

CuPc/C₆₀ 이종접합을 이용한 광기전 특성

김상걸, 이헌돈, 허성우, 정동희*, 오현석*, 이원재**, 이준웅***, 김태완
홍익대학교, 광운대학교*, 경원전문대학**, 한국전기전자재료학회***

Photovoltaic Properties in CuPc/C₆₀ heterojunction Structure

S. K. Kim, H. D. Lee, S. W. Huh, D. H. Chung*, H. S. Oh*, W. J. Lee**, J. U. Lee***, T. W. Kim
Hongik Univ., Kwangwoon Univ.*, Kyungwon College**, KIEEME***

Abstract

Recently, there is a growing concern on the photovoltaic effects using organic materials. This is a phenomena which converts the solar energy into the electrical one. We have fabricated a device structure of ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al. The PEDOT:PSS layer is made by spin coating, and the other organic layers are made by thermal vapor deposition. By measuring the current-voltage characteristics with an illumination of light, we have obtained a value of V_{OC}=0.358V and J_{SC}=0.338mA/cm². A fill factor and efficiency are about 0.271 and 0.033%, respectively. A 500W xenon lamp(ORIEL) was used for a light source, and the light intensity illuminated into the device was about 10mW.

Key Words : Photovoltaic effects, Organics, Solar Cells

1. 서 론

유기 발광 소자의 광기전 효과는 약 3년 전부터 본격적인 관심의 대상이 되어 응용 가능성이 높은 연구 분야로 부상하고 있다. 광기전 효과의 연구는 간단히 말하여 태양 전지의 개발과 밀접한 관련이 있다. 이러한 소자를 유기 광기전 소자 또는 유기 태양 전지라고 부른다. 수 억년 동안 태양 에너지의 집적체인 석유, 석탄 자원의 고갈은 이미 몇 십년 앞으로 다가와 있는 현실이지만, 대체 에너지로서 석유 자원보다 높은 효율의 에너지를 찾기가 그리 쉽지만은 않은 상황이다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 무한 에너지원이라 할 수 있는 태양 에너지를 이용하고자 하는 노력은 끝없이 진행되어 왔다.

유기물은 태양광 조사하에서 수%를 초과하지 않는 낮은 변환효율에도 불구하고, 광기전 효과에 매우 유용하다. 사실, 유기물은 가격 저렴, 박막 형성 용이, 구부릴 수 있는 기판에 소자를 구현할 수

있다는 장점을 가지고 있다¹⁻²⁾. 1986년 Tang³⁾이 CuPc/PV 물질의 n-p type의 소자를 가지고 약 1%의 전력 변환 효율을 얻은 이후에 유기물이나 고분자를 이용한 유기 광기전 소자(photovoltaic cell)의 전력 변환 효율이 지속적으로 급속히 증가되고 있고³⁻⁹⁾, 최근 Forrest⁶⁾ 등은 ITO/PEDOT/CuPc/C₆₀/BCP/Al의 소자를 제작하여 약 3.6%의 전력 변환 효율을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 CuPc/C₆₀ 이종 접합을 이용한 소자의 광기전 특성을 Xe 램프를 광원으로 이용하여 연구하였고, 그 결과로부터 fill factor(FF)와 효율을 계산하였다.

2. 실험

양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15Ω/□의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전

극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20분 정도 노출시켜 삭각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50℃에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한다. 그런 후에 과산화수소수 : 암모니아수 : 2차 증류수를 부피비로 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80℃의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

그림 1은 실험에 이용한 물질의 분자 구조와 소자 구조이다.

광기전(PV) 소자는 n형 주계로 CuPc(copper phthalocyanine)와 p형 반계로 C₆₀을 이용하여 제작하였다. 그리고 나서, 엑시톤 억제층(EBL)으로 BCP(bathocuproine)를 증착하였다.

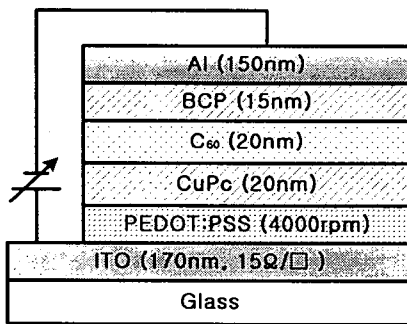
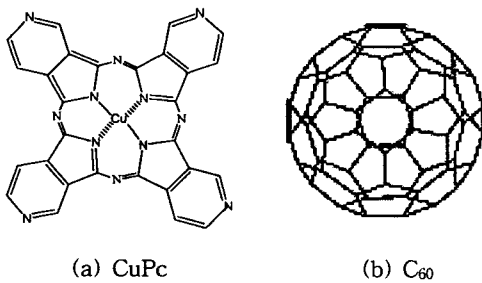


Fig. 1. Molecular structure of (a) CuPc, (b) C₆₀, and (c) device structure.

