

무독성 양자점 감응형 태양전지 연구동향

김재엽¹⁾ · 고민재^{1,2)*}

¹⁾광전하이브리드연구센터, 한국과학기술연구원, 서울, 02792

²⁾KU-KIST 융합대학원, 고려대학교, 서울, 02841

Research Trends in Heavy-Metal-Free Quantum Dot Sensitized Solar Cells

Jae-Yup Kim¹⁾ · Min Jae Ko^{1,2)*}

¹⁾Photo-Electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, 02792, Korea

²⁾KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul, 02841, Korea

ABSTRACT: Over the last two decades, quantum dot (QD) solar cells have attracted much attention due to the unique properties of QDs, including band gap tunability, slow hot electron cooling, and multiple exciton generation effect. However, most of the QDs employed in photovoltaic devices contain toxic heavy-metals such as cadmium or lead, which may limit the commercial application. Therefore, recently, heavy-metal-free QDs such as Cu-In-S or Cu-In-Se have been developed for application in solar cells. Here, we review the research trends in heavy-metal-free QD solar cells, mainly focusing on Cu-In-Se QD-sensitized solar cells (QDSC).

Key words: Quantum dot, Solar cell, Heavy-metal-free, Cu-In-Se

Nomenclature

J-V : photocurrent density-voltage

Subscript

QD : quantum dot

QDSC : quantum dot-sensitized solar cell

CISe : copper-indium-selenide

CBM : conduction band minimum

IPCE : incident photon-to-current conversion efficiency

SILAR : successive ionic layer adsorption and reaction

PL : photoluminescence

1. 서론

최근 차세대 태양전지의 한 분야로서 양자점 태양전지 연구가 큰 주목을 받아왔다. 특히 양자점의 용이한 밴드갭(band-gap) 조절, 높은 흡광 계수, 다중 엑시톤 생성(multiple exciton generation) 등의 장점이 부각되어 왔다¹⁻⁴⁾. 또한 양자점 태양전지는 값싼 용액 공정을 통하여 쉽게 제작이 가능하기 때문에 경제적인 측면에서도 큰 장점을 지닌다¹⁻³⁾.

일반적으로 CdS, CdSe, PbS, PbSe 등의 II-VI 족, IV-VI 족 반도체 나노 입자가 양자점 태양전지에 주로 활용되어 왔다. 최근 PbS 양자점을 활용한 semiconductor heter-junction solar cell, CdSe_xTe_{1-x} 양자점을 활용한 양자점 감응형 태양전지(QDSC) 등이 8~9% 가량의 높은 광변환 효율을 보이는 것으로 보고되었다^{5,6)}. 그러나 이러한 일반적인 양자점들은 납, 카드뮴 등 독성 중금속을 포함하고 있기 때문에 상용화로 이어지기 어렵다. 따라서 최근 Cu-In-S, Cu-In-Se 등의 삼원계 양자점이 무독성 양자점 태양전지 소재로 주목받기 시작하였다^{3,4,7,8)}.

본 논문에서는 양자점 태양전지의 기초적인 개념과 연구동향을 특별히 무독성 양자점 감응형 태양전지에 초점을 맞추어 소개하고자 한다.

*Corresponding author: mjko@kist.re.kr

Received December 1, 2015; Revised December 4, 2015;

Accepted December 5, 2015

2. 양자점 태양전지

2.1 양자점의 개념과 양자점 태양전지

일반적으로 반도체 물질의 크기가 해당 반도체의 전자-정공 거리와 비슷하거나 작아지게 되면, 양자 구속 효과(quantum confinement effect)에 의해 벌크(bulk) 상태에서와는 다른 독특한 물리적 성질을 나타내게 된다. 특별히, 해당 반도체 물질의 보어 반지름(exciton Bohr radius) 보다 작은 나노 입자로 합성되었을 때, 반도체 내의 conduction band와 valence band의 에너지 레벨이 양자화 되고, 그로 인해 밴드갭이 벌크 상태에서보다 점차적으로 증가하게 된다. 일반적으로, 이와 같이 양자 구속 효과에 의해 벌크 상태에서와는 다른 물리적 성질을 나타내는 나노 입자를 양자점으로 정의한다^{9,10}.

