

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0141801

(43) 공개일자 2020년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/18 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/072 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/186 (2013.01)

H01L 31/022466 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0068788

(22) 출원일자 2019년06월11일

심사청구일자 2019년06월11일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김 준동

인천 연수구 컨벤시아대로 274번길 15, 2304동

1001호 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)

파텔 말케시 쿠마르

인천 연수구 컨벤시아대로 252번길 30 1501동

2005호 (송도동, 송도더샵퍼스트파크)

반동균

인천광역시 연수구 학나래로6번길 24

(74) 대리인

강정빈, 심찬, 송두현

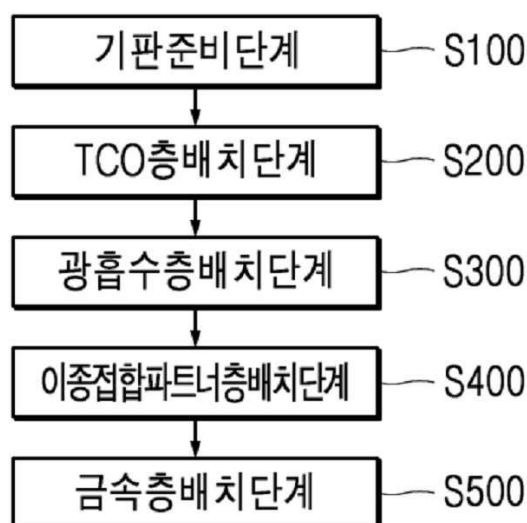
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광전소자를 제조하는 방법 및 광전소자

(57) 요약

본 발명은 광전소자를 제조하는 방법 및 광전소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화금속을 기반으로 하여 광전지 효과를 발휘하는 광전소자로서 넓은 범위에서의 광전지 효과를 유도하면서 그 특성을 용이하게 조절할 수 있는 광전소자를 제조하는 방법 및 광전소자에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 31/072 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201801620001
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	투명 태양광 발전 플랫폼 구축
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2018.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201503000005
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외우수신진연구자유치(KRF)사업
연구과제명	다기능성의 투명 태양전지 및 광전화셀 기술 기반의 생태에너지 기반 구축
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2019.01.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

광전소자를 제조하는 방법에 있어서,
 기관을 준비하는 단계;
 TCO층을 배치하는 단계;
 TCO층 위에 광흡수층을 배치하는 단계;
 상기 광흡수층 위에 이중접합파트너층을 배치하는 단계; 및
 상기 이중접합파트너층 위에 금속층을 배치하는 단계;를 포함하고,
 상기 광흡수층 및 상기 이중접합파트너층은 타입 II 헤테로 구조를 형성하는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 금속층의 금속재질 혹은 형성방법은,
 상기 광전소자의 전도도, 암전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압 중 1 이상의 특성에 따라서 선택되는,
 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
 상기 금속은,
 탄소, 니켈, 은 및 금 중 어느 하나인, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 상기 TCO층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고,
 상기 광흡수층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고,
 상기 이중접합파트너층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 광흡수층 및 상기 이중접합파트너층의 헤테로 구조는 플랫 밴드 에너지 밴드를 갖는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 TCO층은 ITO를 포함하고,
 상기 TCO층을 배치하는 단계는,
 DC 스퍼터링을 수행하여 ITO 타겟을 증착 시키는 DC스퍼터링 단계; 및
 금속 열처리를 수행하는 RTP처리단계; 를 포함하는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
 상기 광흡수층은 ZnO를 포함하고,
 상기 광흡수층을 배치하는 단계는,
 RF스퍼터링을 수행하여 ZnO 타겟을 증착 시키는 RF스퍼터링 단계; 를 포함하는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
 상기 이중접합파트너층은 NiO를 포함하고,
 상기 이중접합파트너층을 배치하는 단계는,
 산소를 공급하여 리액티브 DC 스퍼터링을 수행하여 Ni 타겟을 증착 시키는 리액티브 DC스퍼터링 단계; 를 포함하는, 광전소자를 제조하는 방법.

청구항 9

광전소자로서;
 기판;
 상기 기판 위의 TCO층;
 상기 TCO층 위의 광흡수층;
 상기 광흡수층 위의 이중접합파트너층; 및
 상기 이중접합파트너층 위의 금속층;을 포함하고,
 상기 광흡수층 및 상기 이중접합파트너층은 타입 II 헤테로 구조를 형성하는, 광전소자.

청구항 10

청구항 9에 있어서,
 상기 금속층의 금속재질 혹은 형성방법은,
 상기 광전소자의 전도도, 암전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압 중 1 이상의 특성에 따라서 선택되는, 광전소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 광전소자를 제조하는 방법 및 광전소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화금속을 기반으로 하여 광전지 효과를 발휘하는 광전소자로서 넓은 범위에서의 광전지 효과를 유도하면서 그 특성을 용이하게 조절할 수 있는 광전소자를 제조하는 방법 및 광전소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 지구 온난화는 지구상에서 살아온 인류에게 치명적인 문제이다. 과거의 에너지 생산은 주로 지구 대기의 조성 비율이 크게 증가해 온 온실 가스(greenhouse gas)의 생성을 동반해왔고, 이러한 온실 가스는 해수면 상승 및 자외선의 필터링을 담당하는 오존의 파괴를 불러일으켜왔다. 이러한 온실 가스의 증가로 인해서 인류는 살아갈 대지의 면적의 부족과 숨 쉴 산소의 부족을 겪고 있다. 나아가, 과도한 자외선 복사가 인간의 신체에 직접 닿게 되어 피부의 변색, 면역 기능 감소, 광 피부 노화 및 피부암 등의 심각한 위험을 불러일으킨다.
- [0004] 태양 전지(solar cell)에 의한 에너지 생산은 온실 가스의 생산이 없이 이루어지는 발전의 궁극적인 형태 중 하나이다. 태양전지는 실리콘 태양전지, CIGS, CdTe, 염료감응 태양전지, 나노 기술을 위한 새로운 태양전지 등이 있다. 이 중 가장 널리 사용되는 태양 전지는 실리콘을 기반으로 하는 태양 전지로서, 대체 에너지 시장이 성장함에 따라 실리콘 기반 태양전지 산업은 매 해 40 내지 70%의 속도로 빠르게 성장하고 있다.
- [0005] 이와 같은 실리콘 태양전지는 가장 높은 효율을 보이고 있는 반면, 실리콘 원재료 가격 향상과 복잡한 공정과정 때문에 가격의 절감 측면에서 한계가 있다.
- [0007] 반면, 산화아연 및 산화니켈 등의 산화금속을 이용한 태양전지의 경우 지구상에 풍부하게 존재하는 아연과 니켈 등의 금속 산화물을 이용할 수 있고, 제작 공정이 단순하면서도 광학적 효과를 발휘할 수 있어 주목받고 있다. 다만 산화아연에 기반한 광전소자의 경우 이론적 효율보다 매우 낮은 효율을 보이고 있다. 따라서, 산화금속을 이용한 태양전지의 경우 실리콘 기반 태양전지에 비해 낮게 나타나는 효율을 극복하기 위한 연구 및 광학적 효과를 발휘할 수 있는 재료의 개발 등의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 산화금속을 기반으로 하여 광전지 효과를 발휘하는 광전소자로서 넓은 범위에서의 광전지 효과를 유도하면서 그 특성을 용이하게 조절할 수 있는 광전소자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에서는 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 광전소자를 제조하는 방법에 있어서, 기판을 준비하는 단계; TCO층을 배치하는 단계; TCO층 위에 광흡수층을 배치하는 단계; 상기 광흡수층 위에 이중접합파트너층을 배치하는 단계; 및 상기 이중접합파트너층 위에 금속층을 배치하는 단계;를 포함하고, 상기 광흡수층 및 상기 이중접합파트너층은 타입 II 헤테로 구조를 형성하는, 광전소자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명에서는, 상기 금속층은 금속으로 구성되거나 혹은 금속 플레이트 및 입자 중 1 이상을 포함하고, 상기 금속은, 상기 광전소자의 전도도, 암전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압 중 1 이상의 특성에 따라서 선택될 수 있다.
- [0013] 본 발명에서는, 상기 금속은, 탄소, 니켈, 은 및 금 중 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 본 발명에서는, 상기 TCO층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고, 상기 광흡수층은 100 내지 1000nm의 두께를

갖고, 상기 이중접합파트너층은 100 내지 1000nm의 두께를 가질 수 있다.

- [0015] 본 발명에서는, 상기 광흡수층 및 상기 이중접합파트너층의 헤테로 구조는 플랫 밴드 에너지 밴드를 가질 수 있다.
- [0016] 본 발명에서는, 상기 기판은 유리기판이고, 상기 기판을 준비하는 단계는, 상기 유리기판을 세척하는 기판세척 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명에서는, 상기 TCO층은 ITO를 포함하고, 상기 TCO층을 배치하는 단계는, DC 스퍼터링을 수행하여 ITO 타겟을 증착 시키는 DC스퍼터링 단계; 및 금속 열처리를 수행하는 RTP처리단계; 를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명에서는, 상기 광흡수층은 ZnO를 포함하고, 상기 광흡수층을 배치하는 단계는, RF스퍼터링을 수행하여 ZnO 타겟을 증착 시키는 RF스퍼터링 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서는, 상기 이중접합파트너층은 NiO를 포함하고, 상기 이중접합파트너층을 배치하는 단계는, 산소를 공급하여 리액티브 DC 스퍼터링을 수행하여 Ni 타겟을 증착 시키는 리액티브 DC스퍼터링 단계; 를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전소자를 제조함으로써 낮은 가격으로 광전소자를 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전소자를 제조함으로써 제조 과정을 단순화 할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광전소자의 광흡수층 및 이중접합파트너층이 헤테로 구조를 형성하여 넓은 범위에서의 광 반응을 유도할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속층의 선택에 따라 전도도, 암전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압을 조절할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 층상구조를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자를 제조하는 방법의 세부 단계를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 각 층의 에너지 밴드를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 플랫 밴드 헤테로 접합의 중간 밴드, 엑시톤 및 밴드간 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 실온에서의 광발광 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 흡광도 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단면의 FESEM 이미지를 도시하는 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 전류-전압 특성을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 플랫 밴드 에너지 밴드 다이어그램을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압의 측정 결과를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압과 금속층의 일함수에 대한 관계를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압 감쇠 프로파일에 따른 캐리어 수명을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 온도에 따른 캐리어 수명을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 도너 바운드 엑시톤 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 지속적 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 중간 밴드 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 중간 밴드 광 여기 유도 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 따른 단속적 중간 밴드 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 엑시톤 및 밴드간 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 엑시톤 및 밴드간 광 여기 유도 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 빛 강도에 따른 단속적 2차 바운드 엑시톤 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 빛 강도에 따른 단속적 1차 바운드 엑시톤 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 빛 강도에 따른 단속적 자유 엑시톤 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서는, 다양한 실시예들 및/또는 양상들이 이제 도면들을 참조하여 개시된다. 하기 설명에서는 설명을 목적으로, 하나 이상의 양상들의 전반적 이해를 돕기 위해 다수의 구체적인 세부사항들이 개시된다. 그러나, 이러한 양상(들)은 이러한 구체적인 세부사항들 없이도 실행될 수 있다는 점 또한 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식될 수 있을 것이다. 이후의 기재 및 첨부된 도면들은 하나 이상의 양상들의 특정한 예시적인 양상들을 상세하게 기술한다. 하지만, 이러한 양상들은 예시적인 것이고 다양한 양상들의 원리들에서의 다양한 방법들 중 일부가 이용될 수 있으며, 기술되는 설명들은 그러한 양상들 및 그들의 균등물들을 모두 포함하고자 하는 의도이다.

