



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월03일

(11) 등록번호 10-1894408

(24) 등록일자 2018년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0296 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/072 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7029025

(22) 출원일자(국제) 2011년03월25일

심사청구일자 2016년03월25일

(85) 번역문제출일자 2012년11월05일

(65) 공개번호 10-2013-0098146

(43) 공개일자 2013년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/030074

(87) 국제공개번호 WO 2011/126778

국제공개일자 2011년10월13일

(30) 우선권주장

12/890,797 2010년09월27일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002111031 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

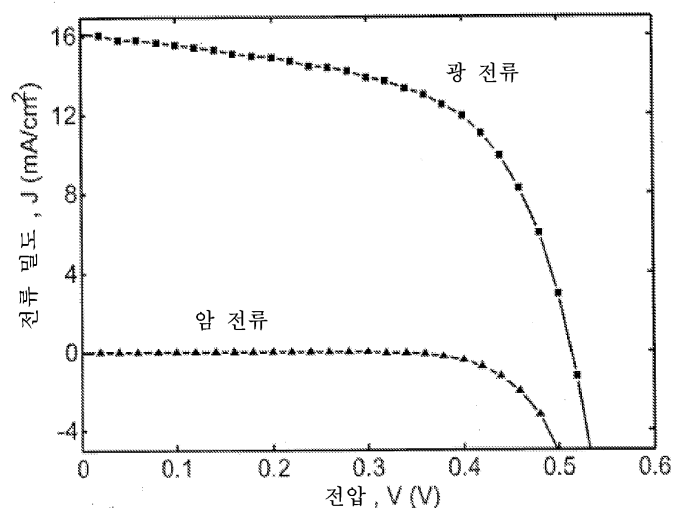
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 공핍된 이중접합면 및 셀-부동화된 나노 입자를 지니는 광기전력 장치

(57) 요약

빛-흡수 층 및 전자-수용 층의 조성물이 이러한 두 층 사이의 접합면 중 적어도 한 면이 전하 캐리어, 즉, 자유 전자 및 자유 정공 둘 모두가 실질적으로 공핍되도록 선택되어 제작된 광기전력 전지가 본원에 개시된다. 본 발명의 추가 양태에서, 빛-흡수 층은 각각 표면 음이온을 지니는 양자점 코어, 코어 표면 음이온을 부동화시키는 양이온을 함유하는 내부 셀, 내부 셀의 음이온 및 코어 표면 상의 음이온을 부동화시키는 음이온을 함유하는 외부 셀을 지니는, 이중-셀 부동화된 양자점으로 구성된다.

대표도 - 도1



- (72) 발명자
크라머, 일란
 캐나다 엠6이 3엘6 온타리오 토론토 노쓰크리페 블
 루버드 505
마크하우스, 아론
 미국 10598 뉴욕 요크타운 하이츠 피.오. 박스 218
 티. 제이. 왓슨 리서치 센터 아이비엠
왕, 시후아
 캐나다 엠4엔 2케이5 온타리오 토론토 영 스트리트
 3000 아파트먼트 114
데브나쓰, 라탄
 캐나다 엠5에스 3쥬4 온타리오 토론토 킹스 칼리지
 로드 10 유니버시티 오브 토론토
사르겐트, 에드워드 에이치.
 캐나다 엠4브이 2알4 온타리오 토론토 와렌 로드 1
게라시모스, 콘스탄타토스
 스페인 이-08860 바르셀로나 카스텔데펠스 카날 올
 림픽 에스/엔 파르크 메디테라니 데 라 테크놀로지
 아 아브다 인스티튜트 데 사이언시스 포토닉스
 (아이씨에프오)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2009537994 A
 JP5586948 B2
 KR100841186 B1
 KR1020100027016 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (30) 우선권주장
 61/321,450 2010년04월06일 미국(US)
 61/334,650 2010년05월14일 미국(US)
-

명세서

청구범위

청구항 1

빛-투과 제 1 전극,

상기 제 1 전극 상에 증착되고, n형 이산화티탄을 포함하는 제 1 반도체 층,

상기 제 1 반도체 층 상에 증착되고, p형 빛-흡수 양자점 나노입자를 포함하는 제 2 반도체 층, 및

상기 제 2 반도체 층 상에 증착된 제 2 전극을 포함하는 광전 장치로서, 여기서 상기 n형 이산화티탄 및 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 이들 사이에 광기전력 접합면을 형성하고, 접합면 중 적어도 한 면이, 상기 장치가 조사되지(illuminated) 않을 때에는 자유 전자 및 자유 정공이 실질적으로 공핍되는(depleted), 광전 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1 반도체 층 및 상기 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 상기 접합면의 적어도 한 면이 그렇게 공핍되도록 상이한 크기의 밴드갭을 지니는, 광전 장치.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 제 1 반도체 층의 상기 밴드갭이 p형 빛-흡수 양자점 나노입자의 상기 층의 상기 밴드갭보다 1.5eV 이상 큰, 광전 장치.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 제 1 반도체 층의 상기 밴드갭이 p형 빛-흡수 양자점 나노입자의 상기 층의 상기 밴드갭보다 1.5eV 내지 5eV 큰, 광전 장치.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 제 1 반도체 층의 상기 밴드갭이 p형 빛-흡수 양자점 나노입자의 상기 층의 상기 밴드갭보다 2eV 내지 5eV 큰, 광전 장치.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 금속 칼코게나이드 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 납 칼코게나이드 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 p형 빛-흡수 양자점 나노입자가 납 셀파이드 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 10

제 6항에 있어서, 상기 콜로이드 양자점이 3nm 내지 6nm의 수-평균 직경을 지니는, 광전 장치.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 빛-흡수 양자점 나노입자가 표면에 음이온을 포함하는 상기 표면을 지니는 양자점 코어를 포함하는 나노입자이고, 제 1 셀이 상기 양자점 코어를 둘러싸고 상기 코어 표면에서 상기 음이온을 부동화

시키는 양이온을 포함하고, 제 2 셸이 상기 제 1 셸을 둘러싸고 상기 코어 표면에 존재하는 어떠한 양이온 및 상기 제 1 셸의 상기 양이온을 부동화시키는 음이온을 포함하는, 광전 장치.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 칼코게나이드 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 설파이드 콜로이드 양자점인, 광전 장치.

청구항 14

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 설파이드 콜로이드 양자점이고, 상기 제 1 셸의 상기 양이온이 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , 및 Sn^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된 구성원인, 광전 장치.

청구항 15

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 설파이드 콜로이드 양자점이고, 상기 제 1 셸의 상기 양이온이 Cd^{2+} 인, 광전 장치.

청구항 16

제 11항에 있어서, 상기 제 1 셸의 상기 양이온이 Cd^{2+} 이고, 상기 제 2 셸의 상기 음이온이 할로겐 이온 및 티오시아네이트 이온으로 구성된 군으로부터 선택된 구성원인, 광전 장치.

