

안티모니 셀레나이드 태양전지의 연구 개발 동향 에너지 밴드 정렬 최적화



신병하
한국과학기술원
신소재공학과
부교수



지승환
한국과학기술원
신소재공학과
박사과정



Wang Yazi
한국과학기술원
신소재공학과
박사과정

Abstract

지구상에 풍부하며 저독성 소재인 안티모니 셀레나이드(Sb_2Se_3)는 재료가 갖는 우수한 광전자적 특성과 장기 내구성으로 차세대 태양전지 소재로 크게 주목 받고 있다. 또한, 비교적 짧은 연구기간 동안 빠른 성장 속도를 보여줬으며, 2014년 2.26%에서 8년의 연구기간 동안 약 5배인 2022년 10.57%를 달성하였다. 하지만, 여전히 기존의 칼코지나이드계 박막 태양전지인 CdTe(22.1%) 및 $Cu(In,Ga)Se_2$ (23.35%)가 달성한 효율에 비해 낮은 변환 효율을 보이고 있으며, 이는 계면에서 발생하는 캐리어 재결합으로 인한 개방전압 손실 문제가 주 원인으로 대두되고 있다. 따라서, Sb_2Se_3 광 흡수층에 인접한 전자 및 정공 수송층 사이에 적절한 밴드 정렬을 구축하여 캐리어 재결합 손실을 줄이는 것이 고효율 Sb_2Se_3 태양전지를 구현하기 위한 핵심 전략 중 하나이다. 본 원고에서는 Sb_2Se_3 광 흡수층의 기본적인 특성과 Sb_2Se_3 태양전지의 최근 연구 성과에 대해 간략하게 설명하고자 하며, 특히 전자 및 정공 수송층 적용을 통한 에너지 밴드 정렬 최적화에 관련된 내용을 중점적으로 소개하고자 한다. 또한, Sb_2Se_3 박막 태양전지 성능의 병목 현상을 극복하기 위한 잠재적인 연구 방향에 대해서도 논하고자 한다.

서론

기존의 박막 태양전지인 CdTe 및 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 태양전지는 각각 22.1%^[1]와 23.35%^[2]의 높은 변환효율을 보여주며 태양전지 분야에서 놀라운 성과를 보여주었다. 하지만, Cd 원소의 독성과 In, Ga, Te 원소의 희소성으로 인해 궁극적으로 태양광 발전 능력을 테라와트(TW) 규모로 확대하기에 어려움이 있을 것으로 예상된다. 이러한 관점에서 봤을 때 저독성의 지구상 풍부한 원소로 구성된 적절한 대체재를 찾는 것이 중요하다. 최근 저독성 및 지구상에 풍부한 원소로 구성된 Sb₂Se₃ 소재가 갖는 매력적인 광전자적 특성과 우수한 장기 안정성으로 인해 유망한 광 흡수층으로 주목받고 있다.^[3-5] 짧은 연구기간 동안 Sb₂Se₃ 태양전지는 놀라운 성장 속도를 보여줬으며(그림 1), 짧은 기간동안 2.26%^[6]에서 10.57%^[7]의 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 달성하였다. 그러나 Sb₂Se₃ 태양전지의 세계 최고 효율은 이론적 예측 값인 약 32%^[8]에 비해 여전히 낮으며, 이러한 두드러진 차이는 주로 큰 개방 전압(V_{oc}) 손실로부터 기인된다.^[4,9] V_{oc} 손실은 주로 Shockley-Read-Hall(SRH) 재결합과 Sb₂Se₃ 광 흡수층과 인접한 층 간의 부적합한 밴드 정렬로 인해 발생한 계면 재결합에 의해 크게 좌우된다.^[10] Chen과 Tang 그룹 연구팀은 소자 성능 관점에서 계면 재결합이 SRH 재결합보다 더 큰 영향을 끼칠 것이라 보고한 바 있다.^[9] 이러한 이유로 밴드 정렬 최적화는 계면 재결합을 억제하고

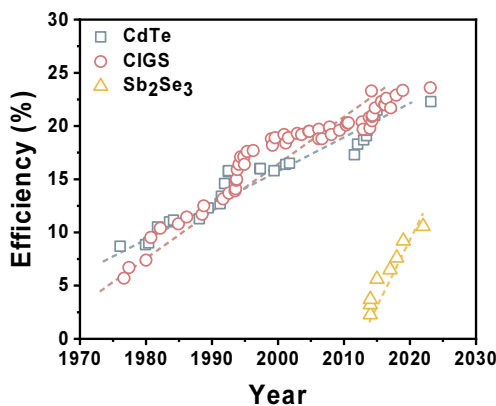


그림 1. 대표적인 칼코지나이드계 태양전지의 연도별 효율 변화 그래프

Sb₂Se₃ 태양전지의 V_{oc} 손실을 줄이기 위해 면밀하게 수행 되어야한다. 본 원고에서는 밴드 정렬 최적화를 통한 인터페이스 엔지니어링(interface engineering)에 초점을 둔 Sb₂Se₃ 박막 태양전지 기술의 최근 동향에 대해 요약하고, 향후 소자 성능 향상을 위해 추가적으로 진행해야 하는 연구 전략을 제시하고자 한다.

본론

안티모니 셀레나이드 박막(Sb₂Se₃)의 물성

Sb₂Se₃는 Sb₂Se₃, Sb₂S₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃, Bi₂S₃, Bi₂Te₃를 포함한 이원계 V₂-VI₃ 화합물 그룹에 속하며, 앞서 언급했듯이 Sb₂Se₃ 박막 태양전지는 재료가 갖는 우월한 광전자적 특성 덕분에 태양전지 분야 내에서 많은 관심을 받았다. 이 섹션에서는 Sb₂Se₃가 갖는 독특한 물리적 특성에 대해 소개하고자 한다.

Sb₂Se₃는 스티브나이트(stibnite) 형태의 화합물로, 사방정 구조(orthorhombic structure)를 가진다. 그림 2(a)에서 보여지는 것처럼, 원자 배열은 Sb₂Se₃가 c축에 따라 형성된 Se-Sb-Se체인을 포함하고 있으며, 상대적으로 낮은 대칭성을 보인다. 준일차원(quasi-one-dimensional, Q1D) 구조의 Sb₂Se₃ 결정 구조는 1D [Sb₄Se₆]_n 블록으로 구성되며, 이 블록 내 원자들은 공유 결합으로 연결되어 있고 블록 사이에는 반 데르 발스 힘이 작용하고 있다. 보통 삼차원 결정 구조에서 캐리어 재결합 손실은 결정 입계(Grain boundary)에서 발생하며, 소자 성능 저하를 초래하게 된다. 반면, Sb₂Se₃에서는 1D 블록이 적절하게 정렬 되었을 때 블록 사이의 결정 입계에 댕글링 본드(dangling bond)가 없으며,^[11] 계면에서 발생하는 캐리어 재결합에 의한 손실을 억제할 수 있다. 예를 들면, 기판에 수직인 방향인 [001] 방향에 따라 평행하게 쌓인 [Sb₄Se₆]_n 블록 사이의 결정 입계에는 댕글링 본드가 없다. 또한, 밀도 범함수 이론(Density functional theory)으로부터 다음과 같은 사실을 밝혀냈다. 첫 번째로 전자 밀도가 [Sb₄Se₆]_n 블록

