

주석-납 기반 페로브스카이트 고농도 전구체 용액을 이용한 광전류 향상 연구

홍효진 · 이승민 · 임정민 · 노준홍*
건축사회환경공학부, 고려대학교, 서울, 02841

Study for Improved Photocurrent via High Concentrated Tin-lead Perovskite Precursor Solution

Hyojin Hong · Seungmin Lee · Jeong Min Im · Jun Hong Noh*

School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea

Received August 7, 2023; Revised September 3, 2023; Accepted September 4, 2023

ABSTRACT: Sn-Pb narrow-bandgap perovskite solar cells, which is a light-harvesting layer thicker than 1.3 micrometers, is needed to enhance the low photocurrent. The fabrication of such a thick film through solution processing is a key challenge. Here, we studied and characterized the film by using a precursor solution of increased concentration, comparing it with the universally used 1-micrometer Sn-Pb perovskite film. The increase in molar concentration clearly induced thickness enhancement, but we observed that it also created numerous voids at the interface with bottom charge transporting layer. We hypothesized that these voids might hinder the increase in photocurrent associated with thickness enhancement. By introducing methylammonium chloride (MACl), we successfully fabricated Sn-Pb perovskite film with a thickness of 1.3 micrometer and no voids. Void-controlled Sn-Pb perovskite solar cells not only demonstrated superior short-circuit current density compared to those with voids but also operated smoothly under light exposure.

Key words: Perovskite solar cells, Sn-Pb perovskite, Photocurrent, Light absorption, Interface engineering

1. 서론

페로브스카이트는 조성의 다양성 및 고용체 특성으로 인해 밴드갭 조절의 용이성이 발현되었다¹⁾. 이에 따라 고효율의 단일 접합 태양전지뿐 아니라 이론적으로 열화 손실을 줄일 수 있는 다중 접합 태양전지까지 그 적용 범위가 확대되어 연구가 활발하게 진행되고 있다²⁻⁹⁾. 다중 접합 태양전지 중에서도 좁은 밴드갭 주석-납 기반 페로브스카이트(~1.2 eV)와 넓은 밴드갭 납 기반 페로브스카이트(~1.8 eV)가 직렬 연결된 페로브스카이트-페로브스카이트 탠덤 태양전지는 저비용이라는 장점뿐 아니라 페로브스카이트 단일 접합 태양전지의 최고 효율(26.1%)을 넘어서면서 이 페로브스카이트 탠덤 태양전지 연구의 가치는 다시 한번 제고되고 있다⁶⁾.

페로브스카이트-페로브스카이트 탠덤 태양전지의 주석-납 페로브스카이트는 최종 단락 전류 밀도와 직접적인 연관이 있

으며, 보고된 최고 단락 전류 밀도는 33.7 mAcm^{-2} 로 이는 1.25 eV 밴드갭 Shockley-Queisser (S-Q) 한계 단락전류 밀도(37.57 mAcm^{-2}) 대비 약 90% 수준에 속한다. 그러나 페로브스카이트 단일 접합 태양전지 및 GaAs 단일 접합 태양전지의 S-Q 한계 대비 단락 전류 밀도 구현 수준(93%)과 비교했을 때, 향상시킬 수 있는 영역이 남아있음을 확인할 수 있다¹⁰⁻¹²⁾. 이러한 현상을 극복하기 위한 대부분의 연구는 Sn의 산화 및 Sn/Pb의 상이한 결정화 거동, 그리고 낮은 결정성에 의해 야기되는 짧은 확산거리가 주된 원인으로 예측되고 연구되어 왔다^{13, 14)}. 하지만, 실제 주석-납 페로브스카이트 박막의 확산거리를 측정 한 결과들은 이미 기존의 박막 두께를 넘어선 확산거리가 확인되었고^{15, 16)}, 이는 전류 밀도 손실의 주원인이 짧은 확산거리가 아닐 수도 있음을 제시한다. 더욱이, 납 기반의 페로브스카이트에 주석이 치환됨에 따라 흡광 계수가 감소한다는 연구 결과는¹⁷⁾, 단락 전류 밀도를 확보하기 위해선 일반적으로 이용되는 $1 \mu\text{m}$ 의 두께를 상회하는 광흡수층이 필요하다는 것을 의미한다. 다시 말해, 현재 주석-납 페로브스카이트 태양전지의 낮은 단락 전류 밀도는 불충분한 광흡수층 두께로 인해 일어난 현상일 가능성이 있다는

*Corresponding author: junhnoh@korea.ac.kr

것이다.

최근 주석-납 페로브스카이트 태양전지의 단락 전류 밀도 향상을 위해서 1.3 μm 이상의 두께가 확보되어야 함이 시뮬레이션을 통해 예측됐고, 주석-납 기반 페로브스카이트 광흡수층을 1.2 μm 까지 증가시킨 태양전지에서 팔복할 만한 전류 밀도 향상이 보고되었다¹⁸⁾. 그렇지만, 아직까지도 이 주석-납 기반 페로브스카이트 태양전지의 고효율 연구가 주로 1 μm 수준에 머무르고 있다는 것은 광흡수층의 두께 증가에 다소 어려움이 있음을 암시한다^{13, 14, 18, 19)}.

