ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(5), 156-161 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.5.156

Photoelectron Spectroscopy Study of the Semiconductor Electrode Nanomaterials for the Dye Synthesized Solar Cell

Hyun Woo Kim, Eunsook Lee, D. H. Kim, Seungho Seong, and J.-S. Kang*
Department of Physics, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

S. Y. Moon and Yuju Shin
Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

(Received 8 September 2015, Received in final form 18 October 2015, Accepted 19 October 2015)

The electronic structures of the potential candidate semiconductor nanoparticles for dye-sensitized solar cell (DSSC), such as $ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4, have been investigated by employing X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The measured X-ray diffraction patterns show that $ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4 samples have the single-phase ilmenite-type structure and the inverse spinel structure, respectively. The measured Zn 2p and Sn 3d core-level XPS spectra reveal that the valence states of Zn and Sn ions are divalent (Zn 2+) and tetravalent (Sn 4+), respectively, in both $ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4. On the other hand, the shallow core-level measurements show that the binding energies of Sn 4d and Zn 3d core levels in $ZnSnO_3$ are lower than those in Zn_2SnO_4. This work provides the information on the valence states of Zn and Sn ions and their chemical bonding in $ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4.

Keywords : photoelectron spectroscopy, dye synthesized solar cell (DSSC), $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4

염료감응 태양전지 전극용 반도체 나노 물질의 광전자분광 연구

김현우 · 이은숙 · 김대현 · 성승호 · 강정수*
가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 원미구 지봉로 43, 14662

문수연 · 신유주
가톨릭대학교 화학과, 경기 부천시 원미구 지봉로 43, 14662

(2015년 9월 8일 받음, 2015년 10월 18일 최종수정본 받음, 2015년 10월 19일 게재확정)

이 연구에서는 X-선 광전자분광법(X-ray photoemission spectroscopy: XPS)을 이용하여 염료감응 태양전지의 전극용 후보 물질에 속하는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4의 전자 구조를 연구하였다. 제조된 시료들에 대한 X-선 회절 측정에 의하면 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료는 각각 단일상의 ilmenite(IL) 구조와 역스피넬(inverse spinel) 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. Zn 2p와 Sn 3d 내각준위 XPS 측정으로부터 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 두 시료 모두에서 Zn 이온은 2가 (Zn 2+) 상태이며, Sn 이온은 4가 (Sn 4+) 상태임을 알 수 있었다. 한편 얕은 내각준위 XPS 스펙트럼의 측정에서는 $ZnSnO_3$의 Sn 4d와 Zn 3d 내각 준위들의 결합에너지가 Zn_2SnO_4에서 보다 다소 작게 관찰되었다. 이 연구로부터 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서의 각 이온의 원자가 상태와 화학적 결합 상태에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

주제어 : 광전자 분광법, 염료감응 태양전지, $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4

I. 서 론

현재 과학계에서는 신재생 에너지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 대표적인 신재생 에너지 중 하나인 태양전지는 반영구적이며 친환경적인 에너지인 태양광에너지를 흡수하여 전기에너지를 발생시킨다. 그러나 태양전지의 가장 큰 단점은 효율성이다. 그렇기 때문에 태양전지의 효율성을 증가시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 태양전지는 실리콘 등의 반도체 소재가 빛 에너지를 받아서 전기에너지로

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-2-2164-4382,
Fax: +82-2-2164-4764, e-mail: kangjs@catholic.ac.kr

