

## 염료감응형 태양전지의 광전변환효율 향상을 위한 무반사 박막

정행윤<sup>1</sup>, 기현철<sup>1</sup>, 홍경진<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 한국광기술원 레이저연구센터

<sup>2</sup> 광주대학교 전기전자공학과

### Anti-Reflection Thin Film For Photoelectric Conversion Efficiency Enhanced of Dye-Sensitized Solar Cells

Haeng-Yun Jung<sup>1</sup>, Hyun-Chul Ki<sup>1</sup>, and Kyung-Jin Hong<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Laser Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical & Electronic Engineering, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

(Received October 14, 2016; Revised October 26, 2016; Accepted October 26, 2016)

**Abstract:** DSSCs (dye-sensitized solar cells) based on TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multi layer AR (anti-reflection) coating on the outer glass FTO (fluorine-doped tin oxide) substrate are investigated. We have coated an AR layer on the surface of a DSSCs device by using an IAD (ion beam-assisted deposition) system and investigated the effects of the AR layer by measuring photovoltaic performance. Compared to the pure FTO substrate, the multi layer AR coating increased the total transmittance from 67.4 to 72.9% at 530 nm of wavelength. The main enhancement of solar conversion efficiency is attributed to the reduction of light reflection at the FTO substrate surface. This leads to the increase of J<sub>sc</sub> and the efficiency improvement of DSSCs.

**Keywords:** Dye-sensitized solar cells, Anti-reflection coating, Multi layer coating

#### 1. 서 론

반사방지(anti-reflection, AR) 코팅 막은 태양전지, LED, 광검출기 등의 광전소자와 디스플레이의 효율과 투과도를 향상시키기 위해 많은 분야에서 적용되고 있다 [1-4].

반사방지 코팅 막은 태양전지의 표면에서 빛에너지 손실을 손쉽게 줄일 수 있어서, 가격과 효율 면에서 좋은 방법이다. 반사방지막은 빛이 태양전지에 보다 많이 흡수할 수 있게 표면에서의 반사를 최소화 할 수

있는 물질을 코팅하는 방법이다.

반사방지막 재료로는 MgF<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnS, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 다양한 물질들을 이용한 반사 방지막이 연구되어 오고 있으며 실리콘 태양전지에 한정되어 적용되어 왔다 [5-9].

염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)의 광전변환효율은 빛 조사량, 광전극의 형상, 상대전극의 성능, 염료의 성능, 내부 여러 계면에서의 재결합, 내부 저항과 같은 여러 조건에 의해 영향을 받는다. 이들 중 빛 조사량은 DSSCs의 광전변환효율에 큰 영향을 미치는 기본 조건으로서 이를 증가시키기 위한 많은 연구가 진해되어 왔다. 특히 반사 방지막은 태양전지 기판을 통해 산란 및 손실되는 빛을 줄임으로써 태양전지 내의 빛 조사량을 향상시킬 수 있는 방법으로 각광 받고 있다 [10-18].

a. Corresponding author; [tronichkj@gwangju.ac.kr](mailto:tronichkj@gwangju.ac.kr)

최근 DSSCs에 반사방지막을 적용하는 연구에서는 대부분 고가인 접착식 플루오르화 고분자 박막을 사용하고 있다 [19]. 단순한 원리로 태양 에너지가 최대한 많이 들어갈 수 있는 환경과 조건을 인위적으로 만들어 줌으로써 효율을 향상시킬 수 있다. 표면에서의 태양광 반사를 막는 반사 방지막을 커버 유리에 코팅하여 사용한다. 반사방지막은 기본적으로 기판유리보다 낮은 굴절률을 가지는 재료를 그 표면에 코팅하거나 혹은 저굴절 재료와 고굴절 재료를 교대로 적층시킴으로써 만들 수 있다.

본 연구에서는 기판부분에서 산란 및 손실되는 빛을 줄이고자 이온빔 보조 증착(ion-beam assisted deposition, IAD) 장비를 이용하여 고굴절률을 갖는 TiO<sub>2</sub>와 저굴절률을 갖는 SiO<sub>2</sub> 물질을 이용하여 다층 형태의 반사방지층이 증착된 기판을 사용하여 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기적 특성분석을 하였고, 반사방지층 유무에 따른 특성을 비교분석 하였다. 본 연구에서 제안된 구조의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

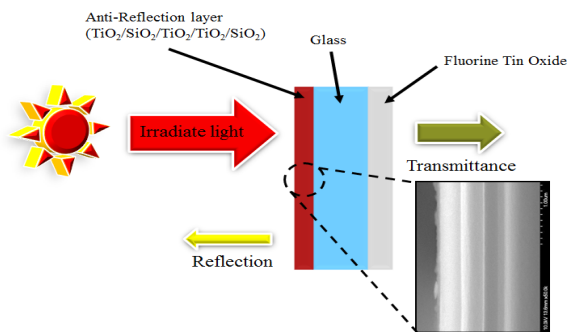


Fig. 1. Structure of the transparent layer film (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TSTTS) each layer was fabricated by IAD.

