



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

석사학위논문

페로브스카이트 태양전지에서의
캐리어 이동 향상 연구

Study on carrier transport enhancement in
perovskite solar cells

상명대학교 대학원

환경공학과

김혜린

2016년 2월

석사학위논문

페로브스카이트 태양전지에서의
캐리어 이동 향상 연구

Study on carrier transport enhancement in
perovskite solar cells

상명대학교 대학원

환경공학과

김혜린

2016년 2월

페로브스카이트 태양전지에서의
캐리어 이동 향상 연구

Study on carrier transport enhancement in
perovskite solar cells

지도교수 강 문 성

본 논문을 석사학위 논문으로 제출함

상명대학교 대학원

환경공학과

김 혜 린

2016년 2월

김혜린의
석사학위 논문을 인준함

심사위원장 오세원 ①

심사위원 박진수 ①

심사위원 강문성 ①

상명대학교 대학원

2016년 2월

차 례

List of figures	I
List of tables	IV
국문 요약	VI
1. 서론	1
1.1. 연구배경	1
2. 이론적 배경	8
2.1. 페로브스카이트 태양전지 원리	8
2.2. 페로브스카이트 태양전지 구성	13
2.2.1. 페로브스카이트	13
2.2.2. HTM	21
2.2.3. 상대전극	27
2.3. 페로브스카이트 태양전지 효율 평가	28
3. 실험 방법	31
3.1. 광음극	31
3.1.1. STN-TiO ₂ solution 제조	31
3.2. HTM 첨가제 합성	32
3.2.1. Na-TFSI 합성	32
3.2.2. K-TFSI 합성	34
3.2.3. Mg-TFSI ₂ 합성	34
3.3. 계면처리	36
3.3.1. HfO ₂ precursor solution 제조	36
3.3.2. Nb ₂ O ₅ precursor solution 제조	36
3.4. 페로브스카이트 태양전지 제조	37

3.4.1. meso-TiO ₂ /STN-TiO ₂ 두께 제어	37
3.4.2. 페로브스카이트 태양전지 제조	37
3.5. 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성 평가 및 분석	41
3.5.1. Scanning Electron Microscope (SEM) image 분석	41
3.5.2. Surface area & pore size 분석	41
3.5.3. X-ray diffraction (XRD) 분석	41
3.5.4. Photocurrent-voltage curve 분석	42
3.5.5. Electrochemical impedance spectra 분석	42
4. 결과 및 고찰	43
4.1. 광전극에 따른 페로브스카이트 태양전지 특성평가	43
4.1.1. 광전극 STN-TiO ₂ coating 두께 최적화	43
4.1.2. 광전극 표면처리에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성평가	55
4.2. HTM 첨가제에 따른 태양전지 특성평가	63
4.2.1. HTM 첨가제에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성평가	63
4.3. 계면처리에 따른 태양전지 특성 평가	67
4.3.1. 염료감응 태양전지 광전변환 특성 평가를 통한 전구체 농도 최적화	67
4.3.2. 계면처리에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성평가	74
5. 결론	77
참고문헌	80
ABSTRACT	90

List of figures

Fig. 1.1 Best research-cell efficiencies.	4
Fig. 2.1 Schematic illustration of energy levels of the materials used perovskite solar cells: (a) TiO ₂ , (b) ZnO, and (c) Al ₂ O ₃ with CH ₃ NH ₃ PbI ₃ and spiro-MeOTAD.	10
Fig. 2.2 Schematic diagram of (a) perovskite-infiltrated solar cell, (b) planar heterojunction perovskite solar cell, and (c) meso-superstructured perovskite solar cell.	14
Fig. 2.3 A process of manufacture for surfactant-templated nanoporous TiO ₂ with micelle.	18
Fig. 2.4 Energy level diagram with HfO ₂ and Nb ₂ O ₅	20
Fig. 2.5 Energy level diagram with HOMO levels of various HTMs.	22
Fig. 2.6 Structure of spiro-MeOTAD.	23
Fig. 2.7 Structure of Li-TFSI.	26
Fig. 2.8 Photocurrent-voltage curve and photovoltaic parameters of solar cells.	29
Fig. 3.1 (a) Reacting (CF ₃ SO ₂) ₂ NH with Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /MgCO ₃ and (b) The excess of Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /MgCO ₃ (not soluble in acetonitrile) was removed by filtration.	33
Fig. 3.2 Ion chromatography of cation-TFSI.	35
Fig. 3.3 A fabrication of perovskite solar cells.	40
Fig. 4.1 Dependence of <i>J-V</i> curve on STN-TiO ₂ film layer.	45
Fig. 4.2 Effects of STN-TiO ₂ film thickness on (a) current density	

	& voltage and (b) fill factor & efficiency.	46
Fig. 4.3	<i>J-V</i> curve of perovskite solar cells employing TiO ₂ /P123 <i>Mn</i> =~1100/P123 <i>Mn</i> =~5800.	48
Fig. 4.4	<i>J-V</i> curve of perovskite solar cells employing different spin-coating rate for STN-TiO ₂ solution treatment.	50
Fig. 4.5	Cross-sectional view SEM images of (a) meso-TiO ₂ , (b) STN-TiO ₂ (P123 <i>Mn</i> =~1100), and (c) STN-TiO ₂ (P123 <i>Mn</i> =~5800) synthesized on FTO glass.	53
Fig. 4.6	(a) N ₂ adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore-size distribution plot of STN-TiO ₂ (1100)& STN-TiO ₂ (5800).	54
Fig. 4.7	<i>J-V</i> curve of perovskite solar cells employing STN-TiO ₂ with/without pre-treatments (underlayer&TiCl ₄).	56
Fig. 4.8	<i>J-V</i> curve of dye-sensitized solar cells employing hybrid system.	58
Fig. 4.9	Photovoltaic properties of perovskite solar cells employing different thickness of STN-TiO ₂ film on FTO glass.	60
Fig. 4.10	Surface-sectional view SEM images of (a) meso-TiO ₂ , (b) STN-TiO ₂ , and (c) hybrid TiO ₂ (mesoTiO ₂ +STN-TiO ₂) synthesized on FTO glass.	62
Fig. 4.11	<i>J-V</i> curve of perovskite solar cells employing various additives in the HTMs.	65
Fig. 4.12	Voltage properties of perovskite solar cells employing various additives in the HTMs.	66

Fig. 4.13 J - V curve of dye-sensitized solar cells employing HfO ₂ blocking layer with different concentration.	69
Fig. 4.14 J - V curve of dye-sensitized solar cells employing Nb ₂ O ₅ blocking layer with different concentration.	70
Fig. 4.15 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells employing different concentration of HfO ₂ and Nb ₂ O ₅ on FTO glass.	71
Fig. 4.16 EIS spectra of the dye-sensitized solar cells using (a) HfO ₂ photoelectrode and (b) Nb ₂ O ₅ photoelectrode (@ 1 sun illumination).	73
Fig. 4.17 J - V curve of perovskite solar cells employing HfO ₂ blocking layer with different concentration.	75
Fig. 4.18 J - V curve of perovskite solar cells employing Nb ₂ O ₅ blocking layer with different concentration.	76

List of tables

Table 3-1 Yields of cation-TFSI complexes	35
Table 4-1 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different STN-TiO ₂ film layer	45
Table 4-2 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different molecular weight of P123 in STN-TiO ₂	48
Table 4-3 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different spin-coating rate of STN-TiO ₂ solution	50
Table 4-4 Pore characteristics of meso-TiO ₂ /STN-TiO ₂ (1100)/ STN-TiO ₂ (5800)	54
Table 4-5 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different pre-treatment conditions of photoanode	56
Table 4-6 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different spin-coating rate of hybrid solution	58
Table 4-7 Atomic radius of various cations	65
Table 4-8 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with various additives in the HTMs	66
Table 4-9 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different concentration of HfO ₂ blocking layer	69
Table 4-10 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different concentration of Nb ₂ O ₅ blocking layer	70
Table 4-11 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different concentration of HfO ₂ blocking layer	75
Table 4-12 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with	

different concentration of Nb₂O₅ blocking layer 76

국 문 요 약

페로브스카이트 태양전지에서의 캐리어 이동 향상 연구

페로브스카이트 태양전지는 ABX_3 (A와 B는 금속양이온, X는 할로젠 물질) 형태의 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 광감응제로 이용하는 새로운 광전변환 소자 중 한 종류이다. 제 3 세대 태양전지인 염료감응 태양전지와 유기 태양전지로부터 고안해 낸 페로브스카이트 태양전지는 2010년부터 현재까지 약 5 년의 연구기간동안 급격한 효율증가를 이루었으며 현재는 20% 이상의 광전변환 효율을 달성하여 학계에서 큰 주목을 받고 있다. 페로브스카이트 태양전지는 빛을 받게 되면 캐리어가 전자와 정공으로 나뉘어 전자는 적절한 밴드갭을 가지는 반도체 산화물로 이동하고 정공 (hole)은 페로브스카이트의 최고 준위 점유 분자궤도 (highest occupied molecular orbital: HOMO) 레벨보다 높은 에너지 레벨을 가지는 홀 수송체 (hole transport material: HTM)로 이동하게 된다. 이 때 분리된 전자와 정공의 이동특성은 각 수송층의 특성에 의해 지대한 영향을 받으며 이에 따라 태양전지의 광전변환 효율도 결정된다. 따라서 본 연구에서는 수송층에서의 캐리어의 이동특성을 제어함으로써 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 성능을 향상시키기 위한 실험을 수행하였다.

첫 번째로 mesoporous TiO_2 (meso- TiO_2) scaffold를 효율적으로 도입하는 방법을 연구하였다. 기존의 TiO_2 페이스트를 희석하여 스핀코팅하는

방법은 두께 제어가 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 블록공중합 고분자 (Pluronic P-123)를 틀로 이용하여 scaffold의 두께를 쉽게 조절하면서 동시에 전자의 이동특성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 제안하였다 (STN-TiO₂). 실험 결과 기존의 전극층에 비해 얇은 두께에서 (~160 nm) 최적화된 광전변환 효율을 얻을 수 있었으며 또한 underlayer 도입 및 TiCl₄ 처리와 같은 부수적인 공정을 제외하고도 기존 전극대비 동등 수준의 우수한 광전변환 효율 (~11.1%)을 달성할 수 있음을 확인하였다. 이는 STN-TiO₂ scaffold 가 기존의 전극층과 비교하여 정렬된 구조를 가지고 있으며 또한 TCO 기판과의 계면접촉 특성이 우수하여 전자의 확산거리가 크게 증가된 결과로 해석되었다.

두 번째로 정공 이동특성 향상을 위한 HTM 첨가제에 대한 연구를 진행하였다. 다른 양이온을 포함하는 bis(trifluoromethane)sulfonimide (TFSI) 첨가제들을 합성하고 HTM 첨가제로 평가를 하였다. 결과적으로 첨가제에 포함된 양이온의 크기가 작을수록 광전변환 효율이 높다는 것을 알 수 있었으며 또한 첨가제의 용해도와도 상관관계가 있는 것으로 파악되었다. 검토된 첨가제 중 Li-TFSI가 가장 높은 광전변환 효율을 나타내었으며 이는 Li-TFSI가 용해도가 높고 HTM으로 사용된 spiro-MeOTAD와의 상용성이 우수함에 따라 정공 이동도를 가장 효과적으로 향상시켰기 때문으로 사료되었다.

세 번째로 페로브스카이트와 반도체 산화물사이의 계면에서의 전자 이동특성을 향상시키기 위해 TiO₂와 다른 에너지 준위를 갖는 HfO₂와 Nb₂O₅를 에너지 장벽층으로 도입하는 연구를 수행하였다. 실험 결과 HfO₂ 및 Nb₂O₅가 1 mM 농도로 코팅된 경우 가장 우수한 광전변환 성능

향상을 나타내었으며 결론적으로 두 물질 모두 효율적인 에너지 장벽 소재로 확인되었다.

제 1 장 서론

1.1 연구 배경

전 세계적으로 인구가 증가함에 따라 에너지의 소비량도 함께 증가하고 있는 추세이다. 지금까지의 에너지 소비행태는 석탄이나 석유 또는 천연가스와 같은 화석연료를 사용하여 전력으로 전환하여 소비되어져 왔다. 그러나 화석연료로 인해 CO₂와 같은 오염물질의 배출이 불가피해져 지구온난화 등 환경문제가 대두되었다. 동시에 1·2차 석유파동으로부터 경제적 불황을 겪음으로써 화석연료 이외에 대체할 수 있는 에너지원을 필요로 하는 실정이다 [1-3]. 따라서 화석연료를 대안하기 위해 여러 가지 신·재생에너지를 개발 중에 있다 [1]. 신·재생에너지란 신에너지와 재생에너지를 종합적으로 지칭하는 말로써 신에너지로는 연료전지, 수소에너지 그리고 석탄액화 및 가스화로 총 3 가지를 포함하며 재생에너지로는 태양열, 태양광, 풍력, 바이오매스, 소수력, 해양에너지, 지열에너지 그리고 폐기물에너지를 포함하여 총 8 가지를 말한다 [2].

여러 에너지원 중에서 특히 태양에너지는 방대한 에너지양을 가지고 있어 에너지 관련 연구자들에게 각광을 받고 있다. 예를 들어, 인간이 일 년 동안 사용하는 에너지양은 4.6×10^{20} joules인데 이것은 한 시간 동안 태양으로부터 지구에 도달하는 에너지양과 같은 정도로 태양은 큰 에너지를 내뿜고 있다 [4]. 이러한 태양에너지는 다양한 방면으로 적용해 에너지원으로 이용할 수 있다. 태양열을 이용하여 엔진을 만들고 발전이나 산업에 적용할 수 있으며, 다른 방면으로는 식물의 광합성을 이용하여 바이오매

스로 사용하거나 인공적인 광합성을 통해 태양에너지로부터 연료를 제작할 수 있다 [5]. 이 중에서도 태양광을 이용한 발전은 세계적인 관점에서 가장 빠르게 성장하고 있는 신·재생에너지원으로써 2000년에서 2013년 사이에 약 68배 증가했다 [6]. 이것은 태양전지의 개발에 의해 기여된 것으로 보인다. 태양전지는 3세대로 나누어 설명할 수 있다. 제 1 세대에는 실리콘 태양전지, 제 2 세대에는 박막형 태양전지나 화합물 태양전지, 적층형 태양전지 등이 포함되며 제 3 세대 태양전지에는 염료감응 태양전지, 양자점 태양전지 등이 포함된다 [7].

결정질 실리콘 태양전지는 Panasonic사에서 유효면적이 143.7 cm^2 일 때 $25.6 \pm 0.5\%$ 의 최고 효율을 보고하였으며 [8], 화합물 반도체 태양전지 중 GaAs 태양전지는 Kayes 등이 박막형태로 제작하여 $28.8 \pm 0.9\%$ 의 효율을 달성하였다 [9]. 3세대 태양전지 중 하나인 염료감응 태양전지는 Sharp사에 의해 $11.9 \pm 0.4\%$ 의 효율을 발표했으며 [10], 박막형태의 유기 태양전지는 Hosoya가 $11.0 \pm 0.3\%$ 의 효율을 보고하였다 [11]. 여러 태양전지 중에서도 현재 상용화된 실리콘 태양전지는 20% 이상의 효율을 보이며 지난 40년 동안의 연구를 통해 제조비용이 감소되고 있는 실정이다 [12,13]. 하지만 실리콘 웨이퍼로부터 만들어진 태양전지는 고난도의 제조공정으로 인해 여전히 비용문제가 해결되어지지 않고 있다. 따라서 화석연료로 생산된 전기와 경쟁하기에는 무리가 있다고 보인다 [14-16]. 그러므로 경제적이면서도 제조공정이 간단한 태양전지를 만들기 위해 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다.

Fig 1.1은 미국 국립신재생에너지연구소 (National Renewable Energy Laboratory, NREL)에서 발췌한 자료로, 태양전지의 분야별 최고 효율을 나타낸 그래프이다. 이 중 페로브스카이트 태양전지는 2010년부터 본격적으로 개발이 이뤄져 지금까지 약 5년의 연구기간동안 10% 이상의 효율

증가를 나타내고 있으며 현재 20% 이상의 높은 광전변환 효율이 보고되어져 연구자들의 이목을 끌고 있는 태양전지이다.

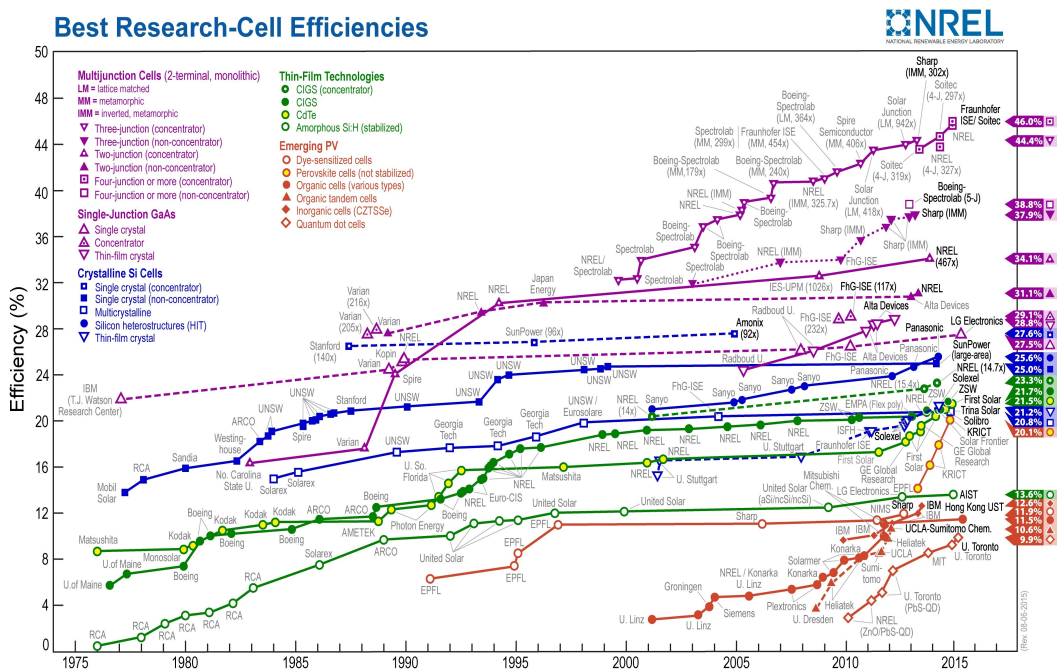


Fig. 1.1 Best research-cell efficiencies [17].

페로브스카이트 태양전지는 Miyasaka 등이 염료감응 태양전지에 적용하여 사용한 것이 시초가 되었다. 2009년 Miyasaka는 염료감응 태양전지에서 나노반도체 산화물인 TiO_2 에 흡착시키는 염료대신에 페로브스카이트를 빛 흡수체로서 사용하였다. 이 연구에서 사용된 페로브스카이트의 구조는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 이며 이 때 X는 Br^- 와 I^- 를 적용하였다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 coating한 기판에 iodine 액체전해질을 이용했을 때 태양전지의 효율은 3.81%였으며, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 coating했을 때는 3.13%의 효율을 얻었다. 페로브스카이트가 iodine 액체전해질에 녹는다는 단점이 존재하나, 페로브스카이트가 태양전지로 사용될 수 있다는 기반이 된 연구였으며 특히 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 기반으로 한 태양전지는 0.96 V의 개방전압 (open circuit voltage, V_{oc})으로 기존 염료감응 태양전지의 값 (약 0.7~0.8 V)보다 높은 특성을 보였다 [18,19]. 2011년 성균관대 박남규 교수 연구진은 페로브스카이트를 양자점 태양전지에 적용하여 6.5%의 효율을 보고하였고 [20], 2012년에는 페로브스카이트를 기판 위에 처리하되, 전 고상 태양전지로 제작하기 위하여 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD)를 HTM으로 사용하였다. 단락전류 (short circuit current, J_{sc})는 17 mA/cm^2 , 0.888 V의 V_{oc} 값을 얻을 수 있었으며 9.7%의 효율을 도출함으로써 이전의 양자점 태양전지보다 높은 효율을 보고하였다 [21]. Grätzel은 2013년 다공성의 나노복합체 TiO_2 와 중합한 HTM으로 poly-triarylamine같은 물질로부터 페로브스카이트 태양전지를 제조하였는데 1 sun조건하에서 0.997 V의 V_{oc} 를 달성하며 12.0%의 효율을 도출하였다 [22]. 한국화학연구원 석상일 박사 연구진은 2015년 페로브스카이트 태양전지로 20%의 효율을 달성하였다. 일반적으로 페로브스카이트물질에 사용하는 메틸암모늄양이온 대신에 formamidinium ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) 양이온을 사용하여 formamidinium lead iodide (FAPbI₃) 구조를 만

들었고, 이것의 밴드 갭이 이전의 methylammonium (CH_3NH_3^+) lead iodide (MAPbI_3)보다 빛을 더 많이 흡수하게 됨으로써 도출된 결과이다 [23].

