



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

碩 士 學 位 論 文

광흡수층 제작 공정 변화에 따른  
페로브스카이트 태양전지 특성에 관한 연구

A Study on Perovskite Solar Cell Characteristics  
depending on the Change of Light Absorber Layer  
Fabrication Process

高麗大學校 大學院

微細素子工學協同

張 智 勳

2016年 1月

文 炳 武 教授指導  
碩 士 學 位 論 文

광흡수층 제작 공정 변화에 따른  
페로브스카이트 태양전지 특성에 관한 연구

A Study on Perovskite Solar Cell Characteristics  
depending on the Change of Light Absorber Layer  
Fabrication Process

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2016年 1月

高麗大學校 大學院

微細素子工學協同

張 智 勳



張 智 勳 工學 碩士學位 論文 審査를  
完了함.

2015年 12月

委 員 長      文 炳 武      印

委      員      成 萬 永      印

委      員      金 相 植      印



# **A Study on Perovskite Solar Cell Characteristics depending on the Change of Light Absorber Layer Fabrication Process**

**Ji-Hun Jang**

**Dept. of Micro Device Engineering**

**The Graduate School**

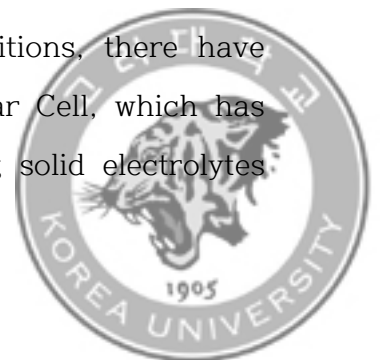
**Korea University**

**Supervised by Professor,**

**Byung-Moo Moon, Ph. D.**

## **Abstract**

Perovskite Solar Cell was first developed in 2009. In the early days, it had a photovoltaic efficiency of nearly 3% to 4%. But with the establishment of perovskite thin film formation conditions, there have been a lot of studies for 2 years and Perovskite Solar Cell, which has long-term stability and an efficiency of 10% by using solid electrolytes.



instead of liquid electrolytes, was developed in 2012. Due to the rapid development for the past 2 years, currently, Perovskite Solar Cell with a high efficiency of 19% to 20% is being developed. This is surpassing the efficiency of existing organic and dye-sensitized solar cells within a short period of time.

Perovskite has a crystal structure with a chemical formula,  $ABX_3$  and there are hundreds of different kinds depending on the atoms or function groups in A and B and X. Besides, this has various electrical properties of semiconductor, nonconductor and superconductor. Many research institutes are developing new organic and inorganic composite photosensitizers with a perovskite structure and conducting active studies on perovskite solar cells using solid-state hole transport materials.

In this study, the two-step perovskite manufacturing processes were simplified into an one-step process and perovskite solar cells were manufactured. When changing the concentration (40wt%, 45wt%, and 50wt%) of MAI(Methylammonium iodide) and  $PbI_2$ (Lead(II) Iodide) in DMF(Dimethylformamide) used in one-step solution production of perovskite and used as a solvent. it showed the highest efficiency of 8.28% at a concentration of 45wt%. After that, process variation was attempted through  $N_2$  Gas injection and when nitrogen pressure was 500Kpa, it showed the highest efficiency of 8.48%.

Process variation accelerated thin film dying and reduced the time of thin film formation. Also, pin-holes decreased due to the fabrication of even and dense films. As a result, the form of crystal became small and the efficiency improved.

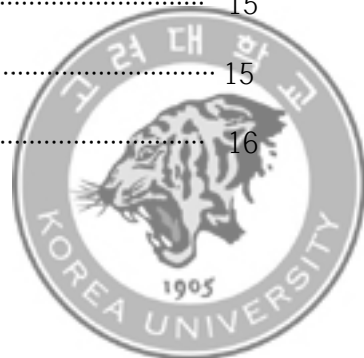


Although the perovskite solar cells of one-step process have lower performance than those of two-step process, it is considered that a continued research will help in simplifying the processes and developing high-efficiency perovskite solar cells.



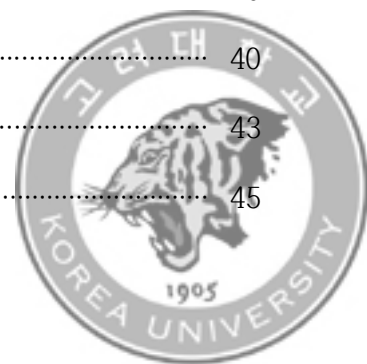
# 목 차

Abstract .....	i
목차 .....	iv
기호 및 약호 목록 .....	vii
그림 목차 .....	ix
표 목차 .....	x
 1. 제 1장 서 론 .....	 1
 2. 제 2장 이론적 배경 .....	 4
2.1. 페로브스카이트 태양전지 기술의 개요 .....	4
2.1.1. 페로브스카이트의 발견 .....	4
2.1.2. 페로브스카이트 태양전지의 연구동향 .....	7
2.1.3. 페로브스카이트 태양전지의 발전 .....	8
2.2. 페로브스카이트 태양전지의 구조 .....	11
2.2.1. 투명 전도성 유리기판(TCO) .....	13
2.2.2. 차단층(Blocking Layer) .....	13
2.2.3. 광전극(Light Electrode) .....	14
2.2.4. 광흡수체(Light absorber) .....	15
2.2.5. HTM(Hole Transport Materials) .....	15
2.2.6. 후면전극(Back Contact) .....	16





2.3. 페로브스카이트 태양전지의 동작 원리 .....	17
2.4. 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가 .....	19
2.4.1. 개방전압(Open circuit voltage) .....	19
2.4.2. 단락전류(Short circuit current) .....	20
2.4.3. 충전률(Fill Factor) .....	20
2.4.4. 광전변환효율(Conversion Efficiency) .....	21
2.4.5. 광전류 히스테리시스(Photocurrent Hysteresis) .....	23
2.5. 태양전지의 출력 특성 변수 .....	26
3. 제 3장 실험목적 및 방법 .....	29
3.1. 실험목적 .....	29
3.2. 페로브스카이트 태양전지 제작 .....	30
3.3. 페로브스카이트 태양전지 광흡수층의 제작 .....	34
3.3.1. 광흡수층 제작 공정 .....	34
3.3.2. 광흡수층(MAPbI <sub>3</sub> ) 농도변화 .....	36
3.3.3. N <sub>2</sub> Gas 주입 공정 .....	36
4. 제 4장 결과 및 고찰 .....	38
4.1. 페로브스카이트 태양전지의 두께 측정 .....	38
4.2. 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가 .....	40
4.2.1. 광흡수층(MAPbI <sub>3</sub> ) 농도변화 특성 평가 .....	40
4.2.2. N <sub>2</sub> Gas 주입공정 변화에 따른 특성 평가 .....	43
4.2.3. 공정 변화를 적용한 태양전지 제작 .....	45



5. 제 5장 결 론 .....	48
6. 참고문헌 .....	50



## 기호 및 약호 목록

PSC	Perovskite Solar Cell
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
EIS	Electrochemical Impedance Spectrascopy
FF	Fill Factor
TCO	Transparent Conductive Oxide
FTO	Fluorine-doped Thin Oxide
XRD	X-ray Diffraction
$V_{oc}$	Open circuit voltage
$I_{sc}$	Short circuit current
$\eta$	Photovoltaic Efficiency
$\theta$	Diffraction angle
IPCE	Incident photon-to-electron conversion efficiency
DI	De-ionized
GBL	$\gamma$ -Butyrolactone
FK102	Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) )tris(hexafluorophosphate)



HTM	Hole-transporting material
LiTFSI	Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt
Spiro-MeOTAD or spiro	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
GA	N <sub>2</sub> Gas Assist
MAI	Methylammonium iodide
PbI <sub>2</sub>	Lead( II ) Iodide
TBP	4-tert-Butylpyridine
DMF	N,N-Dimethylformamide



# 그림 목차

그림 2-1. Methylammonium-lead-iodide를 이용한 페로브스카이트 결정구조 .....	6
그림 2-2. 세계 태양전지 연구 기관 NREL의 태양전지 공인 효율 인증 현황 (National Renewable Energy Labortary) .....	10
그림 2-3. 염료감응 태양전지의 구조 및 작동원리 .....	12
그림 2-4. 페로브스카이트 태양전지의 기본구조 및 작동원리 .....	12
그림 2-5. 페로브스카이트 태양전지 구조 및 동작원리 .....	17
그림 2-6. 페로브스카이트 태양전지 동작 메카니즘 .....	18
그림 2-7. 페로브스카이트 태양전지 밴드갭 에너지 .....	18
그림 2-8. 태양전지 특성을 평가하는 전류-전압(I-V) 곡선 .....	22
그림 2-9. 스캔 방향에 따른 전류-전압(I-V) 곡선의 Hysteresis .....	26
그림 2-10. $\text{TiO}_2$ 층 두께에 따른 스캔 방향에 따른 효율차이 .....	26
그림 2-11. 태양전지 입사각에 따른 Air Mass(대기 질량 정수) .....	29
그림 2-12. 빛의 파장에 따른 태양전지 스펙트럼 .....	29
그림 3-1. 페로브스카이트 태양전지 기본 제작 공정 .....	35
그림 3-2. 페로브스카이트 태양전지 제작 2단계 공정도 .....	37
그림 3-3. 페로브스카이트 태양전지 제작 1단계 공정도 .....	37
그림 4-1. SEM을 이용한 페로브스카이트 태양전지 두께 측정 .....	40
그림 4-2. 제작된 페로브스카이트 태양전지 .....	41
그림 4-3. $\text{MAPbI}_3$ 농도 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선 .....	43
그림 4-4. $\text{MAPbI}_3$ 농도 변화에 따른 SEM 이미지 .....	44
그림 4-5. 박막 공정시 $\text{N}_2$ 가스 주입 압력 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선 .....	46
그림 4-6. 박막 공정시 $\text{N}_2$ 가스 주입 압력 변화에 따른 SEM 이미지 .....	46
그림 4-7. $\text{MAPbI}_3$ 박막 제조시 공정 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선 ·	48
그림 4-8. $\text{MAPbI}_3$ 박막 제조시 공정 변화에 따른 IPCE 특성곡선 .....	48
그림 4-9. $\text{MAPbI}_3$ 박막 제조시 공정 변화에 따른 XRD 비교 .....	49
그림 4-10. $\text{MAPbI}_3$ 박막 제조시 공정 변화에 따른 SEM 이미지 .....	49



## 표 목차

표 1-1. 세대별 태양전지 기술의 발전 현황 요약(효율 : NREL 공인) .....	3
표 2-1. 태양전지 종류별 구성 재료에 따른 에너지 밴드갭 .....	9
표 2-2. 페로브스카이트 태양전지의 반도체 산화물 형성에 따른 특성변화 ....	23
표 3-1. 페로브스카이트 태양전지의 구성 물질 .....	33
표 4-1. MAPbI <sub>3</sub> 농도 변화에 따른 태양전지 특성비교 .....	42
표 4-2. 박막 공정시 N <sub>2</sub> 가스 주입 압력 변화에 따른 태양전지 특성비교 .....	44
표 4-3. MAPbI <sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 태양전지 특성비교 .....	46



## 제 1장 서 론

우리들이 살아가는 생활 속에서 필수적인 요소인 에너지에 대한 관심은 점차적으로 증가하고 있으며, 현재 우리나라를 비롯한 천연가스나 석유, 석탄 등의 천연 자원의 매장량이 없는 에너지 수입국가에서는 수입에 대한 비용과 에너지 발전 비용을 소비하는 문제 등이 남아있다. 현재 전 세계 국가들에 의하여 화석연료의 고갈과 환경오염으로 인하여 기후변화에 따른 문제점이 지난 10여 년간 인식되어져 왔으며, 지속적인 에너지 지원의 사용으로 인한 에너지 원재료 가격은 급상승 하고 있는 실정이다.

화석연료를 대신할 기존의 전략적 에너지기술인 원자력 발전 역시 방사능 유출의 위험성과 막대한 철거비용으로 인하여 미래 에너지원으로 사용하기에는 한계가 있다. 다수의 국가들은 이러한 문제점에 대한 대안으로 신재생에너지의 보급을 확대하고 있으며, 자체적인 보급에 대한 목표를 세우고 있다. 이에 따른 목표달성을 위해 각국 정부 정책적인 지원을 기반으로 태양광 발전은 비약적인 성장을 이루었으며, 차세대 태양전지에 대한 연구개발 및 상용화에 관심을 보이고 있다. <sup>[1]</sup>

현재 세계적인 관심과 연구개발로 풍력, 지열, 수열, 해양에너지, 바이오에너지, 폐기물에너지, 수소에너지, 연료전지 등과 함께 태양에너지원을 이용한 신재생에너지에 대한 보급이 늘어나고 있는 상태이다. 인류가 태양에너지에 관심을 갖기 시작하면서 태양전지의 생산이 본격화 된지 반세기가 넘어가는 시대가 되었다.

현재 태양에너지에서 태양광을 이용하여 빛에너지를 전기로 변환시키는 방식이 가장 많이 사용되고 있으며, 태양전지는 핵심 소재에 따라 실리콘과 같은 무기 반도체 소재로 이루어진 n-p 다이오드형 무기(Inorganic) 태양전지와 가공성이 뛰어나고 재료 코스트가 저렴한 유기재료를 사용하는 유기(Organic) 태양전지, 무기물과 유기물의 장점을 이용한 유-무기 하이브리드 (Organic - Inorganic



Hybrid) 태양전지로 분류를 하고 있다.