## 2. 실험 방법

### 2.1 반사방지층 증착

본 연구에서는 반사방지층을 macleod simulator를 이용하여 설계하였으며, 설계로 얻어진 각 층의 두께는 표 1에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>를 증착하기 위해 fluorine-doped tin oxide (8 Ω·sq, Pilkington, FTO) 기판을 사용하여 크기는 150 mm × 150 mm로 진행하였다.

Table 1. TSTTS anti-reflection coating thickness (nm).

Sample	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
TSTTS	13.2	29	50.6	43.8	90.7

TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 증착 시 챔버 내의 진공장비의 진공도 3×10<sup>-3</sup> Pa 이하를 유지하도록 하였고, TiO<sub>2</sub>의 증착 속도는 4.0 Å·sec로 유지하였으며, SiO<sub>2</sub>의 증착 속도는 8.0 Å·sec로 유지하였다. 또한 이온빔의 이온으로는 Ar과 O<sub>2</sub>를 사용하였으며, TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub> 증착 시 각각 이온량은 50 sccm, 10 sccm을 흘려주었다. 이러한 IAD는 이온빔으로 증착되고 있는 박막에 충격을 주어 박막의 기동을 부수면, 조밀도가 커지므로 외부 환경에 강한 박막을 갖는 고품질을 가지는 광학박막의 제작이 가능하다. 또한 증착 전에 이온빔으로 기판을 세척할 수 있으므로 박막과 기판의 부착력을 증가시킬 수 있다 [20]. 그리고 염료감응 태양전지를 제작하기 위하여 1.3×1.5 mm로 절단하여 사용하였다.

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말은 졸-겔 방법을 이용하여 합성하였다. 출발물질로는 TTIP (titanium tetraisopropoxide, Aldrich)와 증류수를 이용하였으며, HCl (hydrochloric acid, Aldrich)은 촉매로, TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide, Aldrich)는 촉매와 분산제로 사용하였다.

우선 1 L의 증류수에 147 ml의 TTIP를 첨가하고 50°C로 설정한 반응조를 사용하여 300 rpm에서 1시간 동안 교반하였고, 1시간 후 0.05 M의 HCl과 0.0025 M의 TBAOH를 첨가하여 45시간 동안 혼합하였다. 혼합된 용액은 120°C의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하여 TiO<sub>2</sub> 분말을 얻었다.

염료감응형 태양전지의 광전극은 합성한 TiO<sub>2</sub> 분말 2 g과 증류수 7 ml, 증점제인 AA (acetylacetone, aldrich) 0.68 ml 및 바인더인 HPC (hydroxypropyl cellulose, Aldrich) 0.6 g을 사용하였고 페이스트 믹서 (PDM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하여 1,250 rpm으로 3시간 동안 혼합하여 제조하였다.

### 2.3 염료감응형 태양전지 제작

제조한 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용

하여 순수한 FTO 기판과 반사방지층이 증착된 FTO 기판에 0.25 cm<sup>2</sup>의 크기로 코팅하고 450°C에서 30분 동안 열처리하였다. 열처리하여 얻어진 TiO<sub>2</sub>박막은 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium), Solaronix) 염료를 에탄올 용매에 0.5 mM로 제조한 후 4시간 동안 침지시켜 염료를 흡착하여 광전극을 제작하였다

상대전극은 백금 촉매 졸(Pt catalysts sol, Solaronix)을 광전극 제작 방법과 동일한 닥터블레이드 방법으로 FTO 기판에 코팅하여 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 제작된 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고, 그 사이에 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 산화/환원 종으로 3-MPN (3-methoxy propionitrile, WaKo) 10 ml 용매에 LiI (lithium iodide, Aldrich), I<sub>2</sub> (iodine, Aldrich), DMP II (1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, Solaronix) 및 4-TBP (4-tert-butyl pyridine, Aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

