반도체디스플레이기술학회지 제16권 제2호(2017년 6월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 2. June 2017.

X-선 영상 취득을 위한 양자점 혼합 유기재료 광다이오드의 안정성에 관한 연구

이제훈*·강정원*†
*†단국대학교 전자전기공학과

Stability of a QD-blended Organic Photodiode for X-ray Imaging

Jehoon Lee* and Jungwon Kang*†
*†Dankook University, Department of Electronic and Electrical Engineering

ABSTRACT

In this study, we have studied the characteristics of the organic photodiode varying due to the blending conditions of the quantum dots (QDs). The active layer of the photodiode was formed with poly (3-hexylthiophene) and phenyl-C61-butyric acid methyl ester, and CdSe QDs with and without ZnS shell were blended in the active layer. The photodiode with CdSe/ZnS QDs showed the highest power conversion efficiency (PCE) and short-circuit current (Jsc). The performance change of the organic photodiode by X-ray irradiation was also measured. Regardless of X-ray irradiation conditions, the photodiode with CdSe/ZnS QDs showed better stability than other cases.

Key Words : Radiation detector, Indirect-type, Quantum dot, Photodiode

1. 서 론

최근 유기 반도체를 활용하여 디스플레이, 센서, 그리고 태양전지에 적용하는 연구가 폭 넓게 진행되고 있다. 뿐만 아니라, 유기 반도체 재료를 사용하여 X-선 영상을 취득하기 위한 방사선 검출기의 연구 역시 진행 중에 있다[1-3]. 방사선 검출기는 직접 방식과 간접 방식으로 나뉜다. 간접 방식의 검출기는 X-선을 가시광으로 변화시켜줄 섬광체와 결합하여 사용하기 때문에 영상취득에서 번짐 현상이 일어난다. 하지만 간접 방식 검출기는 직접 방식 검출기 대비 흡광 효율, 광전 변환 효율, 그리고 전하 수송능력 측면에서 이점을 갖기 때문에 상대적으로 높은 검출 감도(Sensitivity)를 보이는 장점을 갖고 있다.

이 논문에서는 양자점 혼합에 따른 간접 방식의 유기 방사선 검출기의 특성 평가 및 안정성에 관한 실험을 진행하였다. 전자 donor 역할을 하는 고분자 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 전자 acceptor 역할을 하는 풀러린 유도체 phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)을 혼합한 방식의 bulk heterojunction (BHJ) 구조의 X-선 영상 취득용 유기 방사선 검출기를 제작 하였다. 검출기의 감도를 향상시키기 위하여 CdSe core만 있는 경우와 CdSe core와 ZnS shell이 있는 경우의 양자점을 P3HT:PCBM 활성층에 혼합하는 실험을 진행하였다. 양자점은 크기에 따라 광학적/전기적 측면이 변화되는 무기 반도체이며 유기 재료인 활성층과의 혼합을 통해 가시광 흡수제 역할을 통해 전하의 추가적인 생성이 가능한 효과와, 새로운 전하의 이동경로를 형성하여 검출기의 전하 이동을 향상시킬 수 있는 효과를 [4-5] 기대할 수 있다.

양자점 혼합 여부에 따른 유기재료 기반의 검출기의 기본적인 성능 평가 이외에 시간에 경과에 대한 안정성과 X-선 조사에 따른 안정성 평가 역시 진행하였다. 양자점을 유기 활성층에 혼합하였을 때 검출 감도가 향상된다 하여도 안정성이 저해되는 경우, 실제 적용이 곤란하기에 관련 실험을 진행하였다.

†E-mail: jkang@dankook.ac.kr

2. 본 론

2.1 소자 제작 및 실험 방법

검출기 소자 제작을 위해 양극 역할인 ITO가 패터닝된 유리 기판을 세척한 후 기판 위에 정공 수송층 역할을 하는 PEDOT:PSS를 스핀-코팅 공정을 이용하여 형성한다. PEDOT:PSS의 결정화를 위하여 열처리 공정을 진행한 후 소자의 핵심 부분인 유기 활성층을 스핀-코팅 공정으로 형성한다. 유기 활성층은 P3HT:PCBM으로 구성되어 있으며 앞서 언급한 양자점을 추가로 혼합하여 검출기를 제작한다. 유기 활성층은 P3HT:PCBM 만으로 구성된 경우, P3HT:PCBM:CdSe로 구성된 경우, 그리고 마지막으로 P3HT:PCBM:CdSe/ZnS로 구성된 3가지가 있다. 활성층 형성 이후에 음극 재료인 LiF/Al을 열증착 공정으로 형성한다. 마지막으로 수분과 산소로부터 제작된 검출기의 보호를 위해 봉지 공정을 시행한다.

