

친환경 페로브스카이트 태양전지 최신 기술 동향

유형렬 · 최종민*

대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2019년 8월 8일 접수 : 2019년 8월 12일 채택)

Recent Research Progress on Eco-Friendly Perovskite Solar Cells

Hyung Ryul You and Jongmin Choi*

Energy Science and Engineering, DGIST

(Received August 8, 2019 : Accepted August 12, 2019)

초 록

금속 할로겐 페로브스카이트 (perovskite)는 우수한 전기적, 광학적 특성으로 인해 차세대 태양전지의 핵심 소재로 큰 주목을 받고 있다. 페로브스카이트 태양전지는 등장 이후 전례 없는 단기간 효율 향상을 보이며 현재 24% 이상의 인증된 광전 변환 효율을 달성하였지만, 대부분의 고성능 페로브스카이트 태양전지는 유독성 납 (Pb)을 기반으로 한 페로브스카이트를 사용한 것으로, 향후 상용화를 위해서는 납을 쓰지 않는 친환경 페로브스카이트 개발이 필수적이다. 본 글에서는 비납 페로브스카이트 물질 및 연구 동향에 대해서 소개하고자 한다.

Abstract : Metal halide perovskite materials are considered as promising semiconducting materials for next-generation solar cells due to their unique electrical and optical properties. Intensive progress in perovskite solar cell yielded a certified power conversion efficiency over 24%. However, most of highly efficient perovskite solar cells required Pb-based perovskite materials, which is a critical obstacle for their commercialization, and development of Pb-free perovskite materials is one of recent urgent issues in this field. In this paper, we will introduce recent research progress on Pb-free perovskite solar cells.

Keywords : Perovskite, Quantum Dot, Solar Cell, Lead-Free

1. 서 론

태양에너지는 반영구적인 친환경 에너지로 기존 화석연료로부터 야기되는 매장량 한계 및 환경오염 문제를 해결할 수 있는 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 태양전지는 태양에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 장치로, 상용화되어 널리 보급되고 있는 결정질 기반 실리콘 태양전지의 경우 20% 이상의 광전 변환 효율 및 10년 이상의 장기 안정성이 보고된 바 있다.¹⁾ 하지만 결정질 기반 실리콘 태양전지의 복잡한 제

조 공정 및 높은 제조 단가로 인해, 공정 간소화 및 낮은 제조 단가를 가지는 차세대 태양전지 연구 개발에 대한 수요는 꾸준히 증가하고 있다.

최근 유/무기물 복합 AMX_3 분자식 페로브스카이트 (Perovskite) 결정 구조를 가지는 광흡수물질 기반 태양전지의 경우, 우수한 광전기적 특성 및 저온 공정, 용액 공정이 가능하다는 장점 및 기존의 실리콘 태양전지와 견줄 수 있는 수준인 24.2%의 인증된 광전 변환효율이 보고된 바 있어, 차세대 태양전지로 큰 주목을 받고 있다.¹⁾ 페로브스카이트의 AMX_3 분자식에서 A는 Methylammonium (MA) 혹은 Formamidinium (FA) 와 같은 유기 양이온, M은 납 (Pb)과 같은 금속

*E-mail: whdals1062@dgist.ac.kr

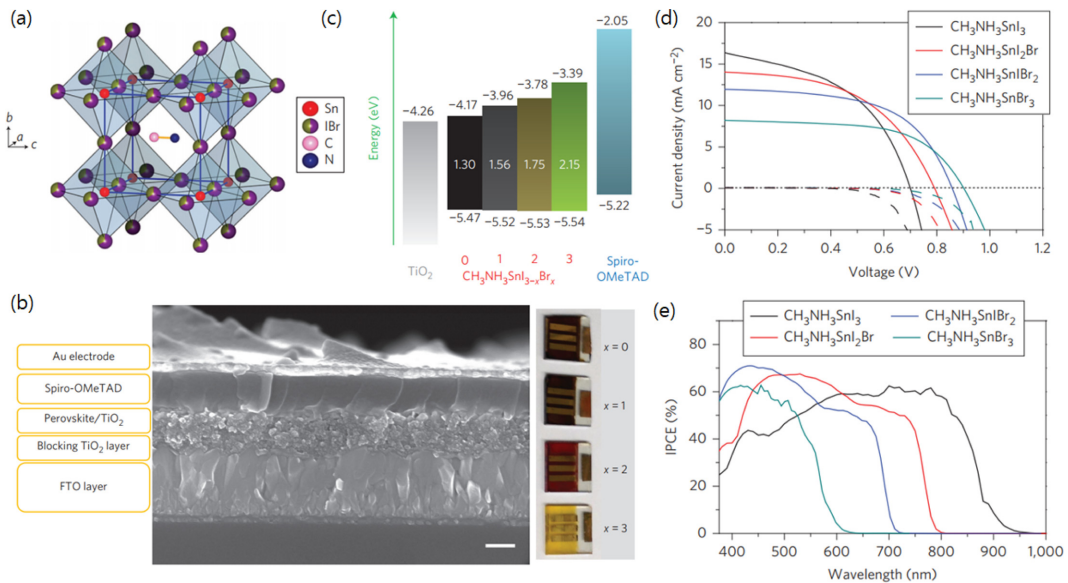


Fig. 1. (a) Crystal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ (b) Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cell (c) Schematic band alignment of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ with TiO_2 and Spiro-OMeTAD hole transport material (HTM). Photocurrent density-voltage (J - V) characteristics (d) and corresponding IPCE spectra (e) of perovskite solar cell.⁹⁾

양이온, X는 Iodide, bromide와 같은 할로젠 음이온으로 이루어져 있다.²⁾

하지만 페로브스카이트의 금속 양이온으로 사용되고 있는 납의 경우 WTO에서 제정한 10대 독성 물질 중 하나로, 페로브스카이트가 분해 시 유출되어 심각한 환경 문제를 야기할 수 있다. 따라서 납을 쓰지 않는 친환경 페로브스카이트 물질 개발은 페로브스카이트 상용화를 위한 필수 과제로 여겨진다.

