

## 염료감응형 태양전지에서 효율 향상을 위한 Quantum Dot 재료로서 Ag가 도핑된 ZnO의 발광 특성 연구

### Luminescence Properties of Ag Doped ZnO as Quantum Dot Materials for Improving Efficiency of Dye-sensitized Solar Cell

김현주<sup>1,a</sup>, 이동윤<sup>1</sup>, 송재성<sup>1</sup>  
(Hyun-Ju Kim<sup>1,a</sup>, Dong-Yun Lee<sup>1</sup>, and Jae-Sung Song<sup>1</sup>)

#### Abstract

Luminescence characteristics of Ag-doped ZnO as the quantum dot materials to increasing the efficiency on dye-sensitized solar cells (DSC) have been studied. Ag doped ZnO powder was produced by the self-sustaining combustion process using ultrasonic spraying heating method. Luminescence wavelength region of the ZnO by Ag doping was shifted to longer wavelength. In the case of the Ag doped ZnO powder, broad luminescence spectrum centered on 600nm was observed. On the other hand, we compared PL data of RTA treated ZnO:Ag film at various temperatures because the front electrode of solar cell was in need of the sintering process. In XRD and PL data for RTA treated film at the 500 °C showed good property. And, it was found that the grain size wasn't growing but only optical property was changed. According to the result of XRD, PL, absorption, emission spectrum and DV-Xα used in theoretical calculation, it is considered to be possible to use Ag doped ZnO as quantum dot material for improving DSC efficiency.

**Key Words** : Ag doped ZnO, Quantum dot, Dye-sensitized solar cell, PL

#### 1. 서 론

근래에 TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdS, ZnO 및 CdSe 등 반도체 나노 구조 재료들을 이용한 광자의 전류 변환 특성에 대한 연구결과가 많이 보고되고 있다 [1]. 현재 유망한 염료 감응형 시스템으로는 표면적이 넓은 나노 구조의 TiO<sub>2</sub>를 기초로 하고 있으며, 염료감응형 나노 전극으로서의 ZnO를 비롯하여 TiO<sub>2</sub>를 제외한 나머지 재료에 대한 연구는 미

비한 실정이다. 이에 TiO<sub>2</sub>에 대한 연구는 어느 정도 이루어진 상태로 현재 염료감응형 태양전지에서 front 전극으로서 ZnO에 대한 관심이 증가하고 있다.

뿐만 아니라, 많은 연구가 진행되어 이미 실용화 단계에 이른 TiO<sub>2</sub> 염료감응형 전지의 경우도 효율이 한계에 이르러 이를 향상시키기 위한 노력이 다방면에서 이루어지고 있다. 많은 가능성 중에 한가지로, TiO<sub>2</sub>나 ZnO front 전극 입자 표면에 수 nm 크기 정도의 quantum dot을 도포시켜 활용 정도가 크지 않은 단파장의 빛을 흡수하여 염료의 흡수 파장인 장파장의 빛을 발광하게하여 결과적으로 염료의 흡수 광량을 증가시켜줌으로써 태양전지의 전체적인 효율 향상을 기대할 수 있다는 것이다.

이에 본 연구에서는, wide 밴드갭 직접형 반도체

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹  
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : hjk9123@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 4. 7

1차 심사 : 2004. 4. 27

2차 심사 : 2004. 5. 28

심사완료 : 2004. 6. 2

체재료로서, 전기적, 열적, 광학적, 촉매 특성이 우수하고, 압전성이 크고 광투과성 및 형광성이 매우 우수하여, 이에 현재 전자사업 분야에서 piezo-electric transducer, varistor, FED 등의 phosphor, 광촉매, UV 반도체 레이저의 gain medium, gas sensor, 태양전지의 재료 등의 여러 분야에서 사용되고 있는 ZnO를 이용하고 발광특성 향상을 위해 Ag를 도핑하여 태양전지의 효율 향상 위한 quantum dot 재료로서의 적용가능성을 고찰해 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 공정과정

