

유기금속 할라이드 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위한 기술의 진전

변선호^{1,a}

¹ 한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램

Technological Progress Towards Commercialization of Organometal Halide Perovskite Solar Cells

Sun Ho Pyun^{1,a}

¹ Korea Institute of Science and Technology Information, ReSEAT Program, Seoul 130-141, Korea

(Received November 10, 2014; Revised November 24, 2014; Accepted November 24, 2014)

Abstract: A marvellous solar cell technology system based on organometal halide perovskites has recently shown an unprecedented progress in power conversion efficiency (PCE); the certified one of 17.9% and unconfirmed of 19.3%, as well as the estimated electricity with a generating cost lower than the half of conventional methods based on fossil fuels. In this report the present status of stability with regards to moisture, ambient temperature, ultraviolet and lead toxicity as well as the key technological developments for the early commercialization are covered. Comprehensive understanding of material science for perovskites is required, together with complete encapsulation technologies beyond those for OLEDs, in order to ensure a 20-year-longer-than lifetime of PSCs (perovskite solar cells) and the stability according to the IEC 61646 damp heat test standard, which will result in the replacement of silicon solar cells with PSCs.

Keywords: Perovskite solar cells, Commercialization, Stability, Hysteresis, Moisture, Ultra violet, Lead toxicity

1. 서론

저탄소 녹색 성장시대 재생 가능에너지로서 실리콘 태양전지는 개발된 지 40년이 지나도 화석연료 발전 기술보다 경제성이 떨어져 국가의 지원이 필요하다. 경제적 박막 태양전지가 개발되어 CdTe(카드뮴텔루라이드) 및 CIGS(동인듐갈륨셀레나이드) 태양전지가 기존 발전 방식에 근접한 경쟁력을 보이고 있다. 그

러나 이들은 독성의 우려가 있거나 가격이 불안정한 원료를 함유하여 미래 전망이 불투명하다. 대규모 태양전지의 산업적 응용은 저렴한 원가에 높은 파워변환효율(PCE) 그리고 내구성이 검비된 소자 시스템을 필요로 한다.

최근 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 기반의 태양전지는 이들 요구를 충족시켜 급성장을 거듭하고 있다. 페로브스카이트라는 티탄산칼슘(CaTiO_3) 구조인 ABX_3 로 표시되는 그림 1과 같은 유기금속 할라이드의 이온 결정류는 광흡수 능력뿐만 아니라 전기전도도, 전하이동도, 그리고 광학적 특성 등이 우수하여 응용 범위가 넓다. 구조식에서 B는 Pb나 Sn 등의 금속 양이온, X는 할로젠 음이온이며 B와 X는 BX_6 라는

a. Corresponding author; sonbi@reseat.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. 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.

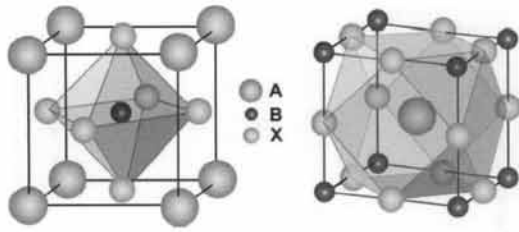


Fig. 1. ABX_3 perovskite structure showing (left) BX_6 octahedral and (right) AX_{12} cuboctahedral geometry [1].

팔면체를 형성하는데 B는 모서리에 위치한 X가 만드는 팔면체의 중심이다. 이 팔면체는 모든 모서리가 서로 연결되어 삼차원망으로 확장된다. A는 3차원 구조 내 인접 팔면체가 만드는 빈 구멍을 채우는 큰 유기 양이온으로 망 전체 하전의 균형을 맞춘다. 현재 X는 요오드, A는 $CH_3NH_3^+$ (메틸암모늄=MA)이 대부분이나 $HC(NH_2)_2^+$ (포름아미디늄=FA)도 사용된다. B에는 상기 외 2가의 Cu 등이 많다. 높은 흡광성을 가진 페로브스카이트는 Miyasaka 등이 최초로 2009년 염료감응태양전지(DSSC)에서 염료 대신에 감응제로 적용하였다. PCE가 3.8%로 액체 전해질이 페로브스카이트를 용해하였다 [2].

2012년 N. G. Park 등은 액체 전해질을 고체의 정공수송물질(HTM)2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxy phenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene(spiro-OMeTAD)로 교체하여 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 태양전지(PSC)를 살렸다. PCE가 9.7%로 되어 PSC 연구 열기가 높아졌다 [3]. $MAPbI_3$ 합성은 GBL(γ -butyrolactone) 용매 내 MAI와 PbI_2 의 동일 몰 혼합물 약 40 중량 %를 약 $60^\circ C$ 에서 반응시키면 정방정(tetragonal)계 흑색 페로브스카이트 결정이 제조된다. 막 증착 후 $100^\circ C$ 에서 약 30분 열풀림 처리가 성능 향상에 필요하다. 페로브스카이트의 흡광계수가 염료 것보다 약 10배 높아 DSSC 경우 $2 \mu m$ 두께의 TiO_2 층이 PSC에서 $0.6 \mu m$ 로 얇아졌다. TiO_2 층은 약 $500^\circ C$ 의 소성(sintering)이 필요하므로 저온가공의 절연용 알루미늄아 골격층으로 교체했는데 PCE가 오히려 향상되었다 [4]. 이 태양전지를 메조슈퍼구조태양전지(MSSC)라고 부르게 되었다. 이 향상은 페로브스카이트 자체의 높은 전자수송능력 덕이다. $MAPbI_3$ 에서 보다 전하 확산길이(diffusion length)가 10배로 향상된 혼합 할라이드 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 가 사용되었다. $MAPbI_3$ 에선 두 전구체가 1회의 급격한 반응으로 표면 모폴로지 및 평활도가

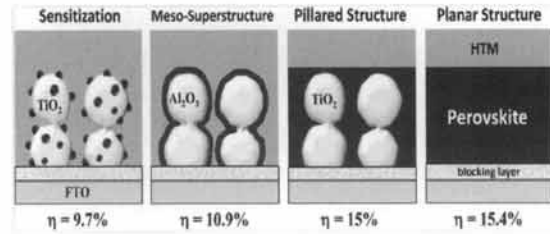


Fig. 2. The evolution of performance and architecture in case of PSC [1].

부족하여 PCE가 낮았다. 순차적 증착법(sequential deposition)에선 먼저 PbI_2 를 흡수시킨 후 MAI를 침투시켜 둘 사이의 반응 속도를 늦췄다. 모폴로지 및 표면 평활도 향상으로 PCE가 최초로 15%를 넘었다 [5]. PSC를 살린 고체 HIM의 spiro-OMeTAD는 전도도가 낮아 N. J. Jeon 등이 여러 도핑제로 전도도를 향상시켰다. 그 후 HTM 재료비 절감을 위해 공액고분자를 연구하여 정공 이동도가 훨씬 높은 PTAA(poly(triarylamine))를 합성하여 교체하였다 [6].

PSC는 그림 2의 둘째처럼 메조다공성 알루미늄아 골격층을 가진 MSSC 구조이었다. 이 골격층도 제거하여 두 콘택트 사이에 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 만 있는 간단한 박막 태양전지 구조의 평면 셀(넷째 그림)은 이중소스 고진공 기상증착법으로 PCE 15.4%를 달성하였다 [7]. MAI와 $PbCl_2$ 를 순간적으로 FTO 위에 공중발로 열증착시켰는데 표면 평활도가 매우 높았다. PSC 구조의 발전방향은 그림 2와 같다. 하부 투명 전극에서 들어온 빛을 페로브스카이트(적색)가 흡수하여 전자는 하부 음극의 정공차단층으로, 정공은 상부 HTM(=HTL)로 보낸다. 맨 좌측은 DSSC에서 염료가 페로브스카이트 감응제로 치환된 초기 구조였다. 2014년 초 및 5월 석상일 등은 셋째 그림의 필라구조를 발견/응용하여 단일접합에서 PCE 기록 16.2%, 17.9%를 연이어 공인받았다. 용매가공 기술로 두 전구체 사이의 반응을 늦춘 가장 경제적 기술이다 [8]. Y. Yang 등은 PCE 19.3%(미공인)를 보고하였다. PCE 발전단가는 $10\sim 20 \text{ \$/W}$ 이고, US DOE는 $50 \text{ \$/W}$ 가 화석연료법과 같다고 추정하였다.

2. 실험 방법

2.1 안정성 및 상용화 기술의 진전

유기금속 할라이드 페로브스카이트 태양전지(PSC)

는 아직 대학 연구실 단계에 있지만 단일접합(single junction)에서 파워변환효율(PCE)이 현재 20%에 접근함에 따라 상용화 기술의 진전 점검이 필요하게 되었다. 본문은 크게 ① 핵심 성능의 안정성 조사 및 ② 상용화를 위한 필수기술(안정성 포함 성능 향상 및 양산을 위한 생산성 향상 등)의 진전 조사 결과를 두 카테고리 나누어 보고한다.

2.2 핵심 성능의 안정성

2.2.1 실온 건조 대기 장기 안정성(long term dry air stability at room temperature)

2012년 H.-S. Kim 등은 캡슐 없이 실온 건조대기(room temperature dry air) 중에 500 h 저장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{=MA})\text{PbI}_3$ 의 안정성(stability)을 그림 3처럼 최초로 보고하였는데 [3], 양호하였다. 순차적 증착법(sequential deposition)에 의한 MAPbI_3 기반 PSC가 PCE 15.0% 달성 후 Ar 밀봉 캡슐 사용에 의한 45°C 500 h 안정성 시험 결과가 보고되었다 [5]. 시험 후 초기 PCE 값의 80% 이상이 유지되었다. 주된 열화는 FF였는데 White LED 광원은 UV광을 포함 안 해 실효성에 의문이 제기되고 있다.