본 글에서는 비납 페로브스카이트 중에서도 주석 (Sn), 저마늄 (Ge), 비스무스 (Bi), 안티모니 (Sb), 다 성분계로 이루어진 페로브스카이트 물질 소개 및 기술 동향에 대해서 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1 태양전지 광흡수물질 요건

태양전지는 빛에너지를 전기에너지로 바꾸주는 소자이다. 태양전지의 성능은 크게 광전 변환 효율, 단락 전류, 개방전압, 최대출력 등의 광전 특성 값 및 소자의 안정성(수명) 등으로 결정지어진다. 태양전지의 광흡수 물질은 이러한 요소들을 고려하여 물질의 밴드갭 (band gap) 및 캐리어 확산거리, 전자 혹은 정공 전달 물질간의 밴드위치 (band alignment) 및 상호 작용이 중요하게 고려되어야 한다. 광흡수 물질 밴드갭의 경우, 밴드갭이 너무 크면 근적외선 부근의 빛이 흡수되지 않고 투과될 수 있는 반면 밴드갭이 너무 작아지게 되면 태양전지의 개방전압이 감소하여 소자 성능이 감소될 수 있다. 일반적으로 단일 물질로 이루어진 태양전지 광흡수 물질의 이상적인 밴드갭은 1.3 eV 부근으로 알려져 있다.³⁾ 캐리어 확산거리 (carrier diffusion length)는 광흡수 물질이 태양광에너지를 흡수하여 전자와 홀을 생성하였을 때 이들이 이동할 수 있는 거리를 의미한다. 광흡수 물질의 캐리어 확산거리가 짧을 경우 그 두께가 제한되어 광흡수 효율이 떨어질 수 있어, 긴 캐리어 확산거리가 요구된다. 기존 납 기반 페로브스카이트의 경우 밴드갭 조절이 용이하고 긴 캐리어 확산거리를 가지고 있어 우수한 광전 특성을 보일 수 있었지만,⁴⁾ 비납 페로브스카이트 물질의 경우 납 기반 페로브스카이트 물질에 비해 본 특성들이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 기본적으로 페로브스카이트 구조를 유지하기 위해서는 Goldschmidt tolerance factor가 0.8 ~ 1 사이가 유지되어야 하는데,²⁾ 이를 고려하였을 때 비납 페로브스카이트 물질 후보군으로 주로 Sn, Ge, Bi, Sb, Mn, Ni, Co등이 고려될 수 있다.

드롭의 경우, 밴드갭이 너무 크면 근적외선 부근의 빛이 흡수되지 않고 투과될 수 있는 반면 밴드갭이 너무 작아지게 되면 태양전지의 개방전압이 감소하여 소자 성능이 감소될 수 있다. 일반적으로 단일 물질로 이루어진 태양전지 광흡수 물질의 이상적인 밴드갭은 1.3 eV 부근으로 알려져 있다.³⁾ 캐리어 확산거리 (carrier diffusion length)는 광흡수 물질이 태양광에너지를 흡수하여 전자와 홀을 생성하였을 때 이들이 이동할 수 있는 거리를 의미한다. 광흡수 물질의 캐리어 확산거리가 짧을 경우 그 두께가 제한되어 광흡수 효율이 떨어질 수 있어, 긴 캐리어 확산거리가 요구된다. 기존 납 기반 페로브스카이트의 경우 밴드갭 조절이 용이하고 긴 캐리어 확산거리를 가지고 있어 우수한 광전 특성을 보일 수 있었지만,⁴⁾ 비납 페로브스카이트 물질의 경우 납 기반 페로브스카이트 물질에 비해 본 특성들이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 기본적으로 페로브스카이트 구조를 유지하기 위해서는 Goldschmidt tolerance factor가 0.8 ~ 1 사이가 유지되어야 하는데,²⁾ 이를 고려하였을 때 비납 페로브스카이트 물질 후보군으로 주로 Sn, Ge, Bi, Sb, Mn, Ni, Co등이 고려될 수 있다.

