

강유전 고분자 박막을 이용한 유기고분자 태양전지에서의 효율 증대

박자영, 정치섭^a

청주대학교 레이저광정보공학과

Efficiency Enhancement in Organic Polymer Solar Cells with Ferroelectric Films

Jayoung Park and Chi Sup Jung^a

Department of Laser and Optical Information Technology, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received December 5, 2016; Revised December 21, 2016; Accepted December 30, 2016)

Abstract: The power conversion efficiency of organic polymer solar cells was enhanced by introducing a ferroelectric polymer layer at the interface between active layer and metal electrode. The power conversion efficiency was increased by 50% through the enhancement of the open circuit voltage. To investigate the role of the ferroelectric layer on the dissociation process of the excitons, non-radiative portion of the exciton decay was directly measured by using photoacoustic technique. The results show that the ferroelectric nature of the buffer layer does not play any roles on the dissociation process of the excitons, which indicates the efficiency enhancement is not due to the ferroelectricity of the buffer layer.

Keywords: Organic solar cells, Ferroelectric polymer, P(VDF-TrFE), Exciton, Non-radiative recombination, Photoacoustic

1. 서론

전도성 고분자/플러렌(C_{60}) 배경 유기 고분자 태양전지는 기존의 태양전지와 달리 스펙코팅 방법을 사용할 뿐 아니라 유연기판을 사용할 수 있어, 낮은 제작 단가와 함께 대면적화가 가능하다는 장점을 가지고 있다 [1,2]. 그럼에도 불구하고 다른 태양전지에 비해 이 전지는 효율이 현저히 낮고, 수명이나 안정성 등에 문제를 가지고 있어, 아직 산업적 응용 단계에 이르지 못하고 있는 실정이다. 유기 태양전지에서 낮은 효율의 가장 큰 요인은 전하 전달엑시톤(charge transfer exciton, CTE)의 낮은 분리 정도 때문이다. 빛을 받아

광활성층 내에서 형성된 singlet exciton (SE)은 확산 과정을 통해 주계/받계 접합부로 이동하고, 주계/받계 접합부에서 CTE들로 남게 된다. 이들은 일함수 차이에 의해 형성 되는 내부 전기장에 의해 분리 되어 광전류로 변환된다. 이 과정이 원활히 진행 되지 않으면 분리되지 못한 SE나 CTE들은 비방사 재결합(non-radiative recombination)을 하게 되어 효율저하의 직접적 원인이 된다. Kirchartz 등은 이 과정에서 소모되는 효율의 원인으로 SE는 12% CTE는 32% [3] 됨을 보고하여, 유기태양전지에서 효율 감소의 주요 원인이 엑시톤 비효율적인 분리에 있음을 보였다. 태양전지에서 SE나 CTE의 결합에너지는 각각 0.4~0.7 eV와 0.2~0.3 eV로, 이들을 효과적으로 분리시키기 위해서는 활성층내 50~70 V/ μm 정도의 전기장이 필요하다 [4,5]. 그러나 전극사이의 일함수 차이에 의해 형성되는 내부전기장은 이 보다 훨씬 작아(1~10 V/ μm) [5] 엑시톤을 효과적으로 분리시키기 어렵다.

문제 해결을 위한 가장 간단한 방법은 광 활성층에

a. Corresponding author; csjung@cju.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

직접 전기장을 가하는 방법이다 [6]. 그러나 이 방법은 전기 소모 과정을 동반하므로 발전 목적에 부합되지 않지만 효율 증가가 관측되었다는 점에서 학술적 의미를 부여할 수는 있다. 또 다른 대안은 강유전체의 분극으로 활성층내 전기장을 유도하여 엑시톤 분리를 촉진하는 방법이다. 우리는 지난 연구에서 [7] 강유전고분자 물질인 P(VDF-TrFE)를 활성층내 첨가제로 넣어 50%의 효율 증가를 얻은 바 있다. 효율 증가는 주로 단락전류의 증가에 의해 발생되었다. 이 때 광전류의 증가는 첨가된 강유전체에 의해 유도된 전기장 [8]으로 인해 엑시톤 분리가 효과적으로 증강되었기 때문이었다.

