Inorganic charge transport materials for high reliable perovskite solar cells

So Jeong Park, Su Geun Ji, Jin Young Kim[†]

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

고신뢰성 페로브스카이트 태양전지용 무기물 기반 전하전달층

박소정, 이수근, 김진영[†]

서울대학교 재료공학부

(Received May 18, 2020; Accepted June 2, 2020)

Abstract

Halide perovskites are promising photovoltaic materials due to their excellent optoelectronic properties like high absorption coefficient, low exciton binding energy and long diffusion length, and single-junction solar cells consisting of them have shown a high certified efficiency of 25.2%. Despite of high efficiency, perovskite photovoltaics show poor stability under actual operational condition, which is the mostly critical obstacle for commercialization. Given that the stability of the perovskite devices is significantly affected by charge-transporting layers, the use of inorganic charge-transporting layers with better intrinsic stability than the organic counterparts must be beneficial to the enhanced device reliability. In this review article, we summarized a number of studies on the inorganic charge-transporting layers of the perovskite solar cells, especially focusing on their effects on the enhanced device reliability.

Keywords: *perovskite solar cell, inorganic hole transport layer, inorganic electron transport layer, high reliability*

[†]Corresponding Author: Jin Young Kim
E-mail: jykim.mse@snu.ac.kr

1. 서론

할라이드 페로브스카이트(perovskite)는 높은 광흡수계수(absorption coefficient), 낮은 엑시톤(exciton) 결합 에너지, 긴 전하확산거리(diffusion length)와 같은 우수한 광전기적 특성을 가진다. 이처럼 우수한 물질 특성을 기반으로 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 현재 페로브스카이트 단일 광흡수층 태양전지는 25.2 %의 공인 인증 광전변환효율(PCE)을 기록하고 있다¹⁾. 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 의 화학식을 가지며, BX_6 팔면체가 A로 이루어진 육면체의 꼭짓점을 공유하는 3차원 결정구조를 이루고 있다. 일반적으로 A-site는 메틸암모늄(Methylammonium⁺), 포름아마디늄(Formamidinium⁺), Cs(Cesium⁺)과 같은 유기 및 무기 양이온으로 이루어져 있으며, 단일 조성 또는 위의 양이온들을 적절한 비율로 혼합하여 사용한다. 그리고 B-site는 금속 양이온 자리로 납(Pb^{2+}), 주석(Sn^{2+})이 사용되고, X-site는 아이오딘(I⁻), 브로민(Br⁻), 염소(Cl⁻)와 같은 할로젠 음이온이 위치하고 있다. 특히, 페로브스카이트는 A-site, B-site 양이온 및 X-site 음이온의 종류와 조성에 따라 에너지 밴드갭(bandgap)을 조절할 수 있다는 특징이 있다. 또한, 페로브스카이트 태양전지는 용액 공정으로 제작이 가능하기 때문에 공정 비용 및 제조 단가가 낮아 차세대 태양전지로 각광받고 있다. 하지만 높은 효율에도 불구하고 페로브스카이트 태양전지의 낮은 소자 신뢰성이 상용화의 가장 큰 걸림돌로 여겨진다. 실제 소자 구동 시에는 태양전지가 높은 온도, 습도 및 장시간 구동과 같이 가혹한 환경에 노출되기에, 신뢰성 확보를 위해서는 이러한 환경에서도 성능 저하가 일어나지 않도록 안정적인 소자를 디자인하는 것이 필수적이다.

일반적으로 페로브스카이트 소자는 페로브스카이트 광흡수층의 양 쪽으로 전자전달층(electron transport layer)과 정공전달층(hole transport layer)이 접합되어 있는 구조를 가지며, 빛에 의해 생성된 전자 및 정공을 각각의 전하전달층을 통해서 외부로 추출하는 작동원리

를 가지고 있다. 또한 전하 포집 방향에 따라 크게 두가지 형태의 소자 구조가 보고되고 있다. n-i-p(정구조, normal structure) 소자는 빛이 조사되는 투명전극 기판으로 전자가 포집되는 구조를 가지기 때문에, 투명전극 기판위에 전자전달층부터 공정이 이루어지며, 그 후 차례대로 페로브스카이트, 정공전달층, 금속전극이 층이 형성된다. 이와는 반대로, 투명전극 기판으로 정공이 포집되는 p-i-n(역구조, inverted structure) 소자는 투명전극 기판 위에 정공전달층부터 제작되어 유리 기판 / 투명전극 / 정공전달층 / 광흡수층 / 전자전달층 / 금속전극의 구조로 이루어져 있다. 이렇듯 페로브스카이트 소자는 여러 층의 박막들로 이루어져 있기 때문에 페로브스카이트 광흡수층 자체의 신뢰성 외에도 인접한 전하전달층들의 신뢰성 또한 소자의 수명에 크게 영향을 미친다²⁾. 전하전달층으로 사용되는 물질에는 여러 종류가 있으며, 크게 유기물 기반의 전하전달층 및 무기물 기반의 전하전달층으로 나뉜다. 이 중, 유기물 기반의 물질과 비교하였을 때 무기물 기반의 전하전달층은 물질 자체가 뛰어난 열 안정성을 가지기에 이들을 통한 고신뢰성 소자 개발 연구가 다수 진행되고 있다. 하지만 무기물 기반의 전하전달층은 유기물 기반의 전하전달층에 비해 높은 온도와 같은 까다로운 공정 조건이 요구되기 때문에 이들을 소자에 적용하는 것은 상당한 제약을 받는다. 특히 광흡수층인 페로브스카이트는 열에 상당히 취약한 특성을 가지고 있어서, 이러한 무기물 기반 전하전달층을 페로브스카이트 층 상부에 공정하는 것에는 많은 어려움이 따른다.

본 리뷰에서는 페로브스카이트 태양전지에 사용되어 온 다양한 무기 전하전달층에 대해 소개를 하고자 한다. 특히, 무기물 기반 전하전달층이 소자 신뢰성에 미치는 영향에 대한 내용을 통해 고신뢰성 소자 제작을 위한 소자의 전하전달층 디자인에 대한 방향을 제시하고자 한다. 더불어 페로브스카이트 층 상부에 무기물 기반 전하전달층을 공정하기 어려운 점을 극복하기 위한 여러 방법을 소개하고자 한다.

2. 무기 정공전달층 (Inorganic Hole-transporting Layers)

2-1. NiO_x

산화니켈(NiO_x)은 넓은 밴드갭, 높은 투과율, 깊은 가전자대³⁾와 같이 페로브스카이트 소자에서의 정공전달층으로써 적합한 물질특성을 가지고 있다. 또한, 스핀 코팅(spin-coating)⁴⁻⁶⁾, 전기적 증착법(electrodeposition)⁷⁾, 스퍼터링(sputtering)⁸⁾, 전자빔 기상 증착법(e-beam evaporation)^{9,10)}, 원자층 증

착법(atomic layer deposition)^{11,12)}과 같은 다양한 공정을 통해 제조 가능하다는 특징이 있다. 이러한 우수한 광전기적 물성 및 다양한 공정 방법으로 인해 페로브스카이트 태양전지의 정공전달층으로 유망한 물질 중 하나로 여겨진다. 하지만 제조 시 높은 열처리 온도가 요구되는 산화물의 특성 때문에 n-i-p구조보다는 고온에 취약한 페로브스카이트 층에 대한 영향을 최소화할 수 있는 p-i-n구조에 대부분이 적용되고 있다. 초기의 p-i-n구조 페로브스카이트 태양전지 소자의 대부분은 정공전달층 물질로 PEDOT:PSS(poly(3,4-

Fig. 1. (a) $J-V$ curves of ED- NiO_x based large area (1 cm^2) perovskite solar cell according to three different spots (masked area : 0.1 cm^2). Reproduced with permission.^[7] Copyright 2017, John Wiley and Sons. (b) SEM images of the cross-section of NiO_x nanoparticle based n-i-p structure perovskite solar cell. Reproduced with permission.^[23] Copyright 2014, American Chemical Society. (c) Fourier transform-IR spectra of E- NiO_x and W- NiO_x nanoparticle powders, which are synthesized through different routes.^[27] (d) Stability test of differently synthesized NiO_x nanoparticle based perovskite solar cell (temperature : 85°C , relative humidity : 85%).^[27] c,d) Reproduced with permission.^[27] Copyright 2018, John Wiley and Sons. (e) Scheme of molecules adsorbed on NiO_x surface before and after the hydrophobic functionalization process.^[28] (f) PCE retention of devices employing ho- NiO_x and spiro-OMeTAD as hole transport materials (relative humidity : $\sim 65\%$).^[28] e,f) Reproduced with permission.^[28] Copyright 2019, American Chemical Society.

ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)를 활용했으며, 이를 통한 고효율 소자들이 다수 보고되었다¹³⁾. 하지만 기존 PEDOT:PSS는 물질 자체가 산성 및 흡습성(hygroscopic)이 크다는 특징을 가지고 있기 때문에¹⁴⁾ 이들을 통한 고신뢰성 소자를 제작하는 것에는 큰 어려움이 존재했다¹⁵⁾. 이러한 유기물 기반의 정공전달층을 대체하기 위해 NiO_x 에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 하지만 초기의 NiO_x 를 사용한 소자는 PEDOT:PSS를 사용한 소자보다 낮은 태양전지 특성을 나타냈기 때문에 NiO_x 기반 소자의 PCE를 높이기 위한 다양한 연구가 이루어졌다 다양한 원소들(e.g. Cu ¹⁶⁾, Co ¹⁷⁾, Cs ¹⁸⁾, Ag ¹⁹⁾, Mg ^{20,21)}, Li ²²⁾)을 통한 NiO_x 의 도핑(doping)에 대한 연구가 다수 이루어 졌으며, 현재까지 NiO_x 가 적용된 페로브스카이트 태양전지는 20 % 이상의 PCE를 기록했다⁴⁾. 또한 전기적 증착법을 통해 제조된 NiO_x 기반 대면적($>1 \text{ cm}^2$) 소자에서도 광활성층의 위치에 상관없이 균일한 PCE($>19 \%$)를 기록했다(Fig. 1a)⁷⁾. 고효율과 더불어 85 °C의 고온에서 우수한 장기 열 안정성을 보여주어 무기 정공전달층 기반 소자의 우수한 신뢰성이 보고된 바 있다⁵⁾. 이와 같이 p-i-n 구조의 태양전지 소자에서는 NiO_x 무기 정공전달층이 널리 사용되고 있지만, NiO_x 의 높은 열처리 온도로 인해 n-i-p 구조에는 적용하는데 어려움이 있다.

나노입자(nanoparticle)를 통한 스핀코팅은 NiO_x 를 통한 n-i-p 구조 소자 제조 시 공정 간의 높은 온도에 의한 문제를 해결하기 위한 한 가지 방법으로써 이에 대한 몇몇 연구들이 보고되어 있다. 용액에 분산되어 있는 NiO_x 나노입자를 통한 스핀코팅은 sol-gel process의 고온 열처리로 인한 문제점을 피할 수 있는 손쉬운 제조 방법이다. 분산된 나노입자는 이미 결정화되어 있기 때문에 전구체(precursor)를 통한 NiO_x 박막 제작 시와는 달리 결정화를 위한 추가적인 고온 열처리가 요구되지 않기에, 고온 열처리 없이 NiO_x 층을 페로브스카이트 위에 공정할 수 있다. 현재 보고된 NiO_x 나노입자를 적용한 n-i-p 구조 기반 소자의 PCE는 10 % 미만으로 낮은 수치이나, 일반적으로 많이 사용되는 유기 분자인 spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-

methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 기반의 n-i-p 구조에 비해 긴 수명을 나타냈으며, 무기 정공전달층의 소자 수명 증대 효과를 보여주었다(Fig. 1b)²³⁾. 나노입자 기반 소자의 낮은 PCE의 주된 요인은 NiO_x 나노 입자와 페로브스카이트 층 사이의 조밀하지 않은 물리적 접촉 때문이라 여겨지며, 이는 나노입자가 spiro-OMeTAD와 같은 통상적인 유기 정공전달층 분자에 비해 입자크기가 크기 때문에 발생한다. 이 때문에 페로브스카이트/정공전달층 간의 조밀한 이종접합(heterojunction)을 형성하지 못하며, 더불어 정공전달층 내부에서도 조밀하게 층을 이루지 못하는 문제점이 존재한다. 이와 같은 문제점은 추가적으로 작은 크기를 갖는 정공수송분자(hole transport molecules)를 스핀 코팅하여 페로브스카이트/정공전달층 계면 및 NiO_x 나노입자층의 빈 공간을 채우는 과정을 통해 해결할 수 있다^{23,24)}. NiO_x /spiro-OMeTAD 정공전달 이중층을 적용하여 NiO_x 나노입자층의 빈 공간을 상대적으로 작은 분자 크기를 가진 spiro-OMeTAD로 채울 수 있었고, 높은 안정성(초기 PCE 대비 90 % 유지, 1200 시간 일반 대기환경 분위기에서 보관, humidity $\leq 30 \%$) 확보 및 21.66 %의 PCE 달성하였다²⁵⁾.

이러한 나노입자를 사용하는 경우, 나노입자 표면의 리간드(ligand)가 소자 안정성 및 태양전지 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있기 때문에 리간드에 대한 고려가 필수적이다^{11),14),26)}. NiO_x 나노 입자의 표면 리간드는 나노입자 합성간 사용되는 용매(e.g. H_2O , EtOH)에 의한 영향을 강하게 받는다는 특징이 있다(Fig. 1c). 소자 수명에 악영향을 미치는 하이드록실기(hydroxyl-group) 리간드를 제거하기 위해 합성 간 사용하는 용매를 바꾸어 원하는 리간드 특성을 가지는 나노입자를 합성할 수 있으며, 이를 통해 향상된 소자 수명이 보고되었다(Fig. 1d)²⁷⁾. 또한, 친수성 작용기를 가진 NiO_x 나노입자를 합성할 수 있는 수용액 기반의 공정 대신 고농도의 oleyamine 분자가 함유된 용액을 통해 리간드를 치환하여 소수성 리간드로 감싸여진 나노입자를 합성하는 방법이 보고되었다(Fig. 1e). 소수성 NiO_x 나노입자 용액을 페로브스카이트 위에 spin-coating을 하면 균일

한(homogeneous) 박막이 형성되고, 페로브스카이트/ NiO_x 계면에서의 재결합이 감소되어 V_{oc} 가 증가될 뿐만 아니라 정공 수집 능력이 향상되는 효과가 나타났다. 또한, 12.71 %의 PCE를 달성하였으며(Fig. 1f) 높은 습도(~65 % RH)분위기에서 1008 시간 경과 후에도 초기 PCE의 90 % 이상 유지되는 결과가 보고되었다²⁸⁾. 이를 통해 나노입자 기반 소자의 고효율과 고신뢰성 특성에는 나노입자의 리간드가 큰 영향을 미치는 중요한 요소임을 알 수 있다.

2-2. Copper Thiocyanate

티오시아나구리(CuSCN)은 태양전지 제조 시 무기 정공전달층으로 많이 사용되며 깊은 가전자대 최상위 에너지 준위, 높은 전하 이동도(mobility), 우수한 열 안정성, 높은 투광성²⁹⁾을 나타낸다. NiO_x 와 같은 금속 산화물에서는 금속-산화물 간의 결합을 만들기 위해 높은 열처리 온도가 요구되는데 반해서 CuSCN 은 추가적인 열처리없이 용액에서의 단순 석출 과정을 통해 열처리없이 제조 가능하다는 특징이 있다. 또한, CuSCN 기반의 소자 제작 시 제조 단가가 낮고, 공정이 용이하기 때문에 상용화가 기대되는 유망한 무기 정공전달층 물질로 여겨진다.

초기 CuSCN 기반의 p-i-n구조 소자의 연구는 일반적으로 사용되는 dipropyl sulfide³⁰⁾ 용매에 CuSCN 를 용해시켜 용액 제작 및 스핀코팅을 진행할 경우 얻어지는 거친 표면에 대한 문제점을 최소화하는 방안에 대해 중점적으로 이루어졌었다. Dipropyl sulfide를 휘발성이 강한 용매로 대체하거나 전기적 증착법을 통해³¹⁾ 편평한 표면 형상을 구현하기 위한 공정이 보고되었으며, 이에 따라 향상된 PCE를 얻을 수 있었다. 최근에는 기존 dipropyl sulfide 용매에 대한 새로운 대안으로 암모니아 수용액으로부터 제조된 CuSCN 기반의 소자가 p-i-n구조에서 17.5 %의 PCE를 달성하였다³²⁾. 하지만 다른 정공전달층 기반의 p-i-n구조 소자에 비해 열등한 물성 및 낮은 안정성을 보이는데, 이는 페로브스카이트 박막 제작 과정에서의 열처리 단계에서 일어나는 CuSCN /페로브스카이트 계면 열화로 인한 것이라 여겨

진다(Fig. 2a)³³⁾. 열 응력이 인가될 때 페로브스카이트의 열화는 페로브스카이트/ CuSCN 계면의 주변 분위기에 관계없이 가속되는 것이 보고되었다. 하지만 PMMA와 같은 봉지 물질을 사용하여 페로브스카이트/ CuSCN 계면이 외부 환경과 단절되었을 경우에는 이러한 페로브스카이트의 열화가 관찰되지 않았다. 이는 페로브스카이트/ CuSCN 계면이 적절한 encapsulation를 통해

Fig. 2. (a) Degradation of perovskite film under different coating condition on the perovskite layer (85 °C in ambient environment). Reproduced with permission.^[33] Copyright 2016, John Wiley and Sons. (b) Thermal stability of CuSCN -based n-i-p structure perovskite solar cell (at 85 °C in air; in dark; CuSCN devices are PMMA coated; Spiro-OMeTAD devices are encapsulated).^[35] (c) Operational stability of CuSCN -based n-i-p structure perovskite solar cell (at maximum power point under 1 sun illumination by LED with 60 °C in N_2).^[35] b,c) Reproduced with permission.^[35] Copyright 2017, The American Association for the Advancement of Science (AAAS).

