

Eu이 도핑된 LiGdF₄의 Down-conversion을 이용한 염료감응형 태양전지의 효율 향상

Improving Efficiencies of DSC by Down-conversion of LiGdF₄:Eu

김현주^{1,a}, 송재성¹, 김상수²
(Hyun-Ju Kim^{1,a}, Jae-Sung Song¹, and Sang-Su Kim²)

Abstract

Down-conversion of Eu³⁺ doped LiGdF₄ (LGF) for increasing the cell efficiency on dye-sensitized TiO₂ solar cells has been studied. The dye sensitized solar cell (DSC) consisting of mesoporous TiO₂ electrode deposited on transparent substrate, an electrolyte containing I⁻/I₃⁻ redox couple, and Pt counter electrode is a promising alternative to the inorganic solar cell. The structure of DSC is basically a sandwich type, viz., FTO glass/Ru-red dye-absorbed TiO₂/iodine electrolyte/sputtered Pt/FTO glass. The cell without down converter had open circuit potential of approximately 0.66 Volt, the short circuit photocurrent density of 1.632 mA/cm², and fill factor of about 50 % at the excitation wavelength of 550 nm. In addition, 5.6 mW/cm² incident light intensity beam was used as a light source. From this result, the calculated monochromatic efficiency at the wavelength of 550 nm of this cell was about 9.62 %. The incident photon to current conversion efficiency (IPCE) of N3 used as a dye in this work is about 80 % at around 590 nm and 610 nm, which is the emission spectrum of Eu³⁺ doped LGF, results in efficiency increasing of DSC.

Key Words : DSC(dye-sensitized solar cell), LGF(LiGdF₄:Eu), Down-conversion effect, IPCE

1. 서 론

무한정성, 청정성, 안전성으로 인해 가장 확실한 인류의 일차 에너지원인 태양광을 활용하기 위한 연구 중 반도체 박막의 표면에서 광전기화학 반응을 일으킴으로써 광전류를 얻을 수 있는 광전기화학 전지(photo-electrochemical cell, PEC)의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 반도체는 주로, Si, GaAs, CdTe, CdS 등이 전극물질로 쓰이고 있는데, 이들 물질의 밴드갭이 각각 1.12, 1.43, 1.56, 2.40 eV로 비슷하여 태양광을 효과적으로 흡수할

수 있는 장점이 있다[1]. 그러나 밴드갭이 좁은 반도체들은 원자가띠로부터 전자가 전이되고 정공은 반도체 표면에서 용액내의 환원종을 산화시키게 되는 것이 이상적이긴 하나 전극의 산화도 동시에 일어나기 때문에 반도체 표면에서 부식이 일어나서 기능을 상실하게 된다[2-4]. 이를 개선하기 위한 대표적인 방안으로 스위스의 Gratzel 연구진이 발표한 연구결과를 들 수 있다. Gratzel 연구진은 비교적 값이 싸고 나노 입자, 다공질의 특성을 가지는 TiO₂ (Eg=3.2 eV)와 같은 밴드갭이 넓은 반도체를 사용하였는데, 이 경우 부식이 적어 안정성이 좋은 장점을 가지는 반면 태양스펙트럼 중에서 일부만을 흡수 할 수 있는 단점을 가지고 있으므로, 광전환 효율을 향상시키기 위해 Ru(II)계열의 염료를 반도체 표면에 흡착시키는데 이 방법을 염료감응법(dye sensitization)이라 한다[5]. 염료감응형 태양전지는 저가, 환경친화적이며 공정이 쉽고,

1. 한국전기연구원 전자기소재연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 창원대학교 물리학과
a. Corresponding Author : hjk9123@keri.re.kr
접수일자 : 2003. 10. 1
1차 심사 : 2003. 10. 27
심사완료 : 2003. 11. 10

