



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월15일
 (11) 등록번호 10-1639616
 (24) 등록일자 2016년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) **H01L 31/18** (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0180712
 (22) 출원일자 2014년12월15일
 심사청구일자 2014년12월15일

(65) 공개번호 10-2016-0072938
 (43) 공개일자 2016년06월24일

(56) 선행기술조사문헌
 K.T. FOUNTAINE ET. AL./MESOSCALE MODELING OF PHOTOELECTROCHEMICAL DEVICES: LIGHT ABSORTION AND CARRIER COLLECTION IN MONOLITHIC, TANDEM, SI/WO3 MIRCOWIRES.
 M. MIYAUCHI/PHOTOCATALYSIS AND PHOTOINDUCED HYDROPHILICITY OF WO3 THIN FILMS WITH UNDERLYING PT NANOPARTICLES.
 E.L. MILLER ET. AL./DEVELOPMENT OF REACTIVELY SPUTTERED METAL OXIDE FILMS FOR HYDROGEN-PRODUCING HYBRID MULTIJUNCTION PHOTOELECTRODES.
 KR1020090101188 A

(73) 특허권자
한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

(72) 발명자
임동찬
 서울특별시 양천구 목동동로 430 613동 1802호 (목동, 목동6단지아파트)

박선영
 경상남도 창원시 성산구 신촌로 94, 동부산아이존 빌아파트 201동 1503호
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 **금속 초박층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극 및 이를 포함하는 광전기화학 전지**

(57) 요약

본 발명은 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층; 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제공한다. 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극은 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상되는 효과가 있다.

대표도

100



(72) 발명자

허진희

경상남도 창원시 성산구 상남동 원이대로 774 성원
아파트 201동 1110호

홍은미

경상남도 양산시 북정로 116 103동 301호 (
북정동, 동원아파트)

이주열

경상남도 김해시 장유로288번길 15 104동 1102호
(무계동, 포스코더샵아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK3870

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 수질 오염물질-에너지 변환용 하이브리드 광전극 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2014.01.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘을 포함하는 제1 반도체 층;

금속 산화물인 제2 반도체 층; 및

상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 나노입자들;을 포함하고,

상기 금속 나노입자들은 10 nm 이하의 간격으로 서로 이격되어 포함되는 것을 특징으로 하는, 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물은 텅스텐 산화물, 티탄 산화물, 갈륨 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 마그네슘 산화물 및 나이오븀 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 오스뮴(Os) 및 이들의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 광전극은 금속을 포함하는 후면 전극을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극.

청구항 7

실리콘을 포함하는 제1 반도체 층을 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체 층 표면에 10 nm 이하의 간격으로 서로 이격되도록 금속 나노입자들을 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 형성된 금속 나노입자들 상부에 금속 산화물인 제2 반도체 층을 형성하는 단계(단계 3);를 포

합하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 2의 금속 나노입자는 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 오스뮴(Os)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 단계 3의 금속 산화물은 텅스텐 산화물, 티탄 산화물, 갈륨 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 마그네슘 산화물 및 나이오븀 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법.

청구항 12

실리콘을 포함하는 제1 반도체 층; 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 나노입자층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 광전극;

기준전극;

상대전극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 금속 나노입자들은 10 nm 이하의 간격으로 서로 이격되어 포함되는 것을 특징으로 하는,는 탠덤 구조의 광전기화학전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 기준전극(reference electrode)은 수소전극(Pt/H₂), 칼로멜전극(Hg/HgCl₂), 은-염화은전극(Ag/AgCl), 수은-황산수은전극(Hg/HgSO₄) 및 수은-산화수은전극(Hg/HgO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 수용액계 기준전극인 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 상대전극(counter electrode)은 백금(Pt), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd) 및 탄탈륨(Ta)로 구성된 군으로부터 선택된 1 종 이상의 금속 또는 이들의 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지.

청구항 15

실리콘을 포함하는 제1 반도체 층 및 금속 산화물인 제2 반도체 층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법에 있어서,

상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)나노입자들;을 10 nm 이하의 간격으로 서로 이격되도록 형성하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 초박층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극 및 이를 포함하는 광전기화학전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 에너지 문제와 환경 문제를 해결하기 위한 많은 연구들이 세계 곳곳에서 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서 신재생에너지 개발에 대한 연구가 단연 압도적인데, 신재생에너지는 부족한 화석연료를 대체할 수 있는 지속 재생가능한 에너지원으로서, 청정한 에너지 공급시스템으로 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있을 것으로 전망되고 있다. 태양에너지, 풍력에너지, 지열에너지, 해양에너지, 바이오매스에너지, 수소에너지와 같은 신재생에너지원들이 효과적으로 생산되고 소비될 수 있는 시스템을 개발하기 위해서 정부와 기업들이 신재생 에너지 시스템 연구에 많은 연구가 진행중이다.

[0003] 신재생에너지 중에서도 특히, 수소에너지(H₂)는 풍부한 자원인 물(H₂O)로부터 생산될 수 있어 지속가능하며, 연료로 사용 후에는 다시 물이 되므로 재생이 가능하다. 또한, 연소 시에 온실가스인 이산화탄소뿐만 아니라 황산가스(SO_x), 질산가스(NO_x), 분진 등과 같은 대기오염의 원인이 되는 물질들을 배출하지 않기 때문에 친환경적이다.

[0004] 에너지밀도가 높아 같은 양의 다른 에너지원보다 훨씬 더 많은 에너지량을 얻을 수 있으며, 고압가스 또는 액체 수소 형태로 이동시키기 쉽고, 수소저장합금 등을 이용하여 저장하기도 용이하다. 그래서 현재는 산업 전반에 걸쳐서 기초소재부터 수소자동차, 연료전지, 로켓연료 등에 이르기까지 여러 분야에서 이용되고 있으며 신재생 에너지원으로서 사회적으로 큰 관심을 받고 있다.

