최근 양자점 태양전지 연구 동향

DOI: 10.3938/PhiT.28.018

윤영진·김진영·김기환

Recent Research Trends of Quantum-Dot Solar Cells

Yung Jin YOON, Jin Young KIM and Gi-Hwan KIM

Due to the fine opto-electronic properties and easy processing procedures of colloidal quantum dots, they have been intensively researched as an active material for use in solar cells. Various strategies have been attempted to improve the device performances; both quantum-dot-sensitized solar cells and heterojunction quantum-dot solar cells have been developed and achieved power conversion efficiencies of over 12%. In this review, we introduce recent research trends of quantum-dot solar cells. We describe the basic properties of quantum dots, the procedures and mechanisms of quantum dot synthesis, and methods for enhancing device performances. Finally, we present the remaining challenges for colloidal quantum-dot solar cells.

서 론

지구온난화, 환경오염, 방사성폐기물 등의 기존의 에너지원의 문제들은 새로운 청정 에너지원의 수요를 증가시키고 있다. 이 중 영구적이며 막대한 에너지원인 태양빛을 이용하는 태양전지 연구는 최근 가장 활발히 연구되고 있는 분야 중 하나이

다. 초기에 연구되었던 실리콘이나 Cu-In-Ga-Se(CIGS) 기반의 태양전지들은 공정 분야의 발전과 함께 높은 효율을 달성하여 역시 많은 발전을 이루었으나 여전히 비용 측면에 있어서는 기존의 화석연료나 원자력 에너지원들에 비해 아쉬운 실정이다. 때문에 최근 태양전지의 연구방향은 차세대 물질을 이용하여 새로운 공정을 개발, 효율적인 태양전지를 위한 물질과 효율적인 공정과정을 목표로 진행되고 있다. 최근 가장 활발히 연구 중인 태양전지 중에서는 대표적으로 페로브스카이트 태양전지, 유기태양전지, 양자점 태양전지 등의 용액공정이 가능한 태양전지들이 차세대 태양전지로서 활발히 연구되고 있다. 이들 차세대 태양전지들은 기존에 요구되던 온도나 압력의 제한 없이 일반적인 환경에서 공정이 가능하기에 대량생산에도 적합하며, 낮은 단가를 달성하는 것이 가능할 것으로 예상하고 있다.

이러한 차세대 태양전지 중 양자점 태양전지는 다양한 파장대의 빛을 이용할 수 있는 장점을 가지고 생산과정이 단순하고 비용이 적게 들며 높은 효율을 가지는 차세대 태양전지로 최근 활발히 연구되는 분야이다. 본 글을 통해 양자점의 특성과 합성방법, 그리고 양자점 태양전지의 최근 연구동향을 소개하고자 한다.

양자점

차세대 태양전지를 위한 다양한 물질들 중에 양자점은 우수한 광전자적 성질 때문에 각광받는 유망한 빛 흡수 물질로 활발히 연구되고 있다. 양자점은 보통 크기가 20 nm 이하의 나노입자를 의미하는데, 작은 크기 때문에 양자구속효과를 보이게 되는 나노입자를 양자점이라고 정의한다. 양자구속효과는 나노입자의 크기가 엑시톤 보어반지름(Exciton Bohr Radius) 이하로 줄어들면 점차 나타나는데, 양자구속효과는 나노입자의 원자수가 적어짐에 따라 생기는 분리된 에너지 레벨들에 의한 효과이다. 때문에 나노입자의 크기가 작아질수록 나노입자를 구성하는 원자들이 줄어들면서 나노입자의 밴드갭 가장자리에 있는 에너지 레벨들이 줄어들고 이에 따라 양자점의 밴드갭은 더 커지게 된다(그림 1). 양자구속효과와 양자점의 조성, 모양,

저자약력

윤영진 대학원생은 UNIST 에너지공학과 석박사통합과정 학생으로, 양자점 기반 광전자 소자 연구를 진행 중이다.

김진영 교수는 부산대 물리학과에서 석박사 학위를 취득하고, 태양전지 분야에서 우수한 연구활동을 통해 Science지 등 영향력 높은 저널에 많은 논문을 게재하여 2017년부터 현재까지 Highly Cited Researchers에 선정되었으며, 현재 UNIST 에너지공학과에서 교수로 재직 중이다.

김기환 박사는 UNIST 에너지공학과에서 석박사통합과정으로 박사 학위를 취득하고, University of Toronto에서 박사후 연구원으로 양자점 태양전지 연구를 하였고 현재 한국과학기술원에 선임연구원으로 양자점, 페로브스카이트 소재 및 소자 관련 연구 중이다.(ghkim@kopti.re.kr)

Fig. 1. Quantum confinement effect by size difference. (Sigma-Aldrich, Quantum dots)

크기조절을 통해 양자점의 밴드갭은 쉽게 조정될 수 있고, 이러한 성질은 양자점과 함께 사용되는 다양한 물질에 대해 적합한 밴드갭을 갖도록 양자점의 에너지 레벨 구조를 조절하여 더욱 효율적인 태양전지 제작을 가능케 한다.

