

삼중 할라이드(triple halide) 조성을 통한 와이드 밴드갭 페로브스카이트 특성 향상 연구

문찬수^{1,2} · 전남중^{1*}

¹한국화학연구원(KRICT) 에너지소재연구센터, 책임연구원

²고려대학교 건축사회환경공학과, 연구생

A Study on Improving the Properties of Wide Bandgap Perovskite Through Triple Halide Composition

Moon Chan Su^{1,2} · Jeon Nam Joong^{1*}

¹Senior Researcher, Division of Advanced Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)

²Student, School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University

*Corresponding author: njjeon@kRICT.re.kr

Abstract

The bandgap of halide perovskite materials can be easily adjusted through compositional variation. Perovskite solar cells (PSCs) have attracted attention as promising materials for tandem solar cells because of their tunable bandgaps. Nevertheless, the photoinduced halide segregation phenomenon, which is related to photostability and device performance, remains a problem. Herein, we confirmed that the perovskite composition was controlled by the triple halide composition through the addition of lead chloride (PbCl₂). The triple halide composition not only controlled the perovskite bandgap but also suppressed the photoinduced halide segregation in the perovskite film. In addition, the device performance was improved by the enhanced crystallinity of the perovskite thin film with the triple halide composition.

Keywords: 와이드 밴드갭 페로브스카이트(wide bandgap perovskite), 삼중 할라이드 조성(triple halide composition), 할라이드 상 분리(halide phase segregation), 탠덤태양전지(tandem solar cells)

1. 소개(Introduction)

최근 실리콘 태양전지와 페로브스카이트 태양전지를 이용한 고효율의 탠덤 태양전지를 구현하기 위해서 와이드 밴드갭을 이용한 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 실리콘 태양전지를 기반으로 하는 실리콘/페로브스카이트 탠덤 태양전지는 고효율을 확보하기 위한 전략으로 두 태양전지간 전류 매칭을 실시한다. 이때, 전류 매칭을 시키기 위해서 이론적으로 적절한 페로브스카이트의 밴드갭은 1.73 eV의 밴드

OPEN ACCESS



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.42, No.5, pp.45-52, October 2022
<https://doi.org/10.7836/kSES.2022.42.5.045>

pISSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 11 October 2022

Accepted: 11 October 2022

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

갭이다¹⁾. 일반적으로 페로브스카이트 물질의 밴드갭은 할라이드 조성의 변화를 통해 밴드갭이 조절된다. 와이드 밴드갭 페로브스카이트 박막을 형성하기 위해서는 페로브스카이트 물질의 할라이드 조성을 변화시킴으로써 밴드갭을 조절할 수 있다^{2,3)}. 가장 큰 예로 할라이드 부분의 기본 조성이 되는 I와 Br의 비율변화를 통해 밴드갭 조절을 이루게 된다. 하지만 밴드갭 조절을 위하여 일정량 이상의 Br을 첨가한 경우, 페로브스카이트 물질에 빛이 입사할 때 할라이드 음이온이 동종 이온끼리 응집하는 할라이드 상 분리 현상이 일어나게 된다^{4,5)}.

이러한 상 분리 현상은 태양전지 소자 구동에 영향을 미치며, 태양전지의 광안정성에 크게 영향을 준다. 특히, 상 분리 현상은 Br의 비율이 페로브스카이트 전체 조성의 20% 이상일 경우부터 극심하게 상 분리 현상이 발생한다는 보고가 있다⁵⁾. 더욱이 상 분리 현상은 빛에 의해 여기된 자유 전하가 결합에 의해 트랩 되어 상 분리 현상이 가속화된다는 보고도 있다⁵⁾. 이 현상을 억제하기 위해서, 페로브스카이트 조성을 변화시키거나^{6,7)} 페로브스카이트 박막의 결합을 제어하는 등의 상 분리 현상 억제를 위한 다양한 연구가 진행되고 있다^{8,9)}.