[0005] 수소에너지를 생산하는 방법으로는 물의 전기분해 방법이 있다. 물의 전기분해는 아주 간단하고 신뢰성이 높으며 수소에너지의 대량 생산이 가능하다는 장점이 있지만, 물의 전기분해 시 사용되는 전기에너지의 비용이 높아 고가의 수소에너지를 생산한다. 이에 따라, 저렴한 비용으로 물을 효과적으로 분해하기 위해 태양광에너지를 이용한 광전기효과를 사용하는 수소생산방법이 고안되었다.

[0006] 광전기화학셀(Photoelectrochemical Cell)을 이용한 물 분해(Water Splitting) 방법은 1972 년 도쿄대의 Fujishima 교수와 Honda 교수가 티탄 산화물(TiO₂)로 광자(photon)를 이용한 물의 분해반응에 대하여 보고한 이래 수십여 년 동안 연구가 진행되어 왔다.

[0007] 광전기화학적으로 수소를 생산하는 기술은 태양전지(Solar Cell) 시스템의 목적과 유사하지만, 광자에 의해 발생한 전자정공쌍(Electron-Hole Pair; EHP)이 전기 생산을 유도하는 것이 아니라 물의 산화환원반응을 통하여 수소기체와 산소기체의 발생을 유도한다는 것에 차이가 있다.

- [0008] 위와 같이 광전기화학전지(photoelectrochemical cell)을 이용한 물 분해를 통해서 무한한 태양광에너지와 지구의 풍부한 자원인 물을 이용하여 지속재생가능하고 청정한 시스템으로 수소에너지를 생산해낼 수 있다. 또한, 광전기화학전지를 이용한 물분해는 수소에너지와 더불어 산소를 생산하므로, 유기물분해와 정화작용에 이용할 수가 있으며, 오존으로 합성하여 적합한 곳에 응용도 가능하다.
- [0009] 광전기화학전지를 구성하는 반도체산화물을 포함한 광전극은, 태양광을 흡수하여 전자-홀의 엑시톤(exciton)을 형성하며 상대전극과는 외부회로로 연결되어 있다. 두 전극은 수용액 전해질과 접촉하게 되어 있으며, 두 전극에서는 각각 물의 산화와 환원반응이 일어나게 되어 산소와 수소를 생산하게 된다.
- [0010] 일반적으로 물분해 에너지(1.23 eV) 이상의 밴드갭을 갖는 무기 반도체를 이용하여 광전기화학 물분해 셀을 제조할 수 있으나 TiO₂, WO₃ 와 같은 단층 무기물로 제조된 셀의 경우, UV 파장을 주로 흡수하기 때문에 태양광-수소 전환 효율이 1% 미만으로 매우 낮다. 주로 밴드갭이 2.5 eV 이상인 SrTiO₃, TiO₂, WO₃ 등이 주된 재료로 사용되고 있으나, 밴드갭이 2.5 eV 이상인 재료들은 주로 태양광의 4% 미만을 차지하는 자외선 파장 흡수하여 홀과 전자를 만들어 내기 때문에 태양-수소 에너지전환 효율이 매우 낮아 경제적이지 못하다.
- [0011] 또한 생성된 전자/홀 쌍이 빠르게 재조합되고 역반응이 쉽게 일어나며 가시광선에 의한 무기 반도체의 활성화가 낮다는 문제점이 있다.
- [0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 서로 다른 빛의 흡수 영역을 가지는 두 개의 반도체 층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지가 개시된 바 있다(Nano Energy, 2013, 2, 351).
- [0013] 일반적으로 이러한 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 구성 요소는 화학반응에 필요한 전자-정공 쌍을 생성하기 위해 필요한 두 개의 광자이다. 예를 들어, 대다수의 캐리어가 수소를 생산하기 위해 광기전력셀 하부(예를 들어, 후면 전극)에서 금속 전극으로 주입되고, 상부 광전극에서 물의 산화반응이 수행된다.
- [0014] 상부/하부 반도체 층에서의 계면간 재결합(interface recombination)은 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효과를 얻기 위한 중요한 요소이며, 상부/하부 반도체 층의 계면에서 밴드갭 정렬과 저항 거동은 효율적인 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하는 데 가장 중요한 문제이다.
- [0015] 일반적으로, 금속 산화물을 포함하는 반도체 층과 실리콘을 포함하는 반도체 층의 계면은 비저항 거동을 나타낸다.
- [0016] 이에, 본 발명자들은 태양광-수소 에너지전환 효율을 향상시키기 위해 연구하던 중, 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에서, 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 개발하였으며, 이를 통해 태양광-수소 에너지전환 효율이 향상되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 태양광-수소 에너지전환 효율을 향상시키기 위하여 금속 초박층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극 및 이를 포함하는 광전기화학전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

- [0019] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층;
- [0020] 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및
- [0021] 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은
- [0023] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층을 준비하는 단계(단계 1);
- [0024] 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체 층 표면에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 형성하는 단계(단계 2); 및
- [0025] 상기 단계 2에서 형성된 금속 초박층 표면에 금속 산화물인 제2 반도체 층을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 나아가, 본 발명은
- [0027] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층; 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 광전극;
- [0028] 기준전극;
- [0029] 상대전극; 및
- [0030] 전해질;을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지를 제공한다.
- [0031] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0032] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층 및 금속 산화물인 제2 반도체 층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법에 있어서,
- [0033] 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 형성하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극은 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 광전기화학전지용 광전극의 구조를 나타낸 모식도이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광전극을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광전극을 포함하는 광전기화학전지의 광전기화학 거동을 나타낸 그래프이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극을 라만 분광 분석법으로 분석한 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극을 광전도 원자현미경(Photoconductive-AFM)으로 분석한 I-V 특성 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극을 광전도 원자현미경(Photoconductive-AFM)으로 분석한 전류 응답 그래프 및 전압 응답 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은
- [0037] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층;
- [0038] 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및
- [0039] 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 위치하는 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제공한다.

