

메조포러스 이산화티타늄 박막 기반 양자점-감응 태양전지

이효중*

전북대학교 화학과/생리활성소재 과학과

(2015년 2월 8일 접수 : 2015년 2월 13일 채택)

Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on Mesoporous TiO₂ Thin Films

Hyo Joong Lee*

Department of Chemistry and Bioactive Material Sciences, Chonbuk National University,
Jeonju, 561-756, South Korea (ROK)

(Received February 8, 2015 : Accepted February 13, 2015)

초 록

본 총설은 다공성의 메조포러스 이산화티타늄 박막을 기반으로 하는 양자점-감응 태양 전지의 최근 발전 과정에 대해 정리하였다. 나노스케일의 무기물 양자점이 가지는 본질적 특성에 기반하고 다양한 양자점 구성 물질을 이용하여, 용액-공정 기반의 다양한 3세대 박막 태양전지를 만들 수 있었다. 양자점 감응제는 준비하는 방법에 따라 크게 2가지로 나눌 수 있는데, 첫 번째는 콜로이드 형태로 용액상에서 준비한 다음 TiO₂ 표면에 붙이는 것이고 두 번째는 양자점 전구체가 녹아있는 화학조를 이용하여 직접 TiO₂ 표면에 성장시키는 것이다. 폴리설퍼이드 전해질을 사용하여, 콜로이드 양자점 감응제의 경우는 최근 들어 정밀한 조성 조절을 통하여 전계 광전 변환 효율이 ~7%에 이르렀고 화학조 침전법을 이용하여 준비된 대표적 감응제인 CdS/CdSe는 ~5%의 효율을 보이고 있다. 앞으로는 지금까지 보고된 양자점 감응제의 뛰어난 광전류 생성 능력을 유지하면서, 새로운 정공 전달체의 개발 및 계면 조절을 통한 개방 전압과 채움 상수의 개선을 통한 효율 증가 및 안정성에 관한 체계적 연구가 필요한 상황이다.

Abstract : This review article summarizes the recent progress of quantum dot (QD)-sensitized solar cells based on mesoporous TiO₂ thin films. From the intrinsic characteristics of nanoscale inorganic QDs with various compositions, it was possible to construct a variety of 3rd-generation thin film solar cells by solution process. Depending on preparation methods, colloidal QD sensitizers are pre-prepared for later deposition onto the surface of TiO₂ or *in-situ* deposition of QDs from chemical bath is done for direct growth of QD sensitizers over substrates. Recently, colloidal QD sensitizers have shown an overall power conversion efficiency of ~7% by a very precise control of composition while a representative CdS/CdSe from chemical bath deposition have done ~5% with polysulfide electrolytes. In the near future, it is necessary to carry out systematic investigations for developing new hole-conducting materials and controlling interfaces within the cell, thus leading to an enhancement of both open-circuit voltage and fill factor while keeping the current high value of photocurrents from QDs towards more efficient and stable QD-sensitized solar cells.

Keywords : Quantum dot sensitizer, solar cell, colloid, chemical bath deposition

*E-mail: solarlee@jbnu.ac.kr

1. 서 론

태양전지 개발의 역사는 반도체 물질의 이해 및 응용과 그 궤적을 같이하고 있다는 것은 주지의 사실이다.¹⁾ 1970-80년대의 석유 과동을 거치면서 벌크 반도체 박막 전극을 이용한 광전기화학적 전지[photoelectrochemical (PEC) cell]에 관한 연구는 매우 높은 관심을 끌었지만, 실질적인 결과는 얻지 못한 상태에서 연구의 열기는 쇠퇴하였다.^{2,3)} 한편, 1980년대 말과 1990년대 초에 연구자들의 큰 관심을 끈 분야는 양자점 (quantum dot, QD)이라 불린 나노스케일의 결정성 반도체 물질의 효과적 용액상 준비 및 그 다양한 응용에 관한 연구였다.⁴⁾ 소수의 기존 보고와는 달리 용액에서 콜로이드 형태로 크기 및 형상이 조절될 수 있는 준비법이 보고되고, 그 크기에 따라 양자 구속 효과 (quantum confinement effect)를 극명히 보여주는 발광 색깔의 변화는 많은 연구자들의 관심을 끌기에 충분하였다.⁵⁾ 이러한 양자점 기반 초기 응용 연구는 고효율의 발광 현상을 이용한 바이오 이미징,⁶⁾ 레이저,⁷⁾ 발광 다이오드(LED)⁸⁾ 등에 집중되었다. 한편, 양자점이 가

