

# 페로브스카이트 기반 탠덤태양전지 연구 동향



박민아  
서울대학교  
재료공학부



김진영  
서울대학교  
재료공학부

## 요 약

페로브스카이트 태양전지는 지난 5년간 광전변환효율이 약 10%에서 22%로 증가하는 급속한 발전으로 주목 받고 있으며, 현재 대면적 공정개발 및 안정성 향상 등의 상용화 기반기술에 대한 연구개발 역시 활발히 진행되고 있다. 이와 동시에, 페로브스카이트는 실리콘 태양전지(1.1eV), CIGS 태양전지(1.1~1.2 eV)와 비교하여 상대적으로 높은 밴드갭에너지(>1.5eV)를 가지고, 할라이드 물질 조성 제어를 통해 쉽게 밴드갭에너지를 조절할 수 있으며, 저온 용액 공정이 가능한 특성에 기인하여 페로브스카이트 태양전지를 상부셀로 이용한 탠덤 태양전지에 대한 다양한 시도가 이루어 지고 있다. 페로브스카이트의 흡광계수, 반사율 등 광학적 특성에서 기인하는 요소들을 고려하면 직렬 형태의 이중접합에서 최대 32%의 광전변환효율 얻을 수 있을 것으로 예측된다. 따라서 본 원고에서는 페로브스카이트, 실리콘 및 Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> (CIGS) 같은 다양한 태양전지와 함께 페로브스카이트 태양전지를 활용하는 탠덤태양전지의 현재 연구 동향을 논의하고자 한다.

## 서 론

William Shockley 와 Hans J. Queisser가 계산한 단일 p-n접합 태양전지의 이론적 효율 한계인 Shockley-Queisser 한계를 고려하였을 때, 1.1-1.4eV 밴드갭에너지를 가지는 단일 p-n 접합의 경우 최대 광전변환효율이 약 33% 정도로 예상되는데, 이는 태양에너지의 약 77%를 이용할 수 없다는 결과이다.



광전변환효율은 물질의 밴드갭에너지와 관련하여 단락전류, 개방전압 등의 영향을 받으며, 낮은 광전변환효율을 가지는 것은 대부분 물질이 가지는 광응답에서 비롯된 스펙트럼 손실에 기인한 것이라 볼 수 있다.<sup>[1]</sup> 입사광이 물질의 밴드갭에너지보다 낮은 에너지를 가지면 흡수되지 못하고, 밴드갭에너지 이상의 에너지를 가지는 광자만이 흡수되어 전하운반체를 형성할 수 있다. Shockley-Queisser 한계를 극복하기 위해 다양한 연구들이 이루어지고 있으나 현재까지 탠덤태양전지만이 Shockley-Queisser 한계를 넘는 효율을 보여주고 있으며,<sup>[2]</sup> 이에 본 원고에서는 페로브스카이트 태양전지와 탠덤구조를 이루는 다양한 태양전지의 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

먼저 탠덤태양전지는 흡수 스펙트럼 손실을 최소화하기 위해 고안되었으며 서로 다른 밴드갭에너지를 가지는 2개 이상의 태양전지를 전기적으로 접합하여 연결된 구조이다. 주로 접합부가 전기적으로 결합되는 방식에 따라 4-terminal과 2-terminal로 구분되며 4-terminal의 경우 탠덤태양전지를 이루고 있는 2개의 태양전지가 각각의 캐소드와 애노드를 가지고 외부 회로를 통해 전기적으로 연결된다. 반면 2-terminal 구조의 탠덤태양전지는 단일 기판에 상하부셀을 순차적으로 적층하여 제작되며 상부셀과 하부셀 사이에 증착된 내부층을 통해 직렬 연결되고 이를 통해 상하부셀에서 생성된 전하수송자는 재결합한다. 2-terminal 구조 탠덤태양전지의 제작은 단순히 외부 회로를 통해 연결되는 4-terminal 탠덤태양전지보다 제작 공정에 제약이 따르며 이를 극복하기 위해 상부셀 제작 공정에 열화되지 않는 하부셀의 내구성, 상하부셀의 광전류 및 전압 매칭, 재결합이 용이한 내부층 등 다양한 요소를 필요로 한다. 그러나 4-terminal 구조에 비해 사용되는 기판의 수가 적고 두 단일셀의 추가적 연결이 필요 없으므로 비용절감이 가능하고, 기판에 의해 손실되는 태양 스펙트럼을 감소시켜 투과율 증가에 따른 향상된 광전변환효율을 기대할 수 있다. 이렇게 접합된 각각의 태양전지는 서로 다른 밴드갭에너지의 광흡수층을 가지므로 각각의 해당 스펙트럼에 반응하게 된다. 일반적으로 탠덤태양전지

에서 상대적으로 큰 밴드갭에너지를 가지는 태양전지가 먼저 태양빛을 흡수하고, 이때 밴드갭에너지보다 낮은 에너지를 가지는 광자는 흡수되지 못하고 통과하여 상대적으로 낮은 밴드갭에너지를 가지는 태양전지에서 흡수되어 활용될 수 있다. 이러한 원리로 넓은 범위의 태양 스펙트럼을 최대로 활용할 수 있으며, 계산에 의하면 1sun 조건에서 밴드갭에너지가 1.9eV인 상부셀과 1.0eV의 하부셀을 이용할 경우 최고 효율 42%가 가능하게 된다.<sup>[3,4]</sup>

### 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지

현재 실리콘태양전지는 산업화와 상대적으로 높은 효율(~26.6% PCE)로 인해 광전소자 분야의 기준이 되고 있다. 그러나 지난 수년 간 실리콘 태양전지의 광전변환효율은 대체로 큰 발전이 없었고 실리콘 기반 태양광 발전 비용의 감소는 주로 제조에 의존해 왔다. 이러한 한계를 극복하기 위해 다른 종류의 태양전지와 결합하여 상호보완적인 탠덤태양전지를 개발함으로써 킬로와트 당 비용 절감을 실현할 수 있다. 실리콘은 1.1eV 이상의 에너지를 흡수하므로 1.1eV보다 큰 밴드갭 에너지를 가지는 광흡수 물질과 결합하여 탠덤태양전지를 구성할 수 있으며, 이미 고도화된 실리콘 산업 덕분에 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지는 비교적 활발한 연구가 이루어지고 있다.