발전의 소지가 많아 최근 각광받고 있는 photovoltaic cell 중에 하나로 자리하고 있다. 따라서, 이러한 염료 감응을 이용하는 태양전지는 TiO₂와 같은 반도체 물질과 염료, 전해질, 초감응제 등의 화합물로 구성되는데, 염료에 의해 빛 → 전기로의 광전환 효율을 높이고 부식에 잘 견디는 실용적 태양광 전지의 개발을 효과적으로 추진하기 위해 여러 가지 염료와 전해질의 합성 및 그 특성을 조사하는 기초연구와 태양전지의 제작 및 효율 극대화 추구 등 세부적인 분야에 대한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 반도체를 이용한 염료 감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 한 가지 방법으로 태양광 중의 진공자외광을 가시광으로 효과적으로 변환하는 재료를, 가시광을 흡수하여 발전하는 염료 감응형 태양전지에 적용하여 그 효율 개선 효과를 얻고자했다. 흡수한 진공자외광 1개의 광양자 에너지를 2개로 분할하고, 이를 가시광으로 변환하는 quantum cutting의 down-conversion의 개념을 가진 재료로서 Eu³⁺ 이온이 도핑된 LiGdF₄를 이용하였는데, 이는 Gd³⁺가 흡수한 에너지가 2단계 에너지 전환을 거쳐 Eu³⁺로 바뀌고, 그 Eu³⁺에서 각 에너지 레벨에 해당하는 가시광을 복사하기 때문이다. T. Trupke 등[6]에 의해 제안된 down-converter를 적용한 태양전지 시스템의 개략적인 구조를 그림 1 (b)에 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1 TiO₂ 슬러리 제조

나노결정성 TiO₂는 입자의 크기와 결정구조에 따라 광전환 효율이 달라진다. 따라서, 상업적으로는 생산되는 anatase 상과 rutile 상이 섞여 있고, 평균 입자의 크기가 30 nm 가량인 Degusa의 P-25 제품을 활용하였다. 나노 결정성 및 다공성 TiO₂ 막은 스크린 프린팅법 (screen printing method)으로 형성하였는데, 스크린 프린팅용 TiO₂ 슬러리는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 우선, 4-hydroxy benzoic acid를 무수알콜에 완전 용해시킨 다음 TiO₂ 분말을 넣고 이 혼합물이 균일한 페이스트를 형성할 때까지 불밀링하였다. 이렇게 준비된 페이스트는 에탄올을 완전히 제거하기 위해 진공 데시케이터를 이용하여 압축 분말로 만들었다. 이 분말을 5%의 ethylcellulose가 포함된 anhydrous terpinol에 천천히 섞어서 균질한 혼합물이 형성시켰는데, 이 과정에서 terpinol을 조금씩 첨가하였다.

2.2 염료감응형 TiO₂ 전극 제조

2.1과 같은 방법으로 제조된 슬러리는, 가시광 영역에서 약 80 %의 투과율을 가지고 약 8 Ω/□의 면저항 가지는 FTO glass 위에 스크린 프린팅 방법으로 코팅하였다. FTO glass 위에 코팅된 TiO₂ 막은 air 분위기, 500 °C에서 30 min 동안 열처리하였다. 코팅된 TiO₂ 전극 면적은 0.6×0.6 cm²이며, 두께는 약 10 μm 였다.

TiO₂ 막에 광감응성을 주기 위해, 위의 TiO₂ 전극을 0.02 mg/cc red dye (RuL2(NCS)2[L=2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid]가 용해된 에탄올에 상온에서 24 시간 동안 침지시킨후 흡수되지 못하고 TiO₂ 표면에 붙어있는 염료 입자는 에탄올을 이용하여 제거하였다.

2.3 상대전극 제조

투명 상대전극은 Pt 타겟을 이용하여 DC-마그네트론 스퍼터링 법에 의해 FTO glass 위에 증착하였는데, 스퍼터링 조건은 아래 표 1과 같다.

표 1. 상대 전극 Pt의 증착 조건.

Table 1. Deposition condition of Pt electrode.

