ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 2, 2016.
http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.186

<연구논문>

이차원 반도체 소재를 이용한 투명 태양전지 특성에 관한 연구

좌태헌†, 현철민†, 김민식, 이혁주, 안지훈*

한국해양대학교 전자소재공학과

Transparent Photovoltaic Device using Two-dimensional Transition-metal Dichalcogenides

Tae-Hun Jwa†, Chul-Min Hyun†, Min-Sik Kim, Hyeok-ju Lee, Ji-Hoon Ahn*

Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea

(Received February 29, 2016 ; revised March 5, 2016 ; accepted March 9, 2016)

Abstract

In this study, we fabricated the transparent photovoltaic device using 2-dimensional transition-metal dichalcogenides and investigated the transparency and photovoltaic characteristics. P-n heterojunction was formed by mechanical exfoliation and aligned transfer method on the transparent sheet using n-type MoS_2 and p-type WSe_2. Our transparent photovoltaic device exhibited the open-circuit voltage of ~ 0.15 V and the short-circuit current of 0.48 nA under illumination of white light.

Keywords : Photovoltaic, Transparent, Transition-metal dichalcogenide, Aligned transfer

1. 서 론

최근 투명성, 유연성을 갖는 전자소자 또는 광전소자는 portable, wearable, implantable 소자에 응용 가능성 때문에 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[1-4]. 특히 투명성을 갖는 태양전지의 경우 건물 외관에 부착되거나 발광 소자에 부착되어 버려지는 광 에너지를 이용하여 전력을 발생시키는 energy harvesting device로 응용 될 수 있는 가능성이 있어서 산화물 반도체[5]나 고분자 반도체 소재[6], 또는 nano-wire [7]등을 이용하여 투명 태양전지를 제작하는 연구가 진행되었다. 하지만, photon을 흡수하여 electron-hole pair를 형성시켜 기전력을 발생시키는 태양전지의 기본 원리 때문에 투명한 태양전지는 가시광 영역의 빛을 발전에 사용하기가 어려워 대부분의 연구 결과는 자외선이나 적외선 영역에서 동작하는 태양전지를 제작하는데 집중되었다. 한편 이차원 결정구조를 갖는 전이금속 칼코게나이드 화합물(transition-metal dichalcogenides)은 in-plane 방향으로는 강한 공유결합을 하고 있지만 out-of-plain 방향으로는 매우 약한 van der Waals 결합을 하고 있기 때문에 원자층 레벨의 매우 얇은 수준으로 떼어나거나 합성하기 용이하다[8-9]. 또한 대표적인 이차원 소재인 그래핀과 다르게 반도체 특성을 갖고 있어 트랜지스터의 채널 물질 또는 발광/수광 소자로의 응용이 가능하다[10-12]. 따라서 전이금속 칼코게나이드 화합물을 매우 얇게 형성시키면 투명하고 유연성을 갖기 때문에 최근 유연, 투명 소자로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[13-15]. 특히 n-type 반도체 특성을 갖는 대표

*Corresponding Author: Ji-Hoon Ahn
Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University
Tel: +82-51-410-4789 ; Fax: +82-51-404-3986
E-mail: ajh1820@kmou.ac.kr
†These authors contributed equally to this work

적인 이차원 소재인 MoS_2와 p-type 반도체 특성을 갖는 대표적인 이차원 소재인 WSe_2의 bandgap이 약 1.2 ~ 1.8 eV로 보고되고 있어[16-17] 가시광 영역의 photon과 광-전 상호 작용이 가능하다.

본 연구에서는 이차원 전이금속 칼코게나이드 화합물이 투명하다는 장점, 그리고 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있다는 장점에 착안하여 가시광 영역의 빛을 광발전에 사용할 수 있는 투명 태양전지를 제작하고 그 응용 가능성을 확인하는 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 그림 1과 같은 과정을 통해 이차원 소재를 이용한 투명 태양전지를 제작하였다. Si wafer 상에 SiO_2가 300 nm 두께로 성장 된 기판을 사용하였으며 태양전지를 제작하기 위한 이차원 전이금속화합물(transition metal dichalcogenide, TMD) 소재로, 가장 대표적인 n-type 물질인 MoS_2와 p-type 물질인 WSe_2를 사용하였다. 먼저 스카치 테이프 박리법(scotch tape for exfoliation)을 사용하여 bulk 형태의 MoS_2와 WSe_2 소재로부터 flake 형태의 MoS_2와 WSe_2 층을 박리한 뒤 이를 각각의 SiO_2 기판에 전사시켰다. 두 물질의 이종접합 구조를 형성시키기 위하여, 박리된 WSe_2가 전사된 wafer상에 polymethyl methacrylate (PMMA)를 코팅한 뒤, 이를 불산(HF)을 이용하여 SiO_2 층을 etching하여 투명한 PMMA에 WSe_2 층만 붙어있는 형태로 분리하였고, 이 샘플을 XYZ aligner를 통해 MoS_2 flake와 접합시키는 방법을 사용하였다. MoS_2/WSe_2 이종접합 샘플 상에 전극을 형성시켜주기 위하여 e-beam lithography를 사용하여 전극 위치를 define 하였고 e-beam evaporation법으로 10 nm 두께의 Ti와 50 nm 두께의 Au를 연속 증착한 뒤 lift-off 법으로 소자를 형성시켰다. 마지막으로 소자가 형성 된 기판에 PMMA를 코팅하여 SiO_2층을 불산(HF)에 etching한 뒤 소자가 부착 된 PMMA를 투명한 시트지 위에 전사시켜 투명 태양전지를 제작하였다.

Atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 bulk 소재로부터 박리시킨 MoS_2와 WSe_2의 두께를 확인하였고 optical microscope (OM)이용하여 소자 제작과정을 확인하였다. 제작 된 소자의 photovoltaic 특성을 확인하기 위하여 백색광원 조사 여부에 따른 *I-V* characteristic을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 실험 단계 별 샘플의 OM image이다. 먼저 그림 2(a)는 스카치 테이프 박리법으로 SiO_2 기판 위에 전사시킨 MoS_2 flake (blue color) 상에 WSe_2 flake (red color)를 aligned transfer 시킨 후의 OM image이다. AFM으로 확인 한 MoS_2 와 WSe_2 flake의 두께는 각각 8.6 nm와 14.2 nm 였으며, 이는 이차원 층상구조 MoS_2의 약 13 layers와

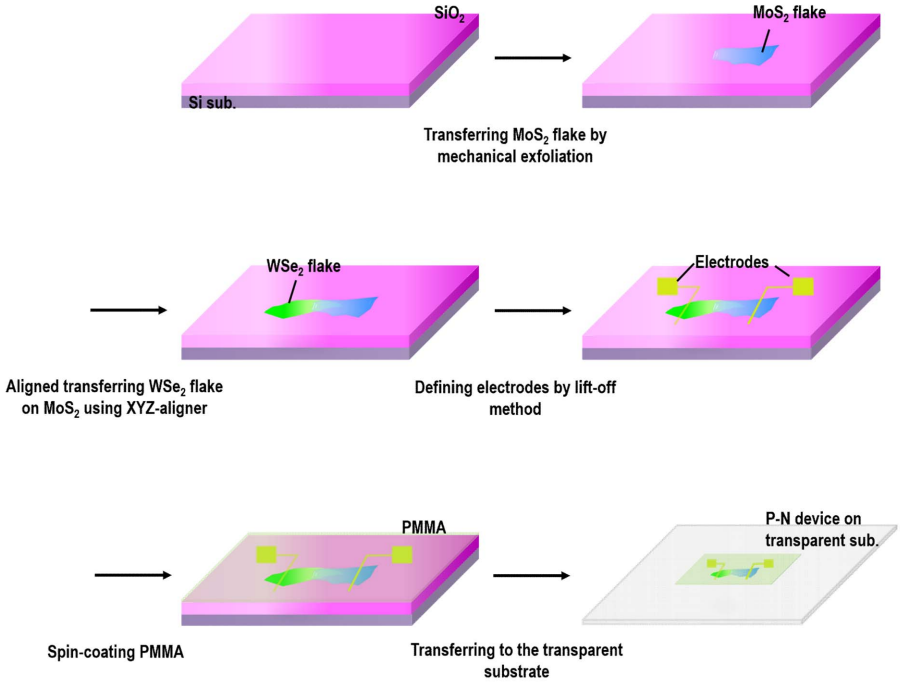

Fig. 1. Experimental procedure to fabricate transparent photovoltaic device using 2-dimensional materials.

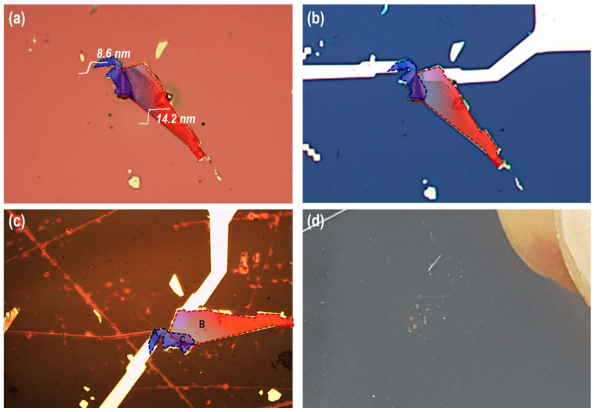

Fig. 2. Optical microscope (OM) images of (a) MoS_2-WSe_2 heterostructure, (b) p-n device with two Ti/Au electrodes on SiO_2. (c) OM image and (d) photograph of MoS_2-WSe_2 heterojunction device on transparent sheet.

