

PCBM Overlayer/활성층 계면 제어를 통한 유기 태양전지의 전하 추출 개선

홍순호¹, 정해창¹, 강호승², 손선영^{1,3} 

¹ 상지대학교 반도체물리전자학과

² 상지대학교 신에너지자원공학과

³ 상지대학교 전기전자공학과

Improving the Charge Extraction of Organic Photovoltaics by Controlling the PCBM Overlayer/Active-Layer Interface

Soonho Hong¹, Haechang Jeong¹, Hoseung Kang², and Sunyoung Sohn^{1,3}

¹ Department of Semiconductor Physics Electronics, Sangji University, Wonju 26339, Korea

² Department of New Energy and Mining Engineering, Sangji University, Wonju 26339, Korea

³ Department of Electrical and Electronic Engineering, Sangji University, Wonju 26339, Korea

(Received May 4, 2024; Revised May 17, 2024; Accepted May 20, 2024)

Abstract: Organic photovoltaic (OPV) devices have attracted attention due to their high efficiency and simple manufacturing process. Applying an overlayer to OPV devices is one way to improve their performance because it can improve charge extraction and suppress vertical phase separation. In addition, dichloromethane (DCM) was used as an orthogonal solvent to minimize the effect on other layers. However, coating problems due to the use of DCM were found, which affects surface morphology as rough or peeling. Additional research efforts are needed to solve these problems, and optimal results are expected to be obtained by utilizing various buffer layers or selective organic solvents.

Keywords: Organic photovoltaic, Charge extraction, Orthogonal solvent, Dichloromethane

화석연료 에너지 자원의 고갈 문제로 인해 태양광 에너지와 같은 지속 가능한 신재생에너지에 관한 연구는 세계적으로 폭넓게 진행되고 있다 [1,2]. 반영구적 및 친환경의 태양에너지를 이용한 실리콘 기반 태양전지 기술은 산업 및 가정용에 보편화되고 있으며, 무기물 기반 태양전지의 경우 실리콘에 가까운 효율을 보이며 산업화를 위한 기술들이 개발 중이다. 염료감응, 유기, 페로브스카이트 소재

를 이용한 유기태양전지(organic photovoltaic, OPV)는 저렴한 제작 비용, 쉬운 가공성, 환경 친화적인 재료, 가볍고 유연한 기판에 제작이 가능하다는 등의 다양한 장점으로 인해 다양한 소재 및 구조를 갖는 소자에 관한 연구들이 진행되고 있다 [3,4]. 기존 실리콘 기반의 태양전지는 높은 효율에 비해 고가이며, 무겁고, 딱딱한 실리콘 기판 위에 제작되므로 다양한 형태로 적용되기에 매우 제한적이다. 반면 유기태양전지는 유연한(flexible) 물성으로 인해 얇고 가벼운 플라스틱 기판 위에 제작이 가능하고 상대적으로 높은 광흡수율을 가지면서 휴대성(portable), 접을 수 있는(foldable), 신축성(stretchable)이 있는 형태의 다양한

✉ Sunyoung Sohn; sysohn@sangji.ac.kr

Copyright ©2024 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.

소자 제작이 가능하다. 단분자 및 고분자 재료를 이용한 유기태양전지는 높은 효율과 안정성을 얻기 위해 전자 도너(donor)와 엑셉터(acceptor)가 벌크 이종접합(bulk heterojunction, BHJ) 또는 이중 층(bilayer)으로 구성된 광활성층(active layer) 구조를 사용한다 [5]. 일반적으로 벌크 이종접합을 갖는 유기태양전지의 효율을 향상하기 위해서는 광활성층 내 엑시톤 해리(exciton dissociation), 효율적인 전하 분리 및 추출(extraction)에 의한 도너와 엑셉터 계면에서 나노 크기의 상호 투과성 네트워크(nanoscale interpenetrating network) 제어가 매우 중요하다. 여러 광활성 소재들 가운데 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 도너와 [6,6]-Phenyl-C70-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) 엑셉터를 이용한 P3HT:PC₇₀BM 광활성층은 대기 중에서 안정적이며 일반적인 유기 용매에 용해도가 높아 폭넓게 사용되고 있다 [6].