외부 환경과 단절되어야만 열 응력이 가해진 환경에서 안정할 수 있다는 것을 보여주며, 페로브스카이트 열화 과정에서 생성되는 부산물이 외부로 방출되지 못하고 쌓이기 때문에 열화 반응이 계속해서 진행되지 못하는 현상으로 여겨진다³³⁾.

p-i-n구조와 달리 n-i-p구조에서는 CuSCN 층이 마지막에 형성되기 때문에 페로브스카이트 층의 열처리와 같은 추가적인 열처리 공정이 요구되지 않는다는 특징이 있다. 이 때문에 CuSCN/페로브스카이트 계면이 열화되지 않을 수 있으며, CuSCN기반 소자는 n-i-p구조에서 p-i-n구조보다 오히려 높은 소자 성능을 보고하고 있다. 현재, 동적 스피코팅 방법을 통해 페로브스카이트 박막 상부에 핀홀(pinhole)이 없는 조밀한 CuSCN 박막을 형성한 소자에서 20.4 %의 높은 PCE가 보고되었다³⁴⁾. 또한 CuSCN의 뛰어난 열 안정성을 기반으로 spiro-OMeTAD 보다 우수한 고온 소자 안정성을 나타냈으며, encapsulation한 소자가 85 °C의 고온에서 1000 시간 동안 초기 PCE의 80 % 이상을 유지하는 것이 보고되었다. 이에 반해 유기 정공전달층 spiro-OMeTAD는 같은 조건에서 60 % 미만의 PCE만이 유지되며, CuSCN 기반 소자의 뛰어난 열 안정성이 확인되었다(Fig. 2b)³⁵⁾. 하지만 열 안정성과는 다르게, CuSCN 기반 소자의 구동 안정성은 여전히 낮은 특성을 보였는데, 이는 소자 구동환경과 같은 전압이 인가되는 상황에서 CuSCN과 인접전극인 Au의 반응 때문이라는 것이 관찰되었으며, 이를 해결하기 위해 추가로 CuSCN 층에 rGO 중간층을 삽입하여 CuSCN과 Au의 반응이 일어나지 않도록 물리적으로 분리시켰다. 이와 동시에 rGO 층은 페로브스카이트/CuSCN 계면을 외부로부터 encapsulation하는 역할을 하고, 분해 반응물의 탈출을 억제시켜 열 안정성 및 구동 안정성을 같이 확보할 수 있었다(Fig. 2c)^{33), 35)}. 이와 같이, CuSCN 물질은 공정 간 높은 열처리가 요구되지 않는다는 이점이 있지만, 인접층과의 반응이 쉽게 일어난다는 특징이 있으며, 이 때문에 CuSCN를 이용 시에는 다른 계면들과의 화학 반응을 최소화하는 것이 필수적으로 요구된다.

2-3. CuO_x

산화구리(CuO_x)는 적절한 가전자대 최상위 에너지 준위 36와 높은 전하 이동도³⁷⁾특성으로 인해 페로브스카이트 태양전지의 정공전달층 물질로 보고되고 있다. 용액 공정을 통해 전구체로부터 유도된 CuO_x 정공전달층을 기반으로 p-i-n구조에서 19.0 %의 PCE가 보고되었고³⁸⁾, PEDOT:PSS 기반의 소자와 비교했을 때 우수한 안정성을 가진다³⁹⁾. 하지만 p-i-n구조에서는 태양광이 정공전달층부터 투과되어 오히려 상대적으로 좁은 밴드갭⁴⁰⁾을 가지는 CuO_x 물질 특성상 소자의 광학적 손실이 야기된다. 이를 피하기 위해 CuO_x를 페로브스카이트 상부에 공정하여 기생흡수(parasitic absorption)를 막을 수 있는 n-i-p구조의 태양전지 소자에 관한 연구도 진행되고 있다. 하지만 NiO_x와 마찬가지로 페로브스카이트 층 상부에 CuO_x 층을 제작할 때 다소 높은 열처리 온도와 같은 용액 공정의 어려움이 존재하고, 이를 피하기 위해 진공 증착을 통해 CuO_x 층을 형성하는 방법이 보고 되어있다.⁴¹⁾ Conjugated polymer(a quarterthiophene-based D-A conjugated polymer, 5,6-difluorobenzothiadiazole, FBT-Th4)와 열 증착된(thermal evaporated) CuO_x가 이중층을 이루는 유-무기 정공전달층을 적용한 소자가 18.85 %의 PCE를 보고하였다. 또한 통합 유-무기 정공전달층은 spiro-OMeTAD보다 강한 소수성을 나타냈고, 이를 통해 물과 같은 외부 환경으로 인한 소자 열화를 지연시켜 향상된 장기 안정성을 얻을 수 있었다(Fig. 3a,b). 열 증착을 통한 공정 외에도, 저전력 스퍼터링 공정을 통해 증착된 CuO_x 정공전달층도 페로브스카이트 상부에 공정 가능함이 보고되었으며, 질소 도핑 및 spiro-OMeTAD 완충층(buffer layer)과 결합하여 15.73 % 수준의 PCE를 가지는 n-i-p구조 태양전지 소자도 보고되었다^{42), 43)}.

추가적으로, 에너지 밴드갭 조절을 통해 기생흡수를 감소시키기 위한 연구도 다양하게 보고되어 있다. 일부 Cu 자리를 Ga 또는 Cr으로 치환하여(e.g., CuCrO₂^{44), 45)}, CuGaO₂⁴⁶⁾) 밴드갭 크기를 증대시킬 수 있으며, 이를 정공전달층에 적용하여 기생흡수를 감소시키고 광학적 손실을 최소화할 수 있다. 특징적으로,

Fig. 3. (a) The schematic diagram of energy level of CuO_x based perovskite solar cell.^[41] (b) Stability test of CuO_x based n-i-p structure perovskite solar cells compared with Spiro-OMeTAD (humidity : 70–80 %).^[41] a,b) Reproduced with permission.^[41] Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry. (c) HR-TEM images of CuCrO₂ nanoparticle synthesized via hydrothermal reaction.^[44] (d) Stability test of CuCrO₂ based n-i-p structure perovskite solar cell with Spiro-OMeTAD (dry and humidity > 40 %).^[44] c,d) Reproduced with permission.^[44] Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry. (e) J-V curves of CuGaO₂ and Spiro-OMeTAD based device.^[50] (f) Stability test of CuGaO₂ based n-i-p structure perovskite solar cell compared with Spiro-OMeTAD (humidity : 30–55 %).^[50] e,f) Reproduced with permission.^[50] Copyright 2016, John Wiley and Sons.

이 삼원계 금속산화물들은 전구체를 통한 용액공정이 아닌 나노입자 합성을 통한 연구가 많이 진행되었으며, 이 때문에 비교적 손쉽게 p-i-n 및 n-i-p 구조에 모두 적용될 수 있었다. p-i-n 구조에서 CuCrO₂ 나노입자를 정공전달층으로 사용한 소자의 PCE는 20.54 %를 기록했으며^{[47), 48)}, NiO 층 상부에 다공성 (mesoporous)의 Zn²⁺-doped CuGaO₂ 나노입자가 적용된 p-i-n 구조 소자에서 20.15 %의 PCE를 기록했다^{[49)}. 특히 CuCrO₂ 정공전달층을 사용한 n-i-p 구조의 태양전지 소자는 추가적인 정공전달분자 및 다른 정공전달층 없이 무기 나노입자 정공전달층 만으로 16.25 %의 PCE를 보고하였다^{[44)}. 마찬가지로 CuGaO₂ 나노입자를 이용한 n-i-p

구조 소자도 보고되었으며, 위와 마찬가지로 n-i-p 구조 소자에서 무기 나노입자 정공전달층 만으로 18.51 %의 우수한 PCE를 보고하였다. 이들 무기 나노입자 정공전달층은 Li 이온과 같은 도핑 물질에 의해 쉽게 열화되는 Spiro-OMeTAD 층이 적용된 소자보다 습도 및 빛 조사 환경에서 더욱 높은 안정성을 보여주었다(Fig. 3c,d,e,f)^{[44), 50)}.