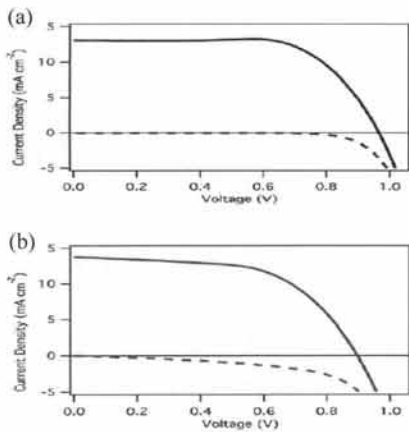


Fig. 3. JV curves measured at ca. 100 mW cm^{-2} . (a) before and (b) after 500 h of ageing using array of white LEDs [5], stability test(solid line), dark test(dotted line).

2.2.2 실온 다습 대기 안정성(humid air stability at room temperature)

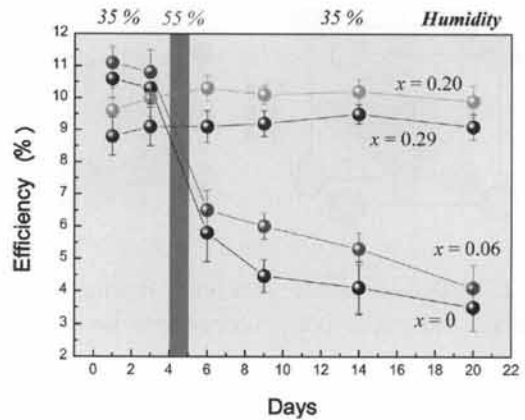


Fig. 4. PCE variation of the heterojunction solar cells(HJN SC) based on $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ with time, stored in air at room temperature without encapsulation. The humidity was maintained at 35%, and the cells were exposed to a humidity of 55% for one day on the fourth day to investigate performance variation at high humidity [9].

$\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 혼합 할라이트 조성에 따른 종합적 연구 중 체계적 습기안정성(humidity stability)이 최초로 보고되었다 [9]. 그림 3에서처럼 캡슐 없는 이 흡광제의 실온 대기 중 20일 간 습도시험에서 $x=20\%$ 이내에서 PCE가 약 10% 상승하고, 바로 20%에서 PCE에 영향 없이 습기 안정성이 가장 양호하였다. MAPbI_3 는 상대습도(relative humidity) 55% 이상에서 분해되어 황색이 되며 붕괴하였다.

2.2.3 고온 및 습기 안정성(stability against high temperature/moisture)

금속 양극(metal cathode) 밑 유기 정공수송층(organic HTL) 기반 PSC의 약점인 내열/내습성(heat/moisture resistance)을 위하여 HTL을 내후성 절연용 고분자 PMMA (polymethylmethacrylate) 기질(matrix) 내 단일벽탄소나노튜브(SWNT) (P3HT 기능화)로 치환한 보고가 있다 [10]. 현재 고효율 PSC의 HTL은 도핑된 고전도성(doped high conductivity) spiro-OMeTAD, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)나 PTAA(polytriarylamine) 등이다.

그림 5의 구조로 PCE가 15.3(average 10 ± 2)%까지 향상되었는데 수분침투 저항(moisture ingress resistance)이 크게 향상되었으나 현재까지 PSC의 안정성 평가(stability test)는 50°C 미만에서였으므로 더 고온/습도에서의 안정성 조사가 필요하였다.

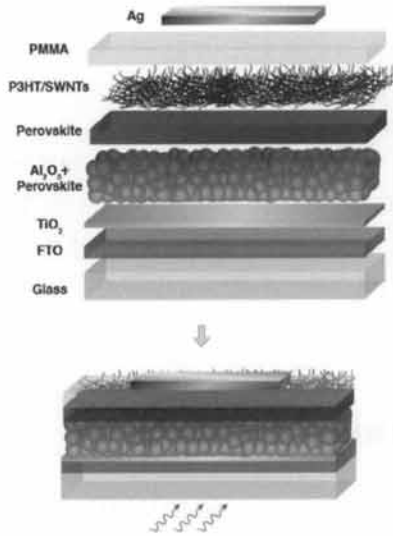


Fig. 5. Schematic illustration of the solar cell with a carbon nanotube/polymer composite as hole-transporting structure [10].

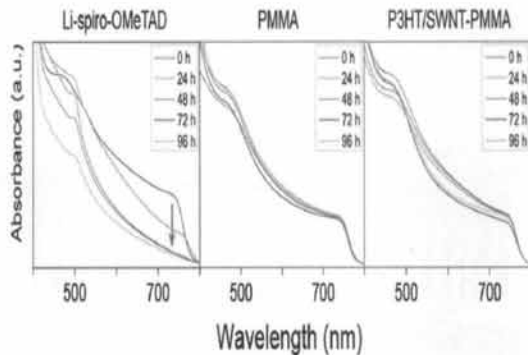


Fig. 6. Changes in absorption spectra taken at 24 h intervals. The sample with Li-spiro-OMeTAD, the representative of the degrading organic HTLs, loses the perovskite characteristic absorption onset (shown by the gray arrow) [10].

그림 6의 세 정공도체(HTL)인 spiro-OMeTAD, P3HT 그리고 PTAA 및 이들로 코팅된 페로브스카이트 막을 대기 중의 열판 위에서 80°C로 가온하였다. 96 h 후 PMMA 함유층을 제외하고 모든 세 종류의 perovskite 막은 황색(yellow color)으로 변했는데 XRD로 PbI₂만 보여 MAI 손실(loss)에 연유된다. 열화 대책으로 소수성(hydrophobic)이며 MAI 증발을 막는

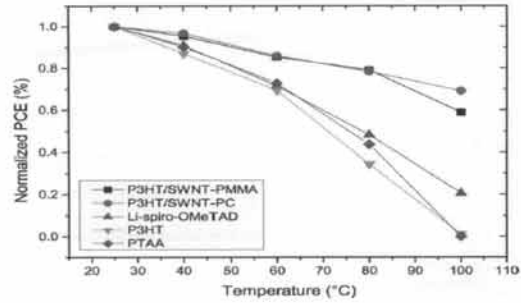


Fig. 7. PCE for PSCs employing the range of HTLs as a function of temperature [10].

PMMA를 사용하였다. 그림 6에서와 같이 PMMA의 보호층 효과가 우수하였는데 80°C×96 h에서 색상 변화가 없었다. PMMA의 부족한 전하수송능력(charge transport capability)은 SWNT와의 복합체(composite)를 만들어 강화했다. CNT는 불용성이므로 P3HT로 기능화 하여(functionalization) 용매에 녹여 스핀 코팅 증착이 될 수 있었다.

그림 7에서 PMMA가 없으면 금속전극과 페로브스카이트와의 직접접촉으로 PCE가 낮았다. PMMA가 도입되어 PCE 최고 14.2%(평균 9.3%)를 얻었다. 금속 성분이 더 높은 SWNT 사용으로 PCE는 평균 10.4%(최고 15.3%)로 높아졌다. 그림 7(a)는 여러 정공수송 재료의 온도에 의한 PCE에의 영향을 보인다. 세 유기재료의 퇴화가 두드러지나, 100°C에서 PMMA는 PC(polycarbonate)와 달리 열화된다. 고습도에 대한 안정성이 중요한데, MAI가 수용성이므로 물과 반응하여 페로브스카이트 결정구조를 붕괴시킨다. 내수성 PMMA나 PC가 태양전지 보호를 향상시킬 것이다. 흐르는 물에 1 min 밀봉 안 된 셀을 접촉시킨 뒤 전후의 성능 비교 결과 Li-TFSI 도핑 spiro-OMeTAD는 일찍 변색되었으나 PC-SWNT HTL을 사용한 셀은 물에 노출 후에도 PCE 변화가 거의 없었다(12.9%가 12.7%로). 결론적으로 적절한 외부 캡슐과 병용하면 불활성 고분자 기질 내 기능화된 탄소나노튜브 복합체 구조는 25년 간 열과 습기에 견딜 것이다.

2.2.4 광안정성(자외광)(UV light stability)

T. Leijtens 등은 메조 다공성(mesoporous) TiO₂층 기반 PSC의 여러 형태 밀봉 셀(sealed cell) 구조에서 5 h 내에서 시간에 따른 대기 자외광 안정성(UV stability)을 그림 8과 같이 보고하였다 [11].

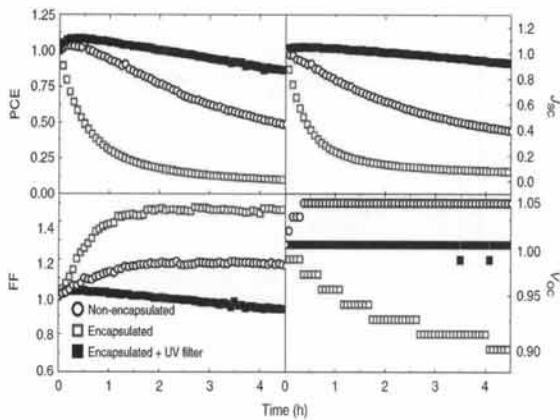


Fig. 8. Ageing of TiO₂ based solar cells, The behavior of perovskite sensitized TiO₂ solar cells, non-encapsulated(blue open circles) and encapsulated with UV filter (filled black squares), without UV filter(open red squares) [11].

