



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098907
(43) 공개일자 2020년08월21일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/02 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/02002 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0016614
(22) 출원일자 2019년02월13일
심사청구일자 2019년02월13일</p> | <p>(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
김준동
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 15, 230
4동 1001호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)</p> <p>파텔 말케시쿠마르
인천광역시 연수구 컨벤시아대로252번길 30, 150
1동 2005호(송도동, 송도 더샵 퍼스트파크 F15BL)</p> <p>(74) 대리인
특허법인가산</p> |
|--|---|

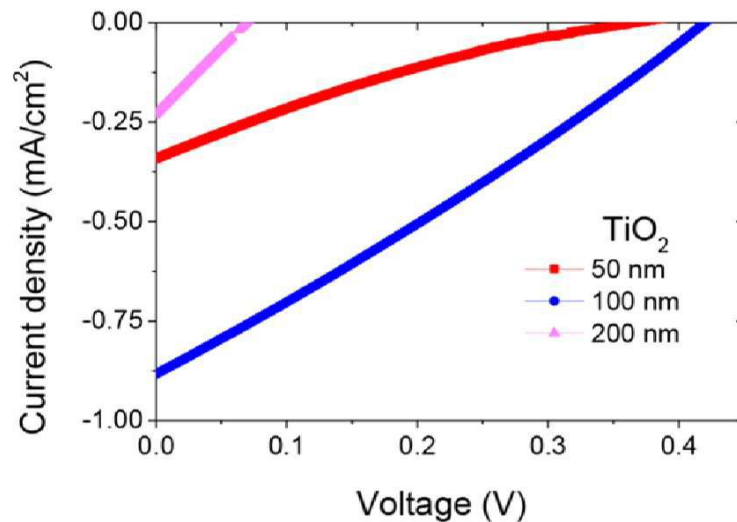
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 투명 광전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

투명 광전지 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 투명 광전지는 투명 기관, 상기 투명 기관 상에 상기 투명 기관과 접하는 제1 전극막, 상기 제1 전극막 상에 상기 제1 전극막과 접하는 산화 티타늄막, 상기 산화 티타늄막 상에 상기 산화 티타늄막과 접하는 산화 코발트막 및 상기 산화 코발트막 상에 상기 산화 코발트막과 접하는 제2 전극막을 포함하되, 상기 제2 전극막은 내부에 은 나노와이어가 임베디드된다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01L 31/032 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201801620001
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자사업
연구과제명 투명 태양광 발전 플랫폼 구축
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2018.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기판;

상기 투명 기판 상에 상기 투명 기판과 접하는 제1 전극막;

상기 제1 전극막 상에 상기 제1 전극막과 접하는 산화 티타늄막;

상기 산화 티타늄막 상에 상기 산화 티타늄막과 접하는 산화 코발트막; 및

상기 산화 코발트막 상에 상기 산화 코발트막과 접하는 제2 전극막을 포함하되,

상기 제2 전극막은 내부에 은 나노와이어가 임베디드되는 투명 광전지.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제2 전극막은,

하부 산화 니켈막과,

상기 하부 산화 니켈막 상에 배치되는 상기 은 나노와이어와,

상기 은 나노 와이어 상에 배치되어 상기 은 나노와이어를 보전하는 상부 산화 니켈막을 포함하는 투명 광전지.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 제1 전극막은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-Doped Tin Oxide), AZO(Aluminum Zinc Oxide) 및 금속 나노와이어 중 적어도 하나를 포함하는 투명 광전지.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 산화 코발트막의 두께는 1 내지 900nm인 투명 광전지.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 산화 티타늄막의 두께는 1 내지 500nm인 투명 광전지.

청구항 6

상면에 제1 전극막이 적층된 투명 기판을 제공하고,

상기 제1 전극막 상에 산화 티타늄막을 형성하고,

상기 산화 티타늄막 상에 산화 코발트막을 리액티브 스퍼터링 방식으로 형성하고,

상기 제2 전극막을 상기 산화 티타늄막 상에 형성하고,

상기 산화 코발트막을 금속 열처리하는 것을 포함하는 투명 광전지 제조 방법.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링에서 공급되는 아르곤과 산소의 비율은 1:1 내지 100:1인 투명 광전지 제조 방법.

청구항 8

제6 항에 있어서,

상기 산화 코발트막의 증착 온도는 1 내지 900℃인 투명 광전지 제조 방법.

청구항 9

제6 항에 있어서,

상기 열처리의 온도는 100 내지 900℃인 투명 광전지 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 광전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명한 광전지는 건물, 자동차 또는 휴대 전화 덮개의 온 사이트 전력 생산(on-site power generation)에 대한 높은 가능성을 가진다. 이러한 투명한 광전지를 위해서 전체가 산화물로 구성된 완전 산화물 광전지에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] Co_3O_4 의 스피넬 구조는 CoCo_2O_4 의 원자식을 제공하는 두 개의 양이온 좌표, 4중 사면체 사이트($\text{Co}, 2^+$) 및 6중 팔면체 사이트 ($\text{Co}, 3^+$)로 구성된다. Co_3O_4 에서, 밴드 엮이는 8 면체와 4 면체 코발트 사이트 상의 결정 필드 스플릿(crystal field split) $\text{Co } 3d$ 상태의 조합에서 유래된다. 8 면체 및 4 면체 코발트 공극은 산소가 풍부한 조건 하에서 Co_3O_4 의 p형 전도성의 대부분의 근원이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제 10-1904607호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 향상된 성능의 투명 광전지를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 향상된 성능의 투명 광전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 광전지는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 상기 투명 기판과 접하는 제1 전극막, 상기 제1 전극막 상에 상기 제1 전극막과 접하는 산화 티타늄막, 상기 산화 티타늄막 상에 상기 산화 티타늄막과 접하는 산화 코발트막 및 상기 산화 코발트막 상에 상기 산화 코발트막과 접하는 제2 전극막을 포함하되, 상기 제2 전극막은 내부에 은 나노와이어가 임베디드된다.

[0009] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 광전지 제조 방법은 상면에 제1 전극막이 적층된 투명 기판을 제공하고, 상기 제1 전극막 상에 산화 티타늄막을 형성하고, 상기 산화 티타늄막 상에 산화 코발트막을 리액티브 스퍼터링 방식으로 형성하고, 상기 제2 전극막을 상기 산화 티타늄막 상에 형성하고, 상기

산화 코발트막을 급속 열처리하는 것을 포함한다.

[0010] 기타 실시예들의 구체적 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0012] 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전지는 높은 투명도와 광전효율을 가진다.

[0013] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 투명 광전지 및 그 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예1의 실제 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 플랫 밴드 조건에서의 에너지 밴드 갭을 설명하기 위한 개념도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 투과도를 도시한 그래프와 백라이트 조건에서의 실제 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 4의 암 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4의 입사광 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예들과 기존의 비교예들의 성능 파라미터를 정리한 표이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 4의 펄스 광 조건에서의 광전압을 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 4의 펄스 광 조건에서의 광전류 밀도를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 5 내지 8의 암 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 5 내지 8의 입사광 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 9 내지 12의 입사광 조건에서의 전압 전류 특성을 도시한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1, 6 및 8의 펄스 광 조건에서의 광전압을 도시한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 1, 6 및 8의 펄스 광 조건에서의 광전류를 도시한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 비교예 1 내지 6의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도시한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 비교예 1 내지 6의 XRD 피크를 분석한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측량 스펙트럼(survey spectra)이다.

도 18은 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 Co 2p에 대응하는 XPS 스펙트럼이다.

도 19는 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 O 1s에 대응하는 XPS 스펙트럼이다.

도 20은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 투과도를 도시한 그래프와 실제 이미지이다.

도 21은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 흡수계수를 도시한 그래프이다.

도 22는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 각 파장에 따른 투과도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 23은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 타우 그래프이다.

도 24는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 전압 전류 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 25는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 급속 열처리 온도에 따른 홀 캐리어 농도 및 이동도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 26은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 홀 캐리어 농도에 따른 이동도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 27은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 자유 캐리어 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 28은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 FTIR(Fouriertransform infrared) 스펙트로스코피를 이용하여 도출한 금속-산소 본딩의 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 29는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 제안된 밴드 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0016] 비록 제1, 제2 등이 다양한 소자, 구성요소 및/또는 섹션들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 소자, 구성요소 및/또는 섹션들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 소자, 구성요소 또는 섹션들을 다른 소자, 구성요소 또는 섹션들과 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 소자, 제1 구성요소 또는 제1 섹션은 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 소자, 제2 구성요소 또는 제2 섹션일 수도 있음은 물론이다.
- [0017] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.
- [0018] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓일 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [0019] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0020] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0021] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전지를 설명한다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 투명 광전지를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전지는 투명 기관(100), 제1 전극막(200), 산화 티타늄막(300), 산화 코발트막(400) 및 제2 전극막(500)을 포함한다.
- [0024] 투명 기관(100)은 완전히 투명한 기관일 수 있다. 투명 기관(100)은 빛이 투과할 수 있다. 투명 기관(100)은 예를 들어, 유리 기관일 수 있다.
- [0025] 제1 전극막(200)은 투명 기관(100) 상에 위치할 수 있다. 제1 전극막(200)은 투명 기관(100)과 직접적으로 접할 수 있다. 제1 전극막(200)은 빛이 투과할 수 있는 투명한 막일 수 있다. 제1 전극막(200)은 예를 들어, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-Doped Tin Oxide), AZO(Aluminum Zinc Oxide) 및 금속 나노와이어 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 산화 티타늄막(300)은 제1 전극막(200) 상에 위치할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 제1 전극막(200)과 직접적

으로 접할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 예를 들어, TiO_2 를 포함할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 n타입 도 전형을 가질 수 있다.

- [0027] 산화 코발트막(400)은 산화 티타늄막(300) 상에 위치할 수 있다. 산화 코발트막(400)은 산화 티타늄막(300)과 직접적으로 접할 수 있다. 산화 코발트막(400)은 예를 들어, Co_3O_4 를 포함할 수 있다. 산화 코발트막(400)은 예를 들어, 스핀넬(spinel) 구조의 Co_3O_4 를 포함할 수 있다.
- [0028] 제2 전극막(500)은 산화 코발트막(400) 상에 위치할 수 있다. 제2 전극막(500)은 산화 코발트막(400)과 직접적으로 접할 수 있다. 제2 전극막(500)은 은 나노와이어가 임베디드되어 있을 수 있다.
- [0029] 구체적으로, 제2 전극막(500)은 하부 산화 니켈막과 상부 산화 니켈막 상에 배치되는 은 나노와이어와, 상부 산화 니켈막 상에 배치되는 상부 산화 니켈막을 포함할 수 있다.
- [0030] 상부 산화 니켈막 및 상부 산화 니켈막은 예를 들어, NiO 를 포함할 수 있다. 상부 산화 니켈막의 낮은 저항 능력은 상부 산화 니켈막 및 상부 산화 니켈막 제조 공정(예를 들어, 급속 열처리)이나 주변 환경으로부터 보존될 수 있다.
- [0031] 상술한, 투명 기판(100), 제1 전극막(200), 산화 티타늄막(300), 산화 코발트막(400) 및 제2 전극막(500)은 모두 투명하고, 모두 산화물을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전지는 전체적으로 투명하고, 완전한 산화물 광전지일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 투명 광전지는 입사광이 들어와 전자(e^-)와 홀(h^+)의 쌍이 산화 티타늄막(300)과 산화 코발트막(400)의 이종 접합에서 형성된다.
- [0033] 이 때, 전자(e^-)는 제1 전극막(200)으로 이동하고, 홀(h^+)은 제2 전극막(500)으로 이동하여 외부 회로와 연결되는 광전지를 구성할 수 있다.
- [0034] 이하, 도 1을 참조하여, 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 투명 광전지의 제조 방법을 설명한다. 상술한 실시예와 중복되는 부분은 간략히 하거나 생략한다.
- [0035] 먼저 상면에 제1 전극막(200)이 적층된 투명 기판(100)을 제공한다.
- [0036] 투명 기판(100)은 완전히 투명한 기판일 수 있다. 제1 전극막(200)은 예를 들어, ITO, FTO, AZO 및 금속 나노와이어 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 제1 전극막(200) 및 투명 기판(100)은 초음파에 의해서 세척될 수 있다.
- [0037] 이어서, 산화 티타늄막(300)을 형성한다.
- [0038] 산화 티타늄막(300)은 제1 전극막(200) 상에 위치할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 예를 들어, TiO_2 를 포함할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 DC 스퍼터링에 의해서 증착될 수 있다. 상부 DC 스퍼터링은 산소와 아르곤이 공급될 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 Ti 타겟을 이용하여 스퍼터링될 수 있다. 산소가 따로 공급되므로 TiO_2 막이 형성될 수 있다.
- [0039] 산화 티타늄막(300)은 티타늄막을 증착된 후에 바로 급속 열 산화 공정을 이용하여 형성될 수도 있다.
- [0040] 이어서, 산화 코발트막(400)을 형성한다.
- [0041] 산화 코발트막(400)은 산화 티타늄막(300) 상에 형성될 수 있다. 산화 코발트막(400)은 예를 들어, Co_3O_4 를 포함할 수 있다. 산화 코발트막(400)은 리액티브 스퍼터링에 의해서 증착될 수 있다. 상부 리액티브 스퍼터링은 산소와 아르곤이 공급될 수 있다. 산화 코발트막(400)은 Co 타겟을 이용하여 스퍼터링될 수 있다. 산소가 따로 공급되므로 Co_3O_4 막이 형성될 수 있다.
- [0042] 이 때, 아르곤과 산소의 비율은 1:1 내지 100:1일 수 있다. 상부 아르곤과 산소의 비율은 조절될 수 있다. 상부 리액티브 스퍼터링에 의한 산화 코발트막(400)의 증착 온도는 1 내지 $900^{\circ}C$ 일 수 있다.
- [0043] 이어서, 제2 전극막(500)을 형성한다.
- [0044] 제2 전극막(500)은 산화 코발트막(400) 상에 위치할 수 있다. 제2 전극막(500)은 하부 산화 니켈막과 상부 산화 니켈막 상에 배치되는 은 나노와이어와, 상부 산화 니켈막 상에 배치되는 상부 산화 니켈막을 포함할 수

있다.

