



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0102962

(43) 공개일자 2015년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)

H01L 31/072 (2006.01) H01L 31/109 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

H01L 31/035218 (2013.01)

H01L 31/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7013734

(22) 출원일자(국제) 2013년10월25일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년05월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/066828

(87) 국제공개번호 WO 2014/066770

국제공개일자 2014년05월01일

(30) 우선권주장

61/718,786 2012년10월26일 미국(US)

(71) 출원인

리서치 트라이앵글 인스티튜트

미국 노스캐롤라이나 27709 리서치 트라이앵글 파크 콘월리스 로드 3040

(72) 발명자

루이스 존

미국 노스캐롤라이나 27713 더럼 스톤하우스 코트 8

클렘 에탄

미국 노스캐롤라이나 27701 더럼 맨점 스트리트 1420

(74) 대리인

리엔목특허법인

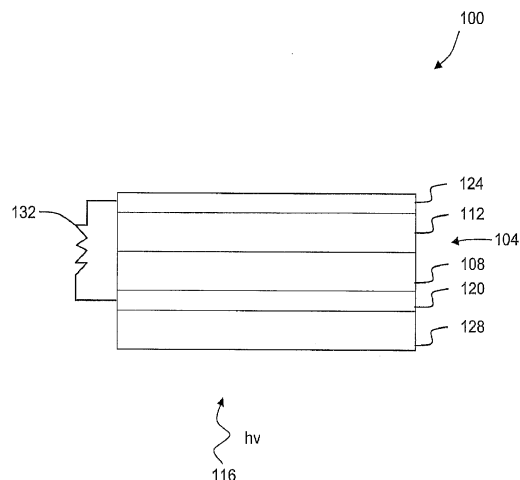
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 발명의 명칭 **중간 밴드 반도체들, 이중접합들, 및 용액 처리된 양자 점들을 이용한 광전자 소자들, 및 관련 방법들**

(57) 요약

반도체는 제1 양자 점들 및 상기 제1 양자 점들 전역에 분산되어 있는 보다 적은 양의 제2 양자 점들을 포함한다. 제2 양자 점들은 제2 양자 점들이 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 제1 양자 점들과 상이한 크기 또는 조성을 가진다. 상기 양자 점 층은 가전자대, 전도대, 및 가전자대 및 전도대 사이의 밴드 갭 내에서 에너지 레벨을 갖는 중간 밴드를 포함한다. 상기 양자 점들은 용액 처리될 수 있다. 상기 반도체는 전자적 이중접합, 및 전자적 이중접합을 포함한 광전자 소자들을 형성하는 데 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
H01L 31/072 (2013.01)
H01L 31/109 (2013.01)
H01L 31/18 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치되고, 다수의 콜로이드 제1 양자 점들 및 다수의 콜로이드 제2 양자 점들을 포함하는 콜로이드 양자 점 조립 층으로서, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되어 있으며, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 불연속 반도체 층은 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층;

상기 콜로이드 양자 점 조립 층 상에 직접적으로 배치되는 전자 엑셉터 층으로, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층 및 상기 전자 엑셉터 층은 전자적 이중접합을 형성하는, 상기 전자 엑셉터 층; 및

전자 엑셉터 층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하는 광전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중간 밴드의 에너지 레벨은 조건 $0.20 < E_X < 0.80$ 을 만족시키고, 여기서 $E_X = (E_{IB} - E_{VB}) / (E_{CB} - E_{VB})$ 이며, E_{IB} , E_{VB} 및 E_{CB} 는 각각 상기 중간 밴드, 상기 호스트 가전자대, 상기 호스트 전도대의 에너지 레벨인 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중간 밴드는 $4kT$ 보다 큰 밴드갭에 의해 상기 가전자대 및 상기 전도대 모두로부터 분리되고, 여기서 k 는 볼츠만 상수이고 T 는 상기 콜로이드 양자 점 조립 층의 온도인 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

제1 양자 점들 및 제2 양자 점들의 총 수에 대한 제2 양자 점들의 수의 비율은 0.05 내지 0.4 범위인 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 불연속 반도체 층은 $10 \mu s$ 보다 큰 중간 밴드 내에서의 캐리어 수명을 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 양자 점들은 제1 양자 점들과 동일한 조성 및 제1 양자 점들보다 큰 사이즈를 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 양자 점의 분산은 임의적인(random) 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 양자 점들 및 상기 제2 양자 점들은 가시 광-민감 재료들, 적외선-민감 재료들, 자외선-민감 재료들, II-VI 족 재료들, I-III-VI 족 재료들, III-V 족 재료들, IV 족 재료들, IV-VI 족 재료들, V-VI 족 재료들로 구성된 그룹으로부터 선택된 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양자 점들은 황화 납, 셀레나이드 납, 텔루라이드 납, 텔루라이드 수은, 황화 카드뮴, 셀레나이드 카드뮴, 텔루라이드 카드뮴, 및 이들의 합금으로 구성된 그룹으로부터 선택된 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 5nm 내지 5 μ m 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 2nm 이하의 입자간 간격을 나타내는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층은 폴리렌 또는 반도체 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층은 티타늄 산화물들, 아연 산화물들, 및 주석 산화물들, 또는 이들의 합금들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 반도체 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층은 3nm 내지 300nm 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 전극 상에 배치된 전자 블로킹 층을 포함하고, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 상기 전자 블로킹 층 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전자 블로킹 층은 폴리브렌 산화물들, 텅스텐 산화물들, 구리 산화물들, 니켈 산화물들, 프탈로시아닌들, m-MTDATA, α -NPD, 양자 점들, 및 전술한 것들의 화학적 동족체 및 유도체로 구성된 그룹으로부터 선택된 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층 상에 배치된 정공 블로킹 층을 포함하고, 상기 제2 전극이 상기 정공 블로킹 층 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 정공 블로킹 층은 티타늄 산화물들, 아연 산화물들, 주석 산화물들, BCP, BPhen, NPhen, 금속 킬레이트들, 및 전술한 것들의 화학적 동족체 및 유도체로 구성된 그룹으로부터 선택된 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 제1 전극 및 상기 콜로이드 양자 점 조립 층 사이에 배치된 제1 양자 점들의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층 및 상기 전자 억셉터 층 사이에 배치된 제1 양자 점들의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자.

청구항 21

용매, 다수의 제1 양자 점들 및 다수의 제2 양자 점들을 포함하는 용액을 전극을 포함하는 기판 상에 퇴적하여 콜로이드 양자 점 조립 층을 형성하는 단계로서, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층을 형성하는 단계; 및 상기 콜로이드 양자 점 조립 층 상에 직접적으로 전자 억셉터 층을 퇴적하는 단계로서, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층 및 상기 전자 억셉터 층은 전자적 이중접합을 형성하는, 상기 전자 억셉터 층을 퇴적하는 단계;를 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 중간 밴드의 에너지 레벨은 조건 $0.20 < E_A < 0.80$ 을 만족시키고, 여기서 $E_A = (E_{IB} - E_{VB}) / (E_{CB} - E_{VB})$ 이며, E_{IB} , E_{VB} 및 E_{CB} 는 각각 상기 중간 밴드, 상기 호스트 가전자대, 상기 호스트 전도대의 에너지 레벨인 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 중간 밴드는 $4kT$ 보다 큰 밴드갭에 의해 상기 가전자대 및 상기 전도대 모두로부터 분리되고, 여기서 k 는 볼츠만 상수이고 T 는 상기 콜로이드 양자 점 조립 층의 온도인 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 24

제21항에 있어서,

제1 양자 점들 및 제2 양자 점들의 총 수에 대한 제2 양자 점들의 수의 비율은 0.05 내지 0.4 범위인 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 25

제21항에 있어서,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 10 μ s 보다 큰 중간 밴드 내에서의 캐리어 수명을 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 26

제21항에 있어서,

상기 제2 양자 점들은 제1 양자 점들과 동일한 조성 및 제1 양자 점들보다 큰 사이즈를 가지는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 27

제21항에 있어서,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층을 퇴적하는 것은 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 상기 제2 양자 점들을 임의로 분산시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 28

제21항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔, 아니솔, 알칸, 부틸아민 및 물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 29

제21항에 있어서,

제1 용액에서 상기 제1 양자 점들을 형성하는 단계;

제2 용액에서 상기 제2 양자 점들을 형성하는 단계;

상기 제1 양자 점들 및 상기 제2 양자 점들의 혼합물을 형성하기 위해 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액을 혼합하는 단계;를 포함하고,

상기 콜로이드 양자 점 조립 층을 퇴적하는 단계는 상기 전자 블로킹 층 상에 상기 혼합물을 퇴적하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 30

제21항에 있어서,

상기 제1 양자 점들 및 상기 제2 양자 점들을 에탄티올(ethanethiol), 알킬티올(alkyl-thiols), 알케닐티올(alkenyl-thiols), 알키닐티올(alkynyl-thiols), 아릴티올(aryl-thiols), 에탄디티올(ethanedithiol), 벤젠디티올(benzendithiol), 알킬폴리티올(alkyl-polythiols), 알케닐폴리티올(alkenyl-polythiols), 알키닐폴리티올(alkynyl-polythiols), 아릴폴리티올(aryl-polythiols), 카르복실산(carboxylic acids), 포름산(formic acid), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 클로로포름(chloroform), 아세토니트릴(acetonitrile), 초산(acetic acid), 부틸아민(butyl amine), 1,4 부틸디아민(1,4 butyl diamine), 알킬아민(alkyl-amines), 알케닐아민(alkenyl-amines), 알키닐아민(alkynylamines), 아릴아민(aryl-amines), 알킬폴리아민(alkyl-polyamines), 알케닐폴리아민(alkenyl-polyamines), 알키닐폴리아민(alkynyl-polyamines), 아릴폴리아민(aryl-polyamines), 및 이들의 둘 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 조성을 갖는 용액 또는 기체로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 제1 양자 점들 및 상기 제2 양자 점들을 처리하는 단계는, 양자 점들 사이의 입자간 간격을 줄이거나, 상

기 콜로이드 양자 점 조립 층의 퇴적된 대로의(as-deposited) 두께를 줄이거나, 또는 상기 입자간 간격 및 상기 퇴적된 대로의 두께 모두를 줄이는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 제1 양자 점들 및 상기 제2 양자 점들을 처리하는 단계는 양자 점들 사이의 입자간 간격을 2nm 이하로 줄이거나, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층의 퇴적된 대로의 두께를 20 내지 80% 줄이거나, 또는 상기 입자간 간격을 2nm 이하로 줄일 뿐만 아니라 상기 퇴적된 대로의 두께를 20 내지 80%로 줄이는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 33

제21항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층은 풀러렌들 또는 반도체 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 34

제21항에 있어서,

상기 기판은 상기 전극 상에 전자 블로킹 층을 더 포함하고, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층은 상기 전자 블로킹 층 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 35

제21항에 있어서,

상기 전자 억셉터 층 상에 홀 블로킹 층 또는 여자가 블로킹 층을 퇴적하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 36

제21항에 있어서,

상기 용액을 퇴적하는 단계는 스핀 코팅, 프린팅, 닥터 블레이딩(doctor blading) 또는 스프레이를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 37

제21항의 방법으로 제조된 광전자 소자.

청구항 38

콜로이드 양자 점 조립을 형성하는 다수의 콜로이드 제1 양자 점들, 및 다수의 콜로이드 제2 양자 점들을 포함하며, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 반도체 재료는 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는 반도체 재료.

청구항 39

제38항의 반도체 재료; 및 상기 반도체 재료 상에 직접적으로 배치된 전자 억셉터 층을 포함하는 전자적 이중접합.

청구항 40

용매, 다수의 제1 양자 점들 및 다수의 제2 양자 점들을 포함하는 용액을 기판 상에 퇴적하는 단계를 포함하며, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 퇴적된 제1 양자 점들은 콜로이드 양자 점 조립을 형성하도록 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상

기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 구성을 가지고, 상기 반도체 재료는 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 재료를 제조하는 방법.

청구항 41

제40항의 반도체 재료 상에 직접적으로 전자 엑셉터 층을 퇴적하는 단계를 포함하는 전자적 이중접합을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 일반적으로, 중간 밴드, 또는 불순물 밴드, 반도체들, 이중접합들 및 광전자 소자들 특히, 용액 처리된 양자 점들에 기초하는 것들에 관한 것이고, 이러한 반도체들, 이중접합들, 및 광전자 소자들의 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

본 출원은 미국 임시 특허 출원 제61/718,786호(명칭 「중간 밴드 반도체들, 이중접합들, 및 용액 처리된 양자 점들을 이용한 광전자 소자들, 및 관련 방법들」, 2012년 10월 26일 출원)의 우선권을 주장하고, 상기 임시 특허 출원은 그 전체가 본 출원에 참조로써 결합된다.

