

양자점 기반 태양전지 기술 발전: 소재에서 소자까지



송정훈
한국기계연구원
(KIMM), 나노융합
기계연구본부



정소희
한국기계연구원
(KIMM), 나노융합
기계연구본부, 과학
기술연합대학교(UST),
나노메카트로닉스

서론

양자점(Quantum Dot)은 수 나노미터(10^{-9} m) 크기의 반도체 나노 결정(Semiconductor Nanocrystal)으로, 양자 제한 효과를 이용하여 다양한 이종 혹은 삼중 나노결정 반도체들의 에너지 밴드갭(Band gap)을 나노결정의 크기에 따라 조절할 수 있는 소재다.^[1] 특히, 화학적 습식 합성법(Wet Chemical)으로 제작된 콜로이드 양자점의 경우 내부 결함 없이 균일한 크기를 구현할 수 있고, 용매 분산성이 우수하여 용액 공정을 원활하게 하는 장점을 가지고 있다. 예를 들어 가시광 발광 양자점(CdSe, InP 외)은 양자점 크기를 조절하여 가시광내에서 단위 색상을 표현이 가능하기 때문에 조명분야에 활용이 가능하고, 또 색순도가 높아 자연색에 가까운 색표현이 가능하기에 디스플레이 분야에서 활용도가 높은 기술이다.^[2] 또한 근/적외선 흡/발광이 가능한 납 칼코젠 계열 양자점은 높은 유전상수와 흡광 계수로 인해 생성된 엑시톤이 쉽게 전자와 정공으로 분리되고,^[3] 반도체 나노 결정의 성분을 바꾸지 않고 단순히 결정의 크기를 이용하여 밴드갭을 제어할 수 있으며, 저가의 용액공정이 가능하기 때문에 태양전지,^[4] 광검출기^[5] 등의 분야에 응용될 수 있는 차세대 물질로 각광받고 있다. 특히 소재의 전자밀도함수를 설계하여 화학적 합성으로 구현이 용이하다는 점 때문에 기존 태양전지 광흡수 층에서 활용이 어려운 저에너지/저강도 광자의 효과적인 활용 및 고에너지 전하의 효율적인 수집 등이 기대되고 있다. 본 글에서는 양자점을 이용한 소자 구현에 있어서 필수 요소인 양자점 표면의 이해와 이를 기반한 고효율 태양전지 개발 현황을 소개하고자 한다.

본 론

양자점 크기에 따른 물성 변화

벌크 반도체의 크기를 줄이게 되면 양자 제한 효과로 인해 그림 1(a) 모식도와 같이 에너지 밴드 내부에 연속적이지 않은 에너지 준위가 나타나게 되고 동시에 에너지 밴드 갭이 변하게 된다. 콜로이드 나노 양자점은 크기에 따라 밴드갭을 제어할 수 있는 반도체 코어(Core)와 표면의 리간드(Ligand)로 이루어져있다. 그림 1(b)에서 보여주는 것과 같이 반도체 코어의 크기에 따라 밴드갭 조절이 가능한데, 특히 IV-VI 족 납 칼코젠(PbS, PbSe) 양자점의 경우는 600~3000nm 범위의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있고, 높은 유전상수를 갖고 있어 태양전지 소재로 적합하여 많은 관련 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 본 글에서도 주로 IV-VI 족(PbS, PbSe) 양자점을 이용한 연구결과에 대해 기술하고자 한다. 일반적으로 단일접합(Single junction) 태양전지의 구조에서 반도체의 에너지 밴드갭이 작아지게 되면 개방전압(V_{oc})이 감소하게 되고

좀 더 많은 빛을 흡수하여 더 큰 광전류를 생산하게 되어 단락전류(J_{sc})가 증가하게 된다. 그림 1(c)과 같이 양자점 필름을 광흡수 전달 층으로 하는 단일접합 양자점 태양전지에서도 같은 특성을 보이게 된다.^[6] 더불어 양자점의 직경이 커짐에 따라 FF가 증가하는 현상을 볼 수 있는데 이는 양자점의 크기가 커짐에 따라 정공의 이동도가 커지기 때문이다.^[7] 양자점의 크기에 따라 표면 결함의 농도도 또한 달라지게 되는데 효율적인 태양전지 소자 구현을 위해서는 양자점의 표면 결함 제어가 매우 중요하다.