- [0045] 구체적으로, 제2 전극막(500)을 형성하는 것은, 먼저 상기 하부 산화 니켈막을 형성한다.
- [0046] 하부 산화 니켈막은 예를 들어, NiO를 포함할 수 있다. 상기 하부 산화 니켈막은 리액티브 스퍼터링에 의해서 증착될 수 있다. 상기 리액티브 스퍼터링은 산소와 아르곤이 공급될 수 있다. 상기 하부 산화 니켈막은 Ni 타겟을 이용하여 스퍼터링될 수 있다. 산소가 따로 공급되므로 NiO막이 형성될 수 있다.
- [0047] 상기 은 나노와이어는 상기 하부 산화 니켈막 상에 은 나노와이어가 포함된 잉크를 스핀 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0048] 이어서, 상기 스핀 코팅된 은 나노 와이어를 건조한 후에 상기 하부 산화 니켈막과 동일한 방법으로 상기 상부 산화 니켈막을 형성한다.
- [0049] 이어서, 급속 열처리(RTP; rapid thermal process)를 수행한다.
- [0050] 급속 열처리에 의해서 산화 코발트막(400)의 특성이 개선될 수 있다. 이에 대해서는 추후에 더 자세히 설명한다.
- [0051] 도 1에서 설명된 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전지 및 그 제조 방법의 성능과 효과는 추후에 실험예를 통하여 자세히 설명한다.
- [0053] **실시예 1-AgNWs(NiO)/Co₃O₄/TiO₂(100nm)/FTO/glass**
- [0054] FTO/glass 기판을 아세톤, 메탄올 및 증류수로 순차적으로 초음파 세척하고, 10분간 질소 가스로 건조하였다. 이 때, FTO의 두께는 545nm이다.
- [0055] 이후 FTO/glass 기판 상에 루틸형 나노결정 TiO₂막을 DC 스퍼터링으로 증착하였다. Ti타겟을 이용하고, 상온에서 증착하고 이어서 600초간 700℃의 온도로 급속 열 산화(Rapid Thermal Oxidation)하였다. 이 때, 수행 압력은 5mTorr이고, 스퍼터링 파워는 300W이다. 이 때, TiO₂막의 두께는 100nm이다.
- [0056] 이어서, Co 타겟을 이용하여 리액티브 스퍼터링을 하여 TiO₂막 상에 Co₃O₄막을 증착한다. 이 때, 아르곤은 30sccm, 산소는 8sccm으로 공급하였다. 수행 압력은 3mTorr이고, 증착 온도는 500℃이고, 스퍼터링 파워는 100W이다. Co₃O₄막의 성장률은 1nmmin⁻¹이다. 이 때, Co₃O₄막의 두께는 200nm이다.
- [0057] 이어서, Co₃O₄막 상에 NiO막을 형성한다. NiO막은 리액티브 스퍼터링으로 Ni 타겟을 이용하여 증착되었다. 증착 온도는 상온이고, 아르곤은 20sccm, 산소는 4sccm으로 공급하였다. 수행 압력은 2mTorr이고, 스퍼터링 파워는 50W이다. NiO막의 성장률은 2.5nmmin⁻¹이다.
- [0058] 이어서, 은 나노와이어가 NiO막 상에 스핀 코팅되었다. 은 나노와이어는 직경이 32 nm이고, 길이가 25 μm이다. 은 나노와이어가 스핀코팅된 NiO막은 1분동안 100℃의 뜨거운 플레이트 상에서 건조되었다.
- [0059] 이어서, 은 나노와이어 상에 다시 상기와 같은 방법으로 NiO막을 증착하였다. 이 때, 은 나노와이어를 포함한 NiO막의 총 두께는 60nm이다.
- [0060] 도 2 는 본 발명의 실시예1의 실제 이미지이다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 산화 코발트막, 산화 티타늄막 및 산화 니켈막은 모두 대면적 스퍼터링 방식으로 형성되었다. 실시예 1의 산화 코발트막은 작은 에너지 밴드갭 때문에 n타입 산화 티타늄막과 접합하기에 훌륭한 p타입 금속 산화물이다.
- [0062] 도 3은 본 발명의 실시예 1의 플랫 밴드 조건에서의 에너지 밴드 갯지를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0063] 도 3을 참조하면, 실시예 1은 완전 산화물 광전지임을 확인할 수 있다. FTO로부터 노출된 입사광은 접합(TiO₂/Co₃O₄) 근처에서 대부분 흡수되고, 광생성된 전자-홀의 쌍은 분리될 수 있다. 이 때, 전자와 홀은 각각 FTO와 NiO/AgNWs/NiO 전극으로 수집될 수 있다.
- [0064] 특히, NiO는 산화 코발트막의 낮은 캐리어 이동도와 짧은 확산 거리를 보상하는 효과적인 홀 전송막이다.

- [0065] 도 4는 본 발명의 실시예 1의 투과도를 도시한 그래프와 백라이트 조건에서의 실제 이미지이다.
- [0066] 도 4를 참조하면, 실시예 1은 근적외선 영역에서 반투명한 특징을 보여준다. 실시예 1은 평균 투과도의 51%(800-1127nm) 및 2%(400-800nm)가 각각 분포되고, 이는 탠덤 광전지(tandem photovoltaics)로의 높은 가능성을 보여준다.
- [0068] **실시예 2-AgNWs(NiO)/Co₃O₄/TiO₂(20nm)/FTO/glass**
- [0069] TiO₂막의 두께를 20nm로 증착된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0071] **실시예 3-AgNWs(NiO)/Co₃O₄/TiO₂(50nm)/FTO/glass**
- [0072] TiO₂막의 두께를 50nm로 증착된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0074] **실시예 4-AgNWs(NiO)/Co₃O₄/TiO₂(200nm)/FTO/glass**
- [0075] TiO₂막의 두께를 200nm로 증착된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0077] **실험예 1**
- [0078] 실시예 1 내지 4의 전기적 특성을 측정하였다.
- [0079] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 4의 암 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.
- [0080] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 투명 광전지가 약 5nA의 가장 낮은 암 전류를 나타낸 것으로 측정되었다. 이를 통해서 최적화된 산화 티타늄막의 두께를 찾을 수 있다.
- [0081] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4의 입사광 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.
- [0082] 도 6은 100mWcm⁻²의 세기의 백색광 조건에서의 전압 전류 밀도 특성이다. 실시예 1, 3 및 4는 광전지의 동작을 수행하였지만, 실시예 2는 그러하지 못했다(단락됨).
- [0083] 도 7은 본 발명의 실시예들과 기존의 비교예들의 성능 파라미터를 정리한 표이다.
- [0084] 도 7을 참조하면, 최고의 효율(η)은 실시예 1의 0.42V의 V_{oc} 와 0.88mAcm⁻²의 J_{sc} 가 보여졌다. 금속 산화물의 더 두꺼운 막은 광생성된 전하 캐리어의 짧은 확산 길이 때문에 적합하지 않다. 따라서, 200nm 두께의 산화 티타늄 막을 가지는 실시예 4는 0.0039%의 매우 낮은 η 값을 가진다. 이는 대부분이 산화 코발트 내의 재결합 전송 때문이다.
- [0085] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 나노 결정 산화 코발트 태양 전지에서의 단지 약 0.1%의 획득된 η 값조차도 TiO₂ 막을 가지는 펄스 레이저를 통해서 증착된 Co₃O₄ 태양 전지(도 7의 Au/Co₃O₄(225nm)/TiO₂(335nm)/FTO/glass, Ag/Co₃O₄/TiO₂/FTO/glass, Cu/Co₃O₄/TiO₂/FTO/glass, Ni/Co₃O₄/TiO₂/FTO/glass, Co/Co₃O₄/TiO₂/FTO/glass 및 Au/MoO₃/Co₃O₄/TiO₂/FTO/glass) 또는 ZnO막을 가지는 반응 성장된 Co₃O₄ 태양 전지(도 7의 Au/MoO₃(50nm)/Co₃O₄(220nm)/ZnO(220nm)/ITO/glass)보다 훨씬 높았다.
- [0086] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 4의 펄스 광 조건에서의 광전압을 도시한 그래프이다.
- [0087] 도 8을 참조하면, 소수 캐리어 라이프타임(τ)이 V_{oc} 감쇠 프로파일을 통해서 계산될 수 있다. 감쇠 프로파일의 1차 지수 피팅은 실시예 1에서 τ 값이 300ms임을 보여준다.
- [0088] 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 4의 펄스 광 조건에서의 광전류 밀도를 도시한 그래프이다.

- [0089] 도 9는 제로 바이어스에서 과도 광전류를 보여준다. 도 9는 전하 캐리어 수송에서 산화 티타늄막의 두께가 어떠한 역할을 하는지 보여준다. 실시예 1의 산화 티타늄막의 100nm의 최적의 두께가 더 높은 광전류와 느린 감쇠 프로파일을 보여준다.
- [0090] 한편, 실시예 3 및 4는 성능의 저하를 보여주는 빠른 감쇠 시간과 함께 더 낮은 광전류와 광전압을 보여준다.
- [0091] 완전 산화물 기반의 태양 전지 내의 결함은 그들의 최고 성능을 결정하는 중요한 요소이다. 특히, 실시예 1의 리액티브 스퍼터링에 의해서 성장된 산화 코발트막은 p타입이고, 10^{21} cm^{-3} 단위의 어셉터 캐리어 농도(N_A)를 가진다. 그러나, 이러한 2개의 사실은 모두 코발트와 산소의 본질적인 결함 때문에 산화 코발트막의 성능을 저하시킬 수 있다.
- [0092] 실제로, 산소, 사면체 코발트와 팔면체 코발트 공극 및 그들 사이의 틈(interstitials)에 포함된 자연적인 결함은 최대 밸런스 밴드(valence band maxima, VBM)와 최소 컨덕션 밴드(conduction band minima, CBM) 사이의 전하 상태를 야기할 수 있다.
- [0093] 특히, 산소 사이의 틈 및 공극은 광생성된 캐리어들의 재결합을 촉진시키고 확산 길이를 제한하는 산화 코발트의 금지된 갭(forbidden gap) 내의 깊은 레벨의 전하 상태를 야기할 수 있다. 이러한 문제는 캐리어 수송 특성 및 광전자성 과정을 향상시키고, 광전지 성능을 개선하기 위해서 해결되어야 한다.
- [0094] 급속 열처리하는 본질적인 결함의 감소 및 홀 캐리어 이동도의 강화를 통해서 나노결정 산화 코발트막의 성능을 향상시키기 위해서 수행될 수 있다. 급속 열처리는 500 내지 650℃의 온도 범위에서 10분간 대기 내에서 수행된다.
- [0096] 실시예 5-AgNWs(NiO)/Co₃O₄(200nm)/TiO₂(100nm)/FTO/glass(RTP500℃)
- [0097] 마지막에 급속 열처리를 500℃에서 10분간 대기 내에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0099] 실시예 6-AgNWs(NiO)/Co₃O₄(200nm)/TiO₂(100nm)/FTO/glass(RTP550℃)
- [0100] 마지막에 급속 열처리를 550℃에서 10분간 대기 내에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0102] 실시예 7-AgNWs(NiO)/Co₃O₄(200nm)/TiO₂(100nm)/FTO/glass(RTP600℃)
- [0103] 마지막에 급속 열처리를 600℃에서 10분간 대기 내에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0105] 실시예 8-AgNWs(NiO)/Co₃O₄(200nm)/TiO₂(100nm)/FTO/glass(RTP650℃)
- [0106] 마지막에 급속 열처리를 650℃에서 10분간 대기 내에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0108] 실험예 2
- [0109] 급속 열처리의 온도에 따른 효과를 확인하기 위해서 실시예 5 내지 8의 전기적 특성을 측정하였다.
- [0110] 도 10은 본 발명의 실시예 5 내지 8의 암 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.
- [0111] 도 10을 참조하면, 암 전류는 실시예 8의 장치에서는 증가된 반면에 실시예 6 및 실시예 7의 장치에서 감소되었다. 이러한 동작은 이중접합에서의 조절된 물질 특성에 기인한다.
- [0112] 도 11은 본 발명의 실시예 5 내지 8의 입사광 조건에서의 전압 전류 밀도 특성을 도시한 그래프이다.
- [0113] 도 11을 참조하면, 실시예 5 내지 8의 투명 광전지는 실시예 1에 비해서 월등한 광전지 성능을 보여준다.

