



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0141777
(43) 공개일자 2020년12월21일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)
H01L 31/072 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/02167 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0068749
(22) 출원일자 2019년06월11일
심사청구일자 2019년06월11일</p> | <p>(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
김 준동
인천 연수구 컨벤시아대로 274번길 15, 2304동 1001호 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)
아밋 쿠마 라나
인천광역시 연수구 송도1동 아카데미로 119</p> <p>(74) 대리인
강정빈, 심찬, 송두현</p> |
|--|--|

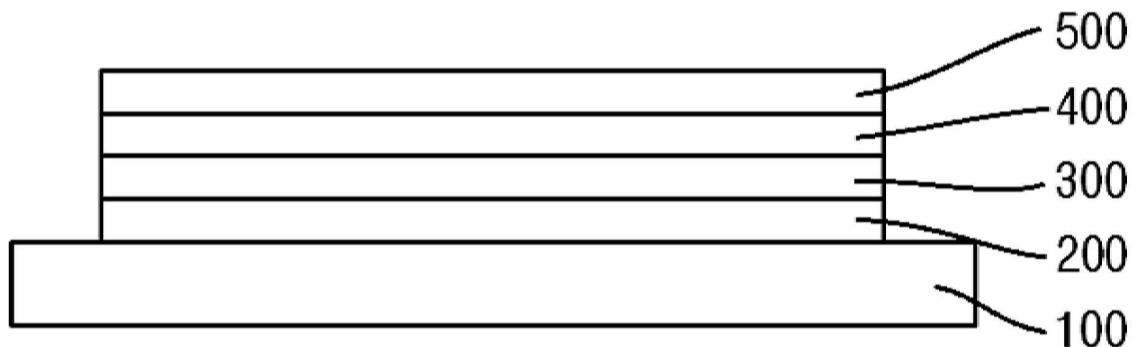
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 구리-아산화구리층을 포함하는 광전지소자

(57) 요약

본 발명은 구리-아산화구리층을 포함하는 광전지소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구리와 아산화구리의 혼합 금속 산화물 박막을 포함하여, 높은 투명도를 가지면서도 빠른 반응속도 및 높은 최대 변환 효율을 보이고, 셀프-바이어스 상태로 작동 가능한 광전지소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/022425 (2013.01)

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/072 (2013.01)

H01L 31/186 (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	201701750002
부처명	한국에너지기술평가원
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	고효율 결정질 실리콘 태양전지용 전하선택접촉 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	성균관대학교 (인천대학교 참여)
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

광전지소자로서,
기관;
상기 기관 위의 TCO층;
상기 TCO층 위의 n-산화금속층;
상기 n-산화금속층 위의 p-산화금속층; 및
상기 p-산화금속층 위의 상부전극층; 을 포함하고,
상기 p-산화금속층은 구리(Cu)와 아산화구리(Cu_2O)를 포함하여 혼합상을 형성하고,
상기 n-산화금속층 및 p-산화금속층은 헤테로 구조를 형성하는, 광전지소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 n-산화금속층은,
RF스퍼터링을 수행하여 산화금속 타겟을 증착 시켜 생성되는, 광전지소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 p-산화금속층은,
리액티브 DC스퍼터링을 수행하여 Cu 타겟을 증착 시켜 생성되는, 광전지소자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 n-산화금속층은,
RF스퍼터링을 수행하여 산화금속 타겟을 증착 시켜 생성되고,
상기 p-산화금속층은,
리액티브 DC스퍼터링을 수행하여 Cu 타겟을 증착 시켜 생성되고,
상기 RF스퍼터링 및 상기 리액티브 DC스퍼터링은 순차적으로 수행되는, 광전지소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 광전지소자는,

상기 n-산화금속층 및 상기 p-산화금속층을 생성한 후 열처리가 수행되는, 광전지소자.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 상부전극층은,

은나노와이어(AgNWs)를 스핀코팅 하여 생성되는, 광전지소자.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 n-산화금속층은 산화아연(ZnO)을 포함하는, 광전지소자.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 n-산화금속층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고,

상기 p-산화금속층은 50 내지 500nm의 두께를 갖는, 광전지소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리-아산화구리층을 포함하는 광전지소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구리와 아산화구리의 혼합 금속 산화물 박막을 포함하여, 높은 투명도를 가지면서도 빠른 반응속도 및 높은 최대 변환 효율을 보이고, 셀프-바이어스 상태로 작동 가능한 광전지소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최신 투명 소재 기술은 자동차, 현대식 건물, 웨어러블 전자 장치, 투명 디스플레이장치 등에 이용되고 있다. 기본적으로 투명 소자는 건너편을 볼 수 있도록 하는 목적 및 빛 에너지의 활용을 위한 목적으로 사용된다.

[0004] 이와 같은 투명 소자는 투명 기판(유리 등) 위에 얇은 광 활성층을 형성함으로써 생성된다. 다만, 소자의 성능을 높이기 위해 빛을 흡수하게 되면 투명성이 저하되는 문제가 있다. 따라서 빛의 흡수율과 투명도를 절충하여 장치 성능을 저하시키지 않으면서 투명성을 유지하기 위한 노력이 지속되고 있다.

[0005] 광전지소자는 다양한 광선으로부터 흡수되는 광자를 전기 신호로 변환하는 광전자 회로의 중요 부품에 해당된다. 이와 같은 광전지소자에서는 자외선, 가시광선 및 적외선과 같은 다양한 빛을 효율적으로 활용할 필요가 있다.

[0006] 일반적인 광전소자는 외부 인가 전압을 받아 동작하는 외부 바이어스 모드 및 광전지로서 동작하는 셀프-바이어스 모드의 두 작동 모드로 동작할 수 있다. 이 중 셀프-바이어스 모드로 동작하는 광전소자는 매우 빠른 광 검출 속도 및 높은 감도로 인해 많은 주목을 받고 있다.

[0007] 다양한 파장의 빛으로부터 광자를 전기 신호로 변환하는 것은 적절한 광전지소자의 소재를 선택에 의해 이루어질 수 있다. 이 때, 산화금속을 이용한 광전지소자의 경우 지구상에 풍부하게 존재하는 아연과 니켈 등의 금속 산화물을 이용할 수 있고, 독성이 적으며, 제작 공정이 단순하면서도 광학적 효과를 발휘할 수 있어 주목받고 있다. 비특허문헌 1에서는 ZnO, SnO₂, Cu₂O, Ga₂O₃, Fe₂O₃, In₂O₃, CdO 및 CeO₂와 같은 다양한 산화금속 소재를 통해 구성한 광 검출기를 개시하고 있다.

[0008] 다만 아직까지 산화금속에 기반한 광전소자의 경우 이론적 효율보다 매우 낮은 효율을 보이고 있다. 따라서, 산화금속을 이용한 광전지소자의 경우 낮은 효율 및 성능을 극복하기 위한 연구 및 광학적 효과를 발휘할 수 있는 재료의 개발 등의 필요성이 대두되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, D. Golberg, A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors, Sensors 9 (2009) 6504-6529.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 구리와 아산화구리의 혼합 금속 산화물 박막을 포함하여, 높은 투명도를 가지면서도 빠른 반응속도 및 높은 최대 변환 효율을 보이고, 셀프-바이어스 상태로 작동 가능한 광전지소자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 광전지소자로서, 기판; 상기 기판 위의 TCO층; 상기 TCO층 위의 n-산화금속층; 상기 n-산화금속층 위의 p-산화금속층; 및 상기 p-산화금속층 위의 상부전극층; 을 포함하고, 상기 p-산화금속층은 구리(Cu)와 아산화구리(Cu_2O)를 포함하여 혼합상을 형성하고, 상기 n-산화금속층 및 p-산화금속층은 헤테로 구조를 형성하는, 광전지소자를 제공한다.

[0014] 본 발명에서는, 상기 n-산화금속층은, RF스퍼터링을 수행하여 산화금속 타겟을 증착 시켜 생성될 수 있다.

[0015] 본 발명에서는, 상기 p-산화금속층은, 리액티브 DC스퍼터링을 수행하여 Cu 타겟을 증착 시켜 생성될 수 있다.

[0016] 본 발명에서는, 상기 n-산화금속층은, RF스퍼터링을 수행하여 산화금속 타겟을 증착 시켜 생성되고, 상기 p-산화금속층은, 리액티브 DC스퍼터링을 수행하여 Cu 타겟을 증착 시켜 생성되고, 상기 RF스퍼터링 및 상기 리액티브 DC스퍼터링은 순차적으로 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명에서는, 상기 광전지소자는, 상기 n-산화금속층 및 상기 p-산화금속층을 생성한 후 열처리가 수행될 수 있다.

[0018] 본 발명에서는, 상기 상부전극층은 은나노와이어(AgNWs)를 스펀코팅 하여 생성될 수 있다.

