

http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2023.9.5.523

JCCT 2023-9-64

태양전지 성능향상을 위한 하향변환 형광체의 합성 및 특성평가

Synthesis and Characteristic Evaluation of Downward Conversion Phosphor for Improving Solar Cell Performance

김재호*, 김가람**, 최진토***, 김수종****

Jae-Ho Kim, Ga-Ram Kim, Jin-To Choi and Soo-Jong Kim

요약 금속염 수용액과 고분자 매개체를 출발물질로 사용한 액상합성법으로 적색 파장을 방출하는 형광체를 합성하여, 태양전지 성능향상을 위한 소재로서의 적용 가능성을 검토하였다. Ca, Zn, Al, Eu 등 금속의 질산염을 사용하여 수용액을 제조하고 이것을 식물성 고분자인 전분에 함침시킨 전구체를 소결하여 CaZnAlO:Eu 형광체 분말을 합성하였다. 합성한 CaZnAlO:Eu 형광체 분말의 표면구조 및 성분분석을 주사전자현미경(SEM)과 에너지분산형 X-선분광법(EDS)으로 분석하였다. PL 측정 결과 650-780nm의 근적외선영역의 발광파장을 가지는 적색형광체가 성공적으로 합성되었다. XRD 분석결과 단일상을 가진 순수한 CZA:Eu³⁺ 형광체가 합성된 것을 확인하였다. SEM, EDS 분석 결과 합성한 Ca₁₄Zn₆Al_{9.93}O₃₅:Eu³⁺_{0.07} 형광체 분말의 입도가 균일하며, 부활제로 사용한 Eu 이온이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 합성된 CZA:Eu³⁺ 형광체는 자외선이나 가시광선을 근적외선영역의 파장으로 하향변환하여 태양전지의 광 흡수효율을 높일 수 있는 소재로 활용될 수 있다.

주요어 : CaZnAlO:Eu, 적색형광체, 하향변환, 액상합성법

Abstract The applicability as a material to improve solar cell performance was reviewed by synthesizing a phosphor that emits red wavelengths by a liquid synthesis method using a metal salt aqueous solution and a polymer medium as a starting material. An aqueous solution was prepared using nitrate of metals such as Ca, Zn, Al, and Eu, and a precursor impregnated with starch, a natural polymer, was sintered to synthesize CaZnAlO:Eu phosphor powder. The surface structure and composition analysis of the synthesized CaZnAlO:Eu phosphor powder were analyzed by scanning electron microscope(SEM) and energy-dispersed X-ray spectroscopy(EDS). The crystal structure of CaZnAlO:Eu phosphor particles was analyzed by an X-ray diffraction analyzer (XRD). As a result of measuring the photoluminescence(PL) characteristics of the phosphor, it was confirmed that a red phosphor with a light emitting wavelength of 650-780nm was successfully synthesized. According to SEM and EDS analysis, the synthesized Ca₁₄Zn₆Al_{9.93}O₃₅:Eu³⁺_{0.07} phosphor powder has a uniform particle size, and Eu ions used as an activator are present. The synthesized CZA:Eu³⁺ phosphor can be used as a material that can increase the light absorption efficiency of the solar cell by converting ultraviolet or visible light down conversion into a wavelength in the near-infrared region.

Key words : CZA:Eu, Red Phosphor, Down Conversion, Liquid Phase Impregnation Process

*정회원, 한라대학교 화학공학과 학사과정 (제1저자)
**정회원, 한라대학교 화학공학과 학사과정 (참여저자)
***정회원, 한라대학교 화학공학과 학사과정 (참여저자)
****정회원, 한라대학교 화학공학과 교수 (교신저자)
접수일: 2023년 7월 12일, 수정완료일: 2023년 8월 25일
게재확정일: 2023년 9월 5일

Received: July 12, 2023 / Revised: August 25, 2023
Accepted: September 5, 2023
****Corresponding Author: sjkim@halla.ac.kr
Dept. of, Chemical Engineering, Halla Univ, Korea