- [0115] 실시예 9- $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4(200\text{nm})/\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{FTO}/\text{glass}(\text{RTP}500^\circ\text{C})$
- [0116] 은 나노와이어를 산화 니켈막 내에 임베디드하지 않고, NiO 막 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 하였다.
- [0118] 실시예 10- $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4(200\text{nm})/\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{FTO}/\text{glass}(\text{RTP}550^\circ\text{C})$
- [0119] 은 나노와이어를 산화 니켈막 내에 임베디드하지 않고, NiO 막 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하였다.
- [0121] 실시예 11- $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4(200\text{nm})/\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{FTO}/\text{glass}(\text{RTP}600^\circ\text{C})$
- [0122] 은 나노와이어를 산화 니켈막 내에 임베디드하지 않고, NiO 막 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하였다.
- [0124] 실시예 12- $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4(200\text{nm})/\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{FTO}/\text{glass}(\text{RTP}650^\circ\text{C})$
- [0125] 은 나노와이어를 산화 니켈막 내에 임베디드하지 않고, NiO 막 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일하게 하였다.
- [0127] 실험예 3
- [0128] 은 나노와이어의 효과를 확인하기 위해서 실시예 9 내지 12의 전기적 특성을 확인하였다.
- [0129] 도 12는 본 발명의 실시예 9 내지 12의 입사광 조건에서의 전압 전류 특성을 도시한 그래프이다.
- [0130] 도 12 및 도 7을 참조하면, 높은 VOC는 0.72 내지 0.76V로 나타났고, 광전류는 캐리어 수집의 부족 때문에 μA 단위로 측정되었다.
- [0131] 650°C 로 급속 열처리된 실시예 8 및 12의 투명 광전지를 보면, 높은 누설 전류에 의해서 성능이 저하됨을 알 수 있다.
- [0132] 도 7을 참조하면, 단순한 급속 열처리에 의해서, V_{oc} 에서는 0.42에서 0.7V까지, J_{sc} 에서는 0.88에서 3.4mAcm^{-2} 까지의 향상이 확인된다.
- [0133] 도 13은 본 발명의 실시예 1, 6 및 8의 펄스 광 조건에서의 광전압을 도시한 그래프이고, 도 14는 본 발명의 실시예 1, 6 및 8의 펄스 광 조건에서의 광전류를 도시한 그래프이다.
- [0134] 도 13 및 도 14를 참조하면, 실시예 1(Pristine) 장치의 광전압 감쇠의 지수 피팅은 5ms의 소수 캐리어 라이프타임을 보여준다. 550도의 높은 온도의 급속 열처리를 수행한 실시예 6($\text{RTP}-550^\circ\text{C}$ or 550°C)은 12.9ms의 라이프타임으로 향상되었다. 광전류에서는 느린 감쇠 특성을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 장치의 지속적인 광전도도가 후속 열처리에 의해서 향상될 수 있음을 보여준다.
- [0136] 비교예 1- Pristine or As grown (Co_3O_4)
- [0137] 실리콘 웨이퍼 상에 72nm 두께로 Co_3O_4 막을 형성하였다.
- [0139] 비교예 2- $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{RTP } 450^\circ\text{C})$

- [0140] 후속 급속 열처리를 450℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0142] **비교예 3- Co₃O₄(RTP 500℃)**
- [0143] 후속 급속 열처리를 500℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0145] **비교예 4- Co₃O₄(RTP 550℃)**
- [0146] 후속 급속 열처리를 550℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0148] **비교예 5- Co₃O₄(RTP 600℃)**
- [0149] 후속 급속 열처리를 600℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0151] **비교예 6- Co₃O₄(RTP 650℃)**
- [0152] 후속 급속 열처리를 650℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0154] Co₃O₄의 나노결정의 크기는 RTP의 온도가 커질수록 재결정 및 그레인 성장에 따라 커질 수 있다.
- [0155] 도 15는 본 발명의 비교예 1 내지 6의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도시한 그래프이다.
- [0156] 도 15를 참조하면, 비교예 1은 $2\theta=65.2^\circ$ 에서 스피넬 Co₃O₄의 (440)의 결정 평면에 대응하는 오직 하나의 회절 피크를 보여준다.
- [0157] 도 16은 본 발명의 비교예 1 내지 6의 XRD 피크를 분석한 그래프이다.
- [0158] 도 16을 참조하면, $2\theta=65.2^\circ$ 에서 65.55° 로의 선형적인 피크 시프트는 증가된 나노 결정의 크기에 기인한다. 또한, 비교예 1의 산화 코발트막의 결정 특성은 급속 열처리에 의해서 향상된다는 것은 세기와 FWHM(full width half maximum)에 의해서 알 수 있다. 구체적으로, 세기는 35% 향상되었고, FWHM은 40% 감소되었다.
- [0159] 도 17은 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측량 스펙트럼(survey spectra)이다.
- [0160] 도 17을 참조하면, Co₃O₄의 구성요소 Co와 O를 확인할 수 있고, 285eV의 피크는 탄소 불순물(C 1s)에 기인할 수 있다.
- [0161] 도 18은 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 Co 2p에 대응하는 XPS 스펙트럼이고, 도 19는 본 발명의 비교예 1, 4 내지 6의 O 1s에 대응하는 XPS 스펙트럼이다.
- [0162] 도 18을 참조하면, 779.7 및 794.8eV에 기록된 피크들은 혼합 밸런스 Co₃O₄에 대해서 15.1eV의 스핀 궤도 분리 상태로 Co 2p_{3/2} 및 Co 2p_{1/2}에 각각 대응한다. 2개의 구별되는 Co 2p 피크들은 Co₃O₄의 혼합된 산화 상태 내에서 Co²⁺와 Co³⁺에 대하여 공존한다. 789 및 805eV의 넓은 세틀라이트 피크(satellite peak)는 Co²⁺의 존재를 확인시켜준다.
- [0163] 도 19를 참조하면, O 1s XPS 피크에 대응하여, 2개의 피크가 일반적으로 확인된다. 531.6eV의 작은 피크는 산소 공극(O⁻ 및 O²⁻)에 기인하는 반면에 529.75eV의 주된 피크는 격자 Co-O에 기인한다. O²⁻ 피크(529.75eV)의 적분 면적은 비교예 4 및 5에서 25% 증가된다. 이는 감소된 산소 공극을 확인시켜준다. 그리고, O⁻ 피크(531.6eV)의 적분 면적은 15% 감소된다. 이는 감소된 산소 결함을 확인시켜준다. 이러한 결과들은 급속 열처리가 공극을 채

우는 것에 효과적이고, 나노 결정 산화 코발트막의 광학적 전기적 특성에 중대한 영향을 끼침을 알려준다.

[0165] **비교예 7- Pristine or As grown (Co_3O_4)**

[0166] 유리 기판 상에 72nm 두께로 Co_3O_4 막을 형성하였다.

[0168] **비교예 8- Co_3O_4 (RTP 450℃)**

[0169] 후속 급속 열처리를 450℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일하게 하였다.

[0171] **비교예 9- Co_3O_4 (RTP 500℃)**

[0172] 후속 급속 열처리를 500℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일하게 하였다.

[0174] **비교예 10- Co_3O_4 (RTP 550℃)**

[0175] 후속 급속 열처리를 550℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일하게 하였다.

[0177] **비교예 11- Co_3O_4 (RTP 600℃)**

[0178] 후속 급속 열처리를 600℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일하게 하였다.

[0180] **비교예 12- Co_3O_4 (RTP 650℃)**

[0181] 후속 급속 열처리를 650℃로 수행한 것을 제외하고는 비교예 7과 동일하게 하였다.

[0183] 도 20은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 투과도를 도시한 그래프와 실제 이미지이다.

[0184] 도 20을 참조하면, 비교예 7 내지 12의 산화 코발트막은 830nm의 광자 파장(λ)에 대한 T 값에서 시스템적인 변화를 보여준다. 이는 산화 코발트막의 밴드갭(E_g)보다 낮은 광자 에너지($h\nu$)에 대응된다. 826nm 이하의 T 값은 일관되고, 비록 급속 열처리가 산화 코발트막의 구조적, 형태적 및 화학적 변화를 야기함에도 불구하고, Co_3O_4 의 E_g 값이 급속 열처리와 독립적임을 의미한다.

[0185] 더 명확하게 하기 위해서 도 20에서 E_g 값 2.2eV($\lambda=563\text{nm}$)와 1.5eV($\lambda=826\text{nm}$)를 표시하였다. $h\nu > E_g$ 에서 일관적인 T 값은 급속 산화물에서 종종 나타나는 부스타인 모스 시프트(Burstein-Moss shift)의 가능성을 제거한다.

[0186] 도 21은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 흡수계수 α 를 도시한 그래프이다.

[0187] 도 21을 참조하면, α 는 $\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(1 - R(\lambda))^2}{T(\lambda)} \right)$ 를 이용하여 계산된다. 여기서, t와 R은 각각 막의 두께(72nm)와 반사도이다. 산화 코발트막은 $\lambda=826\text{nm}$ 에서 α 값 $> 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 이고, $\lambda=563\text{nm}$ 에서 α 값 $> 6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 임을 보여준다. 급속 열처리는 자유 캐리어 조절을 통해서 적외선 영역에서의 흡수를 효과적으로 감소시킨다.

[0188] 도 22는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 각 파장에 따른 투과도를 설명하기 위한 그래프이다.

[0189] 도 22를 참조하면, 급속 열처리에 의해서 $\lambda=1400\text{nm}$ 에서 T 값은 46nm부터 65%까지 증가한다. 이러한 결과는 급속 열처리의 지대한 영향과 자유 캐리어 밀도를 감소시키는 능력을 암시한다.

- [0190] 도 23은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 타우 그래프이다.
- [0191] 도 23을 참조하면, 직접 허용된 1.5 및 2.2 eV의 E_g 값이 자유롭게 시프트됨을 확인할 수 있다.
- [0193] **실험예 4**
- [0194] 비교예 7 내지 12의 전기적 특성을 은 부착 전극을 통해서 측정하였다.
- [0195] 도 24는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 전압 전류 특성을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0196] 도 24를 참조하면, 비교예 7은 $2\Omega\text{cm}$ 의 저항도를 가지고, 후속 급속 열처리에 의해서 280%가 증가한다($5.6\Omega\text{cm}$). 이는 산화 코발트막의 반도체 특성이 향상됨을 의미한다.
- [0197] 도 25는 본 발명의 비교예 7 내지 12의 급속 열처리 온도에 따른 홀 캐리어 농도 및 이동도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0198] 도 25를 참조하면, 10^{20}cm^{-3} 단위의 측정된 홀 캐리어 농도(N_A)는 비교예 7에서 획득된다. N_A 는 급속 열처리에 의해서 10^{17}cm^{-3} 단위로 효과적으로 감소된다. 비교예들의 감소된 자유 캐리어 농도의 경향은 자유 캐리어 흡수 특성을 보완한다.
- [0199] 반도체 특성의 감소로부터의 산화 코발트막의 회복은 다양한 광전자 장치에서 중요한 문제이다. 이는 상온의 산화 코발트막 내에서 과도 자유 캐리어의 근원 및 스캐터링을 통해서 이동도의 방해자로 작용하는 불순물의 감소로부터 기인한다. 결국 이는 광전자 과정의 에너지를 강화한다.
- [0200] 사실상, 비교예 1에서 약 $0.03\text{cm}^2\text{V}^{-1}$ 으로 측정된 홀 이동도는 비교예 11 및 12에서 50배만큼($1.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}$) 강화된다.
- [0201] 도 26은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 홀 캐리어 농도에 따른 이동도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0202] 도 26을 참조하면, 캐리어 이동도에 대한 자유 캐리어 농도의 영향을 확인할 수 있다.
- [0203] 산화물 광전지에서, 캐리어 이동도는 2p 0 비본딩 상태(anti-bonding states) 때문에 가장 중요한 파라미터이다. 본래의 결합의 접근 캐리어들(상술한 XPS 분석에 의해서 나타난)은 스캐터링 효과를 통해서 캐리어 이동도를 크게 낮춘다. 홀 농도가 감소하는 것은 결국 이동도를 향상시키는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 불순물을 통한 스캐터링을 감소시키는 감소된 자유 캐리어 밀도에 따른 이동도에서의 향상을 확인시켜준다. 이러한 급속 열처리를 통한 과도 자유 캐리어 농도의 감소는 홀 이동도를 향상시킨다.
- [0204] 도 27은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 자유 캐리어 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다. 도 27은 FTIR(Fouriertransform infrared) 스펙트로스코피를 이용하여 분석되었다. 도 28은 본 발명의 비교예 7 내지 12의 FTIR 스펙트로스코피를 이용하여 도출한 급속-산소 본딩의 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0205] 도 27을 참조하면, 산화 코발트막 내의 자유 캐리어에 기인한 흡광도는 0.3-1V의 범위를 가진다(도 27의 우측 그래프).
- [0206] 도 28을 참조하면, $0.0725\text{eV}(585\text{cm}^{-1})$ 및 $0.0829\text{eV}(669\text{cm}^{-1})$ 에서 각각 OB_3 및 ABO_3 의 진동 특성이 도시되었다. 이러한 결과는 적외선 영역($<E_g$)의 흡광도는 산화 코발트막 내의 과도 자유 캐리어의 감소 때문에 10배 이상으로 감소한다는 것을 암시한다. 그리고, 이는 급속 열처리에 의한 산화 코발트막 내의 본래의 결합의 감소에 기인한다.
- [0207] 도 29는 본 발명의 비교예 7 내지 12에 대한 제안된 밴드 다이어그램이다.
- [0208] 도 29를 참조하면, 본래 결합(산소 공극) 및 이에 대응되는 결합으로부터 유래된 과도 자유 캐리어는 나노결정 산화 코발트막의 금지된 갭 내의 깊게 누운 상태에 있음을 의미한다. 단순한 급속 열처리에 의한 이러한 결합 상태의 제거는 밴드갭 값의 변화 없이 효과적으로 캐리어 이동도 및 홀 농도의 제어를 향상시킨다.
- [0209] 이상 실험예 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태