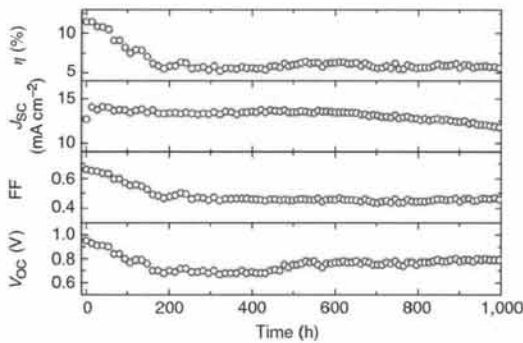


Fig. 9. 1,000 h stability plot of MSSC with Al₂O₃ scaffolds. Performance parameters measured direct during aging, monitored every 15 min under continuous illumination of sun light intensity 76.5 mWcm⁻² at 40°C. The device was encapsulated with epoxy resin and a glass coverslip in a N₂-filled glove box and no UV filters are used [11].

그림 8에서 보는 바와 같이 자외선 차단 필터 없는 캡슐(encapsulation without UV filter) 경우는 5 h 후 PCE가 초기 값의 10% 이하까지 급히 열화하지만 캡슐 사용 안한 경우는 동일 기간에 50%로만 감소한 것과 대조된다. 자외선 차단 필터를 사용한 경우는 PCE가 5 h 이내 85%로 감소하여 상대적으로 안정되었다. 그림 8에서 TiO₂ 페로브스카이트 셀은 캡슐을 사용해도 자외선에 취약한데 표면에 산소가 부족한 공공 결함이 있는 TiO₂ 조직에 기인함이 밝혀졌다.

이에 대한 대책으로 Ti³⁺ 산소 부족 사이트 안정에 기여한 액체 전해질용 Acetonitrile 용매 사용이나 자외광을 받아 가시광으로 변환하는 컨버터 이용 등이 있다. 저자들은 TiO₂ 골격층을 알루미늄 골격층으로 교체하는 대책을 채택하였다.

그 결과 그림 9처럼 메조 다공성 알루미늄 골격층 기반 MSSC 구조의 PSC에서 UV filter 없는 캡슐로 전 스펙트럼의 모의 표준 태양광에서 40°C 연속 1,000 h 안정성을 보였다. 그러나 200 h 후부터의 PCE 손실 50%가 크다. 다른 실험에선 이러한 초기 손실이 보이지 않는 경우도 있다고 한다.

2.3 상용화를 위한 기술의 진전

2.3.1 광안정성(light stability) 기술

광안정성에서 TiO₂ 골격층(scaffold)은 알루미늄 골격층과 달리 불리한데 이에 대한 대책이 보고되었다 [12]. MAPbI₃ PSC는 캡슐 사용 시 장기 안정성이 보고되었으나 유기재료 함유 캡슐은 산소와 물을 완전 차단하기 어렵다. 따라서 캡슐 없는 광 노출 안정성 평가가 필요하였다.

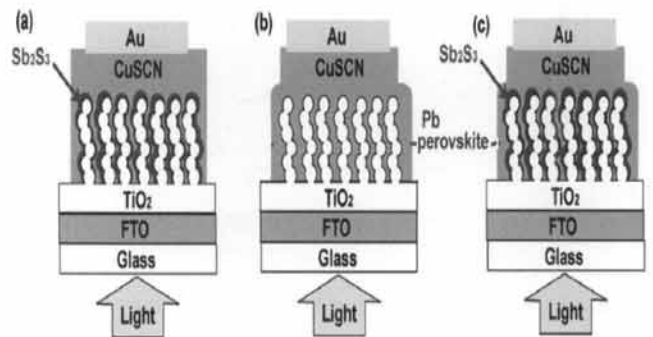


Fig. 10. Structures of inorganic printed solar cells: (a) <FTO/TiO₂/Sb₂S₃/CuSCN/Au>, (b) <FTO/TiO₂/ MAPbI₃/ CuSCN/Au>, and (c) <FTO/TiO₂/Sb₂S₃/MAPbI₃/CuSCN/Au> [12].

그림 10처럼 TiO₂ 입자와 CH₃NH₃PbI₃ 사이에 Sb₂S₃ 박막 삽입이 핵심이다. Sb₂S₃는 화학증착법(CBD)으로 도입하고, HTL에 CuSCN을 사용한 CH₃NH₃PbI₃ 태양전지를 제작하였다. TiO₂ 표면 차단 을 위한 Sb₂S₃층은 전하의 재결합(recombination)을

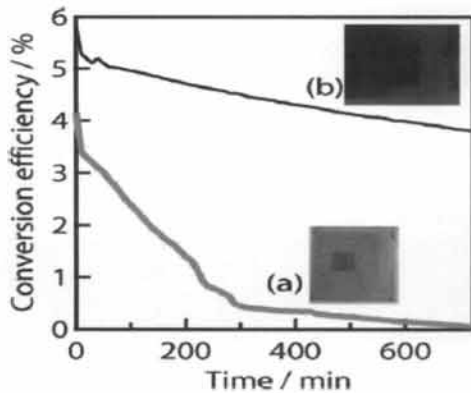


Fig. 11. Variation of PCE of solar cells during light exposure (AM1.5, 100 mW/cm²) without encapsulation in air for 12 h: (a) <FTO/ TiO₂/ MAPbI₃/ CuSCN/Au, (b) <FTO/ TiO₂/ Sb₂S₃/ MAPbI₃/ CuSCN/ Au, The inset pictures are the photographs of cells after the light exposure [12].

막아 셀의 PCE를 향상하였다. 광 안전성 평가를 했는데 캡슐 없는 상태에서 Sb₂S₃ 없는 셀은 광 노출 12 h 뒤 CH₃NH₃PbI₃가 흑색에서 육방정(hexagonal) PbI₂의 황색으로 변하며 PCE가 영(zero)이 되었다. 그러나 캡슐이 없으며 Sb₂S₃ 차단층을 가진 셀은 광 노출에 안정되고, PCE는 초기치의 65%가 유지되며 결정구조나 흡광 개시 파장, 그리고 IPCE도 변하지 않았다.

그림 10에서와 같이 세 종류 구조의 무기 스크린 인쇄 셀을 제조하였다. 이중 셋째의 새로운 구조는 TiO₂ 입자와 페로브스카이트 사이에 Sb₂S₃가 도입된 그림 10(c) 구조이다. 나노결정 TiO₂ 전극을 침지하여 CBD증착 중 320°C에서 열 풀림 처리도 한 후 꺼내 대기 중에서 냉각 등 필요처리를 하면 침지시간에 따라 두께 1~2 nm의 Sb₂S₃ 박막이 된다. 이후 제조는 통상의 방법과 같았다. 특성 평가 결과 PCE는 새로운 셋째 구조의 (c)가 최고로 5.03%였고, 다음이 일반적 페로브스카이트의 둘째 구조(b)로 4.82%였다. 광전류 밀도도 (c)구조가 가장 높았다. 다음에 광 안전성 시험을 위해 두 셀을 만들어 성능을 비교하였다. 셀 구조는 그림 11에서의 설명과 같은데 대기 중에서 12 h 캡슐 없이 광에 노출시켰다. TiO₂/MAPbI₃ 계면의 Sb₂S₃층은 (b)에서처럼 (a)에 비해 PCE와 내광성을 크게 향상시켰다. 캡슐 없을 때 MAPbI₃의 광 노출 열화가설을 소개한다. Sb₂S₃ 없는 MAPbI₃층은 하루 밤 광 노출로 메틸암모니아와 HI를 잃고 PbI₂만을 남긴다.

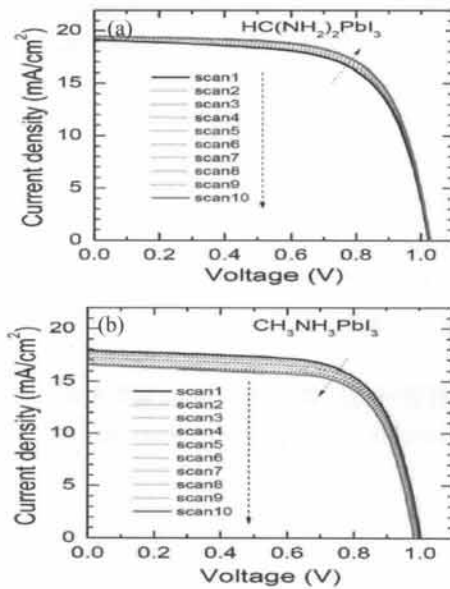


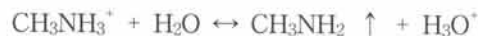
Fig. 12. Light stability(I-V curves) on numbers of scan [13]. (a) HC(NH₂)₂PbI₃ vs (b) MAPbI₃. Meso-microporous TiO₂ film from the paste with EC/TiO₂=0.72 was ~230 nm and compact blocking layer was ca. 40 nm. Devices were stored in air for 8 days before measurements.



Sb₂S₃ 존재 시 MAPbI₃는 광노출에 안정되므로 MAPbI₃의 열화는 TiO₂와 MAPbI₃ 사이에서 발생한다고 볼 수 있다. 열화 구동력은 TiO₂에 의한 아이오딘 음이온으로부터의 전자 추출이다. TiO₂ 표면에서 가능한 반응은 다음과 같을 수 있다.



