

# 고-개방전압 페로브스카이트 태양전지의 기술적 동향



김기훈  
고려대학교  
KU-KIST융합대학원  
석사과정



민한울  
고려대학교  
KU-KIST융합대학원  
조교수

## 서론

차세대 태양전지 광흡수층 소재 중에서 할라이드 페로브스카이트 태양전지(PSCs)는 Shockley-Queisser(S-Q) 한계에 근접한 효율성을 지닐 잠재력을 가지고 있는 것으로 평가받고 있다. 미야사카 연구팀에 의해 최초로 보고된 이후,<sup>[1]</sup> PSCs는 높은 광흡수 계수, 쉬운 밴드갭 조절성, 긴 전하 운반자 확산 길이, 결함에 대한 내성 등의 성질로 인해 폭넓은 주목을 받아왔다. 특히, 미국재생에너지연구소(NREL)에 의해 인증된 26.1%의 기록적인 효율은 실리콘 태양전지의 최고 효율에 근접하는 수치로, 실리콘 태양전지가 26% 이상의 PCE에 도달하는 데 약 40년이 걸린 것에 비해, PSCs는 불과 10여년 만에 달성한 놀라운 발자취를 보였다.<sup>[2]</sup>

이와 같은 PSCs의 발전은 기존의 다른 용액 공정 기반 광전기술, 예를 들어 염료감응 태양전지(DSSCs) 및 유기 광전지(OPV)에서 얻은 교훈에도 크게 기인한다. 이러한 발전을 바탕으로 단일 접합 하이브리드 태양전지와 탠덤 기술을 포함한 다양한 형태의 PSCs는 상업화의 큰 가능성을 지니며, 이미 여러 기업들이 대규모 PSC 패널의 제조 및 시험에 착수하였다.

PSCs는 다른 광전기술에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 그 중 하나는 용액 공정에도 불구하고 상대적으로 높은 개방회로 전압(Voc)을 달성한다는 점이다. 용액 공정으로 제작된 재료에서는 대규모의 결함, 구조적 무질서, 화학적 비균질성이 예상되며, 이러한 결함들은 특히 Voc와 충전률(FF)의 큰 손실을 통해 성능 저하의 주요 원인이 될 수 있다. 그러나 실제로 PSCs, 특히 하이브리드 페로브스카이트는 거의 이론적 한계에 도달하는 Voc 값을 보여주고 있는데, 이는 페로브스카이트의 '결함 내성(Defect

Tolerance)’ 특성 때문인 것으로 여겨진다. 이 결함 내성은 결정 결함이나 화학적 비균질성을 의미하는 고유 특성이지만, 디바이스 내의 불완전성: 페로브스카이트 필름, 운반층 또는 인터페이스의 물리적 및 전기적 불완전성으로 인한 에너지 손실도 발생할 가능성이 있다. 따라서, 높은 Voc를 달성하기 위해 필름과 인터페이스의 품질 개선을 위한 많은 노력이 이루어지고 있다.

본 리뷰는 Voc와 PCE의 이론적 배경을 통해 Voc를 높이는 것이 왜 현시점에서 추가적인 효율의 제고에 필수적인지를 설명하고, 더불어 다양한 종류의 페로브스카이트 태양전지의 Voc 향상을 위한 주요 방법 및 접근법을 다룬다. 본문에서의 페로브스카이트 분류는 크게 유-무기 하이브리드, 전-무기, 그리고 탠덤 태양전지 기술로 나누어 설명한다. 이를 통해 PSCs가 광전변환 분야에서의 혁신적인 발전을 이끌고 있는 방식과 이들이 상업적 응용에 얼마나 가까워졌는지를 탐구할 것이다.

## 본론 1: 개방회로전압(Voc)의 이론적 배경

페로브스카이트 태양전지(PSCs)의 전력 변환 효율(PCE)이 25%를 넘어섰음에도 불구하고, 기록된 효율은 여전히 Shockley-Queisser(S-Q) 이론에 의해 예상된 이론적 한계(1.4 eV 페로브스카이트의 경우에 33%)에 미치지 못한다. 태양광 패널이 전체 PV 시스템 비용의 작은 부분만을

구성하기 때문에, 태양전지의 비용을 줄이는 것은 설치 비용에 큰 영향을 주지 않으나, 효율을 증가시키는 것은 킬로와트시당 비용에 큰 영향을 미친다. 태양전지의 PCE는 광 여기된 전하 캐리어의 재결합 과정에 의해 결정되며, 이 전하 캐리어는 복사적 또는 비복사적으로 재결합할 수 있어, 재결합된 여분의 전자와 홀의 에너지가 궁극적으로 광자 또는 포논으로 전달된다. S-Q 이론에서는 태양전지 내 유일한 재결합 메커니즘이 복사적 재결합이라고 가정하며, 바로 이 복사적 재결합이 효율의 한계를 결정한다.

태양전지의 효율성에 대한 이론적 한계는 빛 흡수체(페로브스카이트 및 기타 PV)의 밴드갭에 관련이 있다.<sup>[3]</sup> PSCs의 가장 높은 PCE(25% 이상)는 대부분의 PV를 초과하지만, 다른 PSCs의 효율성은 그렇게 두드러지지 않으며 S-Q 한계와 비교했을 때 개선의 여지가 크다. S-Q 한계에 접근하여 더 높은 효율을 달성하기 위해서는 PSCs의 각 파라미터에서의 손실과 그 원인을 이해하는 것이 필요하다.

태양전지의 총 손실은 빛의 손실(비효율적인 빛 관리)과 캐리어의 손실(부적절한 캐리어 관리)로 구성된다. 단락 회로 전류 밀도( $J_{sc}$ )와 S-Q 한계에 의한 최대 가능 전류( $J_{SQ}$ ) 간의 비교는 주로 셀 내부에 갇힌 광자와 셀의 비활성 영역에 의한 빛 흡수로부터 발생하는 광전류 손실을 정량화할 수 있다.  $j = J_{sc}/J_{SQ}$ 로 계산된  $j$  값은 빛 관리를 나타내며, 더 큰 값은 더 나은 빛 관리, 즉 낮은 광전류 손실을 의미한다. PSCs의  $j$  값은 0.95 이상으로, 이는 거의 완

