페로브스카이트 나노결정 소재 합성 및 이를 통한 고효율 태양전지 개발 연구

최효성, 이청범
(한양대학교 화학과)

1. 서론

유/무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 (A: MA (Methylammonium), FA (Formamidinium), Cs^+, Rb^+, … / B: Pb^{2+}, Sn^{2+}, … / X: Cl^-,Br^-, I^-)의 화학식을 가지며, 조절 가능한 밴드갭, 높은 흡광계수, 전하 운반체의 긴 확산거리, 낮은 엑시톤 결합에너지 등으로 인한 높은 광전변환효율을 보이는 물질로 주목받아왔다.[1-7] 또한 용액공정이 가능하다는 점에서 저비용 고효율의 태양전지, 광다이오드, 광검출기 등에 사용할 수 있는 물질이다. 그러나 형성된 결정구조의 낮은 안정성과 독성을 띤 납의 사용 등 상용화를 어렵게 만드는 요인들이 아직 남아있다. 페로브스카이트는 bulk 상태와 나노결정 상태로 합성할 때 각각 다른 성질을 나타내는데, 이를 적절한 소자에 적용하여 개선된 효과를 기대할 수 있다. 페로브스카이트 나노결정은 기존에 사용되던 금속 칼코제나이드 양자점에 비해 넓은 가시광선 영역 스펙트럼 범위를 가지며, 좁은 광발광 반치전폭과 높은 양자수율을 얻을 수 있다. 그림 1과 같이 나노결정 용액은 페로브스카이트 구성원소에 따라 그 빛의 흡수 및 방출 파장이 달라진다. 이 원고에서는 페로브스카이트 나노결정 소재 합성 및 이를 이용한 태양전지 응용연구에 대해 소개하고자 한다.

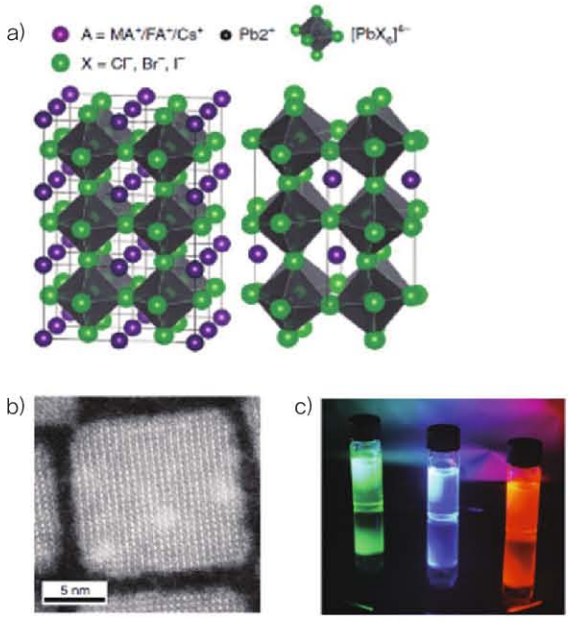

그림 1. a) 페로브스카이트 구조 (cubic, orthorhombic), b) 나노결정 HAADF-STEM, c) 나노결정 콜로이드 용액[29]

2. 페로브스카이트 나노결정 합성법

2.1. Hot Injection Method

Hot injection 방법은 그림 2와 같이 금속 할라이드 염과 유기리간드 (알킬기가 있는 산 또는 아민) 용액에 양이온 전구물질을 고온에서 빠르게 주입하고,

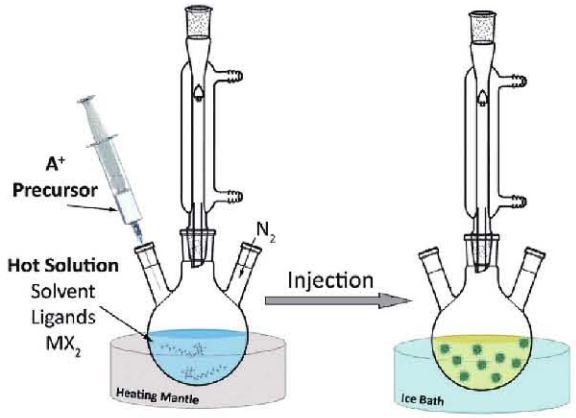

그림 2. Hot Injection Method[8]

