



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0088753
(43) 공개일자 2017년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01) H01L 31/0288 (2006.01)
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035218 (2013.01)
C01B 31/0438 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0002159
(22) 출원일자 2017년01월06일
심사청구일자 2017년01월06일
(30) 우선권주장
1020160008751 2016년01월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최석호
경기도 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 현대아파트)
김성
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 1103호(영통동, 영통 이-편한세상)
김종민
대전광역시 동구 대전천북로 156(삼성동)
(74) 대리인
김연권

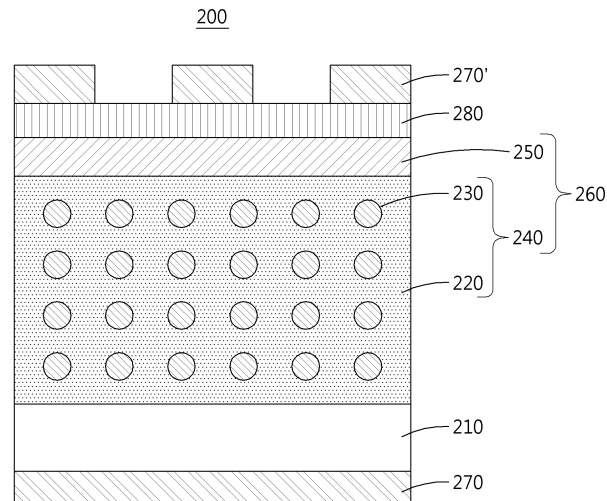
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 태양전지 및 그 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지는 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층과, 상기 실리콘 양자점층 상에 형성된 도핑된 그래핀층과, 상기 도핑된 그래핀층 상에 형성된 인캡슐레이션층으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure); 및 상기 하이브리드 구조의 상하부에 형성된 전극을 포함한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

H01L 31/022425 (2013.01)

H01L 31/02366 (2013.01)

H01L 31/0288 (2013.01)

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/1864 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층과,
상기 실리콘 양자점층 상에 형성된 도핑된 그래핀층과,
상기 도핑된 그래핀층 상에 형성되며 상기 도핑된 그래핀층을 캡슐화하는 인캡슐레이션층으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure); 및
상기 하이브리드 구조의 상하부에 형성된 전극
을 포함하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 인캡슐레이션층은
그래핀으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 하이브리드 구조 및 상기 전극은
어닐링 처리되는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 어닐링 처리는
450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 도핑된 그래핀층은
AuCl₃, B, HNO₃ 및 RhCl₃로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 도펀트로 도핑되어 형성된 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도핑된 그래핀층은

150 ohm/sq 내지 500 ohm/sq 범위의 면저항을 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 7

실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층과,

상기 실리콘 양자점층 상에 그래핀층과,

상기 그래핀층 상에 형성된 금속 나노와이어층으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure); 및

상기 하이브리드 구조의 상하부에 형성된 전극

을 포함하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속 나노와이어층은

은 나노와이어로 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지.

청구항 9

기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성하는 단계;

상기 실리콘 양자점층 상에 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계;

상기 도핑된 그래핀층 상에 인캡슐레이션층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성하는 단계; 및

상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성하는 단계

를 포함하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 인캡슐레이션층을 형성하는 단계는

기재 상에 전도성 박막을 형성하는 단계; 및

상기 도핑된 그래핀층 상에 상기 전도성 박막을 전사시켜 인캡슐레이션층을 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계는

상기 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계; 및

상기 시료를 어닐링 처리하여 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점이 일정하게 분포하는 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계는

화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계;

상기 실리콘 양자점층 상에 상기 그래핀 박막을 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층을 형성하는 단계; 및

상기 그래핀층 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성하는 단계 후,

상기 전극이 형성된 하이브리드 구조에 대하여 어닐링 처리를 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 어닐링 처리는

450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

청구항 15

기관 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성하는 단계;

상기 실리콘 양자점층 상에 그래핀층을 형성하는 단계;

상기 그래핀층 상에 금속 나노와이어층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성하는 단계; 및

상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성하는 단계

를 포함하는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 태양전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 그래핀은 2차원의 탄소 나노물질로서 낮은 면저항, 높은 전기전도도, 높은 투과도 및 높은 기계적 강도로 인하여 플렉서블 디스플레이, 터치패널 등의 차세대 디스플레이 분야와 태양전지 등의 에너지 산업분야 및 스마트 윈도우, RFID 등의 다양한 전자 산업분야에서 신소재로 활용도가 확대되고 있다.
- [0004] 그래핀은 최근 수년간 기초적인 학문의 발전뿐만 아니라, 산업적인 기술을 성장시킬 수 있는 가능성 때문에 많은 관심을 받고 있다. 특히 최근에는 그래핀의 대면적 제작기술이 개발되면서 다양한 산업분야에 그 응용 가능성이 확대되고 있다.
- [0005] 그 중 산업전반에 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 이용하여 제작한 그래핀은 대면적이면서도 높은 투과도 및 전기전도도를 가지기 때문에 투명전극으로서의 응용 가능성이 기대된다. 또한, 그래핀은 화학기상증착법 기반의 공정을 바탕으로 디스플레이, 트랜지스터 그리고 태양전지의 개발로 이어졌다.
- [0006] 최근에는 그래핀과 벌크(bulk) 실리콘의 융복합을 통한 태양전지의 가능성이 제안되었다. 그러나 벌크 실리콘은 밴드갭 에너지(bandgap energy)를 조절할 수 없기 때문에 그래핀과 접합하여 이상적인 소자의 성능을 발현하기 어려운 문제가 있었다.
- [0007] 실리콘의 밴드갭 에너지를 조절할 수 있으면서 그래핀의 전기적 특성까지 조절이 가능하다면 보다 우수하고 이상적인 태양전지의 제작이 가능할 것이다.
- [0008] 실리콘 양자점은 양자구속효과(quantum confinement effect, QCE) 때문에 벌크 실리콘과는 달리 양자점의 크기를 조절함으로써 에너지의 밴드갭 조절이 가능하다.
- [0009] 특히, 실리콘 양자점을 이산화규소(SiO_2) 안에 형성시킴으로써 실리콘 양자점을 공기 중에서 보호할 수 있을 뿐만 아니라, 그래핀과 접합시 그래핀-실리콘 양자점 계면의 접촉특성을 향상시킬 수 있어 우수한 태양전지의 효율을 기대할 수 있다.
- [0010] 한편, 지금까지 실리콘 양자점 태양전지의 전극은 금 또는 알루미늄 등의 금속이 사용되고 있어서 투명하지 않은 금속 전극에 의하여 일부분의 태양광이 차단되고 있다. 뿐만 아니라 금속 전극은 메쉬(mesh) 구조이기 때문에 태양광에 의하여 발생된 전하 운반자들(charge carriers)의 포획에서도 손실이 높아서 효율증대에 한계가 있다.
- [0011] 이러한 문제점을 극복하고자 ITO(Indium Tin Oxide)와 같은 투명전극을 이용할 수 있으나, 단가가 높을 뿐만 아니라 광학적 및 전기적 특성 조절이 어려워 태양전지의 효율을 극대화하는 것이 매우 어렵다.
- [0012] 이에 반하여 그래핀은 전기전도도가 매우 우수할 뿐만 아니라 금속과 다른 투명전극 소재와 비교하여 투과도가 매우 우수하고, 일함수가 크기 때문에 실리콘 양자점과의 접촉특성을 높일 수 있으며, 그래핀을 도핑함으로써 일함수의 조절이 가능하여 태양전지와 접촉하였을 때 그 효율을 극대화할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2012-0121113호(2012. 11. 05, 태양전지 셀의 제조방법)
- (특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-1257492호(2013. 04. 17, Sb 또는 InP 도핑을 이용한 실리콘 양자점 태양전지 및 그 제조방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 실시예는 실리콘 양자점층 및 도핑된 그래핀층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 태양전지 및 그

제조방법을 제공하고자 한다.

- [0016] 또한, 본 발명의 실시예는 그래핀의 도핑 농도 조절을 통해 전기적 특성을 향상시킨 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0017] 또한, 본 발명의 실시예는 어닐링 처리를 통해 안정성 및 에너지 변환효율을 향상시킨 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예는 실리콘 양자점층, 도핑된 그래핀층 및 인캡슐레이션층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 태양전지 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예는 실리콘 양자점층, 그래핀층 및 금속 나노와이어층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 태양전지 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지는, 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층과, 상기 실리콘 양자점층 상에 형성된 도핑된 그래핀층과, 상기 도핑된 그래핀층 상에 형성되며 상기 도핑된 그래핀층을 캡슐화하는 인캡슐레이션층으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure); 및 상기 하이브리드 구조의 상하부에 형성된 전극을 포함한다.
- [0022] 상기 인캡슐레이션층은 그래핀으로 이루어질 수 있다.
- [0023] 상기 하이브리드 구조 및 상기 전극은 어닐링 처리될 수 있다.
- [0024] 상기 어닐링 처리는 450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 도핑된 그래핀층은 AuCl_3 , B, HNO_3 및 RhCl_3 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 도펀트로 도핑되어 형성될 수 있다.
- [0026] 상기 도핑된 그래핀층은 150 ohm/sq 내지 500 ohm/sq 범위의 면저항을 가질 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지는, 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층과, 상기 실리콘 양자점층 상에 그래핀층과, 상기 그래핀층 상에 형성된 금속 나노와이어층으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure); 및 상기 하이브리드 구조의 상하부에 형성된 전극을 포함한다.
- [0028] 상기 금속 나노와이어층은 은 나노와이어로 이루어질 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법은, 기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성하는 단계; 상기 실리콘 양자점층 상에 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계; 상기 도핑된 그래핀층 상에 인캡슐레이션층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성하는 단계; 및 상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0030] 상기 인캡슐레이션층을 형성하는 단계는, 기재 상에 전도성 박막을 형성하는 단계; 및 상기 도핑된 그래핀층 상에 상기 전도성 박막을 전사시켜 인캡슐레이션층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계는, 상기 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계; 및 상기 시료를 어닐링 처리하여 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점이 일정하게 분포하는 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계는, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계; 상기 실리콘 양자점층 상에 상기 그래핀 박막을 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층을 형성하는 단계; 및 상기 그래핀층 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법은, 상기 하이브리드 구조

의 상하부에 전극을 형성하는 단계 후, 상기 전극이 형성된 하이브리드 구조에 대하여 어닐링 처리를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다,

[0034] 상기 어닐링 처리는 450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 제조방법은, 기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성하는 단계; 상기 실리콘 양자점층 상에 그래핀층을 형성하는 단계; 상기 그래핀층 상에 금속 나노와이어층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성하는 단계; 및 상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 실리콘 양자점층 및 도핑된 그래핀층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 그래핀의 도핑 농도 조절을 통해 전기적 특성이 향상된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 제조할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 태양전지의 어닐링 처리를 통해 안정성 및 에너지 변환효율이 향상된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 제조할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 실리콘 양자점층, 도핑된 그래핀층 및 인캡슐레이션층을 포함하여, 에너지 변환효율이 향상된 하이브리드 구조를 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 실리콘 양자점층, 그래핀층 및 금속 나노와이어층을 포함하여 에너지 변환효율이 향상된 하이브리드 구조를 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.

도 2a 내지 도 2g는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조과정을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 라만 스펙트럼 특성을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 그래핀의 면저항을 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 그래핀의 투과도를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 어닐링 처리 온도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(도핑된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.

도 9a 및 도 9b는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 도핑된 그래핀과 실리콘 양자점의 띠구조 및 메커니즘을 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.

