

# 양자점 기반 광전소자

## Quantum Dots Based Photovoltaic Devices

임상혁 | Sang Hyuk Im

Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology  
141 Gajeongro, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea  
E-mail: imromy@kRICT.re.kr

### 1. 서론

광에너지를 이용하여 전기에너지로 변환시켜주는 대표적인 광전소자인 태양전지는 결정질 및 다결정질 실리콘계를 포함하는 1세대 태양전지, 유기태양전지, 염료감응태양전지 및 화합물반도체 박막태양전지를 포함하는 2세대 태양전지 및 양자점을 포함하는 3세대 태양전지로 구분될 수 있다. 현재까지는 발전용을 비롯한 대부분의 태양전지 시장은 실리콘계인 1세대 태양전지가 점유하고 있으나 앞으로는 화합물 반도체 태양전지, 유기태양전지 및 염료감응태양전지와 같은 2세대 태양전지의 시장이 점점 증가할 것으로 기대된다(그림 1).

2세대 태양전지 중 CdTe, CIGS(e) 및 CZTS를 포함하는 화합물반도체 박막태양전지의 경우 상대적으로 우수한 내구성과 효율을 가짐으로 대면적의 균일한 박막을 만드는 공정의 저가화가 이루어지면 향후 시장 점유율이 크게 증가할 것으로 기대되며 저분자 및 고분자계의 donor 및 acceptor로 구성된 유기태양전지의 경우 유기물 소재의 유연성과 용액공정 기반의 roll-to-roll 연속공정이 가능하여 향후 저가의 유연 광전소자로의 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이와 더불어 액체형 염료감응태양전지는 1991년 스위스 EPFL의 그라첼(M. Grätzel) 교수 그룹에서 ~7%의 발전효율을 가지는 태양전지를 보고한 후, 현재 ~12%의 발전효율을 가지는 태양전지까지 개발되었다.<sup>1,2</sup> 고체형 염료감응태양전지는 1998년 요오드계의 액체전해질 대신 고체형의 Spiro-MeOTAD((2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobi-fluorene) 정공전도체를 도입함으로써 연구가 시작되었고<sup>3</sup> 현재 유기염료와 고체형 유기정공전도체를 사용하는 고체형 감응형 태양전지의 효율은 ~7%,<sup>4</sup> 루테늄(ruthenium)염료와 고체형 하이브리드형 정공전도체를 사용하는 태양전지의 효율은 8.5%,<sup>5</sup> 무기반도체 염료와 고체형 정공전도체를 사용하는 태양전지의 효율은 6.3%,<sup>6</sup> 하이브리드형 염료와 고체형 유기정공전도체를 사용하는 태양전지의 효율은 9.7%까지 보고되었다(그림 2).<sup>7</sup>

최근 염료감응태양전지에서 고가의 루테늄계열의 염료를 대체하기 위해 유기, 무기 및 하이브리드계의 염료에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 무기반도체를 나노입자화한 양자점 염료는 루테늄계 염료에 비해 흡광계수가 높아 수  $\mu\text{m}$  이하의 박막화가 가능하여 향후 유연성이 있는 태양전지에 적용될 수 있는 장점이 있고, 특정파장에서 강한 흡수를 나타내는 유기계 염료와는 달리, 단일 물질이 밴드갭 이상의 파장을 전영역에서 흡수하는 특징을 가지고 있으며, 보어 반지름(Bohr radius) 이하의 크기로 양자구속화(quantum

Author



임상혁

1998 KAIST 화학공학과 (학사)  
2000 KAIST 화학공학과 (석사)  
2003 KAIST 생명화학공학과 (박사)  
2005 University of Washington 박사후 연구원  
2009 LG화학 기술연구원 차장  
2009-현재 한국화학연구원 선임연구원