그러나 현재 태양전지 시장에서 약 90% 이상 사용되는 결정질 실리콘 태양전지와 화합물 반도체 태양전지는 높은 효율과 내구성을 갖지만 극도로 정제된 원료만 사용하며, 다량의 에너지와 고도의 기술이 필요하고 가격이 고가이고, 깨지기 쉬운 문제점이 있다. 유기 태양전지는 가격은 저렴하지만 내구성이 낮은 단점을 가지고 있다.

3세대 태양전지인 염료감응 태양전지는 기존의 유기, 박막 및 양자점 태양전지와 달리 n-i-p 구조를 가지며, 감응제인 염료에서 생성된 전자-홀쌍이 순간적으로 전자는 전자전달체로 홀은 홀전도체로 전달되는 원리로 작동하는 태양전지이며, 상대적으로 낮은 순도의 소재를 사용하여 고효율을 달성할 수 있는 원리를 갖고 있다.<sup>[21]</sup> 간단한 제조 공정과 투명성을 갖고 여러 디자인을 가미한 태양전지로 양면이 투명한 샌드위치 구조와 깨끗한 느낌의 색순도를 자지고 있어서 건물 일체형 BIPV System(Building Integrated Photovoltaic System)의 창호시스템에 적용이 가능한 장점을 가져 주목 받았으나 현재 액체 전해질을 사용하여 누액으로 인한 장기 안정성에 대한 문제와 낮은 효율로 인하여 대규모적인 상용화에 대한 어려움을 가지고 있다.<sup>[2]</sup>

고효율의 무기반도체 박막 태양전지와 저가의 유기 태양전지를 염료감응 태양전지 구조에 적용한 유-무기 하이브리드 소재인 페로브스카이트를 이용하는 태양전지는 2009년 최초로 개발되었으며 약 3~4%의 광전변환 효율을 갖는 형태에서 2년이라는 기간 동안 페로브스카이트 박막형성 조건의 확립으로 이후 많은 연구를 통하여 2012년 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용하여 장기안정성을 갖고 10%의 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지가 개발되었다. 현재 페로브스카이트 태양전지는 지난 2년 동안의 급격한 발전으로 인해 현재는 19%~20%에 고효율의 페로브스카이트 태양전지가 개발되고 있고 단기간 내에 기존의 유기 및 염료감응 태양전지의 효율을 넘어가고 있다.<sup>[3]</sup>





유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 유기 태양전지 및 양자점 태양전지가 가지는 저온 용액공정을 사용하는 저가 공정을 통해서 제작이 가능하고 높은 개방전압으로 인하여 기존의 태양전지 보다 고효율화가 가능한 장점을 가진다.<sup>[21]</sup>

표 1-1은 태양 전지 구분에 따른 세대별 태양전지 기술 발전 현황을 요약한 것으로 미국 신재생에너지 연구소에 공인 인증 된 태양전지 효율을 나타낸다.

표 1-1. 세대별 태양전지 기술의 발전 현황 요약(효율 : NREL 공인)<sup>[2]</sup>

구분	종류	최고효율(%)	실용현황
1세대 태양전지 (결정질 Si)	(집광형)단결정	25.0	다결정 Si이 시장 지배, 장기 안정성이 높다(20년 이상), 흡광계수가 낮아 두께(180 $\mu$ m)가 높다.
	다결정	20.4	
	이종구조(HIT)	25.6	
2세대 태양전지 (박막)	CdTe	20.4	독성과 희귀금속 함유의 문제점 이상적 태양전지 CIGS에서 희귀금속을 Zn 및 Sn으로 대체한 CZTS 개발(효율 12.7%)
	CIGS	20.4	
	비정질 Si	13.4	
3세대 태양전지 (차세대)	염료감응태양전지	11.1	DSSC, OPV보다 저비용의 페로브스카이트 태양전지의 연구개발이 증가함 (양자점 태양전지 효율 8.6%)
	페로브스카이트 태양전지	20.1	
	유기태양전지(OPV)	11.1	
화합물 태양전지 (GaAs)	단접합	26.4	특수용도, 트랜지스터 구조 간단해 많은 직접 가능. 높은 전력소모, 낮은 수율, 비싼가격의 단점
	다접합(2,3,4접합이상)(집광형)	44.4	



## 제 2장 이론적 배경

### 2.1 페로브스카이트 태양전지 기술의 개요

#### 2.1.1 페로브스카이트의 발견

1839년 러시아 광물학자 레프 페로브스키는 우랄산맥에서 처음 발견한 새로운 광물인 티탄산칼슘(Calcium Titanate)을 가지고 페로브스카이트라고 이름을 명명하였다.

페로브스카이트 구조가 처음 발견되었을 당시에 정확한 구조는 알려지지 않았지만 1945년 아일랜드의 결정학자 헬렌 메고가 X선 회절 데이터를 통하여 큐빅 구조임을 밝혀 내었다. 정육면체 단위격자의 꼭짓점에 큰 양이온(A)이 있고, 가운데 작은 양이온(B)가, 각 면 중앙에 음이온(X)이 존재하는 구조를 이루고 있으며, A, B 그리고 X에 어떤 원자가 있느냐에 따라서 다양한 페로브스카이트의 종류를 형성하게 된다.  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  등의 형태가 이 형에 속한다.<sup>[7]</sup>

유-무기 페로브스카이트 하이브리드의 기본 구성 요소는 큐빅 형태의  $\text{ABX}_3$  구조이며, 유기 양이온(A)와 금속 양이온(B), 음이온(X)는 할로젠화화물(Halide) 또는 산화물(Oxide)을 포함하는 형태이다. 유기 양이온(A)는 4개의 인접한 8면체로 이루어진 공간을 반드시 채워야하기 때문에 유기양이온(A)의 크기가 밀집되어진 페로브스카이트 구조의 형성에서 매우 중요한 역할을 하게된다.

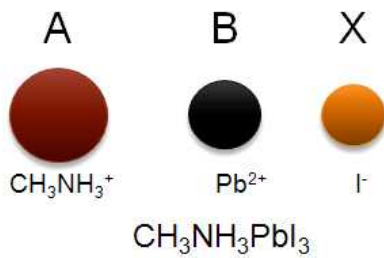
통상 태양전지에서 X는 할로젠이고 그중 요오드화물이 주가 되며, A는 유기양이온 중 메틸암모늄( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , 약칭 MA)이 많고 포름아미디늄(Formamidinium, 약칭 FA,  $\text{HN}=\text{CHNH}_3^+$ , 또는  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ )도 있다. B는 2가의  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,



$\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Pd}_2^+$ ,  $\text{Cd}_2^+$ ,  $\text{Ge}_2^+$ ,  $\text{Sn}_2^+$ ,  $\text{Pb}_2^+$ ,  $\text{Eu}_2^+$  이거나 3가의  $\text{Bi}_3^+$  그리고  $\text{Sb}_3^+$ 가 사용 될 수 있다.<sup>[2]</sup>



Generic formula:  $ABX_3$



*Methylammonium-lead-iodide*

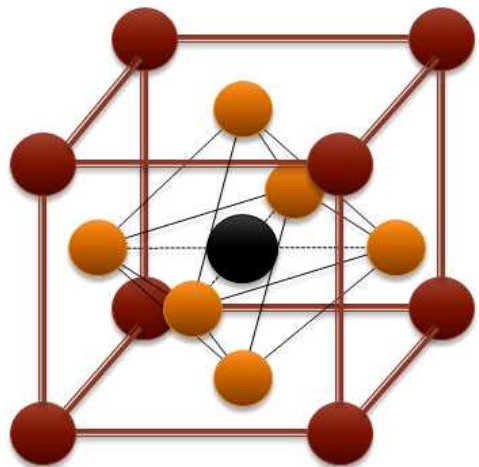


그림 2-1. Methylammonium-lead-iodide를 이용한 페로브스카이트 결정 구조 :  
정육면체 단위격자의 꼭지점에 큰 양이온(A), 가운데 작은 양이온(B),  
각 면 중앙에 음이온(X)이 존재



## 2.1.2 페로브스카이트 태양전지의 연구동향

유-무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 유기물과 무기물이 교대로 들어가는 양자우물 형태의 구조를 가지고 있으며 이를 이용하여 1990년대 Mitzi 그룹에 의해 발광다이오드(LED)로 적용하기 위해 개발되었으며, 높은 전하 이동도로 인하여 박막트랜지스터(TFT)의 소자로 주목받게 되었다.<sup>[21]</sup> 2009년 최초로 일본 Miyasaka 교수 등은 DSSC에서 감응제로 염료 대신에 더 높은 흡광계수를 가진 페로브스카이트로 대체하여 연구를 진행하였으며, 흡광대역도 적색 방향으로 넓혀 성능을 향상시키려고 시도하였다. Kojima, Miyasaka 등은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 두 종류 페로브스카이트를  $\text{TiO}_2$  막에 증착하는 연구를 하였으며,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 경우 용매 N,N-dimethylformamide(DMF)내 20wt%의  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과  $\text{PbBr}_2$ 를,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 경우 용매 감마 부티로락톤 (GBL)내 8wt%의  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와  $\text{PbI}_2$  전구체 용액을 스핀코팅하여 각각 3.13%, 3.81%의 광전 변환 효율을 보여주었으나 액체 전해질과 접촉 시 용해되어 태양 전지로의 사용은 어렵게 되었다.<sup>[11]</sup>

2011년 성균관대학교 박남규 교수 등은  $\text{MA}(=\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  페로브스카이트 양자점 감응 태양전지를 만들어 효율이 6.5%로 향상시켰으나, 액체 전해질의 사용으로 용해되는 현상으로 안정성은 개선되지 못하였다. 하지만 염료와  $\text{MAPbI}_3$ (양자점)와의 비교연구에서 얇은 박막이 더 높은 광전류밀도를 얻는 성과와 페로브스카이트 양자점의 흡광계수가 N719 염료보다 10배 정도 높음을 발견하는 계기가 되었다. 광전변환효율은 페로브스카이트가 6.2%, N719염료가 3.89%로 차이가 큼을 나타내었다. 이후 재결합을 막는 개질효과로 인하여 6.54%의 페로브스카이트 태양전지를 제작하였으며, 2012년 기존에 사용하는 액체 전해질을 고체로 대체하여 안정성 문제를 해결하고 광전변환효율을 9.7%로 기록하였다.<sup>[12]</sup>

이후 Science지에 의해서 2013년 세계 과학계 10대 주요 혁신 기술로 선정 되



었다. 이후 안정성 및 고효율에 대한 연구가 지속되고 있으며 2013년 말까지 15%의 효율을 기록하는 연구들이 진행되었다.

2014년 박남규 교수팀은 17%의 공인 효율을, 한국화학연구원(KRICT) 석상일 박사팀이 단일접합 페로브스카이트 태양전지에서 16.2%와 17.9%의 효율을 공인 받고 2015년 현재 20.1%의 페로브스카이트 태양전지 세계 최고효율을 공인 받았다.

해외의 연구 현황은 UCLA의 Y. Yang 그룹은 효율 19.3%를 보고하였으며, Stanford 대학교의 M. McGehee 그룹에서도 하부 서브 셀에 CIGS, 상부에 페로브스카이트 구조의 탠덤 셀로 효율 18.6%를 보고하였다.<sup>[13][14]</sup>

### 2.1.3 페로브스카이트 태양전지의 발전

태양전지 성능을 평가하는 요소 중 하나인 광전변환효율을 결정하는 파라미터 중  $V_{oc}$ 가 중요한 요소인데 이상적 값은 락스너 전압보다 300mV 정도 낮고 이는 엔트로피 손실과 연관된다. 그러나 이상적인  $V_{oc}$ 도 외부양자효율( $\eta_{ext}$ )(=EQE)이 100%일 때만 가능한 것으로 밝혀졌으며 다음 공식에 의하여 외부양자효율 1/10에  $V_{oc}$  손실 60mV가 필요로 한다.

$$V_{oc} = V_{oc-ideal} + (kT/q) \ln(\eta_{ext}) \quad (2.1)$$

위 식에서  $k$ 는 Boltzmann 상수이며,  $T$ 는 절대온도,  $q$ 는 단위전하,  $\eta_{ext}$ 는 표준조건에서 측정한  $V_{oc}$ 에서 태양전지의 외부양자효율을 표현한다.

표 2-1은 태양전지 종류별 구성 재료에 따른 에너지 밴드갭을 보여주며, 타 태양전지 재료에 비하여 Perovskite재료인  $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI<sub>3</sub>) 물질은 페로브스카이트의 실제  $V_{oc}$ (1.07eV)는 락스너 전압(1.55eV)으로 부터의 손실이 0.48eV 정도



로 작은 편이며, 태양전지용 반도체 물질 중에서 4번째로 고효율 재료에 속한다.  
페로브스카이트 태양전지는 지난 2년간 연이은 성능 향상으로 인하여 공인 효율 15% 이상으로 보고되었다.