양자점 표면 제어와 물성 변화

반도체 코어와 표면의 리간드로 이루어져있는 콜로이드 양자점은(그림 2(a)) 높은 부피 대비 표면 넓이 비율로 인하여 표면 리간드에 의해 양자점의 다양한 물성을 제어할 수 있다. 표면 리간드는 일반적으로 양친매성(Amphiphilic) 구조를 가지고 있는데 리간드의 앞쪽(Head group)은 극성(Polar)을 띠고 뒷부분은 지방족(Aliphatic)으로 구성되어 무극성을 띤다. 지방족으로 구성된 리간드의 뒷부분은

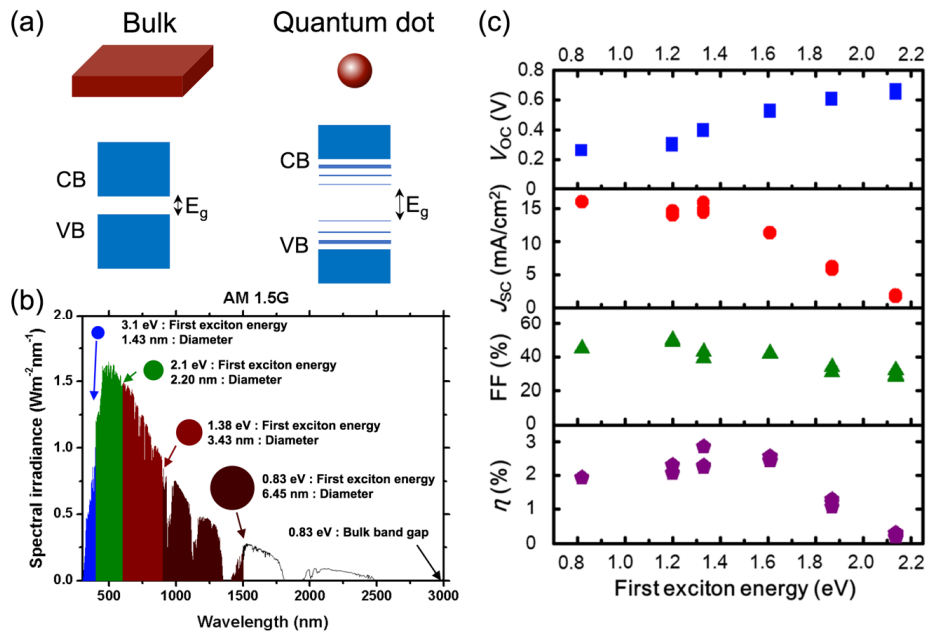


그림 1. (a) 벌크 반도체와 양자점의 전자구조 모식도, (b) AM 1.5G 태양광 스펙트럼(from ASTM G173-03 reference spectra)에서 황화납 양자점 직경에 따른 first exciton energy 및 흡광영역, (c) 황화납 양자점 first exciton energy에 따른 쇼트키 접합(Schottky junction) 태양전지의 특성(Reprinted with permission from ref. 6, Copyright 2013 American Physical Society)

입체구조적 안정성(Steric stabilization) 및 유기용매에 녹을 수 있는 분산성을 부여하는 역할을 한다. 리간드의 앞부분은 N, O, S, P 등의 원자들을 포함하는 amines, carboxy, thiols, phosphine oxides, 그리고 phosphonic acids 기능기들이 대표적이다. 이러한 리간드의 작용기는 양자점 표면의 원자에 결합하는데 그 결합에너지의 차이에 따라 양자점 표면을 비 화학량론적(Nonstoichiometric)이 되게한다. 일반적으로 화합물 반도체의 경우 음이온이 많은(Anion-rich) 경우는 p형 반도체, 양이온이 많은(Cation-rich) 경우는 n형 반도체 특성을 갖게 되는데 양자점의 경우는 리간드의 작용기를 변화시켜 화학량론을 조절할 수 있고 결과적으로 도핑을 제어할 수 있다.^[8] 리간드의 지방족은 그 길이가 길수록 양자점으로 이루어진 박막을 제작할 때 양자점간의 결합(Coupling)이 감소하여 전하의 이동도가 낮아지는 특성을 보인다.^[9] 가능한 양자점간의 간격이 가깝도록 리간드를 설계하는 것이 중요하다. 마지막으로, 리간드를 구성하는 원자에 따라서 표면 쌍극자 모멘트의 크기와 방향이 결정이 되어 양자점의 표

면 리간드에 따라서 에너지 밴드의 위치가 그림 2(b)에서 보여 주는 것과 같이 이동하게 된다.^[10] 이밖에도 표면 리간드는 표면 결함을 줄이는 중요한 역할을 하게 되는데 그림 2(c)에서는 halide 원자로 추가적인 부동 태화를 통해 양자점의 표면 결함이 줄어드는 것을 발광(Photoluminescence) 특성 증가로 확인할 수 있다.^[11] 이러한 부동 태화를 통해 그림 2(d)와 같이 양자점 소재의 대기 안정성을 향상시킬 수 있다.^[11] 이처럼 양자점의 표면 리간드는 용액 공정이 가능하게 하는 분산성을 제어하는 역할과 동시에 도핑, 이동도, 전자구조 및 표면 결합 등과 같은 전기적 특성뿐만 아니라 대기 안정성을 결정하는 중요한 역할을 하기 때문에 효율적이고 안정성이 향상된 양자점 태양전지를 구현하기 위해서 이러한 표면 리간드에 따른 양자점 특성을 이해하는 것이 무엇보다도 중요하다.