본 연구에서는 이온 반지름이 더 작은 Cl을 첨가함으로써, Br의 함량을 줄임과 동시에 1.73 eV의 밴드갭을 가지는 페로브스카이트 박막을 구현하였다. 이를 통해 빛에 의한 페로브스카이트 상 분리 현상을 억제하는 결과를 얻었다. 특히 I/Br (이중 할라이드 조성)의 조절을 통한 1.73 eV의 와이드 밴드갭의 페로브스카이트와 I/Br/Cl (삼중 할라이드 조성)의 1.73 eV 와이드 밴드갭의 페로브스카이트 박막의 비교를 통해 Cl의 첨가로 인하여 페로브스카이트 박막의 결정성이 향상되는 것을 확인하였고, 이를 통해 결합이 감소한 것을 확인하였다. Cl 첨가를 통한 삼중 할라이드 조성을 통하여 결합이 낮을 뿐만 아니라 상 분리 현상을 억제시키는 와이드 밴드갭 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있었으며, 이를 통해 1.73 eV의 와이드 밴드갭 페로브스카이트 태양전지의 향상된 효율 및 광 안정성이 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

2. 결과 및 고찰(Result and discussion)

2.1 염화 납(PbCl₂) 첨가에 의한 삼중 할라이드 조성

서론에서 언급한 것처럼 광 조사에 의한 상 분리 현상은 페로브스카이트 박막의 Br 함량이 약 20% 이상으로 구성될 때 발생한다고 보고가 되었다⁵⁾. 하지만 탠덤에 적용할 수 있는 1.73 eV의 밴드갭 페로브스카이트는 Formamidium lead iodide (FAPbI₃) 65 mol%와 Methylammonium lead bromide (MAPbI₃) 35 mol%의 혼합 조성에서 이루어진다. 이처럼 탠덤에 적용할 수 있는 와이드밴드갭 페로브스카이트는 Br의 함량이 20%가 넘어가게 된다. 이 문제를 해결하기 위해, 페로브스카이트 박막의 Br의 함량을 최소화함과 동시에 탠덤에 성공적으로 적용할 수 있는 와이드 밴드갭 페로브스카이트 박막에 대한 연구를 진행하였다. 할라이드를 이중 조성(I와 Br)이 아닌 소량의 Cl을 첨가하여 삼중 조성(I, Br과 Cl)을 적용하는 연구를 진행하였다. 삼중 음이온 조성을 구현하기 전, 페로브스카이트 조성에 Cl 이온이 첨가되는지 확인하기 위해, 기존 조성(Br 35 mol%) 페로브스카이트 전구체 용액에 추가적으로 두 가지 다른 Cl 이온의 전구체 메틸암모늄 클로라이드(methylammonium chloride, MACl) 혹은 PbCl₂를 첨가한 후, 페로브스카이트 박막을 형성하여 각각의 흡광도를 측정하였다. Fig.

1(a)는 MACl이 페로브스카이트 전구체(1.45 mM) 몰 수 대비 20 mol% 혹은 40 mol%만큼 첨가된 결과값이다. MACl이 과량 첨가되어도 페로브스카이트 박막의 흡수 가장자리(absorption edge)의 변화가 관찰되지 않는 것으로 나타났다. 하지만 Fig. 1(b)에서와 같이 PbCl₂가 첨가될 경우 흡수 가장자리(absorption edge) 부분의 변화가 관찰되었다. PbCl₂의 첨가량(0.0725 mM (5 mol%), 0.145 mM (10 mol%))이 증가할수록 페로브스카이트 박막의 밴드갭이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 페로브스카이트 박막의 상분리에 문제가 되는 Br을 Cl로 치환하는 연구가 가능함을 확인해주는 결과이다. 따라서 페로브스카이트 삼중조성을 통한 1.73 eV 페로브스카이트 박막을 구현은 PbCl₂를 Br대신 첨가하여 제작할 수 있음이 확인되었다.