[0019] 본 발명에서는, 상기 n-산화금속층은 산화아연(ZnO)을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명에서는, 상기 n-산화금속층은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고, 상기 p-산화금속층은 50 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전지소자를 제조함으로써 낮은 가격으로 광전소자를 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 높은 투명도를 가지면서 높은 성능을 갖는 효과를 발휘할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 금속산화물의 결정성 및 전기적 특성을 향상시켜 높은 최대 변환 효율 및 빠른 응답 속도를 나타내는 효과를 발휘할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 넓은 파장 영역에서 광 반응이 일어나도록 하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 셀프-바이어스 모드로 동작할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 층상구조를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 제조장비를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 XRD 패턴을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 XPS 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 고해상도 XPS 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 흡광도 및 투명도를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 사진을 도시하는 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 FESEM 단면 형태 및 그에 상응하는 EDS 색상 매핑 이미지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 I-V 특성 및 광 스위칭 응답을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 I-V특성을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 과도 스위칭 응답을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 과도 스위칭 응답을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 강도에 따른 프로파일 및 광전류증가를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 강도에 따른 응답도, 감광도, NPDR 및 NEP를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 응답도 및 감광도를 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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.

[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.

[0031] 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, "X는A

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.

[0032] 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.

[0033] 또한, 본 명세서에서 명백하게 다른 내용을 지시하지 않는 “한” 과, “상기” 와 같은 단수 표현들은 복수 표현들을 포함한다는 것이 이해될 수 있을 것이다.

[0034] 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.

[0035] 또한, 본 명세서에서 사용한 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.

[0036] 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.

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 층상구조를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 기판(100); 상기 기판 위의 TCO층(200); 상기 TCO층(200) 위의 n-산화금속층(300); 상기 n-산화금속층(300) 위의 p-산화금속층(400); 및 상기 p-산화금속층(400) 위의 상부전극층(500); 을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 n-산화금속층(300) 및 p-산화금속층(400)은 해테로 구조를 형성하여 상기 광전지소자에서 광반응이 일어날 수 있도록 한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에서 상기 기판(100)은 유리기판이고, 상기 TCO층(200)은 FTO(Fluorine doped Tin Oxide)를 포함하고, 상기 n-산화금속층(300)은 산화아연(ZnO)을 포함하고, 상기 p-산화금속층(400)은 구리(Cu)와 아산화구리(Cu₂O)를 포함하고, 상기 상부전극층(500)은 은나노와이어(AgNWs)를 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에서 상기 n-산화금속층(300)은 100 내지 1000nm의 두께를 갖고, 상기 p-산화금속층(400)은 50 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 n-산화금속층(300)은 100 내지 500nm의 두께를 갖고, 상기 p-산화금속층(400)은 50 내지 200nm의 두께를 가질 수 있다. 이와 같은 두께를 가짐으로써 상기 n-산화금속층(300) 및 상기 p-산화금속층(400)은 투명도를 유지하면서도 광반응을 유도하여 광전지소자로서 동작할 수 있도록 할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서 상기 n-산화금속층은 RF스퍼터링을 수행하여 산화금속 타겟을 증착 시켜 생성되고, 상기 p-산화금속층은 리액티브 DC스퍼터링을 수행하여 Cu 타겟을 증착 시켜 생성되고, 상기 RF스퍼터링 및 상기 리액티브 DC스퍼터링은 순차적으로 수행될 수 있다.

- [0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 제조장비를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0050] 본 발명에서는 공동 스퍼터링 장치를 이용하여 n-산화금속층 및 p-산화금속층을 기판 상에 성장시킨다.
- [0051] 구체적으로, 내부에 기관(9)이 장착되며 내벽에 접지전압을 공급받는 챔버(1), 챔버(1) 내부에 위치하며 외부로부터 전압(5)을 공급받는 스퍼터 건(3), 스퍼터 건(3) 상부 면에 위치한 자석(2), 스퍼터 건(3) 하부 면에 위치한 타겟물질(4), 상기 타겟물질(4)을 부착 지지하는 건 벽(6), 상기 기관(9)을 가열하는 가열부(10), 및 상기 챔버(1) 내부의 기체를 외부로 배출하는 펌프부(미도시)를 포함한다.
- [0053] 이하, 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 광전지소자의 제조설비의 동작에 대하여 설명하도록 한다.
- [0054] 먼저, 챔버(1) 내부에는 아르곤 가스 등을 포함하는 회가스가 주입된다. 이 후, 주입된 아르곤 가스는, 스퍼터 건(3)에 인가된 전압(5)에 의해 기체 방전을 일으킴으로써, 아르곤 가스 플라즈마(7)로 변환된다. 이때, 챔버(1) 내부 즉, 타겟물질(4)과 웨이퍼(9) 사이의 공간에는 스퍼터 건(3) 상부 면에 위치한 자석(2)에 의해 자계가 형성되어 있다.
- [0055] 기체 방전에 의해 생성된 아르곤 가스 플라즈마(7)는, 챔버(1) 내부에 형성되어 있는 자계의 경로를 따라 타겟물질(4) 쪽으로 이동함으로써, 건 벽(6) 상에 고정된 타겟물질(4)의 표면과 물리적으로 충돌한다.
- [0056] 그에 따라, 타겟물질(4)의 표면으로부터는 증착 물질(8)이 방출되고, 이러한 증착 물질(8)은, 챔버(1) 하부 면에 위치한 웨이퍼(9) 표면에 증착 되어 웨이퍼(9) 상에 박막을 형성한다.
- [0058] 도 2에 도시된 광전지소자 제조설비를 이용한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 제조방법은 세척한 기관(9)에 상응)에 FTO를 코팅하는 기관준비공정, 챔버(1) 내에 산화아연(ZnO)을 포함하는 제1타겟물질(4)과 처리해야 할 기관(9)에 상응)을 배치하고, 챔버(1) 내에 회가스를 도입하고, 상기 제1타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기관의 표면에 n-산화금속층을 성장시키는 제1스퍼터링공정 및 챔버(1) 내에 구리(Cu)를 포함하는 제2타겟물질(4)과 상기 제1스퍼터링 공정을 거친 기관(9)에 상응)을 배치하고, 챔버(1) 내에 회가스를 도입하고, 상기 제2타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기관의 표면에 p-산화금속층을 성장시키는 제2스퍼터링공정을 포함한다.
- [0059] 여기서, 본 발명에서는, 상기 기관(9)의 하면에는 가열부(10)가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중 또는 공정 후에 기설정된 온도범위로 상기 기관을 가열할 수 있다.
- [0060] 이와 같은 방식으로 단일 공정으로 기관(9) 상에 n-산화금속층 및 p-산화금속층을 갖는 층상구조를 안정적으로 형성시킬 수 있다.
- [0062] 바람직하게는, 상기 제1스퍼터링공정은 RF 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 제1타겟물질(4)에는 고주파 전력이 인가되고, 상기 제1타겟물질(4)의 상기 기관 측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치한다.
- [0063] 더욱 바람직하게는 상기 제1스퍼터링공정에서 상기 제1타겟물질(4)에 인가되는 RF 전력은 250~350W 범위에 해당한다. 이와 같은 전력 범위에서 상기 n-산화금속층의 성장을 안정적으로 도모할 수 있다.
- [0065] 또한 바람직하게는, 상기 제2스퍼터링공정은 DC 리액티브 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 제2타겟물질(4)에는 전력이 인가되고, 상기 제2타겟물질(4)의 상기 기관 측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치한다.
- [0066] 더욱 바람직하게는 상기 제2스퍼터링공정에서 상기 제2타겟물질(4)에 인가되는 DC 전력은 50~100W 범위에 해당한다. 이와 같은 전력 범위에서 상기 p-산화금속층의 성장을 안정적으로 도모할 수 있다.