로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

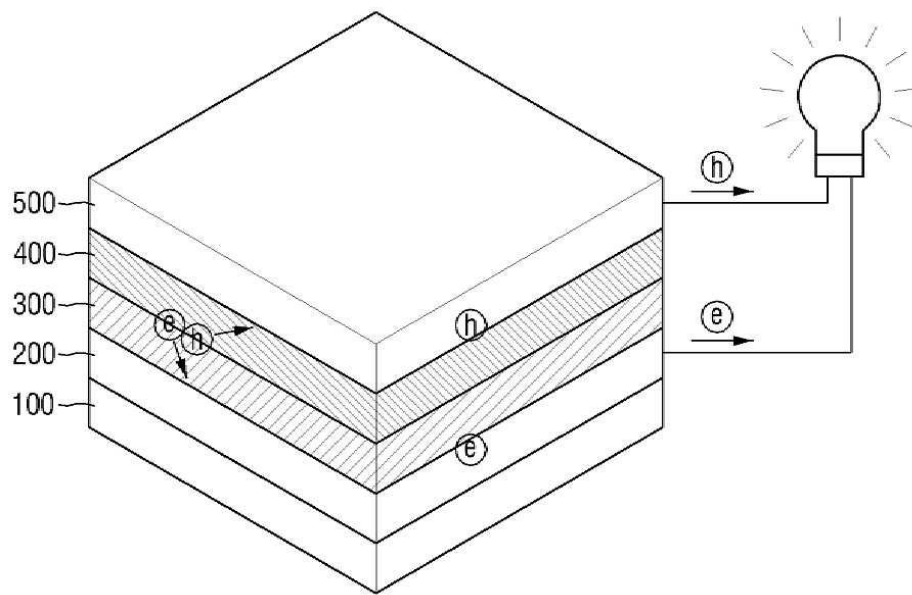
100: 투명 기판 200: 제1 전극막

300: 산화 티타늄막 400: 산화 코발트막

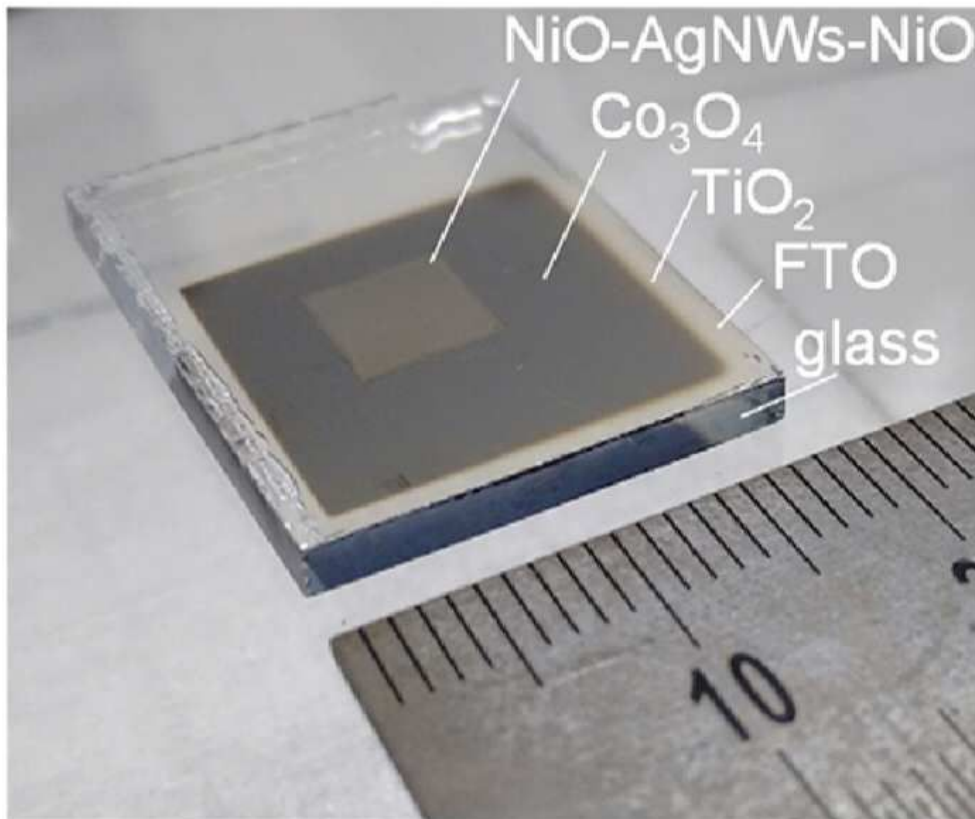
500: 제2 전극막

도면

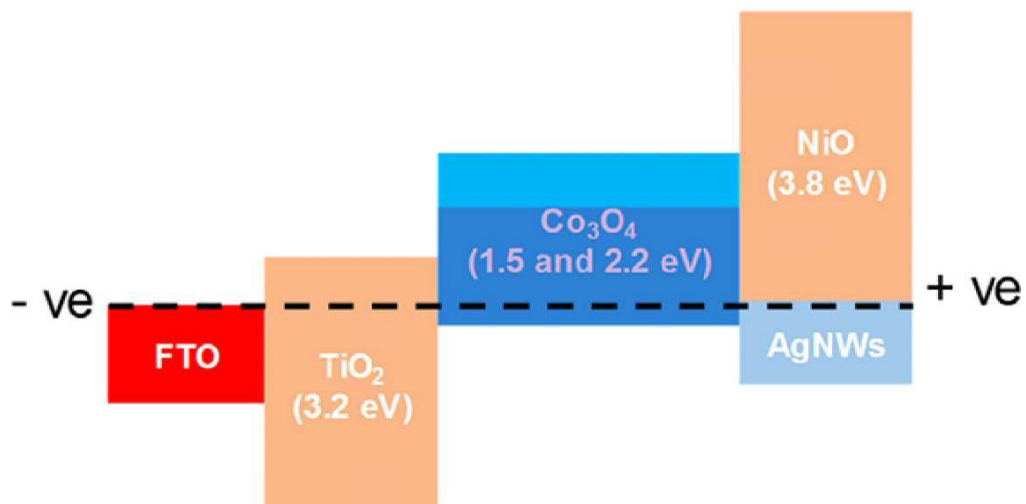
도면1



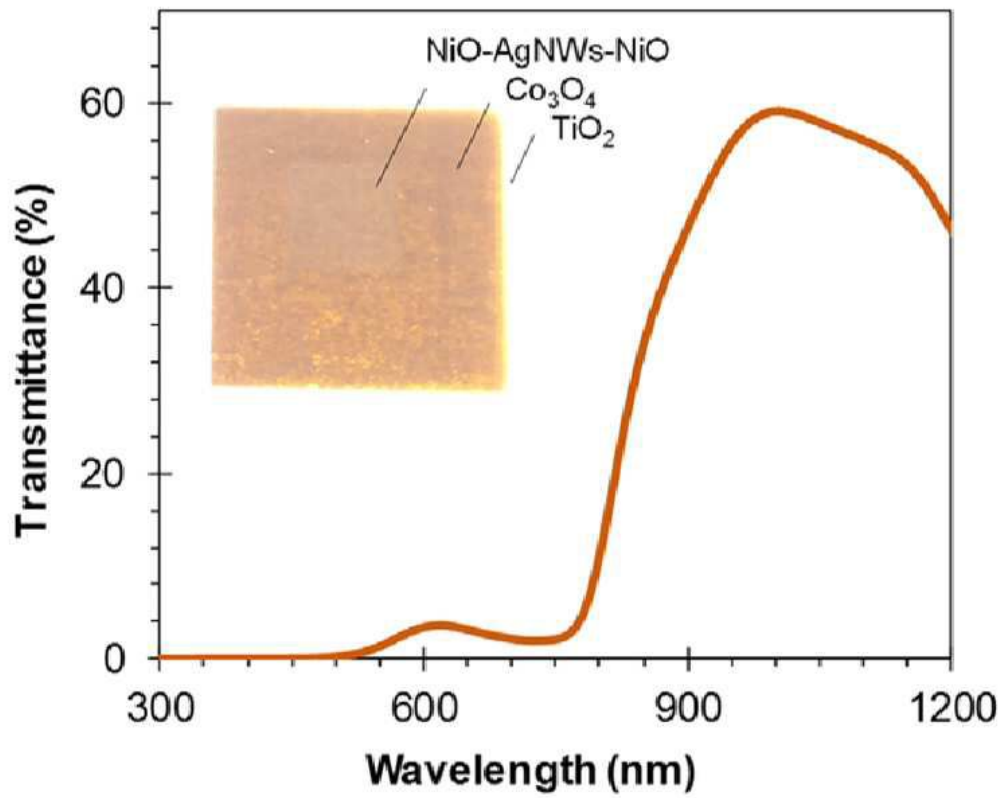
도면2



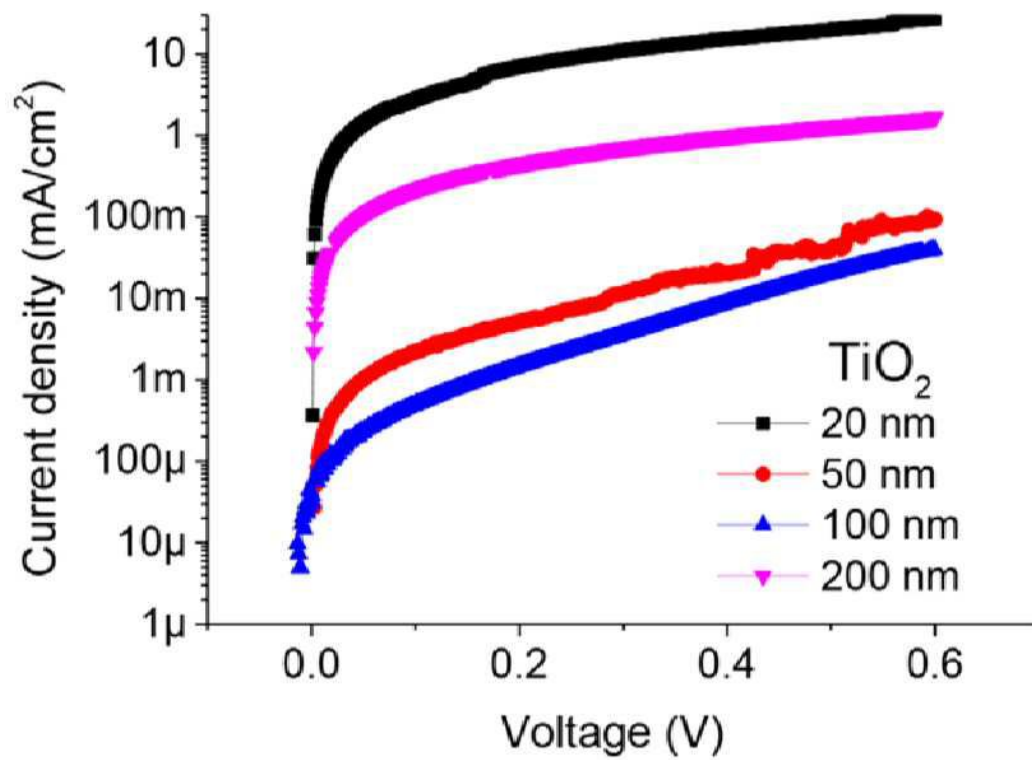
도면3



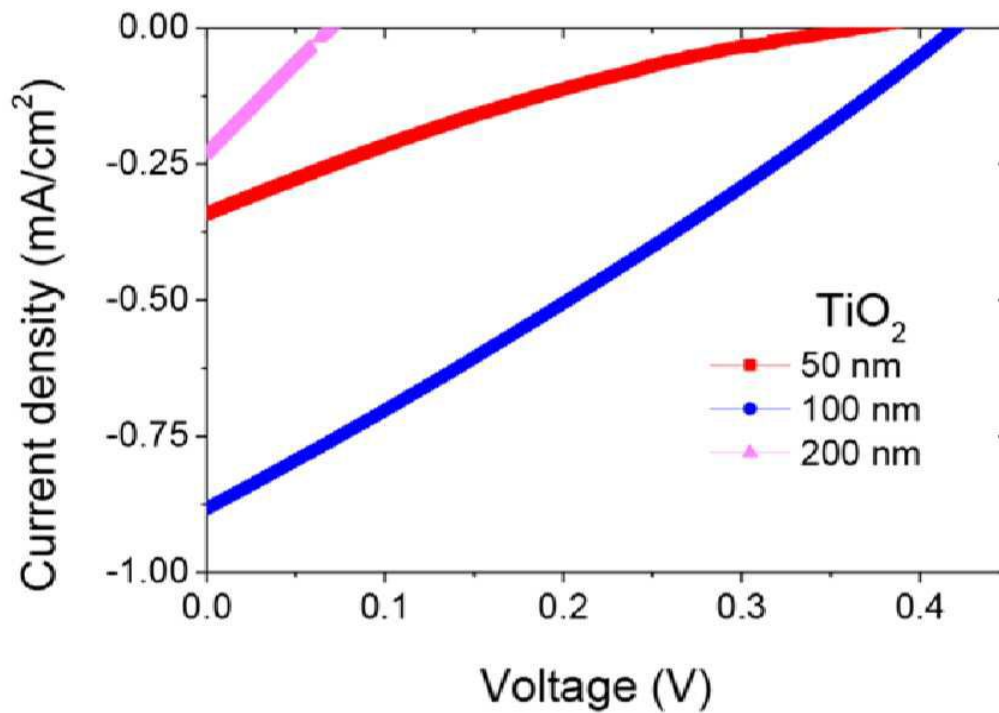
도면4



도면5



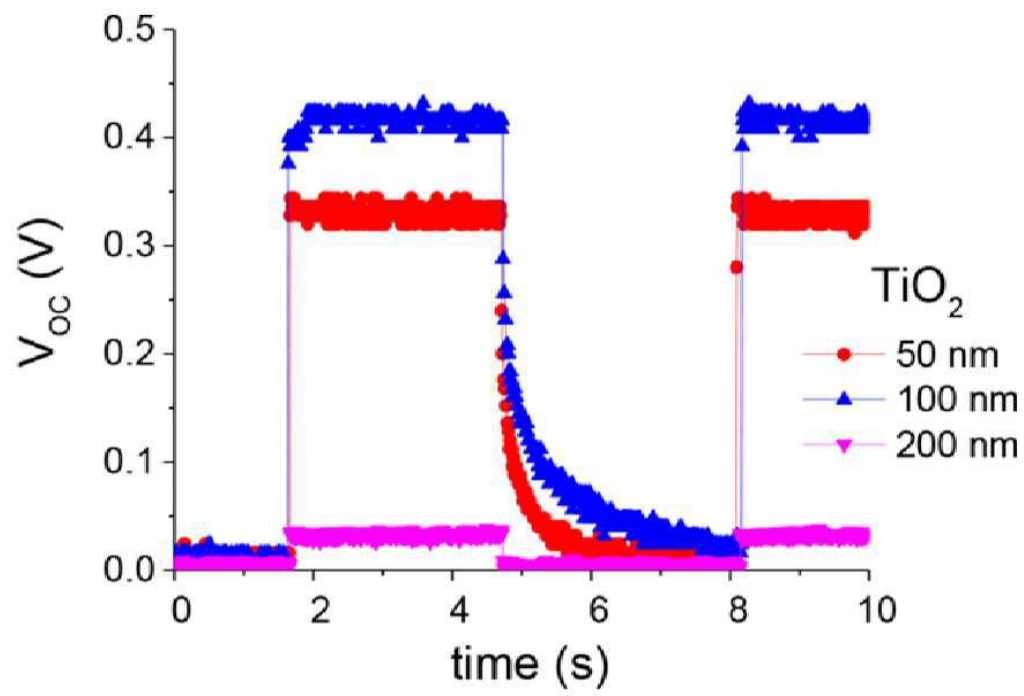
도면6



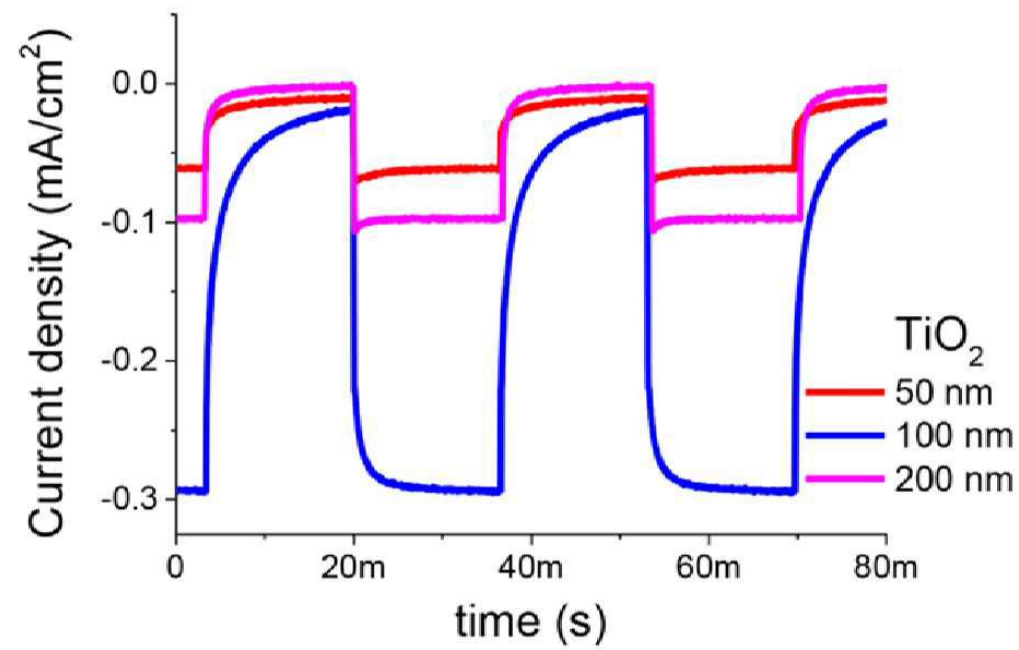
도면7

Device	Performance parameters			
	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
Au/Co ₃ O ₄ (225 nm)/TiO ₂ (335 nm)/FTO/glass	0.43	0.2	30	0.026
Au/Fe:Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.6	0.05	40	0.012
Au/MoO ₃ /Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.6	0.03	40	0.007
Ag/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.4	0.03	40	0.005
Cu/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.4	0.03	40	0.005
Ni/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.4	0.01	50	0.002
Co/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.4	0.015	40	0.003
Au/NiO/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.15	0.33	22	0.011
Pt/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.3	0.01	25	0.001
Pt/Li:Co ₃ O ₄ /TiO ₂ /FTO/glass	0.7	0.09	25	0.016
Au/MoO ₃ (50 nm)/Co ₃ O ₄ (220 nm)/ZnO(220 nm)/ITO/glass	0.28	0.02	25	0.001
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ (20 nm)/FTO/glass	Short circuit			
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ (50 nm)/FTO/glass	0.366	0.341	19.3	0.024
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass	0.420	0.883	27.5	0.102
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ /TiO ₂ (200 nm)/FTO/glass	0.070	0.228	24.4	0.004
AgNWs-spin-1 (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass	0.464	0.42	22	0.043
AgNWs-spin-2 (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass	0.336	0.5	26	0.044
AgNWs-spin-3 (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass	0.336	0.45	26	0.039
NiO/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP500 °C)	0.761	0.0245	25	—
NiO/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP550 °C)	0.72	0.0253	25	—
NiO/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP600 °C)	0.72	0.0212	25	—
NiO/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP650 °C)	0.219	0.00284	25	—
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP500 °C)	0.703	2.1	28	0.413
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP550 °C)	0.703	3.47	28	0.683
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP600 °C)	0.681	3.48	28	0.664
AgNWs (NiO)/Co ₃ O ₄ (200 nm)/TiO ₂ (100 nm)/FTO/glass(RTP650 °C)	0.212	0.587	25	0.031