지는 뛰어난 흡광 능력 및 밴드갭 조절 용이성은 태양전지 연구자들에게도 매우 매력적인 광감응제로 적용될 수 있으리라는 기대를 가지게 하였고, 1970-80년대의 PEC 셀 연구에서 사용된 벌크 반도체 감응물질의 나노스케일 변형이라는 관점에서도 자연스러운 시대적 귀결성이 있어 보였다. 이러한 배경을 바탕으로, 콜로이드 양자점을 태양전지 연구에 있어서 새로운 감응제로 적용한 결과가 1998년 Nozik 그룹에 의해 발표되었다.⁹⁾ 콜로이드 InP QD를 염료-감응 태양전지 구조에서 분자 염료대신 사용한 시도였는데 (Fig. 1(a)), 기대와는 달리 광전변환 효율에 있어서 거의 효과 없는 결과를 보여주고 말았다. 조금 뒤에 이해하게 된 사실이지만 사용된 산화/환원 쌍인 I/I_3^- 이 InP QD를 부식시키는 특성이 있기 때문이었다. Fig. 1(b)에서 보듯이 PbS QD 같이 밴드갭이 작은 반도체 물질이 I/I_3^- 산화/환원 쌍과 접촉하면 산화적 용해가 일어나 양자점 감응제가 처음 준비된 상태로 있지 못하고, 최종적으로는 TiO_2 에서 녹아 나오게 된다.

하지만, 별다른 개선책이 없는 상황에서 녹아 나오는 시간이 어느 정도 걸리는 CdS QD 감응제를 이용

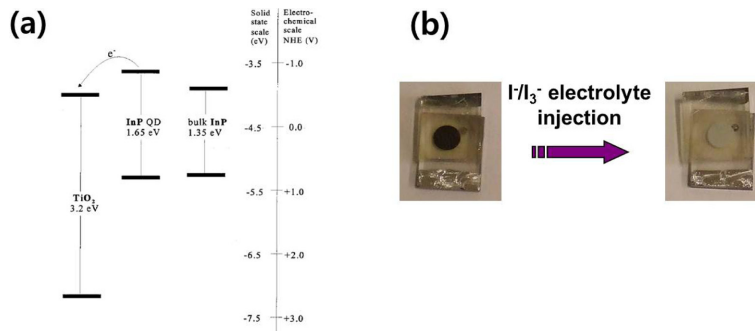


Fig. 1. (a) Schematic band diagram of InP QD/ TiO_2 interface and bulk InP (Reprinted with permission from ref. 9). (b) Photographs of PbS-sensitized solar cells before and after injection of typical I/I_3^- electrolyte.

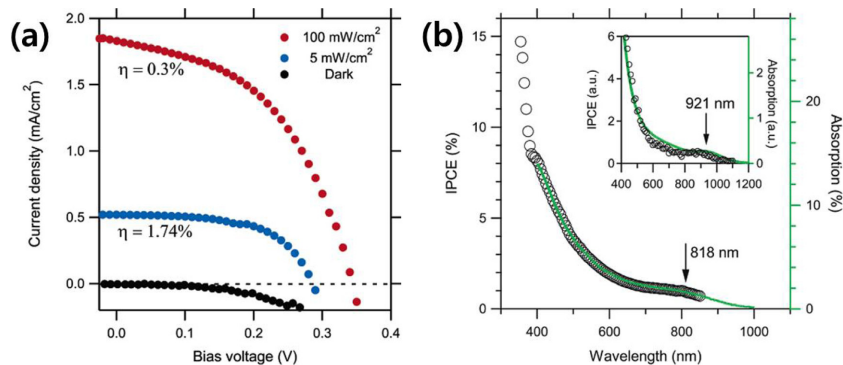


Fig. 2. (a) $J-V$ characteristic of a QDSSC with 3.4-nm InAs QD sensitizers under different illumination intensities. (b) IPCE of a QDSSC using 3.4-nm InAs QD sensitizers while the inset IPCE from a QDSSC using 4.5-nm InAs QDs. (Reprinted with permission from ref. 14).