페로브스카이트 태양전지는 유기 태양전지나 염료감응 태양전지와 같이 기존의 차세대 태양전지에 비해 높은 효율을 가지고 있는 것과 동시에 제조공정이 비교적 간단해 낮은 가격으로 제작이 가능함으로써 경제적이라는 장점이 있다 [21,24,25]. 그러나 페로브스카이트 태양전지는 수분이나 빛에 약한 특성을 가지고 있다 [26]. 예를 들어 페로브스카이트를 태양전지로 제조할 때 주변에 있는 용액의 증기나 습도 조건에 따라 페로브스카이트가 결정화하는데 있어 영향을 미친다. 페로브스카이트의 결정성에 따라 캐리어의 이동에 영향을 미치므로 페로브스카이트의 결정이 크면서도 균일함을 얻기 위해서는 습도와 같은 조건을 조절하면서도 페로브스카이트의 핵 생성과 성장 과정을 제어해야한다 [27].

페로브스카이트는 빛을 받아 분리한 전자와 정공을 이동시키기 위해 전자 수송층으로는 적절한 밴드갭을 가지는 반도체 산화물을, HTM으로는 페로브스카이트의 HOMO레벨보다 높은 에너지 레벨을 가지는 정공 수송 물질을 사용한다. 이 때 광음극에 어떤 물질을 처리하는가에 따라 페로브스카이트로부터 분리된 전자의 이동특성을 결정하게 된다. 동시에 HTM 또한 정공의 이동에 영향을 미치며 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 성능을 크게 좌우하는 요소가 된다 [28,29].

그러므로 본 논문에서는 페로브스카이트 태양전지의 전자와 정공의 이동특성을 제어함으로써 광전변환 효율을 향상시키기 위한 연구를 진행하고자 한다. 일반적으로 페로브스카이트 태양전지에서는 광음극으로는 TiO_2 를 사용하지만, 전자를 잘 이동시키기 위해 추가적으로 underlayer나 TiCl_4 처리를 필요로 한다. 실험단계를 간단히 하면서도 전자와 정공의 이동을 원활하게 만들기 위한 새로운 TiO_2 solution을 도입하여 실험하였다.

페로브스카이트 태양전지의 캐리어 이동특성을 위한 다른 방면으로 HTM의 성능 향상을 목적으로 사용하는 첨가제에 대한 연구를 진행하였다. 일반적인 HTM은 4-*tert*-butylpyridine (*t*-BP) 와 bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (Li-TFSI)와 같은 첨가제가 포함된다. Li-TFSI의 경우에는 HTM의 fermi level을 HOMO쪽으로 이동시키며 hole mobility를 향상시킨다 [30,31]. 이 연구에서는 Li⁺이외의 Na⁺, K⁺, 그리고 Mg²⁺와 같은 양이온을 합성시킨 TFSI를 이용해 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 이와 더불어 계면 특성을 향상시키기 위해 HfO₂나 Nb₂O₅와 같은 blocking layer를 적용하여 실험을 진행하였다. 따라서 본 실험의 목적은 광음극/첨가제/계면에 대한 연구를 통해서 페로브스카이트 태양전지의 성능을 제어하면서도 최적의 페로브스카이트 태양전지 구조를 도출하고자 한다.

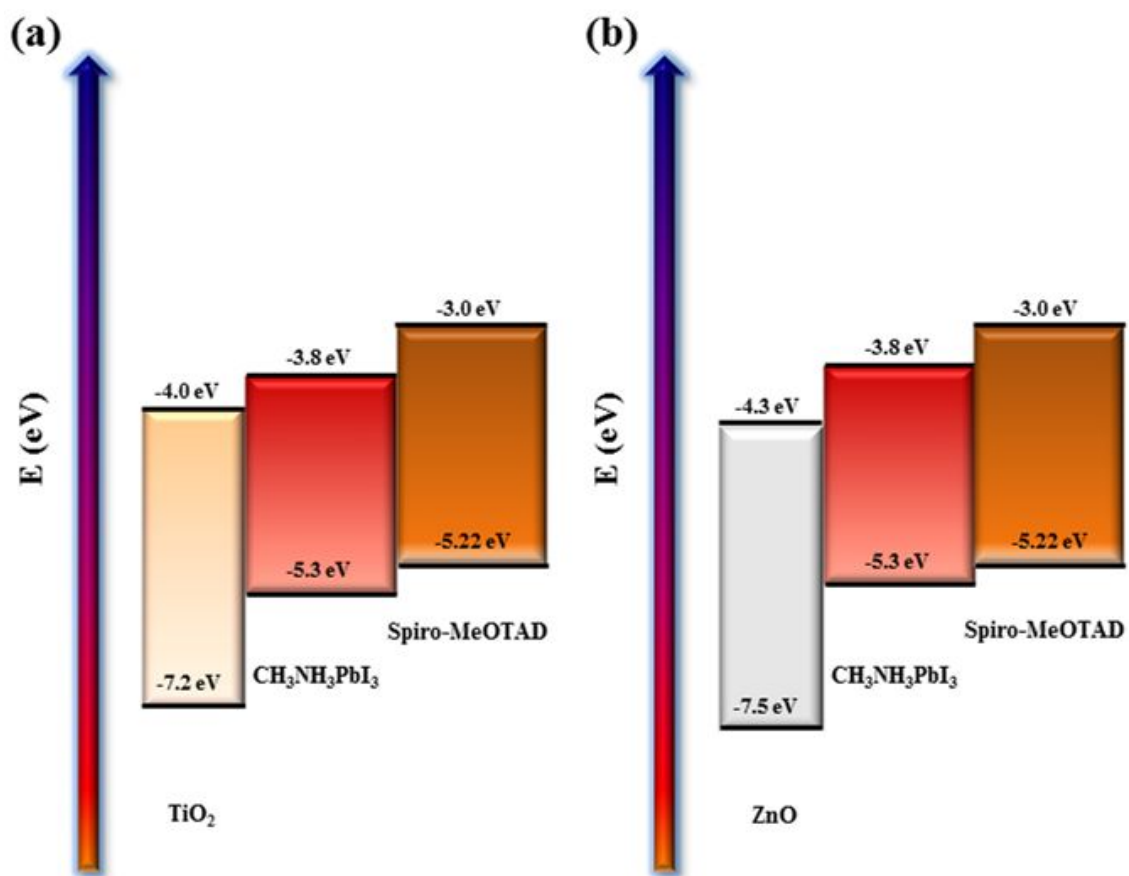
제 2 장 이론적 배경

2.1 페로브스카이트 태양전지 원리

페로브스카이트는 Miyasaka 등 연구자들에 의해 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)에 적용되어 태양전지로서의 가능성을 확인하였다. 그러나 DSSC의 중요한 구성요소중 하나인 액체 전해질이 페로브스카이트를 녹이기 때문에 광전변환 효율이 낮을 수밖에 없다는 한계가 드러났다. 따라서 액체 전해질을 제외하고 대신에 고상의 HTM을 도입함으로써 전 고상의 페로브스카이트 태양전지를 제작하였고, 변환효율을 이상적으로 증가시킬 수 있었다 [32]. 이러한 페로브스카이트 태양전지는 전도성기판 (transparent conductive oxide glass, TCO glass)위에 TiO_2 , ZnO 또는 Al_2O_3 와 같은 나노 반도체 산화물 층을 coating한 뒤 광 흡수체로서 페로브스카이트 층을 형성해줌으로써 제작된다. 이 후에 빛에 의해 분리된 정공을 수송할 수 있도록 HTM을 처리해준 후에 최종적으로 상대전극을 형성하기 위하여 은이나 금과 같은 물질을 증착해줌으로써 페로브스카이트 태양전지를 완성할 수 있다 [33]. 페로브스카이트 태양전지는 가시광선 영역인 400~800 nm 파장의 빛을 받게 되면, 페로브스카이트 내에서 전자와 정공의 분리가 이루어진다. 분리된 전자는 전도성 기판에 coating된 나노반도체 산화물 (ex. TiO_2)로 이동하고 기판을 거쳐 도선을 흐르게 되며 전자가 빠져나간 후 남은 정공은 HTM으로 이동함으로써 태양전지의 구동이 이뤄지게 된다 [25].

이 때 반도체 나노 산화물로 사용된 TiO_2 , ZnO 그리고 Al_2O_3 의 밴드갭 (band gap)은 각각 Fig. 2.1에 도시되었다. Fig. 2.1에 나타냈듯이 페로브

스카이트의 최저준위 비 점유 분자궤도 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 레벨이 이종산화물의 전도대 (conduction band: CB)보다 높기 때문에 전자이동의 측면에서 효과적으로 사용되어질 수 있다. 그러나 Al_2O_3 의 경우 페로브스카이트의 LUMO 레벨과 잘 맞지 않기 때문에 전자의 이동이 원활하지 않을 수 있다. 따라서 SiO_2 와 같은 첨가물을 통해 전하의 이동을 촉진시켜 높은 단락전류를 얻을 수 있도록 해야 한다 [34].



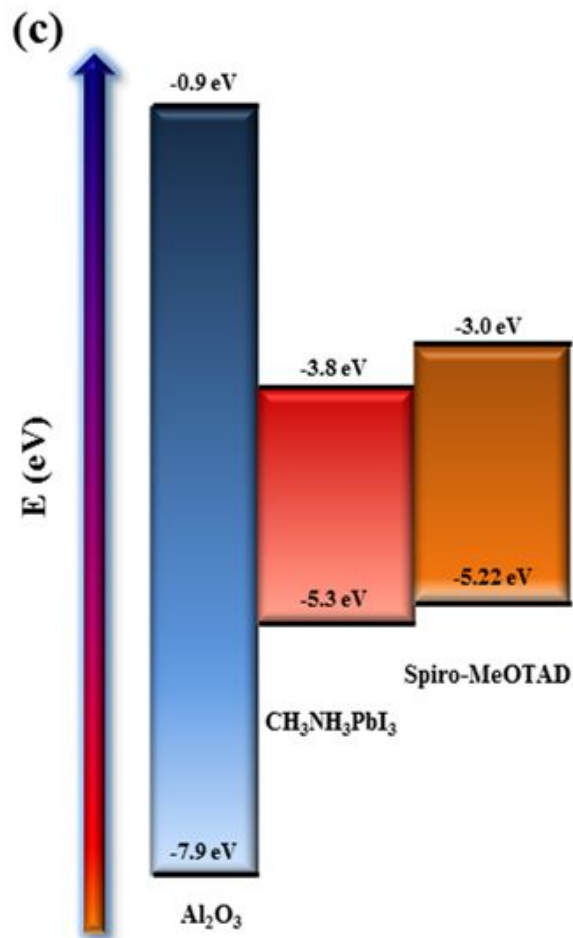


Fig. 2.1 Schematic illustration of energy levels of the materials used perovskite solar cells: (a) TiO₂, (b) ZnO, and (c) Al₂O₃ with CH₃NH₃PbI₃ and spiro-MeOTAD [28,29,35].

급속 분광법으로 페로브스카이트 (MAPbI_3)와 TiO_2 또는 Al_2O_3 와의 계면에서 전자 이동 과정을 조사했을 때, TiO_2 와 페로브스카이트 계면과 페로브스카이트와 HTM계면 사이에서 전하분리가 일어난다. 그러나 전하 재결합 (charge recombination)은 TiO_2 보다 Al_2O_3 에서 빠르게 일어난다는 것을 확인하였다 [36].

페로브스카이트 태양전지는 전하 재결합과 전하 분리의 비율에 따라 전하 추출률이 달라진다. 페로브스카이트 (MAPbI_3 와 $\text{MAI}_{3-x}\text{Cl}_x$)의 전하 확산 거리는 펨토초 과도 흡수 분광법 (femtosecond transient absorption) 피코초 시간 분해 분광법 (picosecond time-resolved fluorescent)으로 조사되었다. 전자와 정공의 이동 거리는 MAPbI_3 의 경우 약 100 nm, $\text{MAI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 의 경우 1 μm 이상으로 측정되었다 [37,38].

2.2 페로브스카이트 태양전지 구성

2.2.1 페로브스카이트

페로브스카이트란 러시아의 광물학자인 페로브스키 (Perovski, 1792.9~1856.11)가 처음 고안해 낸 물질의 구조로 ABX_3 의 형태를 띤다. A와 B는 금속양이온으로 양이온 A의 크기는 상대적으로 B보다 크다. 음이온 X는 A와 12배위를, B는 6배위를 하며 구조를 이루고 있다. X는 페로브스카이트의 정육면체 형태에서 각 면의 중앙에 위치하며 할로젠 원자나 산소 원자가 존재하게 된다 [39]. 가시광선 영역의 빛을 받아 캐리어 즉 전자와 정공을 분리시키는 역할을 하는 페로브스카이트는 일반적으로 $CH_3NH_3MX_3$ 의 형태로 쓰이며 여기서 M은 Sn^{2+} 또는 Pb^{2+} 와 같은 물질로, X는 Cl^- , Br^- , 그리고 I^- 와 같은 할로젠 물질로 이루어지게 된다 [40,41,42]. 페로브스카이트는 광 흡수체로써 $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, 그리고 $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Cl_x)_3$ 형태로 쓰인다. e^- transport layer로는 $BaSnO_3$ 가, h^+ transport layer로는 $CsSnI_3$ 가 대표적인 형태로 쓰인다.

페로브스카이트 태양전지는 전극에 처리되는 물질이나 처리방법에 따라 nano heterojunction을 가지는 scaffold type이나 planar thin film type처럼 다양한 형태로 제작이 가능하다 [32]. 페로브스카이트 태양전지의 여러 구조를 Fig. 2.2에 나타내었다

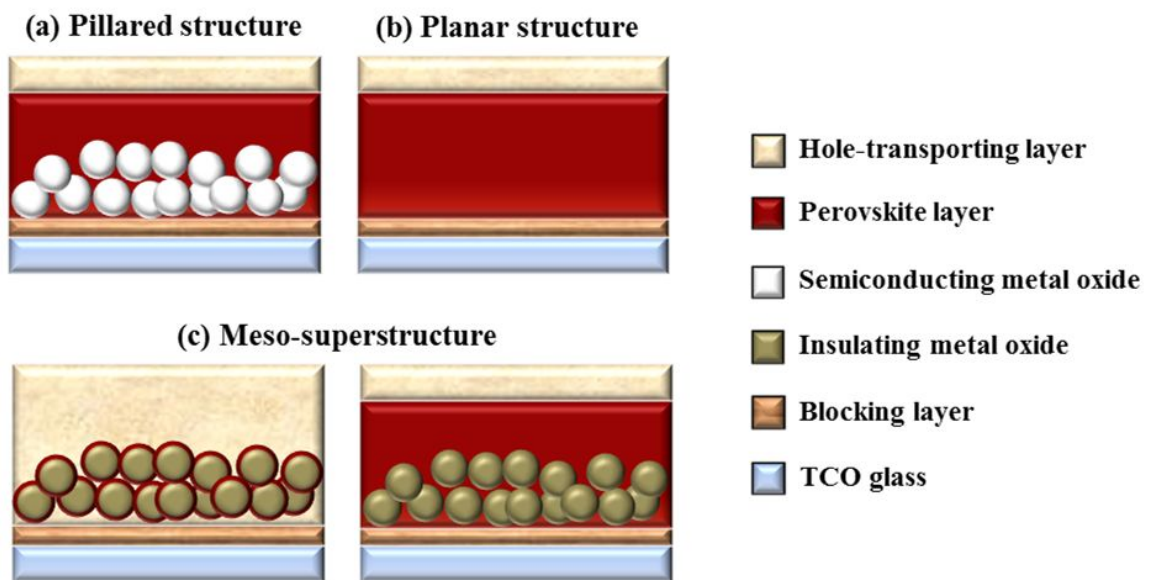


Fig. 2.2 Schematic diagram of (a) perovskite-infiltrated solar cell, (b) planar heterojunction perovskite solar cell, and (c) meso-superstructured perovskite solar cell [43,44,45].

Fig. 2.2의 (a)와 (c)는 3 세대 태양전지 중 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cells: DSSCs)로부터 파생되어 만들어졌다. Fig. 2.2의 (a)는 perovskite가 분리해 낸 전자의 수송층으로 meso-TiO₂와 같은 semiconducting metal oxide를 사용하는 scaffold type 페로브스카이트 태양전지의 단면이다. 전자 수송층 (electron-transporting layer)으로 사용되어지는 TiO₂나 다른 metal oxide는 “active scaffolds”라고 할 수 있다. Fig. 2.2의 (c)는 mesoporous metal oxide인 Al₂O₃를 페로브스카이트 태양전지에 적용하여 TiO₂를 사용한 (a)와는 다른 scaffold 구조를 보여주고 있다. Al₂O₃는 Fig. 2.1에도 나타냈듯이 밴드갭이 넓기 때문에 절연상태에 있으므로 전자가 주입되지 않는 못한다. 따라서 Al₂O₃는 전하를 운반하는 역할로 존재하는 것이 아니라 단순히 페로브스카이트가 광 흡수체로써 작용하기 위한 scaffold만 제공해주는 “passive scaffold” 또는 “inactive scaffold”라고 할 수 있다. Fig. 2.2의 (b)는 mesoporous scaffold가 없는 상태에서 blocking layer가 전하를 선택적으로 수송해주는 planar type의 페로브스카이트 태양전지이다. 이는 3세대 태양전지 중 유기태양전지로부터 고안되어 제작되었다. 이러한 planar type의 페로브스카이트 태양전지는 500 °C에서의 열처리를 필요로 하는 metal oxide의 scaffold를 사용하지 않아 낮은 온도에서 제조가 가능해 추후에는 유연성 기판을 이용한 flexible 태양전지에도 적용이 가능할 것으로 보인다. 그러나 scaffold에 비해 전자이동이 원활하지 않기 때문에 광전변환 효율에 대한 한계를 가지고 있으며, 더욱 연구가 필요한 실정이다 [43].

다른 방면으로 페로브스카이트는 기판에 증착하는 방법에 따라 흡수 특성과 더불어 태양전지의 성능이 좌우되기도 한다. 페로브스카이트를 증착하는 방법은 one-step deposition, two-step sequential deposition, vacuum deposition, 그리고 vapor-assisted solution deposition으로 크게 네 가

지를 들 수 있다 [24,34,46]. One-step deposition 방법은 페로브스카이트 전구체 solution을 단일 공정으로 coating하여 열처리하는 방법이다 [24]. 이 방법을 이용해 Carnie 등은 알루미나 나노입자와 페로브스카이트 전구체 solution을 섞어 두 단계였던 공정을 Al_2O_3 -페로브스카이트 층을 형성함으로써 이전보다 간단한 실험 디자인을 설계하였다 [47]. Burschka 등은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-)형태의 페로브스카이트를 각각 PbX_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 로 나누어 처리함으로써 페로브스카이트의 형태적 다양성을 확보하였다. 이러한 two-step sequential deposition은 scaffold type에 주로 쓰이는 방식으로 meso- TiO_2 가 coating된 기판위에 solution상태의 PbI_2 를 spin-coating하고 이 후에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 용액을 처리해줌으로써 기판에서 페로브스카이트를 합성하는 방식이다 [48]. Liu 등의 연구진은 PbCl_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 기판에 처리하되 증발하는 속도를 조절하는 방식인 vacuum deposition 방법을 이용하여 15% 이상의 광전변환 효율을 가지는 planar hetero junction 태양전지를 제조하였다 [49]. 2014년 Chen 등은 planar 구조의 페로브스카이트 태양전지에서 표면 특성을 향상시키기 위해 페로브스카이트를 형성하는 방법에 있어 two-step이 아닌 vapor-assisted solution deposition방법을 사용하였다. 이 방법은 PbI_2 와 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 증기를 기판 위에 필름형태로 증착시키고 in situ 반응을 시킴으로써 페로브스카이트 구조를 완성한다. 이것은 vacuum deposition과 비슷하지만 유/무기 종의 공 증착을 하지 않는다는 점에서 차이를 보인다. vapor-assisted solution deposition기법을 사용하여 만든 태양전지는 $V_{oc}=0.924\text{ V}$, $J_{sc}=19.8\text{ mA/cm}^2$, fill factor (FF)=0.66, 그리고 12.1%의 광전변환 효율을 나타내었다고 Yang *et al.*은 보고하였다 [50].

이 연구에서는 scaffold type의 페로브스카이트 태양전지에 초점을 맞추어 진행되었다. Scaffold type의 TiO_2 나 Al_2O_3 는 scaffold는 여기된 캐리어

로부터 분리되어진 전자를 전달하기 위한 수송층으로 쓰여진다 [21,22,24]. 전자와 정공이 이동할 때에는 페로브스카이트 내부로부터 scaffold에 의존하여 이동하기 때문에 scaffold가 잘 형성된 페로브스카이트 태양전지는 광전변환 효율이 높기 때문이다. 이 실험에서 사용한 scaffold는 희석한 meso-TiO₂를 기판 위에 spin-coating함으로써 형성한다. 그러나 meso-TiO₂를 희석하여 사용하는 것은 입자의 엉김이나 분산상태 등의 문제로 두께를 조절하는 것이 한계가 있으며 약 20 nm정도의 평균적인 입자 크기로 인해 기판과의 계면접촉 등의 문제로 염료감응 태양전지처럼 underlayer나 TiCl₄처리를 필요로 한다. 또한 TiO₂의 크기나 형태에 따라 분리되었던 전자와 정공의 재결합이 일어나는 등 캐리어의 수송 측면에서도 영향을 미치기 때문에 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 특성에 있어 중요한 요소라고 할 수 있다. 따라서 이 연구에서는 TiO₂의 두께를 조절하기 용이하면서도 기판과의 계면을 향상시켜 캐리어 수송에 유용한 surfactant-templated nanoporous (STN) TiO₂를 제조하여 페로브스카이트 태양전지에 적용하여 성능을 확인하였다. STN-TiO₂는 블록 공중합체 poly(ethyleneoxide)₂₀-poly(propyleneoxide)₇₀-poly(ethyleneoxide)₂₀ (P123)과 TiO₂를 포함하는 titania solution을 이용해 제조하였다. 이 때 블록 공중합체는 친수성기와 소수성기로 나뉘어 존재하다가 결합하면서 친수성은 친수성끼리 소수성을 소수성끼리 모여 micelle을 형성하게 된다. 이후에 소성과 같은 과정을 통해 micelle은 고정해주고 소수성 블록을 제거해주면 mesoporous 구조를 제조할 수 있다. Fig 2.3에 STN-TiO₂가 만들어지는 원리를 간단하게 구조화하여 나타내었다 [51].

