

유기 금속 할라이드 페로브스카이트에서 이온 이동

오일환*

금오공과대학교 응용화학과 및 IT 융복합공학과

(2018년 2월 1일 접수 : 2018년 3월 22일 수정 : 2018년 4월 24일 채택)

Ion Migration in Organic Metal Halide Perovskites

Ilwhan Oh*

Department of Applied Chemistry and IT Convergence Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

(Received February 1, 2018 : Revised March 22, 2018 : Accepted April 24, 2018)

초 록

본 총설에서는 최근 전세계적으로 각광 받고 있는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 소재에서 일어나는 이온 이동 현상에 대한 최신 연구에 대해 정리하였다. 페로브스카이트 물질 조성, 인가 전압에 따라 다른 결과들이 보고되었지만, 실제 태양전지 작동 조건에서 iodide 가 이동하는 것으로 보이며, 때로는 methylammonium의 이동도 관찰된다. 페로브스카이트는 상온에서 전자와 이온이 동시에 이동하는 이른바 mixed conductor이고, 이는 페로브스카이트 태양전지 전류-전압 곡선의 hysteresis, 장시간 작동에 따른 성능 저하 등에 지대한 영향을 미친다.

Abstract : In this review, recent researches on ion transport phenomena in organic metal halide perovskite materials, which have been popular all over the world, are summarized. Although different results have been reported depending on the perovskite material composition and applied voltage, iodide seems to migrate under actual solar cell operating conditions, and occasionally methylammonium migration is observed. Perovskite is a so-called mixed conductor in which electrons and ions move simultaneously at room temperature, which greatly influences the hysteresis of the perovskite solar cell current-voltage curve and the performance degradation due to long-term operation.

Keywords : Perovskite, Solar cells, Ion migration

1. 서 론

2010년 초반 이후 전세계 태양 에너지 학계는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 (organic-inorganic metal halide perovskite; 이하 페로브스카이트) 라는 반도체 신소재의 등장에 주목하고 있다.^{1,2)} 2009년에 일본의 Miyasaka 연구팀이 최초로 페로브스카이트 소재를 염료감응태양전지 (DSC; dye-sensitized solar

cell)의 감응제로 사용하여 3.8%의 광전변환효율을 보이는 태양전지를 보고하였다.³⁾ 2012년에는 Park 등이 spiro-MeOTAD라는 정공수송물질 (HTM; hole transport material)를 이용한 고체상 (solid state) 태양전지를 제작하여 광전변환효율을 9.7%로 획기적으로 끌어 올렸다.⁴⁾ 그 뒤로도 페로브스카이트 태양전지의 눈부신 향상은 계속되어, 2013년에 스위스의 Gratzel 연구팀은 이단계 증착법 (sequential deposition)을 이용하여 15% 효율을 보이는 태양전지를 보고하였고,⁵⁾ 영국의 Snaith 연구팀은 다공성 TiO₂층이 없어도 페로브

*E-mail: ioh@kumoh.ac.kr

스카이트 기상 증착 (vapor deposition)을 통해 15% 효율을 보이는 태양전지 제조가 가능함을 보였다.⁶⁾ 국내 Seok 등은 음이온 치환을 통해 밴드갭 조절이 가능하고 습기에 대한 저항력도 달라짐을 보였으며,⁷⁾ 또한 이른바 용매 공학 (solvent engineering)을 통해 매우 균일한 이중층 (bi-layer)구조의 광흡수층을 증착을 통해 20%를 넘어서는 효율을 보였다.⁸⁻⁹⁾ 또한, 최근에는 태양광 물분해에 도 페로브스카이트 물질이 성공적으로 적용되었다.¹⁰⁻¹⁷⁾

대표적 페로브스카이트 소재인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 유기(organic)와 무기(inorganic)의 하이브리드 구조로 이루어지며, 상온에서 스펀코팅 등 저렴한 용액공정을 통해서 합성될 수 있고, 고품질 단결정 반도체 수준의 높은 광흡수계수, 높은 전하 이동도 (charge mobility), 긴 확산 거리 등 우수한 성능을 보인다. 양이온과 음이온으로 구성된 강한 이온성 물질이며, 이온 크기가 너무 크거나 작으면 결정 구조가 깨지기 때문에 소수의 양이온과 음이온의 조합으로만 구성될 수 있다. methylammonium (MA)는 formamidinium (FA) 혹은 Cs^+ 으로 대체될 수 있으며, 중심 이온인 Pb^{2+} 는 Sn^{2+} 로, 음이온 I^- 는 Br^- , Cl^- , SCN^- 등으로 대체될 수 있다.