- [0040] 이때, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 일례로서 도 1에 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 구조를 모식도로 나타내었으며,
- [0041] 이하, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에 대하여 상세히 설명한다.

- [0042] 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에서 상부/하부 반도체 층에서의 계면간 재결합(interface recombination)은 우수한 성능을 얻기 위한 중요한 요소이다. 특히, 상부/하부 반도체 층의 계면에서 밴드갭 정렬과 저항 거동은 효율적인 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하는 데 가장 중요한 문제이다.
- [0043] 일반적으로, 금속 산화물을 포함하는 반도체 층과 실리콘을 포함하는 반도체 층의 계면은 비저항 거동을 나타낸다. 이에 따라, 태양광-수소 에너지전환 효율이 감소하는 문제가 있다.

- [0044] 이에, 본 발명에서는 태양광-수소 에너지전환 효율을 향상시키기 위해 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제공한다.
- [0045] 이때, 초박층이라는 것은 박막 형태뿐만 아니라, 다양한 형태(입자 형태, 와이어 형태, 로드 형태 등)의 물질들이 분포되어 형성된 층을 의미한다.
- [0046] 상기와 같이, 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상된다.

- [0047] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극(100)은 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층(20); 및 금속 산화물인 제2 반도체 층(40);을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극이며, 특히, 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer, 30);을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0048] 구체적으로, 상기 금속 초박층(30)은 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 오스뮴(Os) 등의 금속 또는 상기 금속의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 금 또는 백금일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 금속 초박층은 박막 형태, 입자 형태, 와이어 형태 및 로드 형태등일 수 있으며, 바람직하게는 박막

형태 또는 입자 형태일 수 있고, 더욱 바람직하게는 나노 입자 형태일 수 있다. 금속 초박층의 형태는 금속의 종류에 따라 그 표면 에너지가 다르기 때문에 열처리시 다양한 형태로 존재할 수 있다. 이때, 특히 금(Au)으로 금속 초박층을 형성하는 경우 금속 초박층은 나노 입자 형태를 띄며, 금 나노 입자가 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 가장 우수하다.

[0050] 나아가, 상기 금속 초박층의 두께는 1 nm 내지 10 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 금속 초박층의 두께가 1 nm 미만일 경우에는 금속 초박층의 형성으로 인한 효과를 얻을 수 없는 문제가 있으며, 10 nm를 초과하는 경우에는 광 투과율이 낮아져서 에너지 전환 효율이 감소하는 문제가 있다.

[0051] 또한, 상기 금속 산화물은 텅스텐 산화물, 티탄 산화물, 갈륨 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 마그네슘 산화물 및 나이오븀 산화물 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 일례로써, 텅스텐 산화물(WO₃)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0052] 또한, 상기 제2 반도체 층(40)의 두께는 50 nm 내지 1,000 nm일 수 있으며, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0053] 한편, 상기 광전극(100)은 금속을 포함하는 후면 전극(10)을 더 포함하는 것이 바람직하다. 후면 광전극을 포함하는 광전기화학전지를 제조하였을 때, 후면 전극을 통해 전자가 상대 전극으로 이동하여 반응을 수행할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명은

[0055] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층을 준비하는 단계(단계 1);

[0056] 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체 층 표면에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0057] 상기 단계 2에서 형성된 금속 초박층 표면에 금속 산화물인 제2 반도체 층을 형성하는 단계(단계 3);를 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법을 제공한다.

[0058] 이하, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0059] 먼저, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에 있어서, 단계 1은 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층을 준비하는 단계이다.

[0060] 상기 단계 1에서는 일반적으로 사용될 수 있는 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층을 준비한다.

[0061] 구체적으로, 상기 단계 1의 제1 반도체층의 준비는 일반적인 반도체 공정 즉, 단결정 성장, 규소봉 절단 및 웨이퍼 표면 연마에 의해 생성된 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)로 제조될 수도 있겠으나, 이에 제한되지 않는다.

[0062] 다음으로, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체 층 표면에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 형성하는 단계이다.

[0063] 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에서 상부/하부 반도체 층에서의 계면간 재결합(interface recombination)은 우수한 성능을 얻기 위한 중요한 요소이다. 특히, 상부/하부 반도체 층의 계면에서 밴드갭 정렬과 저항 거

동은 효율적인 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하는 데 가장 중요한 문제이다.