도 11a 내지 도 11c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조

과정을 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(인캡슐레이션층-도핑된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(금속 나노와이어층-그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 금속 나노와이어층의 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0046] 본 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.
- [0047] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0048] 또한, "또는"이라는 용어는 배타적 논리합 "exclusive or"이기보다는 포함적인 논리합 "inclusive or"를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, "x가 a 또는 b를 이용한다"라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0049] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은 달리 언급하지 않는 한, 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0050] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0051] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0052] 또한, 막, 층, 영역, 구성 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0053] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0054] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

- [0055] 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0057] 이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 설명하기로 한다.
- [0058] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.
- [0059] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 실리콘 산화물층(120) 내에 다수의 실리콘 양자점(130)을 포함하는 실리콘 양자점층(140)과, 실리콘 양자점층(140) 상에 형성된 도핑된 그래핀층(150)으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure)(160) 및 하이브리드 구조(160)의 상하부에 형성된 전극(170, 170')을 포함한다.
- [0060] 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 하이브리드 구조(160) 및 전극(170, 170')은 어닐링 처리되는 것을 특징으로 하는데, 450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 어닐링 처리될 수 있다.
- [0061] 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 도핑된 그래핀층(150)이 AuCl_3 , B, HNO_3 및 RhCl_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나의 도펀트로 도핑되어 형성될 수 있고, 150 ohm/sq 내지 500 ohm/sq 범위의 면저항을 가질 수 있다.
- [0062] 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 기판(110)을 더 포함할 수 있다. 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 하이브리드 구조(160)가 기판(110) 상에 형성될 수 있고, 전극(170, 170')은 하이브리드 구조(160)의 상부 및 하이브리드 구조(160)가 형성된 기판(110)의 하부에 각각 형성될 수 있다.
- [0064] 이하, 도 2a 내지 도 2g를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조과정을 설명하기로 한다.
- [0065] 도 2a 내지 도 2g는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조과정을 도시한 것이다.
- [0066] 도 1에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 실리콘 양자점층(140)을 포함하고, 실리콘 양자점층(140)은 실리콘 산화물층(120) 및 실리콘 산화물층(120) 내에 형성된 다수의 실리콘 양자점(130)을 포함한다.
- [0067] 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 기판(110) 상에 실리콘 양자점층(140)을 형성하는 단계를 포함한다. 여기서, 실리콘 양자점층(140)은 실리콘 산화물층(120) 내에 다수의 실리콘 양자점(130)을 포함한다.
- [0068] 구체적으로, 기판(110) 상에 실리콘 양자점층(140)을 형성하는 단계는, 기판을 준비하는 단계(도 2a 참조), 기판(110) 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막(121) 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(suboxide, SiO_x) 박막(122)을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계(도 2b 참조) 및 상기 시료를 어닐링 처리(미도시)하여 실리콘 산화물층(120) 내에 다수의 실리콘 양자점(130)이 일정하게 분포하는 실리콘 양자점층(140)을 형성하는 단계(도 2c 참조)를 포함할 수 있다.
- [0069] 상기에서, 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)의 도펀트(dopant)로서 붕소(B)를 사용하는 것을 개시하고 있으나, 붕소(B) 이외의 다른 물질을 사용 가능함은 물론이다. 일례로, 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)은 붕소(B), 갈륨(Ga) 또는 인듐(In)으로 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)일 수 있다.
- [0070] 실시예에 따라, 기판(110) 상에 실리콘 양자점층(140)을 형성하는 단계는, 기판(110) 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막(121) 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조한 후, 상기 제조된 다층 구조의 시료를 열처리하여 실리콘 산화물층(120) 내에 다수의 실리콘 양자점(130)을

포함하는 실리콘 양자점층(140) 형성하는 단계일 수 있다.

- [0071] 예를 들어, 실리콘 양자점층(140)은 이온빔 스퍼터링 증착법을 이용하여 기판(110) 상에 2 nm의 실리콘 산화물(SiO_2) 박막(121) 및 2 nm의 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)을 선정된 주기로 교대로 증착한 후, 1,000 °C 내지 1,200 °C의 질소 분위기하에서 10분 내지 30분 동안의 급속 열처리를 통해 형성될 수 있다.
- [0072] 이 경우, 2 nm의 실리콘 산화물(SiO_2) 박막(121) 및 2 nm의 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)은 반복 주기를 25회로 하여 100 nm 두께로 증착될 수 있고, 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막(122)의 x는 0.8 내지 1.6의 값을 갖도록 제어될 수 있으며, 상기 x의 값에 대응하여 상기 실리콘 양자점의 크기가 조절될 수 있다. 또한, 상기 x값은 X선 광전자 분광기(XPS)를 사용하여 조절될 수 있다.
- [0074] 도 1에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 실리콘 양자점층(140) 상에 형성된 도핑된 그래핀층(150)을 포함한다. 즉, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)에 포함되는 하이브리드 구조(160)는 실리콘 양자점층(140) 및 도핑된 그래핀층(150)으로 구성된다.
- [0075] 도핑된 그래핀(150)은 촉매층을 탄소 함유 혼합 가스와 반응시켜 상기 촉매층 상에 화학기상증착 방식으로 증착되어 형성된 그래핀 박막(151)에, 도핑 농도가 조절된 것일 수 있다. 이하에서는 도핑된 그래핀(150)의 제조방법을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0076] 도 2d 및 도 2e를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 실리콘 양자점층(140) 상에 도핑된 그래핀층(150)을 형성하여 하이브리드 구조(160)를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0077] 구체적으로, 실리콘 양자점층(140) 상에 도핑된 그래핀층(150)을 형성하여 하이브리드 구조(160)를 형성하는 단계는, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계(미도시), 실리콘 양자점층(140) 상에 형성된 그래핀 박막(151)을 전사(transfer)시켜 그래핀층(152)을 형성하고 어닐링 처리하는 단계(도 2d 참조) 및 그래핀층(152) 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 도핑된 그래핀층(150)을 형성하는 단계(도 2e 참조)를 포함할 수 있다.
- [0078] 실시예에 따라, 상기 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계에서, 기재 상에 촉매층으로 활용할 금속(예, 구리 또는 니켈)을 증착하고, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합 가스와 상기 촉매층을 반응시켜 적절한 양의 탄소가 상기 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한 후 냉각을 하여, 상기 촉매층에 포함되어 있던 탄소 원자들이 상기 촉매층의 표면에서 결정화된 그래핀 결정 구조를 형성함으로써 그래핀 박막을 형성할 수 있다. 이후, 상기 촉매층을 제거하여 상기 기재로부터 분리시켜 분리된(형성된) 그래핀 박막(151)을 제조할 수 있다.
- [0079] 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계 이후, 실리콘 양자점층(140) 상에 형성된 그래핀 박막(151)을 전사시켜 그래핀층(152)을 형성하는 단계에서, 도 2d에 도시된 바와 같이, 상기 기재로부터 분리되어 형성된 그래핀 박막(151)을 실리콘 양자점층(140) 상에 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층(152)을 형성할 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 상기 그래핀 박막의 제조방법에서, 촉매층으로서 70 μm 의 구리 호일(Cu foil)을 석영관(quartz tube) 내의 기재 상에 올린 후, 메탄 가스의 유량을 10 sccm 내지 30 sccm으로 변화시키고, 수소 가스를 10 sccm, 공정압력을 3 mTorr로 고정하여 그래핀 박막을 합성하였다.
- [0081] 이후, PMMA(Polymethyl methacrylate, 폴리메타크릴산메틸)를 합성된 그래핀 박막 상에 스핀 코팅하였다. PMMA 코팅은 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 그래핀 박막을 고정시키는 역할을 한다.
- [0082] 상기 과황산암모늄 용액을 사용하여 구리 호일을 제거한 후, 그래핀 박막 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 그래핀 박막을 실리콘 양자점층(140) 상에 전사시켰다.
- [0083] 합성 및 세척된 그래핀 박막을 실리콘 양자점층(140) 상에 전사시킨 후 수분 등을 제거하기 위하여 예를 들어, 50 °C 내지 100 °C에서 3시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하였다.
- [0084] 이후, 실리콘 양자점층(140) 및 전사된 그래핀 박막 사이의 접촉력(결합력)을 높이기 위하여 예를 들어, 150 °C

내지 200 ℃에서 3시간 내지 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하여 그래핀층(152)을 형성하였다.

- [0085] 상기 실리콘 양자점층(140) 상에 그래핀층(152)을 형성하는 단계 이후, 그래핀층(152) 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 도핑된 그래핀층(150)을 형성할 수 있다(도 2e 참조).
- [0086] 도핑된 그래핀층(150)은 p형 또는 n형 도핑 용액을 그래핀층(152) 상에 스핀 코팅한 후 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0087] 상기에서, 도핑 용액은 p형 도핑 용액으로서 AuCl_3 를 포함하는 용액을 사용함을 개시하고 있으나, AuCl_3 이외의 다른 물질을 포함하는 용액을 사용 가능함은 물론이다. 일례로, 도핑 용액은 AuCl_3 , B, HNO_3 및 RhCl_3 의 도펀트를 포함할 수 있고, 그래핀층(152)는 상기 도핑 용액에 의해 AuCl_3 , B, HNO_3 및 RhCl_3 으로 도핑될 수 있다.
- [0088] 예를 들어, 도핑된 그래핀층(150)은 실리콘 양자점층(140) 상에 전사시켜 형성된 그래핀층(152) 상에 1.0 mM 내지 30 mM의 농도를 갖는 AuCl_3 를 스핀 코팅하고, 90 ℃ 내지 110 ℃의 온도에서 10분간 어닐링 처리하여 제조될 수 있다.
- [0089] 도핑된 그래핀층(150)의 도핑 농도는 AuCl_3 의 농도를 조절하여 제어할 수 있다. 예를 들어, 도핑 용액 내의 AuCl_3 의 농도는 1.0 mM 내지 30 mM의 범위일 수 있고, 바람직하게는 1.0 mM 내지 20 mM의 범위일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1.0 mM 내지 10 mM의 범위일 수 있다.
- [0091] 도 1에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 하이브리드 구조(160)의 상하부에 형성된 전극(170, 170')을 포함한다.
- [0092] 도 2f를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 하이브리드 구조(160)의 상하부에 전극(170, 170')을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0093] 구체적으로, 하이브리드 구조(160)의 상하부에 전극(170, 170')을 형성하는 단계는, 도 2a 내지 도 2e의 제조 과정을 통해 형성된 기판 상의 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조(160)의 상하부에 전극(170, 170')을 형성하는 단계이다.
- [0094] 전극(170, 170')은 예를 들어, 알루미늄(Al), 크롬(Cr) 또는 금(Au)과 같은 단일 금속을 이용하거나 크롬(Cr) 및 금(Au)이 순차적으로 증착된 다중 금속을 이용하여 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조(160)의 상하부에 형성할 수 있다.
- [0095] 상계하게는, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 기판(110)을 더 포함할 수 있어, 하이브리드 구조(160)가 기판(110) 상에 형성될 수 있고, 이에 따라 전극(170, 170')은 하이브리드 구조(160)의 상부 및 하이브리드 구조(160)가 형성된 기판(110)의 하부에 각각 형성될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 측에 따르면, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 도핑된 그래핀층(150)은 태양광(빛)에 의한 전자 및 전공의 생성을 균일하게 하여 전류의 퍼짐을 원활하게 하므로 스프레딩 전극(spreading electrode)의 역할을 할 수 있다. 따라서, 스프레딩 전극의 역할을 할 수 있는 도핑된 그래핀층(150)의 존재로 인해, 하이브리드 구조(160)의 상부, 즉 도핑된 그래핀층(150)의 상부에 형성된 전극(170')을 보다 적은 밀도로 형성할 수 있다.
- [0097] 전극(170')이 금속으로 이루어질 경우, 투명하지 않은 금속 전극이 태양광을 일부 차단하여 태양전지의 효율이 낮아지는 문제점이 있으나, 본 발명의 일 측에 따르면 도핑된 그래핀층(150)이 스프레딩 전극의 역할을 하기 때문에 금속 전극(170')을 보다 적은 밀도로 형성할 수 있어, 태양광이 차단되는 면적을 감소시켜 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0099] 도 1에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)는 하이브리드 구조(160) 및 전극(170, 170')이 어닐링 처리되는 것을 특징으로 한다.
- [0100] 도 2g를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 전극(170, 170')이 형성된 하이브리드 구조(160)에 대하여 어닐링 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