2-terminal 탠덤 태양전지의 경우, 효율적인 구동을 위해 탠덤태양전지를 구성하는 상부셀과 하부셀의 전류 매칭이 필요하다. 또한 실리콘 하부셀 위에 직접 페로브스카이트가 증착될 때 하부셀의 패시베이션층을 열화시키지 않기 위해 공정 온도는 200°C 이하로 유지되어야 하는데,<sup>[5]</sup> 일반적으로 다공성구조를 가지는 물질의 열처리 온도가 500°C 이상이므로 추가적인 연구가 필요하다. 2-terminal 구조의 적층 방식은 장파장(적외선)의 빛을 하부로 통과 시키는 상부셀과 이를 이용하는 하부셀 간의 전기적 작용을 발생시키는데, Mailoa 외 연구진은 실리콘 터널 접합을 이용한 2-terminal 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지를 최초로 제작하여 빛에너지의 변환에 따른 손실을 감소시켰다.<sup>[6]</sup> 또한 페로브스카이트 상부셀의 TiO<sub>2</sub>층과

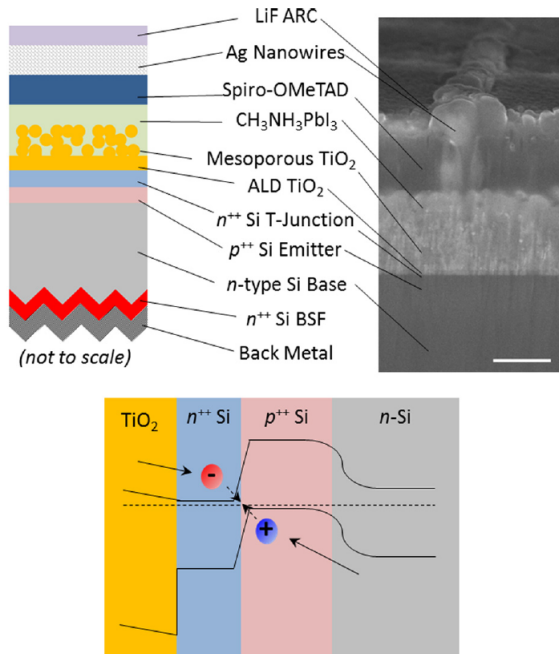


그림 1. 2-terminal 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지의 구조<sup>[6]</sup>  
(Appl. Phys. Lett, 2015, 106 (12), 121105.)

n++형 실리콘 전도대의 밴드 배열은 ITO와 같은 투명 전도성 산화물을 재결합층으로 사용하지 않도록 할 수 있다. n형 실리콘과 p형 에미터의 터널접합에서 일어나는 재결합에 의해 전하적 중성이 유지된다. 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지의 구조는 그림 1에서 확인할 수 있으며, MAPbI<sub>3</sub>기반의 실리콘/페로브스카이트 2-terminal 탠덤태양전지는 1.65V의 개방전압으로 13.7%의 광전변환효율을 달성할 수 있다. 많은 연구진들은 페로브스카이트 단일셀과 실리콘 단일셀 각각의 품질이 탠덤태양전지에 영향

을 미친다고 보고 있으며, 단일셀의 고품위화를 통해 최대 29%의 광전변환효율이 가능할 것이라고 예상된다. 또한, Albrecht 외 연구진은 18%의 안정화된 광전변환효율을 달성하기 위해 원자층증착(ALD)을 이용해 SnO<sub>2</sub>을 증착하여 저온공정에서 2-terminal 탠덤 소자를 제작하고(그림 2), 저온 공정을 통해 결정성 실리콘 단일 접합 소자의 고품위화를 실현할 수 있음을 주장하였다.<sup>[5]</sup>

최근 Werner 외 연구진은 스퍼터를 이용한 인듐징크옥사이드(IZO) 재결합층과 PC<sub>61</sub>BM/PEIE 및 Spiro-OMeTAD를 이용하여 저온공정에서 더 높은 수준의 2-terminal 탠덤 태양전지를 제작하였다. 이는 IZO/PEIE/PCBM/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/MoO<sub>x</sub>/IO:H/ITO 구조의 태양전지로 히스테리시스 없이 0.17cm<sup>2</sup>의 소면적에서는 21.2%, 1.22cm<sup>2</sup>의 대면적에서는 19.2%의 광전변환효율을 달성하였는데, 여기에 NIR 영역의 광 포집 능력을 향상시키기 위해 텍스처링한 실리콘 하부셀을 도입하였다.<sup>[7,8]</sup>

뿐만 아니라, 페로브스카이트와 PCBM/PEIE 사이에 스퍼터를 이용해 SnO<sub>2</sub>를 증착함으로써 페로브스카이트 단일소자의 전자 선택전극의 균일도를 향상시키고 셉팅패시웨이를 막을 수 있다. 이로 인해 페로브스카이트 단일셀은 14.5%의 예전 기록보다 향상된 16.4%의 광전변환효율을 달성하였으며 보다 안정화될 수 있었다. 표면 폴리싱과 최적화 이전의 페로브스카이트 단일셀을 이용한 2-terminal 탠덤태양전지가 19.2%였는데 반해, 후면 텍스처링과 함께 탠덤태양전지의 광전변환효율은 20.5%로 향상 되었다. 최근, 스탠포드 대학의 McGehee 그룹은 1cm<sup>2</sup> 면적의 2-

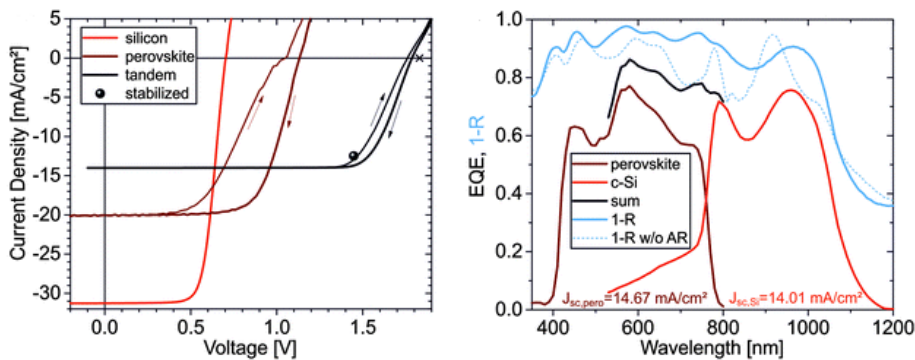


그림 2. 2-terminal 탠덤태양전지 및 단일셀의 j-v 곡선과 외부양자효율<sup>[5]</sup> (Energy Environ. Sci, 2016, 9 (1), 81-88.)

terminal 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지에서 23.6%의 기록을 세웠다.<sup>[9]</sup> 이 탠덤태양전지는 ASU의 Holman 그룹의 결정성 실리콘 하부셀, NiO 정공 전극, ITO/LiF 투명 상부 전극, 그리고  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  조성의 페로브스카이트 층으로 구성되어 있으며 굉장히 안정적이라고 발표하였다.

