

차세대 태양전지의 계면 개질 전략

임훈희 · 최민재 · 정연식*

신소재공학과, 한국과학기술원, 대전광역시, 34141

Interfacial Engineering Strategies for Third-Generation Photovoltaics

Hunhee Lim · Min-Jae Choi · Yeon Sik Jung*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, 34141, South Korea

ABSTRACT: Third-generation photovoltaics are of low cost based on solution processes and are targeting a high efficiency. To meet the commercial demand, however, significant improvements of both efficiency and stability are required. In this sense, interfacial engineering can be useful key to solve these issues because trap sites and interfacial energy barrier and/or chemical instability at organic/organic and organic/inorganic interfaces are critical factors of efficiency and stability degradation. Here, we thoroughly review the interfacial engineering strategies applicable to three representative third-generation photovoltaics - organic, perovskite, colloidal quantum dot solar cell devices.

Key words: Third-generation photovoltaics, Organic solar cell, Perovskite solar cell, Colloidal quantum dot solar cell, Interfacial engineering

Nomenclature

V_{oc} : open-circuit voltage
 J_{sc} : short-circuit current density
FF : fill factor
 E_g : band gap energy
XPS : X-ray photoelectron spectroscopy

1. 서론

태양전지는 광자를 동력원으로 반영구적으로 에너지를 생산할 수 있는 친환경적인 에너지 공급원이며 인류의 에너지 문제를 해결할 수 있는 잠재적 수단으로서 수요가 가파르게 증가하고 있다. 기존의 실리콘 태양전지는 이미 이론 효율에 근접한 전력 생산이 가능하지만, 공정 단가가 높아 이를 대체할 저가공정이 가능한 차세대 태양전지의 연구가 필요하다. 특히 3세대 태양전지는 용매에 분산이 가능하여 드롭 캐스팅(Drop-casting), 스피ن 코팅(Spin-coating), 잉크젯 프린팅(Inkjet Printing) 등과 같

은 저온 용액 공정이 가능하여 생산단가를 효율적으로 낮출 수 있고, 박막 형태로 제작이 가능하여 유연소자로 적용이 가능하다. 대표적으로 유기 태양전지(organic solar cell), 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell)와 양자점 태양전지(colloidal quantum dot solar cell) 등이 있다. 유기 태양전지는 저렴한 유기물 원료를 사용하며 기본적으로 무기물과 비교해서 유연성이 더 뛰어나기 때문에 기대되는 단가와 활용 범위가 매우 넓은 태양전지이다¹⁾. 페로브스카이트 태양전지는 차세대 태양전지 중에서도 가장 뛰어난 효율을 기록하여 현재 상대적으로 상용화에 근접한 태양전지로 꼽힌다²⁾. 양자점 태양전지는 양자점의 크기를 제어함에 따라 밴드갭(Band gap, E_g) 에너지의 크기를 손쉽게 제어 가능하며 양자 구속 효과로 인한 Multiple-exciton-generation(MEG) 현상으로 Thermalisation으로 인한 손실을 줄일 수 있어 잠재력이 매우 높다³⁾.

차세대 태양전지가 상용화 되기 위해서는 아직 넘어야 할 벽이 많은데, 특히 효율 향상과 안정성 개선 연구가 선행되어야 하며 이를 위해서는 전략적인 계면 개질(interfacial engineering)이 중요하다^{4,5)}. 이는 태양전지 내 계면에서의 전기적 특성은 태양전지의 효율을 결정하는 매우 중요한 요소이기 때문이다. 특히 계면 에너지 장벽(interfacial energy barrier)은 전하 추출 효율을 저하시켜 직접적인 태양전지 효율 저하의 원인이 된다. 이런 계면 에너지 장벽은 단순히 접합한 물질들의 전자 에너지 위치

*Corresponding author: ysjung@kaist.ac.kr
Received August 30, 2016; Revised September 5, 2016;
Accepted September 6, 2016

의 부조화 외에도 계면 쌍극자(interfacial dipole)로 인해서도 에너지 정렬의 부조화가 생길 수 있어, 계면 에너지 장벽은 상당히 복잡한 양상을 띤다. 계면물질은 이런 계면 쌍극자를 완화시키고 물질의 일 함수를 조정함으로써 적합한 전자 에너지 정렬을 형성하고 원활하고 선택적인 전하 추출을 가능케 하여 태양전지의 효율을 개선하는데 기여한다⁴⁾. 본 리뷰 논문에서는 3세대 태양전지에 적용될 수 있는 여러 계면 개질 방법들을 소개하고 장단점을 비교하고자 하였다.

2. 유기 태양전지

유기 태양전지는 통상적으로 엑시톤(exciton) 결합 에너지가 비교적 크기 때문에 상온에서의 엑시톤의 분리가 어렵다. 따라서 일반적으로 유기 태양전지는 전자주개(electron donor)와 전자받개(electron acceptor)의 혼합구조(blend structure)를 이루어 그 계면에서 엑시톤 분리를 유도한다. 엑시톤의 확산거리는 약 10 nm 정도에 불과하며 분리된 전자(electron)와 정공(hole)이 각 상을 통해서 추출이 되기 때문에 혼합구조의 기하학적 형태가 매우 중요하다⁶⁾. 보다 원활하게 전하가 추출되기 위해서는 각 물질의 계면 에너지 장벽을 최소화 하는 계면물질을 선택하여야 한다. 유기물과 금속의 계면에서는 특히 복잡한 양상들이 나타나며 계면 쌍극자로 인해 계면에서 전기 에너지 정렬이 복잡하기 때문에 다양한 계면 물질이 사용되고 있다⁴⁾.

2.1 양극 계면 물질(Anode Interfacial Materials)

양극 계면 물질은 정공을 전달하면서 전자의 유출을 막기 위해 일반적으로 활성물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위 보다 높은 HOMO level을 갖고 반대로 더 낮은 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) level을 갖는다.

2.1.1 전도성 고분자

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 전기적 특성이 우수하고 물에 용해가 가능하여 공정이 간단하기 때문에 유기태양전지에서 가장 광범위하게 쓰이는 양극 계면 물질이다. 이 PEDOT:PSS를 개선하여 태양전지의 효율을 향상시킨 연구가 많이 보고되었다. 일례로, 금이나 은과 같은 귀금속 나노입자는 국부적 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance)을 통해 빛을 산란시켜 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는데 이 점을 이용하여 금속 나노 입자를 PEDOT:PSS와 혼합하여 효율이 8.31%에서 9.19%로 향상하였다(Fig. 1)⁷⁾.

PEDOT:PSS는 pH가 약 1~2 정도의 산성을 띠고 흡습성이 커 유기 태양전지에서 활용하기에 안정성이 뒤떨어지는 단점이 있다. 대체제로 polyaniline (PANI) 혹은 작은 밴드갭 물질인 CPE-K 등을 이용하여 각 6.82%와 8.2%의 효율을 얻었다^{8,9)}.