양자점 합성방법

양자점은 그 크기가 매우 작기에 불안정한 표면을 가지고 있다. 합성과정 중 표면을 계면활성제 역할을 하는 리간드(Ligand)로 표면을 감싸 안정화하여 유기용매에 콜로이드 형태로 분산시켜 용액형태로 사용되고 있다. 콜로이드 양자점의 합성은 주로 무극성 용매 상에서 전구체에 열을 가하며 합성하는 방법이 주로 이용되고 있으며, 합성과정에서 양자점을 형성하는 메커니즘에 대한 연구들을 통해 양자점의 모양과 크기를 조절하는 혁신적인 방법들이 개발되었다. 고효율 양자점 태양전지의 제작을 위해서는 입자의 크기가 균일한 양자점을 합성하는 것이 중요하며, 최근에는 핫 인젝션(hot injection) 방법의 개발과 이해를 통해 균일한 콜로이드 양자점의 합성이 일반적으로 이루어지고 있다.

핫 인젝션 방법은 두 단계의 합성과정을 거치는데, 이는 빠르게 이루어지는 핵 형성 단계와 뒤따르는 느린 성장 단계를 의미한다(그림 2).^[1] 양자점의 핵 형성을 조절하는 주요한 요인은 용액의 온도와 용액의 과포화정도이다. 높은 온도의 과포화 용액은 양자점의 핵들을 형성하게 되는데, 이때의 온도나 농도에 따라 핵의 수가 영향 받게 된다. 핵 형성 과정은 용액의 농도가 특정 수준 이하로 내려가거나 반응온도가 급격하게 내려가면서 끝이 나게 된다. 핫 인젝션 방법에서는 금속전구체와

Fig. 2. General procedure of hot injection method.^[1]

리간드 혼합물을 과포화상태로 만들어 핵을 형성하며 여기에 비금속 전구체의 주입을 통해 용액의 온도를 낮추어 핵형성 과정을 마치게 된다. 핵 형성 이후에 용액에 남아있는 전구체들에 의해 양자점의 성장이 시작된다. 성장과정에서는 두 가지 요소가 경쟁한다. 양자점의 성장속도는 입자의 반지름에 반비례하기 때문에 큰 입자들이 작은 입자에 비해서 느리게 성장하고 점차 양자점들의 크기는 균일해지게 된다. 한편 작은 입자는 큰 입자에 비해 넓은 표면을 가지고 그 화학적 반응성이 높기 때문에 용액 속에서 녹으며 사라지게 되지만 그렇지 않은 큰 입자들은 계속해서 커지게 된다. 이 현상은 오스왈드 라이프닝(Ostwald ripening)으로 널리 알려져 있다. 이러한 요소들 때문에 합성에 있어서 양자점의 평균크기가 특정 값 이하일 때는 균일한 크기를 갖는 입자를 형성하지만 입자들의 평균크기가 특정 값 이상일 때는 같은 조건에서 양자점의 수가 줄어들며 그 크기가 불균일해진다.

양자점의 작은 크기로 인해 생기는 넓은 활성화된 표면을 안정화하고 유기용매상에 분산시키기 위해 양자점 표면을 감싸는 계면활성제 역할을 하는 리간드를 합성과정에서 사용하고 있다. 대부분의 양자점 합성에는 유기용매에 분산시키기 위해 긴 알킬기를 가지며 양자점에 잘 결합하기 위해 극성 작용기 끝을 가지는 계면활성분자를 리간드로써 사용하는데 대표적으로 올레산(Oleic acid), 올레일 아민(Oleyl amine), 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine) 등이 사용되고 있다. 이러한 리간드들은 용액의 반응성을 조절하고 합성과정에서 핵 생성과정과 성장과정을 조절하는 역할도 하며 적절한 리간드의 선택과 양 조절을 통해 크기나 상(phase), 모양, 광학적 성질 또한 조절할 수 있다.

양자점 태양전지에 널리 이용되는 PbS 양자점은 상기한 핫 인젝션 방법을 통해 주로 합성된다. 먼저 산화납(PbO)을 올레산에 녹인 뒤 질소 환경에서 약 150°C까지 가열해주면 납 전구체를 형성하는 핵 형성 과정이 진행된다. 이후 황(S) 전구체로 bis(trimethylsilyl) sulfide와 Octadecene 혼합물을 납 전구

REFERENCES

- [1] J. Park *et al.*, Angew. Chem., Int. Ed. **46**, 4630 (2007).

Fig. 3. Absorption spectrum by various size of PbS quantum dots (a) and photoluminescence of 6.5 nm size PbS quantum dots.^[2]

체에 빠르게 주입하면 PbS 양자점의 성장이 시작된다. 이후 100°C에서 온도를 유지하며 양자점을 성장시킨다. 이 방법을 통해 얻어지는 결정질의 PbS 양자점은 그 크기가 매우 균일하며, 다양한 조건을 조절하여 최대 흡수 파장을 약 800 nm에서 2000 nm까지 다양하게 조절할 수 있다(그림 3).^[2] 이러한 핫 인젝션 방법을 통해 대부분의 이원화합물 기반 양자점들을(CdS, CdTe, ZnSe, HgS, InAs, PbSe, PbTe 등) 합성할 수 있다.