Baillie 외 연구진은 낮은 품질의 다결정 실리콘을 하부셀로 사용하여 4-terminal 탠덤태양전지를 발표하였다.<sup>[10]</sup> 고가의 단결정 실리콘 대신 저품질의 다결정 실리콘을 사용함으로써 비용을 절감하고, 페로브스카이트셀과의 결합으로 낮은 효율을 보완하고자 하였다. 이러한 노력으로 11.4%의 다결정 실리콘 단일셀의 광전변환효율을 17%까지 향상시킬 수 있었다. 이 때 사용된 페로브스카이트 단일셀은 다공성  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{AgNW}$ 로 구성되었고, 나노와이어망은 투광성 상부 전극으로 면저항  $12.4 \Omega/\text{cm}^2$ , 투광도는 530–730nm 영역에서 90%, 1000nm까지 87%이다. 또한, 스프레이 증착법을 이용한 전극증착으로 페로브스카이트와 Spiro-OMeTAD 층의 손상을 막을 수 있었다. 이 후, Chen 외 연구진은 페로브스카이트 상부셀을 필터로 사용하여 실리콘 하부셀을 분석

함으로써 4-terminal 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지에서 광전변환효율이 23%까지 획득 가능한 것을 입증하였다(그림 3(a)–(c)).<sup>[11]</sup> 이 연구에서 페로브스카이트 단일셀은  $23 \Omega/\text{cm}^2$  면저항을 가지는 1nm Cu/7nm Au의 얇은 투명 전극을 사용했으며 NIR 영역의 투과율을 개선하기 위해 40nm의 BCP 층을 추가하였다. 즉, ITO/PTAA/ $\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Cu}/\text{Au}$  구조로  $0.075\text{cm}^2$  면적을 가지는 페로브스카이트 단일셀로 16.5%를 달성하였다. 실리콘 단일셀의 경우 전면부 이중층 반사막 코팅, 후면부  $\text{MgF}_2$  반사막, 및 높은 캐리어 이동도를 가지는 IZO를 이용하여 페로브스카이트 단일셀을 필터로 사용할 경우 6.5%의 광전변환효율을 얻었으며, 페로브스카이트 단일셀과 합하여 총 23%의 효율이 가능함을 입증하였다. Werner 외 연구진은  $\text{SnO}_2$  저온공정을 이용한 반투과성 페로브스카이트 단일셀을 활용하여,  $1.015\text{cm}^2$ 와  $0.25\text{cm}^2$  면적의 4-terminal 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지에서 각각 23%와 25.2%의 광전변환효율을 달성하였다(그림 4).<sup>[8]</sup> 동일한 페로브스카이트 상부셀을 이용하여 2-terminal 탠덤태양전지와 4-terminal 탠덤태양전지 모두를 제작하였기에 탠덤태양전지 구조 간의 직접적인 비

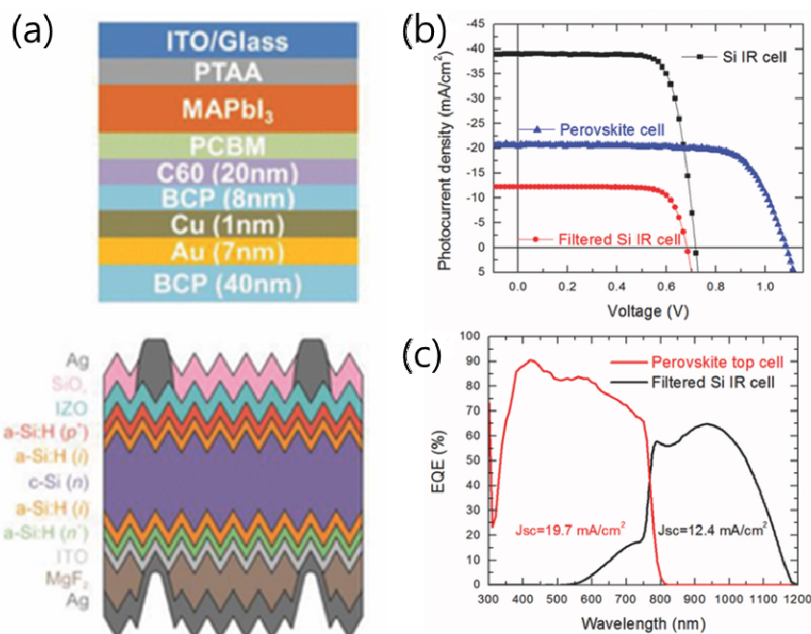


그림 3. 4-terminal 탠덤태양전지의 구조,  $j-v$  곡선 및 외부양자효율<sup>[11]</sup> (Adv. Energy Mater. 2016, 6 (19), 1601128.)

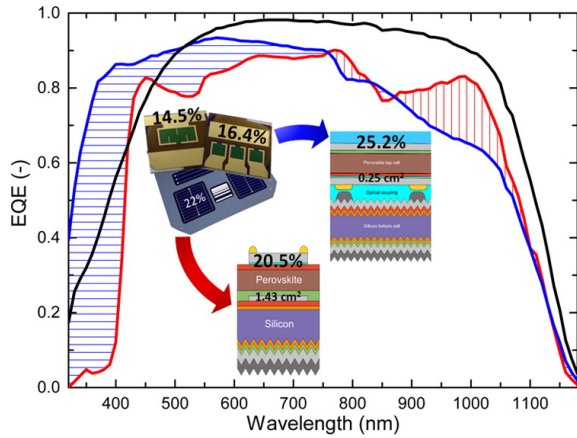


그림 4. 4-terminal 탠덤태양전지의 구조,  $j-v$  곡선 및 외부양자효율<sup>8)</sup> (ACS Energy Lett, 2016, 1 (2), 474-480.)

교가 가능했다. 연구진들은 탠덤태양전지는 하부셀의 전류에 제한을 받기 때문에 상부셀의 큰 밴드갭에너지가 성능 최적화에 유리하다고 판단했다. 반면, 광학분리장치를 이용해 또 다른 접근법이 제시되었는데 Uze 외 연구진은 빛을 다이크로미러를 이용하여 2개의 단일셀 각각이 이용하는 영역에 맞게 들어가게 하였다.<sup>[12]</sup> 그들은 단결정 실리콘 헤테로 접합 태양전지와 MAPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 태양전지를 결합하고, 550nm 이하의 장파장은 페로브스카이트 태양전지로, 550nm 이상의 장파장은 실리콘 태양전지로 입사 시켰다. 이 구조에서 4-terminal 실리콘/페로브스카이트 태양전지가 기록한 광전변환효율 중 가장 높은 28%의 효율을 기록하였다.