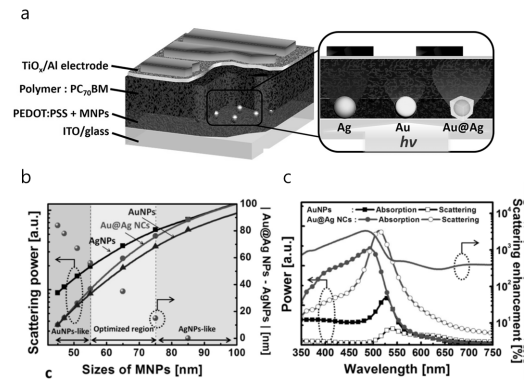


Fig. 1. Optical engineering by plasmonic MNPs. (a) Schematic of a plasmonic OSC. The device structure is glass / ITO / PEDOT:PSS with MNPs / PCDTBT:PC70BM (or PTB7:PC70BM)/TiO₂/Al. (b) The EQE (squares) and absorption (circles) of a Type I control device (black) and a plasmonic device fabricated with AgNPs embedded (red). The blue line represents the normalized extinction spectra of 50 nm AgNPs in PEDOT:PSS. (c) The EQE (squares) and absorption (circles) characteristics of a Type II control device (black) and a plasmonic device fabricated with AuNPs embedded (red). The blue line represents the normalized extinction spectra of 50 nm AuNPs in PEDOT:PSS. Reproduced with permission⁷⁾. Copyright 2014, American Chemical Society

2.1.2 전이금속 산화물

전이금속 산화물은 무기물로 구성되어 안정성이 우수하며 전기적 특성이 우수하여 우수한 계면물질로 꼽힌다. 양극 계면 물질로는 n-type인 MoO_x¹⁰⁾, VO_x¹¹⁾, WO₃¹²⁾, CuO_x¹³⁾ 등이 많이 알려져 있고, p-type으로는 NiO_x¹⁴⁾와 CrO_x¹⁵⁾ 등이 있다. 전이금속 산화물은 공정 단가를 낮추기 위해 용액 공정과 저온 공정에 관한 연구가 많이 진행되었다. MoO_x의 경우(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O를 전구물질로 이용하여 약 80°C에서 합성을 성공한 사례가 보고되었으며 이렇게 합성된 MoO_x를 이용하여 7.75%를 기록하였다(Fig. 2)¹²⁾. 그 외에도 WO₃를 W(OC₃H₇)₆를 전구물질로 이용하여 약 150°C 열처리를 거쳐 6.36%의 효율을 보고하였다¹²⁾. 또 NiO_x를 콜로이드 나노 입자로 합성하여 낮은 온도에서 초음파 처리를 통해 합성이 가능하였다¹⁴⁾. CH₃ReO₃를 전구물질로 이용하여 ReO_x를 용액공정으로 제작하여 각각 최대 8.3% 효율의 유기태양전지 제작이 보고되기도 하였다¹⁶⁾.

2.1.3 그래핀 옥사이드

2차원 구조의 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO)는 산화 정도를 조절하여 밴드갭과 전기적 특성을 조절하기 용이하기 때문에 계면물질로 연구가 많이 진행되었다. 그래핀 옥사이드는 절연체 특성을 보이기 때문에 전기적 특성을 향상시키는 연구와 반대로 환원된 그래핀 옥사이드의 용해도를 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다⁴⁾. 혹은 그래핀 옥사이드 필름을 제작한 후에 특정 화학 조건 내에서 열처리를 통해 환원시켜 높은

전기적 특성의 필름을 제작할 수가 있다.

그래핀 옥사이드의 일함수를 조절하면 양극 계면 물질로 적용이 더 쉬워 지는데, 그래핀 옥사이드를 산소 플라즈마 처리를 하면 표면에 C=O가 형성되어 그래핀 옥사이드의 전자를 당기는 방향으로 쌍극자를 형성하여 약 5.2 eV 수준의 일함수의 그래핀 옥사이드를 합성하여 보고한 바 있다¹⁷⁾. 유사하게 광화학 반응을 통해 염소 처리하여 약 5.21 eV의 일함수를 갖는 Cl-GO를 합성한 연구도 보고되었다(Fig. 3)¹⁸⁾.

소자 내 누설 전류를 줄이기 위해 그래핀 옥사이드를 VO_x나 MoO_x와 혼합하여 태양전지 효율을 향상시켰으며, 이 때 그래핀 옥사이드가 전구물질의 활성물질로의 유입을 막아 안정성 또한 향상되는 결과가 보고되었다¹⁹⁾.

2.2 음극 계면 물질(Cathode Interfacial Materials)

음극 계면 물질은 양극 계면 물질과 반대로 전자를 전달하면서 정공의 유출을 막는 기능을 수행하며 이를 위해 일반적으로 활성물질 보다 높은 LUMO level과 낮은 HOMO level을 갖는다.

2.2.1 유기 재료

음극계면물질로 사용되는 유기물은 저분자, 올리고머와 폴리머에 이르기 까지 다양하게 연구되었다. 음극 계면 물질로 사용되는 저분자 물질로는 bathophenanthroline (Bphen)²⁰⁾, triazine과 pyridinium-based 저분자²¹⁾, amino acids²²⁾, bathocuproine (BCP)²³⁾ 등이 알려져 있다. 활성물질로 저분자 물질인 alpha-sexithiophene

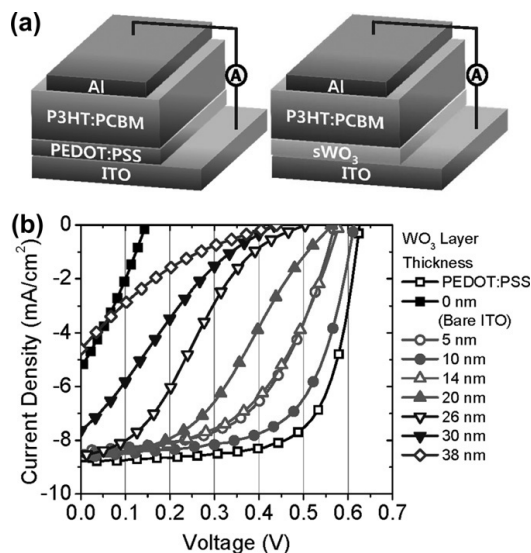


Fig. 2. (a) Schematic diagram of P3HT:PCBM bulk heterojunction cell structures using ITO/PEDOT:PSS and ITO/sWO₃ substrates. (b) Current density-voltage curves of solar cells employing various thickness of sWO₃ layers and PEDOT:PSS layer as hole extraction layers. Solar cells measured under 1 sun illumination (AM 1.5 G, 100 mW/cm²). Reproduced from Ref¹²⁾. with permission from the Royal Society of Chemistry

(a-6T)와 음극계면물질도 BCP 기반의 저분자 물질인 boron subphthalocyanine chloride (SubPc)와 boron subnaphthalocyanine chloride (SubNc)를 이중층으로 사용하여 8.4% 효율의 유기 태양전지가 보고되었다²³⁾.

