페로브스카이트 태양전지

DOI: 10.3938/PhiT.28.020

김동석·조임현

Perovskite Solar Cell

Dong Suk KIM and Yimhyun JO

Solar cells are of great importance for renewable energy. At the moment, silicon-based solar cells have dominated the market, but several interesting alternatives exist. Among them, organic-inorganic-based metal-halide perovskite solar cells have attracted tremendous attention within a short period of time. After numerous advances in new material optimization and device engineering using a variety of compositions and innovative fabrication approaches, extraordinary performance jumps have been achieved, with certified power conversion efficiencies now exceeding 24%. In this paper, we present a systematic overview of the types of perovskites, their photo-physical properties, the various types of perovskite solar cells, the history of perovskite solar cell efficiency, and the future outlook.

들어가는 글

우리 주변에 흔히 볼 수 있는 태양전지는 전체 시장의 90% 이상의 점유율을 차지하고 있는 1세대 태양전지로서 반도체에서 사용되고 있는 실리콘을 주성분으로 하고 있다. 실리콘 태양전지는 50년 이상의 역사를 가지고 있으며 현재는 결정질 태양전지로 26% 이상의 변환효율을 보이고 있다. 박막 태양전

지로 대변되는 2세대 태양전지는 얇은 박막으로 제조되어 쉽게 구부러지거나 창호형 등 넓은 분야에서 응용성이 높다고 할 수 있으나, 실리콘 태양전지보다 낮은 22% 수준에서의 변환효율을 보이고 있다. 1세대, 2세대 태양전지는 꾸준한 노력으로 생산 단가 절감을 통해 최대시장을 점유하고 있지만 여전히 대규모의 장비설치와 고가의 비용이 요구되어 경제적 관점에서 쉽게 접근하기 어려운 분야이다. 반면 3세대 태양전지로 대변되는 유기 태양전지나 염료감응형 태양전지는 제조공정이나 제조단가가 매우 저렴하여 차세대 태양전지로 여겨지며 많은 연구를 진행하여 왔으나 지난 20년 동안 연구를 꾸준히 진행하여 왔음에도, 10% 초반 수준의 낮은 효율로 상업화로의 응용성에 한계를 보이고 있다. 그러나 최근 24% 이상의 페로브스카이트(Perovskite) 태양전지의 효율이 보고되면서 3세대 태양전지도 상업화의 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있고 비용이 저렴하여 향후 차세대 태양전지를 대표할 수 있는 분야로 여겨지고 있다.^[1] 이러한 고효율의 페로브스카이트 태양전지의 개념은 2012년에 처음 등장하였으며 불과 7년의 짧은 기간 동안 괄목할 만한 발전을 이루었다. 현재의 추세라면 향후 몇 년 안에 실리콘 태양전지의 효율을 능가하는 태양전지의 대표 물질로 각광을 받을 수 있을 것으로 보인다. 본 글에서는 페로브스카이트의 종류와 특성을 살펴보고 이를 활용한 태양전지의 구조, 효율변화의 역사 및 향후 개선해야 하는 분야에 대하여 살펴보고자 한다.

페로브스카이트의 종류와 특성

1. 페로브스카이트 종류

페로브스카이트라는 명칭은 1839년 러시아의 우랄 산맥에서 발견된 CaTiO_3 광물을 연구한 러시아의 광물학자 L. A. Perovskii의 이름을 기념하여 지어진 ABO_3 화학조성을 가진 결정 구조

저자약력

김동석 박사는 연세대학교에서 화학 학사 과정을 마친 후 한국과학기술원(KAIST)에서 신물질 반도체에 대한 연구로 석사학위를 취득하고 서울대학교에서 신물질반도체에 대한 연구로 공학박사 학위를 받았다.(2008년) 이후 한국에너지기술연구원에서 차세대전지원천기술센터장으로 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구개발을 진행하고 있다.(kimds@kier.re.kr)

조임현 박사는 경희대학교에서 물리학 학사 과정을 마친 후 울산과학기술원에서 염료감응 태양전지 연구로 공학박사 학위를 받았다(2014년) 이후 한국에너지기술연구원에서 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구개발을 진행하고 있다.(yimhyun.jo@kier.re.kr)

REFERENCES

[1] Best Research-Cell Efficiencies (NREL, 2019); https://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.

Fig. 1. Scheme of AMX_3 type basic perovskite structure.

