



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

**IAAL 로 제작된 3 차원 나노 입자 구조
물을 통한 유기 태양 전지의 성능 개선**

**Efficiency enhancement of organic solar cells
embedding three-dimensional nanoparticle structures
fabricated by ion-assisted aerosol lithography**

2014 년 8 월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 태 민

IAAL 로 제작된 3 차원 나노 입자 구조 물을 통한 유기 태양 전지의 성능 개선

Efficiency enhancement of organic solar cells embedding three-dimensional
nanoparticle structures fabricated by ion-assisted aerosol lithography

지도교수 최 만 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014 년 8 월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 태 민

이태민의 공학석사 학위논문을 인준함

2014 년 8 월

위 원 장 조 맹 효 (인)

부위원장 최 만 수 (인)

위 원 전 누리 (인)

IAAL로 제작된 3차원 나노 입자 구조물을 통한

유기 태양 전지의 성능 개선

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 태 민

요 약

본 연구는 ion-assisted aerosol lithography를 통해 구현한 3차원 나노 입자 구조물을 유기 태양 전지에 적용시켜 유기 태양 전지의 성능 향상을 도모하고자 한다. 3차원 나노 입자 구조물은 polymer 기반 유기 태양 전지의 후면 전극 아래에 놓인다. 사용하는 polymer의 종류는 P3HT 와 DT-PDPP2T-TT이다. 3차원 나노 입자 구조물은 후면 전극 아래에 놓임에 따라 후면 전극과 active layer 사이의 계면 면적을 증가시켜 전하 수집 효율을 증가시키며 series resistance를 감소시킨다. 그리고 유기 태양 전지에 입사한 빛이 3차원 나노 입자 구조물에 의해 난반사되어 빛의 optical path lengths를 증가시키며, 결과적으로 active layer 안에서의 전하 발생률을 증가시킨다. 결과적으로 3차원 나노 입자 구조물을 적용한

유기 태양 전지는 기존 reference 유기 태양 전지 대비 광전류 발생이 증가했으며, 이는 3차원 나노 입자 구조물을 적용한 유기 태양 전지의 성능 개선을 가져왔다. 추가적으로 3차원 나노 구조물의 크기 차이에 따른 유기 태양 전지의 성능 변화도 확인하였다.

주 요 어: 유기 태양 전지; 나노 입자 구조물; 난반사; IAAL (Ion-Assisted Aerosol Lithography);

학 번: 2012-23187

Contents

Abstract	i
Contents	iii
List of Tables	v
List of Figures	vi
Nomenclature	xi
Chapter 1 서론	1
Chapter 2 유기 태양 전지의 특성	4
2.1 유기 태양 전지 구동 원리	5
2.2 유기 태양 전지의 한계 및 연구 방향	7
Chapter 3 3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 구성 및 제작 .	8
3.1 3D NPSs의 제작 및 특성	9
3.1.1 3D NPSs의 제작	9
3.1.2 3D NPSs의 특성	12

3.2 유기 태양 전지의 구성 및 제작.....	15
Chapter 4 3D NPSs 유기 태양 전지의 결과	19
4.1 P3HT:PCBM을 적용한 3D NPSs 유기 태양 전지의 실험 결과 및 분석	20
4.2 DT-PDPP2T-TT 기반 3D NPSs 유기 태양 전지의 실험 결과 및 분석	24
4.3 DT-PDPP2T-TT 기반 3D NPSs OPV의 Solvent 대체 에 따른 유기 태양 전지 성능 향상	32
Chapter 5 결론	35
References	38
Abstract (English)	39
Acknowledgement	41

List of Tables

표 4.1 P3HT:PCBM 기반 reference OPV 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

표 4.2 DT-PDPP2T-TT기반reference cell과 구조물A, 구조물B가 적용된 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

표 4.3 DT-PDPP2T-TT기반reference cell과 2D pattern, 3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

List of Figures

- 그림 1.1 Best Research-Cell Efficiencies, National Renewable Energy Laboratory, 2014.
- 그림 2.1 유기 태양 전지의 구성.
- 그림 2.2 Active layer 에서의 에너지 준위에 따른 donor 와 acceptor band diagram.
- 그림 3.1 p-doping된 Si기판 및 음각 SiO₂ cross pattern의 크기.
- 그림 3.2 Multi-pin SDG 를 통한 IAAL 의 도식.
- 그림 3.3 IAAL 방식으로 Multi-pin SDG를 통해 구현된 3D NPSs의 SEM image.
- 그림 3.4 a) 유기 태양 전지내에서의 빛의 정반사. b) 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지내에서의 빛의 난반사.
- 그림 3.5 3D NPSs 유기 태양 전지의 단면
- 그림 3.6 파장 별 diffuse reflectance값 및 Total reflectance값의 graph.
- 그림 3.7 P3HT:PCBM을 active layer으로 하는 유기 태양 전지의 layer 별 energy band diagram.
- 그림 3.8 DT-PDPP2T-TT:PCBM을 active layer으로 하는

유기 태양 전지의 layer 별 energy band diagram.

그림 3.9 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지의 전체 layer 순서 및 역할.

그림 4.1 P3HT:PCBM 기반 reference 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 I-V curve.

그림 4.2 P3HT:PCBM 기반 reference 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 IPCE graph.

그림 4.3 P3HT:PCBM 유기 태양 전지에 적용 된 3D NPSs 의 SEM image.

그림 4.4 P3HT:PCBM 유기 태양 전지에 적용 된 3D NPSs 의 cross-sectional image.

그림 4.5 구조물 A의 SEM image.

그림 4.6 구조물 A의 cross-sectional image.

그림 4.7 구조물 B의 SEM image.

그림 4.8 구조물 B의 cross-sectional image.

그림 4.9 3D NPSs 유기 태양 전지의 단면.

그림 4.10 P3HT:PCBM 과 DT-PDPP2T-TT 의 absorption 값의 빛의 파장 영역별 비교.

그림 4.11 Reference와 구조물 A와 구조물 B가 적용된 유기 태양 전지의 I-V Curve.

그림 4.12 빛의 파장별 구조물 A, 구조물 B에 의한 total reflectance 및 diffuse reflectance.

그림 4.13 Reference와 2D pattern과 3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 I-V Curve.

그림 4.14 Reference와 2D pattern과 3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 EQE.

Nomenclature

R_s	Series resistance
lpm	Liter per minute
V_{oc}	Open circuit voltage
J_{sc}	Short circuit current density
FF	Fill factor

Chapter 1

서론

현시점에 에너지 자원은 높은 비중으로 화석 연료에 의존하고 있다. 하지만 유한하며 기후 변화와 환경 오염 물질을 발생 시키는 화석 연료는 친환경적이며, 재생 가능한 에너지원으로서의 대체가 요구되고 있다.[1]

무한한 태양에너지를 전기 에너지로 변환시켜주는 태양 전지는 화석 연료를 대체할 만한 에너지원으로 각광을 받으며 많은 연구가 진행되어왔다. 초기에는 결정성의, 무기 반도체 태양전지는 우수한 성과를 보여줬지만 다른 에너지원 대비 높은 가격은 태양에너지를 상용화하는 데에 걸림돌이 되었다.[2] 이를 극복하기 위해 가격 경쟁력을 확보할 수 있는 다양한 태양 전지 연구가 진행 중에 있다.

이 중 유기 태양 전지는 Roll to Roll process 를 통한 가격 경쟁력, 가벼운 소자로서 기존 무기 반도체 기반 태양 전지와 대비되는 장점이 있다.[3] 하지만 유기 태양 전지의 효율은 기존 무기재료의 태양 전지에 비해 낮으므로 상용화를 위해서 반드시 개선해야 한다.

나노 입자 제조기술 중 에어로졸 기술을 기반으로 한 Ion-Assisted Aerosol Lithography (IAAL)은 전기장 내에서 나노 입자 구조물 제작에 용이하다. [4] IAAL 방식은 spark energy, carrier gas 의 유동 속도 제어, 그리고 증착 시간 제어를 통해 나노 입자 구조물의 크기 조절이 가능하다. 또한 Multi-pin spark discharge generator (SDG)를 이용할 경우 대면적에 나노 입자 구조물을 구현할 수 있다.

본 연구는 IAAL 방식으로 구현한 나노 입자 구조물을 유기 태양 전지에 적용하여 유기 태양 전지의 성능을 개선하고자 한다. 세부적

으로 서로 다른 polymer 로 구성된 유기 태양 전지에 나노 입자 구조물을 적용하는 연구와 나노 입자 구조물의 크기를 다르게 해 유기 태양 전지의 적용하는 연구를 각각 진행하고자 한다.