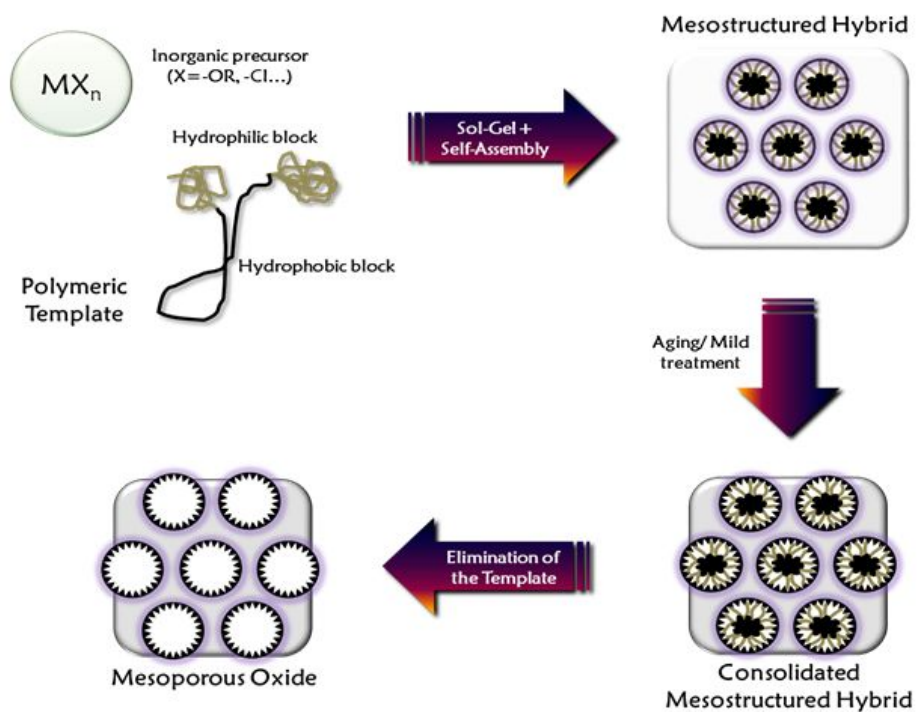


Fig. 2.3 A process of manufacture for surfactant-templated nanoporous TiO_2 with micelle.

이와 더불어 기판의 계면 특성을 향상시키기 위해 HfO_2 와 Nb_2O_5 표면 처리를 적용하여 실험을 진행하였다. HfO_2 는 넓은 에너지 밴드갭 (5.5~6.0)을 가지고 있어 광음극에 처리됨으로써 blocking layer로써 작용할 수 있으며 페로브스카이트에서 분리된 전자와 정공이 다시 결합되는 현상인 재결합을 막을 수 있다 [52]. Nb_2O_5 도 광음극에 처리되었을 때 이와 유사한 영향을 준다. Nb_2O_5 는 에너지 장벽으로 작용하면서도 전자의 electron lifetime과 diffusion length를 증가시킬 수 있다. 따라서 전자의 이동을 향상시켜 결과적으로 태양전지의 광전변환 효율에 효과적으로 영향을 미치게 된다 [53]. 따라서 본 연구에서는 HfO_2 와 Nb_2O_5 표면처리를 적용하여 진행하였다. Fig. 2.4에 HfO_2 와 Nb_2O_5 의 에너지 레벨을 도식화 하였다.

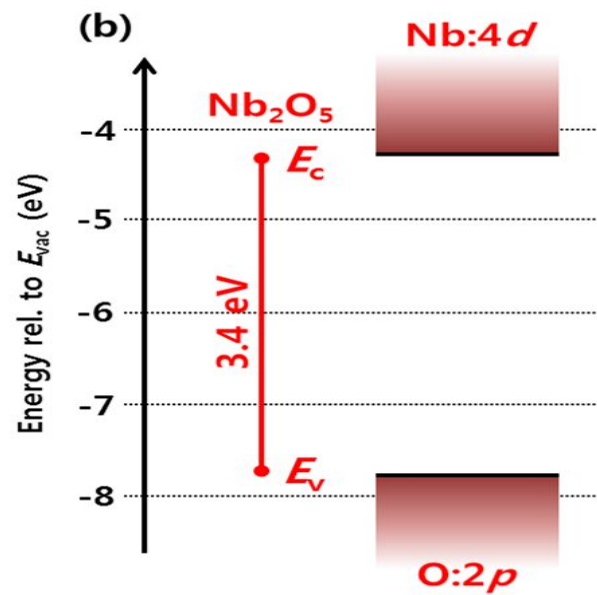
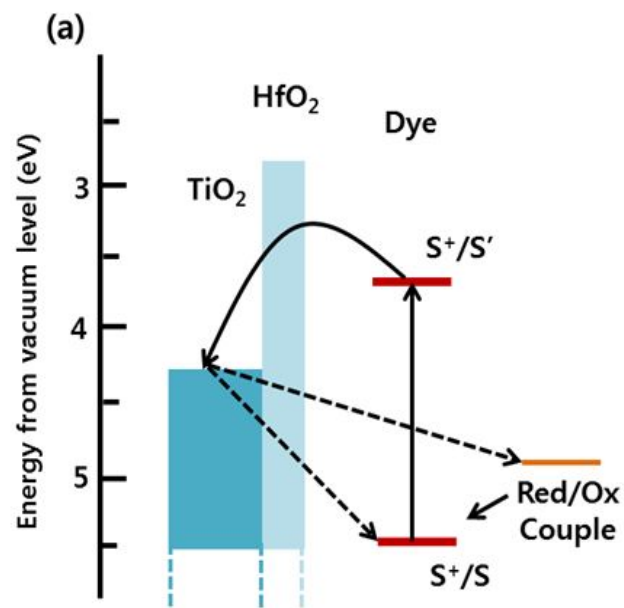


Fig. 2.4 Energy level diagram with HfO₂ and Nb₂O₅ [52,53].

페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 로 실험을 진행하였으며, two-step sequential deposition 방법으로 페로브스카이트를 처리한 scaffold type의 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 특히 표면의 특성을 알아보기 위한 실험에서는 scaffold type의 페로브스카이트 태양전지의 시초가 되었던 염료감응 태양전지에 적용하여 실험하고 분석하여 추후의 연구 방향을 계획하였다.

2.2.2 HTM

페로브스카이트 태양전지를 만들기 위한 HTM으로는 spiro-MeOTAD, H101, Py-C, MeOTPA-FA가 있으며 고분자 HTM으로는 P3HT, PTAA, PANI가 있다. 그리고 무기 HTM으로는 NiO, CuSCN 등이 있다 [27,54-57]. 이 중에서도 일반적으로 사용하는 HTM은 spiro-MeOTAD이다. Fig. 2.5는 HTM의 종류 별 HOMO 에너지 레벨이며 Fig. 2.6은 spiro-MeOTAD의 구조식을 나타내었다.

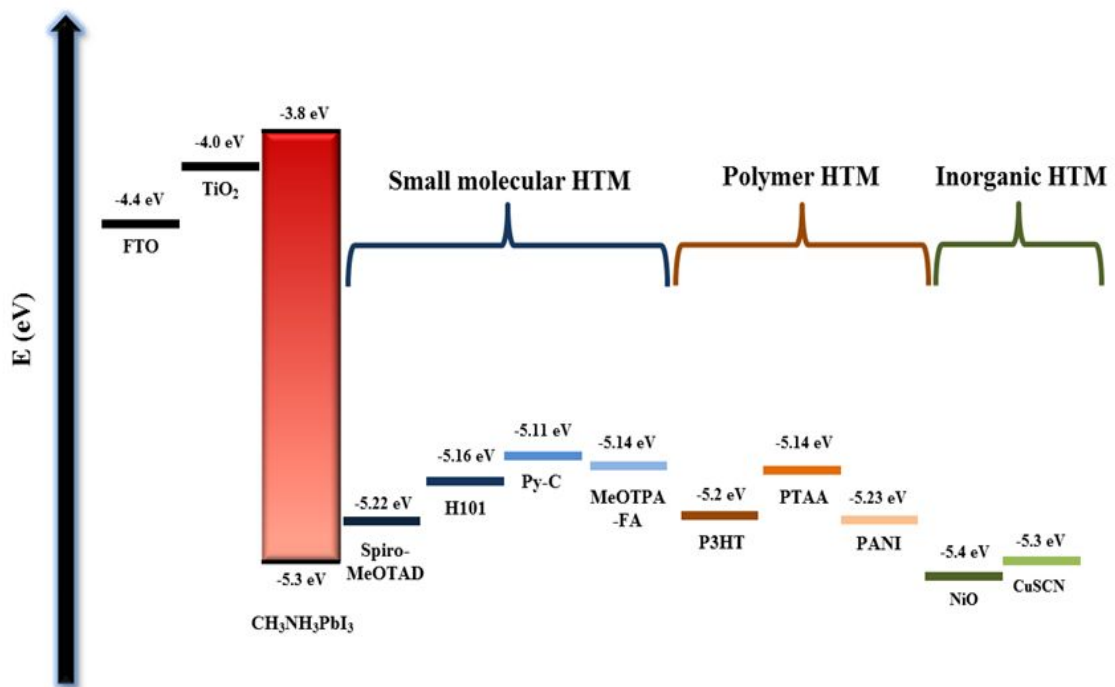


Fig. 2.5 Energy level diagram with HOMO levels of various HTMs [27].

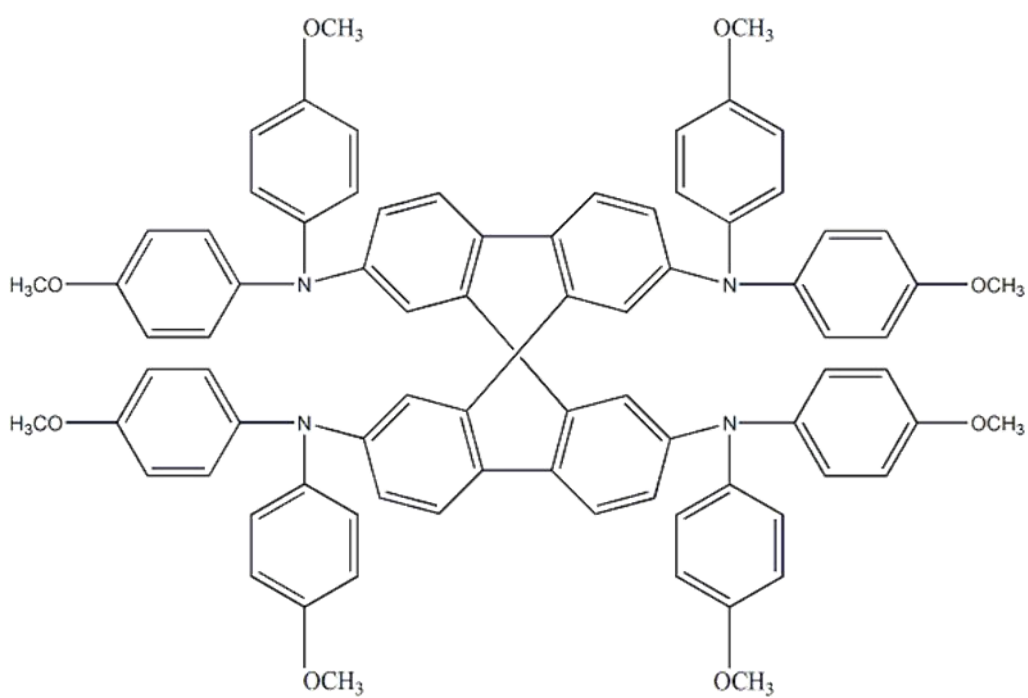


Fig. 2.6 Structure of spiro-MeOTAD.

Fig. 2.1과 Fig. 2.5에는 TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 와 함께 여러 HTM의 HOMO 레벨을 나타내었다. HTM중에서도 spiro-MeOTAD는 다른 물질보다 정공의 에너지 레벨이 낮기 때문에 높은 광전압을 기대할 수 있다 [58]. 따라서 페로브스카이트 태양전지를 연구한 지난 5년 동안 spiro-MeOTAD는 주된 HTM으로 사용되면서 15% 이상의 광전변환 효율을 나타내었다 [59].

그러나 spiro-MeOTAD는 다양하게 적용해서 사용하는 것이 제한적이며 비싸다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이를 보완하기 위해 spiro-MeOTAD를 대체하는 물질을 사용하거나 HTM을 제외한 태양전지를 개발함으로써 태양전지를 저렴하고 여러 방면에서 이용이 가능하도록 다양한 연구가 진행 중에 있다 [48,49,60,61]. 첫째로, 페로브스카이트 태양전지의 유기 HTM을 대신하여 무기 p-type 반도체를 HTM으로 사용했을 때 높은 이동성과 안정성을 가지고 있으며 경제적으로 유리하게 적용할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다 [62]. Jeffrey 등의 연구결과에서는 무기 p-type 반도체중 하나인 copper iodide (CuI)를 HTM으로 페로브스카이트 태양전지에 적용했을 때 6%의 광전변환효율을 얻을 수 있었다 [63]. 다음으로는 2014년 Shi 등이 HTM이 없는 상태로 FTO glass/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au의 구조를 가진 페로브스카이트 태양전지를 제조해 성능을 확인하고 junction 특성을 분석하였다. 페로브스카이트는 two-step sequential deposition 공법으로 처리하였다. 가장 높은 광전변환 효율은 10.49%로 $V_{oc}=0.905$ V, $J_{sc}=17.8$ mA/cm², 그리고 $FF=0.65$ 의 값을 보였다 [64].

또 다른 방면에서, spiro-MeOTAD는 단독으로 태양전지에 적용되지 않고 첨가제와 함께 처리된다. 순수한 spiro-MeOTAD는 액체 전해질과 비교했을 때 빠르게 recombination이 일어나며, transport resistance가 높아 hole conductivity가 낮기 때문이다 [65]. 일반적으로 spiro-MeOTAD와

함께 사용되는 첨가제는 Li-TFSI와 *t*-BP이다. Fig. 2.7에는 Li-TFSI의 구조를 나타내었다.

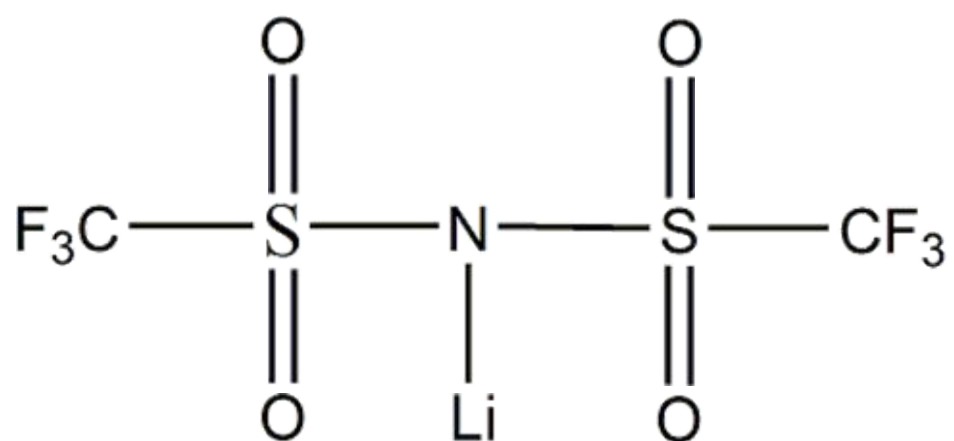


Fig. 2.7 Structure of Li-TFSI.

Li-TFSI는 HTM에 첨가됨으로써 여러 가지 이점을 나타낸다. 첫째로 순수한 spiro-MeOTAD의 hole conductivity는 약 $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 인데 반해 Li-TFSI와 함께 사용되었을 때 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 hole mobility를 증가시킬 수 있다 [31]. 더불어 TFSI는 전기음성도가 큰 불소를 가지고 있는데, 이로 인해 spiro-MeOTAD에 첨가했을 때 결합에너지가 증가하게 되어 HOMO쪽으로 Fermi level이 이동했다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이것을 통해 광전지를 design하는데 필수요소인 에너지 레벨을 제어할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다 [30]. *t*-BP의 경우 TiO_2 로 이동하는 전자의 재결합을 감소시키면서도 에너지 손실도 줄여준다. 더불어 *t*-BP는 HTM의 극성을 높여 Li-TFSI의 solubility를 증가시키면서 페로브스카이트와의 결합접촉을 향상시킬 수 있다. 결과적으로 *t*-BP는 V_{oc} 를 증가시키며 결과적으로 광전변환 효율에도 영향을 줄 수 있다고 판단되어진다 [66].

이 연구에서는 Li-TFSI외에 Na-TFSI, K-TFSI, 그리고 Mg-TFSI₂와 같은 새로운 cation-TFSI를 합성하여 spiro-MeOTAD에 첨가함으로써 기존에 사용해 온 첨가제와 캐리어 수송 특성을 비교·분석하였다.

2.2.3 상대전극

HTM으로부터 이동하는 정공을 받기위해 에너지 레벨이 -4.26 eV인 Ag나 -4.9 eV인 Au를 일반적으로 사용한다. 우리 연구에서는 Au를 증착함으로써 상대전극을 완성하였다.

2.3 페로브스카이트 태양전지 효율 평가

태양전지의 광전변환 효율은 태양전지에 입사된 태양에너지와 그로 인해 얻어지는 태양전지의 출력에너지와의 비로 결정되어 진다. 이 때 입사되는 태양에너지는 입사되는 빛의 조도나 온도 등의 조건에 따라 달라지기 때문에 태양전지 표준 측정조건, 즉 air mass (AM) 1.5G, 100 mW/cm² 에서 측정하도록 한다. 이러한 조건을 통틀어 1 sun이라고 지칭하며, AM 1.5G는 미국에서의 연 평균 태양과의 조도가 48 °에 해당한다 [67].

태양전지의 효율은 photocurrent-voltage curve로부터 얻을 수 있는 parameter로부터 확인이 가능하다. 크게 V_{oc} , I_{sc} , FF , η 로 나눌 수 있다. V_{oc} 는 전류가 0일 때 태양전지가 가지는 가장 최대의 전압을 말하며 염료감응 태양전지에서의 V_{oc} 는 나노 반도체 산화물의 페르미준위 (Fermi level)와 전해질에 포함된 산화-환원 쌍의 산화-환원 전위에 의해서 결정되어 진다. 페로브스카이트 태양전지는 이와 유사한 형태로써 페로브스카이트의 높은 에너지 레벨과 HTM의 HOMO 레벨에 의존하여 V_{oc} 가 결정되어 지게 된다 [68]. I_{sc} 는 전압이 0일 때 태양전지가 가지는 최대의 전류로써 이 때는 외부의 저항이 없는 상태라고 볼 수 있다. 일반적으로는 태양전지의 실제 유효면적에 대한 영향을 제하기 위해 전류밀도 (short-circuit current density, J_{sc})로 표현한다.

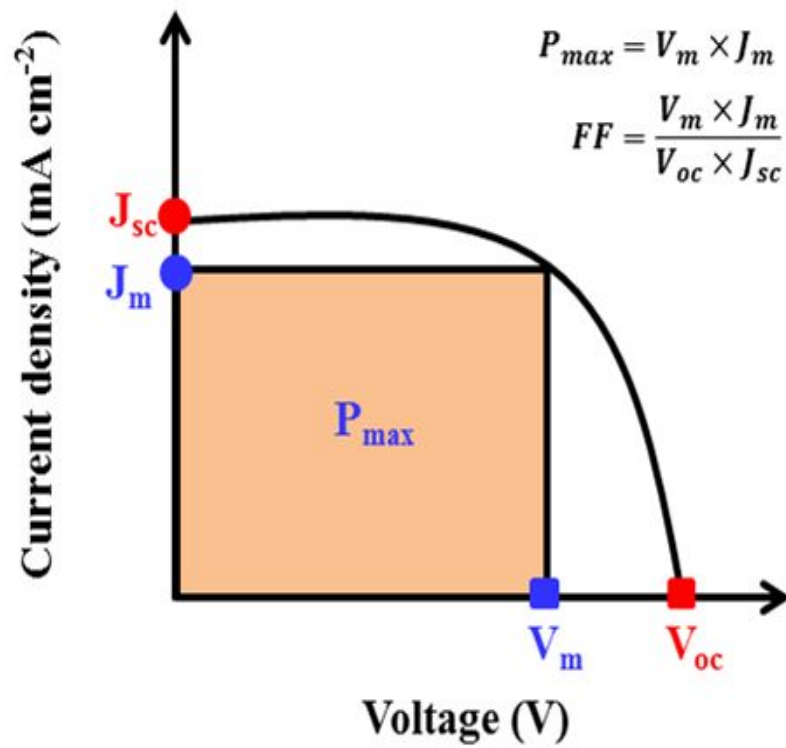


Fig 2.8 Photocurrent–voltage curve and photovoltaic parameters of solar cells.