[0003]

광전자 소자들은 광발전(PV) 소자들(태양 전지들), 광검출기들, 및 동종의 소자들, 및 발광 다이오드들(LED들) 및 레이저 다이오드들(LD들)과 같은 전계발광(EL) 소자들을 포함한다. PV 소자는 광이 그것의 활성층에 입사하고 그것이 외부 회로에 접속될 때 전력을 생성한다. 태양광이 입사 전자기 방사 소스로 이용될 때, 상기 PV 소자는 태양 전지라고 칭해질 수 있다. 일반적으로, PV 소자는 한 쌍의 2개의 다른 타입의 반도체들(예를 들면, n-타입 및 p-타입 재료, 또는 전자 엑셉터 및 전자 도너 재료)에 의해서 형성되는 접합에 기초한다. 광자의 에너지가 상기 반도체의 밴드 갭 값보다 클 때, 상기 광자는 상기 반도체에 흡수될 수 있고 상기 광자의 에너지는 음 전하(전자) 및 양 전하(정공)를 여기시킬 수 있다. 상기 여기된 전자-정공 쌍이 외부 전기 회로 내에서 성공적으로 이용되기 위해서, 상기 전자 및 상기 정공은 각각의 대향 전극들에서 수집되고 이들에 의해 추출되기 전에 먼저 분리되어야만 한다. 이러한 공정들은 각각 전하 분리 및 전하 추출로 불리고, 광발전 효과가 발생되기 위해서 필요하다. 상기 전하들이 분리되지 않는 경우, 그들은 재결합할 수 있고, 따라서, 상기 PV 소자에 의해서 생성되는 전류에 기여할 수 없다. 광검출기는 PV 소자와 유사하게 동작하지만, 광의 입사를 감지하거나, 또는 입사 광의 강도, 감쇠, 또는 전달을 측정하도록 구성된다. 전형적으로, 광검출기의 동작은 외부 바이어스 전압의 인가를 수반하지만 PV 소자의 동작은 그렇지 않다. 또한, 광검출기는 종종 관심이 되는 파장들의 범위를 검출하도록 의도되지만(예를 들면, IR 검출기 또는 UV 검출기), 반면에 PV 소자는 전형적으로 조명 소스의 분광 특성에 대하여 최대의 전력 생성을 제공하는 파장들의 범위에 반응하도록 요구된다.

[0004]

PV 및 관련된 광전자 소자들에서는, 광학 에너지가 전기 에너지로 변환되는 효율이 중요한 성능 지수(figure of merit)이다. 다른 성능 관련 기준은 개방 회로 전압 V_{oc} 로서, 이것은 상기 PV 소자가, 임의의 외부 부하에 접속되지 않고 조사될 때의 최대 가능 전압이다. 다른 성능 관련 기준은 단락 회로 전류 I_{sc} 로서, 이것은 상기 PV 소자가 영(0) 저항 부하에 전기적으로 접속될 때 조사되는 최대 가능 전류이다. 다른 성능 관련 기준은 양자 효율로서, 이것은 외부 양자 효율(EQE) 및 내부 양자 효율(IQE) 모두를 포함한다. EQE는 전체 입사 광자들에 대하여 추출된 전하 캐리어들의 비율에 대응하고, IQE는 전체 흡수 광자들에 대하여 추출된 캐리어들의 비율에 대응한다. 다른 성능 관련 기준은 전력 변환 효율로서, 이것은 전력으로서 사용 가능한 입사 광 전력의 비율에 대응한다.

[0005]

종래, PV 소자들 및 다른 광전자 소자들은 광자들의 흡수에 응답하여 전자들 및 정공들을 분리하기 위한 p-n 접합들을 제공하기 위해 벌크 및 박막 무기 반도체 재료들을 이용하고 있다. 특히, 전자 접합들은 전형적으로 진성(intrinsic), p-타입 도핑 및 n-타입 도핑 실리콘의 다양한 조합에 의해서 형성된다. 그러한 무기 반도체들을 위한 제조 기술들은 마이크로전자학의 오랜 세월에 걸친 경험 및 전문 지식으로부터 도출된 것으로서 잘 알려져 있다. 그렇더라도, 이러한 제조 기술들은 비용이 많이 든다. 성공적인 결정 성장은 결함들 및 원치 않는 불순물들의 최소화를 요구하고, 뿐만 아니라 엄격하게 제어된 동작 조건들 하의 높은 진공, 오염 없는 퇴적 챔버 내에

서 원하는 기능들을 달성하기 위해 의도된 불순물들의 정밀한 도핑을 요구한다. 탄화 규소(SiC) 및 실리콘 저머늄(SiGe)과 같은 Si-함유 화합물들 뿐만 아니라 갈륨 비소(GaAs) 및 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}_{1-x-y}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$)과 같은 III-V족 재료들이 또한 이용되고 있지만, 동일한 문제들로부터 어려움을 겪고 있다. 비정질 실리콘, 다결정질 실리콘, 텔루르화 카드뮴(CdTe), 구리 인듐 다이셀렌화물(CuInSe_2 또는 CIS) 및 구리 인듐/갈륨 다이셀렌화물($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 또는 CIGS)과 같은 다른 무기 재료들은 단결정 실리콘보다 제조하는 데 비용이 덜 들지만, 효율성이 낮고, 전통적인 전기 소스들과 동등하게 되기에 충분할 만큼 비용들을 아직 감소시키지 못하는 비용이 많이 드는 반도체 등급의 처리를 여전히 요구한다. 본 명세서의 목적을 위해, 이미 언급된 재료들 전부, 뿐만 아니라 조성 또는 구조에서 비슷한 다른 재료들은 모놀리식(monolithic) 반도체들로 정의된다. 한정적인 것은 아니지만 이들 재료들의 일반적인 특성은, 그것들이 단일 형태의 재료로 구성되어 있다는 것이며, 이것은 단결정, 수많은 결정질 영역들의 중합(예를 들어, 다결정), 비정질 재료, 또는 하나의 영역 또는 층 내에서 이들의 조합일 수 있다.

[0006]

아주 최근에, 유기 재료들(폴리머들 및 소분자들(small molecules))로부터 형성되는 광전자 소자들이 연구되고 있지만, 한정된 성공에 머물고 있다. 이러한 소자들의 활성 영역은 유기 전자 도너 층 및 유기 전자 억셉터 층에 의해서 형성되는 이종접합에 기초한다. 상기 활성 영역에 흡수되는 광자는 준입자로서 수송될 수 있는 속박 상태의 전자-정공 쌍인, 여기자(exciton)를 여기한다. 상기 광생성 여기자는 이종접합 계면으로 확산될 때, 분리(해리 또는 “이온화”)된다. 무기 PV 소자들의 경우와 유사하게, 가능한 많은 광생성 여기자들로 분리시키고, 그것들이 재결합하기 전에, 각각의 전극들에서 그것들을 수집하는 것이 바람직하다. 따라서, 여기자들을 전하 분리 영역에 가두는 것을 지원하는 소자 구조 내 층들을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 층들은 또한 한 형태의 전하 캐리어를 한쪽의 전극으로 수송하는 것을 지원하는 한편, 다른 전하 캐리어들을 막아, 전하 캐리어 추출의 효율을 개선하는 역할을 할 수 있다. 유기 반도체들은 이전에 설명된 모놀리식 반도체들 그룹과 기능적으로 차이가 있다. 그러한 특성들은 종종 분자 또는 폴리머의 국소 배치에 의해 정의된다. 편의를 위해, 유기 반도체들 또한 본 명세서의 목적을 위해 모놀리식 반도체들로 분류한다.

[0007]

많은 종류의 유기 반도체 층들이 비교적 저비용으로 제조될 수 있지만, 그것들의 전력 변환 효율은 부분적으로는 짧은 여기자 확산 길이들 때문에, 무기 반도체들보다 낮다. 더욱이, 대부분의 유기 반도체 층들은 적외선(IR) 광자들을 수확하기 위한 효과는 없고, 이것은 IR 방사가 전기 또는 다른 색의 광으로 변환하기 위해서 가능한 방사의 의미 있는 부분을 구성하므로 불리하다. 태양 방사의 50% 이상은 700nm보다 큰 파장이다. 더욱이, 유기 재료들은 종종 UV 방사 또는 산화에 의해서 열화되는 경향이 있다.

[0008]

또한 최근에, 다양한 층들이 IR 감도를 나타내고, 그것들의 광전자 특성들(예를 들면, 밴드 갭들)이 그것들의 사이즈를 제어함으로써 조절이 가능하기 때문에, 양자 점들(QD들), 또는 나노결정들이, 광전자 소자들에 이용되기 위해 연구되고 있다. 지금까지, QD들은 대부분이, 가시광선 또는 IR 방출, 가시광선 또는 IR 흡수, 또는 적색-편이와 같은 구체적 기능을 수행하는 개개의 층들로서 원형(prototype) 광전자 소자들에 채용되고 있었다. QD들은 전형적으로 두 가지 기법 중 하나에 의해 형성된다. 하나는 모놀리식 반도체 막의 표면 상에 이것들의 합성을 포함하고, 이것들은 종종 Stranski-Krastanov QD들로 지칭된다. 다른 접근법은 액체 전구체들로부터 QD들의 합성이고, 이것은 용매에 양자 점들의 현탁액 또는 콜로이드를 생성한다. 이러한 재료들은 콜로이드 QD들(CQD들)로 알려져 있다. CQD들은 연속적으로 막들 또는 층들로 형성되거나, 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅과 같은 대체로 전통적인 용액 처리 방법인, 이차 퇴적 방법을 사용하여 소자들 속으로 결합될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 하나의 단계에서 합성되고, 그리고 별도의 단계에서 그것들이 사용될 층 내 또는 상에 퇴적된 CQD들로부터 형성된 반도체 층들이 CQD 조립체들로 지칭된다.

[0009]

일반적으로 Shockley-Queisser 한계로 알려진 종래의 단일 접합 PV 소자들에 대한 이론적 한계는, 상기 반도체 밴드갭을 초과하는 에너지를 흡수한 광자는 최대 하나의 전자-정공 쌍에서 여기된다고 가정되고, 또한 이러한 전하 캐리어들이 외부 회로로 추출될 때 그것들은 상기 호스트 반도체의 밴드갭보다 더 많은 에너지를 가질 수 없다고 가정된다. 이 한계를 우회하기 위해 제안된 방법들은, 예를 들어, 광자 당 하나 이상의 전하 캐리어를 생성하는 것, 또는 상기 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 “핫(hot)” 전하 캐리어들을 추출하는 것, 또는 두 개 이상의 단일 접합 소자들이 직렬로 배치되도록 한 탠덤(tandem) 접합 PV 소자를 이용하는 것을 포함한다. 다른 가능성은 중간 밴드 또는 불순물 밴드(IB) PV 소자들(IBPV 소자들)의 이용하는 것이다. IBPV 소자들은 상기 호스트 반도체의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가진다. 상기 호스트 반도체의 직접 밴드갭 여기는 여전히 가능하다. 그러나 상기 IB는 제1 장(longer)-파장 광자가 상기 IB에 전하 캐리어들을 여기하도록 허용하고, 그리고 계속해서 제2 광자가 상기 호스트 전도대(CB)에 상기 전하 캐리어를 여기하도록 허용한다. 이어서, 상기 전하 캐리어들은 상기 호스트 반도체의 높은 전위 에너지 특성을 갖는 상기 호스트 CB로부터 추출된다. 단일 IB 레벨을

갖는 IBPV 소자의 최대 이론적 효율은 탠덤 접합 PV의 그것보다 실제로 더 높다. 탠덤 접합 PV는 0.5의 유효 최대 양자 효율(QE)을 위한 한 쌍의 전하 캐리어들을 생성하기 위해 두 개의 광자들이 필요하다. 또한 상기 IBPV 소자는 단계적 여기에서 사용되는 낮은 에너지 광자들에 대하여 0.5의 QE를 가지지만, 상기 다이렉트 호스트 여기에 대하여는 1의 QE를 갖는다.

