

## 산화구리 나노입자를 혼합한 PEDOT:PSS 박막을 이용한 유기 태양전지

오상훈<sup>1</sup>, 허승진<sup>1</sup>, 김현재<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 연세대학교 전기전자공학과

### Organic Solar Cells with CuO Nanoparticles Mixed PEDOT:PSS Buffer Layer

Sang Hoon Oh<sup>1</sup>, Seung Jin Heo<sup>1</sup>, and Hyun Jae Kim<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received November 21, 2013; Revised January 13, 2014; Accepted January 17, 2014)

**Abstract:** In this research, nanocomposite layers consisting of poly (3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS) and CuO nanoparticles were investigated as hole transport layers in organic solar cells based on poly (3-hexylthiophene) (P3HT) as the electron donor and (6,6) phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) as the electron acceptor. The addition of CuO nanoparticles to PEDOT:PSS layer improved the solar cell performance with 0.5% CuO nanoparticle concentration. At optimized concentration, CuO mixed PEDOT:PSS films had good electrical ( $4.131 \Omega \cdot \text{cm}$ ) and optical (transmittance > 90%) properties for using hole transporting layer. We investigated that improved solar cell performance with CuO nanoparticles mixed PEDOT:PSS films.

**Keywords:** PEDOT:PSS, CuO nanoparticles, Organic solar cells

#### 1. 서론

차세대 태양전지 분야인 유기 태양전지는 제조상의 낮은 가격, 환경 친화적인 공정, 증착방식의 용이함, 유연 기판 적용을 통한 다양한 응용 가능성의 특징을 가지고 있어 태양전지 분야에서 차세대 분야로써 많은 연구가 진행되고 있다. [1,2] 이러한 유기 태양전지의 장점을 활용하기 위하여 소자의 활성층으로서 poly (3-hexylthiophene) (P3HT)을 전자 주개 물질

로, (6,6) phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM)을 전자 받개 물질로 구성되는 활성층을 사용한 연구가 주를 이루고 있다. 이러한 두 가지 물질의 조합으로 보고되고 있는 유기 태양전지의 에너지 변환 효율은 에어 매스 1.5 G 하에서 3% 내외로 보고되어 지고 있다 [3,4]. 유기 태양전지의 에너지 변환 효율을 증가시킬 수 있는 방법으로는 기판 전극의 변화 [5], 광 활성층의 물질 조성 및 증착 조건의 변화, poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS)의 전도도 제어, 상부 금속전극 제어 [6], 등의 많은 방법이 연구되어 지고 있다. 특히 PEDOT:PSS 박막은, 솔루션 상태에서 증착이 용이하고, 80% 이상의 높은 광 투과도를 갖으며 높은 전도도를 갖는 p형 반도체 특성을 갖는 유기 박막으로 유기 태양전지 내에

a. Corresponding author; [hjk3@yonsei.ac.kr](mailto:hjk3@yonsei.ac.kr)

서 정공 수송층으로 많이 사용되고 있다. PEDOT:PSS 박막은 유기 태양전지 내에서 높은 일함수 값을 갖고 있어 광 여기된 전자들을 양극으로 전달하는 것을 막아주고, 정공을 양극으로 수송하는 역할을 하고 있다. 정공 수송층으로 사용되는 PEDOT:PSS 박막의 광학적, 전기 특성을 향상시키기 위하여 아세트산, DMF와 같은 솔벤트 도핑 방법, 탄소나노튜브와 같은 전도성 재료를 혼합하는 방법 등 다양한 방법이 연구되어 지고 있다 [7,8].