최적의 효율을 위한 페로브스카이트 단일셀의 밴드갭에너지는 약 1.8eV여야 하나,<sup>[10]</sup> 위에서 논의된 탠덤태양전지의 페로브스카이트 단일셀들은 혼합형 할로겐을 이용한 페로브스카이트가 빛에 의해 열화되는 것을 피하기 위해<sup>[13]</sup> 약 1.55eV의 밴드갭에너지를 가지는 MAPbI<sub>3</sub> 기반의 페로브스카이트를 이용하였다. 따라서 탠덤태양전지에 보다 최적의 밴드갭에너지를 얻기 위한 연구가 추가적으로 수행되었다. Beal 외 연구진은 1.9eV 밴드갭에너지를 가지는 CsPbBr<sub>2</sub> 조성의 페로브스카이트를 구현하고 상 분리에 대한 광 및 열 안정성을 향상시켰으나,<sup>[14]</sup> 이는 단지 6.5%의 광전변환효율에서만 유효하여 큰 밴드갭에너지와

고효율, 높은 안정성 모두를 만족시키기 위해 더 많은 노력이 필요함을 알 수 있었다. McMeekin 외 연구진은 밴드갭에너지가 약 1.74eV인 FA<sub>0.83</sub>CS<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.6</sub>Br<sub>0.4</sub>)<sub>3</sub>을 사용하여 가장 이상적인 밴드갭에너지에 근접한 페로브스카이트 상부셀을 구현하였으며 개방전압 1.2 V로 약 17%의 광전변환효율을 기록하였다.<sup>[15]</sup> 또한 탠덤태양전지를 구성하는 각각 단일셀의 효율을 고려해 볼 때, 위와 같은 17% 효율의 페로브스카이트 태양전지가 19% 효율을 가지는 실리콘 태양전지와 결합하면 이상적인 4-terminal 탠덤태양전지에서 25% 이상의 효율을 기대할 수 있다고 주장하였다. 실제로 최근 비슷한 조성의 FA<sub>0.83</sub>CS<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub> 페로브스카이트 태양전지가 McGehee 그룹에서 발표되었다. 이처럼 이상적인 밴드갭에너지를 가지는 안정한 페로브스카이트 조성을 구현하는 것은 탠덤태양전지 실현을 위해 매우 중요하다.

### CIGS/페로브스카이트 탠덤 태양전지

Chalcopyrite(CIGS) 화합물은 유망한 광전 소재로 현재 CIGS 태양 전지의 최고 광전변환효율은 22.6%에 달하며, 보편화된 실리콘 웨이퍼 기반의 광전소자와 경쟁할 수 있는 상용화된 고효율 광전소자 기술 중 하나이다.<sup>[16]</sup> CIGS 화합물은 직접 밴드갭에너지를 가지는 안정한 4종의 무기 화합물로 이를 구성하는 Ga과 Ga+In의 비율을 0.25에서 0.35까지 미세조정함으로써 1.1eV에서 1.24eV의 밴드갭 에너지를 구현할 수 있다. 뛰어난 흡수계수로 인해 약 2μm의 CIGS 박막만으로도 대부분의 입사광을 흡수할 수 있으며, 플렉서블한 기판에도 큰 효율 손실없이 적층 가능하다는 장점을 가지고 있다.<sup>[17]</sup> 이로 인해 이론적으로는 roll-to-roll 제조업과 같은 기법을 사용하여 생산 원가를 낮출 수 있으므로, 대규모 애플리케이션을 상업화할 가능성을 가지고 있다고 보여진다.

지난 몇 년간, 많은 CIGS 흡수 물질의 개발을 통해 CIGS 태양전지의 효율을 향상시키고자 노력하였으나 소자 수준의 효율 향상은 상당히 어려웠고,<sup>[16]</sup> 여러 가능한 한계들을 극복하는 방법으로 CIGS 태양전지를 적절한 광

흡수 물질과 결합하여 탠덤 구조의 태양전지를 구현하는 것이 유망하다고 보여지고 있다. 계산에 의하면 탠덤 태양 전지에서 하부셀의 최적화된 밴드갭에너지는 0.9에서 1.2eV 사이이며<sup>[3,18]</sup> Ga/(Ga+In)과 S/(S+Se)의 조절로 밴드갭에너지 조절이 가능한 CIGS는 이상적인 후보라 할 수 있다. 특히 페로브스카이트와 CIGS의 결합으로 더 넓은 범위의 빛을 흡수할 수 있으며 지난 수년간 이 조합의 이 점은 충분히 증명되어왔다. 그러나 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지와 비교했을 때, CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지는 각 단일 태양전지에 비해 우월하다는 것을 증명하지 못하고 있다.

CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지 또한 실리콘/페로브스카이트 탠덤태양전지와 마찬가지로 낮은 밴드갭에너지의 CIGS 위에 높은 밴드갭에너지의 페로브스카이트를 결합하여 만들어지며, 2-terminal 또는 4-terminal의 기계적 적층으로 이루어진다. 따라서 입사광은 1차적으로 페로브스카이트 상부셀을 먼저 통과한 후 CIGS 하부셀에 다 다르므로 고효율의 탠덤 태양전지 제작을 위해서는 페로브스카이트 상부셀의 역할이 중요하다. 다시 말해 고효율의 근적외선 투과성 페로브스카이트 태양전지가 필요하다. 단순히 금속 전극의 두께를 줄이는 것은 저항을 높일 수 있으나 쉽게 시도 가능한 단순한 방법이다. 그래서 2015년

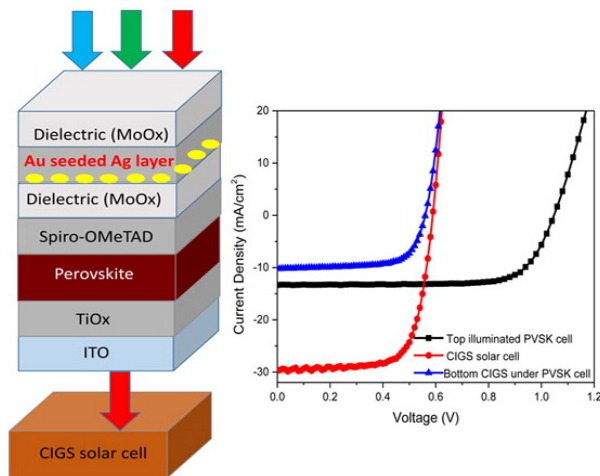


그림 5. 페로브스카이트 태양전지를 필터로 이용한 CIGS 태양전지와 각 단일셀의  $j-v$  곡선<sup>[20]</sup> (ACS Nano 2015, 9 (7), 7714–7721.)

