페로브스카이트 태양전지의 개발 현황

DOI: 10.3938/PhiT.25.047

이 은 철

Review on the Progress in Developing Perovskite Solar Cells

Eun-Cheol LEE

Recently, perovskite solar cells have attracted much attention because of their having low fabrication cost and high power-conversion efficiencies comparable to those of Si solar cells. Here, we explain the basic characteristics of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells and review important improvements in developing these solar cells. In addition, we discuss problems in the commercialization of and the future prospect for perovskite solar cells.

서 론

한국은 주요 에너지원인 원유를 거의 전량 외국에서 수입하고 있기 때문에 국가 경제의 안정성이 국제 유가에 심하게 영향 받는 문제를 안고 있다. 또한 원유 같은 화석 연료의 연소에서 발생하는 환경오염이 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 따라서 청정한 신재생에너지원의 발굴은 국가의 에너지 주권 확보와 환경오염 개선 관점에서 매우 중요하다. 특히 태양전지는 현재 가장 산업화가 많이 진행된, 가장 현실적인 신재생 에너지 확보 수단으로서 큰 관심을 끌고 있다. 현재 태양전지의 85% 정도가 실리콘 재질이다. 20%에 이르는 높은 효율(power conversion efficiency)과 20년이 넘는 수명이 장점이지만 비싼 실리콘 소재로 인해 제작 단가가 높다. 이러한 실리콘 기반 태양전지의 높은 가격은 일반 가정에서의 설치를 어렵게 만든다. 실리콘 기반 태양전지의 문제점을 해결할 수 있는 대안으로 페로브스카이트

Fig. 1. (a) Ball and stick model of the basic perovskite structure and (b) the crystal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

(perovskite) 태양전지가 떠오르고 있다. 최근 페로브스카이트 태양전지의 효율은 20%를 돌파하여 박막 실리콘 태양전지 수준에 이르렀다.^[1] 반면에 페로브스카이트 태양전지의 제작 비용은 실리콘 기반 태양전지보다 훨씬 낮아서, Oxford Photovoltaics 등의 기업이 유리보다 별로 비싸지 않은 페로브스카이트 태양전지 개발을 목표로 하고 있다.^[2] 이 글에서는 실리콘 태양전지의 대체 소자로 주목받고 있는 페로브스카이트 태양전지의 개발 현황에 대해서 소개하고자 한다.

유무기 혼합 페로브스카이트

페로브스카이트 결정은 보통 AMX_3 의 화학조성을 지닌다(그림 1(a)). X는 주로 산소나 Cl, Br, I 등의 할로겐 원자이다. M은 주로 결합수가 6인 금속 양이온이며, A는 Ca, K, Na, Pb, Sr 등의 희귀 금속 원자이다. 그림 1(a)에서와 같이 페로브스카이트 구조에서는 MX_6 팔면체가 A로 이루어진 직각 6면체의 구석을 공유하며, A는 주로 결합수 12의 큰 양이온이다. 페로브스카이트 태양전지에 가장 널리 사용되는 유-무기 혼합 페로브스카이트는 CsPbX_3 (X=Cl, Br, or I)에서 Cs 자리에 CH_3NH_3 를 치환함으로 얻어졌다.^[3] 이중 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 페로브스카이트 태양전지 제작에 가장 널리 사용되는 물질이다. 그림 1(b)는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 결정구조를 나타낸다. 이 물질은 밴드갭이 약 1.6 eV인 반도체

저자약력

이은철 교수는 KAIST 물리학과에서 고체물리이론으로 이학박사 학위(2003)를 취득한 후 삼성전자 메모리사업부 책임연구원, 한국세라믹기술원 선임 연구원, University of California, Davis 방문교수를 거쳤으며 현재 가천대학교 나노물리학과 교수로 재직하고 있다. 제일원리 전자구조계산, 페로브스카이트 및 유기 태양전지 개발, 그래핀 기반 DNA 센서 개발 분야에 관심을 갖고 연구를 진행하고 있다.(eclee@gachon.ac.kr)

REFERENCES

- [1] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Science **348**, 1234 (2015).
- [2] M. Peplow, Nature **504**, 364 (2013).
- [3] D. Weber, Z. Naturforsch. **33b**, 1443 (1978).

