



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0108871
(43) 공개일자 2022년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01) C25B 11/051 (2021.01)
H01L 31/0392 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
C23C 14/0623 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0011708
(22) 출원일자 2021년01월27일
심사청구일자 2021년01월27일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김준동
인천 연수구 송도과학로51번길 136 캐슬&해모로
204동 705호
파텔 말케시 쿠마르
인천광역시 연수구 송도1동 아카데미로 119, 인천
대학교 전기공학과
김유권
서울특별시 광진구 아차산로70길 61, 502동 1204
호 (광장동, 광장현대아파트)
(74) 대리인
강정빈, 심찬, 송두현

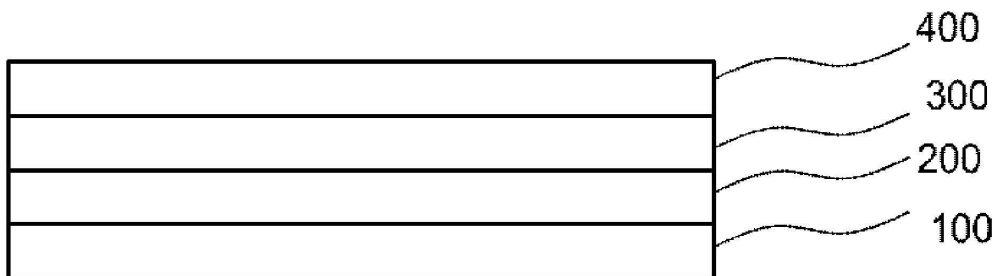
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛을 이용하여, 우수한 광 흡수율과 높은 광전류밀도를 가지면서 오랜 시간 작동해도 성능을 유지할 수 있는 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층은 기판층; 상기 기판층위에 배치되고, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층; 상기 금속층 위에 배치되고, p형 Si를 포함하는 실리콘층; 및 상기 실리콘층 위에 배치되고, WS₂나노플레이트렛을 포함하는 WS₂층; 을 포함하고, 상기 WS₂나노플레이트렛은 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/35 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 1/55 (2021.01)
C25B 11/051 (2022.01)
H01L 31/0392 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107490
과제번호	2020R1A2C100948011
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자 지원사업
연구과제명	고체형 반도체 투명 태양광 프레임 개발: 다기능 2D 활성층을 이용한 신개념 투명
태양전지 및 응용 기술	
기 여 율	3/10
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119637
과제번호	2020H1D3A2A0208588412
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외고급과학자초빙(Brain Pool)사업
연구과제명	고성능 반도체 투명 태양광 에너지 시스템 및 순환 에너지 기술 개발
기 여 율	3/10
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.07.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345320689
과제번호	2020R1I1A1A0106857311
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의도전연구기반지원사업
연구과제명	태양에너지를 이용한 바닷물 분해 및 정제를 통한 희소 광물 추출 및 수소에너지 포
획 기술 개발	
기 여 율	2/10
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2022.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107189
과제번호	NRF-2020R1A2C1007227
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	이차원 황화물 기반 복합 재료의 모양 및 표면 구조와 광활성과의 연관성에 관한 연
구	
기 여 율	2/10
과제수행기관명	아주대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층으로서,
 기관층;
 상기 기관층위에 배치되고, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층;
 상기 금속층 위에 배치되고, p형 Si를 포함하는 실리콘층; 및
 상기 실리콘층 위에 배치되고, WS₂나노플레이트를 포함하는 WS₂층; 을 포함하고,
 상기 WS₂나노플레이트는 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트를 포함하는, 광음극구조층.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 금속층은 Ni층과 Al층을 포함하고,
 상기 Ni층의 두께는 1 내지 500 nm 이고, Al층의 두께는 1 내지 500 nm 인, 광음극구조층.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 WS₂층은,
 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고,
 상기 스퍼터링 공정은 1 내지 1000 sccm의 Ar 분위기, 1 내지 100 mTorr의 압력 및 100 내지 900℃의 온도에서 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행하는, 광음극구조층.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
 상기 WS₂층은 상기 스퍼터링 공정이 수행된 후에, 80 내지 120℃의 온도로 냉각이 되는, 광음극구조층.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
 상기 WS₂층은 두께가 1 내지 1000 nm인, 광음극구조층.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 WS₂나노플레이트렛은 층간간격이 0.1 내지 0.9 nm인 복수의 층으로 구성되는, 광음극구조층.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 WS₂나노플레이트렛은 두께는 1 내지 30 nm이고, 스퍼터링에 의한 형성속도는 1 내지 100 nm min⁻¹인, 광음극구조층.

청구항 8

광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층의 제조방법으로서,

기관층을 준비하는 단계;

상기 기관층 위에, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층을 배치하는 단계;

상기 금속층 위에, p형 Si를 포함하는 실리콘층을 배치하는 단계; 및

상기 실리콘층 위에, WS₂나노플레이트렛을 포함하는 WS₂층을 배치하는 단계; 를 포함하고,

상기 WS₂나노플레이트렛은 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛을 포함하는, 광음극구조층의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 우수한 광 흡수율과 높은 광전류밀도를 가지면서 오랜 시간 작동해도 성능을 유지하는 안정성을 가지면서 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 수소와 같은 탄소 중립 연료를 생성해서 CO₂ 배출을 줄일 수 있다. 이에 대하여 지속 가능하고 비용이 적게 드는 수소 생성 기술의 개발은 세계적으로 증가하는 에너지 수요를 충족시킬 수 있다.
- [0004] 저장 가능하고 고밀도 에너지 운반체인 수소는 태양광을 사용한 물 분리 공정에 의해 CO₂를 배출하지 않고 쉽게 생성될 수 있다. 이에 대하여 광전기-전해조 시스템과 통합 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 시스템을 결합한 방법으로 수소를 생성할 수 있다.
- [0005] 전기를 사용하지 않고 태양광을 사용해서 수소를 직접 생성할 수 있다는 점에서 통합된 형태의 광전기화학 시스템은 장기적인 관점에서 유용할 수 있다. 광전기화학 시스템의 필수 구성 요소는 태양광을 조사받아서 전자-정공 쌍을 생성하는 광전지 소자와 수소를 생성할 때 과도전위를 줄여서 산화환원 공정을 제어하는 광 촉매이다.
- [0006] 실리콘웨이퍼(p형 Si)는 태양광을 흡수하기에 적절한 밴드갭을 가지고 있어서 광전자 소자로 널리 활용되고 있다. 이와 반대로 비용과 회소성 때문에 귀금속(ex. Pt)은 잘 사용되지 않는다.
- [0007] 저렴하면서도 환경 친화적이며 반응성이 높은 촉매는 광전기화학 시스템의 생성 비용을 낮추고 태양광으로 수소를 생성해서 에너지를 절약할 수 있다.
- [0008] 이에 대하여 합금, 칼코제나이드, 질화물, 인화물, 붕화물 및 탄화물 등 촉매를 개발해왔지만 다음과 같은 문제로 사용이 제한되고 있다.

- [0010] (1) 화학적으로 불안정한 반응 조건에서의 광 불안정성
- [0011] (2) 표면에서의 높은 광 반사율에 의한 광 흡수 감소 및 광 흡수가 감소하면서 낮아지는 광 효율
- [0012] (3) 전자 재결합 중에 접촉면 결함으로 인한 낮은 촉매 반응성
- [0013] (4) 층 내부와 광전극과 광촉매 사이에서 잘 전이되지 않는 전하
- [0015] 광전기화학 시스템에 실제로 활용되기 위해서는 적절한 구조를 가지고 두께를 조절할 수 있는 광음극 층을 생성하는 제조 기술이 필요할 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2020-0040686 A “촉매 구조체 및 그 설계방법” (2020.04.20 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명의 목적은 우수한 광 흡수율과 높은 광전류밀도를 가지면서 오랜 시간 작동해도 성능을 유지하는 안정성을 가지면서 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극 구조층으로서, 기판층; 상기 기판층위에 배치되고, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층; 상기 금속층 위에 배치되고, p형 Si를 포함하는 실리콘층; 및 상기 실리콘층 위에 배치되고, WS₂나노플레이트를 포함하는 WS₂층; 을 포함하고, 상기 WS₂나노플레이트는 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트를 포함하는, 광음극구조층을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 기본 진공압을 1×10^{-6} 내지 9×10^{-6} Torr로 유지한 후에, WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행하여 형성될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 금속층은 Ni층과 Al층을 포함하고, 상기 Ni층의 두께는 1 내지 15 nm 이고, Al층의 두께는 100 내지 300 nm 일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 RF 마그네트론(magnetron) 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 스퍼터링 공정은 1 내지 100, 바람직하게는, 30 내지 70 sccm의 Ar 분위기, 1 내지 100, 바람직하게는, 5 내지 20 mTorr의 압력 및 100 내지 900℃의 온도에서 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 상기 스퍼터링 공정이 수행된 후에, 80 내지 120℃의 온도로 냉각될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 두께가 100 내지 400 nm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂나노플레이트는 층간간격이 0.1 내지 0.9 nm인 복수의 층으로 구성될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂나노플레이트는 두께는 1 내지 30 nm이고, 스퍼터링에 의한 형성속도는

1 내지 100, 바람직하게는, 1 내지 100 nm min⁻¹ 일 수 있다.

[0028] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에서는, 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층의 제조방법으로서, 기관층을 준비하는 단계; 상기 기관층 위에, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층을 배치하는 단계; 상기 금속층 위에, p형 Si를 포함하는 실리콘층을 배치하는 단계; 및 상기 실리콘층 위에, WS₂ 나노플레이트렛을 포함하는 WS₂층을 배치하는 단계; 를 포함하고, 상기 WS₂나노플레이트렛은 수직 배향된 2H-WS₂ 나노플레이트렛을 포함하는, 광음극구조층의 제조방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 기본 진공압을 1x10⁻⁶ 내지 9x10⁻⁶ Torr로 유지한 후에, WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행하여 형성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 금속층은 Ni층과 Al층을 포함하고,

[0031] 상기 Ni층의 두께는 1 내지 15 nm 이고, Al층의 두께는 100 내지 300 nm 일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 스퍼터링 공정은 30 내지 70 sccm의 Ar 분위기, 5 내지 20 mTorr의 압력 및 100 내지 900℃의 온도에서 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 WS₂층은 상기 스퍼터링 공정이 수행된 후에, 80 내지 120℃의 온도로 냉각될 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층을 이용하여, 낮은 광 반사율을 가지고 높은 광전류밀도가 흐르면서 오랜 시간 작동해도 성능을 유지하는 안정성을 가지면서 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모든 가시광선 영역에서 5% 이하의 낮은 광 반사율을 가지는 광음극구조층을 구현할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 태양광을 조사했을 때 35 mA cm⁻² 이상의 높은 광전류밀도가 흐르는 광음극구조층을 구현할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 100분 이상 작동해도 일정한 수소 생성 반응성을 가지는 광음극구조층을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층의 구조를 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층의 형성 단계를 개략적으로 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂의 단면도, 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지, X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 스펙트럼에 대해서 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂나노플레이트렛의 개략도, 파장에 따른 WS₂/Si 광음극의 평균 반사율에 대해서 도시한다.