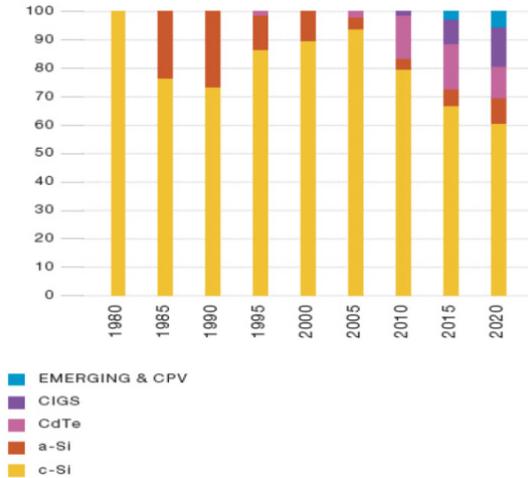


그림 1. 태양전지 종류별 시장 점유율 현황 및 전망(EPIA, 2010).

confinement)를 통해 낮은 밴드갭(low bandgap)을 가지는 벌크(bulk)물질의 밴드갭을 쉽게 제어할 수 있는 특징을 가진다. 또한 높은 유전상수로 인해 생성된 엑시톤(exciton)이 쉽게 전자와 정공으로 분리될 수 있으며, 하나의 광자(photon)가 다수의 엑시톤을 생성하는 다중여기자(multiple exciton generation, MEG)의 생성이 가능하고, 용액공정이 가능하여 저가의 공정을 적용할 수 있는 장점을 가진다. 따라서 본고에서는 이러한 양자점을 이용하여 광에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 광전소자에 관하여 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 양자점 광전소자의 종류

양자점 광전소자는 구조에 따라서 쇼트키(Schottky)형, 하이브리드(hybrid)형, p-n 이종접합(heterojunction)형, 및 감응형(sensitized) 소자로 나눌 수 있다(그림 3). 쇼트키형의 광전소자는(그림 3(a)) 양자점과 금속계면에서 형성된 쇼트키 장벽(barrier)에 의해 생성된 전하가 분리되는 형태의 광전소자로 양자점에서 생성된 전하가 빠른속

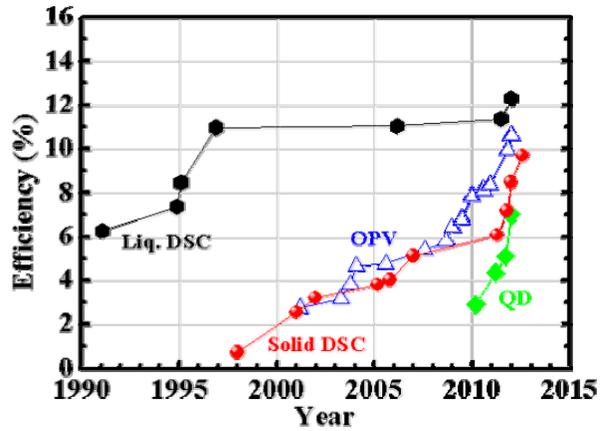


그림 2. 2,3세대 태양전지 기술 동향.

도로 분리가 되는 특징이 있어 빠른 응답속도를 요구하는 포토디텍터 소자에 주로 이용되고 있으나, 개방전압(open circuit voltage,  $V_{oc}$ )이 낮고 재결합이 쉽게 일어날 수 있으므로 높은 개방전압 및 성능지수 (F.F: fill factor)를 동시에 요구하는 태양전지로의 적용에는 어려움이 있다. 하이브리드형 광전소자는(그림 3(b)) 유기태양전지에 사용되는 유기계 acceptor 대신 양자점을 사용하거나 유기태양전지의 광활성층(active layer)에 양자점을 섞어서 사용하는 유,무기 하이브리드형의 광전소자로 유기태양전지와 유사한 공정을 통해 제조할 수 있으나 하이브리드 계면간의 전하전달이 효과적이지 못해 아직 고효율화가 구현되지 못했다. p-n 이종접합형의 광전소자는(그림 3(c)) ZnO,  $TiO_2$ 와 같은 n-type의 넓은 밴드갭(wide bandgap)을 가지는 무기산화물 또는 흡광을 가지는 n-type의 무기반도체(양자점)에 p-type의 양자점을 접합하여 만든 광전소자로 depleted heterojunction, depleted bulk heterojunction, tandem 및 quantum funnel형의 광전소자가 보고되었다. 하이브리드 및 p-n 이종접합형 광전소자의 경우 양자점이 광흡수(light absorber) 및 전하전달의 역할을 동시에 수행해야 됨으로 물질의 순도 및 입자의 균일도가 중요하며 양자점 및 이종접합 간의 계면특성이 소자의 성능에 많은