본 논문에서는 이러한 정공 수송층으로 사용되는 PEDOT:PSS 박막의 광학적, 전기적 특성을 향상시키기 위하여 일반적으로 p형 반도체 물질로 알려져 있는 산화구리 나노입자를 PEDOT:PSS 박막에 함께 혼합하여 높은 광학적 투과도를 유지하면서 높은 전도도를 갖는 정공 수송층을 개발하고 광변환 효율에 미치는 영향에 관하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 산화구리 나노 물질의 PEDOT:PSS 박막 혼합

산화구리 나노 물질이 혼합된 PEDOT:PSS 혼합물을 제작하기 위하여 PEDOT:PSS (Baytron P) 용액에 산화구리 나노 물질 (Alfa Aesar, 23~27 nm APS powder)을 0~2%까지 0.5%의 변화로 순차적으로 혼합하였다. 이때 혼합된 용액은 마그네틱 스테러(magnetic stirrer)를 이용하여 500 rpm의 속도로 24시간 동안 회전시켜 두 물질이 잘 혼합될 수 있도록 상온에서 처리하였다. 이렇게 생성된 혼합물은 스핀 코팅법을 이용하여 유리 기판과 ITO 기판 (ITO glass, 7  $\Omega/\square$ , HS technology)에 각각 증착하였고, 박막의 전기적, 광학적, 표면 분석을 위하여 각각 UV-visible 투과도 측정 (UV-Visible spectroscopy, V-650, JASCO), Hall 측정법 (Hall measurement system, HMS-3000, Ecopia), 원자힘 현미경 (AFM, Nanoscope Multimode IV, Digital Instrument) 등의 여러 측정 방법을 이용하여 박막의 물성을 분석하였다.

### 2.2 유기 태양전지 제작 방법

0~2%의 농도로 제작된 산화구리 나노 물질이 혼합된 PEDOT:PSS 박막을 정공 수송층으로 이용한 유기 태양전지의 제조 방법은 다음과 같다.

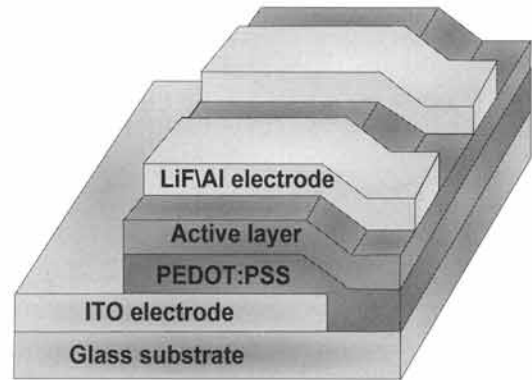


Fig. 1. Structure of organic solar cells.

ITO가 150 nm 증착되어 있는 유리 기판을 태양전지 전극으로 활용하기 위하여 포토 리소그래피 작업을 통하여 패터닝한 기판을 기본 기판으로 사용하였다. 이 기판을 모두 아세톤, 메탄올, 초순수에 각각 15분 씩 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 압축 질소로 건조하였다. 이렇게 준비된 기판에 먼저 PEDOT:PSS 및 PEDOT:PSS와 산화구리 나노입자의 혼합물을 각각 3,500 rpm의 속도로 30초간 스핀 코팅 방법으로 박막을 증착하여 150°C로 10분간 열처리 과정을 수행하였다. 정공수송층이 증착된 기판을 아르곤 가스로 차 있는 글러브 박스로 이동하여 유기 태양전지의 광 활성층으로 사용하는 P3HT (Rieke Met., Inc.):PCBM (Nano-C) 박막을 증착하였다. 이때 사용되는 광 활성층인 P3HT:PCBM 물질은 클로로 벤젠에 15 mg/ml의 농도로 용해한 용액을 사용하였고, P3HT:PCBM의 비율은 1.0:0.8로 제작하였다. 광 활성층을 증착한 소자들을 150°C에서 10분간 열처리를 수행하고 글러브 박스에 연결된 이베퍼레이터에서 금속 전극인 LiF/Al 박막을 각각 3 nm/ 150 nm 증착하였다. 최종적으로 완성된 소자는 글러브 박스 안에서 150°C에서 10분간 후열 처리를 진행하였다. 완성된 소자의 모습은 그림 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 PEDOT:PSS 박막과 산화구리 나노 물질이 혼합된 PEDOT:PSS 박막이 산화구리 나노 물질의 농도 변화에 따라 나타나는 저항율의 변화에 대하여 나타내었다.