도 5는 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂나노플레이트렛의 수소 생성 반응성, WS₂층의 시간에 대한 전류와 전위에 대한 그래프를 도시한다.

도 6은 본 발명의 일 실시예들에 따른 태양광을 조사했을 때 WS₂/Si 광음극의 전류-전위 플롯, WS₂층의 플랫폼 전위(flat-band potential, V_{FB})와 도너 운반체 밀도(Donor carrier concentration, N_D) 플롯에 대해서 도시한

다.

도 7은 본 발명의 일 실시예들에 따른 광음극 장치에 바이어스(bias) 전위를 주었을 때의 콜콜(Cole-cole) 플롯 및 실제 임피던스(Z_{real}) 대 가상 임피던스(Z_{image})에 대한 피팅(fitting)을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 더불어, 용어 "또는"은 배타적 "또는"이 아니라 내포적 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. 즉, 달리 특정되지 않거나 문맥상 명확하지 않은 경우에, "X는 A 또는 B를 이용한다"는 자연적인 내포적 치환 중 하나를 의미하는 것으로 의도된다. 즉, X가 A를 이용하거나; X가 B를 이용하거나; 또는 X가 A 및 B 모두를 이용하는 경우, "X는 A 또는 B를 이용한다"가 이들 경우들 어느 것으로도 적용될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용된 "및/또는"이라는 용어는 열거된 관련 아이템들 중 하나 이상의 아이템의 가능한 모든 조합을 지칭하고 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 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.
- [0045] 또한, 본 명세서에서 명백하게 다른 내용을 지시하지 않는 "한" 과, "상기" 와 같은 단수 표현들은 복수 표현들을 포함한다는 것이 이해될 수 있을 것이다.
- [0046] 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/또는 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0047] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 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.
- [0050] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층의 구조를 개략적으로 도시한다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층은 기관층(100); 상기 기관층(100)위에 배치되고, 1 이상의 금속을 포함하는 금속층(200);
- [0052] 상기 금속층(200) 위에 배치되고, p형 Si를 포함하는 실리콘층(300); 및

- [0053] 상기 실리콘층(300) 위에 배치되고, WS₂나노플레이트렛을 포함하는 WS₂층(400); 을 포함한다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은, 기본 진공압을 1×10^{-6} 내지 9×10^{-6} Torr로 유지한 후에, WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행하여 형성된다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 금속층(200)은 Ni층과 Al층을 포함하고, 상기 Ni층의 두께는 1 내지 500 nm 이고, Al층의 두께는 1 내지 500 nm 이다. 더욱 바람직하게는, 상기 Ni층의 두께는 1 내지 15 nm 이고, Al층의 두께는 100 내지 300 nm 이다.
- [0059] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 스퍼터링 공정은 30 내지 70 sccm의 Ar 분위기, 5 내지 20 mTorr의 압력 및 100 내지 900℃의 온도에서 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행한다.
- [0061] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은 상기 스퍼터링 공정이 수행된 후에, 80 내지 120℃의 온도로 냉각이 된다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은 두께가 1 내지 1000nm, 바람직하게는, 100 내지 400 nm 이다.
- [0065] 수소 생성 반응 촉매에 사용되는 재료 중 WS₂(Transition Metal Dichalcogenide, TMDC)는 우수한 전기 촉매(그리고 광촉매) 성능을 가지고 있다.
- [0066] WS₂는 1T, 2H 및 3R과 같은 여러 가지 상으로 구성된 2D 층상 결정 구조를 가지고 있다. 이에 대하여 WS₂는 화학적 박리, Li 층간 삽입(Li intercalation) 과 박리 이후의 드롭캐스팅, Li 층간 삽입 이후의 드롭캐스팅과 열처리, 전해질 내에서의 전기 화학 박리 및 고온에서의 얇은 WO₃층의 황산화 등 다양한 합성 방법을 통해 생성될 수 있다.
- [0067] WS₂의 대부분은 기본 평면이 태양광 및 전해질에 노출된 구조를 가지고 있다. 황화물층(예: MoS₂ 및 WS₂)처럼 전해질에 노출되고 촉매 반응성이 좋은 에지가 있으면 전기촉매의 성능은 더 좋아질 수 있다.
- [0068] 적절한 방향성과 최적의 크기를 가진 WS₂나노플레이트렛은 촉매 반응성이 좋은 에지를 전해질에 노출시킬 수 있다. 이에 대하여 적절한 방향성과 최적의 크기를 가진 WS₂나노플레이트렛은 광전극과 촉매 사이에서 전하가 효율적으로 전이될 수 있도록 하고 광 반사율을 줄여서 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 이로 인해 적절한 방향성을 가지고 에지가 노출된 WS₂나노시트가 생성되면서 광 흡수율 증가(광대역 반사 방지율 증가), 이중 집합 형성을 통한 효율적인 전하 전이 및 전기 촉매 반응 증가(촉매 반응하는 에지 수 증가) 등의 향상된 성능을 가질 수 있다.
- [0070] 웨이퍼 스케일(wafer-scale)로 WS₂층을 균일하게 생성시킴으로써 수소 가스를 대량으로 생성할 수 있는 넓은 표면적을 가진 광전극을 생성할 수 있다. 이에 대하여 넓은 표면적을 가진 광전극으로 대규모 태양광을 이용한 수소 생성 시스템을 구현할 수 있다.
- [0071] 넓은 표면적에서의 광전기적 특성을 조절하여 수직 구조를 가진 층을 생성할 수 있는 스퍼터링 공정이 있다. 이에 대하여 스퍼터링 공정은 단순히 층의 생성 조건을 조절한다.
- [0072] 스퍼터링 공정은 WS₂ 생성 공정과 비교하여 단일 단계, 고속 생성, 더 낮은 온도 조건, 웨이퍼 스케일, 기관 독립, 두께 조절 가능, 나노구조, 건식 필름 증가의 측면에서 장점이 있다.

- [0073] 본 발명의 일 실시예에서 마그네트론 스퍼터링 공정으로 p형 Si 웨이퍼와 FT0/유리 기판 바로 위에 접해진 표면 적에 노출된 독특한 에지를 가지고 2H 상이 주요 상인 WS₂나노플레이트렛을 쉽게 만들 수 있다. 이에 대하여 마그네트론 스퍼터링 공정으로 표면적이 큰 광전극을 쉽게 생성할 수 있다.
- [0074] 두께를 조절할 수 있는 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛은 광대역 태양광 반사 방지, 적절한 확산 전위를 가진 이중 접합 형성 및 우수한 전기 촉매 반응성을 활용한 수소 생성과 같은 특성을 가지고 있다.
- [0075] 이에 대하여 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛은 수소를 생성하는데 적합하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에서 적절한 방향성과 최적의 크기를 가진 2H-WS₂나노플레이트렛으로 폴리싱된 p형 Si 웨이퍼를 기반으로 하는 광전지화학 시스템이 더 효율적으로 수소를 생성할 수 있다.
- [0077] 이에 대하여 2H-WS₂층이 우수한 성능을 가지는 광음극 재료임을 확인할 수 있다.
- [0079] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광음극구조층의 형성 단계를 개략적으로 도시한다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층의 제조방법은 기판층(100)을 준비하는 단계(S10); 상기 기판층(100) 위에 1 이상의 금속을 포함하는 금속층(200)을 배치하는 단계(S20); 상기 금속층(200) 위에 p형 Si를 포함하는 실리콘층(300)을 배치하는 단계(S30); 및 상기 실리콘층(300) 위에 WS₂나노플레이트렛을 포함하는 WS₂층(400)을 배치하는 단계(S40);를 포함한다.
- [0082] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은, RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 스퍼터링 공정은 30 내지 70 sccm의 Ar 분위기, 5 내지 20 mTorr의 압력 및 100 내지 900℃의 온도에서 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행한다.
- [0084] 바람직하게는, 상기 WS₂층(400)은 상기 스퍼터링 공정이 수행된 후에, 80 내지 120℃의 온도로 냉각 단계를 수행한다.
- [0086] 도 3은 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂의 단면도, 투과전자현미경 이미지, X선 회절 스펙트럼에 대해서 도시한다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에서 Si 기판 위에 WS₂나노플레이트렛을 생성하는 스퍼터링 증착 공정을 통해 웨이퍼 스케일의 WS₂층 두께를 쉽게 조절할 수 있다.
- [0088] 도 3의 a에서 WS₂층의 위상 FESEM 이미지는 층 내의 WS₂나노플레이트렛이 WS₂ 기본 평면을 기준으로 수직 배향되어 있음을 도시한다. 이에 대하여 WS₂ 기본 평면은 Si층의 표면에 수직이다.
- [0090] 도 3의 b는 WS₂층의 단면 이미지로 겹보기 두께가 230 nm 이상임을 도시한다. WS₂층에 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛의 한 예지에서 다른 예지까지의 두께는 2 ~ 20 nm 범위 내로 다양하다.
- [0092] 도 3의 h에서 스퍼터링 공정으로 수직 배향되고 두께를 조절할 수 있는 WS₂나노플레이트렛이 분당 4.5 nm 이상 생성될 수 있음을 도시한다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에서 도 3의 i에서 샘플의 면 내와 단면에 대한 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 매핑(mapping)을 도시한다. 이는 WS₂나노플레이트렛의 수직 배향 구조를 보여준다.

