

특집 ■ Quantum Dot

나노 양자점 기반 태양전지 기술

Nanocrystal quantum dots for photovoltaic applications

김성우, 우주영, 정소희*

1. 서론

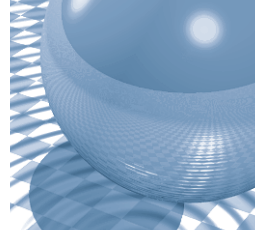
수 나노미터 (10^3m) 크기의 반도체 나노 결정인 나노 양자점 (Nanocrystal Quantum Dot)은 주로 화학적 습식 합성법 (Wet Chemical)으로 제작된다. 입자의 크기가 전자 정공쌍 (엑시톤)의 보어 반지름보다 작아졌을 때 가해지는 양자제한효과의 정도에 따라 다양한 이종 혹은 삼종 반도체들의 크기를 제어하여 밴드갭 조절이 가능하게 된다.⁽¹⁾ 예를 들어 가시광 발광 양자점 (CdSe, InP 외)은 조명 분야에 활용이 가능하고, 또 자연색에 가까운 색 표현이 가능하기에 디스플레이 분야에서 특히 활용도가 높은 기술이다. 또한 근/적외선 흡/발광이 가능한 납 칼코젠 계열 양자점은 높은 유전상수로 인해 생성된 엑시톤 (Exciton)이 쉽게 전자와 정공으로 분리되며, 하나의 광자를 흡수하여 두 쌍 이상의 엑시톤 생성이 가능하고, 저가의 용액공정이 가능하기 때문에 태양전지, 광검출기 분야에 응용될 수 있다. 본 글에서는 양자점을 이용한 소자 구현에 있어서 필수요소인 양자점 표면의 이해와 이를 기반한 태양전지로의 응용에 대해 다루고자 한다.

2. 양자점 구조 및 표면 리간드

나노 양자점은 크기에 따라 밴드갭을 제어할 수 있는 반도체 코어 (Core)와 표면의 리간드 (Ligand)로 이루어

어져 있다. 코어의 경우, II-VI 족 (CdSe, CdS), III-V (InP, InAs), IV-VI (PbS, PbSe), I-III-V 족 (CuInS₂, CuInSe₂) 등 이종 혹은 삼종 반도체의 크기 제어가능 합성법이 개발되어 보고되었다. 리간드는 기본적으로 양친매성 (Amphiphilic) 구조를 가지고 있는데 일반적으로 리간드의 앞쪽 (Headgroup)은 극성 (Polar)을 띠고 뒷부분은 지방족 (aliphatic)으로 구성되어 무극성을 띤다. 지방족으로 구성된 리간드의 뒷부분은 입체구조적 안정성 (steric stabilization) 및 유기용매에 녹을 수 있는 분산성을 부여하는 역할을 한다. 리간드의 앞부분은 N, O, S, P 등의 원자들을 포함하는 amines, carboxylic acids, thiols, phosphine oxides, 그리고 phosphonic acids 기능기들이 대표적이다. 이러한 리간드의 작용기는 양자점 표면의 원자에 결합하는데 그 결합 형태에 따라 다음과 같이 구분된다. 첫번째 L-Type 리간드는 amine, thiol, phosphine oxide, neutral carboxylic, phosphonic acid 등이 포함되는 리간드로서 고립전자쌍 (lone pair)의 공여 (donation)로 인해 배위결합으로 양자점 표면에 결합하는 리간드이다. 두번째 X-type 리간드는 carboxylate, phosphonate, thiolate 등이 있으며, L type 리간드의 일부가 음이온으로 형성되어 표면에 결합하는 리간드이다. L Type과 X-Type의 리간드 구분은 굉장히 중요하다. 대부분의 양자점은 리간드가 어디에 결합하느냐에 따라 표면의 비화학량론적 (Nonstoichiometric) 되기 때문이다. 마지막으로 Z-Type 리

* 나노역학연구실, 한국기계연구원



간드는 carboxylate complexes 와 같은 경우로 메탈 양이온에 X-type 리간드가 결합되어있는 상태로 Lewis acids 로서 두개의 전자 받개 (acceptors) 이다.⁽²⁾(그림 1)

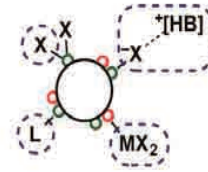
3. 양자점 패시베이션 (Passivation of quantum dots)