초기에 TiO₂는 MAPbI₃ 결정 중 I⁻로부터 전자를 추출하여 I₂를 만들고 이는 이 결정을 분해한다.



물이 들어오면 위 식의 평형은 우측방향으로 쉽게 이동될 수 있다. TiO₂에 의해 추출된 전자는 돌아와 HI와 CH₃NH₂를 방출하며 반응식(4)이 일어날 수 있다. Sb₂S₃층은 TiO₂ 표면에서 I⁻/I₂(반응식 2)을 비활성화

시켜 전자는 MAPbI₃의 전도띠로부터 이동하여 이 페로브스카이트층은 안정화 된다. 이 구상의 분해반응은 추정도 포함되어 있지만 제안된 반응은 가장 확률이 많은 착상이라고 할 수 있다. 최근 PCE 16%의 FAPbI₃ 기반의 태양전지가 개발되었다 [14]. 실온 ~120°C 까지 상 전이가 없어 안정되고 광안정성은 그림 12(a)처럼 우수하다. MA와 달리 FA 유기양이온은 전기장에서 안정되어 전류-전압 측정 시 히스테리시스도 없어졌다. (EC: ethylcellulose)

2.3.2 전류-전압 측정시의 히스테리시스 대책 기술 (the hysteresis during J-V measurement)

히스테리시스(hysteresis)는 평면 셀의 전류밀도-전압 측정 시 전압 상승 방향에 따라 즉 순방향 측정시(FS)와 역방향 시(RS) 측정값에 차이가 있는 현상인데, 2014년 초 Snaith 등이 보고하였다 [15].

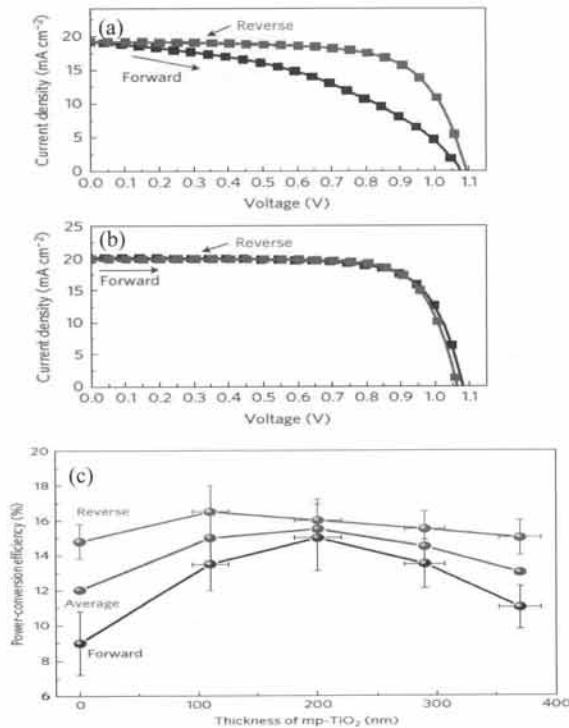


Fig. 13. PV performance as a function of scan direction and mp-TiO₂ layer thickness [8]. (a) J-V curves for a flat cell (FTO/bl-TiO₂/350-nm-thick perovskite layer/PTAA/Au) measured by forward(short circuit→open circuit) and reverse scans under AM1.5 G, (b) J-V curves for a bilayered cell (FTO/bl-TiO₂/200 nm-thick mp-TiO₂ perovskite nanocomposite

layer/perovskite upper layer/PTAA/Au, and (c) relation between the power conversion of perovskite cells vs the thickness of the mp-TiO₂ layer.

Table 1. Photovoltaic performance of perovskite solar cells without mp-TiO₂ or with 200-nm-thick mp-TiO₂. (mp=mesoporous) [8].

Devices	Scan direct -ion	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
W/O mp-TiO ₂ (planar)	FS	19.2	1.07	0.44	9.1
	RS	19.2	1.09	0.69	14.4
200 nm thick, (mp-TiO ₂)	FS	20.1	1.08	0.73	15.8
	RS	19.9	1.06	0.75	15.9

FS 후 RS 즉 전압을 낮춰가며 측정 시 전류밀도가 FS 경우보다 높게 나타난다. 매 측정시마다 측정 간격(시간)을 늦추면 이 현상은 완화되지만 비현실적이다. 과다 측정치는 신뢰성을 저하시키므로, 결정의 상전이라도 고려한 대책이 필요하였다. J. H. Noh 등은 히스테리시스 대책을 보고하였는데 [8]. mp-TiO₂층 두께 약 200 nm에서 이 현상이 최소임을 밝히고 이 기술의 적용으로 PCE 16.9% 기록을 공인 받았다. mp-TiO₂층 없는 평면 셀에서 이 현상이 심했고, 그림 13(b) 및 표 1은 이 대책의 효과를 입증하며 MA⁺ 유기이온의 강유전성(ferroelectricity)과 관련 있는 것 같다 [16]. H. S. Kim 등은 페로브스카이트 전류-전압 특성 측정 시 히스테리시스 발생에 영향을 주는 파라미터를 연구하기 위하여 MAPbI₃의 전류-전압 (I-V) 특성을 바이어스 전압의 단계적 변화에 따라 시간 의존형 전류반응을 관찰하였다 [17]. 그 결과 그림 14 및 15에서 결정크기가 130, 170, 440 nm로 증가할수록 순방향(FS)과 역방향(RS) 커브 사이에 차이가 적어졌다.

또한, 그림 15와 같이 mp-TiO₂층 두께가 110, 220 nm로 증가함에 따라 히스테리시스 현상이 줄지만 mp-TiO₂가 전혀 없는 평면 셀은 히스테리시스 현상이 최대임을 발견하였다. 즉 MAPbI₃의 결정크기 증가와 mp-TiO₂ 막 두께 증가가 히스테리시스 현상을 낮추는 경향을 찾아냈다. 그림 15에서 쌍극자 분극과 관련된 저주파수(0.1~1 Hz)에서의 정전용량이 결정 크기와 mp-TiO₂ 두께 증가 시 감소함이 밝혀졌다. 단 평면 셀의 경우는 정전용량이 이들보다 컸다.

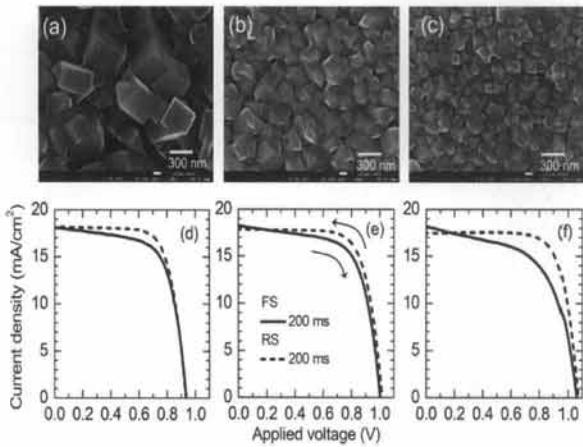


Fig. 14. SEM images of MAPbI₃ perovskite grown in two-step spin coating with different MAI concentration of (a) 41.94, (b) 52.42, and (c) 62.91 mM, leading to average dimension of 440, 170, and 130 nm, respectively. I–V curves measured at FS(solid line) and RS(dashed line) for PSC employing MAPbI₃ with size of (d) 440, (e) 170, and (f) 130 nm [17].

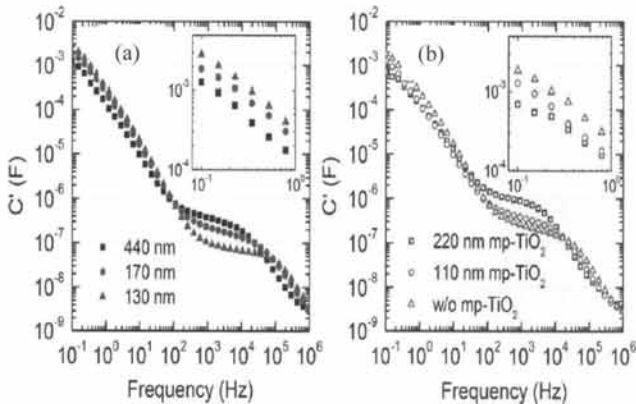


Fig. 15. Bode plots of the capacitance (C' , real part) obtained from impedance spectroscopy measured under 1 sun illumination at the applied voltage of 0.8 V for the devices with (a) different MAPbI₃ crystal size and (b) planar structure (w/o mp-TiO₂) and different mp-TiO₂ thickness. Inset shows the capacitance at low frequency(a, b corrected) [17].

전류-전압 측정 시 히스테리시스 현상(hysteresis phenomenon)은 용매풀림(solvent annealing) 처리로 해결할 수 있음이 보고되었다 [18].

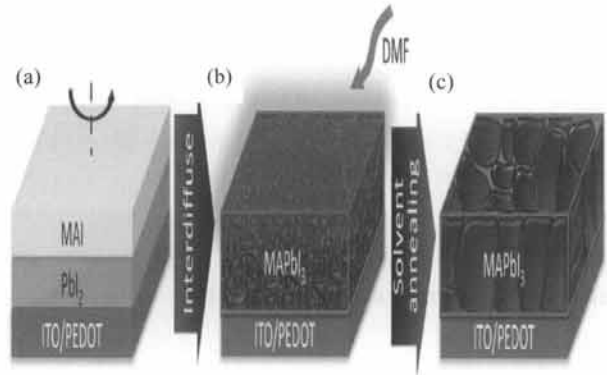


Fig. 16. Schematics of the interdiffusion approach and solvent-annealing-induced grain size increase [18]. The unseen upper structure of the PSC: Al/BCP/C₆₀/PCBM. (BCP:2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), (PCBM:[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester).