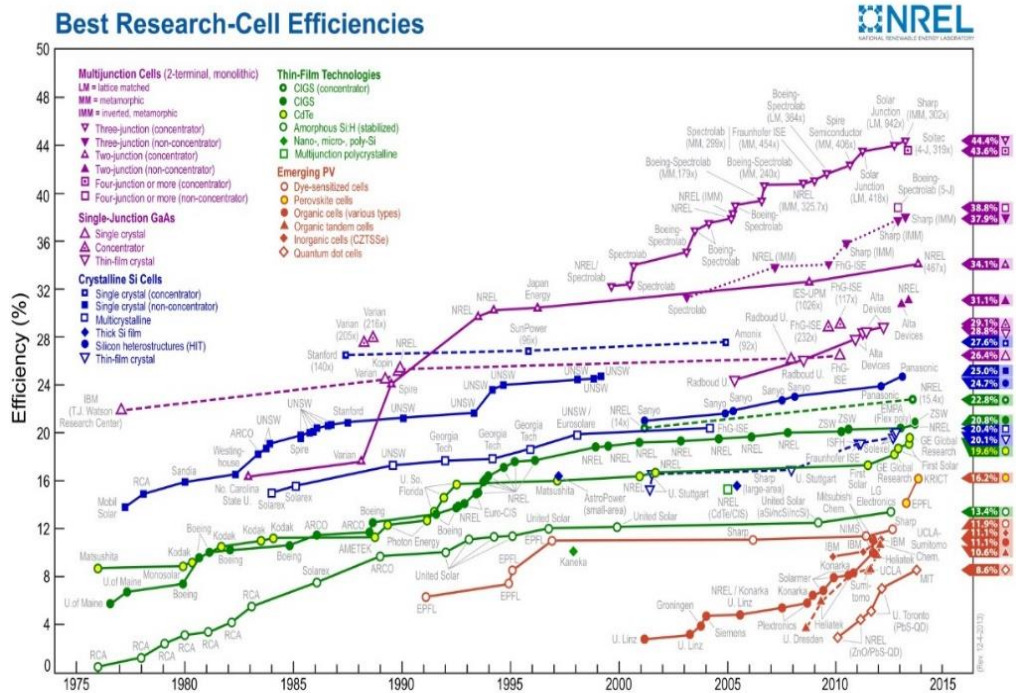


그림 1.1 Best Research-Cell Efficiencies, National Renewable Energy Laboratory, 2014.

Chapter 2

유기 태양 전지의 특성

2.1 유기 태양 전지 구동 원리

유기 태양 전지는 후면 전극/ 광활성층(active layer)/ 전면 전극 구조로 간단하게 표시할 수 있다. 전극은 일함수에 따라 높은 일함수를 가진 전극을 양극으로, 낮은 일함수는 음극으로 구분한다. active layer 는 donor 와 acceptor 로 구분되며 빛을 받으면 donor 와 acceptor 에서 빛을 흡수하여 carrier 를 형성한다. 이 때 형성된 electron 은 음극, hole 은 양극으로 이동해 외부 회로를 통해 전류가 흐른다.[5] 유기 태양 전지의 성능을 결정하는 세 가지 주요 인자는 open voltage (V_{oc}), fill factor (FF), short circuit current (I_{sc}) 이다. V_{oc} 는 active layer 의 donor 의 highest occupied molecular orbital (HOMO) 준위와 acceptor 의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 준위 차이, 전극 물질의 일함수 차이와 전자, 정공의 준페르미 준위 등 다양한 요소에 의해 결정된다.[6] I_{sc} 는 광흡수 효율, exciton 생성 효율, 전하 이동 효율, 전하 수집 효율 등으로 결정되며 FF 는 생성된 carrier 가 loss 없이 전극으로 전달되는 정도를 나타내는 요소이다.[5]

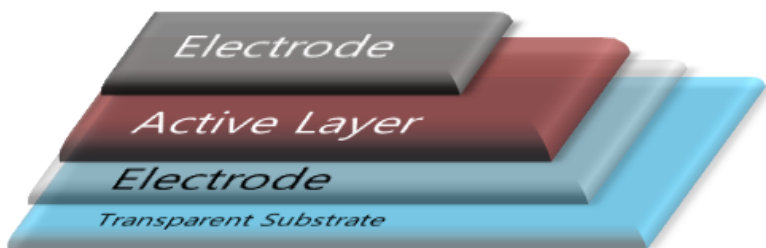


그림 2.1 유기 태양 전지의 구성.

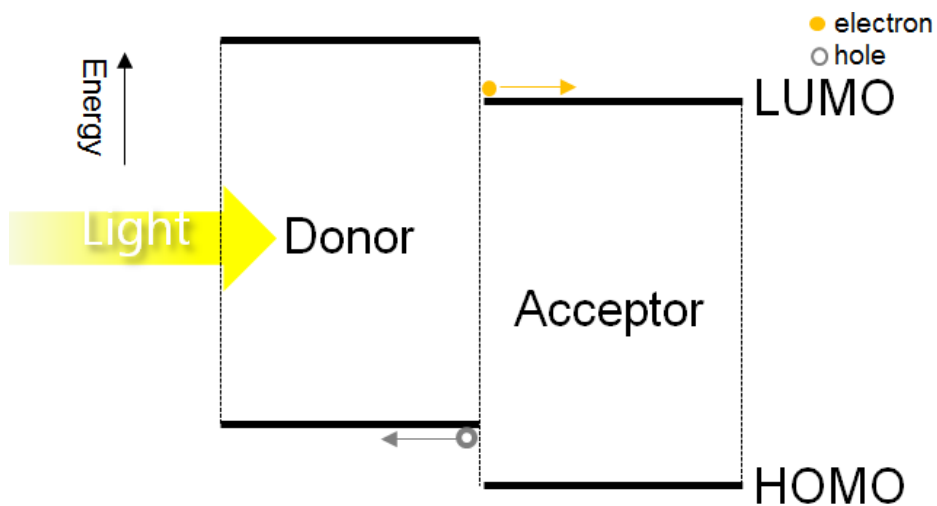


그림 2.2 Active layer 에서의 에너지 준위에 따른 donor 와 acceptor band diagram. electron 과 hole 의 형성과 이에 따른 donor 와 acceptor 의 작용을 나타낸다.

2.2 유기 태양 전지의 한계 및 연구 방향

앞서 서론에서 언급했듯이 유기 태양 전지는 상용화하기에는 다른 무기 반도체 태양 전지에 비해 효율이 낮다. 유기물에서의 낮은 전하 이동도, 유기물의 불안정한 stability, 짧은 carrier 의 diffusion length limit 등 유기물의 특성에 따른 제한 요소는 유기 태양 전지의 상용화에 걸림돌이 된다.[7] 특히 유기 물질의 낮은 전하 이동도로 인해 active layer 의 두께는 수백 nm 이하로 제한되어 active layer 에서 충분한 태양광을 흡수하지 못한다. 또한 active layer 와 electrode 사이의 충분하지 못한 전하 수집 효율은 I_{sc} 의 저하로 이어진다.[8] 이에 본 연구는 언급한 유기 태양 전지의 문제점을 3 차원 나노 입자 구조물(3D NPSs)의 구조적, 광학적 특성을 통하여 극복하고자 한다.

Chapter 3

3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 구성 및 제작

3.1 3D NPSs의 제작 및 특성

3.1.1 3D NPSs의 제작

유기 태양 전지에 적용하기 위한 3 차원 나노 입자 구조물(3D NPSs)을 Multi-pin spark discharge generator (SDG)를 통해 Ion Assisted Aerosol Lithography (IAAL) 방식으로 구현했다. Multi-pin SDG를 통한 IAAL은 대면적 3D NPSs 제작에 적합하며 spark energy, carrier gas의 유동 속도 제어, 그리고 증착 시간 제어를 통해 구조물의 크기 조절이 가능하다. [4] SiO₂층으로 높이 50 nm, 폭 1.5 μ m의 음각 cross pattern을 500 nm 간격으로 p-doping된 Si 기판에 pre-patterning 하였다. 그림 3.2 과 같이 spark에 의해 형성된 Ag nanoparticle은 nitrogen carrier gas를 통해 Pre-patterning된 Si 기판에 증착되면서 3D NPSs를 형성하게 된다. 이때 양극 전압은 5.162kV, 음극은 -4kV를 가했으며 purity 99.8% nitrogen carrier gas의 flow rate 60 lpm으로 기판에 3 mm×9 mm의 mask를 대고 증착을 진행하였다. 여기서 증착 시간은 실험 조건에 따라 30 분과 45 분으로 설정했다.

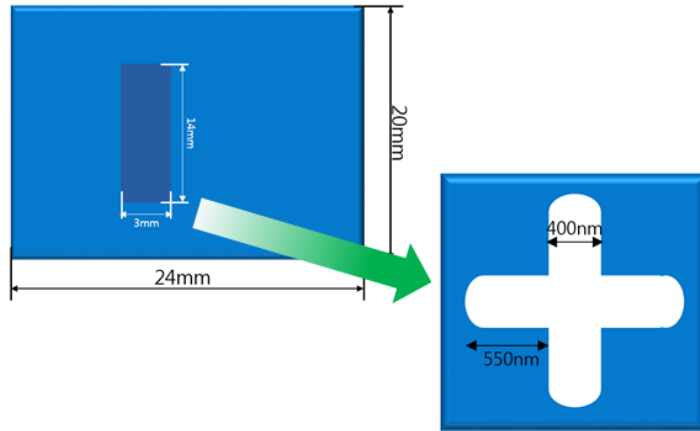


그림 3.1 p-doping된 Si기판 및 음각 SiO₂ cross pattern의 크기.