2-4. 기타 무기 정공전달층 (Other Inorganic Hole-transporting Layers)

앞서 제시한 물질들 외에도 태양전지 제조에 사용되는 다양한 종류의 정공전달층이 있으며, 추가적으로

Fig. 4. (a) SEM images of MoO_x buffer layer based n-i-p structure perovskite solar cell.^[53] (b) Optical images of the films of de-composition of the MAPbI₃ film from brown to yellow with increasing light exposure (red:MAPbI₃, green:MAPbI₃/Spiro, blue: MAPbI₃/Spiro/MoO_x).^[53] a,b) Reproduced with permission.^[53] Copyright 2016, American Chemical Society. (c) SEM images of the cross-section of a semi-transparent single-junction perovskite solar cell.^[58] (d) *J-V* curves for the device with a VO_x/ITO before and after 1000 h of thermal aging at 85 °C in N₂.^[58] c,d) Reproduced with permission.^[58] Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry.

n-i-p구조에서의 완충층으로 유망한 무기 정공전달층에 대해서도 소개하려고 한다. 산화몰리브덴(MoO_x)은 열 증착법을 통해 제조 가능하여 공정상의 제약이 적기 때문에 p-i-n구조 뿐만 아니라 n-i-p구조에도 적용할 수 있다. 안정성이 낮은 PEDOT:PSS를 대체할 시 소자 수명이 향상되는 결과가 보고되었으며⁵¹⁾, 특히, n-i-p구조에서 MoO_x을 정공전달층 위에 증착하여 완충층으로 사용할 때 상당한 수명 증대 효과가 나타나는 연구가 보고되었다(Fig. 4a,b)^{52),53)}. 이는 외부로부터 소자 내부로 수분이 침투하는 것을 억제하여 페로브스카이트 층과 정공전달층의 열화를 지연시키기 때문이다. 또한, MoO_x는 투광형 페로브스카이트에 투명전극 증착 시 완충층으로 작용하여 하부층을 보호하는 역할도 할 수 있다. 투광형 페로브스카이트 소자는 기존 불투명한 금속전극을 갖는 페로브스카이

트 태양전지와는 달리 페로브스카이트 소자가 흡수하지 못하는 파장의 빛을 투과시켜야 하는 구조이며, 일반적으로 금속전극을 TCO(transparent conductive oxide)로 대체하여 제작된다. 하지만 보통 투명전극은 상온 RF(radio frequency) 스퍼터링을 통해 제조되는데, 스퍼터링 공정은 하부 정공전달층 및 페로브스카이트 층에 많은 손상을 입힐 수 있다는 특징이 있기에 적절한 완충층이 요구된다. 무기물 MoO_x 완충층은 스퍼터링 과정을 통해 투명 전극(e.g., ITO) 증착 시 스퍼터링 데미지로부터 페로브스카이트 층과 정공전달층을 효과적으로 보호해주는 역할을 할 수 있음이 보고되었다⁵⁴⁾.

바나듐 산화물(VO_x) 또한 페로브스카이트 태양전지 소자의 정공전달층으로 유망한 물질이다. 스핀 코팅 기반의 저온 용액 공정을 통해 p-i-n구조에 적용시킬 수

있고, 제조된 소자는 PEDOT:PSS기반의 태양전지 소자보다 높은 안정성을 가짐이 보고된 바가 있다^{55),56)}. 특히, VO_x 층은 ALD기반의 저온 공정을 통해 제조 가능하다는 것이 보고되었으며⁵⁷⁾ n-i-p구조 투광형 태양전지 소자의 완충층으로 활용하여 소자 신뢰성을 확보할 수 있다. MoO_x 층과 비슷하게 ALD로 제조된 VO_x 층은 반투광성 태양전지 소자 제조 시 스퍼터링 과정에서 오는 손상으로부터 페로브스카이트 층과 정공전달층을 보호할 수 있다(Fig. 4c)⁵⁸⁾. 특히 ALD 공정을 통해 만들어진 VO_x 박막은 굉장히 조밀한 특성을 가지기에 외부 환경으로부터의 효과적인 확산 장벽으로 작용하여, 85 °C에서 1000 시간 경과 후에도 열화가 일어나지 않을 정도로 극적인 소자 수명 증대 효과가 보고되었다(Fig. 4d).

3. 무기 전자전달층 (Inorganic Electron-transporting Layers)

3-1. TiO_2

이산화 타이타늄(TiO_2)은 일반적으로 높은 전도대 최하위 에너지 준위 및 넓은 밴드갭 특성으로 인해 태양전지의 전자전달층 물질로 사용된다. 용액 공정을 통해 TiO_2 층을 제조할 경우 고온(>400 °C)열처리가 요구되는데, 이러한 까다로운 공정 조건 때문에 대부분의 연구가 n-i-p구조에서 보고되고 있다. TiO_2 기반의 n-i-p구조 태양전지에서 23 % 이상의 PCE가 달성되었고(Fig. 5a)⁵⁹⁾⁻⁶¹⁾, 우수한 열 안정성 및 구동 안정성을 나타냈다(Fig. 5b)^{62),63)}. 그러나 주목할 점은 대부분의 TiO_2 기반 소자의 안정성 테스트는 LED램프 또는 UV-

Fig. 5. (a) J - V curve of highly efficient TiO_2 based perovskite solar cells. Reproduced with permission,^[60] Copyright 2019, Springer Nature. (b) Stability test of TiO_2 based n-i-p structure perovskite solar cell (maximum power point tracking under continuous 1-sun illumination by UV filtered light in N_2). Reproduced with permission,^[63] Copyright 2017, The American Association for the Advancement of Science (AAAS). (c) Schematic diagram of mechanism for UV induced degradation. Reproduced with permission,^[64] Copyright 2013, Springer Nature. (d) Stability test of modified TiO_2 based n-i-p structure (under continuous full sun illumination in N_2 , UV included). Reproduced with permission,^[66] Copyright 2019, Elsevier.

필터링 조건을 통한 UV-free 빛 스펙트럼을 사용하여 수행되었다는 점이다. 이는 자외선(UV) 조사 시 소자가 불안정해지기 때문이며, TiO_2 를 사용하는 태양전지 소자의 고질적 문제로 여겨진다.

UV 불안정성에는 두 가지 주된 요인이 있다. 첫 번째는, TiO_2 와 페로브스카이트 층이 광촉매 반응을 일으켜 페로브스카이트가 PbI_2 로 분해되는 현상인데, 이 때문에 페로브스카이트 막 자체가 UV 조사 환경에서 열화되는 것이 문제이다⁶³. 두 번째 요인은 UV 조사 시 TiO_2 막 내부 및 표면의 산소 공공(vacancy)에 흡착되어 있던 O_2 의 분리가 일어나며 이로 인해 deep-trap site가 형성된다는 점이다(Fig. 5c)⁶⁴. 이 과정에서 생성된 deep-trap site은 전자들의 재결합(recombination) 센터로 작용하며, 이는 소자의 PCE를 감소시키는 주 원인이다. 소자의 UV 안정성을 향상시키기 위한 방법으로는 크게 두 가지가 있다. 첫번째 방법은 TiO_2 내부의 고유한(intrinsic) 산소 공공의 양을 줄이는 것이다. 4가의 Ti 원소를 대신하여 Al 또는 Nb^{65,66}와 같은 3가 원소들로 치환하면 산소 공공의 양이 감소될 수 있다. 또한 저차원의 titania 시트를 사용하여 TiO_x 의 산소 공공의 양 자체를 감소시킴으로써 흡착되어 있는 O_2 자체의 양도 감소시켜 UV 안정성을 향상시킬 수 있다⁶⁷. 두 번째 방법은 TiO_x 나노입자로 공정을 할 경우, 사용하는 나노입자의 산소 공공에 흡착된 O_2 를 대신해 산소 공공을 부동화(passivation) 할 수 있는 물질을 사용하는 것이다^{56,68,69}. 나노입자 합성 과정 중 산소 공공으로 인해 결합되어 있지 않은 Ti 원자와 강하게 상호작용 가능한 dopamine과 같은 부동화 물질을 추가하여 대기중의 O_2 대신에 TiO_2 를 부동화시킬 수 있으며, 이를 통해 TiO_2 에 흡착된 O_2 의 양을 줄이고 UV 안정성을 향상시키는 방법이 보고되었다(Fig. 5d)⁶⁸.

이와 같이 TiO_2 기반의 소자는 TiO_2 자체의 결함(defect)에 의해 안정성이 크게 달라진다. 위의 경우와 같은 소재 자체의 합성 과정에서의 결함 제어 방식과 다르게, 일반적인 sol-gel 방법을 통해 제작된 TiO_2 전자전달층 상부에 부동화층을 삽입하여 TiO_2 의 결함을 제어하는 많은 연구들도 보고되었다. 유기산(organic

acid)^{70,71}, 풀러렌 유도체(fullerene derivatives)⁷², 고분자(polymers)⁷³와 같은 많은 물질들이 passivator로 활용되었다. 제일원리(first principle) DFT(density functional theory) 계산에 의해 카르복실산(carboxylic acid)과 같은 유기산의 전자 공여(donation)에 의해 주변 Ti 원자와 결합될 수 있는 것으로 예측되었다. 실제로, 유기산을 이용해 TiO_2 의 표면을 부동화시킨 소자에서 향상된 UV 안정성을 확인할 수 있었다. UV 조사 시 450 분 경과 후에도 초기 PCE의 90 % 이상 유지되었고, 반면 bare- TiO_2 기반의 태양전지 소자는 180 분 경과만에 초기 PCE의 30 % 수준으로 급격한 소자 성능 저하를 보였다⁷⁰. Fullerene derivative는 소자의 전자 수송능력 저하 없이 결함을 부동화 할 수 있는 다른 효과적인 물질이다. 전자를 효율적으로 전달할 수 있는 fullerene building block을 기반으로, 시아노(cyano)기와 같은 루이스 염기(Lewis base)가 TiO_2 표면의 산소 공공을 부동화하기 위해 부착되었다. TiO_2 상에 기능성의 fullerene을 부착함으로써 향상된 UV 안정성은 encapsulation없이 태양광 하에서 500 시간 후에 초기 PCE의 60 % 이상이 유지되는 것으로 나타났다. 반면에 bare- TiO_2 기반의 소자는 200 시간 후에 대부분 열화되었다⁷⁴. 또한, 이온성 작용기를 갖는 고분자 물질들이 TiO_2 의 결함을 효과적으로 부동화시킬 수 있음이 보고되었다. 풍부한 음이온성 carboxylate와 sulfate기를 갖는 heparin sodium을 TiO_2 표면에 적용하였으며, 수많은 음이온기와 Ti 원소의 상호작용 때문에 결합 부동화가 이루어져 bare- TiO_2 기반의 소자보다 수명이 향상되었다⁷³.