페로브스카이트 광흡수층의 두께 증가를 위해 통상적으로 많이 쓰는 방법은 전구체 용액의 농도를 증가시키는 것이다^{20, 21)}. 이러한 용액 농도 증가는 광흡수층의 두께를 증가시키지만, 페로브스카이트 소재의 결정학적 특성 변화²⁰⁾ 뿐 아니라 잔류 용매²²⁾ 및 중간상 결정화 과정에서의 수축 현상²³⁾에 의한 형태학적 변화²³⁾ 및 계면의 변화²³⁾를 수반한다. 이는 전구체 용액의 농도 증가와 단락 전류 밀도 사이에 선형적 관계를 갖지 않는다는 점을 시사한다. 따라서 1.3 μm 이상의 광흡수층을 구현하기 위해서 기초적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 1.3 μm 두께를 갖는 주석-납 페로브스카이트 광흡수층을 제작하기 위해 용액의 농도를 2.8M까지 증가시키고 이를 특성화하여 보편적으로 이용되는 1 μm 박막과 비교 분석하였다. 이 과정에서 전구체 용액의 농도 증가가 두께 향상을 불러오는 건 분명한 사실이지만, 하부 계면에 다수의 공극들을 동반한다는 사실을 관찰했다. 우리는 이 공극들이 두께 향상에 따른 전류 밀도 증가를 방해하는 원인임을 가정하고 이를 제어하기 위해 methylammonium chloride (MACl)를 도입하였다. 그 결과 공극이 형성되지 않은 1.3 μm 두께의 주석-납 페로브스카이트 박막을 성공적으로 제작하였다. 이러한 공극이 제어된 주석-납 페로브스카이트를 사용해 제작된 태양전지는 공극들이 있는 태양전지와 비교했을 때, 개선된 단락 전류 밀도를 보여 주었을 뿐 아니라 지속적인 광 노출 환경에서도 원활한 단락 전류 밀도를 추출할 수 있음을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 시약

본 연구에서 사용된 lead iodide (PbI_2)는 Tokyo Chemical Industry에서 구입하였고 formamidinium iodide (FAI)와 methylammonium chloride (MACl), methylammonium iodide (MAI)는 Greatcell Solar Materials에서 구입하였다. 이외의 시약들은 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

2.2 페로브스카이트 태양전지 제작

FTO 기판(Fluorine doped tin oxide, Asahi)을 계면활성제는 30분, 증류수와 아세톤(acetone), isopropanol (IPA)는 15분씩

각각 초음파 세척을 진행하고 UV-Ozone cleaner를 이용하여 30분 동안 표면처리를 진행하였다. Poly(3,4-500 ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS)는 상온에서 FTO 기판 위에 적하한 뒤, 코팅 공정으로 도포한다. 그리고 120°C에서 20분 동안 열처리를 진행한다. 주석-납 페로브스카이트 광흡수층을 코팅하기 위해 4:1 비율의 N,N-dimethylformamide (DMF)와 dimethyl sulfoxide (DMSO) 용매에 FAI, SnI_2 , MAI, PbI_2 를 0.6:0.6:0.4:0.4 비율로 녹여 2.0M 및 2.8M 전구체 용액을 제작하고 2시간 동안 교반시킨다. MACl이 첨가된 2.8M 전구체 용액은 페로브스카이트 몰 수 대비 15%를 첨가하여 준비하였다. 2시간이 지나면 PEDOT:PSS가 도포된 FTO 기판 위에 페로브스카이트 전구체 용액을 적하하고 스핀 공정으로 코팅한다. 20초가 지날 때 안티용매 Ethyl acetate (EtOAc)를 기판 위로 떨어뜨린다. 코팅이 끝나면 100°C에 10분 동안 열처리를 진행하고 열 증착 장비를 통해 Fullerene- C_{60} (C_{60}), bathcuproine (BCP), Cu 순서대로 적층해 준다. 이 공정을 거친 태양전지는 FTO/PEDOT:PSS/(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}/ C_{60} /BCP/Cu의 구조로 되어있다.

2.3 특성화

전류 밀도-전압 곡선은 태양광 시뮬레이터(Newport, Class AAA, 94043A)와 Keithley 2400을 이용하여 -0.2 V에서 1.0 V까지 100 mVs⁻¹의 속도로 얻어졌다. 태양전지 표준 측정 조건을 설정하기 위해 국립재생에너지연구소(National Renewable Energy Laboratory, NREL) 인증을 받은 Si-기준 셀을 이용하여 태양광 시뮬레이터를 AM1.5G (100 mWcm⁻²)으로 보정하였다. 시간에 따른 단락 전류 밀도 측정은 0.2초 간격으로 1000초 동안 측정하였다(IviumStat, Ivium Technologies). 제작된 페로브스카이트 소자의 상부 및 단면 이미지는 전계 방출형 주사전자 현미경(Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였다(S-4800 Cold FE-SEM, Hitachi high-Technologies). 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE) 및 내부양자효율(Internal quantum efficiency, IQE)은 320 nm에서 1100 nm까지 10 nm 간격으로 측정하였다(QUANTX-300, Newport). 페로브스카이트 박막의 결정학적 분석은 3도에서 60도까지 0.02도 간격으로 측정을 진행하였다(Smartlab, Rigaku). 페로브스카이트 박막의 흡광도는 자외선-가시광선-근적외선 분광기(UV-Via-NIR Spectrophotometer, Cary 5000)로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 분석

고효율 주석-납 기반 페로브스카이트에서 보편적으로 이용되는 2.0M 농도의 전구체 용액을 사용해 제작한 박막을 대조군(control)으로 설정하였다²⁴⁾. 1.3 μm 이상 두께의 페로브스카이트 박막을 구현하기 위해 농도를 2.8M까지 높여 대조군과 동일

한 공정으로 제작한 박막을 비교군 1 (target 1)로 설정하였다. 이후, FTO/PEDOT:PSS/페로브스카이트 구조의 두 박막의 형태학적 및 결정학적 변화 거동을 SEM과 XRD를 통해 관찰하고자 하였다.

Fig. 1 (A)와(B)는 각각 대조군 및 비교군 1 박막의 표면을 관찰한 SEM 이미지들이다. 대조군 박막은 전반적으로 균일하고 공극이 발견되지 않는다. 그러나, 비교군 1의 표면에서는 대조군과 유사한 크기의 결정립이 보이지만, 기존에 보이지 않던 공극들이 관찰되고 유기 잔여물로 추측되는 하얀색 알갱이가 더욱 많이 관찰되었다²⁴.