이러한 페로브스카이트 물질은 기존의 다른 반도체 물질에 비해 상당히 특이한 특성을 보이는데, 대표적인 것이 상온에서 이온 이동 현상이다. 즉, 전기장 하에서 전자 및 정공의 이동에 더해 이온 이동이 관찰된다. 기존에도 무기 페로브스카이트 물질에서 이온 이동이 보고되었으나, 대부분 고온에서 관찰되며 상온에서 전자 이동에 버금가는 이온 이동이 관찰되는 것은 매우 이례적이다.¹⁸⁾ 이러한 이온 이동은 페로브스카이트 태양전지의 히스테리시스 (hysteresis), 장기 성능저하 (long-term degradation), 거대 유전율 (giant dielectric constant) 등의 원인이 된다고 추정된다.

본 총설은 최근 차세대 광전소자 재료로 부상하고 있는 유기 금속 할라이드 페로브스카이트에서 이온 이동 현상에 대해 살펴 보았다. 우선, 페로브스카이트 이온 이동에 대한 대표적인 보고를 살펴 보고, 실제 작동 소자에서 이러한 이온 이동이 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다.

2. 본 론

페로브스카이트 물질이 mixed conductor라는 사실, 즉 전자/정공 뿐 아니라 이온이 동시에 이동한다는 최초 보고 중 하나는 Maier 등이 보고하였다.¹⁹⁾ Maier 등은 페로브스카이트 박막의 양면에 석연 전극을 접속하여 selective blocking 측정을 수행하였다. <Fig.

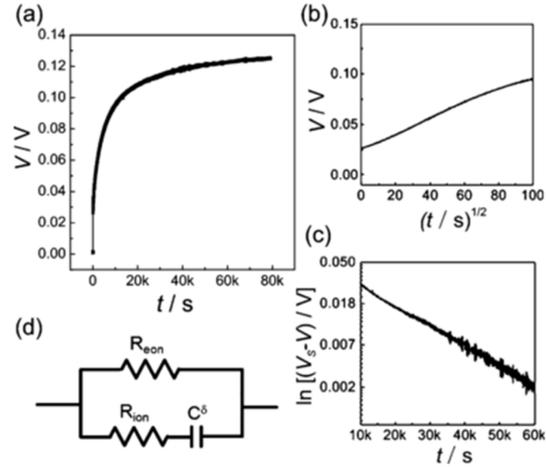


Fig. 1. a) DC polarization curve for a C[MAPbI₃]C cell measured at 30°C in Ar flow by applying a current of 2nA. b) Voltage versus square root of time up to 104 seconds. c) Semi-log plot of voltage versus time at longer time scale. d) Equivalent circuit mimicking the DC polarization (R_{eon} : electronic resistance, R_{ion} , ionic resistance, C^{S} : chemical capacitance). The equivalent circuit fails in describing the behavior. Here the general transmission line circuit has to be used. [from Ref. 19]

1>에 나타낸 바와 같이 초기에는 전자와 이온이 동시에 이동하여 낮은 저항 (낮은 전압)을 나타내지만, 전하 흐름이 계속되면 전자는 지속적으로 흐르지만 이온은 후연전극을 통해 이동하지 못해 (selective blocking) 저항 (전압)이 증가한다. 이러한 selective blocking 측정을 통해 전자 전도도와 이온 전도도를 분리 측정할 수 있었으며, 대표적 페로브스카이트 물질인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 경우 이온 전도도가 전자 전도도보다 오히려 크다고 보고되었다. 상온에서 이렇게 이온 전도도가 큰 것은 매우 이례적이다. 또한, Tubant's method 를 사용하여 어떤 이온이 이동하는지 판명하였을 때, I^- 가 이동함을 보였고, 이는 기존 CsPbI_3 등 무기 페로브스카이트 물질에서 이온 이동 측정 결과와 일치하는 것이다.¹⁸⁾