올리고머로는 perylene-diimide (PDI) 기반의 salts들과 polycyclic aromatic 기반의 화합물 들이 보고되었다^{24,25)}. 아민기(amine)를 보유한 올리고머의 경우, 아민기가 알루미늄과 조직화 하여 활성물질과 알루미늄 계면에서의 원치 않는 반응을 막을 수 있고 계면 쌍극자 형성에 영향을 끼쳐 효율과 안정성을 향상시키는 것으로 보고되었다²⁶⁾.

고분자음극 계면 물질로는 poly[(9,9-bis(3-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)이 많이 연구 되고 있다^{27,28)}. PFN은 물이나 알코올에서 용해가 가능하여 가공성이 좋고 Indium tin oxide (ITO)와 활성물질의 계면 쌍극자를 적절히 유도하여 ITO의 일함수를 낮추는 역할을 하는 것으로 알려져 있고 역상 구조의 유기태양전지의 효율을 최대 9.21% 수준으로 달성한 연구가 보고되었다²⁷⁾.

2.2.2 카본 물질

그래핀 옥사이드는 양극 계면 물질로도 사용이 가능하지만 개질하여 음극 계면 물질로도 적용이 가능하다. 기존의 -COOH

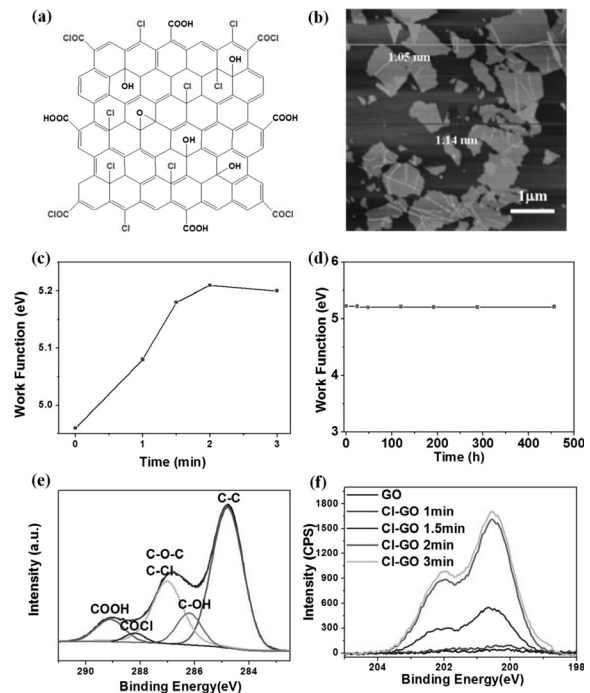


Fig. 3. (a) Chemical structure of Cl-GO. (b) AFM height image of a Cl-GO film on mica. (c) Tunable work function of Cl-GO by photochemical chlorination. (d) The high work function of Cl-GO is constant in glove box for more than 450 h. (e) High-resolution XPS C1s spectra of Cl-GO. (f) Cl 2p peak intensity as a function of increasing UV treatment time. Reproduced with permission¹⁸⁾. Copyright 2014, Wiley Online Library

그룹을 -COOCs 그룹으로 치환하면 전자 전도성이 우수하면서 4.0 eV의 매우 작은 일함수를 가져 일반적으로 사용되는 전자 받게 물질의 LUMO level과 호환이 좋은 그래핀 옥사이드를 합성할 수 있다²⁹⁾.

카본 기반의 음극 계면 물질은 풀러렌(fullerene)을 많이 사용하는데 이는 일반적인 유기 태양전지의 전자 반계가 풀러렌 기반의 물질을 사용하기 때문에 상호 호환이 용이하기 때문이다⁴⁾. 풀러렌 연구는 기본적인 풀러렌에 다양한 작용기를 추가하여 변형 사용하는데 poly(ethylene glycol) (PEG) 그룹, 아민기, 혹은 pyrrolidine을 치환한 연구들이 대표적이다^{30,31)}. PEG 그룹을 치환하여 만든 PEGN-C₆₀와 아민기를 치환한 DMAPA-C₆₀는 각각 7.45%와 7.42%의 효율을 기록하였고, fulleropyrrolidines 계열 물질인 C₆₀ pyrrolidine tris-acid (CPTA) 를 음극 계면 물질로 사용하여 효율을 기존 4.83%에서 7.92%로 향상시킨 연구가 보고되었다³²⁾. 또 Fulleropyrrolidines에 아민기 혹은 sulfobetaine 기를 치환하여 고성능의 음극 계면 물질을 제작한 것이 보고되었는데, 특히 아민기를 치환한 Fulleropyrrolidine의 경우 금, 은, 구리 등 다양한 기판의 일함수를 약 3.65eV로 보정할 수 있는 것이 알려졌고 각 기판에 대하여 8.67%, 8.56%, 9.35% 효율의 태양전지를 제작하여 보고하였다(Fig. 5)³³⁾.

2.2.3 금속 산화물

금속 산화물 중에서도 ZnO와 TiO₂는 광 투과도와 전기적 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되었다. 금속산화물은 주로 저온 공정을 위해 sol-gel 법이나 나노 입자를 분산시킨 상태로 공정에도 도입을 하며, 전기적 특성을 향상시키기 위해 열처리나 UV Ozone(UVO)과 같은 후처리나 도핑법등이 많이 연구 되었다.

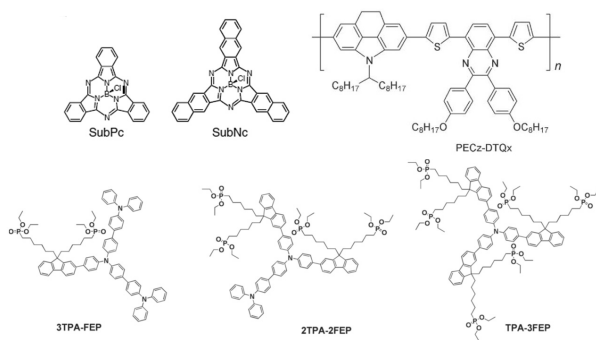


Fig. 4. (a) BCP based cathode interfacial materials : SubPc, SubNc Reproduced with permission²³⁾. Copyright 2014, Nature Publishing Group. (b) Polymer based cathode interfacial materials : Poly[N-9-heptadecanyl-4,5- ethylene-carbazole-alt-5,8-bis(2-thienyl)-2,3-bis(4-octyloxyphenyl) quinoxaline] (PECz-DTQx) Reproduced with permission²⁸⁾. Copyright 2011, Wiley Online Library. (c) Oligomer based cathode interfacial materials : oligomers with different composition of Triphenylamine (TPA) and fluorene featuring phosphonate side chains (FEP)(3TPA-FEP, 2TPA-2FEP, TPA-3FEP) Reproduced with permission²⁵⁾. Copyright 2013, Wiley Online Library

ZnO나 TiO_x등은 증착 시 필름 제작 처리 방법에 따라 산소 빈 자리(vacancy)가 생길 수 있고, 표면 특성과 결정성 개선을 위해 UVO 처리를 통해 산소 빈자리를 줄여 전자 트랩을 감소시키고 전기적 특성을 개선할 수 있다³⁴⁾.