- [0068] 바람직하게는, 상기 제1스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 3 ~ 10 mTorr 범위로 유지된다. 이와 같은 챔버내의 압력 범위를 유지함으로써 보다 안정적으로 n-산화금속층을 상기 기판 상에 형성 및 성장시킬 수 있다. 이 때, 상기 챔버에는 유속 40 내지 60sccm의 아르곤 가스 환경을 조성할 수 있다.
- [0069] 또한 바람직하게는, 상기 제2스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 5 ~ 15 mTorr 범위로 유지된다. 이와 같은 챔버내의 압력 범위를 유지함으로써 보다 안정적으로 p-산화금속층을 상기 기판 상에 형성 및 성장시킬 수 있다. 이 때, 상기 챔버에는 유속 40 내지 60sccm의 아르곤 가스 및 유속 4 내지 6sccm의 산소 환경을 조성할 수 있다. 바람직하게는 상기 아르곤 가스 및 상기 산소의 유속 비율이 9:1 내지 11:1인 환경을 조성하여 리액티브 스퍼터링이 일어나도록 할 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 광전지소자는 상기 n-산화금속층 및 상기 p-산화금속층을 생성한 후 열처리가 수행될 수 있다. 즉, 상기 광전지소자의 제조 방법은 상기와 같은 제1스퍼터링공정 및 제2스퍼터링공정을 통해 제조된 광전지소자를 금속 열처리 장치에서 열처리를 수행하는 열처리공정을 포함할 수 있다.
- [0072] 바람직하게는 상기 열처리는 5 내지 10mTorr의 진공 하에서 250 내지 350℃에서 8분 내지 12분동안 수행될 수 있다.
- [0074] 본 발명에서는 전술한 바와 같이 챔버 내에 산화아연을 포함하는 제1타겟물질과 처리해야 할 기판을 배치하고, 챔버 내에 회가스를 도입하고, 상기 제1타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 n-산화금속층을 성장시키는 제1스퍼터링공정에 의하여 제조되는 n-산화금속층 및 챔버 내에 구리를 포함하는 제2타겟물질과 상기 제1스퍼터링공정을 거친 기판을 배치하고, 챔버 내에 회가스를 도입하고, 상기 제2타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 p-산화금속층을 성장시키는 제2스퍼터링공정에 의하여 제조되는 p-산화금속층을 포함하는 광전지소자를 제조할 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 상부전극층(500)은 은나노와이어(AgNWs)를 스핀코팅 하여 생성될 수 있다. 이와 같이 스핀코팅 된 은나노와이어는 투명도를 저하시키지 않으면서 광전지소자의 상부 전극으로 동작할 수 있고, 광전지소자의 물리적 손상을 방지할 수 있는 견고함을 더할 수 있다.
- [0078] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 특성에 대해 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 열처리를 수행할 수도 있고, 수행하지 않을 수도 있다. 이하에서는 열처리를 수행하지 않은 본래의(Pristine) 광전지소자 및 열처리된(Heated) 광전지소자 두 광전지소자에 대한 특성에 대해 설명하도록 한다.
- [0080] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 XRD 패턴을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0082] 도 3에는 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴이 도시되어 있다. 도 3을 참조하면 31.88° , 34.46° , 36.44° , 47.70° , 56.64° , 62.86° , 69.0° 에서 관찰된 회절 피크는 우르차이트 ZnO상(phase)의 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 및 (201) 결정 평면에 각각 대응된다(JCPDS 카드 번호 00-036-1451). 우르차이트 ZnO상은 열역학적으로 가장 안정된 상으로 알려져 있다. 또한, 29.6° , 36.5° 및 42.58° 의 다른 회절 피크는 Cu₂O상의 (110), (111) 및 (200) 결정 평면에 각각 대응된다(JCPDS 카드 번호 00-035-1091). 열처리된 광전지소자에서 본래의 광전지소자에 비해 강한 회절 피크가 관찰되었고, 이는 소자의 결정화 정도가 향상되었음을 나타낸다.
- [0083] 또한, 열처리된 광전지소자에서는 43.47° 및 50.37° 에서 회절 피크가 관찰되었고, 이는 Cu의 (111) 및 (200) 결정 평면에 각각 대응된다(JCPDS 카드 번호 00-001-1241). 즉, 열처리된 광전지소자에서 아산화구리(Cu₂O)가 아닌 금속 구리(Cu)상이 확인되었다.

[0085] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 XPS 스펙트럼을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0086] 또한, 구리-아산화구리의 혼합상의 형성을 확인하기 위하여 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 측정을 수행하였다. 도 4에 도시된 XPS 스펙트럼에 따르면 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 외부 불순물 상이 나타나지 않았다. 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자 모두 구리(2p, 3s, 3p, Auger) 및 산소(1s)에 해당하는 에너지 피크가 두드러지게 나타났다. 광전지소자의 원자 농도는 하기 표 1에 정리되어 있다.

표 1

본래의 광전지소자 (구리-아산화구리층)		열처리된 광전지소자 (구리-아산화구리층)	
원소	원자퍼센트(%)	원소	원자퍼센트(%)
Cu 2p	42.37	Cu 2p	56.37
O 1s	57.63	O 1s	43.63

[0089] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 고해상도 XPS 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

[0090] 도 5에는 상기 본래의 광전지소자 및 상기 열처리된 광전지소자의 고해상도 XPS 스펙트럼이 도시되어 있다. 도 5의 (a) 및 (b)는 본래의 광전지소자의 고해상도 XPS 스펙트럼이고 도 5의 (c) 및 (d)는 열처리된 광전지소자의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

[0091] 도 5의 (a) 및 (c)를 참조하면 Cu의 코어 레벨 스펙트럼에서 상기 본래의 광전지소자 및 상기 열처리된 광전지소자는 모두 931.8eV 및 951.6eV에서 두 개의 두드러진 피크가 나타난다. 이와 같은 피크는 각각 Cu 2p_{3/2} 및 Cu 2p_{1/2}에 해당되는 스펙트럼이다. 상기 피크의 위치로 미루어 보면 두 개의 피크는 주로 Cu⁺ 상태에 의해 나타난다.

[0092] 또한 확대도에 나타난 것과 같이 943.4eV 및 945.8eV에서 약한 shake up 부속 피크가 나타나며, 이는 다중 전자 여기로 인한 것이다. 이러한 부속 피크의 존재는 일반적으로 박막이 대기에 노출된 후의 산화 반응이나 XPS 표면 스캔으로 인해 Cu 표면에 형성될 수 있는 산화구리(CuO)의 존재를 나타낸다.

[0094] 도 5의 (b) 및 (d)는 광전지소자의 O 1s의 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 특히 O 1s 곡선은 O²⁻상 및 산소 결핍 내지는 산소흡착상에 각각 해당하는 529.8eV 및 530.6eV의 두 구성 요소로 분해할 수 있다. 산소결핍에 해당되는 피크의 상대적 비율이 열처리된 광전지소자와 비교할 때 본래의 광전지소자에서 더 두드러진다. 이는 구리-아산화구리층을 가열하면 구조적 배열이 유도되어 필름의 결정성이 향상되고, 결핍 상태가 감소된다는 것을 의미한다. 결론적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자에서 구리-아산화구리의 혼합상이 형성되었음을 XPS 분석을 통해 확인할 수 있고, XRD 결과에서도 또한 확인할 수 있다. 구조 분석과 관련하여, 본래의 광전지소자와 열처리된 광전지소자 모두에서 Cu-Cu₂O/ZnO의 혼합상 형성은 필름이 갖는 광학 및 전자적 특성에 영향을 미치게 된다.

[0096] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 흡광도 및 투명도를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0097] 도 6의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 UV-가시광 흡광도 스펙트럼을 도시한다. 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자 모두 강한 UV 흡수 밴드가 360nm(3.4eV)에서 나타나고, 이는 n-산화금속층의 산화아연(ZnO)의 광 흡수에 기인한 것이다. 또한, p-산화금속층의 구리-아산화구리 혼합상의 경우 2.81, 2.21 및 1.67 eV의 에너지 흡수 대역을 갖고, 이는 흡광도 스펙트럼의 440, 560 및 740 nm에서의 3개의 흡수 대역으로 나타난다. 이 때, ZnO에 Cu-Cu₂O가 혼입되면서 흡수 대역 위치가 변화하였음을 알 수 있다. 이를 통해 상기 구리-아산화구리층 및 산화아연층의 접합면에서 헤테로구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 구조 분석에서 확인된 바와 같이, 혼합상(주로 Cu-Cu₂O)의 형성에 의해, 흡수 대역의 위치는 알

려진 Cu_2O 대역에서 약간 벗어난 위치에서 나타난다.

[0098] 더욱이 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자는 도 6의 (a)의 우상단에 도시된 확대된 스펙트럼에 도시된 것과 같이 전자과 스펙트럼의 IR 영역 전체에서 광범위한 흡수를 나타낸다. 이는 열처리를 통해 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 및 ZnO 상의 구조적 배열을 개선하여 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 필름의 혼합상의 전자 여기 범위가 확장되었기 때문이다.

[0100] 또한 도 6의 (b)에는 광전지소자의 투명성을 확인하기 위해 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 투명도 스펙트럼이 도시되어 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자는 600~1000nm의 파장 범위에서 약 80%의 투명도를 유지한다. 다만, $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 와 ZnO 상의 흡수를 나타내는 600 nm 이하에서 투명도는 지속적으로 감소한다. 열처리된 광전지소자의 경우 투명도가 600nm에서 약 55%까지 감소하게 된다. 흡수 스펙트럼과 마찬가지로 열처리된 광전지소자의 경우 450 내지 1000nm 범위에서 강한 흡수를 나타낸다. 이 때 투과율은 약 35 내지 55%이다.

[0102] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 사진을 도시하는 도면이다.

[0103] 도 7에는 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 사진이 각각 도시되어 있다. 도 7에 도시된 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 높은 투명성을 지니며 광 흡수 및 투명성의 균형을 유지하여 투명 광전자장치에 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0105] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 FESEM 단면 형태 및 그에 상응하는 EDS 색상 매핑 이미지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0106] 도 8의 (a)는 본래의 광전지소자의 FESEM 단면도를 나타낸다. 단면도에서는 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 및 ZnO 의 층이 잘 구별 되도록 나타난다. 도 8의 (a1) 및 (a2)에는 도 8의 (a)에 상응하는 EDS(Energy Dispersive Spectrometry) 컬러 매핑이 도시되어 있다. 도 8의 (a1) 및 (a2)를 통해 광전지소자에서 Cu, Zn 및 O 원자 함량의 분포를 확인할 수 있다. 상기 원자 함량의 원자퍼센트는 하기 표 2에 정리되어 있다.