유기 리간드로 패시베이션 되어 있는 다양한 종류의 양자점 중 Pb chalcogenide 양자점의 경우 적외선 영역대의 벌크 밴드갭을 지니고 있어서 양자점 제조시 태양광을 흡수에 적합한 설계가 가능하여 광전소자 적용에 있어서 많은 관심을 받아왔다. 그러나 불행히도 Pb chalcogenide 양자점은 대기에 노출됨에 따라 심각한 산화를 겪게 된다. 이와 같은 Pb chalcogenide 양자점의 대기 불안정성은 양자점의 소자 적용에 있어서 매우 치명적인 문제로 작용하기 때문에, 양자점의 제품 응용을 위해서 반드시 극복해야 할 문제이다. 양자점의 안정성을 극복하기 위해서는 양자점 표면구조를 정확히 이해해야 한다. 우리 그룹에서는 2013년도에 세계 최초로 양자점의 안정성 원리에 대해 규명하고, 대기중에서 안정성이 뛰어난 직경 1.5 nm 크기의 황화납 (PbS) 양자점을 합성하는 데 성공했다. 또한 범밀도 함수 이론 (DFT)을 이용한 계산을 통해서 황화납 양자점이 작은 입자에서 큰 입자로 성장해 감에 따라 그 표면은 (111)면의 비율이 높은 octahedral 모양에서 (100)면의 비율이 많은 cuboctahedral 모양으로 전이 되는 현상을 증명하였다. 올레이트 리간드로 패시베이션 되어 있는 (111)면이 우세할수록 대기 중에 산소와 접촉할 수 있는 면이 없어지기 때문에 크기가 작은 octahedral 황화납 양자점의 안정성이 높아지게 된다.(그림 2)⁽³⁾

후속 연구로 합성한 양자점 용액에 간단히 halide 염 등을 주입하는 식으로 표면처리를 해 주면 Pb chalcogenide 양자점의 대기 안정성이 극도로 향상 됨이 본 연구진에 의

X-type terminates lattice

X-type bound ion pair



L-type neutral-donor

Z-type neutral-acceptor

- M = Cd, Pb, etc.
- E = S, Se
- X = O₂CR, Cl, SR, etc.
- L = PR₃, NH₂R, etc.
- MX₂ = Cd(O₂CR)₂, CdCl₂, Pb(SCN)₂, etc.
- [X][HB]⁺ = [Cl][HPBu₃]⁺, [S]²⁻2[H₄N]⁺, [In₂Se₄]²⁻2[N₂H₅]⁺, etc.



그림 1. 다양한 종류의 양자점 리간드 (Reprinted with permission from ref. 2, Copyright 2013, American Chemical Society.)

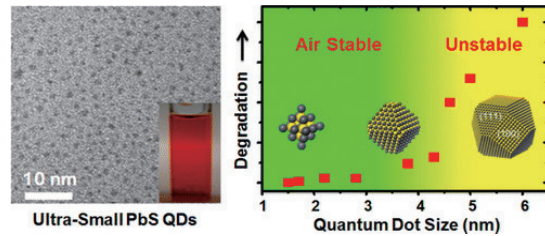


그림 2. 직경 1.5 nm 크기의 PbS 양자점과 크기에 따른 구조 변화 및 대기 안정성 변화. (Reprinted with permission from ref. 3, Copyright 2013, American Chemical Society.)

