

감광성 염료를 도핑한 고분자 태양 전지 소자 연구

윤수홍¹, 박재우², 허윤호¹, 박병주^{1,a}

¹ 광운대학교 전자물리학과

² 대진고등학교

Photovoltaic Effect of Polymer Solar Cells Doped with Sensitizing Dye

Soo Hong Yun¹, Jae Woo Park², Yoon Ho Huh¹, and Byoungchoo Park^{1,a}

¹ Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² DaeJin High School, Seoul 135-703, Korea

(Received January 14, 2013; Revised February 14, 2013; Accepted February 24, 2013)

Abstract: We introduced sensitizing dyes into the bulk-heterojunction (BHJ) photovoltaic (PV) layer of polymer solar cells (PSCs). The sensitizing dyes doped were Bis(tetra butyl ammonium) cis-dithio cyanato bis(2,2'-bipyridine-4-carboxylicacid-4'-carboxylate) ruthenium (II) (N719 dye) and the BHJ PV layer used was made of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM). It was found that the N719 dyes increase the photovoltaic performance, *i.e.*, increasing open-circuit voltage and short-circuit current density with improved fill factor. For the P3HT:PCBM PV cells doped with the N719 dyes (0.24 wt%), an increase in power conversion efficiency of 4.0% was achieved, compared to that of the control cells (3.6%) without the N719 dyes.

Keywords: Polymer solar cell, Photovoltaic, Sensitizing dye, Nanomaterials

1. 서 론

최근까지, 높은 광기전력 효과 (photovoltaic effect, PV effect)의 유기/고분자 태양 전지 (organic/polymer solar cell, PSC)를 실현하기 위해 수많은 연구들이 진행되어 왔다 [1-5]. 이러한 많은 연구들 중에서 가장 주목받고 있는 유기/고분자 광전 변환층은 벌크 이종 적층 (bulk heterojunction, BHJ) 구조이다 [2,3]. 이 BHJ 구조에서는 전자 주개 (electron-donor) 물질과 전자 받개 (electron-acceptor)

물질의 영역 크기 (domain size)를 수십 nm 이내 수준에서 섞어 망상조직 (network)을 형성하여, 전자 주개/전자 받개 사이의 계면의 면적이 수백 배 이상 커지는 효과를 나타내게 된다. 이에 따라, 전하 분리 가능성을 더 크게 증진시키며 또한 미세 광산란에 의한 광흡수 효율을 높이는 역할을 한다. 대표적인 BHJ 구성은 전자 주개의 역할을 수행하는 poly (3-hexylthiophene) (P3HT) 고분자와 전자 받개 역할의 phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) 분자들의 혼합으로 이루어진다. 이러한 BHJ 구조로 부터 3~4% 정도의 높은 전력 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE)들이 보고되었다 [4,5]. 최근, 밴드갭이 작은 전자 주개 고분자들을 BHJ 구조에 도입하여, PCE를 약 7%까지 증가시킨 연구 결과도 보고되고 있다 [6]. 이러한 BHJ PSC 기술이 완성되면, roll-to-roll 코