2.2 비납 페로브스카이트

2.2.1 Sn 기반 페로브스카이트

납 기반 페로브스카이트 물질의 우수한 광학적, 전

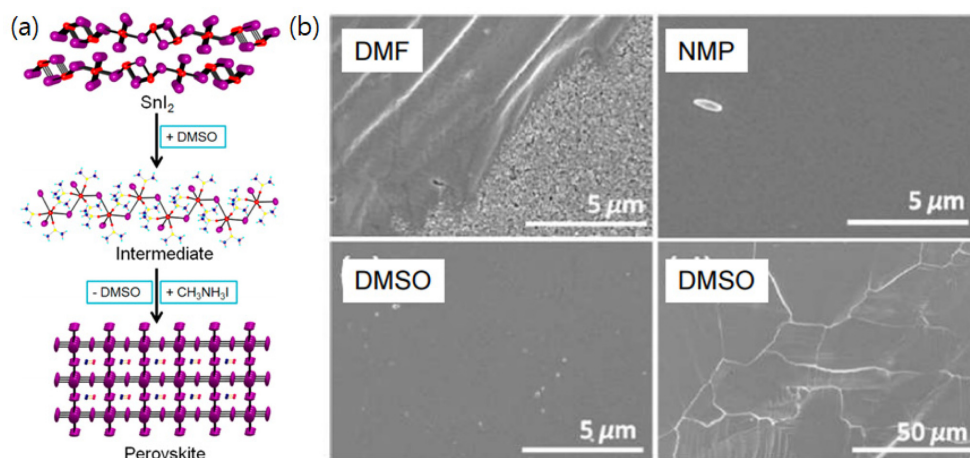


Fig. 2. (a) A schematic of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite film formation originated from SnI_2 through the $\text{SnI}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ intermediate. (b) SEM images of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite film on mesoporous TiO_2 derived from different solvents.¹⁰⁾

기적 특성은 최외각 6s 오비탈의 두 개의 전자를 가지는 납의 전자구조에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ Sn의 경우 Pb와 같은 14족에 속하는 원소이기 때문에 5s 오비탈에서 2개의 최외각 전자를 가지고, 이온 반지름 (1.35 Å)이 Pb (1.49 Å)와 유사하여 페로브스카이트 구조를 안정적으로 유지할 수 있으며, 납과 비교하였을 때 5s 오비탈의 최외각 전자가 원자가 띠 (valance band) 부근에서 더 강한 s-p 반결합 분자 궤도 (s-p antibonding)를 가지기 때문에 납 기반 페로브스카이트보다 좁은 1.3 eV 이하의 밴드갭을 가지는 페로브스카이트 물질을 제조할 수 있어, 비납 페로브스카이트 물질 후보군 중 가장 유망한 물질로 여겨지고 있다.⁶⁾

Sn 기반 페로브스카이트는 무기물로만 이루어진 CsSnI_3 분자식 형태로 쇼트키 접합 (Schotky junction) 태양전지에 처음으로 응용되었지만, 소자의 구조적 한계로 인해 0.88%의 낮은 광전변환 효율을 보인 바 있다.⁷⁾ 이후 영국 옥스퍼드 대학교의 Snaith 교수 연구 그룹은 고효율 페로브스카이트 태양전지에서 가장 널리 사용되고 있는 다공성 이산화티타늄 (TiO_2) 나노입자를 도입한 태양전지 구조에 유무기 복합 MASnI_3 페로브스카이트 물질을 도입하여 6.4%까지 향상된 광전 변환 효율을 보고하였다.⁸⁾ 이 연구와 거의 동시에 미국 노스웨스턴 대학교의 Kanatzidis 교수 연구 그룹은 MASnI_3 에 Br를 첨가한 $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 구조에서 Br의 함량에 따라 Sn 기반 페로브스카이트의 밴드갭을 1.3에서 2.15 eV까지 조절할 수 있다는 것을 밝혀냈고 $\text{MASnI}_3\text{Br}_2$ 구조에서 약 5.73%의 광전 변환 효율을 보여 같은 태양전지 구조에서 MASnI_3 (효

율 = 5.23%) 보다 높은 소자 성능을 보일 수 있음을 보고하였다 (Fig. 1).⁹⁾

하지만 이러한 Sn 기반 페로브스카이트 태양전지의 광전 변환 효율은 20% 이상의 효율을 보이는 납 기반 페로브스카이트 태양전지에 비해 여전히 낮은 수준인데, 이는 Sn 기반 페로브스카이트가 가진 몇 가지 물질적 한계에 기인한다. 납 기반 페로브스카이트의 경우 박막 코팅 후 결정화를 위해 일반적으로 150°C 이상의 추가적인 열처리가 요구되고 이 과정에서 균일한 페로브스카이트 박막이 형성된다. 반면 Sn 기반 페로브스카이트의 경우 Sn^{2+} 가 Pb^{2+} 보다 Lewis acidity가 크기 때문에 열처리 없이도 상온에서 SnI_2 와 MAI가 급격히 반응하여 매우 불균일한 형태의 결정화된 페로브스카이트 박막을 형성하고, 이는 Sn 기반 페로브스카이트 태양전지의 낮은 효율 원인 중 하나로 여겨지고 있다.^{9,10)} Kanatzidis 교수 연구 그룹은 기존 Dimethylformamide (DMF) 용매 대신 coordination affinity 및 끓는점이 높은 dimethylsulfoxide (DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 같은 용매를 사용할 경우, SnI_2 와 용매가 중간상 (intermediate phase) 물질을 형성하여 결정화 속도가 낮아지고, 결과적으로 핀홀 (pinhole)이 줄어든 균일한 형태의 큰 그레인 (Grain)을 가지는 Sn 기반 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있음을 보고하였다 (Fig. 2).¹⁰⁾

박막 형성 이슈 외에도 Sn 기반 페로브스카이트는 Sn^{2+} 가 공기 중에 노출될 경우 쉽게 Sn^{4+} 로 산화될 수 있다는 단점을 가지고 있다. Sn이 산화된 경우 전하 균형이 깨지면서 페로브스카이트 구조가 붕괴될 수 있고, 자가 p-type 도핑효과로 인해 홀 캐리어 밀도가