에 IBM 연구팀은 최초로 10.9%의 CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지를 발표하였으나 15nm의 Ca과 5nm의 bathocuproine(BCP)로 이루어진 Ca기반의 상부전극으로 인해 상당한 광손실이 야기되어 광전변환효율이 낮았으며, 적층 기술의 발달이 이루어지면 25%의 효율도 충분히 가능할 것이라고 주장하였다.<sup>[19]</sup> 그 후, Yang 연구팀은 유전체/금속/유전체(MoO<sub>x</sub>/Ag/MoO<sub>x</sub>) 구조의 투과성 전극을 페로브스카이트 태양전지에 적용하였고(그림 5),<sup>[20]</sup> 이를 이용한 4-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤태양 전지에서 15.5%의 향상된 광전변환효율을 보여주었다.

뿐만 아니라, 스퍼터를 이용해 증착된 고품질의 투과성 전도성 산화물(ITO, AZO 등)을 반투명의 페로브스카이트 태양전지에 적용하였는데,<sup>[21–24]</sup> 스퍼터 사용을 위해서는 버퍼층의 첨가가 필수적이고 광 및 전기적 손실을 최소화 하기 위해 이 버퍼층의 최적화가 선행되어야 한다. 2016년에 4-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤 태양전지의 최고 효율 22.1%가 기록되었고<sup>[23]</sup> 같은 해에 McGehee 연구팀은 실버나노와이어망을 상부 전극으로 사용하는 것을 대체하는 상온 비용대 공정을 제안하였다.<sup>[10]</sup> 이를 이용한 4-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지의 효율은 18.6%로 보고되었다. 그러나 복잡한 공정은 전지의 재생 산성에 영향을 미치며 효율의 균일도를 떨어뜨릴 수 있다.

최근까지 2-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤태양 전지의 개발은 지연되어 왔다. 외부회로를 통해 연결된 4-terminal과 비교하면 2-terminal 구조는 광손실을 발생 시킬 수 있는 물질층의 사용이 최소화 되어 더 나은 광전 변환효율을 가질 수 있다. 그러나 적절한 재결합층의 부족과 모든 물질에 호환 가능한 제조공정의 개발로 어려움을 겪고 있다. IBM 연구팀에 의해 2-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지가 유일하게 성공적으로 이루어졌으며, i-ZnO층이 60°C 이상의 공정과정에서 페로브스카이트 물질의 화학적 불안정성을 야기하므로 CIGS 태양전지에서 제거되었다.<sup>[19]</sup> 비록 ZnO가 제거된 CIGS 구조가 탠덤태양전지의 손상을 막을 수는 있으나, CIGS 태양전지의 효율이 낮아진다는 단점이 있다. 결과적으로 탠덤태양

전지에서 페로브스카이트 상부셀의 효율을 유지하는 것도 중요하나 CIGS 하부셀의 장점을 유지하는 것 또한 중요하다. 특히 2-terminal 탠덤태양전지에서 전체 셀의 효율은 전류매칭에 의해 감소된 CIGS 하부셀의 효율에 제한을 받으므로, 페로브스카이트의 저온 공정과 화학적으로 안정한 재결합층의 설계가 필수적이다. 고품질의 투명한 상부 전극, 적합한 재결합층, 그리고 호환 가능한 제작 과정의 개발을 통해 밴드갭에너지 조절, 재료 안정성 및 고효율화가 2-terminal CIGS/페로브스카이트 탠덤태양전지에 그대로 반영될 수 있을 것이다.

### 페로브스카이트/페로브스카이트 탠덤태양전지

고효율의 페로브스카이트 태양전지들은 주로 MAPbI<sub>3</sub>를 기반으로 만들어 졌으며, 이 조성에서 formamidium, cesium, bromide 등을 이용한 치환을 통해 다양한 조성이 개발되고 있다. 위에서 논의한 대로 1.5eV에서 1.7eV사이의 밴드갭에너지와 뛰어난 광전특성을 가지는 페로브스카이트가 보다 낮은 밴드갭에너지 물질과 결합하여 탠덤태양전지를 구성할 수 있다. 최근, 페로브스카이트 태양전지의 밴드갭에너지 범위가 조성 컨트롤과 증착 기술의 발

달로 굉장히 넓어지고 있다.<sup>[15,25-28]</sup> 이러한 발전은 페로브스카이트만으로 이루어진 탠덤태양전지의 개발을 가능하게 하였고, 보다 낮은 밴드갭에너지에 대한 연구를 촉진시키고 있다. 간편한 용액 공정과 물질의 낮은 가격으로 페로브스카이트/페로브스카이트 탠덤태양전지는 대량 상용화 가능성을 가지고 있는 것으로 보여진다.

2015년 후반 연구팀들은 1.8 V의 개방 전압을 가진 탠덤태양전지를 제작하였으나<sup>[29,30]</sup> 두 페로브스카이트 단일셀이 유사한 흡수물질을 사용함으로써 전류밀도가 감소하고 광전변환효율 또한 낮았다. 낮은 밴드갭에너지를 가지는 고효율의 페로브스카이트 하부셀을 구현하는 것이 주요 과제였으나, Pb 기반 페로브스카이트 물질은 1.48eV 이하의 밴드갭에너지를 구현할 수 없었다. 이론적으로 MAPbX<sub>3</sub>구조의 페로브스카이트 물질은 1.57eV에서 2.29 eV의 밴드갭에너지를 가지고, FAPbX<sub>3</sub> 물질은 1.48eV에서 2.23eV의 밴드갭에너지를 가진다. 현재까지는 Pb 대신 Sn을 사용함으로써 낮은 밴드갭에너지를 구현할 수 있었는데, 두 물질은 같은 족에 속하며 비슷한 이온 반경을 가짐으로써 격자왜곡없이 쉽게 치환될 수 있다.