[0107] 도 8의 (b)는 열처리된 광전지소자의 FESEM 단면도를 나타낸다. 도 8의 (b)을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자에서는 열처리에 의해 2 개의 층($\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 및 ZnO)이 긴밀하게 혼합되어 혼합 산화물상을 형성함을 확인할 수 있다. 또한, 도 8의 (b1) 및 (b2)에 도시 된 EDS 컬러 매핑은 Cu, Zn 및 O 원자의 분포가 FTO 기판상에 증착 된 전체 층에 존재함을 보여준다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 열처리를 통해 광전지소자가 장치에 사용되는 경우 균일한 계면 접촉을 보이는 효과를 발휘할 수 있게 된다.

표 2

본래의 광전지소자 (구리-아산화구리층/산화아연층)		열처리된 광전지소자 (구리-아산화구리층/산화아연층)	
원소	원자퍼센트(%)	원소	원자퍼센트(%)
Cu	5.51	Cu	4.34
Zn	25.91	Zn	22.15
O	68.58	O	73.51

[0110] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 I-V 특성 및 광 스위칭 응답을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 광대역 광 응답을 확인하기 위해, 어두운 환경 및 백색 조명 ($70\text{mW}/\text{cm}^2$) 하에서 기록한 전류-전압(I-V) 특성을 도 9에 도시하였다. 도 9의 (a)에는 본래의 광전지소자의 I-V

곡선이 도시되어 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자는 0.6V의 개방 회로 전압(V_{oc})과 0.412mA의 단락 회로 전류(I_{sc})로 높은 성능의 광전지 효과를 보여준다. 한편, 도 9의 (d)에는 열처리된 광전지소자의 $I-V$ 곡선이 도시되어 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자는 0.36V의 개방 회로 전압(V_{oc}) 및 1.83mA의 단락 회로 전류(I_{sc})를 나타냈다. 또한, 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자 모두 광전지 성능은 하기 표 3에 정리된 전력 변환 효율의 측면에서 평가된다. 본래의 광전지소자는 26.49%의 충전률(Fill Factor, FF) 및 0.093%의 변환 효율(Conversion Efficiency, η)의 광전지 성능을 나타낸다. 한편, 열처리된 광전지소자에서는 전력 변환 효율은 43.13 %, 충전률은 0.405%로 향상되었다. 열처리된 광전지소자의 최대 변환 효율 0.405%는 본래의 광전지소자의 변환 효율 값(0.093 %)의 약 3.35배에 달한다. 이와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자는 투명한 광활성층을 사용함에도 불구하고 매우 높은 변환 효율을 나타낸다.

표 3

[0114]

광전지성능	본래의 광전지소자	열처리된 광전지소자
개방회로전압(V_{oc})(V)	0.6	0.36
단락회로전류(I_{sc})(mA/cm ²)	0.412	1.83
충전률(FF)(%)	26.49	43.13
변환효율(η)(%)	0.093	0.405

[0115]

이와 같은 결과를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자가 광대역 광 응답을 나타냄을 확인할 수 있다. 광대역 광 응답의 경우, 광 활성층은 적절한 밴드 갭, 향상된 결정성 및 균일한 계면 형태 등의 특징을 가져야 한다. 이와 같은 특징이 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자에 반영되어 향상된 광전류 프로파일을 나타내게 된다. 이와 같은 광전지 특성에 기초하여, 제로 바이어스에서 광전류가 생성됨은 광전지소자가 내부 전위에 의해 거동하는 자기 바이어스 모드에서 동작할 수 있음을 나타낸다.

[0116]

속도는 광전자 장치의 핵심 매개 변수이며 광전지소자의 성능을 결정합니다. 도 9의 (b) 및 (e)는 제로 바이어스 조건, 백색광 하에서 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 광 스위칭 응답을 나타낸다. 도 9의 (b) 및 (e)에 나타난 두 과도응답 플롯은 매우 안정적이고 재현성 있는 온-오프 사이클을 보이고, 이는 광전지소자의 전기적 안정성이 매우 우수함을 나타낸다. 본래의 광전지소자의 경우, 구해진 광전류 값은 열처리된 광전지소자에 비해 낮으며, 이는 산소 결핍 상태가 적음으로 인해 개선된 광전지소자의 전하 수송 특성에 기인한다.

[0117]

또한 광전지소자의 응답 속도, 즉 상승 시간(τ_r) 및 하강 시간(τ_d) 또한 소자의 성능을 파악하는데 있어 중요하다. 도 9의(c) 및 (f)에는 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 단일 사이클 온-오프 스위칭 응답이 도시되어 있다. 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자에 대한 단일 온-오프 사이클로부터 계산된 상승 시간(τ_r : 최대 광전류의 10%에서 90%까지)은 각각 9.72ms 및 3.89ms 인 반면, 하강 시간(τ_d : 최대 광전류의 90%에서 10%까지)는 각각 4.32ms 및 4.12ms로 나타났다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 광전지소자의 응답 매개 변수는 하기 표 4에 제시된 기존의 연구에 따른 Cu_2O/ZnO 기반 장치와 비교할 수 있다. 표 4를 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자는 넓은 파장 범위에서 투명도와 광 응답의 균형을 유지함으로써 우수한 성능을 나타낸다.

표 4

[0119]

광전지소자	구조	파장(nm)	상승시간	하강시간	비고
Cu_2O/ZnO 및 SWNTs	Hybrid nanofilm	UV/가시광	<100ms	<100ms	1
Cu_2O/ZnO	Nanoneedles /Nanorods	가시광	~ sec	~ sec	2
Cu_2O/ZnO	Core-shell	가시광	<0.09s	<0.09s	3
Cu_2O/ZnO	Nanowires	가시광	0.14s	0.36s	4
Cu_2O/ZnO	Film/Nanorods	가시광	0.22s	0.32s	5
ZnO/ 전해질	Film	태양광	0.11s	0.21s	6

Cu-Cu ₂ O/ZnO(열처리)	Thin Film	백색광	3.89ms	4.12ms	본 발명
-------------------------------	-----------	-----	--------	--------	------

- [0120] 상기 표 4에서 비교 1은 X. Liu, H. Du, P. Wang, T. T. Limb, X. W. Sun, A high-performance UV/visible photodetector of Cu₂O/ZnO hybrid nanofilms on SWNT-based flexible conducting substrates, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 9536-9542, 비교 2는 M. Deo, S. Mujawar, O. Game, A. Yengantiwar, A. Banpurkar, S. Kulkarni, J. Jog, S. Ogale, Strong photo-response in a flip-flop nanowire p-Cu₂O/n-ZnO junction, Nanoscale 3 (2011) 4706-4712, 비교 3은 P. Ghamgosar, F. Rigoni, S. You, I. Dobryden, M. G. Kohan, A. L. Pellegrino, I. Concina, N. Almqvist, G. Malandrino, A. Vomiero, ZnO-Cu₂O core-shell nanowires as stable and fast photodetectors, Nano Energy 51 (2018) 308-316, 비교 4는 Z. Bai, Y. Zhang, Self-powered UV-visible photodetectors based on ZnO/Cu₂O nanowire/electrolyte heterojunctions, J. Alloy. Compd. 675 (2016) 325-330, 비교 5는 P. Lin, X. Chen, X. Yan, Z. Zhang, H. Yuan, P. Li, Y. Zhao, Y. Zhang, Enhanced photoresponse of Cu₂O/ZnO heterojunction with piezo-modulated interface engineering, Nano Res. 7 (2014) 860-868, 비교 6은 P. Lin, X. Yan, Y. Liu, P. Li, S. Lu, Y. Zhang, A tunable ZnO/electrolyte heterojunction for a self-powered photodetector, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 26697-26700의 문헌에 개시된 광전지소자임을 나타낸다.
- [0122] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 I-V특성을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0124] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 광대역 광 흡수 성능을 확인하기 위해, 광 흡수 및 전하 수송 능력의 관점에서 보다 정량적인 방식으로 광전자 측정이 상이한 파장의 빛을 조사하여 수행된다. 이 때 조사되는 빛은 0.1mW/cm²의 고정 강도이고 UV 영역의 365 nm, 가시광 영역의 520nm, IR 영역의 940 nm 이다.
- [0125] 도 10의 (a) 내지 (c)는 어두운 조건 및 조명 조건 하에서 본래의 광전지소자의 I-V특성을 나타낸다. 도 6의 (a)에서 도시된 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자가 자외선 영역에서 높은 광 흡수를 보이는 것과 같이, UV-365nm 조명 하에서 광전류가 현저하게 향상됨을 확인할 수 있다. 유사하게, Cu-Cu₂O의 광 흡수와 상응하게 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 가시 광선(520 nm)에 반응한다. 그러나, IR-940 nm에 대한 광전지소자의 응답은 입사광 에너지(1.3eV)에 대한 산화물의 전자 에너지 상태의 제한으로 인해 더 낮다. 이는 IR 영역에서의 광 흡수가 현저하게 낮고 850 nm까지 확장되는 본래의 광전지소자의 광 흡수와 일치한다.
- [0126] 도 10의 (d) 내지 (f)는 어두운 조건 및 조명 조건 하에서 열처리된 광전지소자의 I-V특성을 나타낸다. 도 10의 (d) 내지 (f)를 참조하면, 3 개의 파장에 대한 광전류 값이 크게 개선되었음을 확인할 수 있다. 이는 열처리된 광전지소자가 향상된 결정성, 광대역 흡수 및 효과적인 전하 운반체 운반 및 수집을 유도하도록 하는 Cu-Cu₂O 및 ZnO 상에 기인한다.
- [0128] 도 11 및 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 과도 스위칭 응답을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0130] 도 11에서는 열처리된 광전지소자에 대한 상이한 파장의 스위칭 광에 따른 반복적인 온-오프 사이클을 기록하였다. 도 11의 (a) 내지 (c)는 제로 바이어스 하에서의 반복적인 온-오프 사이클을 보여준다. 상기 열처리된 광전지소자는 세 가지 다른 파장(UV-365nm, 가시 광선 520nm, 적외선 940nm)하에서 안정적이고 반복적인 온-오프 사이클을 나타낸다. 열처리된 광전지소자는 도 6의 (a)에서 확인한 것과 같은 광 흡수율에 상응하게, 광전류 값은 UV에서 가장 높고 가시광 및 IR에서 감소한다.
- [0132] 또한 도 12에서는 본래의 광전지소자에 대한 스위칭 응답이 도시되어 있다. 도 12의 (d)를 참조하면 본래의 광