[0010] 현재까지, IBPV 소자들의 시연은 거의 없고, 시연된 것들은 고가의 막 성장 공정들, 전형적으로 분자 빔 에피택시(MBE)를 이용한다. 알려진 IBPV 소자들은 모놀리식 호스트 반도체 내의 분리된 IB 특징들(전형적으로 도펀트 원자들 또는 Stranski-Krastanov QD들)을 제공하고, 상기 호스트 반도체는 결정질 또는 비정질 반도체 박막이다. IBPV 기술 개발에 상당한 도전은 전하 재결합을 피하는 것이다. 재결합의 한 유형은 IB 캐리어 이완이다. 이 공정에서, IB 레벨로 전자의 단일 여기 후에, 제2 광여기(photoexcitation)가 상기 호스트 CB 내로 상기 전자가 여기되기 전에, 상기 전자는 다시 상기 호스트 가전자대로 이완(방사하거나 또는 방사하지 않는)된다. 상기 이완은 광전류의 손실을 초래한다. 이를 피하기 위해, 상기 IB 상태에서 전하 캐리어의 수명은 이차 여기에 필요한 평균 시간에 대하여 상대적으로 길어야 한다. 재결합의 제2 유형은 자유 캐리어 재결합이다. IB 레벨 내로 전자의 단일 여기 후, 자유 정공(양 전하)과 상기 전자의 음 전하의 쿨롱 인력이 상기 호스트 전도대 내로 상기 전자의 이차 여기 전에 재결합을 초래할 것이라는 가능성이 있다. 상기 재결합 이벤트는 미시현 광전류 및 효율 손실을 초래한다. 두 단계의 여기에 의한 효율 이득은 전하 재결합 효율 손실을 초과해야 하고, 이것은 연속적인 호스트 반도체에 기초한 소자들에 대한 주요 과제로 지속된다.

[0011] Dissanayake 등의 최근 보고서, "PbS 나노결정 에너지 레벨의 측정 및 검증", Appl. Phys. Lett. 93, 043501 (2008)은 전체로서 본원에 참조로써 결합되고, PbS-NC 층의 밴드 에너지 정렬을 다양화하기 위하여 PbS 나노결정들(PbS-NC들) 및 C₆₀ 풀러렌 간의 이중접합의 이용을 설명했다. 본 연구에서는, 상기 PbS-NC 층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))(PEDOT:PSS)의 버퍼 층 상에 톨루엔으로부터 스핀 캐스팅했고, 상기 풀러렌 층이 상면에 연속적으로 퇴적되었다. 바토크프로인(bathocuproine)(BCP) 층 및 알루미늄 전극이 이것에 뒤따른다. 상기 구조는 광발전 모드로 테스트 되었고, ~2mA/cm²의 보통의 J_{sc}, ~250mV의 V_{oc}, 그리고 약 0.25%의 전체적인 PCE를 제공하였다. 이 소자의 성능을 향상시키기 위한 방법들 또는 접근들, 또는 상기 소자 내의 IB를 생성하기 위한 어떠한 제안들도 하지 않았다. 최근에 Klem 등은 5.2%의 높은 PCE를 갖는 PbS-C₆₀ 이중접합을 이용하는 PV 소자들을 제조하는 방법을 보고했다(Appl. Phys. Lett. 100, 173109 (2012)).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 전술한 관점에서, 비교적 저렴한 재료를 채용할 수 있는 방법들을 포함하여, IBPV 소자들을 제조하기 위한 더 낮은 가격의, 덜 복잡하고, 더 신뢰성 있는 방법들이 필요하다. 보다 일반적으로, 이러한 요구는 IB 광전자 소자들의 모든 타입으로 확장이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0013] 전체적으로 또는 부분적으로 앞서 살핀 문제점들 및/또는 당업자에 의해 관측된 다른 문제점들을 해결하기 위해서, 본 발명은 아래에 후술하는 실시예들의 예를 통해 설명되는 바와 같이, 방법들, 공정들, 시스템들, 장치들, 장비들, 및/또는 소자들을 제공한다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 반도체 재료는, CQD 조립을 형성하는 다수의 제1 콜로이드 양자 점들 및 다수의 제2 콜로이드 양자 점들을 포함하고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 반도체 재료는 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함한다.

[0015] 다른 실시예에 따르면, 전자적 이중접합은 상기 반도체 재료 상에 직접적으로 배치된 전자 억셉터 층을 포함한다.

[0016] 다른 실시예에 따르면, 광학적 소자는 상기 전자적 이중접합 및 하나 이상의 전극, 전자 블로킹 층들, 홀 블로

킹 층들, 및/또는 여기자 블로킹 층들을 포함한다.

[0017] 다른 실시예에 따르면, 광전자 소자는, 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치되며, 다수의 제1 콜로이드 양자 점들 및 다수의 제2 콜로이드 양자 점들을 포함하는 반도체 CQD 조립 층으로서, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들이 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 불연속 반도체 층은 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는, 상기 반도체 CQD 조립 층; 상기 CQD 조립 층 상에 직접적으로 배치되는 전자 억셉터 층으로, 상기 콜로이드 양자 점 조립 층 및 상기 전자 억셉터 층은 전자적 이중접합을 형성하는 상기 전자 억셉터 층; 및 전자 억셉터 층 상에 배치되는 제2 전극을 포함한다.

[0018] 다른 실시예에 따르면, 반도체 재료를 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 용매, 다수의 제1 양자 점들 및 다수의 제2 양자 점들을 포함하는 용액을 기판 상에 퇴적하는 단계를 포함하며, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들보다 적은 수이고 상기 퇴적된 제1 양자 점들은 CQD 조립 층을 형성하도록 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 반도체 재료는 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함한다.

[0019] 일부 실시예들에서, 상기 기판은 광전자 소자의 일부로써 이용되는 재료 또는 층(예를 들면, 전극 또는 전자 블로킹 층)이다.

[0020] 다른 실시예에 따르면, 전자적 이중접합을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 상기 반도체 재료 상에 직접적으로 전자 억셉터 층을 퇴적하는 것을 포함한다.

[0021] 다른 실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 전극 상에 전자 블로킹 층을 퇴적하는 것을 포함하고, 상기 반도체 층은 상기 전자 블로킹 층 상에 형성된다.

[0022] 다른 실시예에 따르면, 광전자 소자를 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 용매, 다수의 제1 양자 점들 및 다수의 제2 양자 점들을 포함하는 용액을 전극을 포함하는 기판 상에 퇴적하여 반도체 층을 형성하는 단계로서, 상기 제2 양자 점들은 상기 제1 양자 점들 보다 적은 수이고, 상기 다수의 제1 양자 점들 전역에 분산되고, 상기 제2 양자 점들은 상기 제2 양자 점들이 상기 제1 양자 점들의 제1 여기자 피크 파장보다 더 긴 제1 여기자 피크 파장을 가지도록 상기 제1 양자 점들과 다른 사이즈 또는 조성을 가지고, 상기 CQD 조립 층은 가전자대, 전도대, 및 상기 가전자대 및 상기 전도대 사이의 밴드갭 내에 에너지 레벨을 가지는 중간 밴드를 포함하는, 상기 반도체 층을 형성하는 단계 및 상기 CQD 조립 층 상에 직접적으로 전자 억셉터 층을 퇴적하는 단계로서, 상기 CQD 조립 층 및 상기 전자 억셉터 층은 전자적 이중접합을 형성하는, 상기 전자 억셉터 층을 퇴적하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명의 다른 소자들, 장치들, 시스템들, 방법들, 특징들 및 이점들은 다음의 도면들 및 상세한 설명의 검토를 통해 당업자에게 명백해질 것이다. 이러한 모든 부가적인 시스템들, 방법들, 특징들 및 이점들은 본 명세서 내에 포함되고, 본 발명의 범위 내에 있으며, 첨부된 청구항에 의해 보호된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 본 발명은 다음의 도면들을 참조하여 더 잘 이해될 수 있다. 상기 도면들의 구성요소들은 반드시 축척대로 도시되는 것은 아니지만, 대신에 본 발명의 원리들을 나타내기 위하여 강조가 주어질 수 있다.

도 1은 본 발명의 특정 실시예들에 따른 광전자 소자의 예의 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 특정 실시예들에 따른 광전자 소자의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 두 가지 다른 종류의 양자 점들의 블렌드를 포함하는 양자 점 층의 예로부터 얻어진 전자 구조의 개략도이다.

도 4는 양자 점들의 블렌드가 포함될 수 있는 소자의 예에 대응하는 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 5a는 두 개의 샘플 CQD PV 소자들 및 두 개의 샘플 CQD IBPV 소자들을 위한 파장(nm)의 함수로서 EQE 스펙트럼

럼(%)의 그래프이다.

도 5b는 1200nm 내지 1700nm의 스펙트럼 영역을 강조하고, 도 8a에 도시된 광응답의 일부를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

본 발명의 목적을 위해, 층(또는 막, 영역, 기관, 구성요소, 소자, 등)이, 다른 층 “상에(on)” 또는 “위에(over)” 있다고 언급될 때, 그 층은 직접적으로 또는 실제로, 상기 다른 층 상에(또는 위에) 존재해도 되고, 대신에, 삽입 층들(예를 들면, 버퍼 층들, 전이 층들, 중간 층들, 희생 층들, 식각 정지 층들, 마스크들, 전극들, 상호접속들, 컨택들, 또는 그 유사물)도 또한, 존재해도 되는 것으로 이해될 수 있다. 다른 층 “상에 직접적으로(directly on)” 존재하는 층은 달리 구별되게 표현되지 않는 이상 삽입 층이 존재하지 않는 것을 의미한다. 또한, 어느 층이 다른 층 “상에” (또는 “위에”) 존재한다고 언급될 때, 그 층은 다른 층의 표면 전체 또는 다른 층의 일부만 피복해도 되는 것으로 이해될 수 있다. 또한, “상에 형성된다” 또는 “상에 배치된다” 등의 용어는 재료 이동, 퇴적, 제조, 표면 처리, 또는 물리적, 화학적, 또는 이온적 결합 또는 상호작용의 특정 방법들에 관련된 어떠한 제한을 도입하는 것을 의도하는 것이 아닌 것으로 이해될 수 있다. 용어 “삽입된”은 유사한 방식으로 해석된다.

[0026]

본 명세서에서 사용되는 용어 “광전자 소자”는 일반적으로, 광-전기 변환기 또는 전기-광 변환기로서 작용하는 임의의 소자를 가리킨다. 따라서, 용어 “광전자 소자”는 예를 들면, 광발전(PV) 소자(예를 들면, 태양 전지), 광검출기, 열발전 전지, 또는 발광 다이오드(LED) 또는 레이저 다이오드(LD)와 같은 전계발광(EL) 소자를 가리킬 수 있다.

[0027]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 “풀러렌(fullerene)”은 C_{70} , C_{84} , 및 유사한 케이지 모양의 탄소 구조들과 같은 다른 형태의 분자형 탄소 뿐만 아니라 buckminsterfullerene(C_{60})을 지칭하며, 보다 일반적으로는 20 내지 수백 개의 탄소 원자, 즉, C_n (n 은 20 이상)의 범위 일 수 있다. 상기 풀러렌은 예를 들면, 용해도 또는 분산성을 개선하거나, 혹은 풀러렌의 전기 특성을 수정하는 등의 구체적 목적을 위해서 원하는 대로, 기능화되거나 또는 화학적으로 수정될 수 있다. 또한 용어 “풀러렌”은 비탄소 원자 또는 원자 군이, 탄소 케이지 내에 봉입되는 엔도헤드랄(endohedral) 풀러렌들을 가리킬 수 있다. 또한 용어 “풀러렌”은 풀러렌 유도체를 가리킬 수 있다. 풀러렌 유도체의 몇 개의 비한정적 실시예는 [6,6]-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스테르([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester)(PCBM) 및 페닐- C_{61} -부티르산 콜레스트릴 에스테르(phenyl- C_{61} -butyric acid cholesteryl ester)(PCBCR)이다. 또한 용어 “풀러렌”은 풀러렌의 전술의 형태의 블렌드(blend)를 가리킬 수 있다.

[0028]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 상기 용어 “양자 점” 또는 “QD”는 그 내에서 여기자들이, 양자 와이어들(오직 2차원에 있어서의 양자 구속), 양자 우물들(오직 1차원에 있어서의 양자 구속), 및 벌크 반도체들(비구속된)로부터 구별되는 바와 같이, 전체 3개의 공간 차원들에서 구속된 반도체 나노결정 재료를 가리킨다. 또한, 양자 점의 많은 광학, 전기, 및 화학 특성은 그 사이즈에 크게 의존하는 경우가 있고, 그러므로 그러한 특성은 그 사이즈를 제어함으로써 수정되거나 또는 조정될 수 있다. 양자 점은 일반적으로, 입자로서 특징지을 수 있고, 그 형상은 구, 타원, 또는 다른 형상일 수 있다. 양자 점의 “사이즈”는 그 형상의 치수 특성 또는 그 형상의 근사를 가리킬 수 있고, 그러므로, 직경, 주축, 주요 길이 등일 수 있다. 양자 점의 사이즈는 나노미터 단위로서, 즉, 일반적으로, 1-1000nm 범위지만, 보다 전형적으로는 1-100nm, 1-20nm, 또는 1-10nm 범위이다. 복수의 양자 점들 또는 양자 점들 집합에서는, 양자 점들은 평균 사이즈를 가지도록 특징지을 수 있다. 복수의 양자 점들의 사이즈 분포는 단분산(monodisperse) 일 수 있고, 또는 그렇지 않을 수도 있다. 양자 점은 코어 셸 구성을 가질 수 있고, 여기서 코어 및 주변 셸은 구별되는 구성물들을 가질 수 있다. 또한 양자 점은 그 외측 표면에 부착되는 리간드들을 포함할 수 있고, 또는 특정한 목적을 위한 다른 화학적 성분들을 가지고 기능화될 수 있다.