청구항 17

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 설파이드 콜로이드 양자점이고, 상기 제 1 셸의 상기 양이온이 Cd^{2+} 이고, 상기 제 2 셸의 상기 음이온이 할로겐 이온인, 광전 장치.

청구항 18

제 11항에 있어서, 상기 양자점 코어가 금속 설파이드 콜로이드 양자점이고, 상기 제 1 셸의 상기 양이온이 Cd^{2+} 이고, 상기 제 2 셸의 상기 음이온이 브롬 이온인, 광전 장치.

청구항 19

삭제

청구항 20

제 1항에 있어서, 상기 빛-투과 제 1 전극이 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 주석 산화물, 및 불소-도핑된 주석 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 구성원인, 광전 장치.

청구항 21

제 1항에 있어서, 상기 빛-투과 제 1 전극이 불소-도핑된 주석 산화물인, 광전 장치.

청구항 22

제 1항에 있어서, 제 2 전극이 니켈, 플루오르화 리튬, 백금, 팔라듐, 은, 금, 구리, 및 은, 금 및 구리의 합금으로 구성된 군으로부터 선택된 구성원인, 광전 장치.

청구항 23

제 1항에 있어서, 상기 제 2 전극이 금인, 광전 장치.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 출원은 2010년 9월 27일자 출원된 미국 특허 출원 제 12/890,797호의 우선권을 주장하고, 2010년 5월 14일자 출원된 미국 가특허출원 제 61/334,650호, 및 2010년 4월 6일자 출원된 미국 가특허출원 제 61/321,450호의 우선권을 주장하며, 본원에서는 상기 출원들의 전체를 참조로 통합한다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 광기전력 전지(photovoltaic cell) 및 양자점 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 종래 기술의 설명

[0006] 광기전력 효과를 통해 전기를 발생시키는 태양 전지가 전력 발생의 전통적인 수단을 실질적으로 대체하기 위해서, 그러한 전지는 저렴한 비용과 고효율의 조합을 필요로 한다. 광기전력 전지를 제조하는 비용을 줄일 수 있는 한 가지 방법은 전지의 일부인 집광 재료(light-harvesting material) 층을 형성시키는 용액 공정을 이용하는 것이다. 그러나, 전지의 효율은 집광 재료를 포함하는 전지의 재료에 좌우된다. 최적의 집광 재료는 가시 스펙트럼과 적외선 스펙트럼 둘 모두로 되어 있는 태양 광선의 흡수를 최대화시킴으로써 높은 단락 전류 밀도(J_{sc})를 달성하는 재료, 및 각각 흡수된 광자로부터 높은 개 회로 전압 (V_{oc}) 및 높은 곡선 인자 (FF)의 형태에 서 높은 수준의 작업물을 제공하는 재료이다. 투입되는 태양 광도 ($IP_{\text{태양광}}$) (전형적으로는, 100 mW cm^{-2})에 대하여, 전력 변환 효율 (η)은 하기와 같이 정의된다:

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{\text{태양광}}}$$

[0007]

[0008] 집광 재료로서 콜로이드 양자점의 사용하면 높은 전력 변환 효율을 지니는 광기전력 전지가 제공된다는 것은 문헌[Sargent, E., in "infrared photovoltaics made by solution processing," *Nat. Photonics* **3**, 325-331 (2009)], 및 문헌[Hillhouse H.S., *et al.*, in "Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics" *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 245-259 (2009)]에 보고되어 있다. 콜로이드 양자점 광기전력 전지는 용액 공정에 의해 집광 층을 형성시키는 능력 및 넓은 범위에 걸쳐 밴드갭을 조정하는 능력 둘 모두를 제공하며, 단일 접합 및 다중 접합 전지 둘 모두에서 이용가능하다는 이점을 지닌다. 밴드갭을 조정하는 능력은 또한 이와는 다르게 광기전력 에너지 변환에 부적합한 저렴하고 풍부한 초저-밴드갭 반도체의 사용을 가능하게 한다. 문헌[Ma, W., *et al.*, "Photovoltaic devices employing ternary $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanocrystals," *Nano Lett.* **9**, 1699-1703 (2009)] 등에 보고된 바와 같이, 납 칼코게나이드 양자점과 쇼트키 접합(Schottky junction)을 조합함으로써, 3.4%의 효율을 지니는 광기전력 전지가 달성되었다. 또한, 콜로이드 양자점의 박막으로 나노다공성 TiO_2 전극을 감응시킴으로써 전력 변환 효율이 3.2%로 상당한 진전이 이루어졌다[참조예: Fan, S., *et al.*, "Highly efficient CdSe quantum-dot-sensitized TiO_2 photoelectrodes for solar cell applications," *Electrochem. Commun.* **11**, 1337-1330 (2009)].

[0009] 그러나, 콜로이드 양자점 및 쇼트키 장치 둘 모두는 광기전력 효율에 특정 제한이 있다. 쇼트키 장치에서는 V_{oc} 및 FF 값 둘 모두가 포텐셜 미만으로 잘 하락하고, 콜로이드 양자점에 의해 감응된 전지에서는 J_{sc} 값이 V_{oc} 및 FF 의 증가에도 불구하고 일반적으로 낮다.

발명의 내용

[0010] 상기 언급된 바와 같은 콜로이드 양자점 광기전력 전지의 제한은 이러한 층들 사이의 접합면이 장치가 조사되지 (illuminated) 않을 때에는 접합면 중 적어도 한 면 상의 자유 전자 및 자유 정공 둘 모두가 실질적으로 공핍(depleted)되도록 전자-수용 재료의 층과 집광 나노입자의 층을 페어링(pairing)함으로써 현저하게 감소되거나 극복될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 공핍을 달성하는 효과적인 수단은 이러한 두 층에 상이한 밴드갭 크기로 되어 있는 재료를 선택하는 것이다. 따라서, 그러한 접합면은 각 접합면이 상이한 재료로 되어 있는 이중 접합면, 특히, 접합면 부근의 자유 전자 및 자유 정공 둘 모두의 낮은 수준 또는 부재 때문에 공핍된 이중접합면이다. 그러한 공핍은 전자-수용 접점에서 나노 입자로 이동하는 전하로 인해 야기된다. 본 발명의 특정 구체예에서, 나노입자는 양자점이고, p형 콜로이드 양자점을 포함하며, 전자-수용 층은 금속 산화물이거나, 금속

산화물을 포함한다. 공핍은 매우 높은 자유 전자 밀도를 지니는, 쇼트키 접합의 금속 접점의 전하 밀도와 비교하여, 전자-수용 층의 비교적 낮은 전하 밀도에 적어도 부분적으로 원인이 있다.