## 2.4 분석 방법

반사방지층의 단면은 주사전자현미경(S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었으며, 반사방지층의 화학종 분석은 에너지 분산형 X-선 분광기(S-4700, Hitachi, Japan)를 통해 분석되었다. 반사방지층의 투과율 특성을 알아보기 위하여 자외선-가시광 분광기(Cary 500, Varian, Australia)를 통해 분석되었다. 제작된 염료감응 태양전지는 내부저항을 관찰하기 위하여 임피던스 분석기(ZAHNER IM6, Germany)를 이용하였고 측정조건은 10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다. 제작된 염료감응 태양전지의 전기적 특성인 개방전압(Voc), 전류밀도(Jsc), 충전율(FF) 및 광전변환효율(η)의 측정은 1,000 W Xenon 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템(Polaronix K300, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

FTO 기판에 반사방지층이 증착된 FE-SEM 결과를 그림 2에 나타내었다. 반사방지층의 증착을 확인하고자

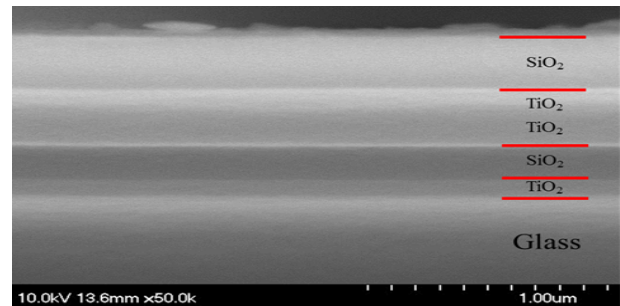


Fig. 2. FE-SEM images of TSTTS anti-reflection coating.

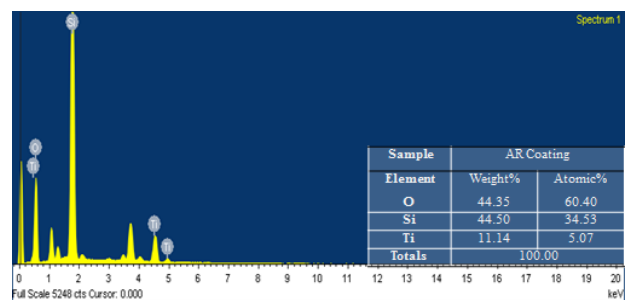


Fig. 3. EDX of TSTTS anti-reflection coating.

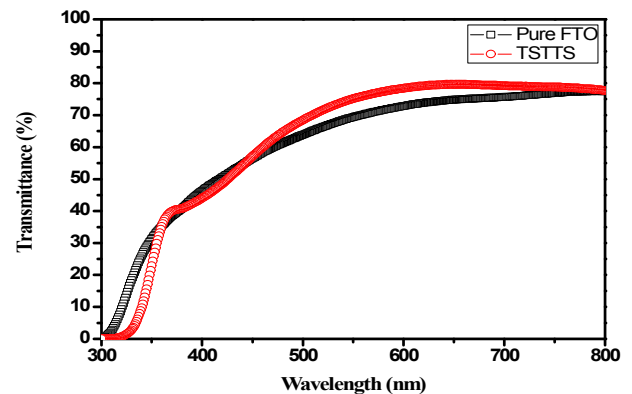


Fig. 4. The transmittance of pure FTO and TSTTS anti-reflection based DSSCs.

단면을 측정하였고, 측정 결과로 각각의 층인 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 증착을 확인하였다. 반사방지층 증착을 확인하고자 EDX를 측정하였다. 반사방지층의 EDX 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. 이 스펙트럼에서 Ti, Si 및 O 피크를 확인하였다. 측정결과로 실제 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 증착됨을 확인하였다. 순수한 FTO 기판과 반사방지층이 증착된 FTO 기판의 투과율 특성을 알아보기 위하여 그림 4에 나타내었다. 순수한

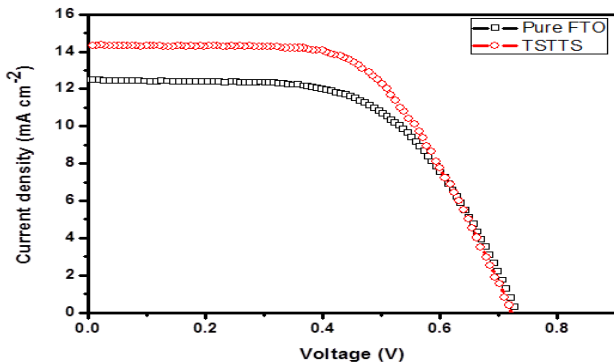


Fig. 5. Photocurrent-voltage curves for pure FTO and TSTTS anti-reflection based DSSCs.