Quantum dot 재료로서 Ag가 도핑된 ZnO분말을 초음파 분무 가열법으로 제조한 후 발광 특성 측정을 위해 그림 1과 같은 방법으로 슬러리를 제작하였다. 우선, 4-hydroxy benzoic acid를 무수알콜에 완전 용해시킨 다음 0.2 w%의 Ag가 도핑된 ZnO 분말을 넣고 이 혼합물이 균일한 페이스트를 형성할 때까지 고에너지 볼밀링하였다. 이렇게 준비된 페이스트는 에탄올을 완전히 제거하기 위해 진공 데시케이터를 이용하여 압축 분말로 만들고, 이렇게 얻어진 분말을 5 %의 ethylcellulose가 포함된 anhydrous terpinol에 천천히 섞어서 균질한 혼합물이 형성시켰다. 이 과정에서 terpinol을 조금씩 첨가하여 원하는 점도를 맞추고 스크린 프린트에 적절한 슬러리로 혼합하였다.

위와 같은 방법으로 제조된 슬러리는, 가시광 영역에서 약 88.2 %의 투과율을 가지고 약 8.3 Ω/□의 면저항을 가지는 ITO 전도성 glass 위에 스크린 프린팅법으로 막을 형성하였다. ITO glass 위에 형성된 ZnO:Ag 막은 현재 front 전극의 열처리 과정과 같은 환경을 만들어 주기 위해, 슬러리에 포함된 유기물을 제거하기 위해 air 분위기에서 5 °C/min의 승온율로 250 °C까지 올린 후 30 min 동안 열처리하고, 입자 사이의 necking을 위해 RTA(rapid thermal annealing : ≒ 5 °C/sec) 방법을 이용하여 열처리하였다. 다음으로, RTA 온도에 따른 Ag가 도핑된 ZnO의 발광 특성 변화를 보기 위해 열처리 온도는 400, 500, 600 그리고 700 °C로 하고 공기 중에서 30초 동안 유지하였다.

형성된 막의 구조적 및 광학적 특성을 조사하기 위해 X-ray diffraction, monochromator, 및 PL을 사용하여 Ag가 도핑된 ZnO의 광학적 특성을 분석

하였다. 또한 DV-Xa를 이용하여 이론적 계산을 통해 실험적인 결과를 뒷받침하였다.

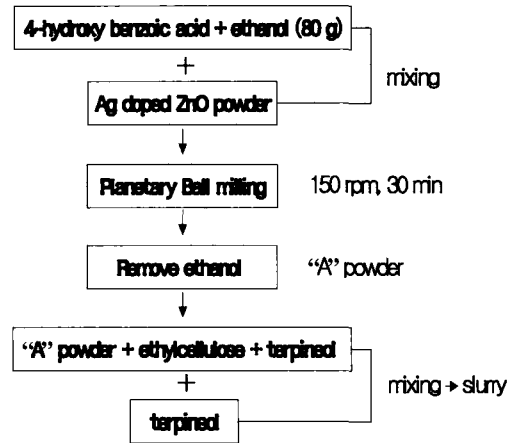


그림 1. 슬러리 제조 공정도.

Fig. 1. The schematic diagram of experimental procedure for fabrication the slurry.

### 2.2 계산방법

DV-Xa법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자 궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다[2,3]. 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차결합에 의해 분자궤도를 나타내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, 하트리외 SCF(Self-Consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이러한 특성 때문에 DV-Xa법은 화학환경에 유동적인 수치기저함수를 적용하여, 불순물, 원자공공, 결정표면, 각종 계면, 용액 등의 다양한 물질상태에 대한 계산이 가능하고, DV 수치적분법의 적용으로 다중심적분을 수치적으로 행하므로 여러 가지 물리량을 비경험적으로 계산하는 것이 가능하다. DV-Xa cluster 계산법에 대한 계산과정은 참고문헌 [3]에 자세히 기술되어 있다.