변환되는 특성인 광기전력 효과(photovoltaic effect) 와 광전류 효과(photocurrent effect)를 이용하는 다이오드 접합(diode junction) 구조를 갖는 반도체 소자이다. 가장 널리 사용되는 실리콘 태양전지를 예로 들면 주기율표 상 4가 원소인 규소(Si)에 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 등의 5가 원소를 첨가시킨 n형 반도체와 붕소(B), 칼륨(K) 등을 첨가시킨 p형 반도체를 접합시켜 만든 p-n 접합 다이오드 형태로 만들어진다. 이렇게 p-n 접합이 이루어지면 불순물의 농도 차에 의해 n형 반도체에 있던 높은 농도의 전자(electron) 들이 p형 반도체로 확산되고 동시에 p형 반도체에 있던 양공(hole) 들은 n형 반도체로 확산된다. p형 반도체의 전도띠(conduction band) 로 확산된 전자의 에너지는 n형 반도체 내의 전자 에너지보다 높은 반면, n형 반도체의 가전자띠(valence band)로 확산된 양공의 에너지는 p형 반도체의 양공 에너지 보다 높아짐으로 인하여 내부 전위차가 형성된다. 이 때 에너지 띠 간격(energy gap)보다 큰 에너지를 갖는 빛(photon)이 태양전지 내로 입사되면, 광흡수 층인 n형(혹은 p형) 반도체에 빛이 흡수되면서 가전자띠의 전자를 전도띠로 이동시키고 따라서 가전자띠에는 전자를 잃은 양공이 생성됨으로써 전자-양공 쌍(electron-hole pair)이 형성된다. 이 전자-양공 쌍이 내부의 소수 전하(minority carrier)의 농도 차를 발생시키고 이러한 전하들은 새로운 확산력에 의해 광기전력을 발생시킨다.

염료감응 태양전지(dye synthesized solar cell: DSSC)는 무기 태양전지와 유사한 원리로 작동되지만 n형 반도체 산화물에 염료를 흡착시킨 전극을 사용한다[1-3]. 염료감응 태양전지의 기본 구조와 작동 원리를 Fig. 1에 요약하였다. Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이 염료감응 태양전지의 기본 구조는 투명 전도성 유리와 다공질 반도체 산화물 나노 입자층 막으로 이루어진 투명 전도성 전극(transparent conductive electrode: TCE), 다공질 반도체 산화물 막위에 흡착된 염료

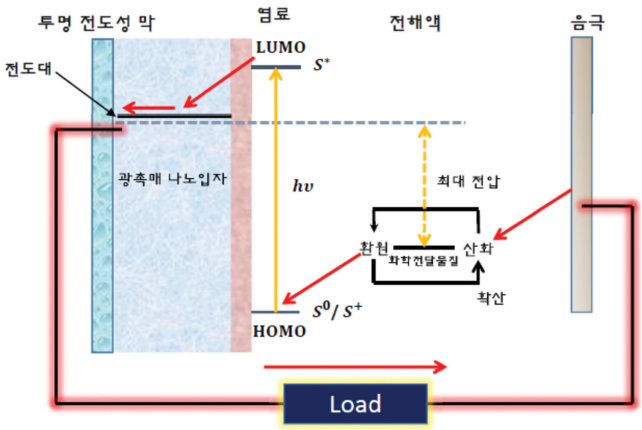

Fig. 1. (Color online) The operation principle of dye sensitized solar cell (DSSC).

고분자 단분자 층, Pt 반대전극, 그리고 두 전극 사이의 약 50~100 μm 두께의 공간을 채우고 있는 산화-환원 전해질 용액으로 구성된다. Fig. 1에서 S^0/S^+와 S^*는 각각 염료분자의 HOMO와 LUMO 준위를 나타낸다. 나노입자 표면에 흡착된 염료분자에 에너지가 hυ인 태양 빛(가시광선)이 흡수되면, 염료분자의 HOMO 준위(S^0/S^+)에 있던 전자가 LUMO 준위(S^*)로 전이하게 되어 염료분자는 전자-양공 쌍을 생성하게 된다. 이 때 생긴 전자들은 반도체 산화물의 전도띠로 주입되고, 이렇게 주입된 전자들은 반도체 산화물 나노 입자 막과 투명 전도성 전극의 계면을 통해 투명 전도성 전극으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 한편 산화된 염료분자는 산화-환원 전해질 용액으로부터 전자를 받아 다시 중성 분자가 되고(regeneration) 이로써 염료감응 전지의 작동 과정을 완성하게 된다.