- [0064] 일반적으로, 금속 산화물을 포함하는 반도체 층과 실리콘을 포함하는 실리콘을 포함하는 반도체 층의 계면은 비저항 거동을 나타낸다. 이에 따라, 태양광-수소 에너지전환 효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0065] 이에, 본 발명에서는 태양광-수소 에너지전환 효율을 향상시키기 위해 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer)을 형성하여 광전극을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0066] 상기와 같이, 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 형성함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상된다.
- [0067] 구체적으로, 상기 단계 2의 금속 초박층은 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 오스뮴(Os) 등의 금속 또는 상기 금속의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 금 또는 백금일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 단계 2의 금속 초박층은 박막 형태, 입자 형태, 와이어 형태 및 로드 형태등일 수 있으며, 바람직하게는 박막 형태 또는 입자 형태일 수 있고, 더욱 바람직하게는 나노 입자 형태일 수 있다. 금속 초박층의 형태는 금속의 종류에 따라 그 표면 에너지가 다르기 때문에 다양한 형태로 존재할 수 있다. 이때, 특히 금(Au)으로 금속 초박층을 형성하는 경우 금속 초박층은 나노 입자 형태를 띄며, 금 나노 입자가 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 가장 우수하다.
- [0069] 나아가, 상기 단계 2에서 형성되는 금속 초박층의 두께는 1 nm 내지 10 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 금속 초박층의 두께가 1 nm 미만일 경우에는 금속 초박층의 형성으로 인한 효과를 얻을 수 없는 문제가 있으며, 10 nm를 초과하는 경우에는 광 투과율이 낮아져서 에너지 전환 효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0070] 다음으로, 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 형성된 금속 초박층 표면에 금속 산화물인 제2 반도체 층을 형성하는 단계이다.
- [0071] 상기 단계 3에서는 탠덤 구조를 형성하기 위한 반도체 층으로 금속 산화물인 제2 반도체 층을 형성한다.
- [0072] 구체적으로, 상기 단계 3의 금속 산화물은 텅스텐 산화물, 티탄 산화물, 갈륨 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 마그네슘 산화물 및 나이오븀 산화물 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 일례로써, 텅스텐 산화물(WO₃)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0073] 또한, 상기 단계 3의 제2 반도체 층의 두께는 50 nm 내지 1,000 nm일 수 있으며, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0074] 나아가, 본 발명은
- [0075] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층; 금속 산화물인 제2 반도체 층; 및 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이

에 위치하는 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 포함하는 광전극;

- [0076] 기준전극;
- [0077] 상대전극; 및
- [0078] 전해질;을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지를 제공한다.

- [0079] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지는 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함하는 광전극을 포함한다. 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극은 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상되는 효과가 있다.

- [0080] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지에 있어서, 상기 기준전극(reference electrode)은 수소전극(Pt/H₂), 칼로멜전극(Hg/HgCl₂), 은-염화은전극(Ag/AgCl), 수은-황산수은전극(Hg/HgSO₄) 및 수은-산화수은전극(Hg/HgO) 등의 수용액계 기준전극일 수 있다.

- [0081] 또한, 상기 상대전극(counter electrode)은 백금(Pt), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd) 및 탄탈륨(Ta) 등의 금속 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

- [0082] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0083] 실리콘을 포함하는 제1 반도체 층 및 금속 산화물인 제2 반도체 층을 포함하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법에 있어서,
- [0084] 상기 제1 반도체층 및 제2 반도체층 사이에 금속 초박층(metal ultra-thin layer);을 형성하는 것을 특징으로 하는 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키는 방법을 제공한다.

- [0085] 본 발명에서는 광전기화학전지용 광전극의 효율을 향상시키기 위해 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 구조의 광전기화학전지용 광전극은 두 개의 반도체 층 사이에 금속 초박층을 포함함으로써, 금속 산화물인 반도체 층 및 실리콘을 포함하는 반도체 층 사이에 저항 접촉(ohmic contact)을 형성할 수 있다. 이에 따라, 광을 통해 생성된 전자와 정공의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다. 특히, 적절한 사이 간격을 가지도록 정렬된 나노 입자를 형성하는 금(Au) 초박층은 여기자(exciton) 생성의 증가 및 금 나노 입자 사이에서 발생하는 표면 플라즈몬 공진과 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling)으로 인한 광활성 반도체 층 및 계면에서 저항 감소로 인해 광전류 밀도가 현저히 향상되는 효과가 있다.

- [0086] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세하게 설명한다.

- [0087] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0088] <실시예 1> 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조 1
- [0089] 단계 1: N형 실리콘 기판(<100>-정렬, 저항 : 5 ~ 10 Ω·cm, 직경 : 100 mm, 두께 : 375 μm, single side polished, Okmetic Finland) 상부에 마이크로 구조의 실리콘 어레이를 제조하였다.

