

황화납/산화아연 나노선을 이용한 양자점 감응형 태양전지

김우석, 용기중*

포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지

(2010년 8월 30일 접수; 2010년 10월 8일 수정본 접수; 2010년 10월 15일 채택)

Quantum Dot Sensitized Solar Cell Using PbS/ZnO Nanowires

Wooseok Kim and Kijung Yong*

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology
San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea

(Received for review August 30, 2010; Revision received October 8, 2010; Accepted October 15, 2010)

요 약

황화납(PbS)을 감응물질로 하는 양자점 감응형 태양전지를 제작하고 효율을 측정해 보았다. 기판에 산화아연(ZnO) 나노선을 기른 후 SILAR(Successive ionic layer adsorption and reaction)법으로 PbS 양자점을 합성하고 이를 주사전자현미경(SEM), X-선 회절(XRD)을 통해 확인하였다. SILAR를 통해서 형성된 나노이종구조는 PbS 나노입자들이 ZnO 나노선 위에 균일하게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 PbS를 이용한 양자점 감응형 태양전지의 최고 효율은 one sun에서 0.075%로 나타났으며, 이는 기존의 다른 감응물질에 비해 비교적 낮은 효율을 나타내었다. 이러한 요인으로는 i) ZnO와 PbS의 밴드갭 배열이 Type-I 형을 이룰 수 있는 가능성, ii) 다양한 크기의 밴드갭을 가지는 PbS에 의한 전하이동 방해 효과, iii) 전해질에 의한 PbS의 안정성 저하 등의 이유를 생각해 볼 수 있으며, 이를 해결하기 위해서는 PbS의 크기분포 조절과 새로운 전해질에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 생각된다.

주제어 : 양자점, 태양전지, 황화납, SILAR법

Abstract : We fabricated quantum dot sensitized solar cells(QDSSC) using PbS as a sensitizer and measured the solar energy conversion efficiency. After growing ZnO nanowires on the substrate by low temperature ammonia solution reaction, PbS QDs were deposited on ZnO nanowires by SILAR(Successive ionic layer adsorption and reaction) method. The morphology and crystallinity of PbS/ZnO nanowires were studied by SEM and XRD. In this study, the maximum conversion efficiency of QDSSC using PbS was 0.075% at one sun, which was lower than that of QDSSC using other sensitizers. The reasons it showed relatively low efficiency are i) the probability of type-I band gap arrangement between ZnO and PbS, ii) disturbance of electron migration by the various-sized PbS band gap, iii) stability dip by the chemical reaction of PbS QDs with electrolyte. To solve these problems, researches about controlling the size distribution of PbS and new type electrolyte would be needed.

Keywords : Quantum dot, Solar cell, PbS, SILAR

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : kyong@postech.ac.kr

1. 서 론

저탄소 녹색성장(Low Carbon Green Growth) 정책과 관련하여 신재생에너지 연구가 각광 받음에 따라 태양광 발전, 연료 전지, 바이오 연료 등 다양한 분야의 에너지 연구가 그 중요성을 더해가고 있다. 이 중에서도 태양광 발전은 공해가 없고 자원이 무한하며 긴 수명을 가진다는 장점이 있어 현재 활발한 연구가 진행되고 있다.

태양전지는 1950년대 최초로 만들어진 이후 70년대의 석유 파동을 거치면서 석유자원의 제한성과 지역 편중성이라는 문제를 극복하기 위하여 석유를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 개발되기 시작하여 80년대에는 단결정 실리콘 태양전지의 광변환 효율이 20%에 이를 정도로 제조기술이 발전되었다. 그러나 2000년 이후 실리콘 태양전지의 광변환 효율이 한계치에 도달하였고, 실리콘의 수요 증가에 의한 가격 증가로 인해 광변환 효율에 대비한 제조단가가 높아져 태양전지의 실용화 및 대량 보급이 어려운 실정이다.