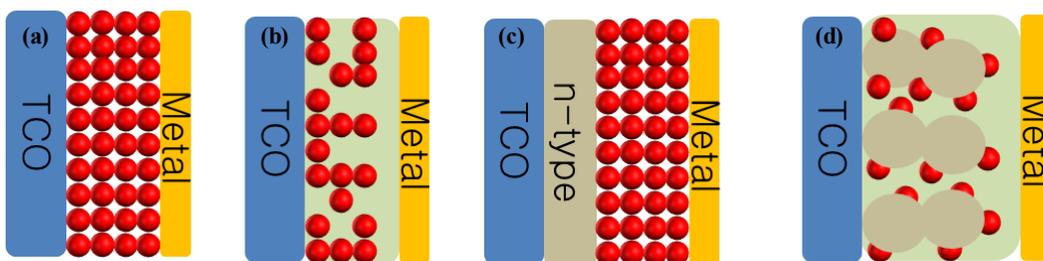


그림 3. 양자점 광전소자의 구조: (a) 쇼트키형, (b) 하이브리드형, (c) p-n 이종접합형, (d) 감응형.

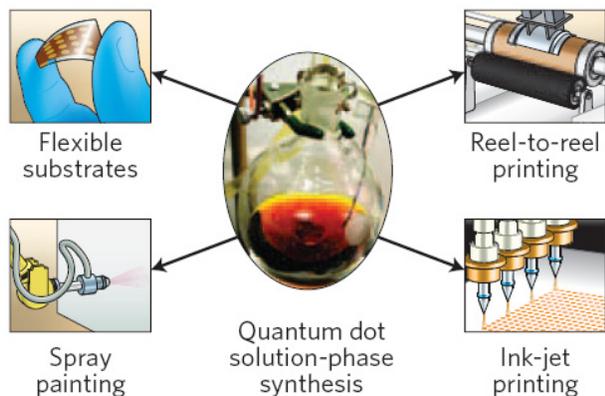


그림 4. 양자점 용액을 이용한 저온 프린팅 공정.<sup>8</sup>

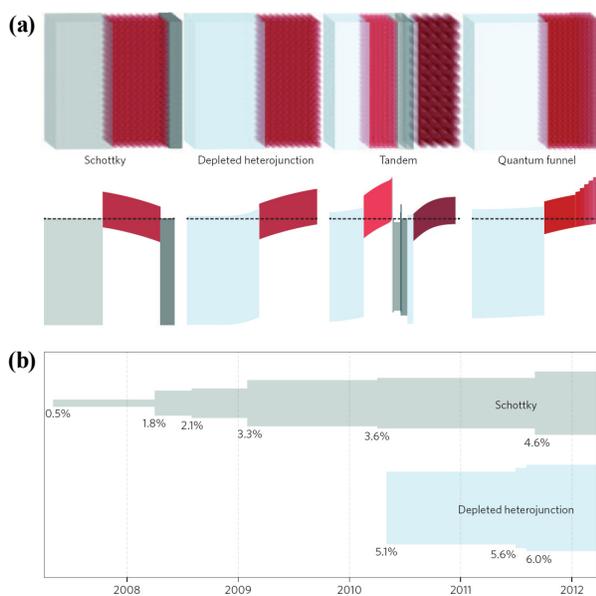


그림 5. 양자점을 이용한 광전소자의 구조 (a) 및 발전효율 (b).<sup>8</sup>

영향을 준다. 반면, 감응형 태양전지는(그림 3(d)) 외부 빛에 의해 전자-정공을 생성시키는 양자점 감응체(sensitizer), 감응체에서 생성된 전자를 받는 전자전달체 및 감응체에서 생성된 정공을 받는 정공전도체로 구성된다. 따라서, 감응체에서 각각 분리된 전자와 정공이 서로 만나서 재결합되는 확률이 상대적으로 줄어들므로 상대적으로 저순도의 물질을 사용할 수 있는 장점을 가진다.