- [0101] 도 2g에 도시된 바와 같이, 전극(170, 170')이 형성된 하이브리드 구조(160)에 대하여 어닐링 처리를 수행할 경우, 전극(170')과 도핑된 그래핀층(150) 사이, 도핑된 그래핀층(150)과 실리콘 양자점층(140) 사이 등의 각 층 간의 접촉 특성을 향상시켜 전류의 흐름을 원활하게 하여 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0102] 상기 어닐링 처리는 450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 500 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 540 °C에서 수행될 수 있다. 상기 어닐링 처리의 온도가 450 °C 미만일 시에는 태양전지의 각 층 간의 접촉 특성을 변화시키기에는 불충분할 수 있고, 550 °C 초과일 시에는 태양전지를 구성하는 물질들이 화학적 변형을 일으킬 가능성이 있다.
- [0103] 또한, 상기 어닐링 처리는 5분 내지 120분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 10분 내지 60분 동안 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 20분 내지 40분 간 수행될 수 있고, 급속열처리 방법을 사용할 수 있다. 상기 어닐링 처리의 시간이 5분 미만일 시에는 태양전지의 각 층 간의 접촉 특성을 변화시키기에는 불충분할 수 있고, 120분 초과일 시에는 태양전지를 구성하는 물질들이 화학적 변형을 일으킬 가능성이 있으며 불충분할 정도로 많은 시간이 소요된다.
- [0105] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [0106] 도 3을 참조하면, 단계 S110에서는 기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성한다.
- [0107] 단계 S110은, 상기 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계 및 상기 시료를 어닐링 처리하여 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점이 일정하게 분포하는 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0108] 단계 S120에서는 상기 실리콘 양자점층 상에 도핑된 그래핀층을 형성하여 하이브리드 구조를 형성한다.
- [0109] 단계 S120은, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계, 상기 실리콘 양자점층 상에 상기 형성된 그래핀 박막을 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층을 형성하는 단계 및 상기 그래핀층 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0110] 단계 S130에서는 상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성한다.
- [0111] 단계 S140에서는 상기 전극이 형성된 하이브리드 구조에 대하여 어닐링 처리를 수행한다.
- [0112] 단계 S140은, 상기 어닐링 처리가 450 °C 내지 550 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0114] 이하에서는 도 4a 내지 도 4c를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 라만 스펙트럼 특성을 설명하기로 한다.
- [0115] 도 4a는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 라만 스펙트럼을 도시한 것이고, 도 4b는 그래핀의 도핑 농도에 따른 2D 피크 및 G 피크의 최고점을 도시한 것이며, 도 4c는 그래핀의 도핑 농도에 따른 D 피크와 G 피크의 라만 세기의 비($I(D/G)$) 및 G 피크와 2D 피크의 라만 세기의 비($I(G/2D)$)를 도시한 것이다.
- [0116] 구체적으로, 도 4a 내지 도 4c에는 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도를 0 mM 내지 30 mM(10 mM 간격)로 달리하여 제조된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 라만 스펙트럼 특성이 도시되어 있다. 그래핀과 같은 2차원 물질들은 강한 전자-포논(phonon) 결합(coupling) 때문에 다양한 라만 피크들을 나타낸다.
- [0117] 도 4a를 참조하면, 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도 별로 D 피크, G 피크 및 2D 피크가 생성됨을 확인할 수 있다. 구체적으로, 그래핀의 라만 스펙트럼에서 가장 눈에 띄는 것은 $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 G 피크와 $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 2D 피크이다. 이와 함께 $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 D 피크가 발견되는데, 이는 그래핀의 결합과 관련된 라만 피크이다. 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가함에 따라 G 피크 세기는 점점 증가하고, G 피크의 진동수는 증가한다.

- [0118] 도 4b를 참조하면, 그래핀의 AuCl_3 의 도핑농도가 증가함에 따라 2D 피크와 G 피크의 최고위치는 모두 높은 파수(wavenumber) 방향으로 청색천이(blue-shift) 하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 라만 피크의 변화는 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도에 의해 전자의 구조가 변하는 것을 의미하고, 구체적으로는 전자의 구조가 점차적으로 한 방향인 라만 산란 에너지가 높아지는 방향으로 변하는 것을 의미한다.
- [0119] 도 4c에서, $I(D/G)$ 는 그래핀에서의 결함의 비율을 나타내고, $I(G/2D)$ 는 그래핀의 두께(층수)와 관련이 있다. 도 4c를 참조하면, 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가함에 따라 $I(D/G)$ 와 $I(G/2D)$ 가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 라만 세기 비의 변화는 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가함에 따른 불순물과 그래핀과의 상호작용으로 인한 결과이다. 라만의 G 피크와 2D 피크의 변화를 통해 그래핀의 p형 도핑이 농도 별로 잘 되었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 그래핀의 면저항을 도시한 것이다.
- [0122] 구체적으로, 도 5에는 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도를 0 mM 내지 30 mM(10 mM 간격)로 달리하여 제조된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 면저항 변화가 도시되어 있다.
- [0123] 도 5를 참조하면, 초기 상태 그래핀의 면저항은 450 ohm/sq로 내지 500 ohm/sq로 관찰되고, 도핑된 그래핀의 면저항은 AuCl_3 의 도핑 농도가 0 mM에서 30 mM까지 증가함에 따라 170 ohm/sq까지 감소함을 확인할 수 있다.
- [0125] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 그래핀의 투과도를 도시한 것이다.
- [0126] 구체적으로, 도 6에는 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도를 0 mM 내지 30 mM(10 mM 간격)로 달리하여 제조된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 투과도 변화가 도시되어 있다.
- [0127] 도 6을 참조하면, 도핑된 그래핀의 550 nm에서의 투과도는 AuCl_3 의 도핑 농도가 0 mM에서 30 mM까지 증가함에 따라 97.4%에서 76.9%까지 감소함을 확인할 수 있다.
- [0129] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 어닐링 처리 온도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.
- [0130] 구체적으로, 도 7에는 전극(170, 170')이 형성된 하이브리드 구조(160)의 태양전지에 어닐링 처리 온도를 400 °C 내지 560 °C (20 °C 간격)로 달리하여 제조된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 태양전지의 에너지 변환효율(Efficiency)이 도시되어 있다.
- [0131] 도 7을 참조하면, 태양전지의 에너지 변환효율은 어닐링 처리 온도가 400 °C에서 560 °C까지 증가함에 따라 540 °C 부근까지는 증가하다가 540 °C 이후부터는 다시 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 태양전지의 에너지 변환효율은 540 °C의 어닐링 처리시, 10.6%의 효율을 나타내었다.
- [0132] 태양전지의 에너지 변환효율이 어닐링 처리의 온도가 증가함에 따라 증가하는 이유는, 태양전지의 각 층 간의 접촉 특성을 향상시키기 때문이고, 어닐링 처리 온도 540 °C 부근까지는 증가하다가 540 °C 이후부터는 다시 감소하는 이유는, 540 °C 이후부터는 태양전지를 구성하는 물질들이 화학적 변형을 일으켜 손상되기 때문이다.
- [0133] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 태양전지의 어닐링 처리를 통해 안정성 및 에너지 변환효율이 향상된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0135] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(도핑된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.
- [0136] 구체적으로, 도 8에는 그래핀이 아닌 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지, 그리고 그래핀

의 AuCl_3 의 도핑 농도를 0 mM, 5 mM, 10 mM 및 20 mM로 달리하여 제조된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 태양전지의 에너지 변환효율(Efficiency)이 도시되어 있다.

[0137] 도 8을 참조하면, AuCl_3 의 도핑 농도가 0 mM인 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 에너지 변환효율은 13.45%로 나타났다. 이것은 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 에너지 변환효율인 12.45%와 비교하여 1% 정도 향상된 수치이다.

[0138] 그러나 그래핀(층)의 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가함에 따라 태양전지의 에너지 변환효율이 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 도핑 후 공정 과정 중에서 도펀트들이 공기 중에 그대로 노출되기 때문일 수 있다. 이러한 문제는 캡슐화(encapsulation) 방법을 통해 도펀트들이 공기 중에 노출되는 것을 방지함으로써 해결할 수 있다.

[0140] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 도핑된 그래핀과 실리콘 양자점의 띠구조 및 메커니즘을 도시한 것이다.

[0141] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 있어서, 도핑된 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가함에 따라 그래핀의 일함수는 커져 그래핀의 페르미 준위를 디랙점(Dirac points)보다 더 아래쪽에 위치시키게 된다.

[0142] 이에 따라 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에서 발생된 정공들을 보다 쉽게 분리하기 때문에 태양전지의 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 이처럼 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가하면 전기적 특성은 향상되지만 전술한 바와 같이 투과도가 저하되므로 AuCl_3 의 도핑 농도가 5 mM일 때 최적의 특성을 보이게 된다.

[0144] 지금까지 도 1 내지 도 9b를 참조하여, 실리콘 양자점층 및 도핑된 그래핀층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대하여 설명하였다.

[0145] 이하에서는, 도 10 내지 도 13을 참조하여 실리콘 양자점층 및 도핑된 그래핀층 이외에 상기 도핑된 그래핀층 상에 인캡슐레이션층을 더 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 설명하기로 한다.

[0147] 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.

[0148] 도 10을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 실리콘 산화물층(220) 내에 다수의 실리콘 양자점(230)을 포함하는 실리콘 양자점층(240)과, 실리콘 양자점층(240) 상에 형성된 도핑된 그래핀층(250), 그리고 도핑된 그래핀층(250) 상에 형성된 인캡슐레이션층(280)으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure)(260) 및 하이브리드 구조(260)의 상하부에 형성된 전극(270, 270')을 포함한다.

[0149] 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 기판(210)을 더 포함할 수 있다. 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 하이브리드 구조(260)가 기판(210) 상에 형성될 수 있고, 전극(270, 270')은 하이브리드 구조(260)의 상부 및 하이브리드 구조(260)가 형성된 기판(210)의 하부에 각각 형성될 수 있다.

[0150] 구체적으로, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)의 하이브리드 구조(260)은, 실리콘 양자점층(240), 도핑된 그래핀층(250) 및 인캡슐레이션층(280)을 포함하는데, 실리콘 양자점층(240) 및 도핑된 그래핀층(250)은 전술한 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)의 구성요소와 동일할 수 있으므로, 중복 설명은 생략한다.

[0151] 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 인캡슐레이션층(280)을 포함한다.

- [0152] 인캡슐레이션층(encapsulation layer)(280)은 도핑된 그래핀층(250) 상에 형성되어 도핑된 그래핀층(250)을 캡슐화(encapsulation)함으로써 도핑된 그래핀층(250) 내의 도펀트들이 공기 중에 노출되는 것을 방지하여 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다.
- [0153] 인캡슐레이션층(280)은 전도성 물질로 이루어질 수 있다.
- [0154] 인캡슐레이션층(280)은 특히 그래핀으로 이루어질 수 있다. 인캡슐레이션층(280)이 그래핀으로 이루어질 경우, 그래핀으로 이루어진 인캡슐레이션층(280)은 도핑된 그래핀층(250)과는 달리 도핑되지 않은(Pristine) 그래핀층일 수 있다.
- [0155] 인캡슐레이션층(280)은 단층 또는 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [0157] 이하, 도 11a 내지 도 11c를 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조과정을 설명하기로 한다.
- [0158] 도 11a 내지 도 11c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조과정을 도시한 것이다.
- [0159] 도 10에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 기판(210) 상에 형성된 실리콘 양자점층(240) 및 실리콘 양자점층(240) 상에 형성된 도핑된 그래핀층(250)을 포함한다.
- [0160] 도 11a를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 기판(210) 상에 실리콘 양자점층(240)을 형성하는 단계 및 실리콘 양자점층(240) 상에 도핑된 그래핀층(250)을 형성하는 단계를 포함한다. 실리콘 양자점층(240) 및 도핑된 그래핀층(250)의 형성 방법은 전술한 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법과 동일할 수 있으므로, 중복 설명은 생략한다.
- [0162] 도 10에서 전술한 바와 같이, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)는 도핑된 그래핀층(250) 상에 형성된 인캡슐레이션층(280)을 포함한다. 즉, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(200)에 포함되는 하이브리드 구조(260)는 실리콘 양자점층(240), 도핑된 그래핀층(250) 및 인캡슐레이션층(280)으로 구성된다.
- [0163] 도 11b를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법은, 도핑된 그래핀층(250) 상에 인캡슐레이션층(280)을 형성하여 하이브리드 구조(260)를 완성하는 단계를 포함한다.
- [0164] 구체적으로, 도핑된 그래핀층(250) 상에 인캡슐레이션층(280)을 형성하여 하이브리드 구조(260)를 완성하는 단계는, 기재 상에 전도성 박막(281)을 형성하는 단계(미도시) 및 도핑된 그래핀층(250) 상에 전도성 박막(281)을 전사시켜 인캡슐레이션층(280)을 형성하는 단계(도 11b 참조)를 포함할 수 있다.
- [0165] 실시예에 따라, 인캡슐레이션층(280)이 전도성 물질인 그래핀으로 이루어질 경우, 도핑된 그래핀층(250) 상에 인캡슐레이션층(280)을 형성하여 하이브리드 구조(260)를 완성하는 단계는, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계(미도시) 및 도핑된 그래핀층(250) 상에 그래핀 박막을 전사(transfer)시켜 인캡슐레이션층(280)을 형성하고 어닐링 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0166] 구체적으로, 상기 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계에서, 기재 상에 촉매층으로 활용할 금속(예, 구리 또는 니켈)을 증착하고, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합 가스와 상기 촉매층을 반응시켜 적절한 양의 탄소가 상기 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한 후 냉각을 하여, 상기 촉매층에 포함되어 있던 탄소 원자들이 상기 촉매층의 표면에서 결정화된 그래핀 결정 구조를 형성함으로써 그래핀 박막을 형성할 수 있다. 이후, 상기 촉매층을 제거하여 상기 기재로부터 분리시켜 분리된(형성된) 그래핀 박막을 제조할 수 있다.
- [0167] 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계 이후, 도핑된 그래핀층(250) 상에 그래핀 박막을 전사시켜 인캡슐레이션층(280)을 형성하는 단계에서, 도 11b에 도시된 바와 같이, 상기 기재로부터 분리되어 형성된 전도성

박막(281)을 도핑된 그래핀층(250) 상에 전사시키고 어닐링 처리하여 인캡슐레이션층(280)을 형성할 수 있다.

