

Cathode material에 따른 organic photovoltaics 안정성의 영향

박준기\*, 김영훈\*\*, 한정인\*

동국대학교 화학공학과\*,

전자부품연구원 플렉서블디스플레이연구센터\*\*

The influence of cathode material on the stability of organic photovoltaics

Jun-Ki Park\*, Yong-Hoon Kim\*\*, Jeong-In Han\*

Chemical Engineering, Dongguk University\*

Flexible Display Research Center, Korea Electronics Technology Institute\*\*

**Abstract** - We studied the influence of cathode material on the stability of organic photovoltaics (OPVs). OPVs with LiF/Al and Ag/Ca/Ag cathode were fabricated and the stability were evaluated. The sample with LiF/Al cathode showed efficiency degradation from 2.42% to 2.04% during 50 days. On the other hand, the sample with Ag/Ca/Ag cathode showed more steeper efficiency degradation from 2.38% to 0.80% during 50 days. The different of degradation can be attributed to a larger increase of series resistance ( $R_s$ ) in Ag/Ca/Ag cathode sample.

1. 서 론

에너지소비의 증대에 따른 태양전지의 개발이 이루어지고 있으며, 그 중 유기태양전지는 낮은 생산단가와 많은 잠재성을 가지고 있어서 큰 관심을 받고 있으며 지속적인 연구가 진행되고 있다[1,2]. 새로운 물질과 구조를 통해 특성을 향상시키려는 연구가 발표되고 있다. 특히 Ag/Ca/Ag 전극을 이용한 유기태양전지는 가시광선영역에서 높은 투과율을 가져 활용 가능성이 크다. 하지만 유기태양전지의 active층과 top electrode층은 산소와 수분에 의해 encapsulation이 필수적이며[3,4], lifetime은 효율만큼이나 중요시된다[5]. 본 실험에서는 일반적으로 사용되는 top electrode인 LiF/Al과 투명 전극인 Ag/Ca/Ag를 각각 cathode로 이용한 유기태양전지를 제작하여 시간에 따른 특성의 변화를 비교하고자 했다.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 Sample 제작

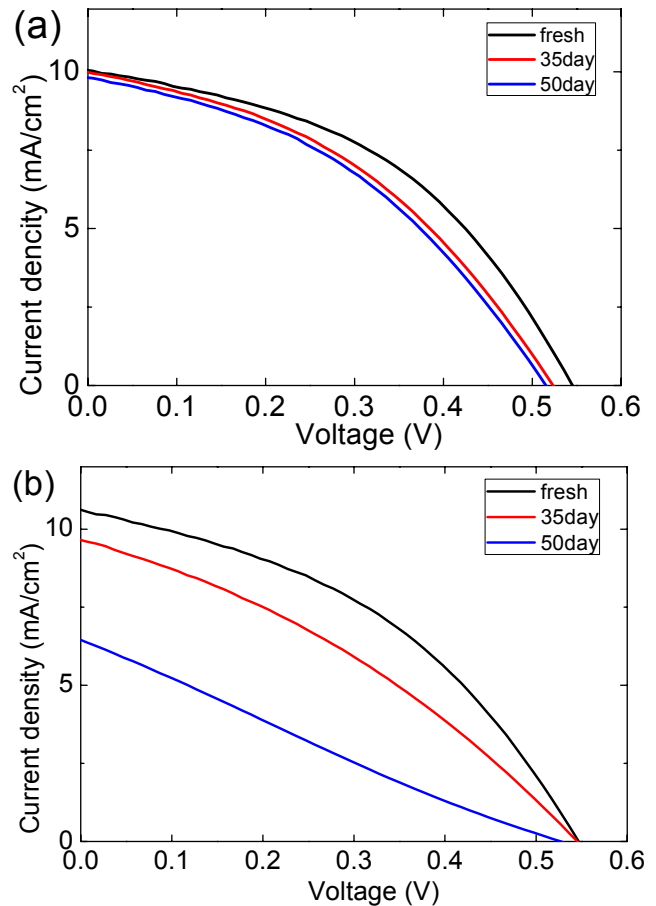
Sample은 서로 다른 두 전극 LiF/Al과 Ag/Ca/Ag를 cathode로 사용하여 제작되었다. 우선 유리기판 위에 anode로 indium tin oxide(ITO)를 사용하였으며, 그 두께는 150 nm이다. Hole injection layer로 사용된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)은 전도도를 증가시키기 위해[6] glycerol과 5:1 비율로 혼합하여 40 nm두께로 스펀코팅 하였다. Active layer는 poly(3-hexylthiophene)/1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C61(P3HT/PCBM)의 hetero-junction을 사용하였으며, 비율은 1:0.9 (w/w)로 chlorobenzene에 용해시켜서 80 nm 두께로 스펀코팅 하였다. Active area는 0.12 cm<sup>2</sup> (0.2 cm × 0.6 cm)로 제작했다. Active layer 코팅 이후 glove box에서 20 시간 동안 cooling과 drying시켰다. 각각의 cathode는 shadow mask를 통해 thermal evaporator로 증착했다. 증착된 LiF, Al의 두께는 각 0.6 nm와 100 nm이며, Ag, Ca, Ag는 각 1 nm, 15 nm, 15 nm이다. 완성된 sample은 glass로 encapsulation한 후 대기중에서 측정하였다.