FF 는 V_{oc} 와 I_{sc} 의 곱과 출력되는 V_m 와 I_m 의 곱과의 비를 말한다. 이 때 V_{oc} 와 I_{sc} 는 항상 V_m 와 I_m 보다 크기 때문에 FF 의 값은 1보다 작을 수밖에 없다. 다음의 식에 FF 를 나타내었다.

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

V_{oc} , J_{sc} 그리고 FF 는 태양전지의 성능에 큰 영향을 미치며 태양전지의 광전변환 효율을 도출할 수 있는 주요 인자로 확인되어진다. 태양전지의 광전변환 효율을 아래의 식 (2)를 통해 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_m}{P_{input}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{input}} \\ &= \frac{V_{oc} \times I_{sc}}{P_{input}} \times FF \left(= \frac{V_{oc} \times I_{sc}}{P_{input}} \times \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

제 3 장 실험방법

3.1 광음극

3.1.1 STN-TiO₂ solution 제조

STN-TiO₂ solution은 이전에 보고된 바와 같이 제조하였다. 첫 번째, P 123 (Mw=~1100 g/mole 또는 Mw=~5800 g/mole) 1.5 g을 acetylaceton e (ACA) 8 g에 넣고 약 2시간 동안 stirring 해주었다. 그리고 titanium (IV) propoxide (TTP) 2.13 g을 ACA 2 g에 녹여 별도로 준비한다. 앞서 준비해두었던 P123 용액의 stirring이 끝나면, TTP 용액과 섞어주어 ST N-TiO₂ solution을 완성한다 [51,69].

3.2 HTM 첨가제 합성 [70]

3.2.1 Na-TFSI 합성

(CF₃SO₂)₂NH (TFSI)를 Na₂CO₃와 acetonitrile (ACN)에 넣어 질소분위기에서 12시간 동안 반응시킨다. 이 때, 반응시키는 TFSI와 Na₂CO₃의 비율은 Na⁺를 기준으로 1:1 mol%로 하되, Na⁺가 충분히 TFSI에 반응할 수 있도록 초과하여 넣어주도록 한다. 우리는 ACN 20 mL를 기준으로 TFSI 0.1 M과 Na₂CO₃ 0.05~0.08 M을 반응시켰다. 12 시간 반응시키는 것을 Fig. 3.1 (a)에 나타내었다. 12시간 후에는 Fig. 3.1 (b)에 나타냈듯이 ACN에 녹지 않은 Na₂CO₃ 초과량을 여과하고 여과된 용액을 고진공 상태에서 건조하여 solvent를 제거해주고 이후 solvent의 분자와 습도를 제어하기 위해 약 2~3일 동안 진공오븐에 넣어둔다.

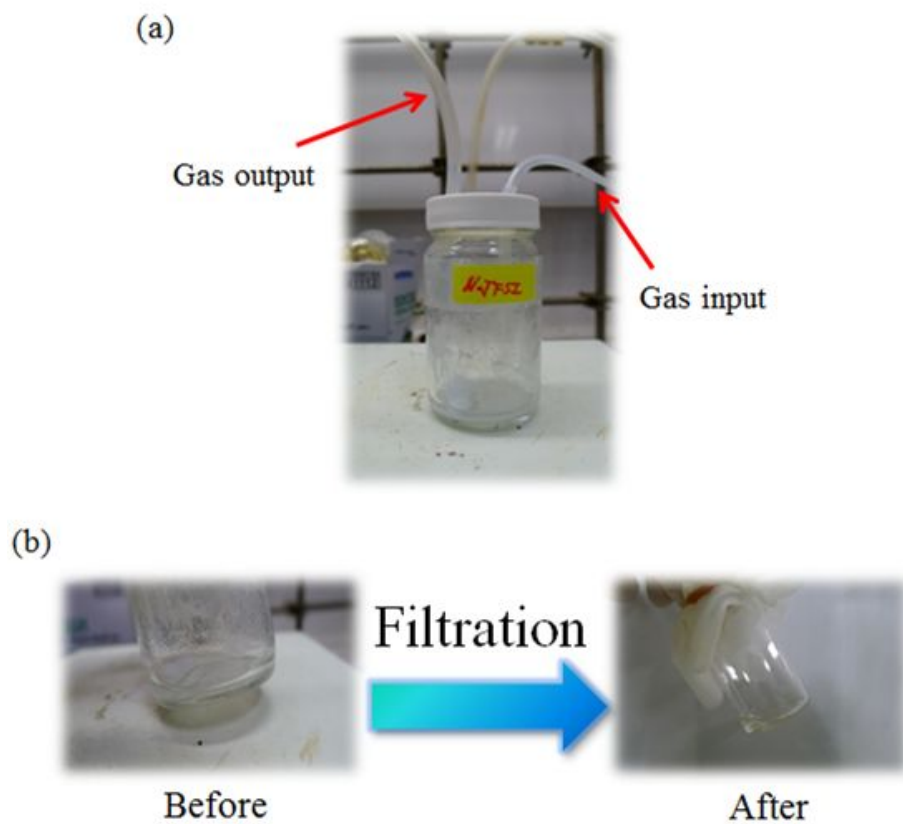


Fig. 3.1 (a) Reacting $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ and (b) The excess of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ (not soluble in acetonitrile) was removed by filtration.

3.2.2 K-TFSI 합성

Na-TFSI 합성법과 유사하게 $(CF_3SO_2)_2NH$ (TFSI)를 K_2CO_3 와 acetonitrile (ACN)에 넣어 질소분위기에서 12 시간 동안 반응시킨다. 이때, 반응시키는 TFSI와 K_2CO_3 의 비율은 K^+ 를 기준으로 1:1 mol%로 하되, K^+ 가 충분히 TFSI에 반응할 수 있도록 초과하여 넣어주도록 한다. 우리는 ACN 20 mL를 기준으로 TFSI 0.1 M과 K_2CO_3 0.05~0.08 M을 반응시켰다. 12시간 후에 ACN에 녹지 않은 K_2CO_3 초과량을 여과하고 여과된 용액을 고진공 상태에서 건조하여 solvent를 제거해주고 이후 solvent의 분자와 습도를 제어하기 위해 약 2~3일 동안 진공오븐에 넣어 둔다.

3.2.3 Mg-TFSI₂ 합성

Na-TFSI, K-TFSI 합성법과 같다. $(CF_3SO_2)_2NH$ (TFSI)를 $MgCO_3$ 와 acetonitrile (ACN)에 넣어 질소분위기에서 12 시간 동안 반응시킨다. 이때, 반응시키는 TFSI와 $MgCO_3$ 의 비율은 Mg^{2+} 를 기준으로 2:1 mol%로 하되, Mg^{2+} 가 충분히 TFSI에 반응할 수 있도록 초과하여 넣어주도록 한다. 우리는 ACN 20 mL를 기준으로 TFSI 0.1 M과 $MgCO_3$ 0.15~0.18 M을 반응시켰다. 12 시간 후에 ACN에 녹지 않은 $MgCO_3$ 초과량을 여과하고 여과된 용액을 고진공 상태에서 건조하여 solvent를 제거해주고 이후 solvent의 분자와 습도를 제어하기 위해 약 일주일 동안 진공오븐에 넣어 둔다.

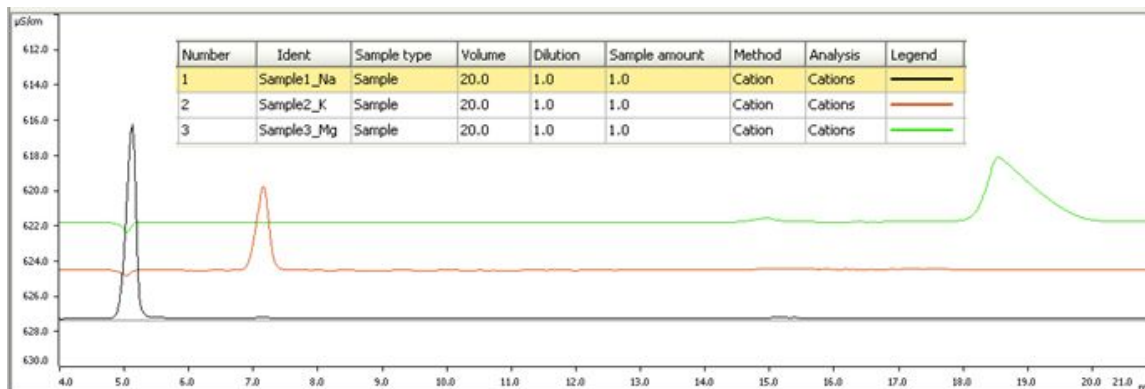


Fig. 3.2 Ion chromatography of cation-TFSI.

Table 3-1 Yields of cation-TFSI complexes

Cation-TFSI complexes	Yield (%)
Na-TFSI	100.0
K-TFSI	99.52
Mg-TFSI ₂	85.61

3.3 계면처리

3.3.1 HfO₂ precursor solution 제조

HfO₂ precursor solution은 hafnium chloride를 에탄올에 0.5 mM, 1 mM, 3mM, 5 mM로 HfCl₄ solution을 만들어 사용하였다 [68]. 전도성 기판을 약 20 분 동안 HfO₂ precursor solution에 담근 후 70 °C에서 20 분간 열처리하였고 그 후에 1000 rpm에서 spin-coating한 후 500 °C에서 30 분간 소성하였다.

3.3.2 Nb₂O₅ precursor solution 제조

Nb₂O₅ precursor solution은 에탄올에 NbCl₅를 0.5 mM, 1 mM, 3mM, 5 mM로 제조하여 만든다 [53]. 처리방법은 HfO₂ precursor solution과 마찬가지로 전도성 기판을 Nb₂O₅ precursor solution에 담가 약 20 분 동안 70 °C에서 열처리하였고 그 후에 1000 rpm에서 spin-coating한 후 500 °C에서 30 분간 소성하였다.

3.4 페로브스카이트 태양전지 제조

3.4.1 meso-TiO₂/STN-TiO₂ 두께 제어

페로브스카이트 태양전지에 일반적으로 사용하는 TiO₂ solution의 두께를 제어하기 위해서 농도는 고정된 상태로 spin-coating rate를 조절함으로써 제어하였다. 5000~9000 rpm까지 500 rpm씩 rate를 증가시키며 SEM을 통해 그 두께 변화를 관찰하였다. 사용된 STN-TiO₂ layer는 TiO₂와 마찬가지로 고정한 상태에서 spin-coating rate를 조절함으로써 제어하였다. STN-TiO₂는 매우 작은 TiO₂를 포함하고 있는 solution상태로 제조하여 coating하기 때문에 확연한 차이를 보기위해 rpm의 term을 크게 두어 각 500 rpm, 1500 rpm, 3000 rpm 으로 조건을 설정하여 실험을 진행하였다. 더불어 spin-coating rate를 고정한 뒤에는 1 layer, 3 layer, 그리고 5 layer로 coating하여 실험을 진행하였다.

3.4.2 페로브스카이트 태양전지 제조

페로브스카이트 태양전지를 제조하기 위한 전 과정을 Fig. 3.3에 간단히 나타내었다. 페로브스카이트 태양전지를 만들기 위한 전도성 기판으로 fluorine-doped tin oxide (FTO) 기판을 이용하였다. 우선적으로, 상대전극을 형성해주기 위하여 FTO 기판을 에칭하였다. 광음극 만큼의 면적은 캡톤테이프로 보호하고 나머지 면적위에 Zn powder를 올린다. 제조해놓은 4 M HCl을 Zn powder위에 뿌리면, FTO가 떨어져 나오는 것을 확인할 수 있다. 상대전극으로써 필요한 면적이 모두 에칭될 수 있도록 면봉을 이용하여 꼼꼼히 FTO를 제거해주도록 한다. 전극면적 FTO 기판에

칭한 FTO 기판을 triton-X100을 증류수에 희석한 용액에 담구고 약 10 분 동안 sonication 처리한다. 이후에 증류수와 ethanol을 섞은 용액에 넣어 다시 약 10 분 동안 sonication 처리한다. 세척한 FTO 기판을 건조시켜 광음극으로 사용한다. TiO_2 underlayer는 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), 75 wt% solution을 2-propanol과 ethanol (1:38 vol%)을 섞은 용액에 희석하여 스프레이 열분해법으로 FTO glass위에 coating 해주었다. Underlayer의 TiO_2 는 희석한 solution을 분무하는 동시에 hot plate에서 열처리함으로써 형성될 수 있도록 제작하였다. 열처리는 500 °C에서 30 분간 진행하였다. TiO_2 underlayer를 coating한 FTO glass를 40 mM TiCl_4 용액에 담가 70 °C에서 30 분간 처리하였다. 처리가 끝나면 증류수와 ethanol로 세척하고 heat gun으로 500 °C에서 30 분간 열처리하였다 [71].

FTO glass의 온도가 내려가면, TiO_2 를 ethanol에 1:3.5 w/w%로 희석한 TiO_2 solution을 5500 rpm으로 30 초간 spin-coating하고 120 °C에서 15 분간 건조 후에 500 °C의 소성로에서 열처리하도록 한다.

페로브스카이트는 일반적으로 사용하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 을 제조하였으며 두 가지 과정으로 나누어 처리하였다. 첫 번째, PbI_2 를 dimethylformamide (DMF)에 460 mg/mL로 제조하여 6500 rpm으로 20 초 동안 spin-coating 해주었고 70 °C에서 10 분 동안 열처리를 해줌으로써 solvent로 사용된 DMF를 모두 증발시켜주었다. 두 번째, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Methylammonium iodide: MAI)를 형성해주기 위해 정제한 MAI를 2-propanol에 8 mg/mL로 제조하여 25 초간 PbI_2 가 coating된 FTO 기판을 용액에 담가줌으로써 페로브스카이트 결정을 완성하였다. 이후에 기판을 순수한 2-propanol에 1 초 동안 세척해주고 2-propanol을 날려주기 위해 다시 4000 rpm으로 20 초 동안 spin-coating 해주었다. 마찬가지로 solvent로 사용한 2-propanol을

제거하기 위해 70 °C에서 10 분 동안 열처리를 해주었다.

페로브스카이트 층이 형성된 기판을 완전히 식힌 후 HTM을 spin-coating 해주었다. HTM인 spiro-MeOTAD를 chlorobenzene에 14.5 mg/200 μ L의 농도로 제조하였다. 추가적으로, *t*-BP 5.8 μ L와 ACN에 Li-TFSI를 520 mg/mL의 농도로 제조하여 3.5 μ L를 첨가제로써 사용하였다.

제조한 페로브스카이트 태양전지에 상대전극으로 금을 증착해 주었다. 10^{-5} torr보다 낮은 압력의 진공 상태에서 약 ~60 nm의 두께로 증착하였다.

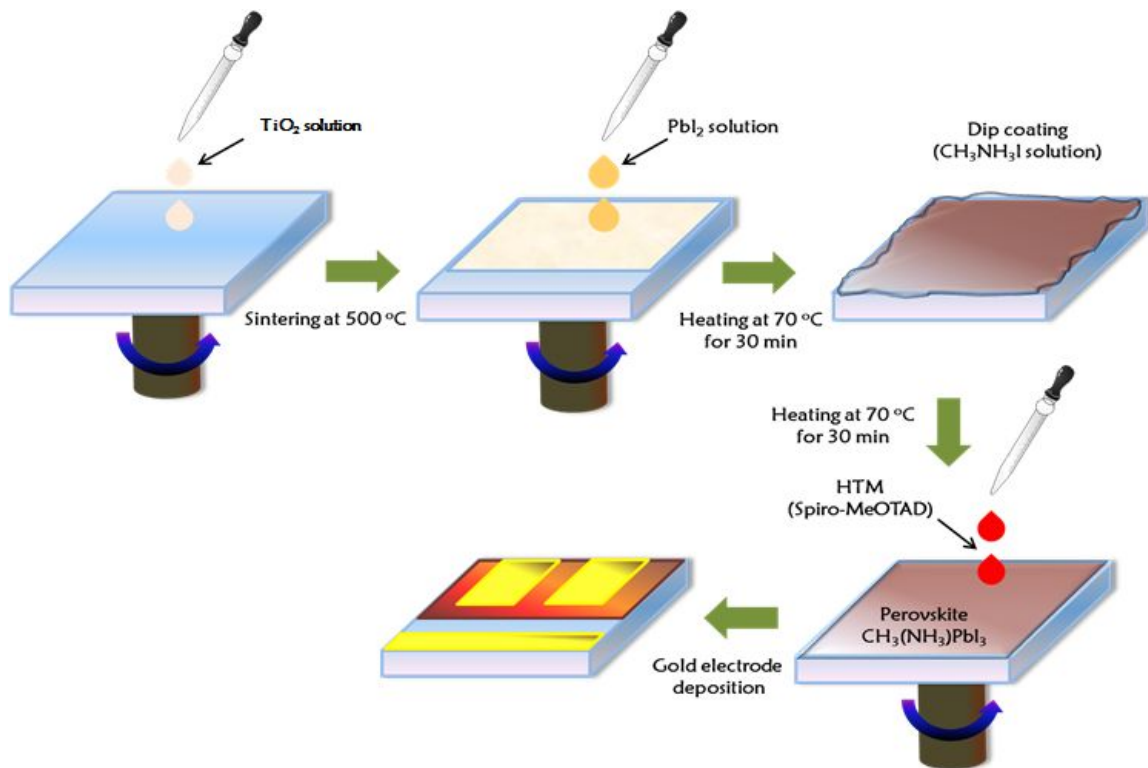


Fig. 3.3 A fabrication of perovskite solar cells.

3.5 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성 평가 및 분석

3.5.1 Scanning Electron Microscope (SEM) image 분석

Perovskite solar cell의 표면과 측면의 재료형태나 크기와 같은 이미지를 확인하기 위해 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)를 이용하여 분석하였다. 공주대 공동실험실습관에서 TESCAN사의 MIRA LMH모델 (gun type: Schottky Emitter, 분해능: 1 nm at 30 kV, 가속전압: 500 V~30 kV)을 사용하여 측정하였다.

3.5.2 Surface area & pore size 분석

Perovskite solar cell의 광음극의 표면특성 및 기공분포를 알아보기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석과 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 분석법을 기초하여 pore size distribution을 확인하였다. 이는 한양대 공동실험실습관에서 Micromeritics사의 3Flex모델을 사용하여 측정하였다.

3.5.3 X-ray diffraction (XRD) 분석

Perovskite solar cell의 광음극의 처리물질에 따라 구조를 확인하고 더불어 결정구조에 대한 정성분석을 하기위해 박막 XRD를 이용하여 분석하였다. PANalytical사의 X'Pert pro MRD모델 (X-ray generator: 3 kW)을 사용하였다.

3.5.4 Photocurrent-voltage curve 분석

제조한 perovskite solar cells의 광전변환 특성을 평가하기 위해 태양전지 표준 측정조건 (1 sun: AM 1.5G, 100 mW/cm²)으로 설정한 solar simulator (PEC-L01, 150 W Short-arc Xe-lamp, Peccell)를 사용하여 photocurrent-voltage curve (J - V curve)를 확인하였다. 이 때 potentiostat은 IVIUM technologies사의 것을 사용하였다. 조도는 NREL에서 인증한 실리콘 diode를 이용해 보정하였다 [72].

3.5.5 Electrochemical impedance spectra 분석

선행연구로 진행된 염료감응 태양전지는 electrochemical impedance spectra (EIS)를 측정하여 태양전지 내부에 존재하는 저항을 확인할 수 있었다. IVIUM technologies사의 impedance 장비를 이용하였으며 100,000-0.1 Hz 범위에서 측정되었다. Photocurrent-voltage curve와 같은 solar simulator를 사용하였으며, 1 sun 조건에서 분석하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 광전극에 따른 페로브스카이트 태양전지 특성 평가

4.1.1 광전극 STN-TiO₂ coating 두께 최적화

페로브스카이트 태양전지에서 일반적인 meso-TiO₂ 대신 STN-TiO₂를 사용했을 때, 광전극의 조건을 최적화하기 위해서 STN-TiO₂의 두께를 조절하였다. 일반적으로 TiO₂ 나노 반도체 산화물을 페로브스카이트 태양전지의 광전극에 사용한 경우에는 조건에 따라 다르지만 약 0.6 μm (600 nm) 이하의 두께에서 높은 광전변환 효율을 나타낸다. 0.6~1.4 μm 의 TiO₂ 박막 두께에서 16~17 mA/cm²의 J_{sc} 를 나타낸다. 즉 TiO₂ 두께는 J_{sc} 에 끼치는 영향이 미미하다고 생각할 수 있다. J_{sc} 와는 다르게 V_{oc} 는 TiO₂ 두께의 영향을 크게 받는다. TiO₂ 두께가 0.8 μm 이상일 때, V_{oc} 는 0.901 V에서 0.85 V까지 감소하게 되며 1.5 μm 이상의 두께에서는 V_{oc} 가 급격히 감소한다. 동시에 FF 또한 감소하게 된다. 결과적으로 TiO₂ 박막 두께가 증가할수록 V_{oc} , FF , 그리고 PCE는 감소하게 되며, 이는 전자의 수송관점에서 저항이 커지기 때문으로 생각할 수 있다 [21]. 특히 V_{oc} 의 경우에는 dark current에서 전자 농도가 낮아짐으로 인해 TiO₂의 Fermi level이 낮아지게 되면서 감소하게 되는 경향이 보인다고 판단된다 [73].