태양전지 구조 설계에 의한 광전변환 효율 증대

양자점 태양전지는 2010년 NREL 효율 도표에 처음 등장한 이래 매우 빠르게 효율이 증대되어 현재 NREL에서

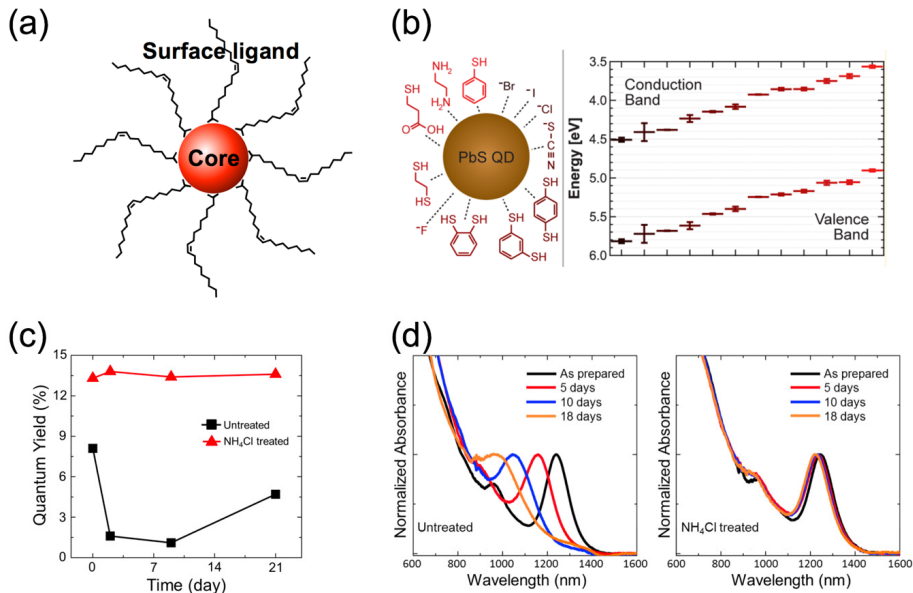


그림 2. (a) 반도체 코어와 표면 리간드로 이루어진 콜로이드 양자점 모식도, (b) 황화납 양자점 표면 리간드에 따른 에너지 밴드 위치 변화 (Reprinted with permission from ref. 10, Copyright 2013 American Chemical Society), (c)–(d) 셀레늄화납 (PbSe) 양자점 표면에 NH₄Cl 추가 처리로 인한 (c) 양자효율 증가 및 대기 안정성과 (d) 흡광 스펙트럼의 대기 안정성(Reprinted with permission from ref. 11, Copyright 2013, American Chemical Society)

13.4%의 최고 광전변환 효율을 기록하고 있다. 양자점 태양전지 초기 연구에서는 소자 구조적인 변화에 맞추어서 발전하였지만 2012년부터는 본격적인 양자점의 표면을 제어할 수 있는 기술들이 개발되어 급격히 성능이 향상되었다. 본 4장에서는 양자점 태양전지 소자의 구조적 발전에 관하여 기술하고자 한다. 양자점은 높은 흡광 계수를 가지고 있어 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell)에서 사용되는 염료의 낮은 흡수를 보완하고자 적용되었다. 이러한 경우, 양자점이 염료와 마찬가지로 빛을 흡수하여 엑시톤을 형성시키고 엑시톤에서 분리된 전자와 정공은 일반적으로 각각 TiO_2 와 electrolyte에 의해 이동하게 된다. 따라서 염료감응형 태양전지 구조의 장점은 양자점의 전기적 특성이 상대적으로 소자에 영향을 덜 주게 되어 추가적인 전기적 특성 제어가 필요가 없지만 단점으로는 전기적 특성이 제어 되지 않은 양자점을 monolayer 수준으로 형성을 시켜야 하고 이로 인해 소자의 흡광량이 적기 때문에 다공성 TiO_2 를 사용하여 이러한 문제를 극복하고 있다. 최근에는 중금속이 없는 Zn-Cu-In-Se 양자점을 감응형 태양전지 구조에 적용하여 11.6%의 광전변환 효율을 보고한 바 있다.^[12]