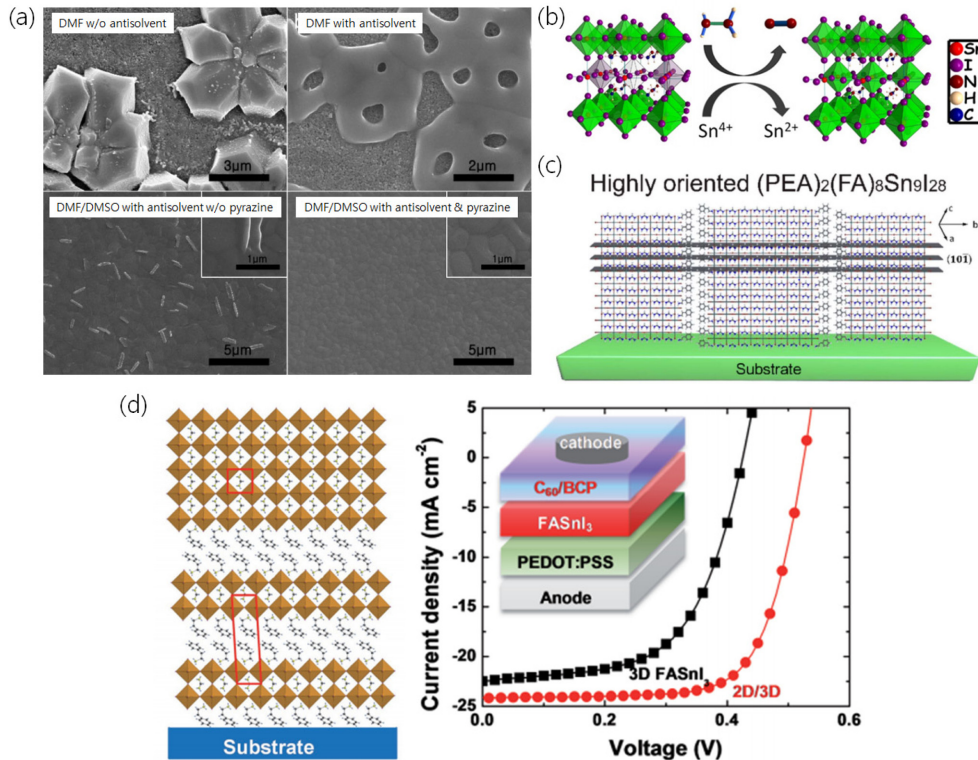


Fig. 3. (a) SEM images of FASnI₃ perovskite film fabricated using various solvents and additives.¹²⁾ (b) Mechanism of hydrazine vapor reaction with Sn-based perovskite materials. Reduction process: $2\text{SnI}_6^{2-} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{SnI}_4^{2-} + \text{N}_2 + 4\text{HI}$.¹⁴⁾ (c) Schematic illustration of the (101) plane of a (PEA)₂(FA)₈SnI₉I₂₈ (n = 9) 2D perovskite crystal.¹⁶⁾ (d) Schematic crystal structure of 2D/3D FASnI₃ perovskite mixture, and *J-V* curves under one sun AM 1.5 G condition for devices containing pure 3D and 2D/3D perovskite (the inset shows the device structure).¹⁷⁾

증가하여 태양전지 제작 시 성능 및 안정성을 크게 저하된다. 싱가포르 난양공대의 Mathews 교수 연구 그룹은 Sn 기반 페로브스카이트 박막 형성 시 SnF₂ 첨가제를 도입할 경우 Sn⁴⁺ 형성이 억제되어 소자 성능 및 안정성이 향상된다는 것을 처음 보고하였고, 이후 Sn 기반 페로브스카이트 박막 제조 시 SnF₂ 첨가제를 사용하는 연구가 활발하게 이루어져 왔다.¹¹⁾ 과량의 SnF₂를 사용할 경우 상 분리 (phase separation)로 인해 마이크로 크기의 불균일한 Sn 페로브스카이트 박막이 형성될 수 있어 소자 성능을 저해할 수 있는데,¹¹⁾ UNIST의 석상일 교수 연구팀은 피라진 (pyrazine)을 추가로 도입하여 균일하게 도포된 고품질의 FASnI₃ 페로브스카이트 박막을 제조하여 효율 향상뿐만 아니라 100일 동안 안정한 소자를 구현하였다 (Fig. 3a).¹²⁾ SnF₂ 외에도 SnI₂, SnBr₂, SnCl₂ 등의 다양한 첨가제 시도되었는데, 이 중 CsSnI₃ 페로브스카이트의 경우 SnCl₂를 첨가할 때 다른 첨가제보다 더 우수한 안정성을 보이는 것이 확인

되었는데, 이는 Cl이 페로브스카이트 구조에 참여하지 않고 표면에 얇은 SnCl₂ 막을 형성하여 산소와 수분이 침투를 막기 때문으로 여겨진다.¹³⁾ Kanatzidis 교수 연구 그룹은 첨가제 외에도 하이드라진 (hydrazine)을 이용해 환원 분위기를 조성하면 페로브스카이트 박막의 Sn⁴⁺/Sn²⁺ 비율이 20% 이상 감소하여 소자 효율이 크게 향상될 수 있음을 보고하였다 (Fig. 3b).¹⁴⁾