Table 1. Photovoltaic parameters of pure FTO and TSTTS anti-reflection based DSSCs.

Sample	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	Fill factor (%)	Efficiency (%)
Pure FTO	0.731	12.48	58.99	5.38
TSTTS	0.720	14.30	59.51	6.12

FTO 기판에 비해 반사방지층이 증착된 FTO가 500~700 nm 파장 사이에서 투과율이 향상됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용되는 N719 염료의 흡수 파장(530 nm)을 중심으로 확인했을 때 투과율은 순수한 FTO 기판과 반사방지층이 증착된 FTO는 각각 67.4%와 72.9%로 나타났다. 이는 반사방지층이 증착된 FTO가 순수한 FTO 기판에 비해 약 8.2% 향상된 결과를 나타냈다.

이러한 변화는 순수한 FTO 기판은 표면에서 반사되는 빛의 양이 증가하여 셀 내부에 입사되는 빛의 양이 줄어들고 염료의 전자 여기가 감소하기 때문이다. 그러나 반사방지층이 증착된 FTO 기판은 표면에서 반사되던 빛을 감소하고 셀의 내부로 투과되는 빛의 양이 증가하기 때문에 염료의 전자 여기가 증가하고 또한 광 여기 상태에서 전해질 내부에서 발생하는 환원반응이 더 잘 일어나 효율이 증가하게 된다 [21].

순수한 FTO 기판과 반사방지층이 증착된 FTO 기판을 이용한 염료감응형 태양전지의 성능을 비교 고찰하기 위해 전압-전류 곡선을 그림 5에 나타내었고, 표 1은 측정된 값을 정리하여 나타내었다. FTO 기판을 이용한 염료감응 태양전지는  $V_{oc}$  0.731 V,  $J_{sc}$  12.48  $mA\ cm^{-2}$ , fill factor 58.99%, efficiency 5.38%를 나타내었으며,

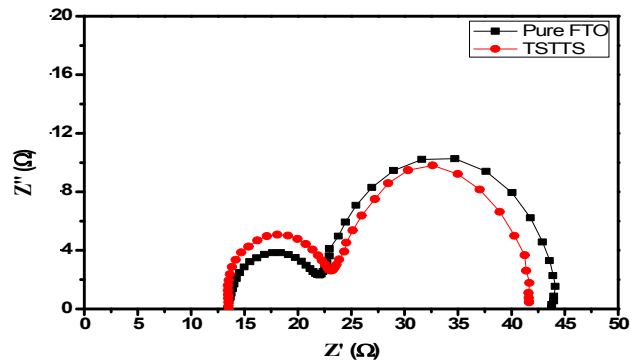


Fig. 6. EISs of Pure FTO and TSTTS anti-reflection based DSSCs.

Table 2. EISs parameters of Pure FTO and TSTTS anti-reflection based DSSCs.

Sample	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )
Pure FTO	13.44	8.76	21.55
TSTTS	13.53	9.38	18.74

반사방지층이 증착된 FTO 기판을 이용한 염료감응 태양전지는  $V_{oc}$  0.720 V,  $J_{sc}$  14.30  $mA\ cm^{-2}$ , fill factor 59.51%, efficiency 6.12%를 나타내었다. 이는 앞서 언급하였듯이 셀 내부에 산란되는 빛의 양이 증가하여 광전변환효율 향상의 결과로 나타난 것이다.

제작된 염료감응 태양전지의 계면 특성 변화를 알아보기 위해 임피던스를 측정하였다. 순수한 FTO와 반사방지층이 증착된 FTO를 이용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 임피던스 나이퀴스트 선도를 그림 6에 나타내었고, 표 2에 측정된 값을 정리하여 나타내었다.

일반적으로 나이퀴스트 선도에서는 전도성 기판의 면저항에 주로 영향을 받는 저항( $R_s$ ), Pt 상대전극/전해질 사이에 발생하는 전하이동( $R_1$ ) 및 광전극/염료/전해질 사이의 계면 저항( $R_2$ )을 나타낸다 [22].

FTO와 반사방지층이 증착된 전극의  $R_2$  저항은 각각 21.55  $\Omega$ 과 18.74  $\Omega$ 의 값을 얻었으며, 반사방지층의 형성으로 순수한 FTO에 비해 저항이 낮아지는 것을 확인하였다.