를 뜻한다.^[2] 이후 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$ 등 다양한 페로브스카이트 구조의 금속산화물 물질들이 발견되었는데 이런 금속산화물 페로브스카이트 물질들은 강유전체, 압전체, 유전체 및 초전도체로 사용될 수 있어 활발하게 연구되어 왔다. 그러다 1994년 David Mitzi 교수가 이전에 연구된 할로겐 원소를 바탕으로 한 유기-무기 복합 페로브스카이트 물질의 유기물 체인 길이를 조절하여 전도성을 변화시킬 수 있고 이를 OLED에 적용하는 연구결과를 발표한 뒤, 복합 페로브스카이트 재료가 각광 받기 시작하였다.^[3] 그리고 2009년에 Miyasaka 교수가 복합 페로브스카이트 재료를 태양전지의 광흡수층에 적용한^[4] 후 복합 페로브스카이트 재료의 광전기적으로 뛰어난 성질들이 발견되었고 이를 태양전지 분야에 적용하여 10여 년의 짧은 연구기간 동안 기존 실리콘을 기반으로 하는 무기물 태양전지의 성능과 견줄만한 높은 성능의 페로브스카이트 태양전지가 보고되었다.

태양전지에 활용되고 있는 페로브스카이트는 금속산화물 계열이 아닌 무기물과 유기물이 혼합된 형태로 AMX_3 화학식의 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 물질을 광흡수체로 이용하고 있다. A는 주로 유기양이온 물질로 메틸암모늄(Methylammonium) 또는 포름아미디늄(Formamidinium)이 주로 사용되고 있고 M은 금속양이온으로 납(Pb)이 가장 많이 사용되고 있으며, X는 할로겐 음이온 물질로 아이오다이드(I^-), 브로마이드(Br^-) 등이 가장 많이 사용된다. 대표적으로 Methylammonium lead iodide($CH_3NH_3PbI_3$, $MAPbI_3$) 또는 Formamidinium lead iodide($CH(NH_2)_2PbI_3$, $FAPbI_3$) 물질이 가장 많이 사용되고 있고 최근에는 단일물질이 아닌 Methylammonium lead bromide($CH_3NH_3PbBr_3$, $MAPbBr_3$) 또는 Formamidinium lead bromide($CH(NH_2)_2PbBr_3$, $FAPbBr_3$)와 같은 물질을 혼합하여 사용함으로써 고효율과 안정성을 유지하는 연구를 많이 하고 있다.^[5]

Table 1. Various photo-physical properties of organic-inorganic perovskite.^[6]

특성	특성 값
제어 가능한 밴드갭	2.3 eV ~ 1.4 eV
높은 광흡수 계수	$> 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
낮은 exciton 결합 에너지	$< 50 \text{ meV}$
높은 유전율	~30
긴 전하 확산 거리	~175 μm (단결정에서)
Deep trap site 생성 억제	높은 개방전압
Ambipolar 전하 이동 특성	소자 구조 설계에 높은 자유도

2. 페로브스카이트 물질의 특성

페로브스카이트 구조에서는 MX_6 팔면체가 A로 이루어진 직각 6면체의 꼭짓점을 공유한다. 이러한 복합 페로브스카이트 재료는 할로겐 음이온의 종류와 성분에 따라 에너지 밴드갭(band gap)이 조절할 수 있어 태양광 흡수 한계 파장을 타 반도체 재료에 비해 자유롭게 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 보통 2.3 eV에서 1.4 eV까지 조절할 수 있는데 이를 통하여 태양빛의 흡수영역을 조절하여 다양한 색깔을 구현할 수 있고 탠덤(tandem) 태양전지에 응용될 수 있다.^[7] 페로브스카이트의 또 하나의 장점이자 특징은 높은 광흡수계수를 가지고 있다는 것이다. 예를 들어 $CH_3NH_3PbI_3$ 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.^[8] 이는 페로브스카이트 태양전지가 빛을 흡수할 수 있는 능력이 기존 태양전지에 활용되는 물질보다 뛰어나다는 것을 의미하며 고효율 태양전지를 구현하는 핵심적인 특징이라 볼 수 있다. 높은 광흡수 계수뿐만 아니라 낮은 엑시톤(exciton) 결합에너지를 가지고 있다. 이는 페로브스카이트가 빛을 받아 전자와 정공으로 분리

REFERENCES

- [2] M. Graztel and N-G. Park, NANO: Brief Reports and Reviews **9**, 144002 (2014).
- [3] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison and A. M. Guloy, Nature **369**, 467 (1994).
- [4] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050 (2009).
- [5] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend and A. K. Cheetham, Nature Reviews Materials **2**, 16099 (2017).
- [6] J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. **29**(8) (2016).
- [7] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez and N.-G. Park, Nat. Comm. **4**, 2242 (2013).
- [8] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park and N.-G. Park, Nanoscale **3**, 4088 (2011).

Fig. 2. Various types of perovskite solar cells structure.