이다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 광 흡수계수는 550 nm에서 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 로써 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell)의 표준적인 N719 염료보다 10배 정도 크다.^[4] 이러한 높은 광흡수도는 페로브스카이트 태양전지가 높은 효율을 보이는 중요한 원인이다. 운반체(carrier) 확산거리는 100 ~ 1,000 nm 사이로 유기 태양전지의 10 nm보다 10배 이상 길다. 전자 및 정공 운반체의 이동도(mobility)는 $0.06\text{--}1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 측정되었는데,^[5] 이는 약 $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 정도인 유기태양전지의 전자 이동도보다 매우 높은 값이다.^[6]

페로브스카이트 태양전지가 높은 효율을 보이는 다른 중요한 원인은 높은 열린회로전압(open-circuit voltage)이다. 태양전지의 효율은 열린회로전압에 비례한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 기반한 페로브스카이트 태양전지의 경우 광흡수층의 밴드갭은 1.55 eV인데 열린회로 전압은 1.1 V이다. 따라서 소자 내부 전압 강하가 0.45 V 정도인데 이것은 실리콘이나 CIGS 박막 태양전지와 유사한 수준이다. 페로브스카이트 태양전지와 유사하게 용액기반 공정으로 제작하는 염료감응태양전지나 유기태양전지에서는 0.7-0.8 V의 전압 강하가 존재하는 것과도 대조된다. 또한 효율을 결정하는 충전율(fill factor)도 80% 이상으로 최적화가 가능하며, 높은 광흡수율에 의해 단락 전류(short-circuit current)가 높은 것이 페로브스카이트 태양전지의 고효율의 원인이라 할 수 있다.

페로브스카이트 태양전지 개발의 역사

페로브스카이트 태양전지는 무기 태양전지와 유기 혹은 염료 감응 태양전지의 중간 정도 되는 소자로 간주할 수 있다. 앞에서 언급했듯이 제작공정 자체는 고가의 장비가 필요한 기존의 무기 태양전지와 달리 간단한 용액 공정에 기반하지만 특성은 무기 태양전지와 유사하다. 페로브스카이트 태양전지의 원형은 1991년 스위스 EPFL의 Grätzel 교수 그룹에서 개발된 염료감응 태양전지로 볼 수 있다.^[7] 이 소자에서는 다공성(porous) TiO_2 가 전극으로 존재하며 여기에 염료가 코팅되어 광흡수층의 역할을 한다. 또한 전해질을 통해 전하가 염료에 전달되게 된다. 2009년에 Miyasaka 교수 연구진은 염료 대신 페로브스카이트 물질을 사용하여 3.8%의 효율을 얻는데 성공한다.^[8] 그러나 이 소자는 액체 전해질이 페로브스카이트 물질을 수분 내에 녹여 버리는 문제점을 지니고 있었다. 2012년에 성공관대 박남규 교수 연구팀은 Grätzel 교수와 함께 액체 전해질 대신에 고체 정공수송층인 spiro-OMeTAD를 사용함으로써 9% 이상의 효율을 얻는데 성공하였다.^[9] 그림 2(a)는 당시에 제작된 페로브스카이트 소자의 구조를 나타낸다. 2012년에 영국 옥스퍼드의 Snaith 교수는 높은 효율을 위해 다공성의 TiO_2 가 운반체 전달에 꼭 필요한지에 대해 조사하였다. 이 연구팀은 다

Fig. 2. Schematic structures of the perovskite solar cells (a) with and (b) without the TiO_2 scaffold.

공성의 TiO_2 를 절연특성이 강한 다공성 Al_2O_3 로 치환하였다. 그런데 Al_2O_3 치환한 구조가 TiO_2 기반 소자에 7.6%보다 높은 11%의 효율을 보였다.^[10] 이 연구결과는 다공성 TiO_2 를 이용한 염료감응태양전지의 동작원리에 익숙한 연구자들에게는 매우 놀랄 만한 결과였다. 다공성 TiO_2 를 이용하는 경우는 페로브스카이트에서 생성된 전자가 다공성 TiO_2 로 이동하지만, 다공성 Al_2O_3 가 사용된 경우는 전자가 페로브스카이트 내부에 머무르다가 내부 전도를 통해 평면 TiO_2 전극으로 빠져나가게 된다. 또한 이 연구팀은 페로브스카이트를 진공 증착할 경우 다공성 Al_2O_3 자체도 제거하고 평면 TiO_2 전극만 있는 상태에서도 효율 15%를 얻는데 성공하여, 다공성 TiO_2 나 Al_2O_3 가 꼭 필요한 요소가 아니라는 것을 보였다.^[11] 그림 2(b)는 다공성 TiO_2 나 Al_2O_3 가 없는 평면소자의 적층구조를 나타낸다.