양자점 태양전지는 이러한 양자점을 광흡수층으로 활용한 태양전지를 의미한다. 양자점 태양전지의 종류는 크게 3가지로 구분할 수 있다. 첫째, 다공성 금속산화물 반도체 전극 표면에 양자점을 위치시키고 액체 전해질을 주입하여 제작하는 양자점 감응형 태양전지(QDSC), 둘째, 양자점을 전도성 고분자 등과 혼합하여 전극을 구성하는 고분자-QD 하이브리드 태양전지, 셋째, 금속 산화물 반도체 필름 위에 양자점 층을 코팅하여 all-solid 타입으로 제작하는 semiconductor heter-junction solar cell이다¹¹.

양자점 태양전지에 활용하기 위하여 다양한 II-VI 족, IV-VI 족, I-III-VI 족의 반도체 나노입자들이 시도되었다. 대표적으로, CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, CuInSe₂, PbS, PbSe 양자점 등을 들 수 있다. 특별히, QDSC에 활용하기 위해서는, 광전극으로 쓰이는 다공성 금속산화물 전극에 침투 및 흡착에 용이하도록 4-5 nm 가량의 크기로 합성되어야 한다. Fig. 1은 일반적인 QDSC의 소자 구조를 보여준다. 양자점의 밴드갭이 작을수록 넓은 파장범위의 태양광을 활용할 수 있으나, 밴드갭이 지나치게 작아 금속산화물 전극의 conduction band로의 광전자 주입이 용이하지 않을 경우 QDSC에 활용하기 어렵다. 따라서, 일반적으로 금속 산

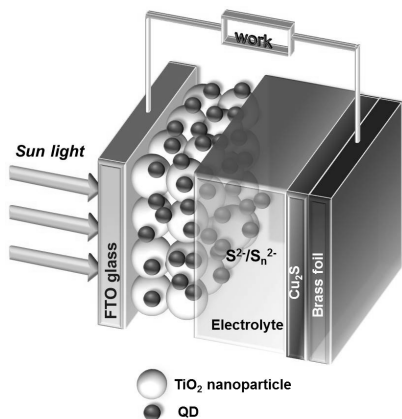


Fig. 1. QDSC의 일반적인 소자 구조

화물 전극의 conduction band 에너지 준위(TiO₂의 경우, 진공대비-4.2 eV)로의 광전자 주입에 유리한 CdS, CdSe, PbS 양자점 등이 활용되어 왔다. 다공성 금속산화물 전극 물질로서는 TiO₂, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ 등이 사용되어 왔다.

2.2 무독성 양자점 태양전지

양자점 태양전지는 일반적으로 CdS, CdSe, PbS 등의 양자점을 주로 활용하여 연구되어 왔다. 대표적으로, 중국의 X. Zhong 그룹에서는 CdSe_xTe_{1-x} 양자점을 활용한 QDSC로 8.21%의 높은 광변환 효율을 2015년 발표하였다⁶. 일반적인 CdSe에 비해 CdSe_xTe_{1-x} 양자점의 경우 장파장 영역까지 활용이 가능한 작은 밴드갭을 지녔으며, 전해질과의 재결합을 감소시키는 ZnS/SiO₂ 막을 전극에 코팅하여 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

그러나 이러한 일반적인 양자점 태양전지의 경우는, 독성의 중금속인 Pb, Cd 등의 원소를 포함하기 때문에 상용화까지 이어지기 어렵다는 결정적인 단점을 지닌다. 따라서 보다 친환경적인 heavy-metal-free 양자점으로서 Cu-In-S, Cu-In-Se 양자점 등이 최근 주목을 받아왔다. 미국의 V. I. Klimov 그룹은 CuInSe_xS_{2-x} 양자점을 활용한 QDSC로 5.13%의 광변환 효율을 2013년 발표하였다⁷. 중국의 X. Zhong 그룹은 CuInS₂/ZnS core/shell 양자점을 활용, 7.04%의 광변환 효율을 2014년 발표하였다⁸.

