

CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀의 이종접합을 이용한 유기 광기전 소자에서 유기층의 두께에 따른 특성 연구

허성우, 김상걸¹⁾, 이호식²⁾, 이원제³⁾, 최명규³⁾, 이준웅⁴⁾, 김태완
홍익대학교, 특허청¹⁾, 동아대학교²⁾, 경원대학³⁾, 광운대학교⁴⁾

Organic photovoltaic effects using heterojunction of CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀ depending on the layer thickness

S. W. Hur, S. K. Kim¹⁾, H. S. Lee²⁾, W. J. Lee³⁾, M. G. Choi³⁾, J. U. Lee⁴⁾, and T. W. Kim
Hongik University, KIPO¹⁾, Dong A University²⁾, Kyungwon College³⁾, Kwangwoon University⁴⁾

Abstract

CuPc와 ZnPc를 이용하여 이종 접합 구조에서의 광기전 특성을 연구하였다. CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀의 이종 접합 구조에서 C₆₀의 접합 두께 비율을 1:1 (20nm:20nm), 1:2 (20nm:40nm), 1:3 (20nm:60nm)로 가변하여 두께와 물질에 따른 광기전 특성 및 엑시톤 억제층의 효과를 분석하였다. 광원은 500W Xe lamp를 이용하였으며, 광원의 세기는 보정된 radiometer/photometer와 Si-photodiode로 dark, 10, 25, 60, 80 그리고 100mW/cm²로 주사하였다.

Key Words : Photovoltaic effects, CuPc, ZnPc, C₆₀, Exciton blocking layer

1. 서 론

오늘날 선진국들은 주 에너지원으로 사용하고 있는 석유를 확보하기 위해 보이지 않는 에너지 전쟁을 치루고 있다. 지 1970년대의 석유 파동 이후 석유 소비량이 약 10배가 증가한 한국의 경우 지금과 같은 고유가 시대는 국가 경제에 큰 타격을 줄 것으로 전망하고 있다¹⁾. 이와 같이 머지않아 고갈될 에너지원을 대체할 수 있는 대체 에너지의 개발이 시급하며 문제로 인식되어 선진국을 중심으로 무한, 무공해, 저가 에너지원으로 태양광을 이용한 발전이 각광을 받고 있다. 태양 전지는 크게 벌크형과 박막형으로 구분되며 박막형에는 무기물과 유기물을 이용한 전지로 구분할 수 있다²⁾. 박막형 유기물 태양 전지는 최근 유기 발광 소자 등의 영향으로 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 수 %의 낮은 에너지 변환 효율을 가지고 있다. 유기물을 이용한 태양 전지는 정공과 전자를 잘 생성시키는 물질들을 기본적으로 사용하는데, 이 두 물질을 혼

합한 혼합형과 각각을 사용한 이종 접합형 그리고 염료 감광형으로 구분할 수 있다. 그 중에서 이종 접합을 이용한 태양 전지는 1986년 Tang³⁾이 약 1%의 변환 효율을 얻은 이후에 유기물이나 고분자를 이용한 유기 광기전(PV, photovoltaic) 소자의 전력 변환 효율이 지속적으로 급속히 증가되고 있고³⁻¹⁰⁾, 최근 Peuman⁶⁾ 등은 약 3.6%의 전력 변환 효율을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 이종접합을 이용한 유기 광기전 소자에서 대표적으로 사용되고 있는 금속 phthalocyanine 형태의 CuPc, ZnPc를 이용하여 C₆₀과의 이종의 접합 두께 비율에 따른 광기전 특성과 엑시톤 억제층을 사용한 소자의 효율 향상 효과를 연구하였다.

2. 실 험

양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15Ω/□의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물

(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20분 정도 노출시켜 삭각한다. 이때 ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50°C에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후 과산화수소수 : 암모니아수 : 1차 증류수를 부피비로 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80°C의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50°C에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

구조는 10nm의 엑시톤 확산 거리⁶⁾를 갖는 CuPc(copper phthalocyanine)와 30nm의 ZnPc(Zinc phthalocyanine) 그리고 40nm의 C₆₀(fullerene)을 이용하여 CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀으로 이중접합 소자로 제작하였다.