우리는 표면의 형태학적인 변화뿐 아니라 광 여기 전하들의 이동 방향인 수직 방향에 대한 특성을 분석하기 위해 단면 SEM 측정을 추가적으로 진행하였다(Fig. 1 (C) 및 1(D)). 대조군 박막은 약 1 μm 의 두께가 확인되었고, 하부 정공수송층 사이에 특이 사항이 발견되지 않았다. 반면, 비교군 1 박막은 대조군에 비해 약 300 nm의 두께 향상이 일어났지만, 하부 계면에서 다수의 공극들이 관찰되었다. 이러한 박막의 공극들은 소자 구동 시 전류

추출에 영향을 줄 수 있는 요소이기에, 단순히 전구체 용액의 몰 농도 증가시키는 것은 흡수 광자 증가에 따른 광전류 향상을 야기하지 않을 수 있음을 시사한다.

이러한 비교군 1에서의 형태학적인 변화가 주석-납 기반 페로브스카이트의 결정학적 변화에 의해 유도되었는지를 확인하기 위해 XRD 측정을 진행하였다(Fig. 1 (E)). 대조군의 XRD는 주석-납 기반 페로브스카이트의 (110), (202), (220), 및 (310) 결정면에 대응되는 피크들이 14.01°, 24.41°, 28.25°, 28.25°, 및 31.69°에서 나타남이 확인되었다²⁵. 비교군 1 박막 또한 대조군에서 확인된 피크들이 동일하게 확인되었다. 그러나, SnI₂/PbI₂에 대응되는 새로운 피크가 나타났다. 이러한 SnI₂/PbI₂의 존재는 결정화 과정에서 열에 의한 분해 또는 미반응 SnI₂/PbI₂가 존재함을 의미한다²⁴. SEM을 통해 관찰한 유기 잔여물의 존재와 연계 해석해 보았을 때 이 현상은 농도가 증가하면서 발생한 미반응 잔여물에 의한 것으로 추측될 수 있다. 따라서 SEM과 XRD 분석을 바탕으로 주석-납 기반 페로브스카이트 전구체 용액의 농도 증가는 결정 구조 변화를 크게 가져오진 않지만, 하부 정공수송층 사이 공극을 형성시킨다.

이러한 페로브스카이트와 PEDOT:PSS 계면에서의 공극 형성은 기판 뒷면에서도 확인이 가능하였다(Fig. 2 (A)). 대조군의 경우 균일한 박막이 관찰되지만 SEM을 통해 표면과 단면에서 공극의 존재를 확인했던 비교군 1의 경우, 규칙적이지 않은 흰색의 점들이 확인되었다. 이는 페로브스카이트와 PEDOT:PSS 계면 사이에 공극들이 육안으로 확인된 것으로 추측된다. FTO 기판 뿐만 아니라 표면의 거칠기가 덜한 ITO 기판에서도 동일하게 일어났다(Fig. 2 (B)). 기판에 따른 흰색 점의 정도차이는 기판의 거칠기 차이로 인한 페로브스카이트 결정화 거동의 변화로 추측된다^{13, 26}. 따라서, 이 거동들은 페로브스카이트 박막 형성시

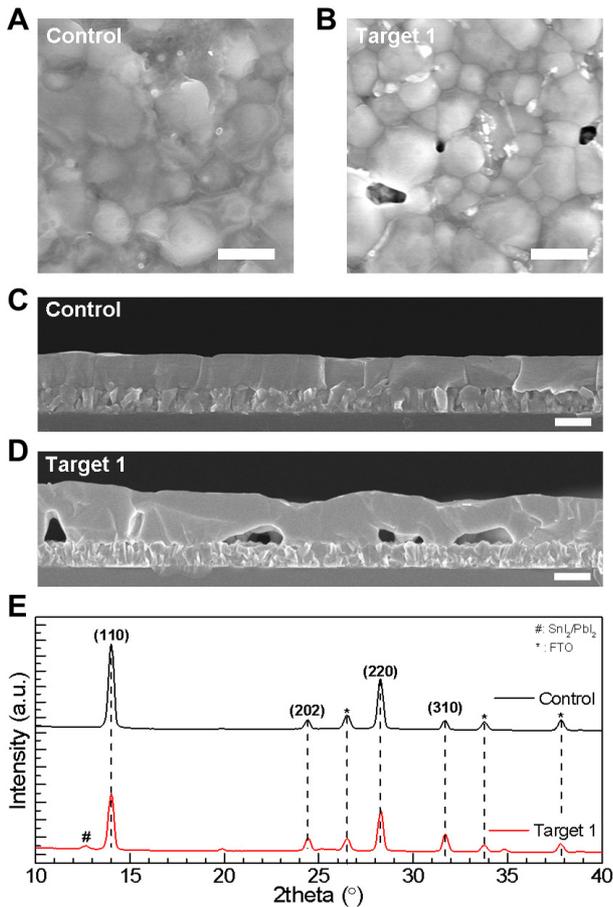


Fig. 1. Target 1 films. Cross-sectional SEM images for (A) control and (D) target 1 films. (E) X-ray diffraction patterns of control and target 1. In panel A, B, C, and D, the scale bar indicates 1 micrometer. All films were fabricated in FTO/PEDOT:PSS/perovskite structure

