

투과 및 반사율 측정을 이용한 염료감응태양전지의 유효 굴절률 모델링

김형석¹⁾ · 이주철²⁾ · 신명훈^{1)*}

¹⁾항공전자공학과, 한국항공대학교, 고양시, 10540

²⁾DSC 개발팀, ㈜동진세미켐, 성남시, 13486

Effective Refractive Index of Dye-Sensitized Solar Cell Using Transmittance and Reflectance Measurements

Hyeong Seok Kim¹⁾ · Joocheol Lee²⁾ · Myunghun Shin^{1)*}

¹⁾School of Electronics and Information Engineering, Korea Aerospace University, Goyang City, 10540

²⁾DSC Development Team, Dongjin Semichem Co., Seongnam City, 13486

ABSTRACT: Optical modeling and characterization of transparent dye-sensitized solar cells (DSC) are presented to design and estimate DSC devices numerically. In order to model the inhomogeneous active layer of DSC, the porous structure of titanium oxide (TiO₂) and dye mixture, we prepared films consisting of layer by layer of the DSC's basic materials sequentially, and characterized the optical parameters of the films with the effective refractive index, which was extracted from the transmittance and reflectance measurements in ultra violet to near infra-red range. By using the effective refractive index, we made the optical model for DSC, and demonstrated that the optical model based on effective refractive index can be used to design and evaluate the performance of transparent-type DSC modules.

Key words: DSC (Dye-sensitized solar cell), Effective refractive index, Transmittance, Reflectance, Optical modeling

1. 서론

염료감응 태양전지(DSC : Dye-sensitized Solar Cells)는 1991년 Gratzel 그룹이 보고한 이래로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 이것은 기존 실리콘, 화합물반도체 태양전지에 버금가는 높은 광 에너지 변환 효율과 함께 낮은 제조단가, 간단한 제조 공정, 환경친화적 요소 등 다양한 장점으로 많은 관심을 받고 있다. 또한, 투명성이 높고, 다양한 색을 표현 할 수 있는 DSC의 특징 때문에, 건물일체형 태양전지(BIPV : Building Integrated Photovoltaics) 분야에 활용 가능성이 크다^{1,2,3)}.

창호형 BIPV (BIPV window)에 사용될 고성능 DSC 모듈을 설계하기 위해서는 정확한 광학 모델링을 통한 광학시뮬레이션이 필수적이다⁴⁾. 여기에 사용될 중요한 광학 변수인 유효굴절률(effective refractive index)을 구해야만 하는데, 염료(Dye)가 다공성인 티타늄옥사이드(TiO₂)에 흡착되어 전해질(Electrolyte) 용액 속에서 동작하기 때문에 일반적인 단일재료(homogeneous)

처럼 측정하는 것은 불가능하다. 또한 다공성 TiO₂ 층의 산란 특성 등으로 인해 Ellipsometer를 이용한 기존 방법으로는 정확한 값을 알아내기에 어려움이 있다^{5,6)}.

이번 논문에서, 우리는 적분구를 통해 물질의 투과/반사율을 측정하고, 이 값을 이용해 유효굴절률을 구하는 과정을 보이려 한다. 또한, 광학 모델링을 통해 외부양자효율(EQE : External quantum efficiency)에 직접 기여 하는 활성층(Active Layer : TiO₂, 염료, 전해질 혼합층)의 흡수율과, BIPV에 중요한 특성인 투과율 등을 분석할 것이다. 광학시뮬레이션으로는 유한 차분 시간 영역법(FDTD : Finite-difference time-domain)을 이용한 시뮬레이션 툴(Expert OLED)을 사용하여, 실제 DSC 샘플의 측정값과 비교해보고, DSC모델의 성능을 평가하려 한다.

