

CuPc와 C₆₀를 이용한 유기 광기전 소자에서 유기층의 두께에 따른 특성 연구

허성우, 오현석*, 이준웅*, 이상일**, 한원근, 김태완
홍익대학교, 광운대학교*, 충주대학교**

Organic photovoltaic effects using CuPc and C₆₀ depending on the layer thickness

Sung Woo Hur, Hyun Seok Oh*, Joon Ung Lee*, Sung Il Lee**, Won Keun Han and Tae Wan Kim
Hongik Univ., Kwangwoon Univ.*, Choongju Univ.**

Abstract

CuPc와 C₆₀을 이용하여 ITO/CuPc/Al의 CuPc 단층구조와 ITO/CuPc/C₆₀/Al의 이중접합 구조에서의 광기전 특성을 연구하였다. CuPc 단층구조에서는 CuPc층의 두께를 10nm에서 50nm로 가변하여 전압-전류 특성을 측정 한 결과 40nm 부근에서 최적화된 전기적인 특성이 나타났으며, CuPc/C₆₀의 이중접합 구조에서는 CuPc와 C₆₀의 두께 비율을 1 : 1 (20nm : 20nm), 1 : 2 (20nm : 40nm), 1 : 3 (20nm : 60nm)으로 가변하여 측정 한 결과, 1 : 2의 두께비에서 최적화된 특성을 얻었다. 광원은 500W Xe lamp(ORIEL 66021)를 이용하였으며, 광원의 세기는 보정된 radiometer/photometer (International Inc. IL14004)와 Si-photodiode로 측정하였다.

Key Words : Photovoltaic effects, CuPc, C₆₀, Exciton bolcking layer

1. 서 론

오늘날 주에너지원으로 사용하고 있는 화석연료는 지난 1970년대의 석유 파동 등을 거치며 제한된 부존량과 지역 편중성에 따른 위기 등을 세계가 인식하여 화석연료를 대체할 수 있는 미래의 대체 에너지 개발에 관심을 가지기 시작했다. Becquere에 의해 광기전 효과가 발견된 이후¹⁾, 대체 에너지원으로 태양에너지는 지구 표면 1m² 당 약 1kW에 해당하는 에너지를 얻을 수 있는 무한 에너지원이며 에너지 변환에 있어 무공해, 무소음의 친환경적이고 직접적인 전기 에너지로의 변환이 가능한 장점을 가지고 있다. 이러한 태양에너지를 이용한 태양전지와 태양광 발전이 선진국을 중심으로 각광을 받으며 급성장하고 있다. 그 중에서도 가장 상업적으로 성공한 약 24%의 효율을 가진 단결정 Si을 이용한 태양전지²⁾에 비해 수 %를 초과하지 못하는 매우 낮은 변환 효율에도 불구하고 유기물을 이용한 광기전 소자(photovoltaic cell) 연구가 최근

활발히 진행되고 있다. 가격이 저렴하고 박막 형성 용이 및 구부릴 수 있는 기판에 소자를 구현할 수 있는 등의 무한 응용의 장점을 가지고 있기 때문에 차세대 태양전지로 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁴⁾ 1986년 Tang⁵⁾이 약 1%의 변환 효율을 얻은 이후에 유기물이나 고분자를 이용한 유기 광기전 소자의 전력 변환 효율이 지속적으로 급속히 증가되고 있고⁶⁻¹⁰⁾, 최근 Peuman⁸⁾ 등은 약 3.6%의 전력 변환 효율을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 유기 광기전 소자로서의 CuPc 단층 구조 및 CuPc/C₆₀ 이중접합의 두께 비율에 따른 광기전 특성 그리고 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℃에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한다. 그런 후에 과산화수소수 : 암모니아수 : 1차 증류수를 부피비로 1 : 1 : 5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80℃의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

광기전(PV) 소자는 n형 주재료 CuPc(copper phthalocyanine)와 p형 받개로 C₆₀(fullerene)을 이용하여 제작하였다.

유기물들은 0.5~1Å/s의 비율로 약 10⁻⁶ torr의 압력하에서 연속적으로 열증착하였다. 그림 1은 실험에 이용한 소자의 구조이다. (a)는 CuPc의 두께를 10nm에서 50nm까지 가변한 단층 구조이며, (b)는 CuPc를 20nm로 고정하여 C₆₀와의 이종접합 비율을 1:1, 1:2, 1:3로 한 경우의 소자 구조를 나타내고 있다. 그리고 Al 전극(150nm)은 1.0×10⁻⁵ torr 압력에서 증착하였다. 광기전(PV) 소자의 면적은 새도우 마스크를 이용하여 0.3×0.5 cm²로 하였다.