I. 서론

반도체, 전자, 디스플레이 산업 등에서 다양한 형광체가 사용되고 있다 [1, 2]. 이 중에서 물질에 대한 투과도가 높고 열 변환 효율이 높은 장파장 영역의 여기 특성을 이용한 형광체가 주목받고 있다 [3-5]. 칼슘, 아연, 알루미늄 등의 3성분계 세라믹스로 이루어진 복합산화물 형태의 CaZnAlO 형광체는 650-780nm 영역의 파장을 방출한다. 이런 특성 때문에 CaZnAlO 적색형광체는 태양광 모듈의 유리 또는 전극에 코팅하거나 태양전지 재료에 첨가하여 사용할 수 있다 [6, 7]. 태양전지에 코팅된 CaZnAlO 형광체는 태양광 발전 모듈이 더 넓은 파장 범위의 빛을 흡수할 수 있도록 모듈의 효율을 향상하여, 태양전지가 더 많은 전기를 생산할 수 있게 한다[8]. 태양전지의 주재료인 결정성 실리콘은 700-1000nm의 파장 범위의 빛을 잘 흡수한다. 450-700nm의 태양 빛을 700-1000nm로 전환할 수 있다면 태양전지의 효율은 올라가게 된다. 본 연구에서 합성하는 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35} : \text{Eu}^{3+}_{0.07}$ 형광체를 태양전지 셀에 코팅하여 광 스펙트럼을 변환시킬 수 있다. 일정 파장의 광을 흡수하고 다른 파장의 광을 방출하여 전기 에너지 변환 효율을 향상할 수 있을 것으로 기대된다. 형광체를 합성하는 방법으로는 주로 고상법과 졸-겔법이 사용된다 [9, 10]. 고상법은 불순물 형성이나 결정의 불균일성 등의 단점이 있고 졸-겔법은 물질의 입자 밀도가 낮은 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 액상합침법을 사용하였다. 지금까지 여러 가지 합성법으로 CZAO 적색형광체를 합성한 연구들이 보고되었다. 졸겔법을 사용한 높은 발광효율 특성을 가지는 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35} : \text{Mn}^{+4}, \text{Nd}^{+3}/\text{Yd}^{+3}$ 를 합성하여 넓은 범위의 파장 스펙트럼 변환기로 태양전지에 사용하였다 [7]. Hur 등은 파장 범위 650~780nm의 적색광을 방출하는 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_{35}$ (CZAO) 형광체를 액상전구체법(Liquid phase precursor process)으로 합성하여 결정질 실리콘 전지에 사용되어 발전 효율을 높이는 연구를 수행한 바 있다 [8]. 한편, 공업적으로 널리 사용되는 고상법은 금속염들을 녹는점 이하의 높은 온도에서 2-3회 반복 소결하여 얻어진다. 이 소결된 분체를 물리적으로 분쇄하여 미세입자를 제조하기 때문에 입자크기가 크고, 입자의 모양이 침상 등과 같이 불균일한 단점이 있다 [11, 12]. 본 연구에서 사용한 액상합침법에서는 Ca, Zn, Al 및 Eu 등의 질산염 수용액

을 출발물질로 하였고, 이들의 혼합물 용액을 미세 세공을 가지는 수용성 전분에 함침하였다. 이 방법은 고상법보다 훨씬 낮은 온도에서 형광체 초미세입자를 합성할 수 있다. 또한, 공침법 등에서 필수적으로 사용되는 다량의 유기용매를 사용하지 않아도 되는 장점이 있다. 액상합침법은 액상에서 각각의 성분들이 균일하게 혼합되며, 낮은 온도에서 소결이 진행된다. 따라서 다른 합성법에 비해 생성되는 형광체 분말의 입도가 더욱 균일하며, 입자의 크기를 쉽게 제어할 수 있다. 또한, 결정성과 조성을 제어할 수 있는 장점이 있다 [13, 14].

II. 실험

1. 출발물질

Daejungchem 사의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%), $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 금속 질산염, 전분($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n (ph 4.2-7.0).

2. CZA:Eu 합성

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20% 수용액, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 15% 수용액, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5% 수용액의 금속염 수용액을 각각 제조하였다. 수용액들을 혼합한 후 자력 교반기로 2시간 교반하였다. 교반한 혼합용액을 전분에 중량비 1 : 1.3으로 함침하였다. 함침한 전구체를 열풍 건조기에 넣고 100°C에서 8시간 건조하였다. 건조한 전구체를 전기로에 넣고 분당 5°C로 승온하면서 600°C와 800°C에서 3시간 하소하였다. 하소한 시료를 유발로 분쇄한 후 1000°C와 1200°C에서 각각 3시간 소성하여 흰색의 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35} : \text{Eu}^{3+}_{0.07}$ 분말을 얻었다. 이 분말을 주사전자현미경(SEM), 에너지분산형 X-선분광기(EDS), X선 회절 분석기(XRD), 형광광도계(PL) 등을 사용해 표면구조, 성분분석, 결정구조 및 발광특성을 분석하였다.