a. Corresponding author; bcpark@kw.ac.kr

팅 방식과 같은 고속 인쇄 방식을 적용하여 PSC를 값싸고, 손쉽게 제작할 수 있을 것으로 기대할 수 있다 [7,8]. 이를 실현하기 위해서는, PSC의 전력 변환 효율을 더욱 증진해야 한다. 그리고 이를 위해서, PV 광활성층과 전극들 사이의 계면에서 전기적 접촉을 최적화시켜야 하며, PV 박막의 광전 변환 특성도 더욱 증대되어야 한다. 이러한 PV 박막의 광전 변환 특성 증진을 위한 노력의 일환으로서, 다양한 종류의 광전 소재들이 기존 BHJ PV 박막에 도입되어 연구되고 있다. 일례로서, 감광 특성이 우수한 것으로 알려진 cyanine, merocyanine, phthalocyanine, 및 squarylium 등의 염료(dye)들을 기존 P3HT:PCBM BHJ PV 박막에 도핑하여 사용한 연구 결과가 보고되었다 [9]. 이러한 cyanine 계열의 염료 대신에 carbon-nanotube composites [10]와 같은 다기능성 소재도 BHJ PV 박막에 더욱 도입되어 소자 효율 향상 연구에 사용되었다. 최근에는 Zinc phthalocyanine을 BHJ PV 박막 위에 적층 구조로 사용한 경우, 기존 2.8% 수준의 PCE를 3.1%로 증강시킨 PSC 소자 구조도 보고되었다 [11]. 그러나 이러한 염료 소재들의 특성이 BHJ PV 박막 제작 조건에 따라서 상당히 민감하게 변화한다는 단점이 있다. 이러한 단점은 고효율의 PSC를 만드는 제한된 요소가 될 수도 있다. 따라서, BHJ PSC의 특성을 더욱 향상시키기 위해서는, 적절한 염료가 도입되어야 한다.

이를 위하여 본 연구에서는, P3HT:PCBM BHJ PV 박막에 전자-정공의 생성을 향상시키기 위해 감광성 염료를 새롭게 도입하였다. 적용한 염료는 Ruthenium계 착물 염료 중 대표적인 Bis(tetrabutylammonium) cis-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridine-4-carboxylic acid-4'-carboxylate) ruthenium (II) (N719 dye, 그림 1 참조)을 사용하였다 [12-14]. N719 염료는 염료 감응형 태양전지 (Dye-sensitized solar cell)에 널리 사용되는 염료로서 [12-14], 최근에는 N719 염료를 aluminium-doped zinc oxide (ZnO-Al) 전자 수집층 상부에 단분자층 수준으로 극초 박막을 형성시키고 그 위에 P3HT:PCBM PV 박막을 형성하여 제작한 역구조 고분자 태양전지의 특성도 보고되었다 [15]. 이러한 역구조 고분자 태양전지 소자의 특성으로부터, ZnO-Al 전자 수집층과 P3HT:PCBM PV 박막 사이에 존재하는 N719 염료 분자가 전자 주입 전위를 변화시킬 수 있으며, 이에 따라 역구조 PSC 소자의 PCE도 증대시킬 수 있음을 입증하였다 [15]. 본 연구에서는 그림 1에 나타난 것처럼, BHJ PV 박막은 (i) 기존 P3HT:PCBM BHJ 호스트 박막에 (ii) 감광성 dye인 N719 분자를 게스트 분자로 도핑한 구조로 이루어진다. 여기서, N719의 highest-occupied-molecular

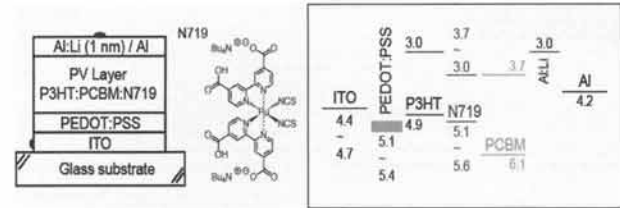


Fig. 1. Device structure and energy band diagram for the studied polymer solar cells with N719 dye.

-orbital (HOMO) 준위는 $-5.6 \sim -5.1$ eV로 전자 주개 P3HT 고분자의 HOMO 준위 (4.9 eV)와 유사하며, lowest-unoccupied-molecular-orbital (LUMO)은 $-3.0 \sim -3.7$ eV로서 전자 받개 PCBM의 LUMO(3.7 eV)와 유사하기 때문에 [14], N719 염료는 P3HT:PCBM PV 층에서 광여기 전자 생성에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

2.1 소자 제작

본 연구에서는 BHJ PSC 제작을 위해, 유리 기판 위에 80 nm 두께로 형성된 indium-tin-oxide (ITO, 30 ohm/square) 투명 전극을 폭 3 mm의 스트라이프 형태로 패터닝하여 양극으로 사용하였다. 이 ITO 양극을 아세톤, 알콜, 그리고 증류수로 초음파 세척하였으며, 세척 후 질소가스로 건조시키고, 자외선-오존 처리하였다.