2.1.2 Current density-voltage characteristic 측정

제작된 sample들은 제작 후 바로 I-V특성을 측정하고, 다시 35일 후, 50일 후 각각의 I-V특성 측정이 이루어졌다. 측정은 AM 1.5G 상태에서 진행되었다. 측정에는 sourcemeter(KEITHLEY, 2430 SourceMeter)와 illuminator(SAN-EI ELECTRIC, XES-301S)가 사용되었다.

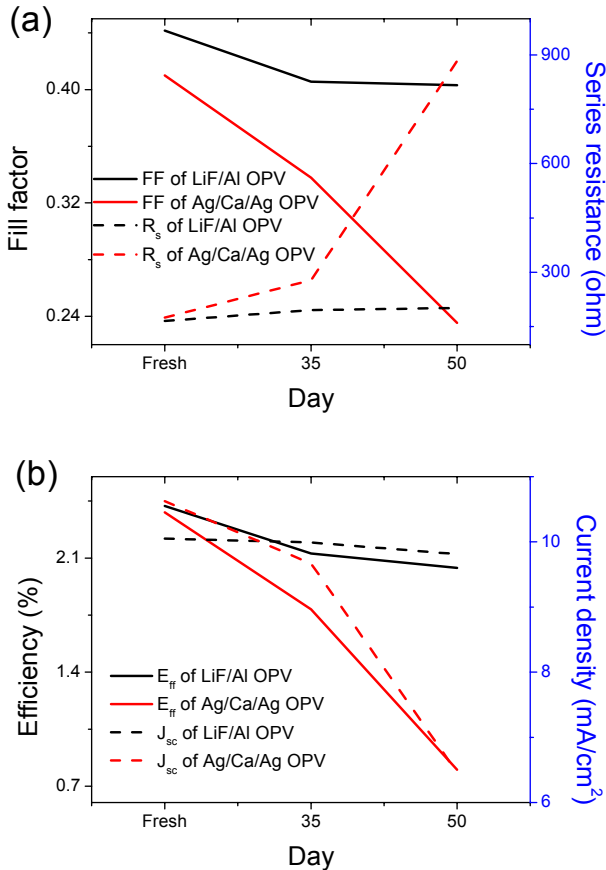
2.2 Degradation 분석

그림 1은 (a)LiF/Al과 (b)Ag/Ca/Ag를 cathode로 사용한 sample들 각각의 시간에 따른 I-V특성의 변화를 나타낸 그래프이다. 그림 1(a)에서 LiF/Al cathode OPV(sample a)는 보관시간이 지나도 특성감소가 작게 나타났다. 하지만 그림 1(b)에서 Ag/Ca/Ag cathode OPV(sample b)는