[0029]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 “전자적 이중접합”은 서로 병치되며 직접 접촉하는 다른 재료의 두 개의 층을 가리킨다. 한 층은 전자 도너로써 역할을 하는 한편, 다른 층은 전자 억셉터로써 역할을 하고, 광다이오드를 형성하기 위해 이용될 수 있다. 용어 “전자적 이중접합”은 용어 “광발전 이중접합”을 포괄한다.

[0030]

본 발명의 주제는 중간 밴드 또는 불순물 밴드(IE) 광전자 소자들에 관한 것이고, 특별히 콜로이드 QD들(CQD들)과 같은 용액 처리된 QD들을 포함하는 이중접합에 기초한 IB 광전자 소자들에 관한 것이다. 일부 실시예들은, 적어도 부분적으로, 국제 출원 번호 PCT/US2010/050712 (명칭 “양자 점-풀러렌 접합 광전자

소자들", 2010년 9월 29일 출원) 및 국제 출원 번호 PCT/US2010/050731 (명칭 "양자 점-폴러렌 집합 기반 광검출기들", 2010년 9월 29일 출원)에서 이전에 공개된 재료들, 구조들 및 제조 방법들에 기초하고, 두 문서의 내용은 본 명세서에 그것들의 전체가 참조로서 결합된다. IB 소자들로 공지된 것과는 대조적으로, 본원에 개시된 IB 소자들에는 IB 특징들 및 상기 호스트 반도체 모두가 상기 IB 프로세스의 효율에 관한 고유한 이점을 제공하는 CQD들로 구성된다.

[0031]

도 1은 본 발명의 특정 실시예들에 따른 광전자 소자(100)의 예의 개략적인 단면도이다. 비록 통상의 기술자들은 상기 광전자 소자(100)가 광전자 소자의 다른 형태로써 기능하도록 적용될 수 있다는 것을 이해할 것이지만, 본 구체적 예에서는 상기 광전자 소자(100)는 광발전(PV) 소자(예를 들면, 태양 전지)로써 동작한다. 일반적으로, 상기 광전자 소자(100)는 전자 억셉터 층(112)과 직접적으로 인터페이스된 반도체 층(또는 반도체 재료, 108)에 의해서 형성되는 전자적 이종접합(104)에 기초하는 임의의 광전자 소자이다. 후술하는 바와 같이, 상기 반도체 층(108)은 다수의 CQD들로부터 형성되고, 따라서 본원에서 CQD 층(108)으로 대안적으로 언급될 수 있다. 이와 같이, 반도체 층 또는 CQD 층(108)은 종래의 모놀리식 반도체들과는 대조적으로, 본원에서 CQD 조립 층이라고 언급되는, 개별 CQD들로부터 형성되는 것으로 구조적 관점에서 특징될 수 있다. 이 하etero구조에서는, 상기 CQD 층(108)은 전자 도너(또는 정공 수송) 층으로써 역할을 하고, 전자 억셉터 층(112)은 전자 수송 층으로써 역할을 한다. 상기 CQD 층(108)은 감광성으로써, 광(116)의 흡수에 응답해 여기자들을 형성한다. PV 소자 또는 다른 종류의 광흡수 소자의 경우, CQD 층(108)은 전극(120)(에노드로써 역할을 한다) 상에 배치될 수 있고, 상기 전자 억셉터 층(112)은 CQD 층(108) 상에 직접 배치되고, 전극(124)(캐소드로써 역할을 한다)은 전자 억셉터 층(112) 상에 배치될 수 있다. 전형적인 실시예에서는, 전극(120)은 입사광(116)을 전달하도록 의도되고, 따라서 투명 재료로 구성된다. 이 경우, 상기 전극(120)은 전면 전극(입사광(116)을 수광하는)이라고 언급되고, 다른 전극(124)은 후면 전극이라고 언급될 수 있다. 전형적으로는 상기 전극(120)은 적합한 기판(128) 상에 배치되는, 박막 또는 코팅으로 제공된다. 상기 기판(128)이 투명 재료로 구성된 경우, 상기 기판(128)은 보호 층으로써 최종 소자 내에 유보될 수 있다. 상기 소자(100)의 다른 실시예에서는 상기 전극(124)은 명목상 투명하고, 상기 전극(120)은 투명해도 되고, 또는 그렇지 않아도 된다. 본 실시예에서는, 상기 기판(128)은 투명해도 되고, 또는 그렇지 않아도 된다.

[0032]

상기 광전자 소자(100)는 각각, 적절한 집합 수단에 의해서, 상기 전극(120) 및 상기 전극(124)에 접속되는 전선들(와이어들, 등)을 통해, 전력 소비 부하 또는 저장 소자(132)(예를 들면, 배터리, 회로, 전기 소자, 등) - 또는 대체로서 광검출기, EL 소자 또는 그 등류물의 경우에서의 전원 - 와 전기 연통 상태에 놓여질 수 있다. 광흡수 소자로서의 동작 시, 전극(120)을 통과하는 광(116)(또는 보다 일반적으로는, 전자기적 에너지)은 상기 CQD 층(108) 내의 여기자들(전자-정공 쌍들)의 광생성을 유발한다. 또한 광은 상기 전자 억셉터 층(112) 내에 흡수되어, 상기 전자 억셉터 층(112) 내의 광생성 여기자들을 유발할 수 있다. 상기 여기자들은 상기 CQD 층(108) 및 상기 전자 억셉터 층(112) 사이의 집합 또는 그 부근에서 전자들 및 정공들로 분리된다. 상기 정공들은 상기 CQD 층(108)을 통하여 상기 전극(120)으로 수송되고, 상기 전자들은 상기 전자 억셉터 층(112)을 통하여 상기 전극(124)으로 수송된다. 그 결과, 전류는 부하 또는 저장 소자(132)를 통해 흐른다. 당업자에 의해서 인식될 수 있는 바와 같이, 상기 광전자 소자(100)는 상기 정공들 및 상기 전자들의 그것들의 각각의 전극(120 및 124)으로의 고속 전파를 촉진하거나, 및/또는 전자-정공 재결합의 확률을 감소시키는 부가 층들(도 1에 도시하지 않음)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 광전자 소자(100) 또는 많은 그러한 소자(100)의 상호 접속된 어레이(array)는 당업자에게 주어진 임의의 적합한 수단에 의해서 필요에 따라 패키징되거나 또는 캡슐화될 수 있다 (도시하지 않음).

[0033]

상기 CQD 층(108)은 복수의 콜로이드 양자 점들(CQD들)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 CQD 층(108)은 5nm 내지 5 μ m 범위의 두께를 가질 수 있다. 이 문맥에 있어서, 두께는 도 1의 사시도에서 수직 방향으로 정의되지만, 임의의 특징의 기준 프레임에 대해서, 상기 광전자 소자(100)의 특정 방향으로 한정되는 것이 아닌 것으로 이해될 수 있다. 본 교시(teaching)에 대한 전형적인 실시예들에서는, 상기 CQD들은 무기 반도체 재료들로 구성된다. 하나로 특정되지만 비한정적인 예에서는, 상기 CQD들은 황화 납(PbS) 또는 셀레나이드화 납(PbSe) 결정들 또는 입자들이다. 보다 일반적으로는, CQD들은 다양한 II-VI족, I-III-VI족, III-V족, IV족, IV-VI족, 및 V-VI족 재료들에서 선택될 수 있다. 예로서 II-VI족 재료들, 예를 들면, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, CdO, HgS, HgSe, HgTe, HgO, MgS, MgSe, MgTe, MgO, CaS, CaSe, CaTe, CaO, SrS, SrSe, SrTe, SrO, BaS, BaSe, BaTe, 및 BaO; I-III-VI족 재료들, 예를 들면, CuInS₂, Cu(In,Ga)S₂, CuInSe₂, 및 Cu(In,Ga)Se₂; III-V족 재료들, 예를 들면, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, 및 InSb; IV족 재료들, 예를 들면, Si, Ge, 및 C; IV-VI족 재료들, 예를 들면, GeSe, PbS, PbSe, PbTe, PbO, SnSe, SnTe, 및

SnS; 및 V-VI족 재료들, 예를 들면, Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , 및 Bi_2Se_3 를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. Fe, Ni, Zn 및 Cu의 산화물, 황화물, 및 인화물 등의 전이 금속 화합물이, 적용 가능할 수 있다. CQD들의 예로서 또한, 전술한 종들을 포함한 2원, 3원, 4원, 등의 합금 또는 화합물(예를 들면, SiGe, InGaAs, InGaN, InGaAsP, AlInGaP, 등)을 들 수 있다. 다른 CQD들은 다른 종류의 반도체 재료들(예를 들면, 특정 유기 및 폴리머 재료들)을 포함할 수 있다. 코어-셸 구조를 가지는 CQD의 경우, 상기 셸은 전술한 종들 또는 다른 종들 중의 하나로 구성될 수 있고, 상기 코어 및 상기 셸의 각각의 조성물은 다를 수 있고, 예를 들면, 코어-셸 조성물은 CdSe-ZnS일 수 있다.

[0034]

당업자에 의해서 인식될 수 있는 바와 같이, CQD들을 위해서 선택되는 조성물은 밴드 갭 에너지 또는 파장 감도 등의 원하는 특성에 기초할 수 있다. 예로서, PbS, PbSe, PbTe, HgTe, InAs, InP, InSb, InGaAsP, Si, Ge, 또는 SiGe 같은 CQD들이 IR 감도를 위해서 선택될 수 있고, 한편 CdS, CdSe, 또는 CdTe 같은 CQD들은 가시광 감도를 위해서, ZnS 또는 ZnSe 같은 CQD는 UV 감도를 위해서 선택될 수 있다. PbS 및 다른 IR 감광성 CQD들은 태양 에너지의 대부분이, IR 영역 내의 광전자 소자들에 의한 변환에 대해서 이용 가능하므로, 광발전 소자들에 있어서 특히 유용하다. 청색-, UV-, 및 근(near)-IR-흡수(또는 방출) CQD들도 또한 선택될 수 있다. 더욱이, 상기 CQD들의 사이즈는 원하는 범위의 전자 방사를 흡수 또는 방출하도록 선택될 수 있다. 일반적으로 임계 사이즈를 밀도는 주어진 종들의 CQD의 경우, 사이즈가 작을수록, 보다 짧은(보다 푸른) 파장에 대해서 민감하고, 사이즈가 클수록, 보다 긴(보다 붉은) 파장에 대해서 민감하다. 또한, 상기 CQD들의 광전자 거동은 상기 CQD 층(108) 내의 그것들의 형상 또는 그것들의 사이즈 분포에 따라서 맞출 수 있다. 또한, 상기 CQD 층(108)은 2개 이상이 다른 종들(조성물들) 및/또는 2개 이상의 다른 구체적 사이즈들의 CQD들을 포함할 수 있다. 이것은 상기 CQD 층(108)의 특성, 거동 또는 성능의 범위를 확대하는 것이 요구될 때 유용하다. 예를 들어, 앞서 언급된 국제 출원 번호 PCT/US2010/050712 및 PCT/US2010/050731은 상기 CQD 층(108) 내의 CQD들의 혼합물은 상기 CQD 층(108)이, 다른 대역의 전자기 스펙트럼(예를 들면, 가시광 및 IR 방사, 가시광 및 UV 방사, 등)에 대해서, 향상된 응답성을 가지도록 선택될 수 있다고 교시한다. 또한, 본원에 개시된 바와 같이, 상기 광전자 소자(100)에서 중간 밴드를 생성하도록 하기 위하여 다른 사이즈들 또는 형태들의 CQD들의 특정 혼합물이 생성될 수 있다는 것이 발견되었다. 대신에 또는 더해서, 2개 이상의 구별되는 CQD층(108)이 제공될 수 있고, 각각 다른 조성물 또는 사이즈의 CQD들을 가진다. 2개 이상의 CQD층들(108)은 상기 광전자 소자(100) 내에, 대응하는 수의 별개의 CQD-전자 억셉터 접합들의 일부를 형성할 수 있다.