내에 집중되어 있어 결정 입계가 전기적으로 양호하다는 것을 밝혔다.^[11,12] 그리고 (001) 면에 직교하는 면인 (120), (110), (100), (010) 면은 낮은 표면 에너지를 가질 뿐만 아니라 공유 결합이 끊어진 부분이나 덩굴링 본드가 존재하지 않아 가장 일반적인(prevalent) 평면임을 밝혔다.^[5] 따라서, $[Sb_4Se_6]_n$ 블록이 전하 전송 방향에 따라 수직인 방향으로 정렬되어 있는 한, 결정 입계에서의 캐리어 재결합은 최소화될 것이다. 결정 입계에서 발생하는 캐리어 재결합은 박막 태양전지 성능의 주요 제한 요인 중 하나로, 이러한 Sb_2Se_3 의 구조적 특성은 태양전지에 적용되었을 때 유리하게 작용될 것이다.

여러 이론 및 실험적 조사를 통해 Sb_2Se_3 박막 내에 5개의 intrinsic point defects가 있다는 걸 밝혔다(그림 2(b)).^[13] 두 개의 antisites(Sb_{Se} , Se_{Sb}), 두 개의 vacancies(V_{Se} , V_{Sb}), 하나의 interstitial(Se_i)이 존재하며, Se 부족 환경(Se-poor conditions)에서 Sb_2Se_3 를 제조하게 되면 Sb_{Se} 및 V_{Se} 와 같은 deep donor defects가 형성되기 쉬운 반면 Se 풍부 환경(Se-rich conditions)에서 제조하게 될 경우 shallow acceptor defects인 Se_{Sb} 및 Se_i 가 형성되기 쉽다는 걸 밝

혔다. 하지만 추가적인 실험에서 예상치 못한 복잡하고 비정상적인 intrinsic defect chemistry(고유 결함 화학)를 갖는 것을 보여주었다. 보고된 바에 의하면 Sb_2Se_3 가 갖는 점 결함을 다음과 같은 세 가지 유형으로 분류하였다.^[14] 5개의 antisites(Sb_{Se1} , Sb_{Se2} , Sb_{Se3} , Se_{Sb1} , Se_{Sb2}), 5개의 vacancies(V_{Sb1} , V_{Sb2} , V_{Se1} , V_{Se2} , V_{Se3}) 및 non-equivalent interstitials(Sb_i , Se_i) (그림 2(b)). 여기서 Sb_{Se1} , Sb_{Se2} , 및 Sb_{Se3} 는 donor defect, Se_{Sb1} 와 Se_{Sb2} 는 acceptor defect으로 식별하였다. 그러나 Savory와 Scanlon 연구팀에서는 Sb_{Se1} , Sb_{Se2} , Sb_{Se3} , Se_{Sb1} 및 Se_{Sb2} 가 양쪽성 결함(amphoteric defect)이라고 보고하였다.^[15] 다시 말해, 이러한 결함은 donor 또는 acceptor defect 양쪽의 역할을 다 할 수 있는 결함일 수 있다는 것이다. 구체적으로, Se 부족 환경에서 지배적인 결함인 Sb_{Se1} , Sb_{Se2} 및 Sb_{Se3} 가 양쪽성 결함이며, Se 풍부 환경에서는 Se_{Sb1} 및 Se_{Sb2} 가 양쪽성 결함이 된다. 이처럼 고유 점 결함에 대해 다양한 해석이 존재하지만, 공통적으로 소자 성능에 해로운 점 결함은 Se 부족 환경에서 더 형성되기 쉬우며 그 결함 농도 또한 높다. 따라서, 보다 좋은 막 품질의 Sb_2Se_3 박막을 얻기 위해

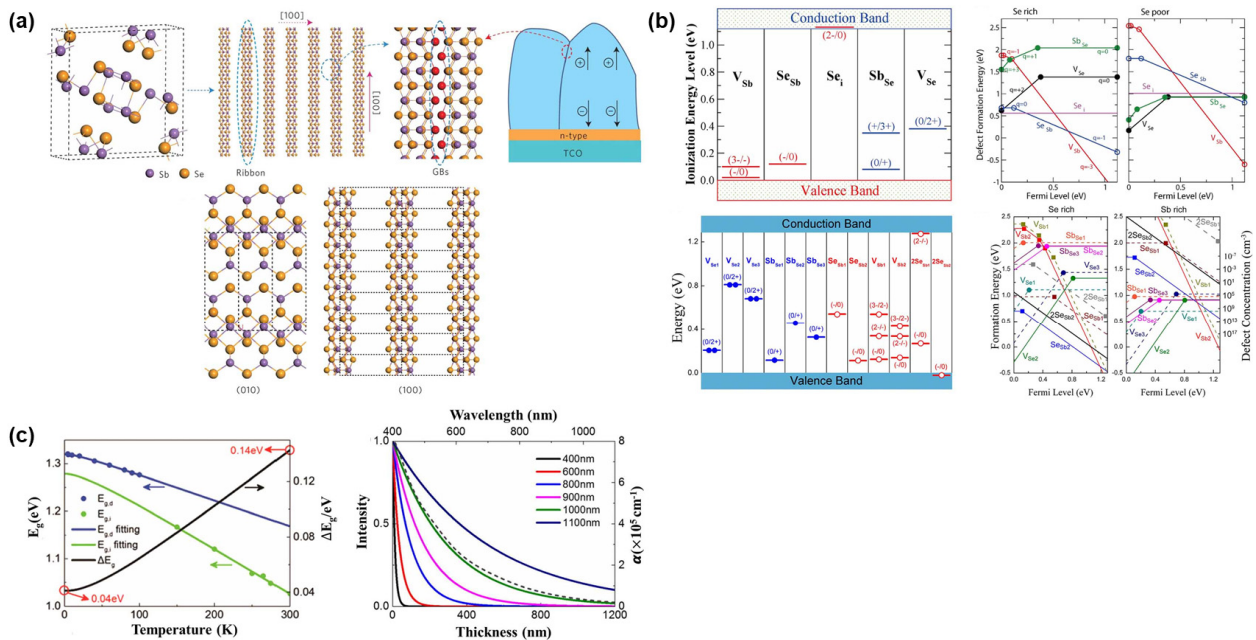


그림 2 (a) Sb_2Se_3 결정 구조 (b) Sb_2Se_3 의 결함 특성(다양한 점 결함의 밴드갭 내 에너지 레벨 및 Se-poor 또는 Se-rich 조건별 페르미 레벨에 따른 점 결함의 형성 에너지 그래프)^[11,13,14] (c) Sb_2Se_3 의 온도에 따른 밴드갭 및 파장과 광 흡수층 두께에 따른 입사광의 강도 감쇠 그래프^[16]

서는 Se 풍부한 환경에서 제조할 필요가 있다.