본 계산에 사용된 ZnO는 P6<sub>3</sub>mc의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 a=b=3.254 Å, c=5.210 Å이며, 단위포 당 2개의 분자단위(z=2)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 표 1에 나타내었다[4].

표 1. ZnO 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가[4].

Table 1. Coordinates, Wyckoff letter and valence state of atom at the ZnO crystal.

Atom	Valence state	Wyckoff letter	x	y	z
Zn	2	2b	1/3	2/3	0
O	-2	2b	1/3	2/3	0.389

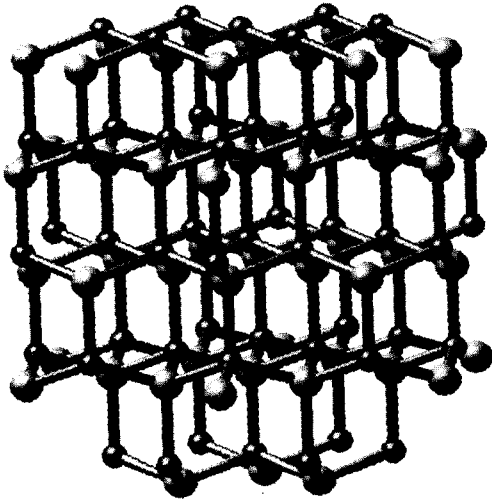


그림 2. 전자상태 계산에 사용된 Zn51O53 model. 작은 구는 Zn, 큰 구는 O 원자를 나타낸다.

Fig. 2. Electron state calculation model based on Zn51O53.

그림 2에 본 계산에서 사용되어진, ZnO 클러스터 모델인,  $[Zn_{51}O_{53}]^{-4}$ 을 나타내었다. Ag의 첨가효과는 모델의 중앙에 있는 Zn을 Ag 원자로 대체하여 계산하였다. DV-X $\alpha$ 법에서는 작은 클러스터 모델을 이용한 계산이 벌크상태로 확장된 계에 대한 해석이 가능하도록, embedded method를 사용하여 클러스터 모델을 계산의 신뢰성을 확보할 만큼 큰 범위의 마텔롱장 내에 놓이도록 설정하여 계산하였는데, 본 논문에서는 3x3x3 단위포에 해당하는 범위의 마텔롱장을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

초음파 분무 가열법으로 제조된 Ag가 도핑된

ZnO의 열처리 전후 XRD 패턴을 그림 3에 나타내었다. 제조된 분말의 초기상태는 그림 3(a)에서와 같은데, ZnO의 peak 뿐만아니라 불순물 peak을 포함하고 있다. 이는 furnace 안의 반응영역을 통과하면서 연소 당시 반응온도가 낮아 액적의 수분을 증발시키는 충분한 시간을 유지하지 못하거나 증발에 필요한 적정온도가 아니어서 불완전 연소되어 남아있는 탄소잔류물 혹은 수분 등에 의한 영향[7]으로 사료되며, 이는 그림 3(b)에서 보는 것과 같이 슬러리 상태로 만들어 막형성 후 열처리 과정에서 충분히 제거되었다. 또한, 온도를 급속하게 올려주고 고온 단시간 열처리 방법 사용 결과, ZnO:Ag 슬러리의 유기물만 제거된 초기 상태와 RTA 처리 후 회절 패턴을 비교해 봤을 때 입자생장이 거의 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