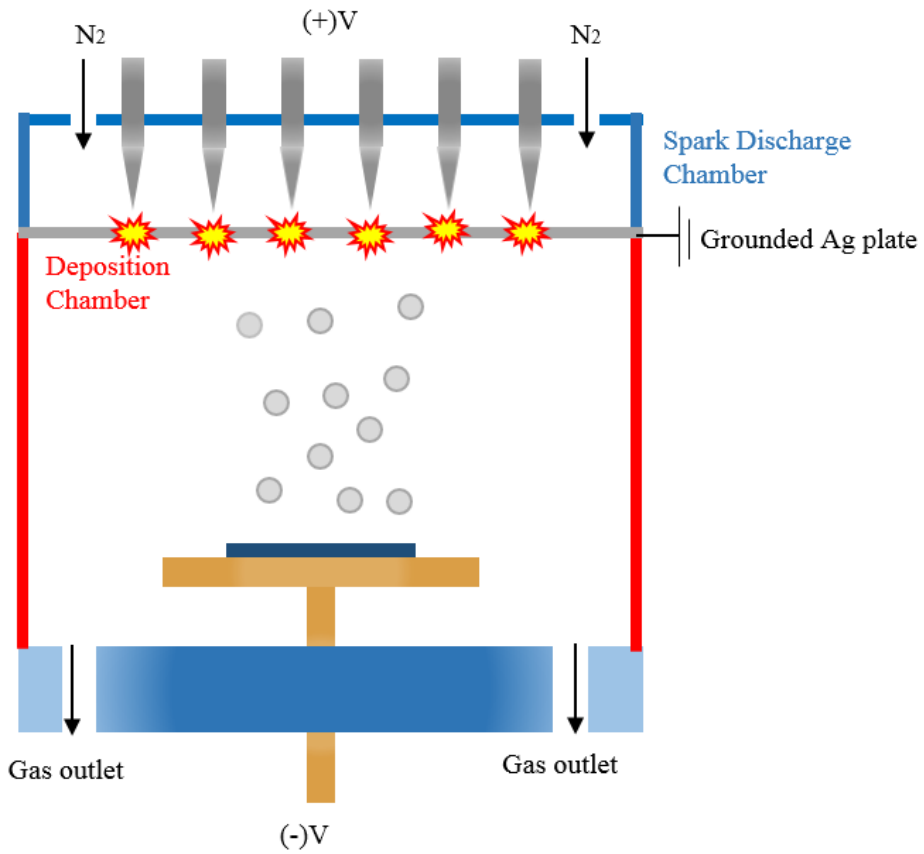


그림 3.2 Multi-pin SDG를 통한 IAAL의 도식.

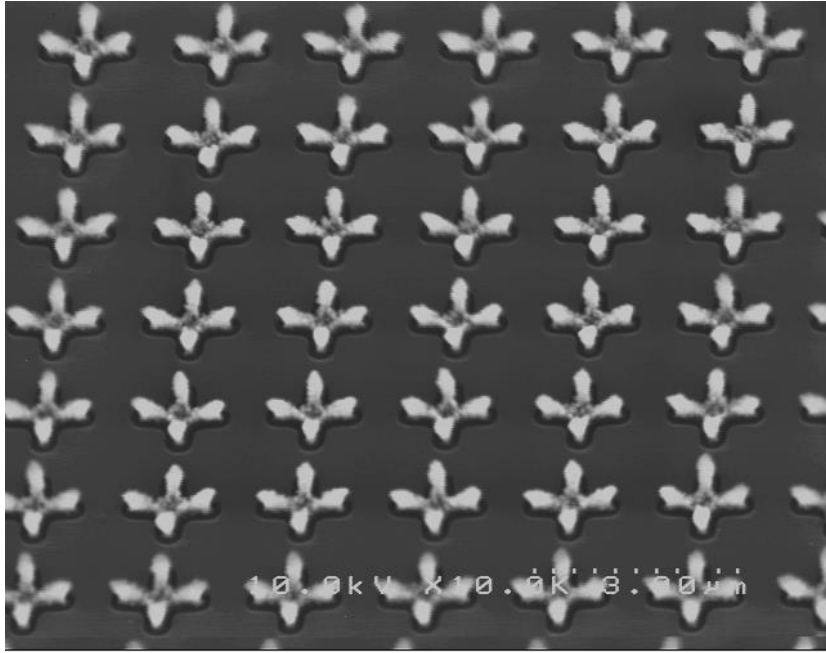


그림 3.3 IAAL 방식으로 Multi-pin SDG를 통해 구현된 3D NPSs의 SEM image.

3.1.2 3D NPSs 의 특성

Diffuse reflectance 가 생성되면 반사된 빛의 optical path length 가 길어진다. Optical path length 가 길어진 만큼 유기 태양 전지의 active layer 층에서 더 많은 빛 에너지를 흡수할 수 있다. 따라서 active layer 는 더 많은 carrier 를 생성하며 결과적으로 광전류 발생을 증가시켜 유기 태양 전지의 성능을 개선시킨다. [9] 그림 3.6 은 Au 가 coating 된 3D NPSs 와 평평한 sample 의 total reflectance 와 diffuse reflectance 를 파장 별로 도시한 graph 다. Au 를 coating 한 후 diffuse reflectance 를 측정한 이유는 태양 전지를 제작 할 시 후면 전극으로 Au 를 사용하기 때문이다. 3D NPSs 에 의한 diffuse reflectance 은 약 600 nm 이상의 장파장 영역에서 급격히 증가한다. 따라서 3D NPSs 가 들어간 유기 태양 전지의 600 nm 이상의 장파장 영역에서 optical path length 가 길어져 태양 전지의 광 흡수도가 개선될 것으로 기대한다. 또한 3D NPSs 이 있는 기판은 3D NPSs 가 없는 평면에 비해 표면 면적이 넓어진다. 따라서 유기 태양 전지의 후면 전극에 3D NPSs 를 넣을 시 active layer 와 후면 전극의 계면 면적이 넓어져 전하 수집 효율의 증가와 series resistance 의 감소 등의 유기 태양 전지 성능상의 이득을 얻을 것으로 기대한다.

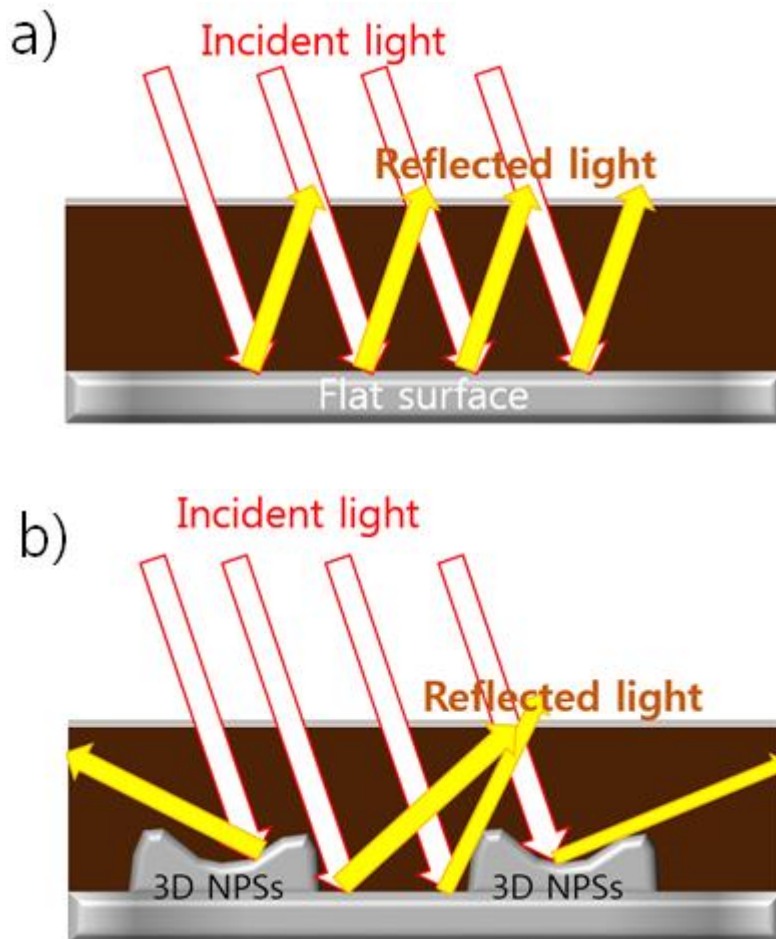


그림 3.4 a) 유기 태양 전지내에서의 빛의 정반사. b) 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지내에서의 빛의 난반사.

