

페로브스카이트 태양전지

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.1.4.10>

이진욱, 박남규

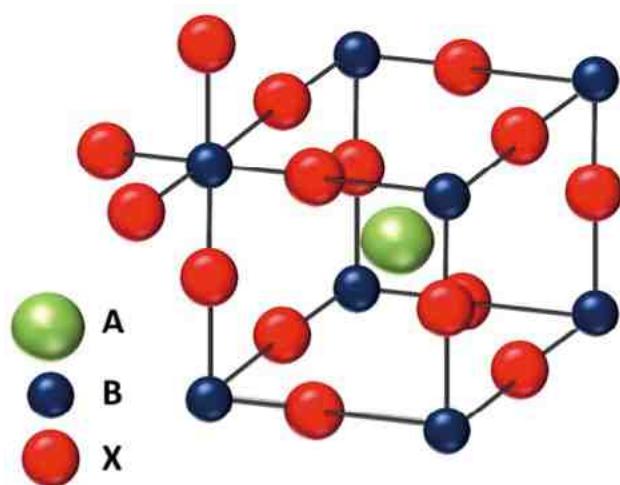
Perovskite solar cell

Jin-Wook Lee, Nam-Gyu Park

Since the development of 9.7% efficient long-term stable solid state perovskite solar cell in 2012, intensive study on perovskite solar cell has been performed. As a result, power conversion efficiency (PCE) has reached 20.1%. In-depth study on perovskite light absorber enabled understanding of origin of superb photovoltaic performance of perovskite solar cell. In this article, historical evolutions of perovskite solar cell along with key physical properties enabling high PCE are presented. Several important results for development of high efficiency perovskite solar cell are introduced. Finally, in-present research issues and future direction for solving these issues are discussed.

1. 페로브스카이트 구조의 정의 및 역사

페로브스카이트란 명칭은 1839년 러시아의 우랄 산맥에서 발견된 calcium titanium oxide (CaTiO_3) 광물의 이름에서 유래하였으며, 이 광물의 이름은 러시아의 광물학자 L. A. Perovski (1792–1856)의 이름을 빌려 지어졌다[1]. 페로브스카이트 물질이란 결정 구조가 CaTiO_3 와 동일한 구조를 가진 물질을 일컬으며, 이러한 결정 구조를 페로브스카이트 구조라고 한다. 일반적으로 ABX_3 의 구조를 가지며(그림 1 참고), 여기에서 A와 B는 양이온, X는 이들과 결합하고 있는 음이온이다. A 양이온은 AX_{12} 로 12개의 X 음이온과 결합하여 입방 팔면체 구조를 형성하고, B 양이온은 BX_6 로 6개의 X음이온과 팔면체 구조로 결합하고 있다. 현재까지 연구된 대부분의 페로브스카이트 물질은 주로 ABO_3 의 산화물이었다. 이러한 산화물 페



[Fig. 1] Perovskite crystal structure with ABX_3 chemical formula

로브스카이트 물질들은 강유전 및 초전도 현상 등과 같은 우수한 물리적 특성으로 인해 매우 활발하게 연구되어왔다[2–6]. 하지만 1978년, D. Weber에 의해 최초로 보고된 유무기 복합 페로브스카이트 물질의 경우, 비교적 전기적 특성이 우수하지 못했기 때문에 상대적으로 많이 연구되지 않았다. 1994년, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ 의 2차원 구조의 유무기 복합 페로브스카이트 물질의 전도성이 유기물 체인의 변화로 인해 조절될 수 있다는 연구결과가 발표되면서 유무기 복합 페로브스카이트 물질에 대한 연구가 비약적으로 증가하였다[7]. 상대적으로 전기적 특성이 우수한 2차원의 층상구조의 페로브스카이트 물질을 이용한 트랜지스터, light emitting diode (LED) 등의 연구가 활발하게 진행되어왔다.

〈저자 약력〉

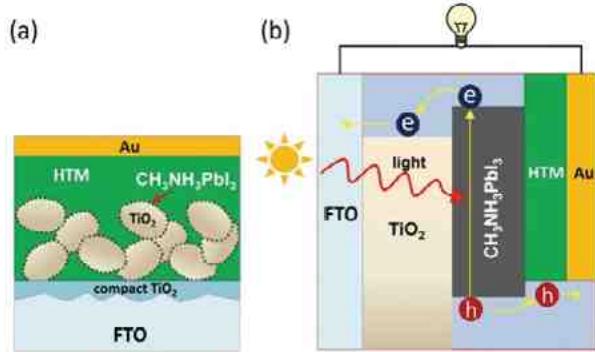
- 이진욱 저자는 2011년 성균관대학교를 졸업하여 2011년부터 성균관대학교 에너지과학과 박사과정에 재직중이다.
- 박남규 교수는 1995년 서울대학교에서 무기화학 박사학위를 받았으며, 2009년부터 성균관대학교 교수로 재직중이다.