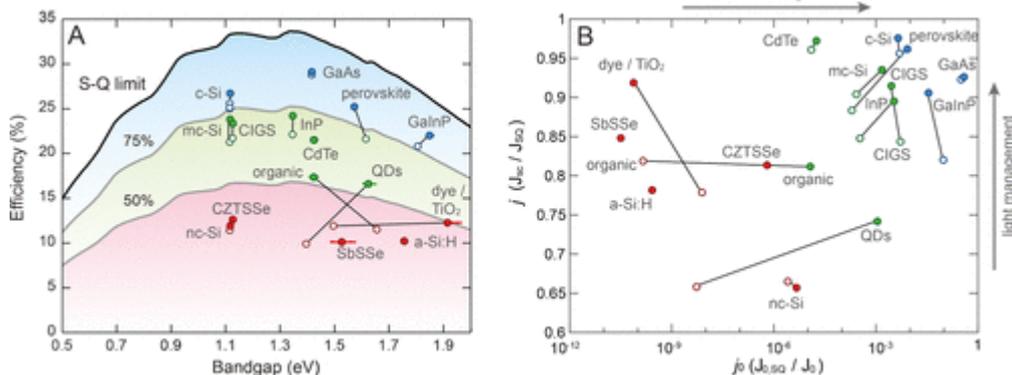


그림 1. 태양전지의 종류에 따른 S-Q limit과  $j-j_0$  그래프

벽한 빛 관리를 의미하며 개선의 여지가 거의 남지 않았다. 태양전지의 캐리어 재결합 손실은 물질의 밴드갭에서 최소한의 재결합 전류(즉, 복사 한계),  $J_{0,SO}$ 와 dark recombination 전류,  $J_0$ 의 비율로 확인할 수 있다. 낮은  $j_0 = J_{0,SO}/J_0$ 는 표면 재결합을 줄임으로써 캐리어의 관리가 필요하다는 것을 의미한다. 페로브스카이트의  $j_0$ 는  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  범위에 있으며, 이는 GaAs와 같은 다른 태양전지보다 낮다.

필 팩터(FF)는 태양전지의 최대 전력을  $V_{oc}$ 와  $J_{sc}$ 의 곱으로 나눈 비율로 정의된다. 실제 FF는 기생 저항 손실에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 PSCs에서 비복사적 재결합은 광전변환 성능을 결정하는 데 특히 중요하다. 따라서 태양전지에서 비복사적 재결합을 이해하고 억제하는 것이 효율성을 향상시키는 열쇠이다.

태양광 기술의 기본 물리적 과정에 따라, 태양광 아래에서 전자는 반도체의 가전자대(VB)에서 전도대(CB)로 여기되어, 이전에 있던 홀을 남긴다. 이 경우, 열 평형 상태에서의 반도체의 페르미 레벨은 더 이상 적합하지 않게 되며 전자( $E_{Fn}$ )와 홀( $E_{Fp}$ )의 준페르미 레벨로 분할된다. S-Q 한계 이론에서는 전자와 홀의 준페르미 레벨 차이가 태양전지의  $V_{oc}$ 를 달성할 수 있는 값으로 설정된다. 즉, 이상적으로는 준페르미 레벨 분할(QFLS)과  $V_{oc}$ 는 상호 교환 가능한 개념으로 간주되며, 서로 같은 것으로 간주된다.<sup>[4]</sup>

$V_{oc}$ 는 태양전지의 어두운 포화 전류와 광생성 전류에 따라 달라진다. PSCs의  $J_{sc}$ 는 거의 완벽한 빛 관리와 고정된 빛 강도로 인해 작은 변화를 보인다. 그러나 태양전지에서 비복사적 재결합에 따라 어두운 포화 전류는 크기 순서로 변할 수 있다. 따라서 어떠한 비복사적 캐리어 재결합도 QFLS를 줄이고  $V_{oc}$  감소에 기여할 수 있다.  $V_{oc}$ 의 광강도에 대한 로그 의존성도 이 방정식에서 나타난다. 다른 빛 흡수체(다른  $E_g$ )를 가진 태양전지를 비교하기 위해, 다이오드 이상성 인자  $n$ 이 도입되었으며, 이는 광강도의 함수로서  $V_{oc}$ 의 측정으로부터 결정될 수 있다.

PSCs에서  $V_{oc}$ 를 제한하는 비복사적 재결합은 단일 페로브스카이트 층의 갭 내 재결합 중심(결함 및 트랩)과 페

로브스카이트와 전송층 사이의 이중 접합에서 발생한다. 이는 결함 보조 재결합(Shockley-Read-Hall, SRH 재결합), 오제 재결합, 밴드 꼬리(band-tail) 재결합, 그리고 계면 재결합을 포함한 여러 유형으로 나눌 수 있다. 다만, 오제 재결합과 밴드 꼬리 재결합은 대부분의 PSCs 유형에서 큰 비중을 차지하지 않으며, 보편적이지도 않다.

PSCs의 비복사적 손실을 정량화하고, PSCs의 결함 내성에 대해 논의함으로써, 비복사적 재결합을 최소화하고  $V_{oc}$  출력을 개선하기 위한 전략을 개발하는 것이 중요하다. 따라서, 재결합을 줄이고, 결함을 관리하며, 계면의 정렬을 최적화함으로써, PSCs의 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 방법을 탐색하는 것이 페로브스카이트 태양전지가 직면한 중요한 연구 방향이다. 결론적으로, 높은  $V_{oc}$ 를 달성하면서 낮은 재결합이 가능해진다면, 현재보다 더욱 높은 PCE를 달성할 것으로 기대할 수 있다.

## 본론 2: 유-무기 페로브스카이트 태양전지의 $V_{oc}$ 향상 전략

유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 그들의 짧은 연구 역사에도 불구하고, 지속적으로 전력 변환 효율(PCE)을 향상시켜 현재 25% 이상을 기록하며 주목받고 있다. 이러한 고효율 유-무기 페로브스카이트 태양전지의 성공은 주로 개선된 단락 회로 전류( $J_{sc}$ )와 상대적으로 높은 필팩터(FF)에 기인하며, 반면에 개방 회로 전압( $V_{oc}$ )은 Shockley-Queisser(S-Q) 이론에 의해 예상된 한계에 조금 못 미친다.

초기 연구 단계에서 페로브스카이트 층은 높은  $V_{oc}$ 를 실현하는 데 주요한 요소로 간주되었다. 고체 홀 전송 물질을 기반으로 한 고체 상태 PSCs의 개발 이후, 고품질 페로브스카이트 필름을 얻기 위한 공정이 PSC 연구의 주류를 이루게 되었다. 다양한 방법이 개발되었음에도  $V_{oc}$  값은 S-Q 한계보다 다소 낮은 수준에서 포화되었다. 이는 페로브스카이트 층 자체의 한계를 넘어서 인터페이스 공

학과 전하 전송 층으로 연구 초점이 이동하게 만들었다.