한 초기 측정 결과가 I/I_3 전해질을 이용하여 보고되기도 하여 혼란을 초래하였고,¹⁰⁾ 초기의 PEC셀 테스트에서 사용되던 3-전극 셀로 전체 광전 변환 효율이 보고되기도 하여 과평가된 틀린 전체 광전 변환 효율이 보고되기도 하였다.¹¹⁾ 한편, 염료-감응 태양전지 연구에서는 2000년대 들어서 각 주요 성분 별로 새로운 물질 도입이 활발히 진행되었다.¹²⁾ 대표적인 산화/환원 쌍인 I/I_3 의 단점을 보완하면서 대체물을 찾으려는 노력이 코발트(II/III) 화합물 기반의 산화/환원 쌍 개발로 이루어지게 되었다.¹³⁾ 적절한 전해질 부재로 인해 그 동안 별다른 발전적 결과가 없던 메조포러스 금속산화물 기반 양자점-감응 태양전지(quantum dot-sensitized solar cell, QDSSC) 연구에서도 코발트 화합물 기반 산화/환원 쌍의 도입을 통하여 새로운 발전 동력을 얻게 되었다. 2006년 Nozik과 Frank 그룹을 통해서 발표된 InAs QD/Co(II/III) 사용 셀은 처음으로 의미 있는 광전변환 결과 및 안정성에 대해 보고하고 앞으로의 연구 발전 가능성을 기대하게 하였다. (Fig. 2)¹⁴⁾

2. 본 론

2.1 콜로이드 형태의 양자점 감응제 이용

양자점을 고온 주입법(hot-injection)을 통하여 콜로이드 형태로 준비했을 때의 장점은, 결정성을 가지며 크기가 비교적 균일한 양자점을 조성 및 특성을 비교적 정확히 조절하여 대량으로 한번에 만들 수 있다는 것이다.⁵⁾ 또한, 1990년대 양자점 관련 연구의 거의 대부분에서 콜로이드 형태의 양자점이 사용되었기 때문에 태양전지 연구에서도 처음에는 콜로이드로 준비된 양자점을 감응제로 사용하는 것이 선호되었다. Fig. 2의 보고 이후, Lee 와 그 동료들은 양자점 중 대표적인 CdSe를 크기 별로 준비하고, 여러 가지 실험 조건들 (TiO_2 박막의 종류 및 두께, 코발트 화합물의 리간드 종류와 농도 등)을 최적화하여 처음으로 표준 광

원 조건 (1 sun)에서 전체 광전 변환 효율이 1%가 넘는 안정적인 결과를 보고하였다. (Fig. 3(a))¹⁵⁾ CdSe 양자점의 크기에 따른 밴드갭 조절이 과장별 광전 변환 범위에 정확히 반영됨을 시연하였고 (Fig. 3(b)), 지금까지 가능성은 매우 높았으나 안정적인 테스트가 불가능하였던 양자점 감응제의 광물리학적 분석이 가능함을 처음으로 보고하였다.

하지만, 이 보고 이후 계속 발전할 것만 같았던 TiO_2 /콜로이드 양자점 감응제/코발트(II/III) 전해질 시스템은 좀처럼 개선된 결과를 볼 수 없었는데, 그 이유는 다음 몇 가지로 요약될 수 있었다; 1) Co(II/III) 산화/환원 쌍의 느린 확산 특성으로 인한 TiO_2 박막의 두께 제한. 2) 비효율적인 콜로이드 양자점 감응제의 TiO_2 표면 흡착에 따른 입사광의 부분적 흡수. 3) 염료-감응 태양전지에서 I/I_3 가 보여준 것과 같은 수준의 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})과 채움 상수(fill factor, FF)를 보이는 산화/환원 쌍의 부족 등이었다. 메조포러스 TiO_2 박막 기반 양자점-감응 태양전지 연구의 발전에 있어서 효과적인 전해질에 대한 요구는 거의 절대적이었으며, 1970-80년대 PEC 셀 연구에 이용되었던 전해질에 대한 복습을 통하여 폴리설파이드(S^{2-}/S_n^{2-}) 기반 수용액 전해질이 양자점 감응셀에 다시 적용되어 매우 뛰어난 결과를 주어 단숨에 주도적 위치를 차지하게 된다.^{16,17)} 코발트 화합물 기반 전해질을 사용했을 때와는 달리 폴리설파이드 전해질을 사용하여 콜로이드 CdSe QD 감응제는 표준 광원 조건에서 ~5% 근처의 광전 변환 효율을 보여주었고,¹⁸⁾ 3-성분 양자점인 CIS(Se) [copper indium sulfide(selenide)]을 이용하여 공인된 인증기관에서 검증받은 5.13%의 광전 변환 효율을 보고하였다 (Fig. 4).¹⁹⁾