얼음물에 냉각시키면 빠른 핵 생성과 성장을 통해 페로브스카이트 나노결정이 형성된다.[8] 전구물질의 양, 온도와 반응 시간 등을 조절하면 나노결정의 크기와 모양을 다르게 할 수 있다. 단량체 농도가 높으면 작은 입자는 빠르게 성장하는 반면 큰 입자는 천천히 성장하여 입자의 크기가 균일해지나, 단량체 농도가 높지 않으면 큰 입자의 Ostwald ripening 현상에 의해 양자점의 크기 분포가 균일하지 않게 된다. 페로브스카이트 나노결정 표면에서 oleate나 bromide는 표면의 A 또는 B 양이온과 결합하고, 암모늄 양이온은 표면의 bromide와 결합한다.[9, 10]

2.2. Ligand Assisted Reprecipitation (LARP) Method

Hot injection 방법은 정교한 모폴로지 조절이 가능한 반면, 높은 합성비용이 상업화의 걸림돌이 된다. LARP 방법은 상온에서 쉽게 페로브스카이트 나노결정을 합성할 수 있는 방법이다. 그림 3과 같이 반응물 및 리간드를 포함한 전구물질을 DMF (N-dimethylformamide)와 같은 극성 용매에 녹이고, 이를 톨루엔이나 헥세인과 같은 비극성 용매에 떨어뜨리면, 페로브스카이트 나노결정이 형성된다. 이때 리간드나 용매의 종류를 다르게 하면, 나노결정의 크기와 모양이 달라진다. octadecylammonium bromide와 octyl ammonium bromide를 oleic acid와 octylamine로 바꿨을 때, 나노결정의 응집을 억제하고 콜로이드 용액을 안정하게 만들 수 있

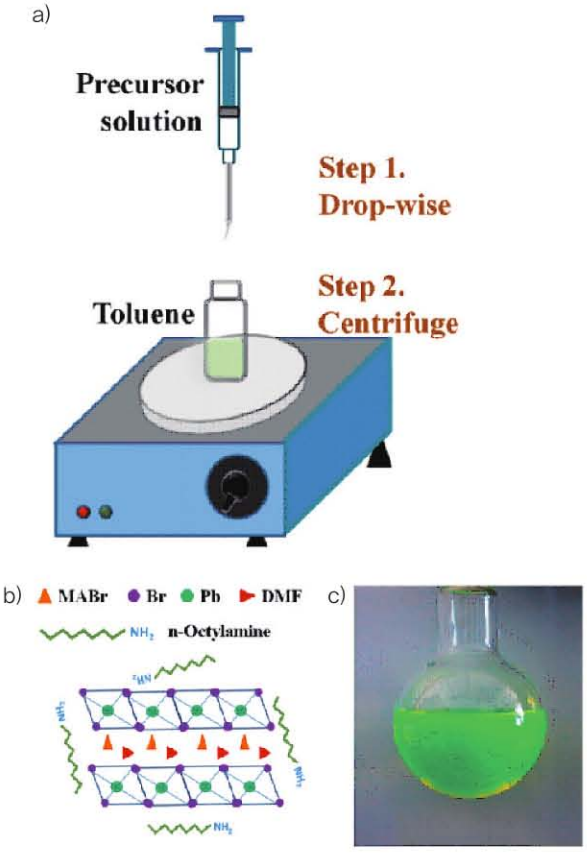

그림 3. a) LARP method, b) 전구물질, c) 나노결정 콜로이드 용액[11]

었다.[11] 또한 oleic acid와 oleylamine을 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)와 같은 여러자리 리간드로 바꿨을 때, 페로브스카이트 나노결정의 표면결함을 보다 효과적으로 패시베이션 할 수 있었다.[12]

2.3. 기타 합성법

잘 알려진 Hot injection 및 LARP 방법 이외에도, 페로브스카이트 나노결정을 합성하기 위해 아래와 같이 여러 방법들이 시도되었다. 에멀전 방법 (emulsion Method)으로 전구물질이 들어있는 DMF와 hexane을 섞어 에멀전을 만들고, tert-butanol을 유화제로 사용해 페로브스카이트 결정화를 유도했다.[13] 초음파 및 마이크로파 방법(ultrasonic and microwave-based method)은 극성용매가 필요 없는 합성법이라, 대용량 생산의 가능성이 있다.[14] 용매열 방법 (solvothermal method)은 Hot