[0035]

상기 CQD들은 제1 단계에서 합성을 수반하는 다양한 기법들에 의해 형성되고 다음으로 제2 단계에서 기관 상의 퇴적이 뒤따른다. 상기 기법들은 기상 퇴적 및 나노리소그래피 같은 인-시추(in-situ) 형성 기법들로부터 구별되는, 화학적 합성(예를 들어, 콜로이드 합성) 및 플라즈마 합성을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 CQD들의 사이즈, 사이즈 분포, 형상, 표면 화학성, 또는 다른 속성은 현재 주지된 또는 후에 개발될 임의의 적합한 기법에 의해서, 원하는 특성(예를 들면, 광자 흡수 및/또는 방출)을 가지도록 설계 또는 조정될 수 있다. 상기 CQD층(108)은 임의의 적합한 방법, 특히, 다양한 주지의 코팅 및 인쇄 방법들, 또는 닥터 블레이딩(doctor blading)과 같은 용액 기반 방법들에 의해서, 기관 또는 층(예를 들면, 상기 전극(120) 또는 삽입 층) 대략 아래에 형성될 수 있다. 일 예에서는, 상기 CQD들은 매트릭스 또는 호스트 재료의 유무를 불문하고, 아니솔, 옥탄, 헥산, 톨루엔, 부틸아민, 물 등의 유기 캐리어 용매의 용액 중에 제공되어 스핀 코팅에 의해서, 원하는 두께로 퇴적된다. 그 후, 과잉 용매는 증발, 진공, 또는 열처리에 의해서 제거될 수 있다. 형성 후, 상기 CQD층(108)은 잔류 용매를 포함할 수 있고, 또는 그렇지 않을 수 있다. 상기 퇴적된 대로의 CQD층(108)은 복수의 CQD들의 집합, 앙상블 또는 어레이를 포함하도록 특징지을 수 있다. 따라서, 상기 CQD 층(108)은 구조적으로 불연속인 것으로 특징지을 수 있다. 상기 CQD들은 매트릭스 재료를 함유하지 않고, 임의로 배열되거나 또는 밀집되게, 그러나 여전히 거의 자립적으로 패키징될 수 있다. 매트릭스 재료가 없이, 상기 CQD 층(108)은 런던 또는 반 데르 발스 힘에 의해서 안정화될 수 있거나 또는 인접한 CQD들 사이에서 공유 결합들을 형성하는 분자성 종들에 의해 연결될 수 있다. 대신에, 상기 CQD들은 폴리머, 졸-겔, 또는 의도된 하지 표면 상에 막을 용이하게 형성할 수 있는 다른 재료로 구성될 수 있는 매트릭스 재료 내에, 원하는 밀도 또는 농도로 분산될 수 있다. 대신에, 상기 CQD들은 저용해성으로 함으로써 아래에 설명된 것 같이 처리함으로써 안정화될 수 있다.

[0036]

본 교시의 관점에 의하면, 상기 CQD 층(108)은 낮은 결합 밀도를 가져오도록 형성되고, 그것에 따라 상기 CQD 층(108) 내의 국소 핀홀들 및 단락을 감소시킨다. 일 예로서, 상기 CQD들은 비교적 낮은 휘발성(예를 들면, 아니솔과 같은) 또는 하지 기관에 대한 향상된 젖음성(예를 들면, 옥탄 또는 다른 알칸과 같은)을 가지는 적어도 하나의 용매 구성요소를 포함한 용액에 제공된다. 다른 실시예에서, 상기 CQD들 함유 용액은 막 두께를 증가시키거나, 및/또는 핀홀들을 감소시키기 위한 다중 코팅으로 적용된다. 다른 예에서, CQD들 막은 제1 코팅으로서

퇴적되며, 그 다음에 상기 막을 저용해성으로 만들기 위해 후술하는 바와 같은 포스트-퇴적 처리를 적용한다. 그 다음에, 부가적인 CQD들 막이 처리된 제1 코팅 상에 제2 코팅으로서 퇴적되며, 이것은 상기 CQD 층(108) 내 임의의 결함들/핀홀들을 부동태화하는 것을 도와준다. 각 막에 대한 포스트-퇴적 처리가 뒤따르는 CQD-함유 막들을 퇴적하는 것은 원하는 층 두께를 달성하거나, 또는 결함 밀도를 감소시키기 위해 필요에 따라, 여러 횟수 반복될 수 있다.

[0037]

본 교시의 관점에 의하면, 형성 직후 상태의 상기 CQD 층(108)은 포스트-퇴적 공정 또는 상기 CQD 층(108) 내의 전자 트랩들의 수명을 상당히 변경할 수 있는 상기 CQD들의 전자 수송 특성을 변화시키는 처리에 적용될 수 있다. 이것은 상기 화학 용액 내에 상기 CQD 층(108)(및 하부 구조)을 침지시키는 것과 같은 선택된 화학물에 상기 CQD들을 노출시킴으로써 달성된다. 대신에 형성 직후 상태의 상기 CQD 층(108)은 상기 선택된 화학물질 또는 화학물질들을 포함한 기상 분위기에 그것들을 노출시킴으로써, 상기 처리를 수행할 수 있다. 상기 CQD 층(108)을 처리하기 위해 이용되는 화학물질(들)은 전하 캐리어 이동도를 개선하고 상기 CQD 층(108) 내의 결함들 또는 불포화된 표면 결함들을 부동태화할 수 있다. 포스트-퇴적 처리를 위해 이용될 수 있는 화학물질의 실시예로서, 에탄티올(ethanethiol), 알킬-티올(alkyl-thiols), 알케닐-티올(alkenyl-thiols), 알키닐-티올(alkynyl-thiols), 아릴-티올(aryl-thiols), 에탄디티올(ethanedithiol), 벤젠디티올(benzendithiol), 알킬-폴리티올(alkyl-polythiols), 알케닐-폴리티올(alkenyl-polythiols), 알키닐-폴리티올(alkynyl-polythiols), 아릴-폴리티올(aryl-polythiols), 카르복실산(carboxylic acids), 포름산(formic acid), 메르캅토프로피오닉산(mercaptopropionic acid), 메탄올(methanol), 톨루엔(toluene), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 클로로포름(chloroform), 아세토니트릴(acetonitrile), 아세트산(acetic acid), 부틸아민(butyl amine), 1,4 부틸디아민(1,4 butyl diamine), 알킬-아민(alkyl-amines), 알케닐-아민(alkenyl-amines), 알키닐-아민(alkynyl-amines), 아릴-아민(aryl-amines), 알킬-폴리아민(alkyl-polyamines), 알케닐-폴리아민(alkenyl-polyamines), 알키닐-폴리아민(alkynyl-polyamines), 및 아릴-폴리아민(aryl-polyamines)에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0038]

상기 전자 억셉터 층(112)은 본원에 기재된 바와 같은 광전자 소자들(100)을 제조하기 위해 상기 CQD 층 (108)과 이종접합을 형성하기에 적합한 임의의 조성을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 전자 억셉터 층(112)은 3nm 내지 300nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 전자 억셉터 층(112)은 다수의 풀러렌을 포함한다. 상기 풀러렌은 유기적 합성 또는 흑연 전극들 사이에서의 아크 방전과 같은 다양한 주지된 기술들에 의해서 형성될 수 있다. 상기 전자 억셉터 층(112)은 또한 폴리머 막 또는 상기 풀러렌들이 분산되는 다른 적합한 매트릭스 재료를 포함할 수 있다. 상기 풀러렌들은 예를 들면, 열 증발, 스핀 코팅, 또는 원하는 두께의 풀러렌 함유 층을 제공하기 위해 적합한 임의의 다른 퇴적 또는 막 형성 기법에 의해서, 상기 CQD 층 (108) 상에 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 전자 억셉터 층(112)은 반도체 산화물을 포함하고, 이것은 예를 들면, 진공 퇴적, 졸-겔 퇴적 또는 열 증착과 같은 다양한 주지된 기법들에 의해 형성될 수 있다. 상기 전자 억셉터 층(112)에 적합한 반도체 산화물들의 예로는 티타늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물일 수 있고, 이에 한정되지는 않는다.

[0039]

상기 전극(120)은 전기적으로 전도성인 임의의 재료일 수 있고, 상기 전극(120)이, 입사 광(116)을 수광하도록 의도된 경우, 광학적으로 투명하다. 이러한 맥락에서, 전기적으로 전도성인 재료는 일반적으로, 상업적- 또는 산업적 등급의 회로 내에 전류를 통과시키기 위한 전극 또는 컨택으로 사용하기 위해 수용 가능하다고 즉, 수용 가능한 저 레벨의 저항 손실을 수반한다고 간주되는 것이다. 광학적으로 투명한 재료는 일반적으로, 충분한 양의 입사 광(116)이, 그것의 두께를 통과해, 상기 CQD 층(108)의 상기 CQD들을 조사하는 것이다. 즉, 광자의 상당한 반사 및 흡수를 수반하지 않는 것이다. 하나의 비한정적인 예로서, 투명 재료는 (원하는 파장 또는 파장의 범위의) 입사 전자기 방사(116)의 적어도 50%를 상기 재료의 두께를 통해 전달시키는 것일 수 있다. 또, 상기 전극(120)의 재료는 상기 CQD들의 퇴적에 적합한 표면을 제공하고, 일반적으로, 신뢰성이 있고, 저비용으로 상기 광전자 소자(100)의 가공을 용이하게 하는 것이어야 한다. 따라서, 상기 전극(120)의 재료는 기관(즉, 기관(128)) 상의 박막으로서 퇴적될 수 있는 종류일 수 있다.

[0040]

상기 전극(120)의 예로서 투명 도전성 산화물들(transparent conductive oxides, TCO들), 투명 금속들, 투명 나노카본들, 및 투명 도전성 폴리머들을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. TCO들은 예를 들면, 주석 산화물(tin oxide, TO), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO), 아연 산화물(ZnO), 아연 인듐 산화물(zinc indium oxide, ZIO), 아연 인듐 주석 산화물(zinc indium tin oxide, ZITO), 갈륨 인듐 산화물(gallium indium oxide, GIO), 및 전술의 추가적인 합금 또는 유도체를 포함할 수 있다. 또한 주석 산화물은 불소(F)로 도핑될 수 있다. ZnO는 갈륨(Ga) 및/또는 알루미늄(Al)과 같은 III족 원소로 도핑될 수 있고, 따라서 보다 일반적으로는 $Zn_xAl_yGa_zO$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, 및 $0 \leq z \leq 1$)로서 화학양론적으로 표시될 수 있다. 다른 금속 산화물

들 및 비산화물 박막 반도체들도 적합할 수 있다. 금속들의 경우, 다양한 금속들(예를 들면, 은, 금, 백금, 티타늄, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 구리, 니켈, 및 기타), 금속 함유 합금들(텅스텐과 같은 접착 촉진층을 갖거나 갖지 않는 다층 또는 2개 이상이 다른 금속을 포함), 또는 금속 함유 화합물들이, 상기 금속 전극(120)이 투명할 만큼 충분히 얇은 한, 즉, “투명한 두께”를 갖는 한, 상기 전극(120)으로서 채용될 수 있다. 상기 광전자 소자(100)가, IR 범위 내에서 민감하도록 원한다면, 상기 전극(120)은 IR 파장들에 대해서 충분히 투명해야 한다. 전극 재료들은 복합 전극(120)을 형성하도록 결합될 수 있다. 하나의 예는 PEDOT:PSS와 같은 경계면 품질을 향상시키기 위하여 도전성 폴리머와 조합된 ITO와 같은 TCO를 사용하는 것이다. 다른 실시예에서, 도체(120)는 투명할 필요는 없고, 금속, 금속 함유 합금들, 또는 금속 함유 화합물들에서 선택될 수 있다. 전극(120 또는 124)의 한쪽 또는 양쪽은 투명해야 한다.

[0041]

또한 상기 전극(124)은 상기 전극(120)에 관한 전술의 설명에 따라 제공될 수 있다. 상기 광전자 소자의 전형적인 실시예에서는, 상기 전극(124)은 투명할 필요는 없고, 따라서 그것의 조성물은 전형적으로는 금속들, 금속 함유 합금들, 또는 금속 함유 화합물들에서 선택된다. 상기 전극(124)은 그것의 일함수 또는 오믹 컨택트로서 그것의 용도에 기초해서 선택될 수 있다. 상기 전극(124)은 퇴적되는 하부 층(예를 들면, 본 실시예에서는 상기 전자 억제층(112))의 표면 전체 또는 하부 표면의 일부를 덮을 수 있다. 더욱이, 전도성 재료의 층을 제공하고 계속적으로 임의의 적합한 기법에 의해서 상기 전도성 층으로부터 상기 전극(124)을 형성하는 것에 의해, 2개 이상의 물리적으로 분리된 전극(124)이 제공될 수 있다. 하나의 바람직한 예로서, 상기 전극(124)은 알루미늄으로 구성된다.