양자점 합성 이후의 정제과정 또한 양자점의 특성에 큰 영향을 주는 과정이다. 덜 반응한 전구체들이나 과량의 리간드들은 양자점 기반 소자 제작 시, 소자 안에서 전하수송을 방해하며 효율을 떨어트리는 주요한 요인이 된다. 콜로이드 양자점의 정제과정은 용매와 반응매를 이용하여 석출과 재분산 과정을 반복하며 이루어진다. 이 정제과정에서 양자점의 리간드가 떨어지는 현상이 발생하기도 하며, 이는 양자점의 광전자적 성질에 악영향을 미치기도 하므로 정제과정 역시 주의 깊게 이루어져야 한다.

양자점 태양전지

양자점 태양전지는 저비용, 고효율, 빛 흡수 영역의 조절 등 우수한 장점을 가지고 있다. 양자점 태양전지는 이론적으로 단일접합 태양전지에서 보통의 태양전지 이론한계(Shockley-Queisser limit)^{a)}보다 높은 최대 45%, 다중접합 태양전지에서 최대 66%의 광변환효율이 가능하다고 알려졌는데, 이는 다중 엑시톤 생성(multiple exciton generation)^{b)}과 핫 전자 추출(hot electron extraction)^{c)} 등의 과정을 통해 기존 한계를 넘을 수 있기 때문이다. 더욱이 저온에서 공정이 가능한 점 또한 양자

점 태양전지의 제작비용을 저렴하게 만들며 유연기판과 대면적 생산 공정 등에도 적용 가능하다.

양자점 기반의 태양전지의 성능은 양자점에서 빛이 흡수된 후의 엑시톤(exciton)의 생성과 엑시톤의 분리에 의해서 생성되는 전하 수송에 크게 영향을 받는다. 전하 재결합은 이 과정을 저해하는 큰 요소로, 태양전지의 효율을 떨어트리는 주된 요인이다. 전하재결합은 양자점과 다른 물질 사이의 계면에서 주로 일어나기에, 양자점에서 수송층으로의 효율적인 전하주입, 전하의 긴 수명 확보와 높은 전하이동도는 전하 재결합을 최소화하고 전하 수집과 소자의 성능을 끌어올린다.

전자의 수송은 큰 밴드갭을 가진 금속산화물 반도체에 의해 이루어진다. 전자는 양자점에서 금속산화물로 주입되고, 광전류를 생성한다. 이러한 양자점-금속산화물 계면에서의 빠른 엑시톤 분리와 생성된 전자들의 산화물로의 주입이 소자 효율 향상에 있어서 당면한 큰 목표 중 하나이다. 엑시톤 분리와 전자 주입은 양자점과 닿아있는 물질 사이의 계면의 에너지레벨에 영향을 많이 받는데, 적합한 전자와 양공 받게 물질들을 이용하여 엑시톤의 분리와 전하 수송을 향상시키는 에너지레벨 구조를 이루는 것이 매우 중요하다.

최근의 양자점 태양전지는 양자점에서 얻은 전하를 수집하는 방법에 따라, 양자점 감응형 태양전지와 박막형 양자점 태양전지로 구분할 수 있으며 두 구조 모두 활발히 연구되고 있다.

양자점 감응형 태양전지

일반적인 양자점 감응형 태양전지의 구조는 그림 4에 있듯이 작업전극(working electrode, WE) 위에 형성되는 다공성

REFERENCES

- [2] M. A. Hines *et al.*, *Adv. Mater.* **15**, 1844 (2003).

- 태양전지 이론한계(Shockley-Queisser limit): William Shockley와 Hans-Joachim Queisser가 제시한 태양전지의 이론한계이다. 이 값은 태양전지에 이용되는 물질의 밴드갭에 따라 변화하는데, 단일 p-n 접합 태양전지에서, 밴드갭이 1.1 eV일 때는 최대 30%, 밴드갭이 1.34 eV일 때는 최대 33.7%의 광변환 효율을 기대할 수 있다.
- 다중 엑시톤 생성(Multiple exciton generation): 하나의 광자에 의해 여러 개의 엑시톤(exciton)을 생성하는 현상을 말한다. 고에너지의 광자가 주입되더라도 보통 하나의 엑시톤을 생성하고 남은 에너지는 열로 잃어버리지만, 몇몇 물질은 고에너지의 광자가 주입되었을 때, 엑시톤을 형성하고 남은 에너지를 통해 추가의 엑시톤을 형성한다.
- 핫 전자 추출(Hot electron extraction): 핫 전자는 고에너지의 전자를 의미하는데, 고에너지의 광자에 의해 생성된다. 보통 고에너지의 전자는 쉽게 에너지를 열로 잃고 물질의 밴드갭 정도에 해당하는 에너지만 갖지만, 이렇게 에너지를 잃기 전에 전자를 추출함으로써 여분의 에너지를 소자에 이용하는 과정을 핫 전자 추출이라 한다.