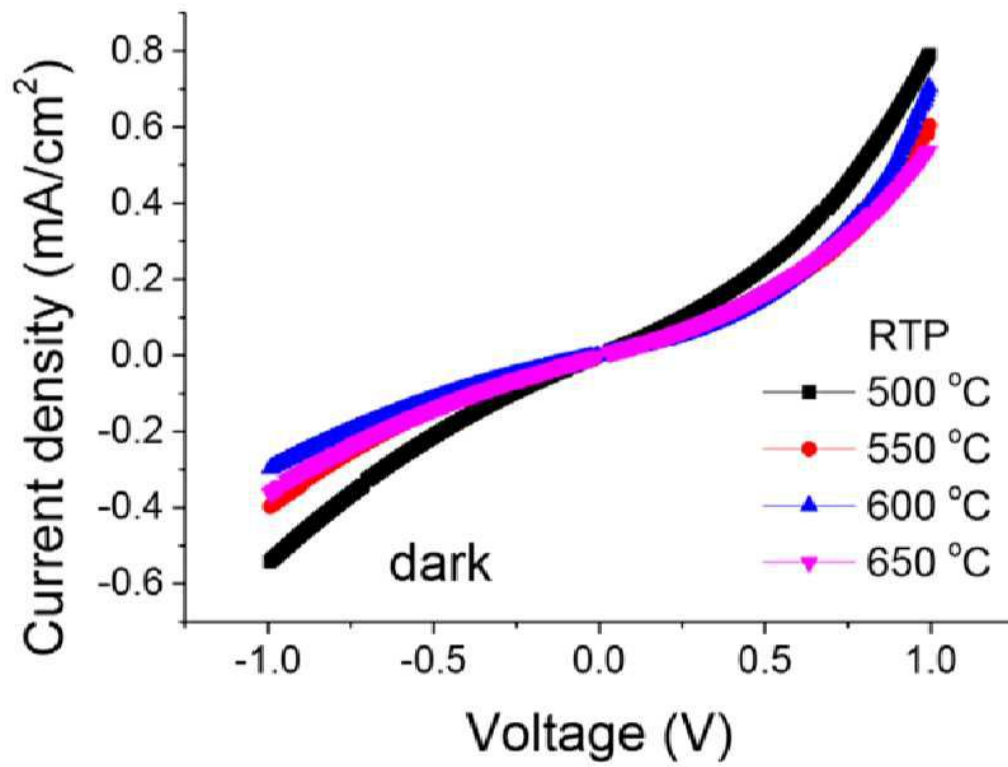
도면8



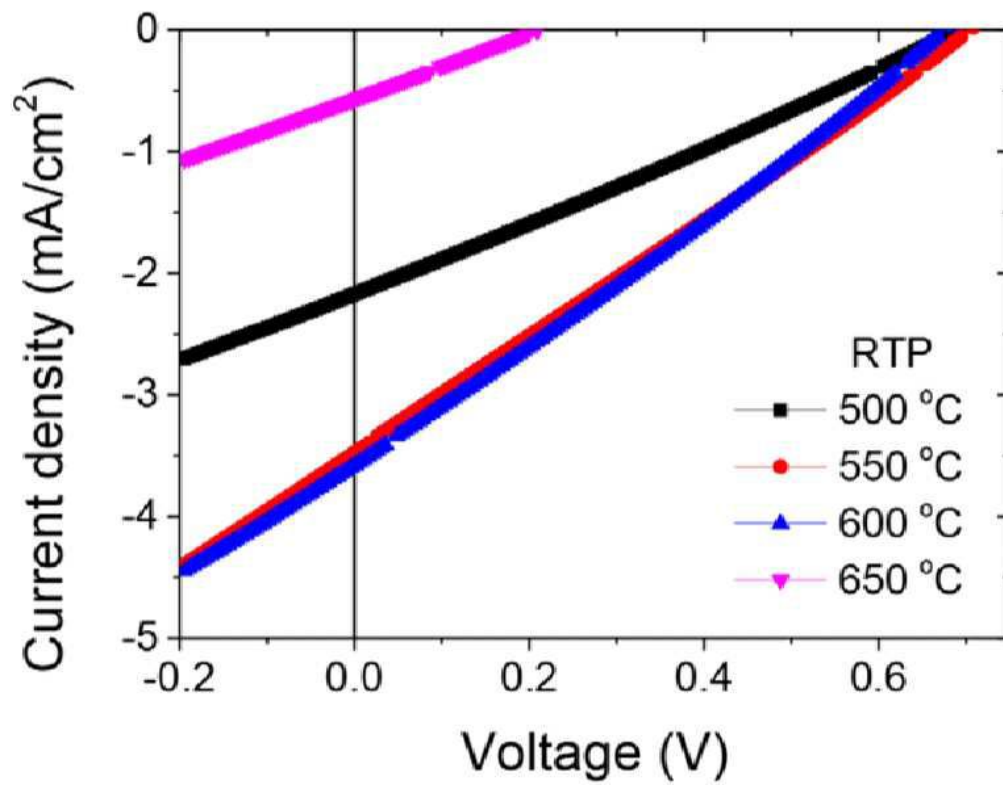
도면9



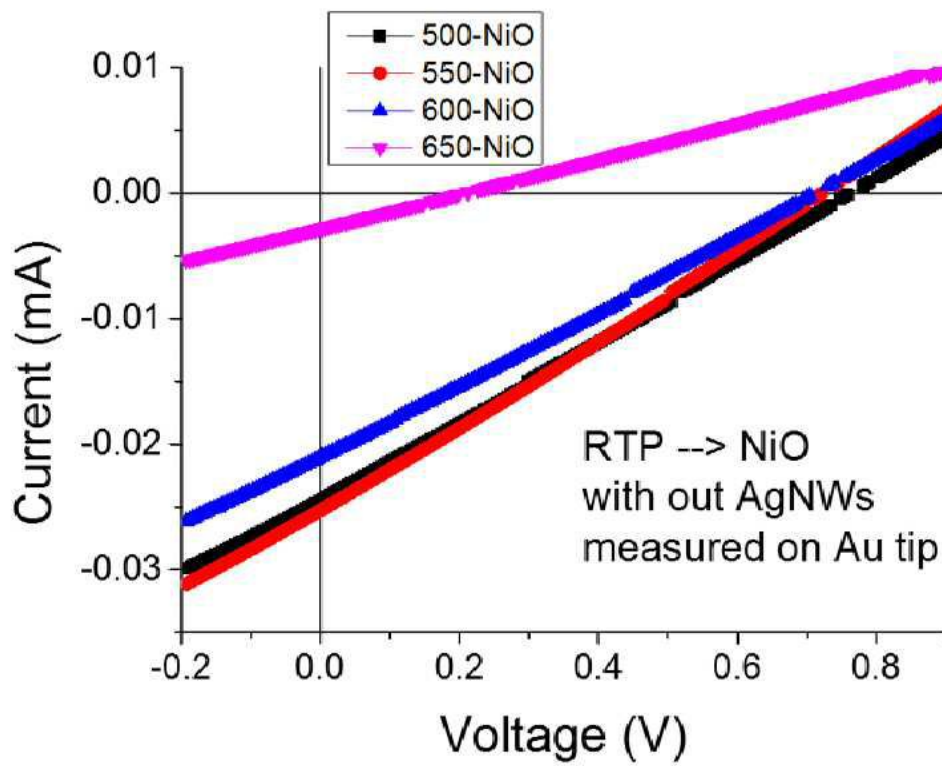
도면10



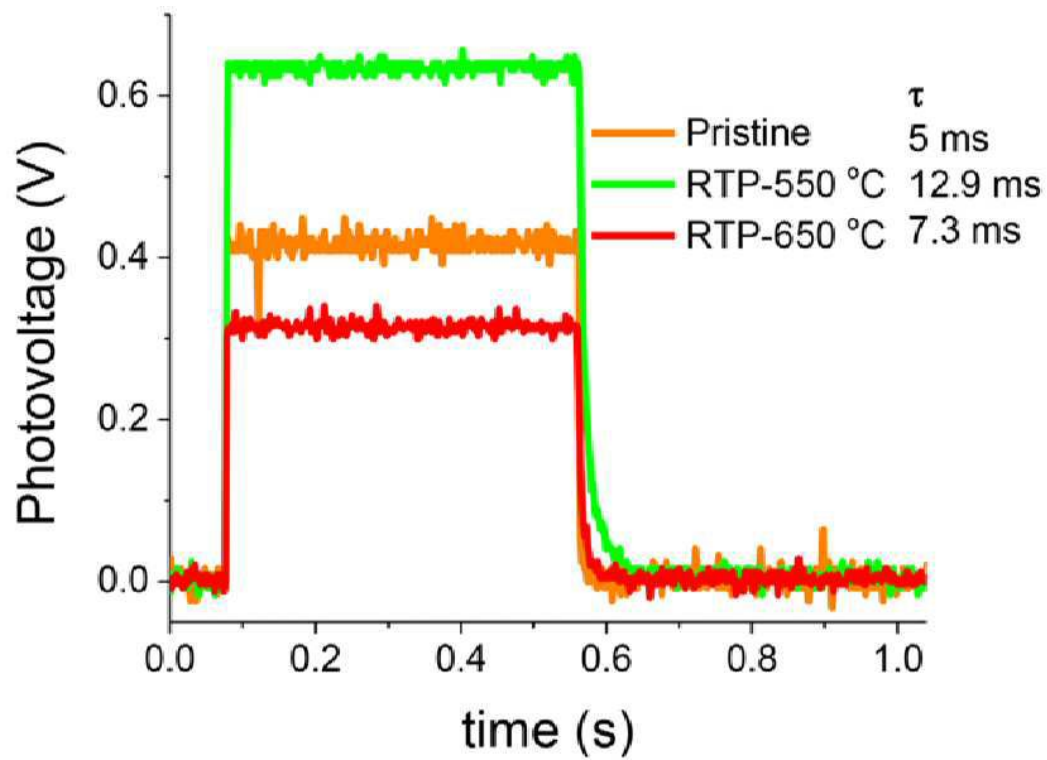
도면11



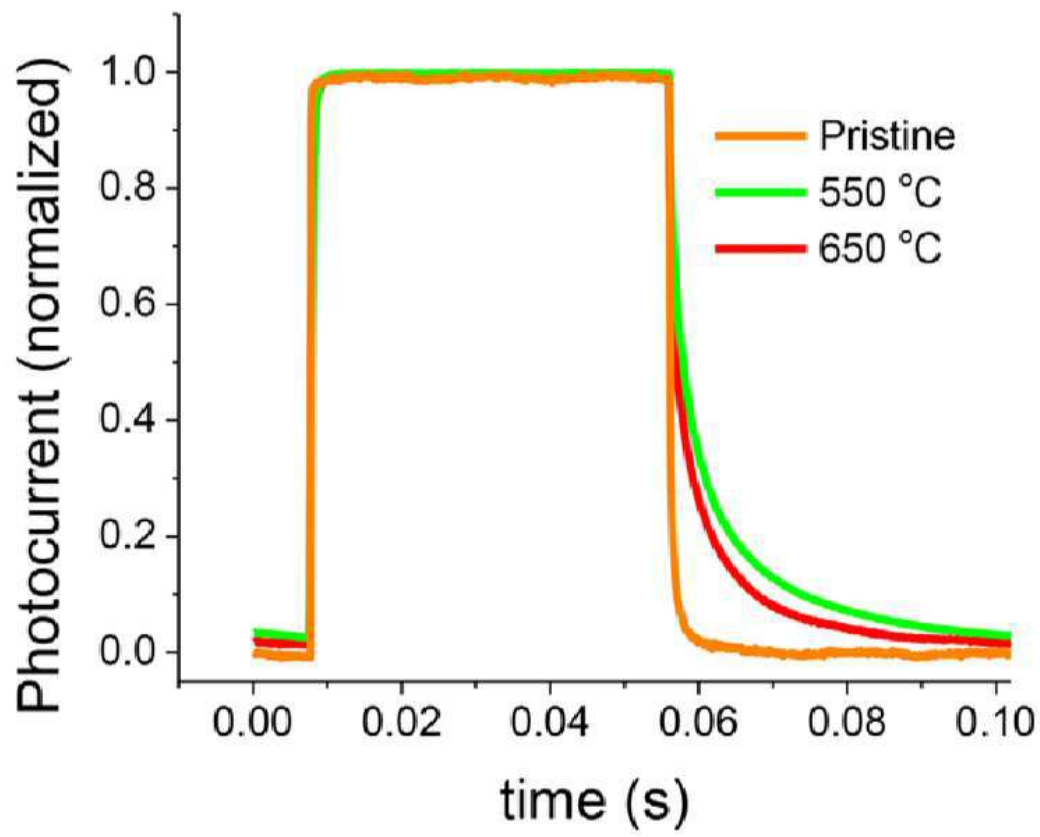