2. Optical Measurements

일반적인 DSC는 유리기판(Glass), Fluorine-doped tin oxide (FTO), 활성층, 전해질 용액, 백금(Pt) 전극층으로 구성되어 있다. 여기서 우리는 활성층과 전해질층의 유효굴절률을 구하기 위해 원형 유리기판(Bare Glass : 0.5 mm), TiO₂ 층(TiO₂, 염료,

*Corresponding author: mhshin@kau.ac.kr

Received August 10, 2015; Revised August 10, 2015;

Accepted August 24, 2015

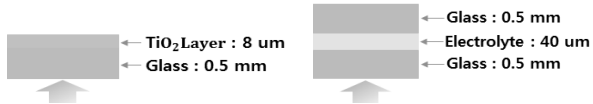


Fig. 1. 투과/반사율 측정을 위한 TiO₂ 층과 전해질층 샘플 구조도

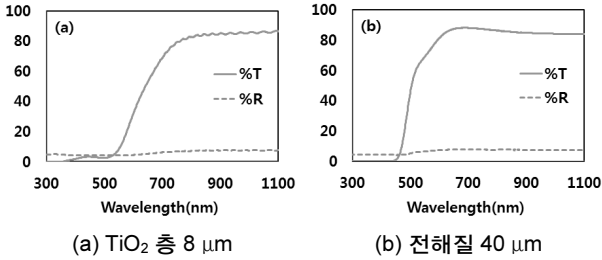


Fig. 2. 측정된 샘플 투과(%T)/반사율(%R)

공기 혼합층: 8 μm)이 코팅된 샘플, 전해질(Electrolyte)이 기판 사이에 삽입된(40 μm) 샘플을 준비하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 TiO₂ 층은 유리기판 위에 8 μm를 증착하였고, 전해질용액을 두 장의 유리기판에 충전 하여 측정 샘플을 준비하였다^{4,7}. 샘플의 투과/반사율은 Agilent Technologies의 Cary5000 Spectrophotometer를 사용하여 300~1100 nm 파장대역에서 1 nm 단위로 측정하였다.

Fig. 2에 나타난 것처럼 TiO₂ 층과 전해질층 모두 단파장대에서 흡수가 많이 일어나고, 약 500 nm 이상 대에서 투과율이 높은 것을 확인 할 수 있다.

우리가 측정한 값은 물질 아래 유리기판이 포함된 투과/반사율이다. 그러므로 유효굴절률을 계산 할 때 기판 경계면의 투과/반사율을 고려해 최종 TiO₂ 층과 전해질층의 값을 구해야 한다.

3. 유효 굴절률 계산

최종 DSC는 Fig. 7과 같이 유리기판/FTO/활성층/전해질층/백금 전극층/FTO/유리기판으로 구성되어 있다. DSC의 광학 모델링과 시뮬레이션을 위해 각 층의 유효굴절률 계산이 필요하다⁸. 유효굴절률은 $N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ 로 표현되며 일반적으로 실수부 n 을 굴절률(refractive index), 허수부 k 를 흡광계수(extinction coefficient)라 부른다⁹. 우리는 앞에서 측정한 투과/반사율을 이용한 새로운 알고리즘을 통해 유효굴절률을 구했다.

3.1 전해질 n_E, k_E 값 추출

샘플의 수직입사에 대한 반사/투과 계수는 다음과 같이 Fresnel방정식을 이용, 간단히 표현할 수 있다. $r_{GE}, r_{EG}, t_{GE}, t_{EG}$ 도 식(1)과 같은 방법으로 표현하였다.

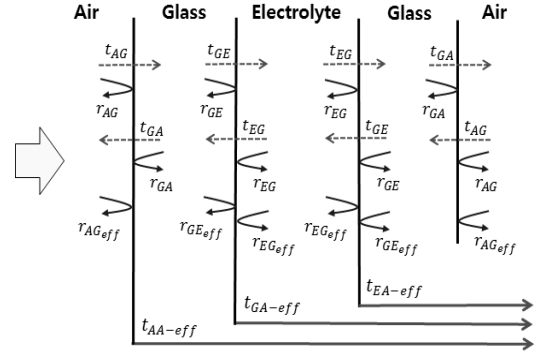


Fig. 3. 전해질층 샘플의 투과(t)/반사(r) 계수 모식도

$$r_{AG} = \frac{n_A - n_G}{n_A + n_G}, \quad t_{AG} = \frac{2n_A}{n_A + n_G}$$

$$r_{GA} = \frac{n_G - n_A}{n_G + n_A}, \quad t_{GA} = \frac{2n_G}{n_G + n_A} \tag{1}$$