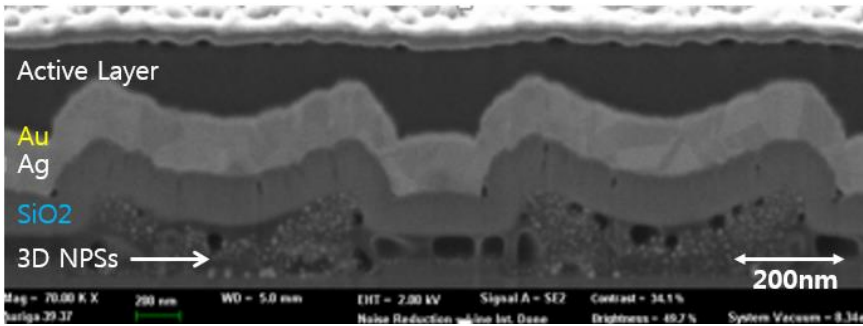


그림 3.5 3D NPSs 유기 태양 전지의 단면

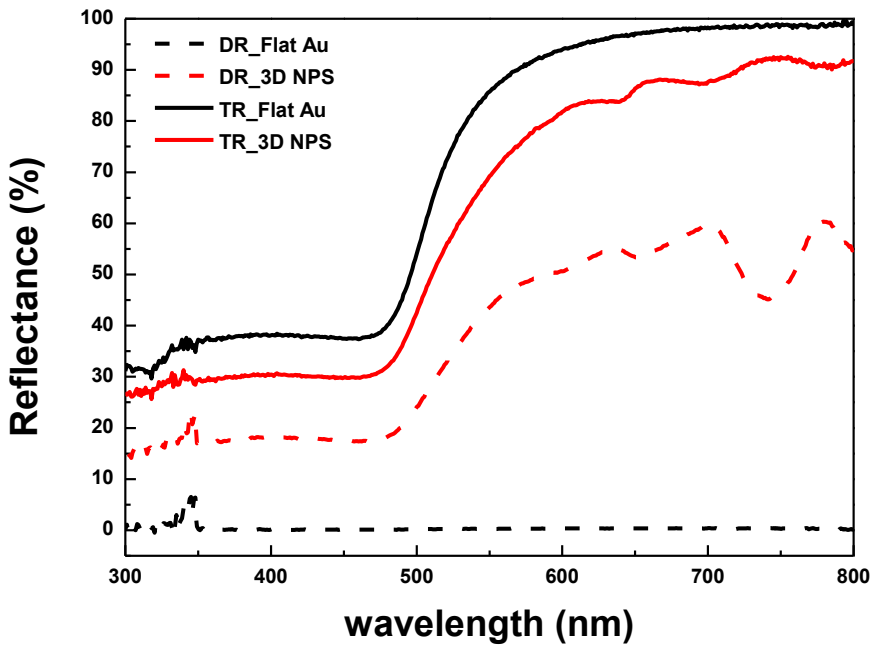


그림 3.6 파장 별 diffuse reflectance 값 및 Total reflectance 값의 graph. 빨간색 선이 구조물에 의한 reflectance 값의 변화이며 검정색 선이 Flat 한 Au 에 의한 reflectance 값이다. Flat 한 구조에서는 diffuse reflectance 값이 거의 없으며, 구조물의 경우 diffuse reflectance 가 형성되는 것을 볼 수 있다.

3.2 유기 태양 전지의 구성 및 제작

3D NPSs 를 적용하기 위한 유기 태양 전지의 active layer 로 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 를 donor, [6,6] phenyl-C71-butyrac acid methyl ester([70]PCBM)을 acceptor 로 bulk heterojunction 상태로 1:0.8 비율로 blending 하여 사용하였다.[8] 추가로 donor 를 P3HT 에서 DT-PDPP2T-TT 로 바꿔 실험을 진행했다.[10] Si 기판에 IAAL 방식으로 자란 3D NPSs 의 높이는 300 ~ 400 nm 이다. 반면 유기 태양 전지의 광활성층의 경우 최적의 성능을 내는 active layer 두께는 100~200 nm 이다. [5] 3D NPSs 의 높이와 active layer 의 최적 두께 사이의 단차를 줄이기 위해 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 3D NPSs 가 있는 Si 기판에 spin coating 했다. Active layer 에서 생성된 광전류가 Si 기판을 통해 다른 cell 로 흐르지 않게 3D NPSs 위에 SiO₂ 를 200 nm 증착하여 전극과 Si 기판 사이를 절연했다. Work function 측면에서 이득을 얻기 위해 Au 50 nm 를 후면 전극으로 사용했다. 하지만 50 nm 는 Au layer 가 그림 3.6 과 같이 3D NPSs 를 따라가면서 증착 되기에는 그 두께가 얇다. 따라서 Ag layer 200 nm 를 SiO₂ 절연 layer 와 Au layer 사이에 증착해 후면 전극이 끊기지 않고 전류가 흐를 수 있게 했다. Active layer 를 P3HT 로 사용한 실험에서는 Anode buffer layer 로 MoO₃ 10 nm, cathode buffer layer 로 bathocuproine(BCP)을 10 nm 증착했으며 DT-PDPP2T-TT 를 사용한 실험에서는 anode buffer layer 로 MoO₃ 10 nm, cathode buffer layer 로 LiF/Al 을 각기 0.5 nm, 1 nm 증착했다. 빛은

capping layer 를 투과해 15 nm 두께의 얇은 Ag film 을 통해 들어온다. Capping Layer 와 metal layer 는 optical micro-resonant cavities 효과를 일으켜 반사하는 빛을 일정 부분 가뒀 active layer 에 더 많은 빛을 trapping 할 수 있게 한다.[11] 본 실험에서는 MoO₃ 40 nm 를 capping layer 로 사용했다.

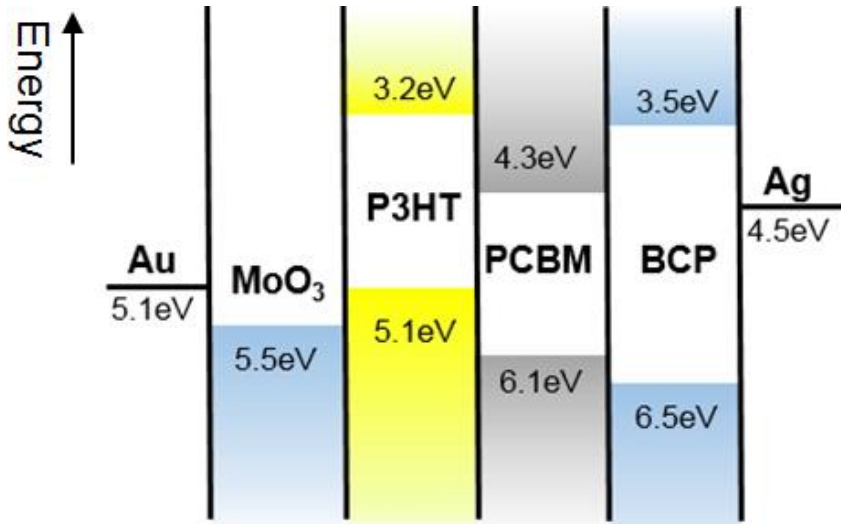


그림 3.7 P3HT:PCBM 을 active layer 으로 하는 유기 태양 전지의 layer 별 energy band diagram.

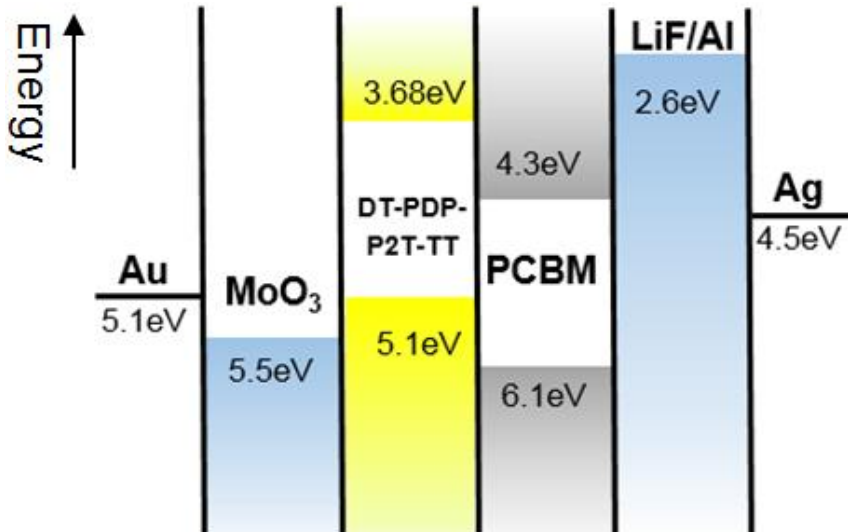
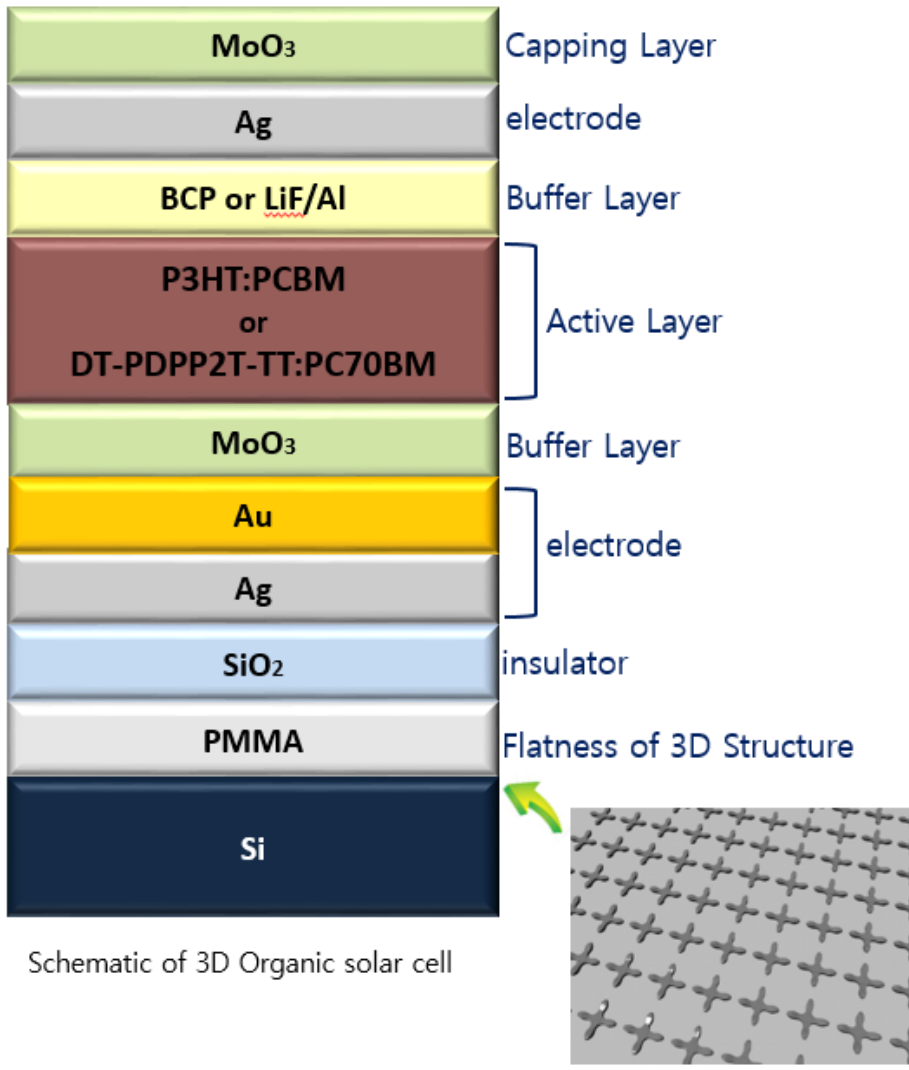


그림 3.8 DT-PDPP2T-TT:PCBM 을 active layer 으로 하는 유기 태양 전지의 layer 별 energy band diagram.