III. 결과

Fig. 1에 1,000°C와 1,200°C에서 각각 3시간 소성하여 얻어진 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}:\text{Eu}$ 의 XRD 패턴을 나타냈다. 모든 회절 피크는 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ (JCPDS 50-0426)의 패턴과

일치하였다. Fig. 2는 Eu 농도를 0.07몰로 고정된 상태에서 공부활제인 Nd의 농도(0.03, 0.05, 0.07 및 0.1 mol%) 변화에 따른 각각의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Nd 농도의 변화에 따른 회절 피크의 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 3에 1200°C에서 3시간 소성한 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35}:\text{Eu}_{0.07}^{3+}$ 형광체 분말의 SEM 이미지를 나타냈다. 형광체의 크기는 각각 100–300nm 내외였고, 입자의 형태는 부정형과 막대 모양이 혼재된 플레이크 형태로 관찰되었다.

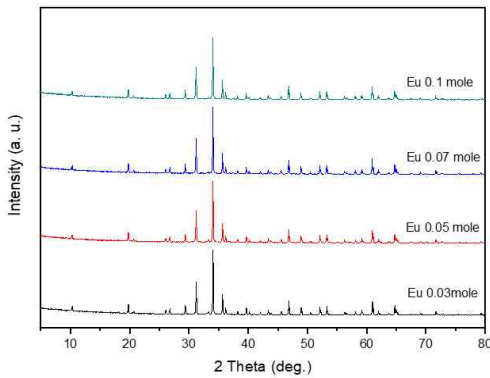


그림 1. Eu의 농도변화에 따른 CZA:Eu 형광체의 XRD 패턴, (a)0.03 몰, (b)0.05 몰, (c)0.07 몰, (d)0.1 몰.
 Figure 1. XRD patterns of CZA:Eu phosphors with various Eu content, (a)0.03 mole, (b)0.05 mole, (c)0.07 mole, and (d)0.1 mole.

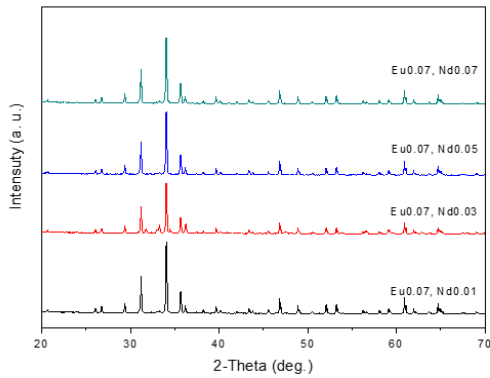


그림 2. Mn이온의 농도를 0.07몰로 고정했을 때 Eu이온 농도에 따른 CZA:Mn, Eu 형광체 분말의 XRD 패턴, (a) 0.03몰, (b) 0.05몰, (c) 0.07몰 및 (d) 0.1몰.
 Figure 2. XRD patterns of CZA:Mn, Eu phosphor powders with various Eu content, (a)0.03 mole, (b)0.05 mole, (c)0.07 mole, and (d)0.1 mole, Mn was fixed 0.07 mole for each case.