[0042]

상기 기관(128)은 일반적으로 상기 전극(120)을 가공하기 위해 적합한 임의의 조성물을 가질 수 있고, 이용되는 퇴적 기법의 종류, 상기 기관(128)이 투명할 필요가 있을지, 상기 기관(128)이 가공 후 상기 전극(120)으로부터 제거될 필요가 있을지, 상기 광전자 소자(100)의 최종 용도 등의 요인에 의존할 수 있다. 따라서, 상기 기관(128)의 조성물은 일반적으로 다양한 유리들(광학 수준을 포함하고), 세라믹들(예를 들면, 사파이어), 금속들, 유전 재료들, 전기적으로 전도성 또는 절연 폴리머들, 반도체들, 반절연(semi-insulating) 재료들 등을 포함할 수 있다.

[0043]

도 2는 본 명세서의 일부 실시예에 따른 광전자 소자(200)의 다른 예의 개략 단면도이다. 이 실시예에서, 재료들의 하나 이상의 부가적 층이 양자 효율 또는 전력 변환 효율과 같은 성능 관련 속성을 개선하기 위해 제공된다. 예를 들면, 정공 블로킹 층(242)은 상기 전자 억제층(112)과 상기 전극(124) 사이에 삽입되어 정공이 상기 전극을 향해 진행하여 상기 전극 표면 근처의 자유 전자와 결합할 가능성을 방지할 수 있다. 상기 정공 블로킹 층(242)은 정공 블로킹 기능을 제공하기 위해 적합한 임의의 유기 또는 무기 재료로 구성될 수 있다. 예를 들어, 무기 화합물, 예를 들면, TiO_2 또는 ZnO , 유기 화합물, 예를 들면, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)(바토크프로인(bathocuproine) 또는 BCP), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)(바토펜안트롤린(bathophenanthroline) 또는 BPhen), 2,9-비스(나프탈렌-2-yl)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)(NBPhen), 또는 금속 킬레이트 착화합물, 예를 들면, 트리스-8-하이드록시-퀴놀리나토 알루미늄(tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum)(Alq3), 및 전술의 화학 동족체 및 유도체를 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 유기 광전자 소자들 내에서 전자 수송 또는 정공 블로킹 층으로서 종래 이용되고 있는 몇몇의 유기 화합물들은 이 실시예에서 상기 정공 블로킹 층(242)으로서 효과적일 수 있다. 또한 상기 정공 블로킹 층(242)은 향상된 캐리어 농도를 제공하는 도핑 층을 포함할 수 있다. 도펀트들은 유기 분자들 또는 리튬 또는 세슘과 같은 알칼리 금속들을 포함할 수 있다. 상기 정공 블로킹 층(242)의 두께는 일반적으로 그것의 조성에 의존할 것이다. 일부 실시예에서, 상기 정공 블로킹 층(242)의 두께는 1nm 내지 100nm 범위이다.

[0044]

다른 실시예들에서, 상기 광전자 소자(200)는, 상기 전극(120)과 상기 CQD 층(108) 사이에 삽입됨으로써 전자들이 상기 전극(120)을 향해 진행하는 것을 방지하고 정공과 결합할 가능성을 방지하는 전자 블로킹 층(244)을 포함할 수 있다. 상기 전자 블로킹 층(244)은 전자 블로킹 기능을 제공하기 위해 적합한 임의의 유기 또는 무기 재료로 구성될 수 있다. 예를 들어, 삼산화 몰리브덴(MoO_3), 삼산화 텅스텐(WO_3), 산화 구리(CuO_x), 산화 니켈(NiO_x), 프탈로시아닌(phthalocyanine), 예를 들면, 프탈로시아닌 구리($CuPc$) 또는 프탈로시아닌 주석($SnPc$)(그렇지만, 금속-Pc 화합물들로 한정되지 않는다), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine)(m-MTDATA), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)(α -NPD), 및 전술의 화학적 동족체 및 유도체를 포함하나, 이들로 한정되지 않는다.

더해서, 층(108) 내의 CQD들과는 다른 전위 에너지들을 가지는 CQD들이 상기 전자 블로킹 층(244)으로서 채용될 수 있다. 전하 재결합은 이들의 층들 내에 또는 인접해서 발생할 수 있으므로, 고전도성을 가지는 재료들은 일반적으로 적합하지 않다. 퇴적 후 상기 전자 블로킹 층(244)의 특성을 수정하여 그것의 유효성을 개선하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 처리들은 다양한 산화 또는 환원 분위기에서의 어닐링 또는 산화 또는 환원 플라즈마로의 노출을 포함할 수 있다. 적절한 산화성 또는 환원성 증들 및 반응 챔버들은 당업자에게 주지되므로, 따라서 본 명세서에서 상세하게 설명될 필요는 없다. 유기 광전자 소자들 내에 정공 수송 또는 전자 블로킹 층들로서 종래 이용되는 몇몇 유기 화합물들은 본 실시예에서는 상기 전자 블로킹 층(244)으로서 유효할 수 있다. 상기 전자 블로킹 층(244)의 두께는 일반적으로 그것의 구성에 의존할 것이다. 일부 실시예에서, 상기 전자 블로킹 층(244)의 두께는 1nm 내지 100nm 범위이다.

[0045]

전술의 것과 같은 정공 블로킹 층(242) 및/또는 전자 블로킹 층(244)은 또한 그것의 조성물 및 그것이 경계면 접촉되는 반도체 층의 특성에 따라, 여기자 블로킹 층으로서 역할을 하여, 광생성 여기자들이, 해리되어 전극/반도체 경계면들로부터 멀리할 필요가 있을 경우, 광생성 여기자들을 상기 이종접합의 영역에 가둘 수 있다. 또한 애노드 측 및/또는 캐소드 측의 여기자 블로킹 층들도 상기 정공 블로킹 층(242) 및/또는 상기 전자 블로킹 층(244)에 더하여 제공될 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 상기 여기자 블로킹 층의 조성은, 상기 여기자 블로킹 층이 관련 방향의 정공 수송 또는 전자 수송을 해치지 않도록, 애노드(예를 들면, 상기 전극(120)) 또는 캐소드(예를 들면, 상기 전극(124))에 인접해서 위치되는지의 여부에 의해서 결정될 수 있다. 또한, 정공 블로킹 층들, 전자 블로킹 층들, 및 여기자 블로킹 층들은 이동도를 향상시키거나 또는 그들의 구조를 안정화시키는 것과 같은 다양한 목적을 위해서 필요한 다른 화합물들로 도핑될 수 있다고 이해된다. 더욱이, 이들 종류의 층들은 가공 공정 시, 퇴적된 대로의 하부 층들을 보호하기 위한 보호 층들로서도 바람직할 수 있다. 당업자는 전술한 재료들 예의 화학적 유도체 또는 동족체의 이용성, 및 상기 정공 블로킹 층, 상기 전자 블로킹 층, 및 상기 여기자 블로킹층으로서 이용될 수 있는 재료들과 유사하게 거동하는 대체물들을 이해할 것이다.

[0046]

다른 실시예에서, 상기 소자는 상기 CQD층(108)이 상기 전자 역셉터 층(112) 상에 퇴적되도록, 본 명세서에 설명되는 층들의 순서를 역전시킴으로써 가공될 수 있다. 상기 이종접합의 특성들 및 성분 층들의 기능은 동일하게 남아있는 것으로 이해된다.

[0047]

본 교시의 관점에 의하면, 상기 반도체 또는 CQD 층(108)은 상기 광전 소자(100) 내에서 중간 밴드(IB)를 생성하기 위해 서로 다른 종류의 CQD들(다른 크기들 및/또는 조성물들)의 혼합물(또는 블렌드)로 형성될 수 있다. 본 문맥에서, 상기 혼합물 내에 이용된 다른 CQD들은 상기 광전자 소자(100) 내에서 분리된 IB를 만드는 효과가 있도록 서로 충분히 다른 각각의 밴드갭들을 갖는다. 이것은 단순히 다른 유형들의 CQD들을 함께 혼합하는 더욱 일반적인 개념과 구별된다. 위에서 참조된 국제 특허 출원 번호 PCT/US2010/050712 및 PCT/US2010/050731에서 교시한 것처럼, 두 개 이상의 다른 종류의 CQD들 혼합물은 보다 넓은 스펙트럼 범위에 대한 감도와 같은 특성을 제공할 수 있으나, 이러한 혼합물은 혼합된 CQD 구조 내에서 IB를 생성하기 위한 필수적인 요소는 아니다. 더욱이, 본 문맥에서 다른 사이즈들의 CQD들을 고려할 때, CQD 합성 기법들의 속성(예컨대, 공정 조건들의 다양성)으로 인해, 심지어 CQD 층이 하나의 구별되는 "사이즈(크기)"의 CQD들로서 단독으로 형성되었을 경우에도, CQD들의 소정의 층은 크기들의 일부 한정된 분포를 본질적으로 갖는 것으로 일반적으로 간주될 수 있는 점은 이해될 수 있다. 따라서, 다른 "사이즈들"의 CQD들의 혼합물(예를 들어, 3-nm CQD들 및 5-nm CQD들의 혼합물)을 언급할 때, 용어 "사이즈"는 일반적으로, 각각의 사이즈들에서 어느 정도의 분산(polydispersity)의 가능성을 고려하여, 평균 사이즈 또는 명목상(nominal) 사이즈를 의미한다. 본 문맥에서, 상기 CQD 층(108)은 다른 사이즈들의 CQD들의 혼합물로부터 형성될 수 있고, 이 때 다른 사이즈들은 분리된 IB를 생성하기 위해 서로 충분히 구별된다.

[0048]

상기 IB 함유 CQD 층(108)의 CQD들은 위에서 설명한 것처럼 용액-처리될(solution-processed) 수 있다. 상기 다른 CQD들은 별도로 제작되고, 그 다음에 상기 다른 CQD들이 하부 층 상에(예를 들어, 상기 전자 블로킹 층(120) 상에) 퇴적되기 전 또는 퇴적되는 동안 함께 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 혼합물은 일정 양의 제1 CQD들 및 보다 적은 양의 제2 CQD들을 포함하고, 제1 CQD들이 상기 호스트 반도체 재료(또는 호스트 CQD들)로 특징될 수 있고, 제2 CQD들이 상기 도펀트 또는 불순물(또는 도펀트 또는 불순물 CQD들)로 특징될 수 있다. 일반적으로, 제2 CQD들은 제1 CQD들 전역에 분산된다. 상기 분산(dispersion)은, 일부 실시예들에서 주기적(또는 실질적으로 주기적)일 수 있으나, 일반적으로 임의적이다. 제2 CQD들의 분산은 상기 결과적인 CQD 층(108) 내에 IB를 생성한다. 상기 블렌드에서 제2 CQD들에 대한 제1 CQD들의 비율은 제1 및 제2 CQD들 사이의 바람직한 흡수 비율, 또는 상기 IB 레벨 내에서 캐리어들의 수명에 의존할 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 비

율은 중량비로 20:1 내지 2:1 범위이다.

[0049]

상기 CQD 층(108)은 제2 CQD들이 상기 CQD 층(108) 전반에 걸쳐 균일하게 분산되지 않도록 서브-층들로 구성될 수 있다. 이것은 상기 막 내에 다른 위치들에서 흡수될 수 있는 다른 파장들에서 광자들의 비율을 최적화할 수 있다. 예를 들어, 상기 CQD 층(108)은 제1 전극(120) 상에 제1 CQD들의 제1 서브층을 퇴적하고, 그 다음에 상기 제1 서브층 상에 제1 및 제2 CQD들의 제2 서브층을 퇴적함으로써 형성할 수 있다. 다르게는, 제1 및 제2 CQD들의 제1 서브층은 제1 전극(120) 상에 퇴적될 수 있고, 제1 CQD들의 제2 서브층은 상기 제1 서브층 상에 퇴적될 수 있다. 당업자는 상기 CQD 층(108)이 다른 CQD들 조성물을 갖는 서브층들로 세분화될 수 있는 다른 방법을 구상할 수 있을 것이다.