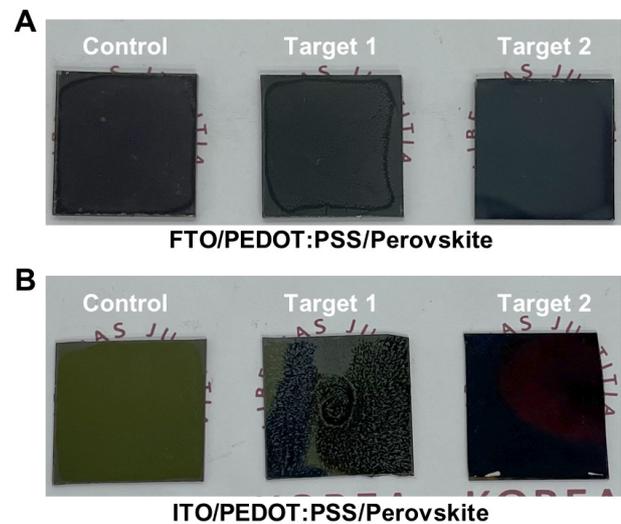


Fig. 2. (A) Digital photos of tin-lead perovskite films (control, target 1 and target 2) on FTO substrate. (B) Digital photos of tin-lead perovskite films (control, target 1 and target 2) on ITO substrate

제어가 필요함을 말해주고 있다.

우리는 이러한 하부 계면에서의 공극 현상을 해결하기 위해 methylammonium chloride (MACl)를 도입해보았고, 이를 활용해 제작한 박막을 비교군 2 (target 2)로 설정하였다. MACl은 납 기반 페로브스카이트의 결정성을 향상시키기 위해 사용되는 물질이며, 실제 25% 이상의 고효율 태양전지 제작을 위해 필수적으로 사용되어 오고 있다. 이러한 첨가제의 적용은 2.8M 고농도의 전구체 용액을 사용함에도 불구하고 기판 종류와 상관없이 뒷면의 흰색의 점들을 효과적으로 제거하였다.

MACl의 첨가를 통해 육안으로 보이는 변화뿐 아니라 하부 계면의 공극들이 제어되었는지를 확인하기 위해, 비교군 2의 SEM 이미지를 확인해보았다. Fig. 3 (A)는 비교군 2의 표면 SEM 이미지이며 동일 농도인 비교군 1에서 관찰되던 공극들이 보이지 않았고, 결정립의 크기 또한 향상되었음을 확인했다. 이러한 표면에서의 공극 제거 뿐 아니라 실제 cross-sectional SEM을 통해 보이는 것과 같이 하부 계면에 공극이 없는 1.3 μm의 주석-납 기반 페로브스카이트 박막이 성공적으로 얻어졌다(Fig. 3 (B)). 이는 MACl이 페로브스카이트와 하부계면 부착 문제를 효과적으로 해결했음을 의미한다.

표면 및 단면 변화뿐만 아니라 MACl이 페로브스카이트 결정학적 특성에 영향을 주었는지 XRD를 이용하여 확인해보았다.

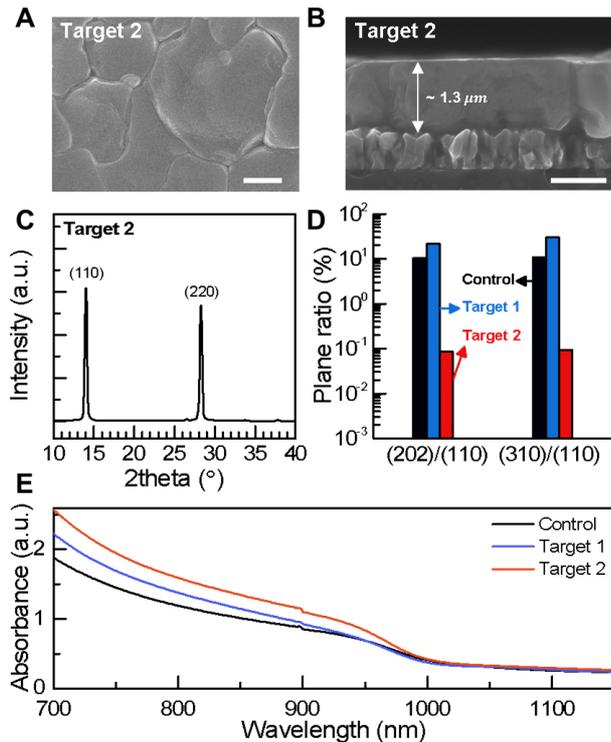


Fig. 3. (A) Top-view SEM image of target 2. (B) cross-sectional SEM image of target 2. (C) X-ray diffraction patterns of target 2. (D) In panel A and B, the scale bar indicates 1 micrometer. (E) Comparison of absorbance for control, target 1 and target 2 film

Fig. 3 (C)에서 보는 바와 같이 기존의 비교군 1의 XRD 피크와 다르게 (110)와 (220) 피크의 강도가 강해진 것을 확인할 수 있고, 비교군 1에서 보이던 미반응 SnI₂/PbI₂ 피크가 제거되었다. 또한, Fig. 3 (D)에 도시한 (110) 피크 면적 대비 (202) 피크 및 (310) 피크의 비율 변화는 MACl을 첨가함에 따라 주석-납 기반 페로브스카이트의 결정 배향이 정렬되었음을 보여준다. 또한, 흡수 향상을 확인하기 위해 흡광도 측정을 진행하였고 그 결과를 Fig. 3 (E)에 도시하였다. 두께를 증가시킨 비교군 1과 비교군 2는 대조군과 비교하여 장파장 영역에서 추가적인 광흡수가 확인되었다.