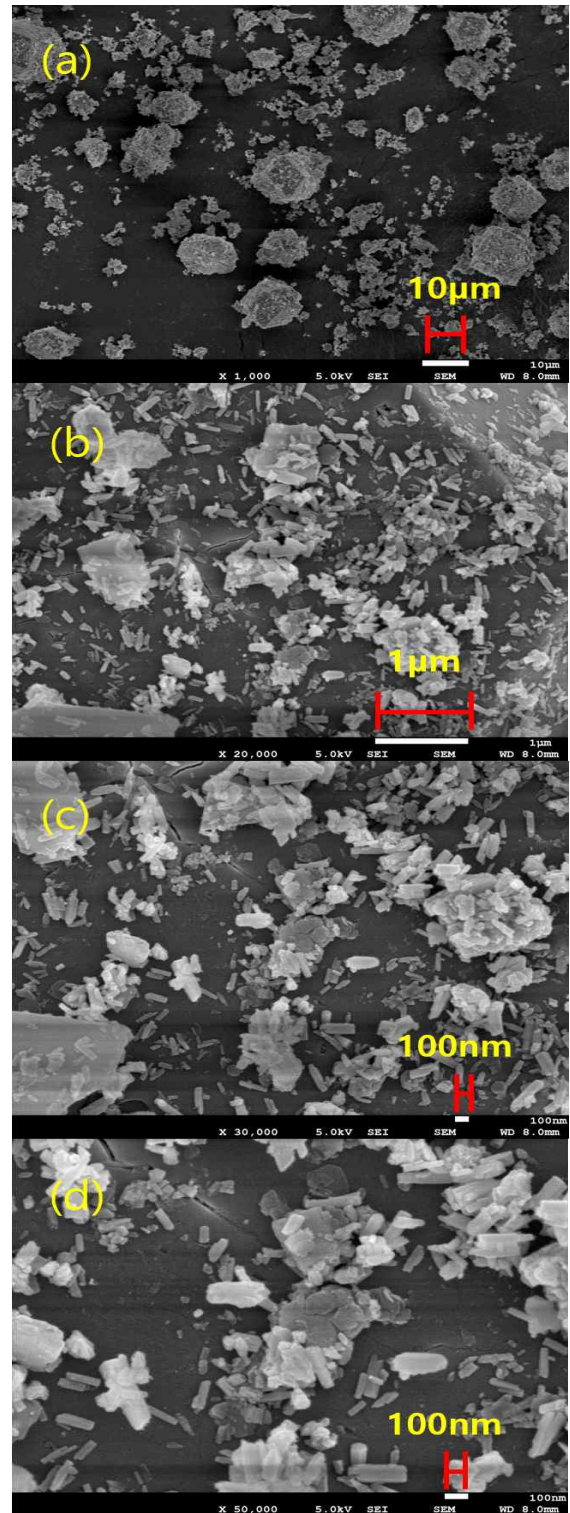
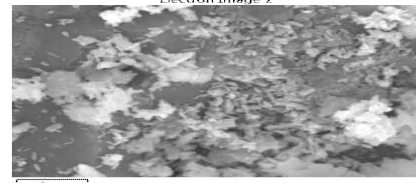
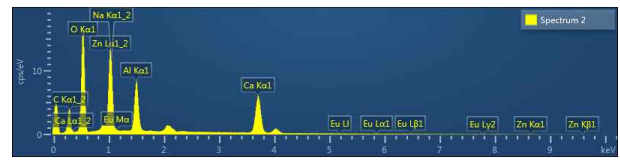


그림 3. 1200°C에서 3시간 소성한 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35}:\text{Eu}_{0.07}^{3+}$ 형광체 분말의 SEM 사진, (a)1,000배, (b)20,000배, (c)30,000배, (d) 50,000배.
 Figure 3. SEM photograph of a $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{9.93}\text{O}_{35}:\text{Eu}_{0.07}^{3+}$ phosphor fired at 1200°C for 3 hours, multiplied by each (a)1,000, (b)20,000, (c)30,000, and (d) 50,000.

Fig. 4에 1,200°C에서 3시간 열처리한 CZA:Eu 형광체의 EDS 스펙트럼, Electron Image 및 성분분석 결과를 나타냈다. Electron Image로부터 형광체 입자는 플레이크(Flake) 형태로 나타났으며, 입자크기는 100-300nm였다. Fig. 5에 800°C에서 1,200°C까지 소성한 CZA:Eu의 분말의 PL(photoluminescence) 측정 결과를 나타냈다. 파우더는 Xe 방전램프로 여기시켰다. 여기스펙트럼은 발광파장을 712nm로 고정하여 얻었고, 발광스펙트럼은 여기파장을 468nm에서 고정하여 측정하였다. CZA:Eu의 발광스펙트럼은 650-780nm 사이의 파장영역에서 나타났으며, 최대 발광피크는 712nm였다.