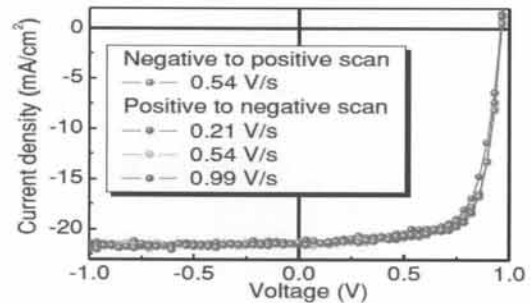


Fig. 17. Photocurrent curves of a best performing device with a different scanning directions [18].

그림 16에서와 같이 페로브스카이트 막은 용매(solvent) DMF와 2-propanol 각각에 다른 농도로 용해된(dissolved) 두 전구체(precursor) PbI₂와 MAI가 순차로 회전 적층된 두 층의 상호확산(interdiffusion)에 의해 만들 수 있다. 두 전구체 사이의 반응이 늦추어져 나날이 크게 성장된다. 용해도 차이로 MAI 스핀 코팅이 PbI₂를 씻어버리지 않는다.

이 셀에서 CH₃NH₃PbI₃ 나날 크기는 막 두께와 비슷한 최대 1 μm까지 증대될 수 있다. DMSO(dimethyl sulfoxide) 용매 사용 시 PCE가 최대 15.6%(대부분

14.5%), 기존 블렌딩법은 최고 12.0%까지였다. 전류 측정 시 스캔 방향과 스캔 속도를 변화시켰는데 광전류 히스테리시스가 보이지 않았다. 측정 효율의 참값 증명을 위해 최대 출력점에서 정상상태 광전류를 측정하였는데 정상상태 전류는 광전류 스캔 측정값과 동일하여 그림 17에서처럼 광전류가 시간에 관해 안정되었다. 큰 난알은 난알 경계 통과 횟수를 줄이므로 전하수송 손실이 줄어든다.

2.3.3 성능 향상을 위한 탠덤 셀 기술(tandem cell for the performance improvement)

PSC(페로브스카이트 태양전지)의 효율이 20%에 가깝고 제조비도 현재 미국 DOE 등에서 화석연료 발전방식의 약 50%로 추정되고 있으나 더 고효율이 필요하다. 2013년 이미 0.53 US\$/Watt를 달성한 CdTe가 2017년엔 0.38~0.41 US\$/Watt 목표를 갖고 있다 [19]. 실리콘 태양전지 셀을 하부 서브-셀(sub-cell)로 갖는 탠덤 셀(tandem cell)은 표 2에서와 같이 PCE가 30% 정도 되어야 경쟁력 있다. 탠덤 셀의 상부 서브-셀에 사용 가능한 띠허격은 Si 태양전지가 흡수 못하는 스펙트럼 흡수를 위해 이보다 띠허격이 높아야 한다. 탠덤 셀은 통상 두 서브-셀이 직렬 연결되므로 이들 중 최저 전류가 탠덤 셀 전류가 된다. V_{oc} 는 재료에 따라 다르나, 페로브스카이트는 MAPbI₃나 MAPbI_{3-x}Cl_x 모두 약 0.48 V의 띠허격 손실($E_g - q \cdot V_{oc}$)은 있다.

Table 2. Estimation of preliminary costs for Si cells and Si-perovskite tandem cells [19].

	Present Si cell	Si-Perovskite tandem cell	
PCE (%)	19.4	25	30
Cost/area (\$/m ²)	153	167	100
Cost/Watt (\$/W)	0.79*	0.67	?

주: *미국 DOE Sun Shot 계획 의거 2017년 추정

J. H. Noh 등은 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃에서 Br 함량분율 x 증가에 따른 띠허격 에너지(E_g)를 그림 18과 같이 밝혀 McGehee 등이 실리콘이나 CIGS의 상부 셀용으로 인용하고 있다 [9,19]. 이 혼합 할라이드 페로브

Table 3. $E_g - q \cdot V_{oc}$ of solar cell absorbers [19].

Absorber	Band gap (eV)	$q \cdot V_{oc}$ (eV)	Energy loss (eV)
GaAs	1.43	1.12	0.31
Silicon	1.12	0.75	0.37
CIGS	~1.15	0.74	0.41
MAPbI ₃	1.55	1.07	0.48
CdTe	1.49	0.90	0.59
a-Si	1.55	0.89	0.66

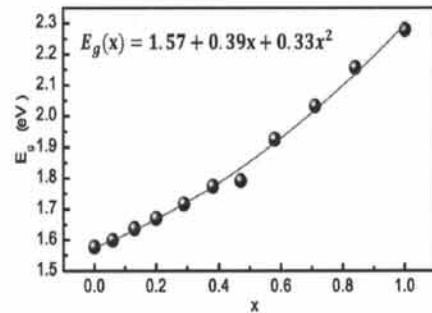


Fig. 18. The band-gaps of MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ as a function of Br composition(x) [9].

스카이트는 x=0부터 x=1까지 띠허격이 1.57 eV로부터 2.23 eV까지 조정 가능하다. x=0.34일 때 1.76 eV가 되어 탠덤 셀의 상부 서브-셀에 이론적으로 알맞다. 실제로는 손실 약 0.5 V가 있어 셀의 V_{oc} 는 1.2~1.3 V 정도가 될 것이다.

혼합 할라이드 페로브스카이트는 앞의 보고 예와 같으나 띠허격 1.94 eV를 탠덤 셀의 상부 서브-셀에 원하는 보고가 있다 [20]. 혼합 할라이드 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃(0≤x≤1) 용액으로부터 스핀 코팅하여 얻은 막은 x 값의 변화에 따라 단조롭게 띠허격이 변화한다. 저자들이 적합한 제조공정 계획에 따라 제조한 혼합 할라이드 페로브스카이트에서 PL(광 발광)의 세기 감쇄 측정은 열풀림 직후 2상(phase)(즉 2 화학종)으로부터 21일 노화 후 단일 상(가장 안정된)을 보였고 13주까지 변화가 없었다(그림 19). 이 요오다이드와 브로마이드의 비율이 60:40인 광학적 띠허격이 1.94 eV였다. Urbach 에너지, 광열편향분광법(PDS), XRD 등이 활용되었다. 띠허격 손실 약 0.5 V는 감안해야 될 것이다. 흡광층의 띠허격 손실($E_g - q \cdot V_{oc}$)이 적고, $q \cdot V_{oc}/E_g$ 비가 높은 고효율 흡광제 기반의 저비용 태양전지는 탠덤 셀에서 요망되고 있었다.

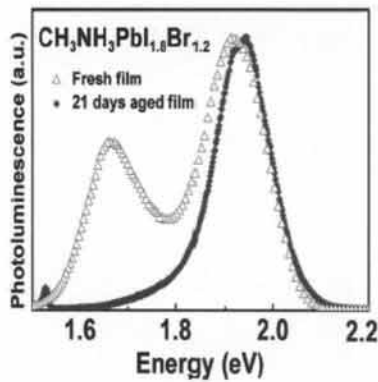


Fig. 19. Change in PDS spectrum for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Br}_{1.2}$ films measured on the same day after annealing and after 21 days $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Br}_{1.2}$ [20].

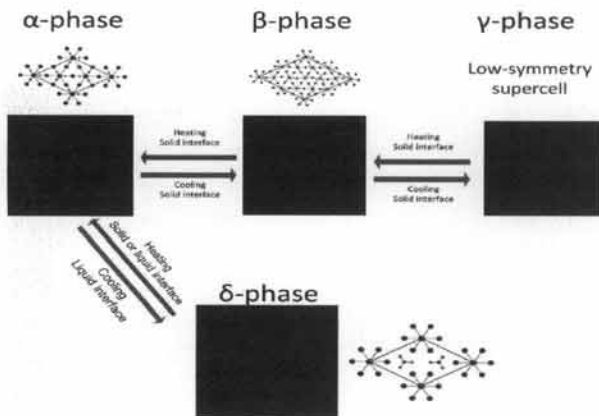


Fig. 20. Scheme of the observed phase transitions in Pb and Sn hybrid perovskites using $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ compound as a representative example [16] (Laue patterns need magnifying).

혼합 할라이드 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 는 흡광 스펙트럼 (absorption spectrum)이 350~580 nm로 좁아도 띠 간격 2.3 eV에서 개방회로전압(V_{oc})을 1.5 V까지 높일 수 있어 탠덤에 추천되었다 [21]. 정공수송물질(HTM), 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl(CBP)에 p형 도핑제(dopant) Li-TFSI를 최적 10% 몰비 도핑 함으로써 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 흡광제는 V_{oc} 1.5 V, PCE 2.7%를 얻었다. $q \cdot V_{oc}/E_g$ 비가 0.7 근처로 높다.