Huang 등은 이러한 페로브스카이트 물질내 이온 이동 현상을 이용하여 전환가능 태양전지 (switchable photovoltaic cell) 을 제작하였다.²⁰⁾ Fig. 2에 나타내었듯이, 페로브스카이트 박막의 양면에 전도체 (PEDOT 혹은 Au) 전극을 접착하여 전기장을 가하면 페로브스카이트 내 이온이 이동한다. 음이온은 (+)극으로 이동하고 전기중성을 맞추기 위해 p-doping 되어지고, 양이온은 (-)극으로 이동하여 n-doping 되게 된다. 결과적으로 애초에 intrinsic 상태였던 페로브스

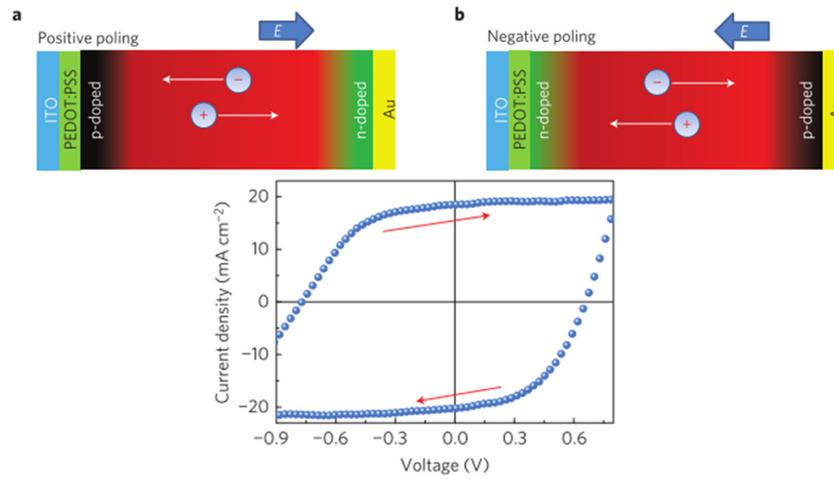


Fig. 2. a,b, Schematics of ion drift in perovskite during positive and negative poling, respectively, showing that accumulated ions in the perovskite near the electrodes induced p- and n-doping. photocurrent hysteresis curves (c) of the devices under continuous current sweeping at a rate of 0.14Vs^{-1} between -2.5V and 2.5V . The arrows in the figures show the scanning direction. [Ref. 20]