이때 샘플의 최종 반사율($r_{AG,eff}$)는 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$r_{AG,eff} = r_{AG} + t_{AG}r_{GE,eff}t_{GA} + t_{AG}r_{GE,eff}t_{GA}r_{GE,eff}t_{GA} + \dots$$

$$\cong r_{AG} + t_{AG}r_{GE,eff}t_{GA} \frac{1}{1 - r_{GA}r_{GE,eff}}$$

$$= \frac{r_{AG} + r_{GE,eff}}{1 - r_{GA}r_{GE,eff}} \tag{2a}$$

위와 같은 방법으로 Fig. 3에서 각 경계면의 유효 투과/반사율을 구하면

$$r_{GE,eff} = r_{GE} + \frac{t_{GE}t_{EG}r_{EG,eff}P^2}{1 - r_{EG,eff}^2P^2} \tag{2b}$$

$$r_{EG,eff} = r_{EG} + \frac{t_{EG}t_{GE}r_{GA}}{1 - r_{GE,eff}r_{GA}} \tag{2c}$$

$$t_{AA,eff} = t_{AG}t_{GA,eff} \frac{1}{1 - r_{GE,eff}r_{GA}}$$

$$\cong t_{AG}t_{GE}t_{GA}t_{EG}P \tag{3}$$

여기서 실제 측정된 반사율(R_M)은 $\sqrt{R_M} = r_{AG,eff}$ 을 만족하므로 식(2.b)로부터

$$r_{GE} = \frac{\sqrt{R_M} - r_{AG}}{1 + \sqrt{R_M}r_{GA}} \tag{4}$$

또한 투과/반사계수를 통해 구해지는 전파손실(P)는 다음을 만족한다. 먼저 $1 \ll P$ 라 가정하면 $r_{GE_{eff}} = r_{GE}$ 이 되므로 초기 n_E (전해질의 굴절률) 값을 구하면

$$n_E = \frac{1 + r_{GE} + r_{GE}^2}{1 - r_{GE}^2} \times n_G \quad (5)$$

전파손실(P)는 식 (6)와 같이 표현 할 수 있고, 식 (3)을 이용하여 표현할 수도 있다. T_M 은 실제 측정된 투과율, d 는 두께를 나타낸다.

$$P = \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda}kd\right) = \frac{t_{AA_{eff}}}{t_{AG}t_{GE}t_{GA}t_{EG}} = \frac{\sqrt{T_M}}{t_{AG}t_{GE}t_{GA}t_{EG}} \quad (6)$$

P 를 이용해 초기 k_E (전해질의 흡광계수)값을 구하면

$$k_E = -\frac{\lambda}{2\pi d} \ln P \quad (7)$$

구해진 n_E, k_E 값과 식 (2b, 2c), 식 (6)을 이용하면 r_{GE} 와 P 를 다시 구할 수 있다.

$$r_{GE} = \frac{\sqrt{R_M} - r_{AG}}{1 + \sqrt{R_M} r_{GA}} - \frac{t_{GE}t_{EG}r_{EG_{eff}}P^2}{1 - r_{EG_{eff}}^2P^2} \quad (8)$$

$$P = \frac{\sqrt{T_M}(1 - r_{GA}r_{GE_{eff}})(1 - r_{EG_{eff}}^2P^2)(1 - r_{GA}r_{GE_{eff}})}{t_{AG}t_{GE}t_{GA}t_{EG}} \quad (9)$$

앞에서 구한 초기 n_E, k_E 값들과, Fig. 4(a)의 반복계산 방식 (iteration)을 사용하면, $1 \ll P$ 의 가정 없이 보다 정확한 최종