실리콘 또는 무기물 기반의 태양전지와 비교해 상대적으로 낮은 효율을 갖는 유기태양전지는 물질의 순도(purity)나 후열처리(post-annealing) 조건, 전자수송층(electron transport layer, ETL) 또는 정공수송층(hole transport layer, HTL), 버퍼층(buffer layer), 표면 처리(surface treatment) 등의 변수에 따라 영향을 받는다 [7-10]. 일반적으로 P3HT:PCBM 광활성층 기반의 벌크 이종접합 유기태양전지는 용액 공정인 스핀코팅 시스템을 이용해 박막을 형성하고, 후열 처리를 통해 결정성을 제어함으로써 소자의 효율을 향상시킬 수 있다. 후열처리 온도 및 열처리 시간에 따라 P3HT의 결정성 제어를 통해 삼투 경로(percolation path)를 확보함으로써 전자의 이동속도를 향상시킬 수 있다 [11]. 그러나 광활성층 내 과잉 상분리(phase separation)는 엑시톤 재결합을 초래함으로써 소자의 낮은 전류밀도로 나타난다 [12]. 또한, 박막코팅 공정 중 엑셉터인 PCBM이 정공수송층인 PEDOT:PSS 쪽으로 일부 확산되어 광변환 효율이 저하될 뿐만 아니라 응집(aggregation) 현상이 나타난다. 이러한 결함들은 광변환 효율을 저하시키는 주 요인으로 작용할 수 있다. 또한, 전극과 벌크 이종접합 내 PCBM 성분 사이의 접촉불량으로 발생하는 S curve와 같은 결함은 전자 추출(extraction)을 방해하고 전하 불균형을 야기하므로 전극과 광활성층 사이에 추가적인 P3HT 또는 PCBM을 적층함으로써 이와 같은 문제를 개선할 수 있다 [13,14]. 따라서 본 연구에서는 유기태양전지의 전기적 파라미터를 통한 소자 특성을 사전 분석하기 위해 광활성층 내 국소적인 응집 및 엑시톤 형성에 대한 시뮬레이션 결과 전기적 파라미터를 표 1에 나타내었다. 시뮬레이션에서 사용한 프로그램은 Oghma Nano이며, 특성 분석을 위한 유기태양전지 소자 구조는

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₀BM/PC₇₀BM/LiF/Al이다 [15-17].

표 1은 PC₇₀BM overlayer 두께 변화에 따른 전기적 특성을 나타낸 것으로 overlayer가 없는 소자와 비교해 PC₇₀BM overlayer를 10~30 nm 두께로 코팅할 경우 소자 효율이 향상되었다. 특히 PC₇₀BM overlayer 두께가 10 nm일 경우 가장 높은 소자 효율을 나타내며, 이는 optical waveguide 현상과 소자 내로 광흡수율 향상에 의한 전류 밀도가 증가하였기 때문이다. 또한 광활성층과 음전극 사이에 적절한 10 nm 두께의 PC₇₀BM overlayer 적용은 광활성층 내 PC₇₀BM 엑셉터 일부가 PEDOT:PSS층으로 확산되어 광변환 효율이 저하되는 문제를 개선 및 광활성층 표면에 전자 추출 향상에 기여하였다. 반면 PC₇₀BM overlayer가 40 nm 경우에는 overlayer의 두께가 상대적으로 두꺼워 소자 내로 빛의 흡수 및 투과율이 낮아질 뿐만 아니라 overlayer에 의한 전하들이 차단되어 전류밀도 및 소자 효율이 감소되었다. 소자 제작 시 전하 추출 효율이 저하되는 문제를 해결하기 위해서 광활성층에 사용된 용매는 P3HT와 PC₇₀BM에 대한 용해도가 높은 chlorobenzene (CB) 유기 용매를 사용하였다 [18]. 공정 시 광활성층과 overlayer 사이에 동일한 용매를 사용할 경우 적층 계면 및 하부 층에 영향을 주지 않는 직교 용매(orthogonal solvent)로 dichloromethane (DCM)을 사용하였으며 용액 공정 시 소자 계면에서 발생할 수 있는 문제점들을 분석하였다 [19]. 추가적으로 유기태양전지에서 결정성을 향상시키기 위해 열처리 후 P3HT와 PC₇₀BM의 용해도 차이로 인해 수직 상분리(vertical phase separation) 현상이 발생되며 이는 엑시톤 형성을 억제하는 효과에 의한 소자 특성을 확인하였다 [20,13].