- [0168] 실시예에 따라, 상기 그래핀 박막의 제조방법에서, 촉매층으로서 70 μm 의 구리 호일을 석영관(quartz tube) 내의 기재 상에 올린 후, 메탄 가스의 유량을 10 sccm 내지 30 sccm으로 변화시키고, 수소 가스를 10 sccm, 공정 압력을 3 mTorr로 고정하여 그래핀 박막을 합성하였다.
- [0169] 이후, PMMA(Polymethyl methacrylate, 폴리메타크릴산메틸)를 합성된 그래핀 박막 상에 스핀 코팅하였다. PMMA 코팅은 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 그래핀 박막을 고정시키는 역할을 한다.
- [0170] 상기 과황산암모늄 용액을 사용하여 구리 호일을 제거한 후, 그래핀 박막 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 그래핀 박막을 도핑된 그래핀층(250) 상에 전사시켰다.
- [0171] 합성 및 세척된 그래핀 박막을 도핑된 그래핀층(250) 상에 전사시킨 후 수분 등을 제거하기 위하여 예를 들어, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하였다.
- [0172] 이후, 도핑된 그래핀층(250) 및 전사된 그래핀 박막 사이의 접착력(결합력)을 높이기 위하여 예를 들어, 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 내지 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하여 인캡슐레이션층(280)을 형성하였다.
- [0173] 이렇게 도핑된 그래핀층(250) 상에 형성된 인캡슐레이션층(280)은 도핑된 그래핀층(250)을 캡슐화(encapsulation)함으로써, 도핑된 그래핀층(250)의 도펀트들의 공기 중에 노출되는 것을 방지하여 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있었다.
- [0175] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [0176] 도 12를 참조하면, 단계 S210에서는 기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성한다.
- [0177] 단계 S210은, 상기 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 산화물(SiO_x) 박막을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계 및 상기 시료를 어닐링 처리하여 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점이 일정하게 분포하는 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0178] 단계 S220에서는 상기 실리콘 양자점층 상에 도핑된 그래핀층을 형성한다.
- [0179] 단계 S220은, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계, 상기 실리콘 양자점층 상에 상기 형성된 그래핀 박막을 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층을 형성하는 단계 및 상기 그래핀층 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 어닐링 처리하여 상기 도핑된 그래핀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0180] 단계 S230에서는 상기 도핑된 그래핀층 상에 인캡슐레이션층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성한다.
- [0181] 단계 S130은, 기재 상에 전도성 박막을 형성하는 단계 및 상기 도핑된 그래핀층 상에 상기 전도성 박막을 전사시켜 인캡슐레이션층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0182] 단계 S240에서는 상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성한다.
- [0184] 이하에서는 도 13을 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 특성을 설명하기로 한다.
- [0185] 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(인캡슐레이션층-도핑된 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.
- [0186] 구체적으로, 도 13에는 그래핀이 아닌 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지, 그리고 그래핀의 AuCl_3 의 도핑 농도를 0 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM 및 30 mM 로 달리하여 제조된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 태양전지의 에너지 변환효율(Efficiency)이 도시되어 있다.

- [0187] 여기서, AuCl_3 로 도핑된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 경우, AuCl_3 로 도핑된 그래핀층 상에 인캡슐레이션층으로서 도핑되지 않은 그래핀층을 포함함으로써, 도핑된 그래핀층은 도핑되지 않은 그래핀층에 의해 캡슐화되어 있다고 할 수 있다.
- [0188] 도 13을 참조하면, 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 및 AuCl_3 의 도핑 농도가 0 mM인 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 비해, AuCl_3 의 도핑 농도가 5 mM 및 10 mM인 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 에너지 변환효율이 1% 정도 향상된 것으로 나타났으며, AuCl_3 의 도핑 농도가 10 mM일 경우 14.38%의 효율을 나타내었다.
- [0189] 도 8과 비교하면, 도핑되지 않은 그래핀층(인캡슐레이션층)으로 캡슐화된 도핑된 그래핀층을 이용한 경우가 인캡슐레이션층을 이용하지 않은 경우보다 효율이 향상된 것을 확인할 수 있는데, 이는 인캡슐레이션층을 이용한 캡슐화 방법을 사용함으로써 도펀트들의 공기 중 노출을 막아주기 때문이다.
- [0190] 또한, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 띠구조에서(도 9b 참조) 물리적으로 예측한 바에 의하면, 그래핀층을 p형으로 도핑할 경우 일함수가 커지고, 이에 따라 그래핀-실리콘 양자점 계면에서 에너지 장벽이 낮아져 정공의 수집을 용이하게 함으로써 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는데, 도 13은 이를 증명하는 결과로서, 도 8에서 인캡슐레이션층이 없는 경우에는 볼 수 없었던 것과 뚜렷하게 대비된다.
- [0191] 다만, 도 13을 참조하면, 그래핀층의 AuCl_3 의 도핑 농도가 10 mM 보다 더 증가할수록 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 AuCl_3 의 도핑 농도가 증가할수록 그래핀층의 투과도가 떨어져 빛이 잘 흡수되지 않기 때문이다.
- [0192] 지금까지 도 10 내지 도 13을 참조하여, 실리콘 양자점층, 도핑된 그래핀층 및 인캡슐레이션층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대하여 설명하였다.
- [0193] 이하에서는, 도 14 내지 도 16을 참조하여 실리콘 양자점층, 그래핀층 및 금속 나노와이어층을 포함하는 하이브리드 구조를 갖는 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지를 설명하기로 한다.
- [0195] 도 14는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 단면도를 도시한 것이다.
- [0196] 도 14를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)는 실리콘 산화물층(320) 내에 다수의 실리콘 양자점(330)을 포함하는 실리콘 양자점층(340)과, 실리콘 양자점층(340) 상에 형성된 그래핀층(350), 그리고 그래핀층(350) 상에 형성된 금속 나노와이어층(380)으로 구성되는 하이브리드 구조(hybrid structure)(360) 및 하이브리드 구조(360)의 상하부에 형성된 전극(370, 370')을 포함한다.
- [0197] 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)는 기판(310)을 더 포함할 수 있다. 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)는 하이브리드 구조(360)가 기판(310) 상에 형성될 수 있고, 전극(370, 370')은 하이브리드 구조(360)의 상부 및 하이브리드 구조(360)가 형성된 기판(310)의 하부에 각각 형성될 수 있다.
- [0198] 구체적으로, 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)의 하이브리드 구조(360)은, 실리콘 양자점층(340), 그래핀층(350) 및 금속 나노와이어층(380)을 포함하는데, 실리콘 양자점층(340)은 전술한 본 발명의 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(100)의 구성요소와 동일할 수 있으므로, 중복 설명은 생략한다.
- [0199] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)는 그래핀층(350)을 포함한다.
- [0200] 여기서, 그래핀층(350)은 전술한 도핑된 그래핀층(150, 250)(도 1 및 도 10 참조)과는 달리 도핑되지 않은(Pristine) 그래핀층을 의미한다.
- [0201] 그래핀층(350)은 촉매층을 탄소 함유 혼합 가스와 반응시켜 상기 촉매층 상에 화학기상증착 방식으로 증착되어 형성된 그래핀 박막일 수 있다.

- [0202] 구체적으로, 그래핀층(350)을 형성하는 방법은, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계 및 실리콘 양자점층(340) 상에 상기 형성된 그래핀 박막을 전사(transfer)시켜 그래핀층(350)을 형성하고 어닐링 처리하는 단계(도 2c 및 도 2d 참조)를 포함할 수 있다.
- [0203] 실시예에 따라, 상기 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계에서, 기재 상에 촉매층으로 활용할 금속(예, 구리 또는 니켈)을 증착하고, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합 가스와 상기 촉매층을 반응시켜 적절한 양의 탄소가 상기 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한 후 냉각을 하여, 상기 촉매층에 포함되어 있던 탄소 원자들이 상기 촉매층의 표면에서 결정화된 그래핀 결정 구조를 형성함으로써 그래핀 박막을 형성할 수 있다. 이후, 상기 촉매층을 제거하여 상기 기재로부터 분리시켜 분리된(형성된) 그래핀 박막을 제조할 수 있다.
- [0204] 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계 이후, 실리콘 양자점층(340) 상에 상기 형성된 그래핀 박막을 전사시켜 그래핀층(350)을 형성할 수 있다.
- [0205] 예를 들어, 상기 그래핀 박막의 제조방법에서, 촉매층으로서 70 μm 의 구리 호일(Cu foil)을 석영관(quartz tube) 내의 기재 상에 올린 후, 메탄 가스의 유량을 10 sccm 내지 30 sccm으로 변화시키고, 수소 가스를 10 sccm, 공정압력을 3 mTorr로 고정하여 그래핀 박막을 합성하였다.
- [0206] 이후, PMMA(Polymethyl methacrylate, 폴리메타크릴산메틸)를 합성된 그래핀 박막 상에 스핀 코팅하였다. PMMA 코팅은 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 그래핀 박막을 고정시키는 역할을 한다.
- [0207] 상기 과황산암모늄 용액을 사용하여 구리 호일을 제거한 후, 그래핀 박막 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 그래핀 박막을 실리콘 양자점층(340) 상에 전사시켰다.
- [0208] 합성 및 세척된 그래핀 박막을 실리콘 양자점층(340) 상에 전사시킨 후 수분 등을 제거하기 위하여 예를 들어, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하였다.
- [0209] 이후, 실리콘 양자점층(340) 및 전사된 그래핀 박막 사이의 접착력(결합력)을 높이기 위하여 예를 들어, 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 내지 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하여 그래핀층(350)을 형성하였다.
- [0210] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(300)는 금속 나노와이어층(380)을 포함한다.
- [0211] 금속 나노와이어층(metal nanowire layer)(380)은 그래핀층(350) 상에 형성되어 그래핀층(350)의 면저항을 낮춰 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 이에 따라 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다.
- [0212] 구체적으로, 금속 나노와이어층(380)은 빛의 반사율을 낮춰 더 많은 빛이 태양전지 안으로 들어가게 할 뿐만 아니라, 그래핀층(350)의 전기전도도를 매우 높여 (또는 면저항을 매우 낮춰) 전자 또는 정공의 흐름을 보다 더 용이하게 만들어 각각의 전극에 더 많은 전자 및 정공들이 모이게 하여 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다.
- [0213] 금속 나노와이어층(380)은 예를 들어, 은(Au), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 망가니즈(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 골드(Au)와 같은 금속 물질의 나노와이어로 이루어질 수 있다.
- [0214] 금속 나노와이어층(380)은 특히 은 나노와이어(AgNW, Ag nanowire)로 이루어질 수 있다.
- [0215] 금속 나노와이어층(380)은 그래핀층(350) 상에 금속 나노와이어 용액을 코팅함으로써 형성될 수 있다.
- [0216] 실시예에 따라, 0.5 중량%의 은 나노와이어 용액(AgNW solution)에 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol, IPA)을 혼합하여, 은 나노와이어의 함량이 0.05 중량%(wt%), 0.08 중량%, 0.1 중량%, 0.2 중량%, 0.25 중량% 및 0.3 중량%가 되도록 다양한 농도의 은 나노와이어 용액을 제조하였다.
- [0217] 이후, 각각의 은 나노와이어 용액을 각각의 그래핀층(350)에 2,500 rpm 으로 1분 동안 스핀 코팅하고, 예를 들어, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 내지 5시간 동안 어닐링 처리하여 금속 나노와이어층(380)을 형성하였다.
- [0218] 이렇게 그래핀층(350) 상에 금속 나노와이어층(380)을 형성할 경우, 빛의 반사율을 낮춰 더 많은 빛이 태양전지 안으로 들어가게 할 뿐만 아니라, 그래핀층(350)의 전기전도도를 매우 높여 (또는 면저항을 매우 낮춰) 전자 또는 정공의 흐름을 보다 더 용이하게 만들어 각각의 전극에 더 많은 전자 및 정공들이 모이게 하여 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다.