현재 발표되고 있는 고효율 양자점 태양전지의 경우, 박막형 태양전지 구조를 사용하고 있는데 이러한 경우는 높은 유전상수로 인해 빛에 의하여 생성된 엑시톤이 다이오드 구조에서 내부 확산 전위에 의해 쉽게 분리가 되고 감응형 태양전지와는 다르게 분리된 전자와 정공이 양자점 박막에서 이동하는 원리로 동작을 하게 된다. 이때 양자점 표면을 화학적 처리를 통해 전기적 특성을 조절하여 다이오드를 형성하고 전자와 정공이 쉽게 이동할 수 있도록 높은 이동도를 갖도록 제어하는 게 중요한 요소가 된다. 이러한 박막형 양자점 태양전지는 초기에 금속과 쇼트키 접합(Schottky junction)을 이용한 다이오드(Diode) 구조를 사용하였지만(그림 3(a))^[13] 이러한 경우에 내부 확산 전위(Built-in potential)의 크기가 작고 엑시톤이 분리되어 전자와 정공이 주로 이동하는 공간 전하 영역(Space charge region)이 작아 양자점 박막의 두께를 증가시킬 수 없는 단점이 존재하게 된다. 특히, 양자점은 많은 표면 결함을 갖고 있고 전하 확산 길이(Diffusion length)가 수십 나노미터로 매우 짧기 때문에 공간 전하 영역을 확보하는 것이 높은 효율 구현에 매우 중요한 요소이다. n형 반도체 특성을 보이는 산화물 반도체인 ZnO와 TiO_2 을 이용하여 헤테

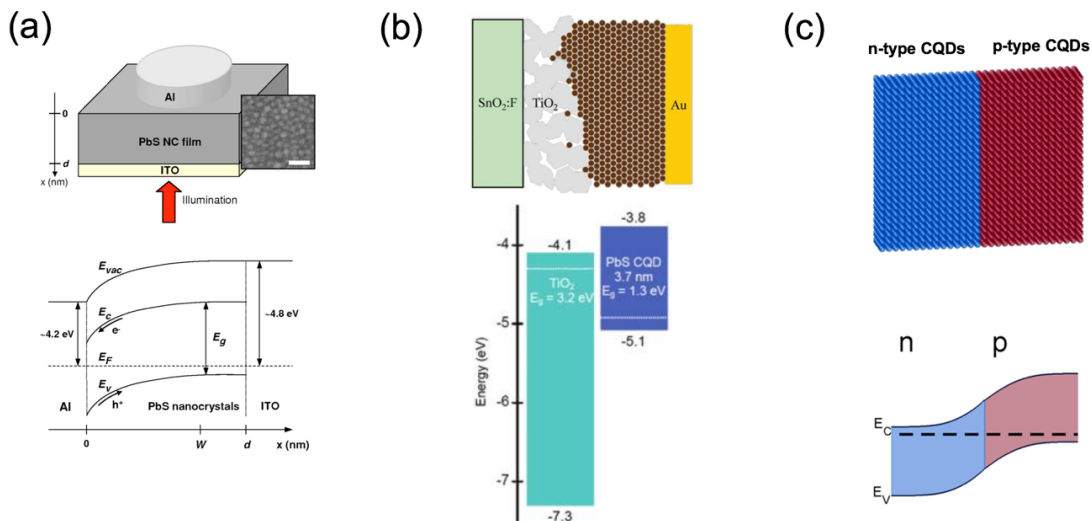


그림 3. (a) 양자점 쇼트키 접합 태양전지 모식도, 에너지 밴드 다이어그램(Reprinted with permission from ref. 13, Copyright 200 American Physical Society), (b) 양자점 헤테로 접합 태양전지 모식도, 에너지 밴드 다이어그램(Reprinted with permission from ref. 14, Copyright 2010 American Chemical Society), (c) 양자점 호모 접합(Homojunction) 태양전지 모식도, 에너지 밴드 다이어그램(Reprinted with permission from ref. 15, Copyright 2012 American Chemical Society)

로 접합(Heterojunction) 다이오드 소자 구조를 도입함으로써, 이를 극복할 수 있었다(그림 3(b)).^[14]

마지막으로 양자점의 경우 표면 리간드를 이용하여 도핑을 제어할 수 있는 특성이 존재하게 되고 n형 반도체 특성을 보이는 양자점과 p형 반도체 특성을 보이는 양자점을 이용하여 호모 접합(Homojunction) 양자점 태양전지를 구현할 수 있다(그림 3(c)). 현재 기술 수준에서 호모 접합의 구조가 헤테로 접합 구조에 비해 효율이 낮은 특성을 보이는데 이는 에너지 밴드갭이 상대적으로 큰 산화물 반도체를 사용하는 헤테로 접합의 경우, 양자점과의 경계에서 전자는 쉽게 이동하지만 정공의 이동을 막기 때문에 계면의 적합화 기술 도입이 요구된다.^[15]