Sb_2Se_3 가 갖는 구조적 특성 때문에 전하 수송 특성에 비등방성을 보이며, 상대적으로 낮은 캐리어 농도(약 10^{13} cm^{-3})때문에 일반적으로 약한 p형의 전도성을 보인다.^[16] 소수 캐리어의 확산 거리는 태양전지 성능을 결정짓는 주요 요인 중 하나다. 소수 캐리어의 확산 거리가 길면 전자 수집을 촉진시키게 되고 소자 성능 향상에 기여하게 된다. 또한, 광발생 캐리어(photo-generated carrier)의 life-time도 태양전지 소자 성능을 결정짓는 중요한 역할을 한다. Transient absorption decay spectroscopy 측정 결과, 광 흡수층의 캐리어 재결합 수명(carrier recombination lifetime)이 약 100 ns임을 보여주었다.^[13] Sb_2Se_3 의 전자 이동도는 약 $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 로 보고되었으며, 정공 이동도는 약 $42 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 로 보고되었다. 양질의 광 흡수층 비교를 위한 또 다른 재료 특성으로 유전 상수를 들 수 있다. 보다 큰 유전 상수는 더 낮은 엑시톤 결합 에너지를 나타낸다. Sb_2Se_3 의 유전 상수는 14.3에서 19.8 사이로 보고되었으며, 이는 CdTe(7.1) 및 CIGS(13.6)의 값보다 크다.^[3]

Sb_2Se_3 의 광학적 특성은 Sb와 Se의 비율에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 화학양론적 조성의 Sb_2Se_3 의 밴드갭은 1.0에서 1.3 eV 범위에 있다고 보고되었다.^[16-21] 이후 추가적인 연구를 통해 Chen 연구팀^[16]은 Sb_2Se_3 가 상온에서 1.17 eV의 직접 밴드갭(direct bandgap)과 1.03 eV의 간접 밴드갭(indirect bandgap)을 가지고 있음을 보고하였다. 이는 그림 2(c)의 temperature-dependent transmission spectrum을 통해 확인할 수 있다.

Sb_2Se_3 는 가시 및 자외선 스펙트럼에서 높은 광 흡수계수($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 보이며, 상대적으로 얇은 두께로도 빛을 충분히 흡수할 수 있다. 높은 광 흡수계수를 가질 수 있는 이유로, Sb_2Se_3 가 평평한 전자 구조를 갖기 때문에 conduction band minimum(CBM)과 valence band maximum(VBM)에 존재하는 상태 밀도(density of state)가 높아져서 높은 광 흡수계수를 가졌을 것으로 예상된다.^[36] 그림 2(c)에서 볼 수 있듯이 400 nm의 두께를 갖는 Sb_2Se_3 박막에 의해 800 nm 이상의 큰 파장을 갖는 광자들이 완

전히 흡수될 수 있음을 보여준다.

에너지 밴드 정렬 최적화(Energy band alignment optimization)

에너지 밴드 정렬은 일반적으로 두 재료의 전도대(conduction band, CB)와 가전자대(valence band, VB)가 어떻게 정렬되어 헤테로 접합(heterojunction)을 형성하는지를 설명하는 데 사용된다. 서로 다른 밴드갭과 일함수(work function)를 갖는 두 반도체를 접합시켰을 때, 계면에서 CB와 VB의 불연속성은 종종 전도대 오프셋(conduction band offset, CBO)과 가전자대 오프셋(valence band offset, VBO)으로 표현한다. CBO와 VBO의 형성은 헤테로 접합 태양전지의 성능을 좌지우지한다. 일반적으로 헤테로 접합에서 그림 3(a) 및 3(b)와 같은 두 가지 유형의 밴드 오프셋(band offset)이 존재 한다.^[22] 유형 I(‘스파이크 형태, spike-like’)과 유형 II(‘절벽 형태, cliff-like’)로 나뉜다. ‘스파이크 형태’의 밴드 오프셋(그림 3(a))은 흡수층의 CBM이 buffer 또는 window layer의 CBM 아래에 위치할 때 형성되며, ‘절벽 형태’의 밴드 오프셋(그림 3(b))은 앞과 반대의 경우 형성된다. ‘스파이크 형태’의 밴드 오프셋이 형성되면 이중 계면(heterointerface)에 potential barrier가 형성되며, 이는 계면 재결합 억제에 유리하다고 알려져 있다. 하지만 이 potential barrier가 높아지게 되면 소자의 전류 특성이 저하된다. 반대로, ‘절벽 형태’의 밴드 오프셋이 형성되면 potential bandgap을 낮추게 되고, 이중 계면에서 결합에 의한 캐리어 재결합을 촉진시킨다. 또한, 페르미 준위 분리를 억제시켜 개방 전압 특성을 저하시킨다. 따라서, ‘스파이크 형태’의 구성을 갖는 최적의 에너지 밴드 정렬을 구축하는 것이 소자 성능을 향상시키는데 있어 중요하다. 전자 수송층(Electron-transporting layer, ETL) 및 정공 수송층(Hole-transporting layer, HTL)은 에너지 밴드 정렬 최적화에 있어 중요한 역할을 하므로, 이 섹션에서는 ETL 및 HTL(그림 3(c))에 대한 연구에 중점을 두고 문헌에서 보고된 다양한 ETL 및 HTL을 적용한 Sb_2Se_3 태양전지에 대해 소개하고자 한다(표 1).

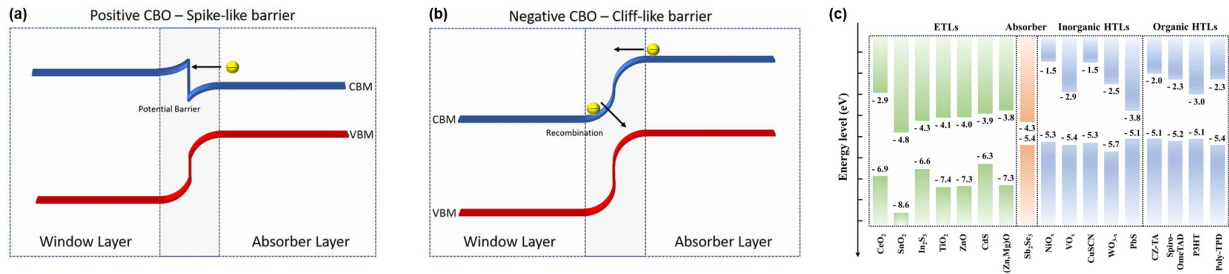


그림 3. (a) ‘스파이크 형태’의 밴드 오프셋 (b) ‘절벽 형태’의 밴드 오프셋^[22] (c) Sb₂Se₃ 광 흡수층과 다양한 ETL 및 HTL의 밴드 구조