BCP는 인접한 엑시터층에서 음극쪽으로 전자를 수송하는 반면에 음극쪽에서 재결합하여 더 낮은 에너지 갭에서 엑시톤을 효과적으로 억제한다.

PEDOT:PSS 층은 용액을 4000rpm에서 40초간 스핀코팅하여 형성한 후, 진공 오븐에서 약 90℃로 15분간 건조하였다. 유기물들은 0.5~1Å/s의 비율로 약 10⁻⁶ torr의 압력하에서 연속적으로 열증착하였다. CuPc, C₆₀ 및 BCP 박막의 두께는 각각 20nm, 20nm 및 15nm로 하였다. 그리고 Al 전극(150nm)은 1.0×10⁻⁵ torr 압력에서 증착하였다. 광기전(PV) 소자의 면적은 새도우 마스크를 이용하여 0.3×0.5 cm²로 하였다.

광기전 효과는 Keithley 236 source-measure unit을 이용하여 측정하였고, 광원으로는 500W Xenon 램프(ORIEL)를 이용하였다. 조사된 빛의 세기는 International light 사의 radiometer/photometer를 이용하여 측정하였다. 또한, 모든 측정은 실온의 주위 조건 하에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al 소자와 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al에 Xe-램프에서 나오는 빛의 조사 유무에 따른 얻은 전압-전류 특성이다. 이때 조사된 빛의 세기는 100mW/cm²로 하였고, 전압의 범위는 -3V에서 +3V로 0.05V 간격으로 측정하였다. 그림에서 다이오드와 유사하게 전압에 따른 전류밀도가 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

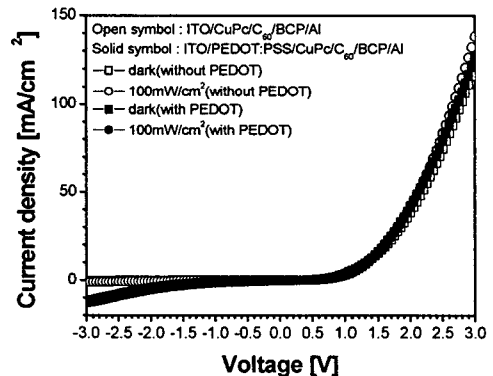


Fig. 2. Current density-voltage characteristics of two different devices.

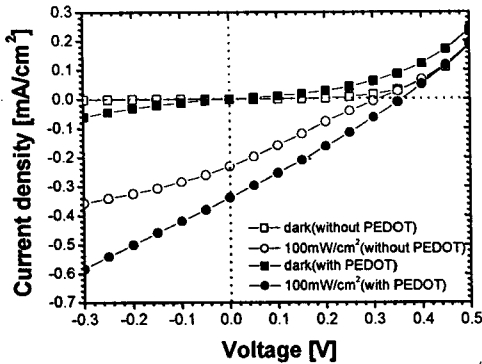


Fig. 3. Current density-voltage characteristics of two different devices in small region.

또한, 소자 구조에 따른 광기전 특성을 살펴보기 위하여 더 작은 전압 범위에서의 전류 특성을 그림 3에 나타내었다.

dark 상태인 경우에 비하여 100mW/cm²의 빛을 조사함에 따라 단락회로 전류밀도(short-circuit current density) J_{sc}가 증가함을 알 수 있었다. J_{sc}는 회로가 단락된 상태, 즉 외부저항이 없는 상태에서 빛을 받았을 때 나타나는 역방향(음의 값)의 전류밀도이다. 이 값은 우선적으로 입사광의 세기와 파장분포에 따라 달라지지만, 이러한 조건이 결정된 상태에서는 광흡수에 의해 들뜬 전자와 정공이 재결합하여 손실되지 않고 얼마나 효과적으로 소자 내부에서 외부회로쪽으로 보내어지는 가에 의존된다. 이때, 재결합에 의한 손실은 재료의 내부나 계면에서 일어날 수 있다. 두 소자의 경우 모두, J_{sc}는 빛의 조사에 의해 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 빛의 조사에 의한 캐리어들의 들뜸이 증가함을 의미한다.

또한 개방회로 전압(open-circuit voltage) V_{oc}는 회로가 개방된 상태, 즉 무한대의 임피던스가 걸린 상태로 빛을 받았을 때 PV cell 양단에 형성되는 전위차이다.

그림에서 알 수 있듯이, PEDOT:PSS 층이 없는 경우 V_{oc}의 값이 약 0.3V, PEDOT:PSS 층이 있는 경우의 소자는 약 0.35V로 약간 증가하여 나타났다. 이러한 변화는 ITO의 일함수와 비교하여 PEDOT:PSS 층의 더 높은 HOMO 값으로 설명될 수 있다.