[0029] 또한, 다양한 양상들 및 특징들이 다수의 디바이스들, 컴포넌트들 및/또는 모듈들 등을 포함할 수 있는 시스템에 의하여 제시될 것이다. 다양한 시스템들이, 추가적인 장치들, 컴포넌트들 및/또는 모듈들 등을 포함할 수 있다는 점 그리고/또는 도면들과 관련하여 논의된 장치들, 컴포넌트들, 모듈들 등 전부를 포함하지 않을 수도 있다는 점 또한 이해되고 인식되어야 한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "양상", "예시" 등은 기술되는 임의의 양상 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되지 않을 수도 있다. 아래에서 사용되는 용어들 '~부', '컴포넌트', '모듈', '시스템', '인터페이스' 등은 일반적으로 컴퓨터 관련 엔티티(computer-related entity)를 의미하며, 예를 들어, 하드웨어, 하드웨어와 소프트웨어의 조합, 소프트웨어를 의미할 수 있다.

[0031] 또한, "포함한다" 및/또는 "포함하는"이라는 용어는, 해당 특징 및/또는 구성요소가 존재함을 의미하지만, 하나 이상의 다른 특징, 구성요소 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0032] 또한, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 및/또는이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0033] 또한, 본 발명의 실시예들에서, 별도로 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명의 실시예에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] **광전소자를 제조하는 방법**
- [0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 층상구조를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0039] 도 1을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자는 기판(100), TCO층(200), 광흡수층(300), 이중접합파트너층(400) 및 금속층(500)을 포함한다.
- [0041] 상기 기판(100), TCO층(200), 광흡수층(300), 이중접합파트너층(400) 및 금속층(500)은 도 1에 도시된 것과 같이 층상 구조를 형성하고 있다. 이 때 바람직하게는 상기 TCO층(200)은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고, 상기 광흡수층(300)은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고, 상기 이중접합파트너층(400)은 100 내지 1000nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0043] 상기 TCO층(200)은 투명 전도막(Transparent Conductive Oxide)로서, 투명성을 띄어 광자를 투과시키고, 전도성이 높아 광전소자에서 생성된 전자 또는 정공을 효율적으로 이동할 수 있도록 한다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 TCO층(200)은 80% 이상의 투명도를 가질 수 있고, 6 $\Omega/\square$ 이하의 면저항을 가질 수 있다.
- [0044] 상기 광흡수층(300)은 상기 이중접합파트너층(400)과 접합하여 헤테로 구조를 형성하여 광 반응이 일어날 수 있도록 한다. 이처럼 광흡수층(300)과 이중접합파트너층(400)의 층상 구조를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자는 빛에 의해 전하를 유도할 수 있게 된다.
- [0046] 이 때, 본 발명의 일 실시예에서 상기 기판(100)은 유리기판이고, 상기 TCO층(200)은 ITO(Indium Tin Oxide, 인듐 주석 산화물)를 포함하고, 상기 광흡수층(300)은 ZnO를 포함하고, 상기 이중접합파트너층(400)은 NiO를 포함하고, 상기 금속층(500)은 금속으로 구성되거나 혹은 금속 플레이트 및 입자 중 1 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 NiO를 포함하는 광흡수층(300)은 양극으로 작용하고 ITO를 포함하는 TCO층(200)이 음극으로 작용할 수 있다.
- [0048] 이 때, 상기 금속층(500)의 상기 금속은, 상기 광전소자의 전도도, 암전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압 중 1 이상의 특성에 따라서 선택될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 금속은, 탄소(C), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 금(Au) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0050] 이와 같이 광흡수층(300)에 ZnO, 이중접합파트너층(400)에 NiO를 사용하여 헤테로 구조를 형성하는 광전소자의 경우 넓은 범위에서의 광 흡수를 보이고, 밴드 투 밴드, 중간 밴드, 바운드 및 자유 엑시톤 형성 등과 같은 다양한 메커니즘을 통해 전하를 유도할 수 있다.

- [0052] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자를 제조하는 방법의 세부 단계를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0054] 도 2를 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자를 제조하는 방법은 기판(100)을 준비하는 단계(S100); TCO층(200)을 배치하는 단계(S200); TCO층(300) 위에 광흡수층(400)을 배치하는 단계(S300); 상기 광흡수층(400) 위에 이중접합파트너층(500)을 배치하는 단계; 및 상기 이중접합파트너층(500) 위에 금속층(600)을 배치하는 단계; 를 포함한다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자를 제조하기 위해서는 우선 기판(100)을 준비하는 단계(S100)가 수행된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 기판(100)은 유리기판일 수 있다. 이 때, 상기 기판(100)을 준비하는 단계(S100)는, 상기 유리기판을 세척하는 기판세척단계; 를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 기판세척단계는 상기 유리기판을 이소프로필 알코올, 아세톤 및 증류수에서 순차적으로 초음파로 세척할 수 있다.
- [0058] 이 후 상기 기판(100) 위에 TCO층(200)을 배치하는 단계(S200)가 수행된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 TCO층(200)은 ITO를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 TCO층(200)을 배치하는 단계(S200)는, DC 스퍼터링을 수행하여 ITO 타겟을 증착 시키는 DC스퍼터링 단계; 및 급속 열처리를 수행하는 RTP처리단계; 를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 DC스퍼터링 단계에서는 ITO 타겟을 DC 스퍼터링을 통해 상기 유리기판에 증착 시킨다.
- [0060] 상기 RTP처리단계에서는 급속 열처리(Rapid Thermal Process)를 수행하여 상기 TCO층(200)의 ITO를 처리할 수 있다. 상기 RTP처리단계는 550℃, 유동 아르곤 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따라 ITO를 포함하는 상기 TCO층(200)은 매우 우수한 투명도(>80%) 및 면저항(5.5 Ω/□)을 가질 수 있다.
- [0063] 이 후 상기 TCO층(200) 위에 광흡수층(300)을 배치하는 단계(S300)가 수행된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 광흡수층(300)은 산화아연(ZnO)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 광흡수층(300)을 배치하는 단계(S300)는, RF스퍼터링을 수행하여 ZnO 타겟을 증착 시키는 RF스퍼터링 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 RF스퍼터링 단계에서는 작업압력 5mTorr, 유동 아르곤(50sccm) 조건 하에서 ZnO 타겟(순도 99.999%, Ø4인치)에 300W의 RF 파워를 가하여 수행될 수 있다.
- [0066] 이 후 상기 광흡수층(300) 위에 이중접합파트너층(400)을 배치하는 단계(S400)가 수행된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 이중접합파트너층(400)은 산화니켈(NiO)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 이중접합파트너층(400)을 배치하는 단계는, 산소를 공급하여 리액티브 DC 스퍼터링을 수행하여 Ni 타겟을 증착 시키는 리액티브 DC스퍼터링 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 리액티브 DC스퍼터링 단계에서는 작업압력 3mTorr, 유동 아르곤(30sccm) 및 산소(4sccm)조건 하에서 Ni 타겟(순도 99.999%, Ø4인치)에 50W의 DC 파워를 가하여 수행될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에서 상기 DC스퍼터링 단계, 상기 RF스퍼터링 단계 및 상기 리액티브 DC스퍼터링 단계는 상온에서 수행될 수 있고, 기초 압력을 기초 압력을 10^{-6} Torr로 조절 후 작업압력을 조절할 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 기판층(100)은 상기 S200, S300 및 S400 단계가 수행되는 동안 5rpm으로 회전하여 균일하게 박막이 증착 되도록 할 수 있다.
- [0072] 이 후 상기 이중접합파트너층(400) 위에 금속층(500)을 배치하는 단계(S500)가 수행된다. 상기 금속층(500)에는

다양한 금속이 포함될 수 있다. 상기 금속층(500)의 금속에 따라 상기 광전소자의 다양한 특성이 조절될 수 있다. 이에 대한 상세한 설명은 하기의 광전소자의 특성에서 상세히 서술한다.

[0073] 하기 표 1에는 본 발명의 일 실시예에서 상기 금속층으로 사용될 수 있는 소재 및 그 특성이 나열되어 있다.

표 1

금속층	Φ (eV)	종류	형태	경화 온도	매개물	접합재	용매	면 저항
흑연 페이스트	5	입자	페인트	상온	흑연 (22%)	젤	물	30
탄소 페인트	5	입자	페인트	상온	탄소 (12.6%)	불소고무 수지	MEK / 아세톤	130
니켈 페이스트	5.04	조각	페이스트	2 Hr/RT	니켈 (>70%)	무기 규산염	물	2
은 페이스트	4.26	조각	페이스트	2 Hr/RT	은 (60%)	무기 규산염	물	0.08
은 잉크	4.26	입자	펜	상온	은 (50%)	폴리머	MEK / 아세톤	0.02 -0.05
은 마이크로 잉크	4.26	입자	펜	상온	은 (50%)	폴리머	아세톤	0.02 -0.05
금 프로브	5.1	-	-	-	-	-	-	0.01

[0076] 상기 표 1에서 면저항은 두께 1mm에서의 $\Omega/\square$ 값이다.

[0078] 광전소자의 특성

[0080] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 각 층의 에너지 밴드를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0081] 도 3을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 각 층과 상기 층의 에너지 밴드 다이어그램을 확인할 수 있다. 상기 광전소자는 기판, TCO층, 광흡수층, 이중접합파트너층 및 금속층을 포함할 수 있다. 도 3에 도시된 실시예에서는 상기 TCO층으로 ITO, 광흡수층으로 산화아연(ZnO), 이중접합파트너층으로 산화니켈(NiO)이 사용되었다. 이와 같이 산화아연 및 산화니켈을 사용하여 헤테로 구조를 형성하게 된다.

[0082] 도 3에 도시된 각 층에는 진공 레벨(E_0)에 대하여 컨덕트 밴드(E_C), 밸런스 밴드(E_V), 페르미 레벨(E_F) 및 중간 밴드(E_{ib})와 같은 에너지 밴드가 도시되어 있다. 도 3에서는 일함수가 다른 은(일함수 $\Phi = 4.2$ eV) 및 금($\Phi = 5.2$ eV)의 두 금속을 금속층으로 사용한 실시예에서의 에너지 밴드가 도시되어 있다.

[0084] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 플랫 밴드 헤테로 접합의 중간 밴드, 엑시톤 및 밴드간 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0085] 상기 광흡수층(ZnO) 및 이중접합파트너층(NiO)에 의한 플랫 밴드 헤테로 접합에서는 산화니켈의 나노구조에 의해 상기 산화니켈의 밴드 엣지가 산화아연의 밴드 엣지에 맞추어 정렬될 수 있다. 상기 광흡수층은 소자에서 빛을 흡수하여 반응하는 역할을 수행할 수 있어 도 4에는 밴드 투 밴드, 프리-엑시톤(FX), 바인딩-엑시톤(DX) 및 중간 대역(IB) 광 여기가 도시되어 있다. 상기 광흡수층에서 흡수된 광자는 E_C 의 자유전자를 생성하고 상기 자유전자의 원래 위치에 전공을 생성하게 된다.