Fig. 4. Schematic structure and mechanism of quantum dot sensitized solar cells.^[3]

(mesoporous)의 넓은 밴드갭의 n형 금속산화물(주로 TiO_2 나 노입자)층으로 구성된 광양극과, 여기에 흡착되어 감광제(sensitizer) 역할을 하는 양자점, 그리고 산화 환원 반응을 통해 전하를 수송하는 전해질(Red-ox)과 대전극(counter electrode, CE)을 가진다. 양자점은 흡착을 돕기 위한 Linker 분자를 이용하거나 또는 전기연동 등의 방법을 통해 다공성 금속산화물층의 안쪽까지 흡착될 수 있다. 작동원리를 설명하자면, 먼저 빛을 받아 전자-양공 쌍이 양자점에서 생성되고, 들뜬 전자는 금속산화물의 전도대로 넘어가며, 전극을 통해 수집된다. 전자의 생성과 동시에 생성된 양공은 전해질에 의해 재생되고, 이 과정에서 산화된 전해질은 대전극에서 환원되면서 한 과정이 마무리되게 된다. 소자의 효율은 양자점에서 생성되는 전하의 양과 전자들의 금속산화물로의 주입, 전하들의 수송, 광양극과 전해질 간의 에너지레벨 차이에 의한 개방전압(Open Circuit Voltage, V_{oc}) 등 소자의 모든 부분에서 영향을 받으며, 소자의 모든 부분에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중에서도 양자점과 금속산화물 혹은 전해질과의 계면에서 일어나는 전하 재결합은 전하수집 효율을 떨어뜨리는 주요한 요인으로, 태양전지의 성능을 저하하는 주요한 원인이다.

소자에서 양자점을 금속산화물 광음극에 흡착시키는 방법은 두 접근방법이 있다. 하나는 양자점을 광양극 위에 바로 기르는 방법(In-situ)으로, 앞서 설명한 핫 인젝션 방식이 아닌 Chemical bath deposition^{d)}(CBD)나 Successive ionic layer adsorption and reaction^{e)}(SILAR) 방법 등을 통해 양자점의 합성이 이루어진다(그림 5 참조).^[4] 이 방법들은 많은 양의 양자점을 금속산화물층에 흡착시킬 수 있는 장점이 있지만 형성되는 양자점의 크기는 다소 불균일하다. 또한 양자점의 표면에 많은 양의 트랩이 생기고 이곳에서 전하재결합이 일어나 소자의 효율을 저하시킨다. 다른 방법은 먼저 콜로이드 양자점을 합성한 뒤 이를 광양극에 Linker 분자를 통해 흡착시키는 것이다(Ex-situ). 이 방법은 크기가 보다 균일하고 적은 트랩을

Fig. 5. Typical synthetic procedure for CdS quantum dots via SILAR method.^[4]

가지는 양자점을 합성하여 사용하는 것이 장점이지만, 광양극에서 흡착되는 양자점의 양은 In-situ 방법에 비해 적다. 또한 긴 알킬기를 가지는 리간드 때문에 전하수집효율이 낮아 보통 In-situ 방법에 비해 낮은 단락전류를 보인다. Ex-situ 방법은 최근 5년간 큰 진전을 이루었으며, 자가조립하며 Linker 작용기를 포함하는 다기능성 리간드를 양자점에 새로이 붙인 뒤 이를 광음극에 흡착시키는 방법을 통해 양자점의 표면 흡착율은 상당히 개선되었으며, 처리된 양자점의 흡수나 발광특성 분석을 통해 양자점이 낮은 표면의 트랩과 적은 전하 재결합 그리고 높은 결정성을 지닌다는 것을 밝혀냈다. 이 방법을 응용한 태양전지는 12.75%의 광변환효율을 보여주면서 양자점 감응형 태양전지에서 가장 높은 효율을 보여주었다.^[5]

효율적인 소자를 위한 이상적 양자점은 좁은 밴드갭을 가지며, 전도대의 가장자리의 값이 높은 것이 유리한데, 이는 충분한 빛 흡수와 양자점에서 광양극으로의 수월한 전자 주입을 유도하기 때문이다. 초기 양자점 감응형 태양전지에서는 CdS, CdSe 등을 이용한 방법들이 활발히 연구되었는데, 상대적으로 큰 밴드갭으로 인한 작은 빛 흡수 영역 때문에 낮은 단락전류와 약 5% 정도의 낮은 효율을 보여주었다.

양자점은 전해질 속에서 빛을 받고 있을 때 쉽게 반응할 수

REFERENCES

- [3] Ke Meng *et al.*, J. Mater. Chem. A **3**, 23074 (2015).
- [4] C. Rosiles-Perez *et al.*, Solar Energy **174**, 240 (2018).
- [5] W. Wei *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1705746 (2018).

d) Chemical bath deposition: 박막이나 나노물질층을 형성하는 방법으로, 모든 전구체 물질들이 포함된 용액에 기판을 담근 후 기판 위에서 물질의 성장을 진행하는 간단한 방법이다.

e) Successive ionic layer adsorption and reaction: 박막이나 나노물질층을 형성하는 방법으로, 각각의 전구체 물질의 용액을 준비하고, 기판을 한 용액에 담가 전구체의 흡착을 유도하고 뒤이어 다른 용액에 담가 또 다른 전구체를 흡착시키며 반응시키는 방법이다. 담그는 횟수를 조절하며 형성되는 층의 두께를 조절할 수 있다.