그림 1에 나타난 것과 같이, 준비된 ITO 기판 위에 정공 수집 버퍼층을 형성하기 위해, 스핀 코팅 방식으로 PEDOT:PSS (poly (3,4-ethylene dioxylyene thiophene): poly (styrene sulfonic acid)) 고분자층을 먼저 코팅하고, 그 상부에 P3HT와 PCBM의 혼합용액을 사용하여 BHJ PV 박막 (두께: 85 nm)을 형성하였다. 사용된 혼합 용액은 P3HT (Aldrich, regiospecific ratio ≥ 99.5 %, 1.20 wt%)와 PCBM (Rieke Metals, Inc., 0.88 wt%) [16], 그리고 적절한 농도 (0.24 wt%)의 N719 염료 (Rieke Metals, Inc.)를 1,2-dichlorobenzene 용매에 녹여 제작하였다.

다음으로, 형성된 PV층 상부에 전자 수집 버퍼층으로 Al:Li 합금 (Li 농도: 0.1 wt%)을 2×10^{-6} Torr의 진공에서 열증착하여 계면층 (~ 1 nm 두께)을 제작하였다. 그리고 그 상부에 음극으로 Al 박막을 동일한 진공 상태에서 ~ 50 nm 두께로 열증착 방식으로 형성하였다. 이렇게 제

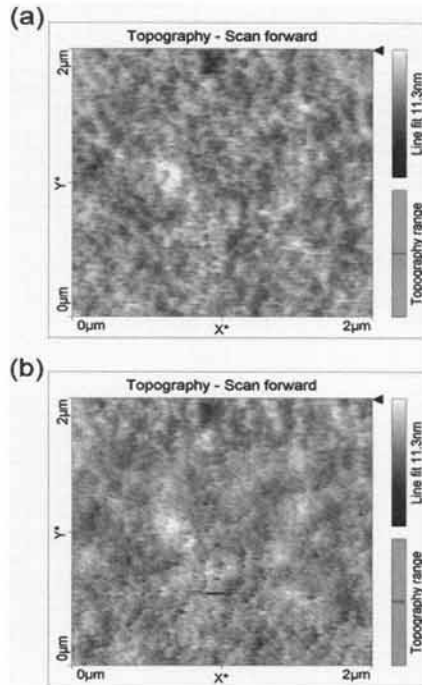


Fig. 2. 2-D topographical AFM images for P3HT:PCBM (a) and P3HT:PCBM:N719 (b) films, after thermal annealing at 150°C for 10 min.

작된 시료 소자의 구조는 [ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM:N719 / Al:Li (1 nm) / Al] (유효 면적 : $3 \times 3 \text{ mm}^2$)이다. 이렇게 제작된 소자는 150°C에서 10분 간 후-열처리 (post-annealing) [4,5]하였다. 비교를 위하여, N719 염료가 도입되지 않은 기준 소자도 시료 소자와 동일한 방식으로 제작하였다.

2.2 측정

제작된 BHJ PV층의 광흡수 특성을 분석하기 위하여 흡광계 (Cary 1E (Varian) UV-vis Spectrometer)를 사용하였고, 전력 변환 효율을 측정하기 위한 광원으로 AM 1.5에서 100 mW/cm^2 세기의 빛을 발생하는 Solar Simulator (Newport, 96000)를 사용하였다. 광전류 밀도-전압 (J - V) 특성은 Keithley 2400 Source Meter를 사용하였고, 기준 태양 전지 셀 (Bunkoh-keiki, BS-520)을 사용하여 광전류를 보정하였다. 또한 내부 양자 효율 특성 (incident photon-to-current collection efficiency, IPCE)을 살펴보기 위하여 IPCE 측정 시스템 (Titan Electro-optics Co., QE-IPCE 3000)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