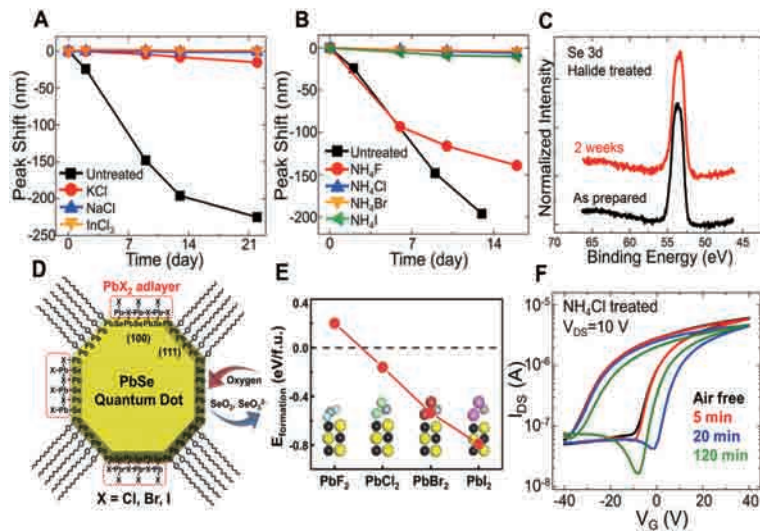


그림 3. (A), (B) 다양한 종류의 halide가 처리된 PbSe 양자점의 시간에 따른 흡광도 peak shift. (C) Halide 처리된 PbSe 양자점의 대기 방치 전과 후의 Se 3d XPS 스펙트럼. (D) 본 연구진이 제시한 halide 피막 형성 모델. (E) 범밀도 함수 이론으로 계산한 halide 피막 형성에 따른 형성에너지. (F) 대기에 노출된 이후에도 안정하게 작동하는 halide 처리된 PbSe 양자점 기반 FET의 transfer curve. (Reprinted with permission from ref. 4, Copyright 2014, American Chemical Society.)

나노 양자점 기반 태양전지 기술

해 밝혀진 바 있다. PbSe 양자점은, 표면 처리 전, 대기에 노출됨과 동시에 급격한 산화가 이루어진 반면, 간단한 방법을 통하여 NH₄Cl이 표면처리된 PbSe 양자점은 3주 이상 산화가 진행되지 않음이 밝혀졌다. 또한 NH₄Cl 용액 뿐만 아니라 KCl, NaCl, InCl₃, NH₄Br, NH₄I 등 다양한 halide 염들이 PbSe 양자점의 안정성 향상에 효과적임이 밝혀졌다. XPS 표면분석을 진행한 결과 산화에 취약한 표면 Se의 산화 거동이 완벽히 억제된 것을 확인할 수 있었으며, 그에 따라 본 연구진은 halide 처리를 함에 따라 PbSe 양자점의 표면에 원자수준의 얇은 피막이 형성되는 모델을 제시하였다. 범밀도함수 이론을 통하여 본 연구진이 제시한 내용에 대한 타당성을 검증하였을 때에, 원자수준의 얇은 halide 피막이 PbSe 양자점 표면에 효과적으로 형성될 수 있음을 규명하였다. 앞의 실험적/이론적으로 얻어진 이해를 바탕으로, 본 연구진은 대기 중에서도 안정적으로 작동하는 PbSe 양자점 기반 field effect transistor (FET)를 세계 최초로 보고한 바 있다. (그림3)⁽⁴⁾

이외에도 미국 신재생 에너지 연구소 (NREL) Matt Beard 박사 연구팀과 공동연구를 통하여 ZnSe 양자점과 Pb-halide 전구체를 이용한 양이온 치환반응 (Cation Exchange Reaction)을 이용하여 징크 (Zinc) 이온과 할라이드의 동시 패시베이션 효과로 인해 PbSe 양자점 대기 안정성을 향상 시킬 뿐만 아니라 양자점 태양전지 소자의 안정성 또한 향상시켜 기존 PbSe 기반 양자점 태양전지 최고 효율 및 안정성을 나타내는 결과를 보고 하였다. (그림 4)⁽⁵⁾

앞서 보여진 것과 같이 halide 처리는 PbSe 양자점의 대기 안정성 향상에 있어서 매우 효과적인 방법이다. 그러나 halide는 PbSe 양자점에 결합되었을 때에 electron donor로 작용하여 n-type PbSe 양자점을 형성하게 한다. 이 경우 양

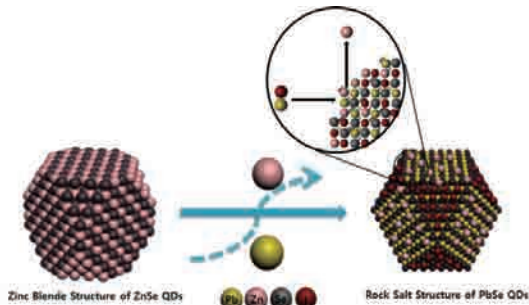


그림 4. ZnSe 양자점과 Pb-halide 를 이용한 양이온 치환반응 과정 (Reprinted with permission from ref. 5, Copyright 2015, American Chemical Society.)