그림 1은 실험에 이용한 소자의 구조이다. CuPc와 ZnPc를 각각 20nm로 고정, C₆₀와의 이중접합을 20nm:20nm, 20nm:40nm, 20nm:60nm (1:1, 1:2, 1:3)로 한 경우의 소자 구조를 나타내고 있다.

유기물들은 0.5~1Å/s의 비율로 약 10⁻⁶ torr의 압력하에서 연속적으로 열증착하였다. 그리고 Al 전극(150nm)은 1.0×10⁻⁵ torr 압력에서 증착하였다. 광기전 소자의 면적은 새도우 마스크를 이용하여 0.3×0.5 cm²로 하였다.

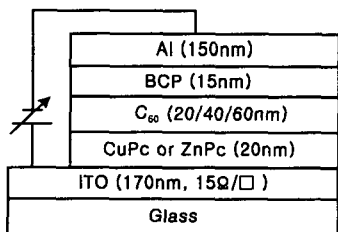


Fig. 1. Device structures of ITO/CuPc or ZnPc/C₆₀/with or without BCP/Al.

광기전 효과는 Keithley 236 source-measure unit을 이용하여 측정하였고, 광원으로는 500W Xenon 램프(ORIEL 66021)를 이용, dark, 10, 25, 60, 80

그리고 100mW/cm²로 인가하였다. 조사된 빛의 세기는 radiometer/photometer (International light Inc. IL14004)와 Si-photodiode를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 실온의 주위 조건 하에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

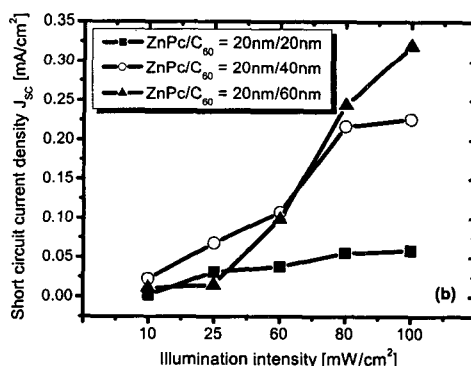
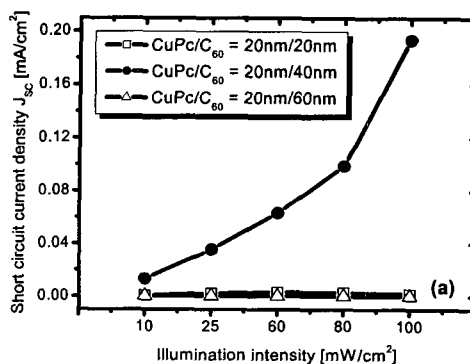


Fig. 2. Short circuit current density as a function of illumination intensity in (a) ITO/CuPc (20nm)/C₆₀ (20nm, 40nm, 60nm)/BCP/Al, and (b) ITO/ZnPc (20nm)/C₆₀ (20nm, 40nm, 60nm)/BCP/Al.

그림 2는 (a) CuPc/C₆₀와 (b) ZnPc/C₆₀ 이중접합 소자의 두께를 20nm/20nm, 20nm/40nm, 20nm/60nm로 1:1, 1:2, 1:3으로 가변한 경우 광원의 세기에 따른 단락전류밀도를 나타낸 것이다. CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀의 소자의 경우 각각 1:2와 1:3의 접합비

를 가진 소자가 최대 단락전류밀도를 가짐을 알 수 있다.