표 2-1. 태양전지 종류별 구성 재료에 따른 에너지 밴드갭

재료	띠 간격 (eV)	$q \cdot V_{oc}$ (eV)	에너지 손실 (eV)
GaAs	1.43	1.12	0.31
Silicon	1.12	0.75	0.37
CIGS	~1.15	0.74	0.41
Perovskite ( $CH_3NH_3PbI_3$ )	1.55	1.07	0.48
CdTe	1.49	0.9	0.59
a-Silicon	1.55	0.89	0.66



# Best Research-Cell Efficiencies

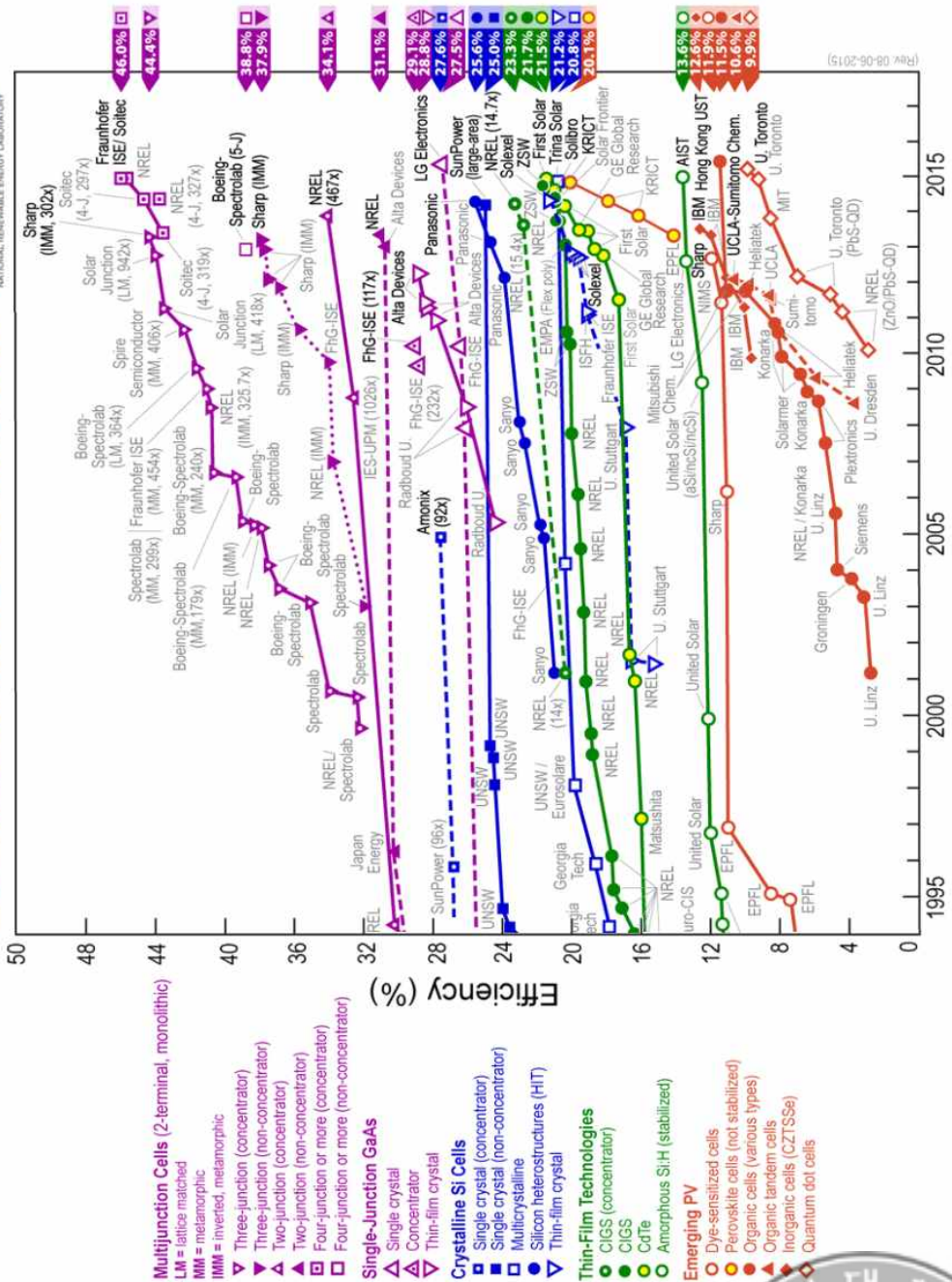


그림 2-2. 세계 태양전지 연구 기관 NREL의 태양전지 공인 효율 인증 현황  
(National Renewable Energy Laboratory)





## 2.2 페로브스카이트 태양전지의 구조

페로브스카이트 태양전지의 구조는 염료감응 태양전지의 기본 구조에서 변화되었다. 염료감응 태양전지의 구조의 그림 2-3 형태인 Conducting Glass (FTO) /  $\text{TiO}_2$  / Dye / Electrolyte / Counter Electrode 에서 변화되어 그림 2-4와 같은 Conducting Glass (FTO) / ETM ( $\text{TiO}_2$ ) / Perovskite / HTM / Metal Contact(Au) 구조를 형성한다. 투명 전도성 유리기판에 정공차단층(blocking layer)을 형성하고 나노입자로 구성된 mp- $\text{TiO}_2$ 와  $\text{TiO}_2$  입자 위 단분자층으로 코팅된 감응제, 그리고 상대전극과 두 전극 사이에 정공수물질(Hole transport materials)이 들어있는 형태를 지니고 있다. 상대전극으로는 에너지 변환효율 향상을 위한 금(Au)이 주로 사용되고 있지만 고가의 금을 대체하여 사용할 수 있는 재료에 대한 연구가 이루어지고 있으며 공정방식이 쉬운 탄소(Carbon)에 대한 연구가 이루어지고 있다.



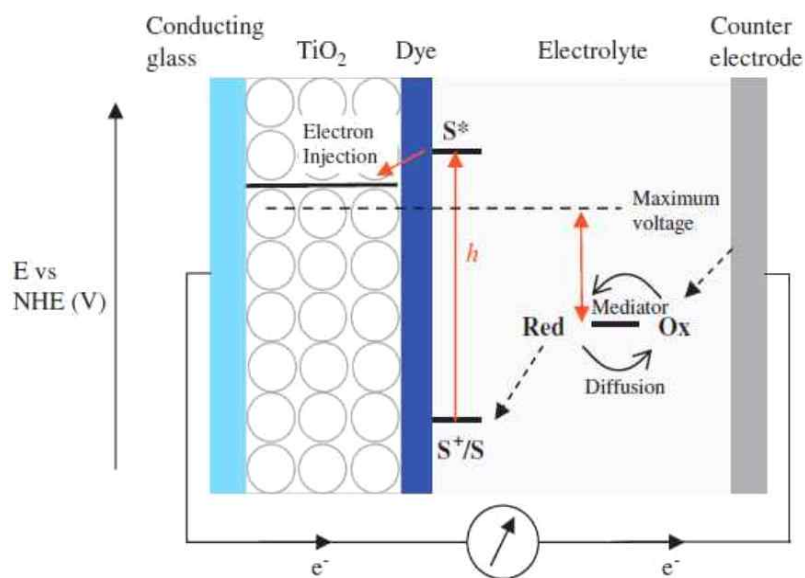


그림 2-3. 염료감응 태양전지의 구조 및 작동원리

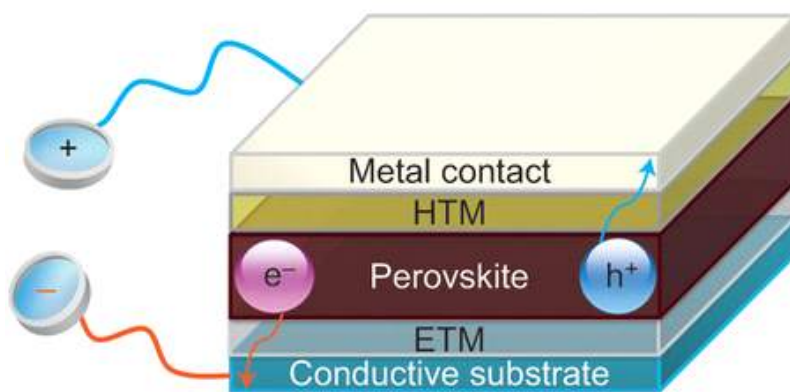


그림 2-4. 페로브스카이트 태양전지의 기본구조 및 작동원리



### 2.2.1 투명 전도성 유리기판(TCO)

투명 전도성 산화물(Transparent Conducting Oxide, TCO)은 전기 전도도를 갖는 동시에 가시광선 또는 적외선 영역에서 빛을 투과하는 성질을 가진 소재의 유리 기판을 사용한다. Current collector로서의 전극 역할을 하는 전도성 산화물의 대표적인 종류에는 ITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )와 IZO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ ), FTO( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) 등이 있다. 이러한 투명 전도성 산화물의 기판을 이용하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하게 되는데 ITO 기판의 경우에 우수한 투명성과 전기전도성을 갖는 장점을 가지고 있으나 300°C 이상의 열처리가 반복될 경우 박막의 형상이 변화되어 면저항이 3배 이상 증가하는 단점을 가지고 있어서 500°C의 열처리 공정이 필요한 페로브스카이트 태양전지에서는 면저항의 증가로 인해서 광전변환 효율의 감소를 가져오게 된다. 현재 사용되는 최적의 페로브스카이트를 제작하는 기판은 FTO기판이며 높은 광전변환효율을 위하여 면저항(Sheet resistance)이 낮고, 약 500°C의 열처리 공정시 면저항의 변화가 적으며, 태양광을 잘 흡수하는 가시광선 영역에서의 투과율이 높은 특성을 갖는다.

최근에는 ITO와 FTO기판의 장단점을 보완하기 위한 전도성 기판들의 소재기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

### 2.2.2 차단층(Blocking Layer)

차단층(Blocking Layer)은 TCO기판과 광전극 사이에서 전자의 재결합(recombination)에 의한 전자 손실을 방지하는 역할을 하며 TCO기판 위에 형성함으로써 빛의 산란을 막아주고 전자공급통로를 확대시켜 전하이동을 원활하게 하며, 표면처리 역할로 인하여 광전극 재료와의 접착력 향상 등에 기인하는 역할을 하여 광전변환효율 향상에 영향을 준다.



하지만, 차단층의 재료 및 두께에 따라서 전자의 주입이 어려워져 광전변환효율을 저하 시킬 수도 있어 차단층의 역할이 중요한 요소이다.<sup>[6]</sup>

### 2.2.3 광전극(Light Electrode)

식물이 광합성 작용을 하는 방식을 모방한 염료감응형 태양전지에 사용되는 광전극이 페로브스카이트 태양전지에서도 동일하게 사용되며 광합성을 할 때 빛을 전자로 변화하는 염료소라는 천연염료 대신에 페로브스카이트형 물질에 의해 광전변환 된 전자를 투명 전도성 기판에 전달하는 역할을 한다. 현재 광전극으로 사용되는 반도체 금속 산화물로는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )이 사용되고 있다.

이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )는 나노 크기의 다공질의 구조로 제조하기 용이하여 다공성 비표면적을 크게 할 수 있어 페로브스카이트형 물질의 흡착을 높여 광입자의 최대 흡수로 광전변환효율을 높여 주는 역할을 하며, 제조비용이 저렴하고, 가시광선 영역에서의 화학적 안정성이 우수한 물질로 많은 분야에서 폭 넓게 사용되고 있다. 또한 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )외에 에너지준위가 높은  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  등도  $\text{TiO}_2$ 를 대체하는 물질로 태양전지의 광전극 및 전면전극의 소재로 활발히 연구진행 중이지만 제조의 용이성이나 비용, 효율 문제를 겪고 있다.<sup>[4]</sup>

$\text{TiO}_2$  광전극의 결정구조는 아나타제(Anatase)와 루틸(Rutile)형이 있으며, 두가지 형상 중 널리 사용되는 아나타제의 밴드갭 에너지는 3.2eV로 루틸형 밴드갭 에너지 3.0eV 보다 더 높은 아나타제  $\text{TiO}_2$ 는 태양 스펙트럼 중 UV영역의 고유한 빛만을 흡수해 고체상태의 태양전지에는 부적합 하지만 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 활용하기 위해  $\text{TiO}_2$  표면위에 광흡수체인 페로브스카이트형 물질을 흡착시켜 사용한다.<sup>[5]</sup>



## 2.2.4 광흡수체(Light absorber)

감응형의 태양전지는 사용되는 광흡수체 종류에 따라 Ru/유기 염료, 무기반도체 및 양자점, 유-무기 하이브리드 등의 형태로 구분할 수 있으며 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 유-무기 하이브리드 광흡수체인 페로브스카이트는  $ABX_3$  화학식을 갖는 결정 구조로 A 양이온은 X음이온과 12배위를 하고, B양이온은 X음이온과 6배위를 하는 결정구조를 가진다. B, X에 어떤 원자나 작용기가 있느냐에 따라 수백 가지 종류가 알려져 있으며, 전기 특성도 도체에서 반도체, 부도체, 초전도체에 이르는 특성을 가지고 있다. 많은 연구 기관에서는 페로브스카이트 구조를 가지는 새로운 유·무기 복합 광감응제의 개발의 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 가장 많이 사용되고 있는  $MAPbI_3$  기반의 페로브스카이트 태양전지는 물 등의 극성용매와 접촉하게 되면 MAI를 잃고 발암물질인  $PbI_2$ 가 남게 되는 현상이 나타난다. 이것은 중간 정도의 수용성이 되어 유독성인 납(Pb)은 여러 나라에서 사용이 금지되어 있어 납을 사용하는 한계를 극복하기 위해서 주석(Sn)을 사용하는 연구도 미국 노스웨스턴 대학을 중심으로 이루어지고 있는 상황이다.

## 2.2.5 HTM(Hole Transport Materials)

Hole 전달 물질에 1998년 도입되어 주로 사용되는 Spiro-MeOTAD는 P-type의 유기 단분자 물질로 Hole mobility  $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 낮으며, Work Function이 4.9eV로 높다. 다른 유기 단분자들에 비하여 유리 전이 온도가  $120^\circ\text{C}$ 로 높아 구조 변형이 되기 어렵기 때문에 열에 안정하고, 크기가 작아 Pore를 빠르게 잘 채워 줄 수 있으며, 단분자의 성질을 갖고 있어 가장 많이 쓰이는 물질이다.

하지만 분자내의 spirobifluorene 코어가 합성공정이 복잡하여 상대적으로 고



가이며, 페로브스카이트의 상용화를 위해서 HTM Free에 대한 연구도 이루어지고 있는 상황이다.