자점 기반 p-n 접합 태양전지에서 p layer로 작동하는 PbSe 양자점을 n-type doping을 하게 되는 형태여서 소자 성능의 저하를 초래하게 된다. 따라서 halide를 도입하지 않고 양자점의 안정성을 향상시키는 방법이 요구된다. 그리하여 PbSe 양자점의 콜로이드 합성에서 Se 전구체로 사용되는 trioctylphosphine-selenide (TOPSe)를 tris (diethylamino) phosphine (TDPSe)으로 바꾸어 테스트하였다. Pb-oleate 용액에 TDPSe를 주입함으로써 성공적으로 PbSe 양자점을 얻을 수 있었다. 이렇게 합성된 양자점은 그 균일도가 매우 뛰어나서, 특별한 테크닉 없이도 자발적으로 초격자를 형성한 것을 확인할 수 있었다. 더 놀라운 것은, TDPSe를 Se 전구체로 이용하여 만든 PbSe 양자점 (TDP-PbSe)은 halide와 같이 특별한 표면처리 없이도 매우 우수한 대기 안정성을 보이는 점이었다. 앞서 보았던 것처럼, TOP-Se를 이용하여 일반적으로 합성한 PbSe 양자점 (TOP-PbSe)은 대기에 노출됨에 따라 급격한 산화를 보이는 반면, TDP-Se를 사용하여 만든 새로운 PbSe 양자점은 수 주에 걸쳐서도 산화가 일어나지 않음을 보고하였다.⁽⁶⁾

이밖에 Pb-Chalcogenide 양자점 뿐만 아니라 다른 종류의 양자점의 안정성을 향상 시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 InP 양자점은 Cd이 들어간 물질 (CdSe,

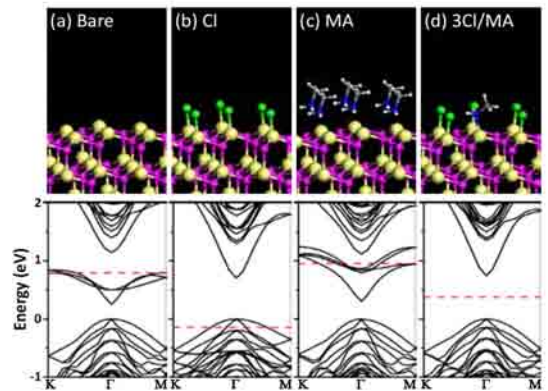
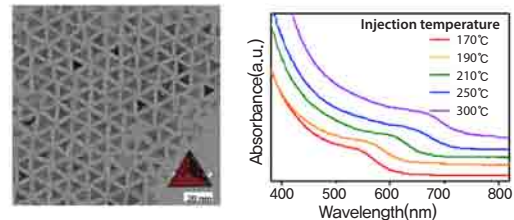
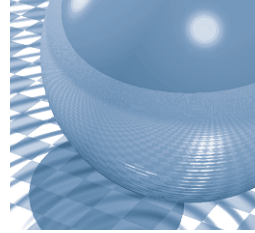


그림 5. 주입 온도에 따른 다양한 흡수 파장의 사면체 모양의 InP 양자점과 (111)표면의 리간드에 따른 볼과 스틱 모델 및 밴드 구조 (Reprinted with permission from ref. 8, Copyright 2016, WILEY-VCH.)



CdS등)을 대체 하기 위한 가시광선을 내는 재료로 각광을 받고 있다. 하지만 이런 사면체 구조인 III-V족 물질은 표면에 결함 전자 (dangling electron)가 0.75 (III), 1.25 (V)로 IV-VI족인 PbSe, PbS물질에 비해 복잡하기 때문에 표면 화학이 연구가 어려웠고 따라서 거의 진행되지 않았다. 또한 표면에 Oxide layer 가 형성 됨으로서 InP 양자점의 shell 이 잘 형성 되지 않아 합성 자체 안정성에 큰 문제를 가지고 있다.⁷⁾ 모든 면이 (111)로 이루어져있는 사면체 모양의 InP 양자점을 합성하였고 할라이드와 아민을 이용하여 표면을 안정화 시키는 모델을 제시하였고, 표면화학을 연구한 결과 주입온도를 170도에서 300도까지 조절하여 다양한 파장대를 흡수하는 모든 면이 (111)면으로 둘러싸인 사면체의 InP 양자점을 합성 할 수 있었다.⁸⁾ 본 결과에 공유 결합성 나노결정의 표면 안정화가 이중 리간드의 도움으로 가능성이 밝혀졌고 추후 III-V 양자점 합성 설계에 새로운 방향을 제시 할 것으로 사료된다.