최근 태양전지의 소재로서 각광을 받는 페로브스카이트 물질은 A 양이온 자리에 유기물 양이온 (CH_3NH_3^+ 또는 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$)을, B 양이온 자리에는 금속 양이온 (Pb^{2+} 또는 Sn^{2+})을, X 음이온 자리에는 할로겐 음이온 (Cl^- 또는 Br^- 또는 I^-)을 포함하는 3차원 구조의 유무기 복합 페로브스카이트 물질이다. 3차원 구조의 페로브스카이트 물질은 밴드갭 에너지가 1.5 eV ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)에서 2.3 eV ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 정도로 낮기 때문에 LED 분야에서는 선호 되지 않았지만, 태양전지의 흡광물질로서의 가능성을 지니고 있었다[8].

2. 페로브스카이트 태양전지의 개발

이러한 3차원 구조의 페로브스카이트 물질은 2009년 일본 Toin 대학의 T. Miyasaka 교수 연구팀에 의해 최초로 태양전지에 적용되었다[9]. 최초로 적용된 물질은 메틸암모늄요오드화납($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)로서 염료감응태양전지의 흡광물질인 유기 염료를 대신하여 사용되었으며, 3.8%의 광전 변환 효율이 보고되었다. 하지만 당시의 페로브스카이트 태양전지는 액체 전해질을 사용하는 염료감응태양전지의 구조를 그대로 사용하였기 때문에 극성 전해질에 용해도가 매우 높은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 특성으로 인해서 안정성이 매우 떨어졌다. 2011년, 성균관대의 박남규 교수 연구팀이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 코팅법, 전해질 및 소자 구조를 개선하여 안정성이 개선된 6.5%의 광전변환 효율을 가지는 페로브스카이트 태양전지를 보고하였지만 여전히 액체 전해질을 사용하여 장기안정성이 떨어졌고, 이로 인해서 학계에서 활발히 연구되지 않았다[10]. 2012년, 성균관대 박남규 교수 연구팀은 극성 액체 전해질을 고체 홀전도체로 대체하여 9.7%의 광전변환효율을 가지는 고체 염료감응형태의 페로브스카이트 태양전지를 발표하였다[11]. 흡광계수가 높은 유무기 복합 페로브스카이트 물질의 특성을 이용하여 기존 염료감응 태양전지의 약 3~5 μm 의 흡수 층 두께를 1 μm 이하로 감소시켰고, 특히 페로브스카이트를 용해시키지 않는 고체 홀전도체를 사용하여 500 시간 이상의 안정성을 보였다. 안정성을 가지는 페로브스카이트 태양전지가 발표는 후에 페로브스카이트 태양전지 및 물질에 대한 수많은 연구를 창출하는 전환점이 되었다.

3. 페로브스카이트 태양전지의 구조 및 작동 원리



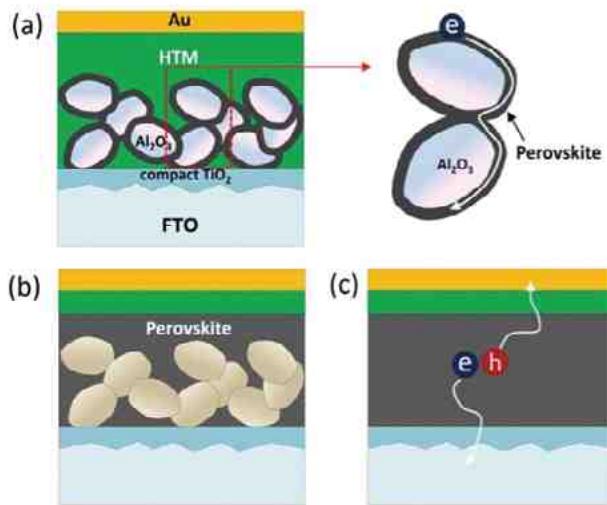
[Fig. 2] (a) Schematic device structure and (b) band alignment of solid state perovskite sensitized solar cell

초기의 페로브스카이트 태양전지는 염료감응형 태양전지에서 염료를 페로브스카이트 물질로 대체하였기 때문에 그림 2과 같이 고체형 염료감응형 태양전지와 동일한 구조를 가졌다[11]. 태양빛에 의해 TiO_2 나노입자 표면에 반구형으로 형성된 페로브스카이트의 가전자대에 있는 전자가 전도대로 여기되고, 여기된 전자는 TiO_2 나노입자의 전도대로 주입된다. 주입된 전자는 확산에 의해서 FTO (Fluorine-doped tin oxide) 전극으로 이동하게 되고, 가전자대에 생성된 정공은 홀전도체 (hole transporting material, HTM)를 통해서 대전극으로 이동한다. 유무기 복합 페로브스카이트 물질의 물리적 특성에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 페로브스카이트 태양전지의 구조는 점차 변화하였다[12].