최근 들어 보고된 매우 향상된 결과들은 양자점 감응제와 매우 효과적으로 작용하는 폴리설파이드 전해질을 사용한 결과이기도 하지만, 또 다른 한가지 큰 특징은 메조포러스 TiO_2 박막 표면에 양자점을 붙이는 방식에 기인한다. 기존에는 TiO_2 표면에 결합분자

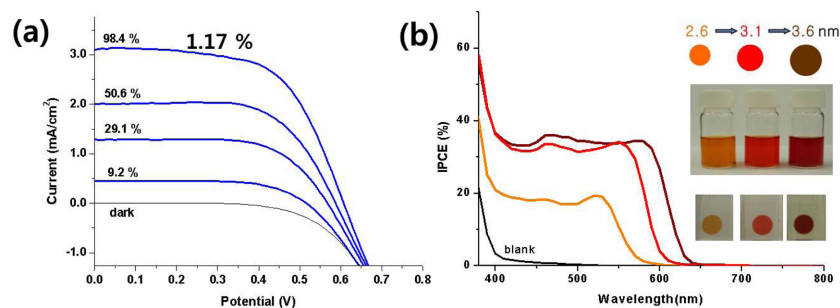


Fig. 3. (a) J - V characteristic of a QDSSC with CdSe QD sensitizer under different illumination intensities. (b) IPCE from different sizes of CdSe QD sensitizers (Reprinted with permission from ref. 15).

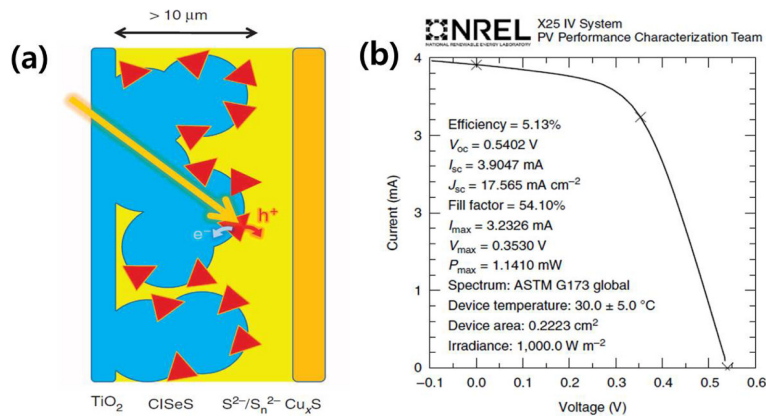


Fig. 4. (a) Schematic of the $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$ QDSSC architecture and (b) J-V characteristics of a $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$ QDSSC certified by NREL (Reprinted with permission from ref. 19).

Table 1. Recent progress in colloidal QD-sensitized cells reported by Zhong group

Year (# of reference)	Journal	QD sensitizers used	Reported best efficiency
2012 (18)	ACS Nano	CdS/CdSe Core/Shell QD	5.32%
2013 (20)	ACS Nano	$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Alloyed QD	6.36%
2013 (21)	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	CdTe/CdSe core/shell QD	6.76%
2014 (22)	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	$\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell QD	7.04%
2015 (23)	ACS Nano	ZnTe/CdSe core/shell QD	7.17

(linker molecule)를 먼저 고정시키거나 아니면 결합분자 없이 물리적 흡착에 의존했는데, 최근 들어 보고된 비교적 고효율의 결과는 모두 콜로이드 양자점의 리간드를 결합분자로 먼저 치환한 다음에 TiO_2 와의 화학적 결합을 유도했다는 점에서 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 흡착 방식을 이용하여 Zhong 과 Bisquert 그룹의 협동 연구를 통하여 Tabel 1과 같은 일련의 매우 우수한 결과를 발표하였다. 잘 정의된 핵심(core)/껍질(shell) 구조나 합금된 (alloyed) 조성을 가지는 콜로이드 양자점 감응제 개발을 통하여 5~7.4%의 광전 변환 효율을 보고하였다.^{18,20-23)}

2.2 CBD 방법으로 준비된 양자점 감응제 이용

1990년대 초부터 준비법이 확립된 콜로이드 형태의 양자점과는 달리, 화학조 기반 침전법 (chemical bath deposition, CBD)은 1980년대부터 많이 사용되어온 방법이었다.²⁴⁾ CBD법은 각 반도체 물질의 전구체 (precursor)가 녹아있는 화학조에서 온도와, 용액의 pH 값, 반응시간 등을 조절하여 다양한 기질 (substrate) 위에 양자점 혹은 반응 시간이 어느 일정기간 지나면 박막 형태로 반도체 물질을 성장시키는 대표적 화학 침전법이다. 하지만, 이렇게 CBD 법으로 준비된 반도체 물질은 무결정의 균일하지 않은 상태이며 반응 메

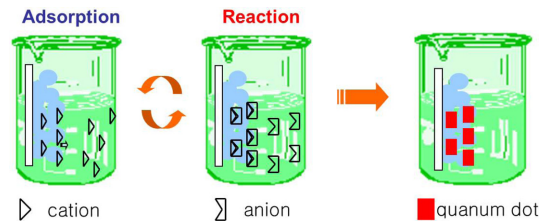


Fig. 5. Schematic of SILAR process for depositing QDs onto the substrate.