- [0220] 도 15는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [0221] 도 15를 참조하면, 단계 S310에서는 기판 상에 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점을 포함하는 실리콘 양자점층을 형성한다.
- [0222] 단계 S310은, 상기 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막 및 붕소(B)가 도핑된 실리콘 아산화물(SiO_x) 박막을 교대로 적층하여 다층 구조의 시료를 제조하는 단계 및 상기 시료를 어닐링 처리하여 실리콘 산화물층 내에 다수의 실리콘 양자점이 일정하게 분포하는 상기 실리콘 양자점층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0223] 단계 S320에서는 상기 실리콘 양자점층 상에 그래핀층을 형성한다.
- [0224] 단계 S320은, 화학기상증착법에 의하여 탄소 함유 혼합 가스를 촉매층과 반응시켜 상기 촉매층 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계 및 상기 실리콘 양자점층 상에 상기 형성된 그래핀 박막을 전사시키고 어닐링 처리하여 그래핀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0225] 단계 S330에서는 상기 그래핀층 상에 금속 나노와이어층을 형성하여 하이브리드 구조를 완성한다.
- [0226] 단계 S330은, 상기 그래핀층 상에 금속 나노와이어 용액을 코팅하여 금속 나노와이어층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0227] 단계 S340에서는 상기 하이브리드 구조의 상하부에 전극을 형성한다.
- [0229] 이하에서는 도 16을 참조하여 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 그래핀의 도핑 농도에 따른 특성을 설명하기로 한다.
- [0230] 도 16은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지(금속 나노와이어층-그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조)에 대한 금속 나노와이어층의 농도에 따른 태양전지의 특성 변화를 도시한 것이다.
- [0231] 구체적으로, 도 16에는 그래핀이 아닌 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지, 그리고 그래핀층 상에 은 나노와이어(AgNW)의 농도가 0 중량%, 0.05 중량%, 0.08 중량%, 0.1 중량%, 0.2 중량%, 0.25 중량% 및 0.3 중량%로 달리하여 제조된 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 대한 태양전지의 에너지 변환효율(Efficiency)이 도시되어 있다. 여기서, 은 나노와이어(AgNW)의 농도가 0 중량%인 경우는 은 나노와이어층이 형성되지 않은 것을 의미한다.
- [0232] 도 16을 참조하면, 알루미늄(Al)-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지 및 은 나노와이어(AgNW)의 농도가 0 중량%인 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지에 비해, 나노와이어(AgNW)의 농도가 0.05 중량%, 0.08 중량%, 0.1 중량%, 0.2 중량% 및 0.25 중량%인 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지의 에너지 변환효율이 3% 정도 향상된 것으로 나타났다.
- [0233] 즉, 은 나노와이어층-그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조를 갖는 태양전지가 그래핀층-실리콘 양자점층 하이브리드 구조를 갖는 태양전지보다 우수한 태양전지의 에너지 변환효율을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0234] 또한, 다양한 은 나노와이어 농도에서 실험한 결과, 0.1 중량%일 경우 16.06%의 최대 효율을 나타내어, 은 나노와이어 0.1 중량%에서 가장 우수한 태양전지 특성을 확인할 수 있다.
- [0235] 한편, 은 나노와이어가 그래핀에 도핑될 경우, 그래핀이 n형으로 도핑되기 때문에 그래핀-실리콘 양자점 계면에서 에너지 장벽이 증가하는 효과가 발생하여 (도 9b 참조) 태양전지의 효율 증대에 불리할 수 있으나, 그 효과는 AuCl_3 에 의한 p형 도핑효과보다 매우 작은 것으로서 일함수 측정으로 분석된 바 있다.
- [0236] 다른 한편으로, 은 나노와이어는 빛의 반사율을 낮춰 더 많은 빛이 태양전지 안으로 들어가게 할 뿐만 아니라, 그래핀층(350)의 전기전도도를 매우 높여 (또는 면저항을 매우 낮춰) 전자 또는 정공의 흐름을 보다 더 용이하게 만들어 각각의 전극에 더 많은 전자 및 정공들이 모이게 하여 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다.
- [0237] 이에 따라, 전자의 경우보다 후자의 경우가 지배적으로 작용하기 때문에 0.1 %까지 태양전지의 효율이 증가한다

고 볼 수 있다. 그러나 그 이상으로 은 나노와이어의 농도가 커지면 투과도가 급격하게 감소하게 되어서 도 16에서 보는 바와 같이 다시 효율이 감소하게 된다.

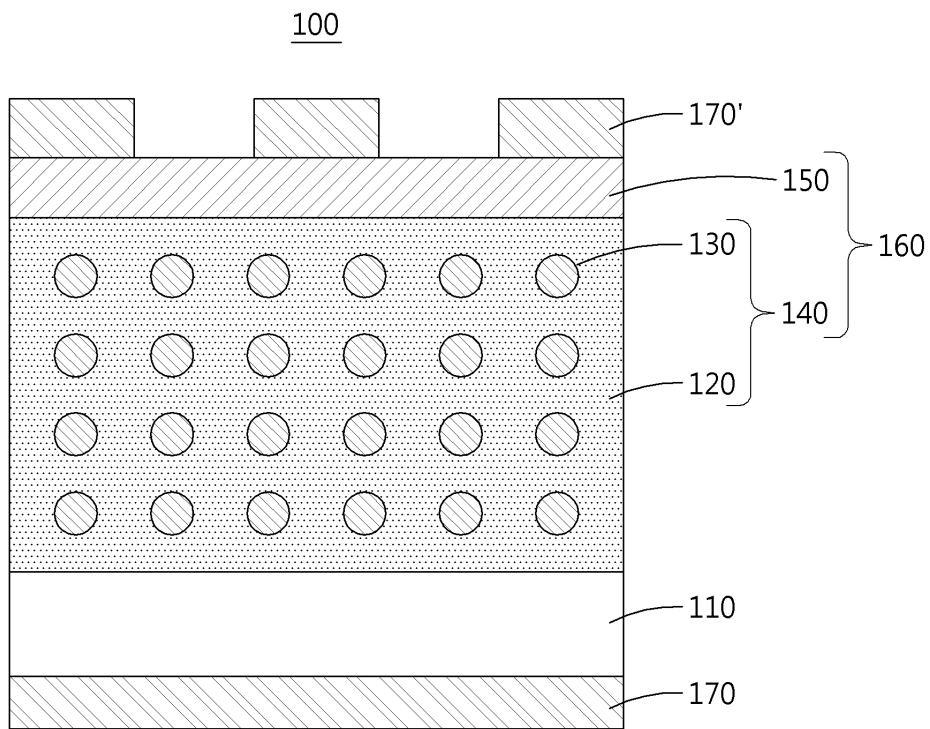
[0239] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0241] 100, 200, 300: 그래핀-실리콘 양자점 하이브리드 구조의 태양전지
 110, 210, 310 : 기관
 120, 220, 320 : 실리콘 산화물층
 121, 221, 321 : 실리콘 산화물 박막
 122, 222, 322 : 붕소가 도핑된 실리콘 아산화물 박막
 130, 230, 330 : 실리콘 양자점
 140, 240, 340 : 실리콘 양자점층
 150, 250 : 도핑된 그래핀층
 151, 251 : 형성된 그래핀 박막
 152, 252 : 그래핀층
 160, 260, 360 : 하이브리드 구조
 170, 170', 270, 270', 370, 370' : 전극
 280: 인캡슐레이션층
 350: 그래핀층
 380: 금속 나노와이어층

