:4 v/v) 혼합 용매(1ml)에 PEAI(0.1g) 및 PbI2(0.092g)를 용해하여 제조하였다. 전구체 용액을 기판에 도포한 뒤 23초 동안 5,000 r.p.m로 기판 위에 스핀 코팅하였으며, 5000rpm에 도 달한 후 10초 뒤에 1 ml의 디에틸 에테르를 신속하게 기판 위에 부었다.

SIG process

2D/3D heterostructure를 제조하기 위해 Hot press 방법이 사용되었다. 제작된 (PEA)2PbI4 박막을 3D perovskite film 위에 올려놓고 90℃에 서 10분간 적절한 압력으로 가해 제작하였다.

Hole transport layer and counter electrode fabrication

spiro-OMeTAD 용액(0.9 mg ml-1 in chlorobenzenee)에는 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) 23µl(540 mg ml-1 in acetonitrile), 10µl of cobalt-TFSI (375mg ml-1 in acetonitrile), 39µl of 4-tertbutylpyridine을 첨가하여 제작하였다. 이는 FTO/SnO2/3D/(SIG-2D) 구조로 이루어진 기판 위에 2,000 rpm 30초 동안 스핀 코팅하였다. Au 전극은 열증발에 의해 증착되었으며, 증착 마 스크를 사용하여 Au 전극의 활성 면적을 제어해 주었다.

제 3 절 측정

X-ray diffraction spectra는 X선 튜브가 있는 Rigaku SmartLab의 X선 회절계(θ Kα, θ = 1.54Å, 200mA, 45kV, 9kW)를 사용하여 측 정하였다. 모든 XRD 패턴은 서울대학교 기초과학 공동기기원에서 0.02°의 스텝으로 분당 1°의 스캔 속도로 측정하였다. SEM 이미지는 field-emission scanning electron microscope (MERLIN, Carl Zeiss) 를 사용하여 얻었다. UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 UV-Vis spectrophotometer (Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Ltd, USA)를 사용하였다. 정상 상태 PL과 시간 분해 PL 스펙트럼을 측정하기 위해 FluoroMax-4 spectrofluorometer (Horiba)를 사용하였다. 이때 Xenon lamp(150W)를 통해 463nm 근처의 파장을 가진 광원으로 사용 하였다. Surface potential, surface roughness를 측정하기 위해서 an atomic force microscope (AFM; Park NX10, Park Systems, Korea) 에 다양한 외부 측정 장비를 부착하여 사용하였다. 단면 TEM 시료는 focused ion beam(FIB, Helios 650, FEI)을 이용하여 수행하였다. Selected area electron diffraction (SAED) 분석은 200-kV fieldemission TEM(Tecnai F20; FEI)을 사용하여 수행되었다. Highresolution transmission electron microscopy(HRTEM) 이미지는 200kV field-emission TEM(JEM-2100F; JEOL)에 의해 획득되었다. 전자 빔에 의해 유도된 열화를 최소화하기 위해 low-dose TEM 조건 을 사용했다. 총 전자 선량은 SAED 분석의 경우 ~10 e-/Å2, HRTEM 의 경우 ~100 e-/Å2로 유지되었다.

전류-전압 특성은 글러브 박스 내부의 실온(~25°C)에서 UV 필 터 없이 100mW cm-2에서 AM 1.5G 하에서 태양열 시뮬레이터 (Sol3A, Oriel) 및 Keithley 2400 소스 측정 장치로 측정되었습니다 (N2 atmosphere). 빛의 강도는 Si 기준 셀(Rc-1000-TC-KG5-N, VLSI Standards, USA, 2020년 6월 보정)을 사용하여 보정되었습니다. PSC의 조명 면적은 0.096 cm2이며 구멍이 있는 마스크로 결정됩니다. IV 스윕은 사전 조건 없이 0.216 V s-1의 스캔 속도, -0.1 ~ 1.2 V의 스캔 범위, 0.0216 V의 전압 단계 및 역방향 및 순방향 모두에서 수행 되었습니다.

감사의 글

본 연구는 장연우 박사과정 학생의 지도와 조언을 받아 수행되었습니다. 또한 다양한 측정 장비와 분석 장비는 서울대학교 멀티스케일 연구단의 지원을 받아 이뤄졌습니다. AFM 장비를 통한 surface morphology, surface potential 측정은 허창녕 석사과정 학생의 도움을 받았으며, 그 외에 실험에 대한 다양한 의견과 조언을 아끼지 않은 최만수 교수님과 유용석 박사과정 학생, 서갑석 박사님에게 감사한 마음을 표합니다.

참고 문헌

[1] NREL chart

[2] Min, H., et al. (2021). "Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO2 electrodes." Nature 598(7881): 444-450.