IV. 토론

CZA:Eu형광체의 모체인 $Ca_{14}Zn_6Al_{10}O_{35}$ 의 결정구조는 입방대칭격자 구조이며, $a = 1.4868 \text{ nm}$, 공간군은 F23이다 [15]. Fig. 1은 부활제로 사용한 Eu이온의 농도(0.03, 0.05, 0.07 및 0.1 mol%)변화에 따른 XRD 패턴이다. Eu의 농도변화에 따른 결정구조의 변화는 없는 것으로 나타났다. 고상법으로 합성한 $Ca_{14}Zn_6Al_{10}O_{35}$ 는 산화칼슘(CaO)이 불순물로서 존재하는 것이 보고된 바 있다[15]. 그러나 본 연구에서 액상합침법으로 합성한 $Ca_{14}Zn_6Al_{10}O_{35}$ 에서는 산화칼슘이 존재하지 않는 순수한 $Ca_{14}Zn_6Al_{10}O_{35}$ 가 합성된 것을 확인하였다(JCPDS 50-0426). EDS 분석에서 CZA:Eu 형광체 입자 구성 원소의 중량비는 칼슘(Ca)이 18.27 wt%, 아연(Zn) 24.38 wt%, 알루미늄(Al) 7.52 wt% 및 유로퓸(Eu) 0.54 wt%로 나타났다. 이 성분분석 결과와 Fig. 1의 XRD 피크로부터 순수한 단일상의 CZA:Eu 형광체가 합성된 것을 알 수 있다. SEM, EDS 분석결과 합성한 $Ca_{14}Zn_6Al_{9.93}O_{35}:Eu^{3+}_{0.07}$ 형광체 분말의 입도가 균일하며, 부활제로 사용한 Eu 이온이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 합성한 CZA:Eu 형광체를 제3세대 태양전지 셀의 도포막으로 사용하면, 태양광의 대부분을 차지하는 315-622nm 영역의 자외선이나 가시광선을 650-760nm영역의 적색가시광선이나 근적외선영역의 파장으로 하향 변환하여 실리콘의 광흡수효율을 높여줄 수 있을 것으로 기대된다.



Element	Wt%	Wt% Sigma
C	14.19	0.27
O	35.4	0.31
Na	1.29	0.16
Al	7.5	0.09
Ca	18.25	0.2
Zn	22.81	0.27
Eu	0.54	0.55
Total:	100	

그림 4. $Ca_{14}Zn_6Al_{9.93}O_{35}:Eu_{0.07}^{3+}$ 형광체의 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼 및 구성원소 분석 결과.

Figure 4. EDS spectrum, SEM image and atomic Wt% of prepared $Ca_{14}Zn_6Al_{9.93}O_{35}:Eu_{0.07}^{3+}$ phosphors at 1,200°C.

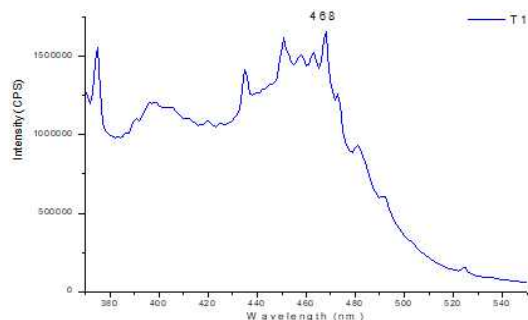
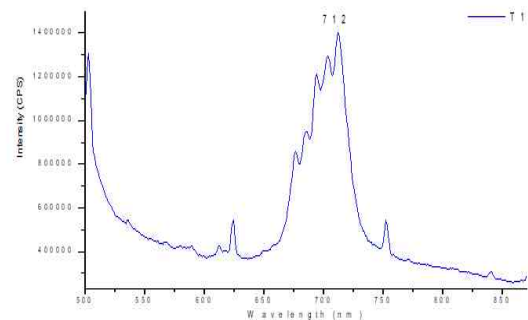


그림 5. CZA:Eu 형광체의 PL 스펙트럼, (a) 방출스펙트럼, (b) 여기스펙트럼.

Figure 5. PL spectra of a CZA:Eu phosphor, (a) emission spectra, (b) excitation spectra.

V. 결론

Ca, Zn, Al 등의 금속 질산염을 사용하여 전구체 수용액을 제조·혼합한 후, 부활제로 사용한 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 첨가하여 액상 합침법으로 $\text{CZA}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 합침매개체로서 수용성 전분 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ 을 사용하였고, 합성된 $\text{CZA}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 표면구조, 결정성, 발광특성 등을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. PL측정 결과 650–780nm의 근적외선영역의 발광파장을 가지는 적색형광체가 성공적으로 합성되었다. XRD 분석결과 단일상을 가진 순수한 $\text{CZA}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체가 합성된 것을 확인하였다.