#### 2.2.6 후면전극(Back Contact)

태양전지에서 사용되는 후면전극은 금속 등의 전극에 의해 빛이 가려지는 것을 막기 위해서 금속 전극을 후면에 위치하게 되며 전기화학적으로 안정한 재료를 전극으로서 사용해야 된다. 현재 전극재료는 주로 Au, Ag, Ce 등의 재료를 사용하지만 대면적에 사용하기에는 고가의 비용이 발생하는 재료적인 문제와 E-beam Evaporator 등의 고가의 진공 장비를 이용한 후면전극으로 공정으로 인한 고비용 발생을 간편한 인쇄 공정이 가능한 다공성의 카본을 이용하는 기술도 연구 중에 있다.



## 2.3 페로브스카이트 태양전지의 동작 원리

페로브스카이트 태양전지의 동작 원리는 식물의 광합성 과정과 매우 유사한 방식으로 동작한다. 태양광으로부터 전자를 발생시키는 매개로 나노 입자화 된 무기 반도체를 사용하며, 무기반도체를 나노 크기로 분쇄하면 양자 현상이 발생하게 되며, 다양한 파장을 보다 효과적으로 흡수할 수 있어 높은 효율을 기대할 수 있다.

투명 전도성 기판을 통해 태양광(가시광선)이 흡수되면 페로브스카이트 광흡수체에서 전자-정공 쌍을 생성하고, 전자는 산화물 반도체의 전도대 (Conduction band)로 주입된다. 산화물 반도체 전극으로 주입된 전자는 나노입자 간의 계면을 통해 투명 전도성 기판으로 전달되고, 생성된 정공은 흡수체인 Spiro-MeOTAD를 통하여 hopping과정으로 반대 방향으로 이동하게 된다.<sup>[7]</sup> 이때 상하부에 전위차가 발생하여 전기가 흐르게 됩니다.

기존 염료감응 태양전지에서 염료는 전자-정공 쌍을 생성하는 역할을 하지만 페로브스카이트 광흡수체는 광전하를 축적하고 무기 반도체인 산화물 반도체 뿐만 아니라 정공 전달체 에서도 전자와 정공을 생성시킬 수 있는 구조로 인하여 기존의 태양전지 효율을 크게 증대시킬 수 있다.<sup>[10]</sup>

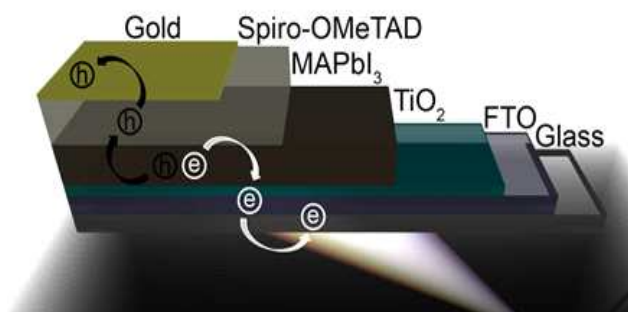


그림 2-5. 페로브스카이트 태양전지 구조 및 동작원리



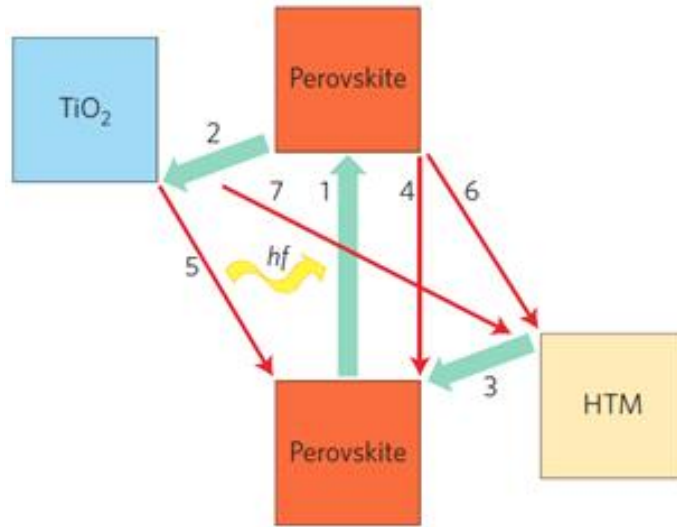


그림 2-6. 페로브스카이트 태양전지 동작 메카니즘 :

1. 페로브스카이트에서 빛을 흡수하여 광여기 현상으로 전자와 정공을 생성하고 분리되어 전위차 형성
2.  $\text{TiO}_2$  반도체 산화물로 전자가 이동
3. HTM에서 페로브스카이트로 전자의 이동
4. 전자 재결합으로 인한 전자의 이동
- 5.6.  $\text{TiO}_2$ , HTM과 페로브스카이트 사이의 전자의 역 이동
7.  $\text{TiO}_2$  와 HTM 사이의 전자의 역이동

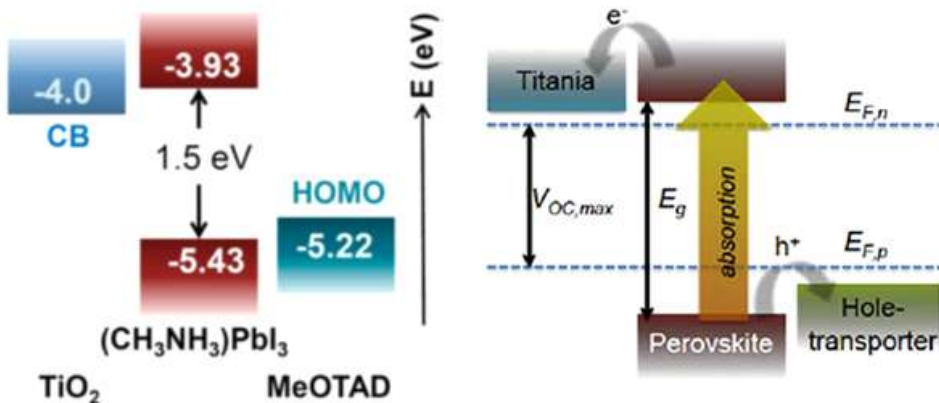


그림 2-7. 페로브스카이트 태양전지 밴드갭 에너지 :

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 의 광흡수층에서 광여기 현상으로 전자와 정공을 생성하고 여기된 전자는  $\text{TiO}_2$  층으로 이동하며, 생성된 정공은 MeOTAD의 층으로 이동하여 동작





## 2.4 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가

일반적으로 사용되는 태양전지의 특성평가와 동일하게 빛을 조사하기 위하여 태양광 모사장치인 Solar Simulator를 통하여 가상의 태양광을 조사하게 되며, 조사된 빛을 이용하여 태양전지의 양단에서 출력되는 값을 측정하게 된다. 태양전지의 경우 다이오드와 병렬인 전류 소스로 모델링이 가능하며, 빛의 세기에 따라 입사 광선의 강도가 증가하게 되면 전류를 생성하게 되어 다이오드처럼 작동하게 된다.

전류와 전압의 상관관계 곡선인 I-V 곡선을 측정하여 개방전압(Open circuit voltage, Voc), 단락전류(Short circuit current, Isc), 충전률(Fill Factor, FF) 등의 값을 측정하여 태양전지의 성능평가를 할 수 있다.

### 2.4.1. 개방전압(Open circuit voltage)

개방전압(Voc)은 태양전지의 양 극단에 추가적인 전류를 주입하지 않았을 경우 전류가 0일 때 태양전지 양단에 나타나는 전위차인 전압으로, 이상적인 개방전압의 최대치는 해당 반도체 물질의 밴드갭 에너지와 동일하며, 개방전압이 높을수록 태양전지의 효율이 증가함을 알 수 있다.

태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압을 의미하며 회로에 큰 저항이 걸려 광전류가 흐르지 않을 때 생성되는 광전압을 말한다. 이는 태양전지 내에서 얻을 수 있는 기브스의 자유에너지(Gibbs free energy)를 의미한다. 어떤 계의 엔탈피, 엔트로피 및 온도를 이용하여 정의하는 열역학적 함수로 이 값을 이용하면 높은 Voc를 얻기 위해서는 donor, acceptor의 도핑농도와 charge carrier의 확산거리가 가급적 크며, 결정의 부피가 작아야 한다.



개방전압의 공식은 다음과 같다.<sup>[7]</sup>

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left[ \frac{I_{inj}}{nK_{ET}[OX]} \right] \quad (2.2)$$

#### 2.4.2. 단락전류(Short circuit current)

단락전류( $I_{sc}$ )는 회로가 단락된 상태에서 흐르는 전류로, 그 크기는 무부하일 때 단자 전압을 전원의 내부 임피던스(직류일 때는 내부저항)로 나눈 값이다.

즉, 단락전류는 외부 저항이 없는 경우에 태양광을 받았을 경우 나타나는 전류이고 태양전지로부터 끌어낼 수 있는 최대 전류를 의미한다. 전류밀도( $J_{sc}$ )는 단위 면적당 흐르는 단락 전류의 크기를 의미한다.

단락전류는 태양광에 의해 발생한 캐리어의 생성과 수집에 기인하므로 이상적인 태양전지의 경우, 단락전류와 광생성 전류는 동일하게 된다. 하지만 실제의 경우에는 재결합 손실로 인하여 아래와 같은 식으로 표현된다.

$I_{ph}$ 와  $I_0$ 는 각각 광전류와 역 포화전류를 의미하며,  $R_s$ 는 직렬저항과  $R_{sh}$  병렬저항을 의미한다.

$$I_{sc} = I_{ph} - I_0 \exp \left[ \frac{qI_{sc}R_s}{nkT} - 1 \right] - I_{sc} \frac{R_s}{R_{sh}} \quad (2.3)$$

#### 2.4.3. 충전률(Fill Factor)

충전률은 I-V 곡선이 얼마나 X, Y축과 개방전압, 단락전류가 이루는 사각형에 근접하는지를 나타내는 척도이며, 최대 전력값( $P_{max}$ )에서 전류( $I_{max}$ )와 전압( $V_{max}$ )의 곱을 개방전압( $V_{oc}$ )과 단락전류( $I_{sc}$ )의 곱의 비로 표현할 수 있다.



결국, Fill Factor(FF)란 출력  $P_m$  과  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ 의 비율로써 태양전지의 성능을 보여주는 주요 척도이다.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.4)$$

이론적으로 Fill Factor는  $V_{oc}$ 의 함수이고, 따라서  $V_{oc}$ 가 높을수록 Fill Factor는 커지게 된다.

#### 2.4.4. 광전변환효율(Conversion Efficiency, $\eta$ )

광전변환효율은 태양전지의 성능을 다른 태양전지와 비교할 때 가장 널리 사용되는 성능 인자로, 태양전지의 입력에너지와 태양전지로부터 출력되는 출력에너지의 비로 정의한다.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{IN}} = \frac{I_m V_m}{P_{IN}} = \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{IN}} \times FF \quad (2.5)$$

태양전지의 광전변환효율은 동작원리에서 빛을 흡수하여 전자를 발생하는 부분과 발생된 전자가 산화물 반도체의 전도대 영역으로 주입되는 부분과 주입된 전자가 모여 외부회로를 통해 흐르는 부분으로 효율을 표현 할 수 있으며, 식으로 표현하면 다음과 같다.



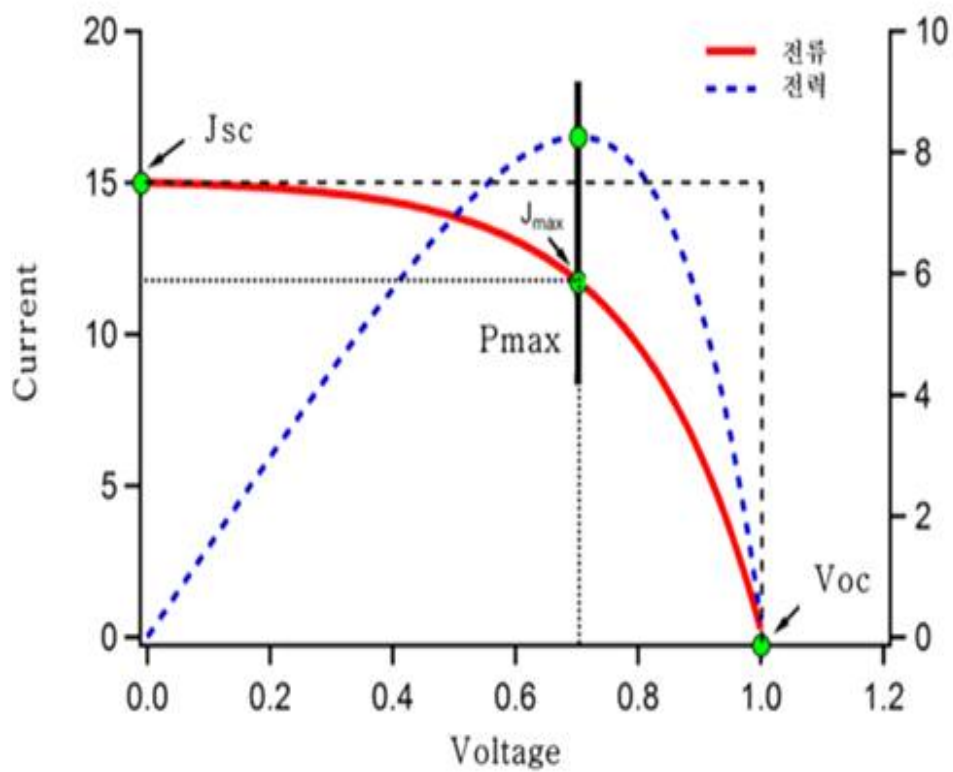


그림 2-8. 태양전지의 특성을 평가하는 전류-전압(I-V) 곡선



#### 2.4.5. 광전류 히스테리시스 (Photocurrent Hysteresis)

페로브스카이트에 기반을 둔 태양전지는 광전류 히스테리시스를 보인다. 내부에서 발생한 전자와 정공의 이동속도가 일치하지 않아 효율이 급격히 떨어지는 현상이 생기게 되었고 이에 대한 문제점이 발견되었다. 2014년 초 Snaith 등이 보고한 자료에 따르면 히스테리시스 문제는 평면 셀의 전류밀도-전압을 측정하기 목적으로 태양전지의 전압의 양을 증감시킬 때, 즉 순방향 시와 역방향 시 전류의 측정값에 차이가 발생하는 바람직하지 않은 전기전도도 상의 변동을 말한다. 순방향 측정 후 역방향으로 전압을 낮춰가며 측정 시 전류가 실제보다 높게 나타나는 현상을 가지게 되는데, 이를 방지하기 위하여 측정 사이 시간을 지연하면 현상이 완화 되지만 비현실적인 문제와 데이터의 신뢰성을 저하시키는 문제로 결정의 상전이라도 고려한 대책이 필요하게 되었다.<sup>[17]</sup>

광전류 히스테리시스 현상은 전자를 끌어들이는 트랩(Trap)의 존재 때문에 발생하고 결과적으로 전류를 감소시킨다고 미국 네브래스카 대학교의 황진송 교수 팀이 설명하였다. 또한 이 트랩(Trap) 현상으로 인하여 페로브스카이트에 기반을 둔 장치의 수명을 감소시키고 이러한 장치가 태양광선을 전기로 얼마나 변환시키는지 측정하는 것을 어렵게 한다고 하였다.<sup>[18]</sup>

또한 한국화학연구원(KRICT)의 석상일 박사 그룹은 히스테리시스 현상에 대한 대책 연구를 진행하여 그 결과 mp-TiO<sub>2</sub> 층 두께 약 200nm에서 이 현상이 최소화됨을 그림과 같이 밝혀내었고 이를 적용하여 페로브스카이트 태양전지의 최고 효율을 공인 받게 되었다.