강유전체를 활성 층에 분포시키는 대신 박막의 형태로 유기태양전지에 도입하려는 시도도 있었다. Yuan 등은 P(VDF-TrFE) 나노박막을 활성층과 전극사이에 버퍼막 형태로 도입하여 300% 가까운 효율증가를 얻었다고 보고하였다 [9]. 그들은 효율 증강 요인으로 강유전 첨가 전지 경우와 마찬가지로 버퍼막의 강유전 분극을 들었다. 그들의 주장은 버퍼막의 강유전 분극이 활성층내에 전기장을 유도하고, 이 전기장이 CTE의 분리를 더욱 촉진한다는 것이다.

그러나 이러한 논리는 Asadi 등의 연구에 의해 바로 반박되었다. Asadi 등은 태양전지처럼 광전류가 형성되는 과정에서는 강유전막에 분극을 상쇄시키는 depolarization field가 발생되므로 [10,11] 활성층내 전기장을 형성할 수 없다고 주장하였다. 또한 그는 강유전성이 없는 LiF 막을 사용하여 동일한 효율증가를 보여줌으로서 효율증강의 원인이 강유전성 때문이 아니라 버퍼막에 포함된 불소 때문이라고 주장하였다 [12]. Yuan 등은 이를 재반박하는 연구결과를 [13] 발표하였지만, 어느 쪽 주장이 옳은지에 대해서는 아직까지도 결론이 나지 않았다.

그들의 연구는 효율 변화의 원인을 모두 전지의 I-V 해석을 바탕으로 통해 얻었다. 즉 효율증강의 핵심 요인인 엑시톤 분리를 직접 측정하여 얻은 결과는 아니다. 아직 엑시톤 분리를 직접 측정할 수 있는 마땅한 수단의 부재로 인해 효율 증강 메커니즘 규명에 있어 강유전성의 기여 여부를 명확히 규명하였다고 보기는 어렵다.

이 연구에서는 문제 해결의 핵심인 엑시톤 분리 과정을 밝히기 위해 강유전 버퍼막에 의해 유도 되는 비방사 재결합을 기존의 I-V 방법 대신 엑시톤의 비방사를 직접 측정하여 분석하는 방법을 고안하였다. 빛에 의해 생성된 엑시톤중 광전류 형성에 기여하지 못하는

엑시톤은 비방사 전이과정을 거쳐 phonon으로 변환된다. 따라서 비방사 재결합 억제의 요인으로 추정되는 강유전 물질의 기여를 외부적으로 변화시켜가며 phonon의 발생량을 측정한다면 엑시톤 분리 정도를 알아낼 수 있을 것으로 보기 때문이다. 이를 위해 비방사전이 측정에 탁월한 장점을 가지고 있는 광음향 측정 방법을 도입하여 phonon의 발생량을 측정하고 이를 기존의 I-V 특성과 비교 해석함으로써 효율증가에 있어 강유전 기여가 어떤 과정을 통해 이루어지는지를 밝혀낼 것이다.

2. 실험 방법

2.1 태양전지제작 및 특성 분석

유기태양전지의 기판은 패터닝된 ITO glass를 사용하였으며 acetone, ethyl alcohol, 증류수 순으로 5분씩 총 15분간 초음파 세척기로 세척하였다. 고순도 질소 가스를 이용하여 증류수를 제거하고 오존 클리너를 이용하여 15분간 친수 처리를 하였다. 정공 수송층은 PEDOT:PSS를 사용하였으며 0.5 μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 용액 속의 불순물을 제거한 뒤 200 rpm에서 5초, 4,000 rpm에서 55초 등 총 60초 스펀 코팅하여 30 nm 두께로 기판 위에 제작하였다. 이후 hot plate로 140°C로 10분 열처리하여 수분을 제거한 후 대기 중 5분 cooling하였다. 광활성층으로는 안정성이 잘 알려진 poly(3-hexylthiophene) (P3HT):phenyl-C61-butyric acidmethylester (PCBM)을 사용하였고 bulk-heterojunction (BHJ) type으로 태양전지를 제작 하였다. P3HT:PCBM의 조성비는 1:0.7, 그리고 용매 Di-Chlorobenzene에 대한 무게비는 1.5 wt%이었다. 광활성층 물질은 12시간 이상 60°C에서 마그네틱 바를 이용해 교반하였다. 그 후 0.2 μm PVDF실린지 필터를 이용하여 불순물을 제거하고 200 rpm에서 5초 500 rpm에서 55초 총 60초를 spin-coating을 하여 150 nm 두께로 제작하였다. 이후 시료는 대기상태에서 약 5분간 결정화 과정을 거친 후 furnace를 이용해 질소 분위기에서 150°C로 10분간 열처리하여 결정화 및 수분제거를 하고 5분간 cooling과정을 거쳤다. 사용된 강유전 고분자는 P(VDF-TrFE)로 Acetone 용매에 섞어 24시간 이상 교반 후 0.2 μm PVDF 필터를 이용하여 불순물 제거 과정을 거쳤다. 강유전 특성 기여를 확인하기 위해 실