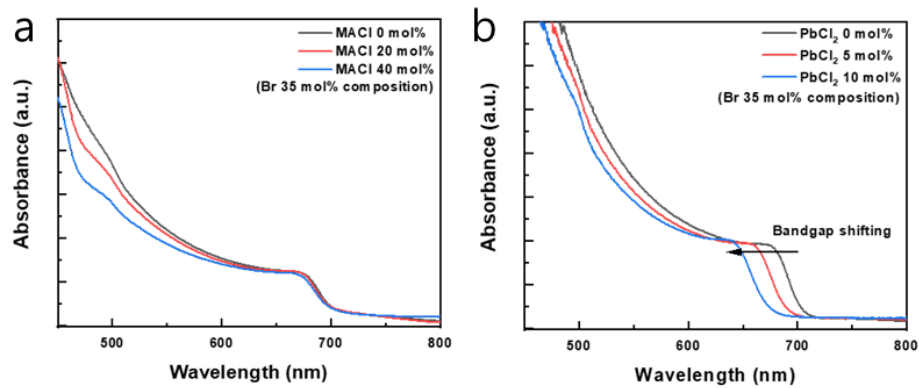


Fig. 1 Absorbance of the wide-bandgap perovskite film for the 35 mol% MAPbBr₃ composition with addition of (a) MACl and (b) PbCl₂

2.2 Br과 Cl의 조절을 통한 1.73 eV의 밴드갭의 삼중 할라이드 조성

소량의 PbCl₂의 첨가로 인하여 페로브스카이트 조성에 Cl 음이온이 밴드갭 변화를 유발하는 것을 확인하였고, Cl 음이온이 페로브스카이트 조성에 첨가되게 되면서, 페로브스카이트 박막의 밴드갭이 커지는 특성을 확인하였다. 추가적으로 Br의 함량을 줄이고, Cl이 첨가된 1.73 eV의 밴드갭을 가지는 페로브스카이트 박막을 얻기 위하여, 10 mol% PbCl₂ (0.145 mM) 첨가 상태에서 Br 조성 변화(5 mol%, 10 mol%, 20 mol%)의 박막에 대한 흡광도 측정을 진행하였다. Fig. 2은 Br 함량에 따른 각각의 페로브스카이트 박막 흡광도 결과를 보여준다. PbCl₂가 첨가될 경우, 박막의 흡수 스펙트럼 결과에서, 저 농도의 Br 함량(5 mol%)일 때 650 nm의 흡수 가장자리(absorption edge)를 갖는 흡광도 결과를 보여준다. 이는 우리가 원하는 페로브스카이트 상이 형성되지 않는 것을 의미한다. 추가적으로 Br 10 mol%에서 장파장 쪽의 흡광도가 증가하였지만 Br 5 mol%의 결과와 마찬가지로 페로브스카이트 상이 제대로 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다. 최소 Br함량이 15 mol% 이상 첨가되었을 시, 페로브스카이트 상이 형성되는 것을 확인하였다. 이 결과는 Cl 이온이 페로브스카이트 격자 내부에 참여하기 위해서 Br 이온이 존재해야 하는 것을 나타낸다. 이는 I와 Cl의 이온 반지름 차이로 인하여 두 이온으로 페로브스카이트 상을 형성하지 못하기 때문이며, Br 이온이 함께 첨가될 경우 페로브스카이트 상이 형성 가능

한 것을 보여준다. 1.73 eV의 삼중 할라이드 조성은 FAPbI₃ 80 mol% (1.16 mM), MAPbBr₃ 20 mol% (0.29 mM) 조성에 추가적으로 PbCl₂ 10 mol% (0.145 mM)가 첨가된 조성에서 달성된 것을 흡광도 측정을 통해 알 수 있었다(Fig. 2흡광도 그래프의 초록색 선). 이는 Cl 조성의 첨가로 인해 상대적으로 적은 Br 조성으로도 목표 밴드갭을 달성할 수 있음을 보여주었다.