양자점 표면 제어를 통한 광전변환 효율 증대

양자점은 부피 대비 표면적이 차지하는 비율이 높기 때문에 양자점 표면의 특성이 양자점 단일의 특성뿐 아니라 응용된 소자의 특성 또한 결정하는 중요한 요소가 된다. 따라서 양자점 표면을 잘 이해하고 조절해야 양자점 응용 소자의 특성을 극대화 할 수 있다. NREL에서 보고한 양자점 태양전지의 효율 도표(Efficiency chart, 그림 4)에서 보여 주는 것과 같이 실제로 지난 7년간 양자점 태양전지의 특성이 비약적으로 발전된 원인이기도 하다. 콜로이드 양자점의 경우 내부결함 제어 및 양자점 크기 균일도 향상을 위해 합성 시 긴 사슬의 지방족 리간드를 사용한다. 따

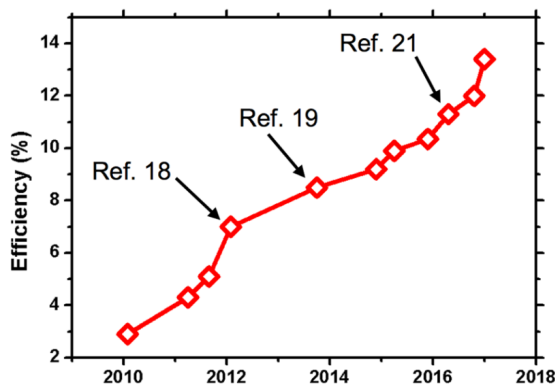


그림 4. 박막형 양자점 태양전지 효율 도표 및 인용 논문(from NREL efficiency chart)

라서, 박막형 양자점 태양전지를 제작하기 위해서 긴 사슬 유기 리간드를 제거하여 양자점 박막의 전하 이동도를 향상시켜야 한다. 일반적으로 Layer-by Layer(LBL) 방식^[16]으로 수차례 양자점 박막의 증착과 짧은 리간드 교환 과정을 반복적으로 수행하여 갈라짐(Crack)을 최소화 할 수 있다. 또한 합성 직후 황화납(PbS) 양자점은 Pb로 이루어진 비 화학량론적(Nonstoichiometric)인 (111) 표면과 화학량론적인 (100) 면으로 이루어져 있고 (111) 면은 리간드로 둘러 쌓여 있지만 (100) 면은 리간드가 없는 구조로 이루어져 있다.^[17] 따라서 비 화학량론적인 (111) 면으로 인해 양이온이 많은 상태이기 때문에 음이온을 기능기로 하되 짧은 리간드로 교환을 하여 p형 반도체 특성을 갖는 전도성 양자점 박막을 제조할 수 있고 이어서 n형 반도체인 TiO₂와 헤테로 접합 구조의 태양전지 소자를 제작하게 된다.^[18]

앞선 4장에서 언급한 것과 같이 양자점은 많은 결함을 가지고 있고 이로 인해 확산 거리가 매우 짧아 전하들이 주로 다이오드 내부의 전기장에서 Drift에 의해 움직이게 된다. 높은 효율을 구현하기 위해서 이러한 결함을 줄여 확산에 의해 구동되는 태양전지를 구현하는 게 매우 중요하다. (100) 면은 표면 리간드가 없고 쉽게 산화가 되어 결함이 쉽게 생성되는 특성이 있는데 이를 해결하고자 halide를 (100) 면에 처리를 하여 표면 결함을 줄이고 대기 안정성이 증대한 결과가 보고된 바 있다(그림 2(e),(f)). 이러한 양자점을 이용하여 태양전지를 제작하게 되면 대기 안정성 뿐만 아니라 표면 결함도 개선시킬 수 있어 효율의 증대를 가져올 수 있다.^[18] 또한 앞선 4장에서 헤테로 접합 태양전지의 산화물 반도체와 양자점 박막의 경계에서 정공의 이동을 막아 재결합을 막는 것과 같은 원리로 양자점 박막과 금속전극의 경계에 ethanedithiol(EDT) 리간드로 교환이 된 양자점을 이용하여 에너지 밴드 위치를 제어하고 전자의 이동을 막는 electron blocking layer (EBL)를 사용하여 전자 정공의 재결합을 줄여 추가적으로 효율을 높일 수 있다.^[19] 앞에서 언급한 구조에서 리간드 교환과정에서 사용하는 양성자성 용매(Protic solvent)의 양성자를 주는 능력에 따라 리간드 교환이 된 양자점 표면

결합의 양이 변하고 양자점 표면의 리간드의 종류 또한 변하게 된다. 이러한 리간드 교환 과정에서의 환경에 의한 양자점 박막의 전기적 특성이 변하는 결과를 이용하여 10% 넘는 효율을 보고하였다.^[20]