Fig. 6. Quantum dot sensitized solar cells with (a) ZnSe passivation,^[6] (b) ZnS/SiO₂ passivation^[7] and (c) based on ZCISe quantum dots.^[8]

있고, 양자점이 채워지지 않은 공간에서 생기는 광양극-전해질 계면에서는 광양극에서 전해질로 의도하지 않은 전하의 흐름이 일어난다. 때문에 양자점을 광양극에 흡착시킨 뒤 그 표면을 한번 더 처리하는 것이 일반적이다. 계면의 성질을 향상시키기 위해 ZnSe 중간층을 양자점 앞뒤의 계면에 적용한 방법은 양자점의 흡착을 도우며 CdS/CdSe 양자점의 흡착율을 향상시키고 뒤의 ZnSe층은 전해질과의 계면에서 전하 재결합을 낮추는 중간층으로 작용하며 7.24%의 CdS/CdSe 기반의 양자점 감응형 태양전지의 CdS 기반의 양자점감응형 태양전지 중 가장 높은 효율을 보여주었다(그림 6(a)).^[6] 이외에도 TiO₂ 광양극에 CdSe_{0.65}Te_{0.35} 양자점을 흡착시킨 뒤 ZnS와 함께 SiO₂를 한번 더 표면을 덮어 전하 재결합을 막는 방법은 9.28%의 높은 효율을 보여주기도 했다(그림 6(b)).^[7]

Cd 기반의 양자점의 낮은 빛의 흡수율을 개선시키기 위해서 다양한 물질의 양자점들이 시도되었는데, 셋 혹은 그 이상의 요소를 가지는 양자점들은(CuInS₂, CdSeTe, CuInSe₂, ZnCuInSe 등) 성공적인 결과들을 보여주었다. Optical bowing^{f)} 효과로 알려진 현상에 의해 적은 조성변화만으로도 기존의 양자점에 비해 더 좁은 밴드갭을 얻을 수 있었고, 이는 적외선영역에 가까운 빛까지 흡수를 가능케 했기에 태양전지에 더 적합하였다. 한 예시로, Zn-Cu-In-Se(ZCISe) 양자점은 파장대 1000 nm 영역까지 빛 흡수가 가능하며, 이를 이용한 소자는 광양극과 전해질 계면에서의 전하 재결합을 억제하는 특성을 통해 높은 단락전류와 11.66%의 광변환효율을 기록하였다(그림 6(c)).^[8]

양자점 감응형 태양전지는 간단한 제작과정과 싼 제작단가가 장점이지만 액체형태의 전해질을 포함하는 구조는 제작과정이나 이용과정에서 안정성 문제가 발생할 가능성이 있다. 최근 약 10년간 박막형 양자점 태양전지는 이러한 단점들을 극복하기 위해 활발히 연구되었다.

박막형 양자점 태양전지

PbS나 PbSe는 박막형 태양전지에 가장 널리 이용되는 물질이다. 이들은 적외선 영역 흡수, 다중엑시톤생성 효과와 용이한 용액공정 등의 장점을 가지고 있다. PbS 콜로이드 양자점은 상기 한 인젝션 방법을 통해 용이하게 합성되며 합성 조건을 조절하며 보다 적합한 밴드갭을 갖도록 할 수 있다. 양자점의 표면개질을 향상시키며 효율은 최근 약 12.01%까지 향상시키는데 성공하였다.^[9]

초기의 박막형 양자점 태양전지는 Schottky 구조^{g)}로 고안되었는데, p형 양자점 흡수층을 투명전극과 낮은 일함수의 금속전극 사이에 형성하며 제작되었다(그림 7(a)).^[10] Schottky 배리어가 양자점 박막과 금속전극 사이에 형성되며 이곳에서 광전자가 분리되고 수송이 이루어진다. Schottky 구조는 적은 계면과 쉬운 소자 제작이라는 장점과 적합한 금속과 리간드를 찾는 연구를 통해 더욱 개발되었다. 이 구조는 소수전하들에 대해 전극까지의 긴 이동거리와 이로 인해 발생하는 높은 전하 재결합율, 금속과 양자점 사이 계면의 페르미 레벨에 의해 제한되는 개방전압 등의 단점을 가지기도 했다.

Depleted heterojunction 구조^{h)}로 알려진 박막형 양자점 태

REFERENCES

- [6] F. Huang *et al.*, ACS Appl. Mater. Inter. **8**, 34482 (2016).
- [7] Z. W. Ren *et al.*, Chem. Mater. **27**, 8398 (2015).
- [8] Du Jun *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **138**, 4201 (2016).
- [9] J. Xu *et al.*, Nat. Nanotechnol. **13**, 456 (2018).
- [10] Claudia Pilego *et al.*, Energ. Environ. Sci. **6**, 3054 (2013).

f) Optical bowing: 셋 이상의 원소가 이온결합으로 형성되는 물질에서 알려진 개념으로, 물질에서 두 종류의 음이온(혹은 양이온)들의 조성으로 밴드갭을 조절할 경우, 그 변화가 선형으로 이루어지지만, 양이온(혹은 음이온)과 함께 조절할 경우 밴드갭이 비선형적으로 변화하는 현상이다.