도면

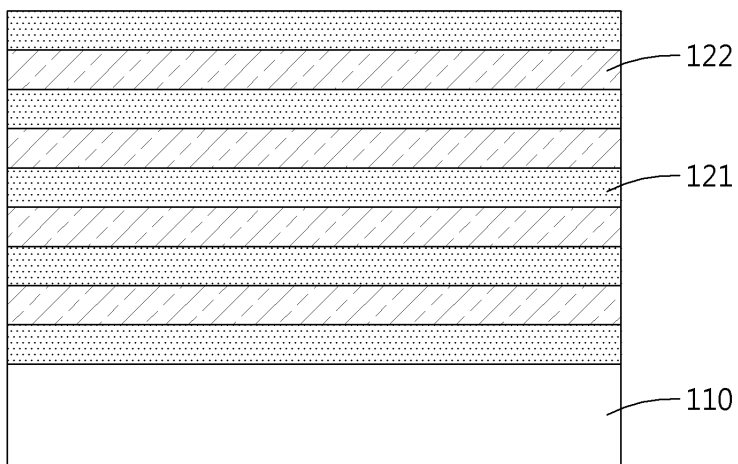
도면1



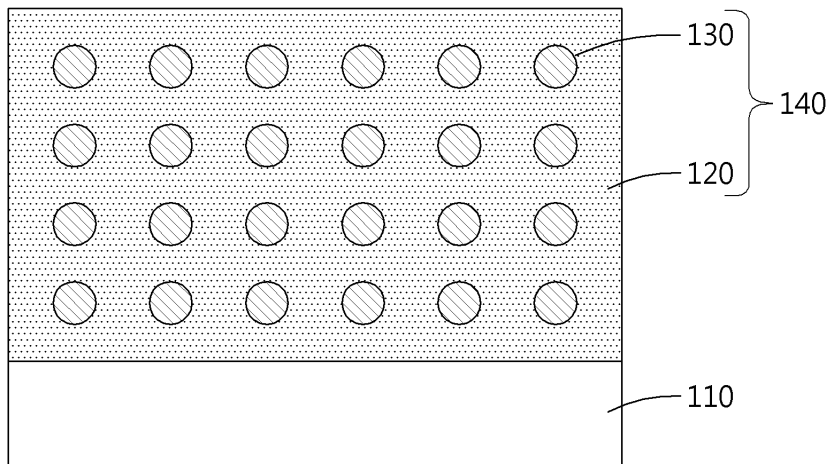
도면2a



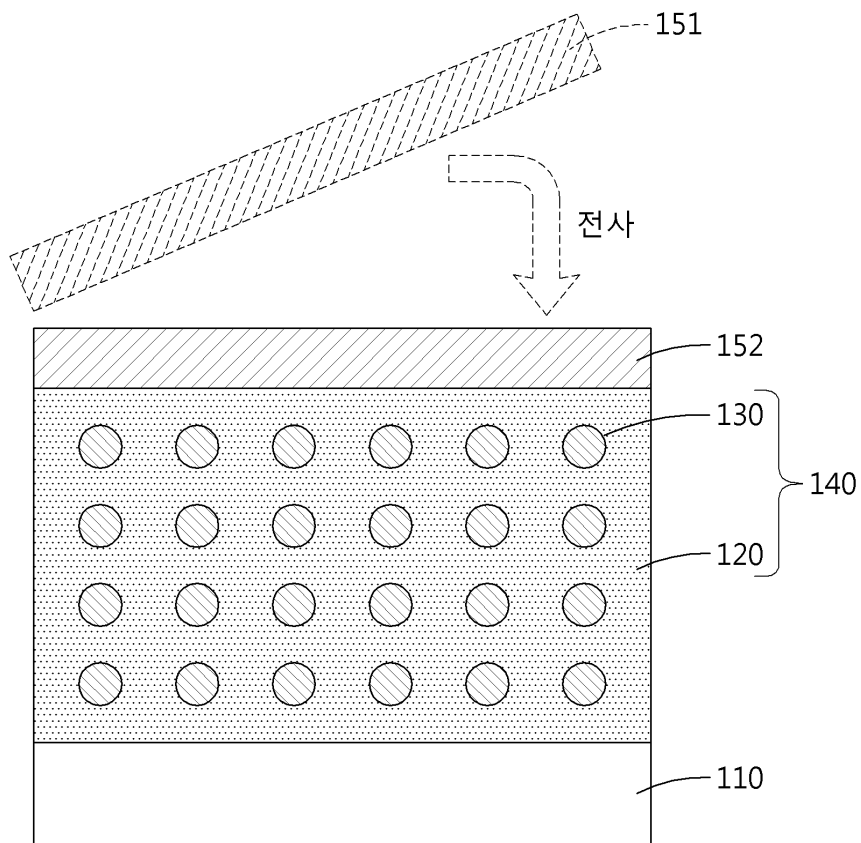
도면2b



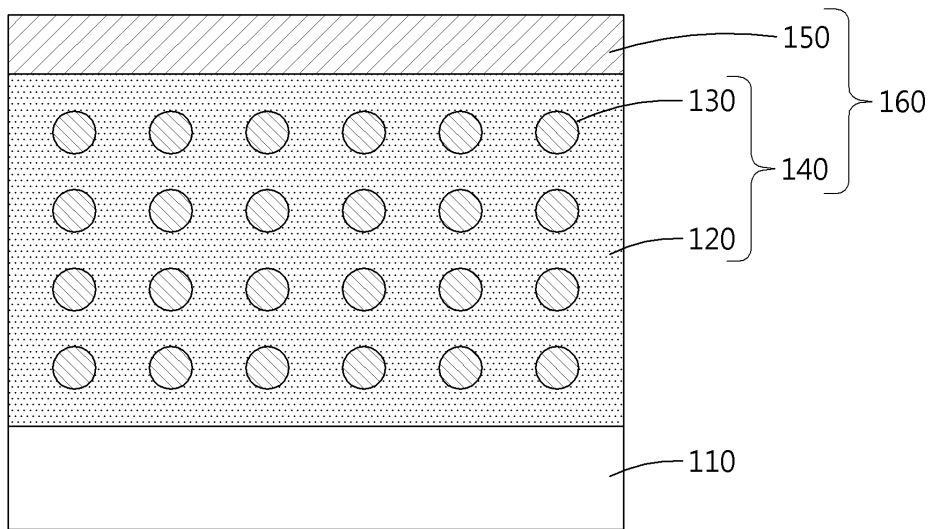
도면2c



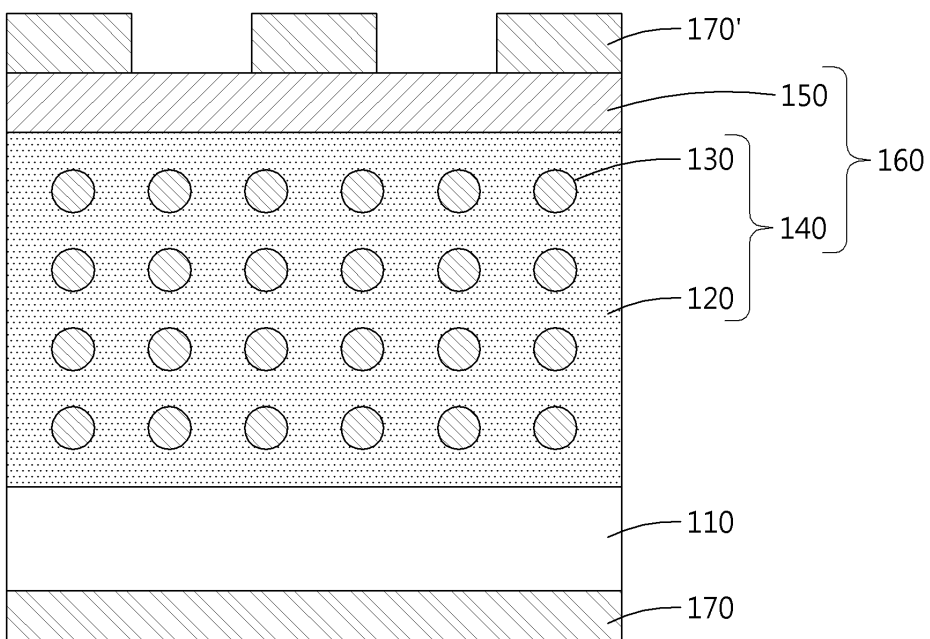
도면2d



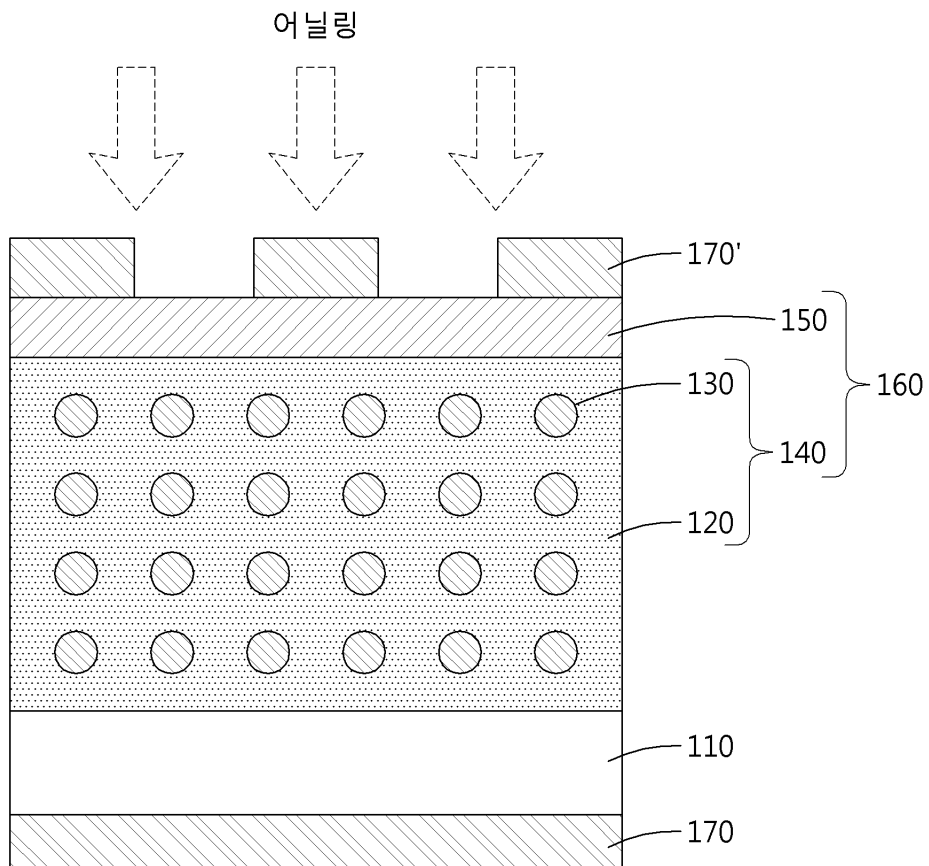
도면2e



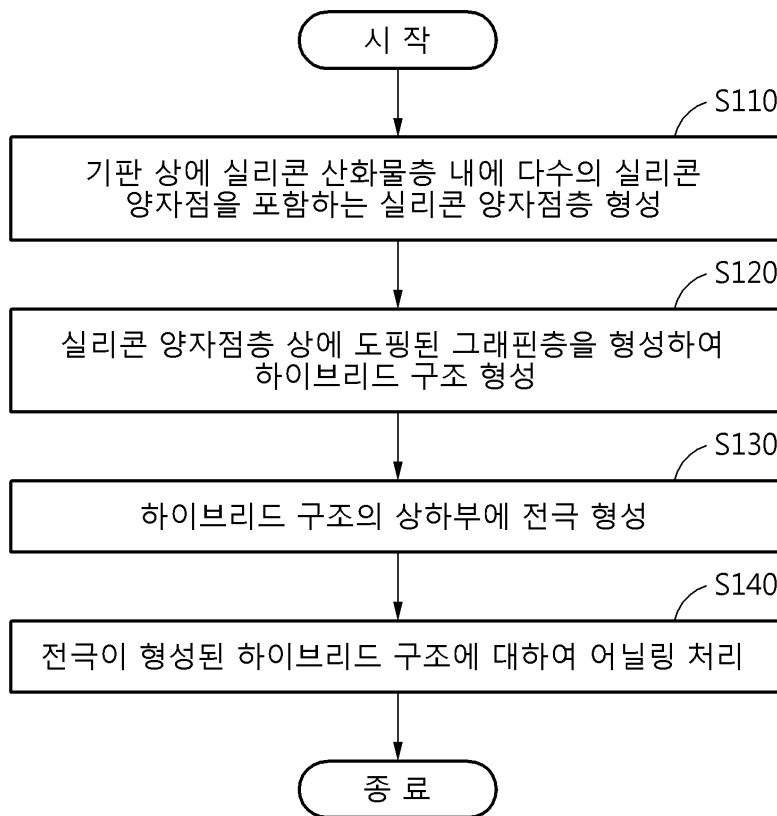
도면2f



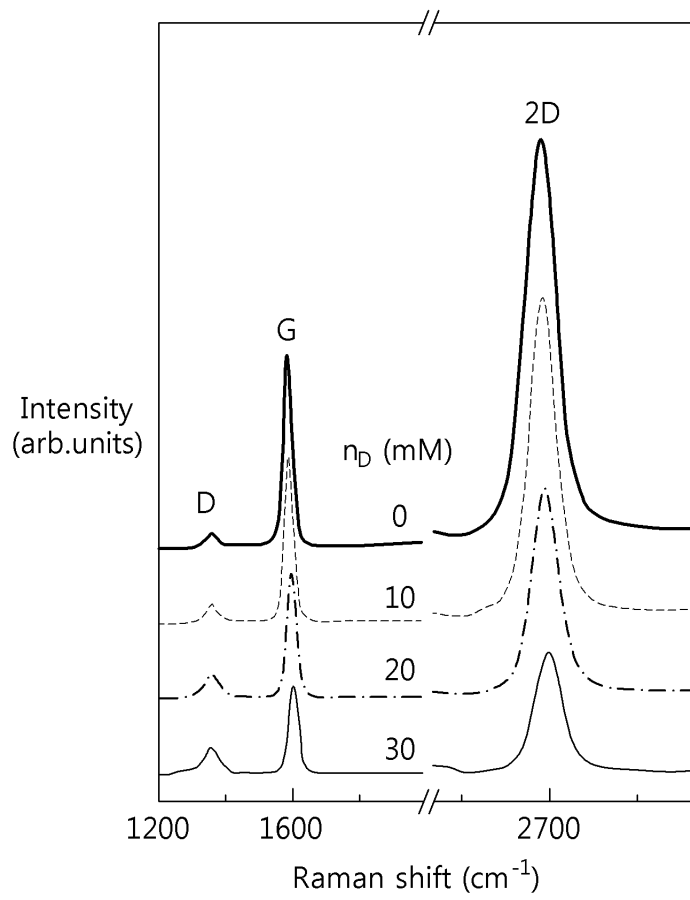
도면2g