n-i-p구조의 TiO_2 기반 태양전지에 대한 많은 연구 결과가 보고 되고 23 % 이상의 상당히 높은 PCE를 달성했지만, TiO_2 를 이용한 p-i-n구조 소자에 대한 보고는 소수에 불과하다. Sol-gel공정에 높은 온도($>400^\circ\text{C}$)가 요구되어 페로브스카이트 상부에 적용할 수 없기 때문이다. 또한, 하부에 위치한 페로브스카이트 층에 손상을 주지 않으면서도 TiO_2 나노입자를 분산시킬 수 있는 적절한 용매가 없기 때문에 TiO_2 나노입자를 이용한 박막 제조도 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해

결하기 위해 저온 sol-gel 공정(70 °C)을 사용하여 TiO_x 층을 PCBM([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester) 상부에 공정한 p-i-n소자가 보고되었고, PCBM 전자전달층만을 사용한 소자보다 수명이 증가함이 확인되었다⁶⁾. 이러한 수명 증대는 TiO_x 층이 페로브스카이트와 PCBM을 encapsulation하여 대기의 산소와 수분 및 전극과의 반응을 막아주는 것이 주 원인으로 여겨진다⁷⁵⁾. 그러나 저온 공정은 전자수송능력이 제한된 비정질 TiO_x 층을 만들기 때문에 이를 통해 제작된 소자는 다소 낮은 태양전지 특성을 나타낸다는 문제점이 있다. 저온 sol-gel공정 외에도 저온 ALD를 통해 PCBM 전자전달층에 TiO_2 를 증착하는 방법이 보고되었으며, 굉장히 조밀한 ALD 층을 통해서 외부 환경으로부터의 수분 침투 저항성 및 수명이 향상되는 것이 확인되었다. 하지

만 저온 ALD TiO_2 역시 비정질 특성으로 인해 전하수송 능력이 낮다는 문제점이 있고, 이로 인해 ALD TiO_2 를 사용하는 경우 정밀한 두께 제어가 매우 중요하다는 특징이 있다⁷⁶⁾.

3-2. SnO_2

산화주석(SnO_2)은 TiO_2 보다 공정상의 제약이 적어 이를 전자전달층으로 이용하는 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. SnO_2 는 높은 전자 이동도, 우수한 화학적 안정성, 넓은 밴드갭, 페로브스카이트의 에너지 준위와 알맞은 전도대 최하위 에너지 준위 특성을 가지고 있기 때문에 전자전달층으로 페로브스카이트 태양전지 소자에 많이 활용된다⁷⁷⁾. 전구체^{78),79)} 및 나노입자^{80),81)}를 통한 스핀 코팅, 화학 용액

Fig. 6. (a) $J-V$ curves of highly efficient SnO_2 based perovskite solar cell. Reproduced with permission.^[84] Copyright 2019, Springer Nature. (b) Stability test of SnO_2 based n-i-p structure perovskite solar cell (maximum power point tracking under continuous 1 sun illumination). Reproduced with permission.^[86] Copyright 2019, The American Association for the Advancement of Science (AAAS). (c) Stability test of SnO_2 based p-i-n structure perovskite solar cell compared varied HTL and ETL combination (relative humidity : 70–80 %). Reproduced with permission.^[89] Copyright 2016, John Wiley and Sons. (d) Stability test of p-i-n structure perovskite solar cell compared with respect to existence of ALD SnO_x layer (continuous heated at 60 °C in N_2).^[100]

증착법(chemical bath deposition)⁸²⁾, ALD⁸³⁾을 포함한 다양한 저온 공정 방법이 보고되었고, n-i-p구조에서 23.56 %의 상당히 높은 PCE가 보고되었다(Fig. 6a)⁸⁴⁾. TiO₂를 사용한 소자에 비해 뛰어난 UV 안정성을 가질 뿐만 아니라 매우 높은 열 안정성 및 구동 안정성을 나타냈다(Fig. 6b)^{85)–87)}.

SnO₂의 경우에도 TiO₂ 전자전달층이 적용된 소자와 마찬가지로 태양전지의 안정성 및 성능이 SnO₂ 결합의 영향을 받는데, SnO₂의 표면 결합을 부동화하기 위한 여러가지 부동화 층이 보고되었다. Fullerene derivatives는 앞서 TiO₂의 경우와 마찬가지로 전자 전달 능력을 유지한 채로 부동화층으로 삽입될 수 있다는 특징이 있다. Lewis base기(e.g. hydroxyl기)를 통해 fullerene을 기능화 함으로써 SnO₂ 내부 산소 공공으로부터 유도된 결합이 효과적으로 부동화 되었고, 이에 따른 XPS의 peak 이동 또한 관찰됨이 보고되었다^{88),89)}. 실제 부동화 된 SnO₂기반의 소자에서는 재결합이 감소되며 성능은 향상되었고, 실제 구동 조건 하에서 500 시간 경과 후에도 초기 PCE의 90 % 이상이 유지되는 높은 안정성을 보였다. 이에 반해 bare-SnO₂ 기반의 소자에서는 초기 PCE의 40 %만이 유지되었으며, SnO₂ 역시 결합이 소자 신뢰성에 크게 영향을 미칠 수 있다⁸⁸⁾. 추가적으로, 벤젠 고리(benzene ring)의 기능화가 용이한 특성으로부터 벤젠유도체(benzene derivative)를 통한 부동화 연구도 보고되었다^{90)–92)}. 또한, 부동화층의 요구되는 성질에 따라 TPPO(triphenylphosphine oxide)와 같은 다른 분자 기반의 연구도 진행되었다⁹³⁾.

SnO₂는 나노입자를 통한 공정이 많이 사용되고 있는데, 나노입자 자체의 특성을 제어하여 결합을 부동화 하는 방법도 여러 보고되었다. NiO_x와 마찬가지로 나노입자의 리간드는 소자의 성능 및 안정성에 상당한 영향을 미친다. 일반적으로 나노입자의 적절한 분산을 위해 긴 사슬의 리간드가 요구되나 전하수송에 방해요인으로 작용할 수 있기 때문에 적절한 리간드 제어는 필수적이다⁹⁴⁾. 또한 소자 내에서 리간드 자체의 불안정성이 존재할 수 있다. 그리고 낮은 전하수송능력은 단순

히 소자 성능뿐만 아니라, 소자 내 전하의 지속적 축적과 같은 소자 수명 단축의 원인이 될 수 있다. 이와 관련해서 나노입자를 통한 SnO₂ 박막 제조 후, 효과적인 리간드 제거 공정을 통해 소자의 수명을 향상시킬 수 있다는 연구가 보고 되었다. 리간드가 제거된 SnO₂ 박막을 사용한 소자의 안정성 테스트 결과 구동조건 하에서 100 시간 후에 초기 PCE의 80 % 이상을 유지했으나, bare-SnO₂기반의 소자는 40 %만을 유지했다⁹⁵⁾. 또한, Ammonium sulfide⁹⁶⁾, phosphoric acid⁹⁷⁾, 2,2,2-trifluoroethanol⁹⁸⁾와 같이 SnO₂의 결합을 부동화 할 수 있는 물질을 리간드로 사용하여 나노입자를 제작하였을 때 안정성이 향상되는 연구가 보고되기도 하였다. 2,2,2-trifluoroethanol을 적용하여 결합이 감소된 SnO₂ 나노입자를 사용한 소자는 수명이 개선되어, 대기 조건 하에서 720 시간 경과 후 초기 PCE의 90 % 이상이 유지되었다. 반면에 부동화가 이루어지지 않은 SnO₂ 나노입자를 적용한 소자의 경우 75 %만이 유지되었다.

TiO₂와 대조되게 SnO₂는 공정상의 제약이 적어서 p-i-n구조에도 비교적 쉽고 성공적으로 적용될 수 있었다. 페로브스카이트 위에 전자전달층을 공정하는 p-i-n구조 소자 제작 시 SnO₂ 나노입자가 사용되어진 보고가 존재한다⁹⁹⁾. 수열합성법(hydrothermal synthesis)을 통해 합성된 고 결정성을 갖는 SnO₂ 나노입자 박막은 PCE 감소가 수반되지 않으면서 상대적으로 두껍게(120 nm) 제작될 수 있었고, 18.8 %의 높은 수준의 PCE를 나타냈다. 또한, 두꺼운 SnO₂ 나노입자 층은 대기로부터 페로브스카이트를 효과적으로 보호하며, C₆₀만 사용된 소자보다 향상된 수명을 보였다. SnO₂ 층이 적용된 소자는 75 %의 습도 조건에서 30일 경과 후에도 초기 PCE의 80 % 이상을 유지하나 SnO₂ 층이 없는 소자는 동일한 조건에서 20일만에 완전히 열화되었다(Fig. 6c). 또한 소자의 안정성을 향상시키기 위해 저온 ALD를 통한 SnO₂ 층을 제조할 수 있다^{100),101)}. SnO₂는 상대적으로 낮은 전도대의 최하위 에너지 준위를 가지므로 C₆₀, PCBM, Al-doped zinc oxide(AZO)와 같은 다른 전자수송물질과 같이 사용될 수 있다는 특

징이 있다. 특히 앞선 VO_x 및 TiO_2 의 경우와 마찬가지로 ALD를 통해 증착된 SnO_2 층은 매우 얇지만 굉장히 조밀한 박막을 형성하기에 외부환경에 대한 상당한 encapsulation 효과를 나타내어 소자 수명을 극적으로 증가시킬 수 있다. 이를 통한 PCBM/AZO/ALD- SnO_2 기반의 소자의 경우 질소 분위기 및 60°C 온도 조건 하에서 1,032 시간 경과 후에도 초기 PCE가 유지된 반면 PCBM/AZO만이 적용된 소자에서는 100 시간 내에 열화 되는 결과가 보고되었다(Fig. 6d)^[100].