- [0094] Si기판 위에 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛은 (1) p형 Si와 n형 WS₂ 사이에서 생성된 광전지 접합(photovoltaic junction)에서의 효율적인 전하 분리, (2) 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛 내의 광 제한(light confinement)(또는 다중 반사)에 의한 광 흡수율 상승 및 (3) WS₂층 표면에 노출된 WS₂나노플레이트렛의 에지 부분의 촉매 역할로 WS₂층의 수소 생성 성능을 향상시킬 수 있도록 한다.
- [0096] 도 3의 c에 투과전자현미경 이미지로 WS₂나노플레이트렛의 결정 구조를 도시한다. 이에 대하여 0.61 nm의 층간 간격을 가진 4-5개의 층으로 구성된 WS₂ 나노플레이트렛은 주름 모양으로 구성되어 있다(도 3의 j에 WS₂나노플레이트렛의 저해상도 투과전자현미경 이미지를 도시함).
- [0098] 도 3의 d에서 적층된 WS₂나노플레이트렛의 기본 평면은 얇은 디스크(약 100 nm x 200 nm) 형태로 되어 있음을 도시한다. 이에 대하여 WS₂나노플레이트렛의 생성 속도를 조절해서 기본 평면의 높이를 조절할 수 있다.
- [0100] 도 3의 e에서 선정된 영역(selected area)에 대한 전자 회절 패턴은 육방정계 WS₂의 (002) 평면을 구성하는 결정 사이의 거리가 3Å 이상임을 도시한다.
- [0102] 도 3의 k에서 WS₂나노플레이트렛의 X선 회절 스펙트럼은 육방정계 WS₂의 (002) 평면에서의 단일 피크값을 도시한다. 이에 대하여 WS₂나노플레이트렛이 기판에 수직 배향되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0104] 도 3의 f 및 g에서 WS₂나노플레이트렛의 W 및 S 코어 레벨(core level)에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼을 통해 2H 상이 WS₂의 주된 상임을 도시한다.
- [0105] W 코어 레벨의 결합 에너지는 W의 산화 상태와 국소 조정 구조(local coordination geometry)에 민감하게 반응한다. 그리고 이 특성을 이용해서 W4f_{7/2}, W4f_{5/2} 및 W5p_{3/2} 코어 레벨의 결합 에너지에서 차이점을 보이는 1T 및 2H 상을 구별하는 데 자주 사용된다.
- [0107] 도 3의 f에 33, 35.3 및 38 eV의 결합에너지 값에 해당하는 분해 피크(resolved peak)를 표시한 가공 전 스펙트럼을 도시한다.
- [0108] 2H-WS₂ 상의 W4f_{7/2} 구성 요소 때문에 33 eV의 결합에너지에서 분해 피크값이 생길 수 있다.
- [0109] 가공 전 스펙트럼에서 33 및 35.3 eV 결합에너지의 차이값(2.53 eV)과 1에 가까운 강도비(intensity ratio)는 WS₂층내에 여러 개의 W 화학상태가 존재한다는 것을 보여준다.
- [0110] (2.18 eV의 스핀 궤도 분리를 갖는) W4f 구성 요소의 스펙트럼에 대한 구체적인 피팅 분석은 WS₂층에서 산화(결합에너지=35.8eV), 1T-WS₂(결합에너지=32eV) 및 금속 W(결합에너지=31eV)와 같은 여러 개의 W 화학상태가 있음을 보여준다. 1T 상이 존재하는지 아닌지는 W4f의 가공 전 스펙트럼에서는 확인하기 어렵다.
- [0111] 도 3의 g에서 가공 전 S2p 코어 레벨 스펙트럼에서 낮은 결합 에너지 측면으로의 가시적인 어깨(visible shoulder)를 통해서 1T 상이 존재한다는 것을 확인했음을 도시한다. 결합 에너지가 162.7 및 163.8 eV일 때 S2p 코어의 주요 특성은 주요 2H-WS₂의 S²⁻에서의 S2p_{3/2} 및 S2p_{1/2}(1.18 eV의 스핀 궤도 분할)의 특성에 대응한다. 낮은 결합에너지로의 경향은 161.7 eV의 결합에너지에서 다른 S2p_{3/2} 구성 요소와 경향이 비슷하다. 이에 대하여 위의 경향은 2H-WS₂나노플레이트렛을 구성하는 1T-WS₂의 S2p 구성 요소와 경향이 동일하다.

- [0112] 황 원소가 존재하는지 가공 전 스펙트럼에서는 확인하기 어렵지만, 163.8 eV의 결합에너지에서의 구성요소를 통해 파악할 수 있다.
- [0113] X선 광전자 분광법으로 WS₂층은 대부분 기판에 수직 배향되고 여러 층으로 이루어진 2H-WS₂나노플레이트렛으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그에 반해 WS₂층에 1T-WS₂, W산화물 및 금속 W와 같은 구성 요소는 적다는 것을 알 수 있다.
- [0115] 도 4는 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂나노플레이트렛의 개략도, 파장에 따른 WS₂/Si 광음극의 평균 반사율에 대해서 도시한다.
- [0116] 도 4의 a에서 2H-WS₂/p형 Si 광음극의 단면 구조를 도시한다. 수직 배향 된 WS₂나노플레이트렛은 광음극의 광전 기촉매(photoelectrocatalytic) 성능을 향상시켜서 효율적으로 수소를 생성할 수 있다.
- [0118] a. 광 흡수 : WS₂의 높은 굴절률은 광음극의 광트래핑(light-trapping)의 효율성을 향상시킬 수 있다. WS₂/p형 Si 광음극이 단일 p형 Si 광음극보다 많이 광 흡수할 수 있다.
- [0119] 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛에서 반사된 빛은 WS₂나노플레이트렛에 다시 잡혀서 Si 기판뿐만 아니라 WS₂층으로 흡수된다. 이에 대하여 Si 기판의 표면 위에 배치된 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛은 광하베스팅(harvesting light) 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0121] b. 전하 전이 : WS₂층의 가장자리와 Si층의 표면 사이에 형성된 이종 접합(heterojunction)은 접촉면에서 광전압을 더 생성할 수 있다. 여기서 생산된 광전압은 전자가 Si의 컨덕션밴드(conduction band)에서 WS₂로 전이시킬 수 있다.
- [0122] 이종접합의 접촉면에서 생성된 광전압은 수소 생성을 위한 물 분해의 과도전위를 넘어서는데 중요하다. 도 4의 b에 Si/WS₂ 구조의 밴드 다이어그램을 도시한다.
- [0124] c. 전기 촉매 : 독특한 형태로 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛은 수소 생성 반응 중 촉매 반응하는 에지를 전해질에 노출시키는 데 유용하다.
- [0125] 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛은 WS₂의 기본 표면을 전해질에 노출시킬 수 있다.
- [0126] 이로 인해 고체(WS₂)와 액체(전해질)가 더 많이 접촉되면서 기본 평면이 더 많은 H⁺ 이온을 흡수해서 분자 수소로 전기 촉매 변환을 할 수 있다.
- [0128] 도 4의 c에 폴리싱된 Si 웨이퍼 위에 생성된 WS₂층과 Si 기판의 반사 스펙트럼을 도시한다. Si 웨이퍼의 반사율은 280 nm ~ 1100 nm의 스펙트럼에서 40% 이상이다. 그러나 WS₂층/Si의 반사율은 5% 미만이다. 이에 대하여 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛으로 구성된 WS₂층의 높은 반사 방지 성능을 보여준다.
- [0129] WS₂층의 반사율 감소 또는 반사방지 성능은 폴리싱된 Si 웨이퍼를 기반으로 하는 광음극이 더 많은 태양광을 흡수할 수 있게 한다.
- [0131] 도 4의 c에서의 샘플 사진은 WS₂층의 두께가 증가면서 WS₂/Si을 기반으로 하는 광음극의 반사율이 점차적으로 감소함을 도시한다.

- [0133] 도 4의 d에 WS₂나노플레이트렛의 두께를 변수로 광 파장의 범위가 280에서 1100 nm, 400에서 800 nm에서의 평균 반사율($R_{average}$)을 도시한다.
- [0134] 광 파장이 400~800 nm인 범위는 태양광 스펙트럼에서 빛의 세기가 가장 큰 영역이다.
- [0135] Si층의 평균 반사율은 37 ~ 39%이며, Si 기판 위에 50nm 두께의 WS₂층을 생성시키면 평균 반사율이 34 ~ 35%로 점차 감소한다.
- [0136] 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛의 겉보기 두께가 150 ~250 nm일 때 280 ~ 1100 nm의 파장에서 평균 반사율은 6 ~ 7%로 현저하게 감소한다. 400 ~ 800 nm의 좁은 파장에서 평균 반사율은 4 ~ 4.5%로 훨씬 더 낮아진다. 넓은 광 파장 영역에서 반사율이 감소하는 것은 Si를 기반으로 하는 광음극에 적층된 WS₂나노플레이트렛의 광대역 반사방지 성능을 보여준다.
- [0137] 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛의 반사방지 성능은 WS₂층과 Si 기판이 빛을 더 많이 흡수할 수 있도록 한다.
- [0139] 도 5는 본 발명의 일 실시예들에 따른 WS₂나노플레이트렛의 수소 생성 반응성, WS₂층의 시간에 대한 전류와 전위에 대한 그래프를 도시한다.
- [0140] 예지가 많은 WS₂나노플레이트렛의 전기 촉매 성능은 초당 5mV의 낮은 스캔 속도로 측정되는 선형 주사전위법(linear sweep voltammetry)으로 확인할 수 있다.
- [0141] 도 5의 a에 단일 FTO, Ni 폼, Pt 전극 및 FTO 위에 생성된 WS₂나노플레이트렛의 편광 플롯(polarization plot)을 도시한다. 이로 인해 수소 생성 반응 중에 WS₂/Si 전극의 촉매 성능을 확인할 수 있다.
- [0142] iR 보정이 안된(without iR correction) 편광 곡선은 WS₂나노플레이트렛의 높은 수소 생성 반응성을 보여준다. 본 발명의 일 실시예에서 RHE에 대하여 전위가 -0.5V일 때, WS₂나노플레이트렛은 두께가 50 nm일 때 전류 밀도가 10 mA cm⁻²에서 두께가 250 nm일 때 전류 밀도가 20 mA cm⁻²로 2배로 증가했음을 확인할 수 있다.
- [0144] 도 5의 b에서 iR을 보정한 후에 다양한 두께의 WS₂나노플레이트렛과 다른 전극의 타펠 기울기(Tafel slope)를 도시해서 WS₂나노플레이트렛의 우수한 수소 생성 반응성을 보여준다.
- [0145] 타펠 기울기에서 과도전압의 급격한 변화는 퇴화된(degenerate) 2H-WS₂나노플레이트렛의 예지가 수소 생성 반응에서의 촉매 반응을 향상시키는 데 중요함을 보여준다.
- [0146] 이에 대하여 도 5의 e에서의 타펠 방정식(Tafel equation)을 통해 구한 과도전위와 타펠 기울기값으로 2H-WS₂나노플레이트렛의 예지가 수소 생성 반응에서의 촉매 반응을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.
- [0147] 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 사용하여 촉매를 사용한 수소 생성 반응 작동 조건에서의 전극 운동(electrode kinetics)을 확인할 수 있다. 이에 대하여 수소 생성 반응은 두께 250 nm의 WS₂나노플레이트렛을 사용했다.
- [0149] 도 5의 c에서 나이키스트 플롯(Nyquist plot)은 RHE에 대하여 전위가 -0.67V일 때, 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛의 전하 전이 저항성이 8Ω까지 감소했음을 도시한다. 이에 대하여 2H-WS₂나노플레이트렛의 전하 전이 저항성은 다른 WS₂나노플레이트렛의 전하 전이 저항성과 비슷하다.
- [0151] 전기화학 임피던스 분광법 데이터는 수직 배향된 2H-WS₂나노플레이트렛이 반응성이 우수한 전기 촉매로서 쉽게

수소 생성을 할 수 있음을 보여준다.