Schematic of 3D Organic solar cell

그림 3.9 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지의 전체 layer 순서 및 역할.

Chapter 4

3D NPSs 유기 태양 전지의 결과

4.1 P3HT:PCBM 을 적용한 3D NPSs 유기 태양 전지의 실험 결과 및 분석

P3HT:PCBM 를 용매 chlorobenzene (CB) 으로 녹여 용액상태로 후면 전극에 1000rpm, 60sec spin coating 했다. 3D NPSs 를 넣은 태양 전지는 그렇지 않은 태양 전지(reference)에 비해 J_{sc} 가 10.22%, F.F.가 3.31%, 그리고 PCE 는 15.20%가 증가했다. 결국 J_{sc} 의 개선이 3D NPSs 유기 태양 전지의 성능 향상을 가져왔다. 3D NPSs 에 의한 J_{sc} 의 개선은 3D NPSs 에 의해 생성된 diffuse reflectance 를 통한 optical path length 의 증가와 active layer 와 전극 계면 면적 확장에 따른 series resistance(R_s) 감소에 원인이 있다. 그림 4.2 의 IPCE graph 를 보면 450 nm 이하의 장파장 영역에서의 3D NPSs 태양 전지의 광전류는 reference 의 광전류 발생과 비슷하나 600 nm 이상의 장파장 영역에서는 3D NPSs 태양 전지 의 광전류의 발생이 ref. 와 비교해 볼 때 그 증가치가 두드러진다. 이는 그림 3.6 의 3D NPSs 에 의해 생성된 diffuse reflectance 가 급격히 증가하는 600 nm 이상의 장파장 영역과 일치한다. Optical path length 가 길어진 장파장 영역에서 태양 전지는 carrier 를 형성할 수 있는 기회가 증가했으며 이는 태양 전지 전체의 광전류 생성의 증가로 이어졌다. 따라서 diffuse reflectance 의 증가는 태양 전지 성능을 향상시켰다.

계면 면적의 증가는 R_s 감소와 전하 수집 효율 증가를 가져오며 이는 J_{sc} 의 증가로 이어진다.[5, 12] 3D NPSs 의 입체적인 구조는

active layer 와 후면 전극 사이의 계면 면적 증가를 가져 온다. 그 결과 3D NPSs 태양 전지의 R_s 는 587.59Ω 로 reference 의 R_s 786.36Ω 에 비해 그 값이 더 작다. 결국 3D NPSs 에 의한 계면 면적 증가는 R_s 의 감소와 전하 수집 효율 증가 등의 효과를 가져와 유기 태양 전지의 J_{sc} 를 개선시켰다.

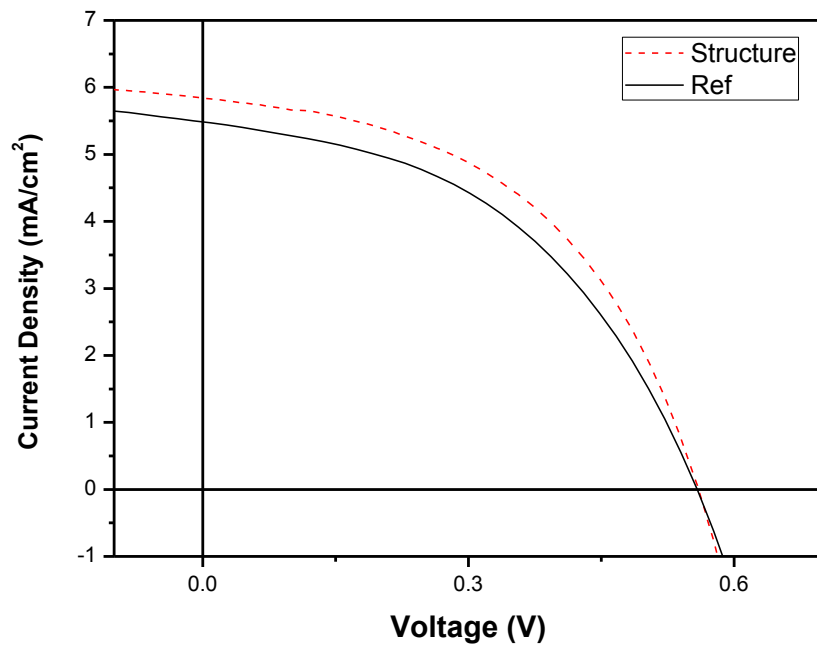


그림 4.1 P3HT:PCBM 기반 reference 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 I-V curve.

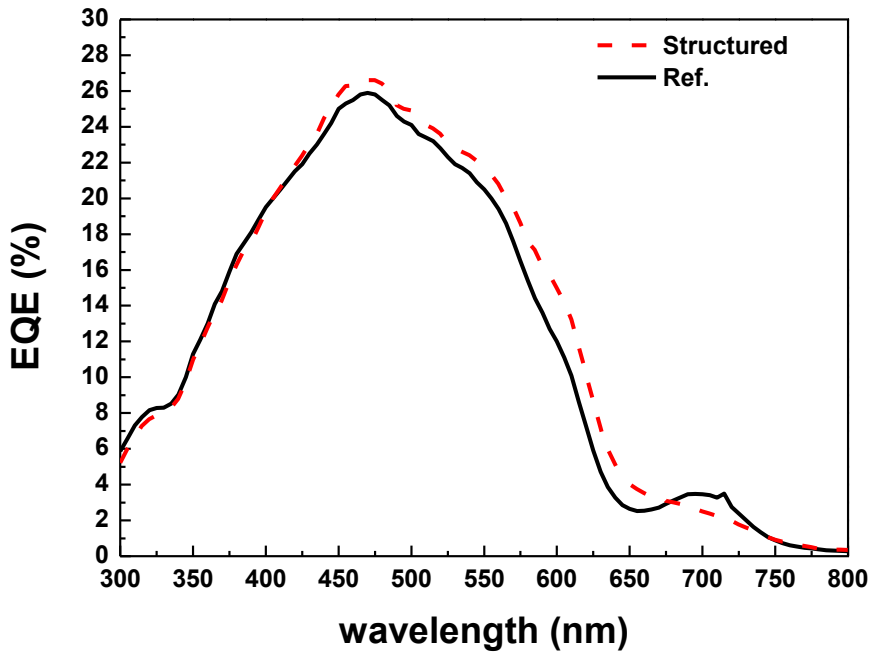


그림 4.2 P3HT:PCBM 기반 reference 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 IPCE graph.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)	Rs (Ω)
Ref	0.55	5.34	46.18	1.35	786.36
Structured	0.56	5.88	47.71	1.56	587.59
enhancement	+1.17%	+ 10.22%	+ 3.31%	+ 15.20%	-25.3%

표 4.1 P3HT:PCBM 기반 reference OPV 및 3D NPSs 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

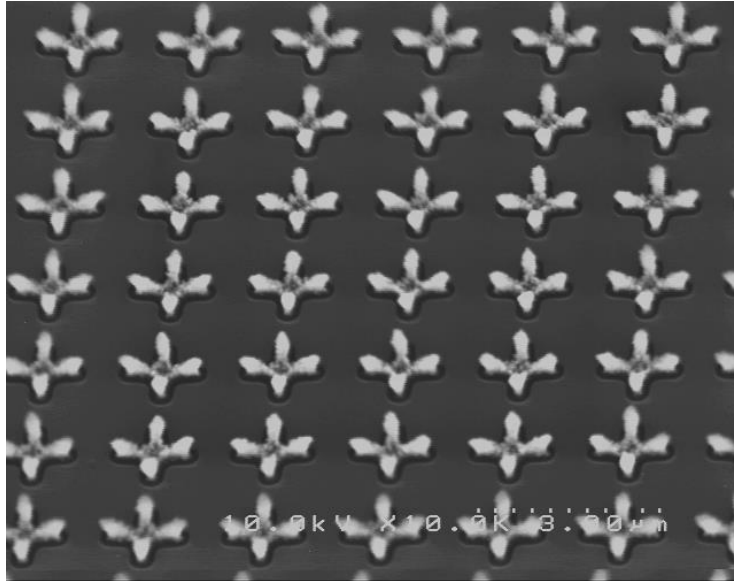


그림 4.3 P3HT:PCBM 유기 태양 전지에 적용 된 3D NPSs 의 SEM image.