페로브스카이트 필름의 고품질 제작에 있어 주요한 방법 중 하나로 자리 잡은 안티-솔벤트 방울 떨어뜨리기는 다양한 안티-솔벤트의 종류를 변경하거나, 떨어뜨리기 조건을 수정하고, 안티-솔벤트에 다양한 첨가제를 사용하는 등 여러 연구에서 주목받았다. 클로로벤젠은 대중적인 안티-솔벤트로 활용되고 있지만, (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> 하이브리드 페로브스카이트 필름의 경우엔, 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether)가 고품질을 실현하는데 더욱 효과적이며 Voc 출력을 향상시키는 것을 발견했다.<sup>[5]</sup> 하지만 다양한 안티솔벤트가 실험되었음에도 불구하고, 페로브스카이트 조성에 따른 안티-솔벤트의 정확한 분류는 여전히 불분명하다. 특히, 안티-솔벤트의 떨어뜨리기 속도를 정밀하게 제어하는 것이 필름의 품질에 큰 영향을 미치는데, 이는 수동으로 조절하기 어렵고 배치나 사

람에 따라 달라질 수 있기 때문이다. 최근에는 안티-솔벤트를 빠른 떨어뜨리기와 느린 떨어뜨리기로 분류하는 일반적인 접근 방법이 제시되었다.<sup>[6]</sup> 이 최적화된 안티-솔벤트 분배 기법은 무결점이면서 밀도가 높고, 표면이 평평하며, 입계 영역이 줄어들고 대형 입자 배열을 가진 다결정 페로브스카이트 필름의 품질을 개선한다. 이러한 고품질 필름은 주로 개선된 Voc에서 비롯된 성능 향상으로 이어진다.

페로브스카이트 전구체 용액에 첨가제를 추가하는 방법은 필름의 품질을 향상시키는 데 효과적이다. 적절한 첨가제를 선택하는 것에는 현재까지도 연구가 계속되고 있으며, 유기 및 무기 화합물, 소분자 및 대분자, 심지어 고분자를 포함한 다양한 종류의 첨가제가 입자 성장을 촉진하여 대부분의 경우 전력 변환 효율과 안정성을 향상시키는 데 적용되었다. 또한, 첨가제의 기능성 그룹이 페로브스카

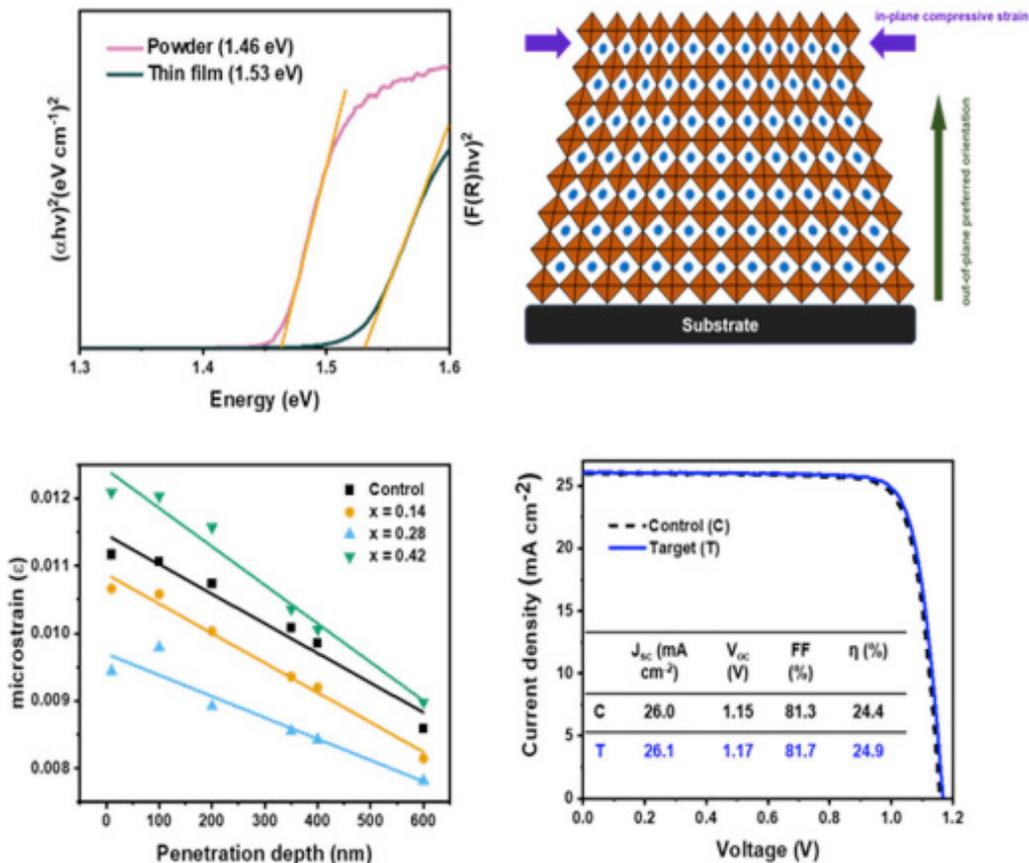


그림 2. 페로브스카이트의 응력(strain) 완화

이트 및 전송층과 상호 작용하면서 결함 패시베이션과 이온 고정화를 유도해 디바이스의 성능과 안정성을 개선했다. 고분자 첨가제 중, 폴리아닐린은 Voc를 12% 증가시키는데 뛰어난 성능을 개선한 바 있다.<sup>[7]</sup> 또한, 페로브스카이트 전구체에 5mol% 과량의 PbI<sub>2</sub>를 추가하는 것도 결정립계 가장자리(grain boundary)에서의 패시베이션 효과로 인하여 Voc를 증가시킬 수 있는 방법으로 간주된다.

A-사이트 양이온과 관련된 물질들도 전구체에 첨가제로서 활용될 수 있다. 메틸암모늄(MA) 할라이드인 MAI와 MACl은 약간 과량으로 혼합된 전구체 용액에 첨가될 때 효과적인 것으로 여러 연구에 의해 확인된 바 있다. MACl은 대부분의 유-무기 기반 페로브스카이트 전구체에 필수적인 첨가제로, 특히 FA가 우세한 전구체에서 고품질 필름 제작에 중요한 역할을 한다.<sup>[8]</sup> 현재, MACl을 포함한 페로브스카이트 전구체를 사용한 대부분의 고효율 PSCs는 개선된 Voc와 높은 Jsc를 유지한 덕분에 전반적인 성능이 향상될 수 있었다. MACl의 추가는 Br을 전구체에 추가했던 초기의 개념과 다르게, Voc가 오르는 대신 Jsc의 손실을 감수했던 것과 다르게 가열과정에서 증발되어 페로브스카이트 본연의 밴드갭에 영향을 미치지 않는다는 것이 중요하다.