Sn 기반의 페로브스카이트 태양전지에 관한 몇가지 연구들을 살펴보면, 2014년에 Snaith 연구팀은 처음으로

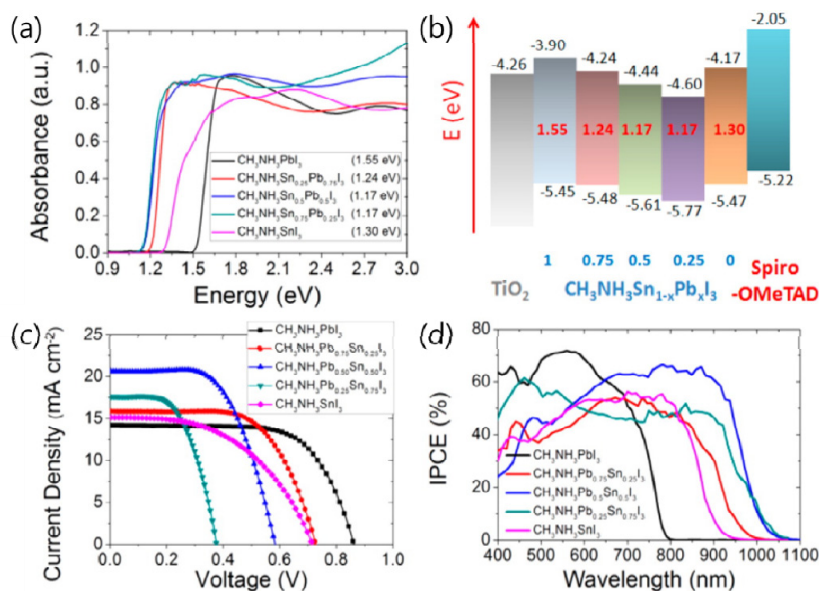


그림 6. 페로브스카이트 조성에 따른 밴드갭에너지와 흡광도의 관계,  $j-v$  곡선, 및 외부양자효율<sup>[32]</sup> (J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (22), 8094-8099.)

lead-free 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다.<sup>[31]</sup> 그 논문에서  $\text{MASnI}_3$ 는 1.23eV의 밴드갭에너지를 가지며 다공성  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 태양전지에서 6%이상의 광전변환효율을 보여주었다. 그 후 Kanatzidis 외 연구진은 Sn과 Pb를 혼합하여 페로브스카이트에서의 변칙적인 밴드갭에너지 변화에 대해 보고했다(그림 6).<sup>[32]</sup> 이 연구에서 페로브스카이트 밴드갭에너지는  $\text{MA}(\text{Pb},\text{Sn})\text{I}_3$ 에서 Pb와 Sn의 조성을 조절하여 1.17eV로 낮출 수 있으며 7% 이상의 광전변환효율을 입증할 수 있다고 주장하였다. 이 후, Jen 연구팀은 Pb/Sn를 혼합한 페로브스카이트( $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ ) 기반의 planar 구조 헤테로 접합을 통해 1.38eV의 밴드갭 에너지와 10.1%의 광전변환효율을 얻을 수 있었다.<sup>[33]</sup> 특히, 페로브스카이트 박막이 잘 성장하여 하부층을 균일하게 커버하는 것이 고효율에 큰 영향을 미쳤다.

2016년에, Jen 연구팀은 더 높은 광전변환효율과 안정적인 Pb/Sn 기반 페로브스카이트 태양전지를 제작하였고, 4-terminal 페로브스카이트/페로브스카이트 탠덤태양전지를 실현하였다.<sup>[34]</sup> Formamidium 양이온 치환을 포함하여, 안정한 양이온 혼합형 Sn 기반 페로브스카이트 ( $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_3$ )는 1.33eV의 밴드갭에너지를 가지며 14.19%의 광전변환효율을 보여주었다. 이 페로브스카이트 단일셀은  $\text{MAPbI}_3$  페로브스카이트 단일셀과 4-terminal 탠덤태양전지에서 19.08%의 광전변환효율을 기록하였다. 최근에는 Snaith 연구팀이 2-terminal 탠덤태양전지를 완성하였는데,<sup>[35]</sup> 1.2eV의 밴드갭에너지를 가지는  $\text{FA}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ 를 합성하여 단일셀 효율 14.8%를 기록하였으며 1.8eV 밴드갭에너지를 가지는  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}_{(1.05}\text{Br}_{0.5)}$

과 결합하여 2-terminal 탠덤태양전지에서 17%, 4-terminal 탠덤태양전지에서 20.3%를 각각 달성하였다(그림 7).

낮은 밴드갭에너지를 가지는 Sn 기반 페로브스카이트 태양전지의 효율은 점점 발전하고 있으나 Pb 기반 페로브스카이트 태양전지와 비교하여 여전히 큰 차이가 있다. 이는 안정적인 Sn 산화상태에서 기인한 것으로 Sn이 페로브스카이트 물질 내에  $\text{Sn}^{2+}$ 로 존재할 때 좀 더 안정한  $\text{Sn}^{4+}$  형태로 산화되기 때문이다. 이러한 성향은 페로브스카이트 결정의 열역학적 불안정성을 초래하고 구조의 붕괴로 이어진다. 결과적으로, Sn에 의해 야기된 안정성 문제를 극복하는 것이 중요하데, Cs과 formamidium를 함께 치환함으로써 광 및 수분에 의해 야기되는 열화를 완화시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.<sup>[36,37]</sup> 또 다른 연구에서는 hydrazine을 이용하여 환원된 분위기를 조성하여  $\text{Sn}^{4+}$  종의 형성을 억제할 수 있다는 것을 밝혀냈다.<sup>[38]</sup> 유사한 방법으로 산화방지제인 아스코르브산을 안정성과 효율을 향상시키기 위해 Sn 기반 페로브스카이트 태양전지에 사용하면 산화방지제는 Sn을 포함하는 전구체 용액의 산화를 지연시켜 태양전지의 안정성과 효율 향상에 기여하게 된다.<sup>[39]</sup>

안정성 문제 외에도, 전하 재결합층 또한 탠덤태양전지의 효율 향상을 방해하고 있는 요소 중 하나인데, 적절한 디자인을 통한 에너지 밴드 정렬과 호환 가능한 공정을 통해 해결될 수 있다. 특히 전하 재결합 층으로 많이 사용되는 ITO와 같은 높은 광투과성 전도성 산화물은 페로브스카이트의 민감성 때문에 증착 과정과 하부층에 대한 적합성을 잘 판단하여 사용해야 한다.<sup>[35]</sup> 대안으로는 도핑된 유기 반도체를 사용하는 것이 보고된 바 있으며<sup>[40]</sup> 간단한