3-3. 기타 무기 전자전달층 (Other Inorganic Electron -transporting Layers)

TiO_2 , SnO_2 를 제외한 다른 무기 전자전달층도 많이 사용되고 있는데, 대표적인 예로는 바륨주석산화물

(BaSnO_3), 산화 아연(ZnO) 및 산화 세륨(CeO_x)이 있다. BaSnO_3 는 넓은 밴드갭과 높은 전도대 최하위 에너지 준위를 가지고 있다. 또한 TiO_2 보다 우수한 UV 안정성을 나타내고, La 도핑을 통해 전자 이동도를 향상시킬 수 있기에 페로브스카이트 태양전지 소자의 전자전달층에 적합한 특징을 가지고 있다. 콜로이드 합성된 La 도핑 BaSnO_3 를 사용하여 n-i-p 구조의 소자를 제작한 보고가 있으며, TiO_2 가 적용된 소자와 비교할 때, La 도핑된 BaSnO_3 를 사용한 소자는 우수한 전기적 특성 및 UV 안정성으로부터 높은 PCE를 나타냈다(Fig. 7a,b)^[102].

ZnO ^{[103]-[105]} 및 CeO_x ^[106]와 같은 기능성 산화물은 높은 전자 이동도 및 전자전달층에 적합한 에너지 준위 특성을 가지고 있다. 또한, 나노입자 합성이 용이하여 p-i-n 구조에서 이를 통한 저온 공정 전자전달층으로

Fig. 7. (a) $J-V$ curve of LBSO and TiO_2 based perovskite solar cell.^[102] (b) Stability test of LBSO based n-i-p structure perovskite solar cell compared with TiO_2 (under continuous 1-sun illumination by metal-halide lamp light in N_2 , UV included).^[102] a,b) Reproduced with permission.^[102] Copyright 2017, The American Association for the Advancement of Science (AAAS). (c) Stability test of ZnO based p-i-n structure perovskite solar cell compared with organic transport layer (ambient condition, humidity : 30-50 %). Reproduced with permission.^[103] Copyright 2015, Springer Nature. (d) Stability test of CeO_x based p-i-n structure perovskite solar cell compared with varied electron transport layer combination (ambient condition, humidity : 30 %). Reproduced with permission.^[106] Copyright 2018, American Chemical Society.

페로브스카이트 상부에 공정 가능 하다. 두 경우 모두 일반적으로 사용하는 PCBM과 비교했을 때보다 향상된 소자 수명을 보고하였으며, 소자 안정성이 증가하는 가장 주된 이유는 산화물 박막이 페로브스카이트 층을 encapsulation하여 산소 및 수분의 침투를 막고, 효과적으로 전극과 페로브스카이트 사이의 화학반응을 억제하기 때문이다(Fig. 7c,d).

4. 시사점 및 제언

본 리뷰에서는 무기물질의 물리적/화학적 안정성을 기반으로 페로브스카이트 태양전지의 고신뢰성을 확보하기 위한 방안 중 하나로 여겨지는 무기 전하전달층에 대해 소개했다. 여러 층의 박막으로 이루어져 있는 페로브스카이트 소자의 특성 상 광흡수층과 이종접합을 이루고 있는 정공전달층 및 전자전달층의 안정성은 소자 수명에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 높은 온도에 취약한 유기 전하전달층과는 대조적으로 물질 자체의 열 안정성이 확보된 무기 전하전달층을 적용하여 소자 수명을 향상시킬 수 있다는 여러 연구결과들을 소개하였다.

하지만 고신뢰성 소자를 위한 무기물 기반의 전하전달층을 효과적으로 적용하기 위해서는 고려해야 할 점들이 있다. 일반적인 sol-gel 공정을 통해 제작되는 금속산화물들은 전구체 용액의 스핀코팅 및 이의 고온 열처리를 통해서 제작되는데, 이 과정에서 박막 표면에 남아있을 수 있는 유기 작용기들 및 전하전달층 내의 결합제어가 필수적이다. 이와 달리 나노입자를 통해 금속산화물 박막을 제작할 경우, 고온 열처리 없이도 페로브스카이트 상하부에 모두 공정이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 이 때는 나노입자 표면을 감싸고 있는 리간드 작용기들에 대한 고려가 필수적이다. 리간드는 소자의 성능 및 안정성에도 영향을 끼칠 수 있기 때문에 고신뢰성 소자 제조를 위해서는 나노입자 리간드 제어 연구가 많이 필요할 것으로 생각된다. 이러한 금속산화물과는 달리 CuSCN의 경우는 열처리 없이 제작 가능하다는 굉장한 이점이 있다. 하지만 인접층과의 화학적 반응 가능성이 상당히 큰 물질로서, 고신뢰성 소자를 위해서는

CuSCN과 인접층의 반응을 막을 수 있는 방법이 필수적으로 고려되어야 한다.

특히, 일반적으로 많이 사용되는 PCBM 및 spiro-OMeTAD와 같은 유기 분자를 사용하지 않고, 페로브스카이트 상하부의 전자 및 정공전달층이 모두 무기물로 구성될 경우 소자 수명을 상당히 증가시킬 것이라 여겨져서 이에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 하지만 현재까지 CuSCN만 높은 효율을 보고할 뿐 이를 제외한 금속산화물을 이용한 소자들의 효율은 그리 높지 않은 수준이다. 가장 큰 문제점은 금속산화물의 까다로운 공정조건으로 인해 페로브스카이트 상부에 고품질 박막을 제작하기 힘들다는 점인데, 본 논문에서는 이와 관련해서 여러 공정들을 소개하였다. 나노입자, 열 증착, 스퍼터링 및 ALD와 같은 공정을 통해서 저온으로 페로브스카이트 상부에 금속산화물을 제작 가능하게 하는 여러 보고들이 있으나, 열 증착, 스퍼터링 및 ALD의 경우는 페로브스카이트 층 상부에 바로 증착하지 못하고 일부 중간층으로 유기물들을 필요로 한다는 한계점이 있다. 이에 반해 나노입자를 통한 공정을 페로브스카이트 상부에 직접적으로 박막을 형성할 수 있다는 큰 이점이 있다. 하지만 나노입자의 상대적으로 큰 입자 크기 때문에 현재까지 나노입자만으로 제작한 전하전달층을 사용하는 소자는 낮은 수준의 효율을 보고하고 있다는 문제점이 존재한다. 이러한 문제 해결을 위해서는 나노입자의 크기 조절 및 리간드 디자인에 대한 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

5. Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20193091010310)

REFERENCES

1. NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed: April 2020).

2. Correa-Baena, J. P. *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, **358**, 739–744, doi:10.1126/science.aam6323 (2017).
3. Park, I. J. *et al.* New Hybrid Hole Extraction Layer of Perovskite Solar Cells with a Planar p-i-n Geometry. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27285–27290, doi:10.1021/acs.jpcc.5b09322 (2015).
4. Xie, F. *et al.* Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **10**, 1942–1949, doi:10.1039/C7EE01675A (2017).
5. Wu, Y. *et al.* Thermally Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm² achieved by Additive Engineering. *Adv. Mater.*, (Deerfield Beach, Fla.) **29**, doi:10.1002/adma.201701073 (2017).
6. Chen, W. *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, **350**, 944, doi:10.1126/science.aad1015 (2015).
7. Park, I. J. *et al.* Highly Efficient and Uniform 1 cm² Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiO_x Hole-Extraction Layer. *ChemSusChem*, **10**, 2660–2667, doi:10.1002/cssc.201700612 (2017).
8. Yan, X. *et al.* Optimization of sputtering NiO_x films for perovskite solar cell applications. *Mater. Res. Bull.*, **103**, 150–157, doi:10.1016/j.materresbull.2018.03.027 (2018).
9. Pae, S. R. *et al.* Improving Uniformity and Reproducibility of Hybrid Perovskite Solar Cells via a Low-Temperature Vacuum Deposition Process for NiO_x Hole Transport Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 534–540, doi:10.1021/acsami.7b14499 (2018).
10. Abzieher, T. *et al.* Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1802995, doi:10.1002/aenm.201802995 (2019).
11. Seo, S. *et al.* An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Nanoscale* **8**, 11403–11412, doi:10.1039/C6NR01601D (2016).
12. Seo, S., Jeong, S., Bae, C., Park, N.-G. & Shin, H. Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole-Transport Layers Exhibiting Long-Term (≈ 500 h) Stability at 85 °C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air. *Adv. Mater.*, **30**, 1801010, doi:10.1002/adma.201801010 (2018).
13. Heo, J. H., Han, H. J., Kim, D., Ahn, T. K. & Im, S. H. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1602–1608, doi:10.1039/C5EE00120J (2015).
14. Jørgensen, M., Norrman, K. & Krebs, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 686–714, doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005 (2008).
15. Kim, J. H. *et al.* High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Adv. Mater.*, **27**, 695–701, doi:10.1002/adma.201404189 (2015).
16. Jung, J. W., Chueh, C. C. & Jen, A. K. A Low-Temperature, Solution-Processable, Cu-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer via the Combustion Method for High-Performance Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **27**, 7874–7880, doi:10.1002/adma.201503298 (2015).
17. Xie, Y. *et al.* Enhancing Photovoltaic Performance of Inverted Planar Perovskite Solar Cells by Cobalt-Doped Nickel Oxide Hole Transport Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 14153–14159, doi:10.1021/acsami.8b01683 (2018).
18. Chen, W. *et al.* Cesium Doped NiO_x as an Efficient Hole Extraction Layer for Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700722, doi:10.1002/aenm.201700722 (2017).
19. Wei, Y. *et al.* Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Appl.*