그와 동시에, 페로브스카이트를 도포한 뒤에 열처리와 냉각 과정을 거치면서 기판과의 열팽창 계수와의 차이로 인해 발생하는 응력(strain)은 계면의 결함과 비방사성 재결합을 촉진하는 원인 중 하나이다. 페로브스카이트 전구체에 중성 리간드인 TOP(trioctylphosphine)을 넣어 마이

크로스트레인(microstrain)을 줄이고 페로브스카이트 결함을 패시베이션하여, 24.9%의 효율과 더불어 1.17V의 Voc를 기록하였다.<sup>[9]</sup>

하이브리드 페로브스카이트 태양전지에서 SnO<sub>2</sub>는 주력 전자 전송층(ETL)으로 자리매김하며 Voc와 효율 향상을 위한 중요한 역할을 수행한다. SnO<sub>2</sub>의 선택은 그것이 낮은 온도에서 간단한 용액 공정을 통해 제작될 수 있으며, 고효율 태양전지를 위한 우수한 전자 전송 및 인터페이스 특성을 제공하기 때문이다.

SnO<sub>2</sub> 기반으로 한 다양한 표면 개선 및 패시베이션 전략이 Voc 향상을 위해 개발되었다. 예를 들어, RbF 수용액을 SnO<sub>2</sub> 필름에 스프인코팅하는 방법은 Rb<sup>+</sup> 이온이 페로브스카이트 격자의 중간지점으로 활발히 이동하여 이동성을 억제하고 비방사(non-radiative) 재결합을 줄이는 효과를 나타냈다.<sup>[10]</sup> 또한, FTPS와 같은 수용성 산을 SnO<sub>2</sub>에 첨가하는 것은 SnO<sub>2</sub>의 결함을 줄이거나 에너지 레벨을 조정함으로써 전기적 특성을 향상시키는 데 효과적이었다.<sup>[11]</sup>

SnO<sub>2</sub> 위에 추가 층을 도포하거나 SnO<sub>2</sub> 아래에 보조 층을 삽입하는 이중 ETL 구조의 적용은 인터페이스 최적화와 전하 전달 개선을 통해 높은 Voc를 실현했다. 예를 들어, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 SnO<sub>2</sub> 아래에 도포한 이중 ETL 구조는 더 나은 에너지 정렬과 향상된 전하 전송으로 인해 Voc를 크게 개선했다.<sup>[12]</sup>

SnO<sub>2</sub> ETL의 제조 방법으로는 화학 욕조 증착(Chemical Bath Deposition)이나 SnO<sub>2</sub> 양자점(QDs)을 사용하는 방법 등이 있으며, 이는 인터페이스 결함을 줄이고, 전하 수

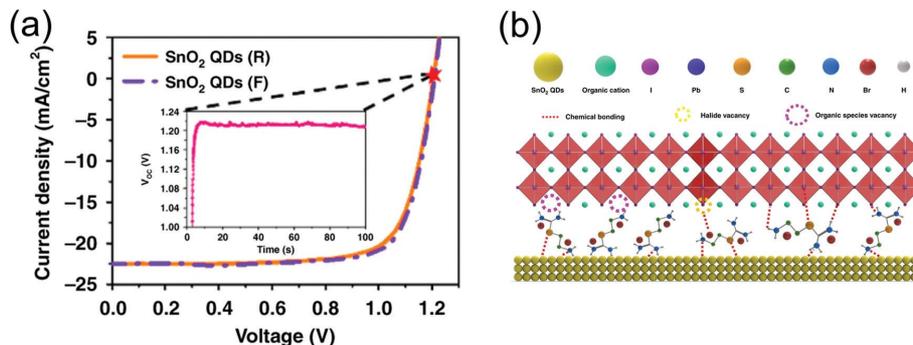


그림 3. SnO<sub>2</sub> 양자점을 사용한 ETL

명을 연장시키며, 비방사 재결합을 억제하여 높은 Voc를 달성하는 데 기여한다. 특히, SnO<sub>2</sub> QDs를 이용한 ETL은 페로브스카이트와 투명 전극 사이의 인터페이스 결합을 강화하고 페로브스카이트 패시베이션을 향상시켜 Voc를 더욱 높일 수 있다.<sup>[13]</sup>

SnO<sub>2</sub> 기반 ETL은 하이브리드 페로브스카이트 태양전지에서 Voc와 전체 성능 향상을 위한 핵심 요소로 부상했다. 다만, 단일 SnO<sub>2</sub> 층만으로는 완벽하지 않으며, SnO<sub>2</sub> 내 결함을 줄이고 인터페이스 상호 작용을 최적화하여 비방사 재결합을 최소화하고 더 나은 전하 전달을 위한 에너지 정렬을 조정하기 위한 수정 물질이나 층이 필요하다. SnO<sub>2</sub> ETL의 개선은 또한 페로브스카이트 성장을 제어하여 고품질 페로브스카이트 필름 형성과 태양전지의 높은 Voc를 실현하는 데 기여한다.

HTM(Hole transporting Material)에 대한 연구 역시 마찬가지로 크게 발전하였다. 초기 PSC 개발 단계에서 주로 페로브스카이트와 ETL에 초점을 맞췄던 연구는 이제 HTMs로 확장되었다. 가장 일반적으로 사용되는 HTM은 spiro-OMeTAD이며, 이의 전도성을 높이기 위해 Li-TFSI, FK-209, tBP와 같은 도핑제가 사용된다. 그러나 Li-TFSI

의 장기적 안정성 문제로 인해 최근에는 다른 HTM에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

HTM의 최적화는 주로 Voc의 증가와 안정성 강화에 초점을 맞추고 있다. 예를 들어, Jeon 등은 spiro-OMeTAD의 변형체인 fluorene-terminated HTM(DM)을 개발하여 Voc를 1.07V에서 1.11V로 향상시켰다.<sup>[14]</sup> 이는 DM이 보유한 더 깊은 HOMO 레벨 특성 때문에 인터페이스에서의 에너지 손실이 감소했기 때문이다. 또한, 새로운 도핑제를 적용하여 HTM의 전도성을 개선하는 연구도 진행되었다. Wang 등은 Li-TFSI 대신 Mg-TFSI<sub>2</sub>와 Ca-TFSI<sub>2</sub>를 사용하여 장기 안정성을 개선했다.<sup>[15]</sup> 이러한 새로운 도핑제들은 더 높은 Voc 유지에 기여하며, 장시간 환경 노출에도 성능 저하가 적은 성과를 내었다.