- [0152] 250nm 두께의 WS₂ 샘플을 대상으로 크로노암페로메트리(chronoamperometry) 방법을 실시해서 2H-WS₂나노플레이트렛의 안정성을 보여준다.
- [0154] 도 5의 d에서 전류-시간 및 전위-시간 플롯은 120분 이상 수소 생성 반응 성능이 유지되는 것을 도시한다.
- [0156] 도 6은 본 발명의 일 실시예들에 따른 태양광을 조사했을 때 WS₂/Si 광음극의 전류-전위 플롯, WS₂층의 플랫밴드 전위와 도너 운반체 밀도 플롯에 대해서 도시한다.
- [0157] WS₂/Si 광음극의 광전기촉매(Photoelectrocatalytic, PEC) 성능은 0.1 M H₂SO₄ 수용액에 넣은 3개의 전극으로 구성된 광전기화학 셀에 태양광(100 mW cm⁻²)을 조사해서 확인할 수 있다.
- [0158] 도 6의 a에서의 전류-전위 플롯은 태양광을 간헐적으로 조사했을 때 WS₂/Si 광음극의 개시 전위(V_{on})와 과도전위가 감소하고 최대 광전류 밀도(J_{photo})는 향상되었음을 도시한다.
- [0159] 개시 전위값은 단일 Si 광음극의 경우 RHE에 대하여 -0.6V이다. 이에 대하여 WS₂/Si 광음극의 개시 전위값은 RHE에 대하여 -0.2V이다.
- [0160] 도 6의 a에서의 끝이 두 개인 화살표는 더 낮은 광전류 밀도(<0.1 mA cm⁻²)에서 개시 전위값은 단일 Si 광음극의 경우 RHE에 대하여 -0.08V라는 것을 보여준다. 이에 대하여 도 6의 e에 WS₂/Si 광음극의 개시 전위값은 RHE에 대하여 0.58V임을 도시한다.
- [0161] 개시전위의 값이 바뀐 것은 광음극의 환원전위값(reduction potential)이 바뀌었음을 보여준다.
- [0163] 도 6의 b에서 포화 광전류 밀도(saturation photocurrent density)J_{sat}가 10 mA cm⁻²일 때 단일 p형 Si 광음극의 과도전위가 RHE에 대하여 0.85V임을 도시한다. 이에 대하여 250 nm 두께의 WS₂/Si 광음극의 경우 0.2V로 감소함을 알 수 있다.
- [0164] 도 4의 b에서 WS₂/Si 접촉면에서 형성된 내부 확산 전위는 전자를 Si의 컨덕션밴드로 들뜨게 하여 WS₂로 흐르게 한다.
- [0165] 따라서 컨덕션밴드의 전자는 더 낮은 외부 바이어스 전위가 걸려도 흐를 수 있으며, 이는 도 6의 a에서 개시 전위가 감소한 이유를 설명할 수 있다.
- [0166] 또한 WS₂나노플레이트렛의 수직배향 구조는 수소 생성 반응을 위해 WS₂/Si 접촉면에서 전해질 접촉면의 에지로 전하를 효율적으로 전이시킬 수 있다.
- [0167] 에지가 노출된 WS₂나노시트는 촉매 반응을 향상시켜서 수소 생성 반응 중에 단일 p형 Si 광음극이 가지는 광전기 및 운동 문제(photoelectric and kinetic issues)를 해결할 수 있다. 이에 대하여 도 6의 b에서 확인할 수 있듯이 에지가 노출된 WS₂나노시트는 과도전위값을 감소시킬 수 있다.
- [0169] 도 6의 b는 WS₂층의 겉보기 두께가 250 nm까지 증가할 때 WS₂/Si 광음극의 포화 광전류 밀도값의 변화를 보여준다. 이는 단일 Si 광음극에 대한 포화 광전류 밀도값이 26 mA cm⁻²로 50 nm 두께의 WS₂/Si 광음극에 대한 포화 광전류 밀도값과 비슷함을 보여준다. 이에 대하여 Si 기판 위에 적층된 WS₂나노플레이트렛은 개시 전위값과 과도전위값을 줄일 수 있다.

- [0170] 도 6의 b의 보라색 화살표는 150 nm 두께의 WS₂/Si 광음극의 포화 광전류 밀도값이 35 mA cm⁻² 이상까지 증가함을 보여준다.
- [0171] 더 두꺼운 두께(250 nm)의 WS₂/Si 광음극의 경우 포화 광전류 밀도값은 37 mA cm⁻²에서 32 mA cm⁻²로 약간 감소한다.
- [0173] 포화 광전류 밀도값은 하기의 경우 증가할 수 있다.
- [0175] (1) 전하의 재결합이 없이 전하 분리 및 표면으로의 전하 전이가 촉진될 때
- [0176] (2) 광 흡수를 통해서 전자-정공 쌍이 더 많이 생성될 때
- [0178] 한편, 150 nm 두께의 WS₂/Si 광음극의 포화 광전류 밀도값은 단일 Si 광음극(또는 50 nm 두께의 WS₂/Si 광음극)의 포화 광전류 밀도값(26 mA cm⁻²)보다 37% 증가한다.
- [0179] 이는 굴절률이 높고 150 nm 두께를 가진 WS₂층이 광 흡수를 더 많이 하면서 전자-정공 쌍을 더 많이 형성한다는 것을 보여준다.
- [0180] 도 4의 c에서 WS₂층의 반사율이 낮기 때문에 WS₂층뿐만 아니라 Si 기판이 광 흡수를 더 많이 할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0181] 하지만 너무 두꺼운 WS₂층(250 nm)은 전하를 효율적으로 전이시키지 못한다. 이로 인해 더 두꺼운 두께를 가진 WS₂층에서 전하의 재결합률이 낮아져서 포화 광전류 밀도값을 감소시킨다.
- [0183] 본 발명의 일 실시예에서 WS₂/Si 사이의 접촉면은 내부 확산 전위를 통해 광생성된 전자와 정공의 분리를 더 쉽게 할 수 있도록 한다.
- [0184] Si 기판 위의 WS₂나노플레이트렛의 수직 배향 구조는 (1) 독특한 형태의 수직 배향 구조를 통해 반사율을 감소시켜서 광 흡수 증가시키고 WS₂나노플레이트렛의 굴절률을 증가시키며, (2) WS₂ 기본 평면의 한쪽 에지에서 다른 쪽 에지까지 더 쉽게 전하를 전이시킨다.
- [0185]
- [0186] 도 6의 c에 광자 에너지(hv) 또는 밴드갭(E_g)의 함수로서 태양광이 조사될 때의 통합 광전류 밀도를 도시한다.
- [0187] 이는 Si 광음극의 포화 광전류 밀도값은 45 mA cm⁻²이어야 하지만, 단일 Si에서 반사율이 40%여서, 포화 광전류 밀도값이 27 mA cm⁻²로 감소(패러데이 효율이 100%일 때)했음을 보여준다. 단일 Si 광음극의 포화 광전류 밀도값은 통합 광전류 밀도 값과 일치한다.
- [0188] 본 발명의 일 실시예에서는 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛의 광대역 반사 방지 성능 때문에 광전류가 증가했음을 보여준다.
- [0189] 뿐만 아니라 굴절률이 높은 WS₂층이 광흡수를 더 많이 하면서 전하 운반체를 광 생성하고 광전류가 증가했음을 알 수 있다.
- [0191] p형 Si 광음극에 적층된 WS₂나노플레이트렛을 사용해서 광전기화학 셀 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0192] 도 6의 f의 샘플 표본에 FTO/유리 기판 위에 생성된 WS₂나노플레이트렛에 대해서 실험해서 두께가 다른 WS₂층의

전기촉매로서의 성능을 검사한 것을 도시한다.