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 2극성 수송 (ambipolar transport) 능력은 페로브스카이트 태양전지의 구조적 변화를 초래하였다. 염료감응형 태양전지에서 기존의 유기 염료가 전하 수송능력이 없었기 때문에 TiO_2 나노 입자 및 전해질을 통해 전자 및 정공을 각각 수송하였다. 하지만 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 경우 전자와 정공을 모두 축적하고 수송할 수 있으며, 그 확산 거리가 100 nm에서 1 μm 에 달하기 때문에 TiO_2 를 전자 수송능력이 없는 Al_2O_3 로 대체하여 전자가 페로브스카이트 층을 통해 이동하는 그림 3(a)와 같은 ETL (extremely thin layer) 구조 또는 그림 3(b)와 같이 정공이 페로브스카이트 물질을 통해 수송

페로브스카이트	전자 확산 거리 (nm)	정공 확산 거리 (nm)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [13]	130	90
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [14]	1069 ± 204	1213 ± 243
$\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ [15]	177 ± 20	813 ± 72

[Table 1] Electron and hole diffusion lengths of perovskite light absorbers

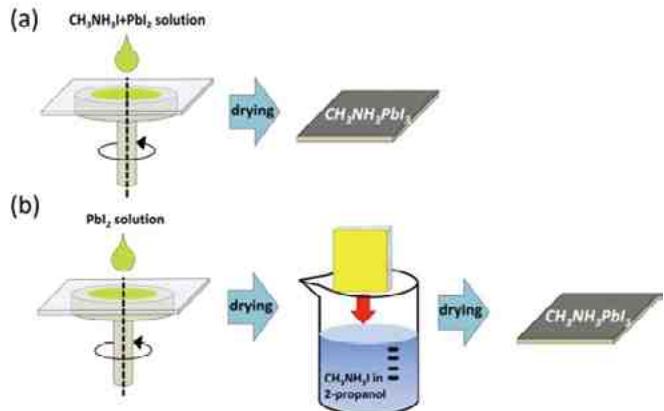


[Fig. 3] Perovskite solar cell device structures with (a) extremely thin layer (ETL), (b) mesoporous oxide layer and (c) planar junction

되는 메조스코픽 (mesoscopic) 구조, 나아가 전자와 정공이 모두 페로브스카이트 층을 통해 이동하는 그림 3(c)의 평면 접합 박막 태양전지의 구조가 가능하다[12~18]. 그림 3(b)와 같이 전자를 수송할 수 있는 TiO_2 및 페로브스카이트가 동시에 존재할 경우, 전자의 이동경로가 불확실해 지는데, TiO_2 의 구조 및 상에 따른 페로브스카이트 태양전지의 특성 연구 결과 전자는 TiO_2 와 페로브스카이트 모두를 통해서 이동하며, 그 상대적인 양은 TiO_2 의 구조 및 상에 의존하는 것으로 밝혀졌다[19, 20].

4. 고효율 페로브스카이트 태양전지 개발

2012년 최초로 장기적으로 안정한 페로브스카이트 태양전지가 발표된 이후 광전변환효율 향상을 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 페로브스카이트 흡광 물질로서 가장 많이 연구되어온 물질은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 이다. 그림 4(a)와 같이 기존에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 형성을 위해서는 단일 용액 공정이 사용되었다[9~11]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 의 혼합 용액을 스핀 코팅하고 열처리를 하면 용매가 증발하면서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 형성된다. 하지만 이러한 방법을 사용할 경우 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 특정한 모양을 가지지 않는 비정질 형태로 형성이 된다. 스위스 로잔 공대의 Micheal Graetzel 교수 연구팀은 이러한 단일 용액 공정을 두 단계의 공정으로 나누어, PbI_2 를 코팅하고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 반응시켜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 형성하는 순차적 프로세스를 페로브



Spin coating of PbI_2 Dipping in FAI solution

[Fig. 4] (a)One-step and (b)Two-step method for formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite film

스카이트 태양전지에 적용하여 결정 형태의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 형성하였으며, 이를 페로브스카이트 태양전지에 적용하여 15%의 광전변환효율이 달성하였다[16]. 또한 성균관대의 박남규 교수 연구팀은 이 순차적 공정에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 가 형성되는 반응 속도가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 용액의 농도에 의존함을 밝혔고, 그 반응 속도 조절을 통해서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 결정의 크기를 조절할 수 있음을 보고하였다[21]. 결정이 큰 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 페로브스카이트 태양전지에 적용함으로써 빛 수집 능력을 향상시켰고, 결과적으로 광전변환효율 17%를 달성하였다. 최근에는 단일 용액공정의 용매를 조절함으로써 표면이 평坦하고 높은 결정성을 가지는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 성장하는 방법이 개발되었고, 다양한 흡 전도체 물질이 적용되면서 광전변환효율이 20.1%에 이르렀다[22, 23].