HTM과 페로브스카이트 사이의 인터페이스 역시 Voc에 큰 영향을 미친다. 페로브스카이트 표면 결합이 홀 전달 및 인터페이스 재결합에 영향을 주어 전체 효율을 제한하기 때문에, 표면 패시베이션 기술이 중요하다. Jiang 등은 페로브스카이트와 HTM 사이에 phenethylammonium iodide (PEAI)를 적용하여 Voc를 1.18V로 향상시켰다.<sup>[16]</sup> PEAI는 2차원 페로브스카이트 형성을 유도하여 표면 결함을 줄이

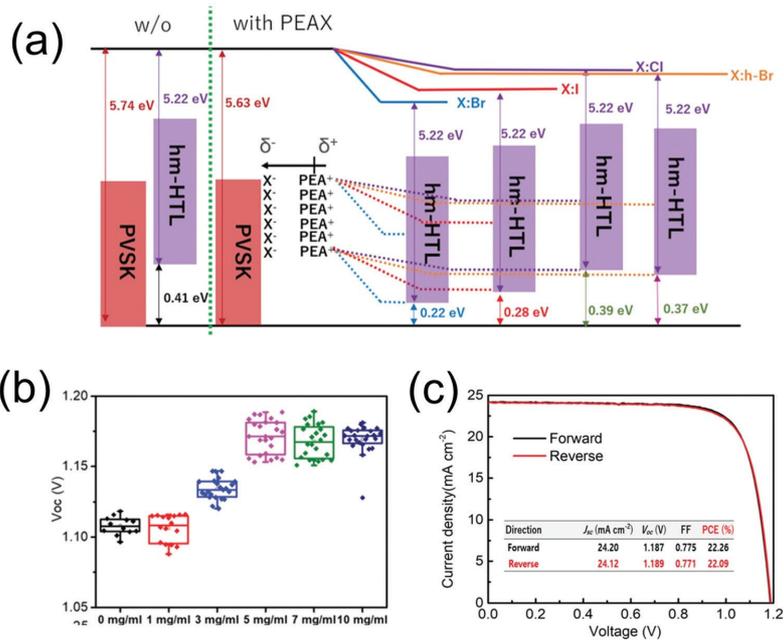


그림 4. PEAI를 HTL-PVSK 인터레이어에 적용한 모습

고 홀 추출을 용이하게 한다.

HTM의 구조와 용매를 변경을 통한 연구도 Voc 향상에 기여한다. spiro-OMeTAD의 용해도를 높이는 전통적인 클로로벤젠 대신, pentachloroethane을 사용하는 새로운 방법이 제시되었다.<sup>[17]</sup> 이는 도핑제 없이도 높은 Voc와 Jsc를 달성하면서 공기 중 안정성을 개선했다.

### 본론 3: 전-무기 페로브스카이트 태양전지의 Voc 향상 전략

유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지들이 PCE를 비롯한 효율지표에서 탁월한 성능을 자랑하긴 하지만, 특히 열안정성 측면에서 불안정한 문제를 드러내면서, 전-무기 페로브스카이트로의 전환에 대한 연구가 촉진되었다. 유기 카티온을 완전히 무기 Cs 카티온으로 대체함으로써, 전-무기(Inorganic) CsPbX<sub>3</sub>(X = I, Br) 페로브스카이트는 400°C 이상의 온도에서도 안정적인 광활성 단계를 유지함이 입증되었으며, 이는 열 불안정성에 대한 우려를 완전히 해소하였다.

전-무기 페로브스카이트 태양전지의 빠른 발전은 PCE를 6년 만에 20% 이상으로 끌어올리며, 이 분야의 주목을

받았다. 이러한 발전은 과거에 개발된 하이브리드 PSCs로부터 얻은 기술과 교훈에 크게 기여했다. 그러나 두 가지 주요 도전 과제가 여전히 남아 있다. 첫 번째는 검은색 상(Black-phase)의 광활성 단계를 실온에서 더 오랫동안 안정적으로 유지하는 문제이며, 이는 연구자들이 효율적인 안정화 방법을 개발하는 데 관심을 가지게 만들었다. 두 번째는 디바이스의 효율을 더욱 향상시키는 것이다.

전-무기 태양전지의 광전변환 파라미터를 살펴보면, J<sub>sc(EQE)</sub>와 FF는 이미 상당히 높은 수준으로, S-Q 한계와 비교해도 경쟁력이 있다. 하지만 Voc의 최고값은 이론적 Voc와의 차이가 더 크게 나타나며, 이는 전-무기 PSCs의 이론적 한계와 실제 효율 사이의 격차의 원인이 된다. 따라서 Voc를 향상시키기 위한 여러 방법 개발에 많은 노력이 기울여졌다.

다양한 방법이 재결합 유형을 감소시키기 위해 시도 및 개발되었고, 페로브스카이트 대량에서의 트랩 보조 SRH 재결합은 결정성 향상, 입자 크기 증가, 첨가제 도입 및 금속 도핑을 통한 필름 품질/형태 개선으로 크게 줄어들었다. 표면 재결합은 페로브스카이트 필름 표면의 다양한 방식의 처리를 통해 감소되었다. 페로브스카이트/ETL 및 페로브스카이트/HTL 인터페이스에서의 재결합 손실은 전체 손실에 상당한 기여를 하는 것으로 보이며, 인터페이스