한편, 한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터에서는 Cu-In-Se (CISe) 양자점을 활용한 무독성 QDSC에 관해서 연구를 수행하였다^{3,4}. Fig. 2에서 보듯이, 반응 온도의 조절을 통하여 다양한 크기(2.5~10 nm)의 CISe 양자점을 합성하였다. 앞서

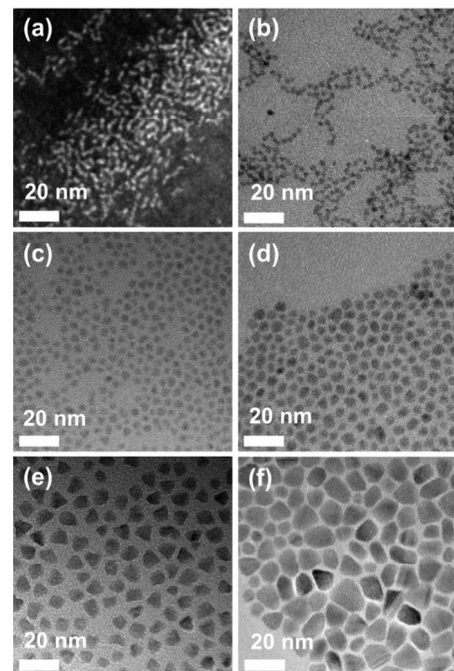


Fig. 2. (a) 2.5 nm, (b) 3 nm, (c) 4 nm, (d) 5 nm, (e) 7 nm, (f) 10 nm 크기 CISe QD의 TEM 사진. Reproduced from ref. 3 with permission of the PCCP Owner Societies

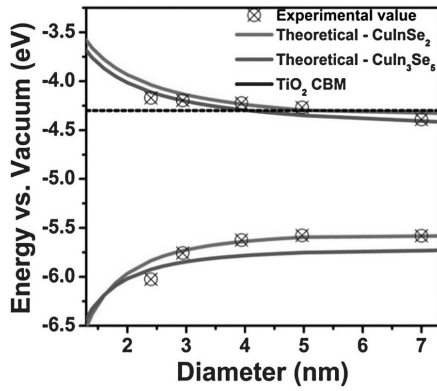


Fig. 3. CISE 양자점 크기에 따른 conduction band, valence band 에너지 준위 (검은색 점선 : TiO₂ conduction band minimum). Reproduced from ref. 3 with permission of the PCCP Owner Societies

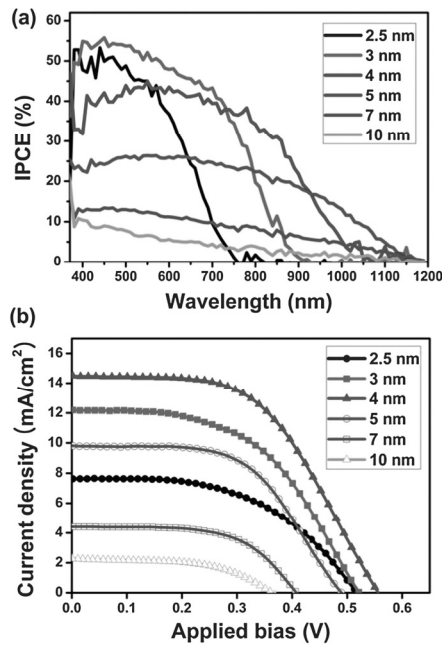


Fig. 4. CISE 양자점 크기에 따른 QDSC의 IPCE spectra (a) 및 J-V curve (b). Reproduced from ref. 3 with permission of the PCCP Owner Societies

논의한 바와 같이, 양자 구속 효과에 의해 양자점 크기가 작아질수록 밴드갭이 커지게 된다. QDSC에 효과적으로 응용하기 위해선, 무엇보다 다공성 TiO₂ 전극과의 에너지 준위가 잘 맞아야 한다. UV-vis, cyclic voltammetry 등의 분석방법을 활용하여 CISE 양자점 크기에 따른 에너지 준위를 파악하였다(Fig. 3).