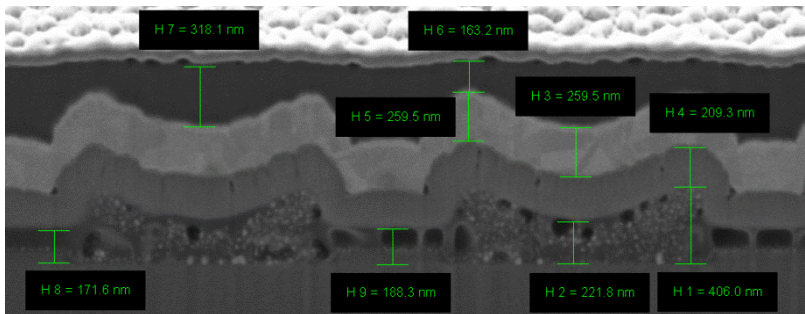


그림 4.4 P3HT:PCBM 유기 태양 전지에 적용 된 3D NPSs 의 cross-sectional image

4.2 DT-PDPP2T-TT 기반 3D NPSs 유기 태양 전지의 실험 결과 및 분석

비록 P3HT:PCBM 기반 3D NPSs OPV 가 장파장 에서 광전류 생성의 증가를 봤지만 polymer P3HT 특성상 650 nm 이하의 단파장의 빛을 주로 흡수하며 그 이상의 파장에서의 흡수율은 급격히 떨어진다. 또한 가장 우수한 효율을 나타내는 coating 두께는 100 nm 로 300 nm 이상의 단차를 갖는 3D NPSs 의 크기를 봤을 때 그 두께가 지나치게 얇다. [8] 따라서 P3HT:PCBM 을 대체해 active layer 의 coating 두께가 300 nm 이며 두께에 따른 태양 전지의 효율 편차가 낮고, 장파장에서 빛을 충분히 흡수하는 small band gap 을 갖는 polymer DT-PDPP2T-TT 를 3D NPSs 유기 태양 전지에 적용했다. [13] Donor DT-PDPP2T-TT 는 acceptor PC70BM 과 혼합하여 용매 orthodichlorobenzene (ODCB) 과 Chloroform(CHCl₃)에 녹여 3D NPSs 와 Bare-Si 에 spin coating 했으며, 전체적인 reference 와 3D NPSs 유기 태양 전지의 layer 구조는 그림 3.8, 그림 3.9 에 도시했다. DT-PDPP2T-TT 는 열에 취약하므로 solvent 를 증발시키기 위해 10⁻⁷torr 이하의 고진공 챔버에서 60 시간 이상을 보관하였다. 구조물을 넣지 않은 flat 한 상태의 cell 을 reference 로 3D NPSs 를 넣은 유기 태양 전지와 어떤 특성 차이를 나타내는지 보고자 했다. 또한 서로 다른 크기의 3D NPSs 를 유기 태양 전지에 적용해서 3D NPSs 크기에 따른 성능 변화도 확인하고자 했다.

실험을 위해 제작한 3D NPSs는 두 개이며 각기 다른 크기를 갖는다. 크기는 그림 4.9에 표시한 단차 길이를 기준으로 단차 208.3 nm의 상대적으로 작은 3D NPSs를 '구조물 A', 단차 450 nm의 큰 3D NPSs를 '구조물 B'로 지정했다. 구조물 A와 B를 적용한 유기 태양 전지의 Ref. 대비 태양 전지의 성능은 J_{sc} 가 A는 23%, B는 44% 증가했다. PCE는 A가 ref. 대비 18%, B는 34.6%가 향상되었다.

구조물 B 유기 태양 전지의 성능 측정 결과를 앞에 4.1에서 진행한 P3HT:PCBM 기반 3D NPSs 유기 태양 전지와 비교해보겠다. Ref. 대비 증가율을 비교하면 전자가 후자 대비 J_{sc} 는 2배의 증가를, PCE의 경우 1.1배의 증가를 보여줬다. 이는 그림 4.10과 같이 polymer DT-PDPP2T-TT의 광 흡수영역이 polymer P3HT보다 장파장에서 더 넓어 장파장에서 극대화되는 3D NPSs에 의한 diffuse reflectance와 잘 맞아떨어지기 때문이다.

단차가 큰 구조물 B가 들어간 태양 전지가 단차가 작은 구조물 A의 태양 전지보다 PCE가 높다. 그림 4.12는 구조물 A와 B의 total reflectance와 diffuse reflectance의 빛 파장 영역별 측정 그래프이며, graph 상에서 구조물 B에 의한 diffuse reflectance가 구조물 A의 diffuse reflectance보다 많다. Diffuse reflectance가 극대화 될수록 optical path length가 길어져 carrier 생성에 더 많은 기회를 준다. 또한 단차가 클수록 구조물의 표면적이 증가해 전하 수집 효율 증가와 R_s 의 감소를 가져온다. 구조물 A 유기 태양 전지의 R_s 는 294.26 Ω 이고 구조물 B 유기 태양 전지의 R_s 는 272.07

Ω 이다. 따라서 R_s 가 작은 구조물 B 의 유기 태양 전지는 광전류 손실이 구조물 A 의 유기 태양 전지의 그것보다 적다. 결국 3D NPSs 의 단차가 클수록 유기 태양 전지의 J_{sc} 개선을 통한 성능 향상을 가져온다.

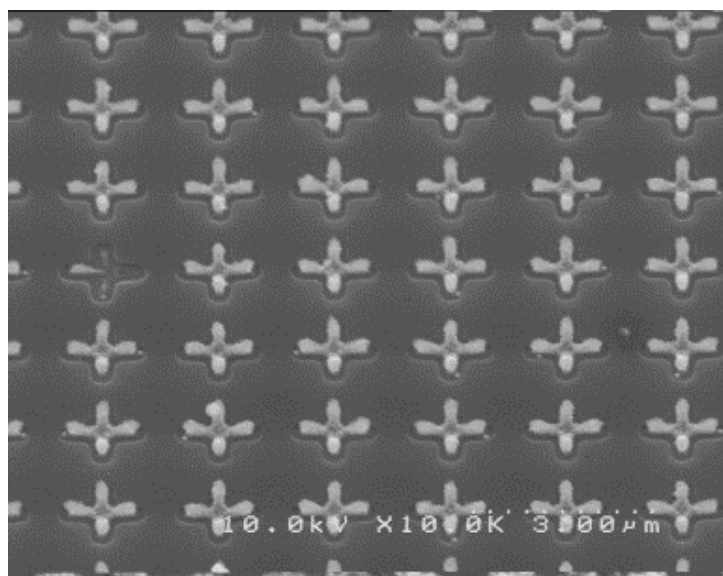


그림 4.5 구조물 A의 SEM image.

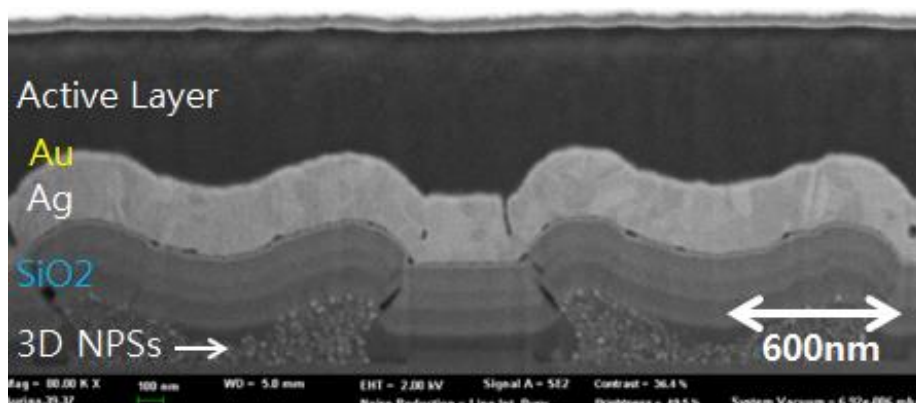


그림 4.6 구조물 A의 cross-sectional image.

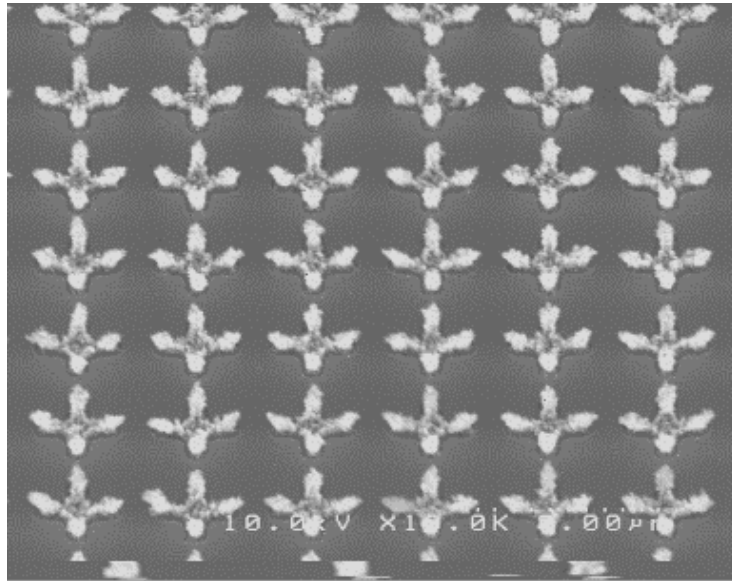


그림 4.7 구조물 B의 SEM image.