injection이나 LARP 방법에 비해 느린 반응으로 진행되어, 핵 생성과 결정 성장 반응을 조절할 수 있다.[15] 미소유체 방법 (microfluidic method)은 전구물질 용액의 체적 유량 속도를 조절하여, 대량으로 나노결정 합성할 수 있는 방법이다.[16] 템플레이트 방법 (template-assited method)은 리간드 대신 porous template를 사용하여, 비싸고 유독한 유기용매의 사용을 피할 수 있다.[17] 전기 방사 방법 (electrospray method)을 통해 전구물질 용액에 강한 전기장을 걸어 $MAPbX_3$의 나노결정을 합성한 연구[18], 볼 밀링 방법 (ball milling method)을 통해 $CsPbBr_3$와 $FAPbBr_3$ 나노결정을 합성한 연구[19], 화학 증착법 (chemical vapor deposition)을 통해 $CsPbBr_XI_{3-X}$의 나노와이어를 제작한 연구도 보고되었다.[20]

3. 페로브스카이트 나노결정의 안정성 개선 방법

3.1. 페로브스카이트 구성원소

페로브스카이트의 구조적 안정성을 평가하기 위해, Goldschmidt tolerance factor (t)를 활용할 수 있다.[21] 이에 따르면, 3D 페로브스카이트를 형성하기 위해서는 $0.813 \leq t \leq 1.107$의 조건이 필요하며, 이상적인 cubic 구조를 형성하기 위해서는 $0.9 \leq t \leq 1.0$의 조건이 필요하다. $0.71 \leq t \leq 0.9$의 경우, BX_6 octahedron의 뒤틀림으로 orthorhombic이나 rhombohedral 구조를 갖게 되며, 그 이외의 경우 큰 밴드갭과 낮은 전도성을 갖게 되어 페로브스카이트의 성질을 잃게 된다 (그림 4). 따라서 페로브스카이트 구성원소 이온의 반지름은 구조적 안정성에 큰 영향을 미치게 된다. $CsPbBr_3$ 나노결정은 $CsPbI_3$ 나노결정에 비해 좋은 안정성을 갖기 때문에 더 많이 연구되었지만, 엑시톤 결합에너지나 밴드갭 측면에서 $CsPbI_3$ (20 meV, 1.44 eV)보다 $CsPbBr_3$(40 meV, 2.0 eV)이 광전소자로써 사용하기에 더 부적합했다. FA 양이온 기반 나노결정은 FA가 Cs 양이온에 비해 크기가 더 크기 때문에, tolerance factor가 더 1에 가까워지게 된다.[22] 또한 FA양이온 (R = 2.53 Å)은 MA 양이온(R = 2.17 Å)보다 BX6 구조와 더 수소결합을 잘 할 수 있고,[23] 수소 결함이 적게 생기기 때문에 구조적으로 더 안정하다.[24] 최근에는 여러 원소가 섞인 페로브스카이트를 사용해서 tolerance factor를 1에 가깝게 하여 구조를 더 안정하게 하려는 연구들이 있었다.[25-27]

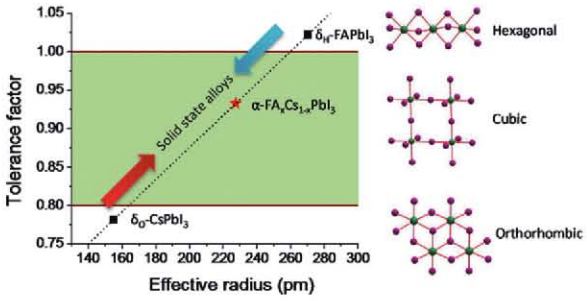

그림 4. Tolerance factor와 페로브스카이트 구조의 관계[55]

3.2. 표면 리간드

Bulk 상태와는 다르게 페로브스카이트 나노결정을 합성하기 위해서는 일반적으로 나노결정 사이의 응집을 막기위한 리간드가 필요하다. 나노결정에 붙는 리간드는 그림 5와 같이 중성상태에서 금속과의 결합에 기여하는 전자의 수를 토대로 L-type(2), X-type(1), Z-type(0)으로 분류된다.[10, 28] 페로브스카이트 나노결정 표면은 oleylammonium bromide 또는 oleylammonium carboxylate로 처리되며 암모늄 그룹은 표면의 A 양이온 자리를 대체하고, carboxylate와 bromide는 표면의 음이온으로써 작용한다. 이러한 리간드들은 표면에서 쉽게 탈착된다.[10] 할라이드 이온교환이나 리간드 교환이 원활하게 일어날 수 있는 이유는 이렇게 리간드가 표면에 강하게 결합되지 않고 결합과 탈착을 쉽게 할 수 있는 성질 때문이다. 리간드와 페로브스카이트 표면사이에 결합은 약한 수소결합이나 정전기적 상호작용에 의해 일어난다. 한편 긴 유기리간드는 나노결정 사이에