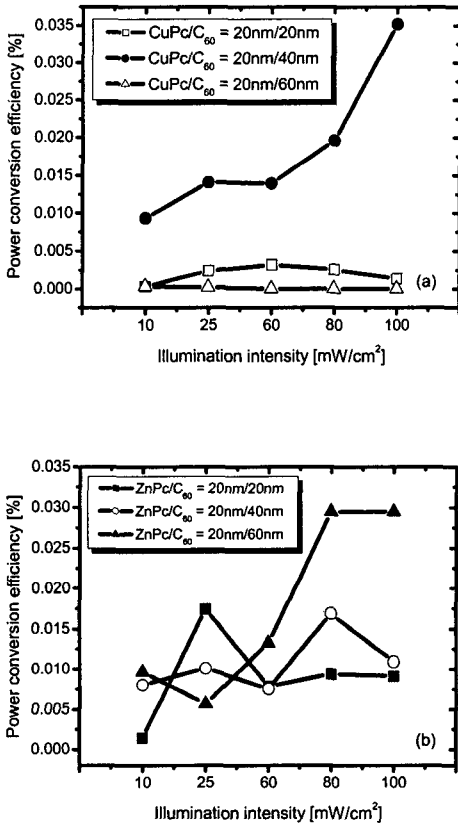


Fig. 3. Power conversion efficiency as a function of illumination intensity in (a) ITO/CuPc/C₆₀/BCP/Al and (b) ITO/ZnPc/C₆₀/BCP/Al devices for several thicknesses of CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀.

그림 3은 CuPc/C₆₀과 ZnPc/C₆₀의 이중접합 두께에 따른 소자별 전력변환효율과 광원의 세기 특성을 나타낸 것이다. 그림 (a) CuPc/C₆₀, (b) ZnPc/C₆₀의 각각의 이중접합의 경우 1:2와 1:3의 두께 비율을 갖는 소자가 최대 전력변환효율 특성을 나타내었다.

개방전압은 관계 이론¹⁰⁻¹¹⁾에 의거하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \text{이며 } \left(\frac{I_L}{I_s} \gg 1\right) \text{ 이므로}$$

$$V_{oc} \cong (0.026V) \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \text{ 가 된다.}$$

k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도(상온), q 는 전하량이며 I_s 와 I_L 은 각각 dark 상태와 광원이 조사된 상태에서 포화 전류이다. 그림 4에서 위 식에 의해 계산한 개방전압과 실측된 개방전압의 관계를 이 실험에서 두께가 최적화된 구조의 CuPc (20nm)/C₆₀ (40nm) 소자와 ZnPc (20nm)/C₆₀ (60nm) 소자 특성을 광원의 세기에 따라 나타내었다.

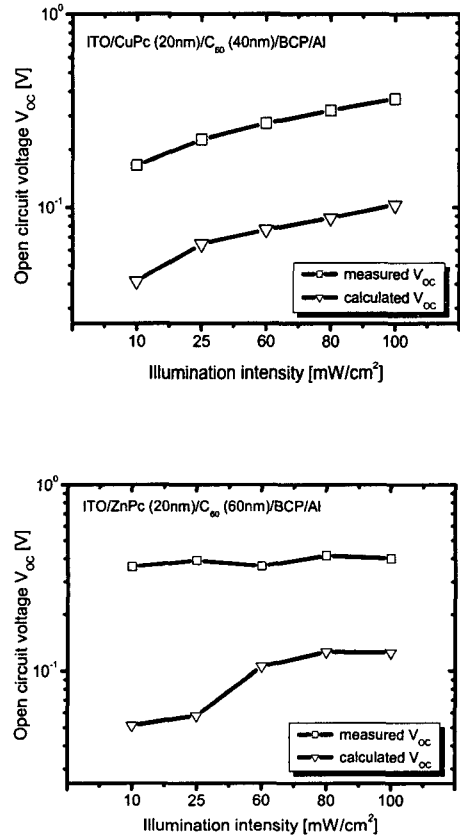


Fig. 4. Open circuit voltage as a function of illumination intensity in optimized (a) ITO/CuPc (20nm)/C₆₀ (40nm)/BCP/Al and (b) ITO/ZnPc (20nm)/C₆₀ (60nm)/BCP/Al device.

개방전압은 양극과 음극으로 사용된 ITO와 Al간 일함수 차이가 많은 기여를 하는 것인데 각 소자의 전압-전류 특성 곡선을 이용하여 실측된 개방전압과 이론에 근거하여 계산한 개방전압간의 차이는 CuPc/C₆₀, ZnPc/C₆₀ 소자 모두 약 4배로 실측

된 개방전압의 크기가 크게 나타났다.