4. 표면 리간드 제어를 통한 공정설계 (Designed Process through surface ligand manipulation)

양자점 태양전지의 제작 공정 설계는 위에서 언급한 유기 리간드의 치환에 의해 Layer-by Layer (LBL) 방식으로, 이는 수 차례 이상 반복적으로 이루어지기 때문에, 제작시간이 오래 걸리고, 기판에 crack이 생기는 문제 등으로 인해 양자점 태양전지 제작 시 재현성을 감소시키고 추후 양자점 태양전지 상용화에도 걸림돌로 작용하고 있었다. 이를 해결하고자 본연구진에서는 위에서 언급한 할라이드 표면 패시베이션이 아닌 기존 긴 알킬체인 유기 리간드로 둘러싸인 PbS 양자점 표면을 Pb 와 친화성이 가장 높은 암모늄 아이오다이드 (NH_4I)로 완전히 표면 개질 후 N,N-dimethylformamide (DMF) 용액에 분산 가능한 양자점 잉크를 개발하였다. 이렇게 개발된 PbS 잉크 양자점, 전자투과 현미경 (transmission electron microscopy) 및 푸리에 변환 적외선 분광학

(Fourier transform infrared spectroscopy 을 통해 분석한 결과, 입자간의 간격이 3.5 nm 에서 0.5 nm 로 줄어들고, oleic acid는 NH_4I 로 완전히 치환되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 고농도 잉크 양자점을 이용해 한번의 코팅 작업으로도 대략 100~150 nm 두께의 광흡수층을 형성할 수 있었고, 소자 적용결과 최대 2.38 %의 광전변환효율을 나타내었다. 이는 양자점 태양전지의 상용화 기술에 한걸음 더 가까워 지는 기술이다.⁹⁾ (그림 6)

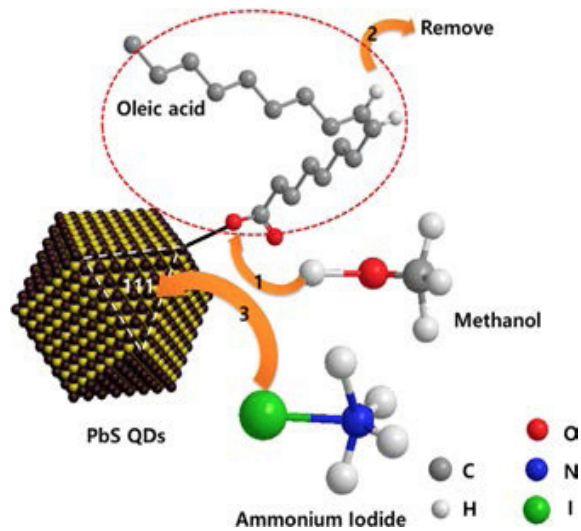


그림 6. 양자점 잉크 제조 과정(Reprinted with permission from ref. 9. Copyright 2014, American Chemical Society.)

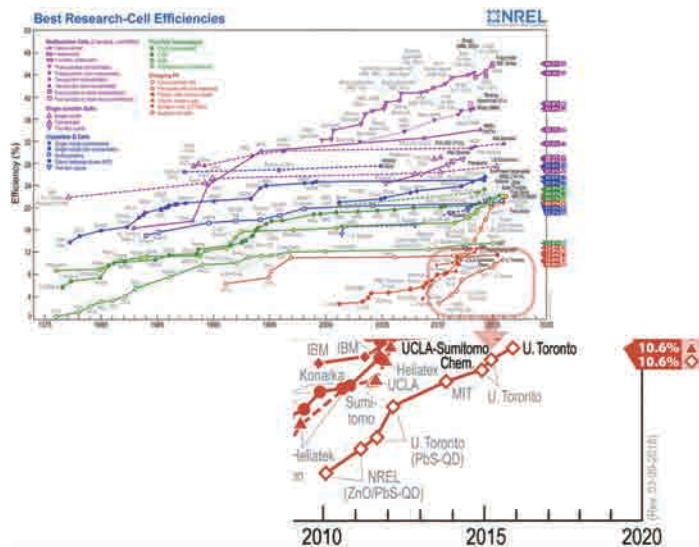


그림 7. 태양전지 효율 차트 by NREL¹⁰⁾

5. 양자점 태양전지 응용 (Solar cell application of quantum dots)