STN-TiO₂ solution coating 두께에 따른 페로브스카이트 태양전지의 성능을 Fig. 4.1과 Table 4-1에 나타내었다. 이 때 STN-TiO₂ solution에 사용된 P123은 Mn 이 ~1100 g/mole인 시약을 사용했으며, STN-TiO₂

solution은 용액상태로 meso-TiO₂보다 얇게 coating되기 때문에 두께차이에 대한 성능의 변화를 명확히 확인하기 위해 1 layer, 3 layer, 그리고 5 layer로 실험을 설정하여 진행하였다. 결과적으로 STN-TiO₂ solution을 1 layer coating하였을 때 가장 높은 광전변환 효율을 나타내었으며 Table 4-1에서도 볼 수 있듯이 그 이상의 layer에서는 전류밀도가 감소하였으며 따라서 광전변환 효율도 감소하였다는 것을 알 수 있었다. Fig. 4.2에는 두께에 따른 J_{sc} , V_{oc} , FF 그리고 η 를 간단히 정리하였다.

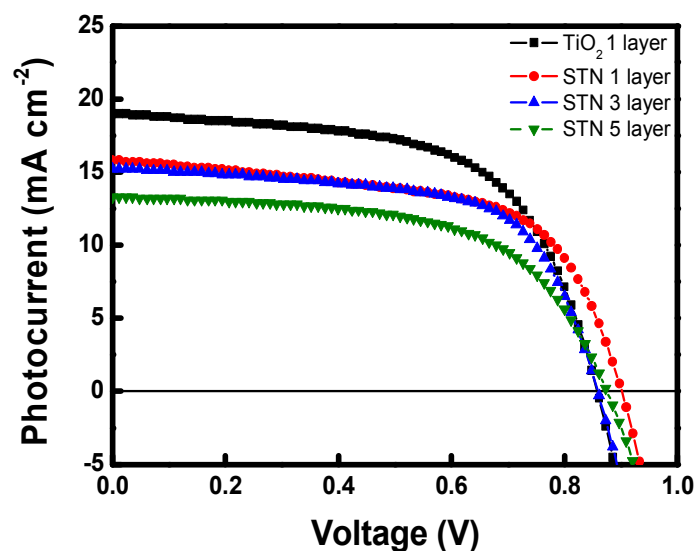


Fig. 4.1 Dependence of J - V curve on STN-TiO₂ film layer.

Table 4-1 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different STN-TiO₂ film layer

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
TiO ₂ 1 layer (426 nm)	19.04	0.858	0.60	9.83
STN-TiO ₂ 1 layer (172 nm)	15.80	0.901	0.60	8.59
STN-TiO ₂ 3 layer (229 nm)	15.25	0.859	0.64	8.35
STN-TiO ₂ 5 layer (286 nm)	13.31	0.875	0.59	6.85

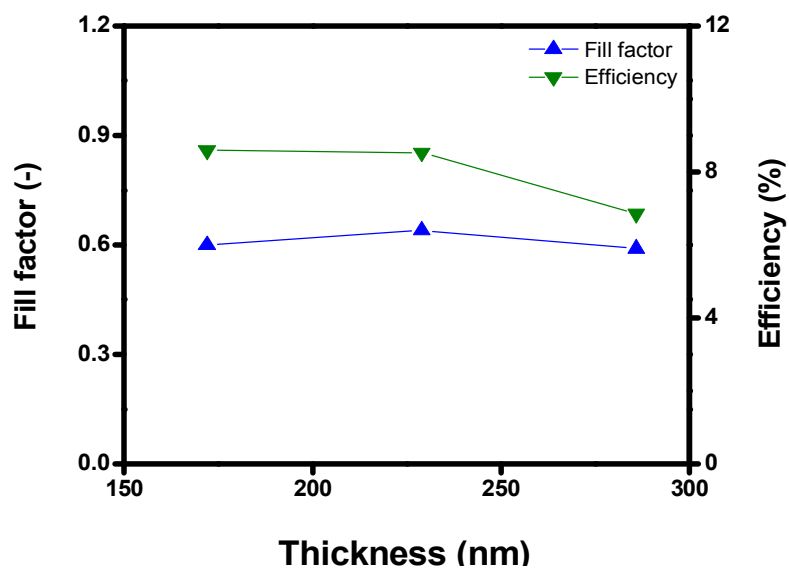
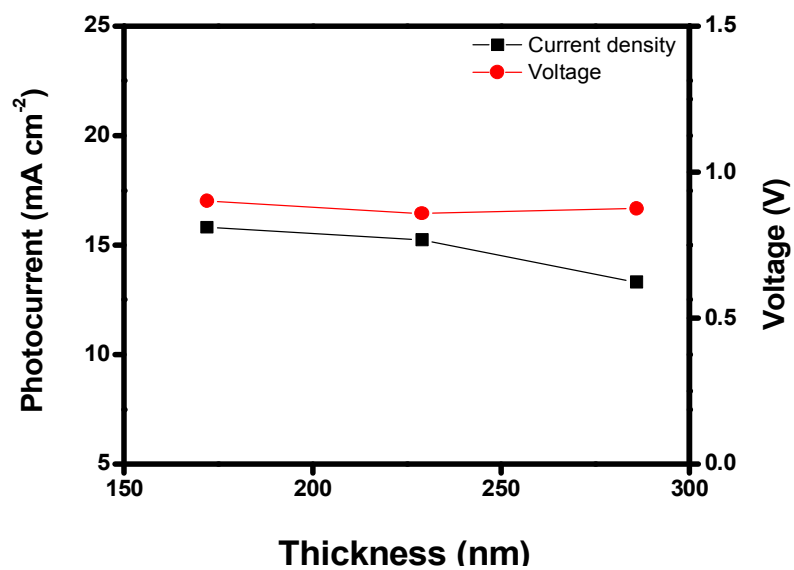


Fig. 4.2 Effects of STN-TiO₂ film thickness on (a) current density & voltage and (b) fill factor & efficiency.

광음극 coating조건은 1 layer로 고정된 상태에서 P123의 분자량에 따라 효율의 차이를 확인하기 위해 실험을 진행하였다. 질량평균분자량이 ~5800 g/mole인 P123로 제조한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 효율은 11.1%로 높은 성능을 보였으며 특히 ~1100 g/mole의 분자량을 가진 P123으로 제조한 페로브스카이트 태양전지보다 *FF*가 증가했다는 것을 알 수 있었다.

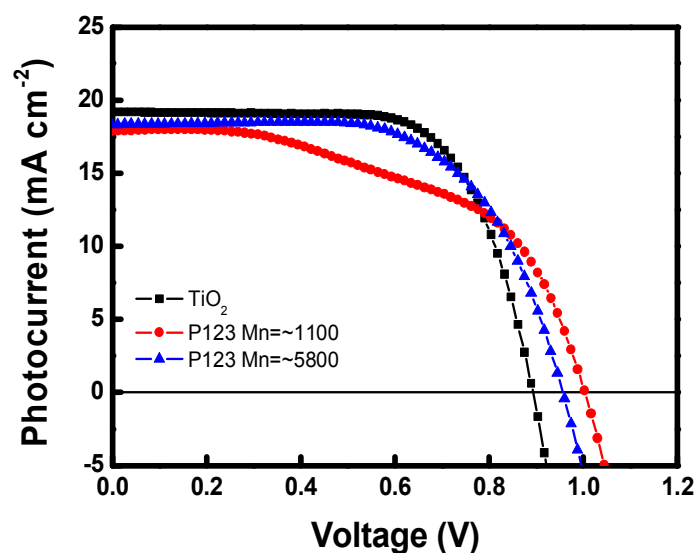


Fig. 4.3 J - V curve of perovskite solar cells employing $\text{TiO}_2/\text{P123 } Mn \sim 1100/\text{P123 } Mn \sim 5800$.

Table 4-2 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different molecular weight of P123 in STN- TiO_2

	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
TiO_2 solution	19.19	0.893	0.69	11.8
STN- TiO_2 (P123 $Mn \sim 1100$)	17.87	1.003	0.54	9.73
STN- TiO_2 (P123 $Mn \sim 5800$)	18.36	0.956	0.63	11.1

추가적으로 spin-coating 조건을 확립하기 위해 spin rate를 500 rpm, 1500 rpm, 그리고 3000 rpm으로 조절함으로써 광전변환 효율을 확인하였다. Fig. 4.4와 Table 4-3을 보면 알 수 있듯이 1500 rpm에서 최대 효율을 보였으며 이 후 단위 셀 실험은 ~5800 g/mole의 질량평균분자량을 가진 P123을 이용하여 STN-TiO₂ solution을 제조하였고 1 layer 조건으로 spin coating rate를 1500 rpm으로 고정하여 진행하였다.

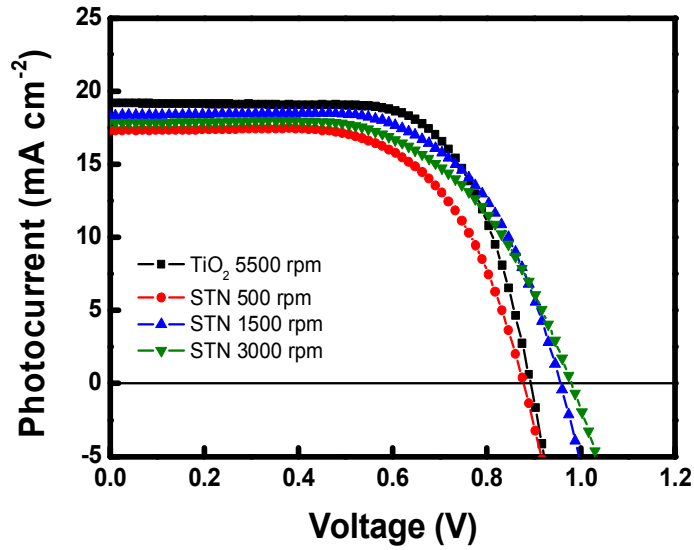


Fig. 4.4 J - V curve of perovskite solar cells employing different spin-coating rate for STN-TiO₂ solution treatment.

Table 4-3 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different spin-coating rate of STN-TiO₂ solution

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
TiO ₂ 5500 rpm (557 nm)	19.19	0.893	0.69	11.8
STN-TiO ₂ 500 rpm (302 nm)	17.31	0.878	0.63	9.62
STN-TiO ₂ 1500 rpm (212 nm)	18.36	0.956	0.63	11.1
STN-TiO ₂ 3000 rpm (152 nm)	17.83	0.980	0.60	10.4

Fig. 4.5는 일반적인 meso-TiO₂, Mn이 ~1100 g/mole인 P123을 이용하여 만든 STN-TiO₂, 그리고 Mn이 ~5800 g/mole인 P123을 이용하여 만든 STN-TiO₂를 FTO 전극에 coating한 sample을 이용하여 SEM image를 확인한 결과이다. SEM image로부터 일반적인 meso-TiO₂는 약 426 nm의 두께를 가지는 것을 확인하였으며, STN-TiO₂는 160~170 nm의 두께를 나타내었다. 특히 SEM image에서는 meso-TiO₂와 FTO 기판의 접촉특성이 좋지 않은 점을 발견할 수 있었는데, STN-TiO₂를 coating하였을 때는 상대적으로 기판과의 접촉이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Mn이 ~1100 g/mole인 P123을 사용했을 때보다 Mn이 ~5800 g/mole인 P123을 이용하여 만든 STN-TiO₂를 사용했을 때 효율이 더 높은 까닭은 분자량에 따라 물질의 상태가 다르기 때문이다. 높은 분자량의 P123은 wax상태의 블록공중합체로 사용되어지기 때문에 고체 상태인 낮은 분자량의 P123보다 희석하는 solution인 ACA와의 solubility가 높다. 따라서 기판에 coating시 더 얇은 두께로 제조할 수 있으며 기판과 접촉 특성도 낮은 분자량의 P123보다 우수하다는 것을 SEM image를 통해 확인하였다.

Fig. 4.6과 Table 4-4에는 이 연구를 위해 사용한 TiO₂에 대해 표면적과 기공의 크기 등을 알 수 있는 adsorption-desorption isotherms curve, BJH pore size distribution과 BET분석 결과를 도시하였다. Fig. 4.6의 (a)는 N₂상에서 adsorption-desorption isotherms curve를 보이는데 일반적으로 사용하는 TiO₂의 응축단계가 잘 나타나있어 mesoporous 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. STN-TiO₂의 경우에는 mesoporous가 아닌 nanoporous구조를 형성하기 때문에 meso-TiO₂에 비교하여 응축단계가 드러나지 않는 것으로 보인다. 또한 meso-TiO₂와 Mn이 ~1100 g/mole인 P123를 사용하여 만든 STN-TiO₂와 Mn이 ~5800 g/mole인 P123를 사용

하여 만든 STN-TiO₂ 모두 다른 기공크기를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.6의 (b)는 1100 STN-TiO₂와 15800 STN-TiO₂의 기공크기를 비교하여 분포로 나타낸 그래프이다. 결과적으로 BJH pore size distribution에 의해서 ~5800 g/mole의 P123로 제조한 STN-TiO₂의 기공직경이 8.0 nm로 ~1100 g/mole의 P123로 제조한 STN-TiO₂의 기공직경보다 크다. 앞서 분자량이 큰 P123를 사용했을 때 효율이 높은 것을 보였는데, 페로브스카이트 태양전지는 표면에서 전자전달이 이뤄지기 때문에 박막상태에 의해 효율이 좌지우지되어진다. 따라서 전자는 적절한 범위내의 기공크기를 갖는 TiO₂에서 좋은 구동력을 가지게 된다. 그렇기 때문에 어느 정도 기공크기가 확보되는 ~5800 g/mole의 P123로 제조한 STN-TiO₂로 만든 페로브스카이트 태양전지의 효율이 더 높은 것으로 보인다. Table 4-4에는 BET surface area (m²/g), pore size (nm), 그리고 pore volume (cm³/g)을 나타내었다. 이 연구에서 선택한 5800 STN-TiO₂는 일반적인 meso-TiO₂와 가장 작은 크기를 가지는 1100 STN-TiO₂ 사이의 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

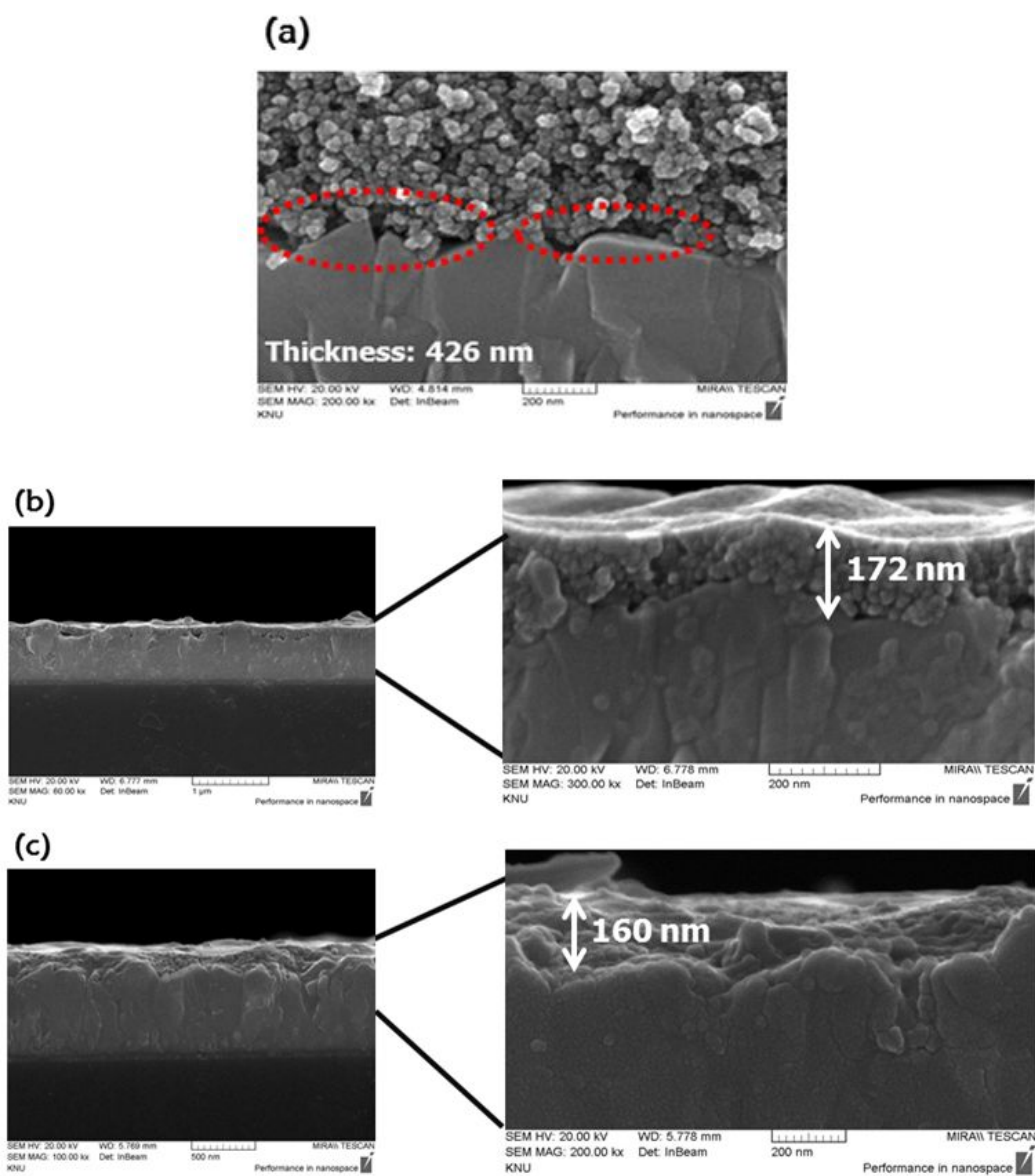


Fig. 4.5 Cross-sectional view SEM images of (a) meso-TiO₂, (b) STN-TiO₂ (P123 $Mn = \sim 1100$), and (c) STN-TiO₂ (P123 $Mn = \sim 5800$) synthesized on FTO glass.

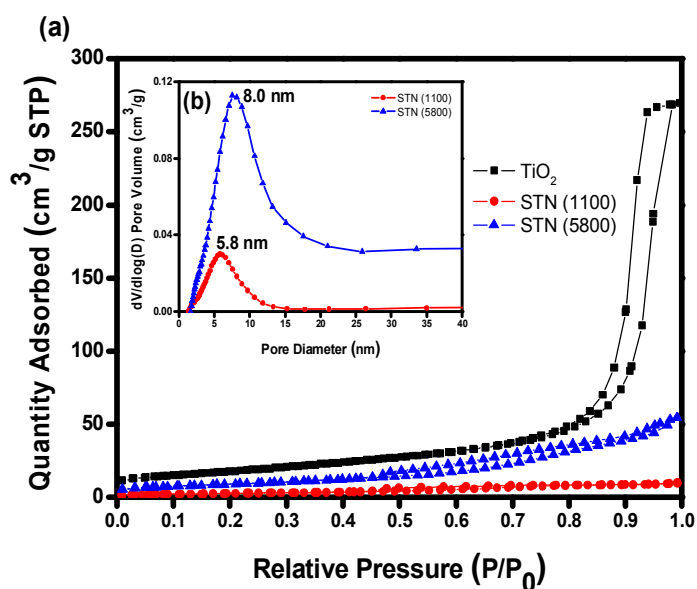


Fig. 4.6 (a) N₂ adsorption–desorption isotherms and (b) BJH pore–size distribution plot of STN–TiO₂ (1100)&STN–TiO₂ (5800)

Table 4–4 Pore characteristics of meso–TiO₂/STN–TiO₂ (1100)/STN–TiO₂ (5800)

	BET surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
meso-TiO ₂	63.6	24.0	0.419
STN-TiO ₂ (1100)	9.38	5.46	0.015
STN-TiO ₂ (5800)	32.9	9.06	0.085

4.1.2 광전극 표면처리에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성 평가

기존의 페로브스카이트 태양전지는 underlayer (UL)처리와 TiCl_4 후처리 후에 TiO_2 solution을 coating하여 광전극으로 사용하였다. 이 연구에서는 광전극을 제조하는 과정을 줄이면서도 TiO_2 를 광전극으로 사용한 것과 유사한 성능을 가지는 페로브스카이트 태양전지를 만들기 위해 여러 실험을 수행하였다. Fig. 4.7과 Table 4-5는 전처리 조건을 달리한 페로브스카이트 태양전지의 $J-V$ curve와 광전변환 효율을 나타내고 있다. Fig. 4.7과 Table 4-5를 미루어볼 때 STN- TiO_2 layer는 UL과 TiCl_4 처리 없이도 기존의 TiO_2 를 사용한 페로브스카이트 태양전지와 유사한 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히 STN- TiO_2 solution을 접목시켜 제조한 페로브스카이트 태양전지는 평균 0.957 V의 개방전압을 나타내었다. 이는 20 nm크기의 다공성 TiO_2 보다 STN- TiO_2 에 포함된 TiO_2 가 grain이 작기 때문에 입자 사이사이가 치밀하게 형성되어있으며 또한 전도성 기판인 FTO glass에 밀착되어 coating될 수 있기 때문에 전자이동의 관점에서 성능이 향상되었다고 판단되어진다.