[0011] 본 발명의 범위 내의 광기전력 장치의 특정 구체예는 종래 기술의 광기전력 장치에 비해 추가의 이점을 제공한다. 예를 들어, 전자-수용 층으로서 금속 산화물의 사용은, 광기전력 접합면을 형성시키는 두 반도체 층을 도입시킬 때, 장치에서 태양 광선이 먼저 투과하는 층 또는 장치의 전면이 전자-수용 층으로 구성되게 한다. 따라서, 광선으로부터 방출되는 전자는 정공과의 재조합에 덜 민감한데, 왜냐하면 이러한 구체예에서 전지가 종착 전극에 도달하기 전에 더 짧은 이동 거리를 지니기 때문이다. 또한, 접합면이 금속 산화물과 양자점 사이에 존재하는 구체예에서는 접합면이 더 우수하게 형성되고, 부동화되기 더 쉬워서 금속 반도체 쇼트키 접합면에 비해 결합 가능성이 더 적다. 이는 인터페이스에서 페르미-레벨 고정(Fermi-level pinning)의 발생을 방지한다. 또한 추가로, 이러한 구체예는 원자가 밴드에 큰 불연속성을 도입시키고, 인터페이스에서 전자 밀도를 최소화시킴으로써 쇼트키 장치보다 정공 주입에 대한 배리어를 덜 나타낸다.

[0012] 추가로, 광기전력 장치에서, 일반적으로 광학전자 장치에서, 특히 표면 음이온을 지니는 나노결정체의 성능은 제 1 셀 또는 내부 셀을 형성시키는 나노결정체 상에 양이온을 도입하거나, 제 2 또는 외부 셀을 형성시키는 제 1 셀 상에 음이온을 방출함으로써 향상되는 것으로 밝혀졌다. 내부 및 외부 셀은 함께 나노결정체의 양자 제한을 방해하려는, 나노결정체 상의 표면 결함을 부동화시킨다. 그러한 부동화는 나노결정체 표면 상에 짧은 유기 리간드, 예컨대, 에탄디티올, 부틸아민, 또는 머캅토프로피온산을 위치시킴으로써 달성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 리간드 대신에 양이온 및 음이온 셀을 사용하면, 유기 리간드가 그러한 경향이 있는 것과 같이, 양이온 셀은 나노결정체 표면 상에서 양이온보다는 음이온에 결합하고, 이러한 이온 결합은 공기 및 빛, 특히, 수분, 산소, 및 열에 노출될 때 안정하다는 이점이 제공된다. 이러한 양이온 및 음이온 셀의 추가 이점은, 유기 리간드의 필요성을 없앴으로써 이러한 셀이 나노결정체를 빛-흡수 필름에서 서로 매우 밀접하게 존재하게 하여, 유기 리간드에 의해 전형적으로 저해되는 가치 있는 특징인 전자와 기능 오버랩 및 캐리어 이동성을 증진시킨다는 점이다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 범위 내의 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 전류 밀도 대 전압의 플롯이다.
 도 2는 본 발명의 범위 내의 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 전류 대 전압의 플롯이다.
 도 3은 본 발명의 범위 내의 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 외부 양자 효율 대 파장의 플롯이다.
 도 4는 본 발명의 범위 내의 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 장치 정전 용량(capacitance) 대 바이어스 전압, 및 장치 저항 대 바이어스 전압의 플롯이다.
 도 5는 본 발명의 범위 내의 이중-셀-부동화된 양자점을 지니는 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.
 도 6은 본 발명의 범위 내 이중-셀-부동화된 양자점을 지니는 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 캐리어 수명 대 광도의 플롯이다.
 도 7은 본 발명의 범위 내의 이중-셀-부동화된 양자점을 지니는 공핍된 이중접합 광기전력 전지의 예에 대한 전류 밀도 대 전압의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 예시적인 구체예의 상세한 설명

[0015] 이중접합면에 인접한 영역(들)을 특성화하기 위해 본원에 사용된 용어 "실질적으로 공핍된"은 영역(들)에서의 전하 밀도가 쇼트키 접합의 금속면의 전하 밀도보다 10의 몇 세곱배 더 작음을 나타낸다. 본 발명의 특정 이중접합 영역에서 전하 밀도는 전도성 금속의 전하 밀도의 10^3 배 또는 그 이상의 배수만큼 더 작고, 이들 중 다수 경우에서 전하 밀도는 10^4 배 또는 그 이상의 배수만큼 더 작고, 또는 10^6 배 또는 그 이상의 배수만큼 더 작다. 특히 효과적인 결과는 공핍된 전하 밀도가 접합면의 n형 전자 수용 층 면 상에 있는 경우에 달성될 수 있다. 본 발명의 다수 구체예에서, 공핍된 영역에서의 전하 밀도의 범위는 약 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}$ 내지 약 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$, 또는 대안적으로 약 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ 내지 약 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$, 또는 추가의 대안으로서 약 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ 내지 약 1

$\times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ 이다.