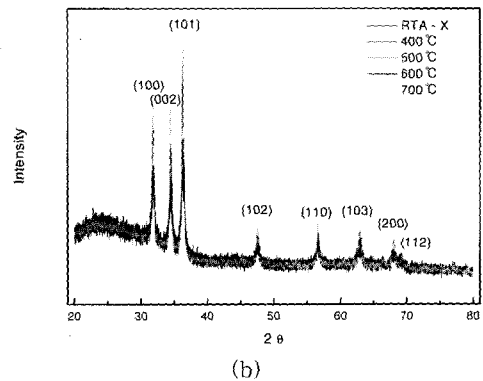
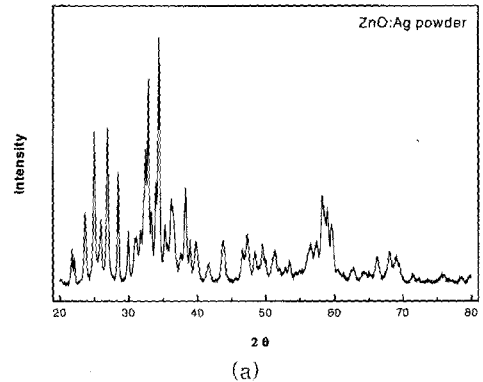


그림 3. (a) ZnO분말과 (b) 열처리된 막의 회절 패턴.

Fig. 3. XRD pattern of (a) ZnO powder and (b) annealed film.

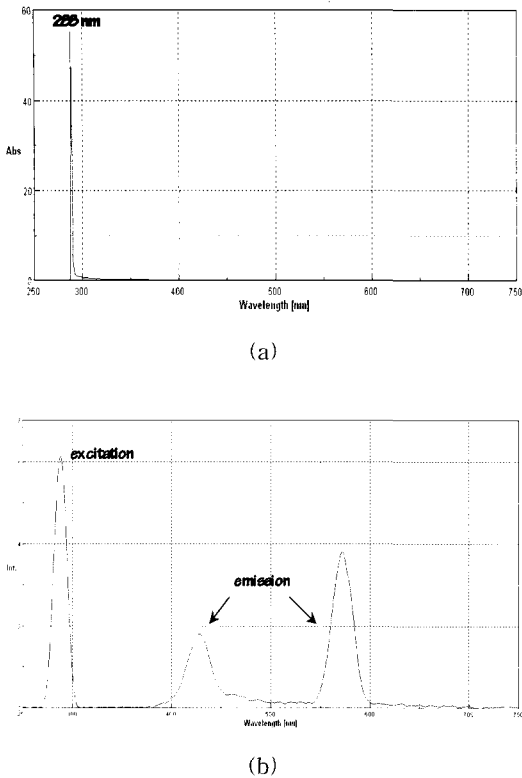


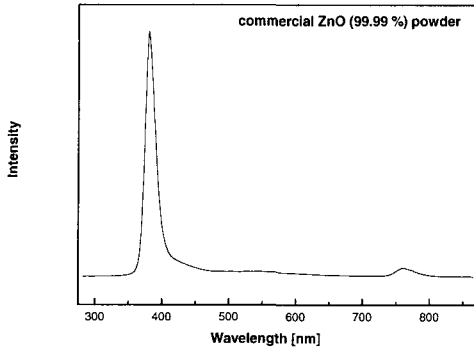
그림 4. ZnO:Ag 분말의 (a) 흡수 및 (b) 방출 스펙트럼.

Fig. 4. (a) Absorption and (b) emission spectra of ZnO:Ag powder.

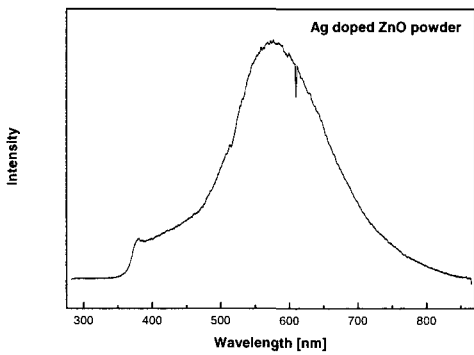
그림 4에, monochromator를 이용하여 Ag가 도핑된 ZnO 분말의 흡수 및 발광 스펙트럼 결과를 나타내었다. 그림 4에서와 같이, 초음파 분무 가열 연소법에 의해 제조된 ZnO:Ag 분말의 경우 주 흡수 파장은 약 288 nm이며, 이를 흡수하여 여기된 후 약 430 nm 및 580 nm의 파장을 방출하는 것을 확인하였다.