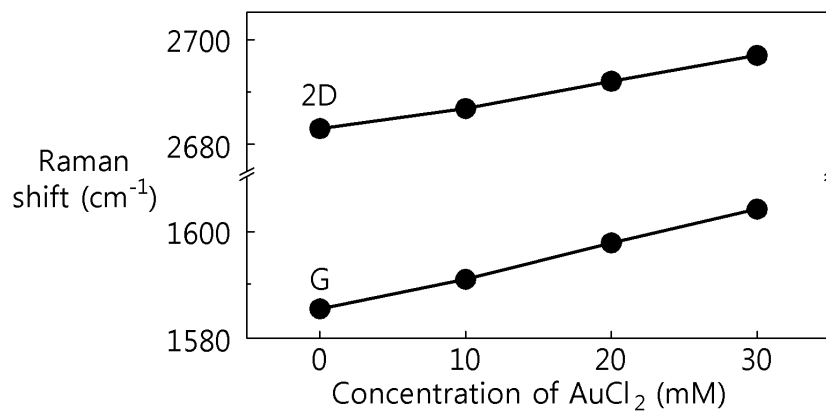
도면3



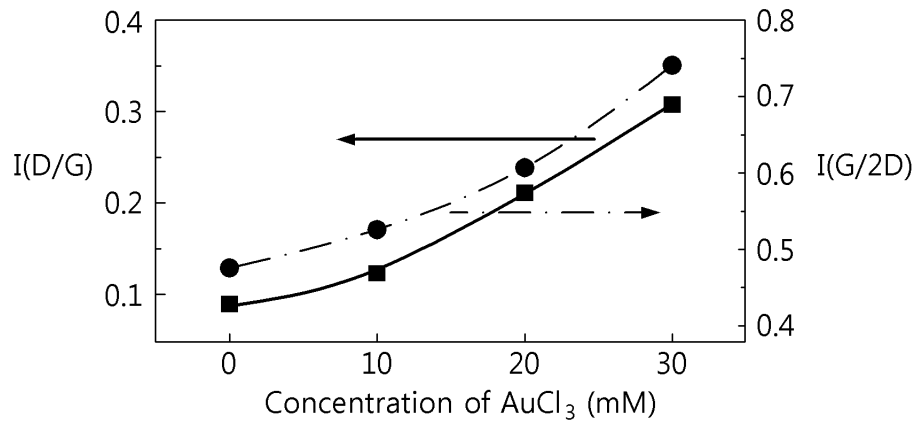
도면4a



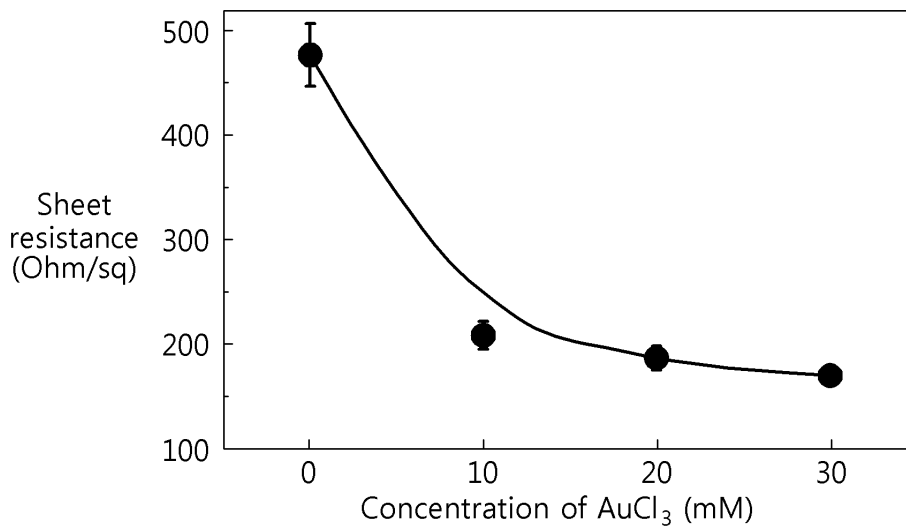
도면4b



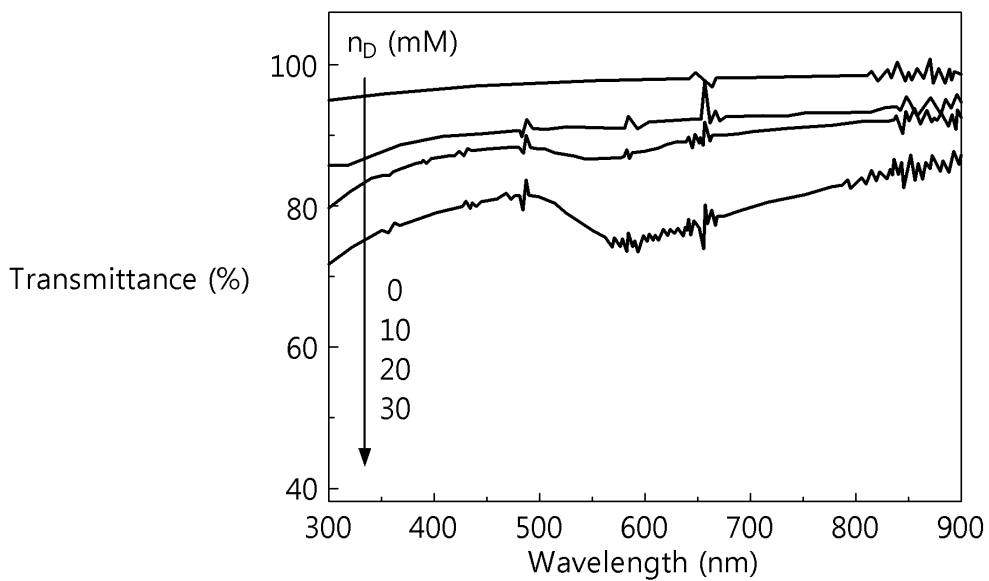
도면4c



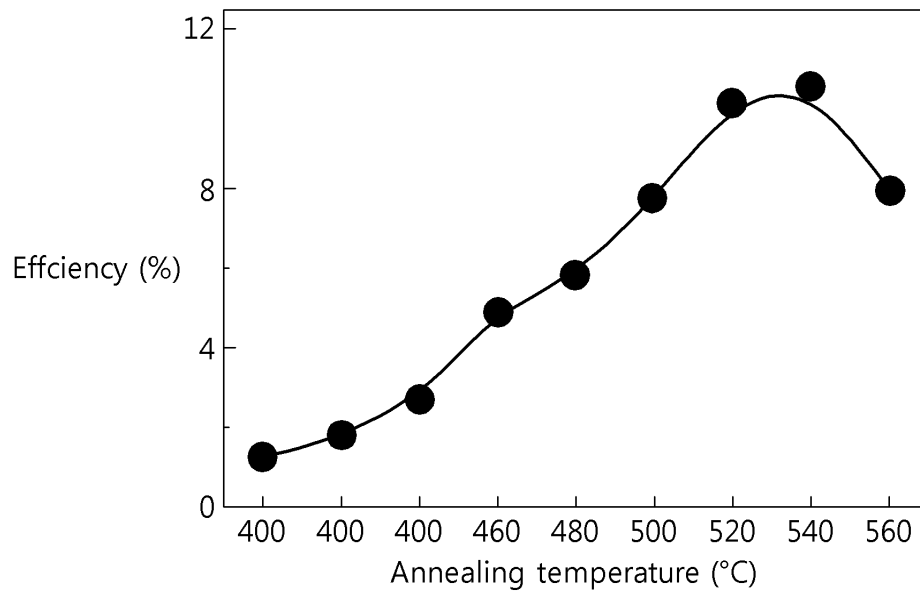
도면5



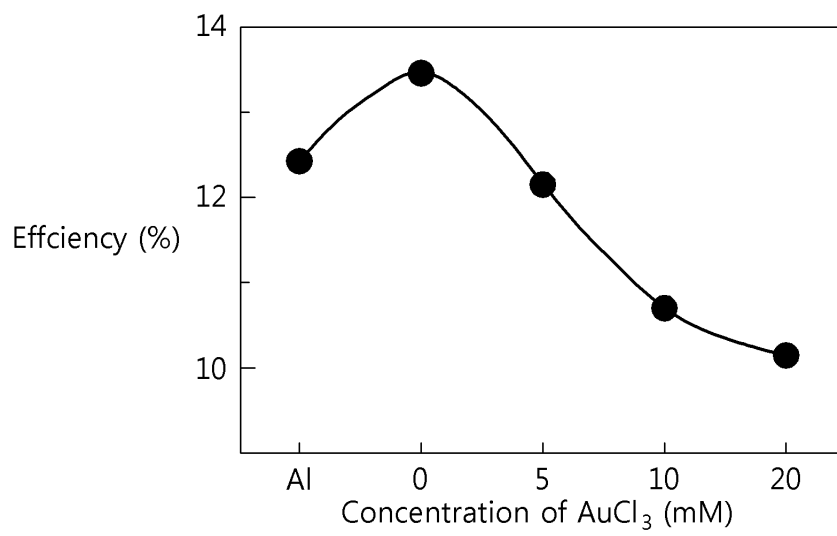
도면6



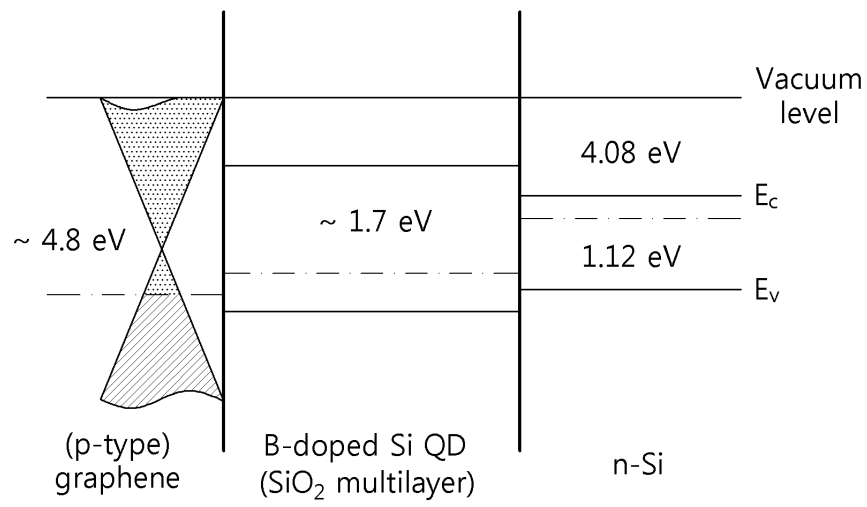
도면7



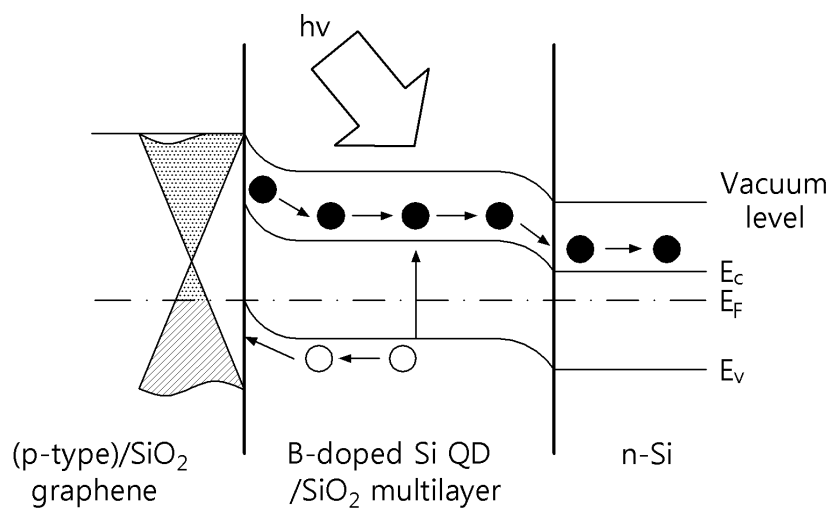
도면8