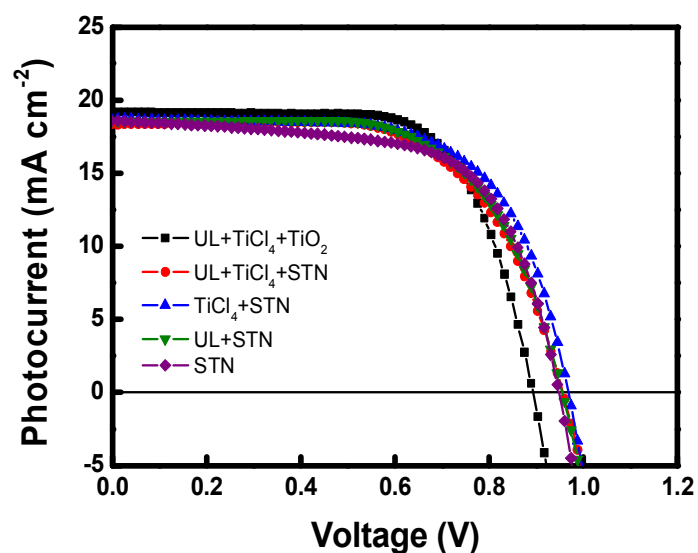


Fig. 4.7 J - V curve of perovskite solar cells employing STN-TiO₂ with/without pre-treatments (underlayer&TiCl₄).

Table 4-5 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different pre-treatment conditions of photoanode

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
UL+TiCl ₄ +TiO ₂	19.19	0.893	0.69	11.8
UL+TiCl ₄ +STN	18.36	0.956	0.63	11.1
TiCl ₄ +STN	18.70	0.968	0.65	11.8
UL+STN	18.56	0.955	0.64	11.4
STN	18.57	0.948	0.65	11.4

위와 같은 결과로부터 이 연구에서는 일반적으로 사용되어지는 희석한 meso-TiO₂ solution과 STN-TiO₂ solution을 혼합하여 광전극을 제조하였을 때 캐리어의 이동특성을 확인하고자 태양전지의 J - V curve와 광전변환 효율을 확인하였다. 농도는 일정하게 하되 (meso-TiO₂:STN-TiO₂=1:3.5 w/w%), spin-coating의 rate를 조절함으로써 두께차이를 주어 실험을 진행하였다. Hybrid-TiO₂는 spin rate가 빨라질수록 J_{sc} 와 FF 가 증가하는 경향을 Fig. 4.9 (a)와 (c)를 통해 알 수 있다. 특히 5000 rpm이상의 coating 조건에서는 일반적인 TiO₂ solution을 이용해 만든 페로브스카이트 태양전지와 효율이 유사하면서도 개방전압이 증가했다는 특성을 보였다. 이것은 위에서 언급한 바와 같이, STN-TiO₂의 영향으로 볼 수 있다.

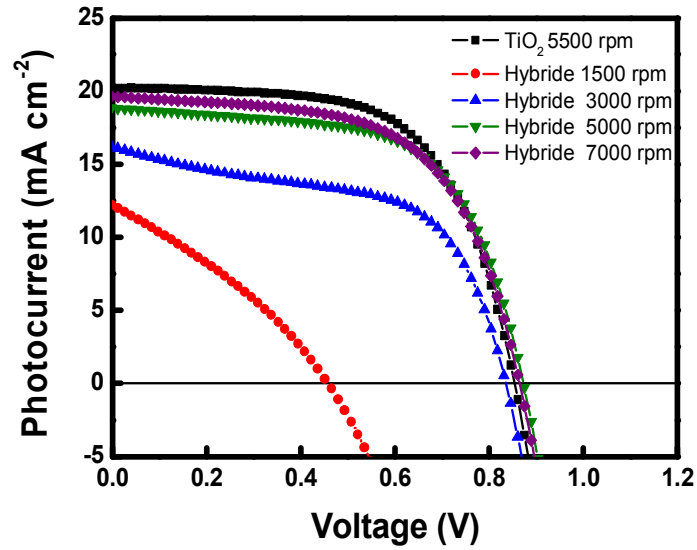
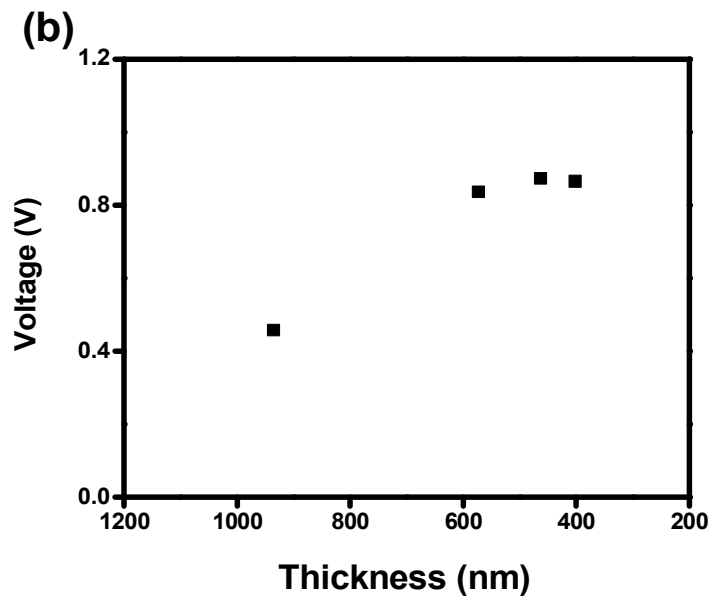
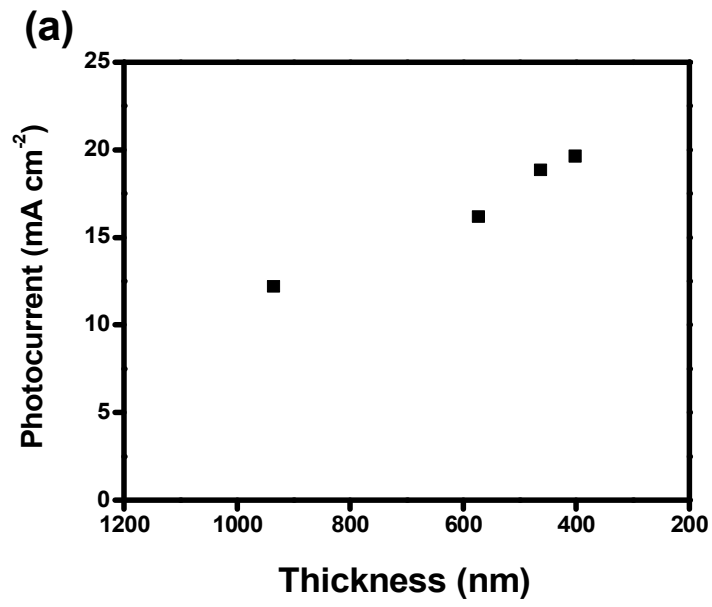


Fig. 4.8 J - V curve of perovskite solar cells employing hybrid system.

Table 4-6 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different spin-coating rate of hybrid solution

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
TiO ₂ 5500 rpm (about 420 nm)	20.22	0.854	0.63	10.8
Hybrid 1500 rpm (935 nm)	12.21	0.458	0.32	1.78
Hybrid 3000 rpm (573 nm)	16.18	0.836	0.56	7.61
Hybrid 5000 rpm (463 nm)	18.84	0.873	0.62	10.2
Hybrid 7000 rpm (402 nm)	19.63	0.865	0.60	10.3



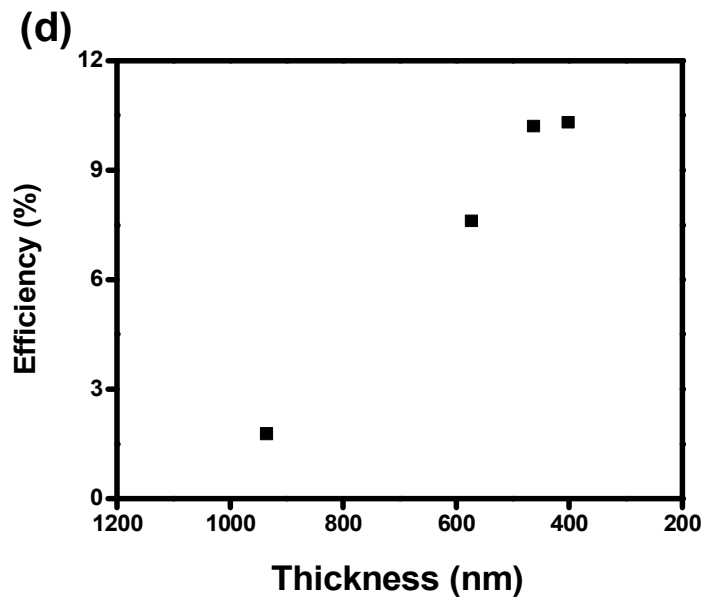
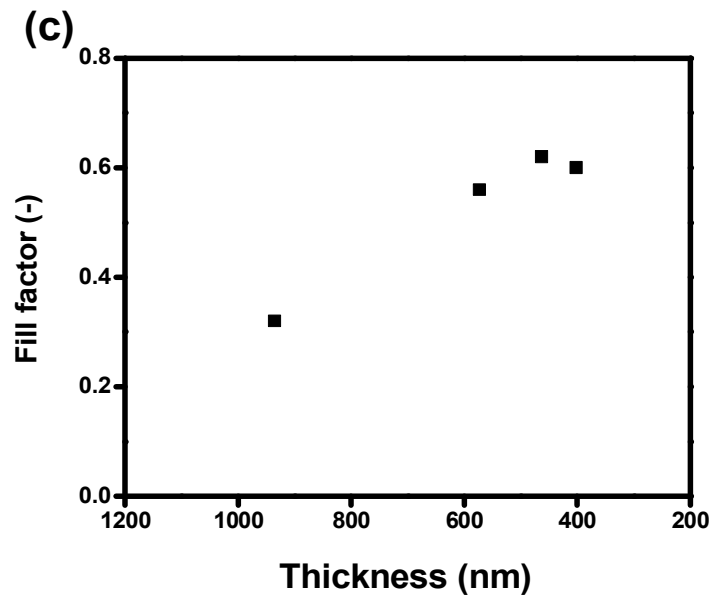


Fig. 4.9 Photovoltaic properties of perovskite solar cells employing different thickness of STN-TiO₂ film on FTO glass.

일반적인 meso-TiO₂와 hybrid TiO₂ (meso-TiO₂+STN-TiO₂)의 차이점을 확인하기 위해 각각을 FTO 기판에 처리하여 SEM 측정을 진행하였다. 결과적으로 meso-TiO₂의 크기는 20 nm로 Fig. 4.10의 (a)를 통해 일정한 grain을 확인할 수 있었다. Hybrid system의 경우, meso-TiO₂보다 상대적으로 크기가 작은 STN-TiO₂ solution을 함께 혼합하였기 때문에 20 nm의 TiO₂의 사이사이를 STN-TiO₂가 메우고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그렇기 때문에 Table 4-6에서 보인 결과와 같이, V_{oc} 를 증가시키면서도 기존의 meso-TiO₂와 비교할 수 있는 효율을 도출할 수 있었던 것으로 보인다.

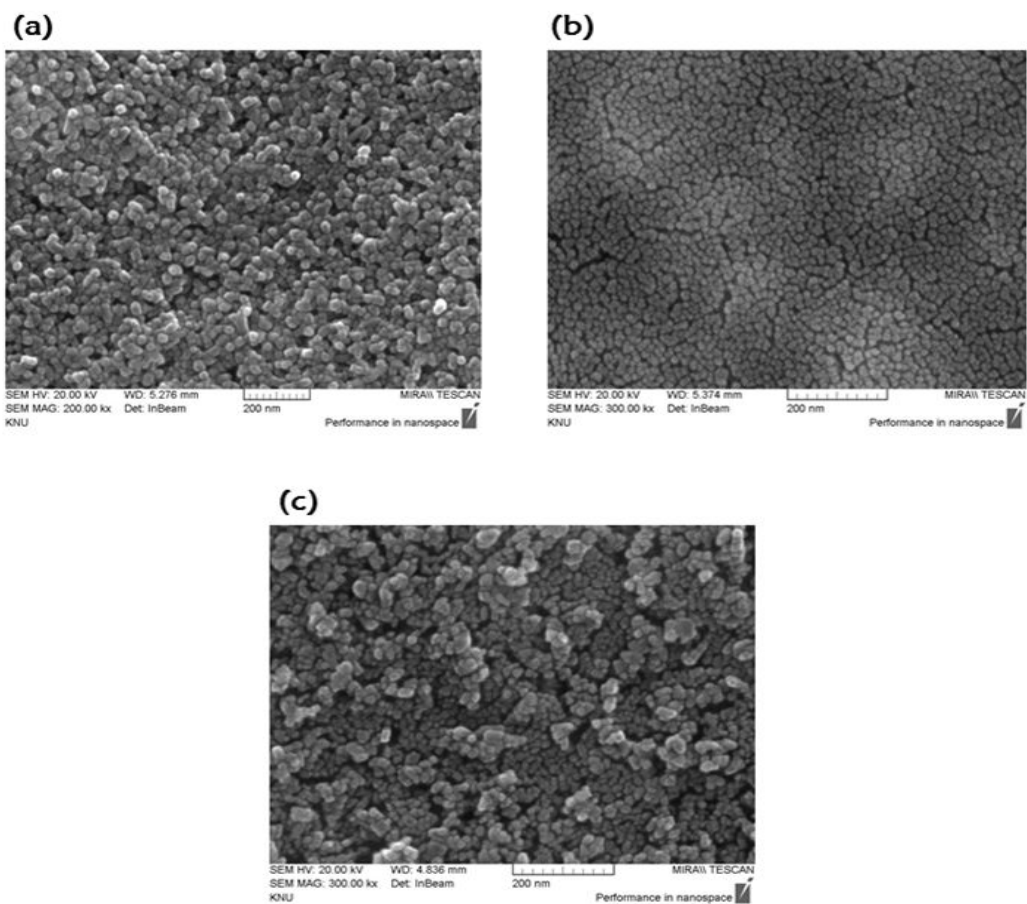


Fig. 4.10 Surface-sectional view SEM images of (a) meso-TiO₂, (b) STN-TiO₂, and (c) hybrid TiO₂ (meso-TiO₂+STN-TiO₂) synthesized on FTO glass.

4.2 HTM 첨가제에 따른 태양전지 특성 평가

4.2.1 HTM 첨가제에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 특성 평가

이 연구에서는 HTM에 첨가하는 Li-TFSI를 대신하여 직접 합성한 Na-TFSI, K-TFSI, 그리고 Mg-TFSI₂를 이용한 HTM을 제조하였고 페로브스카이트 태양전지를 만들어 평가하였다. HTM에 첨가되는 다양한 첨가제에 따라서 hole mobility에 미치는 영향을 광전지 성능을 통해서 확인하고자하였다. Fig. 4.11과 Table 4-8에 그 결과를 나타내었다. 먼저 주기율표에 입각하여 분석하였다. Li, K, Na은 1족 원소로 최외각 전자의 수가 같은 원소들이다. 그렇지만 이 원소들은 Li, K Na쪽으로 갈수록 원자 껍질 수가 증가하므로 원소의 크기가 커지게 된다. Mg은 Na와 같은 주기에 속하는 원소로써 Na와 원자 껍질 수는 같지만 전자가 늘어나 Na보다 큰 원소반경을 가진다. 따라서 원자의 반경은 Li<Mg<Na<K으로 판단할 수 있다 [74]. 원자 반경과 각각의 cation-TFSI를 사용한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 효율을 비교해보면, 원자 반경이 작을수록 광전변환 효율이 높다는 것을 알 수 있었다. 이는 주기율표 상 특징으로 원자 반경이 작을수록 전기음성도는 크게 되고 동시에 이온결합에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 이온결합에너지는 Li>Mg>Na>K으로 이에 따라 광전변환 효율이 결정된 것으로 보인다. 그러나 *J-V curve*이외의 이온의 특성을 확인할 수 있는 분석이 추가적으로 필요한 것으로 보인다. 결과적으로 HTM에 Li-TFSI를 첨가했을 때 페로브스카이트 태양전지가 가장 높은 광전변환 효율을 얻을 수 있었던 이유는 Li-TFSI는 HTM인 spiro-MeOTAD와 함께 쓰였을 때 다른 cation-TFSI에 비해 육안

으로 구별이 가능할 정도로 solubility가 높으며 spiro-MeOTAD의 hole mobility를 증가시키기 때문인 것으로 확인되었다. 따라서 이후의 실험에서는 Li-TFSI를 첨가제로 고정하고 진행하였다.

Table 4-7 Atomic radius of various cations

	Atomic radius (pm)
Li	152
Na	186
K	227
Mg	160

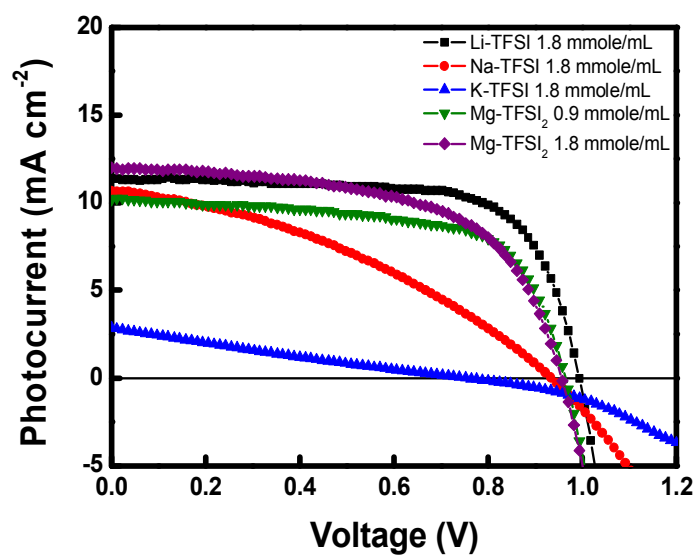


Fig. 4.11 J - V curve of perovskite solar cells employing various additives in the HTMs.

Table 4–8 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with various additives in the HTMs

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
Li-TFSI (1.8 mmole/mL)	11.36	0.994	0.70	7.90
Na-TFSI (1.8 mmole/mL)	10.68	0.934	0.37	3.66
K-TFSI (1.8 mmole/mL)	2.857	0.753	0.23	0.49
Mg-TFSI₂ (0.9 mmole/mL)	10.17	0.964	0.65	6.38
Mg-TFSI₂ (1.8 mmole/mL)	11.98	0.956	0.58	6.68

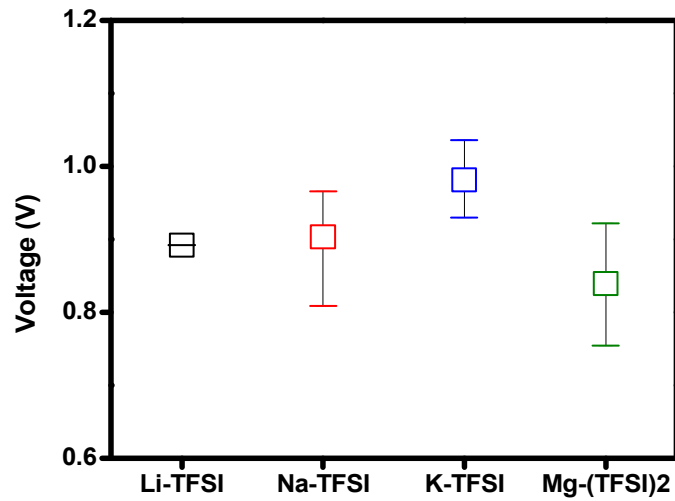


Fig. 4.12 Voltage properties of perovskite solar cells employing various additives in the HTMs.

4.3 계면처리에 따른 태양전지 특성 평가

4.3.1 염료감응 태양전지 광전변환 특성 평가를 통한 전구체 농도 최적화

페로브스카이트 태양전지의 캐리어 수송 특성을 향상시키기 위해서 기판에 표면 처리를 도입하기 위한 실험을 진행하였다. HfO_2 precursor solution과 Nb_2O_5 precursor solution의 농도를 최적화하기 위해 각각 0.5 mM부터 5 mM까지의 precursor solution을 제조하여 기판에 처리하였다. 페로브스카이트 태양전지에 실험하기 이전에 기초실험을 진행하기 위해 염료감응 태양전지에 적용하여 실행하였다. 광음극은 STN- TiO_2 layer를 1 layer로 처리하여 제조하였고, 염료는 0.2 mM N719를 이용하였다. 상대전극으로는 25 mM Pt solution을 coating하여 400 °C에서 열처리하였다. 전해질은 0.62 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide를 ACN에 녹여 제조하였다. 광전변환 효율을 포함한 결과는 각각 Fig. 4.13, Table 4-9와 Fig. 4.14, Table 4-10에 나타내었다. 또한 HfO_2 와 Nb_2O_5 에 대한 농도별 photocurrent, voltage, FF , 그리고 efficiency를 각각의 그래프로 정리하여 Fig. 4.15에 나타내었다. Fig. 4.15 (b)에 나타낸 voltage와 (c)에 나타낸 FF 는 HfO_2 와 Nb_2O_5 의 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않지만, (a)의 photocurrent와 (d)의 efficiency는 HfO_2 와 Nb_2O_5 는 각각 1 mM에서 가장 높은 값을 보였다. 그 이상의 농도에는 점점 광전변환 특성이 감소하는 것으로 보인다. 농도가 짙어질수록 광전변환 효율이 감소하는 이유는 표면에서 전자가 이동하는데 있어 처리된 두께에 민감하게 작용하기 때문에 저항을 높여줄 수 있다는 것을 EIS spectra 분석을 통해서 예측할 수 있었다.