그림 5는 ZnO:Ag 분말과 다양한 온도에서 RTA 처리된 ZnO:Ag 막의 PL 측정 결과이다. 일반적으로 ZnO의 경우 실험 조건에 따라 UV, 녹색, 노란색, 오렌지색 등을 발광하는 것이 관찰된다. 특히 녹색과 노란색 발광은 산소의 vacancy와 Zn의 과잉으로 인한 점결함으로부터 발생된다는 것이 알려져 있으며[5], 화학양론적 결합을 형성하고 있는 경우는 그림 5(a)에서와 같이 UV 대역에서의 sharp한 발광 특성을 보인다. 본 논문에서는

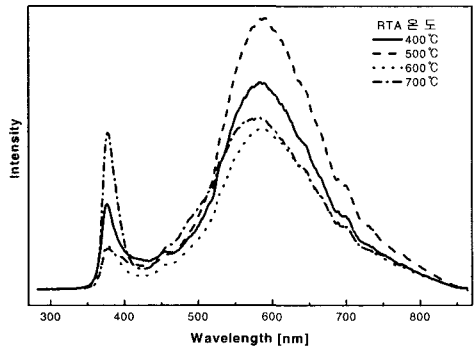
TiO<sub>2</sub>나 ZnO front 전극재료의 입자 표면에 수 nm 크기 정도의 quantum dot을 도포시켜 활용정도가 크지 않은 단파장의 빛을 흡수하여 염료의 흡수 파장인 가시광 영역의 빛을 발광하게 하는 것에 초점을 두어 다양한 원소 중에 Ag를 도핑하여 defect level을 주어 발광특성을 평가하였다. ZnO에 Ag를 도핑한 결과, 일반적으로 ZnO 자체 결합에 의해 나타나는 가시광(490 nm 및 540 nm) 발광 영역이 아니라 장파장영역으로 shift된 약 600 nm를 중심으로 broad하게 발광하였다(그림 5(b)). 그림 5(b)에서 보는 것처럼, ZnO:Ag 분말의 경우 생성 당시 불완전 연소에 의해 내부에 포함하고 있는 다양한 defect level에 의해 band-to-band recombination에 의한 UV 발광[약 380 nm]은 상대적으로 약하게 나타났다. 그러나 그림 5(c)에서 보는 것과 같이 RTA 처리해줌으로써 수분 등의 defect들이 감소하여 뚜렷한 band-to-band recombination에 의한 UV 발광이 나타남과 동시에 비화학양론적인 결합 및 도핑 물질인 Ag에 의해 장파장영역으로 shift된 가시광 발광이 뚜렷하게 나타났다. 그림 5(c)에서는 다양한 온도에서 RTA 처리된 ZnO:Ag의 PL 특성을 보인 것으로 XRD 결과와 비교해 볼 때 RTA 온도 조건에 따라 입자성상은 거의 나타나지 않으며 광학 특성인 발광 특성만이 변화하였으며, 이러한 점은 나노 입자를 이용하고 입자성장이 오히려 부작용으로 나타나는 태양전지 front 전극의 necking 특성 향상에 있어 충분히 적용가능하며 좋은 특성을 나타낼 것으로 사료되어진다. 또한 온도에 따른 PL 결과를 보면, 500 °C RTA의 경우가 자외선 영역의 발광 세기가 상대적으로 가장 작고 이에 비해 넓은 가시광 영역에 걸쳐 발광 특성을 보였다. 이는, 400 °C에서는 비교적 많은 O-H기를 포함한 불순물로[7] 인해 아직 ZnO의 밴드 형성이 제대로 이루어지지 않아 ZnO 사이 여러 가지 밴드가 존재함에 따른 결과로 생각되어지며 500 °C에서 가장 좋은 특성을 보이는 것은 ZnO 내에 최적 결합밴드 형성에 의한 결과로 사료된다. 또한 700 °C와 같은 높은 온도로 갈수록 공기 중 열처리에 의해 내부의 결합(Zn excess 및 O vacancy)이 감소되면서 band to band의 특성이 상대적으로 강하게 나타나 상대적으로 가시광 발광이 현저히 줄어들고 자외 영역 발광 크기가 커진 것으로 사료된다.