전지소자는 940nm 빛에 대해서는 반응을 보이지 않지만, 도 12의 (c)에서와 같이 850nm 빛에 대해서는 스위칭 응답을 보인다. 이는 열처리를 통해 광전지소자에서 광 검출이 가능한 대역이 확장되었음을 보여준다. τ_r 및 τ_d 는 온 및 오프 상태 사이의 전이를 보여주는 단일 사이클 온-오프 스위칭으로부터 계산된다. UV-365nm, 가시광-520nm 및 IR-940nm에 대한 단일 온-오프 사이클로부터 계산된 상승 시간은 각각 72.46 μ s, 3.78ms 및 19.07ms인 반면, 감쇠 시간은 각각 82.10 μ s, 4.17ms 및 27.28ms이다. 제로 바이어스 조건 하에서 넓은 스펙트럼 범위를 갖는 빠른 스위칭 응답은 광전지소자가 셀프-바이어스 모드로 동작할 수 있음을 보여준다. 열처리된 광전지소자에서의 전하 생성은 Cu-Cu₂O/ZnO에서의 광 흡수에 따른 여기자의 생성에 기인하며, 이는 내부 전위에 의한 금속 산화물 반도체 물질에서의 전자 및 정공의 분리에 따른 여기 현상에 해당된다. 따라서 상승 시간이 상대적으로 빠르게 나타난다. 또한, 감쇠 시간은 주로 전하 수송 물질에서의 재결합 공정에 의해 조절된다. 재결합 공정은 광 반응성 박막의 결핍 상태의 존재에 의해 주로 발생하여 비교적 느린 광 응답을 유도한다.

[0134] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 강도에 따른 프로파일 및 광전류증가를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0136] 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자에 대해 다양한 조사 강도 하에서 3 가지 상이한 파장(365, 520 및 940nm)에서 광 응답을 측정하였고, 그 결과가 도 13의 (a) 내지 (c)에 도시되어 있다. 도 13에 도시된 I-V 곡선을 참조하면 빛의 세기가 증가함에 따라 광전류가 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 광 생성 전하 캐리어의 양이 흡수된 광자 플럭스에 비례한다는 사실에 의해 설명될 수 있다. 도 13의 (a1) 내지 (c1)을 참조하면 조사 강도에 대한 광전류의 의존성은 단락 조건에서 $I_p = AP^\theta$ 의 멱 법칙에 의해 적용될 수 있다. 여기서, I_p 는 광 전류, A 는 특정 파장에서의 상수, P 는 입사광의 출력밀도, θ 는 광전지소자에서 캐리어의 트래핑 및 재결합 과정과 관련된 파라미터이다. 최적 피팅은 θ 가 0.31 내지 0.95인 범위에서 나타났다. 광전지소자의 광 활성 물질(Cu-Cu₂O/ZnO)의 트랩 상태는 산화물에 존재하는 산소 결핍 또는 계면에서 흡착된 산소에 기인 할 수 있다. 이와 결과는 도 4 내지 도 5에 도시된 XPS 분석에서 확인한 광전지소자의 산소 결핍과 일치한다. 일반적으로 트랩 상태의 기여는 도 13의 (d) 내지 (f)에서와 같이 광전도 게인(G)의 입사광 강도 의존 거동에 의해 확인할 수 있다. 입사광의 강도에 따른 광전도 게인(G)의 점진적인 감소는 광 여기된 캐리어의 확산 과정에서 홀-트랩이 포화되었음을 나타낸다. 또한, 높은 전력 밀도에서, 이분자 재결합은 캐리어 완화 과정을 지배하므로 광 캐리어의 수명을 현저하게 감소시킨다.

[0138] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 강도에 따른 응답도, 감광도, NPDR 및 NEP를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0140] 광학 장치의 성능은 주로 스펙트럼 응답도(R_λ), 감광도(D^*), 응답 속도 및 유효 조명 영역 등의 중요한 파라미터에 의해 도출될 수 있다. 열처리된 광전지소자의 광대역 광 검출 성능을 평가하기 위해, 응답도(R_λ) 및 감광도(D^*)가 입사광의 강도에 대한 함수로 도출하였다. 도 14의 (a) 내지 (c)는 UV-365nm, 가시광-520nm 및 IR-940nm 조명 하에서 도출된 R_λ 및 D^* 의 값을 나타낸다. UV, 가시광 및 IR에 대해 도출된 R_λ 의 최대 값은 각각 0.27A/W, 3.48mA/W 및 61.53 μ A/W 이다. 마찬가지로 UV, 가시광 및 IR에 대해 도출된 D^* 의 최대 값은 각각 1.76×10^{12} Jones, 2.25×10^{10} Jones 및 4.07×10^8 Jones이다. R_λ 및 D^* 값은 제로 바이어스 조건에서 결정된다. 셀프-바이어스 모드로 동작하는 광전지소자에서는 공통적으로 R_λ 와 D^* 가 낮은 값을 갖고, 이는 엑시톤 분리를 일으키는 외부 전계가 없기 때문이다. 오히려, 셀프-바이어스된 소자에서의 엑시톤 분리는 전적으로 내부 전계에 의존한다. 또한, 광 신호 검출의 민감도를 높이기 위해서는 높은 게인이 필요하며, 이는 저조도 하에서의 광 신호 검출에 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, 매우 낮은 입사 전력 밀도에서 상이한 파장 하에서 매우 높은 광전도 게인(G) 값이 관찰된다. 이는 산화물의 산소 결핍에 기인한 트랩 상태의 존재에 직접적으로 기인한다. 조명 하에서, 금속 - 반도체 계면에서 트랩된 전하 캐리어는 쇼트키 배리어 높이의 감소로 이어지고, 또한

캐리어 수명을 연장시켜 광전도 게인(G)의 생성에 기여한다.

[0141] 도 14의 (d) 내지 (f)를 참조하면 열처리된 광전지소자의 정규화 된 광전류 대 암전류 비(Normalized Photocurrent to Dark current Ratio, NPDR = R_i/I_d) 및 등가 잡음 전력(Noise Equivalent Power, $NEP=1/NPDR \sqrt{2q/I_d}$)은 상이한 입사광 강도에 대한 함수로서 계산된다. UV-365nm 조명의 경우 총 전류를 고려하면 $0.47\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 강도에서 NPDR 및 NEP는 각각 $3.75 \times 10^6/\text{W}$ 및 $0.56 \times 10^{-12} \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ 이다. 마찬가지로, 가시광-520nm 조명 하에서 NPDR 및 NEP 값은 $0.36\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 강도에서 각각 $4.77 \times 10^4/\text{W}$ 및 $0.44 \times 10^{-10} \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ 이다. 또한, IR-940nm 조명의 경우 NPDR 및 NEP 값은 $0.47\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 강도에서 각각 $0.86 \times 10^3/\text{W}$ 및 $0.24 \times 10^{-8} \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ 이다. 열처리된 광전지소자의 광 흡수와 관련하여, UV 조명 하에서 개선된 응답 성능이 나타난다. 본 발명의 일 실시예에서와 같이 낮은 NEP 값은 광전지소자가 낮은 입사광을 감지 할 수 있어 감지 성능이 높음을 나타낸다.