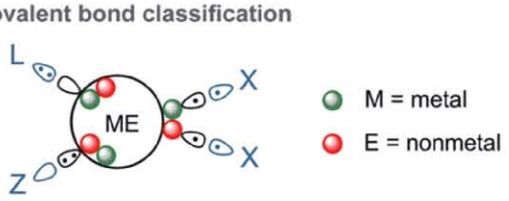

그림 5. 나노결정에 붙는 L-, X-, Z-type 리간드의 비교[10]

일어나는 전하이동에 방해가 될 수 있다. 따라서 나노결정의 안정성 및 전하이동 효율을 향상시키기 위해서는 합성 때 사용된 리간드보다 효과적으로 표면을 패시베이션 할 수 있고, 나노결정 사이에 거리를 멀지 않게 하며, 높은 전도성을 가지는 리간드로의 교체가 필요하다. 나노결정의 분산성을 유지하되 전도성이 높고 길이가 짧으면서 안정성을 높여야 하므로, 이러한 조건을 동시에 만족하는 리간드를 찾는 연구가 진행되고 있다.

3.3. In situ & Post-treatment

페로브스카이트 나노결정은 리간드 교환 이외에 첨가물질로 인한 이온교환 및 다른 물질을 이용한 표면 피막 형성에도 그 안정성과 성능이 영향을 받는다. 페로브스카이트는 soft ionic 특성을 가지고 있어 다른 반도체 물질들에 비해 양이온과 음이온 교환이 쉽게 일어난다.[29] 또한 리간드 이외에 추가적인 물질로써 나노결정을 capping 하여 코어-쉘 구조를 형성할 수 있다. 그림 6과 같이 Type Ⅰ 코어-쉘 구조에서는 쉘 물질이 코어 물질보다 더 넓은 밴드갭을 가지기 때문에 전하들이 코어 물질 안에 편재화 되어있다. 반면 Type Ⅱ 코어-쉘 구조에서는 전하들이 Type Ⅰ 구조에 비해 상대적으로 비편재화 되어있어 전하분리가 일어나는 소자에 더 적합하다.[30]

3.3.1. 양이온 교환

페로브스카이트 ABX_3 구조에서 A 자리에는 Cs^+, FA^+, MA^+ 등이, B 자리에는 Sn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 등이 일부 또는 모두 교환될 수 있다. Cs^+과 FA^+같은 양이

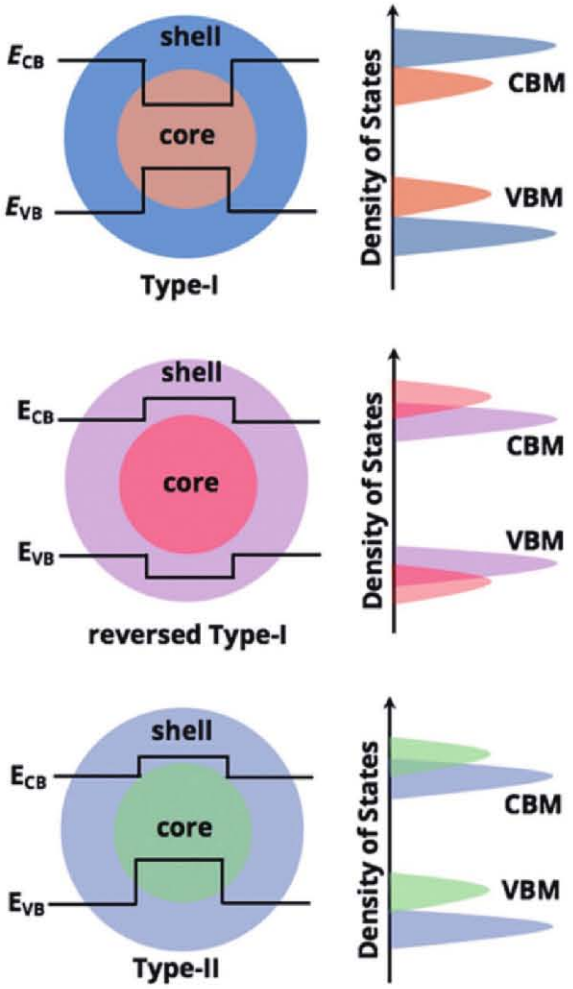

그림 6. Core-Shell Energy Level Alignment에 따른 나노결정의 분류[56]