그림 5는 최적화된 두께비율인 ZnPc (20nm)/C₆₀ (60nm)의 소자 구조에 (a) BCP(bathocuproine)가 없는 경우와 (b) BCP가 있는 경우로 나누어 전력 변환 효율을 측정한 것이다. (a)의 BCP가 없는 경우 광원의 세기가 60mW/cm² 이하에서는 뛰어난 효율을 나타내고 있으나 광원이 60mW/cm²를 초과하는 경우 급감함을 나타내고 있다. 반면에 BCP가 있는 소자의 효율은 광원의 세기가 커질수록 효율도 증가하게 되는데 이는 단락 전류의 세기가 증가하기 때문이다. BCP는 엑시톤 억제층으로서 인접한 엑셀터 층에서 음극층으로 전자를 수송하는 반면에 음극층에서 재결합하여 더 낮은 에너지 갭에서 엑시톤을 효과적으로 억제하므로 BCP를 사용함으로써 효율이 증가함을 알 수 있었다.

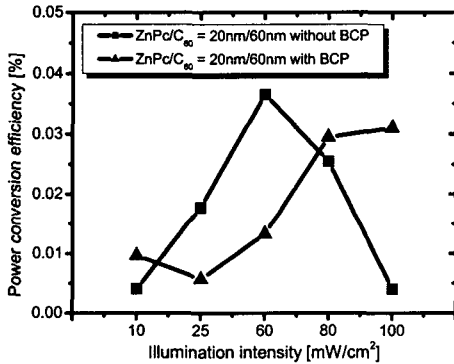


Fig. 5. Power conversion efficiency as a function of illumination intensity in optimized ITO/ZnPc (20nm)/C₆₀ (60nm)/(a) without, (b) with BCP (15nm)/Al device.

4. 결 론

유기물을 이용한 광기전 소자에서 CuPc/C₆₀ 그리고 ZnPc/C₆₀의 이중접합 두께비율(20nm/20nm, 20nm/40nm, 20nm/60nm)에 따른 특성을 연구하였다. CuPc/C₆₀의 이중 접합 구조에서는 두께 비율이 20nm/40nm(1:2)인 소자가 그리고 ZnPc/C₆₀의 구조에서는 20nm/60nm(1:3)의 소자가 최대 전력변환 효율을 나타내었다. 그리고 단락전류가 효율에 직접적인 영향을 미친다는 것과 실측된 개방전압과 이론에 근거하여 계산한 개방 전압간에 약 4배의

차이가 발생한다는 것을 알 수 있었다. 또한 BCP를 엑시톤 억제층으로 사용함으로써 사용하지 않는 소자보다 광원의 세기가 커질수록 전력변환 효율이 커짐을 알 수 있었다.

이 실험에서 ZnPc/C₆₀의 이중접합의 경우 1:3인 20nm/60nm의 접합비에서 최대로 나타났으나 단락 전류밀도와 전력변환효율 특성 분석 시 1:3 이상의 두께 비율의 소자 특성을 연구할 필요가 있다는 것을 알았다.

참고 문헌

- [1] T. H. Kim, KEEI Energy focus, Vol. 1, No. 4, p. 6, 2004.
- [2] Konagai Makoto, 진공학회지, Vol. 2, p. 48, 2001.
- [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., Vol. 48, p. 183, 1986.
- [4] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Nature (London), Vol. 376, p. 498, 1995.
- [5] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 2650, 2000.
- [6] P. Peumans, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 7. p. 3693, 2003.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Science, Vol. 270, p. 1789, 1995.
- [8] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Nature (London), Vol. 403, p. 408, 2000.
- [9] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 2473, 2000
- [10] Holger Spanggaard, Frederick C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar cells, Vol. 83, 2004.
- [11] S. M. SZE, "Semiconductor devices", John Wiley & Sons, INC., 2001.
- [12] Jenny Nelson, "The Physics of solar cells", Imperial College Press, 2002.