표 1. 다양한 ETL 및 HTL을 적용한 Sb₂Se₃ 태양전지 소자 구조와 효율 정리표

Device structure	Type of configuration	ETL	HTL	PCE (%)	Reference
Mo/Sb ₂ Se ₃ / Cd _x Zn _{1-x} S/i-ZnO/AZO	Substrate	Cd _x Zn _{1-x} S	/	6.71	[23]
FTO/SnO ₂ /CdS:O/Sb ₂ Se ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	Superstrate	CdS:O	Spiro-OMeTAD	6.29	[24]
FTO/ZnO/Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	ZnO	/	4.08	[25]
FTO/ZnO/Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	ZnO	/	5.93	[26]
FTO/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	TiO ₂	/	5.48	[27]
ITO/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	TiO ₂	/	5.33	[28]
FTO/SnO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	SnO ₂	/	3.05	[29]
FTO/SnO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /P3HT/Carbon	Superstrate	SnO ₂	P3HT	4.76	[30]
FTO/TiO ₂ /CdS/Sb ₂ Se ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	Superstrate	TiO ₂ /CdS	Spiro-OMeTAD	3.90	[31]
FTO/CdS/SnO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	CdS/SnO ₂	/	5.27	[32]
FTO/CdS/CeO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	CdS/CeO ₂	/	5.14	[33]
FTO/ZnO/ZnMgO/Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	ZnO/ZnMO	/	4.45	[34]
ITO/SnO ₂ /TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	Superstrate	SnO ₂ /TiO ₂	/	5.82	[35]
FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /CZ-TA/Au	Superstrate	CdS	CZ-TA	6.84	[36]
FTO/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /P3HT/Au	Superstrate	TiO ₂	P3HT	4.30	[37]
ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Poly-TPD/Au	Superstrate	CdS	Poly-TPD	7.00	[38]
ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ / PbS colloidal quantum dots (CQDs)/Au	Superstrate	CdS	PbS CQDs	6.50	[39]
ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /CuSCN/Au	Superstrate	CdS	CuSCN	7.50	[40]
FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /NiO _x /Au	Superstrate	CdS	NiO _x	7.29	[41]
FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /WO _{3-x} /Au	Superstrate	CdS	WO _{3-x}	7.10	[42]
FTO/SnO ₂ /CdS/Sb ₂ Se ₃ /t-Se/Au	Superstrate	SnO ₂ /CdS	t-Se	7.45	[43]
FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /VO _x /Au	Superstrate	CdS	VO _x	6.33	[44]

전자 수송층, Electron-transporting layer(ETL)

CdS는 CdTe 및 CIGS 태양전지에 널리 사용되어져 온 ETL로, Chemical bath deposition을 통한 손쉬운 제작과 Sb₂Se₃ 광 흡수층에 대한 적절한 전도대 정렬 덕분에 대부분의 Sb₂Se₃ 태양전지의 ETL로 적용되고 있다. Lin^[46] 연구팀은 시뮬레이션을 통해 CdS/Sb₂Se₃ 계면에서의 CBO

를 분석하고, ‘절벽 형태’의 밴드 오프셋이 형성된 것을 보고했다. 또 다른 연구에서는 CdS에 Zn 원소를 도핑한 결과에 대해 보고하였는데, Zn 원소가 도입됨에 따라 CdS의 밴드갭이 넓어지고 헤테로 접합 계면에 형성된 ‘절벽 형태’의 밴드 오프셋을 ‘스파이크 형태’로 변형시킬 수 있다고 보고하였다(그림 4(a)).^[23] 밴드 오프셋 유형 전환에 관한

다른 연구에서는, CdS을 산화 시킴으로써 밴드갭을 조정하고 접합 계면에 형성된 밴드 오프셋 유형을 변화시켰다고 보고하였다(그림 4(b)).^[24] 일부 그룹에서는 CdS/Sb₂Se₃ 계면에 ‘스파이크 형태’의 밴드 오프셋이 형성된다고 주장하였다(그림 4(b)).^[45]

ZnO는 높은 전자 이동도와 낮은 결정화 온도 덕분에 Sb₂Se₃ 태양전지에서 ETL로 사용될 수 있는 매력적인 소재이다.^[47] 그림 4(c)에 나타나 있는 것처럼 ZnO는 Sb₂Se₃와 적절한 ‘절벽 형태’의 밴드 정렬을 형성한다고 보고되었다.^[45] Wen 연구팀은 superstrate구조의 ZnO/Sb₂Se₃ 태양전지를 제작하였고, ZnO에 내재하는 결함 뿐만 아니라

ZnO 버퍼층의 결정 방향이 소자 성능 향상에 중요한 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 열처리 분위기에 따라 ZnO의 전기 및 광학적 특성이 변화함을 보고하였다. 또 다른 연구에서는 ZnO의 결정 방향에 따라, 그 위에 성장하는 Sb₂Se₃ 광 흡수층의 우선 성장 방향이 변화한다는 것을 보여주었다.^[26] Randomly oriented ZnO(r-ZnO) 위에 증착된 Sb₂Se₃ 박막의 우선 성장 방향은 [221]이며, [001]-oriented ZnO(o-ZnO) 위에 증착된 Sb₂Se₃의 우선 성장 방향은 [120]이다(그림 4(d)). o-ZnO 위의 [221]-oriented Sb₂Se₃ 박막은 열역학적으로 불안정하여 계면에서의 박막 접합력이 떨어지고, 그림 4(d)에서 볼 수 있듯이 높은