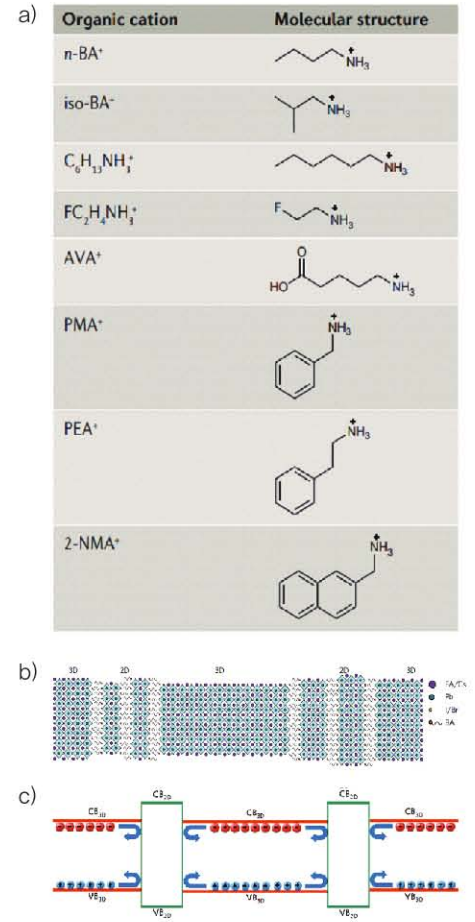

그림 7. a) 양이온 교환을 통한 2D 페로브스카이트 합성에 사용되는 양이온, b) 2D/3D 페로브스카이트 구조, c) energy alignment[33, 57]

온이 섞인 상이 될 경우, tolerance factor가 조정되어 보다 구조적으로 안정해질 수 있다.[31] $CsPbBr_3$ 나노결정에 post-treatment로 RbOA(rubidium oleate)를 처리하여 나노결정 표면의 Cs 자리가 Rb로 치환되면서 Rb_4PbBr_6를 형성하여, 안정성을 높인 연구결과가 있다.[32] 한편 방향족 알킬암모늄(aromatic alkylammonium)과 같은 bulky한 유기양이온을 처리할 경우, 그림 7과 같이 Ruddlesden-Popper phase 등의 2D 페로브스카이트가 형성되는데, 이 상은 유기물질 간 반데르발스 상호작용으로 인해 3D 상보다 열역학적으로 더 안정하고 더 넓은 밴드갭을 갖는다.[33, 34] $MAPbBr_3$ 나노결정 코어 물질에 OA (octylammonium)을 처리하여 표면을 밴드갭이 더 큰 2D 구조인 $(OA)_2PbBr_4$로써 쉘을 형성할 때, Type I 코어-쉘 구조가 형성되어 전하의 구속 효과를 높이고 비방사성 재결합 (non-radiative recombination)을 줄여 보다 높은 PL (photoluminescence)가 일어날 수 있다는 보고가 있다.[58]

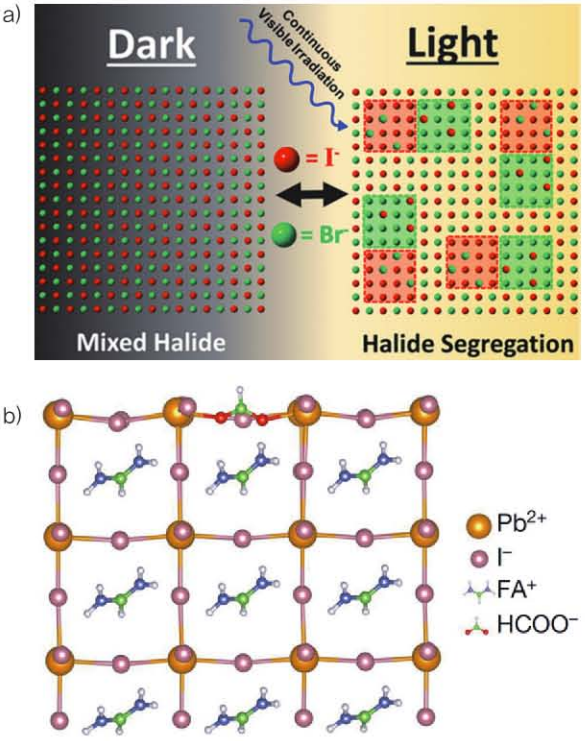

그림 8. a) 할라이드 분리[58], b) 음이온 교환을 통한 페로브스카이트 표면 패시베이션[41]