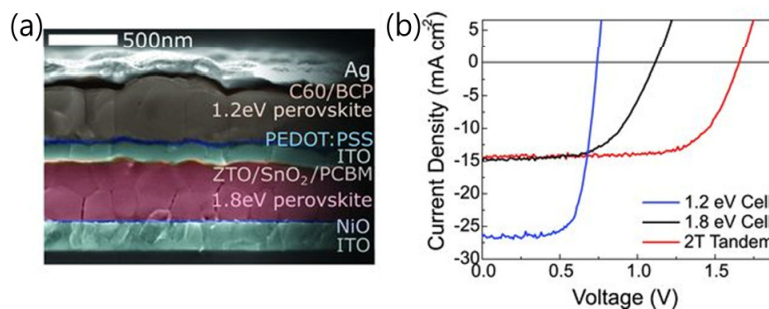


그림 7. 2-terminal 페로브스카이트 탠덤태양전지의 SEM 이미지 및  $j-v$ 곡선<sup>[35]</sup> (Science 2016, 354 (6314), 861-865.)



저온 진공 공정을 통해 증착이 가능하여 하부층과의 화학적, 물리적 상호작용을 막을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 도핑된 유기 반도체를 재결합층으로 사용하여  $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.3}\text{Br}_{0.7})_3$ 과  $\text{MAPbI}_3$ 로 구성된 2-terminal 페로브스카이트 탠덤태양전지에서 평균 15%의 광전변환효율이 입증되었다.

전통적인 무기 태양 전지의 높은 생산비를 고려하면 페로브스카이트만으로 구성된 탠덤 태양전지는 저비용 고효율 태양광 전지의 발전을 위한 유망한 접근법이 될 수 있다. 단, 위에서 언급한 바와 같이, 낮은 밴드갭에너지를 가지는 페로브스카이트 하부셀의 안정화, 적절한 소자 구조 및 공정이 고효율 탠덤태양전지를 위해 선행되어야 할 것이다.

## 결론

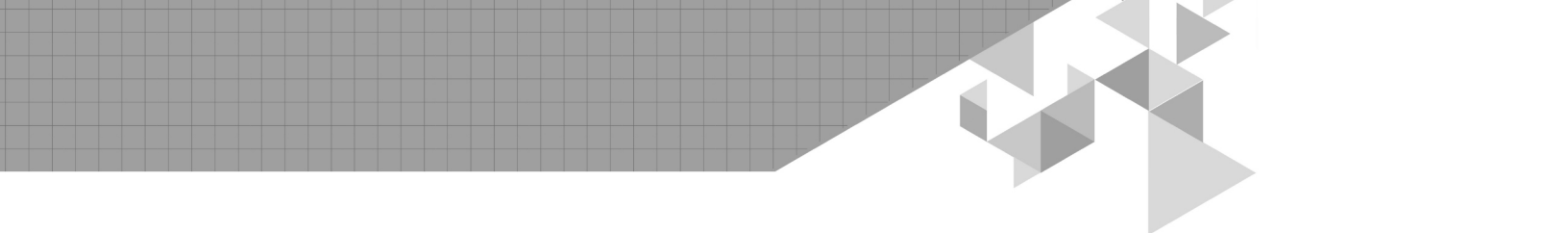
최근 몇년간 페로브스카이트 태양전지의 괄목할 만한 진보에도 불구하고, 비교적 발전이 덜한 태양전지와와의 접합을 통한 탠덤태양전지가 큰 관심을 받고 있다. 이는 고효율 페로브스카이트 태양전지 단일셀이 이미 잘 정비되어 있는 태양전지 산업의 결합하여 새로운 태양전지 시장을 열 수 있다는 가능성 때문일 것이다. 낮은 제조 원가로 고효율의 에너지 자원 공급을 가능하게 하고, 최첨단 기술을 통합하여 단기간에 시장 경쟁력을 확보하기를 기대해 본다.

## 참고문헌

[1] Shockley, W., Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* 1961, 32(3), 510–519.  
 [2] National Renewable Energy Laboratory(NREL) efficiency chart.  
 [3] De Vos, A. Detailed balance limit of the efficiency

of tandem solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1980, 13(5), 839.  
 [4] Lee, J.-W., Hsieh, Y.-T., Marco, N. D., Bae, S.-H., Han, Q., Yang, Y. Halide perovskite for tandem solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 1999–2011.  
 [5] Albrecht, S., Saliba, M., Baena, J. P. C., Lang, F., Kegelmann, L., Mews, M., Steier, L., Abate, A., Rappich, J., Korte, L. et al. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9(1), 81–88.  
 [6] Mailoa, J. P., Bailie, C. D., Johlin, E. C., Hoke, E. T., Akey, A. J., Nguyen, W. H., McGehee, M. D., Buonassisi, T. A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106(12), 121105.  
 [7] Werner, J. r. m., Weng, C.-H., Walter, A., Fesquet, L., Seif, J. P., De Wolf, S., Niesen, B., Ballif, C. Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with cell area >1cm<sup>2</sup>. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7(1), 161–166.  
 [8] Werner, J., Barraud, L., Walter, A., Brauning, M., Sahli, F., Sacchetto, D., Tétreault, N., Paviet-Salomon, B., Moon, S.-J., Allebé, C. et al. Efficient near-infrared-transparent perovskite solar cells enabling direct comparison of 4-terminal and monolithic perovskite/silicon tandem cells. *ACS Energy Lett.* 2016, 1(2), 474–480.  
 [9] Bailie, C. D. Metal-Halide Perovskites: The Next Evolution in Photovoltaics. *IEEE Silicon Valley Photovoltaic Society(SVPVS) Lecture*, Palo Alto, CA, September 21, 2016.  
 [10] Bailie, C. D., Christoforo, M. G., Mailoa, J. P., Bowring, A. R., Unger, E. L., Nguyen, W. H., Burschka, J., Pellet, N., Lee, J. Z., Gratzel, M. et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8(3), 956–963.  
 [11] Chen, B., Bai, Y., Yu, Z., Li, T., Zheng, X., Dong, Q., Shen, L., Boccard, M., Gruverman, A., Holman, Z. Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells for