X-선 검출기는 광다이오드(photodiode)와 섬광체(scintillator)로 구성되기에 섬광체를 제거한 경우 솔라시뮬레이터(solar simulator)를 활용하여 전류밀도-전압 특성을 측정할 수 있으며, 이를 통해 PCE와 J_{sc} 값을 결정할 수 있다. 이후 X-선 영상 취득을 위한 검출기의 성능 평가를 위해 섬광체와 소자를 결합한 상태에서 X-선을 조사하여 검출기 성능을 평가한다. 높은 검출 감도를 얻기 위해서는 섬광체의 발광 파장과 검출기 활성층의 흡광 파장이 유사해야 한다. Fig. 1에서는 앞서 언급한 3가지 조건의 활성층의 흡광 스펙트럼과 X-선 조사 시 섬광체의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 실험에서는 CsI(Tl) 섬광체를 사용하였으며, 최대 피크는 550 nm에서 발생하고 있다. 3가지 다른 형태의 유기 활성층 흡광 스펙트럼과 비교해보면, 발광과 흡광 스펙트럼의 중첩 구간이 크기에 매칭성이 높다고 판단할 수 있다. 솔라시뮬레이터를 사용한 광다이오드 특성 평가를 통해 전력변환효율(PCE), 단락전류밀도 (J_{sc}), 직렬 저항(R_s), 병렬 저항(R_{sh})의 값을 얻을 수 있으며, X-선 조사 실험을 통해 검출 감도(sensitivity)를 취득할 수 있다.

시간 경과나 X-선 조사에 따른 검출기의 특성 변화는 솔라시뮬레이터를 활용하여 1시간마다 전류밀도-전압 측정을 통해 평가하였다. X-선 조사에 따른 특성 변화는 1시간 동안 총 5회의 X-선을 조사한 후 전류밀도-전압 특성을 측정하여 평가하였으며, 이때 X-선 발생기의 조건은 관전압 80 kVp, 관전류 63 mAs로 고정하여 1.57초 동안 조사하였다.

2.2 결과 및 분석

유기재료 검출기의 활성층인 P3HT:PCBM에 CdSe/ZnS와 CdSe 양자점이 혼합 여부에 따른 검출기의 특성을 비교하였다. 양자점이 혼합되지 않는 검출기를 레퍼런스로 삼았으며, Fig. 2는 솔라시뮬레이터를 이용하여 측정한 3가지 다른 조건으로 제작된 검출기의 전류밀도-전압 특성을 나타낸다.

CdSe/ZnS 양자점이 혼합된 경우 전력변환효율(PCE)은 1.30 %에서 1.76 %로 레퍼런스 대비 26 % 상승하였고 단락전류밀도(J_{sc})는 4.07 mA/cm^{2}에서 5.81 mA/cm^{2}으로 17.6 % 증가하였다. ZnS shell을 갖는 양자점은 매우 작은 크기의 core를 shell이 보호해주는 구조이기에 오염이나 구조적 결함이 발생될 가능성이 낮게 된다. CdSe core를 혼합한 검출기에서는 전류밀도-전압 그래프의 제4사분면에서 다른 조건 대비하여 낮은 전하 발생 및 수집 특성을 보이고 있다. 또한 양자점이 shell이 없는 상태에서 노출되어 있기에 표면에 트랩이 발생될 가능성이 높기에 상대적으로 낮은 병렬 저항(R_{sh}) 값을 보이고 있다.