커니즘도 복잡하여 정밀한 조절이 불가능해 보였고, 기질의 표면 뿐만 아니라 반응 화학조 전체에서 반도체 물질이 형성됨으로 비효과적인 침전 반응으로 생각되었다. 한편, 양자점을 성장시키는 CBD 방법중 하나인 연속적 이온층 흡착/반응법 (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)은 그 이름이 표현하는 것처럼 순차적으로 양이온과 음이온을 기질 표면 위에 흡착/반응하는 과정을 따름으로 (Fig. 5) 목표가 되는 PbS나 CdS같은 금속 황화물을 비교적 정밀히 조절하면서 성장시킬 수 있는 방법인 것처럼 보였다.²⁵⁾

이러한 SILAR 법을 이용하여 메조포러스한 TiO_2 표면에 PbS 양자점을 성장시킨 후, 유기물 정공 전달체인 Spiro-OMeTAD를 결합시킨 고체형 셀이 어느

정도 의미 있는 결과를 보였다.²⁶⁾ 그 후, 오랜 기간의 정체를 거친 후에 액체형 셀에서 코발트(II/III) 화합물 기반의 전해질이 안정적으로 사용될 수 있다는 것이 보고된 후 2009년에 SILAR 법으로 성장된 PbS와 CdS 양자점-감응 태양전지에 관한 연구결과가 발표되었다. (Fig. 6)²⁷⁾ Fig. 6에서 보듯이 각각의 흡수 범위 내에서 효과적인 광전 변환 효율을 보임으로써, SILAR 법으로 성장시킨 양자점 감응제의 가능성을 보여주었다. 초기 연구에 콜로이드 형태로 만들어진 양자점이 많이 이용되고, SILAR와 같은 CBD 법으로 준비된 양자점은 광전적 특성이 적합하지 않다는 생각이 있었지만, 이러한 연구를 통하여 수 나노미터의 스케일에서는 양자점의 결정성과 크기의 균일성이 감응제로 효과적으로 작동하는데 있어서 그렇게 결정적이지 않다는 것을 보여준 결과이다.

또한, SILAR 방법과 같이 직접적으로 기질 위에 원하는 반도체 물질을 성장시키는 경우는 상온 근처

에서 리간드를 필요로 하지 않는 조건이기 때문에 성장된 양자점이 기질과 전해질에 직접적인 접촉을 한다는 점에서 전하 전달에 있어서 더 효과적이고, 기질과 접촉하는 정도가 더 세져서 안정성 면에서도 훨씬 향상된 결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다. SILAR 법은 이온들을 순차적으로 흡착/반응 시키기 때문에 양자점의 조성이나 크기를 조절하는데 있어서 큰 장점을 보인 반면에, 음이온으로 사용된 소스가 거의 대부분이 황화 이온 (S^{2-} , sulfide)에 한정되어 주로 CdS나 PbS가 주로 테스트 될 수 밖에 없었다.²⁷⁾ 음이온을 다른 칼코게나이드 종류인 셀레나이드 (Se^{2-} , selenide)나 텔루라이드 (Te^{2-} , telluride)로 확장하려는 노력의 결과가 2009년 Lee, Y.-L. 그룹과¹⁷⁾ Lee와 동료들의 보고에 의하여²⁸⁾ 어느 정도 가능하게 되었다. 첫 번째 보고는 CdSe를 준비하는 기존의 CBD 법에서 양이온과 음이온 소스를 다른 화학조에 나눠 담은 다음에 SILAR 과정을 50도씨에서 약 60분씩