## 2.2 양자점 광전소자 기술 동향

양자점은 고온의 용매에 양자점 전구체(precursor)를 주입하는 고온주입법(hot injection)을 통해서 균일한 크기의 입자를 대량으로 합성할 수 있어, 용액을 사용하는 저온 프린팅 공정인 롤투롤, 잉크젯 및 스프레이 공정을 통하여 유연기판을 비롯한 투명기판에 코팅이 가능하여 공정단가를 낮출 수 있는 가능성을 가진다(그림 4).

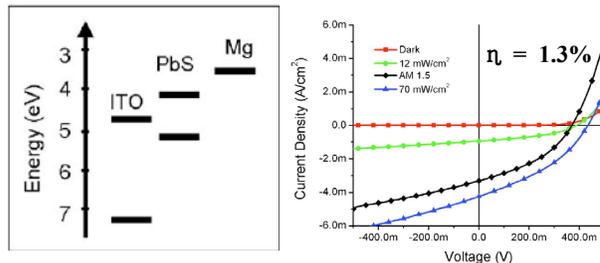


그림 6. PbS 양자점을 이용한 쇼트키형 광전소자의 구조 및 발전효율.<sup>10</sup>

용액화 된 양자점을 소자화하기 위해서는 코팅 공정을 통해서 그림 5(a)와 같은 구조로 다층박막화 공정을 필요로 한다. 캐나다 토론토 대학의 Sargent 그룹에서는 2007년 ITO 투명전극 위에 Ohmic 접촉을 하는 p-type PbS 양자점을 스핀코팅을 통해 다층박막화 하고 shallow work function을 가지는 Al 또는 Mg을 증착하여 쇼트키 장벽을 만들어 1.3%의 발전효율을 가지는 광전소자를 보고하였다(그림 6).<sup>9,10</sup> 쇼트키형의 광전소자는 depletion 영역이 10~100 nm 정도의 두께를 가지며 금속전극 방향으로 minor carrier인 전자가 이동하는 구조로 되어 있어 빛이 투명전극을 통하여 조사될 때, depletion 영역 이상의 두꺼운 박막에서는 생성된 전하가 효과적으로 이동하지 못하는 단점이 있다. 일반적으로 조사되는 태양광을 모두 흡수하기 위해서는 100 nm 이상의 PbS 다층박막의 두께를 필요로 하므로 쇼트키형의 광전소자구조를 이용하여 고효율의 태양전지를 제작하는 것은 많은 제약이 있을 것으로 기대된다. 쇼트키형의 광전소자는 꾸준한 연구를 통해 효율이 증가하고 있으며 2011년 UC Berkeley의 Alivisatos 그룹에서 ITO/PEDOT/PbSe/Al 구조의 쇼트키형 광전소자에서 4.57%의 발전효율을 구현하였다.<sup>11</sup>

이러한 쇼트키형 광전소자의 단점을 보완하기 위해서, Sargent 그룹에서 2009년에 FTO/TiO<sub>2</sub>/PbS/Au 구조의 depleted heterojunction 양자점 광전소자를 보고하였다.<sup>12</sup> 쇼트키형과 달리 이종접합형의 구조에서는 태양광이 조사되는 투명전극(FTO) 쪽으로 minor carrier인 전자가 이동하고 금속전극(Au) 쪽으로 정공이 이동하는 특성을 가져 depletion 영역 양자점 광활성층에서 생성된 전하를 효과적으로 수집할 수 있어 5.1%의 발전효율을 나타내었다. Depleted heterojunction 양자점 태양전지에서 전하의 분리는 n-type의 TiO<sub>2</sub>와 p-type의 PbS 양자점 계면에서 일어나는데 효과적인 전하 분리를 위해서는 재결합을 증가시키지 않는 범위 내에서 n-p접합면의 표면적을 증가시키는 것이 유리하므로 큰 입경을 가지는 TiO<sub>2</sub>를 도입하여 소위 depleted bulk heterojunction 구조를 이용하여 5.5%의