- Surf. Sci.*, **427**, 782–790, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.184 (2018).
20. Li, G. *et al.* Overcoming the Limitations of Sputtered Nickel Oxide for High-Efficiency and Large-Area Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci.*, (Weinh) **4**, 1700463, doi:10.1002/advs.201700463 (2017).
 21. Chen, W. *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, **350**, 944–948, doi:10.1126/science.aad1015 (2015).
 22. Qiu, Z. *et al.* Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency. *J. Mater. Chem. C*, **5**, 7084–7094, doi:10.1039/C7TC01224A (2017).
 23. Cao, J. *et al.* Low-temperature solution-processed NiOx films for air-stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11071–11077, doi:10.1039/C7TA02228J (2017).
 24. Liu, Z. *et al.* Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in p-i-n and n-i-p perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6597–6605, doi:10.1039/C7TA01593C (2017).
 25. Li, R. *et al.* NiOx/Spiro Hole Transport Bilayers for Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21%. *ACS Energy Lett.*, **5**, 79–86, doi:10.1021/acsenerylett.9b02112 (2020).
 26. Park, I. J. *et al.* Highly Efficient and Uniform 1 cm(2) Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiOx Hole-Extraction Layer. *ChemSusChem*, **10**, 2660–2667, doi:10.1002/cssc.201700612 (2017).
 27. He, J. *et al.* Ligand-Free, Highly Dispersed NiOx Nanocrystal for Efficient, Stable, Low-Temperature Processable Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL*, **2**, 1800004, doi:10.1002/solr.201800004 (2018).
 28. Tirado, J. *et al.* Air-Stable n-i-p Planar Perovskite Solar Cells Using Nickel Oxide Nanocrystals as Sole Hole-Transporting Material. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 4890–4899, doi:10.1021/acsaem.9b00603 (2019).
 29. Jaffe, J. E. *et al.* Electronic and Defect Structures of CuSCN. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9111–9117, doi:10.1021/jp101586q (2010).
 30. Qin, P. *et al.* Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nat. Commun.*, **5**, 3834, doi:10.1038/ncomms4834 (2014).
 31. Ye, S. *et al.* CuSCN-Based Inverted Planar Perovskite Solar Cell with an Average PCE of 15.6%. *Nano Lett.*, **15**, 3723–3728, doi:10.1021/acs.nanolett.5b00116 (2015).
 32. Wijeyasinghe, N. *et al.* Copper(I) Thiocyanate (CuSCN) Hole-Transport Layers Processed from Aqueous Precursor Solutions and Their Application in Thin-Film Transistors and Highly Efficient Organic and Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1701818, doi:10.1002/adfm.201701818 (2017).
 33. Liu, J. *et al.* Identification and Mitigation of a Critical Interfacial Instability in Perovskite Solar Cells Employing Copper Thiocyanate Hole-Transporter. *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600571, doi:10.1002/admi.201600571 (2016).
 34. Jung, M. *et al.* Thermal Stability of CuSCN Hole Conductor-Based Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, **9**, 2592–2596, doi:10.1002/cssc.201600957 (2016).
 35. Arora, N. *et al.* Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, **358**, 768, doi:10.1126/science.aam5655 (2017).
 36. Zuo, C. & Ding, L. Solution-Processed Cu2O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Small*, **11**, 5528–5532, doi:10.1002/smll.201501330 (2015).
 37. Li, B. S., Akimoto, K. & Shen, A. Growth of Cu2O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer. *J. Cryst. Growth*, **311**, 1102–1105, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.038 (2009).
 38. Rao, H. *et al.* A 19.0% efficiency achieved in CuOx-based inverted CH3NH3PbI3-xClx solar cells by an effective Cl doping method. *Nano Energy*, **27**, 51–57, doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.044 (2016).
 39. Sun, W. *et al.* High-performance inverted

- planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed CuOx hole transport layer. *Nanoscale*, **8**, 10806–10813, doi:10.1039/C6NR01927G (2016).
40. Wong, K. S. T., Zhuk, S., Masudy-Panah, S. & Dalapati, K. G. Current Status and Future Prospects of Copper Oxide Heterojunction Solar Cells. *Materials*, **9**, doi:10.3390/ma9040271 (2016).
 41. Guo, Y., Lei, H., Xiong, L., Li, B. & Fang, G. An integrated organic-inorganic hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2157–2165, doi:10.1039/C7TA09946K (2018).
 42. Nejand, B. A., Ahmadi, V., Gharibzadeh, S. & Shahverdi, H. R. Cuprous Oxide as a Potential Low-Cost Hole-Transport Material for Stable Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, **9**, 302–313, doi:10.1002/cssc.201501273 (2016).
 43. Han, G. *et al.* Nitrogen doped cuprous oxide as low cost hole-transporting material for perovskite solar cells. *Scr. Mater.*, **153**, 104–108, doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.04.049 (2018).
 44. Akin, S. *et al.* Hydrothermally processed CuCrO₂ nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 20327–20337, doi:10.1039/C8TA07368F (2018).
 45. Qin, P.-L. *et al.* High-Performance Rigid and Flexible Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Solution-Processable Binary Metal Oxide Hole-Transporting Materials. *Sol. RRL*, **1**, 1700058, doi:10.1002/solr.201700058 (2017).
 46. Chen, Y. *et al.* Thermally stable methylammonium-free inverted perovskite solar cells with Zn²⁺ doped CuGaO₂ as efficient mesoporous hole-transporting layer. *Nano Energy*, **61**, doi:10.1016/j.nanoen.2019.04.042 (2019).
 47. Zhang, H. *et al.* Low-Temperature Solution-Processed CuCrO₂ Hole-Transporting Layer for Efficient and Photostable Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702762, doi:10.1002/aenm.201702762 (2018).
 48. Yang, B. *et al.* Multifunctional Synthesis Approach of In:CuCrO₂ Nanoparticles for Hole Transport Layer in High-Performance Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1902600, doi:10.1002/adfm.201902600 (2019).
 49. Chen, Y. *et al.* Thermally stable methylammonium-free inverted perovskite solar cells with Zn²⁺ doped CuGaO₂ as efficient mesoporous hole-transporting layer. *Nano Energy*, **61**, 148–157, doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.042 (2019).
 50. Zhang, H., Wang, H., Chen, W. & Jen, A. K. Y. CuGaO₂: A Promising Inorganic Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **29**, 1604984, doi:10.1002/adma.201604984 (2017).
 51. Tseng, Z. L. *et al.* Efficient inverted-type perovskite solar cells using UV-ozone treated MoOx and WOx as hole transporting layers. *Sol. Energy*, **139**, 484–488, doi:10.1016/j.solener.2016.10.005 (2016).
 52. Yang, Y. *et al.* Enormously improved CH₃NH₃PbI₃ film surface for environmentally stable planar perovskite solar cells with PCE exceeding 19.9%. *Nano Energy*, **48**, 10–19, doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.046 (2018).
 53. Sanehira, E. M. *et al.* Influence of Electrode Interfaces on the Stability of Perovskite Solar Cells: Reduced Degradation Using MoOx/Al for Hole Collection. *ACS Energy Lett.*, **1**, 38–45, doi:10.1021/acsenenergylett.6b00013 (2016).
 54. Lee, K.-M. *et al.* Highly efficient and stable semi-transparent perovskite solar modules with a trilayer anode electrode. *Nanoscale*, **10**, 17699–17704, doi:10.1039/C8NR06095A (2018).
 55. Sun, H. *et al.* Low-temperature solution-processed p-type vanadium oxide for perovskite solar cells. *Chem. Commun.*, **52**, 8099–8102, doi:10.1039/C6CC03740B (2016).
 56. Guo, Q. *et al.* Low-temperature solution-processed vanadium oxide as hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 21746–21754, doi:10.1039/c8cp03223h (2018).