루테늄(Ru) 계 염료는 빛을 흡수하면 $d \rightarrow \pi^*$ 금속-리간드 전하 이동(metal-to-ligand charge transport)이 일어나 전자는 리간드의 비어 있는 가장 낮은 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)로 전이하게 되고, 다시 반도체 전극의 전도 띠로 주입된다[4-6]. 이 때 전자주입 속도는 피코초 내지는 펨토초 크기로 매우 빠르며, 또한 산화된 염료는 수 나노 초 내에 재생되는 것으로 알려져 있다. 반면 전자들이 반도체 전극의 전도띠로 주입되지 않고 나노 입자의 표면 상태에 존재하는 덫(trap)에 고립되는 경우, 전해질과의 결합에 의한 재결합(recombination) 속도는 마이크로-밀리 초 정도로 매우 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되는 것이 속도론적으로 유리하여 광변환 효율이 높게 되며, 우수한 장기 안정성 또한 실험적으로 증명되었다[7-10]. 그러나 빛에 의해 생성된 전자의 수집 그 자체만으로는 전력을 생산할 수 없으며, 전력을 생산하기 위해서는 전류뿐만 아니라 전압도 발생되어야 하는데, 태양전지의 전압은 광기전력 효과(photovoltaic effect)에 의해 발생된다. 이러한 태양전지의 성능을 나타내는 중요한 인자인 변환효율(conversion efficiency)은 태양으로 부터 입사되는 태양광 스펙트럼 세기, 전지의 온도 등의 영향을 받는다[11-14].

태양전지나 연료감응 태양전지에 자성 물질을 사용한 연구나 자기적 특성이 태양전지의 특성에 미치는 효과 등에 관한 연구는 아직까지 별로 보고된 바가 없으나, 최근 이러한 분야의 연구가 시도되고 있다. 그 예로 전이금속 원소를 포함한 페로브스카이트 산화물로 이루어진 이종 접합(hetro junction) 구조를 만들고 계면을 자기적으로 제어하면 태양전지의 효율을 높일수 있다는 연구가 보고된 바 있다[15]. 한편 다강체(multiferroic) 재료들의 독특한 전기적 자기적 특성을 이용하여 태양전지의 성능을 향상시킬 수 있다는 고무적인 연구 결과도 보고되었다[16]. 그러므로 태양전지의 성능을 향상

시키기 위하여 향후 자성과 반도체를 접목시킨 학문 분야간 (inter-disciplinary) 연구가 활발해 질 것으로 예상된다.

본 논문에서는 광전자분광법(photoemission spectroscopy: PES)을 이용하여 염료감응 태양전지에 사용할 수 있는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4의 전자 구조를 연구하였으며, ZnO와 SnO_2를 참고물질로 사용하였다. 광전자 분광법은 고체의 전자구조를 직접 연구할 수 있는 매우 좋은 실험적 방법이다 [17]. $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에 대한 내각준위 PES 실험결과는 일부 보고된 바 있으나[18, 19], $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에 대한 PES 실험 결과를 비교하고 그 결과를 체계적으로 분석한 연구 결과는 아직 없는 실정이다.

II. 실험방법

이 연구에 사용된 시료들 중 $ZnSnO_3$의 합성은 전구체 Li_2SnO_3를 합성하고 이를 Kovacheva가 적용한 방법을 개선한 이온교환 과정을 적용하여 수행되었다[20]. 합성된 전구체 Li_2SnO_3는 glove-box 내에서 KNO_3 및 $ZnCl_3$과 혼합하였고 이를 파이렉스관에 넣고 1 mTorr 이하의 진공에서 밀봉하여 300 °C에서 14~30일간 가열하여 합성하였다. 그 후 이렇게 얻은 생성물에 남아있는 염을 제거하기 위해 생성물을 증류수로 3회 세척하였으며, 일부 부반응으로 생성되었을 것으로 예상되는 ZnO와 $Zn(OH)_2$ 등을 제거하기 위하여 0.1 M HCl로 5회 세척하였고, 마지막으로 증류수와 에탄올으로 세척한 후 70 °C에서 5시간 정도 건조한 후 회수하였다.