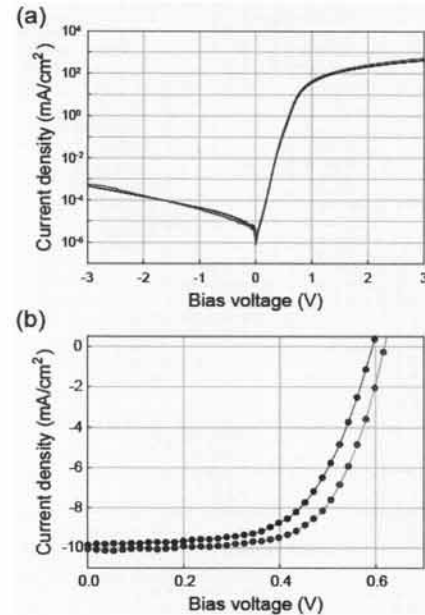


Fig. 3. The J - V characteristics of the BHJ PSCs with the P3HT:PCBM PV layer doped with (red curve) and without (black curve) the N719 dyes (a) in the dark and (b) under light illumination.

먼저, 기판 위에 형성된 BHJ PV층에 대한 표면 형상을 AFM (atomic force microscopy)으로 관찰하였다. 그림 2에 P3HT:PCBM 박막 (a)와 P3HT:PCBM:N719 박막 (b)의 AFM 표면 이미지를 나타내었다. 기준 P3HT:PCBM 박막의 균일하고 고른 표면 (RMS roughness: $\sim 1 \text{ nm}$)과 비교한 결과, N719 염료가 도핑된 P3HT:PCBM:N719 박막 표면 역시 유사한 나노스케일의 거칠기 (RMS roughness: $\sim 1 \text{ nm}$)를 갖는 균일한 표면인 것으로 확인되었다. 그러므로 본 연구에서 사용된 N719 게스트 염료는 P3HT:PCBM PV 박막 표면의 질을 변화시키지 않음을 알 수 있다.

다음으로, N719 염료를 도핑하여 제작한 BHJ PSC 시료 소자의 광기전력 효과를 조사하였다. 그림 3(a)에 나타난 암전류 (dark current) 특성을 살펴보면, 시료 소자와 기준 소자 모두에서 높은 정류 비율 (rectification ratio)을 보이는 우수한 다이오드 특성이 발현됨을 확인하였으며, 특히, 저 전압 영역에서 전하 수송 능력의 차이가 크지 않음을 확인할 수 있다. 또한, N719 염료의 도핑 유무에 따른 P3HT:PCBM PSC 소자의 광전류 (photocurrent)

Table 1. Summary of device performance of PSCs with different concentration of doped N719 dye in P3HT:PCBM PV layer.

Concentration of N719 (wt%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)
0 (reference)	0.61	9.9	59.6	3.6	12.4
0.12	0.62	10.1	62.9	3.9	11.1
0.24	0.62	10.1	63.9	4.0	9.5
0.48	0.62	9.6	65.8	3.9	10.1
0.72	0.62	8.9	63.5	3.5	11.9

흐름 특성을 그림 3(b)에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이, N719 염료를 도핑하지 않은 기준 PSC 소자의 개방 전압 (open-circuit voltage, V_{oc})은 0.61 V이고, 단락 전류 밀도 (short-circuit current density, J_{sc})는 $9.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이며, 곡선 인자 (fill factor, FF)는 59.6%로 측정되었다. 그리고 이에 따른, 기준 소자의 PCE는 3.6%이었다. 여기서, 소자의 PCE는 입사되는 에너지 P 에 대하여 다음과 같이 계산되었다.