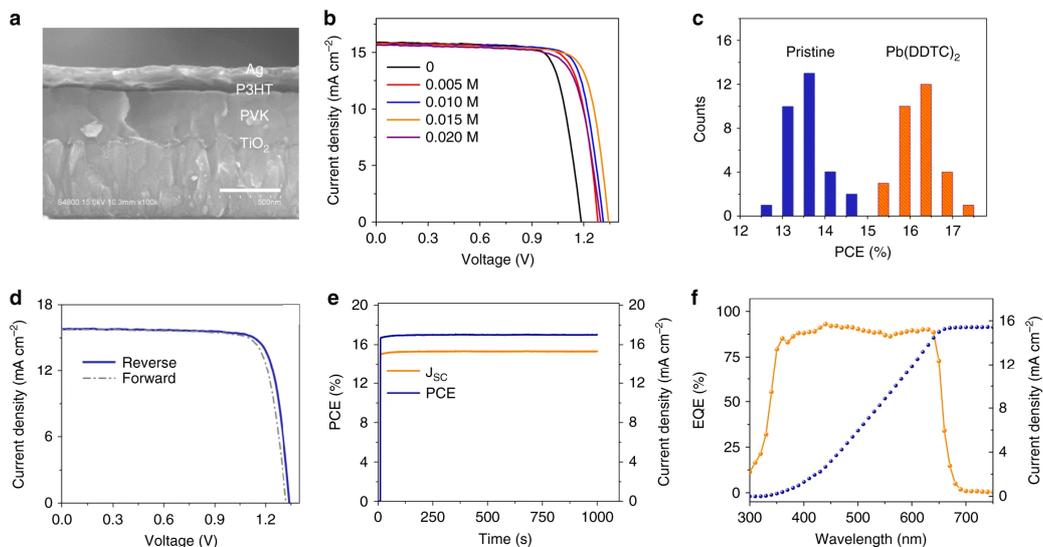


그림 5. CsPbI<sub>2</sub>Br 페로브스카이트 태양전지

공학을 통해 해결되어왔다.

하이브리드와 달리 전-무기 페로브스카이트 필름의 제작 과정에서 안티-솔벤트는 필요 없으나, 고품질의 필름을 얻기 위한 단계별 열처리가 자주 사용된다. 이 과정에서, DMSO와 같은 고비점 용매가 천천히 증발하면서 델타-상에서 베타-상으로의 전환을 촉진하고, 최종적으로 고온 열처리를 통해 순수한 알파-상 CsPbI<sub>3</sub> 필름이 형성된다. 이러한 방식은 직접 고온 열처리에 비해 Voc와 전체 효율을 크게 향상시킨다.

CsPbX<sub>3</sub> 필름의 결정화 과정을 제어하고 필름 품질을 개선하기 위해 첨가제를 사용하는 방법도 Voc 개선에 기

여한다. 예를 들어, Meng 그룹은 CsPbI<sub>3</sub> 전구체에 우레아-암모늄 티오시안산염(UAT)을 추가함으로써 필름 형태를 개선하고, 비방사 재결합을 획기적으로 억제하여 Voc를 1.06V에서 1.15V로 향상시켰다.<sup>[18]</sup>

금속 도핑은 비방사 재결합을 억제하고 Voc를 증가시키는 또 다른 효과적인 전략이다. 특히 Pb 자리에 금속 이온을 도핑하는 방식이 보편적이며, 이는 검은 상태의 CsPbX<sub>3</sub>를 안정화시킬 뿐만 아니라, 디바이스 성능을 향상시킨다. Sn<sup>2+</sup> 및 Ge<sup>2+</sup>의 도핑은 CsPbX<sub>3</sub>의 결함 밀도와 재결합을 크게 억제하며, Voc의 상당한 향상을 가져왔다.<sup>[19]</sup>