2.3.4 결정 안정성 기술

MAPbI_3 페로브스카이트는 실온에서 뒤틀린 β 상을

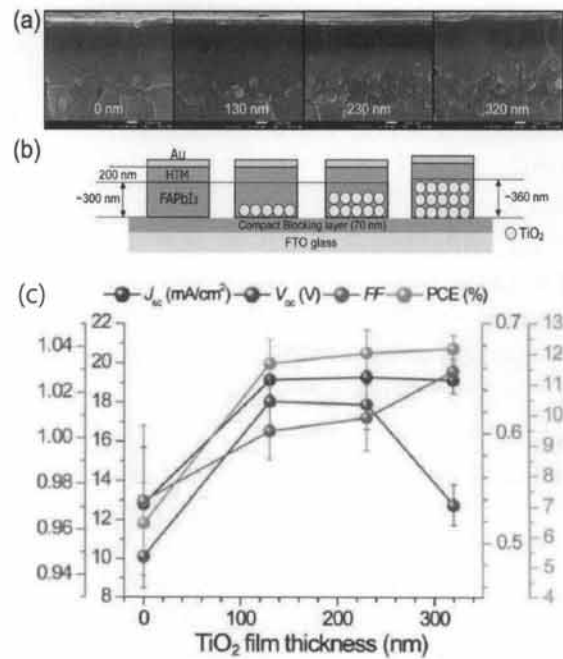


Fig. 21. (a) Cross-sectional SEM images, (b) schematic structures of the FAPbI_3 layers deposited on compact blocking TiO_2 layer 0(=planar cell), 130, 230, 320 nm-thick mp- TiO_2 film thickness, and (c) dependence of J_{sc} , V_{oc} , FF, and PCE on mp- TiO_2 film thickness.

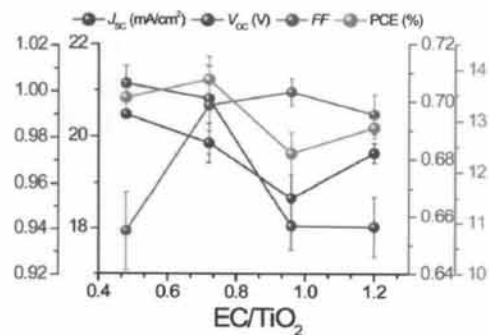


Fig. 22. Effect of ethylcellulose(EC) content in TiO_2 paste on photovoltaic parameters.

취하는데, 온도가 57°C(330 K) 부근의 상전이 온도보다 높아지면 정방정계로부터 격자 파라미터 $a=6.3130(2)$ Å을 갖는 고온상의 space group P4 mm의 입방정계인 α 상이 되며 대칭성이 향상되고 정방정계 c-축을 따라 변위가 일어난다 [16]. 이 상전이(phase transition)는 반도체성 페로브스카이트에서 Pb 및 Sn 금속 양

이온, 메틸암모늄이나 포름아미디늄의 유기 양이온 함유 iodide계에 발생하는 가역적 현상으로 발생 온도가 각각 다르다.

HC(NH₂)₂(=FA)PbI₃에서 α상 냉각 시 두 가능성이 발생한다. 모액 내 액체 계면 존재 시 δ상으로 상전이(360 K 미만에서)가 일어나고, 건조한 결정은 다른 상전이가 연속 발생하여 200 K 미만에서 β상으로, 이어서 130 K 미만에서 γ상으로 변한다. 유기 양이온과 금속 이온의 크기는 페로브스카이트 재료의 광학적 및 전자 특성 변조에 중요한 파라미터이다. 이 결정의 구조적 안정성은 허용인자(t)로 판정하는데 A-X 거리 대 B-X 거리의 비로 정의된다.

신뢰도 향상을 위해 8면체 인자가(μ=B 이온반경/X 이온반경)추가되어 안정성 조건이 있다. t가 0.89~1.0 내에 있으면 보통 입방정 구조이다. t가 적을수록 대칭성이 적은 정방정 등이 되며 온도가 높아지면 상전이가 일어나 통상 입방정이 된다. 통상의 메틸암모늄(MA)의 양이온을 셀 작동 온도 범위인 실온 ~120°C에서 상전이를 갖지 않는 삼방정(흑색)이나 육방정의 Formamidinium(FA)으로 바꾸어 안정된 구조의 페로브스카이트로 높은 효율과 광안정성을 J. W. Lee 등이 달성하였다 [14]. FAPbI₃의 띠허격은 MAPbI₃(1.52 eV)보다 작은 1.45 eV이므로 흡광 개시파장이 800에서 840 nm로 확대되어 광전류가 증가되고 J-V 측정 시 히스테리시스는 FA 양이온이 전기장에서 거의 안정화 되어 안 보였다. 이들은 전구체 HC(NH₂)₂I(=FAI) 순도를 높이는 자가 제조법을 고안했다. 장파장에서 흡광을 높이도록 MAPbI₃ 극박막을 FAPbI₃ 위에 증착하고, TiO₂에 ethyl cellulose(EC) 도입으로 계면을 거칠게 하여 표면 덮임률을 향상하는 등으로 재현성 높은 PCE 16%(평균 15.56%)를 얻었다. 그림 21 및 22는 메조 다공성 TiO₂ 두께 및 EC/TiO₂ 비율이 특성에 미치는 영향을 보여준다.

2.3.5 납 독성 없는 유기금속 할라이드 페로브스카이트 태양전지(Pb free organic-inorganic halide PSC)

MAPbI₃ 기반 태양전지는 물 등의 극성용매와 접촉 시 MAI를 잃고 발암물질 PbI₂를 남긴다. 이는 중간 정도의 수용성이 되므로 각국에서 사용이 금지되어, 대책이 연구되고 있다. 납 대신 Sn 사용이 첫 번째 대책인데 Sn은 산소에 취약하며 Pb 없는 태양전지는 산소나 수분에 대한 저항이 약화되고 물성이 떨어진다.

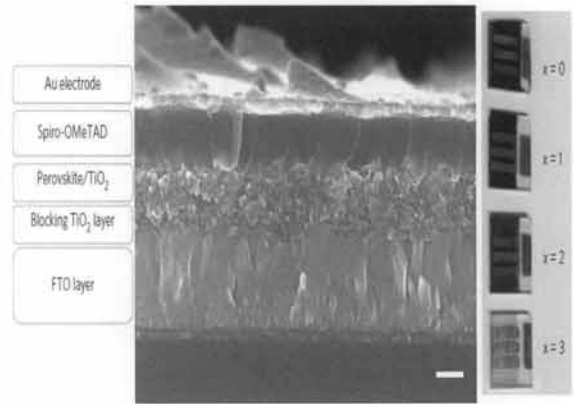


Fig. 23. Cross-sectional view of a complete PV device with MASnI_{3-x}Br_x perovskite. (scale bar 200 nm), Individual layers are indicated on the left. Real device images on the right indicating colors of PV devices made with MASnI_{3-x}Br_x as a function of I/Br ratio [22].

Table 4. Cell parameters of MASnI_{3-x}Br_x [22] (x=0,1,2,3).

Perovskites	Eg (eV)	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (V)	PCE (%)
CH ₃ NH ₃ SnI ₃	1.3	16.30	0.68	5.23
CH ₃ NH ₃ SnI ₂ Br	1.56	14.38	0.77	5.48
CH ₃ NH ₃ SnIBr ₂	1.75	12.30	0.82	5.73
CH ₃ NH ₃ SnBr ₃	2.15	8.26	0.88	4.27

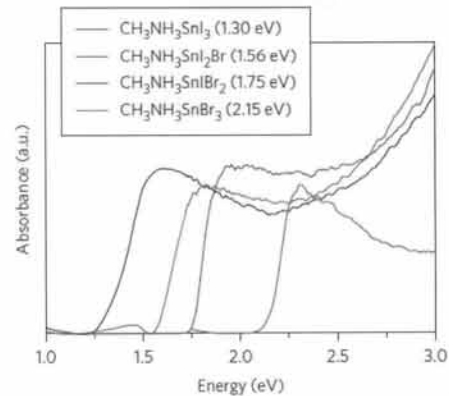


Fig. 24. Absorption spectra of the MASnI_{3-x}Br_x (x=0,1,2,3) [22].

MASnI₃ 기반의 납 없는 용액가공의 고상 태양전지를 F. Hao 등이 일차 보고하였다 [22]. 띠허격 1.3 eV의 MASnI₃는 태양전지에서 950 nm의 광흡수 개

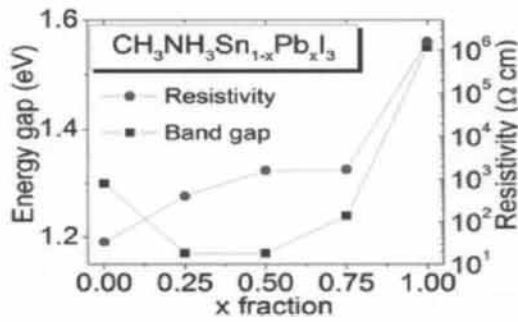


Fig. 25. Dependence of resistivity and optical bandgap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ on x fraction [24].

시점(absorption onset)을 가진다. 이 연구는 x에 따른 흡광도(absorbance) 등을 보이는데, x=2때 최고 PCE가 5.73%이다. Sn^{4+} 에 의한 고전도도(자기 도핑=self doping)의 유지를 위해 과잉 산화 예방이 필요하고, 산화 대비로 질소 봉입 글러브 박스 내에서 작업된다. 캡슐화 된 후 특성 평가되는데 완전 Pb free가 가능하다고 한다.