[0143] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자의 입사광 파장에 따른 응답도 및 감광도를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0144] 본 발명의 일 실시예에 따른 본래의 광전지소자 및 열처리된 광전지소자의 스펙트럼 반응성에 대해 더욱 명확히 파악하기 위해, 모든 파장에 대해 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 고정된 강도의 UV 영역에서 IR 영역까지의 파장의 단색 LED 조명 하에서 두 광전지소자의 $I-V$ 특성을 구하여 도 15에 도시하였다. 구해진 $I-V$ 곡선에서 전체 스펙트럼 범위 (UV에서 IR)에 걸쳐 두 광전지소자의 스펙트럼 감응도(R_λ) 및 감광도(D^*)를 단락 회로 조건으로 도출하여 도시하였다. 도 15를 참조하면 전체 UV 영역 - 가시광 영역 - IR 영역에 걸쳐 광전지소자의 광대역 흡수를 확인할 수 있다. 이와 같은 광학 특성은 본 발명의 일 실시예에 따른 열처리된 광전지소자가 IR 영역에서 작동 할 수 있음을 보여준다.

[0145] 소자의 파장 대 R_λ 플롯은 광 흡수의 향상과 소자의 전류 간의 상관 관계를 나타낸다. 도 15의 (a)는 두 장치의 파장에 대한 함수로서 R_λ 의 플롯을 보여줍니다. 도 15의 (a)를 참조하면 파장 영역 전체에서 열처리된 광전지소자의 R_λ 의 값이 본래의 광전지소자에 비해 높음을 확인할 수 있다. 도 15의 (b)에 제시된 감광도(D^*)는 응답도(R_λ)와 유사한 추세를 보인다.

[0147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물로 구성된 광전지소자를 제조함으로써 낮은 가격으로 광전소자를 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 높은 투명도를 가지면서 높은 성능을 갖는 효과를 발휘할 수 있다.

[0149] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 금속산화물의 결정성 및 전기적 특성을 향상시켜 높은 최대 변환 효율 및 빠른 응답 속도를 나타내는 효과를 발휘할 수 있다.

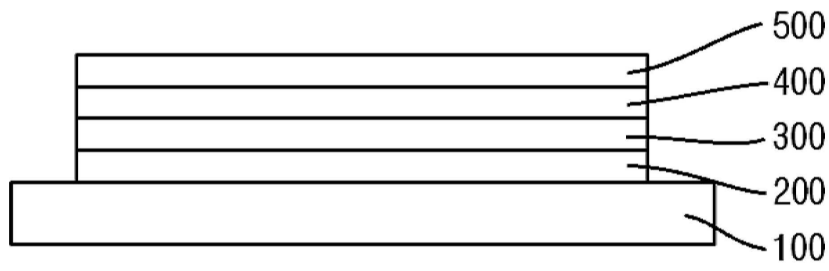
[0150] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 넓은 파장 영역에서 광 반응이 일어나도록 하는 효과를 발휘할 수 있다.

[0151] 본 발명의 일 실시예에 따른 광전지소자는 셀프-바이어스 모드로 동작할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

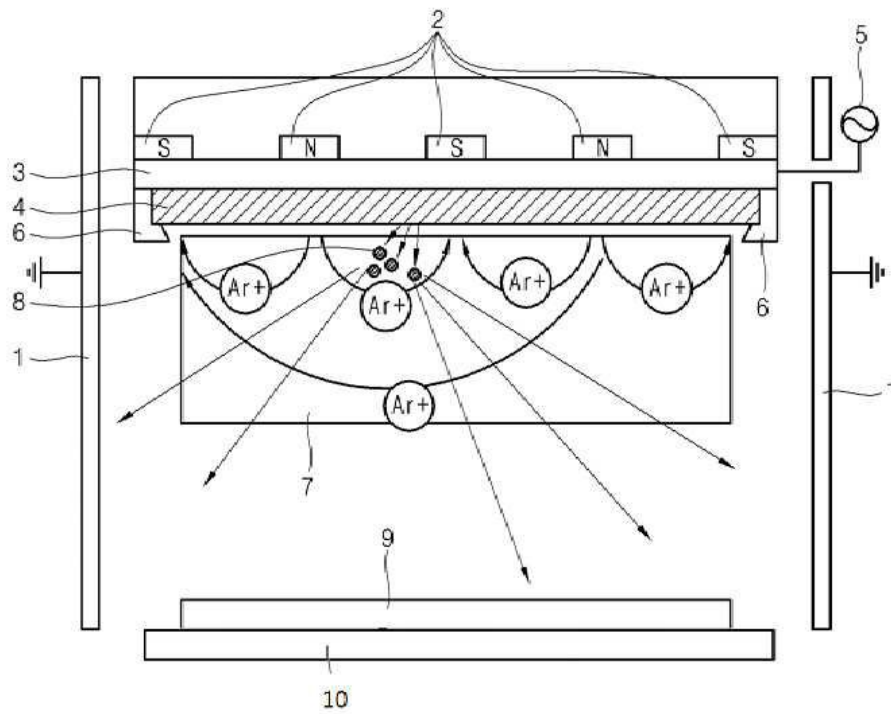
[0153] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