2D/3D 이종구조는 3D 페로브스카이트 내의 트랩 상태

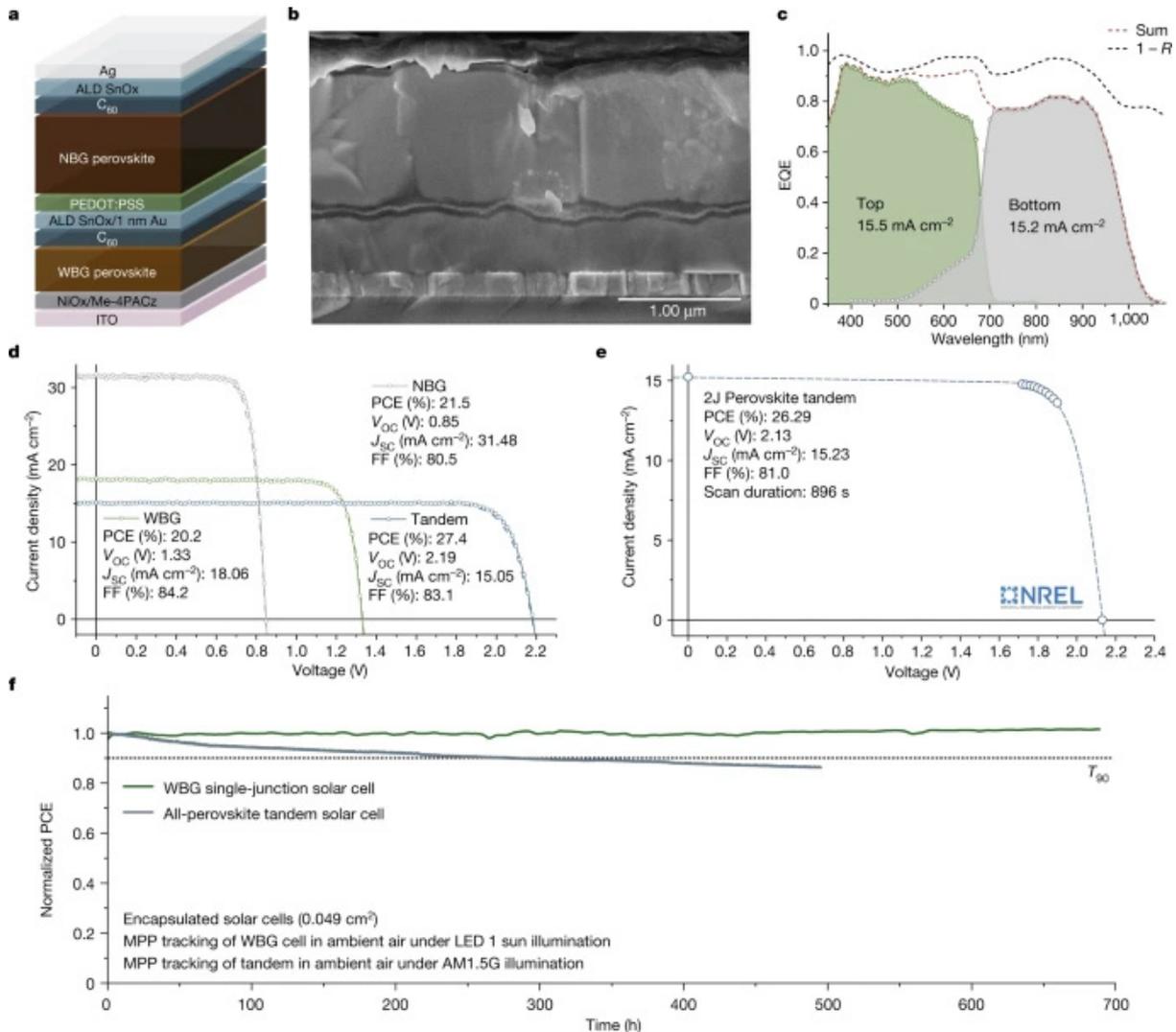


그림 6. 상층 셀에 PDA를 적용한 전-페로브스카이트 탠덤 태양전지

를 억제하는데 유용한 전략으로 평가되고 있다. Lin 그룹은 무기 CsPbI<sub>2</sub>Br 페로브스카이트를 기반으로 한 2D/3D 이중구조를 형성하는 현장 성장(In-situ growth) 방법을 시연하였다. 이 방법에서는 1vol%의 DMSO가 CsPbI<sub>2</sub>Br 위에 스핀코팅 된 부틸암모늄 요오드화물(BAI) 용액에 첨가되었다. 스핀 코팅 과정 중 DMSO는 결정화된 3D CsPbI<sub>2</sub>Br 필름의 얇은 층을 용해시키고 BAI와 Cs 사이의 양이온 교환 과정을 촉진하여 3D CsPbI<sub>2</sub>Br 페로브스카이트 표면에 2D BA<sub>2</sub>CsPb<sub>2</sub>I<sub>6</sub>Br 페로브스카이트의 오직 얇은 층만을 형성하였다. 연구자들은 이 2D/3D 이중접합이 홀 추출을 촉진하고 전하 운반체 재결합을 억제하여 더 높은 Voc와 효율을 결과로 이끈다는 것을 발견하였다.<sup>[20]</sup>

CsPbX<sub>3</sub> 태양전지에서 에너지 손실을 줄이기 위해 페로브스카이트 표면 개질과 인터페이스 최적화 또한 중요하다. DDTC(diethyldithiocarbamate) 분자를 사용한 표면 엔지니어링은 표면 결함을 효과적으로 패시베이션하여 Voc를 1.34V까지 증가시키며, 이러한 표면 패시베이션은 페로브스카이트 표면의 비방사 재결합을 줄이고 Voc를 개선하였다.<sup>[21]</sup>

마지막으로, ETL과 HTM은 전-무기 PSC의 Voc에 중대한 영향을 미친다. SnO<sub>2</sub> ETL은 CsPbX<sub>3</sub>와 좋은 에너지 매칭을 제공하며, ZnO 층의 도입은 전자 추출을 촉진하여 Voc를 증가시킨다.<sup>[22]</sup> 전통적으로 spiro-OMeTAD와 같은 도판트가 포함된 HTM이 널리 사용되어 왔지만, 이는 특히 요오드가 풍부한 전-무기 페로브스카이트에서는 습기에 매우 민감하며, spiro-OMeTAD에 사용되는 수분을 끌어들이는 Li-TFSI 도판트는 페로브스카이트의 상 변화를 유발할 수 있다. 이로 인해 효율이 급격히 감소하는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 다양한 연구 그룹들은 도판트 없는 새로운 HTM을 개발하고 있다. Hu 그룹은 도판트 없는 P3HT를 CsPbI<sub>2</sub>Br 셀의 HTM으로 사용하여 spiro-OMeTAD에 버금가는 효율을 달성했다. 이어서, 에너지 수준 조정을 위한 버퍼 층을 도입하여 Voc를 1.26V까지 향상시켰지만, 큰 에너지 오프셋 문제는 여전히 남아 있었다.<sup>[23]</sup> 또한, Yip 그룹은 spiro-OMeTAD와

P3HT보다 더 깊은 HOMO 레벨을 가진 스퀘레인(squaraine) 기반 폴리머를 개발하여, 이 폴리머들이 페로브스카이트 표면과의 상호작용을 통해 표면 결함을 패시베이션하는 효과를 보였으며, 높은 홀 이동성을 보이는 것으로 나타났으며, 이러한 새로운 HTM은 Voc와 PCE 모두에서 우수한 성능을 보였다.<sup>[24]</sup>

## 본론 4: 탠덤형 페로브스카이트 태양전지

금속 할라이드 페로브스카이트(MHPs)를 사용하여 달성할 수 있는 넓은 밴드갭(약 1.2–3.0 eV) 덕분에 실리콘, 구리 인듐 갈륨 셀레나이드 및 유기 태양전지와 함께 탠덤 태양전지 개발이 가능해졌다. 최근, 넓은 밴드갭(WBG; 약 1.8 eV)과 좁은 밴드갭(NBG; 약 1.2 eV) 층으로 구성된 전-페로브스카이트 탠덤은 단일 접합 페로브스카이트 태양전지(PSC)의 최고 기록된 전력 변환 효율(PCE)을 초과하는 성과를 보였다.<sup>[25]</sup>

하지만, 페로브스카이트 탠덤 셀의 PCE는 WBG 셀의 큰 개방 회로 전압(Voc) 손실로 인해 제한되고 있다. 약 1.5 eV의 단일 접합 유-무기 하이브리드 PSC는 Voc 손실을 최저 0.3 V까지 보였지만, 1.75 eV 이상의 혼합 요오드/브로마이드 PSC는 아직 Voc 손실을 0.5 V 이하로 달성하지 못했다. 이러한 Voc 손실은 20% 이상의 브로민 농도를 가진 페로브스카이트에서 증가된 트랩 밀도, 광 유도 할라이드 분리 및 전하 수송 층과의 에너지적 부조화로부터 비롯된 것으로 보고되었다. 전하 수송 층과 접촉한 후 페로브스카이트의 광발광 양자 수율(PLQY)은 현저히 감소하는데, 이는 페로브스카이트-수송 층 인터페이스가 페로브스카이트 밴드갭 내에서 재결합 경로를 생성한다는 것을 시사한다. 밴드 불일치, 에너지 레벨 고정 및 페로브스카이트로부터의 할라이드 이동 등이 이 현상의 원인으로 보고되었다.