앞 연구와는 독립적으로 띠 간격 1.23 eV의 MASnI_3 기반의 완전 Pb free를 향한 연구에서 Oxford 대학 팀이 PCE 6.4%를 보고하였다 [23]. 현재 확산 길이(diffusion length)는 30 nm로 너무 짧지만 p형 자기 도핑 역할의 Sn^{4+} 문제가 해결되어 재료가 안정되면 1 μm 이상이 가능하여 Pb계보다 높은 PCE가 가능하다고 한다. 독성(toxicity)을 고려하여 납의 함량을 줄이면서 흡광영역을 넓히기 위해 Sn과 Pb 합금 기반의 페로브스카이트 태양전지를 연구한 보고가 있다 [24]. 신기하게도 이 셀의 E_g 는 양단인 1.55 eV(Pb 화합물)와 1.35 eV(Sn 화합물) 사이의 선형법칙을 따르지 않고 Sn 함량의 함수이다. 흡광영역은 Pb 분율이 0.5일 때인 $\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ 가 가장 좁은 띠 간격(1.15 eV)을 가져 파장(~1,050 nm)까지 넓혔다. 이 때 최고 단락전류밀도 J_{sc} 는 ~20 mA cm^{-2} 였으나, V_{oc} 는 아직 낮다.

2.3.6 양산 기술: 저온 가공 및 균일 품질 (Mass fabrication technologies for low temperature processing and uniform quality)

정공차단용 박막 TiO_2 조밀층(compact layer)의 저온가공 기술이 필요하다. 이는 결정도 향상을 위해

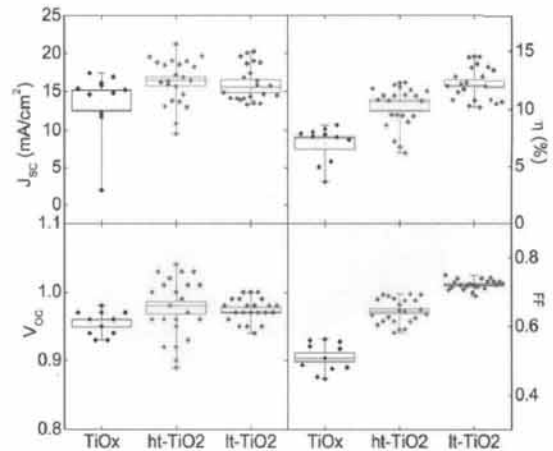


Fig. 26. PV parameters extracted from current-voltage measurements of a series of solar cells with different compact layers [25].

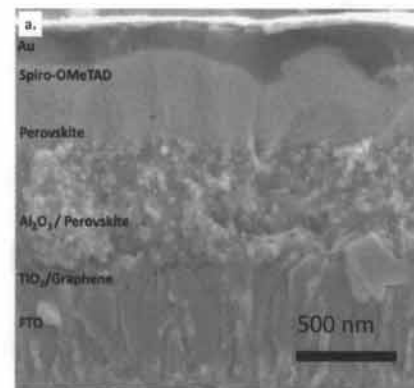


Fig. 27. Cross-sectional SEM micrographs showing a general schematic of the solar cell architecture [25].

500 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서 소성가공(sintering)되므로 roll to roll 가공용 PET(polyethylene terephthalate) 등 열에 민감한 플라스틱 포일(plastic foil) 기반이 사용될 수 없기 때문이다. 골격층의 다공성 TiO_2 층은 MSSC나 평면 셀에서 절연용 알루미늄 층으로 대체가 가능해졌다. TiO_2 조밀층을 위한 저온 가공기술이 최근 보고되었다 [25]. 알코올 용매 내 분산된 고결정성 미세 나노입자(직경 5 nm 미만) 층을 150 $^{\circ}\text{C}$ 미만 온도에서 제조할 수 있었는데, 알코올 용매에 titanium diisopropoxide bis(acetyl acetonate) (TiAcAc)를 첨가한 것이다. 이 방법은 종전 고온 제법의 TiO_2 보다 전도도를 100배 높여 전체가 저온 가공된 MSSC의

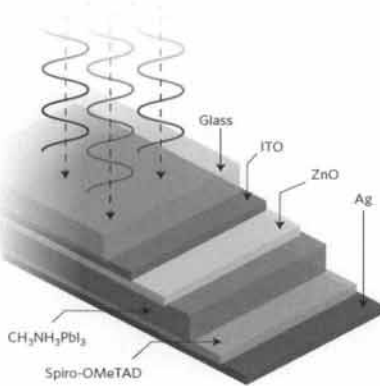


Fig. 28. Device architecture of the ITO/ZnO/ MAPbI₃/spiro-OMeTAD/Ag cells tested [27].

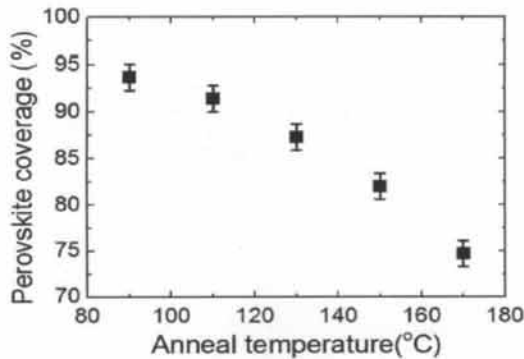


Fig. 29. Perovskite surface coverage as a function of anneal temperature [28].

최고 PCE는 15.9(평균 14.7)%가 되었다. 최적화된 저온가공 티타니아($lt\text{-TiO}_2$) 사용 셀은 기존 고온가공 티타니아($ht\text{-TiO}_2$) 셀보다 성능이 우수하였다 (그림 26).

정공차단용 티타니아 조밀층은 고전도성 그래핀 나노박편/아나타제 티타니아 나노입자 간 나노복합체 (150°C 미만 저온 가공된)에 의해 대체될 수 있다 [26]. 이 위에 알루미늄 층/ MAPbI_{3-x}Cl_x가 증착된다 (그림 27). 낮은 직렬저항 덕에 PCE 15.6%가 달성되고 나노복합체는 물투를 공정에 적합하여 다중접합 구조의 양산 요구에 부응된다.

용액가공 평면 셀의 정공차단층을 그림 28에서처럼 소성이 불필요한 ZnO 나노입자의 초박막으로 대체하여 경직기판 위 PCE 15.7%, 유연성 PET 기판 위 10.2%가 달성되었다 [27]. ZnO 결정성 나노입자는 메탄을 내 초산아연의 가수분해로 얻으며 바인더가 없

다. MAPbI₃는 통상의 2단계로 실온에서 증착된다. ZnO 이온 TiO₂ 대체 연구의 대표이다.

용액가공 평면 셀의 성능 향상 보고가 다수 있으나 대표적 예를 설명한다 [28]. 평면 셀은 메조다공성 골격층이 필요 없어 경제적 박막 설계인데 용액가공법에서 아직 PCE가 낮다. 균일한 두께의 모폴로지 향상을 위해, 페로브스카이트 하부층인 TiO₂ 조밀층 위의 표면 덮임을 제고가 필요하다. 증착공정의 최적화가 핵심인데, 얇은 TiO₂ 조밀층이 유리하고, 열풀림 처리 시 그림 29처럼 저온(90°C 최적)에서 적합하고 초기의 페로브스카이트가 두꺼울수록 표면 덮임률이 높아 PCE 11.4%가 보고되었다.

2.3.7 양산 품질의 균일성

PSC는 PCE가 최고 15%로 높아도 평균치는 12%로 낮고 편차가 컸다. 최근 PCE 최고가 17%이고, 평균이 16%를 넘는 매우 균일한 품질의 제법이 보고되었다 [29]. 2단계 스핀 코팅을 통해 제어된 크기의 MAPbI₃ 결정성장법이다. 그림 30에서처럼 먼저 DMF 용매 내 PbI₂ 용액이 스핀 코팅된 후 2-propanol 용매 내 MAI 용액이 스핀 코팅된다. MAPbI₃ 결정은 MAI의 낮은 농도(0.038~0.05 M)에서 최고로 성장하고(표준편차 0.34~0.44), 결정 크기가 클수록 PCE가 크게 향상되었다. 급후 양산 시 균일하고 재현성 있는 품질이 기대된다. MAI 농도제어, 스핀 코팅 전 PbI₂의 MAI 노출 시간, 페로브스카이트 위 상부층의 결정크기 최적화가 중요하다. 그림 32 및 33은 MAI 농도의 영향을 보여준다.

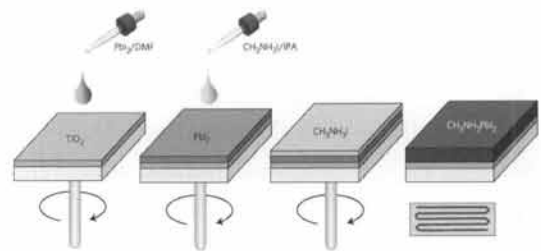


Fig. 30. Two-step spin-coating procedure for MAPbI₃ cuboids. A 1M PbI₂ solution is spin-coated onto the mp-TiO₂ film. The PbI₂-coated film is dried at 40°C for 3 min and 100°C for 5 min. A MAI solution is then loaded onto this for 20 s and spun. Finally, the film is heated at 100°C for 5 min. Concentrations of the MAI solution in 2-propanol are 0.038 M~0.063 M [29].

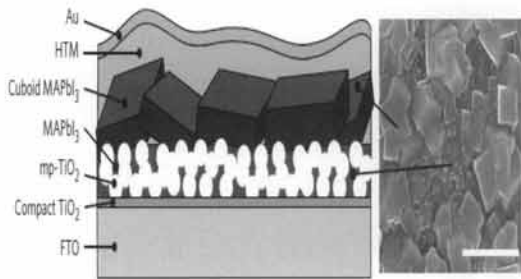


Fig. 31. Schematic of the perovskite solar cell configuration based on surface and cross-sectional SEM images, where large cuboid MAPbI₃ was formed on top of the mp-TiO₂ layer. Scale bar 1 μm [29].