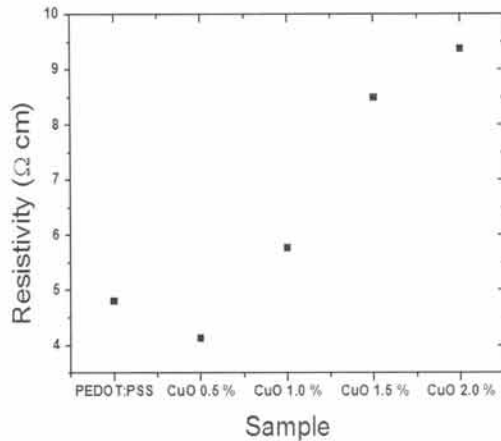


Fig. 2. Resistivity of CuO nanoparticles mixed PEDOT:PSS layers.

PEDOT:PSS 박막의 저항율은 그림 2에서 보여지듯이 산화구리 나노 물질의 농도에 따라 값의 편차가 심하게 나타나게 된다. 0.5%의 농도에서 박막의 저항율 값이  $4.131 \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 낮은 값을 보였다. 하지만 산화구리 나노 물질의 농도가 높아지게 되면 박막의 저항율 값은 큰 폭으로 상승하였다. 이는 산화구리 나노 물질의 농도가 높아지게 되면 PEDOT:PSS 혼합물에 균일하게 분포되지 않고, 나노 물질끼리 서로 뭉쳐져서 정공의 이동을 저해하는 인자로 작용하기 때문이다.

그림 3에 PEDOT:PSS 박막과 산화구리 나노 물질이 혼합된 PEDOT:PSS 박막의 광 투과도에 대한 결과를 나타내었다. 광 투과도의 측정 범위는 300~800 nm 파장대 영역에서 측정하였다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 박막의 광 투과도는 1%의 혼합물 수준까지는 기존 박막의 투과도와 크게 차이를 나타내지 않았다. 하지만 농도가 높아질 경우에는 박막의 광 투과도가 하락함을 알 수 있는데 이는 산화구리 나노 물질들이 박막 내에 고루 분포되지 않아 빛의 투과도를 하락시키는 인자로 작용하기 때문이다. 이러한 광 투과도의 특성 하락은 정공 수송층으로 통과하는 빛의 세기를 약화시키기 때문에 유기 태양전지의 소자 특성을 저해하는 요소로 작용하게 된다. 이러한 결과를 통하여 산화구리 나노 물질을 PEDOT:PSS 정공 수송층에 혼합할 경우 적절한 혼합 농도의 조절이 필수적이며 과다 혼합하였을 때 소자의 특성을 저하시키는 요소로 작용하게 된다.

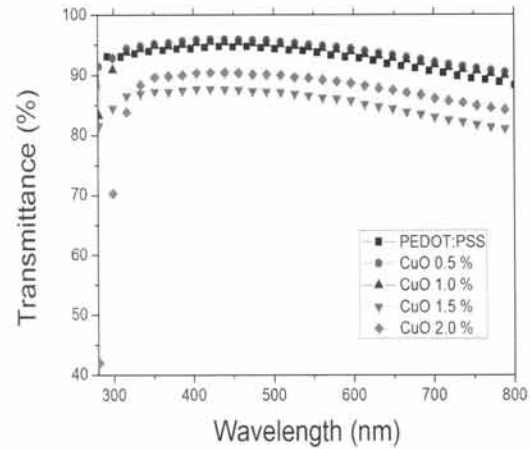


Fig. 3. Transmittance of CuO nanoparticles mixed PEDOT:PSS layers.