5. 앞으로의 연구 방향

1. 안정성

페로브스카이트 태양전지에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 광전변환효율이 크게 개선되었지만 상업화를 위해서는 해결되어야 할 문제가 여전히 존재한다. 가장 이슈가 되고 있는 문제는 페로브스카이트 태양전지 소자의 안정성 문제이다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 습도에 매우 민감하여 습도가 존재할 경우 역반응을 통해서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 로 분해되고, 이로 인해 55%의 습도 하에서 소자의 광전변환효율이 급격히 감소하는 것으로 보고 되

있다[24]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 요오드를 일부 브롬으로 대체할 경우 습도에 대한 안정성이 개선된다는 결과가 보고 되었지만 여전히 물질 및 소자 구조 개선을 통한 습도 안정성 향상에 대한 연구가 진행되어야 한다[24]. 또한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 태양전지 작동온도의 범위 내인 56°C에서 상 변이를 겪으며 광 안정성이 떨어지는 것으로 보고 되었다[25]. 최근 광 안정성이 개선되고 태양전지 작동 온도 범위에서 상 변이를 보이지 않는 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 흡광 물질을 적용하여 16%를 달성하였다[25]. 하지만 그 광전 변환효율이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 비해 떨어지기 때문에 광전변환효율 향상을 위한 연구가 필요하다.

2. 고효율화 전략

페로브스카이트 태양전지의 광전 변환효율이 20.1%에 달하였지만, 페로브스카이트 물질의 높은 흡광계수 (600 nm 파장에서 $5.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 및 우수한 전하 전달 특성을 고려하였을 때, 추가적인 광전변환효율 개선이 가능할 것으로 보인다[13]. 최근 연구 결과에 따르면 실험적으로 30.4%의 광전변환효율 달성이 가능할 것으로 예측되었다[26]. 페로브스카이트 층 자체의 결정성 개선과 함께 홀 전도체 및 전자 전달 층과의 계면 개선이 동반될 경우 광전 변환효율 개선이 충분히 가능할 것으로 보인다. 마지막으로 상업화의 측면에서, 효과적인 수분 방지막을 개발할 경우, 가까운 미래에 값싸고 효율적인 페로브스카이트 태양전지의 상업화가 이루어 질 것으로 예상된다.

References

- [1] M. Graetzel, N.-G. Park, NANO: Brief Reports and Reviews, **9**, 144002 (2014).
- [2] M. Helen, Nature, **155**, 484 (1945).
- [3] B. Wul, Nature, **157**, 808 (1946).
- [4] R. Cohen, Nature, **358**, 136 (1992).
- [5] C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri, R.A. Mohan Ram, K. Sreedhar, Nature, **326**, 856 (1987).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, Nature, **363**, 56 (1993).
- [7] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A.M. Guloy, Nature, **369**, 467 (1994).
- [8] H.S. Jung, N.-G. Park, Small, DOI: 10.1002/smll.201402767.
- [9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., **131**, 6050 (2009).
- [10] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, Nanoscale, **3**, 4088 (2011).
- [11] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H.Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Sci.Rep., **2**, 591 (2012).
- [12] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, Nat. Commun., **4**, 2242 (2013).
- [13] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Science, **4**, 2242 (2013).
- [14] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, Science, **342**, 341 (2013).
- [15] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, Energy Environ. Sci., **7**, 982 (2014).
- [16] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nature, **499**, 316 (2013).
- [17] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Science, **338**, 643 (2012).
- [18] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, Nature, **501**, 395 (2013)
- [19] J.-W. Lee, T.-Y. Lee, P. J. Yoo, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N.-G. Park, J. Mater. Chem. A, **2**, 9251 (2014).
- [20] J.-W. Lee, S. H. Lee, H.-S. Ko, J. Kwon, J. H. Park, S. M. Kang, N. Ahn, M. Choi, J. K. Kim, N.-G. Park, J. Mater. Chem. A, DOI: 10.1039/C4TA04988H (2014).
- [21] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, N.-G. Park, Nature Nanotech., **9**, 927 (2014).
- [22] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, Nature Mater., **13**, 897 (2014).
- [23] <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [24] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, Nano Lett., **13**, 1764 (2013).
- [25] J.-W. Lee, S.-D. Seol, A.-N. Cho, N.-G. Park, Adv. Mater., **26**, 4991 (2014).
- [26] X. Ziang, L. Shifeng, Q. Laixiang, P. Shuping, W. Wei, Y. Yu, Y. Li, C. Zhijian, W. Shufeng, Y. Minghui, G. G. Qin, Optical Mater. Express, **5**, 223789 (2014).