양자점 태양전지는 2010년 NREL 에서 처음 인증 받기 시작한 이래 매우 빠르게 효율이 증대되어 현재 토론토 대학의 Sargent 그룹에서 10.6 % 의 최고 광전변환효율을 기록하고 있다.⁽¹⁰⁾ 양자점 태양전지 초기 연구에서는 소자 구조적인 변화에 맞추어서 발전하였지만 2014 년부터는 본격적인 양자점의 표면 결함을 제어할 수 있는 기술들이 개발되어 급격히 성능이 향상 되었다. 이와 같이 양자점은 부피당 표면적이 차지하는 비율이 높기 때문에 양자점 표면의 특성이 양자점 단일의 특성 뿐 아니라 응용된 소자의 특성 또한 결정하는 중요한 요소가 된다. 따라서 양자점 표면을 잘 이해하고 조절 하는것이 양자점 응용 소자의 특성을 극대화 시킬 수 있는 방법이고 실제로 지난 5년간 양자점 태양전지의 특성이 비약적으로 발전된 원인이기도 하다.

참고문헌

- [1] Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G. "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites" J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, pp. 8706-8715.
- [2] Anderson, N. C., Hendricks, M. P., Choi, J. J., Owen, J. S. "Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding" J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, pp. 18536-18548.
- [3] Choi, H., Ko, J. H., Kim, Y. H., Jeong, S. "Steric-Hindrance-Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots: Understanding Size-Dependent Stability" J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, pp. 5278-5281.
- [4] Woo, J.Y., Ko, J. H., Song, J. H., Kim, K., Choi, H., Kim, Y. H., Lee, D. C., Jeong, S. "Ultradispersible PbSe Nanocrystal Quantum Dots via in Situ Formation of Atomically Thin Halide Adlayers on PbSe(100)" J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, pp. 8883-8886.
- [5] Kim, S., Marshall, A. R., Kroupa, D. M., Miller, E. M., Luther, J. M., Jeong, S., Beard, M.C. "Air-Stable and Efficient PbSe Quantum Dot Solar Cells Based upon ZnSe to PbSe Cation-Exchanged Quantum Dots" ACS Nano, 2015, 9, pp.8157-8164.
- [6] Woo, J. Y., Lee, S., Lee, S., Kim, W. D., Lee, K., Kim, K., An, H. J., Lee, D. C., Jeong, S. "Air-Stable PbSe Nanocrystals Passivated by Phosphonic Acids" J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, pp. 876-883.
- [7] Virieux, H., Troedec, M. L., Gagneux, A. C., Ojo, W-S., Delpech, F., Nayral, C., Martinez, H., Chaudret, B. "InP/Zn Nanocrystals:

Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description" J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, pp. 19701-19708.

- [8] Kim, K., Yoo, D., Choi, H., Tamang, S., Ko, J-H., Kim, S., Kim, Y-H., Jeong, S. "Halide-Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape" Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, pp. 3714-3718.
- [9] Kim, S., Noh, J., Choi, H., Ha, H., Song, J. H., Shim, H.C., Jang, J., Beard, M.C., Jeong, S. "One-Step Deposition of Photovoltaic Layers using iodide Terminated PbS Quantum Dots" J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 4002-4007.
- [10] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [11] Brown, P. R., Kim, D., Lunt, R. R., Zhao, N., Bawendi, M. G., Grossman, J. C., Bulovic, V. "Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange" ACS Nano, 2014, 8, pp.5863-5872.
- [12] Labelle, A. J., Thon, S. M., Masala, S., Adachi, M. M., Dong, H., Farahani, M., Ip, A. H., Fratallocchi, A., Sargent, E. H. "Colloidal Quantum Dot Solar Cells Exploiting Hierarchical Structuring" Nano Lett., 2015, 15, pp. 1101-1108.
- [13] Kim G-H. et al. "High-Efficiency Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Robust Self Assembled Monolayers" Nano Lett., 2015, 15, pp. 7691-7696.

약력



김성우

2013년 아주대학교 재료공학으로 박사학위를 취득하였고, 2015년 미국 신재생연구소 (NREL) 를 거쳐 현재 한국기계연구원에서 박사후 연구원으로 양자점 합성 및 표면 화학 연구를 진행하고 있다.

약력



우주영

카이스트 생명화학공학과에서 박사과정 재학 중에 있으며, IV-VI족 반도체 나노입자 양자점의 표면 특성 및 안정성 향상에 관심을 가지고 연구를 수행하고 있다.

약력



정소희

2005 University of Michigan, 화학으로 박사학위를 취득하였고, 로스앨러모스 국립연구소에서 양자점 합성 및 photophysical property 관련 박사 후 연구를 수행 후, 현재 한국기계연구원에서 책임 연구원으로 반도체 나노양자점 표면 화학 및 에너지 소자 응용연구를 진행하고 있다.