도면12



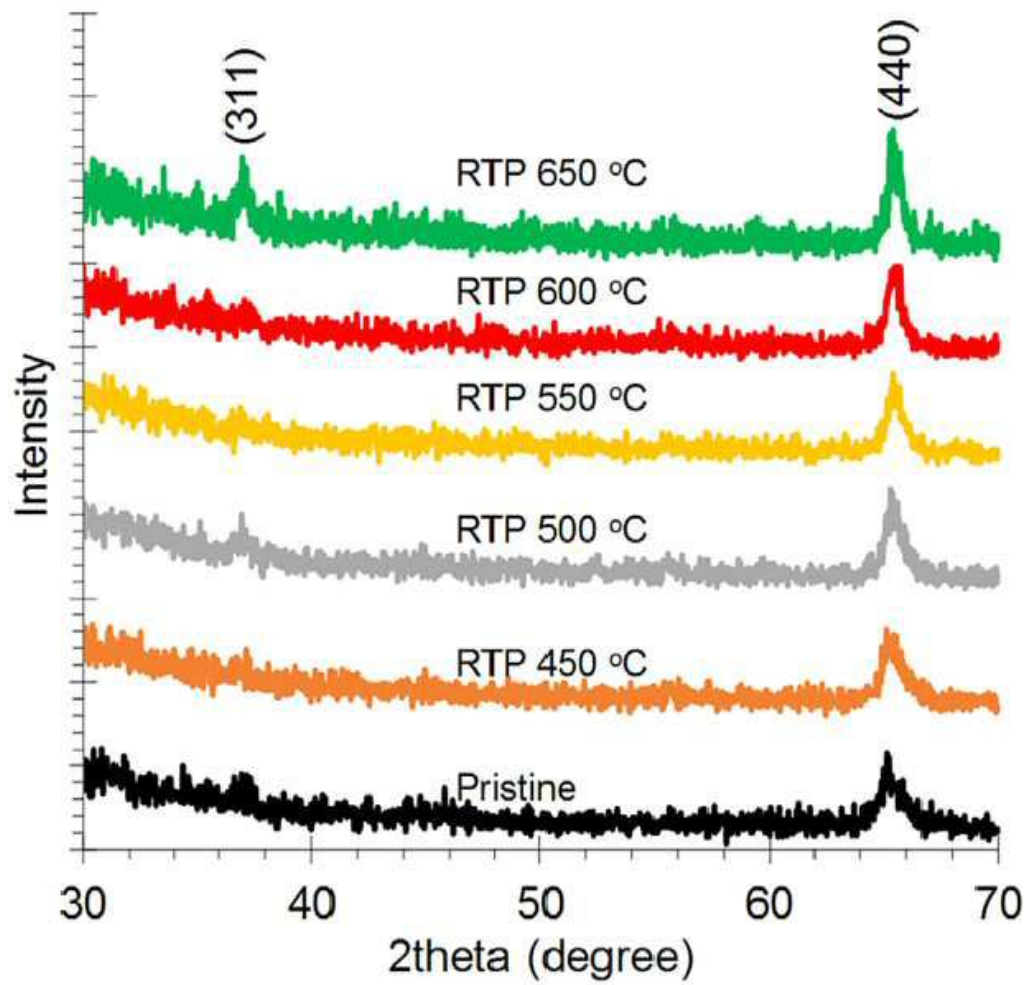
도면13



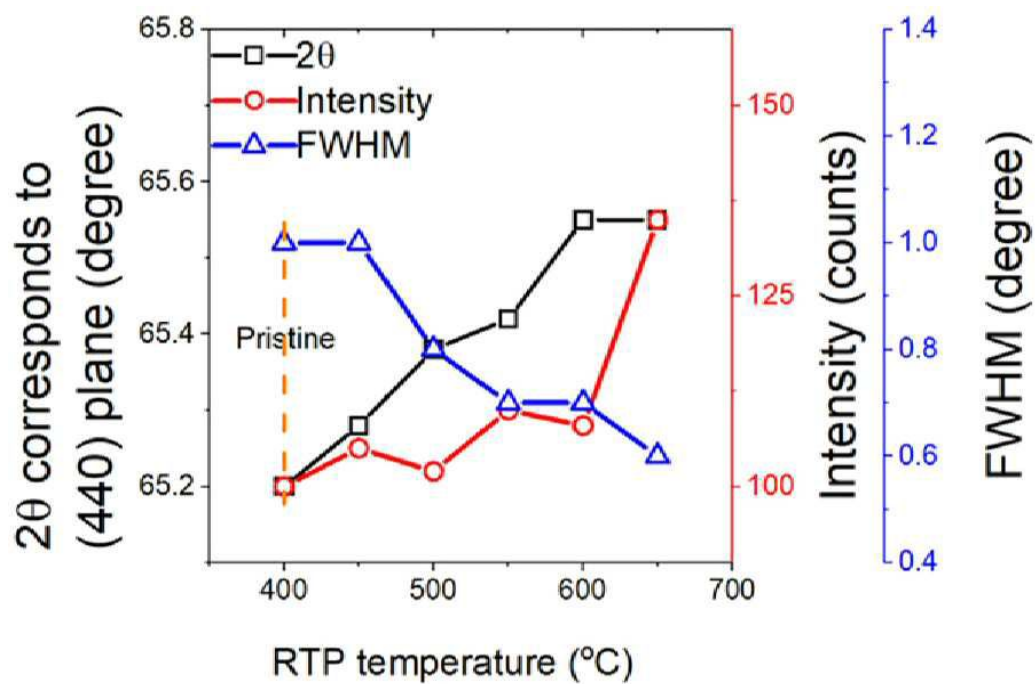
도면14



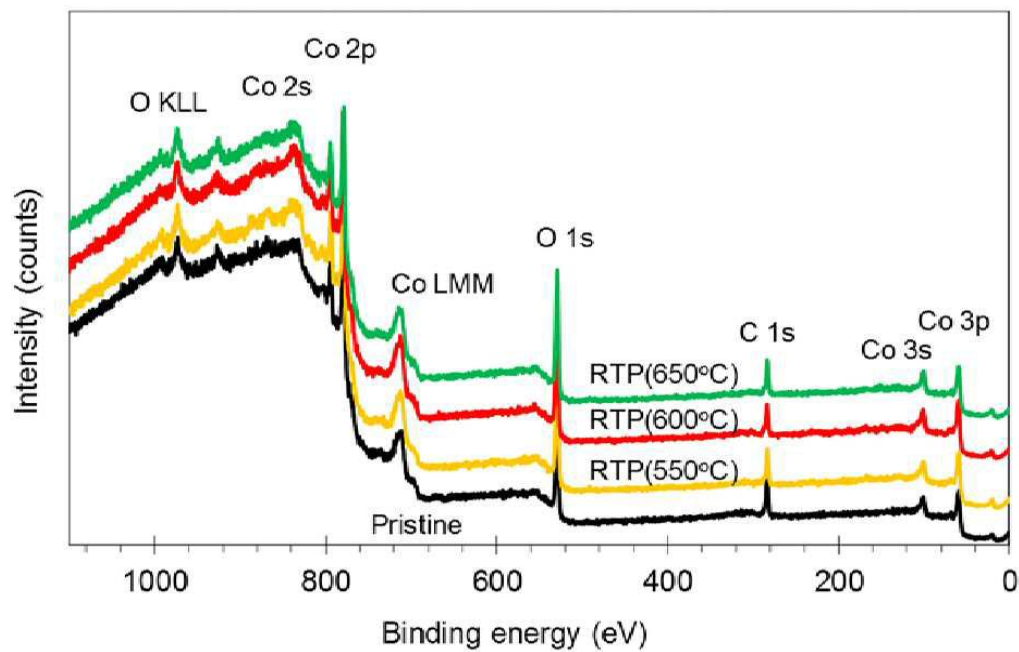
도면15



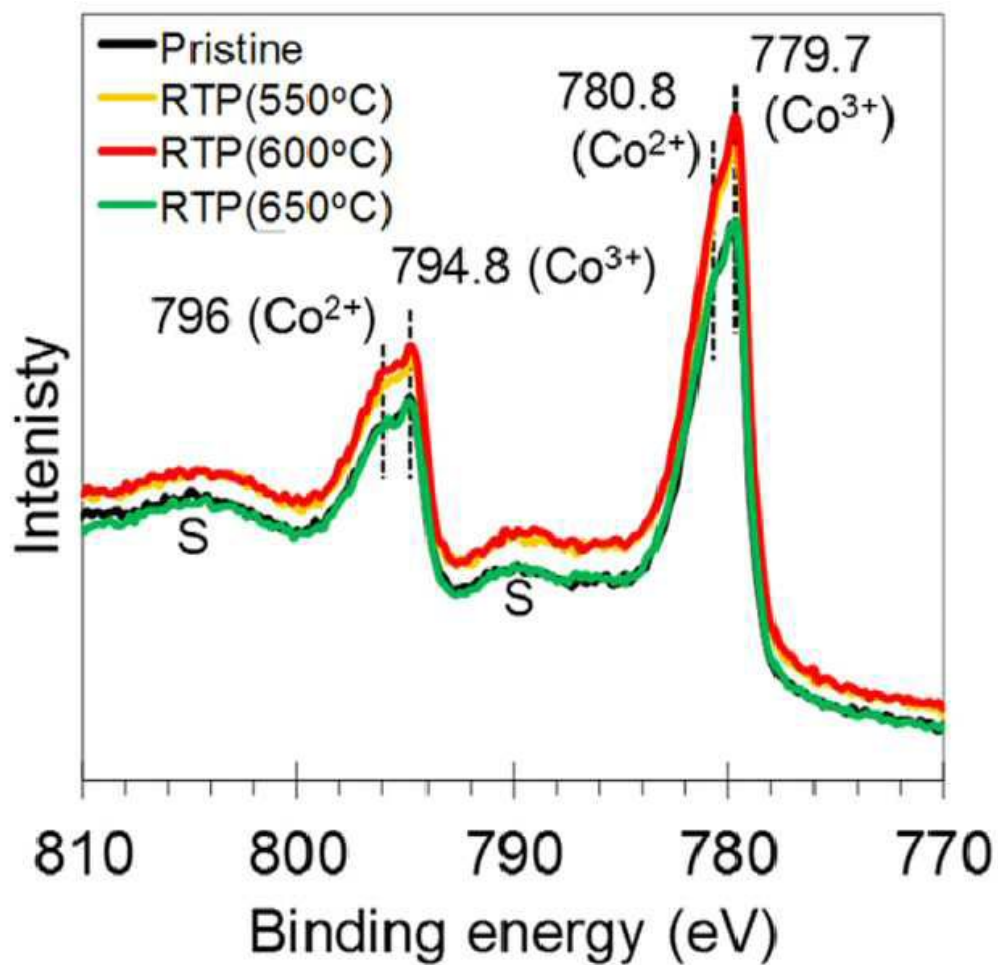
도면16



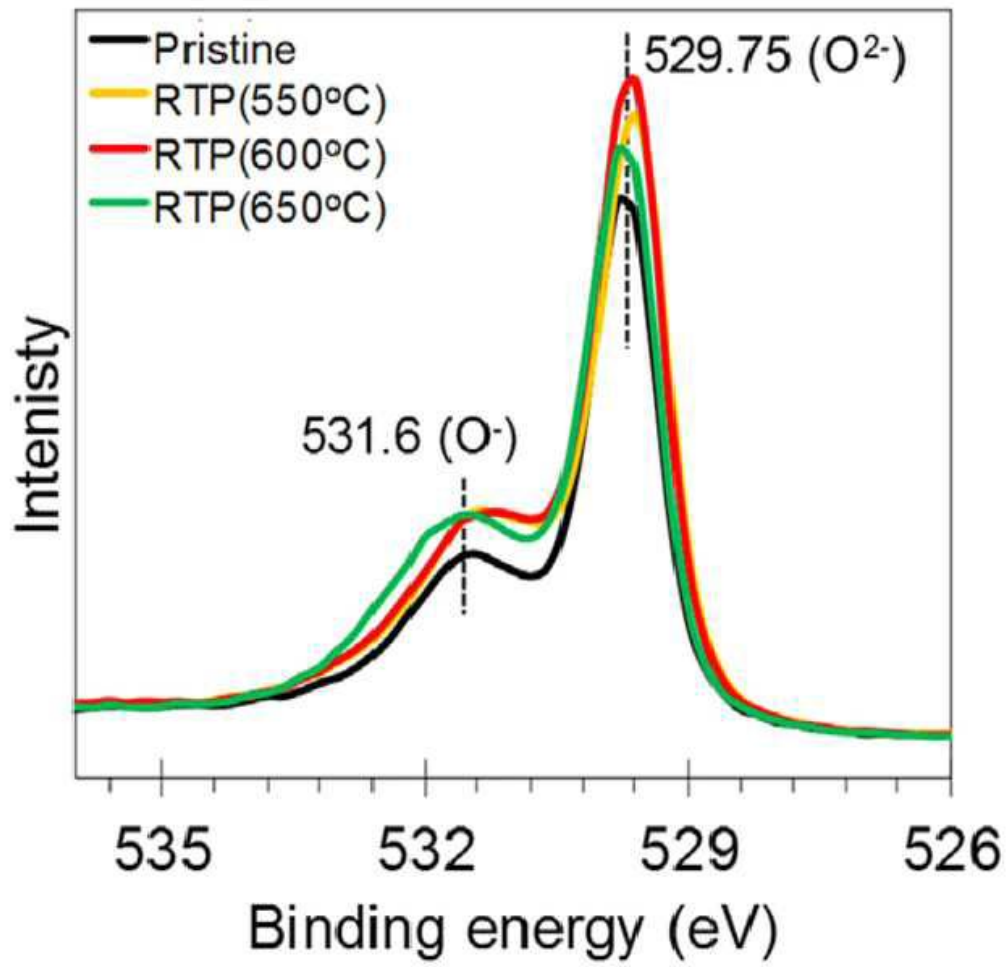