[0050]

도 3은 제1 CQD들을 통해 분산된 제1 CQD들(호스트 CQD들, 3nm의 명목상 직경을 갖도록 여기에 도시된) 및 제2 CQD들(도펀트 CQD들, 5nm의 명목상 직경을 갖도록 여기에 도시된)를 포함하는 CQD 층(108)의 전자 구조의 도면이고, 상기 블렌드 CQD 층(108) 내에서 생성된 에너지 레벨을 도시한다. 도면 좌측의 상기 가전자대(VB) 및 상기 전도대(CB) 사이의 밴드갭은 상기 제1 CQD들과 연관되고, $h\nu_1$ 의 에너지를 갖는다. 상기 제2 CQD들의 포함은 상기 제1 CQD들의 상기 VB 및 상기 CB 사이의 중간 에너지 레벨에서 효과적으로 IB를 생성한다. 사실상, 이것은 에너지 $h\nu_2$ 의 제2 밴드갭(중간, 또는 불순물, 밴드) 및 에너지 $h\nu_3$ 의 제3 밴드갭을 갖는 상기 CQD 층(108)을 초래한다. 상기 제2 밴드갭은 상기 제2 CQD들의 상기 VB 및 상기 CB 사이이고, 도면 우측에 도시된다. 그러므로, 세 개의 다른 전자기 에너지 전이가 가능하고, IB가 걸려된 단일 접합 활성 영역에 비하여, 상기 CQD 층(108) 내에 흡수될 수 있는 광자들의 스펙트럼을 증가시킨다.

[0051]

CQD들은, 특히 본 발명에 설명된 용액-처리된 CQD들은, IB 광전자 소자들을 위한 우수한 후보들로 만들 수 있는 몇몇 특성들을 가지고 있다. 첫째로, 상기 CQD들의 에너지 레벨들이 양자 구속 효과의 결과로써 점 사이즈에 기초하여 조정되고, 특정 CQD들(예를 들어, PbS CQD들과 같은)은 상기 전도대(CB) 내에서 우선적으로 변한다. 이것은 도 3에 도시된 것과 같은 전자 구조를 가능하게 하며, 여기서 두 개의 다른 CQD들 각각의 VB들이 거의 매치되고(matched) 상기 불순물 밴드의 위치는 태양 에너지 변환을 최대화하기 위하여 거의 이상적이다(도 3에 도시된 예에서, 제1 CQD들의 전체 밴드갭(E_g)의 약 2/3). IB 재료 시스템들과 연관된 하나의 과제는 호환 가능한 공정 조건들 및 적절한 에너지 위치들을 갖는 물질들을 매치시키는 것을 포함하기 때문에, 이는 매우 중요하다. 둘째로, CQD들내의 전하들(p-타입 CQD들의 경우에는 전형적으로 전자들)이 마이크로 초에서 수 초의 기간 동안 포획될 수 있다. 왜 이것이 중요한지 보여주는 하나의 예로서, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ AM1.5G 태양 여기 및 $1.3\mu\text{m}$ 의 IB 차단 파장에서, 그리고 여기되지 않은 CQD와 비교할 때 단일 여기자를 갖는 CQD에 대하여 동일한 흡수 단면을 가정하면, 단일 PbS CQD는 약 매 1msec 마다 광자를 흡수하도록 기대될 수 있다. 따라서, 트랩 상태 수명이 상기 호스트 반도체 매트릭스 내에 자유 홀들을 가두지 않고 이 시간을 상당히 초과해야 한다. 본 명세서에 개시된 바와 같이 CQD 블렌드들에 기초한 소자들에 의해 나타난 긴 트랩 상태 수명이 적절한 조명 레벨들 하에서 제2 여기 과정을 위한 충분한 기회를 생성하는 것으로 밝혀졌다. 셋째로, 이러한 포획된 전자들은 자유 홀들과 빠르게 결합하지 못하거나 또는 홀 전도를 방해하지 않는다. 이는 포획된 전자들이 종종 우선적인 재결합 중심으로 행동하며, 트랩 수명을 제한하고 광전류 손실을 유발하기 때문에 중요하다. PbS CQD들에서 광전도 이득(photoconductive gain)의 존재는 트랩 상태 수명이 길어질 수 있을 뿐만 아니라 자유 캐리어들이 포획된 캐리어들과 재결합하지 않고 광전류가 될 수 있다는 것을 보여준다. 넷째로, 양자 점들 내에 전하 구속은 기존의 상향변환 과정들보다 훨씬 더 효율적일 수 있는 제2 여기 메커니즘의 가능성을 연다. 도 3은 기존의 IBPV 과정을 나타내며, 여기서 IB 레벨 내의 전자가 제2 광자에 의해 호스트 전도대까지 여기된다. QD들에서, 여기자들이 상당 수인 경우에 여기자 재결합에서 오제(Auger) 과정들이 가장 우세할 수 있다. 이러한 과정에서, 제2 바닥 상태 전자는 상기 IB 레벨로 여기되고, 제2 여기자를 생성한다. 두 개의 여기자들은 재결합하고, 이들의 에너지를 단일 전하 캐리어에 전송한다. 이 재결합 공정은 10ps 기간에 QD들 내에서 일어날 수 있다. QD 당 복수의 바닥 상태 전자들이 존재하기 때문에, 이차 광자 여기보다 다중-여기자 과정들에 대한 더 많은 기회들이 있다. 이러한 과정은 도 3에 도시된 것보다 더 효율적인 2-광자 여기 과정으로 이어질 수 있다.

[0052]

하나의 비한정적 예로서, 상기 CQD 층(108)은 5nm PbS CQD들로 도핑된 3nm PbS CQD들 (즉, "호스트" 반도체)의 블렌드를 포함할 수 있다. 이 예는 도 3에 도시되어 있다. 제1 밴드갭은 1.7eV 의 $h\nu_1$ 에너지를 가지며, 제2 밴드갭은 1.1eV 의 $h\nu_2$ 에너지를 가지며, 제3 밴드갭은 0.5eV 의 $h\nu_3$ 에너지를 가진다. 도 6은 재료 시스템의 하나의 예에 상응하는 에너지 밴드 다이어그램이며, 여기서 IB를 구비하는 활성 영역을 특징으로 하는 광전자 소자를 형성하도록 상기 COQ 블렌드가 포함될 수 있고, 특히, 애노드(ITO) / EBL(MoO_3) / CQD 층(3nm CQD들 및 5nm

CQD들의 블렌드) / 전자 억셉트 층(C₆₀) / HBL(BCP) / 캐소드(Al)이다.

[0053]

광전자 장치를 위한 IB를 포함하는 활성 영역의 제조에서의 용액-처리된 CQD들의 이용은 여러 실험들을 통해 입증되었다. 한 실험에서, 깎지형 전극들(interdigitated electrodes) 상에 코팅된 광전도 콜로이드 QD(CQD) 층들로 이루어진 소자들이 제작되었다. 한 샘플은 ~4nm 사이즈의 PbS CQD들로 구성되었고, 약 1000nm에서 제1 여기자 피크를 가지고 약 1300nm에서 광자들을 흡수한다("1000nm CQD들"). 다른 샘플은 동일한 1000nm CQD들로 이루어지지만 ~6nm 사이즈의 PbS CQD들이 10:1 중량비로 도핑되고, 이는 약 1550nm에서 제1 여기자 피크를 가지고 약 1700nm에서 광자들을 흡수한다("1550nm CQD들"). 아래의 표 1은 두 개의 서로 다른 여기 파장들, 1250nm 및 1500nm에서 측정된 광전류들을 나타낸다. 1500nm의 여기를 이용하여 측정된 광전류는 서브-호스트-밴드갭 여기를 통해 전하 캐리어들이 상기 IB 내에 생성된다는 것을 나타낸다. 1500nm CQD들의 낮은 농도는 광전류 전도가 주로 1000nm CQD들을 통해 발생하는 것을 의미한다.

표 1

[0054]

	여기 파장	
	1250nm	1500nm
1000nm CQD들 단독	236nA	0nA
1000nm/1550nm CQD 블렌드	93nA	28nA

[0055]

올레 산 캡핑 리간드로 합성된 PbS CQD들은 무수 이소프로필 알코올 내에서 1:3 희석 및 원심분리를 사용하여 용액 외부로 CQD들을 제1 석출함에 의해 더 짧은 부틸아민(butylamine) 리간드들을 위한 리간드 교환이 가해졌다. 상기 CQD들은 순수한 부틸아민에 용해되었고, 상기 CQD들의 석출 및 부틸아민에서의 재분산 공정이 1회 반복되었다. 마지막으로, 상기 CQD들은 부틸아민에 용해되고, 1:8:9의 비율로 아니솔(anisole) 및 옥탄(octance)과 혼합되었다. 이 절차는 1007nm에서 제1 여기자 피크를 갖는 CQD들 및 1480nm에서 제1 여기자 피크를 갖는 CQD들에 적용되었다. 이것은 CQD들의 두 개의 서로 다른 용액들을 야기한다. 이러한 용액의 일부분들은 1007nm 제1 여기자 CQD들 및 1480nm 제1 여기자 CQD들의 블렌드를 생성하기 위해 혼합되었다. 하나는 1007nm 제1 여기자 CQD들에 대하여 1480nm 제1 여기자 CQD들이 3:1 비율을 가지며, 다른 하나는 5:1 비율을 갖는 두 개의 서로 다른 블렌드들이 생성되었다. 상기 3:1 비율 블렌드는 25% 도핑 레벨에 상응하고, 상기 5:1 비율은 17% 도핑 레벨에 상응한다. 이러한 용액들이 이후 태양 전지들의 제조에 사용되었다. 상기 태양 전지 기판들은 ITO 투명 도전 층으로 코팅된 50 제곱 밀리미터의 유리로 구성되었다. 이러한 기판들 상에 1.3nm MoO₃이 열 증발되었다. 다음으로, CQD들의 앙상블로 구성된 박막이 용액으로부터 CQD들을 스핀 코팅하여 퇴적되었다. 이 단계에서 네 개의 서로 다른 기판에 네 개의 서로 다른 종류들의 CQD 용액들이 사용되었다. 이후 상기 기판들은 글러브 박스에서 꺼내지고 5분 동안 아세토니트릴에서 5% 포름산 용액으로 처리되었다. 다음으로, C₆₀, BCP, Al 및 Ag는 각각 50nm, 15nm, 50nm 및 50nm의 두께로 열 증발에 의해 퇴적되었다. 이것은 최종 소자 스택을 생성하였다. 상기 소자 구조는 금속 층들을 위하여 새도 마스크에 의해 한정되었고, 1mm 및 3mm 직경들을 가진 원으로 구성되었다.

[0056]

도 5a는 두 개의 샘플 CQD PV 소자들 및 두 개의 샘플 CQD IBPV 소자들의 파장(nm)에 따른 EQE 스펙트럼(%) 그래프이다. 1007nm(1.23eV) 제1 여기자 PbS CQD들(트레이스 1) 또는 1480nm(0.84eV) 제1 여기자 PbS CQD들(트레이스 2) 중 하나를 이용하여 제작된 소자들에 대하여 단일 밴드갭 소자 성능이 도시된다. 또한 도시된 IBPV CQD 소자들은 IB 도핑 기능을 생성하기 위해 더 작은 밴드갭(0.84 eV) PbS CQD들을 병합한 1007nm(1.23eV) 제1 여기자 PbS CQD들을 이용하여 제작된다. IBPV 소자 성능은 두 개의 서로 다른 도핑 레벨들, 즉 1.23eV 대 0.84eV CQD들의 3:1 비율(트레이스 3) 및 1.23eV 대 0.84eV CQD들의 5:1 비율(트레이스 4)에 대하여 도시된다. 도 5b는 도 5a에 도시된 광응답의 일부분을 나타내며, 여기서 1200nm 내지 1700nm 사이의 스펙트럼 영역이 강조하여 표시된다. 도 5b는 1.23eV PbS CQD들과의 혼합물 내에 0.84eV PbS CQD들의 포함은, 이러한 더 작은 밴드갭 CQD들의 포함 없이 관찰되었을 경우보다 더 긴 파장 광에 대한 광응답을 갖는 PV 소자들을 야기한다는 것을 보여준다. 도 5a 및 도 5b는 상기 IB 및 호스트 CQD들의 여기자 피크들에서 광전류들의 비율이, 각각 3:1 블렌드에서 5.4%, 및 5:1 블렌드에서 3.3%인 것을 보여준다. 2-광자 IB 여기 과정을 위한 50%의 이론적 최대치와 비교할 때, 이는 25%의 도핑 레벨에 대하여 상기 3:1 블렌드 소자에서 다이렉트 호스트 여기와 비교하여 IB 밴드에 대하여 22%의 양자 효율을 나타낸다. 상기 5:1 블렌드 소자에서, 2-광자 여기 과정에 대한 20%의 양자 효율이, 50%의 이론적 최대치와 비교하여 도시되어 있다. IB 여기자 피크에서 0.5mW/cm²의 여기 강도는 AM1.5G 태양광의 100mW/cm²와 비교되고, 두 개의 광자 과정이 비록 낮은 여기 강도에서도 효과적인 것을 보여주며, 또한 2 광자

과정은 경쟁 완화 과정들보다 더 효율적이라는 것을 보여준다. 이것은 IBPV 기술의 주요 과제를 해결한다.