- [0016] 접합면의 두 면 상에 상이한 밴드갭 크기의 물질을 사용하여 공핍된 이종접합면을 달성하기 위해서, 다수 경우에 효과적인 결과는 약 1.5eV 이상, 또는 약 1.5eV 내지 약 5eV의 범위 내, 또는 심지어 더욱 효과적으로는 약 2eV 내지 약 5eV의 범위 내의 밴드갭 차이(즉, 하나의 접합 면에 대한 밴드갭 크기와 다른 접합 면에 대한 밴드갭 크기 사이의 차이)에 의해 달성될 수 있다. 하나의 접합 면이 n형 전자-수용 층이고 다른 접합 면이 p형 빛-흡수 나노입자인 경우, n형 전자-수용 층에 더 큰 크기의 밴드갭이 존재할 것이다.
- [0017] 나노입자로서 양자점은 특히 유용하고, 콜로이드 양자점, 즉, 콜로이드 화학에 의해 제조된 양자점이 주목할만한 예이다. 이들 중, 금속 칼코게나이드 양자점이 당해 분야에 널리 공지되어 있으며, 납 칼코게나이드, 특히, 납 셀레나이드 양자점이 특히 고려되고 있다. 양자점은 개별 양자점의 직경과 관련된 파장에서 빛을 흡수하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성은 양자점의 빛-흡수 성질을 선택하거나, 이러한 성질을 최적화시키기 위해 본 발명에 사용될 수 있다. 다수 경우에, 약 2nm 내지 약 15nm 범위 내의 수-평균 직경을 지니는 양자점이 효과적으로 사용될 수 있고, 약 3nm 내지 약 10nm 범위 내의 수-평균 직경을 지니는 양자점이 일반적으로 가장 적절하며, 이들 중 약 3nm 내지 약 6nm 범위 내의 수-평균 직경을 지니는 양자점이 일반적으로 더욱 더 유용하다.
- [0018] 접점에 위치될 때 n형 전자-수용 층과 빛-흡수 나노입자가 조합되어 상기 기재된 공핍된 이종접합면을 형성하는 경우에는 n형 전자-수용 층은 조성물이 광범위하게 달라질 수 있다. 금속 산화물은 n형 전자-수용 층으로서 효과적으로 작용할 수 있는 물질의 예이며, 금속 산화물의 특히 유용한 예는 이산화티탄이다.
- [0019] 양이온의 내부 부동화 쉘 및 음이온의 외부 부동화 쉘을 지니는 나노입자와 관련된 본 발명의 양태에서, 그러한 나노입자의 코어는 일반적으로 표면에 노출된 음이온을 지니는 양자점이다. 상기 언급된 바와 같이, 양자점 코어는 다수 경우에 금속 칼코게나이드 콜로이드 양자점이고, 가장 흔하게는 금속 셀레나이드 콜로이드 양자점이다. 상기 언급된 예는 납 셀레나이드이고, 납 셀레나이드 양자점은 흔히 납이 풍부하며, 이의 표면은 노출된 Pb^{2+} 이온으로 주로 구성되지만 노출된 S^{2-} 이온도 함유한다. 내부 쉘의 양이온은 코어 표면에서 S^{2-} 이온에 결합함으로써 S^{2-} 이온을 부동화시키는 반면, 외부 쉘의 음이온은 내부 쉘의 양이온에 결합함으로써 양이온을 부동화시킨다. 제 1 쉘에 사용될 수 있는 양이온의 예에는 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , 및 Sn^{2+} 이 있다. 이들 중, Cd^{2+} 가 특히 편리하고 효과적이다. 제 2 쉘로서 사용하기에 효과적인 음이온의 예에는 할로젠 이온 및 티오시아네이트 이온이 있다. 이들 중, 할로젠 이온, 특히 브롬 이온이 특정 경우에 최상이거나 특히 편리하다. 이러한 이중-쉘의 나노입자는 상기 기재된 공핍된 이종접합면의 빛-흡수 나노입자로서 유용하지만, 일반적으로 광전자 장치, 즉, 입자가 빛 에너지를 흡수하고 흡수된 에너지를 전류로 변환시키는 작용을 하는 어떠한 장치에도 유용하다.
- [0020] 따라서, 추가의 양태에서, 본 발명은 부동화제로서 유기 리간드를 사용하지 않으면서 부동화된 p형 반도체 나노입자를 형성시키는 것에 관한 것이다. 이는 표면 음이온을 지니는 p형 반도체 양자점을 표면 음이온을 부동화시키는 양이온-함유 시약의 용액으로 처리한 후, 생성된 양이온-처리된 양자점 코어를 양이온을 부동화시키는 음이온을 함유하는 시약의 용액으로 처리함으로써 달성된다. 양자점 코어의 부동화에 유용한 양이온으로서 Cd^{2+} 의 예에 대하여, Cd^{2+} -함유 시약의 예에는 카드뮴(II) 클로라이드-테트라데실포스폰산-올레일아민이 있다. 음이온-함유 시약의 예에는 4차 암모늄 할라이드 및 티오시아네이트가 있고, 특정 예에는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 헥사트리메틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 아이오다이드, 및 테트라부틸암모늄 티오시아네이트가 있다.
- [0021] 상기 기재된 특징 중 하나 이상을 이용하는 광기전력 장치는 전형적으로 두개 이상의 전극을 함유하고, 전극 중 하나는 이종접합면의 두 반도체 층 각각에 전기적으로 연결된다. n형 금속 산화물 층과 p형 금속 칼코게나이드 콜로이드 양자점 층 사이의 이종접합면에서, 예를 들어, 제 1 전극은 n형 금속 산화물 층과 직접적으로 전기 접촉되어 있을 것이고, 제 2 전극은 콜로이드 양자점 층과 접촉되어 있을 것이다. 다수 경우에, 제 1 전극은 빛-투과 전극이며, 이러한 예로는 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 주석(ITO) 산화물, 및 불소-도핑된 주석 산화물(FTO)이 있다. 다수 경우에, 제 2 전극은 니켈, 플루오르화 리튬, 백금, 팔라듐, 은, 금, 또는 구리, 또는 이러한 금속들 중 둘 이상의 합금, 예컨대, 은, 금과 구리의 합금이다. 전극 물질들의 조합물의 한 가지 예는 제 1 전극으로서 불소-도핑된 주석 산화물이고, 제 2 전극으로서 금이다.
- [0022] **실시예 1**
- [0023] 실시예 1은 본 발명의 범위 내의 공핍된 이종접합 광기전력 전지의 제조를 예시한 것이고, 이들 각각은 투명한

TiO₂ 전극 상에 3.7nm (밴드갭 1.3eV), 4.3nm (밴드갭 1.1eV), 및 5.5nm (밴드갭 0.9eV)의 여러 직경의 PbS 콜로이드 양자점의 층을 증착시킴으로써(약 10^{17} cm^{-3} n형 도핑) 형성되었다.

[0024]

하기와 같이, SnO₂:F (FTO)-코팅된 유리 기판 (Pilkington TEC 15, Hartford Glass, Inc.(USA, 인디애나, 하트퍼드 시티)) 상에서 TiO₂ 페이스트 (DSL-90T, Dyesol Ltd.(호주, NSW, 퀸베안)로 TiO₂ 전극을 제조하였다. 먼저, FTO 기판을 톨루엔으로 세정한 후, 탈이온수(1 내지 3부피%) 중의 Trion의 혼합물에서 20분 동안 초음파처리하였다. 별도로, 1중량부의 TiO₂ 나노입자를 3중량부의 테르피네올과 조합함으로써 TiO₂ 페이스트를 제조하였다. 이후, TiCl₄-처리된 FTO 기판 상에 1500rpm에서 페이스트를 90초 동안 스핀 캐스팅(spin casting)하였다. 각 기판들의 하나의 단부를 이소프로필 알코올 중에 적신 면봉으로 페이스트가 없도록 닦아 전기 접촉을 위해 상기 FTO 부분을 노출시켰다. 이어서, 이를 즉시 400℃의 핫플레이트 상에서 1시간 동안 소결시켰다. 이후, 기판을 탈이온수 중의 60mM TiCl₄의 배스에 넣고, 70℃의 배스에서 30분 동안 베이킹하였다. 이후, 탈이온수로 세정하고, 질소로 건조시키고, 520℃의 튜브 전기로에 1시간 동안 넣은 후, 실온으로 냉각시켰다. 이후, 샘플을 냉각되게 하고, TiCl₄ 처리를 반복한 후, 520℃로 최종 가열하였다. 이후, 기판을 개별 기판 홀더에 넣고, 추가 가공 전 1주 이하 동안 공기 중에 저장하였다.