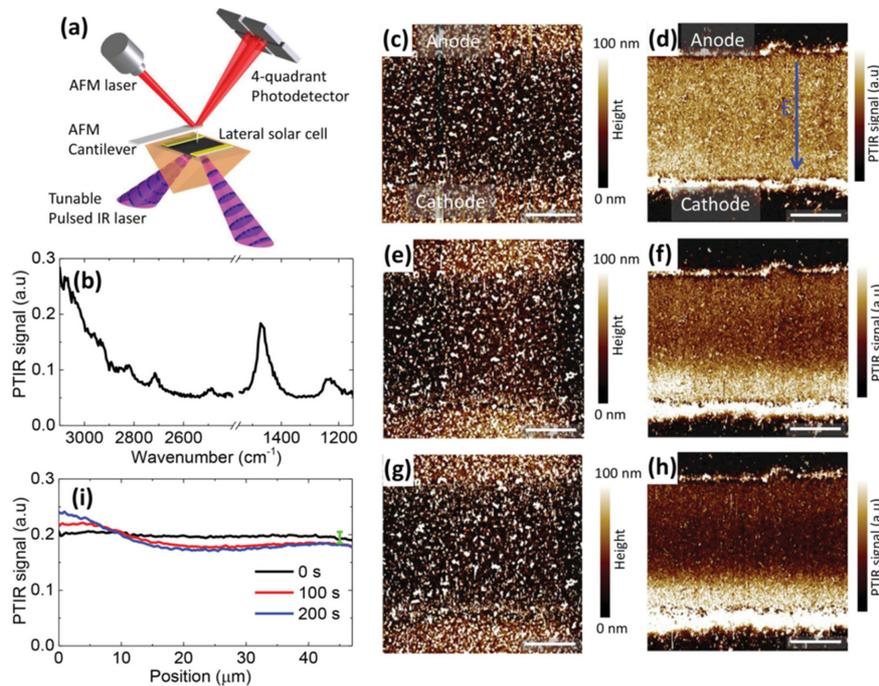


Fig. 3. a) Schematic illustration of the PTIR measurement. b) A representative absorption spectrum obtained at the center of the device. c, e, g) Topography maps ($80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$) of the MAPbI₃ 3 fi lm of the same sample area before (c), after 100 s (e) and after 200 s (g) electrical poling, respectively. The poling fi eld was $1.6\ \text{V}\ \mu\text{m}^{-1}$. d, f, h) Corresponding PTIR images for the CH₃ asymmetric deformation absorption of the methylammonium ion ($1468\ \text{cm}^{-1}$) obtained before (d), after 100 s (f) and after 200 s (h) electrical poling, respectively. i) Line-averaged profile (perovskite region only) of 256 vertical lines in the PTIR images before and after electrical poling, showing the redistribution of the MA⁺ ions. The error bar represents the uncertainty of the background level when comparing data from different scans. All scale bars are $20\ \mu\text{m}$. [from Ref. 21]

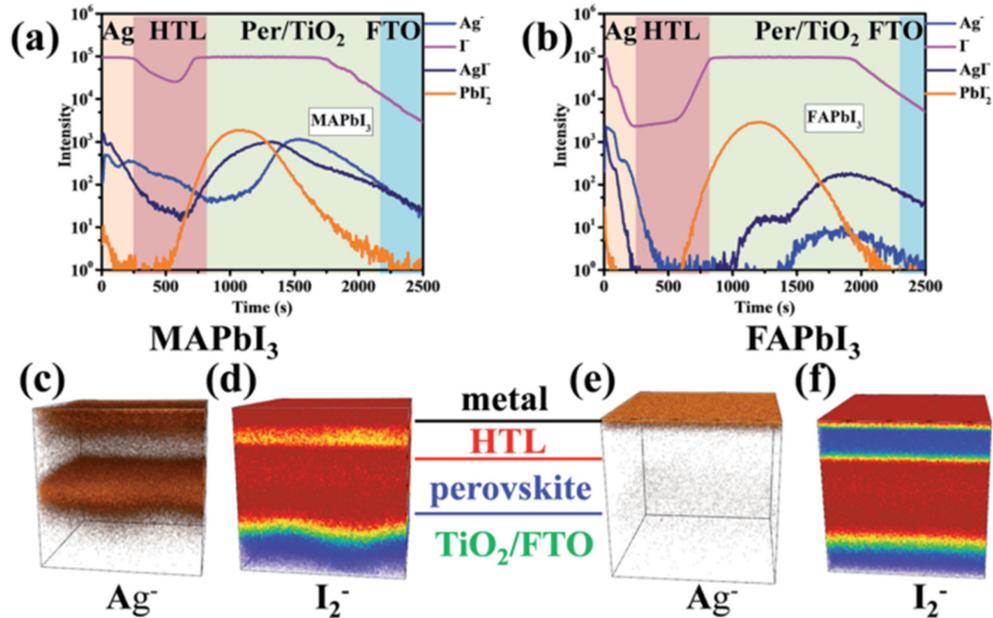


Fig. 4. Evidence for ion migration accelerated degradation in degraded devices after 5 h AM 1.5G continuous light illumination: (a) degraded MAPbI₃ devices, (b) degraded FAPbI₃ devices. Here the TOF-SIMS profiles show the elemental distribution across the devices from the cathode (Ag) to the anode (FTO). (c-f) Reconstructed elemental 3Dmaps for the elements Ag (c and e) and I (d and f) from the TOF-SIMS depth profiles in (a and b). [from Ref. 24]

카이트 물질이 n-i-p 구조를 갖게 된다. 이렇게 전기장에 의한 도핑은 가역적이어서 양방향으로 원하는 만큼 극성을 바꿀 수 있다. 유사한 보고에서²¹⁾, Huang 등은 lateral cell 을 제작하여 전기장 하에서 이온이동을 관찰하였다. Fig. 3에 나타내었듯이, 전기장 하에서 lateral device를 적외선 현미경으로 관찰하였을 때, methylammonium (MA) 이온이 음극에 집결하는 것이 관찰되었다(적외선 현미경으로 I, Pb²⁺ 등은 검출할 수 없으므로 다른 이온 이동을 배제할 수는 없다.).