[0087] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 실온에서의 광발광 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0088] 도 5에는 실온에서 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자(유리/ITO/ZnO/NiO)에 대한 광대역 광발광 스펙트럼의 측정 결과가 도시되어 있다. 상기 광발광 스펙트럼은 UV 레이저($\lambda = 355$ nm)를 사용하여 NiO 표면을 조사(illumination) 하는 방법으로 획득하였다. 도 5의 스펙트럼은 세미 로그 스케일로 도시되어 있다.

- [0089] 도 5의 상단에는 엑시톤의 전이를 상세하게 확인하기 위해 상기 스펙트럼의 일부가 확대되어 삽입되어 있다. 확대된 상기 스펙트럼에서는 3.28eV에서 도너-바운드 엑시톤(D^0X)에 의한 피크가 나타난다. 또한 더 높은 에너지 영역에서는 프리-엑시톤(FX)이 3.35 eV에서 강한 $FX^{n=1}$ 피크를 가져오고, 3.42 eV에서 처음으로 흥분 상태 엑시톤 $FX^{n=2}$ 가 관찰된다.
- [0090] 또한 상기 도너-바운드 엑시톤(D^0X)의 종파 광학 포논(LO phonon) 복제 라인이 상기 도너-바운드 엑시톤(D^0X)의 위치로부터 낮은 에너지 영역으로 약 72meV의 간격을 두고 1차(1LO), 2차(2LO) 및 3차(3LO)에 걸쳐 나타난다. 이처럼 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 광발광 스펙트럼의 피크는 고품질의 산화아연 필름의 피크와 일치하여, 상기 산화니켈과의 헤테로 구조가 용이하게 엑시톤을 생성해 냄을 확인할 수 있다.
- [0091] 또한 상기 광발광 스펙트럼에서는 1.5eV부터 2.5eV에 걸쳐 중간 밴드 전이에 해당하는 스펙트럼이 나타난다. 이와 같은 스펙트럼은 광대역 밴드갭을 갖는 소재에서 중간 밴드가 존재하기 때문이다. 도 5에 나타나는 것과 같은 중간 밴드 광 여기는 다양하게 활용될 수 있다.
- [0093] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 흡광도 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0094] 도 6에는 IT0/유리 상에 마련된 ZnO층, NiO층 및 ZnO/NiO 복합층 샘플 각각의 흡광도 특성이 측정되어 도시되어 있다. 도 6에 도시된 흡광도 스펙트럼은 광흡수가 높은 영역, 광흡수가 낮은 영역 및 광흡수가 매우 낮은 영역의 세 영역으로 분류하였다. ZnO/NiO 복합층 샘플의 경우 가장 높은 흡광도를 나타냈다. ZnO층 상에 배치된 나노스케일 NiO층에 의해 헤테로 구조가 형성되어 흡광도를 향상시키는 것을 확인할 수 있다.
- [0095] 다만 도 6에 도시된 것과 같은 cavity 영역 및 Beer-Lambert 영역에서는 흡광도가 크게 변하지 않았는데, 이는 상기 흡광도 차이가 헤테로 구조에 의한 중간 밴드 전이에 크게 영향을 받기 때문인 것으로 파악된다.
- [0097] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단면의 FESEM 이미지를 도시하는 도면이다.
- [0098] 도 7에는 본 발명의 일 실시예에 따른 세 광전소자 샘플의 단면을 FESEM을 통해 촬영한 사진이 도시되어 있다. 세 샘플 모두 유리기판에 TCO층으로 IT0, 광흡수층으로 ZnO 및 이중접합파트너층으로 NiO를 포함하고 있다. 상기 TCO층은 664nm, 상기 광흡수층은 400nm, 상기 이중접합파트너층은 140nm의 두께를 갖는다.
- [0099] 도 7의 (a)에는 금속층이 없는 광전소자의 단면이 도시되어 있고, 도 7의 (b)에는 금속층으로 스퍼터링 증착된 니켈이 사용된 광전소자의 단면이 도시되어 있고, 도 7의 (c)에는 금속층으로 은 페이스트가 사용된 광전소자의 단면이 도시되어 있다.
- [0100] 도 7의 (b)의 스퍼터링 증착된 니켈 금속층은 5nm의 두께를 갖고, 도 7의 (c)의 은 페이스트 금속층은 7 μ m의 두께를 갖는다. 도 7의 (b)와 같이 스퍼터링 증착된 니켈 금속층을 포함하는 광전소자의 사진이 상기 도 6의 우상단에 도시되어 있다.
- [0102] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 전류-전압 특성을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0103] 도 8은 다양한 금속 재료를 사용하여 상기 금속층을 생성한 샘플에 대해 암전류를 측정한 결과에 대한 그래프를 도시하고 있다. 본 발명에서는 상기 도 7에 도시된 것과 같이 유리/IT0/ZnO/NiO 복합층에 낮은 일함수를 갖는 금속(Ag) 및 높은 일함수를 갖는 금속(Ni, 흑연, 탄소 및 Au)을 모두 포함하여 상기 금속층을 생성하였고, 상기 금속층을 생성하기 위한 금속 재료는 상기 표 1을 통해 확인할 수 있다.
- [0104] 도 8의 (a)에는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 I-V 특성이 도시되어 있다. 도 8의 (a)를 참조하면 다양한 금속층을 사용한 광전소자에서 모두 전형 I-V 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이 때 선택된 금속층에 따라 매우 다른 전류 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 스퍼터링 증착된 니켈이 가장 높은 전류를 나타낸다.
- [0105] 도 8의 (b)에서는 상기 I-V 특성을 세미 로그 스케일로 도시되어 있다. 도 8의 (b)를 참조하면 용액을 통해 형성된 금속층의 경우 낮은 암전류를 나타내는 경향을 보이고 있다.

- [0106] 도 8에 도시된 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 암전류의 I-V 특성을 보면 ZnO/NiO/금속 장치가 옴 접촉 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 종래의 접합지향 다이오드의 특성과는 다른 성향을 나타낸다.
- [0107] 또한 상기 광전소자는 ZnO/NiO 층을 포함하는 장치에 금속층을 더하더라도 $\pm 1V$ 의 바이어스 범위 내에서 선형 특성을 보이며, 정류 동작을 보이지 않음을 알 수 있다.
- [0109] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 플랫 밴드 에너지 밴드 다이어그램을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0110] 상기 도 8에서 상기 광전소자가 선형 I-V 특성을 보이므로 상기 ZnO/NiO/금속층에서 플랫 밴드 에너지 밴드를 가지는 것으로 판단할 수 있다. 반도체 나노결정에서 개별 ZnO 입자는 등에너지 상태(isoenergetic)로 유지되고 전자는 구속된다. 따라서 입자 크기의 제한에 의해 에너지 밴드가 평평하게 유지되고, 페르미 준위 평형에 의해 전하 분리가 일어나게 된다. 도 9에는 이와 같은 플랫 밴드 에너지 밴드 다이어그램이 도시되어 있다.
- [0111] 자유 캐리어 축적의 차이에 의해 나노결정이 서로 다른 페르미 준위에 도달할 수 있기 때문에 캐리어를 콜렉터 전극으로 이동시키는 에너지 기울기를 생성할 수 있다.
- [0113] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압의 측정 결과를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0114] 본 발명에서는 도너 바운드 엑시톤(D^0X)에 해당하는 $10mWcm^{-2}$ 의 세기를 갖는 $\lambda=385nm$ 의 UV 광원을 사용하여 상기 광전소자의 광전지 특성을 측정하였다. 이와 같은 엑시톤 유도 기능을 갖는 광전소자의 특성은 개방회로 전압 감쇠 측정(Open-circuit Voltage Decay, OVCD)을 통해 확인할 수 있다.
- [0115] 본 발명에서는 다양한 금속층을 포함하는 실시예에 대한 엑시톤 유도 OVCD 측정을 수행하였고, 측정 결과가 도 10에 도시되어 있다. 도 10에는 다양한 금속층을 포함하는 광전소자의 개방전압(V_{oc})값이 도시되어 있다. 용액을 기반으로 생성된 금속층을 갖는 실시예들에서 91% 이상의 매우 높은 재현율을 보였고, 은 마이크로잉크 금속층을 갖는 실시예에서 가장 높은 0.675V의 개방전압을 보였다. 다만 물을 용매로 사용하여 생성된 금속층을 갖는 실시예들(흑연 페이스트, 니켈 페이스트, 은 페이스트 및 탄소 페인트)에서는 개방전압 값에서 큰 편차를 보였다. 또한, 32개의 실시예 중 4개의 실시예에서 단락이 일어났으며, 단락이 일어난 4개의 실시예는 모두 물을 용매로 사용하여 생성된 금속층을 갖는 실시예이다.
- [0117] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압과 금속층의 일함수에 대한 관계를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0118] 도 11에는 측정된 엑시톤 유도 개방전압(V_{oc})과 상기 금속층의 금속의 일함수에 대한 관계가 도시되어 있다. 도 12를 참조하면 상기 금속층의 금속의 일함수는 4.2eV 내지 5.2eV 변화하는 동안 상기 개방전압(V_{oc})은 특정한 경향을 갖고 변화하지 않았고, 상기 금속의 일함수와 상기 개방전압(V_{oc})은 독립적이었다.
- [0119] 이와 같은 결과는 본 발명의 ZnO/NiO의 플랫 밴드 헤테로 구조의 개방전압(V_{oc}) 생성이 순전히 상기 헤테로 구조의 준 페르미 준위 분리에 의한 것임을 시사한다.
- [0120] 한편, 다양한 용매 및 금속의 선택에 의해 개방전압(V_{oc}) 값을 0.675V(은 마이크로잉크)부터 0.540V(흑연 페이스트)까지 변화시켰다. 즉, 이와 같은 개방전압의 변화는 금속층의 생성 방법을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0122] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0123] 기존의 전통적인 태양전지의 개방전압(V_{oc})은 전극의 선택에 따른 전자의 준 페르미 레벨(E_{fn}) 및 정공의 준 페르미 레벨(E_{fp})의 차이로 정의되었다. 광전소자의 개방전압은 광생성 캐리어의 농도에 따라 달라질 수 있다. 따라

서 OVCD를 관찰함으로써 캐리어의 확산 역학 및 수명을 추측할 수 있다.

[0124] 본 발명에서는 10mWcm^{-2} 의 조명 세기에서 엑시톤 유도 개방전압이 최대 675mV에 도달하였고, 이 때 엑시톤을 생성하기 위해 사용된 조명의 파장은 385nm로 3.22eV의 $h\nu$ 에 해당된다. 이는 ZnO의 밴드갭 에너지(E_g)보다 80meV 낮은 값으로서, 이와 같은 광자의 흡수는 도 6에서의 Cavity 영역에 해당되며 도너 바운드 엑시톤(D^0X)에 해당된다.