[0025]

PbS 콜로이드 양자점을 하기와 같이 제조하였다. 비스(트리메틸실릴)설파이드 (TMS, 합성 등급) (0.18g, 1mmol)를 1-옥타데센 (10mL)에 첨가하고, 이를 건조시키고, 진공 하에서 24시간 동안 80℃로 가열함으로써 탈기시켰다. 올레산 (1.34g, 4.8mmol), PbO (0.45g, 2.0mmol)와 1-옥타데센 (14.2g, 56.2mmol)의 혼합물을 진공 하에서 16시간 동안 95℃로 가열한 후, Ar 하에 두었다. 플라스크 온도를 120℃로 증가시키고, TMS/옥타데센 혼합물을 주입하여 온도를 약 95℃로 하강시키고, 플라스크를 36℃로 냉각시켰다. 나노결정체를 50mL의 증류 아세톤으로 침강시키고 주위 조건 하에서 원심분리하였다. 이후, 상청액을 폐기하고, 침전물을 톨루엔 중에 재분산시키고, 20mL의 아세톤으로 다시 침강시키고, 5분 동안 원심분리하고, 건조시키고, 다시 톨루엔 (약 200mg mL⁻¹) 중에 재분산시켰다. 이후, 나노결정체를 N₂-충진된 글러브 박스에 넣고, 메탄으로 2회 침강시킨 후, 마지막으로 25 또는 50mg mL⁻¹의 옥탄 중에 재분산시켰다.

[0026]

생성된 올레이트-캡핑된 PbS 양자점을 주위 조건 하에서 옥탄 중의 양자점의 용액 25 또는 50 mg/mL으로 TiO₂ 표면을 다중층 스핀 코팅시킴으로써 TiO₂ 상에 증착시켰다. 각 층을 2500 rpm으로 증착시킨 후, 메탄올 중의 10% 3-머캅토프로피온산으로 신속하게 처리하여 올레이트 리간드를 배출시키고, 그에 따라서 양자점을 불용성으로 만들고, 이후 메탄올 및 옥탄으로 세정하였다. 25mg/mL의 분산제를 사용하는 15회 증착 사이클로 TiO₂ 기판 상에서 22nm 두께의 열 안정 층을 생성시키고, 또한 50mg/mL의 분산제를 사용하는 8회 증착 사이클로 동일한 두께의 열 안정 층을 생성시켰다. 이후, 각 층의 매질을 N₂ 대기 하의 글러브 박스로 이동시키고, 밤새 정치시켰다. 이후, 금 점점을 150nm 내지 200nm의 두께의 새도우 마스크(shadow mask)를 통해 1 W cm⁻²의 전력 밀도에서 5mTorr Ar 압력으로 DC 스퍼터링함으로써 양자점 층 상에 증착시켰다. 집속 이온 빔 밀링(focused-ion-beam milling)에 의해 제조된 얇은 부분의 샘플 상에서 공간-분해 X-선 원소 분석(spatially-resolved X-ray elemental analysis) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy) 분석을 실시하였는데, 양자점과 TiO₂ 층의 상호 침투는 매우 적은 것으로 나타났다.

[0027]

도 1은 상기 제조된 바와 같은 공핍된 이종접합 태양 전지의 광기전력 반응의 플롯이며, 플롯은 전류 밀도(mA cm⁻²) 대 전압으로 도시되어 있고, 하단의 곡선은 암 전류(dark current)를 나타낸 것이고, 상단의 곡선은 1.3eV-밴드갭 양자점 (3.7nm)으로 제작된 전지의 광 전류(illuminated current)를 나타낸 것이다. 데이터는 주위 조건 하에서 Keithley 2400 소스-미터(Keithley 2400 source-meter)를 사용하여 측정된 것이다. AM1.5의 태양 스펙트럼을 100mW cm⁻²로 조절된 광도로 Xe 램프 및 필터에 의해 클래스 A 내에서 시뮬레이팅하였다. 소스 세기(source intensity)를 샘플의 포지션에서 원형 0.049cm² 어퍼처를 통해 Melles-Griot 브로드밴드 파워 미터(Melles-Griot broadband power meter)(300nm 내지 2000nm에서 반응)로 측정하고, 보정된 태양 전지로 확인하였다. 파워 측정의 정확도는 ±7%로 추정되었다. 1.3eV-밴드갭 양자점을 지니는 5개의 장치의 경우, V_{oc}의 평균 값은 0.53±0.02V이고, J_{sc}의 평균 값은 15.4±1.4mA cm⁻²이고, FF의 평균 값은 57±4%였다. 따라서, 평균

AM1.5 파워 변환 효율 η 는 $4.9 \pm 0.3\%$ 였다. 가장 높은 성능의 장치의 경우, V_{oc} 은 0.52V이고, J_{sc} 은 16.4 mA cm^{-2} 이고, FF 는 58%이고, 이에 따라, η 는 5.1%로 얻어졌다.

[0028] 도 2는 상기 제조된 바와 같은 공핍된 이종접합 태양 전지의 광기전력 반응의 플롯이고, 플롯은 전류(mA) 대 전압으로 도시되어 있으며, 하단의 곡선은 0.9eV-밴드갭 (5.5nm) 양자점으로 제작된 전지를 나타내고, 중간 곡선은 1.1eV-밴드갭 (4.3nm) 양자점으로 제작된 전지를 나타낸 것이고, 상단의 곡선은 1.3eV-밴드갭 (3.7nm) 양자점으로 제작된 전지를 나타낸 것이다. 이 도면은 가장 큰 양자점이 TiO_2 에서 전자의 이동에 대하여 가장 적은 구동력을 지니지만, 상기 0.9eV 밴드갭을 지니는 장치는 여전히 10 mA/cm^2 초과의 단락 전류 밀도 J_{sc} 및 0.38V의 개 회로 전압을 나타낸다는 것을 보여준다. 이는 PbS 콜로이드 양자점에서 TiO_2 전극으로의 효율적인 전자 이동에 최소의 밴드 오프셋(band offset)이 요구됨을 나타낸다. 이는 전자 도너 및 억셉터 사이의 큰 밴드 오프셋을 지니는 유기 광기전력 전지와 대조적이며, 큰 밴드 오프셋은 효율에 실질적인 불이익을 준다.

[0029] 도 3은 외부 양자 효율(EQE) 대 파장, 및 흡수 대 파장의 플롯이며, 플롯에서 하단의 곡선은 가장 우수한 성능의 1.3eV-밴드갭 양자점 장치에 대한 EQE를 나타내고, 상단의 곡선은 동일한 장치의 스펙트럼 흡수를 나타낸 것이다. EQE는 입사 광자에 대한 추출된 전자의 비율이고, 곡선은 또한 입사 광자 변환 효율 스펙트럼으로도 알려져 있다. EQE는 400W 출력의 Xe 램프를 단색분광기(monochromator)에 통과시키고, 적절한 차수-제거 필터(order-sorting filter)를 사용함으로써 얻어졌다. 단색분광기의 시준된(collimated) 출력을 보정된 Newport 818-UV 파워 미터에 의해 1.5nm 애퍼처를 통해 측정하였다. 측정된 대역폭은 약 40nm였고, 광도는 Xe 램프의 스펙트럼에 의해 달라졌다. 평균 광도는 0.3 mW cm^{-2} 였다. 전류-전압 반응은 Keithley 2400 소스-미터에 의해 측정하였다. 플롯은 짧은 파장에서 EQE가 60% 초과의 값에 도달한 반면, 더 긴 파장에서 EQE는 24%의 피크를 지니는 것을 나타냈다.