3.3.2. 음이온 교환

금속 칼코제나이드 나노결정과는 달리 페로브스카이트 나노결정은 음이온 교환이 낮은 온도에서도 쉽게 일어날 수 있고, 할로젠의 크기가 커질수록 더 긴 파장에서 빛의 흡수가 일어난다.[36] 톨루엔에 분산된 페로브스카이트 나노결정에 벤조일 할라이드를 다른 양 첨가했을 때, 전구물질의 양과 무관하게 할라이드 조성을 변화시켜, 가시광선 내의 흡수 파장을 조절할 수 있었다.[37] 하지만 그림 8과 같이 빛이나 전압에 의한 할라이드 분리 (halide segregation)는 페로브스카이트 구조를 변화시키고, 흡수파장을 다르게 하여 안정성과 성능 저하의 원인이 될 수 있다.[38, 39, 58] 할라이드 변화 뿐만 아니라 SCN^-(thiocyanate)와 같은 유사할라이드를 이용한 페로브스카이트 나노결정 표면처리에 대한 연구결과도 있었다. Post-treatment로써 페로브스카이트 나노결정을 패시베이션할 때, DMF와 같은 극성용매는 페로브스카이트를 녹이기 때문에 비극성 용매에 대한 패시베이션 물질 용해도를 높일 필요가 있었다. 따라서 긴 유기사슬을 유사할라이드와 함께 사용하였다.[40] 하지만 Bulk 상태에서는 post-treatment가 아닌 전구물질과 유사할라이드를 함께 용매에 녹여 합성할 때 표면에 존재하는 iodide vacancy를 효과적으로 패시베이션한 연구결과가 있다(그림 8). 고체상 NMR이나 밀도범함수 이론에 의하면 할라이드와는 달리 유사할라이드는 페로브스카이트 내부로 침투하지 않았다.[41] 또한, 페로브스카이트 나노결정에서도 유사할라이드 post-treatment에 의해서 흡수 파장은 변화하지 않았다.[42]

3.3.3. 피막형성

페로브스카이트 나노결정의 안정성을 높이기 위한 방안으로 코어 물질 주변을 capping하는 방법이 있다. 그 방법으로 산화물(SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2),[43-46] 고분자(PMMA, PVDF),[47, 48] 다른 반도체 물질(CdS, PbS, ZnS)[49-51]로 capping하거나 위에서 언급한 염처리를 통한 이온교환 또는 페로브스카이트 구조변화 등이 있다.

4. 페로브스카이트 나노결정 태양전지 응용연구

페로브스카이트 태양전지는 현재 나노결정보다 bulk 상태로 만들어진 박막태양전지의 효율이 더 높은 상태다. 이는 bulk 상태에 비해 나노결정이 엑시톤 결합에너지가 훨씬 강하기 때문이다. 이러한 특성은 외부로부터 주입된 전자와 정공이 방사성 재결합을 해야하는 LED의 경우 장점으로 작용하지만, 생성된 엑시톤으로부터 전하가 분리되어야 하는 태양전지에서는 단점으로 작용한다.[52] 하지만 나노결정 상태는 bulk 상태가 제공하지 못하는 페로브스카이트 상의 안정성과 공정상의 이점을 제공할 수 있다. Bulk 상태의 $CsPbI_3$는 광활성을 나타내는 cubic 구조를 상온에서 유지하기 힘든 반면, $CsPbI_3$ 나노결정은 표면 에너지로 인해 cubic 구조를 상온에서도 유지할 수 있다. 그림 9와 같이 $FAPbI_3$ 나노결정이 bulk 상태에 비해 광활성을 띈 상태로 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.[53, 54] 탠덤 태양전지는 큰 밴드갭의 상부셀과 작은 밴드갭의 하부셀로 구성되어 빛의 스펙트럼을 효과적으로 사용할 수 있다. 그림 9와 같이 Cs기반 페로브스카이트는 FA기반 페로브스카이트에 비해 넓은 밴드갭을 가지고 있어 탠덤 태양전지의 상부셀로 활용될 수 있다. 하지만 bulk 상태로써 제작할 경우 열처리 과정이 필수적이고, 하부셀이 FA기반 페로브스카이트일 경우 이러한 열처리 과정을 견디지 못한다. 따라서 Cs기반 페로브스카이트 나노결정을 사용하면 하부셀에 가해지는 열처리 과정을 피할 수 있을 뿐 아니라 상온에서 안정적인 cubic 상을 유지할 수 있다.