한편으로, 위에 기술된 페로브스카이트 이온 이동에 관한 보고들은 대부분 빛을 비추지 않은 암조건 (dark condition)에서 수행되었는데, 실제 태양전지 동작 조건은 광조사 (illumination) 상태이므로, 광조사 상태에서 이온 이동에 대한 측정이 필요하다. Zhao 등은 lateral device 를 제작하여 광조사 조건에서 광범위 온도에서 이온 이동을 측정하였다.²²⁾ 측정결과 암조건에 비해 광조사시 이온이동에 대한 활성화 에너지 (activation energy) 가 약 5배 감소함을 보였다. 즉, 광조사 상황에서 페로브스카이트 내 이온 이동이 훨씬 쉽게 일어나는 것이다. 이러한 광증강 (light-enhanced) 이온 이동현상은 mixed halide perovskite 인 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃에서 광조사시 상분리 (phase segregation) 가 일어나는 현상을 설명해준다. 즉, 고밴

드갭 (wide-bandgap) 페로브스카이트 물질인 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃는 광조사 환경에서 이온 이동이 매우 빨라져서 I와 Br의 상분리 (segregation)에 의해 애초 의도했던 고밴드갭 물질로 역할을 하지 못함을 보였다.²³⁾ 한편 동일 저자의 후속 논문에서는 MA가 Cs으로 치환된 CsPbI₃ 페로브스카이트에서는 이러한 이온이동의 활성화 에너지가 광조사 여부에 의존하지 않음을 보였다.²⁴⁾

최근에는 위에 기술된 페로브스카이트 내 이온 이동 현상이 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 연구들이 보고되고 있다. Matteucci 등은 다양한 페로브스카이트 박막 증착법을 통해 제작된 태양전지 소자에 대해 TEM, EDS, ToF-SIMS 측정을 수행하였고, Fig. 4에 나타내었듯이, 페로브스카이트 내 iodide 이온이 상부 spiro-OMeTAD 층에서 관찰되었다.²⁵⁾ 다른 보고에서, Zhang 등도 ToF-SIMS 측정을 통해 iodide 가 상부 spiro-OMeTAD 층으로 이동됨을 관찰하였다.²⁶⁾ 특히, methylammonium perovskite 에 비해 formamidinium perovskite에서는 iodide 이온 이동 현상이 현저히 느려짐을 관찰했고, 이는 일반적으로 formamidinium perovskite cell의 안정성이 우수한 점과 일치한다. 한편으로, Fig. 5에 나타내었듯이, Zhao 등은 유사한 측