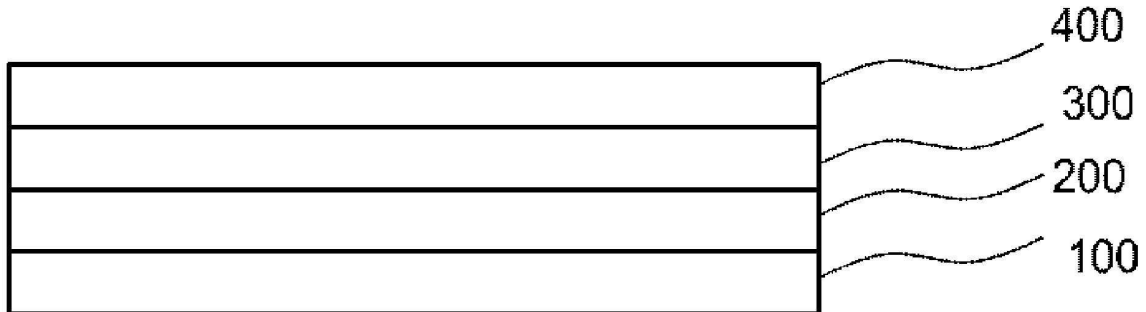
- [0193] WS₂나노플레이트렛의 표면 상태 또는 형태는 WS₂층의 밴드에지위치(band-edge position)에 영향을 줄 수 있다. 이에 대해서 Mott-Schottky(MS) 특성을 통해서 WS₂나노플레이트렛의 물 산화 환원 전위(water redox potential) 및 자유 운반체 농도(free carrier concentraion)와 관련된 밴드에지위치를 확인할 수 있다.
- [0195] 도 6의 g에 $(A/C)^2$, 전위 V, RHE에 관한 Mott-Schottky 플롯을 도시한다. 이에 대하여 100Hz ~ 1kHz 주파수 범위에 대한 전기화학 임피던스 측정을 통해서 정전용량 C값을 확인할 수 있다.
- [0196] 도 6의 d에 Mott-Schottky 플롯으로 WS₂층의 자유 운반체 농도와 플랫밴드전위를 측정할 수 있음을 보여준다.
- [0197] 본 발명의 일 실시예에서 WS₂층의 두께를 50 nm에서 250 nm까지 변경했을 때, Mott-Schottky 플롯의 크기와 기울기가 크게 바뀌는 것을 확인할 수 있다.
- [0198] 도 6의 g에서 Mott-Schottky 플롯의 양의 기울기는 WS₂가 n형임을 도시한다.
- [0199] 본 발명의 일 실시예에서 WS₂나노플레이트렛의 두께가 50 nm에서 250 nm로 증가하면서 도너 운반체 농도 값이 $2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 까지 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0201] 그리고 반도체의 플랫밴드전위는 밴드 결합이나 전하 결핍이 없는 인가 전압이다.
- [0202] Mott-Schottky 플롯의 전위 축과 선형 기울기의 교차점에서 플랫밴드전위값을 도출할 수 있다.
- [0203] Mott-Schottky 플롯은 50 nm 두께의 WS₂나노플레이트렛의 RHE에 대한 플랫밴드전위 값이 0.11V 반면, 150 nm와 250 nm 두께의 WS₂나노플레이트렛의 RHE에 대한 플랫밴드전위 값이 각각 -0.62V 및 -0.1V 라는 것을 알 수 있다.
- [0204] 이와 같은 음극을 향하고 있는(cathodic direction) WS₂나노플레이트렛에서 플랫밴드전위값이 음의 방향으로 변하면서 수소 생성 반응성을 증가시킬 수 있다.
- [0205] 도 6의 h에 (a) WS₂층과 Si 기판이 접촉하기 전에, (b) 태양광이 없을 때, WS₂층과 Si기판이 접촉한 후, (c) 태양광을 조사할 때, WS₂층과 Si기판이 접촉한 후, (d) 과도전위값을 넘기 위해 적절한 값의 바이어스 전위값을 준 상태에서 광전기촉매를 공급했을 때 WS₂/Si 광음극의 밴드에지위치를 도시한다.
- [0206] 페르미 레벨은 도핑이 많이 된 n형 2H-WS₂ 광음극의 컨덕션밴드 에지(E_c)와 비슷하다.
- [0208] 도 6의 h에서 H⁺/H₂ 산화환원 에너지 레벨에 대한 전자의 계면간 에너지(interfacial energetics)로 WS₂/p형 Si 광음극의 성능을 설명하는 것을 도시한다.
- [0209] 태양광을 조사할 때 광전압(V_{hv})이 생성되면서 WS₂의 컨덕션밴드는 광 생성된 전자의 준-페르미 레벨보다 약간 아래(negative)에 배치된다.
- [0210] 그러나 전자가 전해질로 전이되기 위해서는 에너지 장벽(과도전위)을 넘어서기 위한 에너지가 필요하다.
- [0211] 이에 대해서 바이어스 전위를 주면 WS₂의 컨덕션밴드가 RHE보다 아래에 배치된다. 그 이후에 전자는 H⁺/H₂를 줄 이는데 사용할 수 있다.
- [0213] 도 7은 본 발명의 일 실시예들에 따른 광음극 장치에 바이어스 전위를 주었을 때의 콜콜 플롯 및 실제 임피던스 대 가상 임피던스에 대한 피팅을 도시한다.

- [0214] 본 발명의 일 실시예에서 EIS 테스트를 통해 접촉면에서 수직 배향 구조를 가지는 WS₂의 성능을 보여준다. 이에 대하여 p형 Si와 WS₂가 접해있는 고체 상태의 광음극을 사용해서 접촉면에서의 성능을 보여준다.
- [0215] 도 7의 d의 (a)에서 p형 Si/WS₂ 광음극 장치의 개략도와 접촉면에서의 성능을 도시한다. 정류비(rectifying ratio)가 3400인 것으로 p형 Si/WS₂ 접촉면에 공간 전하 영역이 생성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0216] 이에 대하여 도 7의 d의 (b)에서 세미-로그-스케일의 전류-전압 특성으로 공간 전하 영역이 생성되는 것을 보여준다.
- [0217] 도 7의 a에서 위의 그림은 광음극 장치의 개략도를, 밑의 그림은 p형 Si/WS₂와 2H-1T 접촉면을 나타내는 등가회로를 도시한다. 이에 대하여 -0.3V에서 0.3V까지의 바이어스 전위를 줘서 성능을 확인할 수 있다.
- [0218] P형 Si/WS₂ 사이의 접촉면이 간단한 구조여서 R₁C 네트워크를 사용하여 공간 전하 영역을 나타냈다. 이에 대하여 R₁과 C는 각각 저항, 정전용량이다
- [0219] 본 발명의 일 실시예에서 R₂Q 네트워크를 사용하여 WS₂나노플레이트렛 구조의 2H-1T 상에서의 접촉면의 공간 전하 영역을 나타냈다. 이에 대하여 R₂와 Q는 각각 저항, 일정 위상 요소(constant phase element, CPE)이다. 일정 위상 요소 임피던스는 아래에 제시된 지수로 정의할 수 있다.
- [0220]
$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^r Q}$$
- [0222] 이상적인 콘덴서, 저항기, 인덕터, 와버그 요소(Warburg element)에서 측정된 일정 위상 요소 임피던스인 경우 일정 위상 요소의 지수값 r은 각각 1, 0, -1 및 0.5의 값을 가진다.
- [0223] 일정 위상 요소의 지수 값이 0과 1 사이인 경우 접촉면의 결점 또는 거칠기로 인해 일정 위상 요소 임피던스는 비이상적인 콘덴서를 나타낸다.
- [0224] 표면 결함, 거칠기, 일정하지 않은 두께 또는 구성, 균일하지 않은 전류 분포 및 전극 구조의 문제로 정전 용량 분산(capacitance dispersion)이 발생한다.
- [0226] 도 7의 b에 p형 Si/WS₂ 광음극 장치에 -0.3V ~ 0.3V의 범위의 바이어스를 주었을 때의 콜콜 플롯과 실제 임피던스 대 가상 임피던스에 대한 피팅을 도시한다.
- [0227] 도 7의 c의 표에 R_S(광음극 장치의 총 직렬 저항), R₁, 정전용량, R₂, 일정 위상 요소 및 r을 포함하는 피팅 매개변수를 도시한다.
- [0229] 본 발명의 실시예에서는 수직 배향된 WS₂나노플레이트렛의 두 가지 특징을 보여준다.
- [0230] 첫째, 역 바이어스 조건에서의 광음극 장치는 공간 전하 정전용량에 걸린 저항(R₁)이 높아서 낮은 값의 전류(~nA)가 흐른다. 이는 정류비값을 통해 확인한 바와 같이 효율적으로 전하를 전이시킬 수 있음을 보여준다.
- [0231] 이에 대해서 -0.3V의 바이어스가 걸렸을 때의 r값은 일정 위상 요소 임피던스가 이상적인 콘덴서를 나타내는 것을 보여준다.
- [0232] 둘째, 바이어스를 -0.3V에서 0.3V로 증가시키면 R₁과 R₂ 값이 ~MΩ에서 ~100Ω로 감소하고 정전용량과 일정 위상 요소 값이 증가하면 p형 Si에서 WS₂나노플레이트렛으로 운반체가 전이되면서 전류가 높아지는 것을 보여준다. 이에 대해서 바이어스를 증가시키면 r값이 1에서 0.6으로 감소한다.
- [0233] 이는 WS₂나노플레이트렛의 수직 배향 층 구조에 의해서 전류 분포가 균일하지 않다는 것을 보여준다.

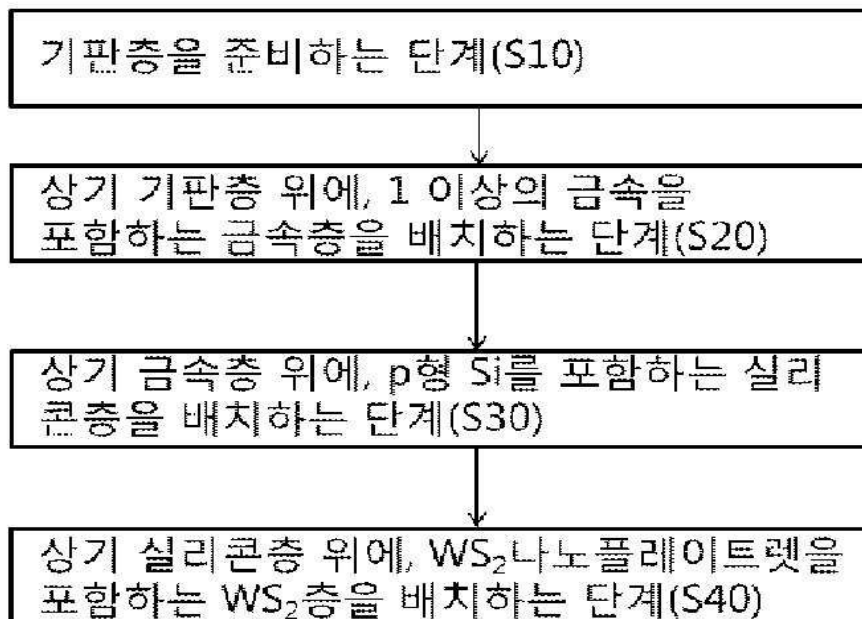
- [0234] 병렬 전이 채널(transporting channel)을 통해, 수직 배향된 WS₂나노플레이트트는 적절한 값의 바이어스가 걸리면 더 많은 전류가 흐르게 할 수 있다.
- [0236] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 광검출장치의 제조방법에 대하여 상세하게 서술하기로 한다.
- [0238] 상기 기관층을 준비하기 위해서는 5 내지 15분, 바람직하게는 10분 동안 초음파 아래에서 아세톤, 메탄올, 및 증류수를 순서대로 사용해서 세척하고, 질소 가스를 이용해서 건조시킨다.
- [0239] 상기 WS₂나노플레이트트를 포함하는 WS₂층을 형성하기 위해서는 광범위(3인치 웨이퍼) RF 마그네트론 스퍼터링을 하는 방법이 있다.
- [0240] RF 마그네트론 스퍼터링으로 형성하기 위해서 100 내지 900° C, 바람직하게는 400° C의 온도에서 30 내지 70 sccm, 바람직하게는 50 sccm의 Ar 분위기에서 50 W급의 스퍼터링 전력, 5 내지 20 mTorr, 바람직하게는 10 mTorr 크기의 압력을 가해서 2인치 WS₂를 타겟으로 하여 스퍼터링을 수행한다.
- [0241] 상기 WS₂층은 스퍼터링 공정이 수행된 후에 80 내지 120° C, 바람직하게는 100° C로 냉각시킨다.
- [0242] 프리-스퍼터링(Pre-sputtering) 공정은 1 내지 9분, 바람직하게는 5분 진행되고, 기관을 3 내지 8 rpm, 바람직하게는 5 rpm으로 회전시켜서 기관이 균일(uniformity)하게 한다.
- [0244] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층을 이용하여, 낮은 광 반사율을 가지고 높은 광전류밀도가 흐르면서 오랜 시간 작동해도 성능을 유지하는 안정성을 가지면서 광전기화학반응에 의하여 수소를 생성하는 광음극구조층 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0245] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모든 가시광선 영역에서 5% 이하의 낮은 광 반사율을 가지는 광음극구조층을 구현할 수 있다.
- [0246] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 태양광을 조사했을 때 35 mA cm^{-2} 이상의 높은 광전류밀도가 흐르는 광음극구조층을 구현할 수 있다.
- [0247] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 100분 이상 작동해도 일정한 수소 생성 반응성을 가지는 광음극구조층을 구현할 수 있다.
- [0249] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