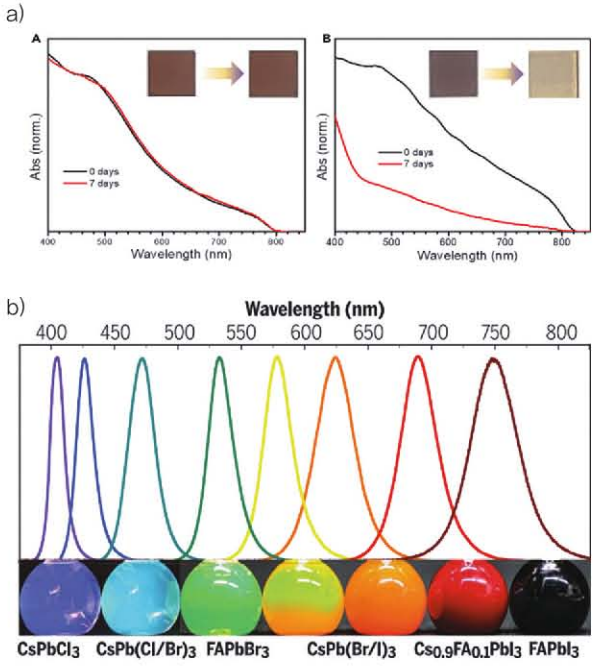

그림 9. a)시간에 따른 나노결정 $FAPbI_3$(A), bulk상태 $FAPbI_3$(B) UV-Vis 흡수 스펙트럼[54], b) 원소 조성에 따른 페로브스카이트 나노결정 용액 Photoluminescence 스펙트럼[52]

5. 결 론

페로브스카이트 나노결정은 bulk 상태가 제공하지 못하는 구조의 안정성을 제공할 수 있고, 이는 안정적인 광전특성으로 연결된다. 이는 페로브스카이트 물질의 고질적인 안정성 문제를 해결할 수 있는 방안 중 하나로써, 적절한 전후 처리 및 조성 변화를 통해 보다 향상된 광전소자의 성능을 유도할 수 있다. 따라서 이를 통해 LED 뿐만 아니라 태양전지에서도 페로브스카이트 물질의 상용화를 앞당길 수 있는 방안으로 기대한다.

참고문헌

[1] S. De Wolf, *J. Phys. Chem. Lett.* **5(6)**, 1035 (2014).
[2] M. Ledinsky, *J. Phys. Chem. Lett.* **10(6)**, 1368 (2019).
[3] S.D. Stranks, *Science* **342(6156)**, 341 (2013).
[4] G. Xing, *Science* **342(6156)**, 344 (2013).
[5] Q. Dong, *Science* **347(6225)**, 967 (2015).
[6] K. Galkowski, *Energy Environ. Sci* **9(3)**, 962 (2016).
[7] K. Zheng, *J. Phys. Chem. Lett.* **6(15)**, 2969 (2015).
[8] J. Shamsi, *Chem. Rev.* **119(5)**, 3296 (2019).
[9] L. Protesescu, *Nano Lett.* **15(6)**, 3692 (2015).
[10] J. De Roo, *ACS Nano* **10(2)**, 2071 (2016).
[11] F. Zhang, *ACS Nano* **9(4)**, 4533 (2015).
[12] Y. Hassan, *Nature* **591(7848)**, 72 (2021).
[13] H. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7(51)**, 28128 (2015).
[14] Y. Tong, *Angew. Chem. Int. Ed. Interfaces* **55(44)**, 13887 (2016).
[15] Y. Tong, *Adv. Funct. Mater.* **27(23)**, 1701121 (2017).
[16] I. Lignos, *Nano Lett.* **16(3)**, 1869 (2016).
[17] B. Wang, *Chem. Mater.* **32(1)**, 308 (2019).
[18] R. Naphade, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8(1)**, 854 (2016).