1991년에 스위스 Gratzel 연구실에서 염료감응형 태양전지(DSSC, Dye-sensitized solar cell)라는 새로운 개념의 태양광 에너지 변환 시스템을 처음 보고하였다. 이는 실리콘 태양전지에 비해 제조단가가 낮아 대체 태양전지로 주목을 받았으나 이론적 효율이 높지 않고, 염료가 시간이 지남에 따라 특성이 저하된다는 단점을 가지고 있다. 염료감응형 태양전지의 이러한 단점을 보완하여, 염료 대신 수명이 더 긴 반도체 소재의 작은 나노 입자인 양자점이 염료 역할을 수행하도록 만든 태양전지가 바로 양자점 감응형 태양전지(QDSSC, Quantum dot sensitized solar cell)이다. 따라서 기본적인 메커니즘은 비슷하다고 볼 수 있다.

양자점의 경우 양자제한 효과에 의해 크기에 따라 물질의 밴드갭이 변하므로 밴드갭 조절이 용이하며, 이를 이용하여 다양한 범위의 파장을 흡수할 수 있다. 또한 양자점의 경우 하나의 광자에서 두 개 이상의 전자-정공쌍을 만들어 낼 수 있으므로(MEG, Multiple Exciton Generation) 이론적 효율이 높다. 현재 활발하게 연구되고 있는 양자점 물질로는 CdS, CdSe가 있으며 이 외에도 PbS, InP 등이 있다[1-4]. PbS의 경우 bulk 상태의 밴드갭은 0.41eV로 상대적으로 작은 밴드갭을 가지며, 크기가 작아짐에 따라 양자제한 효과에 의해 더 큰 밴드갭도 가질 수 있다. 또한 밴드갭이 작을수록 MEG 효과가 크게 나타나 높은 효율을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 PbS 양자점을 광촉매 물질인 ZnO 나노선 위에 합성한 후 이를 광전극으로 이용하여 양자점 태양전지를 제조하여 그 효율을 측정해보고, 보다 고효율의 태양전지를 위해 앞으로 나아가야 할 방향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. ZnO 나노선 전극

전극으로 사용할 전도체 유리인 FTO(Fluorine doped Tin

oxide) glass 위에 태양전지의 광촉매 물질로 사용할 ZnO 나노선 어레이를 수열합성법을 통해 합성한다. ZnO 나노선 합성은 본 연구실이 개발한 합성법을 참조하여 합성하였다[5].

2.2. PbS 양자점 합성

만들어진 ZnO 나노선 어레이 위에 PbS를 SILAR(Successive ionic layer adsorption and reaction)법으로 합성한다[6]. 기판을 $Pb(NO_3)_2$ 용액에 30초~1분 정도 담가둔 후 물로 세척하고 다시 Na_2S 용액에 30초~1분간 담가둔 후 물로 세척한다. 다양한 농도의 용액과 SILAR 횟수를 통해 여러 조건에서 PbS 양자점을 합성하였다.

2.3. 양자점 감응 태양전지 제작

2.2에서 만들어진 기판과 대전극을 샌드위치 형태로 붙여서 2전극 시스템을 만든다. Surlyn을 이용하여 전극 사이의 간격을 띄우면서 두 전극을 접합시킨다. 그 후 두 전극의 사이에 액체 전해질을 채우고 빛을 조사하면서 효율을 측정한다.

3. 결과 및 고찰

먼저, 만들어진 ZnO 나노선 위에 PbS를 다양한 농도 조건에서 합성하였다. Figure 1은 ZnO 나노선과 PbS 양자점을 보여주는 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 0.05M의 $Pb(NO_3)_2$ 와 Na_2S 를 사용하여 SILAR법을 통해 PbS를 합성한 것이고, (c)와 (d)는 0.03M의 $Pb(NO_3)_2$ 와 Na_2S 를 사용하여 같은 방법으로 PbS를 합성한 것이다. 바로 합성한 ZnO 나노선과 비교했을 때 PbS의 증착 후 나노선 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었으며 이는 나노선 표면에 PbS 나노입자가 증착되기 때문이다. 비교적 높은 농도 조건에서 PbS를 합성할 경우 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 판상의 결정이나 크기가 크고 균일하지 않은 PbS가 합성되는데, 이러한 결정들은 그림자 효과에 의해 태양전지에서