g) Schottky 구조: 금속과 반도체의 접합에서 생기는 Schottky barrier를 이용하는 Schottky diode 기반의 태양전지이다.

h) Depleted heterojunction 구조: 결핍영역(Depletion region)을 주로 이용하는 태양전지 구조로, 결핍영역은 전도성이 있는 반도체 물질에서 자유 전하가 확산 등에 의해 고갈된 영역이다. 여기에서는 p형 양자점과 n형 금속산화물 사이에 이루어진 이형접합(heterojunction)에서 생기는 영역이며, 양자점의 양공과 금속산화물의 전자가 확산에 의해 재결합하면서 결핍영역이 형성되고, 남겨진 대전된 이온에 의해 전기장이 형성된다. 이 전기장에 의해 생기는 전위차를 built-in potential이라 한다.

Fig. 7. Schematic quantum dot solar cell device structures of (a) Schottky solar cell,^[10] (b) depleted heterojunction solar cell^[11] and (c) quantum junction solar cell.^[13]

양전지는 이러한 단점을 극복하는데 성공했는데, 보다 두꺼운 광활성층을 형성하고 전하재결합을 낮추고자 하였다(그림 7(b)).^[11] 양자점층은 금속산화물 위에 형성되고, 양자점에서 흡수된 빛으로부터 형성된 전자는 금속산화물 쪽을 향해 이동하며, 같은 방향으로의 양공흐름은 방지되며, 효율적 전하분리를 이끌어낸다. Schottky 구조와 비교해봤을 때, 이 구조는 Built-in potential에 의해 결핍영역(depletion region)에서 보다 효율적으로 엑시톤의 분리가 일어나며, 이에 의해 높은 개방전압을 가지게 된다.

소자구조의 최적화를 위해서는 양자점 박막의 빛 흡수와 생성되는 전하수집의 균형을 이루어야 한다. 이는 90% 이상의 광자를 흡수하기 위해서는 1 μm 에 달하는 양자점 박막이 필요하지만 양자점 박막 안의 결핍영역 안의 전하의 확산거리 이내의 전하들만이 효율적으로 수집되기 때문이다. 보통의 양자점 박막 안의 전하의 확산거리는 조건에 따라 약 10 ~ 100 nm로 알려져 있으며, 효율적 전하 추출을 위해서는 양자점 박막의 두께는 전하의 확산거리와 결핍영역길이의 합을 넘지 않는 것이 좋다. 그렇기에 최적화된 양자점 박막의 두께는 약 300 nm 정도로 이는 빛을 충분히 흡수하기에는 모자라며 낮은 단락전류의 원인이 된다. 하지만 전하 수집에 적합한 리간드로 양자점의 표면을 감싸게 되면 양자점층에서 전하의 확산거리를 증가시키고 더 두꺼운 양자점 박막에서도 전하들을 효

율적으로 수집가능하게 한다. 한편, 비슷한 전하의 확산거리 하에서 빛의 흡수를 늘리고자 금속산화물의 나노구조를 새로 형성하여 두꺼운 양자점층에서도 전하의 분리와 수집효율을 높이는 방식이 제시되어 단락전류를 크게 향상시켰다. 하지만 형성된 금속산화물의 나노구조로 인해 양자점과 계면의 면적이 늘어났고, 이 때문에 계면에서 일어나는 전하재결합이 늘어 개방전압이 낮아지는 결과를 보여주었다.^[11] 양자점과 금속산화물 사이의 계면에 추가적으로 중간층을 삽입하는 방법은 전하 재결합을 효율적으로 줄이고 전자의 수집을 늘리는 방법으로 제안되었다. 이에 도핑된 고분자, Phenyl-C61-Butyric acid Methyl ester(PCBM), CdSe 양자점 등 다양한 중간층을 이용하여 소자 효율을 향상시키는데 성공하였으며, 도핑된 PCBM을 사용하여 8.9%의 소자효율을 기록하였다.^[12]

Depleted heterojunction 양자점 태양전지는 p형 양자점과 n형 금속산화물 사이의 계면에서 생기는 부적합한 에너지 레벨 차이나 전하 재결합 등의 문제들이 있기에, 이를 해결하기 위해 큰 노력을 기울여야만 했다. 양자점합 구조의 양자점 태양전지는 이러한 문제를 개선한 방식으로, 소자는 p형 양자점과 n형 양자점을 사용함으로써 기존의 금속산화물과 p형 양자점의 접합부에서 생기던 문제들을 개선하였다(그림 7(c)).^[13] 양자점합 구조의 소자는 안정적인 n형 양자점을 형성하는 것에 어려움을 겪었는데, 일반적인 n형 양자점의 높은 전자밀도 때문에 일반 대기 중에서 쉽게 산화되기 때문이었다. 이 문제는 n형 양자점의 표면을 할로겐 원소로 처리하는 방법을 통해 개선되었다. 할로겐 원소는 양자점 표면에 붙어 n형 도핑을 유도하였고, 할로겐 원소의 작은 크기로 인해 양자점 표면의 대부분을 덮을 수 있기에 산화를 효과적으로 막을 수 있었기 때문이다. 할로겐 원소의 종류에 따라 양자점의 전기적 특성 또한 변화하며, 아이오딘 원소를 사용하는 방법이 다른 원소에 비해 높은 전하 이동도 등의 전하 수집과 넓은 결핍영역 형성에 유리한 특성을 보여주었기에 양자점에 처리하여 소자에 응용하기 좋은 방법으로 제시되었다. 양자점합 구조의 소자에서도 금속산화물과 n형 양자점 사이의 계면은 여전히 큰 영향을 미치는데, 양자점의 표면을 아이오딘으로 처리하는 과정에서 금속산화물이 손상되기도 하며 소자의 효율을 저하시키는 요인이 되기도 한다. 이를 자가조립형 분자로 단일 층을 금속산화물 위에 형성하면서 손상을 방지하면서 동시에 에너지 레벨 또한 조절하여 소자효율을 10.7%까지 끌어올렸다.^[14]