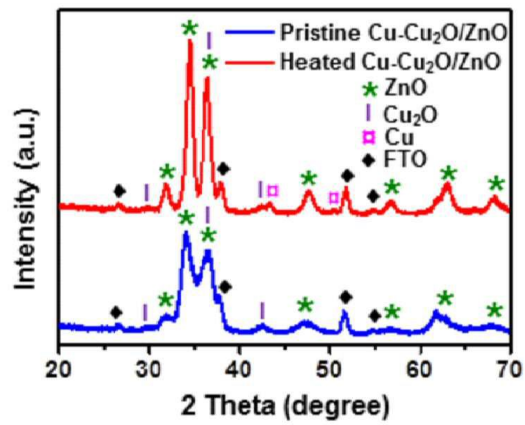
도면1



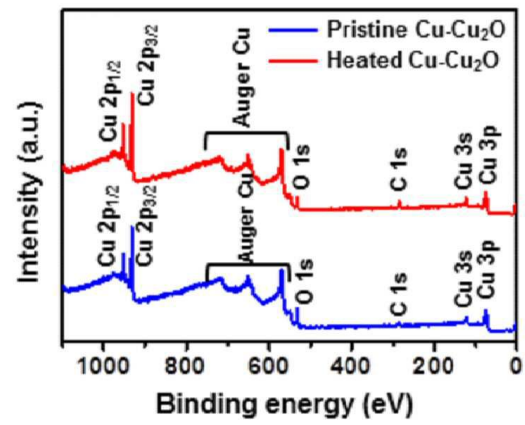
도면2



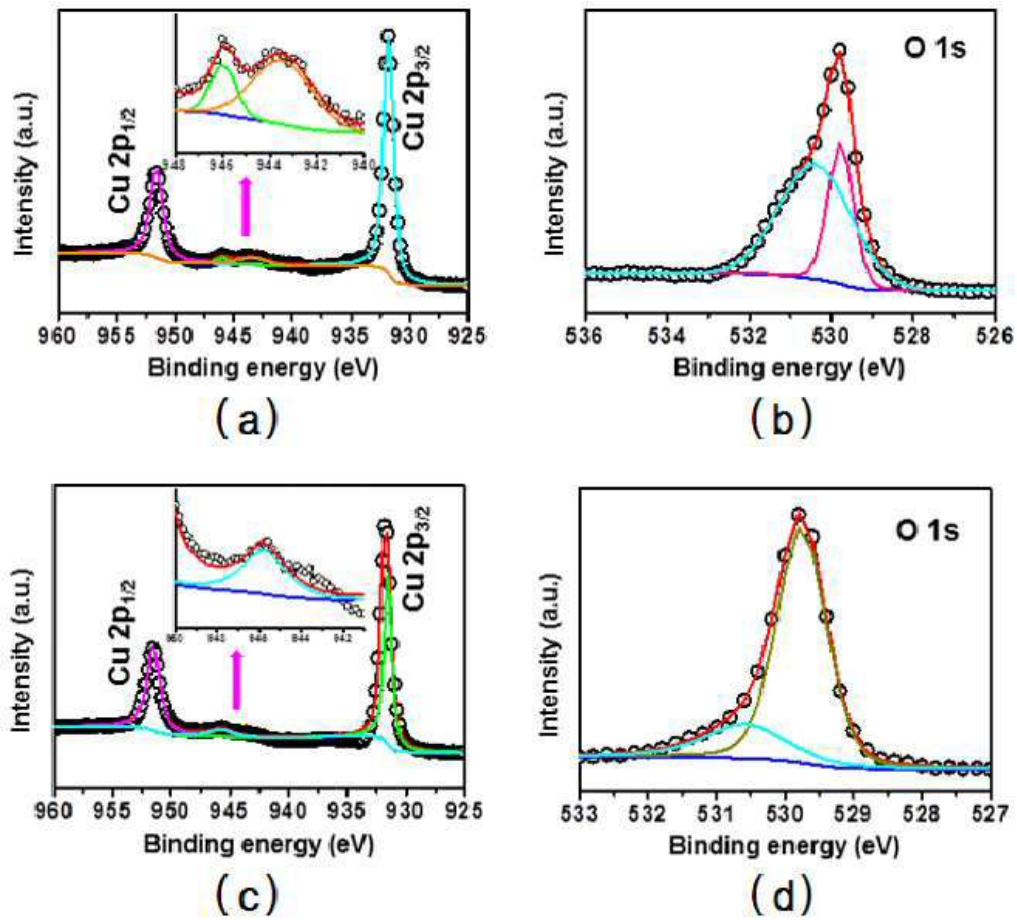
도면3



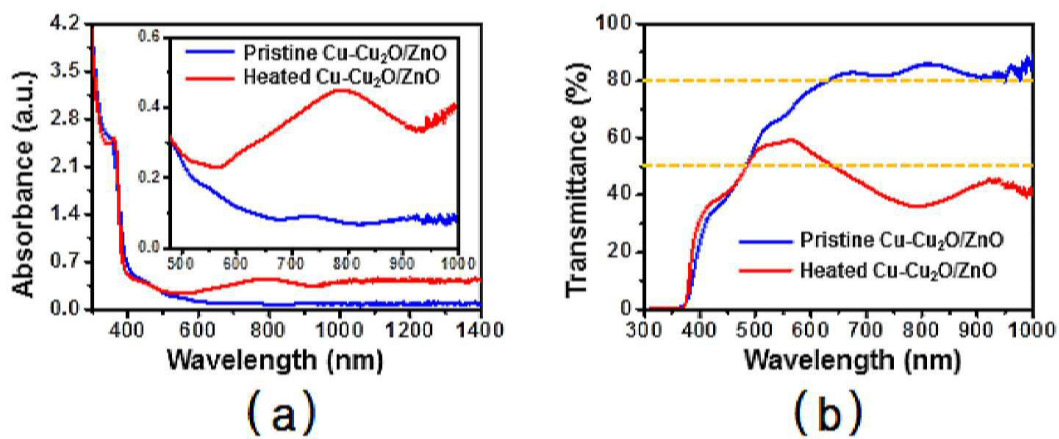
도면4



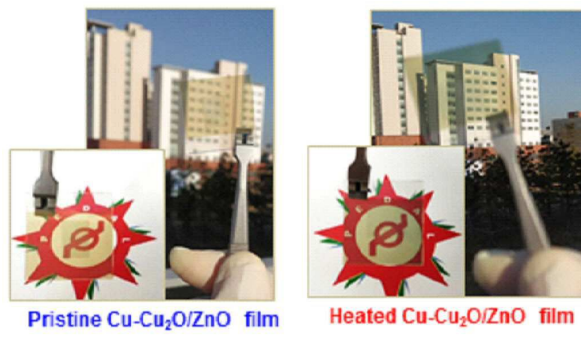
도면5



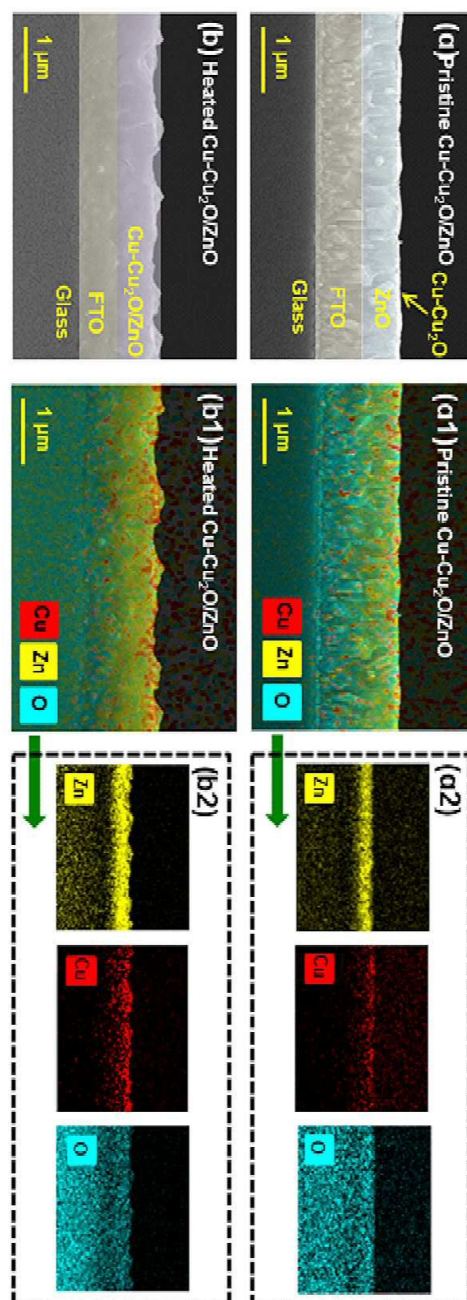