상기 관찰한 농도 증가에 따른 흡수 향상과 MACl 첨가에 따른 하부 공극 제어가 광전류에 미치는 영향을 확인하기 위해 대조군, 비교군 1, 비교군 2를 광흡수층으로 하는 역구조의 태양전지를 제작하고, 이를 평가하고자 하였다(태양전지 구조: FTO/PEDOT:PSS/(FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4}/C₆₀/BCP/Cu). Fig. 4 (A)-(D)는 태양전지 표준 측정 조건에서 얻은 대조군 및 비교군들의 전류 밀도-전압 곡선으로부터 얻은 태양전지 파라미터들을 도시하였다. 이때, 모든 태양전지들은 공기 노출에 의한 산화를 억제하기 위해 봉지화를 진행하였다. 비교군 1의 경우 공극이 형성되어 빈번히 전류-전압 곡선이 측정되지 않았기 때문에, 이 조건의 태양전지 파라미터들은 전류-전압 곡선이 얻어지는 태양전지들만 도출되었다. 대조군의 평균적인 단락 전류 밀도(short circuit current density, J_{sc})는 30.83 mAcm⁻²으로 나타났지만, 비교군 1에서는 10.06 mAcm⁻²으로 급격한 하락이 나타났다. 비교군 1에서 몰 농도 증가에 따른 두께 향상은 흡수 광자의 양을 증가시키지만, 단락 전류 밀도 감소는 하부의 공극들의 영향으로 추측된다. 하부 계면에서의 공극들이 제어된 비교군 2의 경우 동일 농도의 비교군 1과 비교하여 2배 이상의 26.15 mAcm⁻²의 단락 전류 밀도가 확인되었다. 이러한 결과는 하부 계면의 공극들이 광활성층 두께 증가를 통한 전류 밀도 값 확보를 방해하고 있음을 시사한다. 평균적인 개방 전압(open circuit voltage, V_{oc})은 대조군, 비교군 1, 비교군 2에서 각각 0.86 V, 0.50 V, 0.59 V로 나타났다(Fig. 3 (B)).

비교군 2의 충전률(fill factor, FF) 및 광전 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 각각 60.24% 및 9.35%로 확인되었고(Fig. 3 (C), (D)), 이러한 값들은 비교군 1의 값들과 비교하여 개선된 결과이다(FF: 47.75%, PCE: 2.42%). 하지만, 비교군 2의 태양전지 파라미터들을 대조군과 비교해보았을 때, 다소 떨어지는 경향을 보였다. 이러한 연구들은 MACl이 첨가됨에 따라 하부 공극 제어를 제외하고도 태양전지에 끼치는 영향이 있음을 의미하며, 이를 이용해 효율 개선을 위해서는 추가적인 연구가 필요함을 시사한다.

Fig. 4 (E)는 각 조건의 최고 효율의 전류 밀도-전압 곡선이다. 대조군의 경우 평균 20.54% (forward scan; J_{sc}: 31.22 mAcm⁻², V_{oc}: 0.86 V, FF: 72.61%, reverse scan; J_{sc}: 31.45 mAcm⁻², V_{oc}:

0.87 V, FF: 79.29%)을 보였고, 비교군 1과 2는 각각 3.5% (forward scan; J_{sc} : 11.07 mAcm^{-2} , V_{oc} : 0.70 V, FF: 56.98%, reverse scan; J_{sc} : 11.44 mAcm^{-2} , V_{oc} : 0.40 V, FF: 59.87%)과 11.32% (forward scan; J_{sc} : 26.44 mAcm^{-2} , V_{oc} : 0.68 V, FF: 63.62%, reverse scan; J_{sc} : 27.52 mAcm^{-2} , V_{oc} : 0.67 V, FF: 61.16%)가 얻어졌다. 이러한 비교군 2에서의 단락 전류 밀도 향상 요인을 확인하기 위해, 각 최고 성능의 태양전지들의 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE) 및 내부양자효율(internal quantum efficiency)을 추적하였다. Fig. 2 (F)는 EQE와 EQE/IQE를 도시한 그래프이다. 대조군의 EQE는 약 32.90 mAcm^{-2} 의 전류 밀도 값이 계산되었다. 하지만, 650 nm 이상의 영역에서 이 값이 점진적으로 감소되는 것을 확인할 수 있고, 이 감소의 원인을 확인하기 위해 EQE/IQE를 확인하였다. EQE는 태양전지로 주입된 광자가 전자로 변환되어 소자 외부로 빠져나오는 효율에 대한 지표이고, IQE는 흡수된 광자가 전자로 변환되어 소자 외부로 빠져나오는 효율에 대한 지표이다²⁷⁾. 이에, EQE/IQE는 태양전지

에서 광자 흡수에 대한 정보를 제공해 줄 수 있다. 예를 들어 EQE/IQE가 1에 가까워질수록 해당 파장의 광자가 더 많이 흡수되고 있다는 것을 의미한다. 대조군의 EQE/IQE는 EQE와 유사하게 650 nm 이상부터 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 대조군 소자 자체가 불충분한 박막 두께로 인해 장파장 영역의 광자를 충분히 흡수하지 못한다는 것의 의미이다¹⁸⁾. 비교군 1의 경우 30% 이하의 EQE 값이 전 영역에서 확인되며 10.14 mAcm^{-2} 의 단락 전류 밀도가 확인되었다. 그렇지만, 장파장 영역에서의 흡수(EQE/IQE 값)가 개선되었다는 것이 확인되기에 이는 전하 추출에 문제점이 존재한다는 것을 시사하며, 앞서 관찰한 하부 계면에서의 공극들과 연계되어 있는 것으로 추측된다²⁸⁾. 비교군 2은 약 80%의 EQE를 나타내며 29.63 mAcm^{-2} 의 단락 전류 밀도가 도출되었다. 비교군 1과 유사하게 소자의 밴드 엇지까지 충분한 흡수가 일어나는 것을 EQE/IQE로 확인할 수 있고, 비교군 1과 비교하여 개선된 전하 추출 효율을 나타내는 것으로 보인다. 이러한 결과들은 하부 계면의 공극들이 전하 추출과 직접적