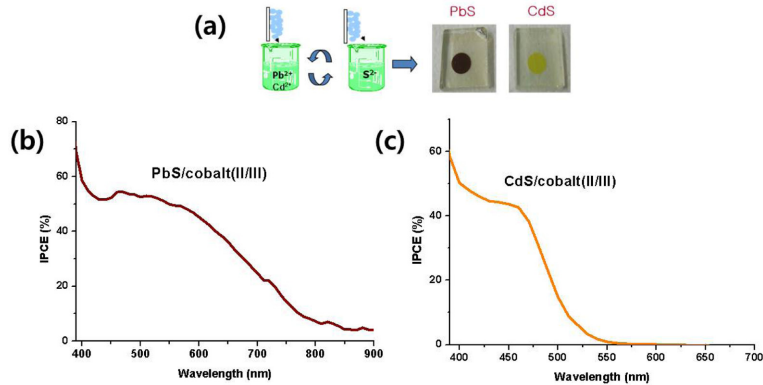


Fig. 6. (a) Schematic for preparing PbS- and CdS-QD sensitized photoanodes and IPCE data from (b) PbS-QDSSC and (c) CdS-QDSSC (Reprinted with permission from ref. 27).

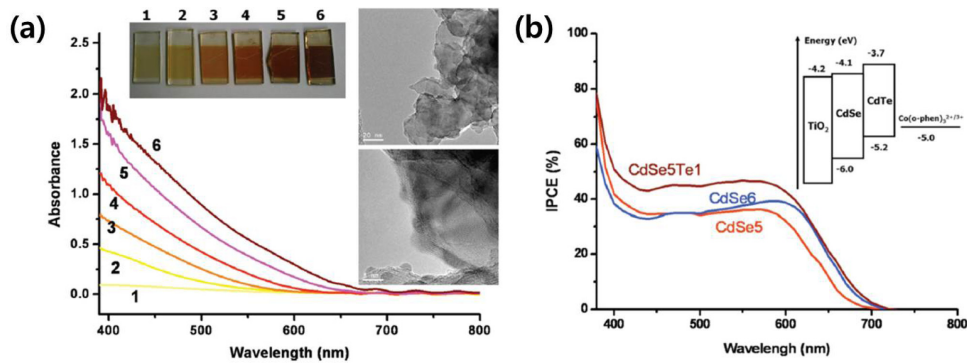


Fig. 7. (a) Absorption spectra after SILAR deposition of CdSe QDs over TiO₂ films (one-six cycles) with photographs of the corresponding films (left inset) and TEM images of CdSe QDs/TiO₂ particles after six cycles of the SILAR process (right inset). (b) Comparison of IPCE data for CdSe5-, CdSe6-, and CdSe5Te1-sensitized cells (Reprinted with permission from ref. 28).

담구는 과정을 반복하였다. CdSe를 TiO_2/CdS 위에 감응제로 준비하고 폴리셀파이드 전해질을 이용하여 테스트한 결과, 표준 광원 조건에서 ~4%가 넘는 고효율의 모델이 된 CdS/CdSe 양자점 복합체를 처음으로 보고하였다.¹⁷⁾ 두 번째 결과는 S^{2-} 처럼 Se^{2-} 를 준비하기 위하여 SeO_2 를 에탄올에 녹인 후, 질소 또는 아르곤 충전 조건에서 NaBH_4 로 직접 환원시켜 Se^{2-} 를 준비한 후, SILAR를 상온에서 진행하여 콜로이드 양자점의 경우와 유사한 색깔 변화를 처음으로 관찰할 수 있었다. 이렇게 얻어진 CdSe를 CdTe층으로 감싸주어 CdSe/CdTe의 복합체를 만들고 Co(II/III) 전해질을 사용하여, 0.1 sun 조건에서 4%가 넘는 광전 변환 효율을 보고하였다 (Fig. 7).²⁸⁾

2.3 상대 전극 및 고체형 셀의 개발

액체형 양자점-감응 태양전지 연구에서 지금까지 최상의 결과를 보여준 전해질은 폴리셀파이드 계열이다. 비록 CdS와 CdSe 양자점과는 광전류 생성에 있어서 탁월한 결과를 보여주었지만, 그 이외의 양자점과는 효과적으로 작동하지 못했다.^{29,30)} 폴리셀파이드 사용 초기 연구에서는 기존의 백금 촉매가 입혀진 상대 전극이 염료-감응 셀에서처럼 사용되었으나, 계면에서의 전하 전달 저항이 매우 크게 측정되어 채움 상수 값이 매우 낮게 측정되었다. 이를 극복하기 위해 금 전극이 사용되기도 하였으나,¹⁷⁾ 곧 금속황화물이 효과적인 촉매가 됨을 확인하였고, Cu_xS 가 가장 일반적인 폴리셀파이드 전해질에 대한 촉매로 자리잡게 되었다.³¹⁻³³⁾ 또한, 다양한 카본 지지층에 금속황화물을 입힌 복합체도 매우 효과적인 상대전극이 될 수 있음이 여러 연구를 통하여 확인되었다.^{31,34)} (Fig. 8)