이 외에도 큰 유기양이온을 도입하여 기존 3차원의 페로브스카이트 박막을 2차원으로 만들어 물질 안정성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되었다. Kanatzidis 교수 연구 그룹은 CH₃(CH₂)₃NH₃·(BA)를 MASnI₃에 도입하여 2차원의 페로브스카이트 구조를 유도하여 3차원 구조에 비해 수분 안정성 및 성능이 향상된 소자를 구현하였다.¹⁵⁾ 중국 상하이텍 대학의 Ning 교수 연구 그룹은 FASnI₃에 phenylethylammonium (PEA)을 도입하여 PEA 조성에 따라 다양한 형태의 2차원 페로브스카이트 박막을 구현하였고, 약 20%

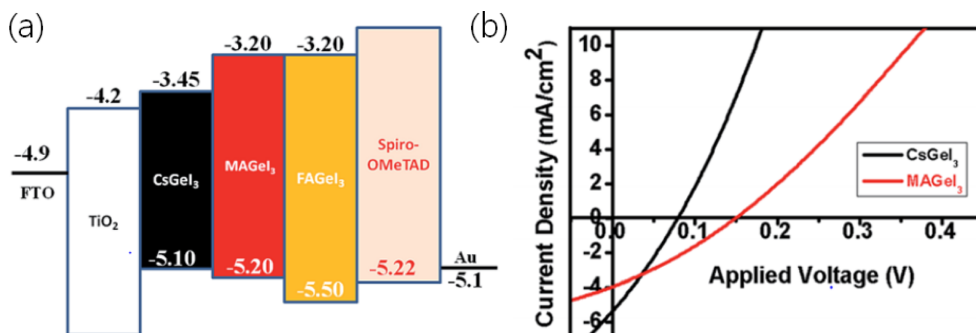


Fig. 4. (a) Schematic energy level diagram of CsGeI₃, MAGeI₃ and FAGEI₃. (b) J - V curves of perovskite solar cells fabricated with different germanium halide perovskites.¹⁸⁾

PEA 첨가 조건에서 5.94%의 높은 광전 변환 효율 및 100일 동안 안정한 Sn 기반 페로브스카이트 태양 전지를 구현하였는데, 이는 소수성의 PEA가 페로브스카이트 내부로 산소나 수분이 침투하는 것을 막아주기 때문으로 여겨진다 (Fig. 3c).¹⁶⁾ 이후 네덜란드 그로닝겐 대학 Loi 교수 연구 그룹은 PEA 기반 2차원 Sn 페로브스카이트와 3차원 FASnI₃ 페로브스카이트를 혼합하여 소자효율을 9%까지 증가시키는데 성공하였고, 이는 현재까지 보고된 비납 친환경 페로브스카이트 태양전지의 가장 높은 효율로 알려져 있다 (Fig. 3d).¹⁷⁾

2.2.2 Ge 기반 페로브스카이트

저마늄 (Ge) 또한 Sn처럼 Pb와 같은 족에 있고 2개의 s오비탈 최외각 전자를 가질 수 있어 비납 페로브스카이트 물질의 후보군으로 고려될 수 있다. Ge 기반 페로브스카이트의 경우 Pb나 Sn 기반 페로브스카이트 물질과 비슷한 전기적, 광학적 특성을 가질 수 있고, 할로젠 원소 조절에 따라 밴드갭 조절이 가능하다. CsGeX₃의 경우 할로젠 원소 (X) 종류에 따라 I, Br, Cl 일 경우 각각 1.6eV, 2.3eV, 3.2eV 밴드갭이 나타나는 것이 확인되었다.^{18,19)} 할로젠뿐만 아니라 유기 양이온에 따라서는 페로브스카이트 밴드갭 및 모양이 변할 수 있다.¹⁸⁾ Guanidinium, trimethylammonium과 같은 크기가 큰 양이온이 도입될 경우 Ge 기반 페로브스카이트 물질은 4s² 전자의 입체화학적 활성으로 인해 직접 (direct) 밴드갭에서 간접 (indirect) 밴드갭 물질로 변하고, 3차원 구조에서 1차원구조로 변한다는 것이 밝혀진 바 있다. 여러 흥미로운 특성에도 불구하고 Ge 기반 페로브스카이트는 용해도가 낮아 박막을 형성하기 어려워 현재까지 태양전지 응용 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 난양공대의 Mathews 교수 연구 그룹이 CsGeI₃와 MAGeI₃를 이용하여 각각 0.11 및