반면에 비슷한 시기에 Grätzel 교수 연구 그룹은 여전히 다공성 TiO_2 를 이용한 소자를 발전시켰다. 2013년에는 mesoporous TiO_2 전극에 PbI_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 수용액 상태로 순차적으로 쌓아서 15%의 효율을 달성하였다.^[12] 2015년에는 화학연구원의 석상일 교수(현 울산과학기술원) 연구팀이 PTAA를 정공 수송층으로 이용하여 세계최초로 20%가 넘는 효율을 기록하기도 하였다.^[1] 이 연구팀에서도 다공성 TiO_2 를 소자 제작에 사용하였다.

REFERENCES

- [4] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park and N.-G. Park, *Nanoscale* **3**, 4088 (2011).
- [5] B. Maynard, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 173505 (2016).
- [6] Z. Liu, S. Seo and E.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 133306 (2013).
- [7] B. O'regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [9] 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 and N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
- [10] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, *Science* **338**, 643 (2012).
- [11] M. Liu, B. Johnston and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [12] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature* **499**, 316 (2013).

Fig. 3. 1,000 h stability plot of mesoporous TiO_2 -free solar cells. Solar cell performance parameters measured directly during aging of a representative Al_2O_3 -based perovskite solar cell monitored every 15 min under continuous illumination of approximately one sun light intensity at 40°C . The device was encapsulated with epoxy resin and a glass coverlip in a nitrogen-filled glove box and no UV cutoff filters are used. Adapted with permission from Ref. 14. Copyright© 2013 Nature Publishing Group.

페로브스카이트 태양전지의 문제점

낮은 생산단가와 높은 효율에도 불구하고, 페로브스카이트 태양전지가 상용화되기 위해 해결해야 할 문제들이 남아있다. 먼저 페로브스카이트 태양전지는 수분에 의해 급격하게 열화된다.^[13] 이러한 문제점은 페로브스카이트 흡수층을 절연플라스틱과 탄소나노튜브로 보호함으로써 크게 개선되었으나,^[13] 아직 상용화를 위한 장기 수분안정성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 태양 빛 조사에 대한 안정성도 아직 완벽하게 이해된 상태는 아니다. Snaith 그룹에서 제작한 다공성 Al_2O_3 를 이용한 소자의 경우는 one sunlight 조건에서 1,000 시간 동안 작동하는 것이 확인되었다.^[14] 그러나 그림 3에서와 같이 200시간 후에는 효율이 50% 이하로 감소하는 문제점이 발견되었다. Grätzel 그룹에서 제작하는 다공성 TiO_2 를 사용하는 소자의 경우 500시간 태양광 조사 실험에서 20% 이하의 상대적으로 양호한 효율 열화를 보였다.^[12] 주의할 점은 두 그룹의 소자 모두 보호조치(encapsulation)를 필요로 하며, 실험 조건이 상이하여 직접적인 비교시 주의가 필요하다는 점이다. 현재 수분이나 태양 빛에 의해 페로브스카이트 태양전지가 열화되는 원자수준의 원인은 정확하게 규명되지 않은 상태이다.

또 하나의 문제점은 페로브스카이트 태양전지의 J-V(전류밀도-전압) 곡선을 얻을 때 스캔 방향이나 속도에 따라 히스테리시스(hysteresis)가 나타난다는 점이다.^[15] 특히 이러한 히스테리시스 현상은 평면 소자(planar device)에서 심각하게 나타나는 걸로 알려지고 있다. 그림 4(a)에서처럼 J-V 곡선을 얻을 때 단락 전류 조건으로 순방향 스캔하면 효율이 15.5%로 계산되지만, 역방향으로 스캔하면 10.2%로 계산된다. 그림 4(b)에서 나타났듯이 정상상태(steady-state) 조건에서 전류를 재면

Fig. 4. Stabilized power output from a meso-superstructured solar cell (MSSC). (a) Forward bias to short circuit (FB-SC) and short circuit to forward bias (SC-FB) current-voltage curves measured under a MSSC fabricated with a 400 nm thick mesoporous alumina film coated with a 40 wt % perovskite solution. The inset table gives the FB-SC- and SC-FB-determined performance parameters. (b) Photocurrent density and power conversion efficiency as a function of time for the same cell held close to 0.75 V forward bias. The cell was in the dark under open-circuit prior to the start of the measurement. The large gray circle on panel is the stabilized power output after 500 s of illumination under load. Adapted with permission from Ref. 15. Copyright© 2014 American Chemical Society.