X-선 광원을 이용한 광전자분광법(X-ray photoemission spectroscopy: XPS) 실험은 Thermo VG Scientific ESCALAB 250 분광기를 사용하였다. 이 분광기에는 Mg와 Al의 트윈 광원과 단색화된 Al 광원이 부착되어 있는데, 이 논문에 사용한 실험 결과는 모두 단색화된 Al 광원을 사용하였으며, 이때 빛 에너지(photon energy: hν)는 1486.6 eV에 해당한다. 시료에 입사된 X선 광원의 크기는 약 500 μm였다. 방출된 광전자의 에너지는 180도 double focus 구형 전자 에너지 분석기를 사용하였다. 결합에너지(binding energy: BE)의 표준화(calibration)는 각 시료에서 측정된 Carbon(C) 1s 내각준위를 BE = 284.5 eV로 두고 결정하였다. 측정 시 분석 챔버의 진공은 3×10^{-10} Torr 미만이었다.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 2는 이 연구에 사용된 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료들의 X-선 회절 분석(X-Ray Diffraction: XRD) 결과를 보여준다. Fig. 1에서 각각의 피크에 붙여진 레이블은 각각 ilmenite(IL) 형의 구조와 역스피넬(inverse spinel) 구조에 해당하는 피크들이다. 따라서 이러한 XRD 측정 결과로부터 이 연구에 사용된 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료들은 불순물 상(impurity phase)은 거의 존재하지 않으며, 참고문헌[21, 22]에서 볼 수 있듯이 각각 IL 구조와[21] 역스피넬 구조를[22] 가지고 있음을 알 수 있다.

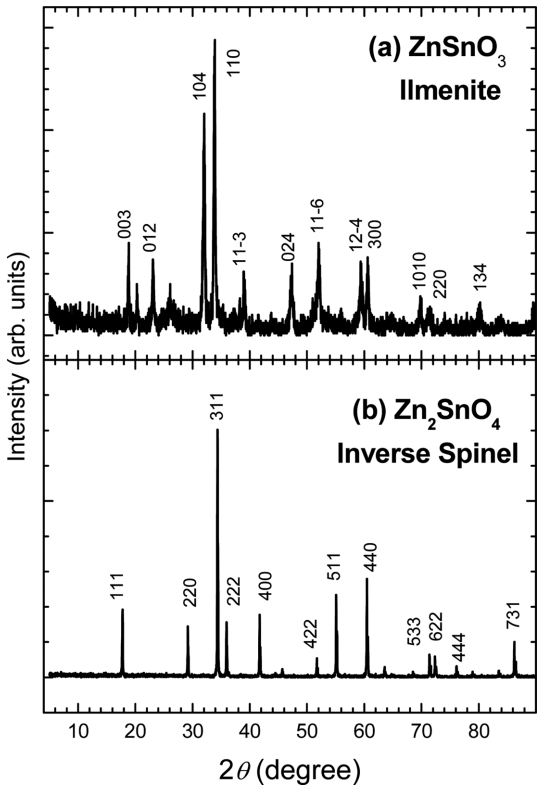

Fig. 2. The measured XRD patterns of $ZnSnO_3$ and $ZnSn_2O_4$. The labels along the peaks correspond to those of the ilmenite (IL)-type for $ZnSnO_3$ and the inverse spinel structure for $ZnSn_2O_4$, respectively.

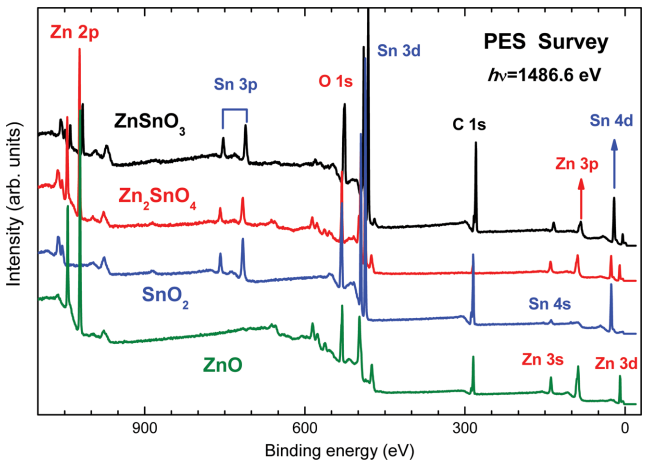

Fig. 3. (Color online) The survey XPS spectra of $ZnSnO_3$, $ZnSn_2O_4$, SnO_2, and ZnO, obtained with hν = 1486.6 eV.

