

P3HT-TiO₂ 복합형 태양전지의 광학적 특성

허현정, 백운혁, 김재완*, 최영진*, 강지중*, 김용상**
 명지대학교 나노공학과, *명지대학교 물리학과, **명지대학교 전기공학과

Optical Properties of P3HT-TiO₂ Hybrid Photovoltaic Cell

Hyun-Jung Her, Un-Hyuk Baek, Jaewan Kim,* Y. J. Choi*, C. J. Kang*, Yong-Sang Kim**
 Dept. of Nano Science and Eng., Myongji University
 *Dept. of Physics, Myongji University
 **Dept. of Electrical Eng, Myongji University

Abstract - 전자주개물질 (electron donating material)인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 전자받개물질 (electron accepting material)인 티타니아 (TiO₂)를 이용한 복합형 태양전지에 대해 연구하였다. 유기물 태양전지에 응용되는 전도성 고분자의 여기자 (exciton)의 확산거리가 매우 짧기 때문에 그것을 보완하기 위해 전자주개물질과 받개물질의 표면적을 넓힐 필요가 있다. 비교적 패턴을 형성하기 쉬운 무기물인 티타니아를 이용해 표면적을 증가시켰으며 그렇지 않은 태양전지에 비해 효율이 두 배 증가하는 것을 볼 수 있었다. 티타니아의 표면적을 증가시킨 태양전지의 개방회로전압 (V_{oc}), 단락회로전류 (I_{sc}), FF (fill factor) 및 효율 (η)은 각각 560 mV, 0.657 mA, 48.3 %, 0.18% 이다.

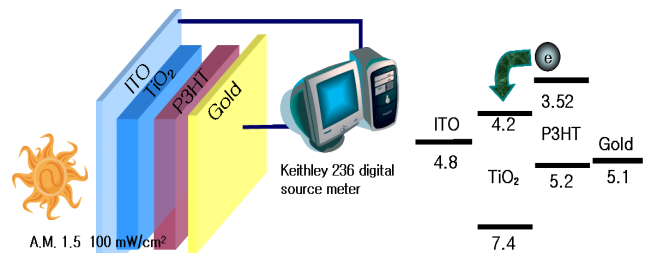
1. 서 론

최근 나노구조의 반도체 물질들은 그들이 갖는 외형적, 전기적 특성으로 인해 많은 연구가 진행 되어 왔다. 특히 높은 종횡비를 갖는 물질은 표면적을 극도로 넓힐 수 있어 광전지, 광촉매 등 여러 분야에 응용되고 있다 [1-2]. 특히 그 재료로서 티타니아가 많이 이용되고 있는데 가장 큰 장점은 졸-겔 형태로 존재할 수 있어 나노 구조물을 제작하기 쉽다는 것이다. 티타니아는 물리화학적으로 매우 안정하고 은폐력이 높아 백색안료로 많이 사용되고 있고, 특히 광촉매적 특성이 우수하여 주로 이용된다. 광촉매의 경우 아나타제 (anatase)형은 3.2 eV에 해당되는 파장 380 nm이하, 루틸 (rutile)형에서는 3.0 eV에 해당되는 415 nm이하의 파장이 여기광이 되는데 그 빛을 조사하면 가전자대 (valence band)의 전자가 전도대 (conduction band)로 이동하고 가전자대는 상대적으로 정공이 형성 되면서 전자-정공 쌍이 형성된다. 그것들은 각각 표면으로 이동하면서 표면에 흡착된 물질과 반응하여 촉매 역할을 하게 된다. 또, 이러한 성질을 이용해 표면에 금속을 붙여 전자의 이동으로 전기를 발생시키기도 하는데 이것이 태양전지로 응용될 수 있다. 태양전지의 종류로는 실리콘 [3] 또는 무기화합물 태양전지 [4], 나노결정 티타니아를 이용한 염료감응형 태양전지 [5], 티타니아 박막을 이용한 태양전지로 구분할 수 있다. 실리콘을 이용한 태양전지의 경우는 다른 전지에 비해 매우 우수한 효율과 안정성을 갖지만, 그 재료가 고비용이며 불투명하다는 단점이 있다. 염료감응형 (dye-sensitized) 태양전지의 경우는 제작 단가가 저렴하고 제작과정이 쉬운 장점이 있지만, 전해질을 이용해 제작해야 하므로 안정성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 이에 반해, 티타니아 박막을 이용한 태양전지는 그런 전해질을 이용하지 않으므로 안정성에서 비교적 우수하며 얇은 박막을 이용하여 투명하게 제작할 수 있다. 하지만 효율이 낮아 상용화하기 위해선 더 많은 연구가 요구 되어진다. 태양전지를 구성하는 광활성층 (photoactive layer)에는 전자주개물질과 받개물질이 존재하며, 빛을 조사하게 되면 전자주개물질에서 여기자(excitons)가 생성되게 된다. 생성된 여기자는 전자주개-받개물질 계면에서 분리되게 되지만 고분자 태양전지의 경우는 여기자의 확산거리가 매우 짧다. 그러므로 전자받개-주개물질의 계면을 증가시키면 더 좋은 효율을 얻을 수 있다 [6]. 본 논문에서는 전자받개물질인 티타니아의 표면적을 넓히는 방법을 제시하였고, 태양전지를 제작하여 그 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