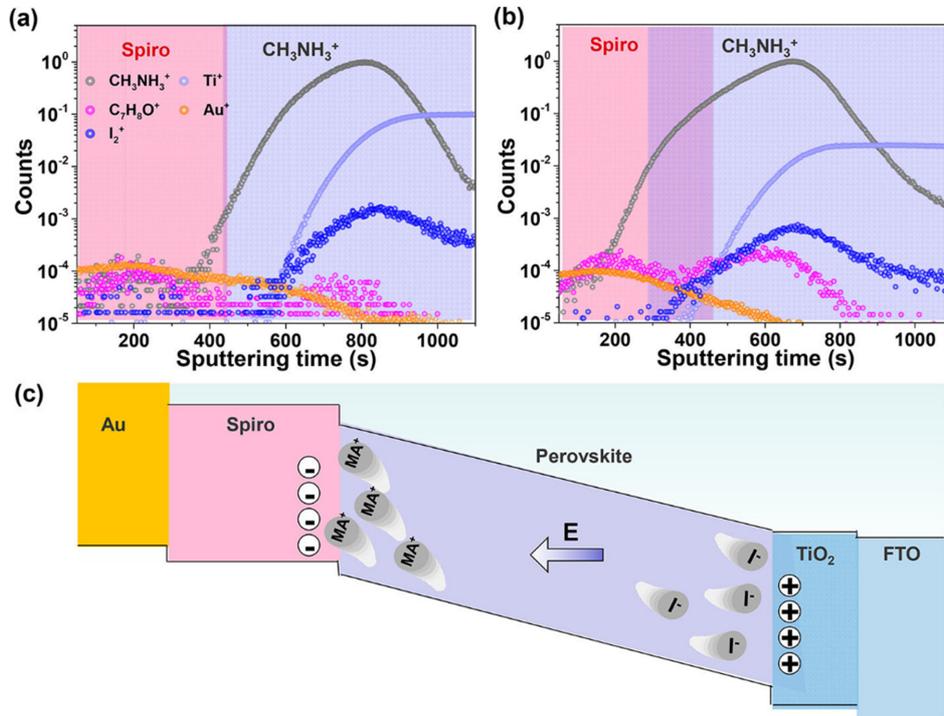


Fig. 5. (a,b) Counts versus sputtering time for different ions in the Au/HSL/perovskite/TiO₂/FTO architecture in (a) fresh cells and (b) degraded devices with over 60% efficiency loss. (c) Schematic of the electric field distribution in perovskite solar cells and the corresponding direction of ion migration. [from Ref. 26]

정에서 methylammonium 이온이 HTM 층으로 이동한다고 보고하였다.²⁷⁾ 즉, 태양전지 작동시 built-in 전기장에 의해 MA⁺가 HTM 층으로 이동하고, spiro-MeOTAD 와 결합하여 deep-level defect를 생성하여 HTM의 성능을 저하시킨다고 설명하였다. 전반적으로 살펴볼 때, 페로브스카이트 내 이온 이동은 구성된 소자의 안정성에 악영향을 미치는 것으로 보이며, 특히 상대적으로 밀도가 낮고 불안정한 spiro-OMeTAD 유기층으로 이온이 이동하여 소자의 성능을 저하시키는 것으로 보인다. 따라서, 페로브스카이트 소자의 장기 신뢰성을 확보하기 위해서, 이온 이동 억제층 (blocking layer)을 도입하거나, 기존 유기 spiro-OMeTAD 에 비해 이온 침투가 어렵고 안정한 새로운 물질의 개발이 요구된다. 한가지 예로서, Shao 등은 페로브스카이트 박막 위에 PCBM을 도포하면 페로브스카이트 결정 grain boundary를 안정화 (passivation)시킨다고 보고하였다.²⁸⁾ 한편, 페로브스카이트 소자 성능 면에서, 이온 이동은 페로브스카이트 물질과 소자에 특이한 현상을 나타낸다. 한가지 예는, 페로브스카이트 물질은 상당히 큰 이동도 (Hall

mobility) ($\sim 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)을 보이지만, 실제 소자에서 측정되는 이동도는 훨씬 낮는데, 이 현상은 측정된 이온에 의한 차폐 효과로 설명될 수 있다. Chin 등은 이온 이동이 저하되는 저온에서 소자를 동작시켜 높은 이동도를 보였다.²⁹⁾

3. 결 론

최근 새로운 광전소재로 각광받고 있는 유기 금속 페로브스카이트는 기존 반도체 물질에 비해 상당히 특이한 성질을 보인다. 특히, 상온에서 전자 이동과 이온 이동이 동시에 일어나는 mixed conductor인데, 이것은 페로브스카이트 태양전지 소자의 hysteresis, 이온 이동에 의한 성능저하 등 소자 성능에 상당한 영향을 미친다. 앞으로 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해서는 페로브스카이트 태양전지의 장기 신뢰성을 확보하는 것이 매우 중요하므로, 페로브스카이트 물질 내 이온 이동에 대한 이해를 넓히고 이를 제어하는 방법을 찾는 것이 매우 중요한 연구점이 될 것으로 전망한다.