(a)



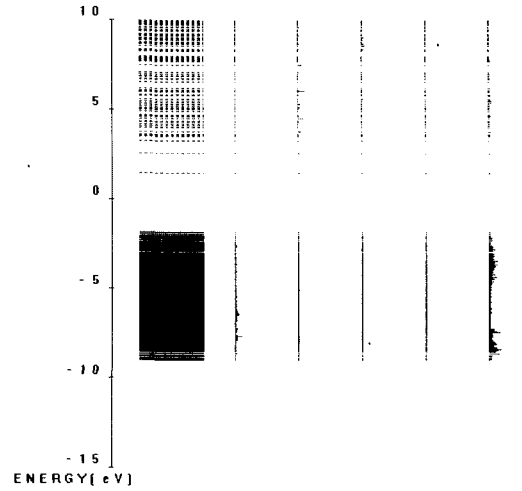
(b)



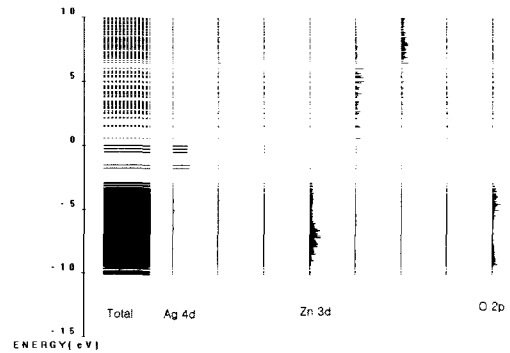
(c)

그림 5. (a) 상용 ZnO 분말, (b) ZnO:Ag 분말 및 (c) 다양한 온도에서 RTA 처리된 ZnO:Ag 막의 PL 특성.

Fig. 5. PL characteristics of (a) commercial ZnO(99.99 %) powder, (b) ZnO:Ag powder, and (c)RTA treated ZnO:Ag film at various temperatures.



(a)



(b)

그림 6. (a) ZnO 및 (b) ZnO:Ag의 전자상태 계산 결과.

Fig. 6. DV-Xα results of (a) ZnO, and (b) ZnO:Ag.

그림 6은 Ag의 도핑에 의해 ZnO 밴드갭 내에 불순물준위를 만들어 나타나는 band shift를 DV-Xα를 이용한 이론적인 계산결과로 나타낸 것이다.

위의 결과들로부터, ZnO에 Ag를 미량 도핑함으로써 UV 영역의 빛을 흡수하여, 그림 7의 A. Hagfeldt와 M. Gratzel[6]에 의해 제시된 N3 및 black 염료의 여기과정에 대한 입사광자의 전류변환 효율(IPCE) 그래프에서 보듯이, N3 염료의 흡수대역인 가시광 영역의 빛을 발광하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 특성을 이용하여, 염

료감응형 태양전지의 front 전극재료로 쓰이는  $\text{TiO}_2$  혹은  $\text{ZnO}$  입자 표면에 Ag가 도핑된  $\text{ZnO}$  수 nm 크기의 single crystal을 도포함으로써 염료가 흡수하는 광량을 증가시키고 이로 인한 태양전지의 전체 효율 향상을 기대해 볼 수 있을 것으로 사료된다.