험에서는 아세톤 용매에 대해 P(VDF-TrFE)를 무게비 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%로 스핀코팅을 하여 박막을 제작하였다. 박막의 구조 안정화와 강유전성을 증가를 위해 박막은 질소 분위기에서 135°C로 2시간 열처리 하였다. 완료된 P(VDF-TrFE)위에 두께 200 nm의 Aluminum전극을 올려 태양전지를 완성하였다. 유기태양전지는 solar-simulator를 이용하여 개방전압, 단락전류, 충전률, 광전환효율, 직렬저항, 병렬저항을 측정하였다. 이 연구에서는 태양전지의 I-V 특성 및 광음향 측정은 농도별 비교를 위해 동일한 실험 조건하에 set(0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%) 별로 각 10회 이상 수행 하였다.

2.2 광음향 측정법을 이용한 비방사전이 측정

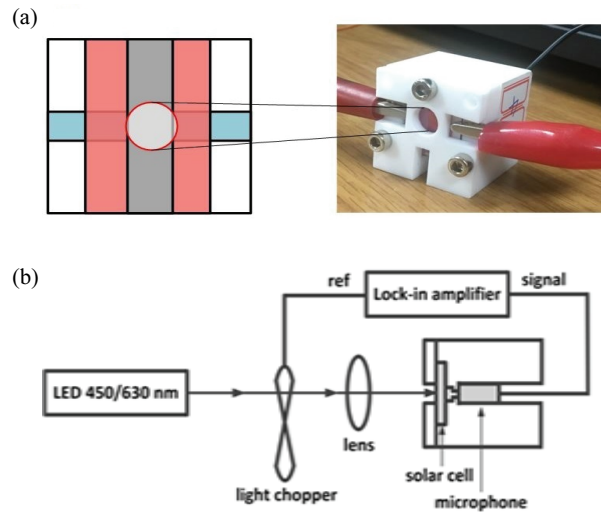


Fig. 1. Lay out of (a) a solar cell sample (blue: ITO electrodes, red: active layer, gray: Aluminum electrode) and a photoacoustic module. (b) Experimental setup for photoacoustic detection.

그림 1은 엑시톤의 비방사전이를 측정하기 위해 고안된 광음향 측정 장치도와 광음향과 I-V를 동시에 측정하기 위한 태양전지 모듈을 보여주고 있다.

광원으로는 630 nm와 450 nm의 LED 광원을 사용하였으며, light chopper로 변조된 빛은 태양전지시료에 입사되도록 하였다. 주기적으로 변조된 빛은 태양전지 광활성 층에 흡수되며, 그 중 비방사 전이에 의해 형성된 주기적 열은 시료와 마이크로폰 사이의 작은 공간 내에 주기적인 압력변화를 일으키고, 이는 다시

콘덴서 마이크로폰의 capacitance 변화를 유도하여 전압변화로 나타나도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

강유전 기여 논리가 옳은지를 판단하기 위해, Yuan 등이 제작한 방법과 동일하게 전지를 제작하였다. 단 버퍼막의 강유전 농도를 달리 함으로써 강유전특성의 기여정도에 차이를 두었다. 만약 그들의 주장이 옳다면 P(VDF-TrFE)의 농도가 증가됨에 따라 활성층 내 발생하는 유도 전기장의 세기도 증가해야 하며, 이에 따라 엑시톤의 분리가 효과적으로 일어나 비방사 재결합률도 감소해야 한다.

이런 형태의 비교 실험에 있어 시료전지들이 그들의 전지와 얼마나 동일 여건을 만족하는지를 판별하는 것은 매우 중요하다. Yuan 등이 주장한 강유전 특성의 원천은 균일 버퍼막이 아니라 점 모양의 강유전 결정체인 나노메사이었다. 또한 활성층과 알루미늄 경계에는 나노메사부분을 제외한 면이 광전류가 흐를 수 있는 통로로 되어있다.