0.20%의 태양전지 효율을 보고하였다 (Fig. 4).¹⁹⁾

2.2.3 Bi 기반 페로브스카이트

15족 원소인 비스무스(Bi)는 Pb와 같이 6s² 전자구조를 가지고 이온 크기 (1.03 Å)가 비슷하기 때문에 비납 페로브스카이트 물질로 고려될 수 있지만, +3의 산화수를 가지기 때문에 기존 16족 원소와 달리 A₃M₂X₉ 분자식의 페로브스카이트 구조를 가진다 (Fig. 5a).²⁰⁾ 쉽게 산화되어 소자 안정성에 문제가 있는 Sn 또는 Ge 기반 비납 페로브스카이트 물질과 달리 Bi 기반 페로브스카이트는 공기중에서 매우 안정한 특성을 보여준다. MAPbI₃의 경우 공기 노출 시 5일만에 구조 붕괴가 일어나기 시작하면서 26일 후 구조가 완전히 붕괴되어 노란색 필름으로 변하지만, MA₃Bi₂I₉의 경우 26일까지 안정한 필름 특성을 보여주는 것이 확인되었다 (Fig. 5b).²¹⁾ 이는 열역학적인 관점에서 보면 Pb의 경우 PbO와 PbI₂ 생성이 비슷한 수준으로 일어나 MAPbI₃가 PbI₂ 및 기타 물질로 쉽게 붕괴될 수 있는 반면, Bi의 경우 Bi₂O₃ 혹은 BiOI 형성이 BiI₃ 형성보다 우선적으로 일어나기 때문에 MA₃Bi₂I₉의 박막을 공기중에 노출시켜도 표면에 얇은 산화층이 형성되어 MA₃Bi₂I₉ 필름을 보호하기 때문으로 여겨진다.

Bi 기반 페로브스카이트 태양전지는 스웨덴 옉살라 대학 Johansson 교수 연구 그룹에 의해서 처음 보고되었는데, Cs₃Bi₂I₉, MA₃Bi₂I₉, MA₃Bi₂I₉Cl_x 소재를 합성 후 소자 특성 평가 결과 Cs₃Bi₂I₉를 사용할 경우 1.09%의 효율을 보일 수 있음을 보고하였다.²⁰⁾ 높은 안정성에도 불구하고 태양전지의 효율이 낮은 이유는 Bi 기반 페로브스카이트의 경우 밴드갭을 2.0 eV 이하로 조절하기 어렵고, 불균일하게 도포된 박막 때문으로 분석된다. 중국 후베이 대학의 Gao 교수 연구 그룹은 진공 기반 2단 공정 증착법을 (vacuum

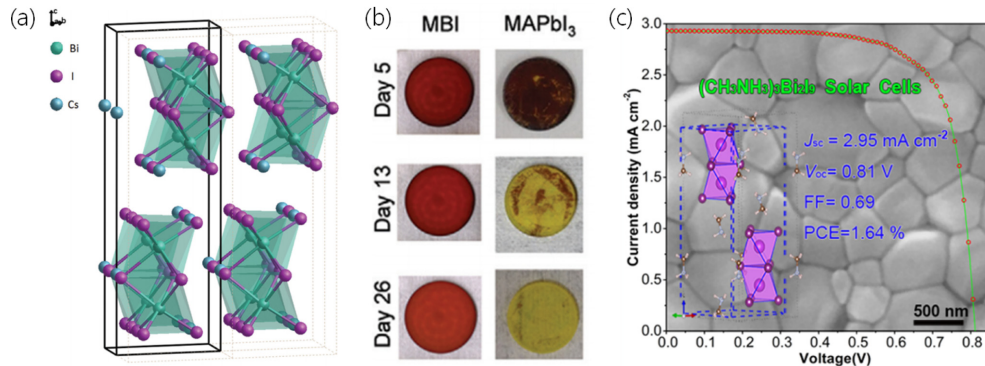


Fig. 5. (a) Schematic illustration of the $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ structure. The unit cell is marked with the dark lines and the bismuth iodide octahedra are marked with a cyan color.²⁰⁾ (b) Photographs of $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (MBI) and MAPbI_3 over time in ambient air.²¹⁾ (c) SEM image of MBI perovskite film deposited by two-step approach - high-vacuum BiI_3 deposition and low-vacuum homogeneous transformation of BiI_3 to $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, and J - V curve of MBI-based perovskite solar cell.²²⁾

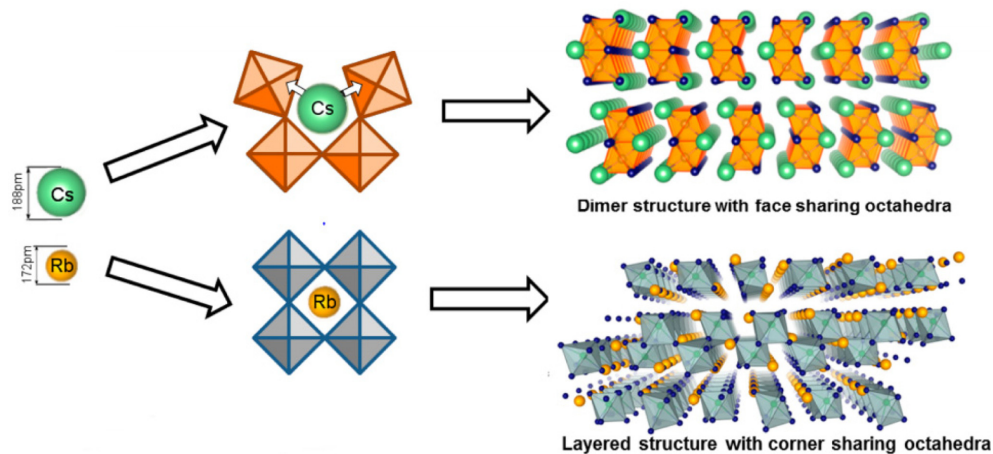


Fig. 6. Schematic showing the influence of A cation size on the structure of $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$.²⁴⁾

assisted two-step deposition) 개발하여 균일하게 도포된 Bi 페로브스카이트 필름의 제조하였고 태양전지 효율을 1.64%까지 향상시킬 수 있음을 보고하였다 (Fig. 5c).²²⁾