표 2-2는 광전류 히스테리시스 현상에 대한 실험값을 나타낸 것으로 페로브스카이트 태양전지의 반도체 산화물인 mp-TiO<sub>2</sub>의 형성에 따른 특성변화를 보여주는 것으로, mp-TiO<sub>2</sub> 형태가 존재하지 않을 경우 효율 측정 시 스캔방향에 따른 효율 변화가 5% 정도의 차이를 나타내며 히스테리시스 현상을 보였으며, 가장



최적의 박막 두께인 200nm일 때, 효율 변화가 가장 낮은 차이를 보여준다.<sup>[19]</sup>

표 2-2. 페로브스카이트 태양전지의 반도체 산화물 형성에 따른 특성변화

Devices	Scan Direction	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	Efficiency (%)
W/O mp-TiO <sub>2</sub>	Forward	19.2	1.07	0.44	9.1
	Reverse	19.2	1.09	0.69	14.4
200nm mp-TiO <sub>2</sub>	Forward	20.1	1.08	0.73	15.8
	Reverse	19.9	1.06	0.75	15.9

mp-TiO<sub>2</sub> 층이 없는 평면 셀에서 이 현상이 심하였으며 표는 히스테리시스 대책의 효과를 입증하고 있으며, 이는 MA<sup>+</sup> 유기 이온의 강유전성과 관련 있다고 하였다.

그림 2-9는 다공성 TiO<sub>2</sub> 층이 없는 경우 순방향과 역방향의 전류(I)-전압(V) 측정 시 결과 값의 차이를 보이는 광전류 히스테리시스 현상을 나타내는 그림이며, 최적 두께의 TiO<sub>2</sub> 박막 형성 시 순방향과 역방향의 전류(I)-전압(V) 측정 시 결과 값의 변화가 없는 것을 보여준다.

그림 2-9는 이러한 광전류 히스테리시스 현상을 없애는 TiO<sub>2</sub>층 두께에 따른 스캔 방향에 따른 효율 차이를 보여준다.



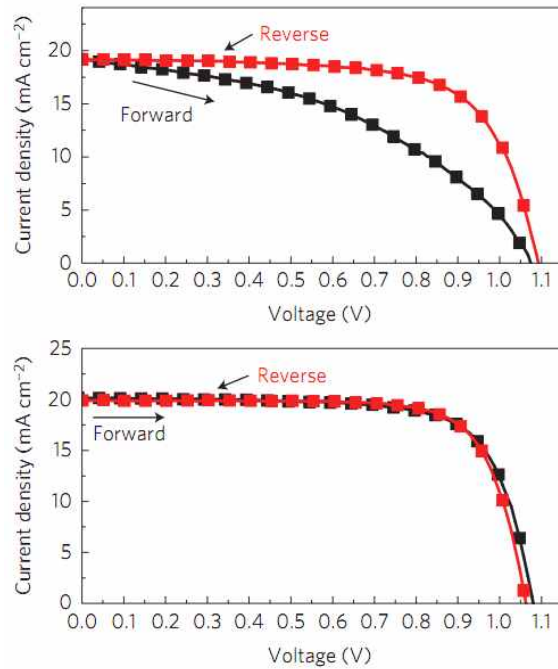


그림 2-9. 스캔 방향에 따른 전류-전압(I-V) 곡선의 Hysteresis :  
다공성 TiO<sub>2</sub> 층이 없는 구조와 최적 두께로 존재하는 경우<sup>[2]</sup>

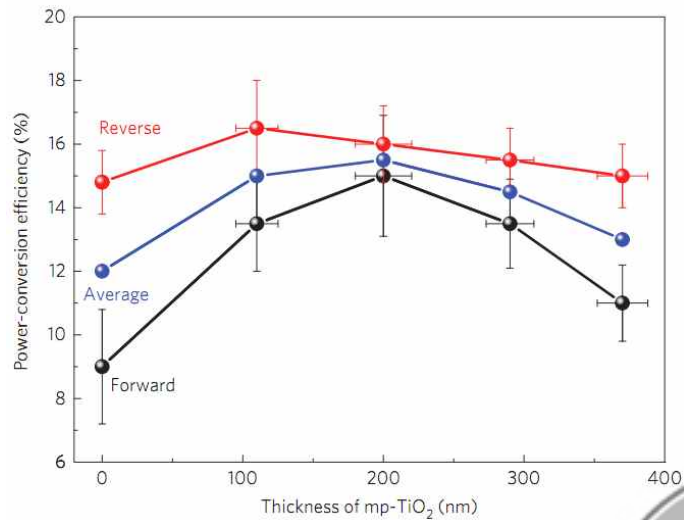


그림 2-10. TiO<sub>2</sub>층 두께에 따른 스캔 방향에 따른 효율차이<sup>[2]</sup> :  
200nm에서 역방향과 순방향 측정 시 효율차이가 거의 없음을 나타냄.



## 2.5 태양전지의 출력 특성 변수

태양전지의 변환효율은 입사되는 태양복사광 에너지와 태양전지의 단자에서 나오는 전기 출력에너지 비를 퍼센트로 표시한 것으로, 자체의 성능을 반영하는 것 외에도 태양전지의 출력특성은 외부환경에 의해 영향을 받으며, 이로 인하여 태양전지 측정에는 태양전지의 국제표준시험조건(STC : Standard Test Condition)을 기준으로 측정을 진행하게 된다.

입사조도(Incidence Irradiance)는  $1,000\text{W}/\text{m}^2$ 이며, 태양전지 온도는  $25^\circ\text{C}$ , 대기질량(AM)은 1.5의 상태를 규정지어 세계적으로 태양전지 시험표준조건으로 되어있습니다.

태양전지의 출력은 태양의 조사 강도, 주변 온도, 태양전지와 태양과의 입사각도 등 자연조건에 좌우 된다. 따라서 이러한 출력 특성 변수는 다음과 같다.

### A. 광원의 조사 강도 (Irradiance)

광원의 조사강도란 단위면적당 광원으로부터 단위시간에 조사되는 에너지의 크기를 말한다. 사용되는 단위는  $\text{W}/\text{m}^2$ 이다.

### B. 주변 온도

표준 시험조건에서 정하는 온도는  $25^\circ\text{C}$ 로 태양전지의 출력특성이 온도에 따라서 민감하게 변하기 때문에 모든 태양전지 측정의 기준은  $25^\circ\text{C}$ 로 정해놓았다. 모듈의 조사 강도가 같고 대기온도를 변화시킬 경우 온도가 높아질수록 개방전압은 온도에 반비례하게 떨어진다.





### C. 광원의 입사각도

지면에 도달하는 태양광의 세기는 공기층의 두께에 따른 감쇄로 인해 변화가 일어나는데 대기권 밖, 공기에 의한 빛의 감쇄가 없는 곳의 대기 질량정수(Air Mass)를 0이라 하고, 빛이 수직으로 입사하는 적도 지방의 지표면에서는 AM를 1로 정의한다. 유럽 국가들이 많이 모여 있는 위도  $40^\circ$  지역의 AM값은 1.5, 한국 중부지방의 AM값은 1.4가 된다. 일반적인 태양전지 성능 실험에서는 AM=1.5을 기준으로 정해져있다.

일반적인 고정식 태양전지의 경우 지구의 자전에 의해 태양의 입사각도의 변화로 매시간 그 각도는 변화한다. 따라서 태양광이 태양전지에 수직으로 입사되는 경우를 제외한 경우 태양전지의 출력은 저하된다.



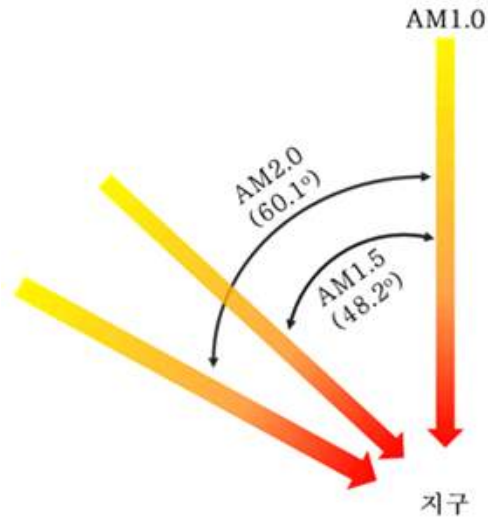


그림 2-11. 태양전지 입사각에 따른 Air Mass(대기 질량 정수) :  
 빛이 수직으로 입사하는 적도 지방의 지표면에서는 AM를 1로 정의하며, 유럽 국가들이  
 많이 모여 있는 위도 40° 지역의 AM값은 1.5, 한국 중부지방의 AM값은 1.4 이다.

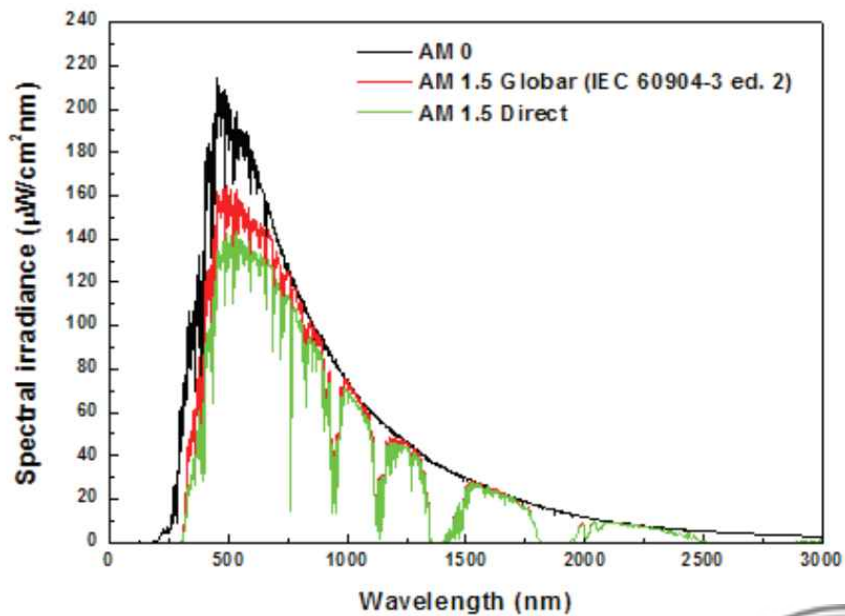


그림 2-12. 빛의 파장에 따른 태양전지 스펙트럼 :  
 대기 질량 정수 변화에 따른 파장대별 스펙트럼 조도를 나타낸 것으로  
 표준 규격인 IEC 60904-3을 기준으로 특성 평가 한다.



## 제 3장 실험목적 및 방법

### 3.1 실험목적

페로브스카이트 태양전지는 부도체와 반도체, 도체 성질은 물론 초전도 현상까지 보이는 특별한 구조의 금속 산화물인 페로브스카이트 구조에서 햇빛을 받게 되면 전자와 정공을 생성, 전기를 생산하는 소자로 실리콘 태양전지에 비해 제조 공정 비용과 발전 단가가 높아 기존 전력원을 대체하는 태양전지로 실리콘 태양전지를 대체할 미래 소자 중 하나이다. 투명전도성 기판 위에 탄소와 질소로 이루어진 유기물 용액과 요오드 기반의 무기물 용액을 코팅하여 매우 얇은 페로브스카이트 박막을 형성하게 되는데 페로브스카이트 박막을 형성하는 방법에 따라서 태양전지의 성능이 달라지게 된다. 빛에 대한 광흡수체인 페로브스카이트가 빛을 많이 흡수하고 전자를 많이 수집할 수 있게 박막을 형성하는 설계 및 제조 공정을 찾게 되면 최대의 에너지변환효율이 나타나게 된다.