상대전극의 역할은 전해질과 접촉하여 산화된 화학

종을 효과적으로 환원시키는 역할이므로, 새로운 전해질이 개발될 때마다 그에 따른 가장 적합한 촉매를 포함하는 상대전극의 개발이 필연적으로 수행되어야 한다. 백금이나 금과 같은 귀금속 재료를 피하고, 제조 과정의 간단성 및 촉매의 내구성도 고려되어야 할 중요 변수들이다.

한편, 메조포러스 금속산화물 박막 기반 양자점-감응 태양전지 연구에 있어서 효과적인 액체 전해질의 부재로 인해 초기 연구단계에서는 고체 전해질을 이용한 시도가 있었지만, 매우 낮은 광전 변환 효율로 인해 그 효과와 영향을 연구하기가 어려웠다. 하지만, 최근 들어 개선된 양자점 감응제의 개발과 계면 현상의 이해를 바탕으로 다양한 고체형인 정공 전달체가 의미있는 결과를 보고하기 시작하였다. 대표적인 예로는, 단분자인 Spiro-OMeTAD,^{26,35)} 고분자인 poly 3-hexylthiophene(P3HT)와 poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole))(PCPDTBT),³⁶⁻³⁸⁾ 무기물인 CuSCN ³⁹⁾ 등이 우수한 결과를 보여주고 있어서 향후 전체 광전 변환 효율 및 안정성이 더욱 개선된 결과가 기대된다.

5. 결론 및 향후 과제

처음 결과가 보고되었던 1990년대에는 0.1%의 전체 광전 변환 효율도 의미있게 받아들여 졌지만, 지난 10년간의 많은 노력과 시도를 통하여 이제는 다양한 시스템에서 1~7%의 변환 효율을 보고하고 있고, 나노 스케일의 무기물 양자점이 가지는 본질적 특성으로 인해 다양한 구조의 태양전지 디자인이 가능하고 적용되어 왔다.⁴⁰⁻⁴⁴⁾ 이제는 양자점 감응제가 광전류를 생산하는 능력에 대해서는 의심할 여지가 없는 단계에 도달했다고 판단된다 (액체형 PEC 셀의 경우 ~20 mA/cm^2 , 고체형 양자점 박막 셀의 경우 ~30 mA/cm^2 가 보고됨). 양자점의 밴드 갭 조절 능력을 통하여, 점진적으로 태양광 에너지 전환의 최후 목표가 되고 있는 근적외선 영역의 빛 에너지를 효과적으로 전류로 전환시키고 있으며 앞으로도 이를 이용한 다양한 연구가 기대된다. 이렇게 다른 광감응제에서는 쉽게 이를 수 없는 뛰어난 광전류 생성 능력을 계속 유지 발전시키면서 최대의 개방전압(V_{oc})과 채움 상수(FF)를 얻는 연구 전략이 앞으로의 과제로 남아 있다. V_{oc} 및 FF의 개선은 정공을 전달하는 물질 (hole-transporting material, HTM)의 에너지 레벨 및 계면 상황과 밀접한 관련이 있으므로 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 최근 들어 3 세대 태양전지 연구에 붙어 닦힌 페로브스카이트 물질 기반 태양전지 연구의 영향을 피할 수는 없지만, 양자점 감응제가 가

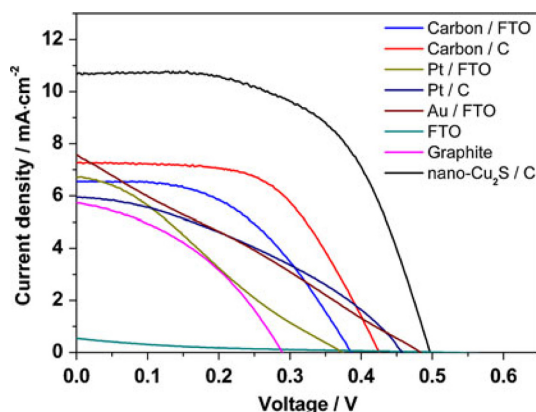


Fig. 8. J-V characteristics for CdS/CdSe QDSSCs with different counter electrodes (Reprinted with permission from ref. 34).