15% 정도로 순방향 스캔 값이 참값에 가깝다는 확신을 얻긴 하지만, 이러한 히스테리시스는 안정적인 소자 동작에 여러 문제를 야기할 수 있다. 히스테리시스가 나타나는 원인은 현재도 논란 가운데 있으며, 격자 결함, 페로브스카이트의 강유전성, 이동하는 이온 등이 원인으로 간주되고 있다.^[15] 비록 히스테리시스의 정확한 원인이 원자수준에서 규명되지는 않았지만 최근의 개발된 소자에서는 결정질, 표면특성을 개선하여 히스테리시스를 거의 문제되지 않는 수준까지 낮추었다.^[16]

REFERENCES

- [13] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas and H. J. Snaith, *Nano Lett.* **14**, 5561 (2014).
- [14] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee and H. J. Snaith, *Nat. Commun.* **4**, 2885 (2013).
- [15] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski and W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511 (2014).
- [16] D. Yang, X. Zhou, R. Yang, Z. Yang, W. Yu, X. Wang, C. Li, S. Liu and R. P. H. Chang, *Energy Environ. Sci.* **9**, 3071 (2016).

페로브스카이트 태양전지의 상용화에 치명적인 걸림돌은 페로브스카이트 물질이 인체 및 환경에 유해한 납을 다량 함유하고 있다는 점이다. 납에 의한 환경오염은 보호조치 기술의 개발로 어느 정도는 해결이 되지만, 대량의 페로브스카이트 태양전지가 폐기될 때 발생하는 납 문제를 완벽히 해결할 수는 없다. 대안으로 납 대신에 주석을 사용하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 페로브스카이트 물질이 광흡수 층으로 사용되기도 하나, 현재까지 최대 효율이 6.4%로서 납을 사용하는 소자의 20% 넘는 효율과 비교하면 매우 낮은 편이다.^[17] 따라서 납을 독성이 없거나 적은 물질로 대체하는 연구도 매우 중요한 도전 과제라 할 수 있다.

최근 연구 동향

페로브스카이트 태양전지의 효율이 2015년에 20%를 넘는 후부터 효율이 증가하는 속도는 예전보다는 많이 느려진 상태이다. 효율을 추가적으로 개선하기 위해 많은 연구자들이 새로운 페로브스카이트 물질을 찾는 연구를 수행하고 있다. 2015년에 20%가 넘는 소자에서도 통상적인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 물질에서 CH_3NH_3 이온을 NH_2CHNH_2 로 치환한 FAPbI₃라는 물질과 I를 Br으로 치환한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 혼합하여 효율을 크게 향상시킨 바 있다.^[1] 반면에 소자 제작에 자주 사용했던 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 에 비해 성능 면에서 사용에 큰 이점이 없다는 보고가 있다.^[18] 성능 향상을 위해 양이온(CH_3NH_3), 금속(Pb), 할로젠(I)을 다른 물질로 대체하는 연구가 세계적으로 이루어지고 있다.

페로브스카이트 광흡수층은 그대로 두고 정공전달층을 바꾸거나 새로운 층을 추가하여 특성을 향상시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 많이 사용되는 정공전달물질인 spiro-OMeTAD 대신에 유기태양전지에 많이 사용되는 PCBM을 사용하는 연구가 수행되었다.^[19] 이러한 공정 하에서는 유기 태양전지 분야에서 최적화된 공정을 그대로 적용할 수 있는 장점이 있다. 또한 2차원 물질인 MoS_2 , NiO 층을 추가로 삽입하여 성능을 향상시킨 연구들이 수행되었다.^[20,21]