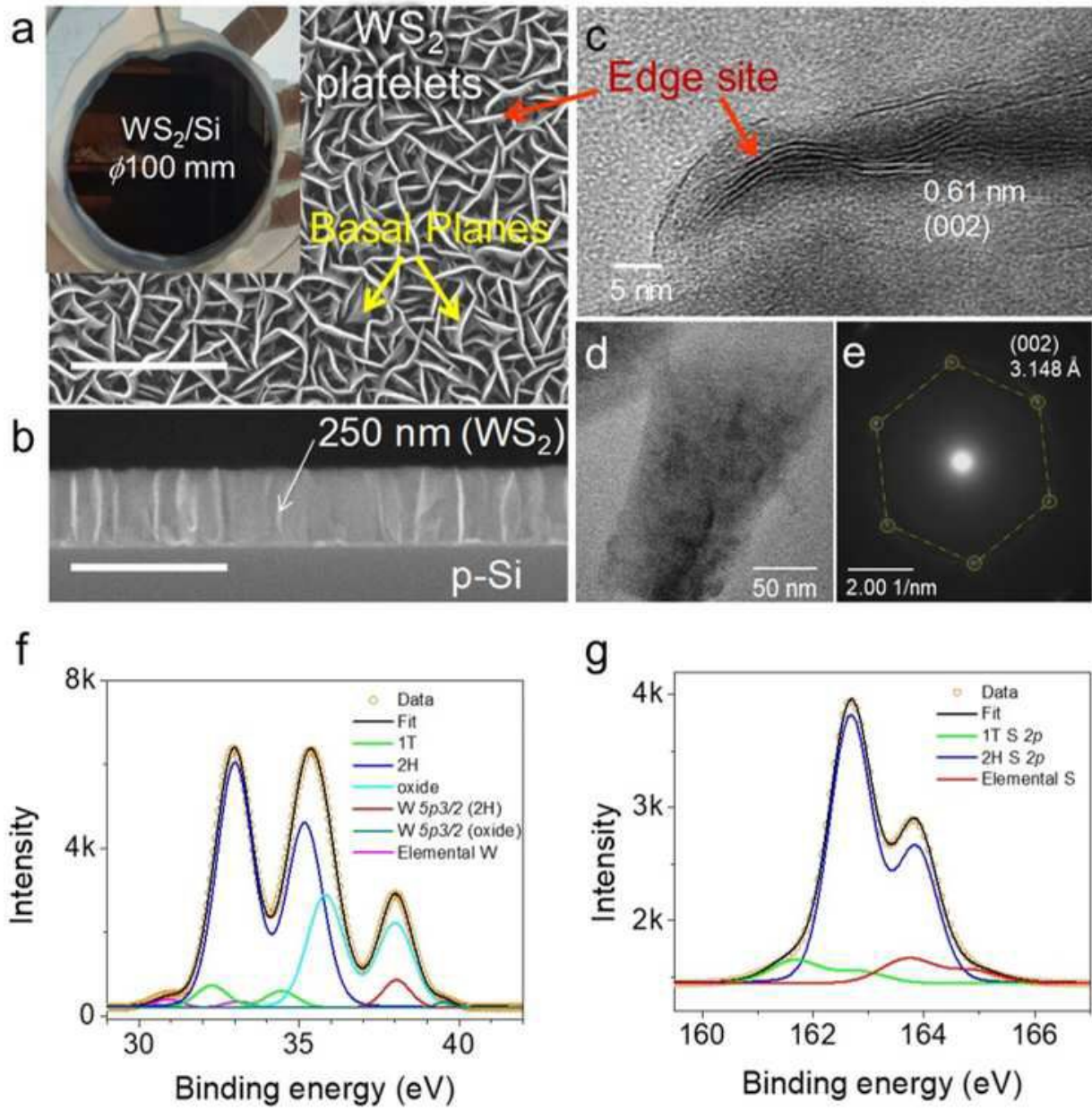
도면1



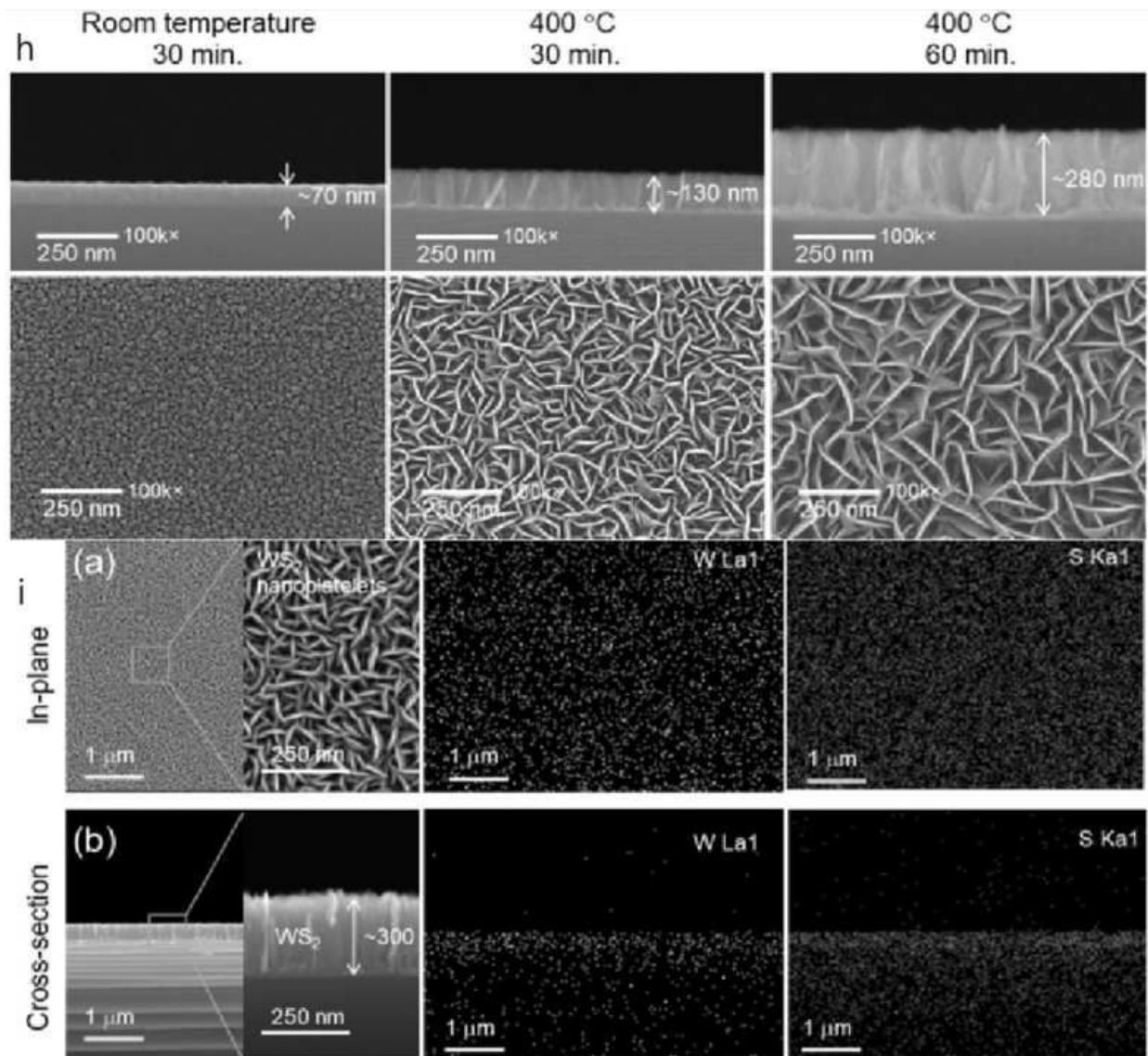
도면2



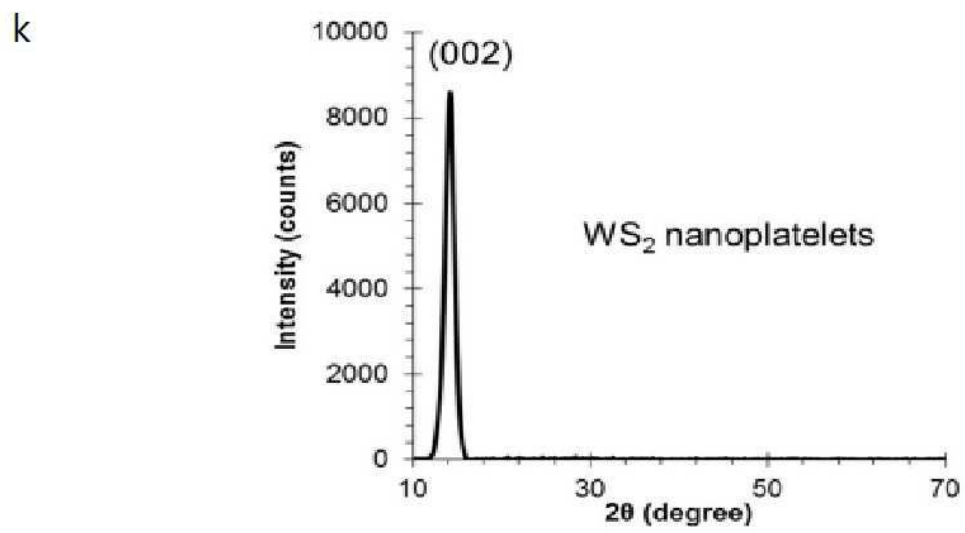
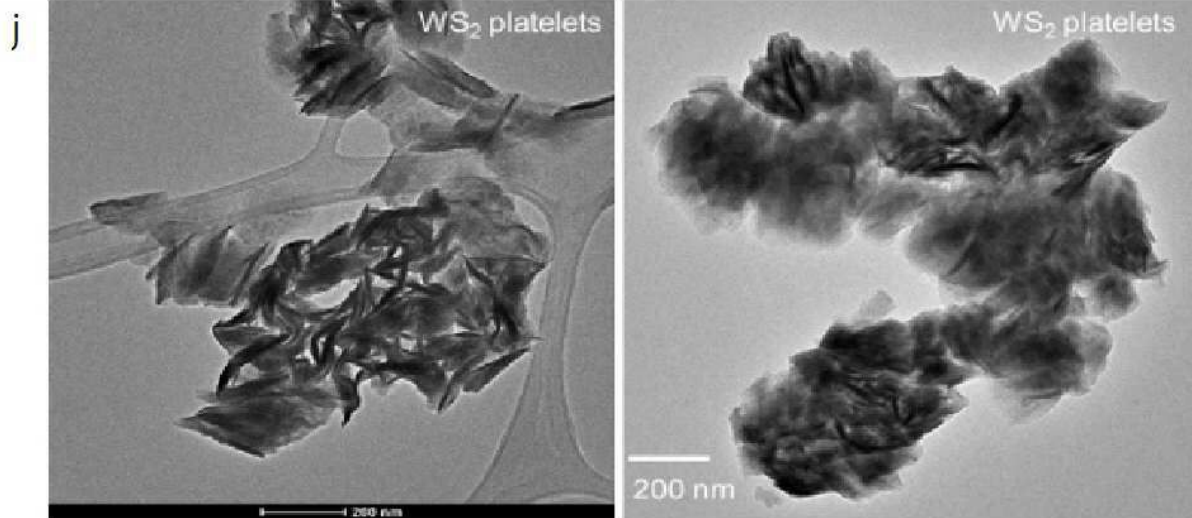
도면3a