- [0090] 마이크로 구조의 실리콘 어레이를 형성하는 것은 다음과 같다.
- [0091] 실리콘 웨이퍼를 100 % 질산에서 5 분 동안 2 회 침지시키고, 69 % 발연 질산(fuming nitric acid)에서 15 분 동안 침지시켜 세정하고, 증류수로 세척하였다. 또한, 1 % 수용성 불산(HF)에 침지시켜 실리콘 질화물 증착 전에 자연 산화막을 제거하고, 건조시켰다. 이후, 100 nm 두께의 질소가 풍부한 실리콘(SiRN)을 저압 화학 기상 증착법(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)를 사용하여 증착시켰다. 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE, Adixen AMS100DE)을 이용하여 실리콘 웨이퍼 후면에 증착된 SiRN 층을 제거하였다. LPCVD로 인해 인 산화물로 덮여 있는 후면을 추후 알루미늄과 저항 접촉을 시키기 위한 n+를 형성하기 위하여 1050 °C의 온도에서 15 분 동안 가열하였다. 이후 잔류된 인 산화물 층은 불화 수소에 침지시켜 제거하였다. 다시 한번, 100 nm의 SiRN 층을 전체 웨이퍼 상부에 성장시키고, RIE를 사용하여 전면을 제거하였다.
- [0092] 자외선 리소그래피(UV-lithography)를 사용하여 마이크로기둥(micropillar)의 어레이(직경 4 μm , 간격 2 μm , 층 전 밀도 35 %)를 형성하고, 딥 반응성 이온 에칭(deep reactive ion etching, DRIE)으로 Bosch 공정을 통해 측벽 상에 패시베이션 층을 생성하였다. 마이크로기둥의 높이는 에칭 시간에 의해 결정되며, 10 분으로 설정하여 약 30 μm 의 높이를 가지는 마이크로기둥이 형성되었다. 에칭 후, 20 분 동안 세정한 후, 기판을 건조시켰다.
- [0093] 실리콘 마이크로기둥 어레이의 붕소 도핑은 고체 소스 도태이션(solid source dotation, SSD)을 사용하여 수행하였다.
- [0094] 상기와 같은 방법으로 실리콘을 포함하는 제1 반도체층을 준비하였다.
- [0095] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체층 표면에 전자빔 증착법(E-beam evaporation method)으로 1 nm 두께의 백금(Pt) 초박층을 형성하였다.
- [0096] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 백금 초박층 표면에 고주파 마그네트론 스퍼터링(rf magnetron sputtering)으로 250 nm 두께의 텅스텐 산화물(WO₃)인 제2 반도체 층을 형성하였다.
- [0097] 이때, 고주파 마그네트론 스퍼터링은 50 W의 고주파 파워, 50 sccm 유량의 아르곤, 0.5 sccm 유량의 산소, 5 mtorr의 압력 및 실온에서 수행하였다.
- [0098] 이후, 후면 전극으로 상기에서 형성된 제2 반도체 층 표면에 100 nm의 알루미늄 전극을 형성하였으며, 마지막으로 오븐에서 500 °C의 온도로 2 시간 동안 열처리하여 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하였다.
- [0099] <실시에 2> 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 제조 2
- [0100] 단계 1: 상기 실시예 1의 단계 1과 동일하게 수행하여 실리콘을 포함하는 제1 반도체층을 준비하였다.
- [0101] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체층 표면에 전자빔 증착법(E-beam evaporation method)으로 약 10 nm 직경의 금(Au) 나노 입자를 포함하는 초박층을 형성하였다.
- [0102] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 금 나노 입자를 포함하는 초박층 표면에 고주파 마그네트론 스퍼터링(rf magnetron sputtering)으로 250 nm 두께의 텅스텐 산화물(WO₃)인 제2 반도체 층을 형성하였다.
- [0103] 이때, 고주파 마그네트론 스퍼터링은 50 W의 고주파 파워, 50 sccm 유량의 아르곤, 0.5 sccm 유량의 산소, 5 mtorr의 압력 및 실온에서 수행하였다.
- [0104] 이후, 후면 전극으로 상기에서 형성된 제2 반도체 층 표면에 100 nm의 알루미늄 전극을 형성하였으며, 마지막으로 오븐에서 500 °C의 온도로 2 시간 동안 열처리하여 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하였다.
- [0105] <비교예 1>

- [0106] 단계 1: 상기 실시예 1의 단계 1과 동일하게 수행하여 실리콘을 포함하는 제1 반도체층을 준비하였다.
- [0107] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 제1 반도체층 표면에 고주파 마그네트론 스퍼터링(rf magnetron sputtering)으로 250 nm 두께의 텅스텐 산화물(WO₃)인 제2 반도체 층을 형성하였다.
- [0108] 이때, 고주파 마그네트론 스퍼터링은 50 W의 고주파 파워, 50 sccm 유량의 아르곤, 0.5 sccm 유량의 산소, 5 mtorr의 압력 및 실온에서 수행하였다.
- [0109] 이후, 후면 전극으로 상기에서 형성된 제2 반도체 층 표면에 100 nm의 알루미늄 전극을 형성하였으며, 마지막으로 오븐에서 500 °C의 온도로 2 시간 동안 열처리하여 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 제조하였다.
- [0110] <실험예 1> 주사 전자 현미경 관찰
- [0111] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 형상을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광전극을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0112] 도 2 a), 도 2 b) 및 도 2 c)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 모두 제2 반도체 층인 텅스텐 산화물이 250 nm의 두께로 형성되었으며, 매끄러운 표면을 가진 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 또한, 도 2 g) 및 도 2 h)은 실시예 1 및 실시예 2의 광전극의 단면을 관찰한 사진으로, 도 2 g) 및 도 2 h)를 살펴보면, 백금 초박층이 형성된 실시예 1의 경우에는 백금 초박층이 1 nm 두께의 박막 형태로 형성된 것을 확인할 수 있으며, 금 나노 입자를 포함하는 초박층이 형성된 실시예 2의 경우에는 금 나노 입자가 직경 10 ~ 12 nm의 크기로 형성되고, 약 10 nm 이하의 간격으로 정렬된 것을 확인할 수 있었다.
- [0114] 특히, 상기 실시예 2의 경우에는 금 나노 입자가 적절한 간격으로 정렬되어 있음으로 인해, 탠덤 소자의 광학 특성에 영향을 미칠 수 있는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 효과가 발생할 것을 예상할 수 있다.
- [0115] <실험예 2> 광전기화학 거동 분석
- [0116] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 광전기화학 거동을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광전극을 포함한 광전기화학전지를 제조하였다.
- [0117] 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 포함한 광전기화학전지는 상대전극으로 백금 와이어(Pt wire), 기준전극으로 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 사용하였고, 광전극은 면적이 1.02 cm² 인 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극을 사용하였으며, 상기 광전극과 상대전극을 0.1 M의 황화나트륨(sodium sulfate, Na₂S)(pH ~3.6)이 포함된 전해질 수용액에 담지시켜 광전기화학전지를 제조하였다.
- [0118] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 광전극을 포함한 광전기화학전지를 사용하여 솔라 시뮬레이터로 AM 1.5(1 sun, 100 mW/cm²) 조건 하에서 시간에 따른 광전류를 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0119] 도 3에 나타난 바와 같이, 금속 초박층을 포함하지 않는 비교예 1의 광전극을 포함하는 광전기화학전지의 경우에는 전류 밀도가 0.21 mA/cm²으로 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0120] 이때, 백금 초박층이 형성된 광전극인 실시예 1의 광전극을 포함하는 광전기화학전지의 경우에는 전류 밀도가 0.41 mA/cm²로 비교예 1에 비해 약 95 % 향상된 것을 확인할 수 있었다.
- [0121] 특히, 본 발명의 탠덤 구조의 광전극 중 금 나노 입자를 포함하는 초박층이 형성된 광전극인 실시예 2의 광전극

을 포함하는 광전기화학전지의 경우에는 전류 밀도가 0.71 mA/cm^2 로 비교예 1에 비해 약 240 % 향상된 것을 확인할 수 있었다.