그림 1은 유기태양전지 제작 과정을 도식화한 것이다. 양전극(anode)으로 150 nm 두께의 Indium tin oxide (ITO) 유리 기판은 Acetone, 2-propanol (IPA), DI-Water

Table 1. The electrical parameters of simulated OPV devices by the PC₇₀BM overlayers.

PC ₇₀ BM thickness [nm]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
0 (Ref.)	8.71	0.60	0.74	3.90
10	8.81	0.60	0.74	3.94
20	8.80	0.60	0.74	3.93
30	8.75	0.60	0.73	3.90
40	8.58	0.60	0.74	3.83

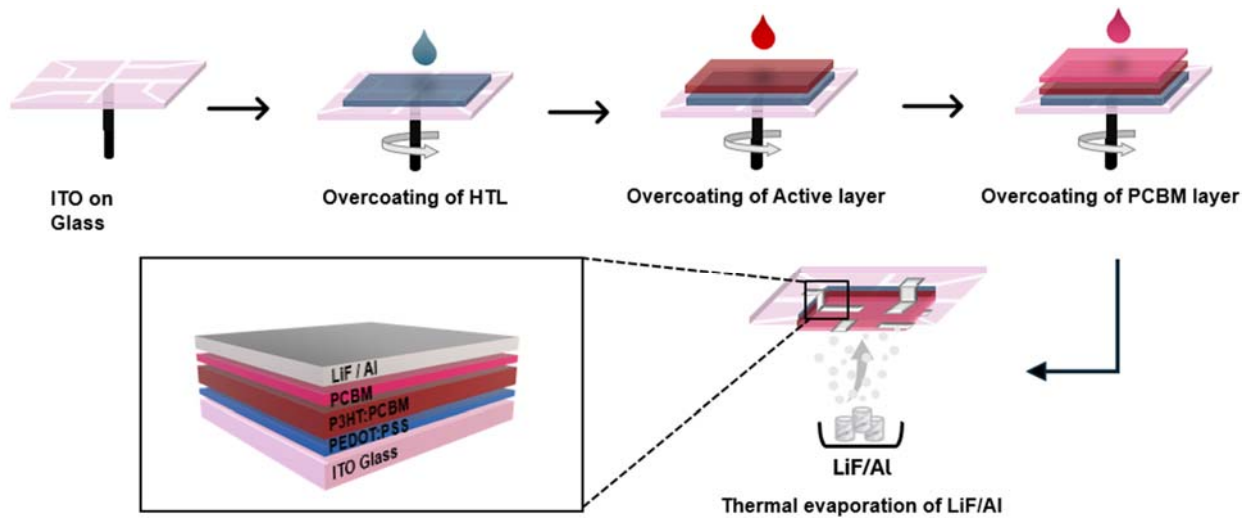


Fig. 1. Schematic of the OPV device fabrication process.