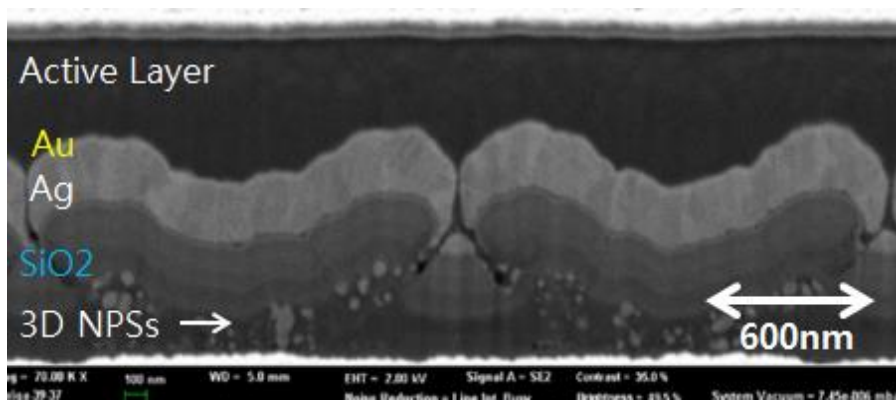


그림 4.8 구조물 B의 cross-sectional image.

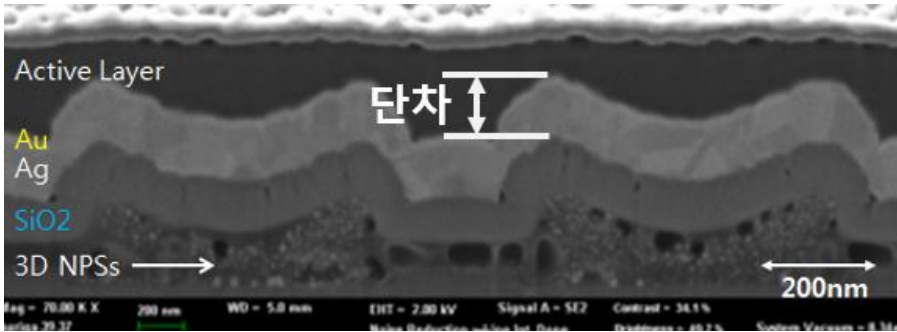


그림 4.9 3D NPSs 유기 태양 전지의 단면.

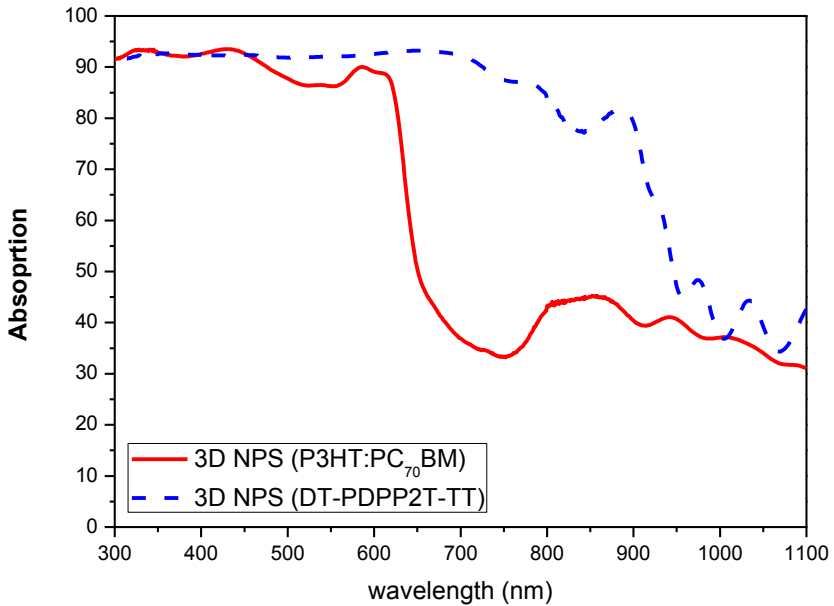


그림 4.10 P3HT:PCBM과 DT-PDPP2T-TT의 absorption 값의 빛의 파장 영역별 비교. DT-PDPP2T-TT로 제작한 cell에서의 흡수 파장 영역이 P3HT의 흡수 파장 영역보다 더 길다.

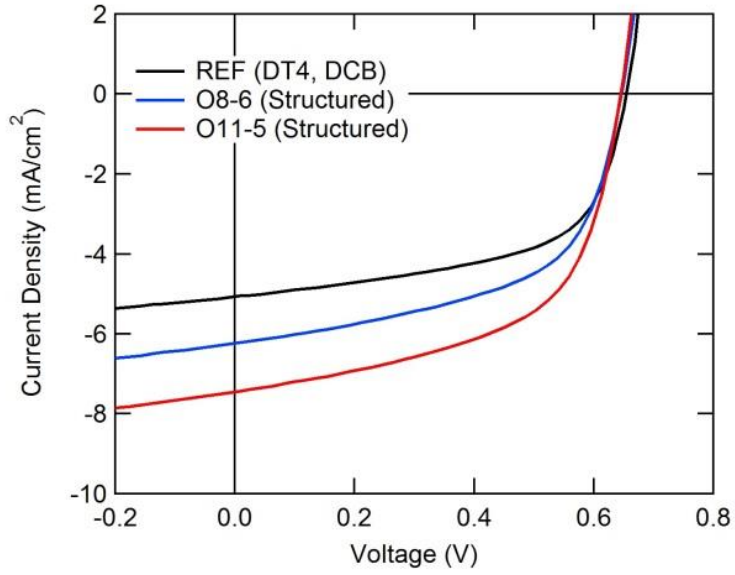


그림 4.11 Reference와 구조물 A와 구조물 B가 적용된 유기 태양 전지의 I-V Curve.

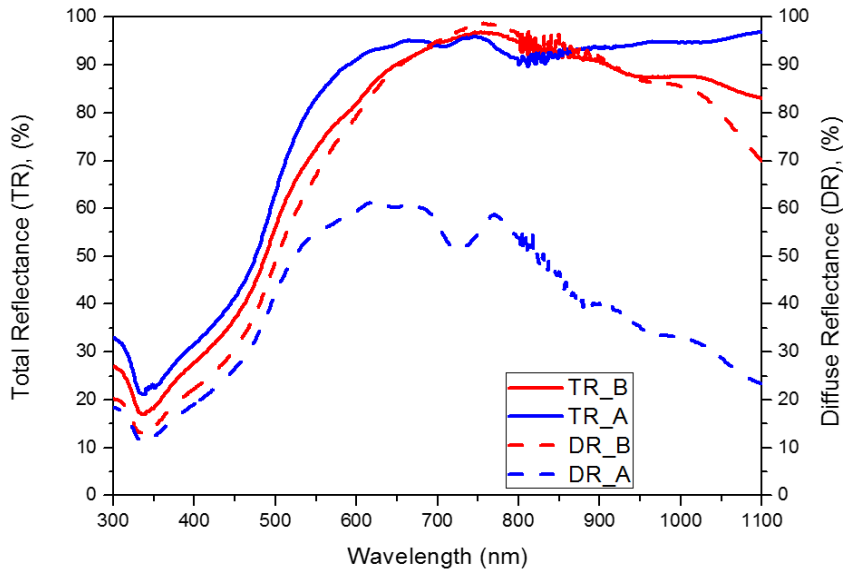


그림 4.12 빛의 파장별 구조물 A, 구조물 B에 의한 total reflectance 및 diffuse reflectance.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Fill -Factor (%)	Efficiency (%)	Rs (Ω)
Ref	0.65	5.06	57.36	1.90	298.87
A	0.64	6.23	55.79	2.25	294.26
B	0.64	7.30	54.35	2.56	272.07
A/ Ref. enhancement	-1.5%	23%	-2.7%	18%	-1.5%
B/Ref. enhancement	-1.5%	44%	-5.2%	34.6%	-9%
B/A enhancement	0%	17.2%	-2.6%	13.78%	-7%

표 4.2 DT-PDPP2T-TT기반reference cell과 구조물A, 구조물B가 적용된 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

4.3 DT-PDPP2T-TT 기반 3D NPSs OPV의 Solvent 대체에 따른 유기 태양 전지의 성능 향상

Polymer DT-PDPP2T-TT 는 넓은 흡수 파장영역과 coating 두께에 의한 성능의 편차가 크지 않다는 점에 3D NPSs 유기 태양 전지에 적합한 polymer 이다. 하지만 solvent 에 잘 희석되지 않는 단점이 있고 reference 의 PCE 가 1.90%로 다른 유기 태양 전지에 비해 상대적으로 낮다.[5] 따라서 기존 solvent 조합인 CF 와 ODCB 에서 CF 을 제외하고 ODCB 만을 solvent 로 사용해 태양 전지의 PCE 를 개선하고자 한다. 추가로 단차 429 nm 의 3D NPSs 와 2D pattern 을 위에 방법으로 제작한 유기 태양 전지에 넣어 구조물이 없는 유기 태양 전지와 비교해봤다.

ODCB 만을 용매로 사용한 유기 태양 전지는 CF 과 ODCB 혼합 용매로 사용한 유기 태양 전지에 비해 J_{sc} 는 5.06 mA/cm^2 에서 5.47 mA/cm^2 로, FF 는 57.36%에서 60.29%로 PCE 는 1.90%에서 2.19%로 증가했다. Polymer 를 solvent 에 녹일 시 polymer 의 morphology 가 변형돼 광학적 특성이 변하는 것으로 알려졌다.[14] 위의 측정 결과를 볼 때 DT-PDPP2T-TT 의 solvent 로 CF 과 ODCB 의 조합보다는 ODCB 을 단독으로 사용하는 게 더 적합하다.