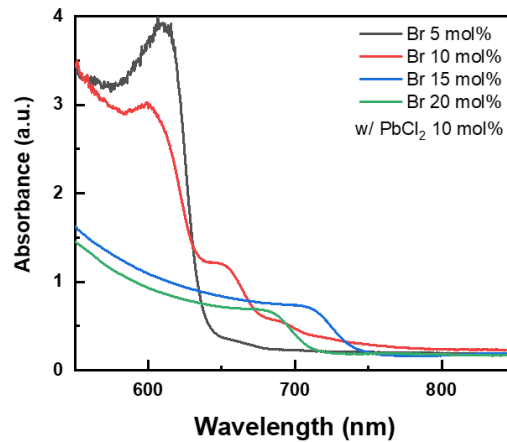


Fig. 2 Absorbance of the perovskite film with addition of 10 mol% PbCl₂ by the content variation of Br composition

2.3 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막 특성

1.73 eV의 밴드갭을 갖는 이중 할라이드 조성과 삼중 할라이드 조성에서의 광학적 특성 차이를 확인하기 위하여 형광(photoluminescence, PL) 분석을 진행하였다. Fig. 3(a)는 이중 할라이드 조성과 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막 정상상태 PL (steady state PL) 결과를 보여준다. 이 결과는 이중 할라이드 조성에 비하여 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막이 같은 광원에 의해 발생하는 PL의 세기가 약 2배 증가하였는데, 이는 상대적으로 삼중 할라이드 조성이 이중 할라이드 조성의 박막에 비하여 결함이 낮아 비방사성 재결합(non-radiative recombination)이 덜 발생하는 것을 간접적으로 알 수 있다. PL 결과를 뒷받침하기 위해서, 추가적으로 이중 할라이드 조성과 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막의 XRD 측정을 진행하였다. Fig. 3(b)는 이중 할라이드 조성과 삼중 할라이드 조성의 XRD 측정 결과를 보여준다. XRD 측정결과는 삼중 할라이드 조성이 이중 할라이드 조성에 비하여 결정성이 큰 결과를 나타냈다. 추가적으로 삼중 할라이드 조성의 피크가 이중 할라이드 조성에 비하여 2-세타값이 높은 곳에 존재하는 것으로 나타났다. 이는 같은 밴드갭을 가지면서도 Cl 조성의 첨가로 인해 페로브스카이트 박막의 격자 변수(lattice parameter)가 더 작은 값을 가지는 특성을 보이며, 이는 상대적으로 삼중 할라이드 조성이 이중 할라이드 조성에 비하여 압축 변형 응력(compressive strain stress)을 더 받는 것을 나타낸다. 이러한 변형 응력(strain stress)은 이온 이동(ion migration)의 활성화 에너지(activation energy) 상승 및 결함 형성 에너지(defect formation energy)를 높이는 선행 보고가 있다¹⁰⁾. XRD 결과는 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막 내부의 결함 감소 특성과 연관 있는 결과를 보여주고

있다. PL 세기의 증가가 이 결과를 뒷받침한다.