다른 태양전지와 페로브스카이트 태양전지를 직렬로 연결하여 효율 향상을 이룬 연구들도 있다. 페로브스카이트 태양전지와 실리콘 또는 CIGS 박막 태양전지의 직렬(tandem) 소자가 활발히 연구되고 있으며, 이론상으로는 30% 이상의 효율도 달성 가능성이 있을 것으로 예측되고 있다.^[22]

또 최근에는 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해 면적이 1 cm^2 이상의 대면적 소자를 제작하는 연구가 많이 수행되고 있다. 이를 위해 페로브스카이트의 결정질을 최적화하거나,^[23] 무기물 층을 추가하여 대면적 소자 특성을 확보하는 연구들이 발표되었다.^[24] 상용화의 걸림돌인 안정성을 향상시키는 연구도 활발히 수행

되고 있다. 고분자를 이용하여 소자 안정성을 크게 향상시키거나,^[25] 정공 MoO_3 /PEDOT:PSS를 정공수송층으로 사용하여 안정성을 향상시킨 연구 결과들이 발표되었다.^[26]

페로브스카이트 태양전지를 투명하게 만들어서 유리 등에 부착할 수 있는 기술 등도 활발히 연구되고 있다. 그래핀 투명전극이나 은나노선 투명전극은 기존에 투명 전자소자 제작에 잘 응용되었던 기술인데 페로브스카이트 태양전지에도 성공적으로 적용할 수 있음이 보고되었다.^[27,28]

결론

페로브스카이트 태양전지 연구로 유명한 영국 옥스퍼드 대학의 Snaith 교수가 물리학과 소속인 것에서 알 수 있듯이, 페로브스카이트 태양전지 연구 분야는 물리학자들에 의해 다뤄지기 적합한 분야로 생각된다. 특히 전 세계적으로 이 분야 연구 경쟁이 매우 치열하여 많은 기술들이 시행착오에 의해 발굴되고 있어, 현상에 정확한 이해 없이 새로운 기술이 개발되고 있는 실정이다. 따라서 페로브스카이트 태양전지 소자에서 일어나는 현상에 대한 물리학적 해석이 크게 요구되고 있다. 현재도 많은 물리 연구자들이 페로브스카이트 결정의 전자구조, 격자진동, 전하이동도, 운반체 동역학(carrier dynamics), 열화 메커니즘 등을 연구하고 있다. 향후에도 페로브스카이트 태양전지 기술 향상에 물리학 분야의 연구자들이 크게 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [17] N. K. Noel, *et al.*, Energy Environ. Sci. **7**, 3061 (2014).
- [18] M. Grätzel, Nat. Mater. **13**, 838 (2014).
- [19] Z. Liu and E.-C. Lee, Org. Electron. **24**, 101 (2015).
- [20] A. Capasso, F. Matteocci, L. Najafi, M. Prato, J. Buha, L. Cinà, V. Pellegrini, A. D. Carlo and F. Bonaccorso, Adv. Energy Mater. **6**, 16000920 (2016).
- [21] J.-Y. Jeng, K.-C. Chen, T.-Y. Chiang, P.-Y. Lin, T.-D. Tsai, Y.-C. Chang, T.-F. Guo, P. Chen, T.-C. Wen and Y.-J. Hsu, Adv. Mater. **26**, 4107 (2014).
- [22] C. D. Bailie, *et al.*, Energy Environ. Sci. **8**, 956 (2015).
- [23] M. Yang, Y. Zhou, Y. Zeng, C.-S. Jiang, N. P. Padture and K. Zhu, Adv. Mater. **27**, 6363 (2015).
- [24] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraf, M. Grätzel and L. Han, Science **350**, 6263 (2015).
- [25] F. Bella, G. Griffini, J.-P. Correa-Baena, G. Saracco, M. Grätzel, A. Hagfeldt, S. Turri and C. Gerbaldi, Science **10.1126/science.aah4046** (2016).
- [26] F. Hou, Z. Su., F. Jin, X. Yan, L. Wang, H. Zhao, J. Zhu, B. Chu and W. Li, Nanoscale **7**, 9427 (2015).
- [27] Z. Liu, P. You, C. Xie, G. Tang and F. Yan, Nano Energy **28**, 151 (2016).
- [28] A. Kim, H. Lee, H.-C. Kwon, H. S. Jung, N.-G. Park, S. Jeong and J. Moon, Nanoscale **8**, 6308 (2016).