도면6



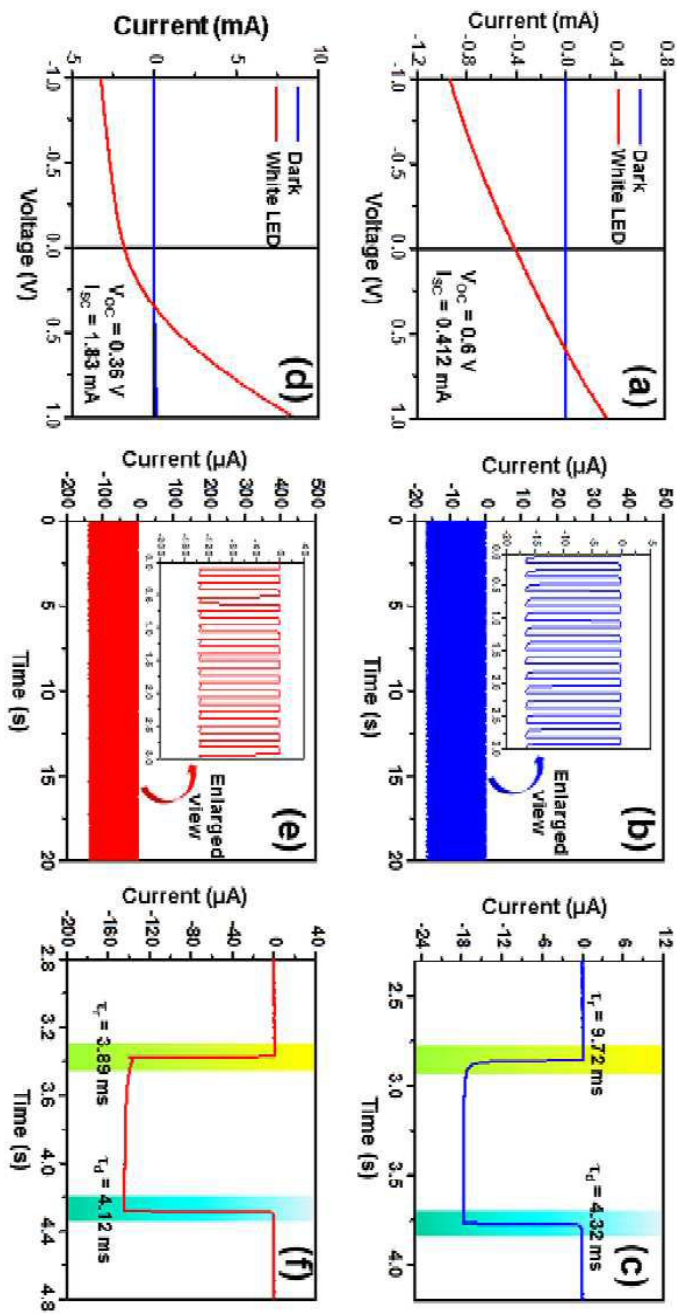
도면7



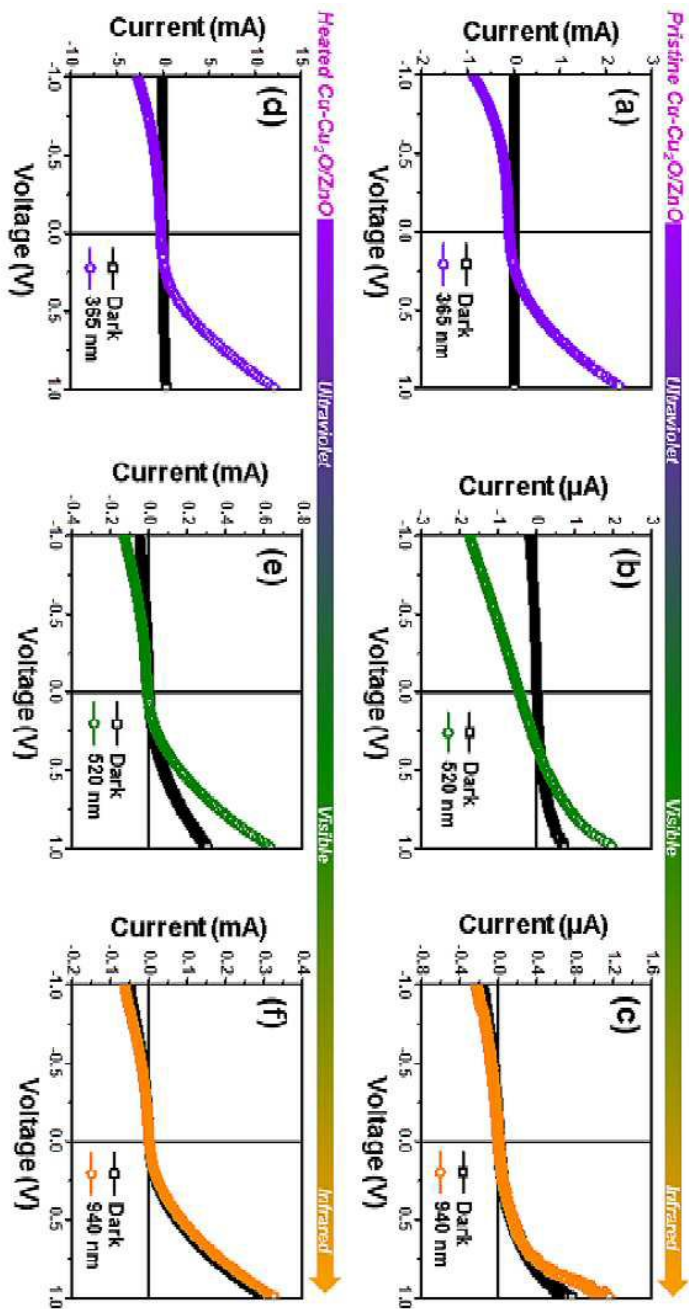
도면8



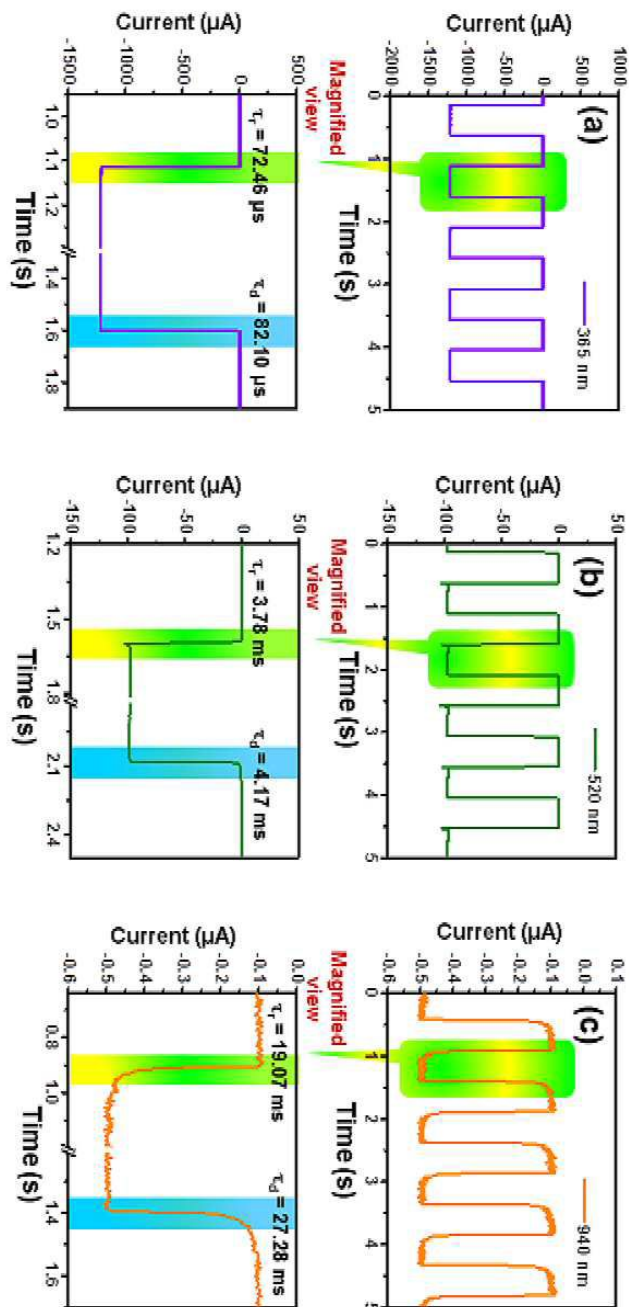
도면9



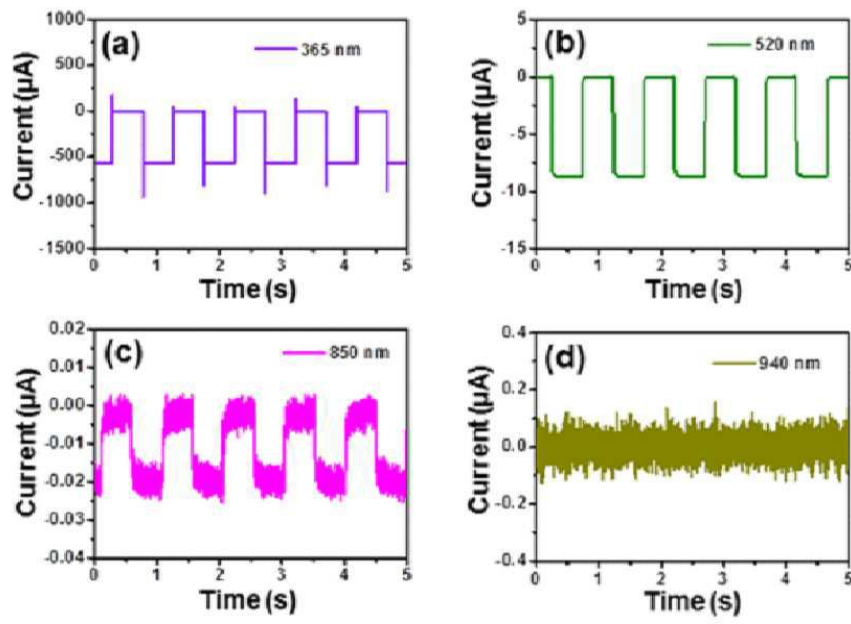
도면10



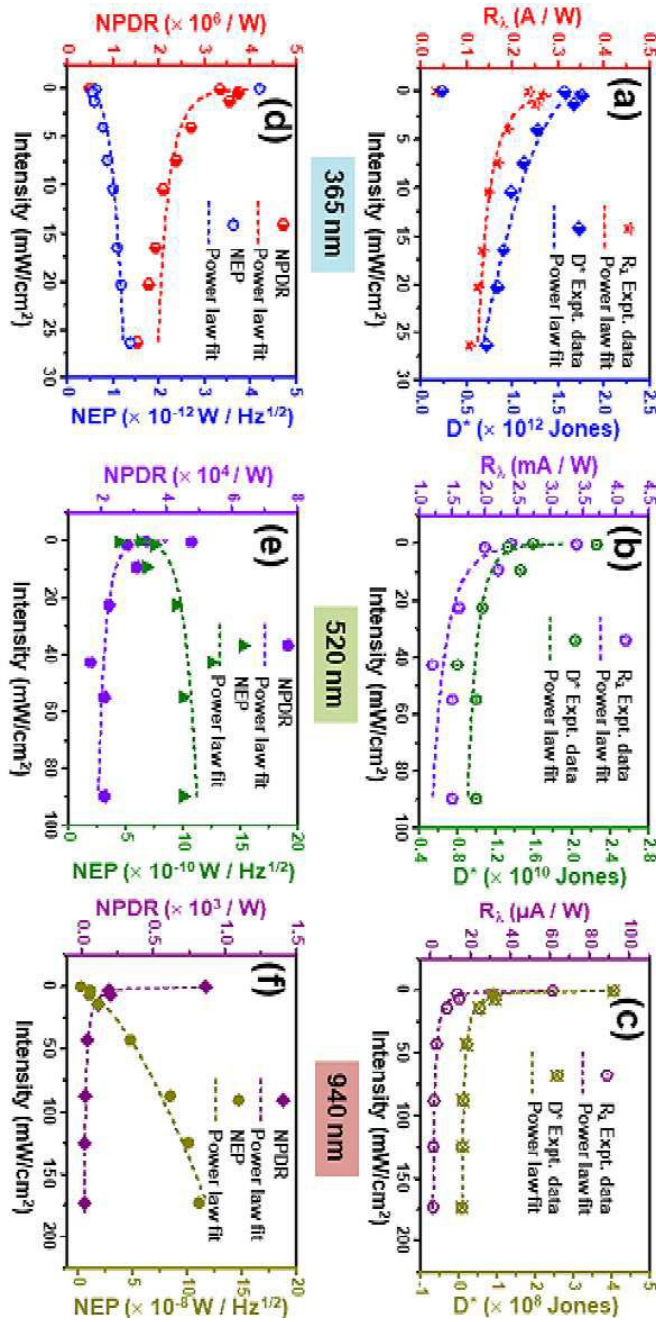
도면11



도면12



도면14



도면15