이런 구조의 버퍼막은 Asadi 등이 반박의 근거로 제시한 고르게 분포된 버퍼막과는 구조적으로 차이가 있다. 이런 관점에서 Asadi 등의 반박은 비교오류의 여지를 남긴다. 이런 오류를 피하기 위해 시료 전지 버퍼막이 나노메사 구조를 형성하는지 우선 검증하였다. 이 실험에서도 Langmuir-Blodgett (LB) 방법으로 1~2층 정도의 강유전체 P(VDF-TrFE)박막을 활성층 위에 이전하고자 시도하였다. 그러나 이 과정에서 물의 침습 없이 LB 막을 광활성층 위로 올리는 것이 불가능함을 알 수 있었다. LB 막은 물위에 띄워진 양친매성 박막으로 고체 기판위에 이전된다. 그러나 기저물질(subphase)인 물이 이전 과정중 막을 타고 들어와 제작된 전지의 기능을 현저히 저하되었으며, 성능의 재현성도 보장되지 않았다.

우리는 LB막 대신 스핀 코팅 방법을 사용하여 나노메사를 재현하였다. 이렇게 제작된 박막의 표면형상이 그림 2(a)에 나와 있다. 형성된 나노메사의 평균 높이는 40 nm, 폭은 200~500 nm로 강유전 특성을 보일 수 있는 나노구조를 만족하였으며, 나노메사 사이로 광전류가 흐를 수 있는 충분한 통로가 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 만들어진 나노메사가 강유전 특성을 유도할 수 있는지를 확인하기 위해 상변화를 XRD로 측정하였다. P(VDF-TrFE) 고분자는 스핀코팅 방법으로

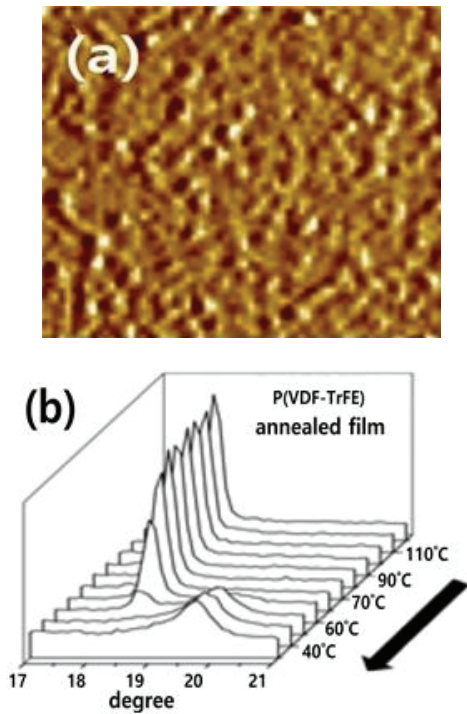


Fig. 2. (a) AFM image of the ferroelectric nanomesas on the active layer surface ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) and (b) XRD patterns which shows the phase transition from paraelectric phase to ferroelectric phase of the ferroelectric P(VDF-TrFE) upon cooling.

활성층 위에 고르게 쌓이나 박막의 강유전성은 열 처리 후 나노메사가 형성되어야 발생된다. 그림 2(b)는 열 처리 후 온도 하강시 발생하는 상(phase) 변화를 보여주는 XRD 결과로, 제작된 나노메사 버퍼막의 상을 보여준다. 그림은 상유전 α 상(18°)이 온도하강과 더불어 실온에서 강유전 β 상(19.7°)으로 바뀌고 있음을 보여준다. XRD 결과에서 보듯 P(VDF-TrFE)를 버퍼막으로 사용한 태양전지에서의 강유전성은 최소한 60°C 까지는 보장된다고 판단된다.

따라서 시료 전지들은 비교 시료의 오류 없이 Yuan 등의 강유전 기여를 판별하는데 아무런 하자가 없음을 확인할 수 있었다.

표 1은 강유전체의 농도를 달리한 5가지의 전지로부터 측정된 I-V 특성을 보여주고 있다. 이중 개방전압, 단락전류는 추후 진행될 비방사전이 결과와 비교를 쉽게 그림 3에 따로 보였다. 여기에서 측정된 효율(PCE)은 다른 문헌의 효율에 비해 월등히 낮다. 이는 실험 목적이 강유전특성의 확인에 있으므로 결과에 영향을 줄 수 있는 과정이나 최적화 공정을 생략하였기

Table 1. I-V characteristics of the solar cells: ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM/ P(VDF-TrFE) buffer layer/ Al electrode.