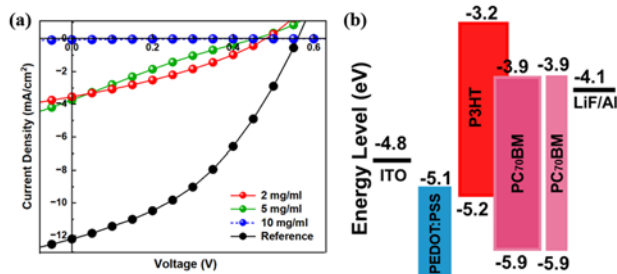


Fig. 2. (a) J-V curve of OPV devices according to PC₇₀BM concentration and (b) the energy-band diagram.

Table 2. Electrical parameters of the OPVs without and with the PC₇₀BM overlayer.

PC ₇₀ BM conc. [mg/ml]	<i>J</i> _{sc} [mA/cm ²]	<i>V</i> _{oc} [V]	FF	PCE [%]
w/o overlayer (ref.)	12.2	0.54	0.42	2.78
2	3.54	0.49	0.31	0.55
5	3.75	0.45	0.22	0.37
10	-	-	-	-

를 이용하여 각각 10분씩 초음파 세척을 진행한 후 표면에 남아 있는 잔여 용제성분을 제거하기 위해 90°C에서 1시간 동안 건조(drying) 후 소자를 제작하였다. 박막을 코팅하기 전 ITO 기판의 친수성(hydrophilicity)을 향상시키기 위해 30분간 UV 표면 처리를 진행하였다. 이후 스프인코팅 장비를 이용해 ITO 기판 위에 정공수송층으로 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)를 1,500 rpm으로 50초 동안 스프인코팅 후에 150°C에서 30분 동안 후열처리에 의해 40 nm의 필름을 형성하였다. 광활성층으로 사용되는 P3HT:PC₇₀BM은 1:1 비율로 혼합하여 CB 용매에 24시간 동안 혼합하였다. P3HT:PC₇₀BM은 1,500 rpm으로 50초 동안 정공수송층 위에 스프인코팅 후 120°C에서 30분 동안 후열처리 과정을 통해 150 nm의 필름을 형성하였다. 이후 overlayer로 사용되는 PC₇₀BM 용액은 2~10 mg/ml의 농도로 각각

DCM에 24시간 용해하였다. PC₇₀BM 용액은 5,000 rpm으로 30초 동안 광활성층 위에 overcoating 하였고, 100°C에서 10분 동안 후열처리 과정을 진행하였다. 음전극(cathode)으로는 LiF 1 nm와 Al 100 nm를 각각 열 증착하였다. 제작된 소자의 전기적 특성 분석은 Keithley 2634B source meter를 사용하여 AM 1.5 G, 100 mW/cm² 조건하에서 측정하였다. 그림 2는 PC₇₀BM 농도에 따른 유기태양전지의 전기적 특성 그래프를 나타내고 있으며 제작된 소자의 에너지밴드 다이어그램을 보여주고 있다. 그림 2(b)는 유기태양전지의 일함수를 보여주고 있다.

PC₇₀BM overlayer가 없는 기본 소자와 비교해 PC₇₀BM 농도에 따라 측정된 전기적 파라미터들은 그림 1에서 시뮬레이션 된 결과와는 매우 큰 차이를 나타내었다. 농도별 PC₇₀BM overcoating된 소자들은 표 2에서 볼 수 있듯이 PC₇₀BM overlayer 농도가 0에서 10으로 증가함에

따라 현저한 효율 감소를 나타내고 있다. 이는 PC₇₀BM overcoating 공정 시, 코팅 표면이 균일하지 못하고 용매가 증발된 후 매우 거친 표면 형상을 나타내고 있다. 열처리 후 거친 표면 형상은 연속적으로 금속 증착 시 금속 층을 관통할 정도의 매우 거친 표면 거칠기를 나타내었다 [21]. 직교 용매로 사용된 DCM은 용해도가 상대적으로 높으며 16 mg/ml 고농도까지 용해도를 가질수 있다 [22]. 따라서 2~10 mg/ml 조건의 농도 변화에 따라 소자 특성에 영향을 끼칠수 있는 PC₇₀BM overlayer의 표면 형상은 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)를 나타내었다 [21].