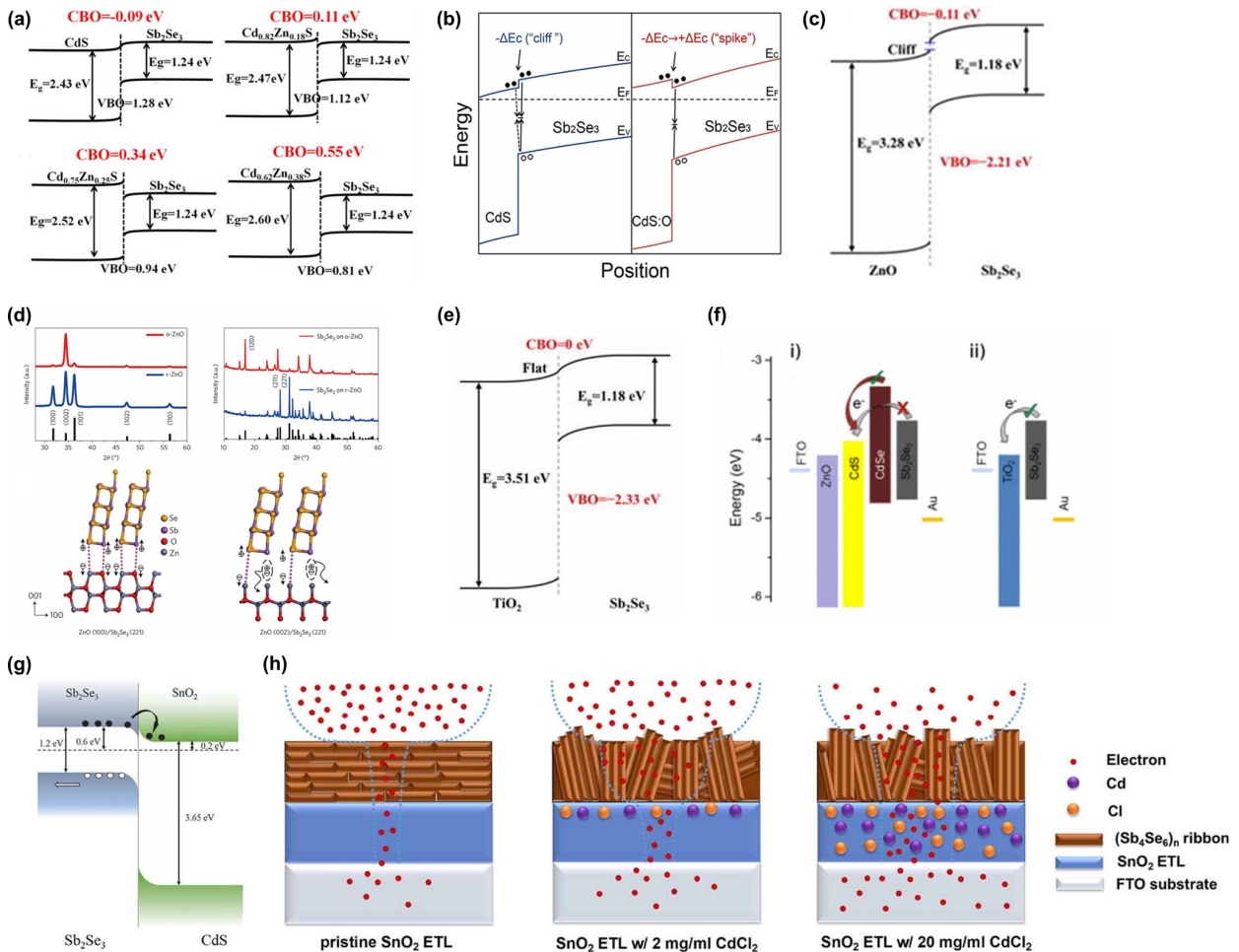


그림 4. (a) Zn-doped CdS/Sb₂Se₃ 밴드 정렬^[23] (b) CdS/Sb₂Se₃ 및 CdS:O/Sb₂Se₃ 밴드 정렬^[29] (c) ZnO/Sb₂Se₃ 밴드 정^[45] (d) o-ZnO, r-ZnO 및 그 위에 증착된 Sb₂Se₃ 박막의 X선 회절 패턴과 ZnO의 (002) 및 (001)면에 대한 [221]-oriented Sb₂Se₃ 박막의 원자 배열^[26] (e) TiO₂/Sb₂Se₃ 밴드 정렬^[51] (f) CdS 및 TiO₂를 ETL로 적용하였을 때 계면 사이의 전이층 형성 여부^[27] (g) SnO₂/Sb₂Se₃ 밴드 정렬^[29] (h) Sb₂Se₃ 태양전지에서의 전하 수송 과정의 개략도(기존 SnO₂와 SnO₂ with CdCl₂ treatment 비교)^[30]

재결합 손실을 초래하게 된다.

TiO₂는 Cd-free Sb₂Se₃ 태양전지 소자 제작을 위해 적용될 수 있는 ETL 후보군 중 하나이다. TiO₂/Sb₂Se₃ 헤테로 접합에서는 밴드 오프셋을 거의 형성하지 않는다(그림 4(e)). Lu 연구팀은 CdS/Sb₂Se₃ 및 ZnO/Sb₂Se₃ 계면에서는 전이층이 형성되나, TiO₂/Sb₂Se₃에서는 전이층 형성이 관찰되지 않았다고 보고하였다.^[45] 이는 TiO₂/Sb₂Se₃ 계면의 높은 안정성을 나타낸다. 그림 4(f)에서 보여지는 것처럼, CdS와 Sb₂Se₃ 사이에 형성된 CdSe 전이층이 Sb₂Se₃ 광 흡수층으로부터의 전하 추출을 방해할 수 있다고 주장하였다. 한편, Wang 연구팀에서는 TiO₂/Sb₂Se₃ 계면에 바람직하지 않은 밴드 정렬이 형성된다고 보고하였다.^[57] 그리고 계면에서의 밴드 정렬 문제를 해결하기 위해 TiCl₄ 표면 처리 방법을 제안했으며, 이를 통해 TiO₂의 (101) 방향성을 향상시킬 수 있다고 주장하였다. 그 결과, 캐리어 수송 특성 향상에 도움이 되는 우선 성장 방향성을 갖는 Sb₂Se₃ 광 흡수층이 TiCl₄ treated TiO₂위에 성장하게 된다고 보고하였다(그림 4(f)).

넓은 밴드갭(약 3.65 eV), 높은 n형 도핑 밀도 및 안정성, 무독성 등의 다양한 이점을 갖는 SnO₂는 CdS의 대체재로 잘 알려져 있다. 2017년 Lu 연구팀에서 SnO₂를 ETL로 사용한 Sb₂Se₃ 태양전지를 처음으로 제작하였다.^[29] 그림 4(g)에 나타난 바와 같이, Sb₂Se₃와 SnO₂ 사이에는 ‘스파이크 형태’의 밴드 오프셋이 형성되고, 약 0.2 eV의 CBO값을 가진다. 이는 Sb₂Se₃ 광 흡수층으로부터 SnO₂로의 전자 이동을 방해하지 않을 정도로 충분히 작은 값이다. 이러한 이점에도 불구하고, SnO₂를 적용한 Sb₂Se₃ 태양전지는 기존의 CdS를 적용했을 때보다 상대적으로 낮은 소자 성능을 보인다. 이와 관련하여, SnO₂막에 CdCl₂ treatment를 진행하여 소자 성능을 개선시킨 사례도 있다(그림 4(h)).^[30]

정공 수송층, Hole-transporting layer(HTL)

Superstrate구성의 소자에서는 광 흡수층과 후면 전극 사이에 HTL을 도입함으로써 광발생 캐리어의 수집 효율

을 증가시킬 수 있다. HTL은 상대적으로 낮은 캐리어 농도를 갖는 Sb₂Se₃ 광 흡수층을 사용하는 n-i-p 구조의 소자에서 특히 중요하며, 소자 성능 향상에 중요한 역할을 한다. 그렇기에 Sb₂Se₃/HTL 및 HTL/후면 전극 계면에서 최적의 에너지 밴드 정렬을 형성시키는 것이 매우 중요하다. 이 섹션에서는 Sb₂Se₃ 태양전지에 사용되고 있는 다양한 무기 및 유기물 HTL과 해당 소자의 에너지 밴드 정렬을 소개하고자 한다.