그림 1 은 본 실험에서 제작한 태양전지의 제작도이다. 우선 Indium tin oxide (ITO) 유리를 2.5 cm × 4 cm로 자른 후, 아세트산 용액과 초음파 세척기를 이용해 유기물을 제거 하였으며, 이소프로판올로 세척하였다. 티타니아 졸-겔 용액과 polyethylene glycol (PEG, 1000K)을 40 ml : 3.5 g의 비율로 혼합해 60 °C에서 하루 동안 충분히 교반해 주었다. ITO위에 순수 티타니아 졸-겔 용액을 2000 rpm, 10 초 동안 스핀코팅

하였고, 500 °C로 2 시간동안 소결하였다. 이 과정을 두 번 반복하였다. 그 위에 PEG와 혼합한 티타니아 졸-겔 용액을 위와 같은 조건으로 코팅과 소결을 하였다. poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Aldrich)는 클로로벤젠 (chlorobenzene) 과 0.5 g : 80 ml 로 혼합하여 사용하였으며, 1000 rpm, 10 초 동안 준비된 티타니아 층 위에 스핀코팅 하였다. 그러면 약 80 nm 두께의 P3HT 박막이 형성된다. 마지막으로 P3HT층 위에 금을 열 증착기 (thermal evaporator)로 약 100 nm 증착하였으며, 그 면적은 2.0 cm² 이다. 모든 과정은 실온, 대기상태에서 실시하였다. I-V 측정은 Keithley 236 source meter를 사용하였으며, 광원은 150 W 할로겐 램프를 사용하였다. X-ray diffraction pattern (XRD, Philips, X'pert MPD)을 사용하여 티타니아의 결정성을 관찰하였다. 티타니아 표면 이미지는 Atomic Force Microscopy (AFM, Park Systems Corp., XE-100)를 이용하여 측정하였다.