Deposition parameters	Conditions
base pressure	1.0 × 10 ⁻⁵ torr
working pressure	5.0 × 10 ⁻⁵ torr
substrate	FTO glass
target	Pt
reactive gas	Ar
sputter power	100 W(fixed)
temperature	room temperature
deposition time	5 sec

2.4 Down-converter 제조

LiGdF₄는 일반적인 혼합 과정과 firing 과정으로 합성하였다. 우선, 3.00 g의 GdF₃ (99.99%, Rhodia), 0.40 g의 LiF (99.99 %, Aldrich)와 14.6 mg의 EuF₃ (99.99 %, Rhodia)를 막자사발로 완전히 혼합하였다. 고온에서 재료의 휘발을 보상하기 위해 LiF는 GdF₃에 대해 10 wt% 과량 첨가하였다. 혼합물은 강옥 도가니에 넣고, 상온에서 300 °C까지 약 2 °C/min의 승온율로 올리고, 650 °C까지 5 °C/min의 승온율로 올린 후 8 시간동안 유지하였다. 이렇게 제조된 시료는 막자사발로 분쇄 후 40 μm sieve를 사용하여 걸렸다. LiGdF₄의 상의 형성 여부는 XRD를 통해 확인하였다. 이와 같이 합

성된 LiGdF₄ 분말은 paste로 제조하여 spin-coater를 이용해 slide glass 위에 코팅되었다. 코팅된 LiGdF₄는 paste 제조 시 사용된 유기용매들을 제거하기 위해 450°C에서 30분 동안 열처리 하였다.

2.5 태양전지 구성

2.3에서 제조한 Pt 전극과 염료가 흡착된 TiO₂ 전극을 접착제를 사용하여 샌드위치형 전지로 구성하였다. I/T₃ 산화환원 쌍을 포함하는 전해액은 아주 작은 hole을 이용한 모세관 현상에 의해 solar cell 내부로 주입하였다. 양쪽 전극간 거리는 약 40 μm로 하였으며, 전해액 주입 후 hole은 접착제에 의해 봉합하였다. 제작된 태양전지의 구조를 그림 1(a)에 나타내었으며, 이렇게 제조된 염료감응형 태양전지의 효율 높이기 위해 작동전극(working electrode) 전면에 down-converter를 물리적 방법으로 그림 1(b)와 같이 구성하였다.

2.6 특성 측정

재료의 상의 형성은 X-ray diffraction (XRD) 로 분석하였고, 입도 및 두께 특성을 알아보기 위해 scanning electron microscopy (SEM)을 사용하였다. 제조된 전지의 short-circuit photocurrent (Jsc)와 open-circuit voltage (Voc)는 monochromator와 Keithley 2400 source meter로 측정하였다.

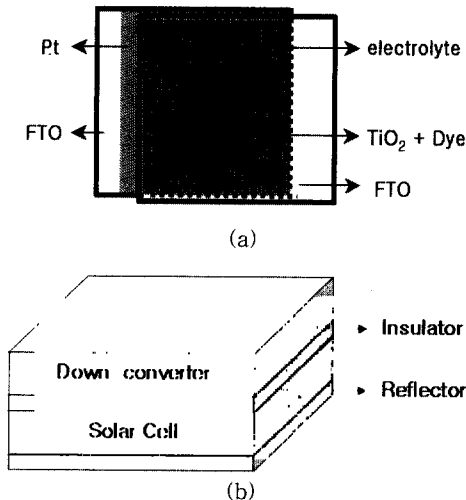


그림 1. (a) 염료감응형 태양전지의 윗면과 (b) down-converter가 채용된 전지의 개략도.
 Fig. 1. Top view of dye-sensitized solar cell (a) and schematic diagram of down-conversion system (b).

3. 결과 및 고찰

출발 물질로 LiF, GdF₃ 및 EuF₃를 사용하여 합성한 분말의 XRD 패턴을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에 나타난 것과 같이 합성된 분말은 결정상으로, 순수한 LiGdF₄ (tetragonal)가 주된 상을 이루고 있고, LiEuF₄ (tetragonal)가 2차상으로 존재하는 것으로 나타났으며, 이들 XRD 회절 패턴은 JCPDS 카드(각각 no. 27-1236, no. 27-0292)와 잘 일치하였다. 그림 3에 Eu³⁺가 도핑된 LiGdF₄ 분말의 형상을 SEM 사진으로 나타내었다. 합성된 LiGdF₄ 분말의 1차 입자의 크기는 약 0.5 μm였으며, 2차 입자는 응집체를 형성하고 불규칙한 형상을 보였다. 2차 입자의 평균 크기는 약 6 μm 정도로 1차 입자보다 매우 컸다.