되는 에너지를 의미하는 것으로 50 meV 수준의 낮은 에너지로도 가능하다는 것이 특징이다. 태양전지의 고효율을 좌우하는 요인은 여러 가지가 있으나 이러한 빛을 받아 형성된 전자와 정공이 빠른 시간 안에 재결합되거나 확산거리가 짧으면 태양전지의 효율은 떨어지게 된다. 그래서 긴 전하확산거리를 가지는 물질로 고효율 태양전지 구현이 가능한데 페로브스카이트의 경우 단결정에서 $\sim 175 \mu\text{m}$ 수준의 아주 긴 확산거리를 가지고 있어 고효율에 유리한 특성을 가지고 있다. 또한 얇은 박막에서는 확산거리가 100~1,000 nm 사이로 유기 태양전지의 10 nm보다 10배 이상 길다.^[9] 이는 빛에 의해서 생성된 전자와 정공이 손실로 이어지는 재결합되는 deep trap site의 생성이 그만큼 억제된다는 것을 의미하고 이를 통해서 개방전압이 매우 높게 나오는 특징이 있다.

페로브스카이트 태양전지

1. 페로브스카이트 태양전지의 구조

최초의 페로브스카이트 태양전지는 염료감응형 태양전지의 염료로 사용하고자 연구를 시작하면서 시작되었다. 일본 도쿄대의 미야자키 교수는 MAPbI_3 , MAPbBr_3 를 감응제로 사용하여 감응형 태양전지를 최초로 발표하였다.^[4] 그러나 이는 페로브스카이트가 액체 전해질에 쉽게 용해된다는 단점으로 수명이 매우 짧았다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 2012년에 성균관대학교 박남규 교수가 액체 전해질이 아닌 고체 정공전달물질 박막을 만드는 방식으로 9.7% 수준의 높은 감응형 태양전지를 선보였다.^[10] 2013년에는 한국화학연구원에 석상일 박사팀이 페로브스카이트를 다공성 구조를 포함하여 박막을 만드는 일명 이중층 구조를 선보이면서 페로브스카이트 태양전지의 효율을 12.7%로 급격하게 향상시켰다.^[11] 이는 현재까지도 가장 많이 연구되어지고 있는 구조 형태로서 FTO 투명전극 기판 위에 전자전달층으로 TiO_2 를 고온상에서 스프레이 방식으로

Fig. 3. Band diagram of normal type perovskite solar cell.

도포하고 이곳에 다공성 TiO_2 를 형성시킨 후 500 nm 수준의 페로브스카이트 필름을 만들고 정공전달물질을 코팅함으로써 고효율의 태양전지를 구현하는 계기가 되었다. 이러한 다공성 구조는 오늘날 가장 많이 연구되어지고 있는 구조이며 고효율을 구현하는데 핵심적인 역할을 수행하였다. 다공성을 이용하는 구조 대신에 다공층을 제거한 SnO_2 를 이용한 평판형 구조도 최근에 많이 연구되고 있다. 평판형 구조는 FTO 위에 전자수송층을 도포하는 방식의 정구조 타입(n-i-p, normal type)이 있으며, ITO 위에 정공수송층을 먼저 도포하는 방식의 평판형 역구조 타입(p-i-n, inverted type)도 많이 연구되고 있다.

2. 페로브스카이트 태양전지의 작동원리

페로브스카이트 태양전지의 작동원리는 광흡수층인 복합 페로브스카이트 박막이 선택적 전자 수집층과 이종접합을 통해 연결된 구조인 n-i-p 및 p-i-n 태양 전지의 작동 원리와 동일하다. nip 구조에서는 TiO_2 (박막 또는 다공성 박막)는 n-type의 전자 전달 물질로 작용하고, 복합 페로브스카이트 박막은 진성(intrinsic) 흡수체로 작용하며, spiro-OMeTAD 등과 같은 p-type형 정공 전달 물질로 구성된다. pin 구조는 이와 반대의 구조이며 일반적인 페로브스카이트 태양전지의 밴드 다이어그램은 그림 3과 같다.

복합 페로브스카이트 층에서 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성한 뒤 이 전자정공 쌍을 내부 전기장장에 의해 분리하면 자유 반송자가 된다. 이러한 전자는 전자전달층에 의해 선택적으

REFERENCES

- [9] Z. Liu, S. Seo and E.-C. Lee, Appl. Phys. Lett. **103**, 133306 (2013).
- [10] 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).
- [11] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. I. Seok, Nat. Mater. **13**, 897 (2014).