PEDOT:PSS와 산화구리 나노 물질 혼합물의 박막의 표면 모폴로지적 특성을 AFM 분석을 통하여 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 박막의 모폴로지는 고농도의 산화구리 나노 물질이 혼합된 경우에는 덩어리 형태로 존재하여 박막의 표면 특성을 상당히 거칠게 만드는 특성이 있다. 이렇게 생긴 핀홀 형태의 박막은 광-활성층 박막과 정공 수송층 사이의 접촉 저항을 증가시키게 되고, 이는 유기 태양전지 소자의 특성 저하를 초래하게 된다. 1% 미만의 저농도로 혼합된 PEDOT:PSS 박막에서는 기존의 PEDOT:PSS 박막과 표면 특성의 차이가 거의 발견되지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여 유기 태양전지에 사용되는 정공수송층 역할을 하는 PEDOT:PSS와 산화구리 나노 물질의 혼합물은 박막 특성이 1% 미만의 농도에서 최적의 효과를 나타내며, 산화구리 나노 물질의 혼합 농도가 높아지게 되면, 박막의 광학적, 전기적, 모폴로지적 특성이 급격하게 저하되고, 이는 실제 유기 태양전지 소자로 구현하였을 때, 특성 저하를 초래하게 된다. 이를 통하여 최적의 산화구리 나노 물질의 혼합 농도를 조절하였고, 유기 태양전지의 전기적인 특성을 그림 5 및 표 1에 나타내었다.

기존의 PEDOT:PSS 박막을 사용한 유기 태양전지의 경우  $0.581 \text{ V}$ 의  $V_{oc}$ ,  $5.72 \text{ mA/cm}^2$ 의  $J_{sc}$ ,  $51.06\%$ 의 fill factor (FF) 값을 통하여  $1.70\%$ 의 에너지 변환 효율을 달성하였다. 또한, 산화구리를 0.5%의 농도로 PEDOT:PSS 박막에 혼합 하에 제작한 정공수송층을 사용한 유기 태양전지에서는  $1.94\%$ 의 높은 에너지 변환 효율을 달성하였다.

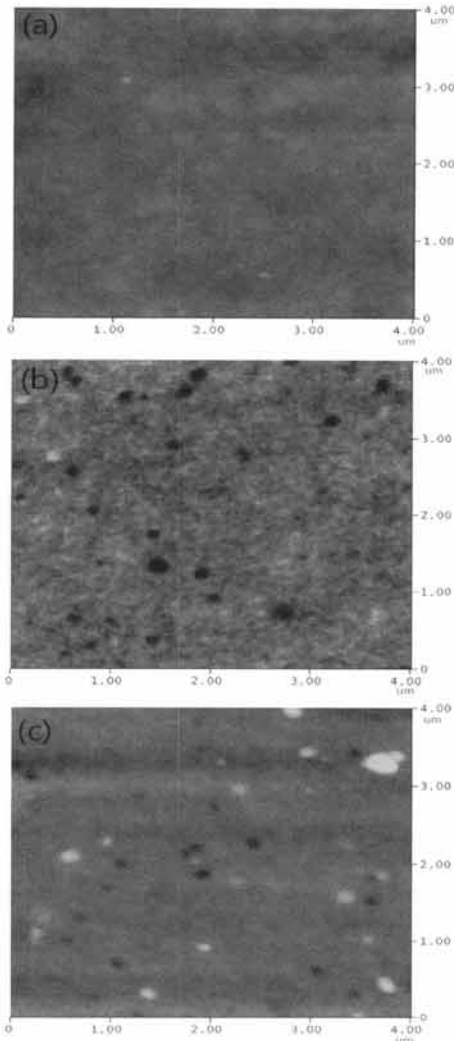


Fig. 4. AFM images of CuO nanoparticles mixed PEDOT:PSS layers. (a) pristine PEDOT:PSS, (b) 1.0%, and (c) 2.0%.

Table 1. J-V characteristics of organic solar cells with CuO nanoparticle conjugated PEDOT:PSS layers.