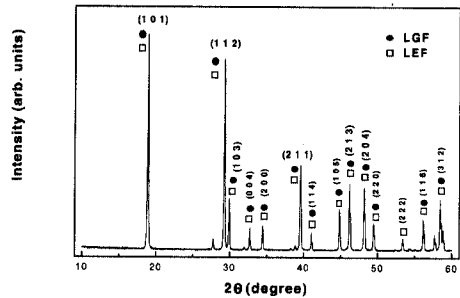


그림 2. LiGdF₄:Eu³⁺의 X 선 회절 패턴.
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Eu³⁺ doped LiGdF₄ powder.

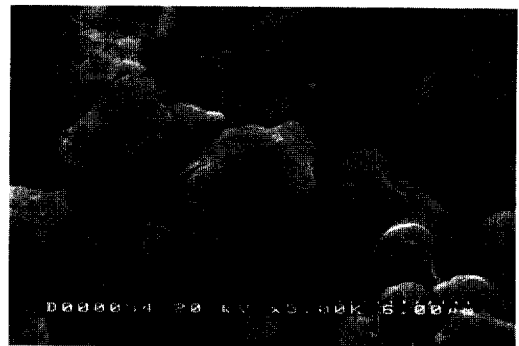


그림 3. LiGdF₄:Eu³⁺의 SEM 사진.
 Fig. 3. SEM image of Eu³⁺ doped LiGdF₄ powder.

위에서 증명된 LiGdF₄:Eu의 down-conversion 효과를 설명하기 위해, Meijerink 등[7]에 의해 제시된 해당 에너지 전이 과정을 그림 4에 나타내었다. 그림 5에 LiGdF₄의 흡수 및 발광 스펙트럼을 보였다. 그림 4와 그림 5에서 보듯이, LiGdF₄의 경우 진공자외광 영역의 275 nm에서 ⁸S_{7/2} → ⁶G_J 전이에 상응하는 강한 흡수선이 나타나고, 590 nm와 610 nm의 가시광 영역 근처에서 강한 발광 스펙트럼이 나타났다. 이와 같은 광자의 분리 현상은 도핑된 Eu과 관계된 것으로, 모상의 Gd³⁺에 의해 흡수된 에너지가 다시 바닥상태로 돌아오면서 Gd³⁺의 에너지준위와 비슷하게 위치한 Eu³⁺의 에너지 준위로의 내부전환에 의해 두 단계 에너지 전이 과정으로 나타나는 것이다. 결국, 3개의 Gd이 흡수한 에너지가 2단계 과정을 거쳐 Eu³⁺로 바뀌

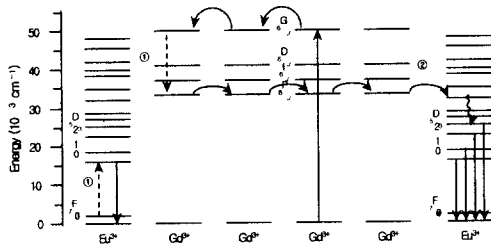


그림 4. Gd³⁺에서 Eu³⁺로 두단계 에너지 변환에 의한 가시선 광자 분리의 가능성을 보여주는 Gd³⁺-Eu³⁺ 구조의 에너지 준위 다이어그램.

Fig. 4. Energy level diagram of the Gd³⁺-Eu³⁺ system, showing the possibility of visible quantum cutting by a two-step energy transfer Gd³⁺ to Eu³⁺ [7].

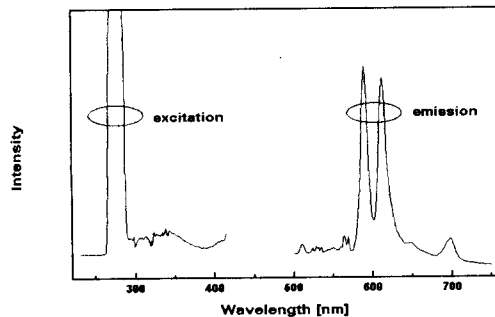


그림 5. LiGdF₄:Eu³⁺의 흡수 및 발광 스펙트럼.
Fig. 5. Excitation and emission spectra of Eu³⁺ doped LiGdF₄ powder.

고, 그 Eu³⁺에서 각 에너지 레벨에 해당하는 가시광을 복사하게 되는 것이다.