양자점 태양전지에서 양자점 박막의 제작공정은 위에서 언급한 LBL 방식으로, 제작 시간이 오래 걸리고, 기판에 갈라짐이 생기는 문제 등으로 인해 양자점 태양전지 제작 시 재현성을 감소시키고 추후 양자점 태양전지 상용화에도 걸림돌로 작용하고 있다. 이를 해결하고자 PbS 양자점을 길이가 짧으면서 효과적으로 부동화할 수 있는 암모늄 아이오다이드(NH₄I)로 완전히 표면 개질 후 N, N-dimethyl-formamide(DMF) 용액에 분산 가능한 형태의 양자점 잉크를 개발하였다.^[21] 이와 유사한 방법으로 잉크를 제작하고 리간드에 따른 에너지 밴드 위치를 조절하여 11.3%의 광전 변환 효율을 달성하였다.^[22] 이러한 액체 상태에서 리간드 교환이 이루어지게 되면 기존의 박막 형태에서 리간드 교

환보다 좀 더 원활히 리간드 교환이 이루어지고 표면 결합이 개선되어 좀 더 긴 확산 거리를 확보할 수 있어 빛에 의해 발생된 전자와 정공 추출 효율의 감소 없이 양자점 박막의 두께를 증가시킬 수 있기 때문에 높은 효율을 구현할 수 있다.

양자점 태양전지의 광학적 설계를 이용한 광전 변환 효율 증대

양자점의 경우 양자 제한 효과로 인해 벌크 반도체의 에너지 밴드 내부의 준위가 분리가 되어 에너지 밴드갭이 증가하고 연속적이지 않은 에너지 준위가 나타나게 된다(그림 1(a)). 이러한 불연속적인 에너지 준위는 전자 상태 밀도가 감소하게 되어 에너지 밴드갭과 유사한 에너지를 갖는 빛을 흡수하는 양이 줄어들게 된다. 따라서 앞선 황화 납 양자점 태양전지의 외부 양자효율(external quantum efficiency) 스펙트럼은 에너지 밴드갭 근처에서 효율이 급

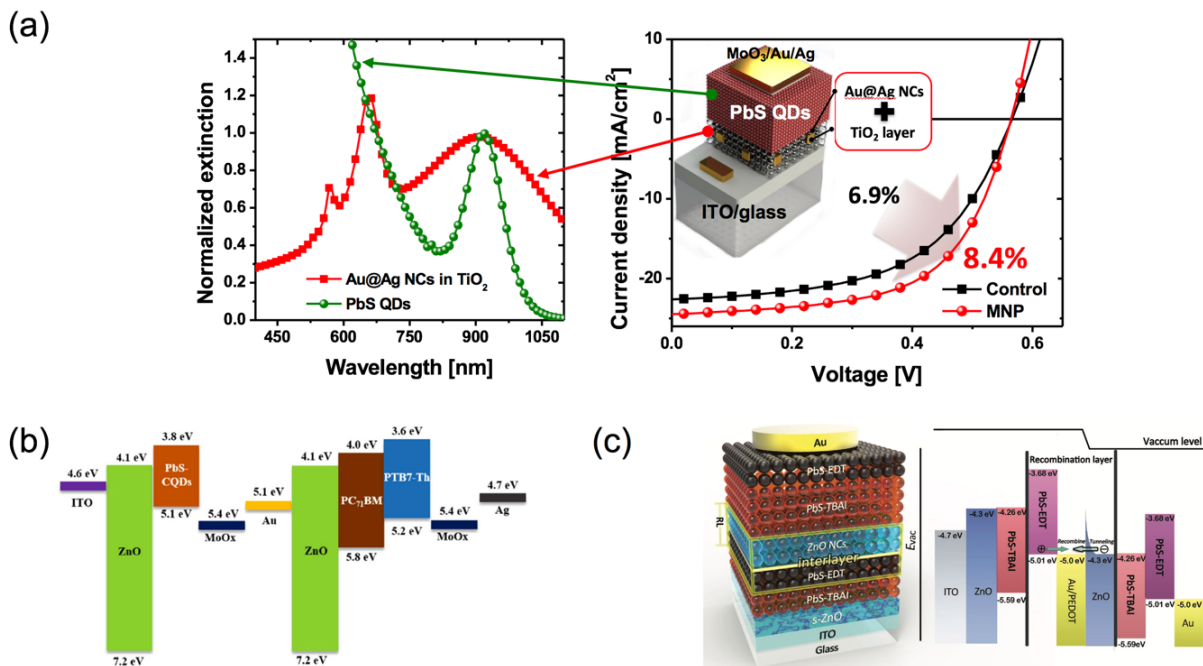


그림 5. (a) 산화물 반도체 내부에서 금으로 쌓여있는 은 나노입자와 양자점의 흡광 스펙트럼, 금속 나노 입자의 유무에 따른 전류-전압 곡선 그래프(Reprinted with permission from ref. 23, Copyright 2015, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim), (b) 유기물 태양전지와 양자점 태양전지를 이용한 다중접합 태양전지 에너지 밴드 다이어그램(Reprinted with permission from ref. 24, Copyright 2016, Elsevier B.V.), (c) 양자점 태양전지를 이용한 다중접합 태양전지 구조 모식도, 에너지 밴드 다이어그램(Reprinted with permission from ref. 25, Copyright 2017, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)