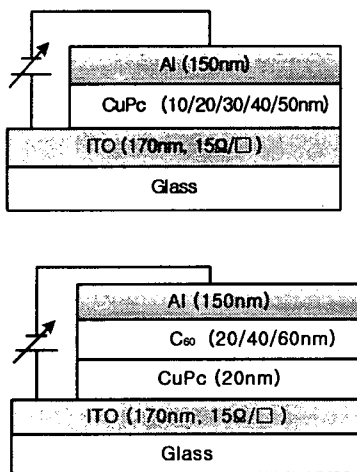


Fig. 1. Device structures of (a) CuPc single layer, and (b) CuPc/C₆₀ heterojunction layer.

광기전 효과는 Keithley 236 source-measure unit을 이용하여 측정하였고, 광원으로는 500W Xenon 램프(ORIEL)를 이용하였다. 조사된 빛의 세기는 International light 사의 radiometer/photometer와 Si-photodiode를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 실온의 주위 조건 하에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

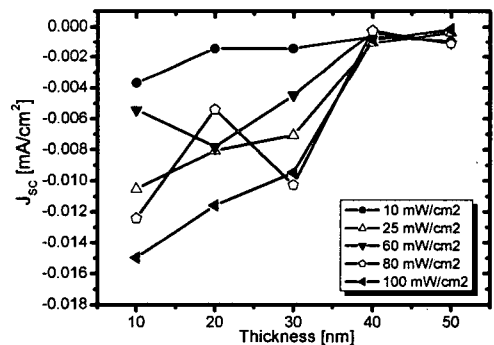
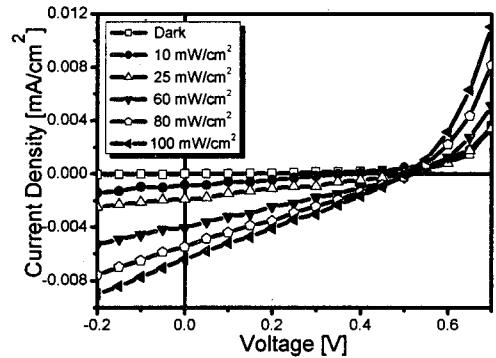


Fig. 2. (a) current density-voltage characteristics ITO/CuPc (40nm)/Al. and (b) short-circuit current density-thickness characteristics of CuPc single layer device,

그림 2 (a)는 CuPc 두께를 10nm에서 50nm까지 가변한 경우 최대 변환 효율을 갖는 ITO/CuPc (40nm)/Al 소자에 광원에 따른 전압-전류 특성 곡선이다. (b)와 마찬가지로 빛의 세기가 증가함에 따라 단락 전류 밀도가 증가함을 알 수 있으며 개

방 전압(open-circuit voltage) V_{oc} 는 양극으로 사용한 ITO와 음극으로 사용한 Al의 일함수 차에 해당하는 약 0.5V로 거의 일정하였다. 그림 2 (b)에서 ITO/CuPc/Al의 CuPc 단층 구조에서 CuPc의 두께가 10nm에서 50nm로 두꺼워질수록 단락 전류 밀도(short-circuit current density) J_{sc} 의 크기가 커지는 것을 알 수 있었으며 CuPc의 두께가 CuPc 단층 구조에서는 30nm 이상이 되어야 정류역할을 하는 것으로 나타났다.

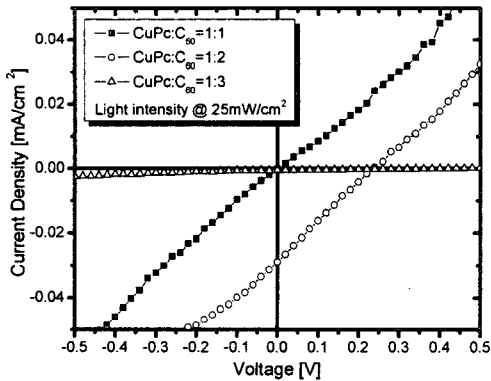


Fig. 3. Current density-voltage characteristics of ITO/CuPc/ C_{60} /Al device depending on thickness ratio of CuPc/ C_{60} heterojunction under $25mW/cm^2$.

그림 3은 광원이 $25mW/cm^2$ 인 경우 CuPc의 두께가 20nm, C_{60} 의 두께를 20nm, 40nm, 60nm의 CuPc: C_{60} 의 이종접합 비율을 1:1, 1:2, 1:3인 경우 전압-전류 특성 곡선을 나타낸 것이며 각 주요 성분은 다음과 같다.

표 1. Photovoltaic properties of three devices depending on thickness ratio of CuPc/ C_{60} layer.