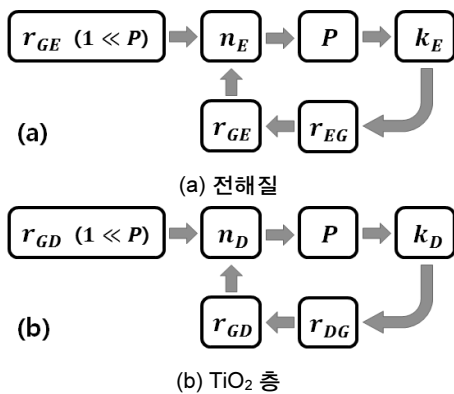


Fig. 4. 간략한 n, k 값 추출 알고리즘

n_E, k_E 값을 구할 수 있다.

3.2 TiO₂ 층 n_D, k_D 값 추출

TiO₂ 층(TiO₂, 염료, 공기 혼합층)도 Fig. 5에 나타난 유효 투과/반사율을 구할 수 있다.

$$r_{AG_{eff}} = \frac{r_{AG} + r_{GD_{eff}}}{1 - r_{GA}r_{GD_{eff}}} = \sqrt{R_M} \quad (10a)$$

$$r_{GD_{eff}} = r_{GD} + \frac{t_{GD}t_{DG}r_{DA}P^2}{1 - r_{DA}r_{DG_{eff}}P^2} \quad (10b)$$

$$r_{DG_{eff}} = r_{DG} + \frac{t_{GD}t_{DG}r_{GA}}{1 - r_{GA}r_{GD_{eff}}} \quad (10c)$$

$$t_{AA_{eff}} = t_{AG}t_{GA_{eff}} \frac{1}{1 - r_{GA}r_{GD_{eff}}} \cong t_{AG}t_{GD}t_{DA}P = \sqrt{T_M} \quad (11)$$

먼저 $1 \ll P$ 라 가정하고 초기 n_D, k_D 값을 구하고 그 값을 이용해 r_{GD} 와 P 를 다시 구하면

$$n_D = \frac{1 + r_{GD} + r_{GD}^2}{1 - r_{GD}^2} \times n_G \quad (12)$$

$$k_D = -\frac{\lambda}{2\pi d} \ln P \quad (13)$$

$$r_{GD} = \frac{\sqrt{R_M} - r_{AG}}{1 + \sqrt{R_M} r_{GA}} - \frac{t_{GD}t_{DG}r_{DA}P^2}{1 - r_{DA}r_{DG_{eff}}P^2} \quad (14)$$

$$P = \frac{\sqrt{T_M}(1 - r_{GA}r_{GD_{eff}})(1 - r_{DA}r_{DG_{eff}}P^2)}{t_{AG}t_{GD}t_{DA}} \quad (15)$$