[0030] 도 4는 장치 정전 용량 대 바이어스 전압, 및 장치 저항 대 바이어스 전압의 플롯이다. 정전 용량은 TiO_2 에서 PbS 콜로이드 양자점 층으로의 전하 이동으로 인해, 공핍 층으로부터 발생된다. Agilent 4284A LCR 미터를 사용하여 광기전력 장치 상에서 직접적으로 정전 용량-전압 측정을 수행하였다. Cary 500 UV-vis-IR Scan 분광기 상에서 흡수 분광법을 수행하였다. 10mV의 단일 진폭으로 2kHz에서 임피던스(impedance)를 획득하였고, 이러한 임피던스는 0.03 cm^3 의 접촉 면적을 지니는 장치의 등가 병렬 저항 R_p 및 정전 용량 C_p 에 대하여 표 4에 나타나 있다. 플롯은 두 반도체 사이에 분포된 정전 용량 및 이의 연관 공핍 층이 관찰된 개 회로 전압 값에 가까운 0.6V의 바이어스에 이르기까지 계속됨을 보여준다. 이는 광생성 캐리어(photogenerated carrier)의 분리를 효율적으로 유도하는 내장 필드(built-in field)의 존재를 직접적으로 나타내는 것이다.

[0031] 실시예 2

[0032] 실시예 2는 본 발명의 범위 내의, 양자점 코어, 양이온의 내부 셸 및 음이온의 외부 셸을 함유한 나노입자의 제조 및 용도를 예시한 것이다.

[0033] 실시예 1에 기재된 방식으로 올레산 리간드로 캡핑된 콜로이드 양자점을 합성하고, 올레이트 리간드를 스트리핑하였다. 이러한 양자점을 합성 동안 과량의 Pb로 제조하여, 결정 구조에서 비극성 {100} 및 {110} 또는 극성 {111} 면으로부터 납-풍부이지만 표면 상에 황 원자를 지니는 버크 조성물을 생성시켰다. 이러한 PbS 코어 상에 Cd 양이온의 내부 셸을 형성시키기 위하여, 나노입자를 CdCl_2 -테트라데실포스폰산-올레일아민(CdCl_2 -TDPA-OLA)의 용액으로 처리하였다. 이러한 처리는 여기자 흡수의 약간의 적색이동(6 내지 24nm)을 유발하여 표면 상에 높은 양이온-풍부 물질의 부분적 단층의 성장을 제공하고, TDPA-OLA 단독(CdCl_2 없음)을 포함하는 제어 처리가 수행되는 경우에 관찰되는 약 30nm의 청색 이동은 이에 대한 설명을 도와준다. 원소 분석 및 X-선 광전자 현미경 관찰 둘 모두는 생성된 샘플의 분말에 존재하는 다른 원소들에 대한 카드뮴의 원자 비율을 0.3%로 나타냈다. X-선 회절은 순수한 Cd-기반 상(예컨대, CdS)이 존재하지 않음을 나타냈다.

[0034] 이후, 메탄올 중의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드의 용액의 사용에 의해 브롬 이온의 외부 셸을 적용하였다. 세틸트리메틸암모늄 양이온을 입자 상의 어떠한 잔류 올레이트와 조합하여 염을 생성시키고, 이 염은 이후 최종 메탄올 세정으로 제거된다. 하이드라진의 부재를 포함하여, 실온(23℃)에서 공기 중에 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 처리 및 메탄올 세정을 실시하였다. 처리된 입자의 외부 표면에서 어떠한 상당한 양의 유기물의 부재를 FTIR 스펙트럼에 의해 확인하였고, FTIR 스펙트럼은 2922 cm^{-1} 및 2852 cm^{-1} 에서 C-H 진동의 완전한 부재를 나

타냈다. 외부 적용 필름에서 현저한 양의 브롬의 존재를 X-선 광전자 분광기(XPS) 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDX)에 의해 확인하였고, 간단한 산출법에 의해 브롬 이온 대 표면 양이온 비는 약 1:1인 것으로 나타났다. 원소 분석에 의해, 초기 CdCl_2 -TDPA-OLA 후에 존재하는 0.3%의 Cd 양이온이 브롬 셀의 적용 후에도 여전히 존재함을 확인하였다.

[0035] 상기 실시예 1에 기재된 방식과 동일한 방식으로 이러한 이중-셀-부동화된 양자점을 이용하는 광기전력 장치를 제조하였다. 주사 전자 현미경 사진은 양자점 층의 두께가 약 300nm이고, 층간 증착(layer-by-layer deposition)으로부터 제조된 필름에서 흔히 발생하는 보이드(void) 및 균열이 존재하지 않는 것으로 나타났다. Au 상부 접촉으로부터의 반사를 포함함으로써 이중 패스에서 장치의 흡수 스펙트럼을 얻었다. 도 5에는 9, 11, 및 13 양자점 층을 사용하는 것으로 구성된 장치의 스펙트럼이 나타나 있으며, 도 5에는 또한 베어 FTO/TiO_2 기판으로부터 상응하는 스펙트럼이 포함된다. 950nm에서의 흡수 피크는 PbS 양자점의 여기자 피크이다. 이는 코어 양자점의 양자 제한이 셀 형태로 보존됨을 나타낸다. 용액에서의 양자점의 여기자 피크와 비교하여, 최종 필름에서의 여기자 피크의 적색 이동($\sim 100\text{meV}$)에 의해 입자간 거리의 감소가 제공된다. $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 태양광 조도에 노출되면, 장치는 0.45V의 개 회로 전압 (V_{oc}), $21.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 단락 전류 밀도 (J_{sc}), 및 59%의 곡선 인자를 나타냈고, 이에 따라 5.76%의 파워 변환 인자 η 가 수득되었다. AM1.5G 스펙트럼 상에서 양자점 필름의 순 흡수량의 통합은 100%의 양자 효율을 지니는 필름이 $24.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 회로 전류 밀도 (J_{sc})를 달성했음을 나타낸다. 이것을 $21.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 측정된 회로 전류 밀도 (J_{sc})와 비교할 때, 400 내지 1150nm의 전체 대역폭 흡수 영역에 걸쳐 평균적으로 내부 양자 효율(IQE)이 90%를 초과함을 나타냈는데, 이는 최소의 재조합 손실 및 효율적인 캐리어 추출임을 나타내는 것이다.