	J_{sc} (abs.) [mA/cm^2]	V_{oc} [V]
①	1.8×10^{-4}	7.2×10^{-6}
②	0.029	0.24
③	5.0×10^{-4}	0.33

① CuPc: C_{60} =1:1, ② CuPc: C_{60} =1:2, ③ CuPc: C_{60} =1:3

표 1에서 CuPc: C_{60} =1:1, 1:2 그리고 1:3의 경우를 각각 비교해 보면 단락 전류 밀도(J_{sc})가 1:2의 두께비에서 1:1, 1:3의 경우에 비해 크게 나타났다. 개

방 전압(V_{oc})은 1:3인 경우가 가장 크게 나타났으나 효율은 단락 전류 밀도와 개방전압의 곱에 비례하므로 1:2의 경우(0.007%)가 1:3의 경우(0.0002%)보다 변환 효율이 약 35배로 1:2의 두께비의 소자에서 변환 효율이 우수함을 알 수 있다.

그림 4는 이상의 두께비에 따른 실험으로 최적 구조인 ITO/CuPc 20nm/ C_{60} 40nm/Al의 구조에 C_{60} 과 Al 사이에 (a) BCP가 없는 구조와 (b) BCP (15nm)가 있는 구조에서 광원이 $25mW/cm^2$ 인 경우 전압-전류 특성 곡선을 나타내고 있다.

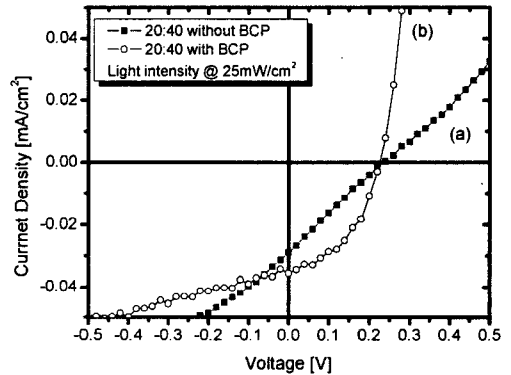


Fig. 4. Current density-voltage characteristics of ITO/CuPc (20nm)/ C_{60} (40nm)/(a) without or (b) with BCP 15nm/Al under $25mW/cm^2$.

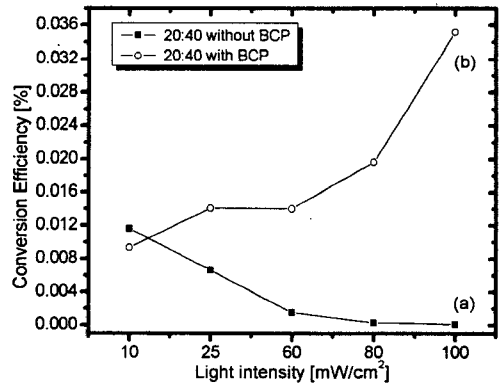


Fig. 5. Conversion efficiency-illumination intensity characteristics of ITO/CuPc (20nm)/ C_{60} (40nm)/(a) without, and (b) with BCP (15nm)/Al.

BCP(bathocuproine)는 엑시톤 억제층으로서 인접한 엑셉터 층에서 음극층으로 전자를 수송하는 반면에 음극층에서 재결합하여 더 낮은 에너지 갭에서 엑시톤을 효과적으로 억제하므로 BCP를 사용함으로써 효율이 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 엑시톤 억제층의 역할로 인하여 광원의 세기가 커질수록 BCP가 사용된, 그리고 사용되지 않은 구조간의 효율의 차이가 그림 5와 같이 뚜렷하게 나타났다.

4. 결 론

ITO/CuPc/Al의 CuPc 단층 구조 소자에서 CuPc의 두께를 10nm에서 50nm까지 가변해 본 결과 약 40nm 부근에서 변환 효율이 최대가 된다는 것을 살펴보았다. ITO/CuPc/C₆₀/Al의 이중 접합을 이용, CuPc:C₆₀의 두께 비율이 매우 중요하며 두께 비율이 1:2인 경우가 1:3인 경우보다 변환 효율이 약 35배로 향상되어 나타났다. 또한 BCP를 엑시톤 억제층을 사용함으로써 엑시톤 억제층을 사용하지 않은 소자에 비해 광원의 세기가 커질수록 큰 변환 효율을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 2003년도 특정 기초 연구지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. (KOSEF: R01-2002-000-00347-0).

참고 문헌

- [1] A. E. Becquerel, Comt. Rend. Acad. Sci., Vol. 9, p.561, 1839.
- [2] M. Green, K. Emery, K. Buecher, D.L King, S. Igrai, Prog. Photovolt. : Res. Appl., Vol. 5, p. 51, 1997.
- [3] K. Ziemelis, Nature, Vol. 393, p. 619, 1998.
- [4] M. Murgia, F. Biscarini, M. Cavallini, C. Taliani, and G. Ruani, Synth. Met., Vol. 121, p. 1533, 2001.
- [5] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., Vol. 48, p. 183, 1986.
- [6] 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.
- [7] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 2650, 2000.
- [8] P. Peumans, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 126, 2001.
- [9] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Science, Vol. 270, p. 1789, 1995.
- [10] J. H. Schon, Ch. Kloc, E. Bucher, and B. Batlogg, Nature (London), Vol. 403, p. 408, 2000.