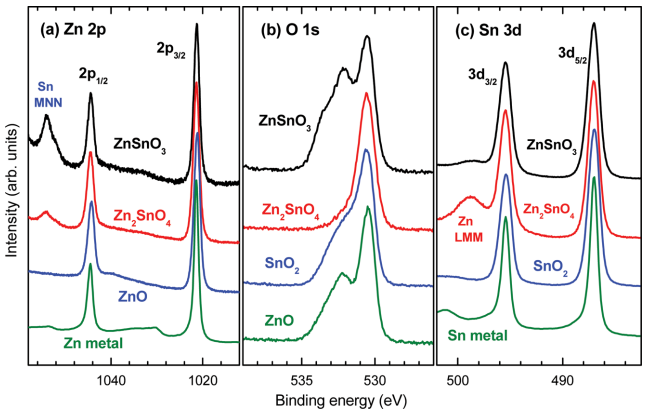

Fig. 4. (Color online) (a) The Zn 2p core-level XPS spectra of $ZnSnO_3$ and $ZnSn_2O_4$, in comparison to the reference materials of ZnO, and Zn metal. (b) The O 1s core-level XPS spectra of $ZnSnO_3$, $ZnSn_2O_4$, SnO_2, and ZnO. (c) Similarly for the Sn 3d core-level XPS spectra of $ZnSnO_3$ and $ZnSn_2O_4$, in comparison to the reference materials of SnO_2 and Sn metal.

Fig. 3은 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료들에 대한 넓은 범위의 XPS(survey XPS) 측정 결과를 보여 준다. 그리고 참고 물질로 SnO_2와 ZnO의 survey XPS 스펙트럼도 함께 비교하였다. 높은 결합에너지 쪽부터 보면 Zn 2p, Sn 3p, O 1s, Sn 3d, Zn 3p, Sn 4d, Zn 3d 들의 내각준위 피크들이 공통적으로 관찰되었다. 모든 시료들에서 약 285 eV 근처에 공통적으로 보이는 피크는 C 1s 내각준위에 의한 피크인데, 복합결정 상태의 분말 시료들에서는 C 1s 내각준위 피크가 항상 관찰되어 지는데, 이는 시료의 다른 원소들과 화학적으로 결합된 Carbon 이 아니라 일반적으로 낱알(grain) 경계면에 존재하는 Carbon 불순물에 의한 것으로 생각되어지며 시료들의 물성에는 별 다른 영향을 미치지 않는 것으로 생각되어 진다.

Fig. 4(a)에서는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료의 Zn 2p 내각준위 XPS 스펙트럼들을 대응되는 ZnO와 Zn 금속(metal)의(출처: Ref.[23]) 스펙트럼들과 비교하였다. 모든 물질에서 관찰되는 1021.2 eV와 1044.2 eV에 위치한 두 개의 큰 피크는 각각 스핀-궤도 분리에 의한 Zn $2p_{3/2}$와 Zn $2p_{1/2}$ 피크이며, 이 때 Zn 2p 내각 준위의 스핀-궤도 분리 에너지(spin-orbit splitting)는 23.0 eV에 해당한다. $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서는 관찰되지만, ZnO와 Zn metal에서는 보이지 않는 약 1056 eV BE 근처의 폭넓은 피크는 Sn MNN 오제(Auger) 피크이다[24]. Zn 2p 내각 준위 XPS 피크의 선모양과 피크의 위치를 비교해 보면, $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4는 ZnO와 매우 유사하지만 Zn metal과는 다소 다름을 알 수 있다. 그러므로 이 비교는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서 Zn 이온은 2가 (Zn 2+) 상태임을 보여 준다. 특히 Zn metal의 경우 다른 산화물에서 보다 폭이 좁으며, 주 피크에서 10 eV 아래 쪽에 약한 위성(satellite) 피크가 관찰되는데 다른 산화물들에서는 보이지 않는다. 이러한 위성(satellite) 피크는 아마도 플라즈몬에 의한 피크로 생각된다[25].