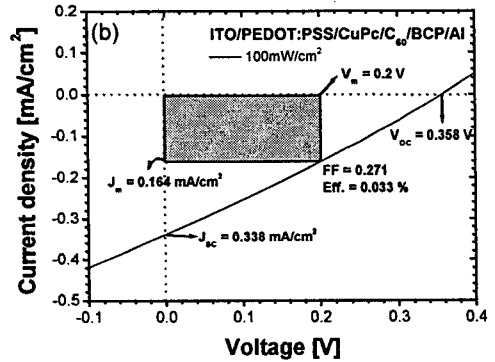
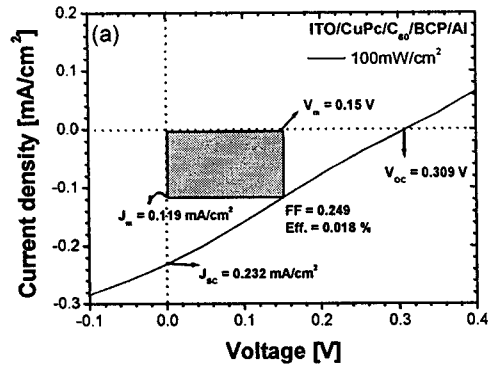


Fig. 4. Current density-voltage characteristics of (a) ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al and (b) ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al device.

Table 1. Photovoltaic properties of two devices.

PEDOT:	V _{oc}	J _{sc}	FF	Eff.
PSS	[V]	[mA/cm ²]		[%]
×	0.309	0.232	0.249	0.018
○	0.358	0.338	0.271	0.033

그림 4(a)와 4(b)는 ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al 소자와 ITO와 CuPc 사이에 PEDOT:PSS층을 도입한 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al 소자의 FF와 효율을 결정짓는 중요한 변수들을 표시한 그림이고, 표 1에 정리하여 나타내었다.

FF와 변환 효율은 소자의 전압-전류 특성으로부터 계산할 수 있다. 먼저 FF는 최대 전력점에서의 전류밀도와 전압의 곱(V_m×J_m)을 개방회로 전압

V_{oc} 와 단락회로 전류밀도 J_{sc} 의 곱($V_{oc} \times J_{sc}$)으로 나눈 값으로, 식 (1)과 같다.

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

따라서 FF는 빛이 가해진 상태에서 J-V 곡선의 모양이 얼마나 사각형에 가까운가를 나타내는 지표이다.

그리고 변환효율은 전지에 의해 생산된 최대 전력 P_m 과 입사광 에너지 P_{in} 사이의 비율로서 식 (2)로부터 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_0(\text{incident solar power})} \quad (2)$$

그림에서 PEDOT:PSS 층이 없는 경우 FF는 약 0.25였고, PEDOT:PSS 층이 있는 경우에는 약 0.27로 다소 증가하여 나타났다. 효율 또한 PEDOT:PSS 층이 있는 경우가 0.033%로 없는 경우의 0.018%보다 약 1.8배 정도 증가하였다. 효율에서 V_{oc} 는 물질의 에너지 특성, J_{sc} 는 전기적 수송, FF는 전도도, 형상, 및 전극에 영향을 받는 것으로 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 층의 도입으로 계면의 morphology 및 전도도의 증가로 인하여 효율이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결론

CuPc/C₆₀ 이중결합층을 이용한 유기 PV cell을 제작하여 광기전 특성을 살펴보았다. PEDOT:PSS 층이 없는 경우 FF는 약 0.249, 효율은 약 0.018%로 나타났고, PEDOT:PSS 층이 있는 경우에는 FF가 약 0.271, 효율이 약 0.033%를 나타내었다. 따라서 ITO와 CuPc 사이에 PEDOT:PSS 층을 도입함으로써 보다 큰 개방전압 V_{oc} 와 단락전류 J_{sc} 를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 2002년도 특정기초 연구지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다 (KOSEF: R01-2002-000-00347-0).

참고 문헌

- [1] K. Ziemelis, Nature, Vol. 393, p. 619, 1998.
- [2] M. Murgia, F. Biscarini, M. Cavallini, C. Taliani, and G. Ruani, Synth. Met., Vol. 121, p. 1533, 2001.
- [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., Vol. 48, p. 183, 1986.
- [4] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Nature (London), Vol. 376, p. 498, 1995.
- [5] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 2650, 2000.
- [6] P. Peumans, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 126, 2001.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. 썸이, and A. J. Heeger, Science, Vol. 270, p. 1789, 1995.
- [8] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Nature (London), Vol. 403, p. 408, 2000.
- [9] J. H. Schon, Ch. Kloc, B. Batlogg, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 2473, 2000.