- [0122] 이러한 결과를 바탕으로, 제1 반도체 층과 제2 반도체 층 사이에 금속 초박층을 형성함에 따라 종래의 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극보다 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 형성되는 금속 초박층의 종류에 따라 다양한 전기적 특성이 변화할 수 있다는 것을 확인할 수 있으며, 특히 금 나노 입자를 포함하는 초박층의 경우 매우 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0123] <실험예 3> 라만 분광법 분석
- [0124] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 금속 초박층에서의 발산광을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극을 라만 분광 분석법으로 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0125] 도 4에 나타낸 바와 같이, 518 cm^{-1} 에서 나타난 피크와 710 cm^{-1} 및 805 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 각각 Si-Si 및 W-O-W 스트레치를 나타내는 피크인 것을 알 수 있다. 실리콘과 관련된 피크 강도만 다양한 금속의 종류에 따라 각 피크의 상대 피크 강도 비율을 비교하여 보면, 백금(Pt)을 사용한 경우 텅스텐 산화물의 가림 효과에 의해 금속 초박층이 없는 경우보다 더 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 반면, 금 나노 입자를 포함하는 초박층이 형성된 광전극의 경우 더욱 뚜렷하게 강화된 라만 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 금 나노 입자 존재 하에서, 실리콘과 관련된 피크 강도가 상당히 증가하였다. 이 결과는 금 나노 입자의 플라즈몬 공명 효과를 통해 이해될 수 있다.
- [0127] <실험예 4> 광전도 원자현미경 분석
- [0128] 본 발명에 따른 탠덤 구조의 광전기화학전지용 광전극의 광전류 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극을 광 조건에 따른 광전도 원자현미경(Photoconductive-AFM)으로 분석하였으며, I-V 특성 그래프, 전류 응답 그래프 및 전압 응답 그래프를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0129] 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극 모두 0 W에서 100 W로 광의 세기가 증가할수록 I-V 곡선이 좌측으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 반면, 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 광전극의 I-V 곡선은 서로 다른 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 금 나노 입자를 포함하는 초박층이 형성된 광전극인 실시예 2의 경우 I-V 곡선의 기울기가 증가하였으며, 백금 초박층이 형성된 실시예 1의 경우에는 I-V 곡선의 기울기가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 다른 형태의 I-V 곡선은 금속에 종류에 따라 제1 반도체 층과 제2 반도체 층 사이의 전기적 접촉 특성에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다.
- [0131] 상기 실시예 1은 제1 반도체 층과 제2 반도체 층에서 발생하는 전하 캐리어가 일정한 저항의 백금 초박층에서 재결합되는 것으로, 이에 따라, I-V 곡선의 기울기가 유지된다.
- [0132] 한편, 상기 실시예 2는 광 강도에 따라 I-V 곡선의 기울기가 변화하는 데, 이는 금 나노 입자를 포함하는 초박층의 표면 플라즈몬 공명 효과를 나타내는 것이다. 제1 반도체 층과 제2 반도체 층 사이에 형성된 금 나노 입자를 포함하는 초박층에서, 금 나노 입자 사이의 입자 간격으로 인해 근접장 플라즈몬 결합(near field plasmon coupling) 힘이 발생하고 국부적으로 강한 전자기장을 일으킬 수 있다. 또한, 동시에 광 여기된 전하 캐리어가 향상되어 제1 반도체 층과 제2 반도체 층 사이의 전기적 저항이 감소된다. 결과적으로, 광 강도가 증가되어 I-V 곡선의 기울기가 향상된다.
- [0133] 나아가, 도 6에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 백금의 전기 전도도가 금보다 더 낮지만, 더 빠른 광전류 응답을

보여주는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 매우 제한적인 접촉 면적과 준-연속적인 금 나노 입자의 형상에 기인한다. 준-연속적인 금 나노 입자를 포함하는 초박층은 광활성 반도체 층과 적은 접촉 면적을 가짐에 따라, 좁고 적은 경로를 통해 높은 전하 이동 저항을 가지며, 높은 계면 과전압과 느린 전류 응답을 야기시킨다.

[0134] 이와 같이, 금 나노 입자를 포함하는 초박층이 형성된 광전극이 매우 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