[0057]

IB를 특징으로 하는 블렌드 CQD 층 내의 4nm 및 6nm CQD의 이용은 단순히 본 교시의 일 예에 불과하다고 다시 언급될 것이다. 본 발명으로부터, 서로 다른 밴드갭들의 CQD들의 다른 조합들이 이용될 수 있고 차별점은 크기 (즉, 두 개 이상의 분리된 사이즈들, 또는 사이즈 분포들) 및/또는 조성물에 관한 것일 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 다른 예로서, 일부 실시예들에서, 블렌드 CQD 층 내에 더 작은 밴드갭을 갖는 CQD들(예를 들어, 큰 사이즈 CQD들)에 의해 생성된 상기 IB 레벨은 조건 $0.20 < E_A < 0.80$ 을 만족하고, 여기서 $E_A = (E_{IB} - E_{VB}) / (E_{CB} - E_{VB})$ 이며, E_{IB} , E_{VB} , 및 E_{CB} 는 각각 불순물 밴드, 호스트 가전자대, 및 호스트 전도대의 에너지 레벨들이다. 태양 장치들을 위해, 이 범위는 효율(즉, 세 개의 에너지들(E_{IB} , E_{VB} , 및 E_{CB})의 함수로써 IB 소자의 효율)에서 최대의 전반적인 증가를 산출하는 것으로 생각된다. IB 기능이 파장 감도 범위를 확장하는 데 사용되는 광검출 장치들에서는, E_A 는 이 범위를 벗어날 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 블렌드 CQD 층의 IB는 $4kT$ 보다 큰 밴드 갭에 의해 호스트 CQD들의 VB 및 CB 모두로부터 분리되고, 여기서 k 는 볼츠만 상수이고, T 는 CQD 층의 온도이다. IB 소자들에 대한 또 다른 고려는 전도가 IB 레벨들 사이에 호핑 또는 터널링 보다 매트릭스(호스트 반도체) 재료를 통해 주로 발생한다는 것이다. 이것은 IB의 도핑 또는 농도 레벨에 대한 제한을 만든다. 매우 낮은 불순물 농도의 경우 상기 IB 공정은 효율적이기 위한 충분한 광자들을 포획하지 않을 것이다. 높은 도펀트 농도의 경우 상기 IB 레벨은 호스트 CB로 여기되지 않고 전송(transport)을 허용하는 유효 에너지 레벨을 생성할 수 있다. 따라서 IB 소자들을 위한 도핑 레벨은 이러한 문제들을 회피하는 중간 범위에 있어야 한다. 일부 실시예에서, 블렌드 CQD 층의 도핑 레벨은 CQD들의 총 수에 대한 도펀트 CQD들(예를 들어, 더 큰 CQD들)의 비율로서 0.05-0.4 범위이다. 일부 실시예들에서, 상기 블렌드 CQD 층은 $10\mu s$ 보다 큰 IB에서의 전하 캐리어 트랩 상태 수명을 갖는다.

[0058]

또한, 일부 실시예에서 풀러렌 전자 억셉터 층 및 도 4에서의 BCP 정공 블로킹 층은 본 명세서에 앞서 설명된 것과 같은 반도체 산화물 층들로 대체될 수 있다. 이러한 반도체 산화물의 이용은 개방 회로 전압 및 상기 소자의 견고성을 높일 수 있다.

[0059]

블렌드 CQD-전자 억셉터 이중접합은 PV 소자들의 개선을 제공할 수 있음이 관찰될 수 있다. 현재는 50%보다 더 높은 효율까지는 비용 또는 공정 복잡성의 증가 없이 그러한 소자로부터 획득될 수 있는 것으로 추정된다. 또한, 상기 블렌드 CQD에 기초한 활성 영역에 의해 제공된 IB는 광전자 소자들의 다른 형태에 유용할 수 있다.

[0060]

다른 실시예에서, 상기 광전자 소자는 복수의 활성 전자 접합부들 또는 서브셀들을 포함할 수 있고, 이는 더욱 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 광전자 소자는 교대의 또는 주기적 CQD 층들(108) 및 전자 억셉터 층(112)을 포함하는 적층 배열을 가질 수 있다. 선택적으로, 전도성(전하 수송) 층들은 각각 CQD-전자 억셉터 이중층 헤테로구조 사이에 개재될 수 있다. 하나 이상의 복수 활성 영역들은 전술한 바와 같은 IB를 포함할 수 있다. 다른 대안으로서, 상기 광전자 소자는 적어도 하나의 CQD-전자 수용체 이중층 헤테로구조 및 다른 종류들의 전자 도너 및 전자 억셉터 재료들에 의해 형성되는 하나 이상의 부가적 이중접합들(예를 들어, 유기 이중접합들, 무기 이중접합들)을 포함하는 적층 배열을 가질 수 있다. 후자의 경우, 상기 CQD-전자 억셉터 이중층 헤테로구조는 특정 목적(예를 들어, IR 감도)을 위해 제공될 수 있고 반면에 헤테로구조의 다른 형태는 다른 목적(예를 들어, 가시 광 감도)을 위해 제공된다.

[0061]

재료들의 다양한 층들은 평면으로 도 1 및 도 2에 도식적으로 묘사된다. 그렇지만, 본 명세서에 개시되는 상기 광전자 소자들은 임의의 특정 기하학 형상으로 한정되지 않은 것으로 이해될 수 있다. 상기 광전자 소자들은 곡선 프로파일 또는 일부 다른 형상을 가질 수 있다. 또한, 이용되는 재료들에 따라, 상기 광전자 소자들은 가요성일 수 있다.

[0062]

상기 CQD층(108) 및 상기 전자 억셉터 층(112) 사이의 경계면은, 도 1 및 도 2에서 평면인 것으로, 도식적으로 묘사된다. 그렇지만, 접합(junction)은 매끄럽지(smooth) 않거나 급격하지(abrupt) 않을 수 있는 것으로 이해될 수 있다. 접합은 양자 점들 및 전자 억셉터 재료를 모두 함유하는, 혼합 영역(mixed region)을 포함하는 것이 가능하다. 또한, 양자 점들 및 전자 억셉터 재료의 영역들이, 각각 대부분(predominantly) 양자 점들인, 그리고, 대부분 전자 억셉터 재료인 상호침투(interpenetrating) 영역들의 네트워크를 형성하는 방식으로, 상기 층들이 형성되는 것도 가능하다. 또한, 단위 기관 면적당 증가된 이중접합 면적을 제공하는, 필라들, 구멍들, 메사들, 또는 다른 마이크로스케일 또는 나노스케일 구조들과 같은 수직 구조가 광 흡수를 향상 또는 조작(manipulate)하는 것에 이용될 수 있다. 그러한 구조는 평면 구조와 동일한 이중접합을 채용할 수 있지만, 다른 예에서는 상기 접합은 3차원으로 확장될 수 있다.

[0063]

CQD-전자 역셉터 이중접합 기반의 소자들의 예가, 주로, 광전자기기의 상황에서 본 명세서에 설명되었지만, 당업자는 본 명세서에서 교시된 CQD-전자 역셉터 헤테로구조가 일반적으로 마이크로전자 소자들에 적용될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 즉, 전자적 접합으로서의 CQD-전자 역셉터 헤테로구조의 이용은 PV-특이적 용도로 한정되지 않는다. 비한정적 예로서 CQD-전자 역셉터 구조는 디스플레이 소자(예를 들면, 플랫 패널 디스플레이), 트랜지스터, 광학 MEMS 소자, 마이크로유체 소자, 랩-온-어-칩(lab-on-a-chip), 외과적으로 이식되는 소자, 등에 있어서 이용될 수 있다.

[0064]

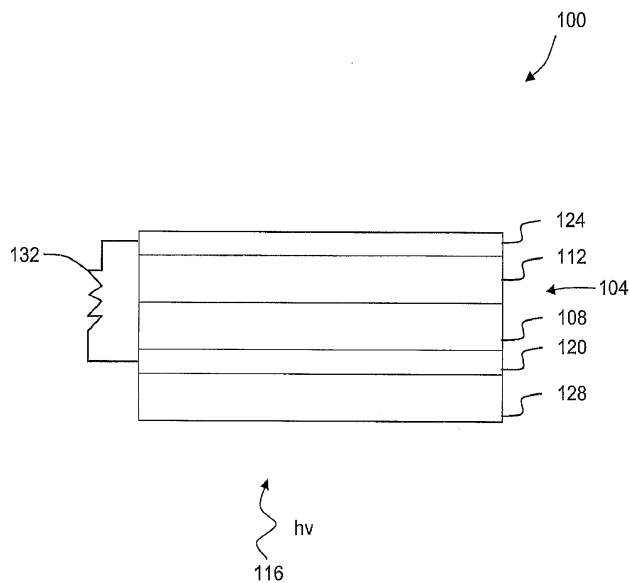
일반적으로, “연통한다” 및 “...와 연통하고 있다”(예를 들면, 제1 구성요소는 제2 구성요소와 “연통한다” 또는 “연통하고 있다”)와 같은 용어는 본 명세서에서는, 2개 이상의 구성요소들 또는 요소들 간의 구조적, 기능적, 기계적, 전기적, 신호적, 광학적, 자기적, 전자기적, 이온적, 또는 유체적 관계를 가리키기 위해 사용된다. 따라서, 하나의 구성요소가, 제2 구성요소와 연통한다고 언급된 경우, 부가적 구성요소들이, 제1 및 제2 구성요소들 사이에 존재하는, 및/또는 동작 가능하게 관련된, 또는 결합될 수 있는 가능성을 배제하는 것을 의도하는 것이 아니다.

[0065]

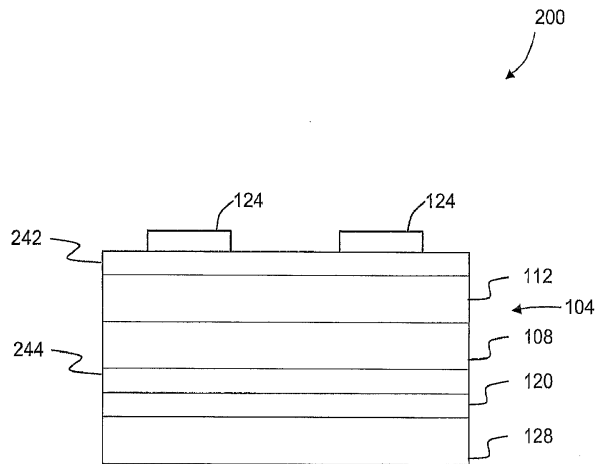
본 발명의 다양한 측면들 또는 세부 사항들은, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 변경될 수 있는 것으로 이해된다. 또한, 상술한 설명은 제한의 목적이 아닌 예시의 목적일 뿐이며, 본 발명은 청구항들에 의해 정의된다.

도면

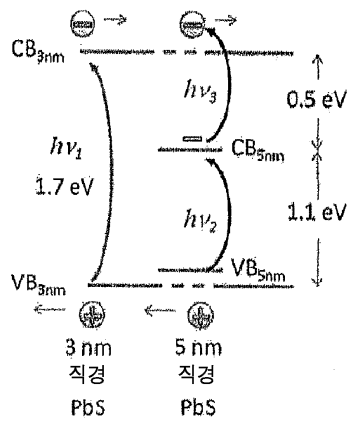
도면1



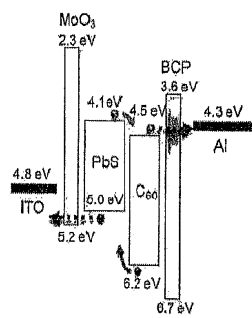
도면2



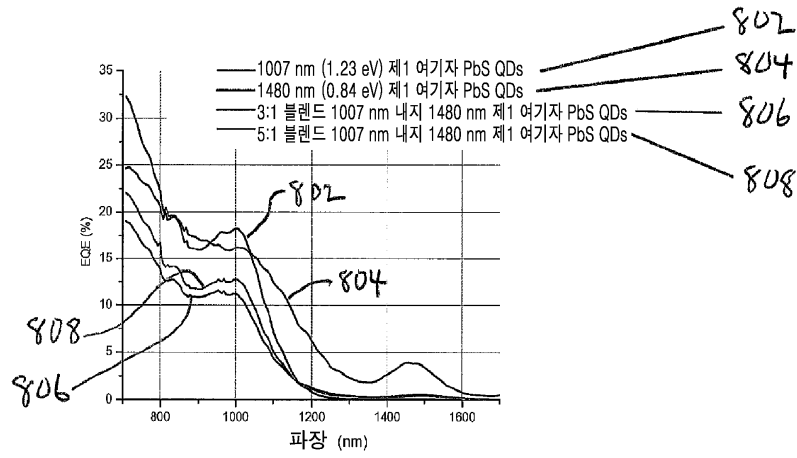
도면3



도면4



도면5a



도면5b