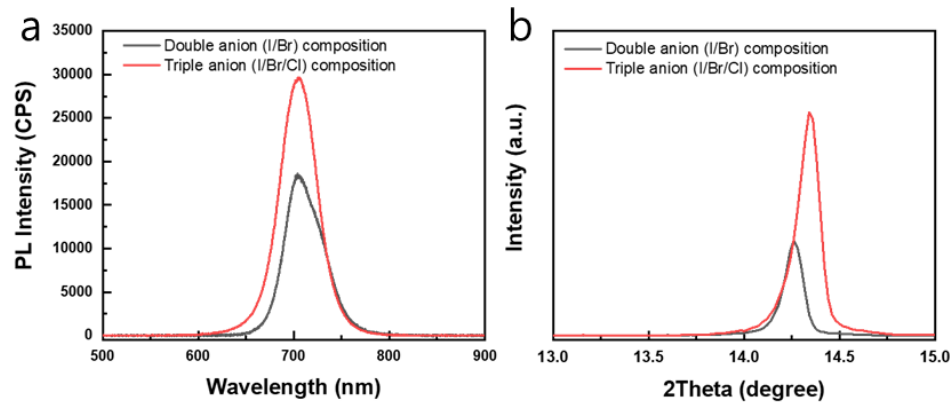


Fig. 3 (a) Steady-state PL for the perovskite films of double-halide and triple-halide composition (b) XRD results for the perovskite films of double-halide and triple-halide composition

2.4 광조사에 의한 할라이드 상 분리 특성 비교

이전 결과에서 삼중 할라이드 조성의 경우 이중 할라이드의 비율이 I 음이온 기준으로 7:3으로 이중 할라이드 조성의 이중 할라이드 비율인 6.5:3.5보다 감소하였을 뿐만 아니라, 삼중 할라이드 조성에서 격자 내부에 압축 변형 응력(compressive strain stress) 로 인한 이온 이동(ion migration)의 활성화 에너지(activation energy)가 높아짐으로써 할라이드 이온의 상 분리 현상을 억제할 것으로 예상하였다. 이러한 특성이 보이는지 확인하기 위해서, 각각의 박막에 대한 PL 분석을 통해 상 분리 현상에 대해 실험을 진행하였다. Fig. 4는 이중 할라이드 조성의 삼중 할라이드 조성에 대한 연속파 레이저(continuous wave (CW) laser) (excitation source, 532 nm) 조사 시간 별 PL 피크에 대한 등고선 그래프를 나타낸다. 이중 할라이드 조성의 경우(Fig. 4(a)), 초기 712 nm의 PL 피크가 나타났다. CW Laser 조사 시간이 증가할수록 712 nm에서의 PL 피크의 세기는 유지하였지만, 장파장영역(800 nm 근방)의 PL 피크가 크게 증가하였다. 상 분리 현상으로 인하여 I가 많이 존재하는 부분이 발생하고, 네로우 밴드갭(1.55 eV)에 대한 부분이 생기면서 장파장영역의 PL이 급격하게 증가하는 것으로 추론하였다. 삼중 할라이드 조성의 경우(Fig. 4(b)), 이중 할라이드 조성과 유사한 715 nm에서 초기 PL 피크가 발생하였다. 하지만 이중 할라이드 조성과는 다르게, CW Laser 조사 시간에 따라 PL 피크가 소폭 장파장영역으로 이동하였지만, 시간이 지남에 따라 PL 피크의 세기 증가와 함께 장파장 영역(800 nm) 근방에서 PL이 발생하지 않는 것을 확인하였다. PL 분석을 통해, 이중 할라이드 조성의 경우 할라이드 상 분리 현상이 발생하는 것을 알 수 있었다. 반면, 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 박막은 800 nm 장파장 영역에서의 PL이 발생하지 않을 뿐만 아니라 PL의 반폭치를 유지하는 결과를 통해 삼중 할라이드 조성에서 상 분리 현상이 억제된다는 것을 확인할 수 있었다.

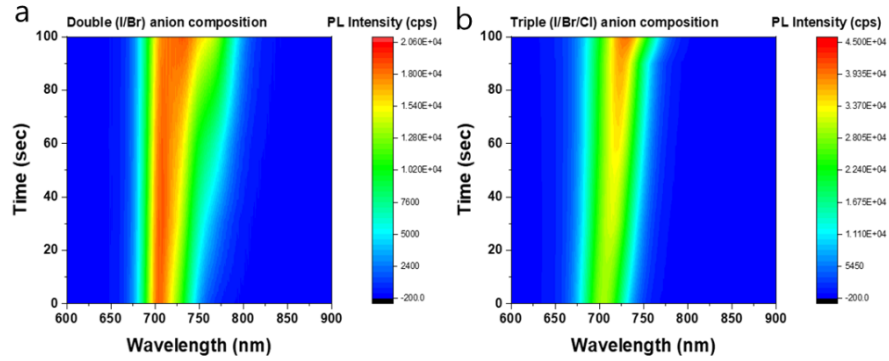


Fig. 4 Comparison contour plot by excitation laser irradiation time and PL for the perovskite film of (a) double-halide and (b) triple-halide composition