WSe_2의 약 22 layers 두께에 해당된다. 그림 2(b)는 MoS_2와 WSe_2을 이용하여 이차원 소재 p-n 접합을 형성시킨 샘플 위에 전극을 형성시킨 후의 OM image이며, 그림 2(c)는 이를 다시 투명시트지 위에 전사시켜 투명 태양전지를 제작한 뒤의 OM image 이다. 그림에서 볼 수 있듯이 이차원 소재의 이종 접합 후 전극까지 형성시킨 뒤 이를 일체형으로 투명 기판에 전사시켰음에도 이차원 결정 소재나 전극 상에 손상은 관찰할 수 없었다. 그림 2(d)는 제작된 투명 태양전지 소자의 실제 사진이며, 육안으로 전극은 gold color로 확인이 되나 양 전극 사이의 이차원 소재의 p-n 접합 부위는 매우 투명해 보였다. 따라서 이의 실제 투명성을 확인하기 위하여 그림 2(c)의 A(MoS_2), B(WSe_2), C(MoS_2/WSe_2 heterojunction)로 표기한 부분에 대하여 각각 파장에 따른 빛 투과도를 측정하였다.

그림 3(a)는 투과도 측정을 위한 장치의 모식도이며, 3(b)는 각 부위에서 측정 된 투과도를 도시한 것이다. Supercontinum laser 장치에서 발생 된 광원을 monochromator를 이용해 단색광으로 변환 시킨 뒤 이를 광학현미경을 통해 집속시키는 방식으로 샘플에 조사하였으며, 샘플 뒷면에 photodetector를 위치시켜 투과도를 측정하였다. 먼저 이차원 소재가 없는 기판 부분의 투과도(T_{sub})를 측정한 뒤, MoS_2, WSe_2, MoS_2/WSe_2 heterojunction 부분에서의 투과도(T_{sample})를 각각 측정하여 그 비를 구해 투과도를 정량화 하였다. 상대적으로 crystal의 두께가 얇은 MoS_2 부분에서는 1.55 ~ 2.1 eV 영역에서 약 80 ~ 90%의 높은 빛 투과성을 관찰할 수 있었지만 상대적으로 두께가 두꺼운 WSe_2 영역에서는 50% 내외의 빛 투과성을 갖는 것으로 관찰되었다. WSe_2

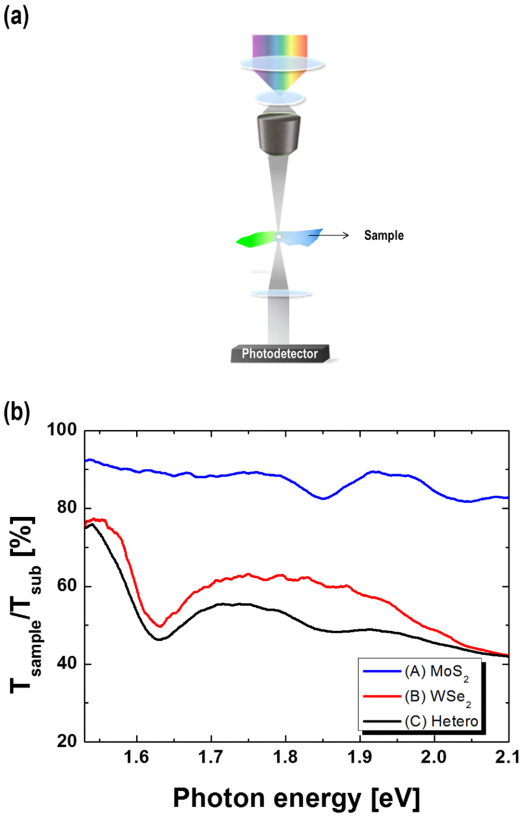

Fig. 3. (a) Transparency measurement scheme and (b) ratio of transparency of sample to substrate.