[0126] 도 12에는 본 발명의 다양한 금속층을 포함하는 광전소자의 OCVD 프로파일이 도시되어 있다. 도 12의 OCVD 프로파일을 참조하면 다양한 금속층에 따라 개방전압(V_{oc})의 전이 응답에 미치는 영향을 확인할 수 있다. 상기 표 1에 나열된 것과 같은 다양한 금속층이 도 12의 실시예에서 사용되었다.

[0127] 도 12의 (a)에는 다양한 금속의 종류에 따른 실시예의 OCVD 프로파일이 도시되어 있고, 도 12의 (b)에는 은을 포함하는 다양한 금속층을 포함하는 실시예의 OCVD 프로파일이 도시되어 있다.

[0129] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유도 개방전압 감쇠 프로파일에 따른 캐리어 수명을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0130] 도 13은 상기 도 12의 OCVD프로파일에 따라 상기 광전소자의 캐리어 수명을 도시하고 있다. 도 13을 참조하면 ZnO/NiO 광전소자에서 금속층의 선택이 캐리어 수명에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 도 13에서는 선택된 금속층에 따라 캐리어 수명(τ)이 개방전압(V_{oc})에 대한 함수로 나타나는 것을 도시하고 있다. 이 중 잉크/플레이크/프로브 기반 금속층을 선택하는 경우 페인트/페이스트 기반 금속층에 비해 더 높은 캐리어 수명(τ)을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0131] 각 광전소자의 감쇠 시간(τ_d)이 개방전압의 감쇠 프로파일의 지수곡선 적합을 통해 계산되었다. 이처럼 계산된 감쇠 시간은 하기 표 2에 정리되어 있다. 하기 표 2를 참조하면 은 마이크로잉크의 경우 가장 높은 개방전압을 나타내고, 이 때 감쇠 시간은 2.4ms로 니켈 페이스트에 이어 두 번째로 높았다.

표 2

[0133]

금속층	$V_{oc}(\text{mV})$	$\tau_r(\text{s})$	$\tau_f(\text{s})$	$\tau_d(\text{ms})$	암전류(A)
스퍼터링 니켈	15	-	-	-	1.9×10^{-8}
흑연 페이스트	540	82.2 μ	0.85 m	0.49	1.9×10^{-8}
니켈 페이스트	570	78 μ	6.7 m	2.6	1.9×10^{-8}
은 페이스트	590	82.4 μ	0.6 m	0.62	3.90×10^{-7}
탄소 페인트	620	0.14 m	0.96 m	0.6	1.9×10^{-8}
금 프로브	640	84 μ	3.6 m	1.68	1.90×10^{-8}
은 잉크	640	132 μ	5 m	2.1	1.9×10^{-8}
은 마이크로잉크	675	139 μ	5.8 m	2.4	1.68×10^{-8}

[0134] 캐리어 수명 분석에 더하여 모든 OVCD 프로파일이 분석되어 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_f)을 도출하였다. 상기 상승 시간(τ_r)은 신호(전압 또는 전류)의 리딩에지가 최소값으로부터 최대값까지 상승하는데 소요되는 시간이다. 일반적으로 상기 상승 시간(τ_r)은 상기 최대값의 10%로부터 90%까지 도달하는데 걸리는 시간으로 측정하고, 상기 하강 시간(τ_f)은 상기 최대값의 90%로부터 10%까지 도달하는데 걸리는 시간으로 측정한다. 상기 표 2에는 금속층에 따른 광전소자의 개방전압(V_{oc}), 상승 시간(τ_r), 하강 시간(τ_f), 감쇠 시간(τ_d) 및 암전류가 정

리되어 있다.

- [0135] 상기 표 2를 참조하면 은을 기반으로 하는 금속층을 포함하는 ZnO/NiO 헤테로 구조 광전소자에서 더 높은 개방전압(V_{oc}) 및 낮은 암전류를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0137] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 온도에 따른 캐리어 수명을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0138] 상기와 같이 획득한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 엑시톤 유발 개방전압(V_{oc})은 유기 태양 전지를 통해 해석할 수 있다. 유기 태양 전지에서의 개방전압(V_{oc})의 한계는 헤테로 구조의 전하 전달 전위(E_{CT})를 이용하여 결정할 수 있다. 이 때, 상기 전하 전달 전위(E_{CT})는 상기 개방전압(V_{oc})의 온도 의존성을 외삽 하여 추측할 수 있다.
- [0139] 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 온도 의존성 엑시톤 유발 개방전압(V_{oc}) 및 캐리어 수명을 측정하였고, 그 결과가 도 14에 도시되어 있다. 도 14의 실시예에서는 금속층으로 Au 프로브를 포함하는 광전소자의 OCVD를 관찰하여 결과를 도출하였다.
- [0140] 우선 측정값의 1차 선형 적합을 통해 선형 기울기를 도출하였고, 도출된 선형 기울기에 기초하여 캐리어 수명을 도출하였다. 높은 온도 범위(300 ~ 400K)에서의 개방전압(V_{oc}) 값의 선형 적합의 교차값을 통해 1.1eV의 전하 전달 전위(E_{CT})를 도출하였다. 이와 같은 도출된 선형 적합 선은 기울기가 -1.98mV로서, 유기 태양 전지에서 유추된 값(kT/q)보다 훨씬 낮다. 낮은 온도 범위에서는 개방전압(V_{oc})이 약 0.7V의 일정한 값을 나타내고, 이는 헤테로 구조에서의 에너지 장벽(ϕ_c)을 유추하는데 사용될 수 있다. 낮은 온도 범위에서의 이와 같은 개방전압(V_{oc})의 포화 값은 유기 태양 전지에서도 관찰된다.
- [0141] 추정된 전하 전달 전위(E_{CT}) 1.1eV로부터 약 0.4eV의 에너지 장벽(ϕ_c) 값을 도출할 수 있으며, 이는 ZnO/NiO 헤테로 구조에서 얻어진 개방전압(V_{oc})과 관련된 전압 강하로 간주할 수 있다.
- [0143] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 도너 바운드 엑시톤 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0144] 도 15에 도시된 에너지 밴드 다이어그램을 참조하면 ZnO/NiO층을 포함하는 장치에서의 개방전압(V_{oc})가 전하 전달 전위(E_{CT})에 의해 제한되는 모습을 확인할 수 있다. 이 때 도달 가능한 개방전압(V_{oc})의 최대값은 1.1V로서, 유기 태양 전지에서의 값과 비슷하다.
- [0146] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 지속적 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0147] 도 16에서는 가해지는 UV광의 강도를 변화시키면서(2 내지 20 $mWcm^{-2}$) 장시간의 엑시톤 유도 개방전압(V_{oc})를 측정한 결과가 도시되어 있다. 이와 같은 측정에서 장시간 UV광에 노출되는 경우 개방전압이 피크를 나타낸 후 감소하여 포화상태가 되는 것을 확인하였다.
- [0148] 10 내지 20 $mWcm^{-2}$ 의 강도에서는 최초 개방전압(V_{oc})값에서 90mV 감소하였는데, 이 때 광전소자의 온도가 25℃에서 40℃로 상승하는 것을 확인하였다. 이와 같은 개방전압의 감소는 광전소자의 온도 상승에 따른 것으로 확인되었다.
- [0149] 도 16의 우하단에 위치한 확대도에 따르면 높은 엑시톤 밀도가 광전소자의 높은 온도상승을 유발하여, 개방전압(V_{oc})값이 포화상태가 되는데 걸리는 시간이 낮은 엑시톤 밀도에서보다 길어지게 된다. 도 16을 참조하면 20 $mWcm^{-2}$ 의 강도에서 42초가 걸렸고, 10 $mWcm^{-2}$ 의 강도에서 24초가 걸렸다. 이는 낮은 엑시톤 밀도가 안정적이고 일관된 광전소자를 제공함을 의미한다.

- [0151] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 중간 밴드 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이고, 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 중간 밴드 광 여기 유도 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0152] 광흡수층(300), 이중접합파트너층(400) 및 금속층(500)으로 각각 산화아연(ZnO), 산화니켈(NiO), 은(Ag) 마이크로잉크를 사용한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자에 대해 가시광선 유도 광전 응답을 측정한 결과가 도 17 내지 도 18에 도시되어 있다. 도 18에는 파장 623nm(1.99eV), 520nm(2.385eV), 460nm(2.69eV)의 광 펄스를 사용하여 측정한 개방전압(V_{oc})이 도시되어 있다. 도 18을 참조하면 측정된 개방전압(V_{oc})은 각각 20mV, 100mV, 250mV로서, 이는 도 17에 도시된 것과 같은 중간 밴드 광 전이에 해당한다.
- [0153] 이와 같이 ZnO/NiO 헤테로 구조에서는 중간 밴드 광 전이($h\nu < E_g$)가 일어날 수 있으며, 중간 밴드를 적절히 조절함으로써 산화아연(ZnO)을 광전지 또는 가시광 디텍터로 사용할 수 있게 된다.
- [0155] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 다른 단속적 중간 밴드 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0156] 도 19에는 본 발명의 일 실시예에 따른 넓은 밴드갭을 갖는 광전소자(ZnO/NiO/Ag 마이크로잉크)의 가시광에 대한 광응답이 도시되어 있다. 기존의 광전소자에서의 $\lambda = 623 \text{ nm}$ 에 대한 선형 J-V에 비해, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 경우 매우 큰 변화를 나타내었으며, 이와 같은 광전소자 전도도의 변화는 중간 밴드 전이를 통해 생성된 캐리어로 인한 것이다.
- [0157] 파장 520nm의 조명이 가해졌을 때, 광유도 선형 J-V 특성에 따르면 전류밀도(J_{sc}) $30 \mu \text{Acm}^{-2}$ 에서 100mV의 개방전압(V_{oc})을 나타내어야 하나, 광전소자의 전도도가 증가한 것이 확인되었다. 460nm 파장의 가시광선에 대해 30 mWcm^{-2} 의 강도에서 540mV의 개방전압(V_{oc}) 및 0.3 mAcm^{-2} 의 전류밀도(J_{sc})를 예측하였으나 중간 밴드 광 여기 유도 광전지 효과가 나타났다. 또한 파장 740nm 이상의 빛을 사용하여 광전소자에 비추는 경우, 단속적 광 유도 전류밀도(J_{sc})를 나타내지 않았다.
- [0159] 전류밀도(J_{sc}) 프로파일을 사용하여 제로 바이어스에서의 암전류밀도(J_d), 광전류밀도(J_{hv}), 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_f)을 추정하여 하기 표 3에 정리하였다. 도 3을 참조하면 암전류밀도(J_d)값은 강도뿐만 아니라 파장의 함수로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 암전류밀도(J_d)값은 정상 상태의 $0.3 \mu \text{Acm}^{-2}$ 에서 단속적인 660 nm 및 460 nm 파장의 빛의 점멸되는 간격에서 $4 \mu \text{Acm}^{-2}$ 및 $6 \mu \text{Acm}^{-2}$ 로 증가했다. 또한, 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_f)의 경우 광도에 따라 유사한 거동이 관찰되었다. 파장 460nm의 가시광선에서는 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_f) 값은 1ms에 가까운 제로 바이어스 광응답 속도를 나타냈으며, 광응답비(J_{hv}/J_d)는 안정상태(30 mWcm^{-2})에서 약 1000이고, 도 19에서와 같은 단속적 노출에서 약 7.5를 나타냈다.