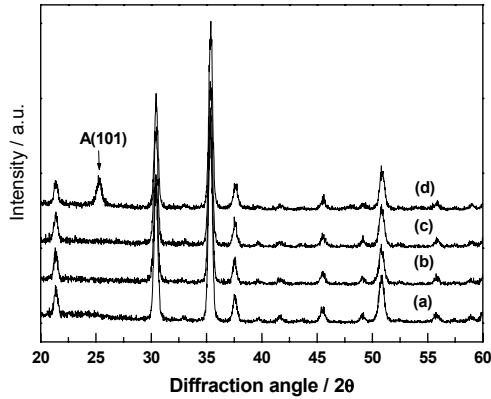


〈그림1〉 ITO/TiO₂/P3HT/Gold로 이루어진 태양전지의 구조와 에너지밴드 다이어그램

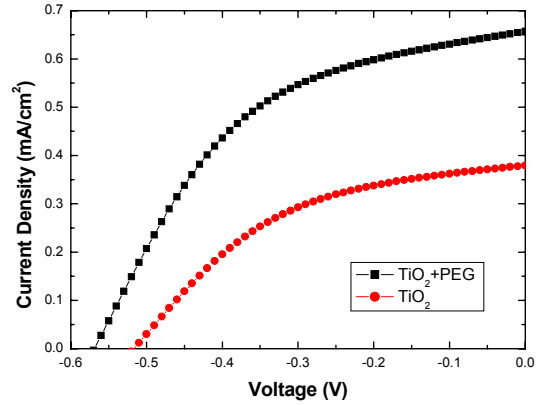
3. 결과 및 고찰

티타니아를 2000 rpm, 10 초 동안 스핀코팅을 하면, 약 100 nm의 박막이 형성된다. 이를 여러 번 코팅할 경우 빛의 자외선 영역 흡수는 증가하지만, 여러 번의 열처리로 인해 ITO의 저항과 티타니아 층간의 직렬저항이 늘어나 태양전지의 개방회로전압 (V_{oc})과 단락회로전류 (I_{sc})의 감소를 초래한다. 실험해본 결과, 예상했던 대로 코팅을 여러 번 할수록 V_{oc} 및 I_{sc}가 줄어드는 결과를 보였다. 또한, 한 번의 티타니아 박막을 이용해 제작한 태양전지는 V_{oc}의 증가를 보였지만, 재현성이 떨어졌다. 이는 얇은 티타니아 박막으로 인해 재결합이 줄어들었고 직렬저항이 줄어들어 V_{oc}가 증가하지만, 한 번 코팅으로 박막의 결립이나 결함에 의해 단락회로가 이루어져 다이오드 특성을 보이지 않는 경우가 발생한다. 본 실험에서는 티타니아를 두 번 코팅함으로써 박막의 두께를 최대한 얇게 하였고 박막의 결함을 줄여 태양전지의 V_{oc} 및 재현성을 높였다. 전자주개 물질인 P3HT의 두께는 대략 80 nm가 적당하다 [7]. 더 두껍게 되면 생성된 여기자들이 각각의 전극으로 이동되지 못하고 재결합하게 된다. P3HT와 클로로벤젠과 0.5 g : 80 ml 로 혼합하여 사용하였을 때, 2000 rpm, 1500 rpm, 1000 rpm, 10초간 스핀코팅 하였을 시 각각 40 nm, 60 nm, 80 nm의 두께를 가졌고, 각각의 효율을 측정해본 결과 80 nm의 P3HT두께를 갖는 태양전지가 가장 좋은 특성을 나타냈다.

티타니아의 구조는 대표적으로 아나타제와 루틸 구조로 나눌 수 있다. 아나타제의 경우는 단위결정거리 점접촉을 하고 있으며, 루틸구조는 선접촉을 하고 있다. 따라서 루틸구조가 아나타제에 비해 안정되어 있으며 경도 및 비중이 높다. 하지만 아나타제의 경우 표면적이 넓기 때문에



〈그림 2〉 티타니아 박막의 소결 온도에 따른 XRD 패턴; (a) ITO (b) 150 °C (c) 400 °C (d) 500 °C



	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{max} (mV)	I_{max} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
TiO ₂ +PEG	560	0.657	370	0.480	48.3	0.18
TiO ₂	510	0.379	330	0.271	46.3	0.09

〈그림 4〉 ITO/TiO₂(nanoporous-TiO₂)/P3HT/Gold구조의 태양전지의 I-V 곡선 및 특성

인 티타니아 박막을 사용한 태양전지보다 티타니아의 표면적을 넓힌 태양전지의 효율이 두 배 증가한 것으로 나타났다.

4. 결론

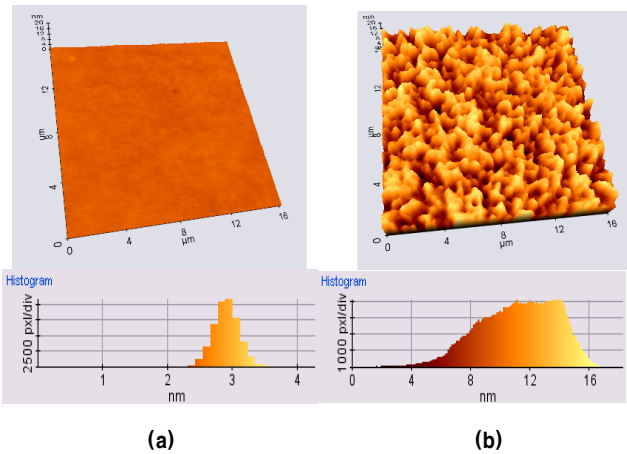
본 실험에서는 ITO/nanoporous-TiO₂/P3HT/Gold 형태로 태양전지를 제작하였다. 티타니아 졸-겔 용액에 PEG를 혼합하여 스펀코팅한 후, 소결과정에서 PEG를 제거함과 동시에 나노기공 티타니아 박막을 제작하였다. 그리하여 표면적을 넓힌 티타니아 박막을 이용한 태양전지가 일반적인 티타니아 박막을 이용한 것에 비해 효율이 두 배 증가한 것으로 나타났으며, V_{oc} , I_{sc} , FF, η 는 각각 560 mV, 0.657 mA, 48.3 %, 0.18 % 이다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 2단계 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음

[참 고 문 헌]