$$PCE = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P} \quad (1)$$

이러한 기준 시료에 대하여, N719 염료를 0.24 wt% 농도로 도핑한 시료 소자 (P3HT:PCBM:N719)의 경우, V_{oc} 는 0.62 V이고, J_{sc} 는 $10.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 증가하였으며, FF 도 63.9%로 증가하였다. 이에 따라, 시료 소자의 경우, PCE도 4.0%로 증가하여, PCE가 ~111%정도까지 향상되었음을 알 수 있다. N719 염료의 농도를 변화시킨 소자의 특성을 비교해서 표 1에 요약하였다. 표 1에서 볼 수 있듯이, N719 염료의 도핑 농도를 0 wt% (reference)부터 점차 증가시키기에 따라, V_{oc} 가 0.61 V에서 0.62 V로 증가하며, 동시에 FF 도 59.6%에서 63~65%로 크게 증가하였다. 또한, J_{sc} 와 PCE도 염료의 도핑 농도를 점차 증가시키기에 따라서 점차 증가하였다가, 염료의 농도를 0.24 wt% 이상으로 더욱 증가시키면 최대치의 특성을 발현하다가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 광전 변환 특성의 변화는 도핑된 N719 염료에 의한 광여기 전자 생성의 증가와 더불어, 도핑된 N719 염료의 일부가 금속 전극 (음극)과 PV 박막 사이의 경계에 존재하게 되며, 이에 의해 변화된 전자 주입 준위 (charge injection level)에 기인하는 것으로 보인다 [15]. 0.24 wt%의 염료 농도에서 전극/PV 박막 사이의 경계면 손실 (interfacial loss)을 효율적으로 감

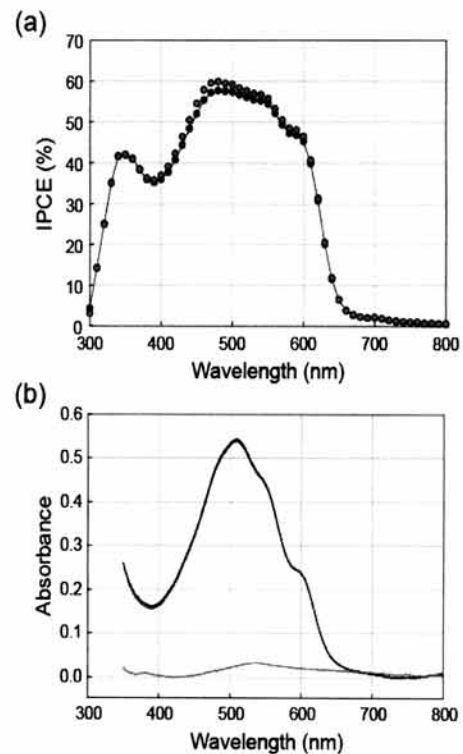


Fig. 4. (a) IPCE spectra of P3HT:PCBM solar cells without (black curve) and with (red curve) the N719 dye in the P3HT:PCBM BHJ PV layer, (b) Optical absorption spectra of the P3HT:PCBM BHJ PV layers doped with (red curve) and without (black curve) the N719 dye. Green curve shows optical absorption spectra of pure N719 dye.

소시키면서, 광여기 전자의 수집 (collection of photo-generated electron)을 최대로 증대시킨 것으로 이해할 수 있다. 이러한 광전 특성의 변화는 염료 농도의 변화에 따른 PSC 소자의 직렬 접촉저항 (series resistance, R_s)의 변화와도 잘 일치하고 있다.

다음으로, N719가 도핑된 BHJ PSC 시료 소자의 광여기 전하 생성에 관련된 외부 양자 효율의 정보를 얻기 위해, 파장에 따른 IPCE 스펙트럼을 시료 소자 (도핑 농도: 0.24 wt%)와 기준 소자에서 측정하여 그림 4(a)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 두 소자의 IPCE 스펙트럼은 잘 알려진 P3HT:PCBM BHJ 박막의 광흡수 특성과 매우 유사한 반응을 보이고 있다. 또한, 그림에 나타난 것처럼 N719 염료가 도핑된 시료 소자의 최대 IPCE가 480 nm에서 대략 59.8%로 기준 소자의 57.6% 보다 더 높게 나타났다. 이로부터 PV층 내부의 N719 염료가 IPCE 증가와 J_{sc} 및 PCE 증가에 기여하였음을 알 수 있다.