2.2.4 Sb 기반 페로브스카이트

Bi와 같은족 원소인 안티모니 (Sb) 또한 비납 페로브스카이트에 응용될 수 있다. Sb 기반 페로브스카이트($\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$)는 Bi 기반 페로브스카이트와 비슷한 광 전기 특성을 보이고 공기중에 안정하며, 제조 공정에 따라 0차원에서 2차원까지 상이한 구조를 보이는 것으로 알려져 있다.²³⁾ 난양공대의 Mathews 교수 연구 그룹은 저차원 구조를 가지는 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 대신 판상구조를 가지는 $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 개발하여 0.66%의 소자 효율을 가지는 태양전지를 구현하였다 (Fig. 6).²⁴⁾ 최근 중국

항저우 대학의 Zhou 교수 연구 그룹은 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 에 Cl을 도입할 경우 수백 나노미터 수준의 그래인 (grain) 크기를 가지는 판상구조의 $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x}$ 페로브스카이트 박막을 만들 수 있다는 것을 밝혀냈고, 이를 태양전지에 응용하여 2.19%의 효율을 가지는 소자를 구현하였다.²⁵⁾ 하지만 Sb 기반 페로브스카이트도 Bi 기반 페로브스카이트와 마찬가지로 우수한 안정성에도 불구하고 2eV 이상의 큰 밴드갭을 가지고 박막 형태를 조절하기가 어려워 태양전지 효율이 낮은 실정이다.

2.2.5 다성분계 비납 페로브스카이트

상기 언급한대로 Bi 혹은 Sb 기반 페로브스카이트는 주로 2차원 이하의 저차원 구조를 가지는데, 이를

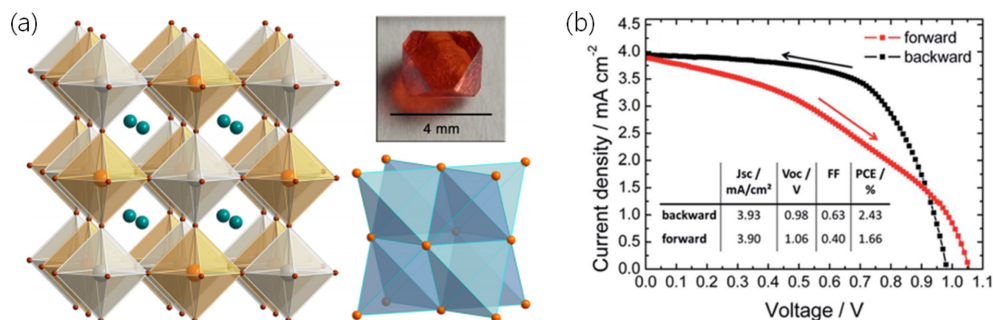


Fig. 7. (a) Crystal structure of the ordered double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Orange, gray, turquoise, and brown spheres represent Bi, Ag, Cs, and Br atoms, respectively. (b) J - V curve of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite-based solar cell.²⁶⁾

태양전지에 유리한 3차원 구조로 만들기 위해 Ag, Au, Cu, K 등 다양한 금속 첨가가 시도되었다. 이런 금속들이 첨가된 페로브스카이트는 $\text{A}_2\text{MM}'\text{X}_6$ 분자식으로 나타낼 수 있고 ($\text{M}' = \text{Ag, Au, Cu, K}$ 등), 이를 더블 페로브스카이트 (double perovskite)라 한다. 다양한 조성이 더블 페로브스카이트 구조에 응용될 수 있는데, 이중 독일 뮌헨 대학의 Bein 교수 연구 그룹은 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 더블 페로브스카이트를 이용하여 2.5%의 효율을 가지는 태양전지를 구현하였고, 중국 베이징 대학의 Xiao 교수 연구 그룹은 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 기반 태양전지 소자 효율이 30일 동안 유지될 수 있음을 확인하여, 더블 페로브스카이트가 높은 소자 성능 및 물질 안정성을 가질 수 있음을 밝혔다.²⁶⁾

3. 결 론

페로브스카이트 태양전지는 등장 이후 급격히 효율이 증가하여 현재 24.2% 인증된 소자 효율이 달성되었지만, 유독성 물질인 납으로 인해 상용화가 어려워 친환경 비납 페로브스카이트 기반 태양전지 개발이 필수적이다. 비납 페로브스카이트 물질 개발을 위해 Sn을 비롯하여 Ge, Bi, Sb 등 여러가지 물질들이 연구되어 왔고 현재 Sn 기반 페로브스카이트를 이용하여 9%의 소자 효율을 달성하였지만, 아직까지는 Pb 기반 페로브스카이트 태양전지에 비해 크게 낮은 효율을 보이고 있다. 소자 성능 외에도 물질 안정성, 광전 특성 및 형태 조절, 공정 개선 등의 다양한 도전 과제가 남아 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서는 물질 설계를 위한 이론적 계산 및 조성 변화를 통한 특성 평가, 계면 물질 개발, 소자 구조 개선 등의 더 많은 접근 및 기술 개발 노력이 요구된다. 페로브스카이트의 광범위한 응용 분야를 고려할 때 고기능성 비납 페로브스카이트를 개발한다면 태양전지뿐만 아니라 LED,

트랜지스터, 센서, 레이저, 촉매 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 핵심 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부에서 지원하는 DGIST Start-up Fund에 의해 수행되었습니다(2019010116).