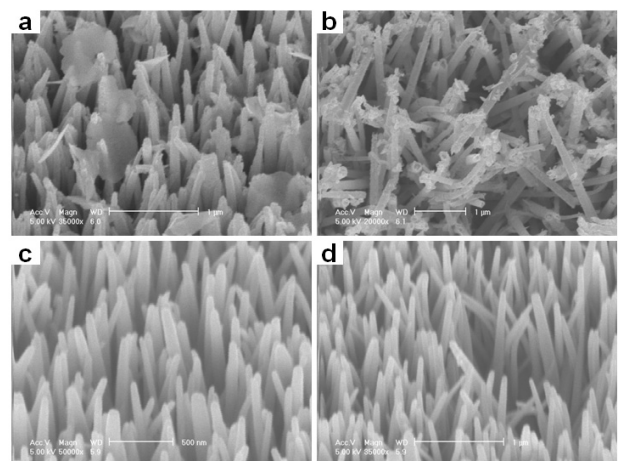


Figure 1. Tilted SEM images of ZnO nanowires and PbS Quantum dots by SILAR. (a),(b) 0.05M, (c),(d) 0.03M.

빛이 나노선 아랫부분까지 도달하지 못하게 작용할 수 있으며 효율을 낮추는 요인이 된다. 또한 입자의 크기가 클수록 양자제한 효과가 줄어들게 되며 PbS의 밴드갭 크기가 감소하게 되어 ZnO와의 Type-II 밴드갭 배열이 맞지 않을 수 있고, 이 경우 좋은 효율을 기대하기 어렵다. 따라서 낮은 농도 조건에서의 합성이 필수적이며, 농도가 낮을수록 양자제한 효과가 크게 나타날 것이라고 예측할 수 있다[3]. (c)와 (d)의 경우와 같이 0.03M의 Pb(NO₃)₂와 Na₂S를 사용할 경우 0.05M의 농도 조건에서와 비교하여 판상 결정이나 나노선 끝단에 결정들이 묻치는 현상을 볼 수 없다. 이 경우 SEM 사진으로는 PbS가 합성되었는지 확인하기 어려우나, 기판의 색깔 변화(검은색)로부터 나노선에 PbS가 합성되었고 이를 통해 PbS 양자점이 나노선을 따라 얇은 막처럼 둘러싸여 있음을 알 수 있다.

이와 같은 사실을 조금 더 정확하게 확인하기 위해 XRD를 통해 분석해보았다. Figure 2의 XRD 그래프에서 ZnO와 PbS의 결정 peak를 확인하였고, 이를 통해 합성된 물질이 PbS임을 알 수 있었다. ZnO 나노선은 (001)방향의 1차원 구조를 형성하므로 그 방향으로의 XRD peak가 가장 강하며, PbS의 경우 XRD peak의 강도가 가장 큰 (100)방향으로의 성장이 두드러진다. XRD 그래프에서 얻을 수 있는 값들과 Scherrer 식을 이용하면 평균 입자 크기를 알 수 있는데, 이를 이용하여 PbS 양자점의 크기를 구해보았다.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Scherrer equation}) \quad (1)$$

식에서 L은 입자의 크기이며, λ는 X-선의 파장, β는 peak의 FWHM, θ는 Bragg's angle을 나타낸다. Figure 2에서 확대된 그래프의 PbS peak 중 강도가 큰 (100)과 (111)의 입자 크기를 구해보면 각각 0.7 nm, 1.0 nm의 값을 구할 수 있으며, 이를 통해 비교적 작은 크기의 양자점이 생성되었다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3은 흡광도를 나타낸 그래프이다. 흡광도는 태양전지에서 효율을 결정하는 중요한 요소라고 볼 수 있다. SILAR법으

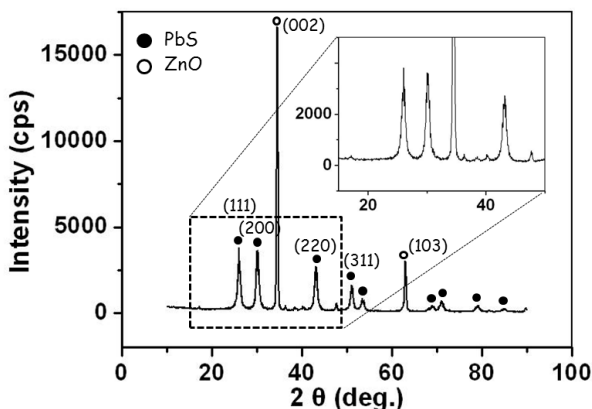


Figure 2. X-ray diffraction(XRD) data of ZnO nanowires and PbS Quantum dots.