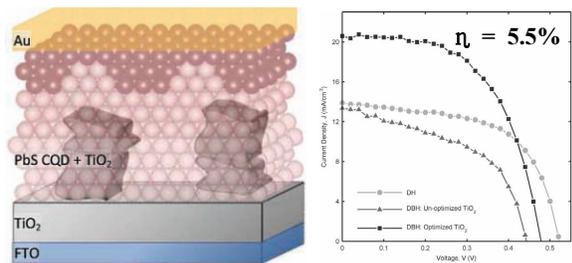


그림 7. Depleted bulk heterojunction 양자점 태양전지의 구조 및 발전효율.<sup>13</sup>

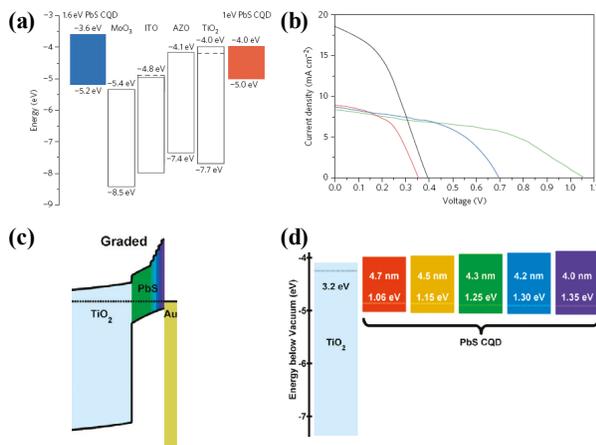


그림 8. (a,b) Tandem형 양자점 태양전지<sup>14</sup> 및 (c,d) Quantum funnel형 양자점 태양전지.<sup>15</sup>

발전효율을 구현하였다(그림 7).<sup>13</sup> Sargent 그룹에서는 그림 8과 같이 서로 다른 크기의 PbS양자점을 직렬로 연결하여 개방전압을 높힐 수 있는 Tandem형<sup>14</sup> 태양전지 및 크기가 작은 양자점을 순차적으로 다층박막화하여 에너지 밴드가 마치 funnel 구조를 가지는 Quantum funnel형의<sup>15</sup> 양자점 태양전지를 제안하였으며 최근 양자점의 표면을 atomic passivation 및 hybrid passivation을 통해 7%의 발전효율을 가지는 양자점 태양전지에 관하여 보고 하였다.<sup>16</sup>

이와 별도로 Grätzel 그룹에서 2009년 PbS양자점을 감응체로 이용한 1.46%의 발전효율을 가지는 PbS양자점 감응형 태양전지에 관하여 보고하였다.<sup>17</sup> 감응형 태양전지는