유기물 HTL은 도핑 농도의 용이한 조정과 저온 공정이 가능하다는 이점을 가지고 있다. 예를 들어, (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD),^[48] 4,4',4'',4'''-(9-octyl-carbazole-1,3,6,8-tetrayl)tetrakis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline) (CZ-TA),^[36] poly(3-hexylthiophene) (P3HT),^[37] poly(N,N'-diphenylbenzidine diphenylether) (Poly-TPD) (그림 5(d))^[38] 등이 Sb₂Se₃ 박막 태양전지에 사용되었고, 효과적으로 소자 성능을 향상시켰다. Spiro-OMeTAD는 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)와 페로브스카이트 태양 전지에 가장 많이 사용된 HTL 중 하나이다.^[49,50] 2012년 Guijarro 연구팀은 Sb₂Se₃ 감응형 태양전지(sensitized solar cell)에 Spiro-OMeTAD를 HTL로서 적용하였다(그림 5(a)).^[48] Sb₂Se₃/Spiro-OMeTAD 계면에서 최적의 밴드 정렬이 형성되며 효과적으로 전하 분리가 이루어졌음을 보고하였다. 이처럼 우수한 캐리어 수송 능력의 이점이 있음에도 불구하고, Spiro-OMeTAD의 높은 생산 비용과 낮은 안정성 때문에 대규모 상업 생산에는 부적합하다. Li 연구팀은 새로운 유기물 HTL인 CZ-TA를 Sb₂Se₃ 태양전지에 적용하였고, 개선된 캐리어 수송 능력과 더불어 높은 안정성을 보였으며 소자 성능을 향상시켰다고 보고하였다(그림 5(b)).^[36] CZ-TA가 Spiro-OMeTAD보다 나은 캐리어 수송 능력을 보이는 이유는 더 높은 캐리어 이동도와 높은 점유 분자 궤도 에너지 레벨(occupied molecular orbital energy level)을 갖기 때문이다. P3HT는 Sb₂Se₃와의 적절한 밴드 정렬, 높은 정공 이동도 및 열 안정성 덕분에 Sb₂Se₃ 태양

전지에 사용된 또 다른 유기물 HTL이다(그림 5(c)).^[31]

유기물 HTL은 앞서 설명한 유기물 HTL이 갖는 다양한 이점에도 불구하고 낮은 안정성 때문에 대규모 상업 생산에 부적합하다. 이를 해결하기 위해 높은 안정성을 갖는 다양한 무기물 HTL이 연구되어 왔으며, 그에 대한 연구 내용을 소개하고자 한다. Chen 연구팀은 PbS colloidal quantum dots(CQDs)을 Sb₂Se₃ 태양전지의 HTL로 사용하여 6.5%의 PCE를 달성했다.^[14] PbS CQD를 적용시킴으로써 계면에서의 캐리어 재결합 손실을 줄일 뿐만 아니라 우수한 근적외선 흡수 능력 덕분에 광전류도 증가시켰다.

Li 연구팀은 CuSCN을 Sb₂Se₃ 태양전지에 HTL로서 적용시켜 소자 성능을 향상시켰다. Sb₂Se₃/CuSCN 및 CuSCN/Au의 계면에 형성된 적절한 에너지 밴드 정렬(그림 5(e)) 덕분에 계면에서의 캐리어 재결합을 억제하고 전하 수송 특성을 향상시켰다(PEC = 6.5% → 7.2%).^[40] 텅스텐 산화물(WO_{3-x})은 n-i-p 구조의 Sb₂Se₃ 태양전지에서 HTL로 사용되었으며, 계면에서의 캐리어 재결합을 효과적으로 억제시켰다. 이는 Sb₂Se₃/WO_{3-x} 계면에 형성된 계면 쌍극자로 인해 정공을 수월하게 추출할 수 있게 되어 서다(그림 5(f)).^[42] 또 다른 무기물 HTL로서 바나듐 산화물

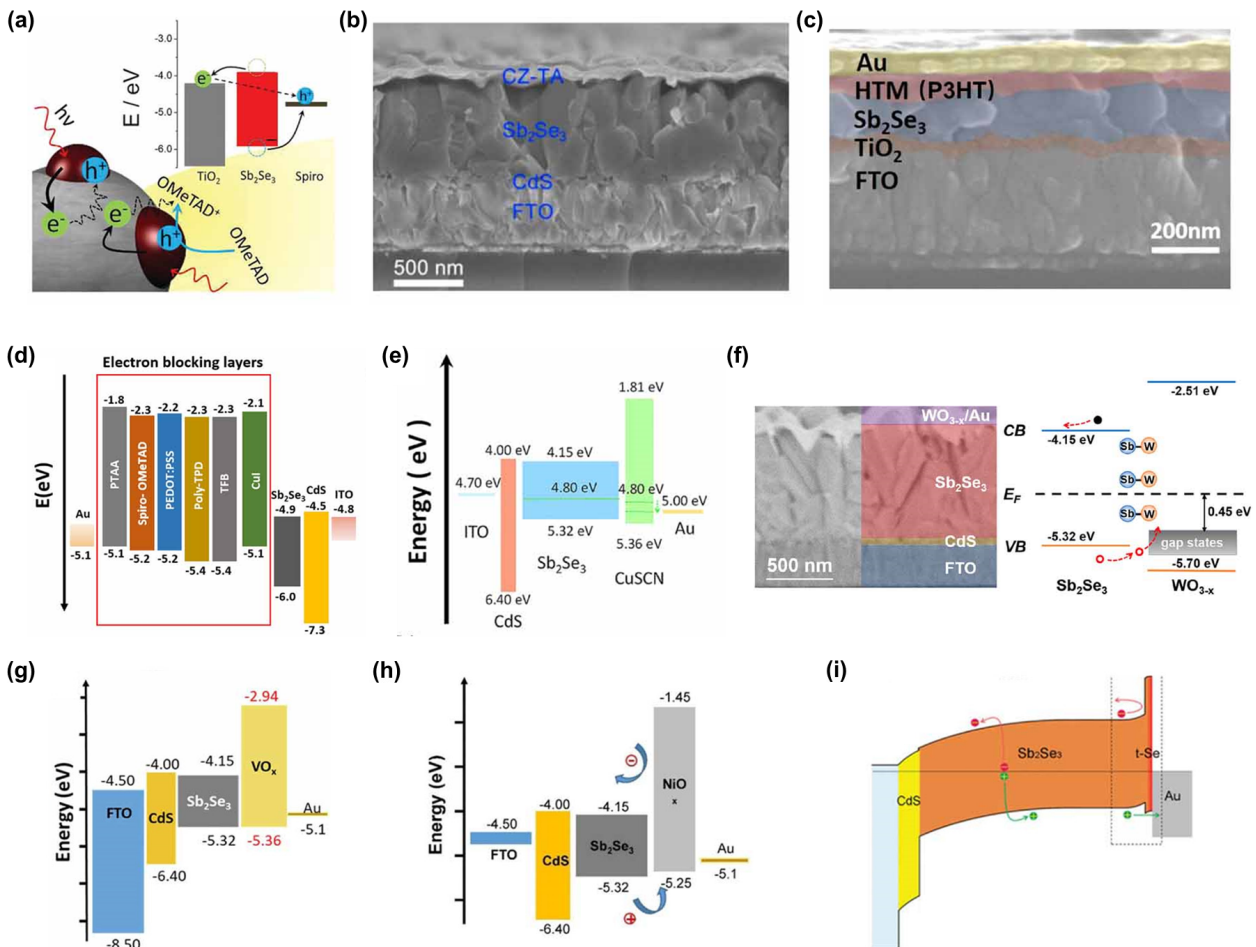


그림 5. (a) TiO₂/Sb₂Se₃/Spiro-OMeTAD 소자 개략도^[48] (b) CZ-TA를 HTL로 사용하는 소자의 단면 SEM(scanning electron microscope) 이미지^[36] (c) FTO/TiO₂/Sb₂Se₃/P3HT/Au 소자의 단면 SEM 이미지^[31] (d) 다양한 HTL과 Sb₂Se₃ 태양전지의 에너지 밴드 개략도^[38] (e) ITO/CdS/Sb₂Se₃/CuSCN/Au 소자의 에너지 밴드 개략도^[40] (f) FTO/CdS/Sb₂Se₃/WO_{3-x}/Au 소자의 단면 SEM 이미지 및 Sb₂Se₃/WO_{3-x} 계면의 에너지 레벨 개략도^[42] (g) VO_x를 HTL로 사용하는 소자의 에너지 밴드 개략도^[44] (h) NiO_x를 HTL로 사용하는 소자의 에너지 밴드 개략도^[41] (i) t-Se를 HTL로 사용하는 소자의 에너지 밴드 개략도^[43]