P(VDF-TrFE) concentration	0%	0.05 wt%	0.1 wt%	0.2 wt%	0.3 wt%
PCE (%)	0.97224	0.96182	1.10716	1.41828	1.03741
Voc (V)	0.38128	0.4291	0.44379	0.55981	0.49391
Jsc (mA/cm^2)	6.14826	6.50894	6.72264	6.43495	4.72872
Fill factor (%)	41.47469	34.43739	37.11062	39.37079	44.41767
R shunt (ohm)	2384.769	1451.016	1893.318	3030.597	3539.369
R series (ohm)	351.136	492.721	445.634	450.21	444.611

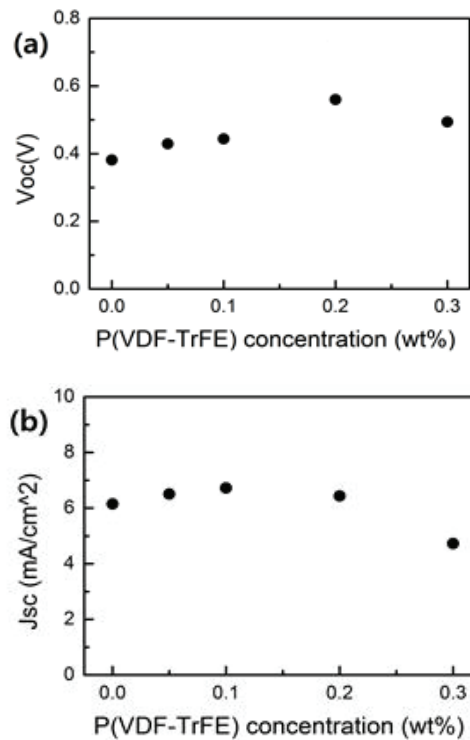


Fig. 3. Device performance of the solar cells; (a) open circuit voltage and (b) short circuit current, as a function of P(VDF-TrFE) concentration.

때문이다. 시료의 효율은 강유전 농도 증가에 따라 증가하여 0.2 wt%에서는 최대 50%까지 꾸준히 증가하다가 농도비가 더 이상 증가하면 도리어 감소하는 경향을 보였다. 10회 이상 반복실험을 한 결과 기준시료의 효율은 0.8%~1.15%까지 차이를 보였으나 강유전 농도 증가에 따른 상대적 효율증강 경향은 동일하게

재현되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과에 보면 농도비가 0.2 wt% 될 때까지 개방전압은 기준전지(0 wt%)에 비해 47% 증가한 반면, 단락 전류의 증가는 상대적으로 미미하였다. 또한 단락전류의 변화도 농도와 특별한 의존성을 보이지 않았다. 이 사실로부터 버퍼막 구조의 태양전지의 경우 효율 증가를 견인하는 요인이 단락전류가 아니라 개방전압 때문임을 알 수 있었다.

효율 증가의 원인이 개방전압 증가 때문이라는 우리의 결과는 Yuan 등이나 Asadi 등의 결과와도 일치하고 있어, 강유전막 버퍼막이 개방전압 증가를 유도하는 것은 분명한 것으로 보인다. 그러나 개방전압 증가의 원인이 강유전성 때문이라는 결론은 이 실험의 결과로부터 유추해 낼 수 없었다. 강유전 기여로 인한 확실한 전류증가가 없는 것도 그 이유 중 하나이다.

그러므로 기존의 I-V 측정 대신 엑시톤의 비방사 재결합 측정을 통해, 버퍼막의 P(VDF-TrFE)이 활성층의 엑시톤 분리에 어떻게 기여하는지를 알아보았다. 이를 위해 비방사 전이를 민감하게 반영하는 광음향 측정법 [14,15]을 도입하였다.

이 실험에서는 광원으로 450 nm (2.75 eV)와 630 nm (1.97 eV) 파장의 LED를 사용하였다. 이 파장의 광원을 사용한 이유는 450 nm 빛의 경우 광에너지가 P3HT:PCBM의 에너지 갭인 1.9~2.0 eV보다 충분히 커서 완전한 광흡수가 이루어지기 지며, 630 nm의 빛의 에너지는 에너지 갭과 유사하여, 강유전성이 에너지 갭 변화에 영향을 준다면 광음향 특성이 민감하게 반응할 수 있을 것으로 판단하였기 때문이다. 또한 P3HT:PCBM나 강유전체 P(VDF-TrFE)는 가시광 영역에 걸쳐 흡수대 [9]가 없기 때문에, 이 두 파장의 광음향 결과로도 I-V 측정에서 얻은 실험 결과와 비교를 통한 해석에서 비교 오류의 무리가 따르지 않을 것으로 보았다.