57. Chu, S. *et al.* Atomic-layer-deposited ultra-thin VOx film as a hole transport layer for perovskite solar cells. *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 115016, doi:10.1088/1361-6641/aae071 (2018).
58. Raiford, J. A. *et al.* Atomic layer deposition of vanadium oxide to reduce parasitic absorption and improve stability in n-i-p perovskite solar cells for tandems. *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 1517–1525, doi:10.1039/C9SE00081J (2019).
59. Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, **348**, 1234, doi:10.1126/science.aaa9272 (2015).
60. Jung, E. H. *et al.* Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, **567**, 511–515, doi:10.1038/s41586-019-1036-3 (2019).
61. Jeon, N. J. *et al.* A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat. Energy*, **3**, 682–689, doi:10.1038/s41560-018-0200-6 (2018).
62. Saliba, M. *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, **354**, 206, doi:10.1126/science.aah5557 (2016).
63. Tan, H. *et al.* Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation. *Science* **355**, 722, doi:10.1126/science.aai9081 (2017).
64. Leijtens, T. *et al.* Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, **4**, 2885, doi:10.1038/ncomms3885 (2013).
65. Pathak, S. K. *et al.* Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO2. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 6046–6055, doi:10.1002/adfm.201401658 (2014).
66. Roose, B. *et al.* Enhanced Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells Through Nd-Doping of Mesoporous TiO2. *Adv. Funct. Mater.*, **6**, 1501868, doi:10.1002/aenm.201501868 (2016).
67. Chen, T.-P. *et al.* Self-Assembly Atomic Stacking Transport Layer of 2D Layered Titania for Perovskite Solar Cells with Extended UV Stability. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701722, doi:10.1002/aenm.201701722 (2018).
68. Zhang, Y. *et al.* Dopamine-crosslinked TiO2/perovskite layer for efficient and photostable perovskite solar cells under full spectral continuous illumination. *Nano Energy*, **56**, 733–740, doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.068 (2019).
69. Hu, W. *et al.* Low-Temperature In Situ Amino Functionalization of TiO2 Nanoparticles Sharpens Electron Management Achieving over 21% Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **31**, 1806095, doi:10.1002/adma.201806095 (2019).
70. Chen, H. *et al.* Efficient Bifacial Passivation with Crosslinked Thioctic Acid for High-Performance Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **32**, 1905661, doi:10.1002/adma.201905661 (2020).
71. Zhu, L. F. *et al.* Efficient perovskite solar cells via simple interfacial modification toward a mesoporous TiO2 electron transportation layer. *RSC Adv.*, **6**, 82282–82288, doi:10.1039/C6RA16839F (2016).
72. Fan, L. *et al.* Novel insight into the function of PC61BM in efficient planar perovskite solar cells. *Nano Energy*, **27**, 561–568, doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.001 (2016).
73. You, S. *et al.* A Biopolymer Heparin Sodium Interlayer Anchoring TiO2 and MAPbI3 Enhances Trap Passivation and Device Stability in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **30**, e1706924, doi:10.1002/adma.201706924 (2018).
74. Li, Y. *et al.* Multifunctional Fullerene Derivative for Interface Engineering in Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15540–15547, doi:10.1021/jacs.5b10614 (2015).

75. Hailegnaw, B. *et al.* Inverted (p-i-n) perovskite solar cells using a low temperature processed TiOx interlayer, *RSC Adv.*, **8**, 24836–24846, doi:10.1039/C8RA03993C (2018).
76. Lv, Y. *et al.* Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Layers for Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Stability under Harsh Environmental Conditions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 23928–23937, doi:10.1021/acsami.8b07346 (2018).
77. Jiang, Q., Zhang, X. & You, J. SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells, *Small*, **14**, 1801154, doi:10.1002/smll.201801154 (2018).
78. Lee, J.-W. *et al.* Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6317–6324, doi:10.1021/jacs.8b01037 (2018).
79. Abuhelaiqa, M. *et al.* Stable perovskite solar cells using tin acetylacetonate based electron transporting layers, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1910–1917, doi:10.1039/C9EE00453J (2019).
80. Jiang, Q. *et al.* Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells, *Nat. Energy*, **2**, 16177 (2017).
81. Yang, D. *et al.* High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂, *Nat. Commun.*, **9**, 3239, doi:10.1038/s41467-018-05760-x (2018).
82. Anaraki, E. H. *et al.* Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3128–3134, doi:10.1039/C6EE02390H (2016).
83. Lee, Y. *et al.* Efficient Planar Perovskite Solar Cells Using Passivated Tin Oxide as an Electron Transport Layer, *Adv. Sci.*, **5**, 1800130, doi:10.1002/advs.201800130 (2018).
84. Jiang, Q. *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nat. Photonics*, **13**, 460–466, doi:10.1038/s41566-019-0398-2 (2019).
85. Christians, J. A. *et al.* Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability, *Nat. Energy*, **3**, 68–74, doi:10.1038/s41560-017-0067-y (2018).
86. Wang, L. *et al.* A Eu³⁺/Eu²⁺ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells, *Science*, **363**, 265, doi:10.1126/science.aau5701 (2019).
87. Wang, R. *et al.* Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells, *Joule*, **3**, 1464–1477, doi:https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.04.005 (2019).
88. Cao, T. *et al.* Fullerene Derivative-Modified SnO₂ Electron Transport Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Efficiency over 21%, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 33825–33834, doi:10.1021/acsami.9b09238 (2019).
89. Wang, J., Datta, K., Weijtens, C. H. L., Wienk, M. M. & Janssen, R. A. J. Insights into Fullerene Passivation of SnO₂ Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1905883, doi:10.1002/adfm.201905883 (2019).
90. Hill, R. B. M. *et al.* Phosphonic Acid Modification of the Electron Selective Contact: Interfacial Effects in Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 2402–2408, doi:10.1021/acsaem.9b00141 (2019).
91. Hou, M. *et al.* Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a Self-Assembled Dopamine Interfacial Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 30607–30613, doi:10.1021/acsami.8b10332 (2018).
92. Zuo, L. *et al.* Tailoring the Interfacial Chemical Interaction for High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.*, **17**, 269–275, doi:10.1021/acs.nanolett.6b04015 (2017).
93. Tu, B. *et al.* Novel Molecular Doping Mechanism for n-Doping of SnO₂ via

- Triphenylphosphine Oxide and Its Effect on Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, **31**, 1805944, doi:10.1002/adma.201805944 (2019).
94. Park, S. Y. *et al.* Simultaneous Ligand Exchange Fabrication of Flexible Perovskite Solar Cells using Newly Synthesized Uniform Tin Oxide Quantum Dots. *J. Phys., Chem. Lett.*, **9**, 5460–5467, doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02408 (2018).
 95. Liu, C. *et al.* Hydrothermally Treated SnO₂ as the Electron Transport Layer in High-Efficiency Flexible Perovskite Solar Cells with a Certificated Efficiency of 17.3%. *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1807604, doi:10.1002/adfm.201807604 (2019).
 96. Ai, Y. *et al.* SnO₂ surface defects tuned by (NH₄)₂S for high-efficiency perovskite solar cells. *Sol. Energy*, **194**, 541–547, doi:https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.004 (2019).
 97. Jiang, E. *et al.* Phosphate-Passivated SnO₂ Electron Transport Layer for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 36727–36734, doi:10.1021/acsami.9b11817 (2019).
 98. Luan, Y. *et al.* High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis Using 2,2,2-Trifluoroethanol-Incorporated SnO₂. *iScience*, **16**, 433–441, doi:10.1016/j.isci.2019.06.004 (2019).
 99. Zhu, Z. *et al.* Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO₂ Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer. *Adv Mater.*, **28**, 6478–6484, doi:10.1002/adma.201600619 (2016).
 100. Brinkmann, K. O. *et al.* Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells. *Nat. Commun.*, **8**, 13938, doi:10.1038/ncomms13938 (2017).
 101. Hoffmann, L. *et al.* Spatial Atmospheric Pressure Atomic Layer Deposition of Tin Oxide as an Impermeable Electron Extraction Layer for Perovskite Solar Cells with Enhanced Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 6006–6013, doi:10.1021/acsami.7b17701 (2018).
 102. Shin, S. S. *et al.* Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science*, **356**, 167, doi:10.1126/science.aam6620 (2017).
 103. You, J. *et al.* Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 75–81, doi:10.1038/nnano.2015.230 (2016).
 104. Jiang, T. & Fu, W. Improved performance and stability of perovskite solar cells with bilayer electron-transporting layers. *RSC Adv.*, **8**, 5897–5901, doi:10.1039/C8RA00248G (2018).
 105. Chiang, Y.-H. *et al.* Highly stable perovskite solar cells with all-inorganic selective contacts from microwave-synthesized oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 25485–25493, doi:10.1039/C7TA07775K (2017).
 106. Fang, R. *et al.* [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester/Cerium Oxide Bilayer Structure as Efficient and Stable Electron Transport Layer for Inverted Perovskite

●● 박소정

- 2018년 서울과학기술대학교 신소재공학과 학사
- 2019년 서울대학교 재료공학부 석사/박사 통합과정

●● 지수근

- 2017년 서울대학교 재료공학부 학사
- 2017년 서울대학교 재료공학부 석사/박사 통합과정

●● 김진영

- 2006년 서울대학교 재료공학부 박사
- 2007년 National Renewable Energy Laboratory (NREL) Postdoc.
- 2010년 National Renewable Energy Laboratory (NREL) Scientist II
- 2011년 한국과학기술연구원 (KIST) 선임연구원
- 2015년 서울대학교 재료공학부 조교수
- 2019년 서울대학교 재료공학부 부교수