(VO_x)이 있다. 최근에 VO_x가 Sb₂Se₃ 태양전지 소자 성능 향상에 긍정적인 영향을 미친다는 것이 실험 및 시뮬레이션을 통해 밝혀졌다. VO_x를 HTL로 사용하면 확산 전위가 커지면서 개방 전압 특성도 크게 향상되었다. 또한, Sb₂Se₃/VO_x 계면에 적절한 에너지 밴드 정렬이 형성되는 것을 확인했다(그림 5(g)).^[44]

그러나 앞서 설명한 일부 무기물 HTL에는 독성 원소가 포함되어, 이는 장기적인 면에서 환경 오염에 대한 우려가 있기 때문에 친환경적인 무기물 HTL의 연구개발이 필요하다. NiO_x는 무독성이며 큰 밴드갭과 높은 캐리어 이동도 덕분에 Sb₂Se₃ 태양전지에 적용될 수 있는 유망한 무기물 HTL이다. 실제로 Guo 연구팀은 50nm의 NiO_x를 Sb₂Se₃ 태양전지(FTO/CdS/Sb₂Se₃/NiO_x/Au)에 도입하였고, 소자 효율을 6.12%에서 7.15%로 향상시켰다(그림 5(h)).^[41] Trigonal selenium(t-Se)은 나선형 원자 체인을 갖는 일차원 반 데르 발스 고체이며, 넓은 밴드갭, 높은 이동도, 높은 일함수를 가지고 있어, n-i-p 구조의 Sb₂Se₃ 태양전지에 적용될 수 있는 유망한 HTL이다(그림 5(i)). 실제로 Shen 연구팀에서 t-Se를 Sb₂Se₃ 태양전지에 적용하였고, Sb₂Se₃/t-Se 계면에 적절한 에너지 밴드 정렬을 형성시킴으로써 효과적으로 계면에서의 캐리어 재결합을 억제 시켰고, 소자 효율을 5.32%에서 7.45%로 크게 향상시켰다.^[43]

Sb₂Se₃ 태양전지 연구의 방향성

Sb₂Se₃ 박막 태양전지의 세계 최고효율이 기존의 다른 태양전지들보다 뒤쳐져 있음에도 불구하고, Sb₂Se₃ 물질이 갖는 적절한 광학 밴드갭, 높은 광 흡수계수, 안정적인 이원상(binary phase), 낮은 독성 덕분에 경쟁력 있는 차세대 태양전지로서 큰 잠재력을 가지고 있다. 본 원고에서는 계면 공학(interface engineering) 관점에서 에너지 밴드 정렬 최적화에 중점을 두고 그 연구내용에 대해 소개하였다. 계면 품질(interface quality)은 태양전지의 소자 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 따라서, Sb₂Se₃ 광 흡수층에 인접한 각 층과의 계면 특성을 이해하고, 접합 사이에 적절한 밴드 정렬을 구축하는 것이 Sb₂Se₃ 태양

전지의 소자 성능을 향상시키기 위해 필수적으로 진행되어야 하는 연구이다. 밴드 정렬을 최적화하기 위해서는 각 분해 광자 방출 분광법(angle-resolved photoemission spectroscopy)이나 방사 광전자 분광법(synchrotron radiation photoelectron spectroscopy)과 같은 고급 특성화 기술을 적용하여 전하 수송층과 Sb₂Se₃ 광 흡수층 사이의 에너지 밴드 정렬에 대한 심층적인 연구가 필요하다. 또한, 이론적 계산이나 시뮬레이션을 통해 새로운 ETL과 HTL 재료들을 더욱 탐구해야 한다.

참고문헌

- [1] Yang, J.-H., et al., *Review on first-principles study of defect properties of CdTe as a solar cell absorber*, Semiconductor Science and Technology, 2016. 31(8): p. 083002.
- [2] Nakamura, M., et al., *Cd-free Cu (In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%*, IEEE Journal of Photovoltaics, 2019. 9(6): p. 1863-1867.
- [3] Zeng, K., D.-J. Xue, and J. Tang, *Antimony selenide thin-film solar cells*, Semiconductor Science and Technology, 2016. 31(6): p. 063001.
- [4] Lei, H., et al., *Review of recent progress in anti-mony chalcogenide-based solar cells: materials and devices*, Solar Rrl, 2019. 3(6): p. 1900026.
- [5] Mavlonov, A., et al., *A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells*, Solar Energy, 2020. 201: p. 227-246.
- [6] Zhou, Y., et al., *Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells*, Advanced Energy Materials, 2014. 4(8): p. 1301846.
- [7] Zhao, Y., et al., *Regulating deposition kinetics via a novel additive-assisted chemical bath deposition technology enables fabrication of 10.57%-efficiency Sb₂Se₃ solar cells*, Energy & Environmental Science, 2022. 15(12): p. 5118-5128.
- [8] Shockley, W. and H. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells detailed*