Fig. 3은 CISE 양자점 크기에 따른 에너지 준위를 나타내었다. 양자 구속 효과에 의해 크기가 작아질수록 밴드갭이 확연히 증가하였다. QDSC에 응용하기 위해서는 무엇보다 TiO₂ conduction band에 광전자가 효과적으로 주입될 수 있어야 한다. 이를 위해선, 양자점의 conduction band minimum (CBM)이, TiO₂의 그것보다 높은 에너지 준위를 가져야 한다. Fig. 3에서 보면, CISE 양자점의 크기가 5 nm 보다 작아졌을 때 이러한 광전자 주입이

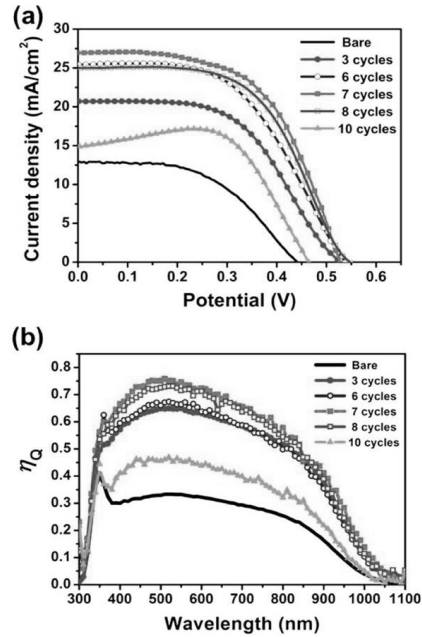


Fig. 5. ZnS SILAR cycle 횟수에 따른 CISE QDSC의 J-V curve (a) 및 IPCE spectra (b). Reproduced with permission from ref. 4. Copyright (2015) American Chemical Society

효과적으로 이뤄질 수 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 CISE 양자점 크기에 따른 QDSC의 photocurrent density-voltage (J-V), incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE)를 나타낸다. Fig. 4(a)에서 보듯이 CISE 양자점은 좁은 밴드갭으로 인해 근적외선 영역까지 폭넓은 파장 범위를 흡수함을 알 수 있다. 또한, 양자 구속 효과로 인해 양자점의 크기가 커질수록 흡수 파장 범위가 넓어지는 경향을 보였다. 그러나 Fig. 3에서 예상한 것 같이 양자점 크기가 커질수록 TiO₂ 전극으로의 광전자 주입이 용이하지 못하다. 이러한 trade-off 관계로 인해 Fig. 4(b)에서 보듯이 양자점 크기가 4 nm 일 때 가장 높은 광변환 효율(4.30%)을 기록하였다.

일반적으로 QDSC내의 광전극과 전해질 간의 전자재결합을 줄이기 위해 ZnS overlayer를 successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) 방법에 의해 광전극 표면에 코팅한다. 이때 SILAR cycle 횟수에 조절에 의해 ZnS overlayer 두께를 조절할 수 있는데, 통상적으로 2-3 cycle이 최적 두께로 알려져 있다. 그러나 CISE QDSC의 경우 그것보다 약 2배의 두께에서 성능이 최적화됨이 보고되었다(Fig. 5)⁴⁾. 통상적으로 ZnS SILAR 과정을 3 cycle 반복했을 광변환 효율을 기록하였다.

이러한 성능 향상의 원인을 분석하기 위해 electrochemical impedance, time decay photoluminescence (PL) 등의 특성을 측정하였다(Fig. 6). Fig. 6(a)에서 보듯이, ZnS SILAR cycle이 증가할수록 전해질과 광전극 사이 계면에서 일어나는 전자 재결합이 확연히 감소하였다. 또한, Fig. 6(b)는 ZnS SILAR cycle의 증가로 인해 양자점 표면에서 일어나는 nonradiative carrier recombination이 크게 감소했음을 보여준다. 이러한 결과들은

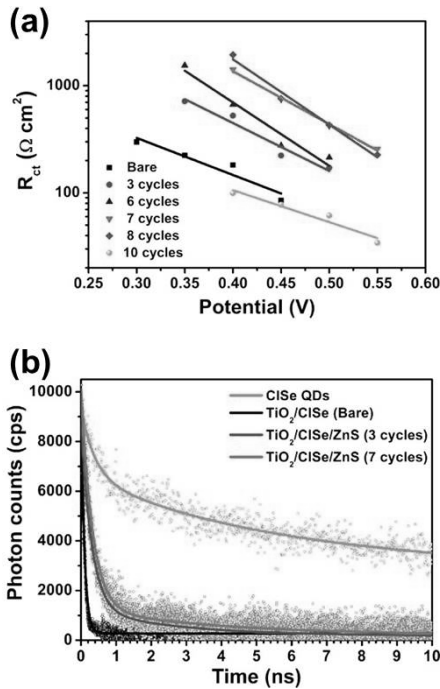


Fig. 6. ZnS SILAR cycle 횟수에 따른 CISE QDSC의 recombination resistance (a) 및 time decay PL spectra (b). Reproduced with permission from ref. 4. Copyright (2015) American Chemical Society