도핑을 통한 개질의 경우 ZnO에 Sr/Ba등을 sol-gel 상태에서 도핑하여 제작하면 기존의 ZnO와 달리 Sr/Ba이 효과적으로 산소의 흡착을 막을 수 있어 UVO 후처리 없이 제작이 가능하다³⁵⁾. 혹은 ZnO의 Zn를 Mg로 치환하면 Mg의 함량이 증가함에 따라 일함수는 감소하는 반면 band gap은 커져 투과도가 향상되어 Zn_{0.7}Mg_{0.3}O의 조성에서 최대 효율 8.31%를 기록하였다³⁶⁾.

도핑을 통해 전기적 특성을 개질한 경우, Al, Ga, In, Sn 등이 도핑 물질로 연구되었다^{37,38,39,40)}. Al이 도핑된 ZnO는 특히 전도성이 세 단위 가량 증가하여 기존의 ZnO와 달리 100 nm단위로 증착하여도 저항에 의한 효율 저하를 피할 수 있었다³⁷⁾. SnO_x 또한 좋은 음극 계면 물질의 후보로서, 전기적 특성이 우수하고 밴드갭이 커, 광 투과도가 좋다. SnO_x는 전자 추출 시 계면 에너지 장벽이 매우 낮은 물질로 ZnO나 TiO₂와 달리 후처리가 없어도 우수한 특성을 보이며, 후처리 전후에 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인 되었다⁴¹⁾.

MoO₃와 V₂O₅와 같은 양극 계면 물질도 Cs을 도핑하면 일함수가 대폭 감소하며 음극 계면 물질로 사용이 가능하다. CsMoO₃와 Cs_xV₂O₅는 일함수가 각각 5.35 eV에서 4.24 eV로, 5.43 eV에서 4.15eV로 대폭 감소된 것이 확인 되었고 각각을 음극 계면물질로 적용하여 각각 7.32%와 7.49%의 효율을 기록하였다⁴²⁾. Al₂O₃는 음극의 일함수를 효과적으로 낮출 수 있어 효율과 안정성을 모두 개선할 수 있음이 보고 되었다. 하지만 기본적으로 절연체이기 때문에 두께 조절이 매우 중요하며 UV 처리를 통한 전도성 개선이 필요하다⁴³⁾.

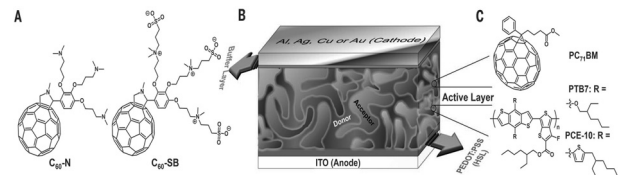


Fig. 5. Solar cell components and architecture. (a) Chemical structures of the two fulleropyrrolidines (C₆₀-N and C₆₀-SB) used as cathode modification layers. (b) Device configuration, consisting of indium tin oxide (ITO), poly(ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), an active layer, a buffer layer, and a cathode, where PEDOT:PSS is the hole selective layer (HSL) and anode modifier, and Al, Ag, Cu, or Au is the cathode. (c) Active-layer components, with PC₇₁BM as the acceptor and PTB7 or PCE-10 as the donor. From [Z. A. Page et al., "Fulleropyrrolidine interlayers: Tailoring electrodes to raise organic solar cell efficiency", Science Vol. 346, No. 6208, pp. 441-444, 2014.]. Reprinted with permission from AAAS

2.2.4 유기-무기 혼합물

유기-무기 혼합물의 경우 보통 금속 산화물에 유기 재료를 혼합하여 사용하는데, 유기재료와 무기재료의 장점을 모두 취할 수 있다는 장점이 있어 음극 계면 물질로 촉망 받는 재료군이다.

Polyethylene glycol (PEG)을 sol-gel TiO_x 와 혼합하여 사용하면 용액 공정이 가능하며 비교적 저온에서 열처리 할 수 있어 저가 공정이 가능한 장점을 가질 수 있고, PEG의 산소가 TiO_x 의 표면에 존재하는 산소 빈자리(oxygen vacancy)와 결합하여 쌍극자가 방향성을 갖게 되어 ITO의 일함수를 비교적 더 낮게 조절하는 것이 가능했고 최대 9.05% 수준의 효율을 가지며 안정성이 우수한 태양전지의 제작이 가능하였다⁴⁴).

강유전체 고분자인 poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE))를 ZnO와 혼합하여 사용한 경우, P(VDF-TrFE)가 저항물질로 작용함에도 불구하고 태양전지의 효율이 6.93%에서 8.15%로 향상하였고 특히 FF는 76.5%로 크게 향상되어 강유전체의 내부 전기장이 전하 추출에 더 유리하게 기여한다는 것을 확인하였다⁴⁵. polyethyleneimine (PEI) 혹은 ethoxylated polyethyleneimine (PEIE)를 ZnO/PEI, ZnO/PEIE와 같이 이중층 구조로 쌓으면 PEI와 PEIE의 정렬로 인한 계면 쌍극자로 인해 직렬저항(series resistance)이 줄어드는 효과를 보였고 태양전지의 효율이 각각 7.49%와 7.88%로 향상됐다^{46,47}).

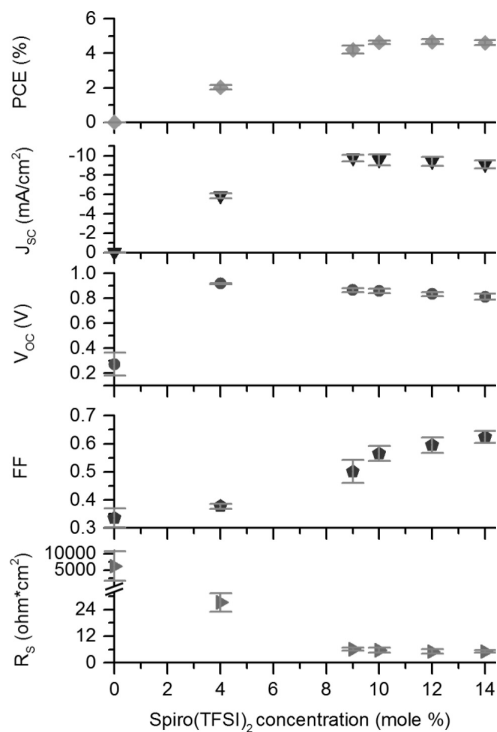


Fig. 6. Average device metrics (10 per spiro(TFSI)₂ concentration) with standard deviations (gray bars) indicated. Post-dye-sensitization processing and device testing were performed under a nitrogen atmosphere. Devices contained the additive tBP but not LiTFSI. Reproduced with permission⁵⁰. Copyright 2014, American Chemical Society

3. 페로브스카이트 태양전지

페로브스카이트 태양전지는 AMX_3 의 페로브스카이트 구조를 띠며 각 A, M, X에는 유기물 양이온, 금속 양이온 그리고 할라이드 양이온이 각각 위치한다. 페로브스카이트 태양전지는 2016년 기준으로 최고 효율 21%에 도달하여 차세대 태양전지 중 가장 상용화에 근접해 있는 태양전지이다. 사용되는 할라이드 물질을 조절하여 밴드갭의 크기를 조절하여 최적화된 페로브스카이트 태양전지를 만드는 연구와 Pb 대신 친환경적인 대체 금속을 사용하는 방향으로 많은 연구가 진행되어 왔다⁴⁸).