- [0135] 100 : 광전극
- 10 : 후면 전극
- 20 : 제1 반도체층
- 30 : 금속 초박층
- 40 : 제2 반도체층

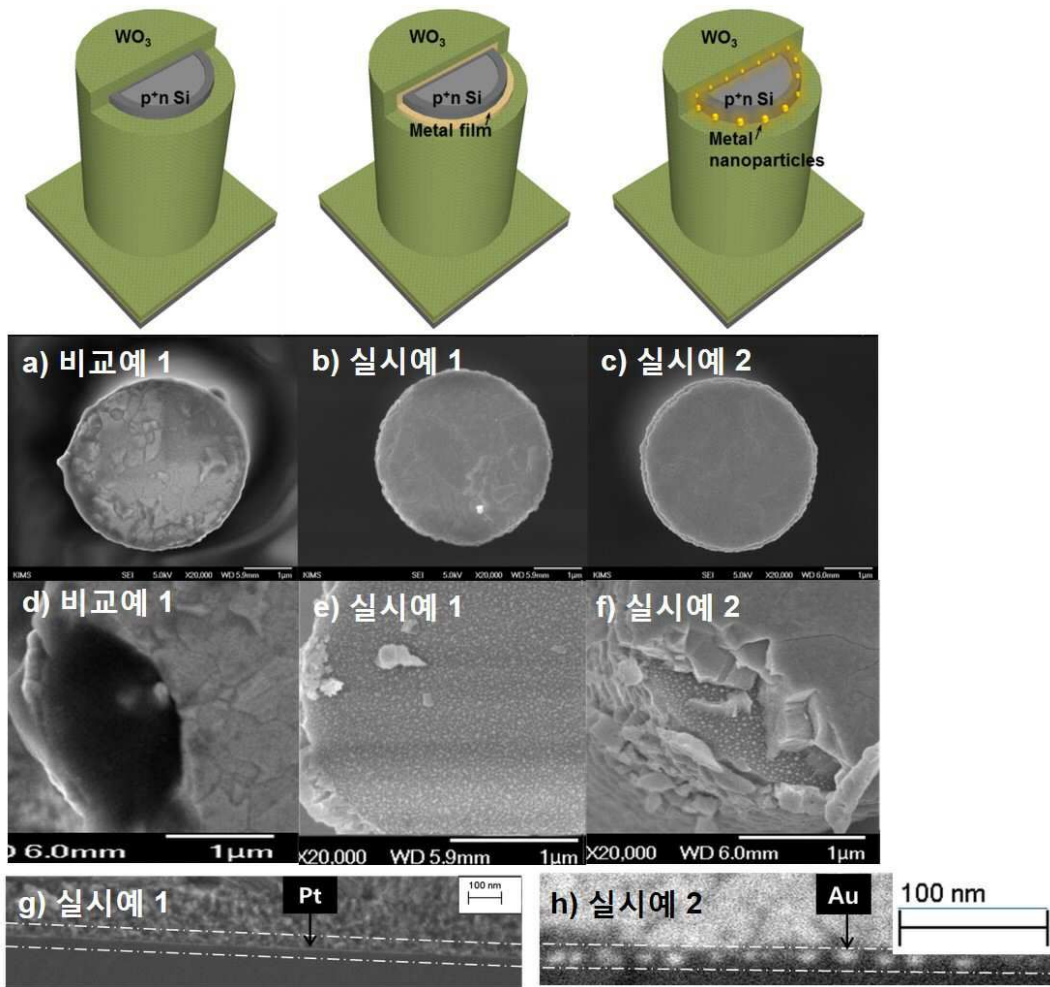
도면

도면1