4. 감사의 글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임

참고문헌

- M. A. Green, T. Bein, 'Photovoltaics: Perovskite cells charge forward', *Nat Mater*, **14**, 559 (2015).
- M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, 'The emergence of perovskite solar cells', *Nature Photonics*, **8**, 506 (2014).
- A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, 'Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
- J. H. Im, J. Chung, S. J. Kim, N. G. Park, 'Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃) PbI₃', *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 353 (2012).
- J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, 'Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells', *Nature*, **499**, 316 (2013).
- M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, 'Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition', *Nature*, **501**, 395 (2013).
- J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, 'Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells', *Nano Letters*, **13**, 1764 (2013).
- N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, 'Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells', *Nature*, **517**, 476 (2015).
- 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**, 1234 (2015).
- I. Oh, 'Solar Water Splitting Based on Organic Metal Halide Perovskites', *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **20**, 18 (2017).
- M. T. Hoang, N. D. Pham, J. H. Han, J. M. Gardner, I. Oh, 'Integrated Photoelectrolysis of Water Implemented On Organic Metal Halide Perovskite Photoelectrode', *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 11904 (2016).
- M. Crespo-Quesada, L. M. Pazos-Outón, J. Warnan, M. F. Kuehnel, R. H. Friend, E. Reisner, 'Metal-encapsulated organolead halide perovskite photocathode for solar-driven hydrogen evolution in water', *Nature Communications*, **7**, 12555 (2016).
- M. Schreier, L. Curvat, F. Giordano, L. Steier, A. Abate, S. M. Zakeeruddin, J. Luo, M. T. Mayer, M. Gratzel, 'Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using perovskite photovoltaics', *Nat Commun*, **6**, (2015).
- Gurudayal, D. Sabba, M. H. Kumar, L. H. Wong, J. Barber, M. Gratzel, N. Mathews, 'Perovskite-Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting', *Nano Lett*, **15**, 3833 (2015).
- P. Da, M. Cha, L. Sun, Y. Wu, Z. S. Wang, G. Zheng, 'High-performance perovskite photoanode enabled by Ni passivation and catalysis', *Nano Lett*, **15**, 3452 (2015).
- Y. S. Chen, J. S. Manser, P. V. Kamat, 'All solution-processed lead halide perovskite-BiVO₄ tandem assembly for photolytic solar fuels production', *J Am Chem Soc.*, **137**, 974 (2015).
- J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Grätzel, 'Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts', *Science*, **345**, 1593 (2014).
- J. Mizusaki, K. Arai, K. Fueki, 'Ionic conduction of the perovskite-type halides', *Solid State Ionics*, **11**, 203 (1983).
- T.-Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, J. Maier, 'The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer', *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 7905 (2015).
- Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, 'Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices', *Nat Mater*, **14**, 193 (2015).
- Y. Yuan, J. Chae, Y. Shao, Q. Wang, Z. Xiao, A. Centrone, J. Huang, 'Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells', *Advanced Energy Materials*, **5**, 1500615 (2015).
- Y.-C. Zhao, W.-K. Zhou, X. Zhou, K.-H. Liu, D.-P. Yu, Q. Zhao, 'Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications', *Light Sci Appl.*, **6**, e16243 (2017).
- E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, M. D. McGehee, 'Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics', *Chemical Science*, **6**, 613 (2015).
- W. Zhou, Y. Zhao, X. Zhou, R. Fu, Q. Li, Y. Zhao, K. Liu, D. Yu, Q. Zhao, 'Light-Independent Ionic Transport in Inorganic Perovskite and Ultrastable Cs-Based Perovskite Solar Cells', *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 4122 (2017).
- F. Matteocci, Y. Busby, J.-J. Pireaux, G. Divitini, S. Cacovich, C. Ducati, A. Di Carlo, 'Interface and Composition Analysis on Perovskite Solar Cells', *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 26176 (2015).
- T. Zhang, X. Meng, Y. Bai, S. Xiao, C. Hu, Y. Yang, H. Chen, S. Yang, 'Profiling the organic cation-dependent degradation of organolead halide perovskite solar cells', *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 1103 (2017).
- Y. Zhao, W. Zhou, H. Tan, R. Fu, Q. Li, F. Lin, D. Yu, G. Walters, E. H. Sargent, Q. Zhao, 'Mobile-Ion-Induced

- Degradation of Organic Hole-Selective Layers in Perovskite Solar Cells', *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 14517 (2017).
28. Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, J. Huang, 'Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells', *Nature Communications*, **5**, 5784 (2014).
29. X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci, 'Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor', *Nature Communications*, **6**, 7383 (2015).