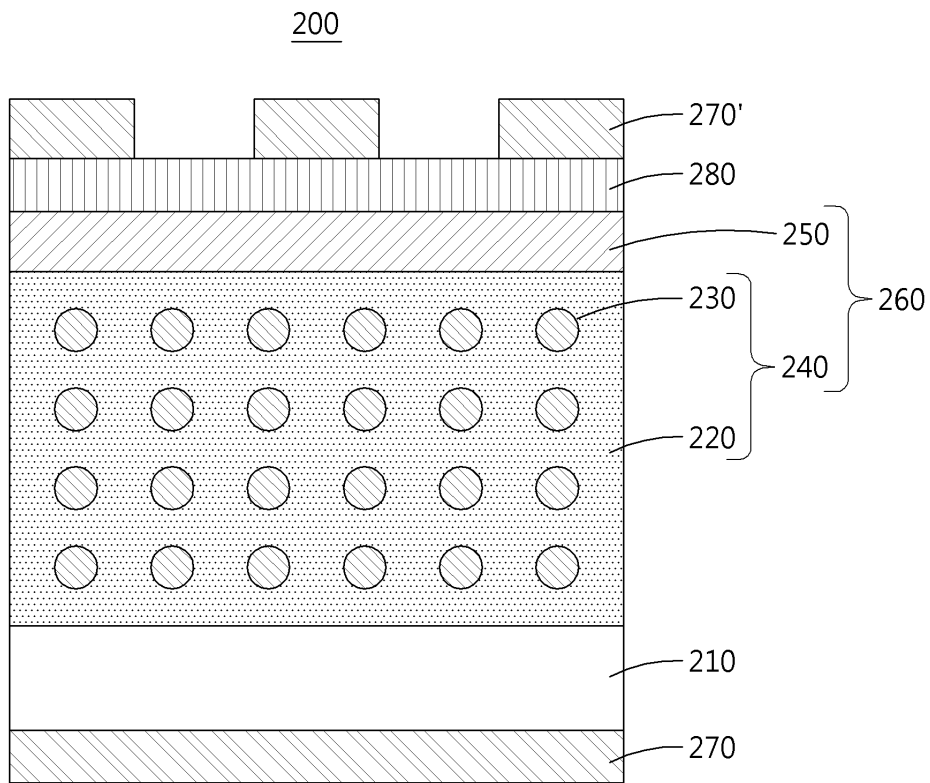
도면9a



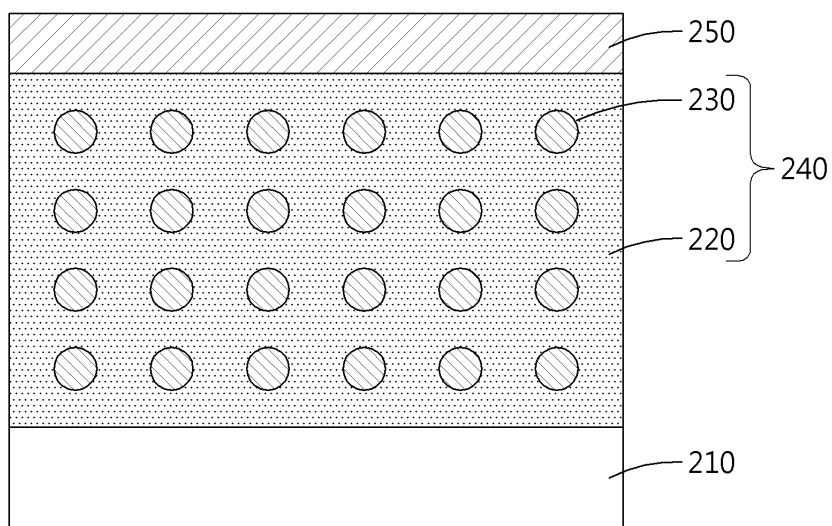
도면9b



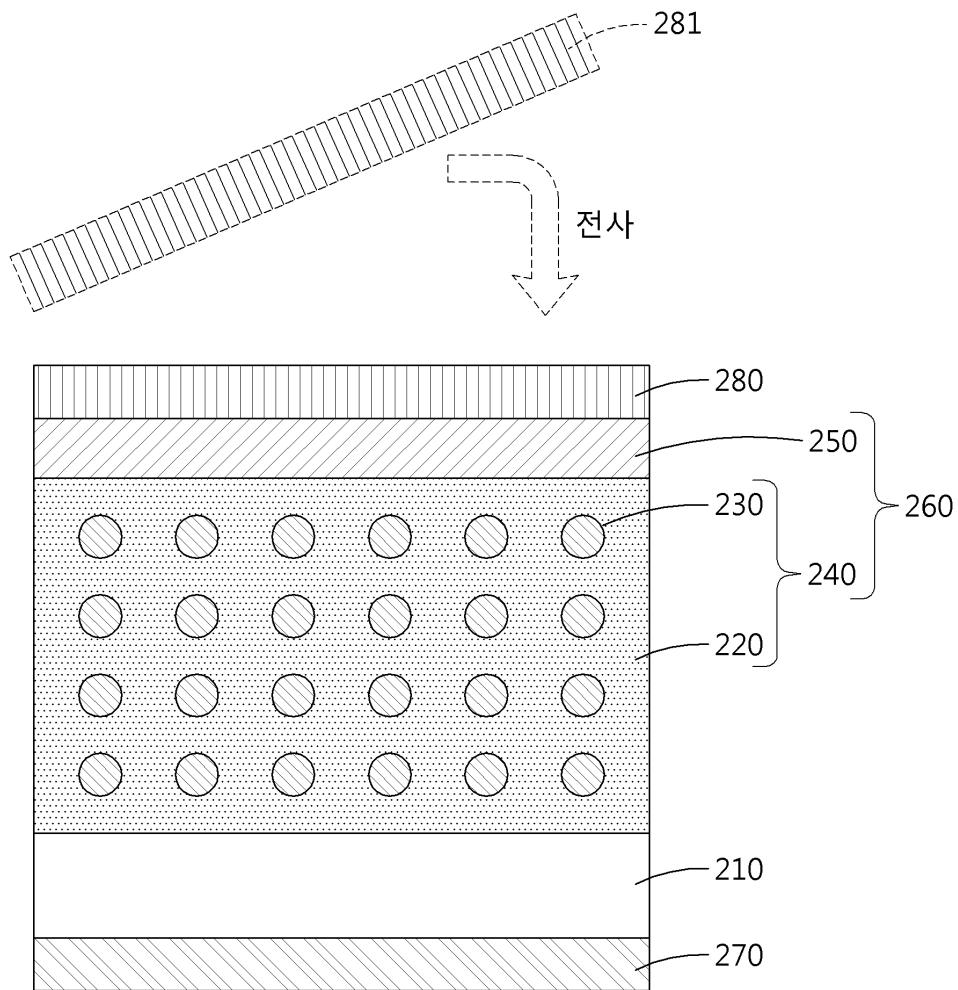
도면10



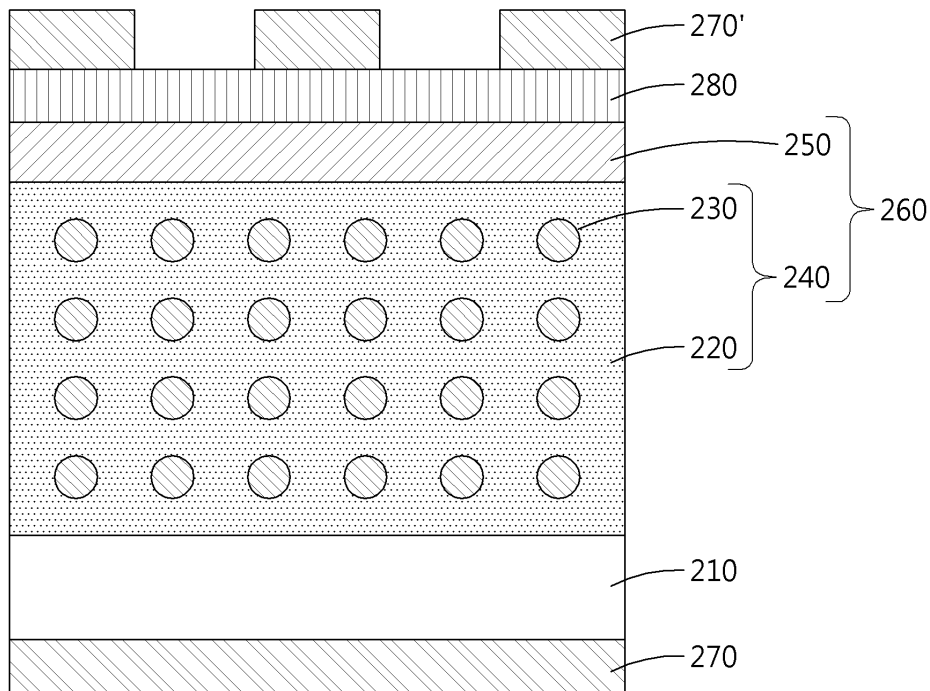
도면11a



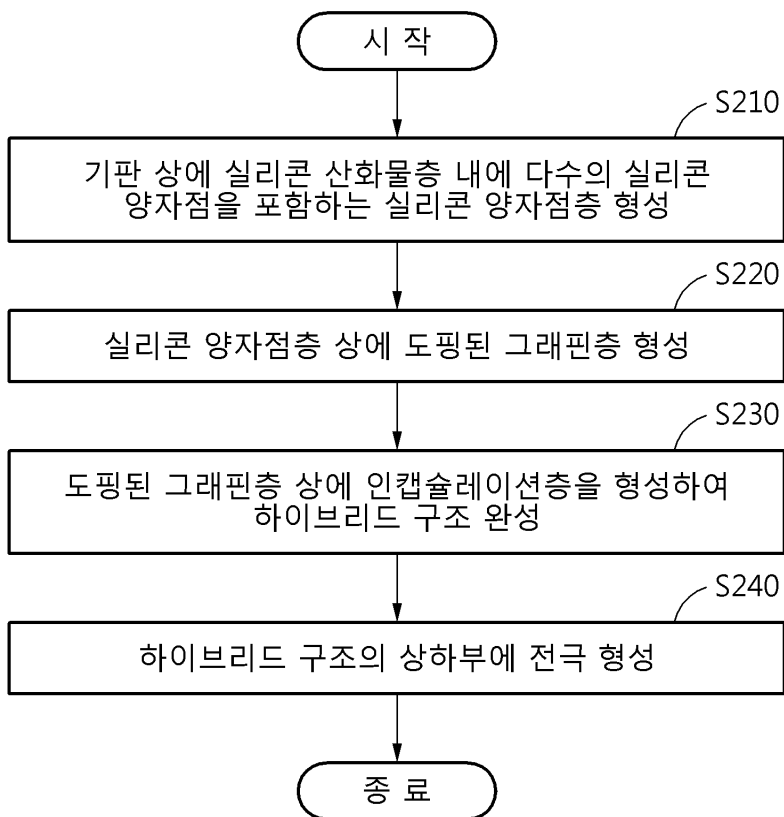
도면11b



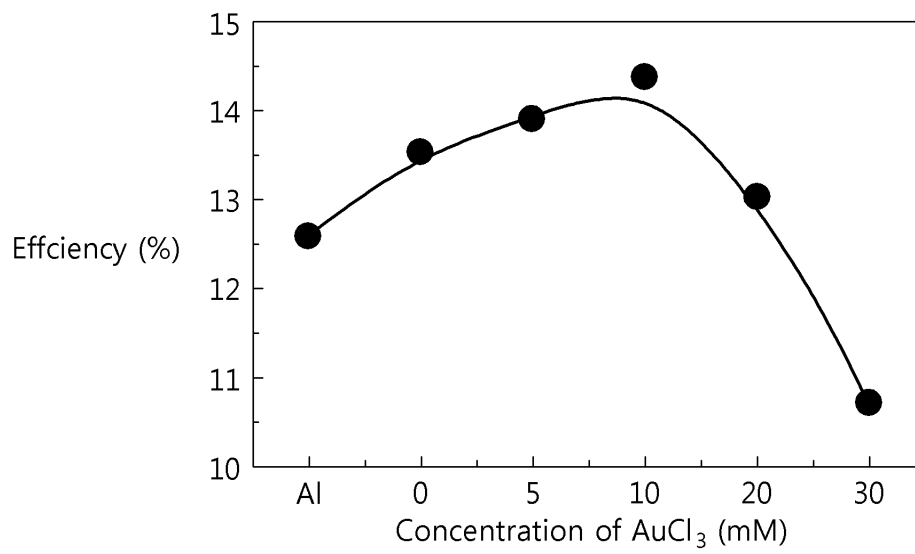
도면11c



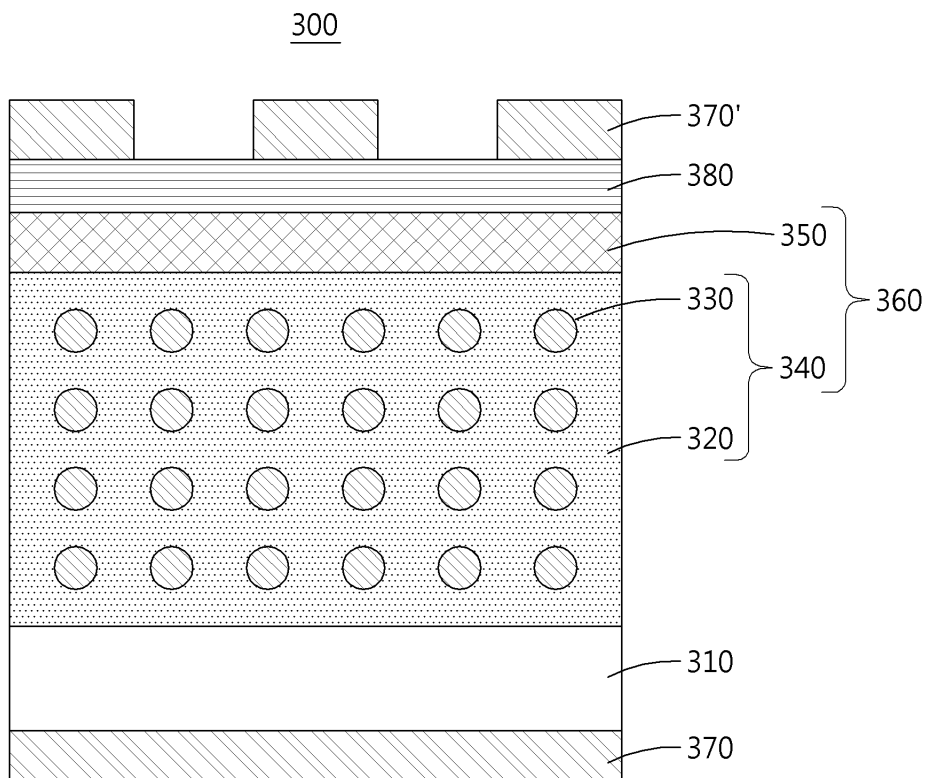
도면12



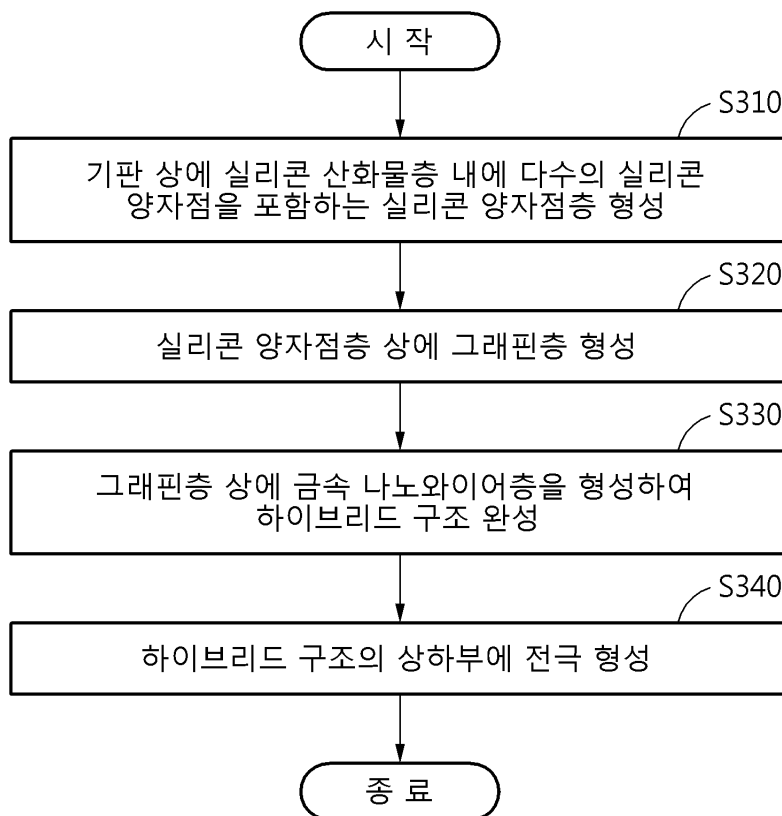
도면13



도면14



도면15



도면16