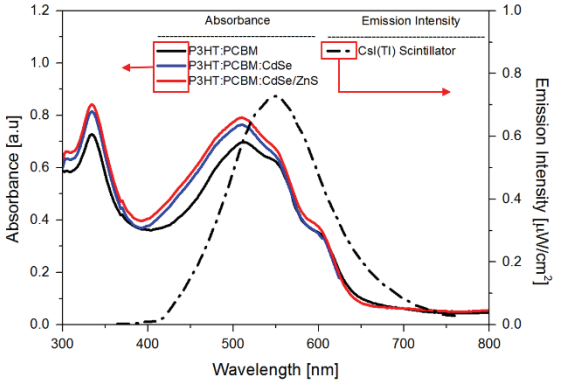

Fig. 1. Absorbance spectrum of three different active layers and emission spectrum of CsI (Tl) scintillator.

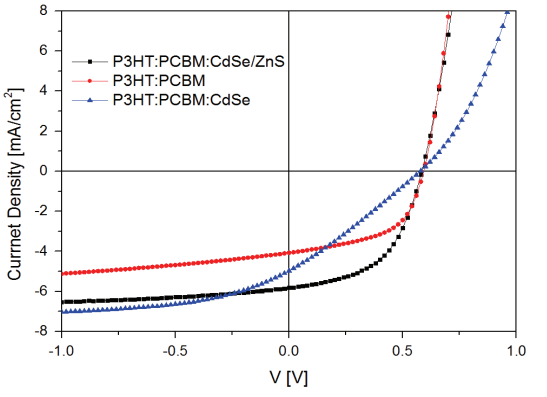

Fig. 2. Current density-voltage characteristics of three different active layer conditions.

Table 1. Extracted parameters depending on the active layer conditions

활성층 조건	PCE [%]	J_{sc} [mA/cm^2]	R_s [Ω]	R_{sh} [Ω]
P3HT:PCBM:CdSe/ZnS	1.76	5.81	544.66	12360.94
P3HT:PCBM	1.30	4.07	566.80	14803.85
P3HT:PCBM:CdSe	0.79	4.97	2449.18	4074.15

Table 1에서 높은 직렬 저항(R_s)과 낮은 병렬 저항(R_{sh})을 나타낸 CdSe core가 혼합된 검출기에서 내부적으로 많은 결함이 발생되었음을 확인할 수 있다. CdSe/ZnS 양자점이 혼합된 검출기는 레퍼런스와 유사한 수준의 직렬 저항과 병렬 저항 값을 나타내며, 앞서 언급한 양자점이 혼합된 이점으로 인하여 새로운 전하의 생성과 수집이 원활히 이루어지므로 레퍼런스 대비 17.6 % 향상된 단락전류밀도를 나타낸다.

기본 특성을 평가한 후, 제작된 검출기를 사용하여 안정성 실험을 진행하였다. 시간에 따라 자연적으로 감소하는 검출기의 전력변환효율(PCE) 특성을 우선 측정하였다. 제작 후 초기에 측정한 PCE는 3가지 조건 별로 각각 1.76 %, 1.30 %, 0.79 %를 나타내었으며 이후에 1시간 간격의 측정 실험을 진행하였다. 48시간 후의 PCE는 각각 1.74 %, 1.29 %, 0.76 %로 3가지 조건 모두 0.01 % 내외의 감소를 보였다. 섬광체와 결합한 상태인 간접 방식에서 X-선 조사 후의 PCE 특성 변화에 대한 실험도 진행하였다. X-선 조사를 받지 않은 검출기의 PCE 경향과 X-선 조사를 받은 검출기의 PCE 경향은 매우 유사하게 나타났다. 측정 조건에 따라 값의 변화가 일어나는 것 이외에는 48시간 실험 후 측정한 PCE 값의 감소는 적은 것으로 나타났기에 양자점이 혼합된 검출기의 안정성은 기존 유기 활성층만을 적용한 검출기와 비교 시 유사하다고 판단된다.