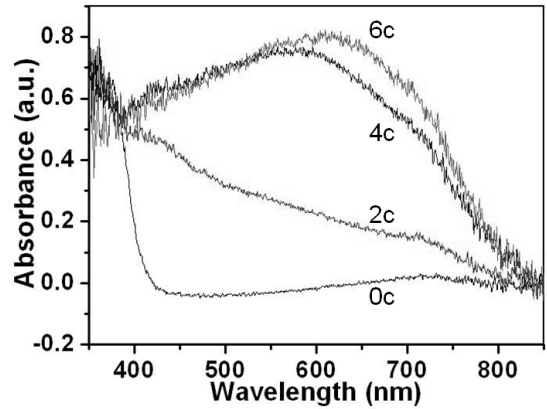


Figure 3. Diffused reflectance spectra(DRS) of ZnO nanowires and PbS Quantum dots depending on SILAR cycle.

로 PbS 양자점을 합성하면서 SILAR 횟수에 따른 흡광도의 변화를 양자점을 합성하지 않은 ZnO 나노선과 비교하여 보았다. ZnO의 경우 3.34 eV의 비교적 넓은 밴드갭을 가지며, 400 nm 이하의 자외선 영역의 파장을 가지는 빛을 흡수할 수 있다. 여기에 PbS를 합성할 경우 PbS는 ZnO에 비해 작은 밴드갭을 가지므로 더 높은 파장 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 따라서 흡수 한계가 높은 파장 영역대로 이동하게 된다. 그래프를 보면 SILAR 횟수가 증가함에 따라 흡수 한계는 그렇게 큰 변화를 보이지 않으나 흡광도에 어느 정도 차이를 보이는데, 처음의 적은 횟수에서 6회까지는 흡광도가 증가하였고 이후에는 어느 정도 포화되는 것을 확인하였다. 이를 통해 SILAR를 6회 시행하여 PbS를 합성했을 때 많은 빛을 흡수할 수 있으며, 높은 효율을 나타낼 것이라고 기대할 수 있다[3]. 흡수 한계 값으로부터 각 물질의 밴드갭을 어느 정도 알 수 있는데, ZnO의 경우 3.1 eV(400 nm), PbS는 1.46 eV(850 nm)의 값을 보였다. Bulk PbS의 밴드갭이 0.41 eV인 것을 고려했을 때, 양자제한 효과에 의해 이러한 밴드갭을 보이고 있다고 볼 수 있다.

앞선 실험 결과들을 토대로 하여 Figure 4와 같이 태양전지를 제작해보았다. 전도성 유리 기판인 FTO glass에 ZnO 나노

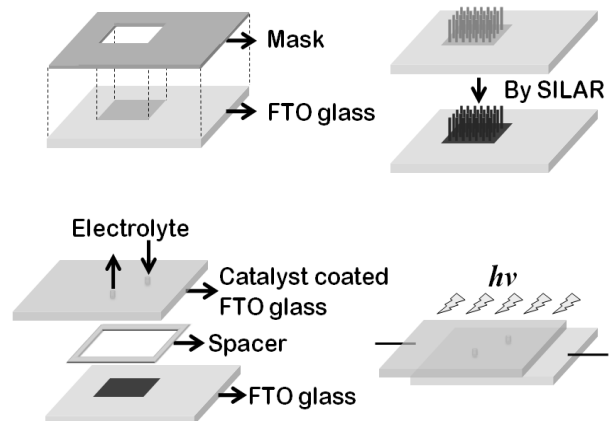


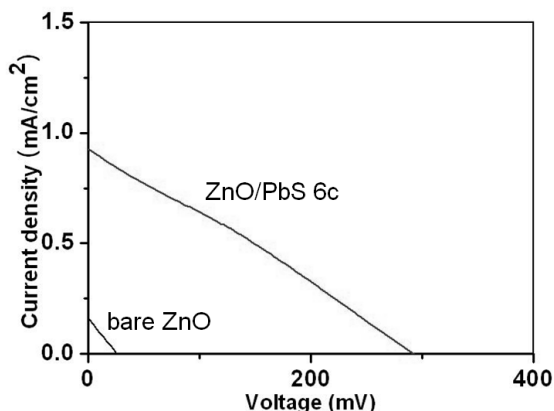
Figure 4. Schematic diagram of QDSSC fabrication.