그림 3의 FE-SEM 이미지를 통하여 overlayer가 없는 디바이스와 비교하여 overlayer가 추가된 디바이스의 경우 매우 불균일한 표면을 나타내며 형성된 layer의 두께 역시 불규칙적인 모습을 나타낸다. 이를 통해 농도의 차이는 디바이스 효율 저하의 주요한 요인 중 하나인 표면 형상을 제어하는 직접적 방법이 아닌 것을 알 수 있다. 그림 4는 스핀코팅 공정의 rpm 조건에 따른 두께를 나타낸 것이다. 그림 4(b)는 이에 따른 특성을 비교한 것이다. 추가적인 공정이 진행되지 않은 일반적인 P3HT:PC₇₀BM 구조를 사용하는 유기태양전지에서 엑시톤의 확산거리는 10 nm 내외로 알려져 있으며, 광활성층과 음전극이 접촉하는 역셉터층의 두께가 두꺼울 경우 광흡수 감소, 엑시톤 재결합 증가, 전하의 이동경로 증가로 인한 전하 이동도 감소 등의 디바이스의 효율 감소를 유발할 수 있기 때문이다 [23,24]. 제작된 디바이스는 P3HT:PC₇₀BM의 광활성층 위에 PC₇₀BM층을 다시 적층한 형태이기 때문에 그림 4(a)에서 스핀코팅의 스핀 속도에 따른 PC₇₀BM층의 두께를 보여주고 있다. 스핀의 속도가 3,000 rpm에서 6,000 rpm 증가

에 따라 PC₇₀BM층의 두께는 각각 67, 41, 26, 23 nm를 나타내었다. 또한 직교 용매에 의한 영향을 확인하기 위해 그림 4(b)에서 P3HT:PC₇₀BM층의 불균일한 표면을 완화시키고 PC₇₀BM층과의 결합을 향상시키기 위해 표면처리를 진행되었다 [25]. PC₇₀BM의 코팅 공정을 진행하기 전에 P3HT:PC₇₀BM 표면에 직교 용매인 DCM을 3,000, 4,000, 5,000, 6,000 rpm의 spin coating 조건을 비교하였을 때 4,000 rpm 이하에서 급격한 전류밀도 값의 감소는 DCM 코팅양이 많을수록 효율이 급격하게 낮아졌다. 이는 직교 용매로 사용한 DCM이 광활성층의 유기 용매인 CB와 상호작용을 통해 코팅된 박막 표면이 박리(peeling)되거나 거칠어지는(rough) 현상으로 광활성층이 손상되는 것으로 확인되었다. 그림 5에서 overlayer 또는 표면 처리되지 않은 표준 소자와 비교해 직교 용매인 DCM이 포함된 PC₇₀BM overlayer 및 DCM 표면 처리의 효율은 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. 그림 5에서 overlayer 또는 표면 처리되지 않은 표준 소자와 비교해 직교 용매인 DCM이 포함된 PC₇₀BM overlayer 및 DCM 표면 처리의 효율은 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. PC₇₀BM층에 용매로 사용된 DCM의 증발속도는 27.5로 1.1의 CB에 비해 빠른 증발속도를 나타내고 있으며, 40°C 낮은 끓는점을 가지고 있기 때문에 상온에서도 매우 빠르게 증발한다. 빠른 증발속도를 가질 경우 필름 생성 시 표면의 거칠기가 크게 코팅될 수 있다 [26,27]. 추가로 거친 표면 형상은 유기소자의 특성에 큰 영향을 끼치므로 이와 같은 문제를 해결하기 위해 코팅 시 증발 속도를 제어하는 방안이 필요하다 [28].