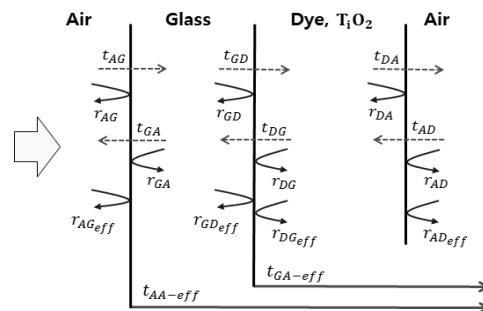


Fig. 5. TiO₂ 층 샘플의 투과(t)/반사(r) 계수 모식도

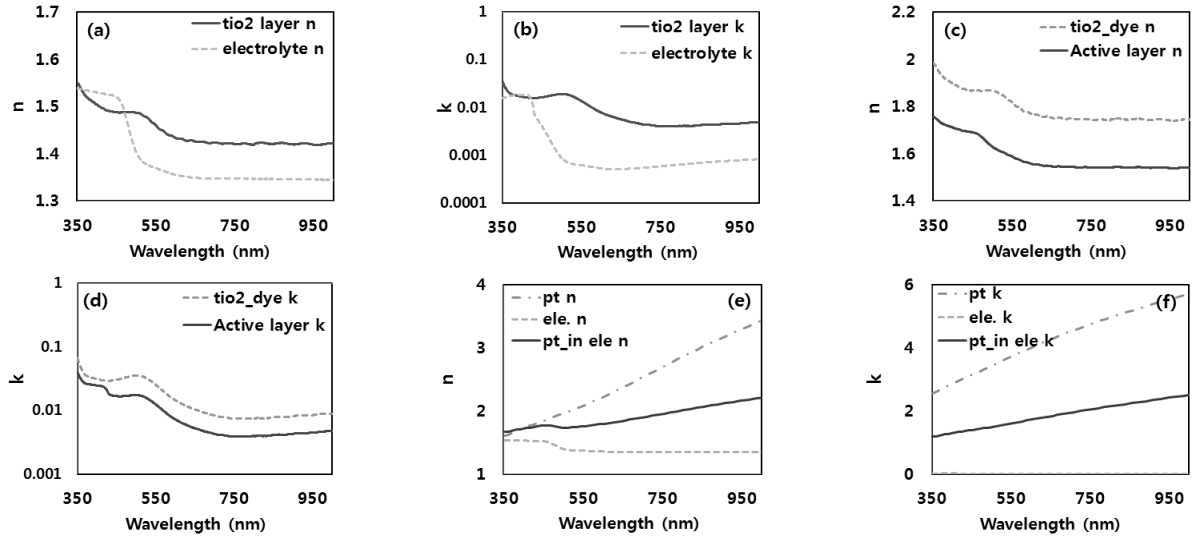


Fig. 6. 추출된 TiO₂ 층과 전해질의 (a) n값, (b) k 값, TiO₂와 염료만의 혼합층과 활성층의 (c) n값, (d) k값, 백금과 전해질이 포함된 백금 전극층의 (f) n값, (g) k값

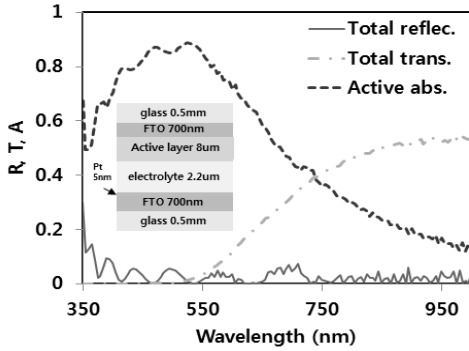


Fig. 7. 최종 DSC샘플의 Total 투과(파선)/반사율(실선), 활성층 (8 μm) 흡수율 (점선)의 시뮬레이션 결과

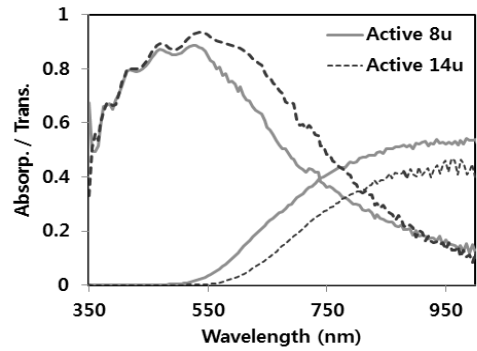


Fig. 8. 활성층 두께에 따른 흡수율 시뮬레이션 결과, 실선(8 μm), 점선(14 μm)

앞장에서 기술한 반복 계산방식(Fig. 4(b))을 사용하면 최종 n_D, k_D 값을 구할 수 있다.

3.3 활성층 n_A, k_A 값 추출

우리는 광학시뮬레이션에 필요한 변수를 구하기 위해 제작된 TiO₂ 층 샘플이 다공성 구조임을 반드시 고려해야 한다. 실제 최종DSC샘플을 암실에 24시간 저장하면 TiO₂ 층의 공기로 채워진 공간에 전해질이 침투하게 된다^{1,4)}.