Table 1. Photovoltaic parameters including short circuit current density(JSC), open circuit voltage(VOC), fill factor (FF) and power conversion efficiency in QDSSC

Materials	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Eff. (%)
Bare ZnO	0.15	0.025	0.27	0.001
ZnO/PbS 6c	0.92	0.293	0.28	0.075

선을 기르고 PbS 양자점을 합성한 후 샌드위치 형태로 대전극을 접합시킨다. 산화 환원 반응을 통해 전자를 공급하는 전해질 물질로는 폴리요오드화물 액체 전해질을 사용하였고, 전도체 유리에 금 박막을 증착시켜 대전극으로 사용하였다. 활동층은 5 mm × 5 mm 크기로 제작하였으며, 효율 측정은 one sun (AM 1.5)의 빛을 내는 solar simulator로 빛을 쬐어주며 진행하였다.

Figure 5는 전압에 따른 전류량 변화를 나타낸 그래프로서, 이를 통해 태양전지의 효율을 알 수 있다. Figure 5의 결과를 정리해보면 Table 1과 같다. Table 1은 태양전지의 광전기적 특성—개방전압(Voc), 단락전류밀도(Jsc), fill factor, 효율을 나타낸 표로서, Table을 통해 bare ZnO 나노선만을 가지고 전지를 만들었을 때와 PbS 양자점을 감응물질로 이용할 때의 효율을 비교해볼 수 있다. PbS가 빛을 받아 전자-정공쌍을 만들어내는 역할을 하기 때문에 ZnO 단독으로 있을 때보다 전지의 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 양자점 감응 태양전지에서 널리 쓰이는 CdS, CdSe와 같은 물질은 1% 이상의 효율을 보이는데 비해서[1,2,7], 본 연구의 PbS를 이용한 태양전지는 0.075%의 낮은 효율을 보였다. 이렇게 낮은 효율을 보이는 이유를 생각해보면, 먼저 ZnO와 PbS 사이의 밴드갭 배열이 맞지 않을 수 있다는 점을 들 수 있다. 태양전지가 제대로 작동하기 위해서는 감응물질과 광촉매 물질간의 밴드구조가 Type-II 형을 이루어야 하는데, bulk 상태의 PbS와 ZnO의 경우에는 Type-I 형의 밴드 구조를 형성하며 양자제한 효과에 의해 밴드갭이 증가한 PbS의 경우에는 ZnO와 Type-II 형을 이룬다. 이