참고문헌

1. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
2. A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka, 'Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects', *Chem. Rev.*, **119**, 3036 (2019).
3. S. Rühle, 'Tabulated values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells', *Solar Energy*, **130**, 139 (2016).
4. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, 'Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber', *Science*, **342**, 341 (2013).
5. W.-J. Yin, T. Shi and Y. Yan, 'Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance', *Adv. Mater.*, **26**, 4653 (2014).
6. C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, 'Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties' *Inorg. Chem.*, **52**, 9019 (2013).
7. Z. Chen, J. J. Wang, Y. Ren, C. Yu and K. Shum, 'Schottky Solar Cells based on CsSnI_3 Thin-Films', *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 093901 (2012).
8. N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M.

- Herz and H. J. Snaith, 'Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications', *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3061 (2014).
9. F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, 'Lead-Free Solid-State Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells', *Nature Photon.*, **8**, 489 (2014).
 10. F. Hao, C. C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T. J. Marks, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, 'Solvent-Mediated Crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Films for Heterojunction Depleted Perovskite Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11445 (2015).
 11. T. M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W. L. Leong, P. P. Boix, A. C. Grimsdale, S. G. Mhaisalkar and N. Mathews, 'Formamidinium Tin-based Perovskite with Low E_g for Photovoltaic Applications', *J. Mater. Chem. A*, **3**, 14996 (2015).
 12. S. J. Lee, S. S. Shin, Y. C. Kim, D. Kim, T. K. Ahn, J. H. Noh, J. Seo, and S. I. Seok, 'Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF_2 -Pyrazine Complex', *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3974 (2016).
 13. K. P. Marshall, M. Walker, R. I. Walton and R. A. Hatton, 'Enhanced Stability and Efficiency in Hole-Transport-Layer-Free CsSnI_3 Perovskite Photovoltaics', *Nat. Energy*, **1**, 178 (2016).
 14. T.-B. Song, T. Yokoyama, C. C. Stoumpos, J. Logsdon, D. H. Cao, M. R. Wasielewski, S. Aramaki and M. G. Kanatzidis, 'Importance of Reducing Vapor Atmosphere in the Fabrication of Tin-based Perovskite Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 836 (2017).
 15. D. H. Cao, C. C. Stoumpos, T. Yokoyama, J. L. Logsdon, T.-B. Song, O. K. Farha, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp and M. G. Kanatzidis, 'Thin Films and Solar Cells Based on Semiconducting Two-Dimensional Ruddlesden-Popper $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ Perovskites', *ACS Energy Lett.*, **2**, 982 (2017).
 16. Y. Liao, H. Liu, W. Zhou, D. Yang, Y. Shang, Z. Shi, B. Li, X. Jiang, L. Zhang, L. N. Quan, R. Quintero-Bermudez, B. R. Sutherland, Q. Mi, E. H. Sargent and Z. Ning, 'Highly Oriented Low-Dimensional Tin Halide Perovskites with Enhanced Stability and Photovoltaic Performance', *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 6693 (2017).
 17. S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster and M. A. Loi, 'Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency', *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702019 (2018).
 18. C. C. Stoumpos, L. Fraser, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang and M. G. Kanatzidis, 'Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps and Strong Nonlinear Optical Properties', *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6804 (2015).
 19. T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, M. Sherburne, S. Li, M. Asta, N. Mathews and S. G. Mhaisalkar, 'Lead-Free Germanium Iodide Perovskite Materials for Photovoltaic Applications', *J. Mater. Chem. A*, **3**, 23829 (2015).
 20. B.-W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo and E. M. J. Johansson, 'Bismuth based Hybrid Perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: methylammonium or cesium) for Solar Cell Application', *Adv. Mater.*, **27**, 6806 (2015).
 21. R. L. Z. Hoyer, R. E. Brandt, A. Osherov, V. Stevanović, S. D. Stranks, M. W. B. Wilson, H. Kim, A. J. Akey, J. D. Perkins, V. Bulović, and T. Buonassisi, 'Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-free, Stable Hybrid Organic-Inorganic Solar Absorber', *Chem. Eur. J.*, **22**, 2605 (2016).
 22. Z. Zhang, X. Li, X. Xia, Z. Wang, Z. Huang, B. Lei and Y. Gao, 'High-Quality $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64%', *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 4300 (2017).
 23. B. Saparov, F. Hong, J.-P. Sun, H.-S. Duan, W. Meng, S. Cameron, I. G. Hill, Y. Yan and D. B. Mitzi, 'Thin-Film Preparation and Characterization of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor', *Chem. Mater.*, **27**, 5622 (2015).
 24. P. C. Harikesh, H. K. Mulmudi, B. Ghosh, T. W. Goh, Y. T. Teng, K. Thirumal, M. Lockrey, K. Weber, T. M. Koh, S. Li, S. Mhaisalkar and N. Mathews, 'Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics', *Chem. Mater.*, **28**, 7496 (2016).
 25. F. Jiang, D. Yang, Y. Jiang, T. Liu, X. Zhao, Y. Ming, B. Luo, F. Qin, J. Fan, H. Han, L. Zhang and Y. Zhou, 'Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1019 (2018).
 26. A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg and H. I. Karunadasa, 'A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications', *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2138 (2016).