단층으로 다공성의 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 Ru/유기 염료기반의 소자구조를 모방함으로써 시작되었으며, SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) 방법을 통해서 Pb 양이온과 S 음이온을 교대로 반응시켜 다공성의 TiO<sub>2</sub> 표면에 단층으로 PbS를 형성시켰다. SILAR 방법은 반응 횟수를 조절함으로써 양자점 형태의 나노입자를 TiO<sub>2</sub> 표면에 직접적으로 성장시킬 수 있는 장점이 있으나 고온주입법을 통해 합성된 콜로이드 양자점에 비해 입도의 분포가 크며 양자점 형태의 나노입자를 다층으로 형성할 수 없는 단점이 있다. 반면 콜로이드 양자점의 경우, TOP (triocetyl phosphine), OA(oleic acid), OLA(oleylamine) 등의 유기물 passivation층이 있어 TiO<sub>2</sub> 표면에 직접적으로 부착되기 어려워 통상적으로 MPA(3- mercaptopropionic acid)와 같은 커플링제를 도입하여 부착하게 된다. Ru/유기 염료를 이용하는 기존의 염료감응형 태양전지의 경우, 염료가 다층으로 형성될 경우, 다층의 염료에서 생성된 전하가 효과적으로 분리 및 이동이 되지 못해 재결합이 심하게 발생하게 되므로, 조사된 태양광을 모두 흡수하기 위해서 상대적으로 두꺼운 (~10 μm) 다공성의 TiO<sub>2</sub> 전극을 요구하는 반면, 무기반도체인 양자점을 감응체로 사용하는 경우, 감응체 자신을 통해서 전하가 이동될 수 있고, 다층 박막형태로 양자점을 형성할 수 있어 상대적으로 얇은 (< 2 μm) 다공성 TiO<sub>2</sub> 전극에서도 조사된 태양광을 모두 흡수할 수 있으므로 광전소자를 박막화할 수 있는 장점을 가진다.

한국화학연구원에서는 2011년 다층의 PbS 양자점을 감응체로 이용하는 감응형 태양전지에 관하여 보고하였다(그림 10).<sup>18</sup> 기존의 염료감응형 태양전지와 달리 PbS 양자점을 다공성 TiO<sub>2</sub> 표면에 다층으로 코팅한 후, P3HT (poly-3-hexylthiophene)를 정공전도체로 사용하여 광전소자를 제작하였다. 제작된 다층 PbS 양자점 박막 감응형 태양전지는 근적외선 영역(700 nm < λ < 1400 nm)에서의 빛을 감지하여 전류를 생성시킬 수 있는 근적외선 광검출소자 및 태양전지로의 적용이 가능함을 보여 주었다.

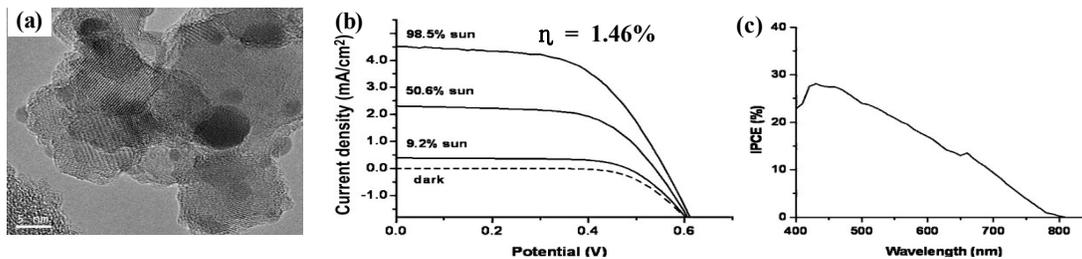


그림 9. (a) SILAR법을 통해 TiO<sub>2</sub> 표면에 형성된 PbS 양자점의 TEM사진, (b) 전류밀도-전압(J-V) 특성 곡선 및 (c) 광전변환효율(incident photon to current conversion efficiency, IPCE) 특성 곡선.<sup>17</sup>

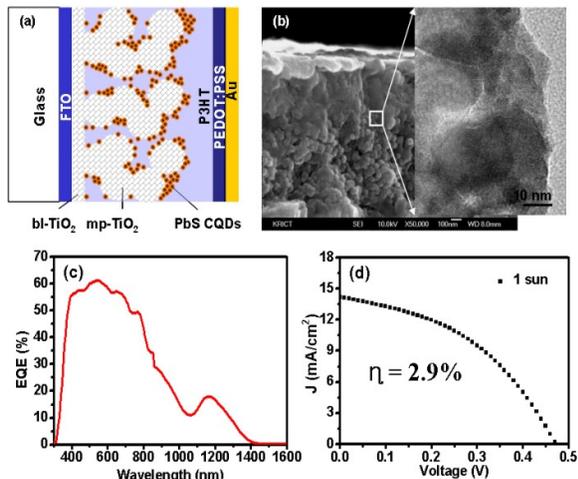


그림 10. (a) 다층 PbS 양자점 박막 감응형 태양전지의 개요도, (b) 단면 SEM 사진: 삽화는 TEM 사진, (c) 외부양자효율 (external quantum efficiency, EQE) 곡선 및 (d) 전류밀도-전압 특성 곡선.<sup>18</sup>