페로브스카이트 박막 제조시 유기물 농도가 크게 되면 페로브스카이트 결정은 작아지고, 유기물 농도가 작아지게 되면 페로브스카이트 결정이 크게 성장하는 연구 결과와 페로브스카이트의 큰 결정이 작은 결정에 비해 빛을 이용하는 우수한 특성과 빛에 의해 생성된 전자를 효율적으로 변환하는 능력을 가진다는 연구 결과도 보고되었다.<sup>[9]</sup>

페로브스카이트는 물질 자체의 특성으로 필름형성단계에서 결정의 크기와 균일도 등을 조절하기 어려운 물질이며, 박막의 형성과정과 온도 변화 등 공정에 따라 수십 나노미터에서 수 마이크로미터까지 페로브스카이트 결정의 크기가 차이가 나게 되어 페로브스카이트 태양전지의 핵심 요소인 매우 균일하고 치밀한 박막을 제조하는 공정 조건이 필요하게 된다.<sup>[22]</sup>



따라서 본 연구에서는 현재 널리 쓰이고 있는 페로브스카이트 박막의 형성법과 이를 이용하여 페로브스카이트의 새로운 박막제조기술 및 공정개선을 통하여 페로브스카이트 박막형성에 따른 광전변환효율에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 고찰해 보았다.

## 3.2 페로브스카이트 태양전지 제작

페로브스카이트 태양전지를 구성하는 물질은 투명전도성 기판, 반도체 산화물, 페로브스카이트, 홀전도체, 후면전극으로 구성되며 표 3-1은 주로 사용하는 재료인 FTO Glass, Blocking layer, mp-TiO<sub>2</sub>, Perovskite, HTM 등의 재료를 나태낸다.

페로브스카이트 태양전지의 기본적인 제작 방식은 스크린 프린팅 공정이나 스펀 코팅 공정을 이용하여 제조하게 되며 그림 3-1과 같이 공정이 진행된다.

제일 먼저 TEC7의 FTO(Fluorine-doped Thin Oxide) 전도성 유리 기판을 YAG Laser 장비를 이용하여 Glass의 위의 FTO 전도성 물질을 절연시켜 기판의 영역을 2개로 분리하는 작업을 진행하였다.

다음은 Glass 세척 공정으로 유기물세척액(NR-504L) + DI Water(Deionized water), DI Water(Deionized water), 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), DI Water(Deionized water) 순으로 각각 10min 간격으로 초음파 세척을 진행하였다. 이후 Glass의 표면 개질을 위하여 UV O-Zone Cleaning Lamp를 이용하여 30min 동안 표면 처리를 진행하였다. 2M TiCl<sub>4</sub> 용액과 디아워터를 이용하여 100mM의 TiCl<sub>4</sub> 용액을 만들었으며 오븐에 TiCl<sub>4</sub>용액이 담긴 Bath에 Glass를 넣어 Dipping 공정을 70°C에서 30분간 진행하고 DI Water와 에탄올을 이용하여 세척을 하며 N<sub>2</sub>로 용액을 제거해 500°C의 열처리 공정을 진행하여 정공차단층(blocking layer)을 형성하였다.



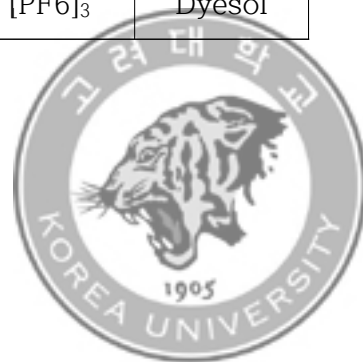
다음 공정은 광전극을 형성하는 단계로 Dyesol社 제품의 DSL 18NR-T 제품을 이용하여 제품의 점도를 낮추어 사용하기 위해  $\alpha$ -terpineol과 Ethyl cellulose를 함께 혼합하여 Stirrer로 4시간 동안 저어 박막형성을 위한 점도를 조절하였다. 스크린프린터를 이용하여 FTO Glass위에 원하는 패턴의 광전극막을 형성하여 Belt Furnace를 이용하여 500°C에서 열처리 하게 되면 mp-TiO<sub>2</sub>의 박막이 형성된다. 광흡수층으로 사용하는 페로브스카이트는 Dyesol社의 MAI와 Sigma Aldrich社의 PbI<sub>2</sub>와 DMF재료를 혼합하여 스핀코팅 방식으로 6,000rpm에서 20초간 물질을 도포하였고 이후 MAPbI<sub>3</sub> 코팅층을 결정상 형성을 위하여 Hotplate를 이용하여 100°C에서 30분간 건조시킨 후 제조된 HTM용액을 사용하여 스핀코팅 방식으로 4,000rpm에서 15초간 코팅하고 상온에서 건조 시켰다. 마지막으로 후면전극 생성을 위하여 Au를 E-beam Evaporator를 이용하여 ~100nm 정도의 전극을 증착하여준다.

이후 Bynel, Surlyn등을 이용하거나 UV-Resin, 2액형 Epoxy 등을 이용하여 Encapsulation 공정을 거쳐 최종적으로 페로브스카이트 태양전지가 완성 된다.



표 3-1. 페로브스카이트 태양전지의 구성 물질

	Name	Formula	Company
Glass	FTO glass	$\text{SnO}_2\text{:F-doped}$	Pilkington
Blocking Layer	Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) 75%		Sigma Aldrich
	1-Butanol		Sigma Aldrich
mp- $\text{TiO}_2$	DSL 18NR-T	$\text{TiO}_2$	Dysol
	$\alpha$ -terpineol		
	EC100		
Perovskite	Lead( II ) Iodide 99%		Sigma Aldrich
	DMF	Dimethylformamide	Sigma Aldrich
	MAI (Methylammonium iodide)	$\text{MeNH}_3\text{I}$	Dyesol
	IPA		
HTM	Spiro-MeOTAD		Merck
	Chlorobenzene		Sigma Aldrich
	LiTFSI	Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt	
	TBP	4-tert-Butylpyridine	FLUKA
	FK102 Co(III) PF6 Salt	$\text{Co}[\text{PyPz}]_3 [\text{PF}_6]_3$	Dyesol



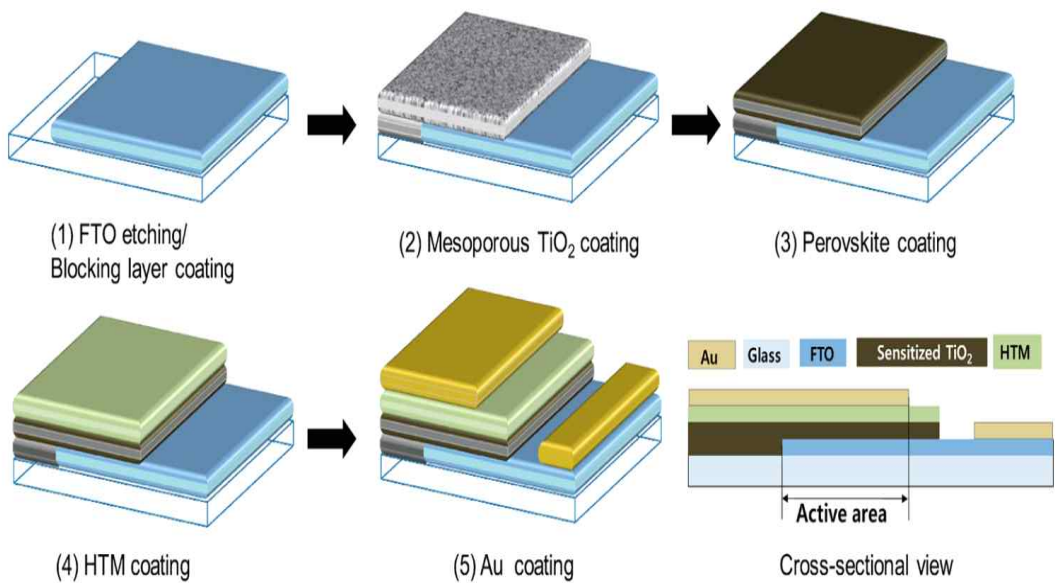


그림 3-1. 페로브스카이트 태양전지 기본 제작 공정<sup>[16]</sup> :

(1)FTO Glass의 etching 및 B/L 도포, (2)mp- $\text{TiO}_2$ 의 스크린 프린팅, (3)페로브스카이트 광흡수층의 스펀코팅, (4)HTM의 스펀코팅, (5)Back Contact의 Au 증착



### 3.3 페로브스카이트 태양전지 광흡수층의 제작

#### 3.3.1 광흡수층 제작 공정

페로브스카이트 태양전지의 광흡수층에 사용되는 물질은  $\text{PbI}_2$ (Lead(II) Iodide)와 페로브스카이트 전구체인 Iodide 계열의 MAI(Methylammonium Iodide), Bromide 계열의 물질인 MAB(Methylammonium Bromide) 등이 사용되며, 본 실험에서는 MAI(Methylammonium Iodide)를 사용하여 실험을 진행하였다.

광흡수층인 페로브스카이트의 1단계 공정방식은 전구체 물질인 MAI 2.25g,  $\text{PbI}_2$  2.25g을 용매인 DMF(Dimethylformamide) 5.5g에 혼합하여 45wt%의 페로브스카이트 용액을 만들어 1회에 걸쳐서 6,000RPM에서 20초간 스핀코팅 공정을 진행하는 방식을 이용하였으며, 2단계 공정방식은  $\text{PbI}_2$ (Lead(II) Iodide)를 용매인 DMF에 혼합하여 1M의  $\text{PbI}_2$  용액을 4,000RPM에서 30초동안 스핀코터를 이용하여 코팅하고 100°C의 Hot plate에서 30분간 건조를 실시하였다. IPA(isopropyl alcohol)용액에 3초간 담가 세척을 진행하며, MAI 0.7g을 용매인 IPA 100ml에 혼합된 용액에 건조시킨 Cell을 담가 상온에서 30분간 놓는다. 이후 준비된 IPA 용액에 담가 세척하고 스핀코터에서 4,000RPM으로 회전하여 건조시킨다. 이후 130°C Hot plate에서 30분간 건조시키는 방식으로  $\text{PbI}_2$ 와 MAI의 박막을 각각 형성시키는 2회 공정으로 나누어 진행하였다.

제작되는 혼합용액은 페로브스카이트 태양전지에 사용되는 재료가 수분에 민감하므로 Glovebox 안에서 수분과 산소가 적은 환경에서 제조되며, 제조한 이후 Iso-Disc Filters를 통하여 여과 작용으로 잔여물 등을 제거하고 사용한다.

본 연구에서는 페로브스카이트 광흡수층 제작 공정을 1단계와 2단계의 물질 농도와  $\text{N}_2$ 가스 주입 공정 변화를 통하여 페로브스카이트 태양전지의 특성을 비교하였다.





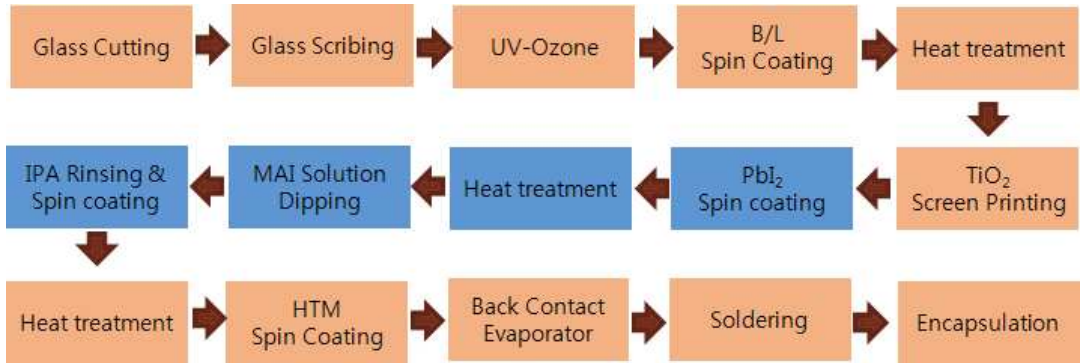


그림 3-2. 페로브스카이트 태양전지 제작 2단계 공정도 :  
기존의 고효율 페로브스카이트 태양전지 제작 방식

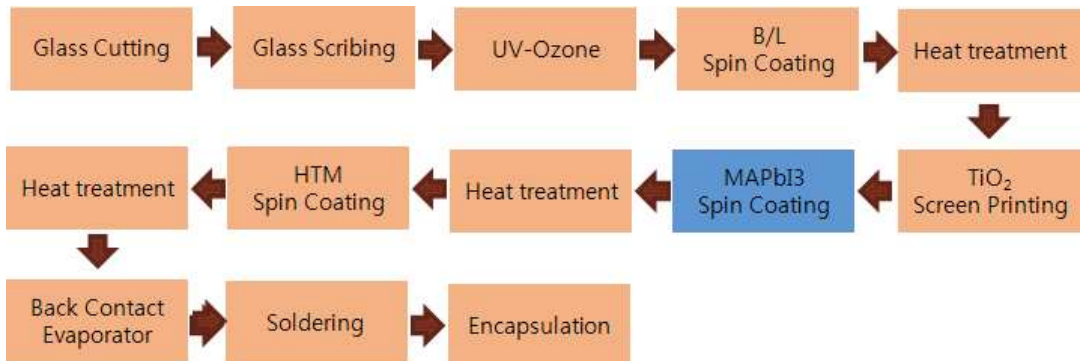


그림 3-3. 페로브스카이트 태양전지 제작 1단계 공정도 :  
공정의 단순화를 위한 페로브스카이트 태양전지 제작 방식



### 3.3.2 광흡수층(MAPbI<sub>3</sub>) 농도변화

광흡수층을 제작하는 과정에서 광흡수층의 재료로 사용되는 페로브스카이트 물질을 이용하여 전구체 재료와 용매의 중량비를 40wt%, 45wt%, 50wt%의 변화시켜 재료의 농도가 변함에 따른 광흡수층의 특성 변화 실험을 진행하였다.