부분에 빛을 조사하였을 때, 1.6 eV 근처에서 급격하게 투과도가 감소하는 것이 관찰되었는데 이는 WSe_2의 energy band edge에서의 electron-hole pair 형성의 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다. MoS_2와 WSe_2가 이종 접합 된 부위에서의 투과도는 낮은 투과성을 보인 WSe2에서 값과 유사하며 그 형태는 MoS_2와 WSe_2 각각에서의 그래프를 합친 형태로 나타나는 것을 확인하였다. 즉, 이종접합 된 부위의 샘플의 두께가 약 22 nm로 비교적 두꺼우나, 가시광 영역에서 50% 이상의 빛 투과도를 보였고 샘플의 두께를 감소시키면 투과도를 개선시킬 수 있을 것이라고 생각된다.

그림 4(a)는 실제로 태양전지 특성을 확인하기 위하여 백색광 조사 유무에 따른 전류-전압 관계를 측정한 결과이며 그림 4(b)는 위의 그래프의 저전압 상태를 확대한 그림이다. 측정 시 광원으로 백색광을 사용한 이유는 LCD panel이나 형광등과 같은 일상 생활에서의 버려지는 빛을 사용하여 전압을 발생시킬 수 있는지 여부를 판단하기 위해 백색광을 사용하였다. 빛을 조사하지 않고(dark) 전류-전압관계를 측정한 결과 전형적인 p-n diode 특성인 정류 곡선을 보였고 백색광을 조사한 상태에서 전압에 따른 전류를 측정한 결과 전류가 크게 증가

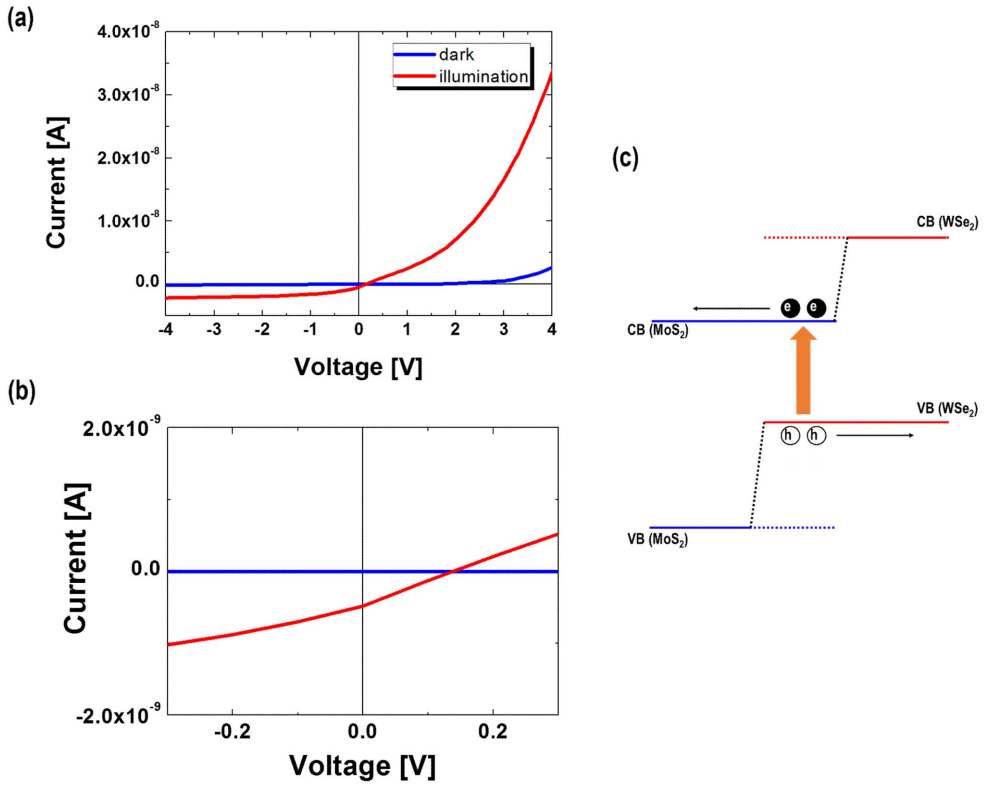

Fig. 4. (a) I-V characteristics of MoS_2/WSe_2 device in the dark and under illumination and (b) its enlarged graph near the 0 V. (c) Corresponding band diagram of the MoS_2/WSe_2 heterojunction at zero bias.

하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 off-current 값도 빛 조사에 따라 크게 증가하여 –2 V에서 2order 정도 증가하였고 이는 제작된 p-n 소자가 photodetector로도 응용될 수 있음을 의미한다. 또한 제작된 투명 태양전지의 개방전압(V_{oc})은 약 0.15 V로 확인되었으며 단락 전류(I_{sc})는 약 0.48 nA였다. 이는 그림 4(c)의 band diagram과 같이 MoS_2와 WSe_2의 이종접합 부위를 type-II flat band alignment로 가정할 시, WSe_2의 valence band maximum와 MoS_2의 conduction band minimum사이에서 electron-hole pair가 생성되어 약 0.15 eV band offset에 해당되는 기전력이 발생함을 의미한다.