- [1] Coakley, K. M., Liu, Y., McGehee, M. D., Frindell, K. L., Stucky, G. D., "Infiltrating Semiconducting Polymers into Self-Assembled Mesoporous Titania Films for Photovoltaic Applications", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 4, pp. 301-306, 2003.
- [2] Adachi M., Murata Y., Harada M., Yoshikawa S., "Formation of Titania Nanotubes with High Photo-Catalytic Activity", *Chem. Lett.*, Vol. 2000 No. 8, pp. 942-943, 2000.
- [3] Moller, H. J., Funke, C., Rinio, M., Scholz, S., "Multicrystalline silicon for solar cells", *Thin solid films*, Vol. 487 No.1/2, pp. 179-187, 2005.
- [4] Walter, T., Content, A., Velthaus, K. O., Schock, H. W., "Solar cells based on CuIn(Se, S)₂" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 26, No.4, pp. 357-368, 1992.
- [5] Paek, S. M., Jung, H., Lee, Y. J., Park, N. G., Hwang, S. J., Choy, J. H., "Nanostructured TiO₂ films for dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.67 No.5/6, pp. 1308-1311, 2006.
- [6] Alberius P. C. A., Frindell K. L., Hayward R. C., Kramer E. J., Stucky G. D., Chmelka B. F., "General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films", *Chem. Mater.*, vol.14(8), pp. 3284-3294, 2002.
- [7] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C., "Plastic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 11, No. 1, pp. 15-26, 2001.



〈그림 3〉 AFM 이미지; (a) 티타니아 또는 (b) 티타니아와 PEG 혼합한 후, 2000 rpm, 10 초 동안 스펀코팅 후, 500 °C, 2시간 소결 후의 표면 및 각각의 단차 분포도

광활성이 뛰어나 태양전지나 광촉매로 주로 이용된다. 그림 2 는 티타니아 졸-겔 용액을 스펀코팅한 후, 여러 온도에서 소결하여 결정성을 비교해본 XRD 그래프이다. 그림에서 보듯이 150 °C와 400 °C에서는 결정구조가 ITO와 같았고 500 °C에서 티타니아 아나타제 상(phase)이 새롭게 나타나는 것을 알 수 있다. 그림 3(b) 는 티타니아 졸-겔 용액과 PEG를 혼합하여 코팅한 후, 소결하여 얻은 티타니아 박막의 AFM 이미지이다. 그 결과 PEG를 혼합하지 않고 코팅한 티타니아 박막(그림 3.(a))에 비해 표면의 거칠기가 증가한 것을 알 수 있다. 이 나노기공 티타니아의 경우는 그 단차가 약 8 nm~13 nm이며, 반면, 일반적인 티타니아 박막은 약 3 nm의 단차를 보였다. 전도성 고분자는 여기자의 확산 거리가 매우 짧기 때문에 티타니아의 단차가 크면 오히려 효율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 실제로 티타니아 졸-겔 용액에 PMMA를 혼합하여 형성된 박막은 약 70 nm의 단차를 보였으나, 효율은 매우 낮았다. 이것은 P3HT에서 발생한 여기자들이 각각의 전극에 전달되지 못하고 재결합한 결과이다. 게다가 전도성 고분자가 티타니아 나노기공으로 완벽히 침투하지 못하였기 때문에 공극에 의한 저항성분으로 효율이 떨어졌을 것이라 생각된다. 전도성 고분자의 여기자의 확산거리는 20 nm 내외이므로 효율적으로 여기자들이 전달되기 위해선 티타니아 나노기공 사이로의 완벽한 침투와 20 nm 내외의 단차가 최적이라 생각된다. 그림 4 는 PEG에 의해 표면적이 넓어진 티타니아를 이용함으로써 I-V 곡선의 변화를 보여주고 있다. 결과에서도 보듯이 V_{oc} 와 I_{sc} 가 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. ITO/nanoporous-TiO₂/P3HT/Gold 구조의 태양전지의 경우 V_{oc} , I_{sc} , FF, η 이 각각 560 mV, 0.657 mA, 48.3 %, 0.18 % (AM 1.5, 100 mW/cm²)로 측정되었다. V_{oc} 의 증가는 평평한 티타니아에 비해 PEG로 인해 넓어진 티타니아 공극으로 P3HT가 침투하여 빛에 의해 생성된 여기자들이 재결합하지 않고 각각의 전극으로 전달되었기 때문으로 추측된다. I_{sc} 의 증가는 넓은 면적의 P3HT가 더 많은 빛을 흡수하여 더 많은 여기자를 생성했기 때문이다. 결국, 일반적