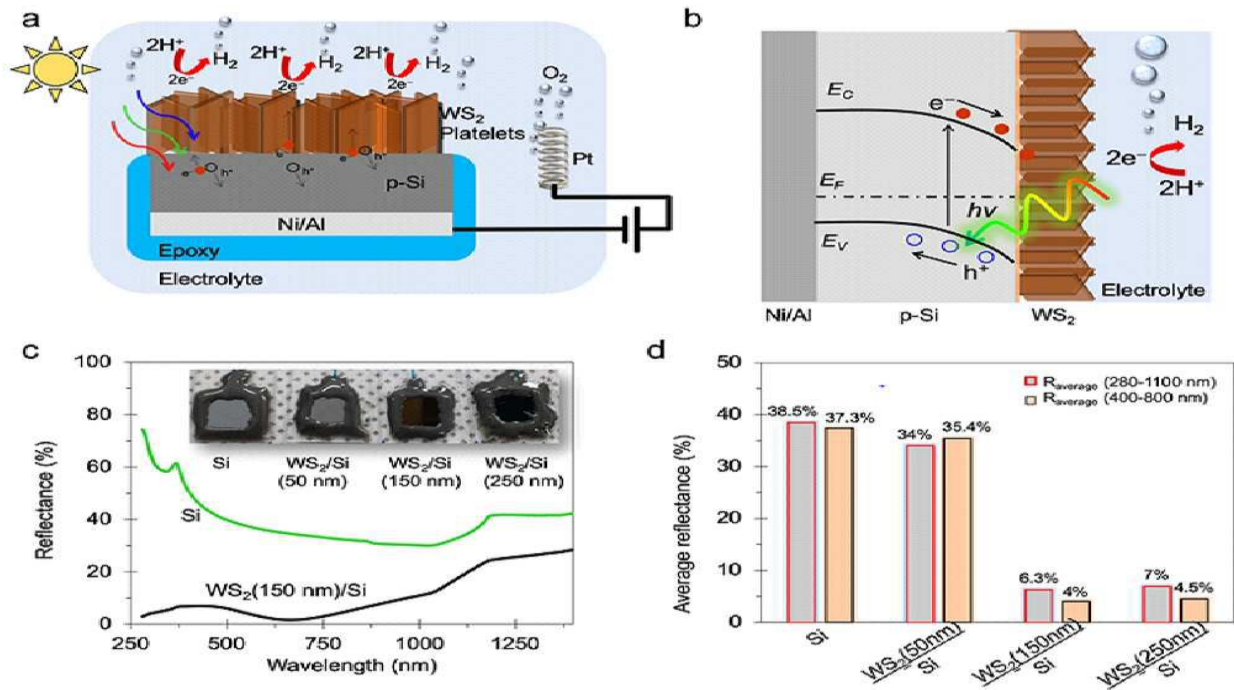
도면3b



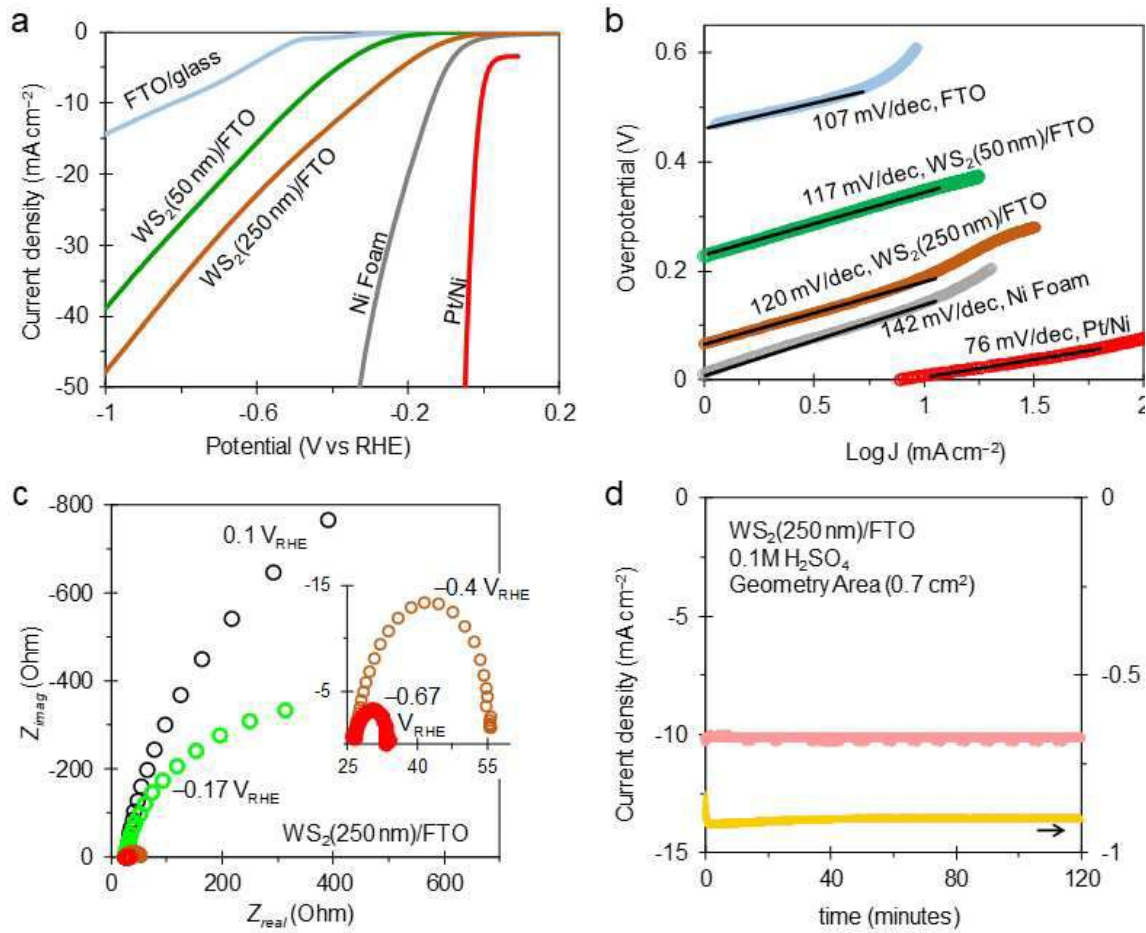
도면3c



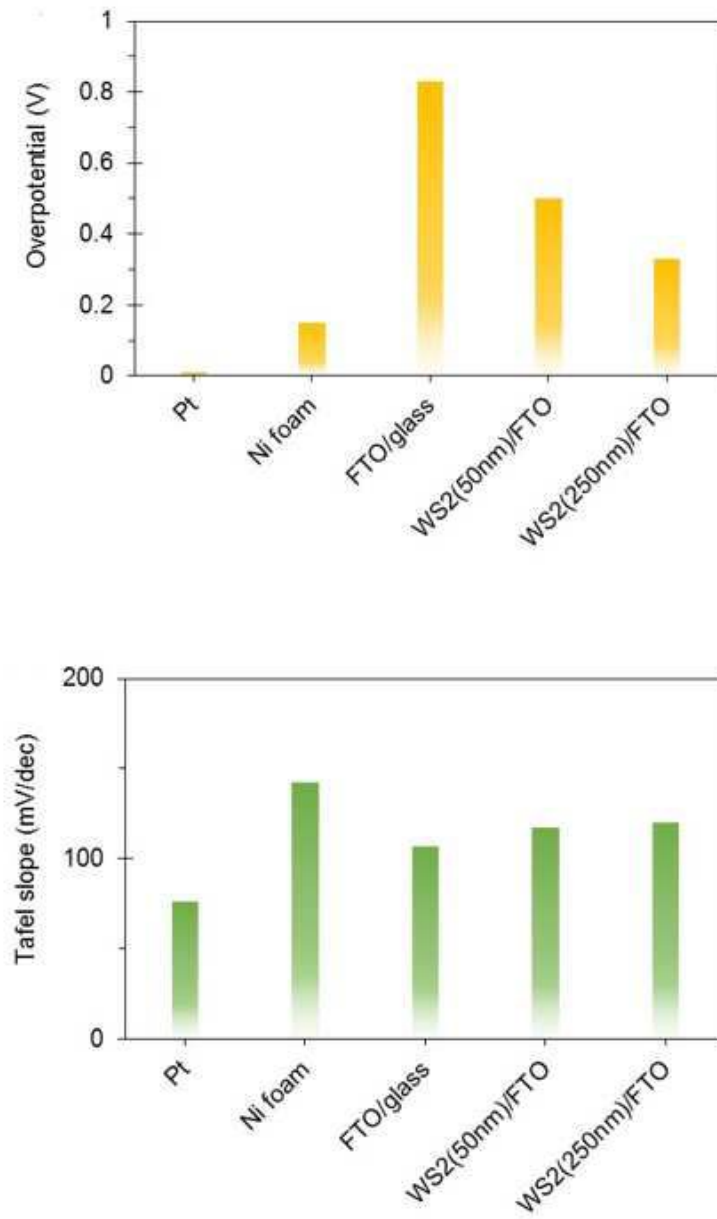
도면4



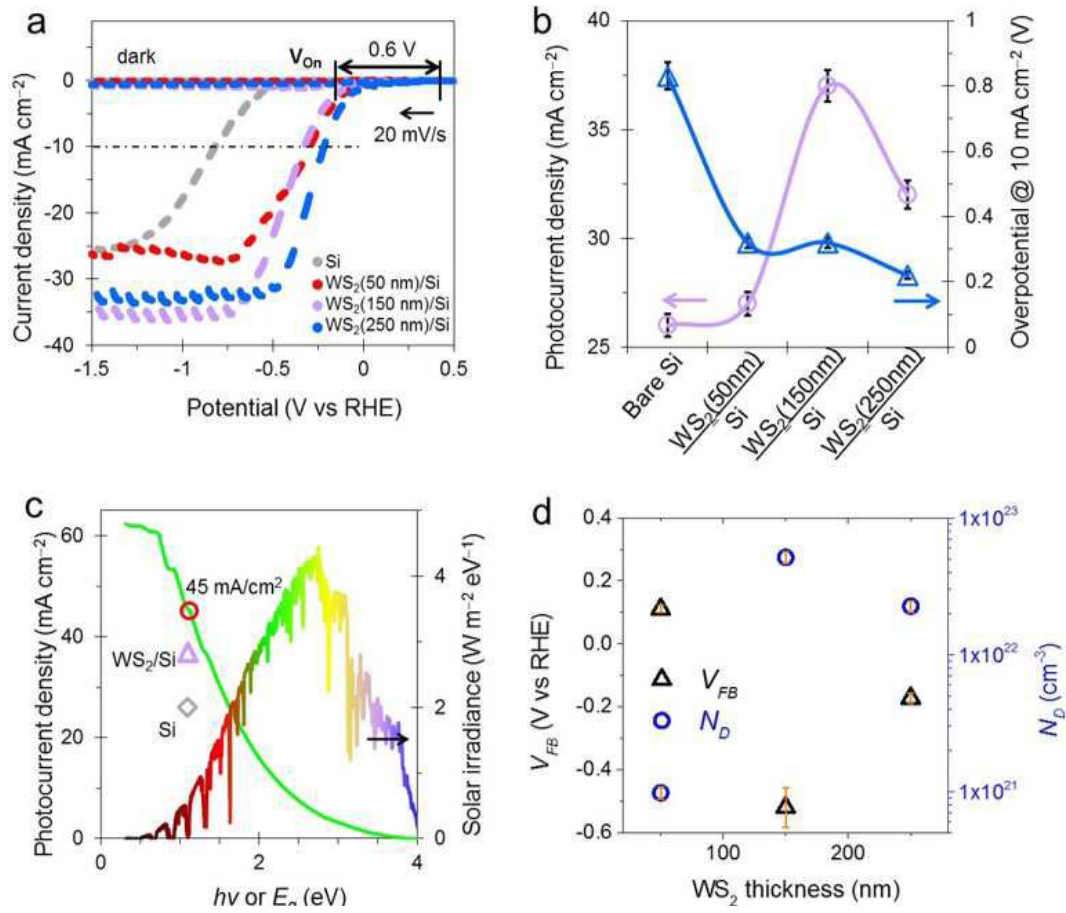