4. 결 론

이차원 결정구조를 갖는 반도체 소재의 투명 태양전지 응용 가능성을 확인하기 위해 n-type의 MoS_2 flake와 p-type의 WSe_2 flake를 이용하여 p-n heterojunction 소자를 투명 시트지 상에 구현하고 특성을 살펴보았다. 제작 된 투명 태양전지는 육안으로 매우 투명해 보였고 실제 투과도 측정 시 가시광 영역에서 약 50%의 광 투과도를 갖는 것으로 확인하였다. 태양전지 특성을 확인하기 위하여 백색광 조사 유무에 따른 전류-전압 관계를 측정해 본 결과 약 0.15 V의 개방전압과 약 0.48 nA의 단락전류 값을 갖는 태양전지로 작동함을 확인하여 이차원 소재를 이용한 투명 태양전지의 가능성을 확인할 수 있었다.

References

[1] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya, Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductor, Nat. Mater., 8 (2009) 494-499.

[2] C. C. Lu, Y. C. Lin, C. H. Yeh, J. C. Huang, and P. W. Chiu, High mobility flexible graphene field-effect transistors with self-healing gate dielectrics, ACS Nano, 6 (2012) 4469-4474.

[3] M. G. Chung, D. H. Kim, D. K. Seo, T. Kim, H. U. Im, H. M. Lee, J. B. Yoo, S. H. Hong, T. J. Kang, and Y. H. Kim, Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration, Sens. Actuators B, 169 (2012) 387-392.

[4] W. J. Yu, S. Y. Lee, S. H. Chae, D. Perello, G. H. Han, M. Yun, and Y. H. Lee, Small Hysteresis Nanocarbon-based integrated circuits on flexible

and transparent plastic substrate, Nano Lett., 11 (2011) 1344-1350.

[5] C. C. Chen, L. Dou, R. Zhu, C. H. Chung, T. B. Song, Y. B. Zheng, S. Hawks, G. Li, P. S. Weiss, and Y. Yang, Visibly transparent polymer solar cells produced by solution processing, ACS Nano, 6 (2012) 7185-7190.

[6] B. Chen, Z. Zuo, Y. Liu, Q. Zhan, Y. Xie, H. Yang, G. Dai, Z. Li, G. Xu, and R. Li, Tunable photovoltaic effects in transparent $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ capacitors, App. Phys. Lett., 100 (2012) 173903.

[7] W. Wang, Q. Zhao, H. Li, H. Wu, D. Zou, and D. Yu, Double-sided, ITO-Free, flexible dye-sensitized solar cells based on metal wire/ZnO nanowire arrays, Adv. Funct. Mater., 22 (2012) 2775-2782.

[8] J. H. Ahn, M. J Lee, H. Heo, J. H. Sung, K. Kim, H. Hwang, and M. H. Jo, Deterministic two-dimensional polymorphism growth of hexagonal n-type SnS_2 and orthorhombic p-type SnS crystals, Nano Lett., 15 (2015) 3703–3708.

[9] Y. Shi, H. Li, and L. Li, Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques, Chem. Soc. Rev., 44 (2015) 2744-2756.

[10] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, Nat. Nanotech., 7 (2012) 699-712.

[11] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, ACS Nano, 8 (2014) 1102-1120.

[12] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S. K. Banerjee, and L. Colombo, Electronics based on two-dimensional materials, Nat. Nanotech., 9 (2014) 768-779.

[13] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, Two-dimensional flexible nanoelectronics, Nat. Commun., 5 (2014) 5678.

[14] G. H. Lee, Y. J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C. H. Lee, M. S. Choi, D. Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, and J. Hone, Flexible and transparent MoS_2 field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures, ACS Nano, 7 (2013) 7931-7936.

[15] J. Pu, Y. Yomogida, K. K. Liu, L. J. Li, Y. Iwasa, and T. Takenobu, Highly flexible MoS_2 thin-film transistors with ion gel dielectrics, Nano Lett., 12 (2012) 4013-4017.

[16] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2, Nano Lett., 10 (2010) 1271-1275.

[17] R. Coehoorn, C. Haas, and R. A. de Groot, Electronic structure of $MoSe_2$, MoS_2, and WSe_2. II. The nature of the optical band gaps, Phy. Rev. B, 35 (1987) 6203-6206.