Fig. 4.16은 STN-TiO₂를 coating한 뒤 HfO₂와 Nb₂O₅를 각각 처리한 광음극을 이용해 염료감응 태양전지를 제조하여 측정한 EIS spectra를 도시하였으며 Table 4-9와 4-10에는 광음극에 HfO₂와 Nb₂O₅를 농도별로 처리하였을 때 기판의 저항을 나타내었다. HfO₂의 경우 5 mM의 농도 이외에는 처리하지 않은 것보다 낮은 저항값을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. Nb₂O₅의 경우 0.5 mM, 3 mM, 5 mM의 농도에서는 처리하지 않은 cell보다 저항이 커졌지만, 1 mM의 농도에서는 259.0 Ω의 저항으로 Nb₂O₅를 처리하지 않았을 때보다 전기적 저항이 낮게 측정되었다. 따라서 전자의 이동에 있어 광음극으로 사용되는 반도체 산화물의 두께나 기판표면처리 등 광음극의 특성을 조절하는 것이 태양전지의 광전변환 특성에 영향을 미치는 주요한 인자가 되는 것으로 보인다.

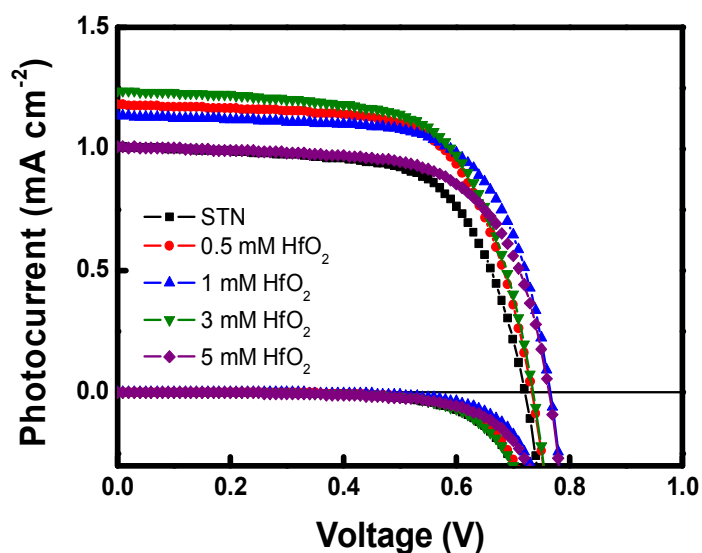


Fig. 4.13 J - V curve of dye-sensitized solar cells employing HfO_2 blocking layer with different concentration.

Table 4-9 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different concentration of HfO_2 blocking layer

	R_{ct} (Ω)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
w/o HfO_2	285.5	1.009	0.721	0.66	0.482
0.5 mM HfO_2	259.2	1.182	0.733	0.67	0.580
1 mM HfO_2	245.8	1.136	0.768	0.68	0.590
3 mM HfO_2	256.0	1.238	0.736	0.66	0.600
5 mM HfO_2	329.9	1.009	0.766	0.67	0.514

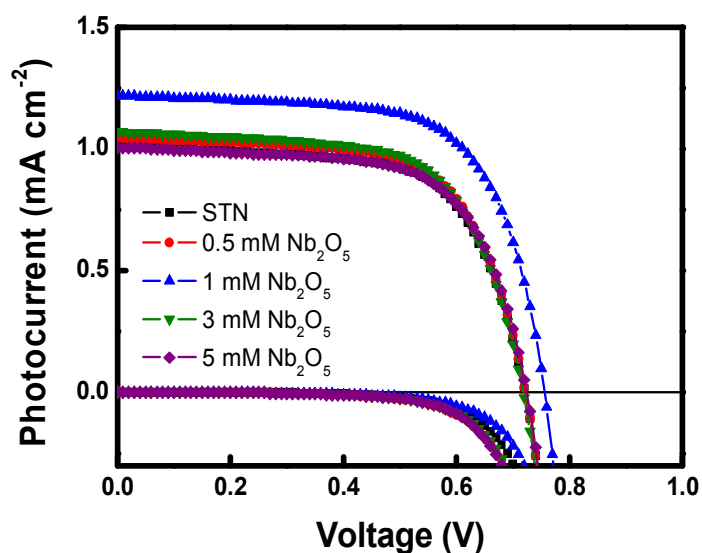
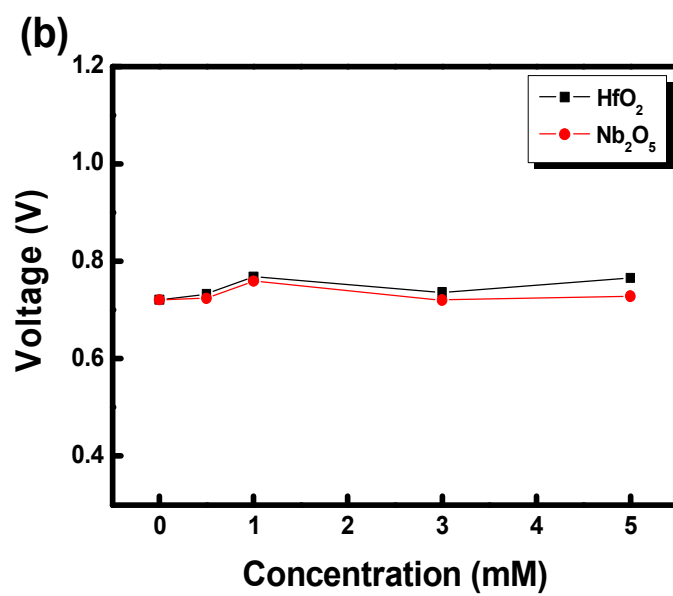
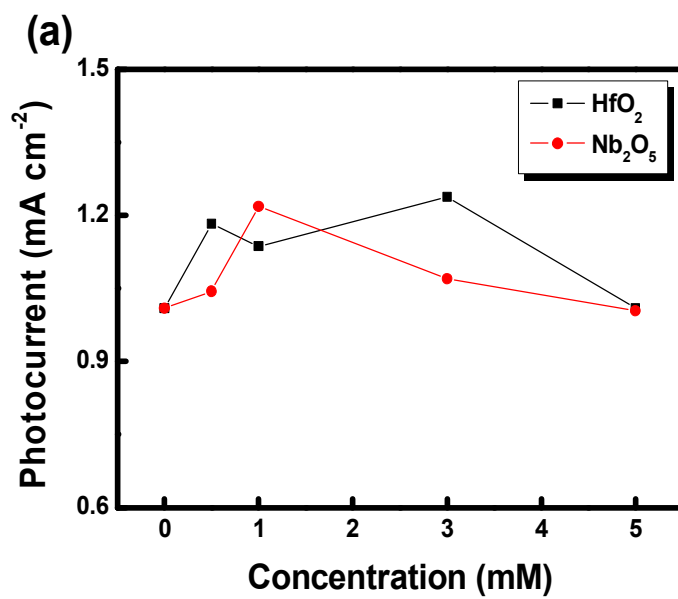


Fig. 4.14 J - V curve of dye-sensitized solar cells employing Nb_2O_5 blocking layer with different concentration.

Table 4-10 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells with different concentration of Nb_2O_5 blocking layer

	R_{ct} (Ω)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
w/o Nb_2O_5	285.5	1.009	0.721	0.66	0.482
0.5 mM Nb_2O_5	375.1	1.044	0.724	0.66	0.499
1 mM Nb_2O_5	259.0	1.218	0.759	0.67	0.618
3 mM Nb_2O_5	313.4	1.070	0.720	0.65	0.502
5 mM Nb_2O_5	355.8	1.004	0.728	0.66	0.479



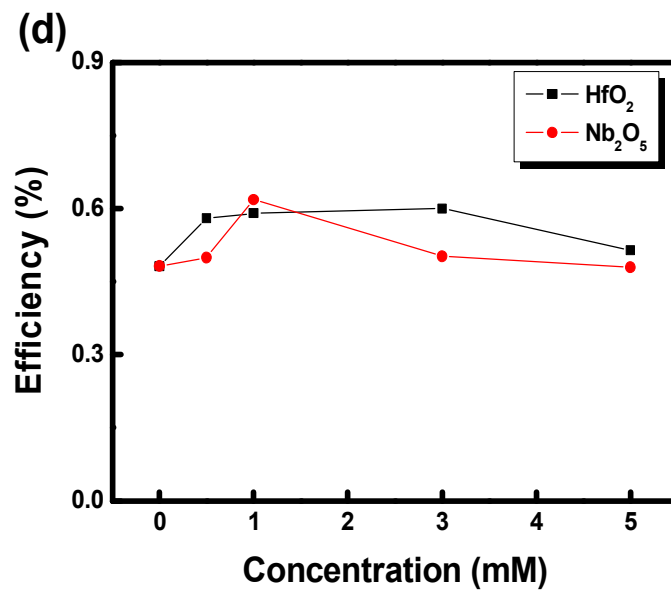
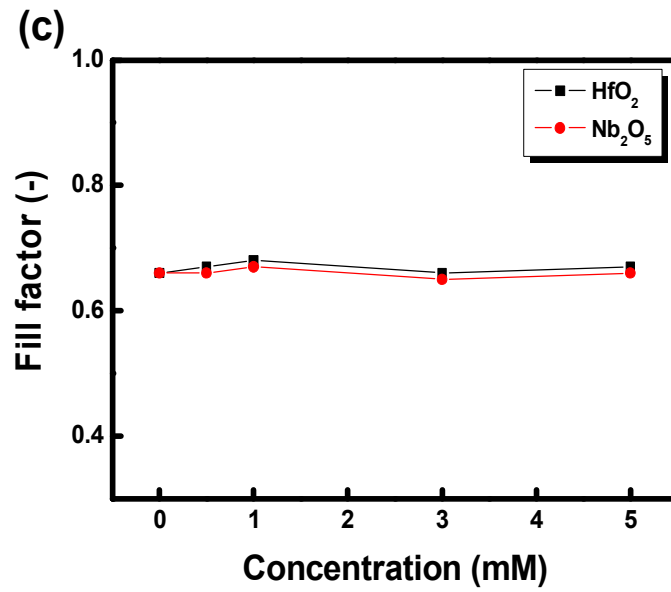


Fig. 4.15 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells employing different concentration of HfO₂ and Nb₂O₅ on FTO glass.

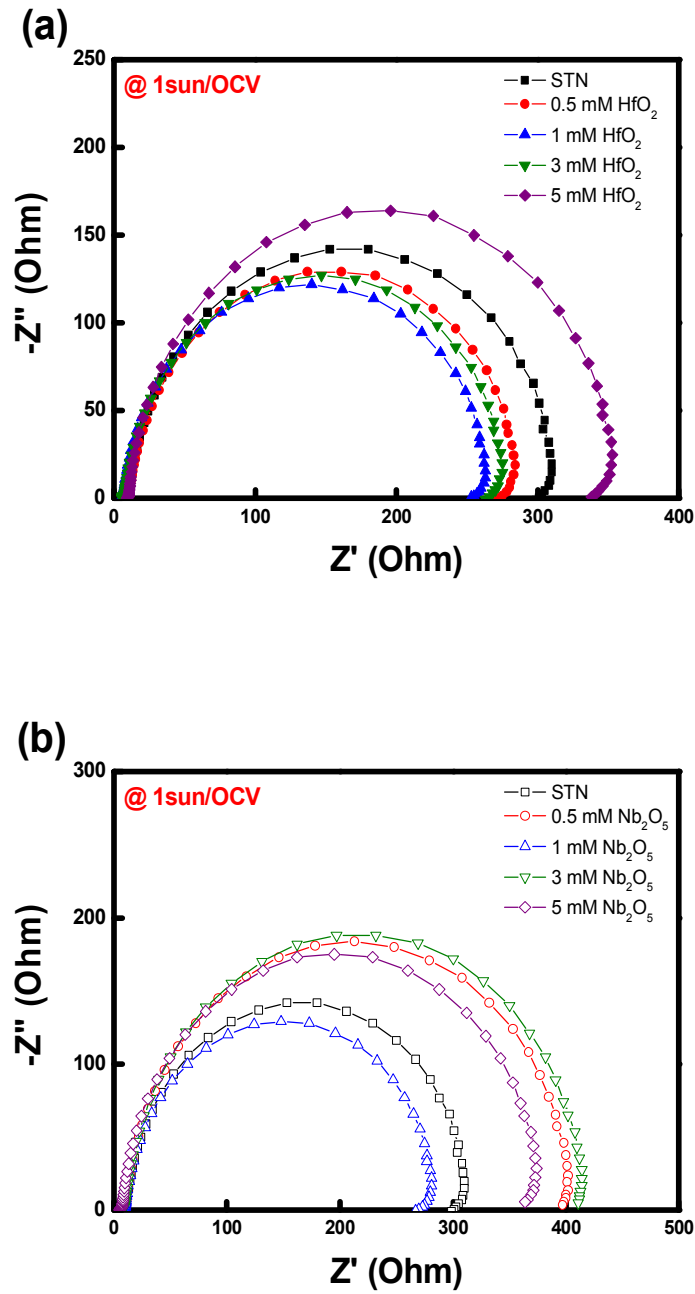


Fig. 4.16 EIS spectra of the dye-sensitized solar cells using
 (a) HfO₂ photoelectrode and (b) Nb₂O₅ photoelectrode
 (@ 1 sun illumination)

4.3.2 계면처리에 따른 페로브스카이트 태양전지 광전변환 효율평가

염료감응 태양전지의 EIS 분석으로부터 HfO_2 와 Nb_2O_5 가 blocking layer 로써 계면에서 전자의 발생, 이동 그리고 재결합 측면에서 저항을 감소시킨다는 것을 확인하였다. 따라서 페로브스카이트 태양전지의 캐리어 수송 특성을 향상시키기 위해서 기판에 표면 처리를 도입하여 실험을 진행하였다. 광음극은 전처리과정이 없이 STN- TiO_2 만을 사용하여 제조하였다. 결과는 각각 Fig. 4.17, Table 4-11과 Fig. 4.18, Table 4-12에 나타내었다. Table 4-11을 보면 1 mM과 3 mM의 HfO_2 를 처리한 페로브스카이트 태양전지의 J_{sc} 는 각각 13.65 mA/cm^2 , 13.79 mA/cm^2 로 처리하지 않은 것 (12.29 mA/cm^2)보다 높다는 것을 알 수 있다. 이는 blocking layer로 사용된 HfO_2 가 페로브스카이트에서 여기된 전자의 재결합을 막아줌으로써 발생한 결과로 보인다. 이와 비슷하게 Table 4-12를 보면 0.5 mM Nb_2O_5 를 처리한 페로브스카이트 태양전지는 13.67 mA/cm^2 의 J_{sc} 를 나타내며 9.31%의 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이 또한 HfO_2 와 마찬가지로 Nb_2O_5 가 blocking layer의 역할을 해주어 재결합이 감소하여 계면특성이 향상된 것으로 보인다.

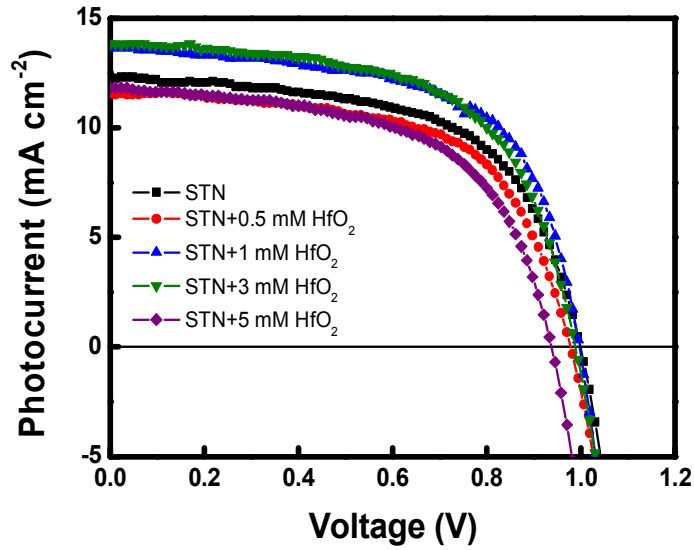


Fig. 4.17 J - V curve of perovskite solar cells employing HfO_2 blocking layer with different concentration.

Table 4-11 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different concentration of HfO_2 blocking layer

	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
w/o HfO_2	12.29	0.999	0.60	7.33
0.5 mM HfO_2	11.55	0.978	0.61	6.87
1 mM HfO_2	13.65	0.997	0.62	8.40
3 mM HfO_2	13.79	0.988	0.61	8.25
5 mM HfO_2	11.83	0.938	0.58	6.41

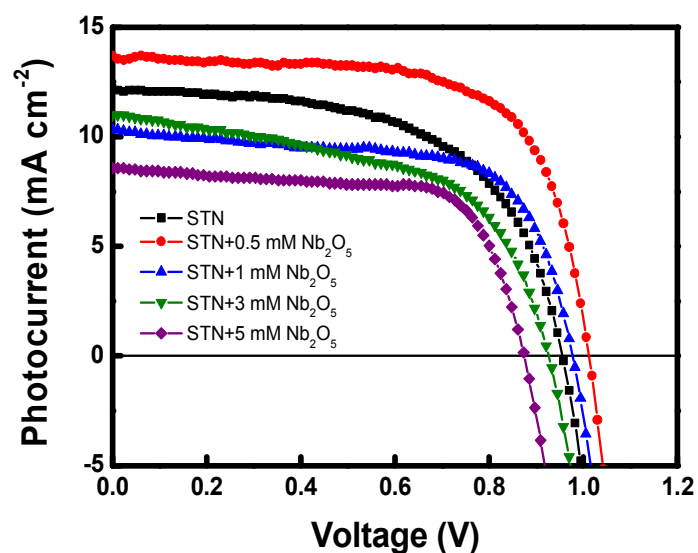


Fig. 4.18 J - V curve of perovskite solar cells employing Nb_2O_5 blocking layer with different concentration.

Table 4-12 Photovoltaic properties of perovskite solar cells with different concentration of Nb_2O_5 blocking layer

	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	Eff (%)
w/o Nb_2O_5	12.18	0.956	0.58	6.77
0.5 mM Nb_2O_5	13.67	1.012	0.67	9.31
1 mM Nb_2O_5	10.29	0.977	0.66	6.68
3 mM Nb_2O_5	10.99	0.927	0.55	5.62
5 mM Nb_2O_5	8.588	0.875	0.70	5.23

제 5 장 결론

1. 페로브스카이트 태양전지에 사용되어지는 희석한 TiO_2 는 약 20 nm의 크기를 가지며 두께 조절이 쉽지 않다. 따라서 TiO_2 의 두께를 간편하게 조절하면서도 계면에서 이동하는 캐리어의 특성을 향상시킴으로써 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 특성을 조절할 수 있는 물질이 필요한 것으로 보인다. 그러므로 이 실험에서는 STN- TiO_2 solution을 사용하여 광음극에 처리하는 두께 (layer)를 변화시키며 실험하였고, 결과적으로 S TN- TiO_2 1 layer인 ~160 nm에서 가장 높은 효율을 도출할 수 있었다.
2. 기존의 페로브스카이트 태양전지에 사용되어지는 광음극은 기판과 TiO_2 사이의 계면특성을 보완하기 위해 underlayer와 TiCl_4 를 함께 처리해 왔다. 따라서 STN- TiO_2 layer를 도입함으로써 underlayer와 TiCl_4 처리 조건을 확립하였으며 결과적으로 봤을 때 underlayer와 TiCl_4 처리를 하지 않아도 일반적인 underlayer/ TiCl_4 / TiO_2 를 사용한 광음극으로 제조한 페로브스카이트 태양전지와 유사한 성능을 보였다. 특히 V_{oc} 가 가장 성능이 향상된 것으로 보인다. 이것은 기존의 underlayer와 TiCl_4 처리를 하지 않고도 계면의 특성이 향상되었고 캐리어 이동에 영향을 미쳤다는 것을 간접적으로 알 수 있었다.
3. 전처리 없이 희석한 meso- TiO_2 와 STN- TiO_2 solution을 함께 혼합하여 spin-coating rate를 조절함으로써 특성을 제어하며 페로브스카이트 태양전지 셀 실험을 진행하였다. 결과적으로 희석한 TiO_2 만 사용했을 때

10.8%의 효율을 도출하였으며 혼합한 용액에서는 7000 rpm으로 spin-coating했을 때 10.3%의 효율을 얻을 수 있었다. 특히 V_{oc} 가 증가했다. 이는 위에서 STN-TiO₂가 일반적인 meso-TiO₂보다 작은 grain을 가지기 때문으로 확인되었다.