[3] Liu, Y., et al. (2019). "Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%." Science advances 5(6): eaaw2543.

[4] Lin, Y., et al. (2018). "Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2D/3D stacking structures." The journal of physical chemistry letters 9(3): 654-658.

[5] Cho, K. T., et al. (2018). "Selective growth of layered perovskites for stable and efficient photovoltaics." Energy & Environmental Science 11(4): 952-959.

[6] Cho, Y., et al. (2018). "Mixed 3D–2D passivation treatment for mixed-cation lead mixed-halide perovskite solar cells for higher efficiency and better stability." Advanced Energy Materials 8(20): 1703392.

[7] Cohen, B. E., et al. (2017). "High efficiency and high open circuit voltage in quasi 2D perovskite based solar cells." Advanced Functional Materials 27(5): 1604733.

[8] Jang, Y.-W., et al. (2021). "Intact 2D/3D halide junction perovskite solar cells via solid-phase in-plane growth." Nature Energy 6(1): 63-71.

[9] Moore, D. T., et al. (2015). "Crystallization kinetics of organicinorganic trihalide perovskites and the role of the lead anion in crystal growth." Journal of the American Chemical Society 137(6): 2350-2358.

[10] Zhang, W., et al. (2015). "Ultrasmooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells." Nature communications 6(1): 1-10. [11] Blum, N. A. and C. Feldman (1972). "The crystallization of amorphous silicon films." Journal of Non-Crystalline Solids 11(3): 242-246. [12] Calabrese, J., et al. (1991). "Preparation and characterization of layered lead halide compounds." Journal of the American Chemical Society 113(6): 2328-2330.

[13] Lewis, B. (1967). "Bond energy formulations of heterogeneous nucleation theory." Thin Solid Films 1(2): 85-107.

[14] Bi, C., et al. (2015). "Non-wetting surface-driven highaspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells." Nature communications 6(1): 1-7.

[15] Sánchez, S., et al. (2021). "Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution." Chemical Society Reviews 50(12): 7108-7131.

[16] Kim, M., et al. (2019). "Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells." Joule 3(9): 2179-2192.

[17] Williams, S. T., et al. (2014). "Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films." ACS nano 8(10): 10640-10654.

[18] Zhao, Y. and K. Zhu (2014). "CH3NH3Cl-assisted one-step solution growth of CH3NH3PbI3: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells." The Journal of Physical Chemistry C 118(18): 9412-9418. [19] Jiang, M., et al. (2015). "Enhancing the performance of planar organo-lead halide perovskite solar cells by using a mixed halide source." Journal of Materials Chemistry A 3(3): 963-967.

[20] Wu, G., et al. (2022). "Enlarging grain sizes for efficient perovskite solar cells by methylamine chloride assisted recrystallization." Journal of Energy Chemistry 65: 55-61.

Abstract

Identification of solid state nucleation mechanism of Two-Dimensional perovskite and optimization of fabrication Process

Wonjin Cho

Department of Mechanical Engineering The Graduate School

Seoul National University

To improve the efficiency and stability of perovskite solar cell devices, the method of using 2D perovskite with relatively high stability compared to 3D perovskite is becoming common.

In particular, a structure using a 2D perovskite layer as a capping layer on top of a 3D perovskite layer can reduce surface defects and increase stability of the 3D perovskite layer, so many related studies are being conducted. Until now, the method of fabricating a 2D perovskite layer on a 3D perovskite layer through spin coating of a 2D perovskite precursor solution has been most commonly used as a method of fabricating such a structure. However, the method of dissolving the 2D perovskite precursor in a solution causes damage to the 3D perovskite layer during the process, and it is difficult to control the formation of the desired 2D perovskite layer. To solve this problem, a solid-in plane-growth (SIG) process using 2D perovskite in the form of a solid thin film has been introduced. The SIG process is a method in which a 2D perovskite layer is formed on a 3D perovskite layer by applying heat and pressure after bringing the two surfaces into contact due to the energy difference between the surfaces of the 2D perovskite layer and the 3D perovskite layer.

Therefore, it was expected that the interfacial properties of the two materials could have a great influence on the process results, but no study has been conducted to confirm the effect of the interfacial properties on the SIG process yet.

In this study, to confirm the importance of interfacial properties, a

study was conducted to proceed with the SIG process by adjusting the surface properties of the 3D perovskite layer.

Through this, the surface characteristics that can affect the SIG process were confirmed and the optimal surface conditions of the 3D perovskite layer for the creation of the 2D perovskite layer were presented. These research results will help researchers who want to use the SIG process in the future to understand the mechanism of the SIG process and improve the process results through appropriate control of 3D perovskite properties.

Keywords : 3D perovskite, 2D perovskite, surface energy, surface roughness, heterogeneous nucleation, activation energy Student Number : 2021-27746