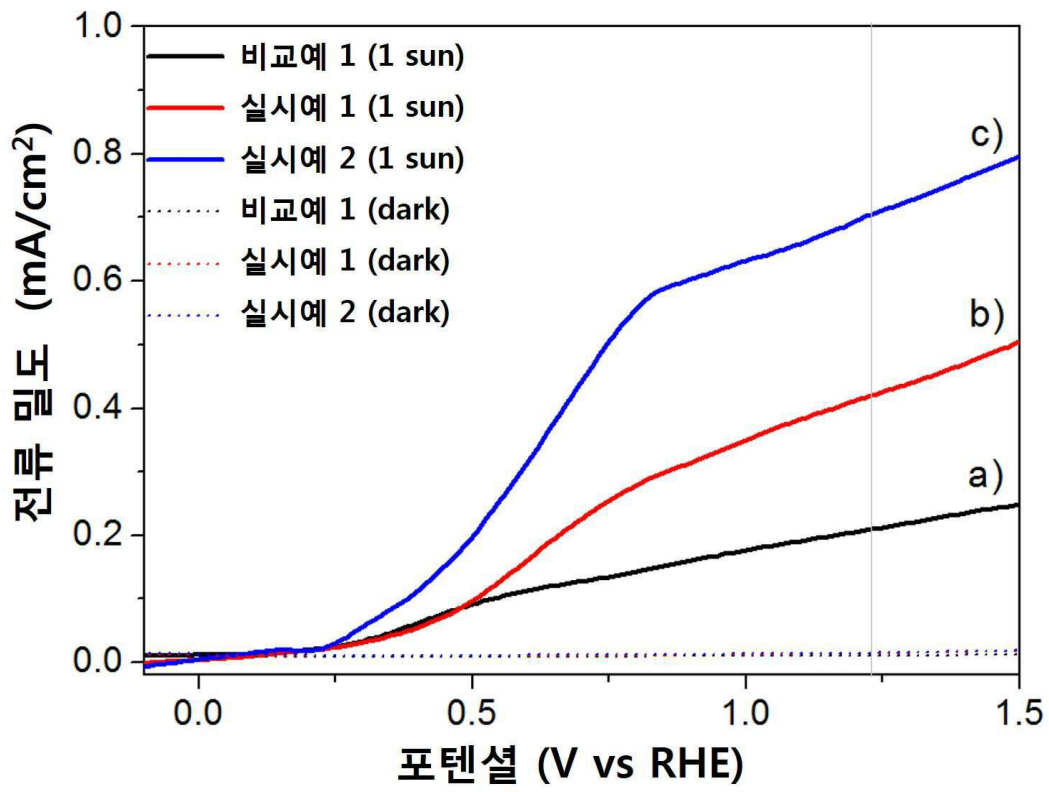
100



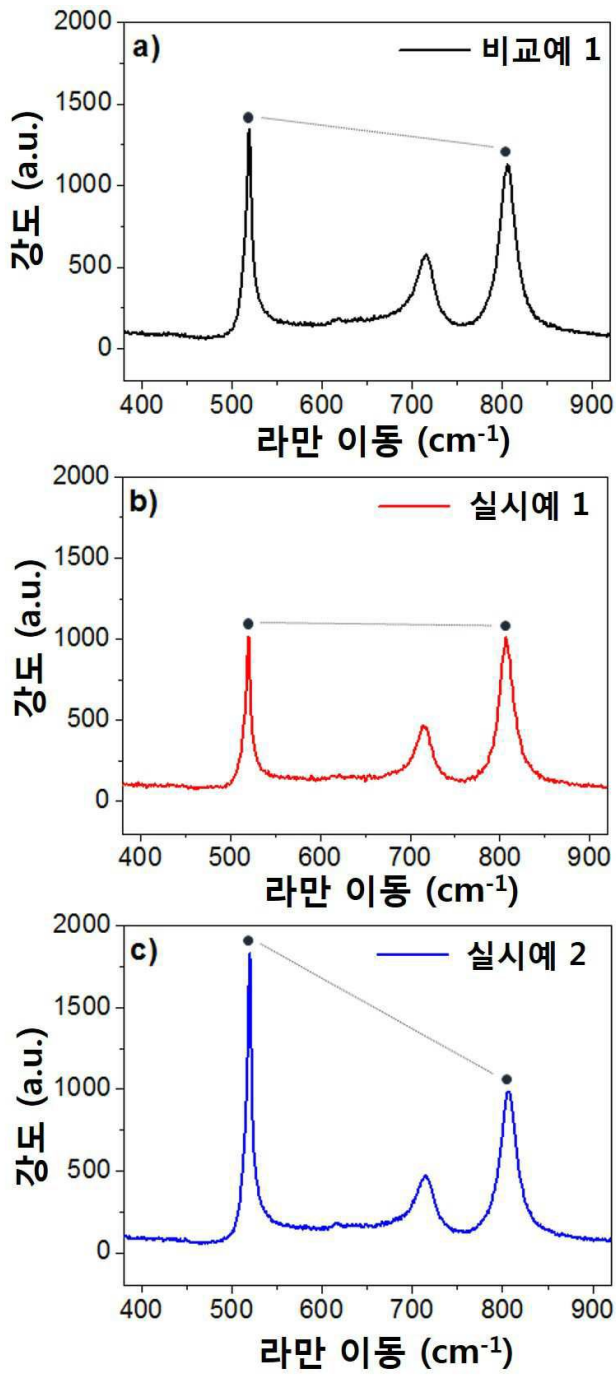
도면2



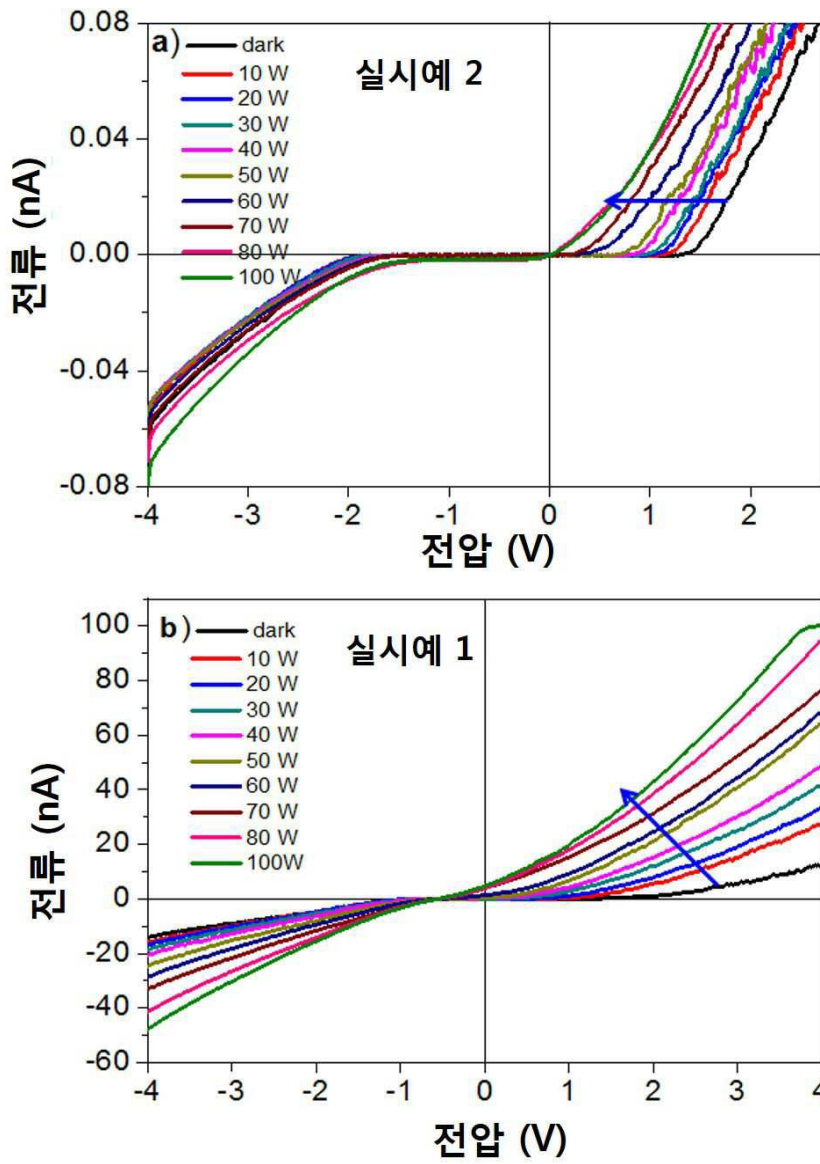
도면3



도면4



도면5



도면6