A. Hagfeldt와 M. Gratzel[8]에 의해 제시된 N3 및 black 염료의 여기과장에 대한 입사광자의 전류변환 효율(IPCE) 그래프를 그림 6에 나타냈다. 두 가지 염료의 경우 모두 가시광 영역에서 매우 높은 IPCE 값을 보였다. 전도성 기판에 의한 빛의 반사와 흡수로 인해 생기는 손실에 대한 보정을 한 후에 빛의 전류로의 변환이 그래프의 안정영역에서 실제적인 양이다. 본 연구에 적용된 N3 염료의 IPCE는 600 nm 근처에서 약 80 %이다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 태양전지 구성시 전면에 LiGdF₄ : Eu를 적용함으로써 염료감응형 전지의 효율 향상에 큰 기여를 할 것으로 사료된다.

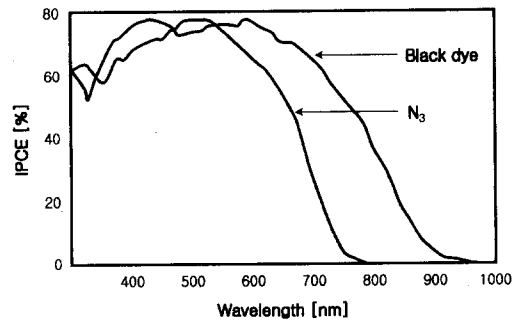


그림 6. 입사과장에 따른 N3 및 black dye에 의한 DSC의 IPCE.

Fig. 6. Incident photon to current conversion efficiency (IPCE) of DSC by N3 and black dye as a function of excitation wavelength.

모노크로메터 효율 측정을 위해 FTO/Ru-red dye absorbed TiO₂/electrolyte/counter electrode/FTO 구조의 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 전지의 활성전극 면적은 0.6×0.6 cm² 이었으며, 두께는 약 6 μm 였다. 열처리 후 FTO 기판의 표면 저항과 투과율은 각각 50 Ω/□, 80 %였다.

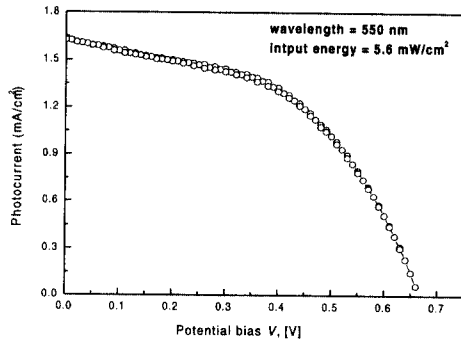
태양전지의 효율은 다음의 방정식에 의해 계산될 수 있다.

$$E_{eff} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF / P_i \quad (1)$$

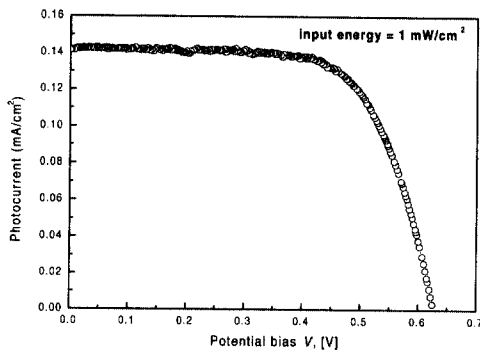
여기서, V_{oc} 는 open circuit voltage, I_{sc} 는 short

circuit current, P_i 는 incident light intensity를 나타낸다. 그리고, FF는 Fill Factor로서 빛이 가해진 상태에서 J-V곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이며, 다음에 의해 얻을 수 있다.

$$FF = (V \times I)_{\max} / (V_{oc} \times I_{sc}) \quad (2)$$



(a)



(b)

그림 7. FTO/Ru-red dye absorbed TiO_2 /electrolyte/counter electrode/ FTO 구조의 태양전지 (a) 550 nm에서의 단파장 효율 및 (b) solar simulator I-V 결과.

Fig. 7. Monochromatic I-V characteristics of FTO/Ru-red dye absorbed TiO_2 /electrolyte /counter electrode/ FTO structured solar cell in 550 nm (a), and I-V graph of the cell measured by solar simulator (b).