2D pattern 은 그림 3.1 의 음각으로 crossed SiO_2 pattern 된 형상이다. 2D pattern 을 넣은 유기 태양 전지는 reference 대비 J_{sc} 가 25.96%, PCE 가 36.07% 증가했다.

3D NPSs를 넣은 유기 태양 전지는 3D NPSs가 없는 reference 태양 전지에 비해 Jsc가 45.3%, FF가 14.00%, 그리고 PCE가 66.21% 증가했다. 특히 PCE는 3.64%를 나타냈다.

2D pattern에 비해 3D NPSs를 넣은 유기 태양 전지의 Jsc와 PCE의 증가율이 더 컸으며 이는 3D NPSs가 유기 태양 전지의 성능을 개선시키는데 더 적합한 형상임을 보여준다.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)	Rs (Ω)
Ref	0.67	5.47	60.29	2.19	292.02
2D patterned	0.66	6.89	65.35	2.98	203.54
3D structured	0.67	7.95	68.72	3.64	193.91
2D/Ref enhancement	-1.49%	25.96%	8.39%	36.07%	-30.3%
3D/Ref enhancement	0%	45.3%	14.00%	66.21%	-33.6%
3D/2D enhancement	1.51%	15.38%	5.15%	22.14%	-4.7%

표 4.3 DT-PDPP2T-TT기반reference cell과 2D pattern, 3D NPSs가 적용된 유기 태양 전지의 성능 요소 data.

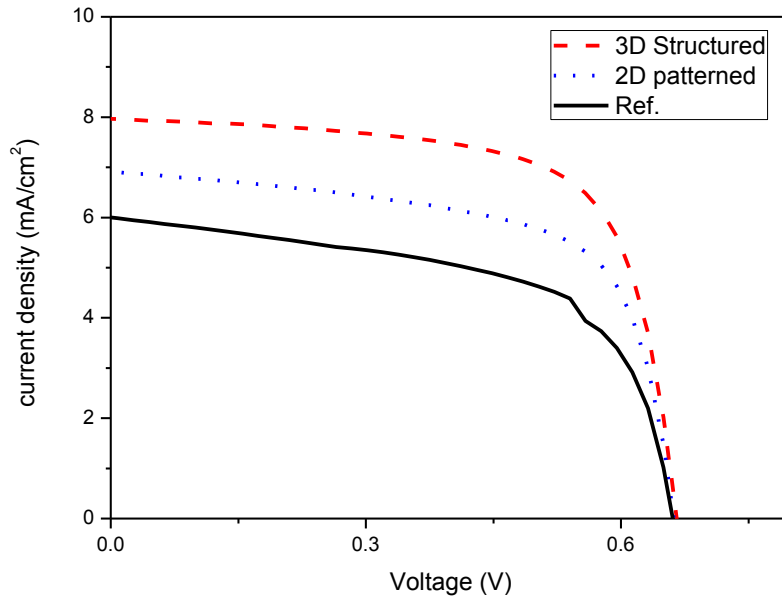


그림 4.13 Reference 와 2D pattern 과 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지의 I-V Curve.

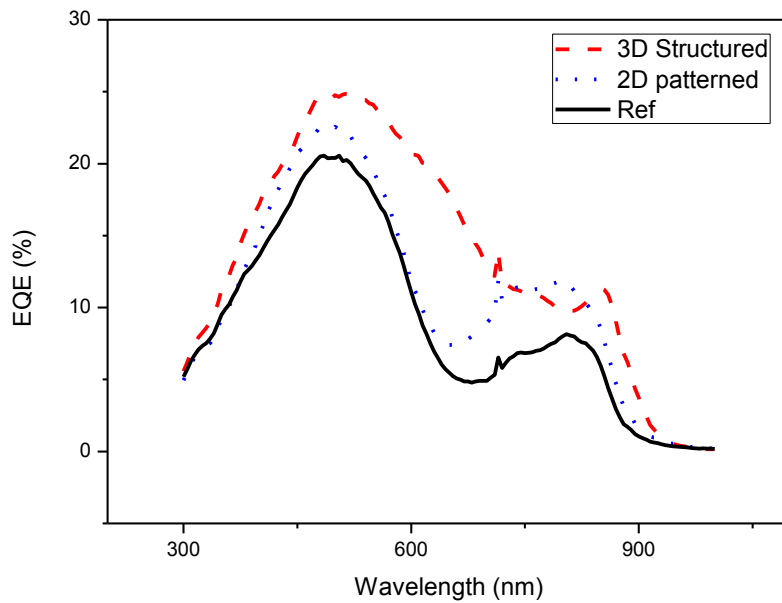


그림 4.14 Reference 와 2D pattern 과 3D NPSs 가 적용된 유기 태양 전지의 EQE.

Chapter 5

결론

본 연구는 IAAL 방식으로 multi-pin SDG 를 통해 제작한 3D NPSs 를 유기 태양 전지에 적용하여 유기 태양 전지의 성능을 개선하고자 하였다.

3D NPSs 는 구조 특성상 diffuse reflectance 를 발생하여 반사하는 빛의 optical path length 를 늘린다. 또한 active layer 와 후면 전극 사이의 계면 면적을 증가시킨다. 이런 특성은 유기 태양 전지의 광전류 발생을 증가시키며, 광전류의 손실을 줄여줄 것으로 기대한다. 이를 확인하기 위해 유기 태양 전지에 3D NPSs 를 적용시켜 3D NPSs 가 없는 유기 태양 전지를 reference 로 device 의 성능을 비교해봤다.

P3HT:PCBM 을 기반으로 한 유기 태양 전지는 3D NPSs 를 적용하여 PCE 가 ref. 대비 15.20%증가했다. 특히 Jsc 의 증가율이 10.22%로 유기 태양 전지의 효율 증가에 많은 부분을 차지했다. 이는 그림 4.2 의 EQE graph 를 통해 확인할 수 있다. 특히 series resistance 의 감소와 Jsc 의 증가는 앞서 예상한 3D NPSs 의 효과를 확인해 주었다.

하지만 P3HT:PCBM 기반 유기 태양 전지는 그 흡수 파장 영역이 650 nm 까지 이며 이는 3D NPSs 로 인해 증폭되는 diffuse reflectance 파장 영역이 600 nm 이상임을 감안하면 3D NPSs 로 인한 유기 태양 전지의 효율 증대를 극대화 하기 어려운 유기 태양 전지의 active layer 재료이다. 따라서 흡수 파장 영역이 900 nm 이상인 DT-PDPP2T-TT:PCBM 을 기반으로 한 유기 태양 전지를 3D NPSs 에 적용해보았다. 3D NPSs 가 들어간 유기 태양 전지는

PCE 가 reference 대비 최대 34.6% 증가했다. 이는 P3HT:PCBM 기반의 유기 태양 전지의 증가율보다 두 배 가량 더 높다.

추가적으로 3D NPSs 의 크기에 따른 유기 태양 전지의 성능 변화와 2D pattern 과 3D NPSs 를 적용한 유기 태양 전지의 성능 차이를 비교해봤다. 그 결과 3D NPSs 의 크기가 더 클수록, 2D pattern 보다 3D NPSs 를 적용한 유기 태양 전지에서의 device 성능이 우수했다. 이는 3D NPSs 가 유기 태양 전지에 적용할 경우 유기 태양 전지의 성능이 개선됨을 알 수 있다.

Reference

- (1) N. Oreskes, *Science* **2004**, 306, 1686
- (2) M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **2013**, 21, 1–11
- (3) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logglund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121
- (4) K.Y. Ha et al., *Nanotechnology*, **2014**, 25, 225302
- (5) Letian Dou et al, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6642–6671
- (6) H. Kim et al, *Proc. of SPIE.* **2004**, 111, 5215
- (7) N. R. Armstrong, W. Wang, D.B. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 717
- (8) Minh Trung Dang et al, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3597
- (9) Otto L. Muskens et al, *Nano Lett.*, **2008**, Vol. 8, No. 9
- (10) Weiwei Li et al, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3182
- (11) S. Schubert, M. Hermenau, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 24, 2572
- (12) Lars Müller-Meskamp et al, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 906
- (13) Weiwei Li et al, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3182
- (14) Xueliang Liu et al, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 669

Efficiency enhancement of organic solar cells embedding
three-dimensional nanoparticle structures fabricated by
ion-assisted aerosol lithography

Taemin Lee

School of Mechanical and Aerospace Engineering

Seoul National University

Korea

Abstract

We have studied the effect of three-dimensional nanoparticle structures (NPSs) fabricated by ion-assisted aerosol lithography on the performance of organic solar cells (OSCs). Here the NPSs are placed under the bottom electrode of conjugated polymer (P3HT and DT-PDPP2T-TT)-based OSCs. Then, the enlarged interface area between the back electrode and the active layer by the NPSs leads to increased charge

collection efficiency and reduced series resistance. Also, the enhanced diffuse reflectance by the NPSs prolongs the optical path lengths, resulting in increased carrier generation inside the active layer. As a result, the 3D NPS embedded devices show efficiency enhancement by the improved photocurrent compared to the reference device without NPSs. Furthermore, we have demonstrated that the device performance can be regulated by varying the shape of 3D NPSs embedded in OSCs.

Key Words : Organic solar cells, nanoparticle structure, diffuse reflectance, ion-assisted aerosol lithography

Student ID Number: 2012-23187