Fig. 4(b)에서는 $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4, SnO_2, ZnO의 O 1s 내각 준위 XPS 스펙트럼들을 보여 준다. 여기서는 Zn_2SnO_4만 530.5 eV에 단일 피크를 보이는 반면, 다른 물질들은 530.5 eV와 약 532 eV 근처에 있는 이중 피크(double peak) 형상을 보인다. 일반적으로 O 1s 내각 준위 XPS 스펙트럼에서 약 530 eV BE 근처에 위치한 낮은 결합에너지 피크는 각 물질 고유의 O 1s 내각 준위에 해당하지만, 약 532 eV BE 근처에 위치한 높은 결합에너지 피크는 표면에 흡착된 물분자나 $(OH)^-$ 기에 의한 O 1s 내각 준위로 해석된다. 그러므로 이 연구에서 측정한 시료들 중에서 Zn_2SnO_4가 가장 깨끗한 상태임을 알 수 있다. 한편 Fig. 4(a)와 4(c)의 Zn 2p와 Sn 3d XPS 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 모든 물질에서 다른 내각 준위 XPS 스펙트럼들은 깨끗한 피크들이 관찰되었으므로 Fig. 4(b)의 결과에 의하면 $ZnSnO_3$, SnO_2, ZnO의 O 1s 내각 준위 XPS 스펙트럼에서 이중 피크가 관찰된 이유는 시료 제조 과정에서 표면에 약간 남아 있던 물분자나 $(OH)^-$ 흡착물에 의한 것으로 생각된다. XPS 방법이 매우 표면에 민감한 분광법이라는 사실을 고려하면, 시료의 표면에 흡착된 물분자나 $(OH)^-$ 흡착물은 이 시료들의 물성에는 별 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 4(c)에서는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4 시료의 Sn 3d 내각 준위 XPS 스펙트럼들을 대응되는 SnO_2와 Sn 금속(metal)의(출처: Ref.[23]) 스펙트럼들과 비교하였다. 모든 물질에서 486.9 eV와 495.4 eV에 두 개의 피크가 관찰되는데, 이들은 각각 스핀-궤도 분리에 의한 Sn $3d_{5/2}$와 Sn $3d_{3/2}$ 피크이며, 이 때 Sn 3d 내각 준위의 스핀-궤도 분리 에너지는 8.5 eV에 해당한다. $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서는 관찰되지만, SnO_2와 Sn metal에서는 보이지 않는 약 500 eV BE 근처의 폭넓은 피크는 Zn LMM 오제(Auger) 피크이다[24]. Sn 3d 내각 준위 XPS 피크의 선모양과 피크의 위치를 비교해 보면, Sn metal은 SnO_2보다 훨씬 폭이 좁은 반면, $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4의 폭과 선모양은 Sn metal과는 다소 다르며 SnO_2와 매우 유사한 것을 알 수 있다. 그러므로 Sn 3d 내각 준위 XPS 스펙트럼의 비교는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서 Sn 이온이 4가(Sn 4+) 상태임을 보여 준다.