그림 7(a)에 염료의 IPCE 값이 높은 파장 영역에 포함되는 550 nm에서 전지의 I-V를 측정하여 나타내었다. 그림 7(a)에서 보듯이 550 nm에서 입사광이 5.6 mW/cm^2 일 때, V_{oc} 값은 약 0.66 V, I_{sc} 값은 약 0.585 mA였으며, FF는 50.3%였다. 이를 바탕으로 (1)과 (2)식을 이용해 전지의 단파장 효율을 계산해 본 결과 약 9.62%였다. 같은 샘플을 전파장 영역에서의 효율을 알아보기 위해 solar-simulator를 이용하여 측정해 본 결과 입사광이 1 mW/cm^2 일 때, V_{oc} 와 I_{sc} 는 각각 약 0.643 V와 0.0511 mA였으며, FF는 66.2%이고, 전파장 효율을 계산해 본 결과 약 6.02%였다. 300 nm이하의 자외광 영역은 기판에서 거의 흡수되고 활용되지 않는데, 이 자외광을 활용하여 염료가 흡수하는 광양을 증가시켜 전지의 효율을 향상을 위해 275 nm의 파장을 흡수하고, 염료로 사용된 N3의 IPCE가 약 80%인 590 nm 및 610 nm의 가시광을 방출하는 Eu이 도핑 된 $LiGdF_4$ 를 활용한 down-converter를 기판 전면에 위치시켰다. 결과 정량적인 값을 얻지는 못하였지만, 550 nm에서의 효율 9.62%에 down-conversion에 의한 효율이 더해져 전지의 전체 효율의 향상을 기대할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 현재 관심의 대상이 되고 있는 나노 다공질 TiO_2 반도체 전극을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하고, 전지의 효율 개선을 위한 방법을 제시 하였다. 염료감응형 태양전지는 가시광을 이용하여 발전하므로 자연광에서 자외광을 가시광으로 변환시킬 수 있는 재료를 이용함으로써 이러한 효과를 기대할 수 있다. 이에 적정 광변환 재료로 Eu이 도핑 된 $LiGdF_4$ 를 선택하여 직접 합성하고 적용하였다. 합성된 분말은 XRD 분석 결과 결정질 $LiGdF_4$ 로 합성되었음을 확인하였으며, SEM 결과 평균 입자 크기가 대략 $6 \mu\text{m}$ 였다. 분말을 이용해 흡수 및 발광 스펙트럼 측정 결과 275 nm의 자외광 영역의 파장을 흡수한 뒤 대략 590 nm 및 610 nm의 가시광 영역 빛을 방출하는 것으로 나타났다. 전지 구성 시 사용된 N3 염료가 약 600 nm에서 80%의 양자 효율을 보이는 IPCE 결과를 미루어 볼 때 이러한 광학적 특성은 전지의 효율 향상에 큰 기여를 할 것으로 기대한다.

참고 문헌

- [1] H. O. Finklea, "Semiconductor Electrodes", Elsevier, p. 241, 1988
- [2] Y. Rosenwaks, B. R. Thacker, R. K. Ahrenkiel, and A. J. Nozik, "Electron Transfer Dynamics at p-GaAs/Liquid Interfaces", J. Phys. Chem.(Letters Section),, Vol. 96, p. 10096, 1992
- [3] M. L. Rosenbluth and N. S. Lewis, "Ideal" Behavior of the Open Circuit Voltage of Semiconductor/Liquid Junctions", J. Phys. Chem., Vol. 93, p. 3735, 1989.
- [4] J. F. McCann and D. Haneman, "Recombination effects on current-voltage characteristics of illuminated surface barrier cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 129(5), p. 1134, 1982
- [5] M. K. Nazeeruddin., A. Kay, I. Rodicio, E. Humphry-Baker, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes", J. Am. Chem. Soc., Vol. 115, p. 6382, 1993.
- [6] T. Trupke, M.A. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons", J. Appl. Phys., Vol. 92, p. 1668, 2002
- [7] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, "Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through downconversion", science, Vol. 283, p. 663, 1999
- [8] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Molecular Photovoltaics", Acc. Chem. Res., Vol. 33, p. 269, 2000.