지는 고유의 광전기적 성질을 더욱 발전시키면 페로브스카이트 물질 기반 태양전지와 서로 상호 보완적인 관계를 유지하면서 차세대 태양전지 연구를 견인하리라 기대된다.

Notes

이 총설에 인용되지 않은 중요 연구 결과들은 저자의 논리전개에 따른 주관적 취사선택의 문제임을 밝히고 양해를 구합니다.

References

- P. V. Kamat, K. Tvrđy, D. R. Baker, and J. G. Radich, *Chem. Rev.*, **110**, 6664 (2010).
- A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **86**, 172 (1982).
- M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
- C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- B. A. Kairdolf, A. M. Smith, T. H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, and S. Nie, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 143 (2013).
- N. N. Ledentsov, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 014001 (2011).
- D. Bozyigit and V. Wood, *MRS Bull.*, **38**, 731 (2013).
- A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, and A. J. Nozik, *Langmuir*, **14**, 3153 (1998).
- W. Lee, J. Lee, S. Lee, W. Yi, S.-H. Han, and B. W. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 153510 (2008).
- G. Hodes, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17778 (2008).
- A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. C. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
- H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, and M. Grätzel, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3756 (2003).
- P. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25451 (2006).
- H. J. Lee, J. H. Yum, H. C. Leventis, S. M. Zakeeruddin, S. A. Haque, P. Chen, S. I. Seok, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11600 (2008).
- V. Chakrapani, D. Baker, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9607 (2011).
- Y. L. Lee and Y. S. Lo, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 604 (2009).
- Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua, and X. Zhong, *ACS Nano*, **6**, 3982 (2012).
- H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *Nat. Comm.*, **4**, 2887 (2013).
- Z. Pan, K. Zhao, J. Wang, H. Zhang, Y. Feng, and X. Zhong, *ACS Nano*, **7**, 5215 (2013).
- J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong, and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15913 (2013).
- Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9203 (2014).
- S. Jiao, Q. Shen, I. Mora-Seró, J. Wang, Z. Pan, K. Zhao, Y. Kuga, X. Zhong, and J. Bisquert, *ACS Nano*, **9**, 908 (2015).
- O. Niitsoo, S. K. Sarkar, C. Pejoux, S. Rühle, D. Cahen, and G. Hodes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **181**, 306 (2006).
- H. M. Pathan and C. D. Lokhande, *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 85 (2004).
- R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, and U. Bach, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7578 (2002).
- H. J. Lee, P. Chen, S.-J. Moon, S. Frederic, K. Sivula, T. Bessho, D. R. Gamelin, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, S. I. Seok, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Langmuir*, **25**, 7602 (2009).
- H. Lee, M. K. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.*, **9**, 4221 (2009).
- J. H. Bang and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **3**, 1467 (2009).
- H. J. Lee, J. Bang, J. Park, S. Kim, and S.-M. Park, *Chem. Mater.*, **22**, 5636 (2010).
- J. G. Radich, R. Dwyer, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2453 (2011).
- C. S. Kim, S. H. Choi, and J. H. Bang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 22078 (2014).
- S.-Y. Lee, M.-A. Park, J.-H. Kim, H. Kim, C.-J. Choi, D.-K. Lee, and K.-S. Ahn, *J. Electrochem. Soc.* **160**, H847 (2013).
- M. Deng, Q. Zhang, S. Huang, D. Li, Y. Luo, Q. Shen, T. Toyoda, and Q. Meng, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 986 (2010).
- H. J. Lee, H. C. Leventis, S.-J. Moon, P. Chen, S. Ito, S. A. Haque, T. Torres, F. Nuesch, T. Geiger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2735 (2009).
- Y. C. Choi, T. N. Mandal, W. S. Yang, Y. H. Lee, S. H. Im, J. H. Noh, and S. I. Seok, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1329 (2014).
- Y. C. Choi, Y. H. Lee, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, W. S. Yang, and S. I. Seok, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301680 (2014).
- Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. I. Seok, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3587 (2014).
- S. Ito, K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen, K. Manabe, and H. Nishino, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **38**, 16749 (2013).
- I. J. Kramer and E. H. Sargent, *ACS Nano*, **5**, 8506 (2011).
- Y. Zhou, M. Eck, and M. Kruger, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1851 (2010).
- P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18737 (2008).
- J. H. Rhee, C.-C. Chung, and W.-G. Diao, *NPG Asia Mater.*, **5**, e68 (2013).
- I. Hod and A. Zaban, *Langmuir*, **30**, 7264 (2014).