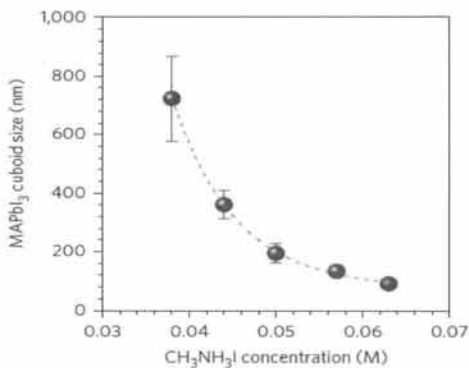


Fig. 32. Plot of average MAPbI₃ cuboid size versus MAI concentration [29].

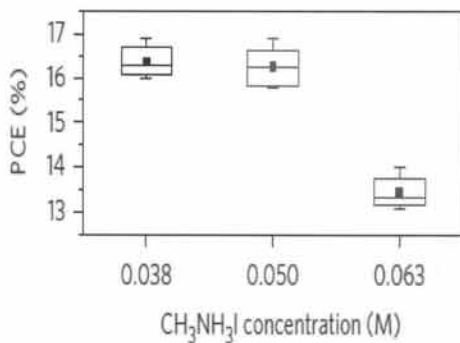


Fig. 33. Effects of MAI concentration on PCE [29].

85°C/85% RH(상대습도) 하의 damp heat test(IEC 61646)는 표준 일광 조도 1,000 h 후 10% 보다 적은 효율 열화를 요구하여 습기에 취약한 PSC의 생산규모 확대 시 철저한 밀봉기술을 필요로 한다. 습기에

민감한 CIGS 캡슐의 경우 최근 상하의 유리 시트와 이들 사이의 셀을 둘러싸는 유기 밀봉제에 프레임이 필요 없는 경제적이면서 우수한 물성의 PVB (polyvinyl butyral, Kuraray사) 및 이오노머(DuPont사) 등이 선보이고 있다 [30]. 특히 후자는 자외선에도 효과가 큰 것으로 알려지고 있지만 유기체는 캡슐 좌우 양단을 통한 습기와 산소 침투에 약한 우려가 있다. 이들 재료는 아직 PSC에 적용 예가 안 보인다. 20년 이상 수명 목적의 글라스 프리트(glass frit) 밀봉 사용 유리 기반의 상업용 대면적 모듈 캡슐과 제자리(in situ) 페로브스카이트 증착기술을 2013년 Fraunhofer ISE의 A. Hinsh가 보고하였다 [31]. 동년 대면적 DSSC에 먼저 시연된 이 기술은 MAPbI₃ PSC의 7.5 cm × 10 cm 모듈에도 시험되었다. 공정은 조밀층/다공층의 두 TiO₂층, 글라스 프리트 밀봉제, 배선재를 순차로 두 유리기판 사이에 스크린 인쇄 후 최고 약 650°C에서 소성/위치 고정/용융 밀봉한다. 이후 공급구 이용 순차적 주입에 의한 활성층/전극층의 제자리 증착 및 건조 기술이다. 두 전극 간 간격이 DSSC에서보다 매우 얇은 2 μm까지 감소될 수 있었다. 이 기술은 성능의 안정성뿐만 아니라 셀 제조와의 통합 경제성도 기대되는 관심 기술이다.

3. 결과 및 고찰

PSC(페로브스카이트 태양전지)는 페로브스카이트 재료가 작동 온도 중 상전이가 있고 쌍극자 능력이 있어 자기 분극화 영역도 발생하는 등 재료과학의 완전한 이해를 위한 기초 연구가 진행 중이다. 그러나 현재 공인 PCE가 17.9%이고, 수년 내 실리콘 태양전지 대체가 기대되어 상용화도 점검할 시기이다. 상용화에 가장 시급한 안전성의 현황을 먼저 조사하였다. 수분에 대한 CH₃NH₃(=MA)Pb(I_{1-x}Br_x)₃의 혼합 할라이드 기술과 고내후성 고분자 기질 내 탄소나노튜브 복합체 정공수송층(HTL) 기술과 같은 훌륭한 기술이 보고되었다. 그러나 IEC 61646의 damp heat test (85°C/85% RH 1,000 h 후 효율 열화 10% 이하) 만족 예는 PSC에서 아직 보이지 않고, 모서리 밀봉법의 신중한 대책이 필요하다. 자외선 노출에서 알루미늄나 골격층의 PSC는 안전해 보이나, 메조다공성 TiO₂ 골격층은 UV 필터 달린 캡슐을 사용해도 열화가 우려된다. TiO₂ 차단막, FAPbI₃ 등의 대책이 보고되었는데 캡슐을 포함한 경제적 방안이 요구된다. 현재 표준품

처럼 된 MAPbI₃의 우려인 상전이 등 결정의 안정성에 대해 이진욱 등의 FAPbI₃에 의한 작동온도 중 상전이가 없는 고효율 기술이 최근 보고되었다.

Pb 독성에는 어렵지만 Sn으로 대체 연구가 진행되고 있다. Pb는 유럽의 위험물 조건부 면제 대상인 Cd보다 10배 유리한 면제 조건에 있다. 태양 내 허용기준에선 훨씬 더 유리할 것이다. 평면 셀에서 전류-전압 측정 시의 히스테리시스 현상 대책에는 결정 크기 증대, 용매 풀림, FAPbI₃, 그리고 박막 TiO₂ 골격층 사용이 보고/입증되었다. 고온 소성을 요하는 TiO₂ 조밀층(정공차단층)에 대한 여러 저온가공 기술이, 양산 품질 균일성에는 결정 크기 증대기술이 보고되었다. 탠덤 셀 설계에 관한 기초 기술은 이미 확보되었다.

4. 결론

상용화에서 현실적으로 IEC의 85°C/85 RH 1,000 h damp heat test 만족 모듈이 최대 도전이다. 이에 수분과 산소 침투를 완벽하게 차단하는 캡슐기술이 핵심인데 한국이 세계적으로 앞서 있는 IT 산업의 납을 포함하지 않는 친환경 극 저용점 기밀/내습성 접착용 유리 프리트 기술이 이용될 수 있을 것이다. 태양전지 소자(셀)를 만들어 모듈/어레이로 조립해야 장기 안전성의 통계적 실용평가가 가능하다. 에너지 자립이란 국가적 명제 해결을 위해 미래창조과학부의 중점지원 대상 범위를 현재 태양전지 소재로부터 소자/시스템으로 조속히 확대할 필요가 있다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 ReSEAT 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] H. S. Kim, S. H. Im, and N. G. Park, *J. Phys. Chem. C*, 118, 5615 (2014).
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050 (2009).
- [3] H. S. Kim and N. G. Park, *Sci. Rep.*, 2, 591 (2012).
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, 338, 643 (2012).
- [5] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, 499, 316 (2013).
- [6] N. J. Jeon, J. M. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 19087 (2013).
- [7] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature*, 501, 395 (2013).
- [8] N. J. Jeon, J. H. Noh, and S. I. Seok, *Nat. Mater.*, DOI: 10.1038/NMAT 4014, (2014).
- [9] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.*, 13, 1764 (2013).
- [10] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, 14, 5561 (2014).
- [11] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, 4, Article No. 2885 (2013).
- [12] S. Ito, S. Tanaka, and H. Nishino, *J. Phys. Chem. C*, 118, 16995 (2014).
- [13] J. W. Lee, D. J. Seol, and N. G. Park, *Adv. Mater. Supporting Information*, 26, 4991 (2014).
- [14] J. W. Lee, D. J. Seol, and N. G. Park, *Adv. Mater.*, 26, 4991 (2014).
- [15] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. Tse-Wei Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 1511 (2014).
- [16] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 52, 9019 (2013).
- [17] H. S. Kim and N. G. Park, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2927 (2014).
- [18] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, *Adv. Mater.*, 26, 6503 (2014).
- [19] M. McGehee, *2014 Energy Seminar* (2014).
- [20] A. Sadhanala, F. Deschler, T. H. Thomas, S. E. Dutton, K. C. Goedel, F. C. Hanusch, M. L. Lai, U. Steiner, T. Bein, P. Docampo, D. Cahen, and R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2501 (2014).
- [21] E. Edri, S. Kirmayer, M. Kulbak, G. Hodes, and D. Cahen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 429 (2014).
- [22] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R.P.H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics*, 8, 489 (2014).
- [23] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A. A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, 7, 3061 (2014).

- [24] F. Hao, C. C. Stoumpos, R.P.H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8094 (2014).
- [25] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1142 (2014).
- [26] J.T.W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, *Nano Lett.*, **14**, 724 (2014).
- [27] D. Liu and T. L. Kelly, *Nat. Photonics*, **8**, 133 (2014).
- [28] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, and H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 151 (2014).
- [29] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N. G. Park, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 927 (2014).
- [30] *News Releases 2013*, <http://www.kuraray.co.jp/en/release/2013/131002.html>.
- [31] A. Hinsch, S. Mastroianni, H. Brandt, F. Heinz, M. C. Schubert, and W. Veurman, *29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition* (Amsterdam, The Netherlands, 2014). p. 1-5.