3.1 양극 계면 물질

3.1.1 유기 물질

페로브스카이트의 양극 계면 물질로는 저온 용액 공정이 가능한 유기 물질이 많이 사용되는데, p-type 물질인 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)를 가장 흔하게 사용한다⁴⁹. Spiro-OMeTAD는 산소를 도핑하여 전도성과 소자 효율을 향상시킬 수 있는데, 이때 산소 도핑을 위해 LiTFSI가 counter ion 물질로 사용이 되어 공정이 복잡하고 재생산성이 낮은 문제가 있다. 따라서 Spiro-OMeTAD의 산소 도핑 공정을 간소화하거나 대체 물질에 대한 연구들이 많이 진행되었다. 양이온 물질로 spiro(TFSI)₂를 사용하면 기존의 LiTFSI를 양이온으로 이용한 산소 도핑과 비교하여 훨씬 간편하게 산소 도핑이 가능하며 Spiro-OMeTAD의 전도성과 소자 효율을 모두 향상시킬 수 있다(Fig. 6)⁵⁰. 또는 acene이나 bithiophene 파생물들을 이용하면 도핑 없이도 우수한 양극 계

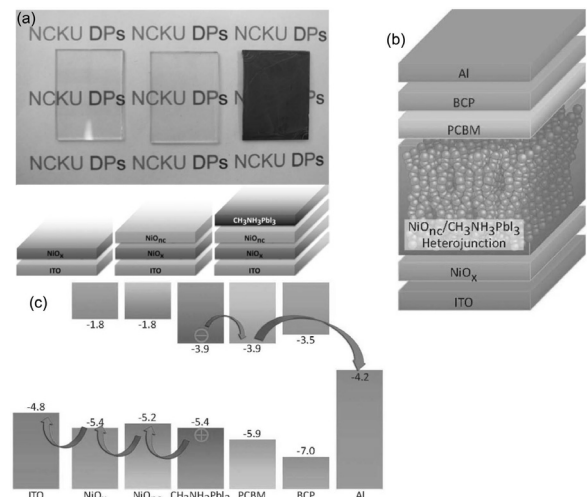


Fig. 7. (a) The photos and illustrations of patterned ITO glass, ITO glass with NiO_x thin film and mesoscopic NiOnc with perovskite coated electrode. (b) The schematic of the whole device. (c) The energy level diagram of the mesoscopic NiOnc/perovskite/PCBM heterojunction. Reproduced with permission⁵⁵. Copyright 2014, Nature Publishing Group

면물질로 대체 활용이 가능하다^{51,52}.

그 외에도 고분자 물질인 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), (P3HT), Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (PCDTBT), Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethyl-phenyl)amine] (PTAA) 등을 양극 계면 물질로 연구한 결과에서는 PTAA를 사용하였을 때 Spiro-OMeTAD를 사용했을 때 보다 더 높은 최고 효율의 소자를 제작할 수 있었다⁵³.

3.1.2 무기 물질

Copper thiocyanate (CuSCN)은 기존에 많이 사용되는 유기 물질들과 비교하여 가격이 두 단위 정도 낮아 저가에 제작이 가능하며 저온에서 용액 공정으로 제작이 가능한 장점이 있고 최대 효율도 약 12.4%로 우수한 소자를 제작하였다⁵⁴.

p-type의 금속 산화물인 NiO_x를 페로브스카이트 태양전지에

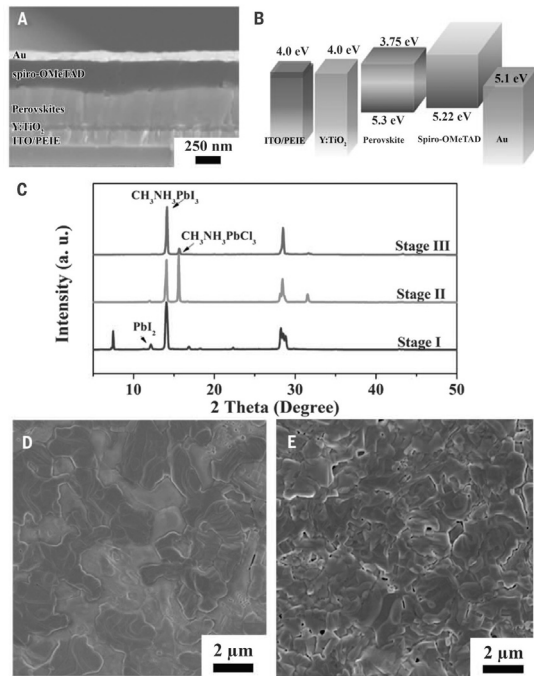


Fig. 8. Structure and energy-level alignment of the perovskite solar cell. (a) SEM cross-sectional image of the device. The layers from the bottom are: (i) ITO/PEIE, (ii) Y-TiO₂, (iii) perovskite, (iv) spiro-OMeTAD, and (v) Au. (b) Diagram of energy levels (relative to the vacuum level) of each functional layer in the device. (c) XRD patterns corresponding to perovskite film evolution with annealing time (stage I: 20 min, stage II: 60 min, stage III: 85 min). (d and e) Top-view SEM images of perovskite films at stage II (d) and stage III (e). From [H. Zhou, et al., "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", *Science* Vol. 345, No. 6196, pp. 542-546, 2014.]. Reprinted with permission from AAAS

적용하여 높은 V_{oc}를 달성하고 9.51% 효율의 소자를 제작하였다(Fig. 7)⁵⁵. 또 NiO_x에 Cu를 도핑하여(Cu:NiO_x) 전도성을 크게 향상시킨 결과 소자의 효율도 15.4% 수준으로 높일 수 있었다⁵⁶. 또 다른 연구에서는 고온 열처리 공정이 필요한 NiO_x를 저온에서 스퍼터링을 통해 제작하여 10.7%의 고효율 소자를 제작하여 보고하였다⁵⁷.

3.2 음극 계면 물질

페로브스카이트 태양전지에서는 음극 계면 물질로 유기 물질 보단 전도성이 뛰어난 금속 산화물을 주로 사용한다. Rutile 상과 anatase 상의 TiO₂를 각 70°C와 150°C에서 열처리하여 소자를 제작하였을 때 각 효율이 13.7%와 15.9%를 기록하였다^{58,59}.

ITO에 PEI층을 이용하여 일함수를 조절하고 추가적으로 TiO₂에 Yttrium을 도핑하여 전자 추출 효율을 개선시킨 경우 소자의 효율이 19.3%로 향상 되었고, 비교적 저온에서 공정이 가능하였다(Fig. 8)⁶⁰.