Fig. 5에서는 $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4, SnO_2, ZnO 시료들에 대한 Sn 4d(약 26 eV BE 근처)와 Zn 3d(약 10 eV BE 근처)가 포함된 얕은 내각 준위 XPS 스펙트럼(shallow core-level XPS spectra) 들을 비교하였다. Fig. 4에서는 Sn 4d 피크의 크기가 유사하도록 각 물질의 스펙트럼의 크기를 조절하여 비교하였는데, Sn 4d 피크의 크기에 비하여 Zn_2SnO_4의 Zn 3d 피크의 크기가 $ZnSnO_3$의 Zn 3d 피크의 크기에 비하여 약

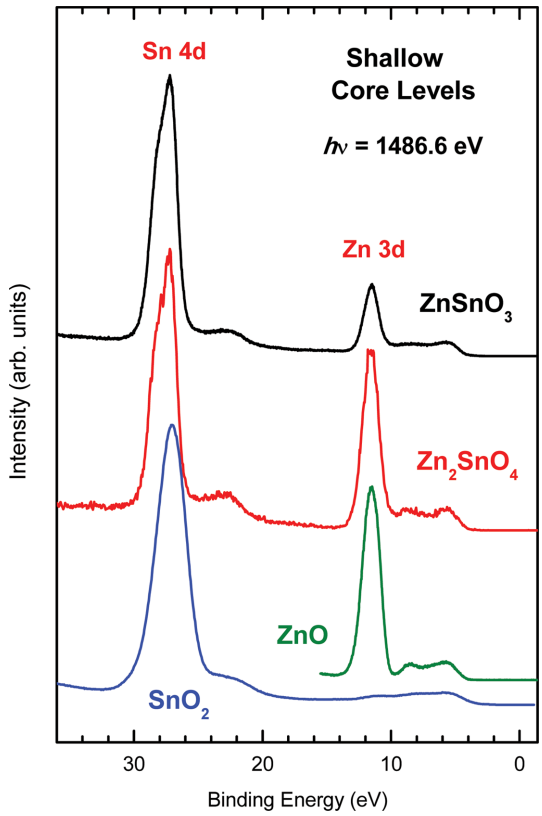

Fig. 5. (Color online) (a) The shallow core-level XPS spectra of $ZnSnO_3$, $ZnSn_2O_4$, SnO_2, and ZnO, which include the Sn 4d and Zn 3d core levels.

2배 정도로 크게 측정된 것은 각 물질이 조성비에 맞게 잘 만들어 진 것을 나타낸다고 보여 진다. 이 비교에 의하면 Sn 4d의 결합에너지는 27.1 eV($ZnSnO_3$), 27.4 eV(Zn_2SnO_4), 27.0 eV(SnO_2)이며, Zn 3d의 결합에너지는 각각 11.5 eV ($ZnSnO_3$), 11.6 eV(Zn_2SnO_4), 11.5 eV(ZnO)이었다. 즉 Zn_2SnO_4에 비하여 $ZnSnO_3$의 Sn 4d와 Zn 3d의 결합에너지가 다소 작게 관찰되었다. 이러한 발견으로부터 $ZnSnO_3$에서의 가전자띠의 경계(valence band edge)가 Zn_2SnO_4에 비하여 페르미 준위에 더 가깝고 따라서 $ZnSnO_3$의 에너지 띠 간격이 Zn_2SnO_4의 에너지 띠 간격보다 크기가 작을 수 있다고 추측할 수 있다. 그러나 이에 대한 명확한 결론을 내리기 위해서는 좀 더 정밀한 가전자띠 PES(valence band PES) 측정이 필요하다. 나아가 염료감응 태양전지(DSSC)의 성능 향상에 기여하기 위해서는 염료감응 태양전지의 전극에 사용될 반도체 산화물의 반도체 산화물의 전도 전자 띠(conduction band)의 상대적 위치가 매우 중요하므로, 전도전자 띠(conduction band)를 실험적으로 관찰할 수 있는 역광전자 분광법(inverse photoemission spectroscopy: IPES)이나 O K-edge 광흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy: XAS) 연구가 전자 구조 측면에서 매우 유용할 것으로 생각된다. 이러한 연구는 현재 진행 중이다.