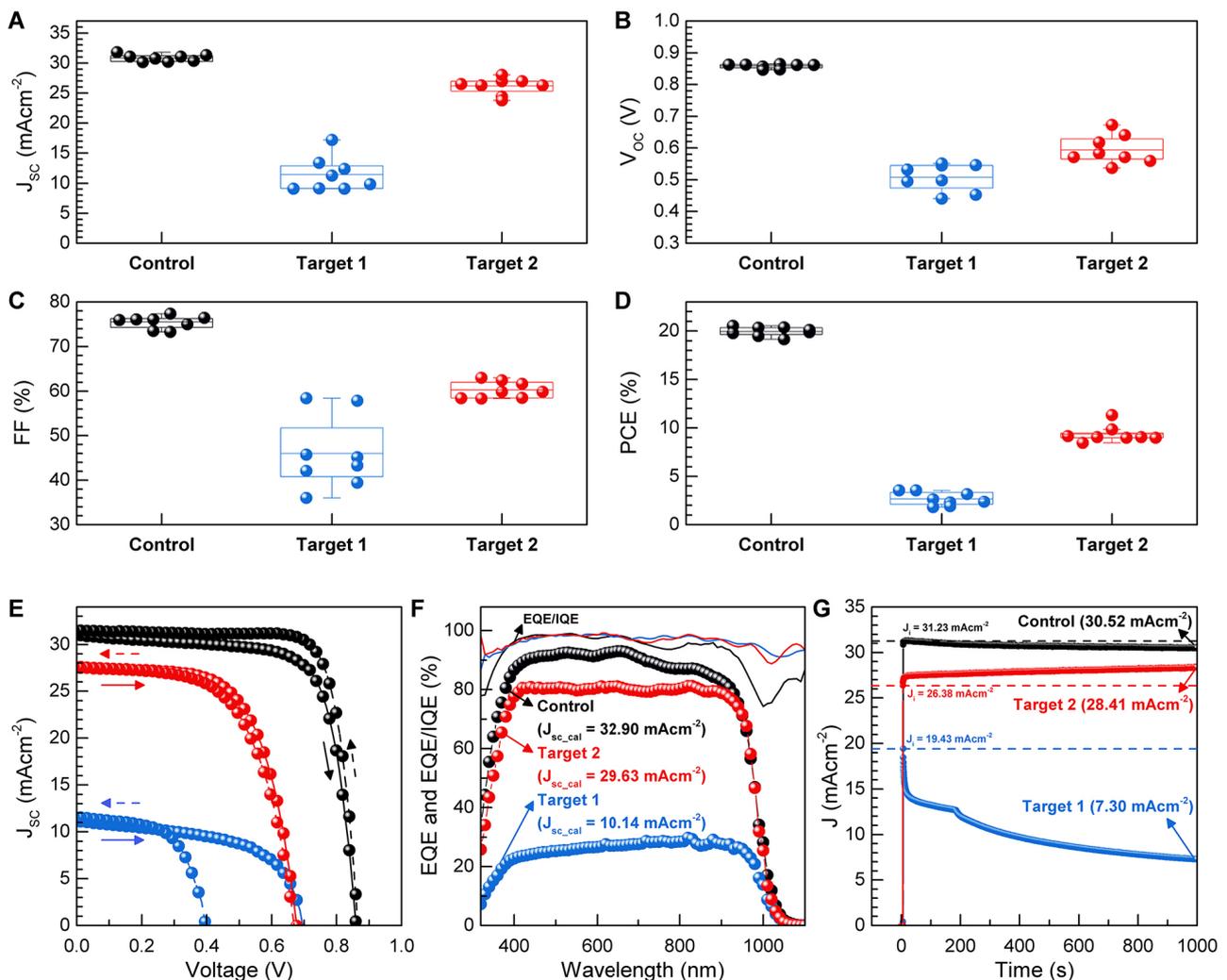


Fig. 4. (A)-(D) PV parameters of control, target 1 and target 2. (E) J-V curve of the best-performing control, target 1 and target 2. Solid and dashed arrows indicate forward and reverse scan, respectively. (F) EQE curve of the best-performing control, target 1 and target 2. Solid lines indicate EQE/IQE, respectively. (G) steady-state J_{sc} of the best-performing control, target 1 and target 2

으로 연계되어 있다는 것을 시사한다.

이러한 공극들은 지속적인 단락 전류 밀도 추출 거동에도 영향을 끼칠 것으로 판단하여, 우리는 태양전지 표준 측정 조건 하에서 시간에 따른 단락 전류 밀도를 추적해보았다(Fig. 4 (G)). 대조군의 경우 광 노출 직후에는 31.23 mAcm^{-2} 의 전류 밀도(검정색 점선)를 보였다. 그 이후 1000초까지 전류 밀도가 지속적으로 감소하였고, 최종적으로 30.52 mAcm^{-2} 까지 전류 밀도가 도출되었다. 이러한 광 노출에 따른 전류밀도 감소는 공극이 존재하는 비교군 1에서도 동일하게 나타나 7.30 mAcm^{-2} 까지 감소하였다(초기 단락 전류 밀도: 19.43 mAcm^{-2}). 반면, 비교군 2는 상기 두 조건과 상이한 거동을 나타냈다. 초기 단락 전류 밀도는 26.38 mAcm^{-2} 를 보였고, 광 노출이 지속됨에 따라 전류 밀도 값이 상승하였다. 이러한 거동은 1000초 후에 전류밀도를 28.41 mAcm^{-2} 까지 향상시켰다. 이 결과를 통해 개선된 하부 계면 특성은 소자에 향상된 전류 밀도를 부여할 수 있음을 의미하고, 나아가 안정적인 광전류가 추출될 수 있음을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 고효율의 페로브스카이트 탠덤 태양전지에 요구되는 $1.3 \mu\text{m}$ 이상의 주석-납 기반 페로브스카이트 박막을 제작하고, 단락 밀도 전류 감소를 야기하는 하부 계면 공극들을 제어함으로 전류 밀도 향상을 확인하였다. 두꺼운 주석-납 기반 페로브스카이트 박막을 위해 전구체 용액 농도를 늘리는 것은 분명히 박막 두께를 증가시켰지만, 동시에 하부 계면에 공극들을 형성하는 것을 확인하였다. 이러한 공극들은 육안으로 확인될 정도의 공간을 하부 계면과 페로브스카이트 사이에 형성되었고, 태양전지 소자의 추출 능력을 저하시키는 결과를 초래했다. 이러한 공극 형성 현상은 전구체 용액에 MACI를 첨가함에 따라 제어됨을 확인하였고, 개선된 $1.3 \mu\text{m}$ 의 주석-납 기반 페로브스카이트를 성공적으로 제작하였다. 이 페로브스카이트 박막을 사용한 태양전지는 공극이 존재하는 태양전지의 단락 전류 밀도($\sim 11 \text{ mAcm}^{-2}$)와 비교하여 2배 이상 단락 전류 밀도($\sim 27 \text{ mAcm}^{-2}$)가 나타났을 뿐 아니라 지속적인 광 노출에서도 안정적으로 광전류를 추출할 수 있음을 확인하였다. 우리의 실험 결과는 페로브스카이트 형성에 있어 하부 공극 제어가 광전소자의 효율 개선뿐 아니라 안정적인 광전류 추출에도 기여한다는 점을 강조한다.