3.3 페로브스카이트 계면 물질

Iodopentafluorobenzene (IPFB)는 페로브스카이트 표면을 패시베이트(passivate)하는 성질을 띠는데 페로브스카이트 내 할라이드 물질에 흡착하여 할라이드의 배위수 균형을 맞춰 전하의 재결합을 막아 효율을 향상시켰다⁶¹. 유사하게 루이스 염기를 띠는 Thiophene과 pyridine과 같은 물질들은 Pb의 배위수를 맞추주는 역할을 하여 전하의 재결합을 막고 효율을 약 13%에서 16.5%로 크게 향상 시켰다(Fig. 9)⁶².

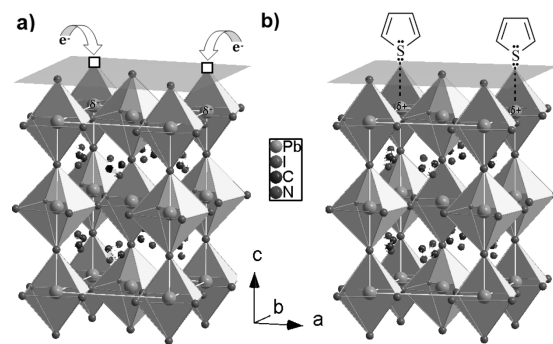


Fig. 9. Possible nature of trap sites and proposed passivation mechanism. (a) Loss of iodine at the surface of the perovskite leads to vacancy sites (hollow boxes) and a resulting net positive charge residing on the Pb atom (shown in green). Photogenerated electrons are then able to fall into this Coulomb trap site, thus neutralizing the charge and rendering the crystal more stable. (b) Thiophene or pyridine molecules can donate electron density to the Pb and form a coordinate or dative covalent bond, effectively neutralizing the excess positive charge in the crystal. Reproduced with permission⁶². Copyright 2014, American Chemical Society

4. 양자점 태양전지

양자점 태양전지는 무수히 많은 양자점으로 구성된 양자점 필름이 태양전지의 광활성층 역할을 수행하는 태양전지로, 이때 각각의 양자점들은 빛을 받아 electron-hole pair를 생성해 낸다. 이 양자점들의 크기를 조절함에 따라 밴드갭이 변하기 때문에 태양전지의 밴드갭을 조절하기 용이하며, 양자점은 무기물질로 구성이 되기 때문에 다른 유기물질 기반의 태양전지와 비교했을 때 공기 중 안정성이 우수하다는 장점이 있다.

4.1 양자점/금속 전극 계면

양자점 필름과 금속 전극의 계면에는 많은 계면 결함들이 생기게 되는데, 이 결함들은 원치 않은 전하의 흐름을 만들어 내어 결과적으로 양자점 태양전지의 특성을 크게 감소시킨다. 최근, 본 연구팀에서는 양자점 필름과 금속 전극 계면에서 생성되는 결함을 효과적으로 억제함으로써 쇼트키 접합 양자점 태양전지의 효율을 크게 향상시킨 연구결과를 발표하였다⁶³⁾. 이 방법에서는 양자점 필름의 표면을 약하게 산화시켜 얇은 산화막을 형성시켰는데, 결과적으로 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 양자점 필름과 금속 전극 사이에 산화막이 계면층으로 작용하게 되었다. 이 산화막은 양자점 필름이 금속 전극과 직접적으로 접촉했을 때 생기기 쉬운 계면 결함의 생성을 억제하여 0.487V의 Voc와 62.9%의 FF를 기록하였으며, 상대적으로 향상된 3.39%의 효율을 얻을 수 있었다.

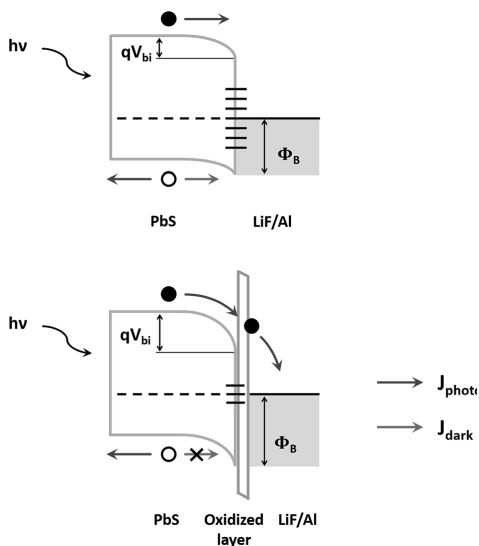


Fig. 10. Schematic illustration of the energy band structure near the QD/electrode interface. The main effect of the oxidized interfacial layer is the enhancement of the Schottky barrier height and of the hole-injection barrier. J_{photo} and J_{dark} are the photocurrent and the dark current, respectively. Reproduced with permission⁶³⁾. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry

4.2 양자점/금속 산화물 계면

P-N 접합 기반의 양자점 태양전지는 보통 p-type 양자점 필름과 n-type 금속 산화물(TiO₂, ZnO)가 사용되게 된다. 그런데 이들 계면에서 형성되는 결함들이 계면 재결합을 일으키기 때문에 양자점 태양전지의 특성을 감소시키게 된다. 캐나다의 Sargent 연구팀은 TiO₂/PbS 양자점 태양전지에서 계면에 버퍼층을 삽입함으로써 계면 재결합을 억제하여 소자의 특성을 향상시킨 연구결과를 발표하였다. 계면에 ZnO를 얇게 버퍼층으로 삽입했을 경우, 버퍼층이 없었을 때와 비교해서 재결합 재결합 비율이 감소하고 재결합 수명이 증가하였으며, 결과적으로 소자의 특성 또한 증가한 것을 알 수 있었다(Fig. 11).

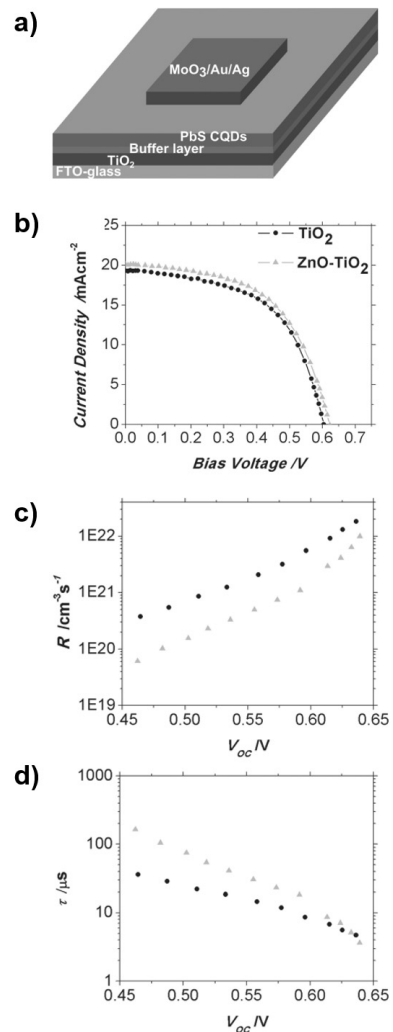


Fig. 11. (a) Device architecture for CQD depleted heterojunction solar cell with an interfacial buffer layer. (b) Device J-V data for modified TiO₂ electrodes with different buffer layer materials. (c) Injected carrier densities (n) (d) Recombination lifetimes (τ) Reproduced with permission⁶⁴⁾. Copyright 2013, Wiley Online Library