〈그림 1〉 보관시간에 따른 a)LiF/Al, b)Ag/Ca/Ag cathode OPV의 I-V특성 변화

보관시일이 증가 할수록 특성의 변화가 크게 나타났다. 우선 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 sample a의 fill factor(FF)는 초기 0.44 에서 50일 후 0.40 으로 0.04 정도의 작은 감소가 있었으나, sample b의 경우, FF의 값이 초기 0.41 에서 50일 후 0.24 로 0.17 의 큰 감소가 나타났다. 그 이유는 50일 이후 165 Ω에서 201 Ω로 36 Ω(약, 22%)증가한 sample a의  $R_s$ 에 비해 sample b의  $R_s$ 는 175 Ω에서 884 Ω로 5배가량 증가하였기 때문이다. 이러한 증가의 이유는 Ag층과 Ca층의 경계에서 Ag-Ca합금이 형성되기 때문이다[8]. 이러한 합금은 층의 두께에 따라 전체적 혹은 부분적으로 형성되게 된다. 그림 1(b)에서 볼 수 있듯이  $R_s$ 가 증가하면서 그래프의 기울기가 반비례해서 감소된 것이다[7]. 동일하게  $R_s$  변화의 차이로 인해,  $J_{sc}$ 의 변화 또한 sample a는 10.05 mA/cm<sup>2</sup>에서 9.81 mA/cm<sup>2</sup>로 0.16 mA/cm<sup>2</sup>의 변화를 보이는 반면, sample b는 10.62 mA/cm<sup>2</sup>에서 6.46 mA/cm<sup>2</sup>로 4.16 mA/cm<sup>2</sup>의 큰 변화를 나타낸다. 이 두 특성 값의 변화에 의해 그림 2(b)에서처럼 sample a의 광전변환효율은 불과 0.4 % 감소한 반면, sample b의 광전변환효율의 변화는 1.58 %로 큰 폭으로 감소된 것을 볼 수 있다. 하지만  $V_{oc}$ 의 경우는 다른 특성과 달리 sample a, b에서 각각 0.03 V, 0.02 V의 비슷한 변화를 보였다.



〈그림 2〉 LiF/Al, Ag/Ca/Ag cathode OPV의 (a)fill factor(FF), series resistance( $R_s$ )와 (b)efficiency( $E_{ff}$ ), current density( $J_{sc}$ ) 변화

### 3. 결론

P3HT/PCBM의 heterojunction으로 이루어진 유기태양전지에서 cathode material에 따른 안정성의 차이를 분석하였다. LiF/Al과 Ag/Ca/Ag를 비교하였을 때 LiF/Al의 경우가 그 안정성이 뛰어났으며, 이러한 차이의 원인은  $R_s$ 변화에 따른 차이로, Ag/Ca/Ag를 cathode로 사용한 경우에  $R_s$ 가 50일 경과 후 405% (175Ω에서 884Ω로) 증가하여 LiF/Al을 cathode로 사용한 경우인 22% (165Ω에서 201Ω로)에 비해 더 큰 변화를 보여주었다. 이로 인해 Ag/Ca/Ag cathode와 LiF/Al cathode의 FF와  $J_{sc}$ 값의 변화에서 차이가 발생하였다. 결과적으로 LiF/Al cathode는 효율이 0.36% (2.42%에서 2.04%)로 감소한데 비해 Ag/Ca/Ag cathode는 효율이 1.58% (2.38%에서 0.80%)로 감소하는 차이를 나타냈다.

### [참고 문헌]

- [1] P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", J. Appl. Phys. 93, 3693, 2003.
- [2] J. J. M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes, "Polymeric Photovoltaic Devices", Nature London, 376, 498, 1995.
- [3] D. Sutherland, J. Carlisle, P. Elliker, G. Fox, T. Hagler, I. Jimenez, H. Lee, K. Pakbaz, L. erminello, S. Williams, F.J. Himpsel, D.K. shuh, W.M. Tong, J.J. Jia, T.A. Calcott, D.L. Eder, "The effect of photo-oxidation on the photo-conductivity of isolated polyphenylenevinylene chains", Appl. Phys. Lett. 68, 2046, 1997.
- [4] S. Kumar, A. Biswas, V. Shukla, A. Awasthi, R. Anand, J. Narain, "FLEXIBLE ENCAPSULATION FOR ORGANIC SOLAR CELLS", Synth. Met. 139, 751, 2006.
- [5] R. de Bettignies, J. Leroy, M. Firon, and C. Sentein, "Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells", Synth. Met. 156, 510, 2006.
- [6] F.L. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, and

- O. Inganas, "Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes", Adv. Mater. Weinheim, Ger.14, 662, 2002.  
 [7] S.M. Sze, Physics of semiconductor Devices, 2nd ed. Wiley, New York, 1982.  
 [8] R. De Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, "Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells", Synthetic Metals 156, 510, 2006.