IV. 결　　론

본 논문에서는 X선 광전자분광법을 이용하여 염료감응 태양전지의 전극의 후보 물질에 속하는 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4의 전자 구조를 연구하였다. 이 때 ZnO, SnO_2, Zn metal, Sn metal 등을 참고물질로 사용하였다. 제조된 시료들에 대한 XRD 측정으로부터 두 시료 모두 단일상으로 잘 제조되었으며 $ZnSnO_3$ 시료는 ilmenite(IL) 구조를 가지고 있으며, Zn_2SnO_4 시료는 역스피넬(inverse spinel) 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. Zn 2p와 Sn 3d 내각준위 XPS 측정 결과에 의하면 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서 Zn 이온은 2가 (Zn 2+) 상태이며, Sn 이온은 4가 (Sn 4+) 상태임을 알 수 있었다. 한편 얕은 내각준위 측정에 의하면 Sn 4d와 Zn 3d 등의 얕은 내각 준위들의 결합에너지가 $ZnSnO_3$에서 Zn_2SnO_4에서 보다 다소 작게 관찰되었다. 이 연구로부터 $ZnSnO_3$와 Zn_2SnO_4에서의 각 이온의 원자가 상태와 화학적 결합 상태에 대한 정보를 얻을 수 있었으나, 채워지지 않은 전도전자띠(conduction band)의 전자 구조에 대한 정보를 얻기 위해서는 좀 더 정밀하고 체계적인 분광학적 연구가 필요하다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었으며(No. 2014R1A1A2056546), 일부 4세대 방사광가속기 구축사업(미래창조과학부 주최, 포항가속기연구소 주관)의 재정 지원을 받았다.

References

[1] B. O'Regan and M. Gratzel, Nature **353**, 737 (1991).
[2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, Vlachopoulos, and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. **115**, 6382 (1993).
[3] M. Gratzel, Nature **414**, 338 (2001).
[4] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Appl. Phys. Lett. **68**, 3120 (1996).
[5] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. **78**, 841 (2001).
[6] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, Nature **395**, 257 (1998).
[7] M. Gratzel and A. J. Frank, J. Phys. Chem. **86**, 2964 (1982).
[8] A. Hagfeldt and M. Gratzel, Chem. Rev. **95**, 49 (1995).
[9] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Gratzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, J. Phys. Chem. **100**, 20056 (1996).

[10] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **9**, 425 (2001).
[11] J. H. Lee, D. G. Lim, and J. S. Lee, "Principle of solar cell" (HongRung Publishing Company, 2005), pp. 99-124.
[12] http://www.eren.doe.gov/pv/history.html.
[13] N. G. Park, J. Korean Ind. Eng. Chem. **15**, 265 (2004).
[14] L. Lawrece, Kazmerski, Renewab. Sustain. Energy Rev. **1**, 71 (1997).
[15] Z. G. Sheng, M. Nakamura, W. Koshibae, T. Makino, Y. Tokura, and M. Kawasaki, Nature Commun. **5**, 4584 (2014).
[16] R. Nechache, C. Harnagea, S. Li, L. Cardnenas, W. Huang, and F. Rosei, Nature Photonics **9**, 61 (2015).
[17] S. Hűfner, Photoelectron spectroscopy, in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, **82** (1995).
[18] Y. L. Qin, F. F. Zhang, Z. C. Du, G. Huang, Y. C. Liu, and L. M. Wang, J. Mater. Chem. A **3**, 2985 (2015).
[19] Z. Tian, C. Liang, J. Liu, H. Zhang, and L. Zhang, J. Mater. Chem. **22**, 17210 (2012).
[20] J. H. Lee, S. Y. Moon, and Y. J. Shin, J. Kor. Chem. Soc. **56**, 159 (2012).
[21] R. A. P. Ribeiro and R. de Lazaro, Royal Soc. Chem. Adv. (RSC Advances) **4**, 59839 (2014).
[22] L. Gracia, A. Beltran and J. Andres, J. Phys. Chem. C **115**, 7740 (2011).
[23] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1992).
[24] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson, edited by C. L. Helberg, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, edited by C. L. Helberg, Physical Electronics, Inc., Minnesota (1995).
[25] L. Hedin, J. Michiels, and J. Inglesfield, Phys. Rev. **58**, 15565 (1998).