TiO₂ 층에서 공기가 차지하고 있는 부분 대신에 전해질을 넣는 계산을 수행하기 위해 Effective medium approximation을 도입했다¹⁰⁾.

$$(f_{air} - 1) \frac{N_{T.L.}^2 - N_{Act.}^2}{N_{T.L.}^2 + 2N_{Act.}^2} = f_{air} \frac{N_{air}^2 - N_{Act.}^2}{N_{air}^2 + 2N_{Act.}^2} \quad (16)$$

$N_{T.L.}, N_{Act.}$ 는 TiO₂ 층, 활성층의 유효굴절률을 나타내고 f_{air}

는 TiO₂ 층에서 공기가 차지하고 있는 부피 비율이다.

식 (16)을 이용해 최종 n_A, k_A 를 구하였다.

백금 전극층(백금, 전해질 혼합층)도 위와 같은 방법으로 계산하였다. 백금의 굴절률은 11)를 참조하였다.

이번 논문에서 f_{air} 와 f_{Pt} 는 0.5로 설정하였다.

4. 결과 및 고찰

앞에서 가장 중요한 변수인 유효굴절률을 구하였다. 이것을 이용해 DSC셀의 투과/반사율과 흡수율, 활성층 두께 변화에 따른 이들의 변화를 알아내야 한다. 이를 확인하고자 FDTD 시뮬레이션을 이용해 분석하였다.

시뮬레이션에 사용된 DSC샘플은 다음 구조와 두께를 따른다: 유리기판(0.5 mm)/FTO (700 nm)/활성층 (8, 14 μm)/전해질 (22 μm)/백금 전극층(5 nm)/FTO (700 nm)/유리기판 (0.5 mm).

Fig. 8을 보면 활성층의 두께가 두꺼워지면 흡수율은 증가하

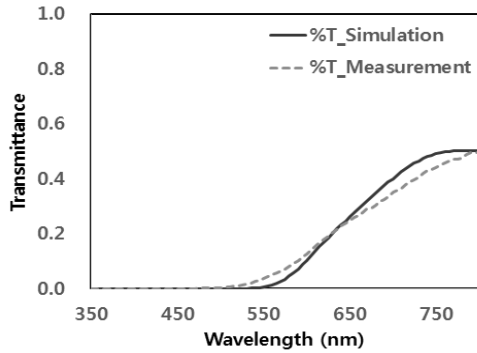


Fig. 9. 시뮬레이션(실선)과 측정된 DSC샘플(점선)의 Total 투과율(%T)

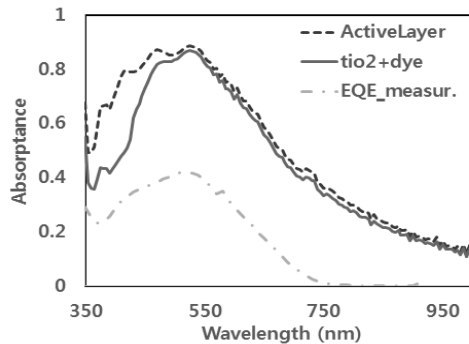


Fig. 10. 활성층(8 μm)의 흡수율(점선), TiO_2 + 염료가 흡수한 비율(실선), 실제 측정된 EQE (파선)

지만, 전체 투과율은 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 9는 최종DSC샘플(활성층 8 μm)의 전체 투과율에 대한 시뮬레이션(%T_Simulation)과 실제 측정값(%T_Measurement)의 비교를 보여주는데 약간의 편차가 있으나 거의 근사함을 확인할 수 있다.

활성층에서 실제 단락 전류에 기여하는 것은 전해질을 제외한 TiO_2 와 염료 부분의 흡수이다¹²⁾. Fig. 10은 8 μm 의 활성층과, 그 층에서 계산된 TiO_2 와 염료부분의 시뮬레이션 흡수율과 측정된 EQE를 보여주고 있다. TiO_2 와 염료 부분의 흡수율과 측정된 EQE를 비교했을 때 서로 비슷한 위치의 피크 점을 갖고 전체적인 유형에서 유사성을 확인할 수 있다. 그러나 실제 측정치가 시뮬레이션 값 보다 낮은 이유는 광흡수로 생성된 전자/정공이 TiO_2 에서 재결합으로 인한 손실로 설명할 수 있다. 또한 550 nm $> \lambda$ 에서 대부분의 빛이 활성층에 흡수되어 광전류에 기여하는 것을 알 수 있다.