도면17



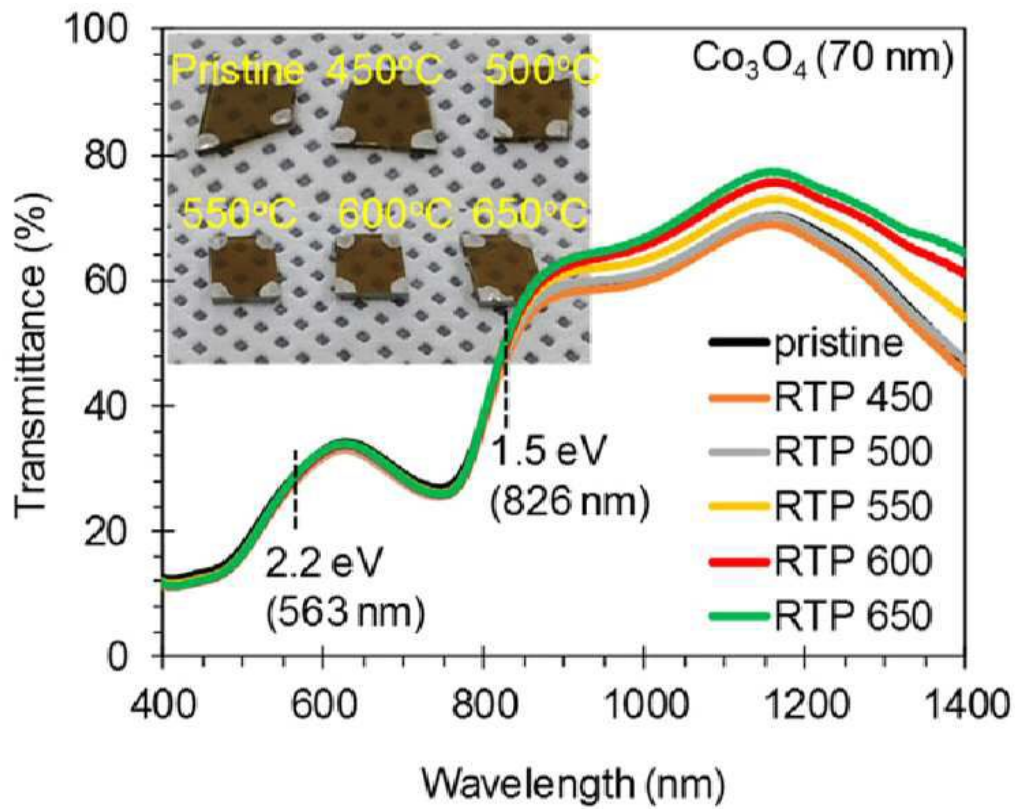
도면18



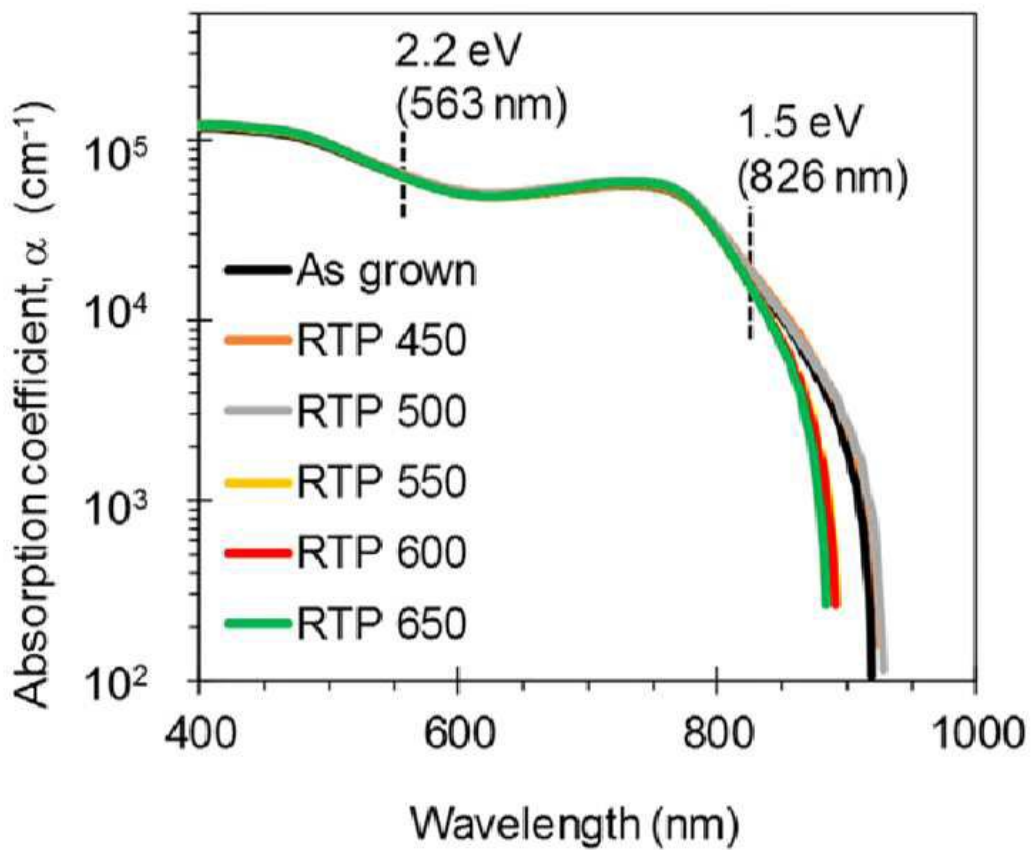
도면19



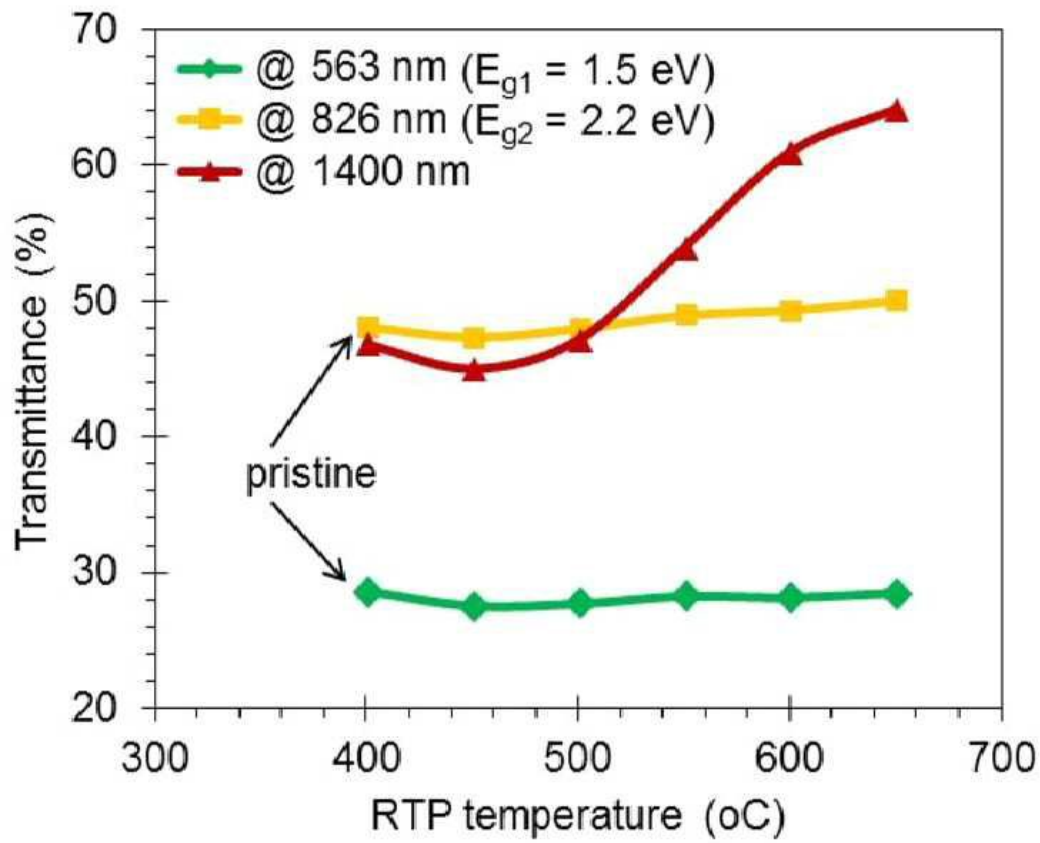
도면20



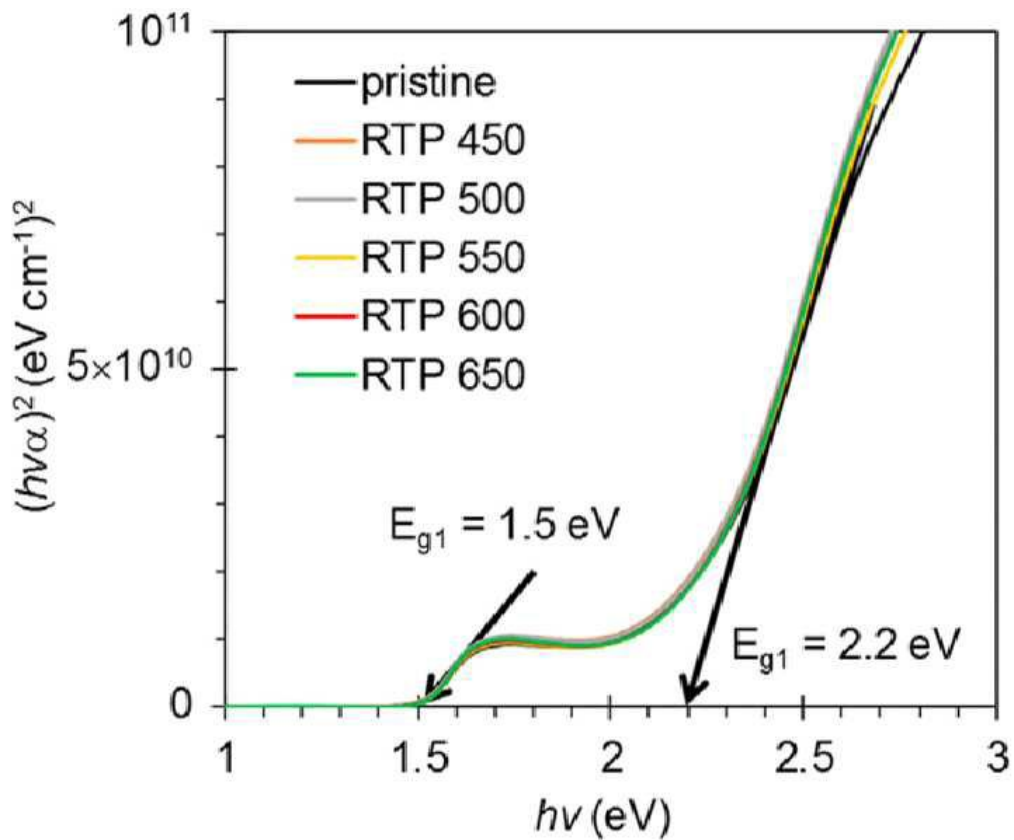
도면21



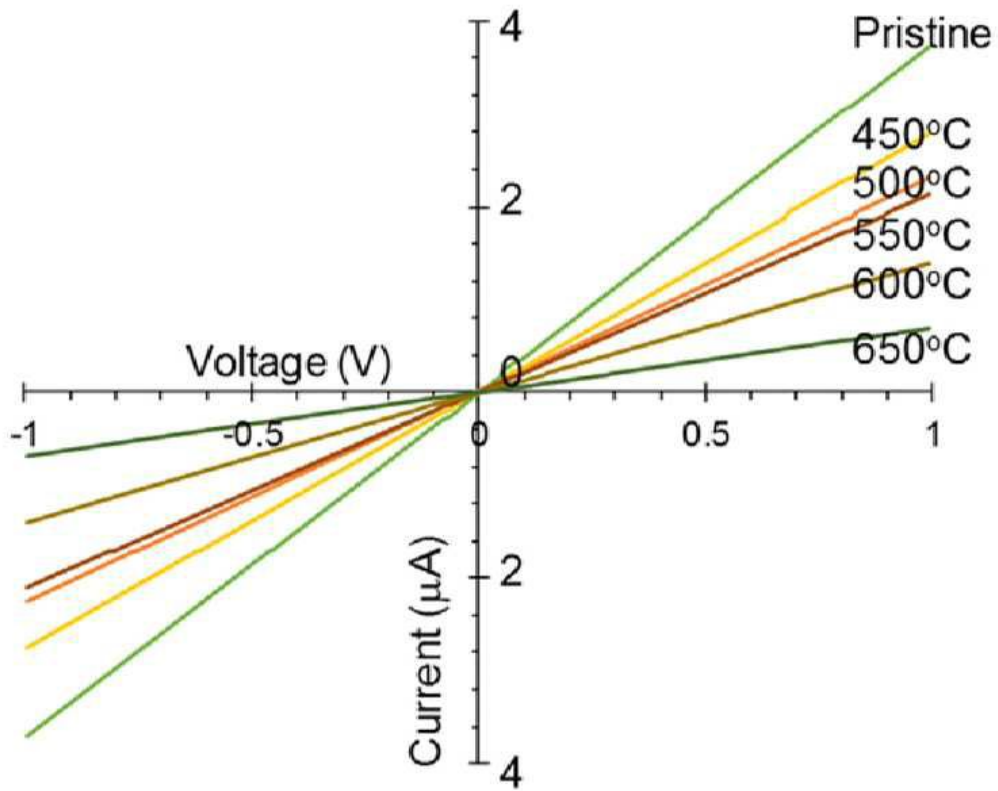