표 3

[0161]

광 여기	파장 (nm)	강도 (mW/cm^2)	J_d (mA/cm^2)	J_{hv} (mA/cm^2)	τ_r (s)	τ_f (s)
------	------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------------	-----------------	-----------------

중간 밴드	660	120	-0.004	-0.0072	2.1 m	1.8 m
	623	150	-0.005	-0.009	1.7 m	1.1 m
	520	4	-0.004	-0.006	1.5 m	1.5 m
		36	-0.004	-0.0026	1.1 m	1.2 m
	460	4	-0.006	-0.042	1.1 m	1.2 m
		4.3	-0.006	-0.044	1.1 m	1.1 m
1, 2차 바운드 엑시톤	410	4.3	-0.006	-0.5	30 μ	78 μ
		4.5		-0.6	63 μ	37 μ
		7.8		-1.25	39 μ	42 μ
	400	4.3		-1	56 μ	26 μ
도너 바운드 엑시톤	385	< 0.1		-0.19	11.4 μ	28.3 μ
		0.2		-0.22	9.4 μ	16.3 μ
		1		-0.6	20 μ	34 μ
		4		-2	22.7 μ	40.1 μ
		8.4		-2.5	22.8 μ	83 μ
밴드 투 밴드 및 자유 엑시톤	365	0.2		-0.15	10.8 μ	17.2 μ
		0.5		-0.4	12.7 μ	14.4 μ
		2		-0.75	13.9 μ	26.2 μ
		4		-0.9	25.3 μ	37.3 μ

[0162] ZnO의 점 결함(Point Defect)을 고려하면, 관측된 중간 밴드 광전이 성능이 청색 파장에서 우세하다는 사실이 특이한 점이다. ZnO의 6가지 점 결함 타입(도너 타입: V_o , Zn_i , Zn_o ; 억셉터 타입: V_{Zn} , O_i , O_{Zn})중 Zn_i 만이 얇은 준위 도너이다. Zn_i 에 해당하는 중간 밴드는 컨덕션 밴드 엣지 아래에 위치할 수 있다. 이는 ZnO에서 청색광의 흡수가 전자를 Zn_i 대역으로 전이시켜 E_v 에 정공을 발생시키고, 추가적인 전환을 통해 컨덕션 밴드까지 전이될 수 있음을 의미한다.

[0164] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 에너지 밴드에서의 엑시톤 및 밴드간 광 여기를 개략적으로 도시하는 도면이고, 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 단속적 엑시톤 및 밴드간 광 여기 유도 개방전압 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0165] 도 20에 도시된 것과 같은 단속적 엑시톤 및 밴드 투 밴드 광 여기 유도 광응답은 중간 밴드 응답에 비해 빠르게 나타난다. 앞서의 엑시톤 유도 OCVD 분석에 이어, 도 21을 참조하면 밴드 투 밴드 광 여기(파장 365nm)에 해당하는 개방전압(V_{oc}) 값은 엑시톤 광 여기와 비교하여 낮게 나타난다.

[0167] 도 22 내지 도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전소자의 빛 강도에 따른 단속적 2차 바운드 엑시톤, 1차 바운드 엑시톤 및 자유 엑시톤의 광 여기 전류밀도 프로파일을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0168] 도 22 내지 도 24에서는 강도 의존성 단속적 광응답의 하강 엣지를 각 도면 우측의 확대도에 자세히 도시하였다.

[0170] 도 22에 도시된 것과 같이 파장 410nm의 빛에 의한 광 여기에서 하강 엣지는 제로라인을 넘어 양의 값을 나타낸다. 도 22 및 도 23에 나타난 것과 같이 이와 같은 엑시톤 유도 파장(410nm 및 385nm)에서 하강 엣지의 크로스오버는 낮은 강도의 빛에서만 나타나고, 높은 강도의 빛에서는 나타나지 않았다. 이는 광흡수층(ZnO)에서의 엑시톤 생성이 광전소자의 전도성을 크게 변화시키기 때문으로 예측된다. 엣지가 하강할 때, 생성된 엑시톤이 소광 현상(Exciton Quenching)이라 불리는 해리 과정을 통해 자유 캐리어로 변환된다.

[0171] 한편, 도 24에 도시된 것과 같이 밴드 투 밴드 광 여기의 경우에는 빛의 강도에 상관 없이 단속적 광전류의 크로스오버가 항상 일어난다.

[0173] 상기 표 3을 참조하면 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_f)이 정리되어 있고, 강도 의존성에 대해 확인할 수 있다.

중간 밴드 광 여기(623nm, 520nm 및 460nm)에서는 빛의 강도가 강해질수록 광응답의 속도가 강해졌다. 또한 바운드 엑시톤 광 여기(410nm 및 400nm)에서도 동일하게 나타났다. 이는 중간 밴드 광 여기 및 바운드 엑시톤에서 빠른 광응답을 얻기 위해서는 높은 강도의 빛을 가해야 함을 나타낸다.

[0174] 반면 도너 바운드 엑시톤(D⁰X), 자유 엑시톤 및 밴드 투 밴드 광 여기에서는 높은 강도보다 낮은 강도에서 더 빠른 광응답을 나타냈다. 이와 같은 결과는 빠른 광응답을 얻기 위해서 광흡수층에서의 엑시톤의 형성을 이해할 필요가 있음을 보여준다.

[0176] 저 강도 엑시톤 광 여기가 발생하는 광전소자에서의 빠른 광응답은 엑시톤이 다른 엑시톤과의 상호 작용이 적어 더 오래 지속된다는 것을 나타낸다. 한편, 높은 엑시톤 밀도는 엑시톤의 전하 캐리어로의 해리를 초래할 수 있다. 높은 강도의 광 여기로 인한 고밀도 엑시톤이 형성되는 경우, 엑시톤과 엑시톤의 분리가 엑시톤 직경에 달할 때, 과동 함수가 중첩될 수 있다.

[0178] 상기 도 20 내지 24에 도시된 J-V 특성을 이용하여 다음과 같은 식에 따른 입사광전류 변환 효율성(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)을 도출할 수 있다.

$$[0179] \text{IPCE}(\lambda)\% = \frac{\text{생성된 자유 캐리어의 수}}{\text{입사된 포톤의 수}} \times 100\%$$

$$[0180] = \frac{1240 \times J_{hv}(\text{mAcm}^{-2})}{\lambda(\text{nm}) \times P_{in}(\text{mWcm}^{-2})} \times 100\%$$

[0181] 이 때 P_{in}은 입사광의 강도이다.

[0182] 본 발명에서는 파장 460nm, 410nm, 400nm, 385nm 및 365nm 파장을 갖는 빛을 은 마이크로잉크를 금속층으로 사용한 본 발명의 광전소자에 가하여 입사광전류 변환 효율성을 측정하였고, 이 때 바이어스 없는 경우 그리고 0.8V의 순방향 바이어스를 가한 경우에 대하여 측정하였다. 이와 같은 조건 하에서의 J_{hv} 및 IPCE의 측정 및 도출 결과가 하기 표 4에 정리되어 있다.

표 4

λ (nm)	h v (eV)	P _{in} (mW/cm ²)	J _{hv} (mA/cm ²)		J _{hv} @0.8V / J _{hv} @0V	IPCE(%)	
			@ 0V	@ 0.8V		@ 0V	@ 0.8V
623	1.99	120	0.004	0.03	7.5	0.01	0.05
520	2.38	80	0.03	0.04	1.3	0.09	0.12
460	2.69	30	0.29	0.15	0.5	2.6	1.3
410	3.02	35	2	4.5	2.2	17.3	38.9
400	3.10	23	1.2	4.5	3.7	16.2	60.7
385	3.22	23	2.8	15	5.3	39.2	210.1
365	3.39	15	0.6	6.8	11.3	13.6	154.0

[0185] 파장 385nm에서 40%에 달하는 IPCE 값이 도출되었고, 이는 1차 바운드 엑시톤에 의해 광전소자의 동작이 효율적으로 이루어짐을 나타낸다. 상기 광전소자는 중간 밴드 및 바운드 엑시톤을 생성할 수 있는 파장에서 상당한 IPCE 값을 나타냈다. 이와 같은 IPCE 값은 0.8V의 순방향 바이어스가 가해 진 경우 더욱 높게 나타났다. 이와 같이 ZnO의 밴드갭 에너지(E_g) 보다 낮은 h v에 의해 도출된 IPCE 값은 Shockley-Queisser 한계를 넘을 수 있는 중간 밴드 태양 전지의 개발에 적합하다.

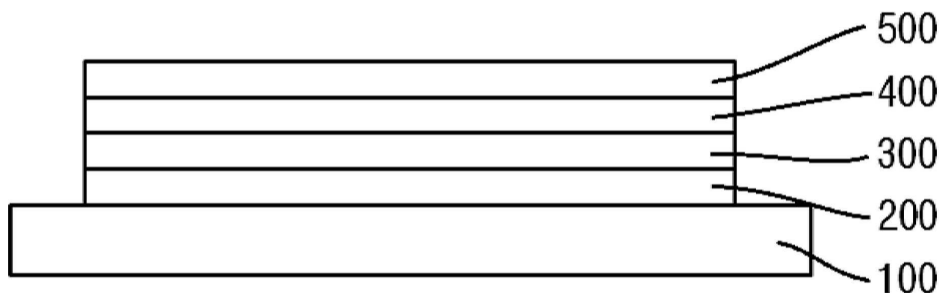
[0186] 또한, 0.8V의 순방향 바이어스 조건의 385nm 및 365nm 파장에서 100% 이상의 IPCE 값이 도출되었는데, 개방전압 보다 높은 전압에서 측정 된 광전류는 광전류와 함께 주입된 전류가 포함될 수 있기 때문에 록-인 테크닉을 이

용하여 측정 할 필요가 있다.