결론적으로, 본 연구에서는 P3HT:PC₇₀BM 기반 유기태양전지에서 전하 추출의 효율을 향상시키고자 PC₇₀BM overlayer를 적용하였으며 광활성층의 직교 용매로 DCM

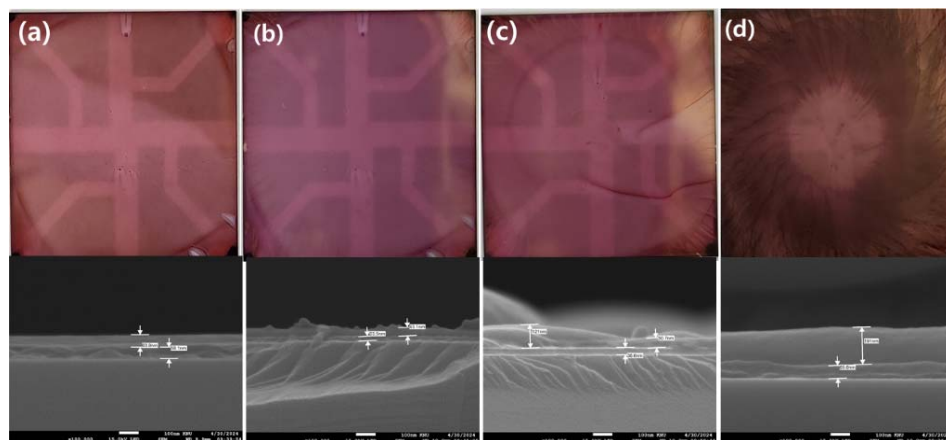


Fig. 3. (top) Photography and (bottom) cross-sectional FE-SEM images (a) without and with (b) 2, (c) 5, and (d) 10 mg/ml concentrations of the PC₇₀BM overlayer.

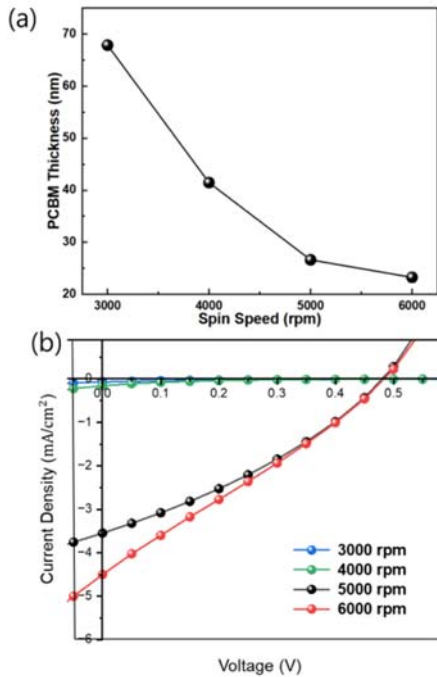


Fig. 4. (a) PC₇₀BM overlayer thickness and (b) current-density versus voltages with surface treatment as a function of the spin speed.

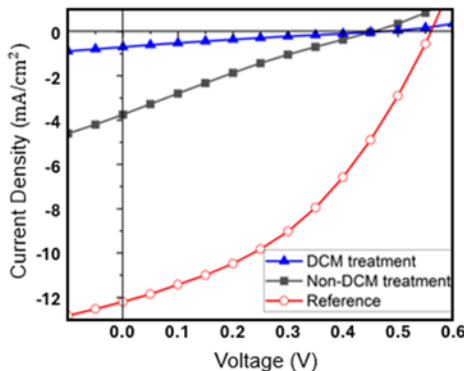


Fig. 5. Current-density versus voltages with and without DCM treatment.