그림 4는 버퍼막의 강유전 농도비에 따른 유기 태양전지에서의 광음향 측정 결과를 보여준다. 그림의 결과는 기존 I-V 결과에서 볼 수 없었던 특이한 현상들을 보여주고 있다. 첫째는 버퍼막을 도입한 모든 전지에서 광음향 세기가 버퍼막이 없는 기준전지에 비해 30% 낮게 측정되었다는 것이며, 둘째는 버퍼막 전지에서 광음향 세기는 모든 농도의 전지에 대해 비슷한 값을 보였다는 사실이다.

이 실험에 사용된 전지의 광활성층의 두께 150 nm로 광흡수 깊이 120 nm 보다 크다. 따라서 입사되는 빛은 버퍼층에 도달하기 전에 모두 광활성층으로 흡수

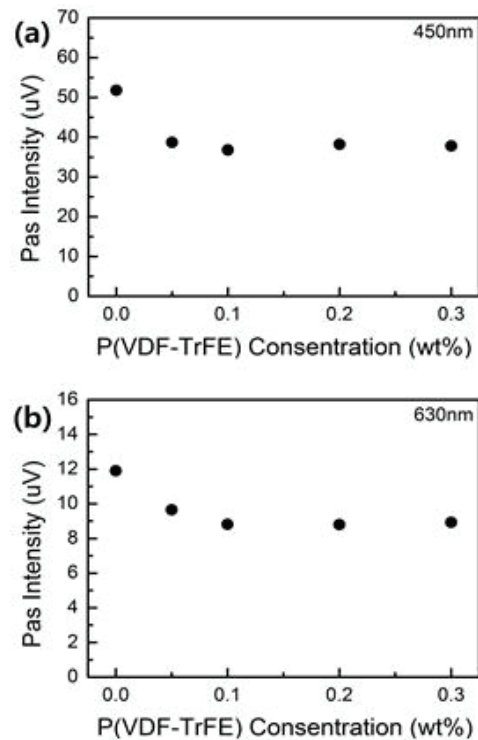


Fig. 4. Photoacoustic response under illumination from (a) 450 nm and (b) 630 nm LED lights, as a function of P(VDF-TrFE) concentration.

되기 때문에 흡수된 광 에너지는 모든 전지에 대해 같다. 그러므로 기준전지에 비해 버퍼막 도입 전지에서 광음향 세기가 30% 정도 적어졌다는 것은 버퍼막의 영향으로 광활성층내 비방사 전이가 억제 [16]되었음을 의미한다. 만약 버퍼막의 쌍극자들에 의해 광활성층에 유도되는 전기장이 존재한다면 강유전 농도에 따라 엑시톤 분리 정도의 차이를 보여야 하고, 이에 따라 광음향 세기도 차이가 발생되어야 한다.

이는 강유전체 P(VDF-TrFE)를 활성층에 첨가한 태양전지에서 측정했던 이전 연구결과에서도 [7] 확인된 바 있다. 이런 관점에서 농도 증가에 따라 효율이 증가되었음에도 불구하고, 광음향 세기가 일정하였다는 사실은 엑시톤 분리는 촉진되었으나 분리의 촉진이 강유전성 기여에 의한 것이 아니라는 것을 의미한다.

P3HT:PCBM의 에너지 갭 1.9~2.0 eV 부근의 630 nm (1.97 eV)의 빛이 전지에 입사할 경우, 엑시톤 분리는 활성층내 전기장 존재 여부에 따라 매우 민감하게 변할 수 있다. 그림에도 불구하고 이 파장에서와 450 nm (2.75 eV) 파장에서 광음향 세기의 농도 의존

성이 차이를 보이지 않았다는 사실은 에너지 갭 변화를 크게 일으킬 수 있는 다른 메카니즘이 동원되지 않는 한 이해하기 어렵다. 이런 관점에서 Asadi 등의 불소로 인한 전극의 일함수 감소 논리는 충분히 이유있는 해석으로 보인다.