격히 감소하게 되는 특성을 보이게 된다. 이는 양자점의 고유한 특성이며 이를 해결하고자 금속 나노입자를 이용한 표면 플라즈몬(Surface plasmon)을 이용하여 입사된 태양광의 스펙트럼을 양자점의 광 흡수가 높은 영역으로 이동 시켜 광전변환 효율을 증가시킬 수 있다(그림 5(a)).^[23]

마지막으로 에너지 밴드갭의 조절이 비교적 자유로운 양자점 태양광의 흡수하는 영역을 조절하기가 용이하기 때문에 다중 접합에 이용하게 되면 광전변환 효율을 극대화시킬 수 있다. 현재 단일접합(Single junction) 양자점 태양전지에 비해 비교적 연구가 많이 진행되어 있지 않지만 그 효율을 극대화시킬 수 있는 가능성은 존재한다. 적외선 영역의 빛의 흡수가 적은 유기물 태양전지와 양자점 태양전지와의 다중접합,^[24] 서로 다른 크기 즉 밴드갭을 갖는 양자점을 이용하여 다중접합(Multi junction) 태양전지를 구현한^[25] 사례가 보고된 바 있다. 전도성이 있는 양자점 박막을 제작하기 위해서는 LBL 공정을 거치게 되는데 이때 극성 용매와 무극성 용매를 번갈아 가면서 반복적으로 사용하고 또한 산성을 갖는 유기 리간드를 사용하기 때문에 미리 형성된 전방 부 셀(Front sub-cell)과 중간 재결합 층(Intermediate recombination layer)에 손상을 주어 효율을 감소를 일으키게 된다. 따라서 이를 해결하고자 그림 5(b)와 같이 비록 유기물 태양전지에 비해 밴드갭이 작은 양자점 태양전지를 전방에 위치시키는 구조로 제작을 하여 효율의 감소를 최소화시켰다. 또한 상층부의 용액 공정에 의해 손상을 받지 않고 충분한 전자 정공의 재결합을 일으킬 수 있는 중간 재결합 층을 개발을 하여 효율 감소를 최소화시켰다(그림 5(c)). 하지만 현재 단일접합 양자점 태양전지에 비해 효율이 낮은 특성을 보이고 있는데 이는 위에서 언급한 문제들을 해결하기 위해 좀 더 많은 연구가 필요한 이유이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 한 가지 가능성이 있는 방법으로, 앞선 5장에서 언급한 용액 상태에서 리간드 교환을 한 양자점 잉크를 사용하여 전방 부 셀의 손상을 최소화시키는 것이 한 가지 해결 방안이라 할 수 있다.

결론

콜로이드 양자점은 띠틈 이상의 파장을 전영역대에서 높은 흡광 계수로 흡수할 수 있고, 이를 용액공정으로 구현할 수 있어 많은 주목을 받아 왔다. 현재까지 양자점 태양전지는 표면에 의한 특성 연구를 통해 비약적으로 발전을 하였으며 일반적인 벌크 반도체와 구별되는 우수한 특성을 표면 개질을 통해 구현을 하였다. 본 글에서 제시한 다양한 이슈들을 해결하여 최근 양자점의 디스플레이 분야 상용화와 더불어 앞으로 양자점 태양전지가 상용화 될 수 있기를 기대해본다.

사사

본 리뷰는 진흥원의 국제공동 R&D 프로그램 1415134(409)과 글로벌프론티어 멀티스케일 에너지 시스템 연구단(2017M3A6A7051087)의 지원을 받아 수행되었다.

참고문헌

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites" *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, pp. 8706–8715.
- [2] S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, S.-W. Kim, "Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes" *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, pp. 3804–3809.
- [3] T. G. Kim, H. Choi, S. Jeong, J. W. Kim, "Electronic Structure of PbS Colloidal Quantum Dots on Indium Tin Oxide and Titanium Oxide" *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 27884–27889.
- [4] G. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, E. H. Sargent,