### 3. 결론

본 고에서는 양자점을 이용하여 태양광에너지를 전기 에너지로 변환시켜주는 광전소자의 구조 및 동향에 대하여 요약하였다. 용액공정이 가능한 콜로이드 양자점 기반의 태양전지가 기존의 유기태양전지, 감응형태양전지 및 화합물반도체 박막태양전지 대비 경쟁우위를 가지기 위해서는 저가화와 고효율화가 동시에 이루어져야 될 것으로 생각된다. 양자점을 이용한 광전소자는 아직 초기단계에 있고 다중여기자 및 핫캐리어를 이용할 수 있는 기술들이 보고 되고 있으므로, 양자점 기반의 광전소자의 고효율화 기술이 지속적으로 개발될 것으로 기대한다. Depleted heterojunction형, 하이브리드형 및 감응형의 양자점 태양전지에서 전자와 정공의 이동을 균등하게 해 줄 수 있는 소자구조의 최적화, 신규한 소재의 개발, 다층박막 양자점 간의 계면 제어, 양자점 표면 트랩제어, 소자의 작동 메커니즘 규명, 다중여기자 및 핫캐리어 활용기술, 빛가둠(light trapping)기술 및 내구성 향상을 위한 표면처리기술 등의 개발이 이루어져  $W_p$ 당 가격경쟁력이 가장 우수한 태양전지 또는 Shockley-Queisser의 이론효율인 33%를 뛰어넘는 양자점 기반의 태양전지가 개발되는 날이 오길 기대해 본다.

### 참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).

2. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **334**, 629 (2011).

3. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).

4. J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N. Cevey-Ha, C. Yi, Md. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18042 (2011).

5. I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nature*, **485**, 486 (2012).

6. J. A. Chang, S. H. Im, Y. H. Lee, H.-j. Kim, C.-S. Lim, J. H. Heo, and S. I. Seok, *Nano Lett.*, **12**, 1863 (2012).

7. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Scientific Report*, **2:591**, DOI:10.1038/srep0059 (2012).

8. E. H. Sargent, *Nature Photonics*, **6**, 133 (2012).

9. J. P. Clifford, K. W. Johnston, L. Levina, and E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 253117 (2007).

10. E. J. D. Klem, D. D. MacNeil, P. W. Cyr, L. Levina, and E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183113 (2007).

11. W. Ma, S. L. Swisher, T. Ewers, J. Engel, V. E. Ferry, H. A. Atwater, and A. P. Alivisatos, *ACS Nano*, **5**, 8140, (2011).

12. A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and E. H. Sargent, *ACS Nano*, **4**, 3374 (2010).

13. D. A. R. Barkhouse, R. Debnath, I. J. Kramer, D. Zhitomirsky, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina, L. Etgar, M. Grätzel, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **23**, 3134 (2011).

14. X. Wang, G. I. Koleilat, J. Tang, H. Liu, I. J. Kramer, R. Debnath, L. Brzozowski, D. A. R. Barkhouse, L. Levina, S. Hoogland, and E. H. Sargent, *Nature Photonics*, **5**, 480 (2011).

15. I. J. Kramer, L. Levina, R. Debnath, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, *Nano Lett.*, **11**, 3701 (2011).

16. A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, and E. H. Sargent, *Nature Nanotech.*, **7**, 577 (2012).

17. H. Lee, H. C. Leventis, S.-J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nüesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and Md. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2735 (2009).

18. S. H. Im, H.-j. Kim, S. W. Kim, S.-W. Kim, and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4181 (2011).