강유전 기여를 인정하기 어려운 또 다른 이유는 단락 전류의 미미한 증가이다. 강유전 기여 메카니즘에 따르면, 내부 전기장으로 인한 엑시톤 분리는 전류의 증가를 동반해야 한다. 그러나 우리 연구를 포함하여 Yuan, Asadi 등 어떤 연구에서도 버퍼막 때문에 단락 전류가 획기적으로 증가하였다는 보고는 없었다. 이를 설명할 수 있는 시나리오로 강유전성과 관련하여 다음과 같은 두 가지 가능성을 들 수 있다. 첫째, 광전류 형성중 강유전 버퍼막은 자신의 쌍극자로 활성층 내 전기장을 유도할 수 없다. 둘째, 버퍼막의 강유전성으로 인해 광전류는 증가하지만, 활성층/전극 경계면에서 나노메사의 점유로 인해 전류흐름이 방해 받는다.

첫 번째 가능성은 Wurfel [10,11] 등의 depolarization field 형성 이론이나 이를 P(VDF-TrFE)와 P3HT 유기 반도체 혼합 시료에서 확인한 Asadi 등의 연구결과로부터 제기되었다. 비록 그들의 실험결과는 Yuan [13] 등의 재반박 근거로도 언급된 바처럼 나노메사 막이 아니라 균일한 버퍼막을 전제로 얻은 것이라는 문제는 있지만, 나노메사 막을 대상으로 한 우리의 연구에서도 동일한 결과를 보인 것은 그들의 이론이 나노메사 막에도 적용될 수 있음을 보여주고 있다. 즉 태양전지 처럼 광전류 흐름이 동반되는 과정에서는, 광전류 때문에 생기는 전하의 불균형으로 인해 depolarization field가 발생되고 그로 인해 버퍼막 양면에는 활성층에 전기장을 유도할 수 있는 안정된 쌍극자의 형성이 불가능하다고 보인다.

두 번째 가능성은 나노메사가 분포된 활성층 표면을 관측함으로써 신빙성 여부를 판단 할 수 있다. 그림 5는 강유전 농도를 증가하며 측정한 나노메사의 표면 점유 변화를 보인 AFM 영상이다. 버퍼막이 없는 활성층 표면은 그림에서 보듯 매우 평탄하다. 그러나 스핀 코팅 된 P(VDF-TrFE) 막이 열처리를 과정을 거치면 나노메사 구조로 활성층 표면에 남게 된다. 그림에서 보듯 버퍼막의 강유전 농도가 증가할수록 나노메사의 점유면적은 커지며, 반대로 광전류가 흐를 수 있는 면적은 감소한다. 나노메사 때문에 광전류 흐름이 방해 받는다면 광전류는 나노메사의 점유 증가에 따라 감소해야 한다. 그러나 표1에서 보듯 단락 전류는 강유전

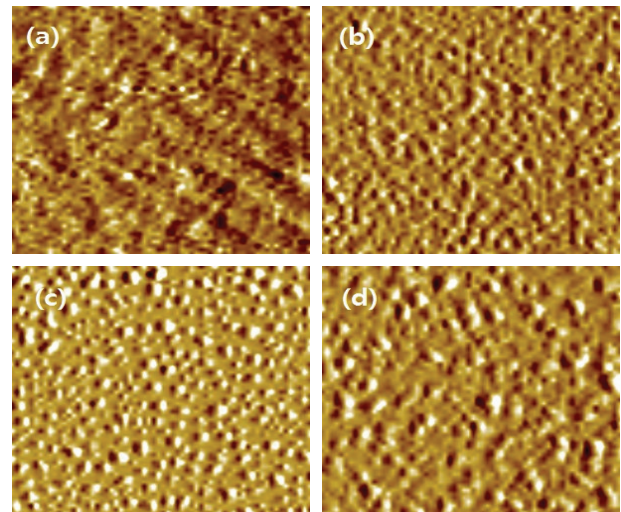


Fig. 5. AFM images of the nanomesa coverages on the active layer surface ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$); (a) 0%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%, and (d) 0.3 wt%.

농도 증가에 불구하고 0.1 wt%까지는 증가한다. 그러다가 농도가 증가하면 전류도 감소하는 경향을 보인다. 이 사실로부터 일정수준의 나노메사 점유까지는 나노메사로 인해 광전류 흐름이 억제되지 않음을 알 수 있었다. 그러나 0.3 wt%의 경우 그림 5(d)처럼 점유면적이 과도하게 증가되면 광전류의 흐름도 막혀 효율감소의 원인이 될 수 있다고 본다.