2.5 이중 할라이드 조성과 삼중 할라이드 조성을 이용한 소자 성능 비교

우리는 태양전지 소자의 특성을 확인하기 위해 이중 할라이드 및 삼중 할라이드 조성에 대한 태양전지 소자화를 진행하였다. 소자의 구조는 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite/PTAA/Au 구조로 구성되었다. Fig. 5(a)는 1 sun 상태에서 측정된 이중 할라이드 조성 및 삼중 할라이드 조성을 적용한 페로브스카이트 태양전지의 J-V 곡선 결과이다. J-V 곡선에서 얻어진 각각의 파라미터(단락전류, 개방전압, 충전율) 및 효율은 Table 1에 나타났다. 삼중 할라이드 조성의 경우 18.53%, 이중 할라이드 조성의 경우 17.77%의 광전변환효율을 얻었다. 특히 삼중 할라이드 조성의 페로브스카이트 태양전지는 이중 할라이드 조성보다 0.04 V의 개방전압 및 약 4%의 충전율이 개선됨을 확인할 수 있었다. 추가적으로 페로브스카이트 태양전지의 광안정성을 측정하기 위하여, 두 소자에 대해 최대출력파워 근방의 전압에서 안정화 효율을 측정하였다. 안정성 테스트는 소자를 질소 분위기로 밀봉한 상태에서 측정 상태 온도 25°C 및 1 sun의 광세기에서 200 초간 측정되었다. Fig. 5(b)에서와 같이 삼중 할라이드 소자의 경우 18.1%에서 효율 저하 없이 광에 안정하게 유지하는 반면 이중 할라이드 조성의 소자는 초기 최대 17.1%에서 16.8%로 효율이 점점 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 소자 결과를 통해서 삼중 할라이드 조성이 이중 할라이드 조성에 비해 더 높은 광전변환효율을 보이고 광안정성이 보다 개선됨을 확인할 수 있었다.

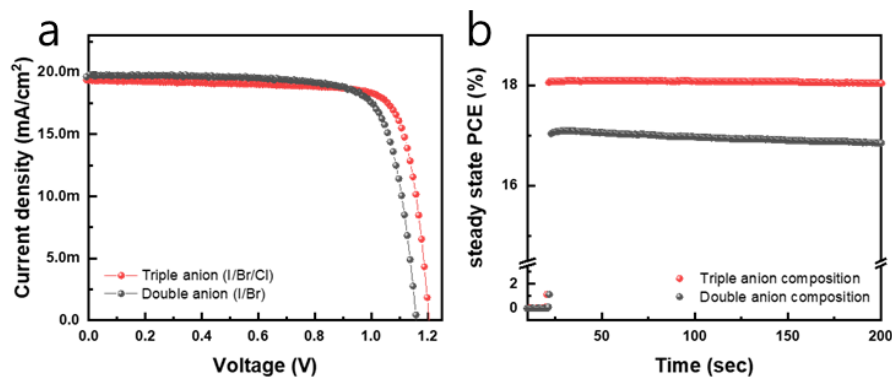


Fig. 5 (a) J-V curve for the perovskite solar cells of double-halide and triple-halide composition. (b) steady state power-conversion-efficiency (PCE) of the perovskite solar cells of double-halide and triple-halide composition

Table 1 J-V parameter for the perovskite solar cells of double halide and triple halide composition

J-V parameter	Double-halide composition	Triple-halide composition
J_{sc} (mA/cm ²)	19.8	19.4
V_{oc} (V)	1.16	1.20
Fill Factor (%)	76.9	79.6
PCE (%)	17.77	18.53