5. 결론

본 논문에서는 차세대 태양전지 중에서도 유기태양전지, 페로브스카이트 태양전지와 양자점 태양전지에 대해서 양극과 음극 계면 개질과 계면 패시베이션에 적용된 물질들과 연구들에 대해서 소개하였다. 계면에는 전하의 트랩 사이트가 많이 있으며 계면 에너지 장벽이 존재하여 전하를 효율적으로 추출하기 어렵다. 본 논문에서 소개한 바와 같이 계면에서 전하 추출 효율을 개선하여 소자 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 복합적인 안정성 문제도 계면 개질을 통해 개선할 수 있다. 그동안 유기물과 무기물 등 다양한 계면 재료가 연구가 되었고, 최근에는 유기물과 무기물의 혼합물에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

많은 계면 개질 연구를 통해 차세대 태양전지는 많은 진보를 이루었으나, 상용 태양전지들을 대체하기 위해서는 앞으로도 계면의 특성 개선이 매우 중요할 것이고, 계면에 대한 더 깊은 이해와 계면을 제어할 수 있는 새로운 물질들에 대한 연구가 더 활발히 이루어져야 할 것이다.

Acknowledgments

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No. 20132020000270).

References

1. B. Kippelen and J. L. Bredas. "Organic photovoltaics", *Energy & Environmental Science* Vol. 2, No. 3, pp. 251-261, 2009.
2. T. C. Sum and N. Mathews. "Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics", *Energy & Environmental Science* Vol. 7, No. 8, pp. 2518-2534, 2014.
3. A. G. Pattantyus-Abraham, et al., "Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells", *ACS nano* Vol. 4, No. 6, pp. 3374-3380, 2010.
4. C.-C. Chueh, et al., "Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells", *Energy & Environmental Science* Vol. 8, No. 4, pp. 1160-1189, 2015.
5. Z. Yin, et al., "Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives", *Advanced Science* Vol. No. pp. 2016.
6. S. H. Park, et al., "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%", *Nature photonics* Vol. 3, No. 5, pp. 297-302, 2009.
7. S.-W. Baek, et al., "Au@ Ag core-shell nanocubes for efficient plasmonic light scattering effect in low bandgap organic solar cells", *ACS nano* Vol. 8, No. 4, pp. 3302-3312, 2014.
8. W. J. da Silva, et al., "Transparent flexible organic solar cells with 6.87% efficiency manufactured by an all-solution process", *Nanoscale* Vol. 5, No. 19, pp. 9324-9329, 2013.
9. H. Zhou, et al., "Conductive Conjugated Polyelectrolyte as Hole-Transporting Layer for Organic Bulk Heterojunction Solar Cells", *Advanced Materials* Vol. 26, No. 5, pp. 780-785, 2014.
10. S. Murase and Y. Yang. "Solution processed MoO₃ interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method", *Advanced Materials* Vol. 24, No. 18, pp. 2459-2462, 2012.
11. K. Zilberberg, et al., "Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells", *Advanced Energy Materials* Vol. 1, No. 3, pp. 377-381, 2011.
12. H. Choi, et al., "Solution processed WO₃ layer for the replacement of PEDOT: PSS layer in organic photovoltaic cells", *Organic Electronics* Vol. 13, No. 6, pp. 959-968, 2012.
13. Q. Xu, et al., "High-Performance Polymer Solar Cells with Solution-Processed and Environmentally Friendly CuO x Anode Buffer Layer", *ACS applied materials & interfaces* Vol. 5, No. 21, pp. 10658-10664, 2013.
14. J. Zhang, et al., "Efficient and stable polymer solar cells with annealing-free solution-processible NiO nanoparticles as anode buffer layers", *Journal of Materials Chemistry C* Vol. 2, No. 39, pp. 8295-8302, 2014.
15. X. Tu, et al., "Solution-Processed and Low-Temperature Annealed CrO_x as Anode Buffer Layer for Efficient Polymer Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 118, No. 18, pp. 9309-9317, 2014.
16. Z. a. Tan, et al., "Solution-Processed Rhenium Oxide: A Versatile Anode Buffer Layer for High Performance Polymer Solar Cells with Enhanced Light Harvest", *Advanced Energy Materials* Vol. 4, No. 1, pp. 2014.
17. D. Yang, et al., "Chemically modified graphene oxides as a hole transport layer in organic solar cells", *Chemical Communications* Vol. 48, No. 65, pp. 8078-8080, 2012.
18. D. Yang, et al., "Work-Function-Tunable Chlorinated Graphene Oxide as an Anode Interface Layer in High-Efficiency Polymer Solar Cells", *Advanced Energy Materials* Vol. 4, No. 15, pp. 2014.
19. Y. H. Chao, et al., "Solution-Processed (Graphene Oxide)-(d₀ Transition Metal Oxide) Composite Anodic Buffer Layers toward High-Performance and Durable Inverted Polymer Solar Cells", *Advanced Energy Materials* Vol. 3, No. 10, pp. 1279-1285, 2013.
20. F. Jin, et al., "Improvement in power conversion efficiency and long-term lifetime of organic photovoltaic cells by using bathophenanthroline/molybdenum oxide as compound cathode buffer layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells* Vol. 117, No. pp. 189-193, 2013.
21. D. Chen, et al., "A water-processable organic electron-selective layer for solution-processed inverted organic solar cells", *Applied Physics Letters* Vol. 104, No. 5, pp. 053304, 2014.