3. 결 론

이 논문은 양자점 혼합 유기 반도체 광다이오드가 적용된 간접 방식 X-선 검출기를 제작하고 양자점 혼합 시 개선된 성능의 평가와 시간 경과/ X-선 조사에 따른 검출기의 안정성을 평가하는 것을 목적으로 하고 있다. 유기재료 기반 광다이오드의 활성층은 P3HT:PCBM을 레퍼런스로 적용하였으며 core/shell 구조인 CdSe/ZnS와 core only 구조인 CdSe 양자점을 기존 P3HT:PCB에 혼합된 경우를 포함 총 3가지의 검출기를 제작 후 특성을 비교하였다. CdSe/ZnS양자점의 혼합은 CdSe 양자점 혼합과 레퍼런스인 P3HT:PCBM에 비해 추가적인 전하 생성과 효율적인 전하 수송이 가능하기에 높은 초기 PCE = 1.76 %를 나타내었다. 48시간 경과 후, 3가지 활성층 조건 모두 PCE 특성은 0.01 % 이내의 감소를 나타내었으며, Fig. 3을 통해서 살펴본 바와 같이 X-선 조사 후에도 주목할 만한 변화가 없었기에 양자점 유무와 관계없이 3가지 조건 모두 안정적인 특성을 보인다고 판단된다. Fig. 4는 Fig. 3에서 제시된 PCE 외에 검출기의 검출 감도를 측정하여 같이 제시한 것으로 X-선 조사를 통해 얻어진 검출 감도 역시 시간 경과에 따라 안정적인 특성을 나타내고 있다.

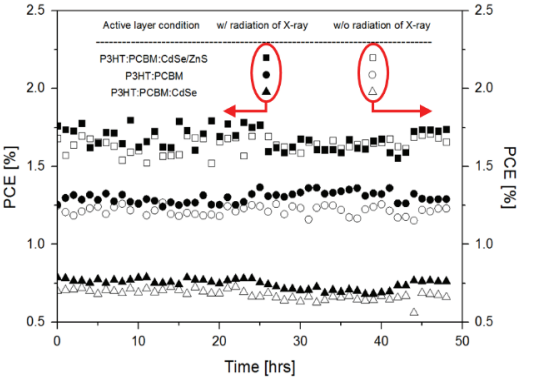

Fig. 3. Change of PCE values after 48 hours experiment with the solar simulator and X-ray irradiation.

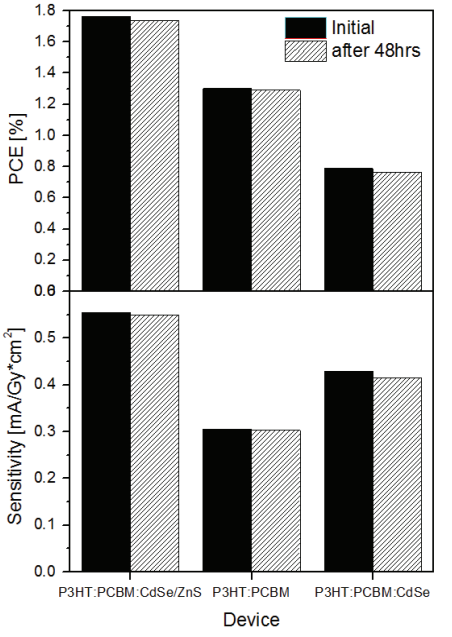

Fig. 4. Comparison of PCE with sensitivity.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (No. NRF-2014R1A2A1A11054362) and the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korean government (MOTIE, HRD Program for Software-SoC Convergence) (No. R-2016-00773).

참고문헌

1. 1. J.W. Kingsley, “Detecting 6 MV X-rays using an organic photovoltaic device”, Org Electron, Elsevier, vol.10, pp. 1170-1173, 2009.
2. 2. L. Basirico, A. Ciavatti, M. Sibilia, A. F. Morgera, S. Trabattoni, A. Sassella, and B. Fraboni, “Solid State Organic X-Ray Detectors Based on Rubrene Single Crystals”, IEEE T. Nucl. Sci, vol.62, pp. 1791-1797, 2015.
3. 3. S. Kim, B. Kim, J. Kang, “Characteristics of an Indirect-Type X-ray Detector Fabricated with Organic Semiconductor Materials”, Nanoscience and Nanotechnology Letters, vol. 7, pp. 989-993, 2015.
4. 4. E.K. Park, “Optimization of CdSe quantum dot concentration in P3HT:PCBM layer for the improved performance of hybrid solar cells”, Microelectron Eng, Elsevier, vol.119, pp. 169-173, 2014.
5. 5. B. Kim, J. Lee, J. Kang, “Improving the sensitivity of indirect-type organic X-ray detector by blending with CdSe quantum dots”, Journal of Instrumentation, vol.12, 2017.

접수일: 2017년 5월 1일, 심사일: 2017년 6월 22일,
게재확정일: 2017년 6월 22일