을 사용하였다. 시뮬레이션 분석 결과와 반대로 실험 결과 PC₇₀BM overlayer에 의해 소자 효율이 감소하는 현상이 나타났다. 이는 직교 용매로 사용된 DCM이 광활성층 유기 용매인 CB와 국소적으로 상호작용하거나 증발 속도의 차이로 인해 불균일한 계면을 형성함으로써 소자의 특성이 저하된 것으로 나타났다. 따라서 DCM의 빠른 증발 속도를 제어함으로써 PC₇₀BM overlayer가 광활성층 위에 균일하게 형성될 수 있다고 기대한다.

ORCID

Sunyoung Sohn

<https://orcid.org/0000-0002-5543-627X>

감사의 글

본 논문은 한국연구재단(NRF-2022R1F1A1074752) 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] K. A. Mazzi and C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 78 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1039/c4cs00227j>

[2] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh, and L. Arivazhagan, *Superlattices Microstruct.*, **143**, 106549 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106549>

[3] C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 273 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>

[4] J. Khan and M. H. Arsalan, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **55**, 414 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.135>

[5] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1929 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>

[6] A. Cadisa, W. D. Oosterbaan, K. Vandewal, J. C. Bolsée, S. Bertho, J. D’Haen, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. V. Manca, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3300 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900797>

[7] S. Sen and R. Islam, *Braz. J. Phys.*, **51**, 1661 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s13538-021-00974-9>

[8] B. Ray, P. R. Nair, and M. A. Alam, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3287 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.006>

[9] N. Wang, J. Yu, Y. Zang, J. Huang, and Y. Jiang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 263 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.012>

[10] F. Deschler, D. Riedel, B. Ecker, E. Von Hauff, E. Da Como, and R.C.I. MacKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 764 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1039/c2cp43876c>

[11] W. Aloui, T. Adhikari, J. M. Nunzi, A. Bouazizi, and K. Khirouni, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **39**, 575 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.060>

[12] Z. Liang, M. Li, Q. Wang, Y. Qin, S. J. Stuard, Z. Peng, Y. Deng, H. Ade, L. Ye, and Y. Geng, *Joule*, **4**, 1278 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.014>

- [13] B. T. De Villers, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18978 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp9082163>
- [14] H. L. Huang, C. T. Lee, and H. Y. Lee, *Org. Electron.*, **21**, 126 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.012>
- [15] A. K. Mishra and R. K. Shukla, *Mater. Today: Proc.*, **49**, 3181 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.376>
- [16] M. N. Zidan, T. Ismail, and I. S. Fahim, *Mater. Res. Express*, **8**, 095508 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac2773>
- [17] A. K. Mishra and R. K. Shukla, *Mater. Today: Proc.*, **46**, 2288 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.084>
- [18] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, and C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **100**, 138 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.005>
- [19] Y. Xiao, S. Zhou, Y. Su, H. Wang, L. Ye, S. W. Tsang, F. Xie, and J. Xu, *Org. Electron.*, **15**, 2007 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.05.011>
- [20] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, and S. Logothetidis, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 1207 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.007>
- [21] S. K. Park, Y. H. Kim, and J. I. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 081505 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.081505>
- [22] F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, and T. Ohno, *Beilstein J. Org. Chem.*, **4**, 33 (2008).
doi: <https://doi.org/10.3762/bjoc.4.33>
- [23] M. T. Sajjad, A. Ruseckas, and I.D.W. Samuel, *Matter*, **3**, 341 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.028>
- [24] O. V. Mikhnenko, P.W.M. Blom, and T. Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1867 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1039/c5ee00925a>
- [25] D. H. Wang, D. G. Choi, O. O. Park, and J. H. Park, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4910 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1039/b926105b>
- [26] Y. H. Huh, I. G. Bae, H. G. Jeon, and B. Park, *Opt. Express*, **24**, A1321 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1364/oe.24.0a1321>
- [27] J. M. Shin, Y. J. Kim, H. Yun, G. R. Yi, and B. J. Kim, *ACS Nano*, **11**, 2133 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08342>
- [28] C. Cui and Y. Li, *Aggregate*, **2**, e31 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/agt2.31>