도면5a



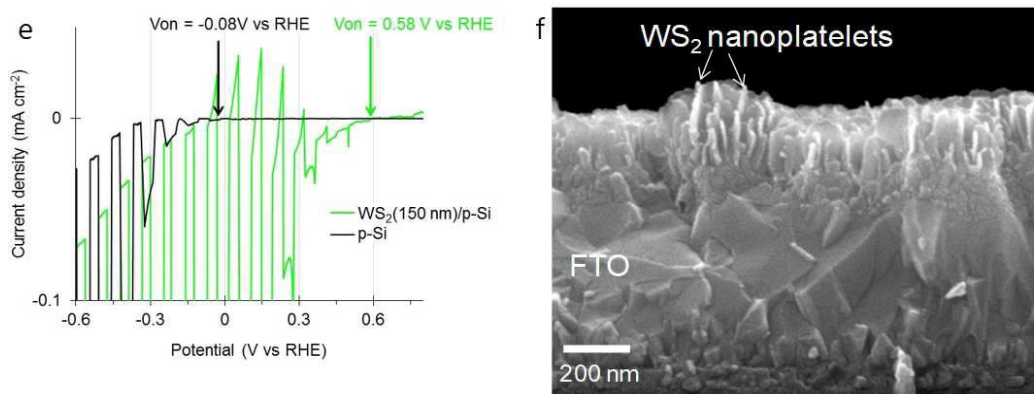
도면5b



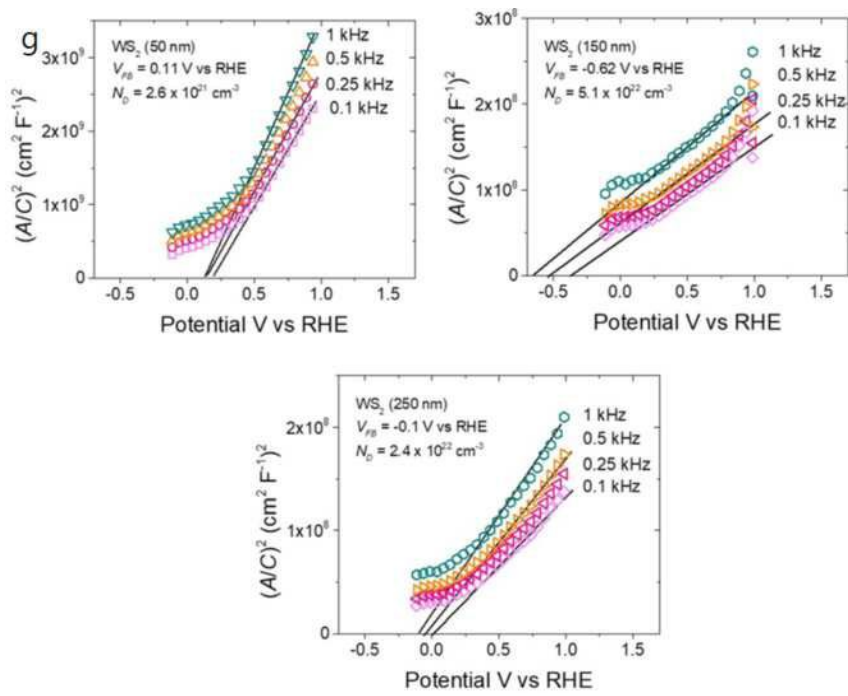
도면6a



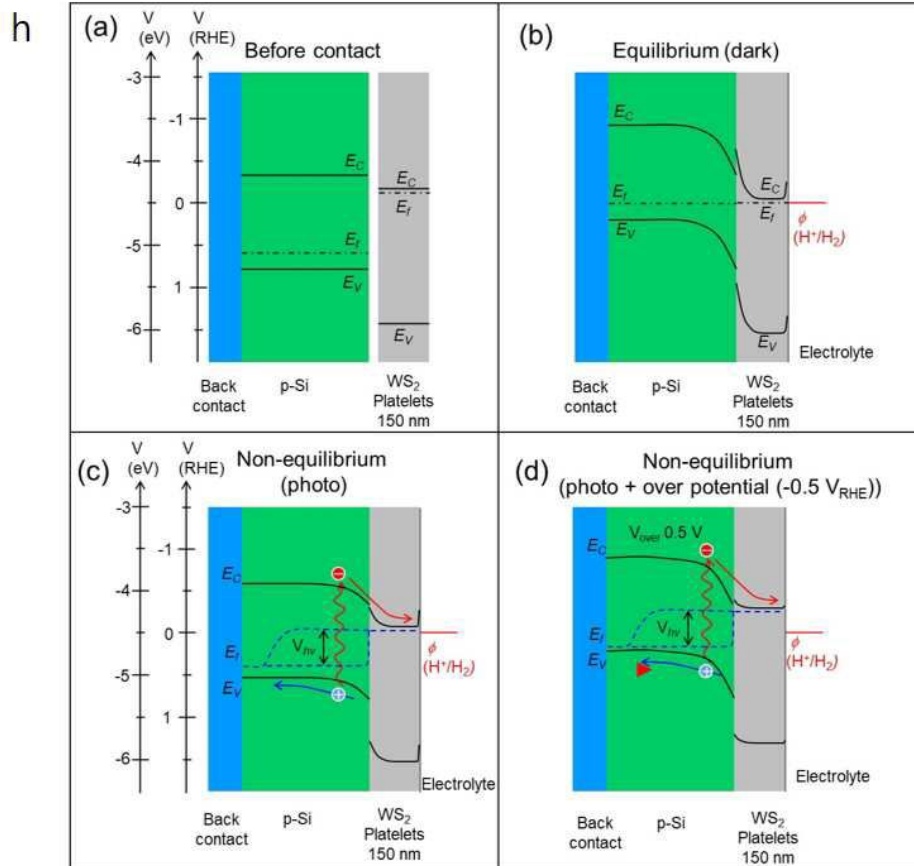
도면6b



도면6c



도면6d



도면7