22. A. Li, et al., "Highly efficient inverted organic solar cells using amino acid modified indium tin oxide as cathode", *Applied Physics Letters* Vol. 104, No. 12, pp. 123303, 2014.
23. K. Cnops, et al., "8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer", *Nature communications* Vol. 5, No. pp. 2014.
24. Q. Chen, et al., "Finely tailored performance of inverted organic photovoltaics through layer-by-layer interfacial engineering", *ACS applied materials & interfaces* Vol. 3, No. 10, pp. 3962-3970, 2011.
25. D. Chen, et al., "Novel Cathode Interlayers Based on Neutral Alcohol-Soluble Small Molecules with a Triphenylamine Core Featuring Polar Phosphonate Side Chains for High-Performance Polymer Light-Emitting and Photovoltaic Devices", *Macromolecular rapid communications* Vol. 34, No. 7, pp. 595-603, 2013.
26. X. Zhao, et al., "Application of biuret, dicyandiamide, or urea as a cathode buffer layer toward the efficiency enhancement of polymer solar cells", *ACS applied materials & interfaces* Vol. 6, No. 6, pp. 4329-4337, 2014.
27. Z. He, et al., "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure", *Nature Photonics* Vol. 6, No. 9, pp. 591-595, 2012.
28. Z. He, et al., "Largely enhanced efficiency with a PFN/Al bilayer cathode in high efficiency bulk heterojunction photovoltaic cells with a low bandgap polycarbazole donor", *Advanced Materials* Vol. 23, No. 27, pp. 3086-3089, 2011.
29. J. Liu, et al., "Hole and Electron Extraction Layers Based on Graphene Oxide Derivatives for High-Performance Bulk Heterojunction Solar Cells", *Advanced Materials* Vol. 24, No. 17, pp. 2228-2233, 2012.
30. Z.-G. Zhang, et al., "Poly (ethylene glycol) modified [60] fullerene as electron buffer layer for high-performance polymer solar cells", *Applied Physics Letters* Vol. 102, No. 14, pp. 143902, 2013.
31. J. Zhang, et al., "*Journal of Materials Chemistry A*", integration Vol. 9, No. pp. 22, 2013.
32. X. Li, et al., "High performance polymer solar cells with a polar fullerene derivative as the cathode buffer layer", *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 1, No. 40, pp. 12413-12416, 2013.
33. Z. A. Page, et al., "Fulleropyrrolidine interlayers: Tailoring electrodes to raise organic solar cell efficiency", *Science* Vol. 346, No. 6208, pp. 441-444, 2014.
34. S. Chen, et al., "Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells", *Journal of Materials Chemistry* Vol. 22, No. 46, pp. 24202-24212, 2012.
35. O. Pachoumi, et al., "Improved performance and stability of inverted organic solar cells with sol-gel processed, amorphous mixed metal oxide electron extraction layers comprising alkaline earth metals", *Advanced Energy Materials* Vol. 3, No. 11, pp. 1428-1436, 2013.
36. Z. Yin, et al., "Bandgap Tunable Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films as Highly Transparent Cathode Buffer Layers for High-Performance Inverted Polymer Solar Cells", *Advanced Energy Materials* Vol. 4, No. 7, pp. 2014.
37. T. Stubhan, et al., "Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer", *Organic Electronics* Vol. 12, No. 9, pp. 1539-1543, 2011.
38. K.-S. Shin, et al., "Enhanced power conversion efficiency of inverted organic solar cells with a Ga-doped ZnO nanostructured thin film prepared using aqueous solution", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 114, No. 37, pp. 15782-15785, 2010.
39. A. Puetz, et al., "Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles", *Solar Energy Materials and Solar Cells* Vol. 95, No. 2, pp. 579-585, 2011.
40. T. Z. Oo, et al., "Zinc Tin Oxide (ZTO) electron transporting buffer layer in inverted organic solar cell", *Organic Electronics* Vol. 13, No. 5, pp. 870-874, 2012.
41. S. Trost, et al., "Room-temperature solution processed SnO_x as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability", *Journal of Materials Chemistry* Vol. 22, No. 32, pp. 16224-16229, 2012.
42. X. Li, et al., "Over 1.1 eV Workfunction Tuning of Cesium Intercalated Metal Oxides for Functioning as Both Electron and Hole Transport Layers in Organic Optoelectronic Devices", *Advanced Functional Materials* Vol. 24, No. 46, pp. 7348-7356, 2014.
43. Y. Zhou, et al., "Inverted organic solar cells with ITO electrodes modified with an ultrathin Al₂O₃ buffer layer deposited by atomic layer deposition", *Journal of Materials Chemistry* Vol. 20, No. 29, pp. 6189-6194, 2010.
44. Z. Yin, et al., "Solution-derived poly (ethylene glycol)-TiO_x nanocomposite film as a universal cathode buffer layer for enhancing efficiency and stability of polymer solar cells", *Nano Research* Vol. 8, No. 2, pp. 456-468, 2015.
45. S. B. Jo, et al., "Carrier-Selectivity-Dependent Charge Recombination Dynamics in Organic Photovoltaic Cells with a Ferroelectric Blend Interlayer", *Advanced Energy Materials* Vol. 5, No. 19, pp. 2015.
46. S. Woo, et al., "8.9% Single-Stack Inverted Polymer Solar Cells with Electron-Rich Polymer Nanolayer-Modified Inorganic Electron-Collecting Buffer Layers", *Advanced Energy Materials* Vol. 4, No. 7, pp. 2014.
47. A. K. K. Kyaw, et al., "Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure", *Advanced Materials* Vol. 25, No. 17, pp. 2397-2402, 2013.
48. J. H. Rhee, et al., "A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites", *NPG Asia Materials* Vol. 5, No. 10, pp. e68, 2013.
49. M. M. Lee, et al., "Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites", *Science* Vol. 338, No. 6107, pp. 643-647, 2012.
50. W. H. Nguyen, et al., "Enhancing the hole-conductivity of spiro-OMeTAD without oxygen or lithium salts by using spiro (TFSI) 2 in perovskite and dye-sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 136, No. 31, pp. 10996-11001, 2014.

51. S. Kazim, et al., "A dopant free linear acene derivative as a hole transport material for perovskite pigmented solar cells", *Energy & Environmental Science* Vol. 8, No. 6, pp. 1816-1823, 2015.
52. G. Gong, et al., "Dopant-free 3, 3'-bithiophene derivatives as hole transport materials for perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 4, No. 10, pp. 3661-3666, 2016.
53. J. H. Heo, et al., "Efficient inorganic-organic hybrid hetero-junction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics* Vol. 7, No. 6, pp. 486-491, 2013.
54. P. Qin, et al., "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency", *Nature communications* Vol. 5, No. pp. 2014.
55. K.-C. Wang, et al., "p-Type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells", *Scientific reports* Vol. 4, No. pp. 2014.
56. J. H. Kim, et al., "High-Performance and Environmentally Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on a Solution-Processed Copper-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer", *Advanced Materials* Vol. 27, No. 4, pp. 695-701, 2015.
57. K.-C. Wang, et al., "Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells", *ACS applied materials & interfaces* Vol. 6, No. 15, pp. 11851-11858, 2014.
58. A. Yella, et al., "Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency", *Nano letters* Vol. 14, No. 5, pp. 2591-2596, 2014.
59. K. Wojciechowski, et al., "Sub-150 C processed meso-structured perovskite solar cells with enhanced efficiency", *Energy & Environmental Science* Vol. 7, No. 3, pp. 1142-1147, 2014.
60. H. Zhou, et al., "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", *Science* Vol. 345, No. 6196, pp. 542-546, 2014.
61. A. Abate, et al., "Supramolecular halogen bond passivation of organic-inorganic halide perovskite solar cells", *Nano letters* Vol. 14, No. 6, pp. 3247-3254, 2014.
62. N. K. Noel, et al., "Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites", *ACS nano* Vol. 8, No. 10, pp. 9815-9821, 2014.
63. M.-J. Choi, et al., "Tailoring of the PbS/metal interface in colloidal quantum dot solar cells for improvements of performance and air stability", *Energy & Environmental Science* Vol. 7, No. 9, pp. 3052-3060, 2014.
64. K. W. Kemp, et al., "Interface recombination in depleted heterojunction photovoltaics based on colloidal quantum dots", *Advanced Energy Materials* Vol. 3, No. 7, pp. 917-922, 2013.