이를 해결하기 위해, Sargent 그룹에서는 페로브스카이트 표면 상태를 수정하고 표면 전위의 공간적 분포를 더

균일하게 만들기 위한 대안으로 디암모늄 분자를 도입하였다. 1,3-프로판 디암모늄(PDA)을 사용함으로써 준-페르미 레벨 분할이 90 meV 증가하였고, 이를 통해 1.79 eV 밴드갭의 페로브스카이트 태양전지가 1.33 V의 Voc와 19% 이상의 PCE를 달성할 수 있었다. 이 층을 전-페로브스카이트 탠덤에 적용하여, 2.19 V의 기록적인 Voc와 27% 이상의 PCE를 기록하였다.<sup>[26]</sup>

## 결론

CdTe, 염료감응 태양전지, 유기 태양전지와 같은 태양전지 기술과 비교하여, 페로브스카이트를 사용하는 PSCs는 유사한 밴드갭을 가진 흡수체를 사용함에도 불구하고 특히 높은 Voc나 최소 에너지 손실을 보여준다. Voc의 개선은 PSCs의 효율을 더욱 촉진하고 응용 전망을 확장하는 핵심이다. 페로브스카이트와 인터페이스의 결합으로 인해 발생하는 심각한 비방사 재결합이 Eloss의 주요 원인이라고 여겨지며 비방사 재결합은 FF 손실에도 부분적으로 책임을 제공하는 점을 생각 해야한다. 즉, 재결합을 억제하면 Voc와 FF가 동시에 개선될 수 있다. 광흡수체와 인터페이스에서 비방사 재결합을 억제하는 전략은 에너지 손실을 줄이는 데 효과적임이 입증되었다. Voc 및 효율의 추가 향상을 통해, 페로브스카이트 태양전지의 상업적 전망이 밝아질 것이라 예상된다.

솔루션 처리된 페로브스카이트가 많은 결함을 가지고 있고 이러한 결함과 연결된 심각한 성능 손실을 겪을 것으로 예상되지만, 그들의 결함 내성 특성은 최소한의 에너지 손실로 높은 Voc를 달성하는 데 도움이 된다. 하지만, 페로브스카이트의 결함 내성 특성이 페로브스카이트 내의 본질적인 결정 결함만을 의미하며, 다결정 필름의 핀홀과 입자 경계와 같은 외재적 결함 및 ETLs 및 HTLs에서의 계면 불완전성이 전체 디바이스 성능에 상당한 영향을 줄 수 있다. 높은 Voc를 생산하기 위한 수많은 전략이 확립되었지만, 여전히 이러한 과정을 주도하는 메커니즘에 대한 연

구의 필요성이 강조된다. 페로브스카이트나 디바이스의 인터페이스가 어떻게 변화하는지, 물리적-화학적 관점에서 실제로 무슨 일이 일어나고 있는지에 대한 메커니즘을 근본적으로 이해하는 것이 향후 Voc를 제고하고 높은 효율의 PSCs를 개발하는 데 필수적이라고 사료된다.

## 참고문헌

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6050–6051 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [3] Ehrler, B. *et al.* Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit. *ACS Energy Letters* **5**, 3029–3033 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c01790>
- [4] Caprioglio, P. *et al.* On the Relation between the Open-Circuit Voltage and Quasi-Fermi Level Splitting in Efficient Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **9**, 1901631 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201901631>
- [5] Numata, Y., Sanehira, Y. & Miyasaka, T. Drastic Change of Surface Morphology of Cesium–Formamidinium Perovskite Solar Cells by Antisolvent Processing. *ACS Applied Energy Materials* **4**, 1069–1077 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01717>
- [6] Taylor, A. D. *et al.* A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent. *Nature Communications* **12**, 1878 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22049-8>
- [7] Zheng, H. *et al.* The multiple effects of polyaniline additive to improve the efficiency and stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 4441–4448 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8TC05975F>
- [8] Kim, M. *et al.* Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perov-

- skite Solar Cells, *Joule* **3**, 2179–2192 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.014>
- [9] Zhuang, J. *et al.* Rubidium Fluoride Modified SnO<sub>2</sub> for Planar n–i–p Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials* **31**, 2010385 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202010385>
- [10] Wang, C. *et al.* High-effective SnO<sub>2</sub>-based perovskite solar cells by multifunctional molecular additive engineering, *Journal of Alloys and Compounds* **886**, 161352 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161352>
- [11] Wang, P. *et al.* Gradient Energy Alignment Engineering for Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Over 23%, *Advanced Materials* **32**, 1905766 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201905766>
- [12] Zhang, H. *et al.* Multifunctional Crosslinking-Enabled Strain-Regulating Crystallization for Stable, Efficient  $\alpha$ -FAPb<sub>3</sub>-Based Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials* **33**, 2008487 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202008487>
- [13] Jeon, N. J. *et al.* A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Nature Energy* **3**, 682–689 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>
- [14] Pham, N. D. *et al.* Alkaline-earth bis(trifluoromethanesulfonimide) additives for efficient and stable perovskite solar cells, *Nano Energy* **69**, 104412 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104412>
- [15] Jiang, Q. *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nature Photonics* **13**, 460–466 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>
- [16] Hu, M. *et al.* Solvent Engineering of a Dopant-Free Spiro-OMeTAD Hole-Transport Layer for Centimeter-Scale Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Thermal Stability, *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 8260–8270 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21177>
- [17] Yu, B. *et al.* Efficient (>20 %) and Stable All-Inorganic Cesium Lead Triiodide Solar Cell Enabled by Thiocyanate Molten Salts, *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 13436–13443 (2021). <https://doi.org/10.1002/anie.202102466>
- [18] Liang, J. *et al.* CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>2</sub> Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Exceptional Efficiency and Stability, *Journal of the American Chemical Society* **139**, 14009–14012 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07949>
- [19] Yin, X. *et al.* Critical roles of potassium in charge-carrier balance and diffusion induced defect passivation for efficient inverted perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 5666–5676 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8TA11782A>
- [20] He, J. *et al.* Surface chelation of cesium halide perovskite by dithiocarbamate for efficient and stable solar cells, *Nature Communications* **11**, 4237 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18015-5>
- [21] Yan, L. *et al.* Interface Engineering for All-Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with Efficiency over 14%, *Advanced Materials* **30**, 1802509 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201802509>
- [22] Li, M.-H. *et al.* Electrical Loss Management by Molecularly Manipulating Dopant-free Poly(3-hexylthiophene) towards 16.93 % CsPbI<sub>2</sub>Br Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 16388–16393 (2021). <https://doi.org/10.1002/anie.202105176>
- [23] Tian, J. *et al.* Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges, *Advanced Energy Materials* **10**, 2000183 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000183>
- [24] Lin, R. *et al.* All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation, *Nature* **603**, 73–78 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04372-8>
- [25] Chen, H. *et al.* Regulating surface potential maximizes voltage in all-perovskite tandems, *Nature* **613**, 676–681 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05541-z>
- [26] Guo, Z., Jena, A. K., Kim, G. M. & Miyasaka, T. The high open-circuit voltage of perovskite solar cells: a review, *Energy & Environmental Science* **15**, 3171–3222 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2EE00663D>