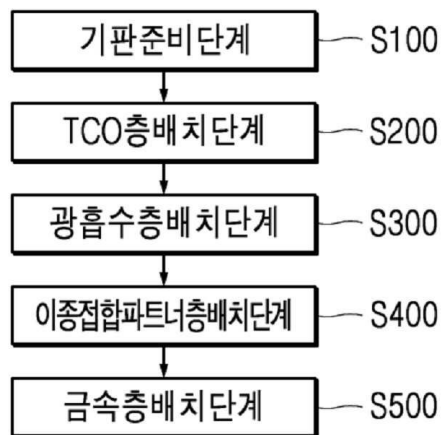
- [0188] 이와 같이 상온에서 광대역 광전지 특성을 갖는 ZnO/NiO 헤테로 구조의 성능은 고에너지 효율 광전소자를 제공한다. 또한, ZnO/NiO 헤테로 구조는 투명하고, 저비용 고효율의 광전소자로 사용될 수 있다. 또한 ZnO의 중간 밴드 광 여기를 활용하여 중간 밴드 태양 전지로 사용될 수 있다.
- [0190] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전소자를 제조함으로써 낮은 가격으로 광전소자를 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0191] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전소자를 제조함으로써 제조 과정을 단순화 할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0192] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광전소자의 광흡수층 및 이종접합과트너층이 헤테로 구조를 형성하여 넓은 범위에서의 광 반응을 유도할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0193] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속층의 선택에 따라 전도도, 압전류, 캐리어 수명, 광응답 속도, 개방전압을 조절할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0195] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