1단계 공정방식은 MAI(Methylammonium Iodide)와 PbI<sub>2</sub>(Lead(II) Iodide), DMF(Dimethylformamide)를 혼합하여 페로브스카이트 용액을 만들어 1회에 걸쳐서 스핀코팅 공정을 진행하는 방식을 도입하여 고효율 페로브스카이트 태양전지를 제작하는 각각의 용액별로 박막을 형성하는 2단계 공정 방식에서의 제조 공정의 시간과 공정의 복잡성을 단순화하기 위한 방식을 사용하였다.

광흡수층인 페로브스카이트 제조 공정에서 1단계 공정방식과 2단계 공정방식을 비교하여 실험함으로써 페로브스카이트 태양전지에서 광흡수층 제작 방식에 따른 특성 변화를 비교하였다.

### 3.3.3 N<sub>2</sub> Gas 주입 공정

광흡수층 제작 시 빠른 건조와 치밀하고 균일한 박막의 제조를 위해서 페로브스카이트 용액의 스핀코팅 과정에서 N<sub>2</sub> Gas를 주입하며 공정을 진행하였을 경우 주입되는 N<sub>2</sub> Gas의 주입압력에 의한 박막 형태의 변화와 태양전지의 특성 변화 실험을 진행하였다.

일반적인 상압에서 진행되는 스핀코팅 공정과 스핀코팅 공정시 회전이 시작되어 용액이 도포되는 동시에 N<sub>2</sub>가스가 주입되어 용액이 코팅되는 동시에 압력이 가해질 수 있는 스핀코터를 사용하여 스핀코팅을 진행하였으며, N<sub>2</sub> 가스의 압력을 200Kpa, 500Kpa, 800Kpa로 변화시켜 진행함으로써 변화되는 페로브스카이트의 표면 형상과 태양전지의 특성 변화를 비교하였다.



N<sub>2</sub> Gas의 주입 공정을 통해 페로브스카이트 박막 형성 시 스핀 코팅과 동시에 빠른 건조 과정과 균일하고 밀집한 형태의 막이 제작되는 결과를 통하여 미치는 특성변화를 비교하였다.



## 제 4장 결과 및 고찰

### 4.1 페로브스카이트 태양전지의 두께 측정

제작된 페로브스카이트 태양전지의 두께를 측정하기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope)의 Cross Section을 통하여 제작된 페로브스카이트 태양전지의 두께측정결과 평균적으로 Blocking layer는 100nm, mp-TiO<sub>2</sub>는 250nm, 광흡수층인 페로브스카이트는 300nm, HTM층은 150nm, 후면전극 Au는 100nm 정도의 두께가 측정되었다. 페로브스카이트 태양전지의 총 두께는 0.9~1.0 $\mu$ m 정도의 두께로 제작되었다.

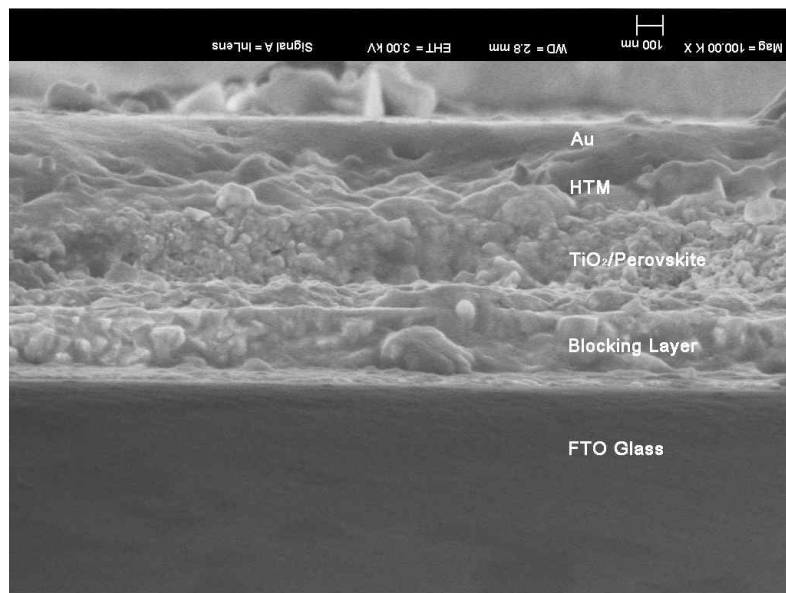


그림 4-1. SEM을 이용한 페로브스카이트 태양전지 두께 측정





그림 4-2. 제작된 페로브스카이트 태양전지



## 4.2 제작된 페로브스카이트 태양전지의 특성 평가

공정에 따른 페로브스카이트 태양전지의 특성평가를 위해서 태양전지의 광전변환 효율을 측정하기 위해 AM1.5(1 sun) 조건에서 Oriel사의 Class A Solar simulator를 이용하여 I-V 특성 측정을 진행하였다.

또한 페로브스카이트 제작 공정에 따른 박막 형상 및 두께의 변화와 공정별 두께 측정을 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)과 Alpha-Step 장비를 이용하였으며, 태양광에서 받은 흡수파장에 따른 외부양자효율(EQE)의 측정을 위해 IPCE(Incident photon to current conversion efficiency) 장비를 이용하여 특성 분석을 진행하였다.

### 4.2.1 광흡수층(MAPbI<sub>3</sub>) 농도변화 특성 평가

MAI(Methylammonium Iodide) 와 PbI<sub>2</sub>(Lead(II) Iodide)의 무게 비율을 1:1로 하여 용매인 DMF(Dimethylformamide)에 40wt%, 45wt%, 50wt%로 혼합물의 농도 변화를 주어 태양전지 효율 특성 변화 실험을 진행하였다

실험 결과 SEM을 측정해 보았으며 MABbI<sub>3</sub> 박막이 45wt% 일 때 치밀한 표면 제조가 되었으며 45wt%일 때는 약간의 치밀도가 떨어졌으며, 50wt%일 때는 막의 형태가 현저하게 떨어져 있는 상태로 보이게 되었다.

따라서 45wt%일 때 균일한 표면 형성으로 인하여 개방전압 값과 단락전류의 값이 높게 측정되었으며 가장 높은 광전변환 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

표 4-1은 페로브스카이트 광흡수층 제작시 농도 변화에 따른 태양전지 특성 비교 데이터로 45wt%일 때, 높은 개방전압 값과 단락 전류의 값을 확인 할 수 있었으며, 이에 따른 효율 변화를 볼 수 있었다.



표 4-1. MAPbI<sub>3</sub> 농도 변화에 따른 태양전지 특성비교 데이터

Condition	FF(%)	Efficiency(%)	Voc(V)	Jsc(mA)	Area(cm <sup>2</sup> )
1 단계 40wt% GA 500Kpa	0.56	7.81	0.95	14.74	1.00
1 단계 45wt% GA 500Kpa	0.54	8.48	0.96	16.28	1.00
1 단계 50wt% GA 500Kpa	0.52	6.85	0.85	15.48	1.00

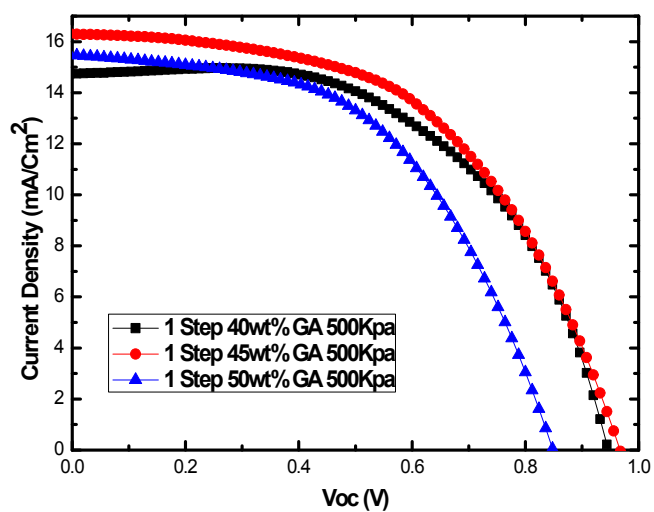


그림 4-3. MAPbI<sub>3</sub> 농도 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선 :

45wt%의 농도일 때, 우수한 전류-전압 곡선을 타나냄.



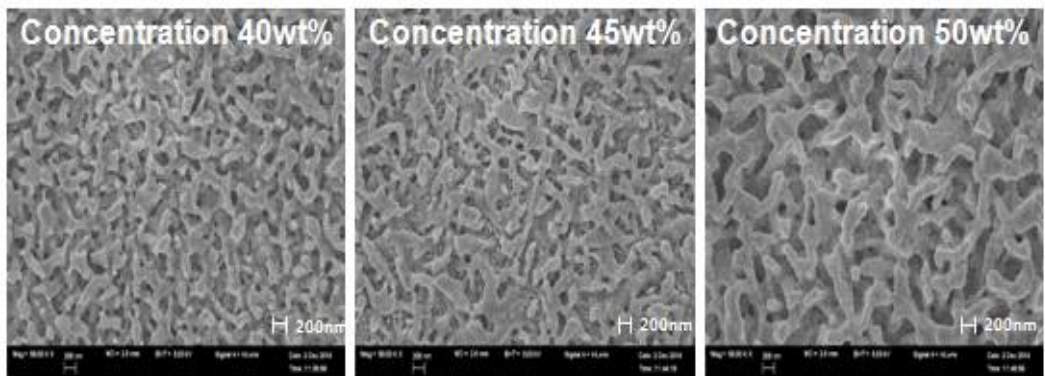


그림 4-4.  $\text{MAPbI}_3$  농도 변화에 따른 SEM 이미지 :  
 농도에 따른 박막 형성의 차이를 보이며 45wt%, 40wt%, 50wt% 순으로  
 치밀하고 균일한 박막 형성





#### 4.2.2 N<sub>2</sub> Gas 주입공정 변화에 따른 특성 평가

N<sub>2</sub> 가스를 주입한 공정에서 기존 스펀코팅을 하면서 솔벤트를 드라이 하던 과정에 추가하여 N<sub>2</sub> 가스가 공급되는 동안 추가적인 드라이 공정을 통하여 페로브스카이트 박막 형태를 변경하는 결과를 가져오게 되었다.

페로브스카이트 박막의 균일도 유지와 결정 성장의 문제는 코팅된 MAPbI<sub>3</sub>의 용액이 서서히 마르면서 결정의 과성장(overgrowth)을 유도하기 때문에 스펀코팅 공정시 MAPbI<sub>3</sub> 용액의 솔벤트 등의 물질을 N<sub>2</sub> 주입 공정을 통하여 박막의 건조를 촉진 시켜 박막형성 시간이 감소하게 핀홀(pin-hole)이 감소하게 되어 이에 따라서 결정 형태가 작게 변화면서 효율이 높아지는 결과가 발생되었다.

표 4-2는 1단계 공정 방식을 이용한 페로브스카이트 광흡수층 제작시 N<sub>2</sub>가스압력을 가하지 않은 상태와 N<sub>2</sub> 가스 압력을 변화를 주면서 가하였을 경우의 결과를 나타내며, N<sub>2</sub> 가스 압력500Kpa과 800Kpa의 효율차이가 크지 않으나 500Kpa일 때 효율특성 우수함을 알 수 있었다.

표 4-2. 박막 공정시 N<sub>2</sub> 가스 주입 압력 변화에 따른 태양전지 특성비교

Condition	FF(%)	Efficiency(%)	Voc(V)	Jsc(mA)	Area(cm <sup>2</sup> )
Non-Gas Assist	0.52	7.54	0.96	15.64	1.00
N <sub>2</sub> Gas Assist 200Kpa	0.53	7.79	0.91	15.96	1.00
N <sub>2</sub> Gas Assist 500Kpa	0.54	8.48	0.96	16.28	1.00
N <sub>2</sub> Gas Assist 800Kpa	0.53	8.28	0.97	16.31	1.00



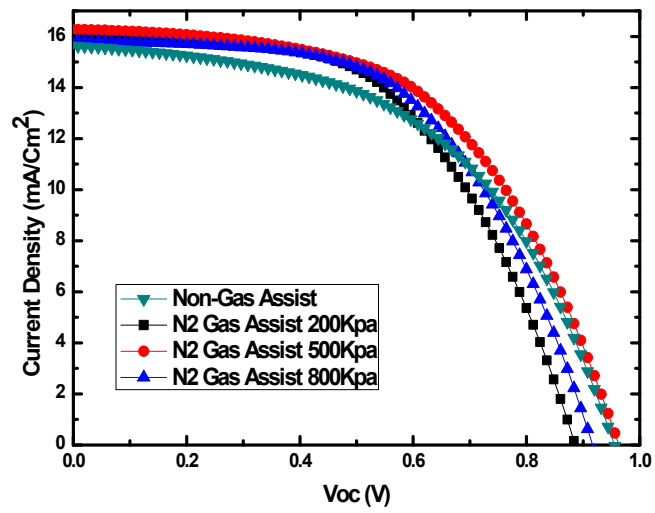


그림 4-5. 박막 공정시 N<sub>2</sub> 가스 주입 압력 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선

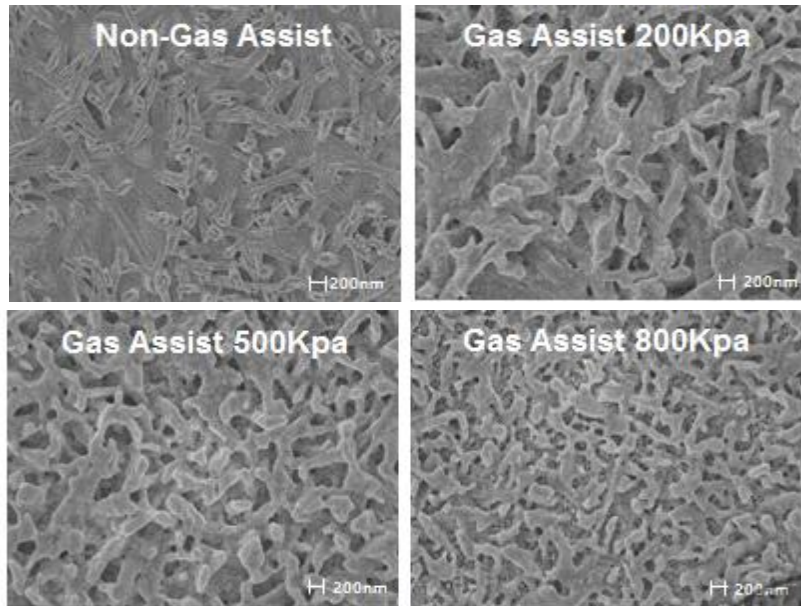


그림 4-6. 박막 공정시 N<sub>2</sub> 가스 주입 압력 변화에 따른 SEM 이미지



### 4.2.3 공정 최적화를 적용한 태양전지 제작

광흡수층의 공정 방식 변화를 통하여 얻어낸 결과를 바탕으로 최적의 공정 조건에서 실험을 진행하였으며, 광흡수층인 MAPbI<sub>3</sub> 박막 형성시 Reference인 2단계 공정과 1단계 공정에서 결정 성정은 동일하나 공정에 따른 모폴로지는 다른 형상을 보이는 박막 형태를 XRD와 SEM 이미지를 통하여 확인 할 수 있었다.