[0036] 각각 정전 용량-전압(C-V) 및 V_{oc} 감쇠 분석에 의해 이중-셀-부동화된 양자점 필름의 도핑 밀도 및 캐리어 수명을 측정하였다. C-V 분석은 도핑이 가장 낮게 도핑된 유기 리간드 PbS 및 PbSe 양자점 필름보다 10배 낮고, 도 6에 도시되어 있는 캐리어 수명 τ 이 두자리 유기 리간드(도 6에 또한 도시되어 있는 3-머캅토프로피온산)를 사용하여 제조된 제어 장치의 캐리어 수명 보다 약 2배 길어 충분한 태양 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 조도 하에서도 $40\text{ }\mu\text{sec}$ 초과에 상당히 긴 수명에 도달했음을 나타낸다.

[0037] 또한, 이중-셀-부동화된 양자점은 산화에 대한 저항성이 개선된 것으로 입증되었다. 도 7은, 본 발명에 따른 이중-셀-부동화된 양자점의 층을 3-머캅토프로피온산 리간드를 지니는 양자점과 비교하는, 전류 밀도 대 전압의 플롯이고, 여기서, 각각은 초기(제작 직후) 및 실험실 벤치 상에서 주위 조건 하에 저장한 지 10일 후를 나타낸다. 이중-셀-부동화된 양자점은 10일의 기간에 걸쳐서 성능에 현저한 변화가 없는 것으로 나타난 반면, 유기 리간드-캡핑된 양자점은 동일한 기간에 걸쳐서 효율이 완전히 손실된 것으로 나타났다.

[0038] 브롬 이온이 아닌 음이온의 내부 셀의 효과를 입증하기 위해서, 여러 음이온을 지니는 이중-셀-부동화된 양자점을 함유하는 장치를 제조하고, 광기전력 성능 성질을 측정하였다. 음이온-함유 시약은 헥사트리메틸암모늄 클로라이드(HTAC), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 테트라부틸암모늄 아이오다이드(TBAI), 및 테트라부틸암모늄 티오시아네이트(TBAT)였다. 측정된 파라미터는 $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $V_{oc}(\text{V})$, $FF(\%)$, $\eta(\%)$, 분로 저항(R_{sh}) 및 직렬 저항(R_s), 및 정류 (순방향 바이어스 (+1V) 및 역방향 바이어스 (-1V) 사이의 전류)였고, 이는 하기 표에 기재되어 있다.

시약	리간드	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	R_{sh}	R_s	정류
HTAC	Cl^-	17.1	0.43	55%	4.08%	3388	1112	10391
CTAB	Br^-	21.8	0.35	59%	5.76%	3351	60	2920
TBAI	I^-	20.2	0.43	43%	3.76%	3195	148	4916
TBAT	SCN^-	13.9	0.43	30%	1.72%	1924	847	4232

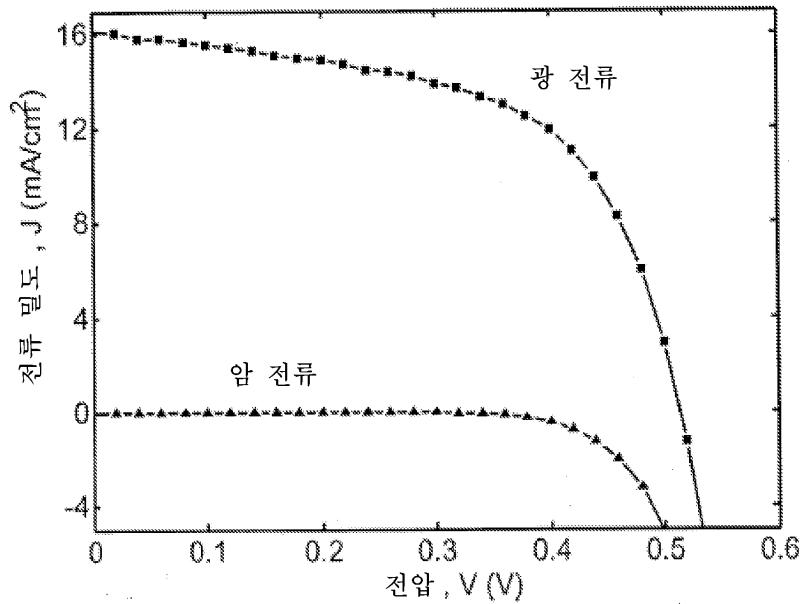
[0039]

[0040] 본원에 첨부된 특허청구범위에서, 단수 용어는 "하나 이상"을 의미하는 것으로 의도된다. 단계 또는 원소를 전

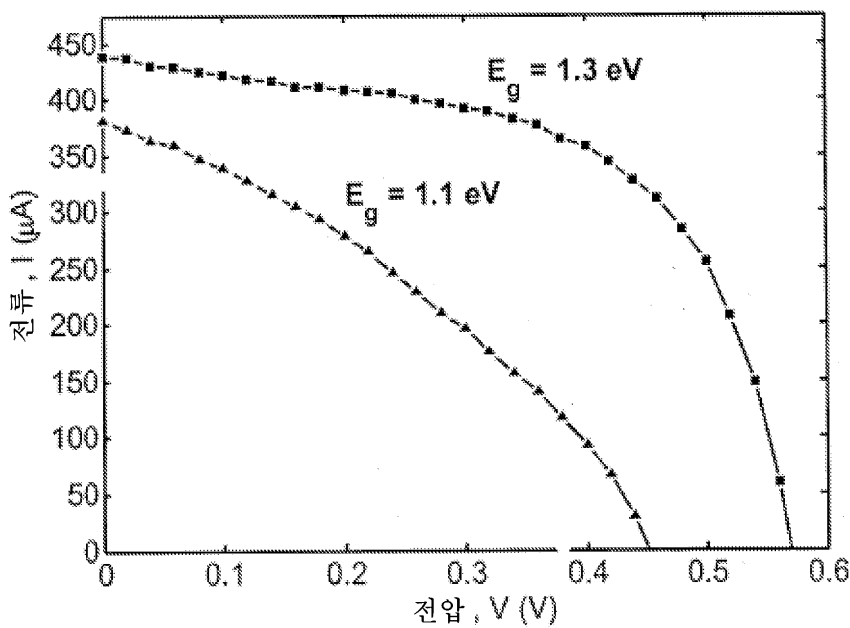
술할 때의 용어 "~을 포함하다" 및 이의 변형, 예컨대, "~들을 포함하다" 및 "~을 포함하는"은 추가 단계 또는 원소의 첨가가 임의적이고 이를 제외하지 않음을 의미하는 것으로 의도된다. 본원에서는 모든 특허, 특허 출원, 및 본 명세서에 인용된 그 밖의 공개된 참조 물질의 전체를 참조로 통합한다. 본원 또는 일반적인 어떠한 종래 기술에 인용된 어떠한 참조 물질과 본 명세서의 명료한 교시 사이의 어떠한 차이는 본 명세서의 교시를 쉽게 설명하고자 의도된 것이다. 이는 기술에서 이해되는 단어 또는 문구의 정의와 본 명세서에 명료하게 제공되는 동일한 단어 또는 문구의 정의 사이의 어떠한 차이를 포함한다.