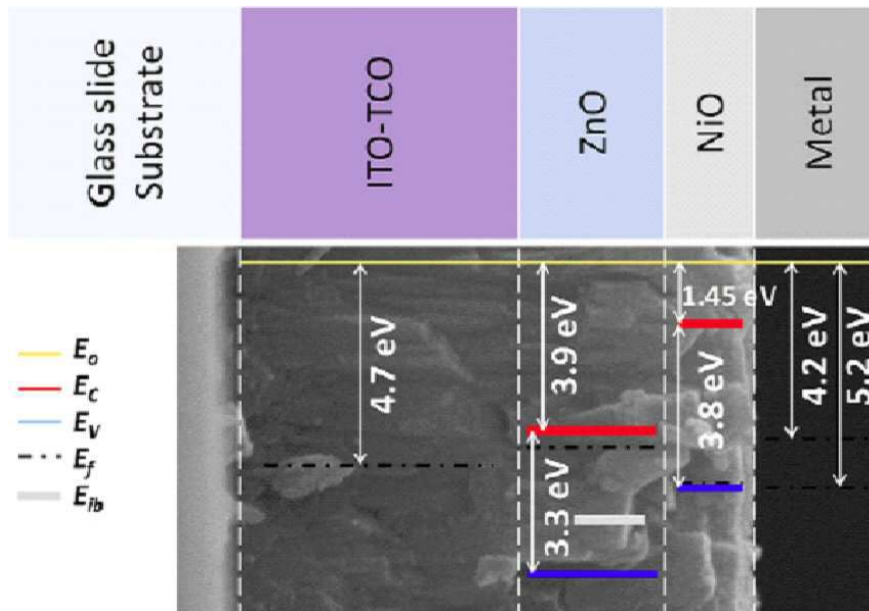
도면1



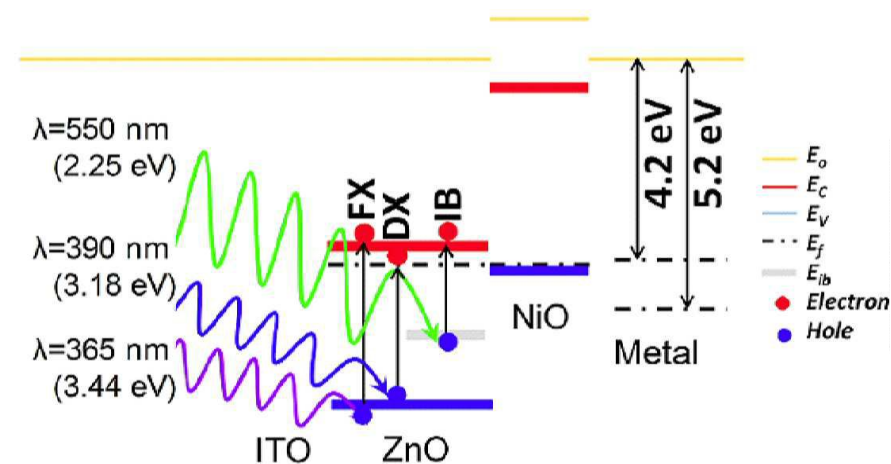
도면2



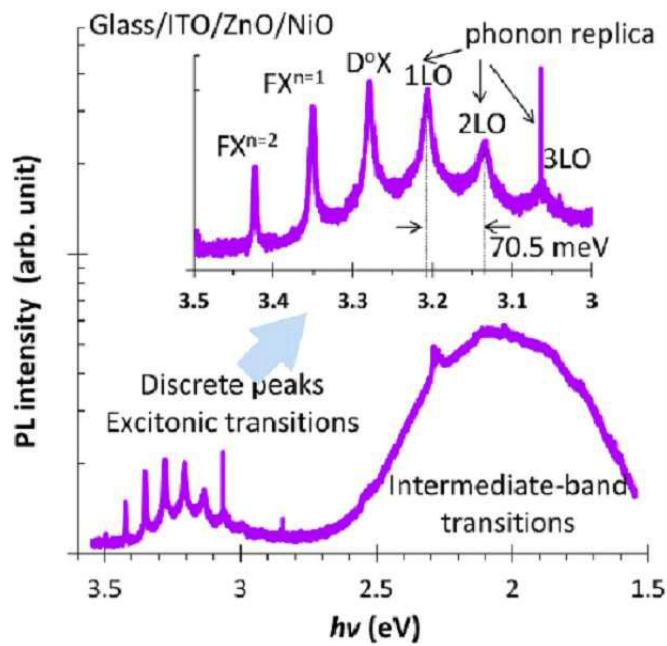
도면3



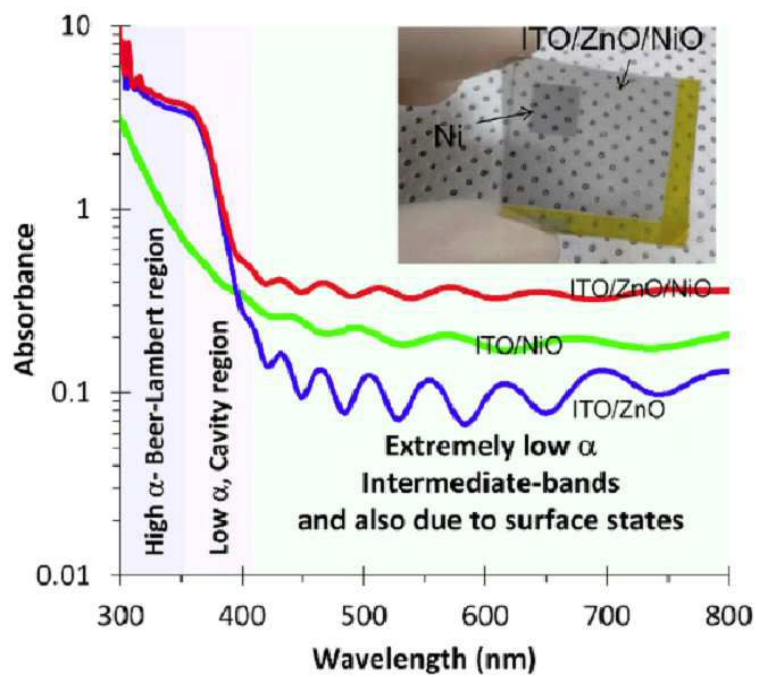
도면4



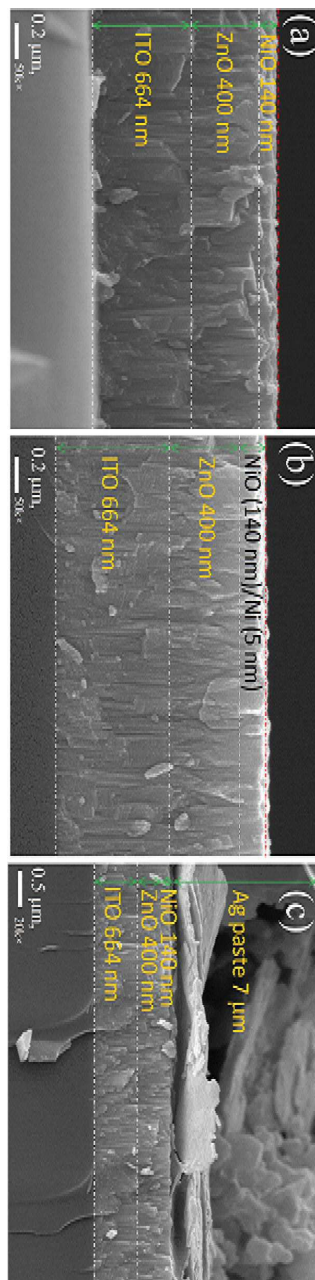
도면5



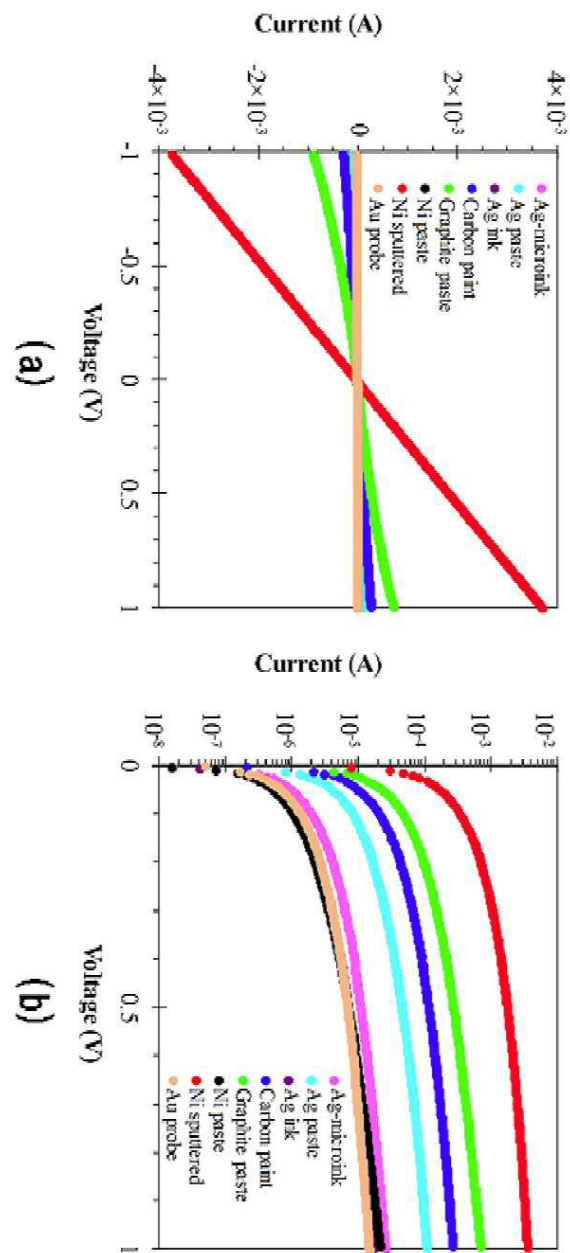
도면6



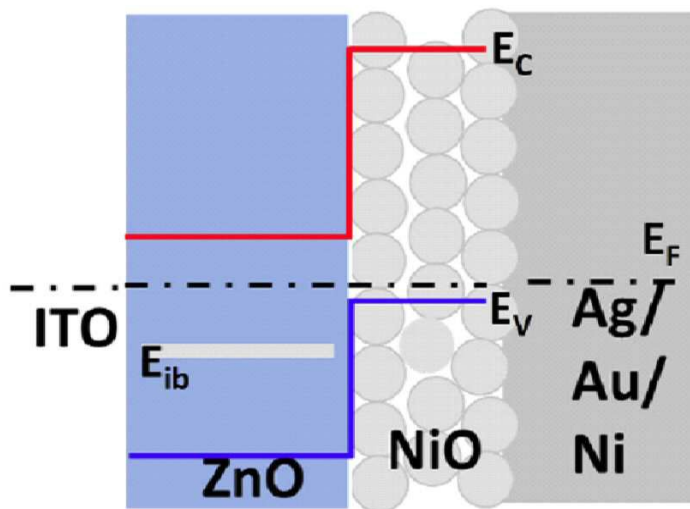
도면7



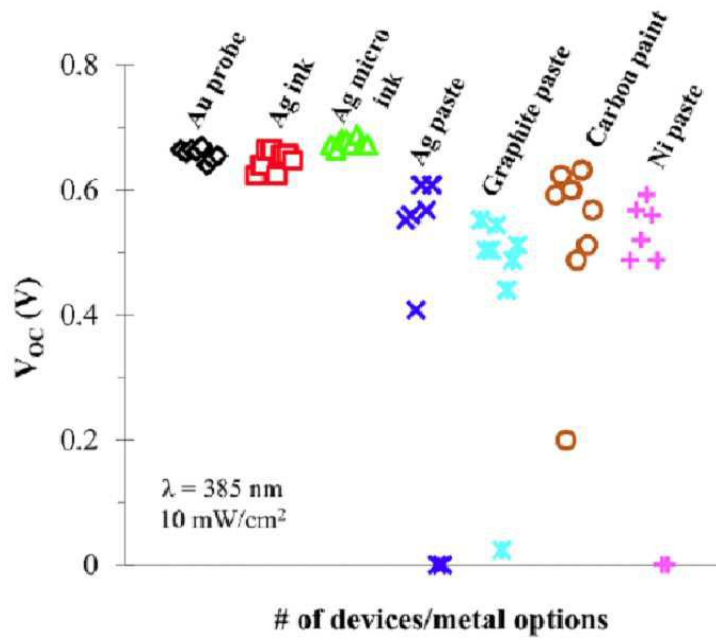
도면8



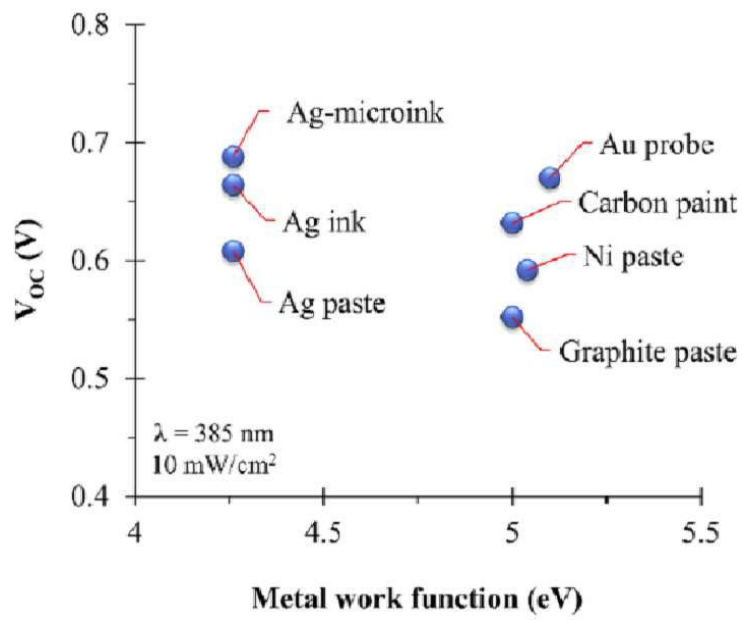
도면9



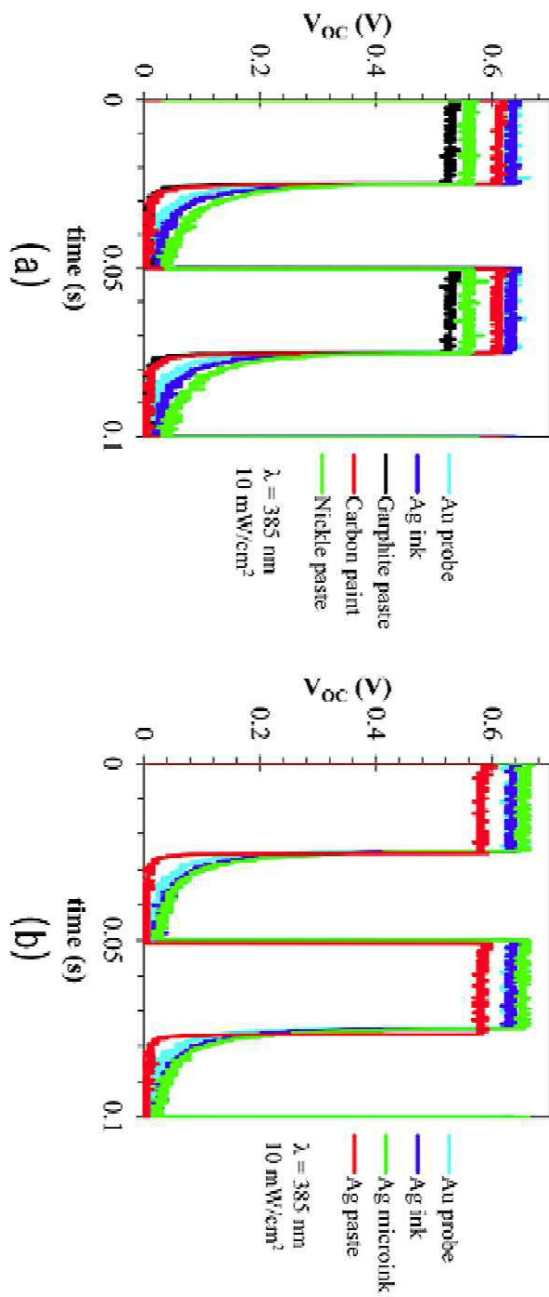
도면10



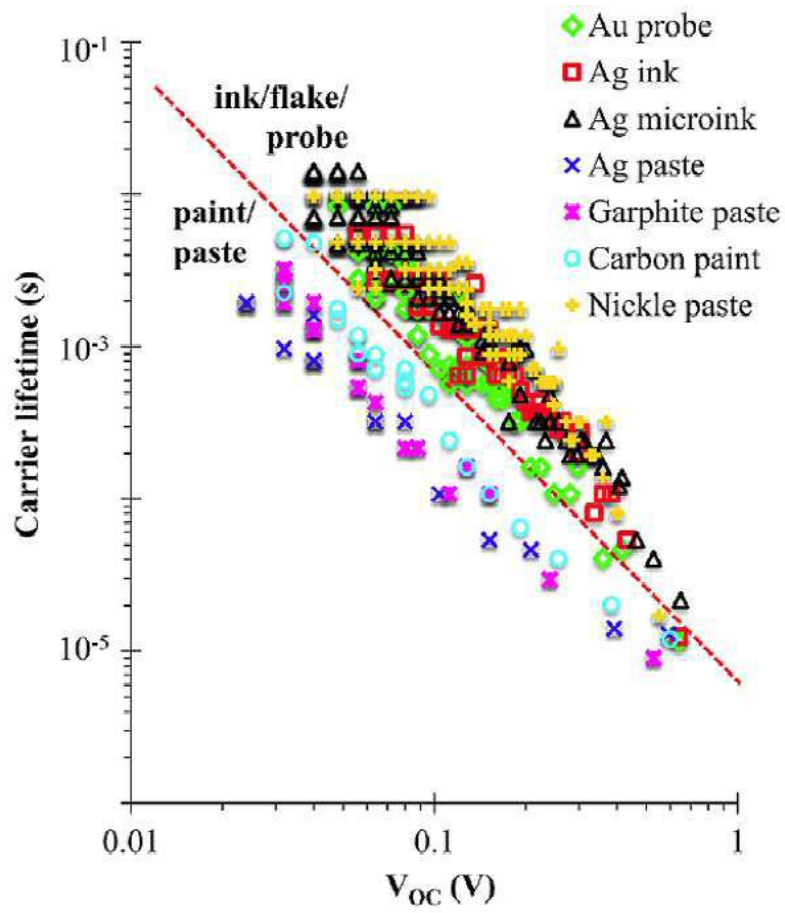