3. 결론(Conclusions)

광 조사에 의한 상 분리 현상은 와이드 밴드갭 태양전지에 적용할 경우 소자의 성능과 안정성에 영향을 미치는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 Br의 함량을 줄이면서 Cl의 첨가를 통해 목표한 1.73 eV의 와이드 밴드갭 페로브스카이트 박막을 구현하였다. 삼중 할라이드 조성을 통해 상 분리 현상을 억제했을 뿐 아니라 박막의 결함까지 제어됨을 확인하였다. 이 특성을 통해 삼중 할라이드 조성의 와이드 밴드갭 페로브스카이트를 적용하여 향상된 효율을 얻었을 뿐 아니라, 상대적으로 광에 안정한 태양전지를 제작하였다.

후기

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No.20203040010320).

REFERENCES

1. Futscher, M. H. and Ehrler, B., Efficiency Limit of Perovskite/Si Tandem Solar Cells, *ACS Energy Letters*, Vol. 1, No. 4, pp. 863-868, 2016, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00405>.
2. Kulkarni, S. A., Baikie, T., Boix, P. P., Yantara, N., Mathews, N., and Mhaisalkar, S., Band-gap Tuning of Lead Halide Perovskites Using a Sequential Deposition Process, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, No. 24, pp. 9221-9225, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4TA00435C>.
3. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., and Seok, S. I., Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, *Nano Letters*, Vol. 13, No. 4, pp. 1764-1769, 2013, <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
4. Draguta, S., Kamat, P. V., and Kuno, M., Light-induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites, *ACS Energy Letters*, Vol. 3, No. 1, pp. 204-213, 2017, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01151>.
5. Bischak, C. G., Hetherington, C. L., Wu, H., Aloni, S., Ogletree, D. F., Limmer, D. T., and Ginsberg, N. S., Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites, *Nano letters*, Vol. 17, No. 2, pp. 1028-1033, 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04453>.
6. Bischak, C. G., Wong, A. B., Lin, E., Limmer, D. T., Yang, P., and Ginsberg, N. S., Tunable Polaron Distortions Control the Extent of Halide Demixing in Lead Halide Perovskites, *The JPC Letters*, Vol. 9, No. 14, pp. 3998-4005, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.8b01512>.

7. Knight, A. J. and Laura M. H., Preventing Phase Segregation in Mixed-halide Perovskites: A Perspective, *Energy & Environmental Science*, Vol. 13, No. 7, pp. 2024-2046, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0EE00788A>.
8. Tang, X., van den Berg, M., Gu, E., Horneber, A., Matt, G. J., Osvet, A., Meixner, A. J., Zhang, D., and Brabec, C. J., Local Observation of Phase Segregation in Mixed-halide Perovskite, *Nano Letters*, Vol. 18, No. 3, pp. 2172-2178, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00505>.
9. Abdi-Jalebi, M., Andaji-Garmaroudi, Z., Cacovich, S., Stavrakas, C., Philippe, B., Richter, J. M., Alsari, M., Booker, E. P., Hutter, E. M., Pearson, A. J., Lilliu, S., Savenije, T. J., Rensmo, H., Divitini, G., Ducati, C., Friend, R. H., and Stranks, S.D., Maximizing and Stabilizing Luminescence from Halide Perovskites with Potassium Passivation, *Nature*, Vol. 555, No. 7697, pp. 497-501, 2018, <https://doi.org/10.1038/nature25989>.
10. Xue, D.-J., Hou, Y., Liu, S.-C., Wei, M., Chen, B., Huang, Z., Li, Z., Sun, B., Proppe, A. H., Dong, Y., Saidaminov, M. I., Kelley, S. O., Hu, J.-S., and Sargent, E. H., Regulating Strain in Perovskite Thin Films through Charge-transport Layers, *Nature Communications*, Vol. 11, No. 1, pp. 1-8, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15338-1>.