이 결과로 그림 4에서 언급하였듯이 반사방지층의 형성으로 FTO 기판 표면에서 반사되던 빛이 감소하고 셀 내부로 들어오는 빛의 증가로 약 13% 이상의 계면 저항이 낮아졌다. 또한 반사방지층으로 인해 더 많은

태양광을 흡수한 염료가 많은 전자를 여기 하여  $\text{TiO}_2$  반도체 층으로 주입되어지는 것이고 보통 반도체 층으로 이동하지 못한 전자는 다시 전해액 속의 산화된  $\text{I}^{\cdot-}$  이온과 재결합하게 된다. 그러나  $R_2$  저항 값의 감소는 재결합 보다는 환원반응의 증가로 생각 된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 전도성 기판으로 사용되는 FTO의 표면 빛 산란을 줄이고 셀 내부 빛 산란을 증가시키기 위해  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 이용하여 반사방지층을 증착하였다. 제작된 반사방지층이 증착된 FTO 기판을 염료감응형 태양전지로 제작하여 전기화학적 특성을 비교 분석하였다.

FE-SEM 측정으로  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$  코팅을 확인하였으며, 반사방지층의 증착으로 투과율 향상을 확인하였다. 전압-전류 곡선 특성에서 순수한 FTO와 반사방지층이 증착된 FTO를 이용한 염료감응형 태양전지의 광전변환효율은 각각 5.38%와 6.12%로 나타났다.

결과적으로 반사방지층이 증착된 FTO 기판을 이용한 염료감응형 태양전지는  $R_2$ 의 낮은 저항을 확인하였고, 이에 따라 전압-전류 곡선에서 전류밀도의 증가와 광전변환효율 또한 향상된 결과를 나타냈다.

#### REFERENCES

- [1] K. W. Boer, *Advances in Solar Energy* (Plenum Press, New York, 1986). [DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2227-6>]
- [2] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, and J. M. Ruiz, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **52**, 79 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00273-0)]
- [3] A. Combet, W. Glabitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Blasi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Doll, and V. Witter, *Solar Cells*, **63**, 357 (2000).
- [4] M. C. Bautista and A. Morales, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **80**, 217 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.06.004>]
- [5] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Functional Mater.*, **15**, 1617 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.20050021>]
- [6] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Functional 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)]
- [7] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.*, **347** (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.499>]
- [8] H. Shinohara, M. Abe, K. Nishi, and Y. Arai, *Proc. the 24<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Waikoloa, Hawaii, 1994) p. 682.
- [9] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 1636 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.04.020>]
- [10] M. M. Koltun, *Optika imetrologiya solnechnykh elementov* (Moscow: Nauka, Russia, 1985) p. 280.
- [11] N. D. Arora and J. R. Hauser, *J. Appl. Phys.*, **53**, 8839 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.330436>]
- [12] M. A. Alaluf, J. Appelbaum, and N. Crouitoru, *Thin solid Films*, **320**, 159 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00923-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00923-1)]
- [13] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, and J. M. Ruiz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **52**, 79 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00273-0)]
- [14] V. M. Aroutiounian, K. R. Maroutyan, A. L. Zatikyan, and K. J. Touryan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **403**, 517 (2002).
- [15] V. M. Aroutiounian, K. R. Maroutyan, L. M. Aroutiounian, K. R. Maroutyan, A. L. Zatikyan, C. L. Clement, and K. J. Touryan, *Proc. SPIE on Solar and Switching Materials Conference* (San-Diego, USA, 2001).
- [16] V. M. Aroutiounian, K. S. Martirosyan, A. S. Hovhannisyanyan, and P. G. Soukiassian, *Proc. SPIE Optics and Photonics Conference* (San-Diego, USA, 2006).
- [17] V. M. Aroutiounian, K. S. Martirosyan, and P. Soukiassian, *J. of Phys. D.: Appl. Phys.*, **37**, L25 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/19/L01>]
- [18] V. M. Aroutiounian, K. S. Martirosyan, and P. Soukiassian, *J. of Phys. D.: Appl. Phys.*, **39**, 1623 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/8/022>]
- [19] D. Buiea, M. J. McCannb, K. J. Weberb, C. J. Deya, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 13 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.08.009>]
- [20] H. K. Pulker, *Proc. SPIE*, **1019**, 138 (Hamburg, Germany, 1988). [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.950029>]
- [21] X. Fang, T. Ma, G. Guan, M. Akiyama, T. Kida, and D. Abe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **570**, 257 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.04.004>]
- [22] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **182**, 296 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.030>]