이 같은 결과를 종합하면 다음과 같은 결론에 도달하게 된다. 태양전지의 효율증가에 있어 강유전체인 P(VDF-TrFE) 버퍼막은 엑시톤 분리에 기여한다. 그러나 이 분리는 Yuan 등이 주장한 버퍼막의 강유전성에 기인한 것이 아니라 다른 원인에 기인함을 보여준다. 아직은 버퍼막의 P(VDF-TrFE) 농도 변화가 전극의 일함수에 어떤 영향을 주는지에 대해 연구된 바 없어, 우리의 광음향 결과와 효율 증강 메카니즘 사이의 연관성을 설정하기 어렵다. 그러나 지금까지 광음향 결과를 고려할 때 효율증가가 P(VDF-TrFE)의 불소로 인해 낮아진 일함수에 기인 한다는 Asadi [12] 등의 주장은 충분히 설득력이 있다고 보여진다.

4. 결론

본 연구에서는 엑시톤의 효과적인 분리를 위해 P(VDF-TrFE) 박막을 버퍼층으로 적용하여 50%의 효

을 증대를 보였다. 효율 증대의 주된 요인이 개방전압의 증가이었다. P(VDF-TrFE) 버퍼막에 의한 엑시톤의 재결합을 변화를 광음향측정법을 이용하여 측정함으로써 효율증가의 원인을 알아보았다. P3HT:PCBM 유기 태양전지에서 버퍼막 형태의 P(VDF-TrFE) 강유전막은 엑시톤의 재결합을 억제하는데 기여를 하였다. 그러나 엑시톤의 재결합은 강유전농도와 의존성을 보이지 않음에 따라 효율증가에 있어 강유전 기여가 없음을 알 수 있었다. 이 원인은 전지 작동상태에서 강유전 분극이 유지되지 못하므로 활성층 내 전기장을 유도할 수 없었기 때문으로 보인다. 엑시톤 분해 증강을 설명할 수 있는 또 다른 요인은 버퍼막으로 인한 일함수의 감소이다. P(VDF-TrFE)의 불소가 일함수에 영향을 줄 수 있다는 개연성은 충분하나 아직은 이를 뒷받침 연구부족으로 확인할 수 없었다. 이 실험을 통해 엑시톤이 매개가 되는 전지에서 광음향 측정법의 도입은 비방사 재결합을 직접 모니터링할 수 있다는 장점 때문에 효율 개선 연구에 유용하게 사용될 수 있음을 보였다.

감사의 글

본 연구는 청주대학교 2014-2017년도 특별연구과제 지원을 받았음.

REFERENCES

- [1] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200102\)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A)]
- [2] C. Pang, K. Park, D. Jung, and H. Chae, *Applied Science and Convergence Technology*, **16**, 167 (2007).
- [3] T. Kirchartz, K. Taretto, and U. Rau, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17958 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp906292h>]
- [4] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Scholl, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B*, **81**, 085202 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085202>]
- [5] X. Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1779 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar800269u>]
- [6] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 063505 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2335377>]
- [7] J. Y. Park and C. S. Jung, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 589 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.9.589>]
- [8] K. S. Nalwa, J. A. Carr, R. C. Mahadevapuram, H. K. Kodali, S. Bose, Y. Chen, J. W. Petrich, B. Ganapathysubramanian, and S. Chaudhary, *Energy & Environmental Science*, **5**, 7042 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ee03478f>]
- [9] Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, and S. Ducharme, *Nat. Mater.*, **10**, 296 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2951>]
- [10] P. Wurfel, I. P. Batra, and J. T. Jacobd, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 1218 (1973). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.30.1218>]
- [11] P. Wurfel and I. P. Batra, *Phys. Rev. B*, **8**, 5126 (1973). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5126>]
- [12] K. Asadi, P. Bruyn, P.W.M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 183301 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3587630>]
- [13] Y. Yuan, P. Sharma, Z. Xiao, S. Poddar, A. Gruverman, S. Ducharme, and J. Huang, *Energy & Environmental Science*, **5**, 8558 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ee22098a>]
- [14] J. Kim, H. You, S. Ducharme, and S. Adenwalla, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 086206 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/8/086206>]
- [15] E.K.M. Siu and A. Mandelis, *Phys. Rev. B*, **34**, 7222 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7222>]
- [16] A. Mandelis and E.K.M. Siu, *Phys. Rev. B*, **34**, 7209 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7209>]