4. 캐리어 수송 특성을 통한 페로브스카이트 태양전지의 성능을 제어하기 위해서 HTM에 첨가되는 첨가제에 대한 연구를 진행하였다. 기존에 사용하던 Li-TFSI와 함께 여러 종류의 cation-TFSI를 합성하여 실험을 진행하였다. 1차적으로 주기율표에 입각하여 분석한 결과 원자 반경과 각각의 cation-TFSI를 사용한 페로브스카이트 태양전지의 광전변환 효율을 비교해보면, 원자 반경이 작을수록 광전변환 효율이 높다는 것을 알 수 있었다. 원자의 반경은 Li, Mg, Na, K 순으로 크기가 커지지만 이들을 cation-TFSI에 적용했을 때 광전변환 효율은 반대 순으로 증가하는 경향을 보였다. 추가적으로 Ng-TFSI, K-TFSI, 그리고 Mg-TFSI₂는 Li-TFSI와 비교하여 높은 전압을 얻을 수 있었지만 기존에 사용해오던 Li-TFSI가 최적의 성능을 보였는데 그것은 HTM으로 사용된 spiro-MeOTAD와의 solubility가 높기 때문이며 더불어 spiro-MeOTAD의 hole mobility를 증가시키기 때문이다. 따라서 이후의 실험에서는 Li-TFSI를 첨가제로 고정하고 진행하였다.

5. 페로브스카이트와 TiO₂를 사용한 나노 반도체 산화물사이의 계면을 제어함으로써 특성을 향상시키기 위해 HfO₂와 Nb₂O₅처리를 도입하여 셀 실험을 진행하였다. 기초실험으로써 이 실험에서 하고자하는 scaffold type의 페로브스카이트 태양전지의 시초인 염료감응 태양전지에서 간접적인 조건을 확립하였다. 결과적으로 0.5 mM부터 5 mM까지의 HfO₂와

Nb₂O₅처리를 통해 두 blocking layer 모두 1 mM에서 최적의 성능을 보였다. 특히, EIS spectra를 통해 1 mM의 HfO₂와 Nb₂O₅처리를 한 염료감응 태양전지의 셀이 처리하지 않은 것보다 낮은 저항을 가진다는 것을 알 수 있었다. 이 후 페로브스카이트 태양전지에 HfO₂와 Nb₂O₅처리를 적용하여 실험한 결과 HfO₂의 경우에는 1 mM과 3 mM에서 8%이상의 효율을 보이며 처리하지 않은 것보다 효율이 증가되었음을 확인하였고, Nb₂O₅의 경우에는 0.5 mM을 처리했을 때 9.31%의 높은 효율을 보이며 blocking layer로써 작용한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 페로브스카이트 태양전지의 캐리어 특성 향상을 위해 새로운 TiO₂를 도입하였다. STN-TiO₂는 두께를 조절하는데 있어 용이하면서도 기존의 underlayer와 TiCl₄처리 없이도 높은 광전변환 효율을 보여주었다. 또한 이 연구에서는 HTM에서의 cation-TFSI 첨가제 연구와 STN-TiO₂ 연구를 진행하였으며 더불어 계면에서의 캐리어 수송을 위해 HfO₂와 Nb₂O₅처리에 대한 기초연구를 수립하였다. HTM의 첨가제의 경우 일반적으로 사용하는 Li-TFSI의 광전변환 효율이 제일 높았지만 Na-TFSI, K-TFSI 그리고 Mg-TFSI의 V_{oc} 가 향상됨에 따라 향후 농도나 처리방법 등을 최적화하여 페로브스카이트 태양전지에 새롭게 접목될 수 있을 것으로 보인다. 마지막으로 염료감응 태양전지로부터 확인하였던 HfO₂와 Nb₂O₅처리는 EIS분석에 의하면 표면에서 전자가 이동하는데 있어 저항을 감소시키는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 페로브스카이트 태양전지에 도입하여 실험한 결과 광전변환 효율을 증가시키는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] J. A. Turner, A Realizable Renewable Energy Future, Science, 285 (1999) 30.
- [2] A. Hepbasli, A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future, Renewable and Sustainable Energy Review, 12 (2008) 593.
- [3] J. D. Hamilton, What is an oil shock?, Journal of Econometrics, 113 (2003) 363.
- [4] G. W. Crabtree, N. S. Lewis, Solar energy conversion, Physics today, (2007).
- [5] N. S. Lewis, G. W. Crabtree, eds., Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: Reports of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005, US Department of Energy Office of Basic Energy Sciences (2005).
- [6] 2013 Renewable Energy Data Book from the national Renewable Energy Laboratory (NREL) at <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/62580.pdf>.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), Prog. photovolt.: Res. Appl. 23 (2015) 1.
- [8] Panasonic Press Release, 10 April 2014, Panasonic HIT® Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level (<http://eu-solar.panasonic.net/presse/press-center/article/panasonic-cells-achieve-worlds-highest-energy-conversion-efficiency/>).

- [9] B. M. Kayes, H. Nie , R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli, G. S. Higachi, 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination, Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (2011).
- [10] R. Komiya, A. Fukui, N. Murofushi, N. Koide, R. Yamanaka, H. K atayama, Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module, Technical Digest, 21st International P hotovoltaic Science and Engineering Conference, FuKuoka, November (2011) 2C5O-08.
- [11] M. Hosoya, H. Oooka, H. Nakao, S. Mori, T. Gotanda, N. Shida, M. Saito, U. Nakano, K. Todoru, Module development for polymer solar cells, Grand Renewable Energy Conference, Tokyo, Abstract O-PV-6-2 (2014) 21.
- [12] M. A. Green, Silicon Solar-Cells: Evolution, High-Efficiency Design and Efficiency Enhancements. *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993) 1.
- [13] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables (Version 40). *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 22 (2014) 701.
- [14] Dieter Wöhrle, and Dieter Meissner, Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 3, 1991
- [15] K. Morita, T. Miki, Thermodynamics of solar-grade-silicon refining, *Intermetallics*, 11 (2003) 1111.
- [16] O. A. Al-Ani, A. M. A. Sabaawi, J. P. Goss, N. E. B. Cowern, P. R. Briddon, M. J. Rayson, Investigation into Efficiency-Limiting Defects in mc-Si Solar Cells, *Solid state phenomena*, 242 (2016) 96.
- [17] National Center for Photovoltaics, <http://www.nrel.gov/ncpv/>

- [18] A. Kojima, K. Teshima, y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050.
- [19] D. Bi, L. Yang, G. Boschloo, A. Hagfeldt, E. M. J. Johansson, Effect of Different Hole Transport materials on Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite-Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 1532.
- [20] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3 (2011) 4088.
- [21] H.-S. Kim, C.-T. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead iodide perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 591.
- [22] J. h. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H.-j. Kim, A. Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seak, Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *Nature Photonics*, 7 (2013) 486.
- [23] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, High-Performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science*, 348 (2015) 1234.
- [24] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organ

- ometal Halide Perovskites. *Science*, 338 (2012) 643.
- [25] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 17396
- [26] G. Sfyri, C. V. Kumar, D. Raptis, V. Dracopoulos, P. Lianos, Study of perovskite solar cells synthesized under ambient conditions and of the performance of small cell modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 134 (2015) 60.
- [27] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale, Y. M. Lam, Perovskite-Based Solar Cells: impact of morphology and device architecture on device performance, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 8943.
- [28] Z. Zhu, J. Ma, Z. Wang, C. Mu, Z. Fan, L. Du, Y. Bai, L. Fan, H. Yan, D.L. Phillips, S. Yang, Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 3760.
- [29] H. Zhou, Y. Shi, K. Wang, Q. Dong, X. Bai, Y. Xing, Y. Du, T. Ma, Low-Temperature Processed and Carbon-Based $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 4600.
- [30] R. Schölin, M. H. Karlsson, S. K. Eriksson, H. Siegbahn, E. M. J. Johansson, H. Rensmo, Energy Level Shifts in Spiro-OMeTAD Molecular Thin Films When Adding Li-TFSI, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 26300.
- [31] H. J. Snaith, M. Grätzel, Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication

- to dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 262114
- [32] V. Gonzalez-Pedro, E. J. Juarez-Perez, W.-S. Arsyad, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, General Working Principles of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.*, 14 (2014) 888.
- [33] T. Horiuchi, T. Yashiro, Y. Tanaka., PEROVSKITE SOLAR CELL, US Patent 20,150,279,573, 2015 - freepatentsonline.com
- [34] Y. Ma, S. Wang, L. Zheng, Z. Lu, D. Zhang, Z. Bian, C. Huang, L. Xiao, Recent Research Developments of Perovskite Solar Cells, *Chin. J. Chem.*, 32 (2014) 957.
- [35] W. Chen, Y. Wu, J. Liu, C. Qin, X. Yang, A. Islam, Y.-B. Cheng, A. Han, Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 629.
- [36] A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. Krol, T. Moehl, M. Grätzel, J.-E. Moser, Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 8 (2014) 250.
- [37] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science*, 342 (2013) 341.
- [38] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science*, 342 (2013) 344.

- [39] M. Helen, Crystal Structure of Barium Titanate, *Nature*, 155 (1945) 484.
- [40] K. Yamada, Y. Kuranaga, K. Ueda, S. Goto, T. Okuda, Y. Furukawa, Phase Transition and Electric Conductivity of ASnCl_3 (A=Cs and CH_3NH_3), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 127.
- [41] D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger, R. B. Laibowitz, Transport, Optical, and Magnetic Properties of the Conducting Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, *J. Solid State Chem.*, 114 (1995) 159.
- [42] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, Perovskite as a Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 2.
- [43] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale, Y. M. Lam, Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 8943.
- [44] M. Grätzel, The light and shade of perovskite solar cells, *Nature Materials*, 13 (2014) 838.
- [45] H.-S. Kim, S. H. Im, N.-G. Park, Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 5615.
- [46] H. Zhou, Q. chen, G. Li, S. Luo, Z.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science*, 345 (2014) 542.
- [47] M. J. Carnie, C. Charbonneau, M. L. Davies, J. Troughton, T. M. Watson, K. Wofciewski, H. Snaith, D. A. Worsley, A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cell

s, Chem. Commun., 49 (2013) 7893.

[48] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high performance perovskite-sensitized solar cells, Nature, 499 (2013) 316.

[49] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, Nature, 501 (2013) 395.

[50] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hoong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, Gang Li, Y. Yang, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process, J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 622.

[51] K.-S. Ahn, M.-S. Kang, J.-W. Lee and Y.-S. Kang, Effects of a surfactant-templated nanoporous TiO₂ interlayer on dye-sensitized solar cells, J. Appl. Phys., 101 (2007) 084312.

[52] P. Ramasamy, M.-S. Kang, H.-J. Cha, J. Kim, Highly efficient dye-sensitized solar cells based on HfO₂ modified TiO₂ electrodes, Materials Research Bulletin, 48 (2013) 79.

[53] K.-S. Ahn, M.-S. Kang, J.-K. Lee, B.-C. Shin, J.-W. Lee, Enhanced electron diffusion length of mesoporous TiO₂ film by using Nb₂O₅ energy barrier for dye-sensitized solar cells, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 013103.

[54] J. You, Y. M. Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang, Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility, ACS Nano, 8 (2014) 1674.

[55] B. Conings, L. Baeten, C. D. Dobbelaere, J. D'Haen, J. Manca, H.-G. Boyen, Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency

cy with High Reproducibility Using A Thin Film Sandwich Approach, *Adv. Mater.*, 26 (2014) 2041.

[56] Y. S. Kwon, J. Lim, H.-J. Yun, Y.-H. Kim, T. Park, A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1454.

[57] L. E. Polander, P. Pöhner, M. Schwarze, M. Saalfrank, C. Koerner, K. Leo, Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskite solar cells, *APL Mater.*, 2 (2014) 081503.

[58] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor, *J. AM. Chem. Soc.*, 131 (2009) 558.

[59] P. Qin, S. Paek, M. I. Dar, N. Pellet, J. Ko, M. Grätzel, M. K. Nazeeeruddin, Perovskite Solar Cell with 12.8% Efficiency by Using Conjugated Quinolizino Acridine Based Hole Transporting Material, *J. AM. Chem. Soc.*, 136 (2014) 8516.

[60] D. Liu, T. L. Kelly, Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature, *Nature Photonics*, 8 (2014) 133.

[61] Y. Rong, Z. Ku, A. Mei, T. Liu, M. Xu, S. Ko, X. Li, H. Han, Hole-Conductor-Free mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Heterojunction Solar Cells Based on Anatase Nanosheets and Carbon Counter Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 2160.

[62] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino,

M. K.Nazeeruddin, M. Grätzel, Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency, *Nature communications*, 5 (2014) 3834.

[63] J. A. Christians, R. C. M. Fung, P. V. Kamat, An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 758.

[64] J. Shi, J. Dong, S. Lv, Y. Xu, L. Zhu, J. Xiao, X. Xu, H. Wu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property, *Appl. Phys. Lett.*, 104 (2014) 063901.

[65] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, S. A. Haque, J. R. Durrant, Impedance spectroscopy study of dye-sensitized solar cells with undoped spiro-OMeTAD as hole conductor, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 034510.

[66] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li, Y. Qiu, Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 13587.

[67] R. Mauer, Charge generation, transport and recombination in organic solar cells, Doctoral dissertation, Mainz, Univ., Diss., 2012.

[68] S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, W. S. Yang, J. Seo, S. I. Seok, Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 2614.

[69] K.M. Coakley, Y. Liu, M.D. McGehee, K.L. Frindell, G.D. Stucky, Infiltrating Semiconducting Polymers into Self-assembled Mesoporous T

itania Films for Photovoltaic Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 13 (2003) 301.

[70] M. Perrier, S. Besner, C. Paquette, A. Vallée, S. Lascaud, J. Prud'homme, Mixed-alkali effect and short-range interactions in amorphous poly(ethylene oxide) electrolytes, *Electrochimica Acta.*, 40 (1995) 2123.

[71] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050.

[72] H. Choi, S. Park, M.-S. Kang, J. Ko, Efficient, symmetric oligomer hole transporting materials with different cores for high performance perovskite solar cells, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 15506.

[73] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, M. Chiesa, Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 045306.

[74] Linus Pauling, Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 542

ABSTRACT

Study on carrier transport enhancement in perovskite solar cells

Kim, Hye Rin

Dept. of Environmental Engineering

The Graduate School

Sangmyung University

Perovskite solar cells is a kind of new photovoltaic devices employing perovskite materials having the ABX_3 structures (here A and B are metal cations and X is halogen atom) as a photosensitizer. During the past several years, the energy conversion efficiencies of the perovskite solar cells which were originated from dye-sensitized solar cells and organic photovoltaics classified as the 3rd generation solar cells have been dramatically increased. The perovskite solar cells are now attracting great attention due to the high energy conversion efficiency of over 20%. When the perovskite solar cells are illuminated, the carriers are generated as electrons and holes in the perovskite photosensitizer. Then the electrons and holes move to semi-conductor oxides with a proper bandgap and hole transport materials (HTM) with the HOMO level which is higher than that of the perovskite, respectively. At this time, the

transport properties of electrons and holes are largely affected by the characteristics of the carrier transport media, determining the photon-to-energy conversion efficiency of the solar cells. In this study, therefore, a series of experiments to control the carrier transport properties in the transport media have been performed in order to improve the photon-to-energy conversion efficiency of the perovskite solar cells.

First, an efficient method to introduce a mesoporous TiO_2 (meso- TiO_2) scaffold has been studied. Traditional spin-coating method with diluted TiO_2 paste has a drawback of the difficulty in controlling the film thickness. In this study, therefore, the novel method using a block copolymer (Pluronic P-123) as a template to easily control the scaffold thickness and also improve the electron transport property has been suggested. As a result, the photon-to-energy conversion efficiency has been optimized at the thinner thickness (~ 160 nm) compared with that of the conventional one. In addition, it was confirmed that the respectable energy conversion efficiency ($\sim 11.1\%$) which is comparable with that of the conventional electrode can be achieved without the additional processes such as a underlayer introduction and a TiCl_4 treatment. This result was interpreted by the reason why the STN- TiO_2 scaffold has highly ordered structure compared with that of conventional one and the interfacial contact property between the STN- TiO_2 and TCO substrate is excellent, increasing the electron diffusion length significantly.

Secondly, the study on the additives in HTMs for the enhancement i

n the hole transport properties has been carried out. Several bis(trifluoromethane)sulfonimide (TFSI) additives with different cations (i.e. Li⁺, Na⁺, K⁺, and Mg²⁺) have been synthesized and tested as the HTM additives. As a result, the smaller size of the cation included in the additive salt induced the higher photovoltaic conversion efficiency and it was presumed to relate with the solubility of the additive material in the HTM. Among the considered additives, Li-TFSI revealed the highest photon-to-energy conversion efficiency because it has high solubility and excellent compatibility with spiro-MeOTAD which was employed as the HTM, improving the hole mobility most effectively.

Thirdly, the studies on the introduction of an energy barrier using HfO₂ and Nb₂O₅ having different energy levels with TiO₂ have been performed to enhance the electron transport properties at the perovskite and semi-conductor interface. As a result, when both HfO₂ and Nb₂O₅ were coated with 1 mM concentration, the improvement of the photon-to-energy conversion efficiency was shown to be the largest. Consequently, it was confirmed that both HfO₂ and Nb₂O₅ are the efficient materials for an energy barrier.

감사의 글

먼저 2011년 상명대학교 환경공학과에 입학하게 하시고 2014년부터 2015년까지 1년 6개월이라는 시간동안 학·석사연계과정을 잘 마칠 수 있게 하신 하나님께 감사드립니다. 또한 제가 학·석사연계과정을 이수하는 동안 많은 분들의 도움을 받았기에 감사한 마음을 전하려고 합니다.

2011년, 제가 학교에 입학했을 때 처음 학교로 부임되셔서 수업을 하시던 강문성 교수님의 모습이 생각납니다. 교수님께서 가지신 열정과 노력으로 저는 남들보다 빠르게 실험이 어떤 것인지 경험할 수 있었습니다. 짧은 기간이었지만 여름방학, 겨울방학 틈틈이 실험실에 출근하여 공부하고 연구를 위해 고민했던 시간들이 제가 석사과정을 마치는데 있어서 발판을 마련해 주었던 것 같습니다. 석사과정동안에 저를 믿고 연구를 맡겨주신 교수님 덕분에 여러 어려움을 해결할 수 있었고 마무리 또한 잘 할 수 있었습니다. 교수님께서 누누이 말씀하셨듯이 사회는 수많은 일이 있고 참아야 하는 일도, 억울한 일도 많겠지만 그동안 교수님께 보고 배운 노하우들로 잘 메워 나가겠습니다. 교수님, 존경합니다. 그리고 감사드립니다.

학위논문 심사를 해주신 박진수 교수님, 감사드립니다. 교수님의 위트넘치는 말씀들은 잊지 못할 것 같습니다. 그리고 학부 시절부터 따뜻한 말씀들로 제게 공부에 대한 원동력을 주셨던 오세원 교수님, 감사드립니다. 평생지도교수님이셨던 이상호 교수님, 상담을 할 때면 삶을 대하는 지혜로운 방식들을 배울 수 있었습니다. 감사드립니다.

학부기간 내내 수업도 같이 듣고 과제도 함께 했었는데 대학원까지 같이 진학해서 동고동락했던 은혜언니. 성인이 되면 좋은 친구를 만나는 건 힘들다고 생각했는데 언니가 있음으로 그 생각이 바뀌게 되었어. 지난 시간동안 언니가 옆에 있어서 힘든 점을 나눌 수 있었고 지혜롭게 해결하는 방법도 배울 수 있었던 거 같아. 언니랑 내가 같이 졸업하는 건 정말 기쁘는데 5년을 함께 있다가 떨어지려니까 많이 아쉽네. 언제 어디서든 지금처럼 즐거운 모습으로 잘 지내길 기도할게. 그리고 졸업한 뒤에도 끝까지 저 챙겨주시려고 했던 현정선배님과 석사과정동안 만능엔터테이너같이 모든 일에 조언을 구할 수 있었던 도형선배님 감사합니다. 이제 새롭게 들어오는 영은언니와 소은이, 즐거운 대학원 생활이 되길 기도할게. 대학원 동기로서 함께 지냈던 예진이, 규현오빠, 그리고 이모저모 도움주신 문식선배님 감사합니다.

섬기고 있는 상록수명륜교회 가족들께도 감사드립니다. 좋은 말씀으로 힘을 주시는 명광현 목사님과 다독여 주시고 안아주시는 전영례 사모님 감사합니다. 또한 제가 어려움을 겪을 때마다 지혜롭고 선한 방향으로 나아갈 수 있도록 이끌어주시는 정진아 전도사님 감사합니다. 그리고 제가 힘들고 지칠 때 우직한 모습으로 도움을 주었던 원조씨에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 더불어 주말을 기다리게 만드는 오빠들(시곤, 지영, 영현, 원식, 정근, 연우, 용석, 학중), 언니들(은지, 혜원, 인혜), 그리고 동생들(다희, 환희, 복음, 태현) 고맙고 사랑합니다.

마지막으로 저의 뮤즈인 정완씨와 세상에서 제일 아름다운 형희씨께도 감사의 말씀 올립니다. 부족한 딸의 모습에도 기다려주셨던 시간만큼 보답

하며 살겠습니다. 세상에 있는 그 누구보다 존경하고 사랑합니다. 그리고 나를 멋진 언니로 만들어주는 내 동생 헤미. 동생이지만 너의 순수하고 성숙한 모습에서 많은 걸 배운다. 고맙고 사랑한다.

다 전하지 못했지만 이외에도 도움을 주신 모든 분들께 감사드립니다.