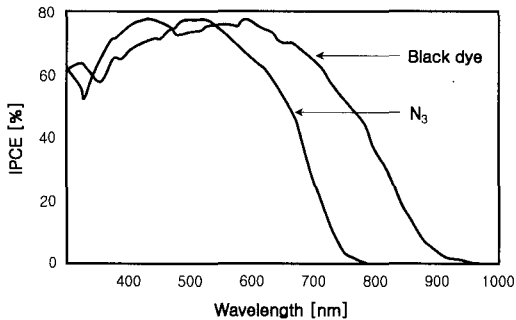


그림 7. 입사파장에 따른 N3 및 black dye에 의한 DSC의 IPCE[6].

Fig. 7. Incident photon to current conversion efficiency (IPCE) of DSC by N3 and black dye as a function of excitation wavelength.

#### 4. 결론

본 논문에서는 염료감응형 태양전지의 효율 향상을 위한 한 가지 방법으로 front 전극 재료로 연구중이며, wide 밴드갭 직접형 반도체로서 높은 투과성 및 형광성을 비롯한 많은 이점을 가지고 있는  $\text{ZnO}$ 를 이용하여 태양전지에서 활용되지 않는 UV 영역의 빛을 흡수하여 염료의 흡수영역인 가시광을 방출하는 quantum dot의 재료로 응용하기 위해 Ag를 도핑하여 발광 특성을 관찰하였다. 초음파 분무 가열법에 의해 생성된  $\text{ZnO:Ag}$  초기 분말의 경우 공정 과정에서 불완전 연소에 의해 비교적 많은 O-H기를 비롯한 탄소 잔류물들에 의해  $\text{ZnO}$  밴드갭 내에 수많은 불순물 준위들을 이루어 광범위한 영역에 걸쳐 발광 특성을 나타내었다. 그러나 현재 태양전지의 제조방법의 경우 열처리 공정을 필요로 하여 이에 다양한 RTA 온도에 의한  $\text{ZnO:Ag}$ 의 발광 특성을 고찰하였다. 결과 500 °C에서의 특성이 상대적으로 우수하였으며, XRD 및

PL 결과로부터 다양한 온도에서 RTA 처리를 함으로써 입자성장은 거의 일어나지 않고 광학적 특성만 변함을 알 수 있었다. 따라서 XRD, PL 흡수 및 방출 스펙트럼 특성을 비롯하여 DV-Xa를 이용한 이론적 계산 결과로부터, 염료감응형 태양전지의 효율 향상을 위해 front 전극 재료에 도포하게 될 quantum dot 재료로서 Ag를 미량 도핑한  $\text{ZnO}$ 가 충분히 적용 가능할 것으로 판단되었다.

#### 참고 문헌

- [1] P. Hoyer and H. Weller, "Potential-Dependent Electron Injection in Nanoporous Colloidal  $\text{ZnO}$  Films", *J. Phys. Chem.* Vol. 99, p. 14096, 1995.
- [2] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, "Application to Metal Clusters", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 45, p. 875, 1978.
- [3] D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, "Molecular cluster theory for dechemisorption of first row atoms on nickel (100) surfaces", *Surface. Science*, Vol. 58, p. 496, 1976
- [4] O. Garcia-Martinez, R. M. Rojas, E. Vila, J. L. and Martin de Vidales, "Microstructural characterization of nanocrystals of  $\text{ZnO}$  and  $\text{CuO}$  obtained from basic salts", *Solid State Ionics*, Vol. 63, p. 442, 1993
- [5] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, R. Jones, and J. Jenny, "Source of the Yellow luminescence band in  $\text{GaN}$  by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal  $\text{ZnO}$ ", *Solid State Communications*, Vol. 10-6, No. 10, p. 701, 1998.
- [6] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Molecular Photovoltaics", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 33, p. 269, 2000
- [7] 김강수, 황두선, 이강, 구숙경, 이남희, 전치중, 김선재, "Preparation of  $\text{ZnO}$  Nano Powder Combustioned using Ultrasonic Spraying Heating Method", *한국산학연논문집 제2권 제3호*. 2003.