두꺼운 ZnS overlayer가 전극 내의 전하 재결합을 효과적으로 줄여주어 높은 광변환 효율로 이어졌음을 보여준다. 문헌에 의하면, 기존의 일반적으로 연구되어온 PbS, CdSe 양자점 등에 비해 Cu-In-Se 삼원계 양자점의 경우, 양자점 주변에 유기물 리간드가 흡착되어 있음에도 불구하고 높은 전도도를 갖는 것으로 알려졌다¹²⁾. 이러한 양자점의 높은 전도도는 QDSC에 응용했을 시 활발한 전하 재결합으로 이어질 수 있다. 따라서, CISE QDSC에서 ZnS overlayer의 중요도가 좀 더 높아진 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 양자점 태양전지의 개념과 무독성 양자점 연구 동향에 대하여 간략히 논의하였다. 차세대 태양전지 중 양자점 태양전지는, 유일하게 태양전지 이론 효율을 뛰어넘을 수 있는 가능성으로 주목받고 있다. 또한 값싼 제작 공정, 손쉬운 밴드갭 튜닝 등으로 인해 중요한 차세대 에너지원으로 연구될 것이다. 특별히, 기존의 독성 중금속 기반 양자점을 대체하기 위하여 무독성의 Cu-In-S, Cu-In-Se 양자점 등이 양자점 태양전지의 재료로 최근 연구되고 있다. 이 중 Cu-In-Se의 경우, 근적외선 영역까지 흡수 가능한 좁은 밴드갭으로 인해, QDSC로 응용했을 시 8%가 넘는 높은 광변환 효율을 기록하였다. 이러한 최근 연구 결과들은 양자점 태양전지가 환경 친화적인 차세대 에너지원으로 발전할 수 있음을 시사해준다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 섬유스트림간협력기술개발사업(10052064) 『드레이프성이 우수한 텍스타일 염료 감응 태양전지 소재 및 아웃도어 응용제품 개발』과 KIST 기관 고유사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Robel, I., "Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, No. 7, pp. 2385-2393, 2006.
2. Nozik, A. J., "Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells," *Chem. Rev.*, Vol. 110, No. 11, pp. 6873-6890, 2010.
3. Yang, J., "Copper-Indium-Selenide Quantum Dot-Sensitized Solar Cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, No. 47, pp. 20517-20525, 2013.
4. Kim, J.-Y., "Highly Efficient Copper-Indium-Selenide Quantum Dot Solar Cells: Suppression of Carrier Recombination by Controlled ZnS Overlayers," *ACS Nano*, Vol. 9, No. 11, pp. 11286-11295, 2015.
5. Labelle, A. J., "Colloidal Quantum Dot Solar Cells Exploiting Hierarchical Structuring," *Nano Lett.*, Vol. 15, No. 2, pp. 1101-1108, 2015.
6. Zhao, K., "Boosting Power Conversion Efficiencies of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Beyond 8% by Recombination Control," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137, No. 16, pp. 5602-5609, 2015.
7. McDaniel, H., "An Integrated Approach to Realizing High-Performance Liquid-Junction Quantum Dot Sensitized Solar Cells," *Nat. Commun.*, Vol. 4, pp. 2887, 2013.
8. Pan, Z., "High-Efficiency "Green" Quantum Dot Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 25, pp. 9203-9210, 2014.
9. Klimov, V. I., "Nanocrystal Quantum Dots," CRC Press, Boca Raton, 2nd edn, 2010.
10. Lee, K., "Photophysical Properties of Colloidal Nanocrystal Quantum Dots," *Polymer Science and Technology*, Vol. 23, No. 5, pp. 486-492, 2012.
11. Kamat, P. V., "Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, No. 6, pp. 908-918, 2013.
12. Draguta, S., "Tuning Carrier Mobilities and Polarity of Charge Transport in Film of CuInSe_xS_{2-x} Quantum Dots," *Adv. Mater.*, Vol. 27, No. 10, pp. 1701-1705, 2015.