- "Efficient, Stable Infrared Photovoltaics Based on Solution-Cast Colloidal Quantum Dots" *ACS Nano*, **2008**, 2, pp. 833–840.
- [5] J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, E. H. Sargent, "Fast, Sensitive and Spectrally Tuneable Colloidal-Quantum-Dot Photodetectors" *Nat. Nanotech.*, **2008**, 4, pp. 40–44.
- [6] H. Choi, J. K. Kim, J. H. Song, Y. Kim, S. Jeong, "Increased Open-Circuit Voltage in a Schottky Device Using PbS Quantum Dots with Extreme Confinement" *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102, pp. 193902–1–193902–4.
- [7] J. K. Kim, J. H. Song, H. Choi, S. J. Baik, S. Jeong, "Space Charge Limited Conduction in Ultrathin PbS Quantum Dot Solid Diodes" *J. Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 115, pp. 054302–1–054302–6.
- [8] S. J. Oh, N. E. Berry, J.-H. Choi, E. A. Gaulding, H. Lin, T. Paik, B. T. Diroll, S. Muramoto, C. B. Murray, C. R. Kagan, "Designing High-Performance PbS and PbSe Nanocrystal Electronic Devices through Stepwise, Post-Synthesis, Colloidal Atomic Layer Deposition" *Nano Lett.*, **2014**, 14, pp. 1559–1566.
- [9] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, M. Law, "Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids" *Nano Lett.*, **2010**, 10, pp. 1960–1969.
- [10] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, V. Bulovic, "Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange" *ACS Nano*, **2014**, 8, pp. 5863–5872.
- [11] J. Y. Woo, J.-H. Ko, J. H. Song, K. Kim, H. Choi, Y.-H. Kim, D. C. Lee, S. Jeong, "Ultrastable 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.
- [12] J. Du, Z. Du, J.-S. Hu, Z. Pan, Q. Shen, J. Sun, D. Long, H. Dong, L. Sun, X. Zhong, L.-J. Wan, "Zn-Cu-In-Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6%" *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, pp. 4201–4209.
- [13] K. W. Johnston, A. G. Pattantyus-Abraham, J. P. Clifford, S. H. Myrskog, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, "Schottky-Quantum Dot Photovoltaics for Efficient Infrared Power Conversion" *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, pp. 151115–1–151115–3.
- [14] A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddin, M. Grazioplene, E. H. Sargent, "Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells" *ACS Nano*, **2010**, 4, pp. 3374–3380.
- [15] J. Tang, H. Liu, D. Zhitomirsky, S. Hoogland, X. Wang, M. Furukawa, L. Levina, E. H. Sargent, "Quantum Junction Solar Cells" *Nano Lett.*, **2012**, 12, pp. 4889–4894.
- [16] J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard, A. J. Nozik, "Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1,2-Ethanedithiol" *ACS Nano*, **2008**, 2, pp. 271–280.
- [17] H. Choi, J.-H. Ko, Y.-H. Kim, S. Jeong, "Steric-Hindrance-Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots: Understanding Size-Dependent Stability" *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, pp. 5278–5281.
- [18] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rolly, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, "Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids" *Nat. Nanotech.*, **2012**, 7, pp. 577–582.
- [19] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulovic, M. G. Bawendi, "Improved Performance and Stability in Quantum Dot Solar Cells through Band Alignment Engineering" *Nat. Mater.*, **2014**, 13, pp. 796–801.
- [20] J. H. Song, H. Choi, Y.-H. Kim, S. Jeong, "High Performance Colloidal Quantum Dot Photovoltaics by Controlling Protic Solvents in Ligand Exchange" *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 1700301, pp. 1–6.
- [21] S. Kim, J. Noh, H. Choi, H. Ha, J. H. Song, H. C. Shim, J. Jang, M. C. Beard, S. Jeong, "One-Step Deposition of Photovoltaic Layers Using Iodide

- Terminated PbS Quantum Dots” *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, pp. 4002–4007.
- [22] M. Liu, O. Voznyy, R. Sabatini, F. P. Garcia de Arquer, R. Munir, A. H. Balawi, X. Lan, F. Fan, G. Walters, A. R. Kirmani, S. Hoogland, F. Laquai, A. Amassian, E. H. Sargent, “Hybrid Organic–Inorganic Inks Flatten the Energy Landscape in Colloidal Quantum Dot Solids” *Nat. Mater.*, **2016**, 1700301, pp. 1–7.
- [23] S.-W. Baek, J. H. Song, W. Choi, H. Song, S. Jeong, J.-Y. Lee, “A Resonance–Shifting Hybrid n–Type Layer for Boosting Near–Infrared Response in Highly Efficient Colloidal Quantum Dots Solar Cells” *Adv. Mater.*, **2015**, 27, pp. 8102–8108.
- [24] H. Aqoma, R. Azmi, S.-H. Oh, S.-Y. Jang, “Solution–Processed Colloidal Quantum Dot/Organic Hybrid Tandem Photovoltaic Devices with 8.3% Efficiency” *Nano Energy*, **2017**, 31, pp. 403–409.
- [25] G. Shi, Y. Wang, Z. Liu, Y. Wang, K. Lu, S. Chen, X. Ling, Y. Li, S. Cheng, W. Ma, “Stable and Highly Efficient PbS Quantum Dot Tandem Solar Cells Employing a Rationally Designed Recombination Layer” *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 1602667, pp. 1–8.