References

- [1] Pratik D. Baheti, Rupesh A. Talewar, S.V. Moharil, "Blue LED (InGaN)-driven yellow and red emitting phosphor for white light generation," *Materials Letters*, Vol. 348, 134727, October 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134727>
- [2] P. K. Tawalare, P. D. Belsare, and S.V. Moharil, "Semiconductor host for designing phosphors for modification of solar spectrum," *Optical Materials*, Vol. 100, 109668, February 2020. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109668>
- [3] R. Reddappa, K. Suresh, and C. K. Jayasankar, "Down conversion studies in Ce^{3+} and Yb^{3+} doped Ca_2SiO_4 phosphors from agricultural waste: Si based solar cell applications," *Optical Materials*, Vol. 122, Part B, 111700, December 2021. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111700>
- [4] S. K. Karunakaran, C. Lou, G. M. Arumugam, C. Huihui, and D. Pribat, "Efficiency improvement of Si solar cells by down-shifting Ce^{3+} -doped and down-conversion Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped YAG phosphors," *Solar Energy*, Vol. 188, pp. 45–50, August 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.076>
- [5] A. Verma, S. K. Sharma, "Down-conversion from Er^{3+} - Yb^{3+} codoped CaMoO_4 phosphor: A spectral conversion to improve solar cell efficiency," *Ceramics International*, Vol. 43, No. 12, pp. 8879–8885, August 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.023>
- [6] W. Li, X. Gao, X. Yang, X. Jin, and S. Xiao, "Intense 1.85 μm emission of Tm^{3+} sensitized by Mn^{4+} in $\text{Mn}^{4+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_4\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ phosphor," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 664, pp. 181–187, April 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.217>
- [7] X. Gao, W. Xia, T. Chen, X. Yang, X. Jin and Siguo Xiao, "Conversion of broadband UV-visible light to near infrared emission by $\text{Ca}_4\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}, \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$," *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 7544–7552, Jan 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA18479G>
- [8] M. Hur, T. Masaki, K. Toda, and D. H. Yoon, "Synthesis of down-converting red emission $\text{Ca}_4\text{Zn}_6\text{Al}_{10-x}\text{MnxO}_{35}$ phosphors for use in solar cells," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 15, No. 3, pp. 197–199, 2014.
- [9] M. Parashar, V. K. Shukla and R. Singh, "Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 3729–3749, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>
- [10] R. Yarbrough, K. Davis, S. Dawood and H. Rathnayake, "A sol-gel synthesis to prepare size and shape-controlled mesoporous nanostructures of binary (II-VI) metal oxides," *RSC Advance*, Vol. 10, pp. 14134–14146, April 2020. <https://DOI:10.1039/D0RA01778G>
- [11] S. A. Patil, D. V. Shinde, D. Y. Ahn, D. V. Patil, K. K. Tehare, V. V. Jadhav, J. K. Lee, R. S. Mane, N. K. Shrestha and S. H. Han, "A simple, room temperature, solid-state synthesis route for metal oxide nanostructures," *Journal of Materials Chemistry. Part A*, Vol. 2, pp. 13519–13526, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4TA02267J>
- [12] C. Diaz, M. L. Valenzuela and M. Á. Laguna-Bercero, "Solid-State Preparation of Metal and Metal Oxides Nanostructures and Their Application in Environmental Remediation," *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 23, No. 3, 1093, January 2022. <https://doi.org/10.3390/ijms23031093>
- [13] S. J. Kim and K. Ogino, "Synthesis of TiO_2 nanoparticles using titanium tetraisopropoxide and starch," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 20, No. 6, pp. 665–669, September, 2019. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.6.665>
- [14] S. J. Kim, "Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by using industrial pulp as impregnated precursor," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 22, No. 1, pp. 74–78, February, 2021. <https://doi:10.36410/jcpr.2021.22>

1.74

- [15]K, Seki, K, Uematsu, K, Toda, and Mineo Sato,
“Novel Deep Red Emitting Phosphors
 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{M}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ (M = Al^{3+} and Ga^{3+}),”
Chemistry Letters, Vol. 43, No.8, pp. 1213-1215,
2014. <https://doi.org/10.1246/cl.140227>