REFERENCES

- [11] K S Jeong *et al.*, ACS Nano 6, 89 (2012).
- [12] M J Yuan *et al.*, Adv. Mater. 27, 917 (2015).
- [13] Jiang Tang *et al.*, Nano Lett. 12, 4889 (2012).
- [14] G-H Kim *et al.*, Nano Lett. 15, 6 (2015).

양자점 표면처리

PbS 양자점을 이용한 박막형 태양전지는 많은 발전을 이루었지만 여전히 이론효율에는 못 미치고 있다. 많은 연구자들은 양자점 자체의 특질 개선이 우선적으로 이루어져야 소자의 광변환효율이 향상될 것으로 예상하고 있다. 양자점은 그 크기가 매우 작아 부피에 비해서 활성화된 표면을 많이 갖기 때문에 많은 전자적 트랩들을 가지고 있으며, 전하추출효율은 줄어들게 된다. 콜로이드 양자점은 긴 알킬기를 가진 유기 리간드(주로 Oleic acid)로 활성화된 표면을 감싸 안정화시키고 있는데 이는 콜로이드 양자점들의 뭉침을 막는 역할 또한 한다. 하지만 이러한 리간드들은 박막형성 후 양자점 사이의 거리를 멀게 하며, 전하의 움직임을 방해하기 때문에 리간드들을 떼어내고 유기-무기 복합리간드나 할로겐 원소 등의 다양한 방법으로 표면의 트랩들을 막고 양자점 간 사이를 줄이고 전하재결합을 줄이는 연구들이 진행되었다. 양자점의 리간드를 교체하는 것은 전하 재결합을 줄일 뿐만 아니라 양자점의 에너지레벨 위치나 도핑 정도를 바꾸어 주는 역할을 하기, 먼저 붙어있던 긴 리간드들을 용액 상태나 박막상태에서 양자점이 태양전지에 적합한 성질을 갖도록 짧은 리간드로 바꾸어주는 것이 양자점 박막의 전하수송능력을 향상시키는 필수적인 단계이다. (그림 8 참조)

초기의 양자점 태양전지는 Ethane dithiol(EDT)나 3-Mercaptopropionic acid(MPA) 등의 짧은 유기 리간드로 기존의 리간드를 교체하며 효율을 약 5% 까지 끌어올렸다. 하지만 양자점 박막은 짧은 유기 리간드들로 교체해 주어도 여전히 좋지 않은 전기적 특성 때문에 그 두께가 제한적이었으며, 열이나 산화에 대한 안정성 역시 떨어졌다. 할라이드 리간드는 이러한 단점들을 보완하는 최적의 조건을 갖는 리간드였으며 산화에 대한 안정성을 증가시키며 표면의 트랩 또한 줄였다.

초기의 할라이드 리간드를 사용한 연구는 암모늄 할라이드 기반의 물질을 사용하여 이루어진 연구였는데, 이를 이용하여 효과적으로 표면의 트랩을 막고 약 6%의 소자효율을 달성하였다.^[17] 최근에는 Tetrabutylammonium Iodide(TBAI)를 이용하여 안정적이며 고효율 소자를 제작하고 있다. TBAI와 EDT 두 종류의 리간드를 이용한 연구에서 두 리간드를 통해 소자의 전체 에너지 레벨 정렬을 이루며, TBAI 리간드로 감싸진 양자점층이 빛을 주로 흡수하고 EDT로 감싸진 양자점층은 전하의 수송을 향상시키고 재결합을 막는 층으로써 사용되었다. 이러한 새로운 소자 형태를 통하여 전하 수집효율은 크게 향상됐고 소자효율은 8.55%를 기록하였다.^[18] 이 구조는 대부분의 양자점 태양전지에 응용되고 있는 최적화된 구조이다(그림 9(a)).