도면

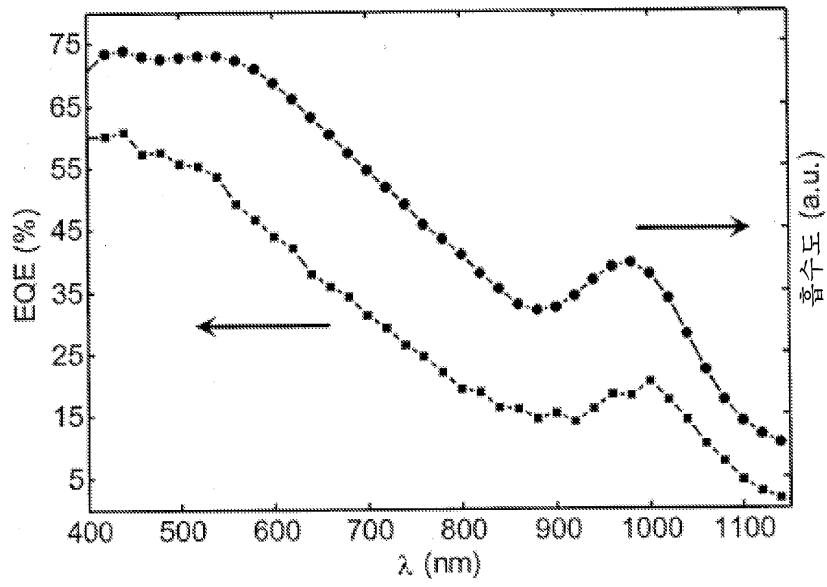
도면1



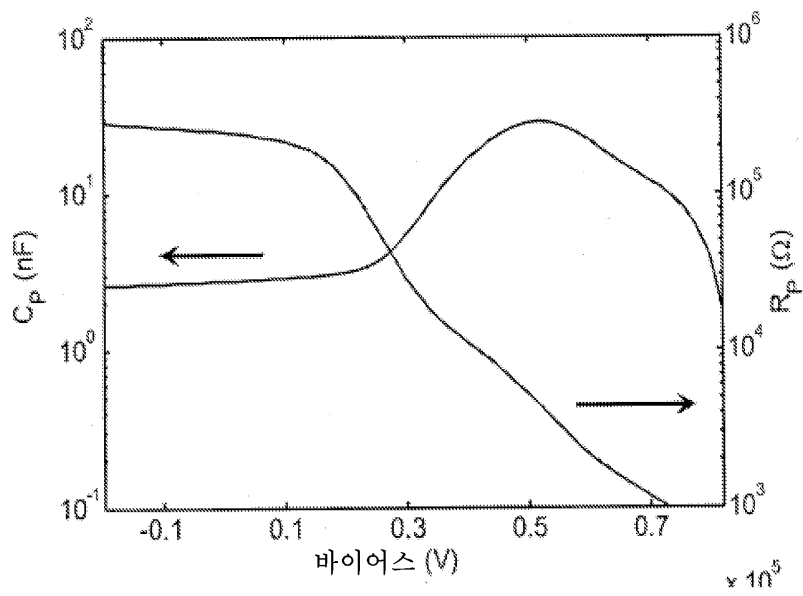
도면2



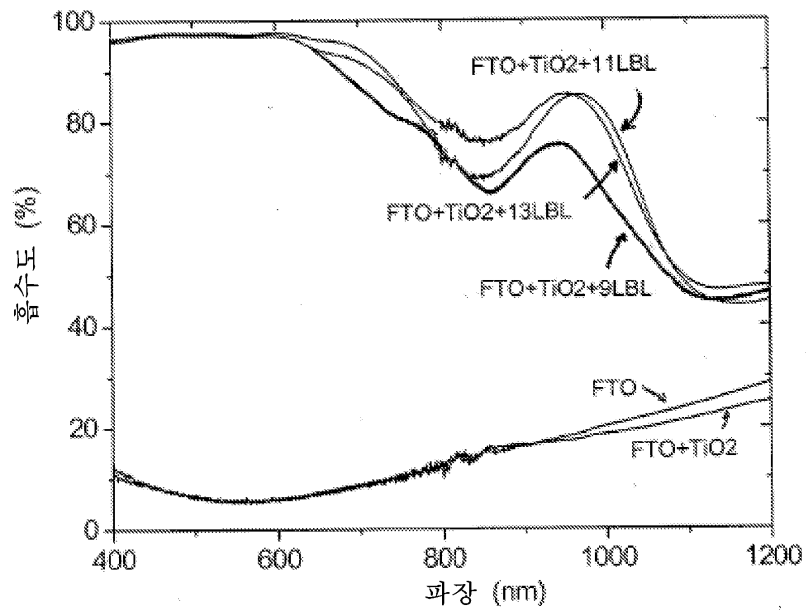
도면3



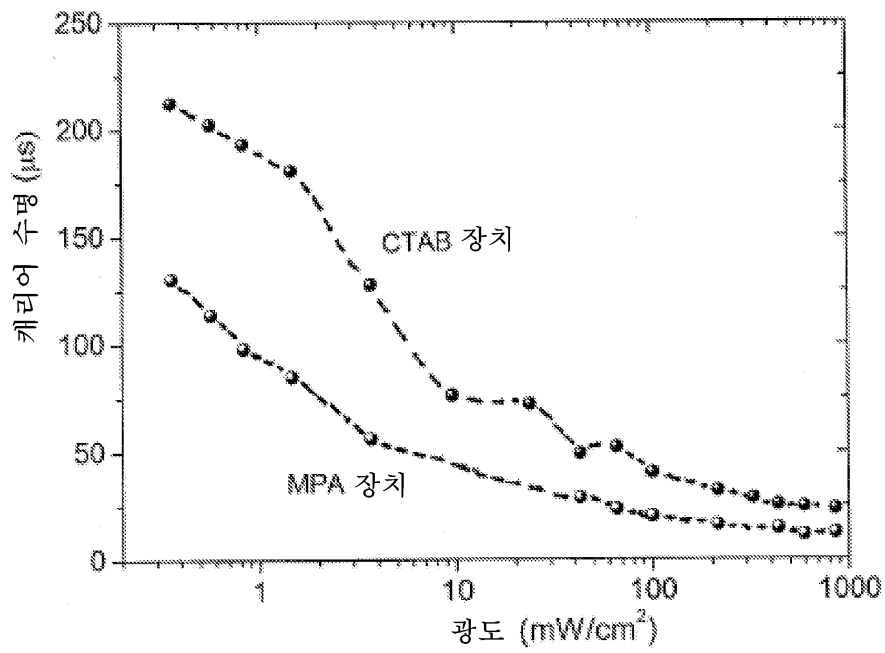
도면4



도면5



도면6



도면7