- balance limit of efficiency of pn junction solar cells**. J. Appl. Phys. Addit. Inf. J. Appl. Phys. J. Homepage, 1961, 32.
- [9] Chen, C. and J. Tang, *Open-circuit voltage loss of antimony chalcogenide solar cells: status, origin, and possible solutions*. ACS Energy Letters, 2020, 5(7): p. 2294–2304.
- [10] Dong, J., et al., *Boosting VOC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects*. Nano Select, 2021, 2(10): p. 1818–1848.
- [11] Zhou, Y., et al., *Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries*. Nature Photonics, 2015, 9(6): p. 409–415.
- [12] Tan, L., et al., *Sb₂Se₃ assembling Sb₂O₃@ attapulgite as an emerging composites for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol*. Scientific Reports, 2017, 7(1): p. 3281.
- [13] Liu, X., et al., *Enhanced Sb₂Se₃ solar cell performance through theory-guided defect control*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2017, 25(10): p. 861–870.
- [14] Huang, M., et al., *Complicated and unconventional defect properties of the quasi-one-dimensional photovoltaic semiconductor Sb₂Se₃*. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(17): p. 15564–15572.
- [15] Savory, C.N. and D.O. Scanlon, *The complex defect chemistry of antimony selenide*. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(17): p. 10739–10744.
- [16] Chen, C., et al., *Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics*. Frontiers of Optoelectronics, 2017, 10: p. 18–30.
- [17] Lai, Y., et al., *Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films by electrodeposition and annealing treatment*. Applied surface science, 2012, 261: p. 510–514.
- [18] Mehta, R.J., et al., *High electrical conductivity antimony selenide nanocrystals and assemblies*. Nano letters, 2010, 10(11): p. 4417–4422.
- [19] Ma, J., et al., *One-dimensional Sb₂Se₃ nanostructures: solvothermal synthesis, growth mechanism, optical and electrochemical properties*. CrystEngComm, 2011, 13(7): p. 2369–2374.
- [20] Costa, M.B., F.W. de Souza Lucas, and L.H. Mascaro, *Electrodeposition of Fe-doped Sb₂Se₃ thin films for photoelectrochemical applications and study of the doping effects on their properties*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22: p. 1557–1562.
- [21] Park, J., et al., *Efficient solar-to-hydrogen conversion from neutral electrolytes using morphology-controlled Sb₂Se₃ light absorbers*. ACS Energy Letters, 2019, 4(2): p. 517–526.
- [22] Shiel, H., et al., *Natural band alignments and band offsets of Sb₂Se₃ solar cells*. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): p. 11617–11626.
- [23] Li, G., et al., *Improvement in Sb₂Se₃ solar cell efficiency through band alignment engineering at the buffer/absorber interface*. ACS applied materials & interfaces, 2018, 11(1): p. 828–834.
- [24] Ou, C., et al., *Bandgap tunable CdS: O as efficient electron buffer layer for high-performance Sb₂Se₃ thin film solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 194: p. 47–53.
- [25] Wen, X., et al., *Magnetron sputtered ZnO buffer layer for Sb₂Se₃ thin film solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 172: p. 74–81.
- [26] Wang, L., et al., *Stable 6%-efficient Sb₂Se₃ solar cells with a ZnO buffer layer*. Nature Energy, 2017, 2(4): p. 1–9.
- [27] Phillips, L.J., et al., *Current enhancement via a TiO₂ window layer for CSS Sb₂Se₃ solar cells: Performance limits and high V_{oc}*. IEEE Journal of Photovoltaics, 2018, 9(2): p. 544–551.
- [28] Wang, W., et al., *Remarkable Cd-free Sb₂Se₃ solar cell yield achieved by interface band-alignment and growth orientation screening*. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(47): p. 26963–26975.
- [29] Lu, S., et al., *Sb₂Se₃ thin-film photovoltaics using aqueous solution sprayed SnO₂ as the buffer layer*. Advanced Electronic Materials, 2018, 4(1): p. 1700329.
- [30] Zhou, J., et al., *Dual-function of CdCl₂ treated SnO₂ in Sb₂Se₃ solar cells*. Applied Surface Science, 2020, 534: p. 147632.

- [31] Wang, X., et al., *Interfacial engineering for high efficiency solution processed Sb_2Se_3 solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 189: p. 5–10.
- [32] Guo, H., et al., *Significant increase in efficiency and limited toxicity of a solar cell based on Sb_2Se_3 with SnO_2 as a buffer layer*. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(45): p. 14350–14356.
- [33] Wang, X., et al., *Enhancement of Sb_2Se_3 thin-film solar cell photoelectric properties by addition of interlayer CeO_2* . Solar Energy, 2019, 188: p. 218–223.
- [34] Li, K., et al., *Improved efficiency by insertion of $Zn_{1-x}Mg_xO$ through sol-gel method in ZnO/Sb_2Se_3 solar cell*. Solar Energy, 2018, 167: p. 10–17.
- [35] Wang, W., et al., *Interface Modification Uncovers the Potential Application of SnO_2/TiO_2 Double Electron Transport Layer in Efficient Cadmium-Free Sb_2Se_3 Devices*. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(13): p. 2102464.
- [36] Li, D.-B., et al., *Stable and efficient CdS/Sb_2Se_3 solar cells prepared by scalable close space sublimation*. Nano Energy, 2018, 49: p. 346–353.
- [37] Phillips, L.J., et al. *Close-spaced sublimation for Sb_2Se_3 solar cells*. in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2017. IEEE.
- [38] Jeong, G., et al., *Comprehensive rear surface passivation of superstrate Sb_2Se_3 solar cells via post-deposition selenium annealing treatments and the application of an electron blocking layer*. Faraday Discussions, 2022, 239: p. 263–272.
- [39] Chen, C., et al., *6.5% certified efficiency Sb_2Se_3 solar cells using PbS colloidal quantum dot film as hole-transporting layer*. ACS Energy Letters, 2017, 2(9): p. 2125–2132.
- [40] Li, K., et al., *7.5% n-i-p Sb_2Se_3 solar cells with $CuSCN$ as a hole-transport layer*. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): p. 9665–9672.
- [41] Guo, L., et al., *Stable and efficient Sb_2Se_3 solar cells with solution-processed $NiOx$ hole-transport layer*. Solar Energy, 2021, 218: p. 525–531.
- [42] Liu, C., et al., *Back contact interfacial modification in highly-efficient all-inorganic planar nip Sb_2Se_3 solar cells*. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(34): p. 38397–38405.
- [43] Shen, K., et al., *Efficient and stable planar n-i-p Sb_2Se_3 solar cells enabled by oriented 1D trigonal selenium structures*. Advanced science, 2020, 7(16): p. 2001013.
- [44] Amin, A., et al., *Solution-processed vanadium oxides as a hole-transport layer for Sb_2Se_3 thin-film solar cells*. Solar Energy, 2022, 231: p. 1–7.
- [45] Lu, S., et al., *In situ investigation of interfacial properties of Sb_2Se_3 heterojunctions*. Applied Physics Letters, 2020, 116(24).
- [46] Lin, L.-y., et al., *Analysis of Sb_2Se_3/CdS based photovoltaic cell: A numerical simulation approach*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 122: p. 19–24.
- [47] Ahmadi, M., et al., *Inverted polymer solar cells with sol-gel derived cesium-doped zinc oxide thin film as a buffer layer*. Electronic Materials Letters, 2014, 10: p. 951–956.
- [48] Guijarro, N., et al., *Toward antimony selenide sensitized solar cells: efficient charge photogeneration at spiro-OMeTAD/ Sb_2Se_3 /metal oxide heterojunctions*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(10): p. 1351–1356.
- [49] Ramavenkateswari, K. and P. Venkatachalam, *Proficiency of acceptor-donor-acceptor organic dye with spiro-MeOTAD HTM on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cell*. Electronic Materials Letters, 2016, 12: p. 628–637.
- [50] Kim, T., et al., *Confined growth of high-quality single-crystal $MAPbBr_3$ by inverse temperature crystallization for photovoltaic applications*. Electronic Materials Letters, 2021, 17: p. 347–354.
- [51] Lu, S., et al., *In situ investigation of interfacial properties of Sb_2Se_3 heterojunctions*. Applied Physics Letters, 2020, 116(24).