앞서 언급했듯이 아이오딘을 이용한 표면 처리 방법은 트랩

Fig. 8. (a) Schematic ligand exchange procedure^[15] and (b) electronic properties of PbS quantum dots after ligand exchange.^[16]

을 막고 양자점 박막에서 전하의 확산거리를 늘리는 주요한 방법으로 이용됐는데, 이 방법을 통해 양자점 박막의 두께를 늘리면서도 전하의 추출에서 손해를 보지 않게 되었다. 하지만 아이오딘의 높은 반응성 때문에 PbS 양자점들은 잠재적으로 서로 접합될 가능성이 생기며 의도하지 않은 특성을 나타낼 수 있었다. 이 문제를 해결하기 위해 Methylammoniumiodide(MAI) 분자를 리간드로써 같이 도입하면서 표면의 처리비용을 향상시켰으며 소자효율은 10.6%까지 향상되었다.^[19]

태양전지에 사용되는 양자점 박막은 layer-by-layer 스펀코팅, 스프레이코팅, 잉크젯 프린팅, 딥코팅 등의 다양한 방법으로 양자점 박막을 형성하고, 형성된 양자점 박막의 고체상에서 리간드 교체과정을 수행하고, 과량의 리간드나 불순물들을 씻어주는 과정을 수행하고 앞의 과정들을 반복하며 원하는 두께의 양자점 박막을 형성한다. 하지만 이 방법은 과량의 용매를 필요로 하기에 공정과정에서 많은 낭비가 생기는 단점이 있다. 반면에 리간드를 박막 형성 전에 미리 교환하여 양자점 잉크를 만들어 한 번에 박막을 형성하는 방법이 개발되었다. 이 방법은 콜로이드 양자점을 액상에서 MAI 리간드를 이용하여 교

REFERENCES

- [15] G. H. Carey *et al.*, MRS Communications 3, 83 (2013).
- [16] Patrick R. Brown *et al.*, ACS Nano 8, 5863 (2014).
- [17] J. Tang *et al.*, Nat. Mater. 10, 765 (2011).
- [18] C H M Chuang *et al.*, Nat. Mater. 13, 796 (2014).
- [19] X Z. Lan *et al.*, Nano Lett. 16, 4630 (2016).

Fig. 9. (a) Structure of quantum dot solar cell based on TBAI halide ligand and (b) electronic structure.^[18] (c) Quantum dot ink via solution state halide ligand exchange and device performance.^[20]

체하여 n형 콜로이드 양자점 잉크를 만든 뒤 이용되었다(그림 9(c)).^[20] 양자점 잉크는 기존의 유기용매가 아닌 극성 용매 상에도 분산시킬 수 있었고 추후 많은 연구가 이어졌다. PbX를 이용하여 양자점의 표면을 처리하고 잉크로 만들어 소자를 제작한 예시도 있는데, 앞의 양자점 잉크와 EDT 리간드를 처리한 양자점 층을 같이 이용하여 만든 소자는 양자점 박막을 350 nm까지 두껍게 하면서도 상기했던 부작용들을 최소화시키며 11.28% 효율을 얻어냈다.^[21]

향후 전망

하지만 현재의 양자점 태양전지는 작은 면적에서 제한적인 효율을 보여주었고, 장시간의 소자수명이 보장되지 않았으며, 대부분 독성 중금속 원소를 이용하는 관계로 상용화에서는 조금 먼 단계에 있다. 공정과정상에서 합성된 양자점 크기의 불

균일성이나 박막형성 시 생기는 양자점의 쌓임의 무작위성, 리간드 교환과정 중의 불규칙한 뭉침 등에 의해 양자점 광활성 층은 불균일한 상태를 띠게 되며, 이는 고효율 양자점소자의 안정적인 재현에 어려움을 겪게 하는 요소들이다. 소자의 안정성의 측면에서는 현재 캡슐화 후 일반 대기 중에 보관하는 환경으로 초기 효율의 90%를 1000시간 동안 유지하는 것을 확인하였지만,^[21] 이는 소자가 작동하는 환경이 아닌 상태에서 이루어진 측정으로, 실제 빛이 조사되는 작동 환경에서는 더욱 좋지 않을 것으로 예상된다. 이는 소자의 계면들에서 생기는 불안정성과 양자점 자체의 불안정성이 원인이며 상용화를 위해서는 더욱 연구되고 개선되어야 하는 부분이다. 또한, 대부분의 양자점이 카드뮴이나 납 등 인체에 유해한 것으로 알려진 원소를 포함하고 있기에, 이를 친환경 원소로 대체하려는 노력 또한 필요하다.

결론

본 글을 통해 양자점 태양전지의 최근 연구동향을 살펴보았다. 양자점 태양전지는 그 특유의 태양전지에 유리한 장점들로 인해 연구 분야에서 많은 관심을 얻었고 소자의 효율 역시 여타 차세대 태양전지에 비해 크게 뒤떨어지지 않으며 향상된 모습을 보여주었다. 이는 물질 자체에 대한 분석과 소자구조에 대한 고민이 합쳐져 이루어진 것이다. 최근에는 새로운 물질들을 이용하는 양자점들도 꾸준히 연구되고 있는 만큼, 양자점 태양전지는 현재의 효율을 넘어 높은 이론효율에 다가가는 차세대 태양전지를 이끌 유망한 연구 분야로 볼 수 있다.

REFERENCES

- [20] Zhijun Ning *et al.*, ACS Nano **8**, 10321 (2014).
- [21] M Liu *et al.*, Nat. Mater. **16**, 258 (2017).