[19] L. Protesescu, *ACS Appl. Nano Mater.* **1(3)**, 1300 (2018).
[20] L. Huang, *Adv. Mater.* **30(27)**, 1800596 (2018).
[21] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14(21)**, 477 (1926).
[22] C.-H. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **49(14)**, 4953 (2020).
[23] A. Amat, *Nano Lett.* **14(6)**, 3608 (2014).
[24] X. Zhang, *Nat. Mater.* **20(7)**, 971 (2021).
[25] Y. An, *Energy Environ. Sci.* **14(12)**, 6638 (2021).
[26] Y.-H. Lin, *Inorg. Chem. Commun.* **103**, 47 (2019).
[27] X. Zhang, *Adv. Mater.* **29(18)**, 1606405 (2017).
[28] M. Green, *J. Organomet. Chem.* **500(1-2)**, 127 (1995).
[29] Q.A. Akkerman, *Nat. Mater.* **17(5),** 394 (2018).
[30] C. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **31(19)**, 2100438 (2021).
[31] M. Saliba, *Energy Environ. Sci.* **9(6)**, 1989 (2016).
[32] B. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10(27)**, 23303 (2018).
[33] G. Grancini, *Nat. Rev. Mater.* **4(1)**, 4 (2019).
[34] S. Wang, *Small Struct.* **2(3)**, 2000124 (2021).
[35] W. Chen, *Nat. Commun.* **8(1)**, 1 (2017).
[36] G. Nedelcu, *Nano Lett.* **15(8)**, 5635 (2015).
[37] M. Imran, *J. Am. Chem. Soc*. **140(7)**, 2656 (2018).
[38] A.J. Barker, *ACS Energy Lett.* **2(6)**, 1416 (2017).
[39] Y. Hassan, *J. Am. Chem. Soc.* **141(3)**, 1269 (2019).
[40] X. Zheng, *ACS Energy Lett.* **5(3)**, 793 (2020).
[41] J. Jeong, *Nature* **592(7854)**, 381 (2021).
[42] B.A. Koscher, *J. Am. Chem. Soc.* **139(19)**, 6566 (2017).
[43] Z. Hu, *Adv. Opt. Mater.* **6(3)**, 1700997 (2019).
[44] Z.J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **28(1)**, 1704288 (2018).
[45] A. Loiudice, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56(35)**, 10696 (2017).
[46] H. Liu, *ACS Nano* **13(5)**, 5366 (2019).
[47] Y. Wang, *Small* **14(51)**, 1803156 (2018).
[48] Q. Zhou, *Adv. Mater.* **28(41)**, 9163 (2016).
[49] X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11(43)**, 40923 (2019).
[50] X. Zhang, *ACS Cent. Sci.* **4(10)**, 1352 (2018).
[51] W. Chen, *Small* **13(21)**, 1604085 (2017).
[52] M.V. Kovalenko, *Science* **358(6364)**, 745 (2017).
[53] A. Swarnkar, *Science* **354(6308)**, 92 (2016).
[54] J. Xue, *Joule* **2(9)**, 1866 (2018).
[55] Z. Li, *Chem. Mater.* **28(1)**, 284 (2016).
[56] G.H. Ahmed, *ACS Energy Lett.* **6(4)**, 1340 (2021).
[57] Z. Wang, *Nat. Energy* **2(9)**, 1 (2017).
[58] M.C. Brennan, *ACS Energy Lett.* **3(1)**, 204 (2017).

저자약력

최효성

- 2003년 ~ 2007년 : 부산대학교 유기소재 시스템공학과 학사
- 2007년 ~ 2009년 : 광주과학기술원 신소재 공학부 석사
- 2010년 ~ 2013년 : 울산과학기술원 에너지 공학과 박사
- 2015년 ~ 현재 : 한양대학교 화학과 부교수

• 관심 분야: Perovskite, Quantum Dot, Organic Optoelectronics, Mechanoluminescence

이청범

- 2013년 ~ 2019년 : 한양대학교 화학과 학사
- 2019년 ~ 현재 : 한양대학교 화학과 석박 통합과정
- 관심 분야: Semiconductors, Optoelectronics, Computational Material Science