Fig. 4. Efficiency chart of perovskite solar cells.^[12]

로 수집되고 정공은 정공전달층에 의해 수집된다. 전자수송층과 정공수송층에 적절한 일함수(work function)를 가진 금속이나 투명전극을 도입하면 페로브스카이트 태양전지의 구조가 완성된다. 하지만 유기태양전지나 다른 이종접합 태양전지와 다르게 페로브스카이트 태양전지는 전극의 일함수가 큰 영향을 미치지 않는 경우도 많이 보고되어지고 있다. 이는 페로브스카이트 태양전지의 계면에서 일어나는 다른 거동 때문으로 짐작되며 계속해서 연구가 진행되고 있는 부분이다.

3. 고효율 페로브스카이트 태양전지의 효율변화

미국 재생에너지연구소(NREL)에서는 매년 분기별로 분야별 세계 최고효율의 태양전지를 소개하고 있다. 페로브스카이트 태양전지는 2014년도에 스위스 EPFL의 Grätzel 교수 그룹으로부터 14% 수준에서 NREL 차트에 처음 등장했다. 이후 같은 해에 이종층 구조의 페로브스카이트 태양전지를 구현하여 16.2%의 고효율을 발표하였다. 이때 처음 등장한 균일페로브스카이트 박막형성방법이 용매공합법(solvent engineering process)으로 페로브스카이트 전구체에 DMSO라는 용매를 첨가하여 중간체를 형성하고 이는 반응속도를 늦추는 효과를 가져와서 균일한 박막을 만드는 새로운 자료를 제시했다.^[11] 이때까지만 해도 MAPbI₃ 기반의 물질을 주로 사용하였으나, 화학연구원에서는 FAPbI₃ 기반의 페로브스카이트 물질을 활용하여 17.9%의 세계 기록을 경신했다. 이는 단일 용매도포방법(one-step process)을 이용한 것으로 FAPbI₃에 MAPbBr₃를 15% 정도 혼합하여 단락전류(short circuit current density) 값을 획기적으로 높인 것으로 지금까지도 가장 범용적으로 사용되고 있다.^[13] 최초의 20% 이상의 효율은 순차적 도포방법(Sequential deposition)을 통해서 이뤄졌다. 이는 PbI₂-DMSO 콤플렉스 물질을 먼저 코팅한 후 FAI 또는 MAI를 코팅하는 2단계 방법으로 균일한 박막을 형성하는 특징을 가진다.^[14] 이후 요드처리(iodide management)를 통해 22.1%를 달성하였고,^[15] 정공전

달물질로 P3HT 및 N-hexyltrimethylammonium bromide을 이용한 페로브스카이트 표면 passivation 방법을 통해 22.7%를 달성하기에 이른다.^[16] 이때까지는 한국화학연구원에서 주도적으로 이끌어 가고 있었으나, penethylammonium iodide와 순차적 도포방법을 이용하여 23.3%라는 세계기록을 중국의 ISCAS에서 기록하게 된다.^[17] 가장 최근에는 23.7%를 거쳐 24.2%를 KRICT/MIT가 수립하였으나 어떠한 방식으로 제조하였는지는 아직까지 논문으로 발표되지 않았다.^[1]

나오는 글

지금까지 페로브스카이트는 무엇이며 어떠한 특징을 가지고 있으며, 이러한 페로브스카이트를 활용하여 만들어진 태양전지의 구조를 살펴보았다. 특히 페로브스카이트 태양전지의 세계 기록과 연계된 제조방법 등을 살펴보았다. 페로브스카이트는 앞에서 언급하였듯이 그 특성이 매우 우수하여 다양한 분야에 응용이 가능하다. 특히 복합 페로브스카이트 물질은 뛰어난 광전기적 특성과 저가의 습식공정을 장점으로 그 적용분야를 태양전지를 넘어서 LED, 광센서, X-레이 센서, 가스 센서, 메모리 등 다양한 분야로 확대 적용되고 있다. 그러나 페로브스카이트가 상용화하기까지는 여러 가지 문제점을 안고 있다. 특히 안정성이 문제이다. 유-무기 하이브리드 페로브스카이트는 수분에 매우 취약한 것으로 알려져 있고 이는 지속적인 효율유지를 하지 못하는 단점을 가지고 있다. 또한 열적안정성도 상용화를 위해서는 극복해야 할 단점 중에 하나이다. 안정성 관련 기술들이 끊임없이 연구되고 있고 고효율을 유지하면서도 고안정이 유지되는 논문들이 자주 보고되고 있다. 향후 페로브스카이트 태양전지가 결정질 실리콘 태양전지의 효율을 능가하는 시대가 올 수 있을지 기대해 본다.

REFERENCES

- [12] Best Research-Cell Efficiency Chart, NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [13] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Nature **517**, 476 (2015).
- [14] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Science **348**, 1234 (2015).
- [15] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo and I. Seok, Science **356**, 1376 (2017).
- [16] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh and J. Seo, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.
- [17] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin and J. You, <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>.