활성층 내에서 계산된 TiO_2 + 염료 부분의 흡수율(실선)을 보면 $360 < \lambda$ (nm) < 430 에서 활성층(점선) 보다 조금 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Fig. 6(b)을 보면 전해질의 흡광계수(k)가 TiO_2 층과 비슷할 정도로 높으므로 이 파장대역에서는 활성층 내의 전해질이 상대적으로 빛을 많이 흡수하게 되고 따라서 흡수율이 낮아진다고 예측할 수 있다.

5. 결론

DSC 모델링을 위한 첫 단계인 유효굴절률을 측정된 투과/반사율을 통해 계산하였다. 이 변수를 활용해 광학시뮬레이션(Expert OLED)을 활용한 DSC 모델링을 성공적으로 모델링 하였다.

투과/반사율 측정을 위한 샘플 제작할 때 전해질을 40 μm 이하로 주입하기가 쉽지 않다. 이는 약 700 nm 이상에서 k 값이 약간 상승하는 원인으로 볼 수 있다. 이 원인으로 인해 Fig. 10에서 700 nm 이상의 흡수율이 측정 EQE값 보다 약간 높은 결과가 나타나았다. 이 부분을 제외하고는 모델링을 통한 시뮬레이션과 실제 최종샘플 측정결과가 매우 일치한다는 것을 알 수 있다.

우리는 이번 연구를 통한 DSC 모델링 기술은 앞으로 미세 광학 구조를 통해 흡수층의 두께를 전반적으로 얇게 하면서 투과율이 높은 DSC 개발에 이용될 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 2015년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20133010011750, and No. 20143030011530).

References

1. B O'regan, M Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *nature* 353, 737-740, 1991.
2. Laurence M. Peter, "Dye-sensitized nano-crystalline solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2630-2642, 2007.
3. S. Yoon, S. Tak, J. Kim, Y. Jun, K. Kang, J. Park, "Application of transparent dye-sensitized solar cells to building integrated photovoltaic systems", *Building and Environment* 46, 1899-1904, 2011.
4. M. Topič, A. Čampa, M. Filipič, M. Berginc, Urša Opara Krašovec, Franc Smole, "Optical and electrical modelling and characterization of dye-sensitized solar cells", *Current Applied Physics* 10, S425-S430, 2013.
5. Md. Mosaddeq-ur-Rahman, Guolin Yu, Kalaga Murali Krishna, Tetsuo Soga, Junji Watanabe, Takashi Jimbo, and Masayoshi Umeno, "Determination of optical constants of sol-gel-derived inhomogeneous TiO_2 thin films by spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy", *A. Optics* 37, 691-697, 1998.
6. D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier, "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry", *Phys. Rev. B* 20, 3292, 1979.
7. M. Hočevár, U.O. Krašovec, M. Berginc, G. Dražič, "Development of TiO_2 pastes modified with Pechini sol-gel method for high ef-

- iciency dyesensitized solar cell”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48, 156-162, 2008.
8. J. Krc, M. Zeman, F. Smole, M. Topic, “Optical modelling of thin-film silicon solar cells deposited on textured substrates”, *Thin Solid Films* 451-452, 298-302, 2004.
 9. S. O. Kasap, 2nd Edition “*Optoelectronics and Photonics : Principles and Practices*”, Prentice Hall.
 10. Bruggeman, D.A.G., “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen”, *Annalen der Physik* 24, 636-664, 1935.
 11. <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Pt/Platinum>
 12. Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel “Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films”, *J. Phys. Chem.* 100, 20056-20062, 1996.