표 4-3은 페로브스카이트 광흡수층 제작시 기존의 2단계 공정 방식과 1단계 공정 최적화 후 특성 비교 표이다. 2단계 공정을 사용하였을 경우 각각의 박막형성으로 인해 충진률(FF) 및 효율은 우수한 것을 보였으나, 단락 전류값은 N<sub>2</sub>압력을 주어 진행한 태양전지가 우수하였다.

표 4-3. MAPbI<sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 태양전지 특성비교

Condition	FF(%)	Efficiency(%)	Voc(V)	Jsc(mA)	Area(cm <sup>2</sup> )
2 단계 (Ref.)	0.63	9.03	0.97	15.69	1.00
1 단계 45wt% GA 500Kpa	0.54	8.48	0.96	16.28	1.00



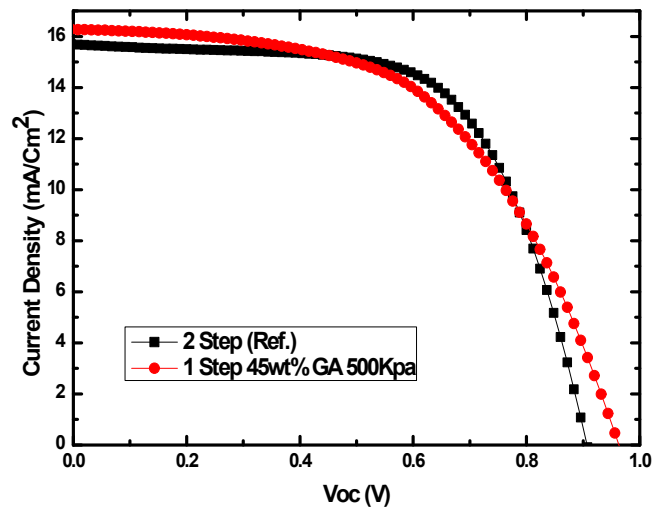


그림 4-7. MAPbI<sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 전류-전압(I-V) 특성곡선

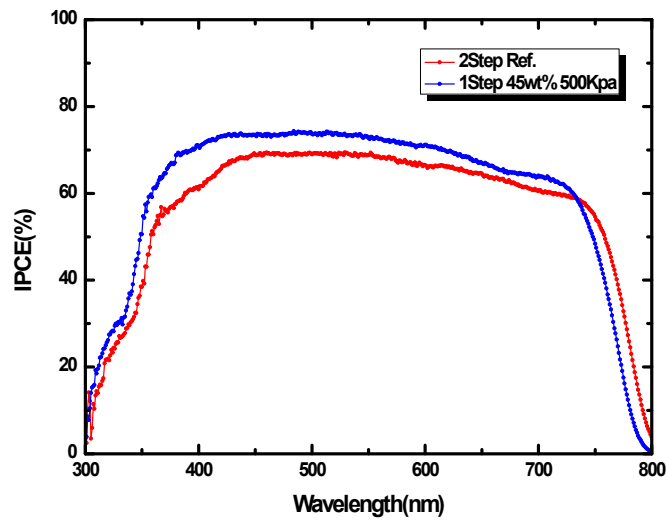


그림 4-8. MAPbI<sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 IPCE 특성곡선 : 300nm~800nm까지의 파장을 흡수하며, 2단계 공정의 광전변환이 가장 높게 되었으며, 가스를 주입한 경우와 가스를 주입하지 않은 경우 순으로 광전변환 값이 나타났다.



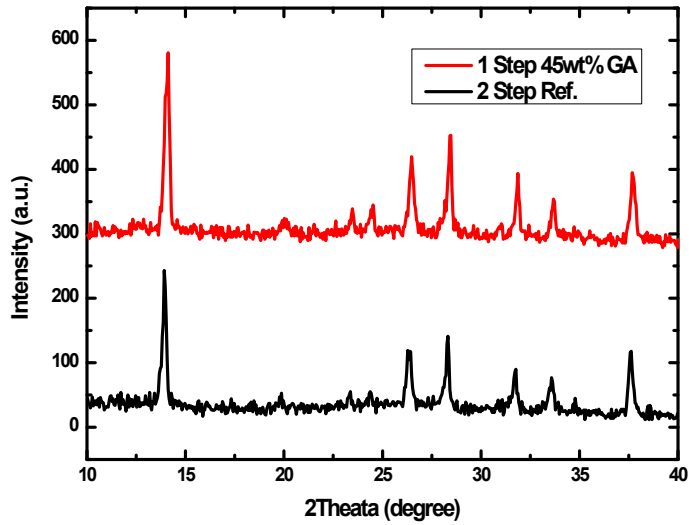


그림 4-9. MAPbI<sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 XRD 비교

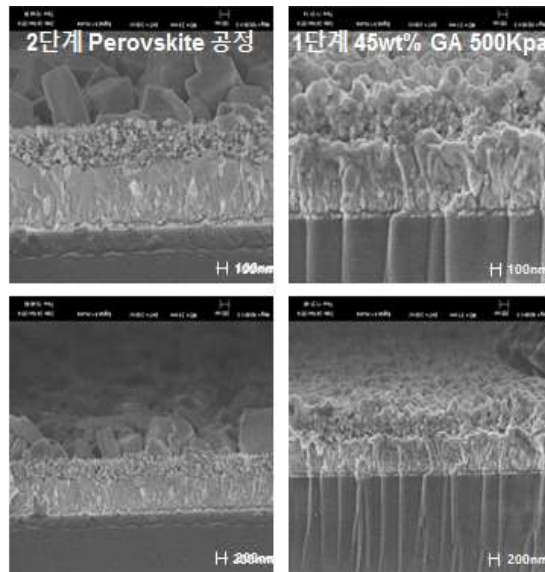


그림 4-10. MAPbI<sub>3</sub> 박막 제조시 공정 변화에 따른 SEM 이미지 :  
2단계의 광흡수 물질의 결정 형상을 구분할 수 있었으며, 1단계 혼합 코팅공정에서는  
약간의 응집현상을 보이고, 가스 주입 공정에서는 균일한 막의 현상을 나타냈다.



## 제 5장. 결론

고효율의 페로브스카이트 태양전지를 제조하기 위해서는 치밀하고 균일한 광흡수층의 박막 형성이 필요하게 된다. 본 연구에서는 페로브스카이트 태양전지의 광흡수층 제작 공정변화를 통하여 공정장비 및 시간을 감소시키고 우수한 가격 경쟁력을 갖는 공정방식의 최적화를 위한 연구를 진행하였다.

광흡수층 제작 공정시 기존의 2단계 공정인 페로브스카이트 제작 공정 단계를 1단계 공정으로 단순화하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. 기존의 2단계 공정의 경우 9.03%의 효율을 가졌으며, 1단계 공정으로 단순화를 위하여  $\text{PbI}_2$ (Lead(II) Iodide), MAI(Methylammonium Iodide)를 재료의 DMF(Dimethylformamide) 용매에 혼합 시 농도변화를 통하여 효율 변화 특성을 연구하였고, 광흡수층인 페로브스카이트 박막 코팅 공정시  $\text{N}_2$  가스의 압력변화를 통하여 치밀하고 균일한 박막을 형성하고 이에 따른 태양전지 효율 변화 특성을 연구하였다.

기존 2단계 공정인  $\text{PbI}_2$ 와 MAI를 각각 형성하는 과정의 경우와 1단계 공정으로 적용하는 연구는 페로브스카이트 광흡수층 박막 공정시  $\text{PbI}_2$ 와 MAI의 혼합 물질의 농도의 변화(40wt%, 45wt%, 50wt%)와 페로브스카이트 박막제조에 사용된 스펀코터에  $\text{N}_2$  질소가스를 주입할 수 있는 장치를 설치하고 스펀코터 동작시 주입되는  $\text{N}_2$  압력(200kPa, 500kPa, 800kPa)을 조절하여 특성을 비교하는 실험을 진행하였다.

각각  $\text{PbI}_2$ 와 MAI 박막을 형성하는 2단계 공정의 경우 9.08%의 가장 높은 효율을 보여주었다. 1단계 공정의 경우  $\text{PbI}_2$ 와 MAI를 용매인 DMF의 비율을 변화시키는 실험에서 45wt%의 농도에서 8.28%의 가장 높은 효율을 보였고 질소 압력이 500Kpa일때, 8.48%의 가장 높은 효율을 보였다.

공정 변화를 통하여 박막의 건조를 촉진 시켜 박막형성 시간이 감소하였으며,



균일하고 밀집한 형태의 막이 제작되는 결과로 핀홀(pin-hole)이 감소하게 되었다. 이로 인해서 결정 형태가 작게 변화면서 효율이 높아지는 결과를 얻었다.

이를 통해 제작된 1단계 공정의 페로브스카이트 태양전지는 기존의 2단계 공정의 페로브스카이트 태양전지에 비하여 성능이 낮지만, 추가적인 연구가 진행되면, 공정을 개선시키면서 공정 시간의 절약과 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 제작 가능할 것으로 생각된다.



## 참고 문헌

- [1] 정윤경, “태양광 산업 및 모듈가격 전망과 대내외 대응전략 연구”, 기본연구 보고서 2013-21 (2013)
- [2] Sang Il Seok, “Solvent-engineering for high performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells”, Nature Materials 13, 897-903 (2014)
- [3] 변선호, “차세대 페로브스카이트 태양전지 기술동향”, (2014)
- [4] Monica Lira-Cantu, Frederik C. Krebs, “Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ): Performance improvement during long-time irradiation”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 14, 2076-2086, (2006)
- [5] Michael Gratzel, Nam-Gye Park “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%” SCIENTIFIC REPORTS, 2, 591 (2012)
- [6] 조대희, “A Study on Characteristics of  $\text{HfO}_2$  thin film for blocking layer of Dye-sensitized solar cells” 고려대학교 일반대학원 석사 학위 논문 (2015)
- [7] 오이슬, “ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  기반 페로브스카이트 태양전지”, 중앙대학교 대학원 석사 학위 논문 (2014)
- [8] 석상일, “무·유기 하이브리드 태양전지 고효율화 기술 개발-높은 결정구조 안정성과 고효율을 가지는 페로브스카이트 물질 개발”, 미래창조과학부 보도자료 (2015)





- [9] 박남규, “재현성이 뛰어난 고효율 페로브스카이트 태양전지 개발-결정성장 기술을 통한 태양전지의 고효율화 실현”, 미래창조과학부 보도자료 (2014)
- [10] 박남규, “페로브스카이트 태양전지 고효율 원인 규명-차세대 고효율 박막 태양전지 개발 실마리 제공” 미래창조과학부 보도자료 (2013)
- [11] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible light sensitizers for photovoltaic cells.” *Journal of American Chemical Society*, 131, pp.6050-6051 (2009)
- [12] H.-S. Kim, M. Graetzel, N.-G. Park, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin flim mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%”, *Scientific Reports*, 2, pp.591-597 (2012)
- [13] M. McGehee, “Emerging High-Efficiency Low-Cost Solar Cell Technologies”, 2014 Energy Seminar (2014)
- [14] R. F. Service, “Perovskite Solar Cells Keep On Surging”, *Science*, 344, p.458 (2014)
- [15] K. Bullis, “A Material That Could Make Solar Power Dirt Cheap”, MIT Technology Review.
- [16] H.-S. Kim, N.-G. Park, “Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research”, *J. Phys. Chem. C*, 118(11), pp 5615-5625 (2014)
- [17] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball et al., “Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cell”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, pp. 1511-1515, (2014)
- [18] J.S. Huang, “Engineers identify, address cause of persistent solar cell issue”, *PHYS ORG* (2014)
- [19] N.J. Jeon, J.H. Noh, S.I. Seok et al., “Solvent engineering for



high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells”, Nature Materials, 13, 897-903 (2014)

[20] Martin A. Green, Anita Ho-Baillie and Henry J Snaith, “The emergence of perovskite solar cells”, Nature photonics, Vol8, 506-514 (2014)

[21] 임상혁, “페로브스카이트 태양전지 연구동향”, 한국태양광발전학회지, 1(1), 45-41 (2015)

[22] K Hwang, YS Jung, YJ Heo, FH Scholes, Dong-Yu Kim, Doojin Vak et al. “Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells” Adv. Mater. 27, 1241-1247 (2015)