- 23.0%–Efficiency Perovskite/Silicon Four–Terminal Tandem Cells. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6(19), 1601128.
- [12] Uzu, H., Ichikawa, M., Hino, M., Nakano, K., Meguro, T., Hernández, J. L., Kim, H.–S., Park, N.–G., Yamamoto, K. High efficiency solar cells combining a perovskite and a silicon heterojunction solar cells via an optical splitting system. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106(1), 013506.
- [13] Hoke, E. T., Slotcavage, D. J., Dohner, E. R., Bowring, A. R., Karunadasa, H. I., McGehee, M. D. Reversible photo–induced trap formation in mixed–halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* 2015, 6(1), 613–617.
- [14] Beal, R. E., Slotcavage, D. J., Leijtens, T., Bowring, A. R., Belisle, R. A., Nguyen, W. H., Burkhard, G. F., Hoke, E. T., McGehee, M. D. Cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7(5), 746–751.
- [15] McMeekin, D. P., Sadoughi, G., Rehman, W., Eperon, G. E., Saliba, M., Hörantner, M. T., Haghighirad, A., Sakai, N., Korte, L., Rech, B. et al. A mixed–cation lead mixed–halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science* 2016, 351(6269), 151–155.
- [16] Yum, J.–H., Lee, J.–W., Kim, Y., Humphry–Baker, R., Park, N.–G., Gratzel, M. Panchromatic light harvesting by dye–and quantum dot sensitized solar cells. *Sol. Energy* 2014, 109, 183–188.
- [17] Chirila, A., Buecheler, S., Pianezzi, F., Bloesch, P., Gretener, C., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz, L., Perrenoud, J., Seyrling, S. et al. Highly efficient Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nat. Mater.* 2011, 10(11), 857–861.
- [18] Kurtz, S. R., Faine, P., Olson, J. Modeling of two–junction, series–connected tandem solar cells using top–cell thickness as an adjustable parameter. *J. Appl. Phys.* 1990, 68(4), 1890–1895.
- [19] Todorov, T., Gershon, T., Gunawan, O., Lee, Y. S., Sturdevant, C., Chang, L. Y., Guha, S. Monolithic Perovskite–CIGS Tandem Solar Cells via In Situ Band Gap Engineering. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5(23), 1500799.
- [20] Yang, Y., Chen, Q., Hsieh, Y.–T., Song, T.–B., Marco, N. D., Zhou, H., Yang, Y. Multilayer transparent top electrode for solution processed perovskite/Cu (In, Ga) (Se, S)<sub>2</sub> four terminal tandem solar cells. *ACS Nano* 2015, 9(7), 7714–7721.
- [21] Kranz, L., Abate, A., Feurer, T., Fu, F., Avancini, E., Löckinger, J., Reinhard, P., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Buecheler, S. et al. High–efficiency polycrystalline thin film tandem solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6(14), 2676–2681.
- [22] Fu, F., Feurer, T., Jäger, T., Avancini, E., Bissig, B., Yoon, S., Buecheler, S., Tiwari, A. N. Low–temperature–processed efficient semitransparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8932–8932.
- [23] Fu, F., Feurer, T., Weiss, T. P., Pisoni, S., Avancini, E., Andres, C., Buecheler, S., Tiwari, A. N. High–efficiency inverted semitransparent planar perovskite solar cells in substrate configuration. *Nat. Energy* 2016, 2, 16190.
- [24] Bush, K. A., Bailie, C. D., Chen, Y., Bowring, A. R., Wang, W., Ma, W., Leijtens, T., Moghadam, F., McGehee, M. D. Thermal and Environmental Stability of Semi–Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution–Processed Nano–particle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode. *Adv. Mater.* 2016, 28, 3937.
- [25] Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., Seok, S. I. Solvent engineering for high–performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* 2014, 13(9), 897–903.
- [26] Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M., Snaith, H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7(3), 982–988.
- [27] Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. High–performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 2015, 348(6240), 1234–1237.

- 
- [28] Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. Compositional engineering of perovskite materials for highperformance solar cells. *Nature* 2015, 517(7535), 476–480.
- [29] Heo, J. H., Im, S. H.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite–perovskite tandem solar cells with exceeding 2.2 V open circuit voltage. *Adv. Mater.* 2015, 28, 5121–5125.
- [30] Jiang, F., Liu, T., Luo, B., Tong, J., Qin, F., Xiong, S., Li, Z., Zhou, Y. A two–terminal perovskite/perovskite tandem solar cell. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4(4), 1208–1213.
- [31] Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.–A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B. et al. Lead–free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7(9), 3061–3068.
- [32] Hao, F., Stoumpos, C. C., Chang, R. P., Kanatzidis, M. G. Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136(22), 8094–8099.
- [33] Zuo, F., Williams, S. T., Liang, P. W., Chueh, C. C., Liao, C. Y., Jen, A. K. Y. Binary–Metal Perovskites Toward High–Performance Planar–Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.* 2014, 26(37), 6454–6460.
- [34] Yang, Z., Rajagopal, A., Chueh, C. C., Jo, S. B., Liu, B., Zhao, T., Jen, A. K. Y. Stable Low–Bandgap Pb–Sn Binary Perovskites for Tandem Solar Cells. *Adv. Mater.* 2016, 28(40), 8990–8997.
- [35] Eperon, G. E., Leijtens, T., Bush, K. A., Prasanna, R., Green, T., Wang, J. T.–W., McMeekin, D. P., Volonakis, G., Milot, R. L., May, R. et al. Perovskite–perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science* 2016, 354(6314), 861–865.
- [36] Lee, J. W., Kim, D. H., Kim, H. S., Seo, S. W., Cho, S. M., Park, N. G. Formamidinium and cesium hybridization for photo–and moisture–stable perovskite solar cell. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5(20), 1501310.
- [37] Yi, C., Luo, J., Meloni, S., Boziki, A., Ashari–Astani, N., Gratzel, C., Zakeeruddin, S. M., R othlisberger, U., Gratzel, M. Entropic stabilization of mixed A–cation  $\text{ABX}_3$  metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9(2), 656–662.
- [38] Lee, S. J., Shin, S. S., Kim, Y. C., Kim, D., Ahn, T. K., Noh, J. H., Seo, J., Seok, S. I. Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through  $\text{SnF}_2$ –Pyrazine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138(12), 3974–3977.
- [39] Xu, X., Chueh, C.–C., Yang, Z., Rajagopal, A., Xu, J., Jo, S. B., Jen, A. K. Y. Ascorbic acid as an effective antioxidant additive to enhance the efficiency and stability of Pb/Sn–based binary perovskite solar cells. *Nano Energy* 2017, 34, 392–398.
- [40] Forg acs, D., Gil–Escrig, L., P erez–Del–Rey, D., Momblona, C., Werner, J., Niesen, B., Ballif, C., Sessolo, M., Bolink, H. J. Efficient Monolithic Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1602121.