	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	PCE (%)
Pristine	5.72	0.58	51.06	1.70
CuO 0.5%	6.23	0.59	51.45	1.94
CuO 1.0%	5.94	0.58	51.68	1.78
CuO 1.5%	5.28	0.56	47.18	1.40
CuO 2.0%	4.64	0.52	45.40	1.10

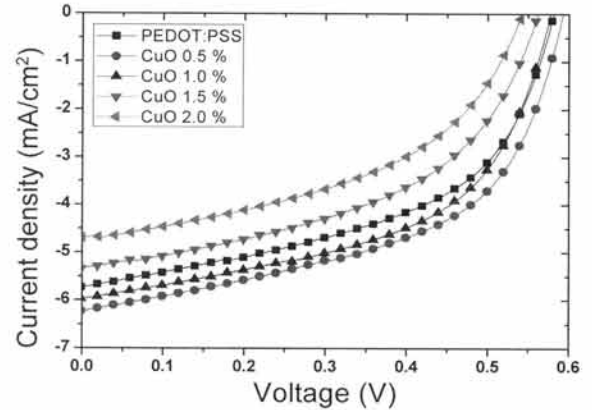


Fig. 5. J-V characteristics of organic solar cells with CuO nanoparticles mixed PEDOT:PSS buffer layer.

이는 산화구리 나노입자들이 PEDOT:PSS 박막에 적절히 분포하면서 광 여기된 정공의 수송률을 높이고 이를 통하여 소자의 특성이 향상된 것으로 보인다. 하지만, 고농도의 산화구리 나노 입자가 혼합된 PEDOT:PSS 박막의 경우에는 위에서 언급한 것과 같이 박막의 균일도가 떨어지면서 소자 내에서 박막간의 접촉 저항을 증가시키면서 소자 자체의 특성을 저하시켜 에너지 변환 효율이 오히려 줄어드는 요인으로 작용하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유기 태양전지에 사용되는 정공수송층인 PEDOT:PSS 박막의 특성을 제어하기 위하여 산화구리 나노 물질을 첨가하여 전기적, 광학적, 표면적 특성에 대하여 분석하였다. 이를 통하여 제작된 정공 수송층을 이용하여 유기 태양전지에 적용하였고, 0.5% 산화구리 나노입자를 혼합한 PEDOT:PSS 박막일 때 소자의 최적 조건임을 도출하였다. 산화구리 나노 물질을 PEDOT:PSS 혼합물의 특성은 1% 이상에서 광학적 투과도의 저하, 박막의 전도성 특성 저하, 불균일한 morphology로 인하여 유기 태양전지의 특성을 저하시키는 요인으로 작용하였고, 최적의 혼합 농도인 0.5%로 제작된 PEDOT:PSS 박막을 정공 수송층으로 사용하였을 때 유기 태양전지의 에너지 변환 효율은 PEDOT:PSS만을 정공 수송층으로 사용하였을 때 보다 약 10% 이상 향상된 에너지 변환 효율인 1.94%를 달성하였다.

### 감사의 글

본 연구는 2013년 한국교육과학기술부 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 2011-0028819).

### REFERENCES

- [1] E. Bundgaard, O. Hagemann, M. Manceau, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, *Macromolecules*, **43**, 8115 (2010).
- [2] J. Alstrup, M. Jørgensen, A. J. Medford, and F. C. Krebs, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2819 (2010).
- [3] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1553 (2010).
- [4] B. Peng, X. Guo, C. Cui, Y. Zou, C. Pan, and Y. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 243308 (2011).
- [5] J. Van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, and T. J. Coutts, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233503 (2006).
- [6] V. Shrotriya, E. H. Wu, G. Li, Y. Yao, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 064104 (2006).
- [7] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Synthetic Metals*, **126**, 311 (2002).
- [8] J. S. Yang, S. H. Oh, D. L. Kim, S. J. Kim, and H. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5394 (2012).