도면11



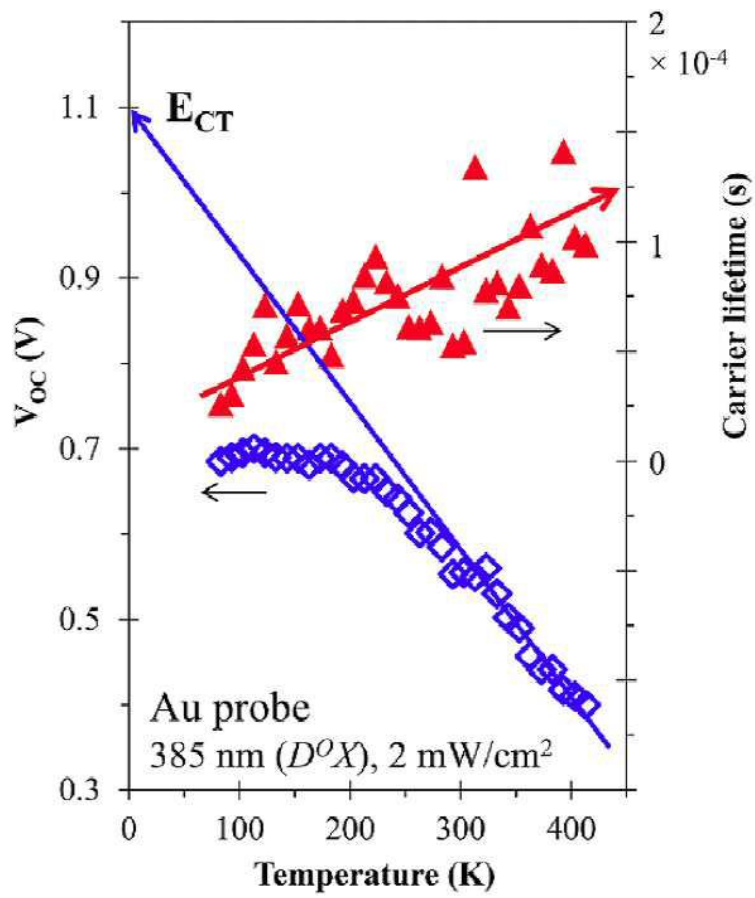
도면12



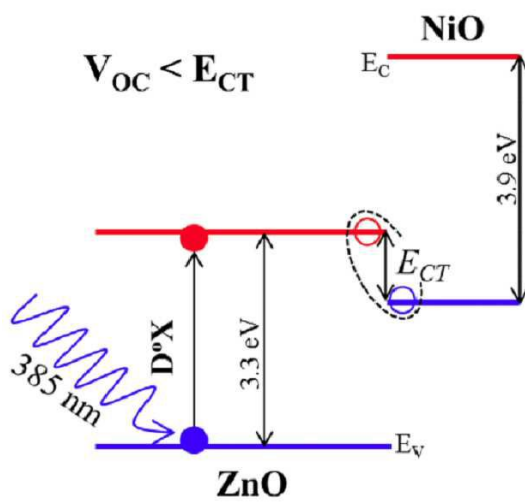
도면13



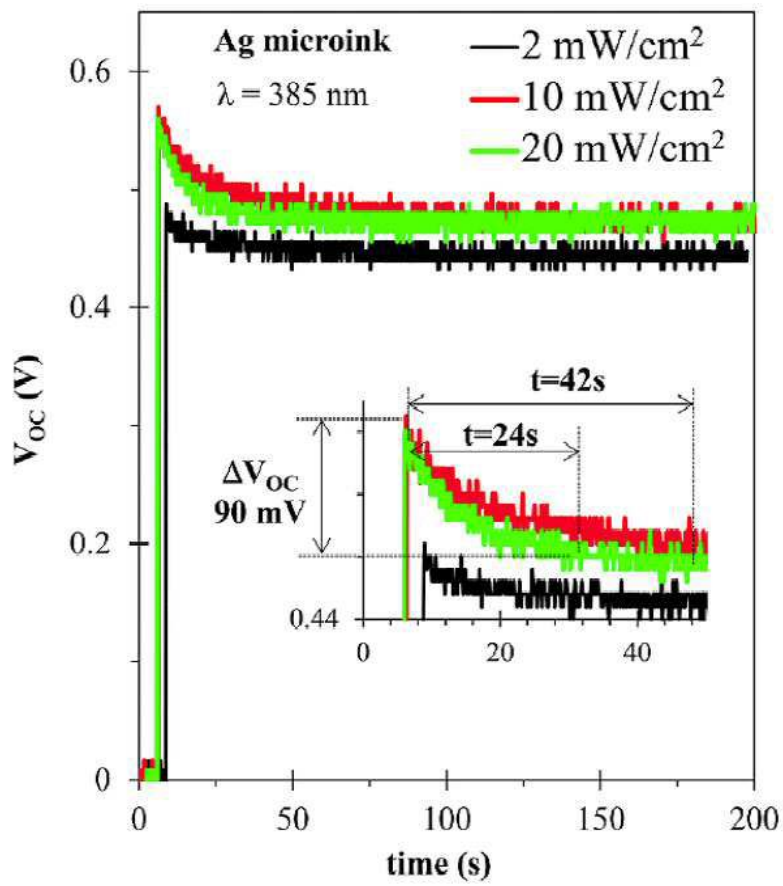
도면14



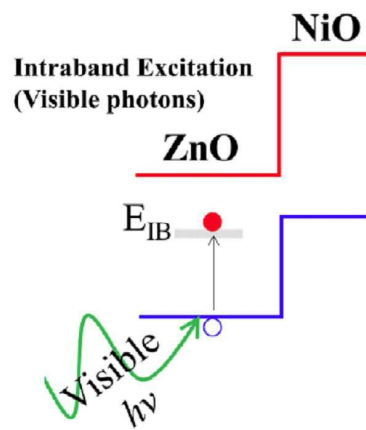
도면15



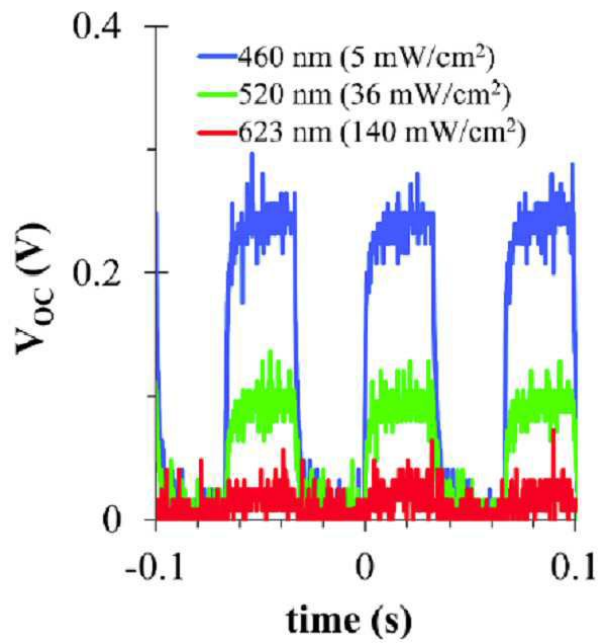
도면16



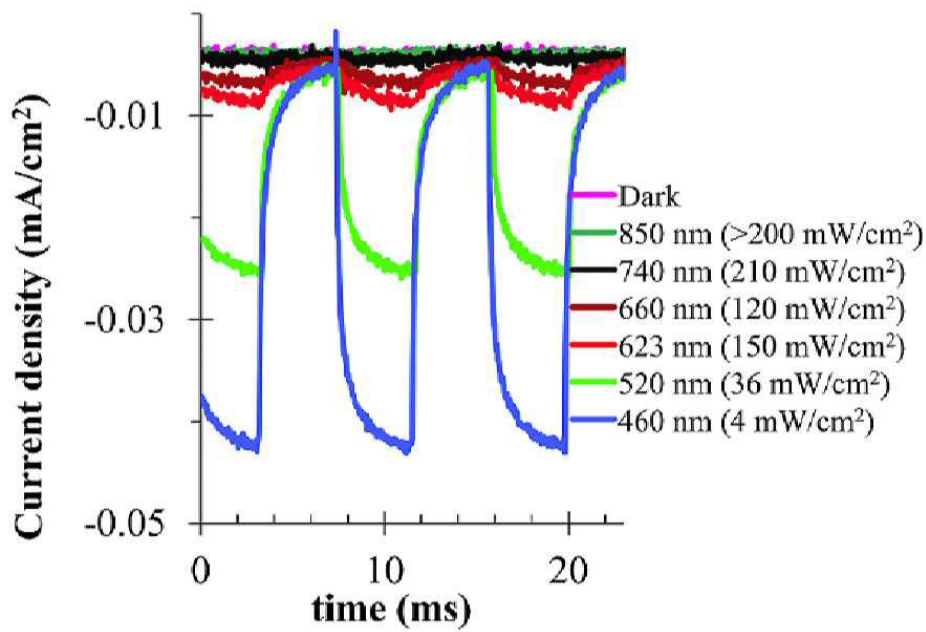
도면17



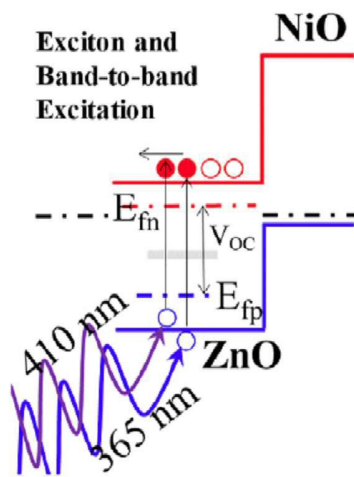
도면18



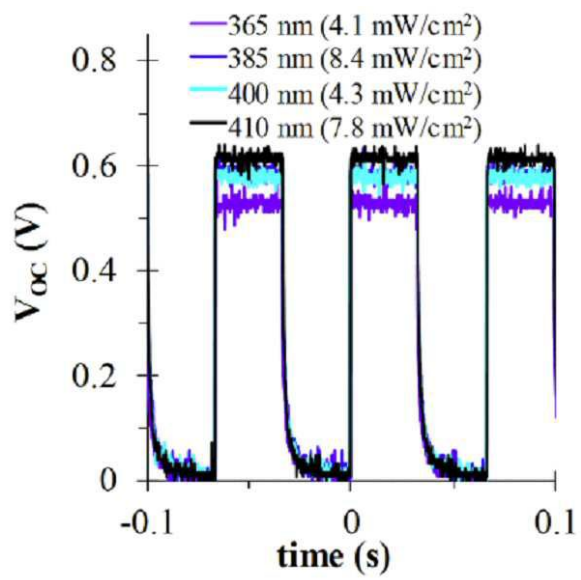
도면19



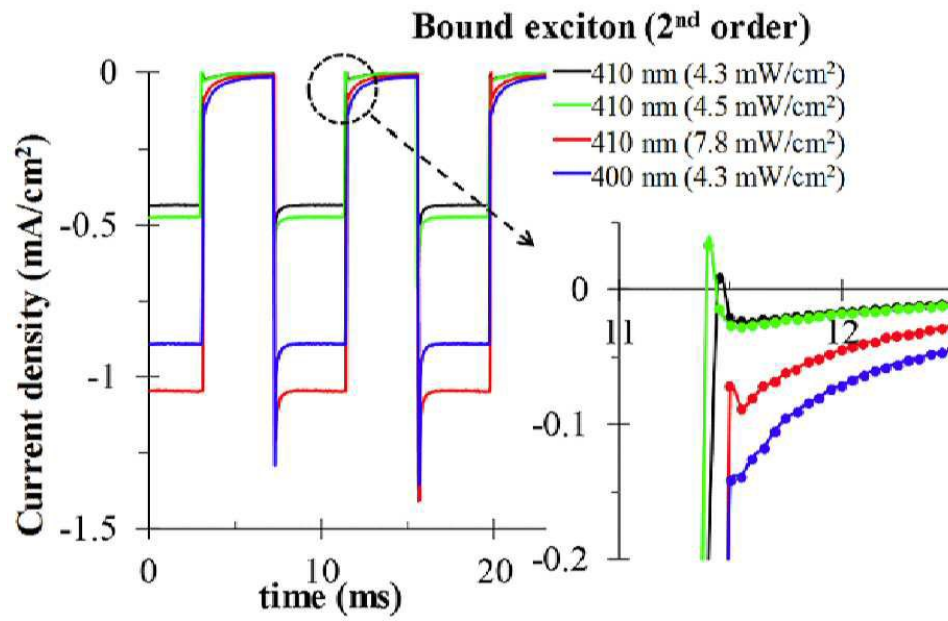
도면20



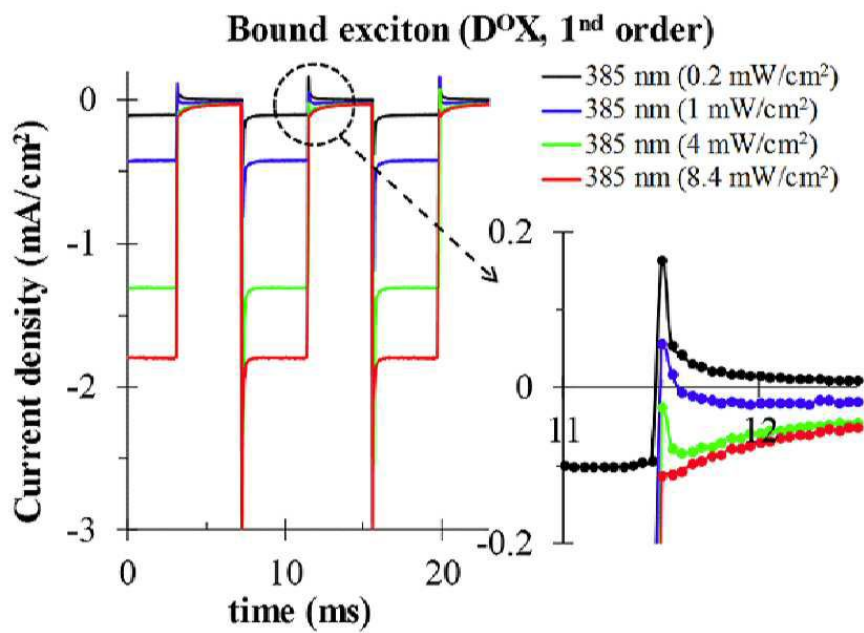
도면21



도면22



도면23



도면24