**Figure 5. Photocurrent density(J)-Voltage(V) curves of bare ZnO and ZnO/PbS 6c.**

경우 양자제한 효과가 작으면 밴드갭이 조금 증가하더라도 여전히 그대로 Type-I의 구조를 이룰 수 있기 때문에 이렇게 되면 높은 효율을 기대하기 어렵다. 따라서 이러한 문제라면, PbS 양자점의 크기를 조금 더 작게 합성할 필요가 있다. 또한 SILAR법으로 합성할 경우 한 번이 아니라 여러 차례에 걸쳐 양자점을 합성하는 방법이므로 크기가 균일하지 않고 다양한 크기의 양자점이 만들어질 수 있으며, 이렇게 되면 밴드갭 또한 균일하지 못하므로 전자의 이동에 방해가 되며 전자가 전해질 쪽으로 새어나갈 수 있기 때문에 효율이 저하되는 요인이 된다. 그리고 전해질 용액에 의한 PbS 양자점의 안정성 저하 문제를 고려해볼 수 있다. 실제로 전지를 만들어서 효율을 측정하는 과정에서 시간이 지남에 따라 효율이 감소하는 것을 확인하였다. 액체 전해질의 경우 화학반응에 의해 양자점을 부식시킬 수 있기 때문에 이를 방지하기 위한 적절한 전해질의 선택이 중요하다. 양자점 감응형 태양전지의 감응물질로 PbS를 사용한 다른 논문에서 전해질 물질로 코발트 콤플렉스 전해질을 사용하는 것을 볼 수 있는데, 코발트 콤플렉스 전해질의 경우 작은 세기의 빛에서 높은 효율을 보이거나 one sun 정도의 강한 빛에서는 산화-환원 반응이 원활하게 이루어지지 않아 전해질로서의 역할을 충분히 수행하지 못한다[2, 3]. 따라서 이를 보완하기 위해서는 PbS와 반응하지 않는 안정한 전해질을 사용해야 하며, 이외에도 양자점과 전해질 사이에 보호층을 증착하는 방법, 고체 전해질을 사용하는 것, 전해질을 사용하지 않고 이질 접합을 이용한 전지를 만드는 것도 고려해 볼 수 있을 것이다.

4. 결 론

PbS를 감응물질로 이용하여 양자점 감응형 태양전지를 제작해 보았다. 낮은 농도 조건(~0.03M)에서 SILAR를 6회 시행하였을 때 가장 높은 흡광도를 나타내었다. 이때의 태양전지 효율은 0.075%를 보였으며, 기존의 다른 감응물질을 사용한 양자점 감응형 태양전지에 비해 낮은 효율을 보였다. 이는 ZnO와 PbS 사이의 밴드갭 배열이 맞지 않고, 균일한 크기의 PbS 양자점 합성이 어렵기 때문에 그로 인해 균일하지 못한 밴드갭을 가짐으로써 전자의 이동을 방해하며, PbS 양자점의 안정성을 저하시키는 전해질을 사용함으로써 인한 문제점 때문이라고 생각된다. 따라서 이를 해결하기 위해서는 PbS 양자점 합성 시 크기 분포를 조절하여 작고 균일한 크기의 양자점을 만들 수 있도록 해야 하며, 새로운 전해질에 대한 연구가 필요할 것이다.

참고문헌

1. Sun, W. T., Yu, Y., Pan, H. Y., Gao, X. F., Chen, Q., and Peng, L. M., "CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotube-array Photoelectrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(4), 1124-1125 (2008).
2. Lee, H. J., Yum, J.-H., Leventis, H. C., Zakeeruddin, S. M., Haque, S. A., Chen, P., Seok, S. I., Gratzel, M., and Nazeeruddin, Md. K., "CdSe Quantum Dot-sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1% at Full-sun Intensity," *J. Phys. Chem. C*, **112**(30),

- 11600-11608 (2008).
- Lee, H. J., Chen, P., Moon, S.-J., Sauvage, F., Sivula, K., Bessho, T., Gamelin, D. R., Comte, P., Zakeeruddin, S. M., Seok, S. I., Gratzel, M., and Nazeeruddin, Md. K., "Regenerative PbS and CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with a Cobalt Complex as Hole Mediator," *Langmuir*, **25**(13), 7602-7608 (2009).
 - Zaban, A., Micic, O. I., Gregg, B. A., and Nozik, A. J., "Photosensitization of Nanoporous TiO₂ Electrodes with InP Quantum Dots," *Langmuir*, **14**(12), 3153-3156 (1998).
 - Tak, Y., and Yong, K., "Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method," *J. Phys. Chem. B*, **109**(41), 19263-19269 (2005).
 - Tak, Y., Hong, S. J., Lee, J. S., and Yong, K., "Solution-based Synthesis of a CdS Nanoparticle/ZnO Nanowire Heterostructure Array," *Cryst. Growth Des.*, **9**(6), 2627-2632 (2009).
 - Shalom, M., Dor, S., Ruhle, S., Grinis, L., and Zaban A., "Core/CdS Quantum Dot/Shell Mesoporous Solar Cells with Improved Stability and Efficiency Using an Amorphous TiO₂ Coating," *J. Phys. Chem. C*, **113**(9), 3895-3898 (2009).