도면22



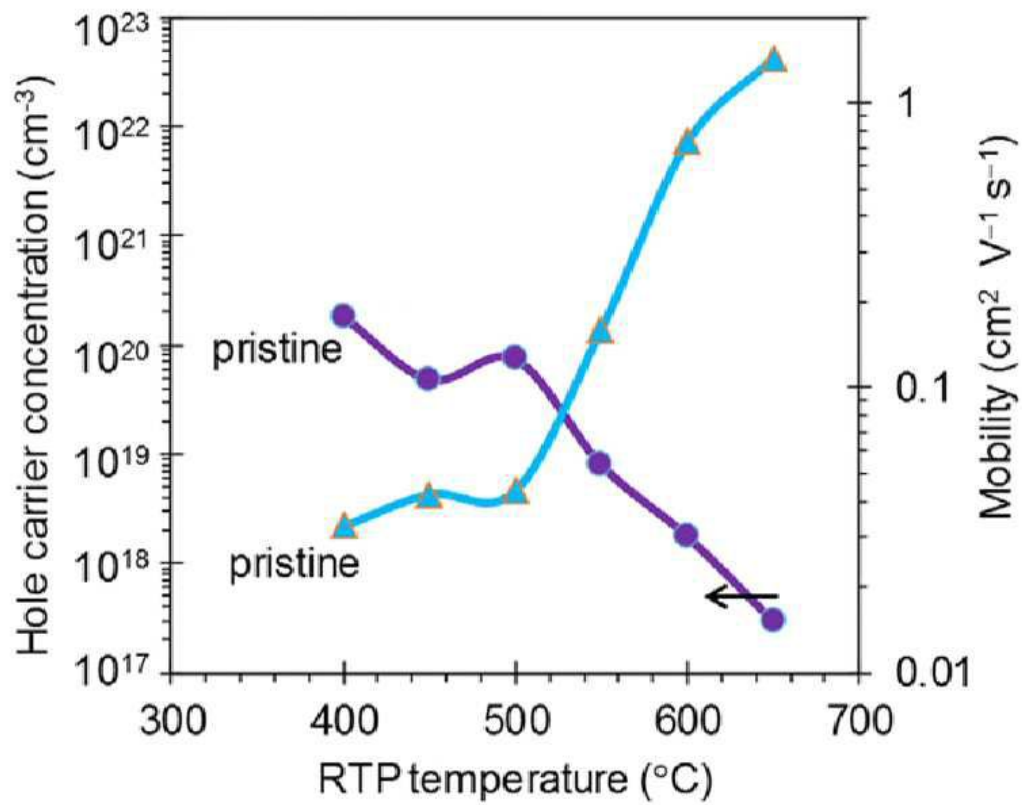
도면23



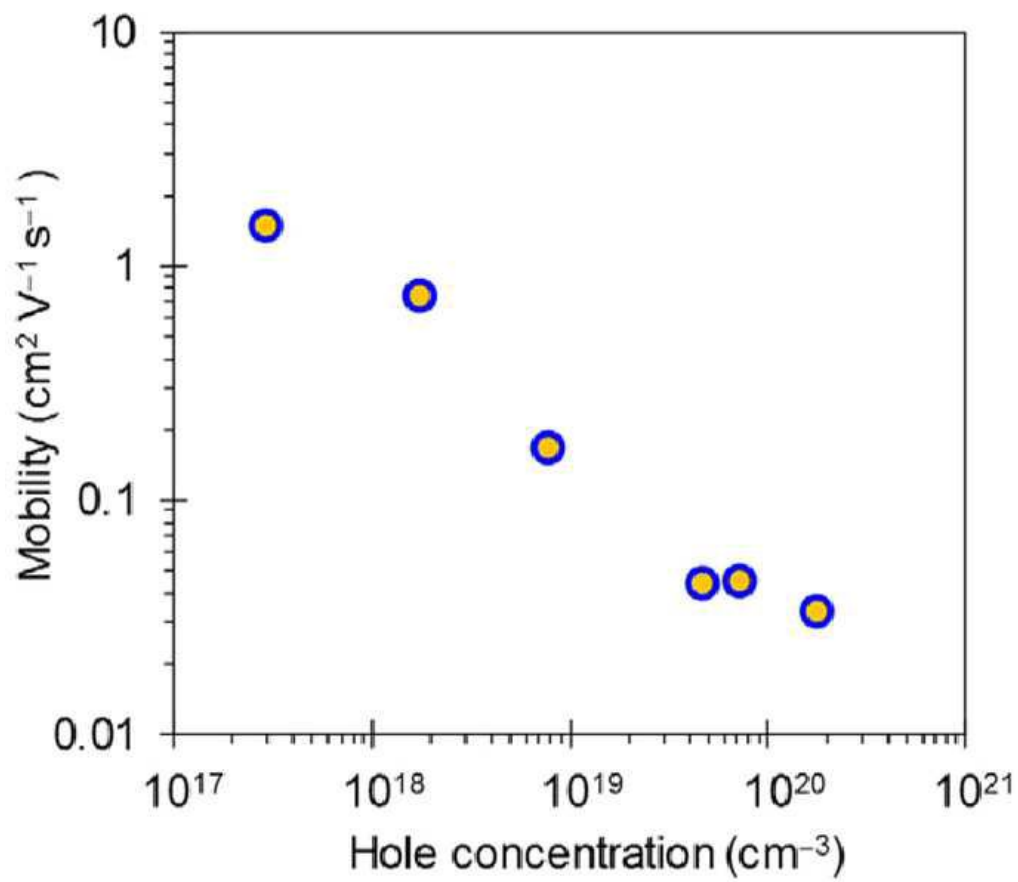
도면24



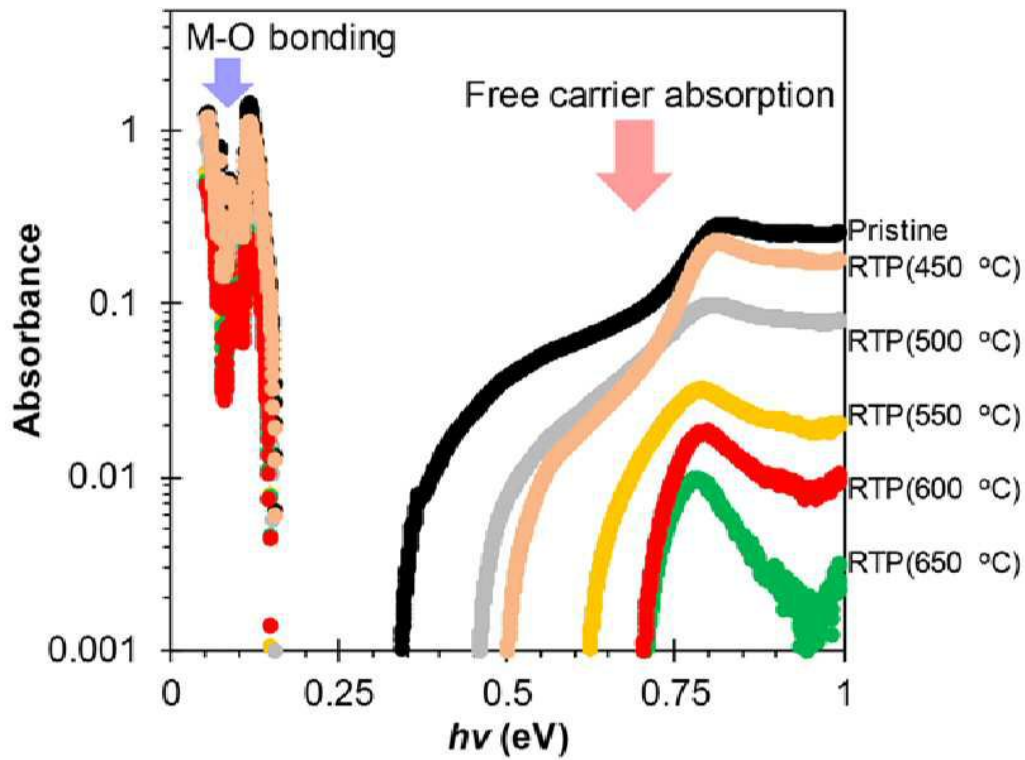
도면25



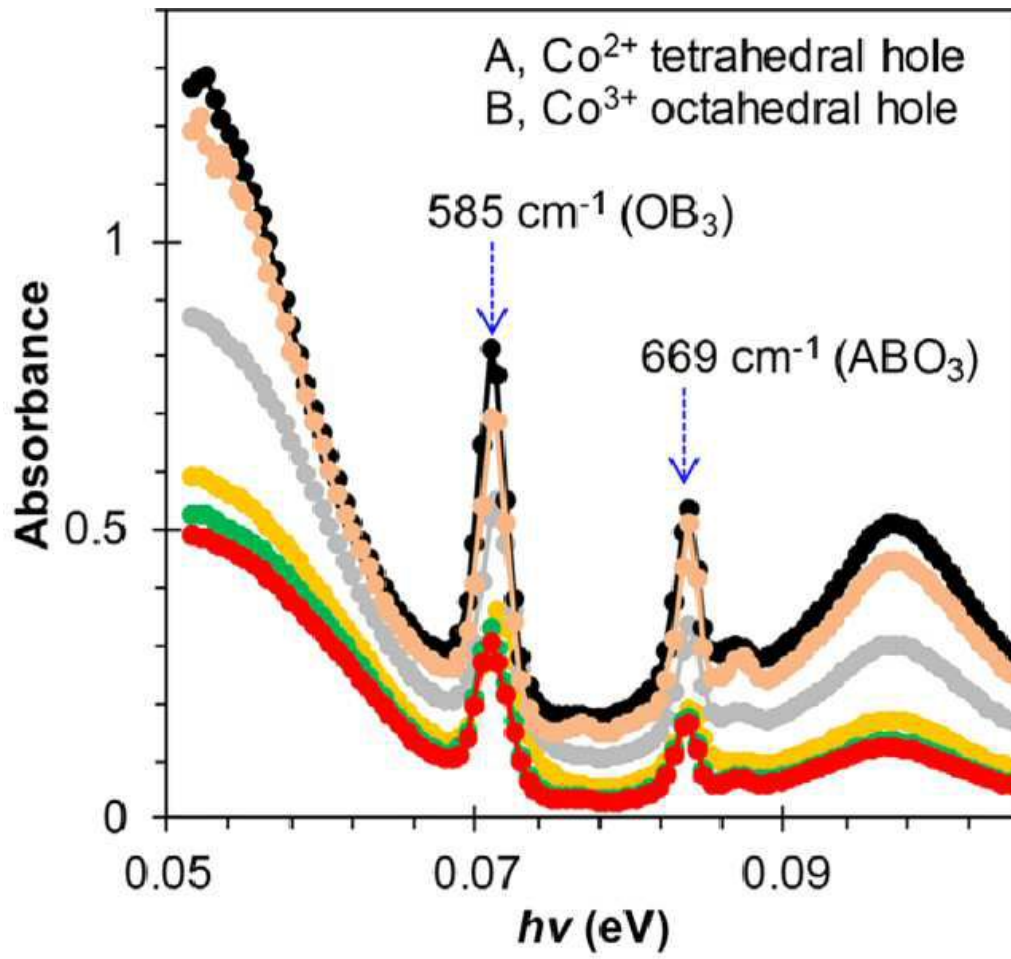
도면26



도면27



도면28



도면29