Acknowledgments

This work was also supported by the Challengeable Future Defense Technology Research and Development Program through the Agency for Defense Development (ADD), funded by the

Defense Acquisition Program Administration (DAPA) in 2022 (No. UI220006TD). This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (grant nos. RS-2023-00208467 and NRF-2022M3J1A1063226) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Ministry of Trade, Industry, and Energy (grant nos. 20214000000680).

References

1. R. Prasanna, A. Gold-Parker, T. Leijtens, B. Conings, A. Babayigit, H.-G. Boyen, M. F. Toney, and M. D. McGehee, "Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics," *Journal of the American Chemical Society*, 139, 11117-11124 (2017).
2. J. Park, J. Kim, H.-S. Yun, M. J. Paik, E. Noh, H. J. Mun, M. G. Kim, T. J. Shin, and S. I. Seok, "Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides," *Nature*, 616, 724-730 (2023).
3. H.-S. Yun, H. W. Kwon, M. J. Paik, S. Hong, J. Kim, E. Noh, J. Park, Y. Lee, and S. I. Seok, "Ethanol-based green-solution processing of α -formamidinium lead triiodide perovskite layers," *Nature Energy*, 7, 828-834 (2022).
4. Q. Tan, Z. Li, G. Luo, X. Zhang, B. Che, G. Chen, H. Gao, D. He, G. Ma, J. Wang, J. Xiu, H. Yi, T. Chen, and Z. He, "Inverted perovskite solar cells using dimethylacridine-based dopants," *Nature* (2023).
5. H. Wang, W. Zhang, B. Wang, Z. Yan, C. Chen, Y. Hua, T. Wu, L. Wang, H. Xu, and M. Cheng, "Modulating buried interface with multi-fluorine containing organic molecule toward efficient NiOx-based inverted perovskite solar cell," *Nano Energy*, 111, 108363 (2023).
6. R. Lin, Y. Wang, Q. Lu, B. Tang, J. Li, H. Gao, Y. Gao, H. Li, C. Ding, J. Wen, P. Wu, C. Liu, S. Zhao, K. Xiao, Z. Liu, C. Ma, Y. Deng, L. Li, F. Fan, and H. Tan, "All-perovskite tandem solar cells with 3D/3D bilayer perovskite heterojunction," *Nature* (2023).
7. T. Li, J. Xu, R. Lin, S. Teale, H. Li, Z. Liu, C. Duan, Q. Zhao, K. Xiao, P. Wu, B. Chen, S. Jiang, S. Xiong, H. Luo, S. Wan, L. Li, Q. Bao, Y. Tian, X. Gao, J. Xie, E. H. Sargent, and H. Tan, "Inorganic wide-bandgap perovskite subcells with dipole bridge for all-perovskite tandems," *Nature Energy*, 8, 610-620 (2023).
8. A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, A. Magomedov, H. Hempel, P. Caprioglio, J. A. Márquez, A. B. Morales Vilches, E. Kasparavicius, J. A. Smith, N. Phung, D. Menzel, M. Grischek, L. Kegelmann, D. Skroblin, C. Gollwitzer, T. Malinauskas, M. Jošt, G. Matič, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, L. Korte, A. Abate, B. Stannowski, D. Neher, M. Stollerfoht, T. Unold, V. Getautis, and S. Albrecht, "Monolithic perovskite/silicon tandem solar

- cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction,” *Science*, 370, 1300-1309 (2020).
- S. Mariotti, E. Köhnen, F. Scheler, K. Sveinbjörnsson, L. Zimmermann, M. Piot, F. Yang, B. Li, J. Warby, A. Musienko, D. Menzel, F. Lang, S. Keßler, I. Levine, D. Mantione, A. Al-Ashouri, M. S. Härtel, K. Xu, A. Cruz, J. Kurpiers, P. Wagner, H. Köbler, J. Li, A. Magomedov, D. Mecerreyes, E. Unger, A. Abate, M. Stolterfoht, B. Stannowski, R. Schlattmann, L. Korte, and S. Albrecht, “Interface engineering for high-performance, triple-halide perovskite-silicon tandem solar cells,” *Science*, 381, 63-69 (2023).
 - S. Rühle, “Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells,” *Solar Energy*, 130, 139-147 (2016).
 - J. Wang, M. A. Uddin, B. Chen, X. Ying, Z. Ni, Y. Zhou, M. Li, M. Wang, Z. Yu, and J. Huang, “Enhancing Photostability of Sn-Pb Perovskite Solar Cells by an Alkylammonium Pseudo-Halogen Additive,” *Advanced Energy Materials*, 13, 2204115 (2023).
 - S. Lee, K. Choi, C. H. Min, M. Y. Woo, and J. H. Noh, “Photon recycling in halide perovskite solar cells for higher efficiencies,” *MRS Bulletin*, 45, 439-448 (2020).
 - S. Hu, K. Otsuka, R. Murdey, T. Nakamura, M. A. Truong, T. Yamada, T. Handa, K. Matsuda, K. Nakano, A. Sato, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, and A. Wakamiya, “Optimized carrier extraction at interfaces for 23.6% efficient tin-lead perovskite solar cells,” *Energy & Environmental Science*, 15, 2096-2107 (2022).
 - K. Xiao, R. Lin, Q. Han, Y. Hou, Z. Qin, H. T. Nguyen, J. Wen, M. Wei, V. Yeddu, M. I. Saidaminov, Y. Gao, X. Luo, Y. Wang, H. Gao, C. Zhang, J. Xu, J. Zhu, E. H. Sargent, and H. Tan, “All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm² using surface-anchoring zwitterionic antioxidant,” *Nature Energy*, 5, 870-880 (2020).
 - Z. Yang, Z. Yu, H. Wei, X. Xiao, Z. Ni, B. Chen, Y. Deng, S. N. Habisreutinger, X. Chen, K. Wang, J. Zhao, P. N. Rudd, J. J. Berry, M. C. Beard, and J. Huang, “Enhancing electron diffusion length in narrow-bandgap perovskites for efficient monolithic perovskite tandem solar cells,” *Nature Communications*, 10, 4498 (2019).
 - J. Euvrard, O. Gunawan, X. Zhong, S. P. Harvey, A. Kahn, and D. B. Mitzi, “p-Type molecular doping by charge transfer in halide perovskite,” *Materials Advances*, 2, 2956-2965 (2021).
 - H. Lee, S. B. Kang, S. Lee, K. Zhu, and D. H. Kim, “Progress and outlook of Sn-Pb mixed perovskite solar cells,” *Nano Convergence*, 10, 27 (2023).
 - R. Lin, J. Xu, M. Wei, Y. Wang, Z. Qin, Z. Liu, J. Wu, K. Xiao, B. Chen, S. M. Park, G. Chen, H. R. Atapattu, K. R. Graham, J. Xu, J. Zhu, L. Li, C. Zhang, E. H. Sargent, and H. Tan, “All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation,” *Nature*, 603, 73-78 (2022).
 - R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. I. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. H. Sargent, and H. Tan, “Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(ii) oxidation in precursor ink,” *Nature Energy*, 4, 864-873 (2019).
 - S. Du, J. Yang, S. Qu, Z. Lan, T. Sun, Y. Dong, Z. Shang, D. Liu, Y. Yang, L. Yan, X. Wang, H. Huang, J. Ji, P. Cui, Y. Li, and M. Li, “Impact of Precursor Concentration on Perovskite Crystallization for Efficient Wide-Bandgap Solar Cells,” *Materials*, 15, 3185 (2022).
 - C.-W. S. Long Li, Xin-Lian Deng, Yan-Qing Wang, Guan-Nan Xiao, Ling-Ling Ni, “420 nm thick CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x capping layers for efficient TiO₂ nanorod array perovskite solar cells,” *Chin. Phys. B*, 27, 18804-018804 (2018).
 - F. Zhang, J. Song, L. Zhang, F. Niu, Y. Hao, P. Zeng, H. Niu, J. Huang, and J. Lian, “Film-through large perovskite grains formation via a combination of sequential thermal and solvent treatment,” *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 8554-8561 (2016).
 - S. Chen, X. Xiao, B. Chen, L. L. Kelly, J. Zhao, Y. Lin, M. F. Toney, and J. Huang, “Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward?,” *Science Advances*, 7, eabb2412 (2021).
 - C. Li, Z. Song, C. Chen, C. Xiao, B. Subedi, S. P. Harvey, N. Shrestha, K. K. Subedi, L. Chen, D. Liu, Y. Li, Y.-W. Kim, C.-s. Jiang, M. J. Heben, D. Zhao, R. J. Ellingson, N. J. Podraza, M. Al-Jassim, and Y. Yan, “Low-bandgap mixed tin-lead iodide perovskites with reduced methylammonium for simultaneous enhancement of solar cell efficiency and stability,” *Nature Energy*, 5, 768-776 (2020).
 - C. Jiang, Y. Xie, R. R. Lunt, T. W. Hamann, and P. Zhang, “Elucidating the Impact of Thin Film Texture on Charge Transport and Collection in Perovskite Solar Cells,” *ACS Omega*, 3, 3522-3529 (2018).
 - P. Holzhey, M. Prettl, S. Collavini, C. Mortan, and M. Saliba, “Understanding the impact of surface roughness: changing from FTO to ITO to PEN/ITO for flexible perovskite solar cells,” *Scientific Reports*, 13, 6375 (2023).
 - Y. Zhang, Y. Li, X. Xin, Y. Wang, P. Guo, R. Wang, B. Wang, W. Huang, A. J. Sobrido, and X. Li, “Internal quantum efficiency higher than 100% achieved by combining doping and quantum effects for photocatalytic overall water splitting,” *Nature Energy*, 8, 504-514 (2023).
 - C. Wang, Q. Xiong, Z. Zhang, L. Meng, F. Li, L. Yang, X. Wang, Q. Zhou, W. Fan, L. Liang, S.-Y. Lien, X. Li, J. Wu, and P. Gao, “Deciphering the Reduced Loss in High Fill Factor Inverted Perovskite Solar Cells with Methoxy-Substituted Poly (Triarylamine) as the Hole Selective Contact,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 12640-12651 (2022).