다음으로, 흡광계를 사용하여 P3HT:PCBM PV 박막과 P3HT:PCBM:N719 박막층의 광흡수 특성을 비교하였다. 150°C에서 10분 간 후-열처리한 두 PV 박막의 UV-가시광 광흡수를 그림 4(b)에 나타내었다. 기준 P3HT:PCBM PV 박막은 약 507 nm 파장에서 강한 흡수 peak를 이루는 흡수 스펙트럼을 보이고 있다. P3HT:PCBM:N719 시료 박막의 경우, 광흡수 스펙트럼은 기준 PV 박막의 광흡수 스펙트럼과 거의 일치한다. 즉, N719 염료를 P3HT:PCBM PV 층에 도핑 (0.24 wt%) 하여도 PV층의 광 흡수 특성에는 영향이 없음을 알 수 있다. 따라서, UV-가시광 영역에서의 동일한 광흡수 특성에도 불구하고, 시료 소자의 증가된 IPCE 특성은 도핑한 N719 염료 의해 증가된 광여기 전하 생성 및 음극/PV 경계면에서 효율적인 광여기 전자 수집의 결과에 기인한 것으로 분석된다. 따라서, 기준 P3HT:PCBM BHJ PV층에 감광성 N719 염료를 도입하면 광기전력 효과 및 광전 변환 특성을 더욱 증대시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서 기준 P3HT:PCBM BHJ PV층에 감광성 N719 염료를 도핑하여 효율적인 PSC 소자를 구현하였다. 광기전력 실험 결과에 따르면, N719 염료의 도핑 (0.24 wt%)으로 PSC의 PCE를 ~11%까지 증진시킨 것을 알 수 있다. 이러한 증진 효과는 PV 박막에서의 광여기 전하 생성 및 전자 수집이 향상된 결과에 기인한 것으로 해석된다. 따라서 본 논문의 N719 감광성 염료가 도핑된 고분자 BHJ PV 재료를 효율적인 PSC 소자 구조 적용하면 더욱 효율적인 PSC를 제작할 수 있을 것이다. 추후, 이러한 기술을 기반으로 하여, roll-to-roll 코팅 방식과 같은 고속 인쇄 방식을 적용하면 고효율의 PSC를 값싸고, 손쉽게 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (2012R1A2A2A01015654)과 솔레드 (SOLED Inc.)의 재료 및 장비 지원(2012)에 의해 수행됨.

REFERENCES

- [1] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science*, 258, 1474 (1992).
- [2] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
- [3] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001).
- [4] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, 98, 043704 (2005).
- [5] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1617 (2005).
- [6] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, *Nat. Photon.*, 3, 649 (2009).
- [7] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 394 (2009).
- [8] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, *J. Mater. Chem.*, 19, 5442 (2009).
- [9] T. Yamanari, K. Hara, T. Taima, J. Sakai, and K. Saito, *Proc. IEEE 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, 1, 240 (2006).
- [10] L. Liu, W. E. Stanchina, and G. Li., *Proc. 8th IEEE Conf. on Nanotech.*, 233 (2008).
- [11] L. Shen, Y. Xu, F. Meng, S. Ruan, and W. Chen, *Photonics and Optoelectronics (SOPO), 2011 Symposium on*, 1, 1 (2011).
- [12] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fisher, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 38, 6298 (1999).
- [13] K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik, and G. P. Demopoulos, *Langmuir*, 26, 9575 (2010).
- [14] M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16835 (2005).
- [15] A. Gadisa, Y. Liu, E. T. Samulski, and R. Lopez, *Appl. Phys. Lett.* 100, 253903 (2012).
- [16] Y. I. Lee, M. Kim, Y. H. Huh, J. S. Lim, S. C. Yoon, and B. Park, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 1152 (2010).