

전도성 스퍼터링 탄소전극을 사용한 TCO-less 염료감응형 태양전지의 특성에 관한 연구

주용환¹, 김남훈¹, 박용섭^{2,a}

¹ 조선대학교 전기공학과

² 조선이공대학교 전자과

A Study on the TCO-less Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Using Conductive Sputtering Carbon Electrodes

Yong Hwan Joo¹, Nam-Hoon Kim¹, and Yong Seob Park^{2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

² Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received October 11, 2016; Revised October 24, 2016; Accepted October 24, 2016)

Abstract: We investigated the characterizations of carbon films fabricated by dual magnetron sputtering under various film thickness for the electrodes in TCO-less DSSC (dye-sensitized solar cells). Carbon films prepared at various conditions were exhibited smooth and uniform surfaces without defects. Also, the rms surface roughness of carbon films was decreased from 2.25 nm to 1.0 nm with the increase of film thickness. The sheet resistance as the electrical properties are improved from 11.2×10^{-3} to 2.28×10^{-3} with the increase of film thickness. In the results, the performance of TCO-less DSSC critically depended on the film thickness of working electrodes, indicating the conductivity of carbon films.

Keywords: Carbon film, Magnetron sputtering, Dye-sensitized solar cell, Resistivity.

1. 서론

현재 사용되는 대표적 에너지원인 석유, 석탄, 우라늄 등은 매장량의 한계로 한 번 사용되면 다시 사용할 수 없다. 산업사회에서 석유의 의존도는 특히 높으며 앞으로 수십년 이내에 고갈될 위기에 있는 자원이다. 또한 화석연료인 석탄, 석유는 연소시 아황산가스과 이산화탄소가 배출되어, 이것이 대기 중에 축적되면 환경

오염과 동시에 온실 효과에 이은 지구 온난화의 원인이 된다. 이러한 문제점들은 태양, 풍력, 수력과 같은 재생 에너지원으로 대체할 수 있다. 특히 태양에너지의 경우 지구상의 1% 정도의 면적에서 10% 에너지 변환 효율이 발생시킬 수 있다면 현재의 인류가 필요로 하는 에너지의 2배 정도 얻을 수 있다. 광전효과에 의해 태양 빛을 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있는 태양 전지는 1954년 최초 제작된 이래, 시계 등의 간단한 부분부터 위성 통신의 항공 우주 분야 등 대규모 발전에 사용되고 있으며, 환경오염을 발생시키지 않는 청정 에너지원으로 그 가치가 매우 높다.

태양전지는 크게 무기와 유기 태양전지로 구분된다. 현재 가장 많이 이용하고 있는 실리콘 태양전지가 무

a. Corresponding author; yongspark@cst.ac.kr

기 태양전지의 대표이며, 유기물 등으로 구성된 유기태양전지와 염료감응형 태양전지 등은 유기 태양전지의 대표이다. 유기태양전지 중 광전기화학형의 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell; DSSC)는 유기물을 사용하는 기존 유기 태양전지들에 비해 변환 효율이 높고, 제조 단가가 낮아 많은 연구들이 행해지고 있으며, 최근에는 플렉서블 DSSC를 위한 많은 연구들이 집중되고 있다 [1-4].

본 연구에서는 염료감응형 태양전지를 제작하기 위한 소재 중 가격적인 면에서 가장 큰 비율을 차지하는 FTO 전극을 대체하기 위하여 전도성 전극으로 스퍼터 탄소박막을 전극 대체 소재로 제안하였으며, 스퍼터 탄소박막은 마그네트론 스퍼터링 장치를 도입하여 제작하였다. TCO-less 염료감응형 태양전지 제작을 위한 스퍼터 탄소박막은 두께에 따라 제작하였으며 [5,6], 두께에 따라 제작된 스퍼터 탄소박막의 전기적, 구조적, 표면특성등을 고찰하였고, 탄소전극 응용을 위한 최적화된 조건을 이용하여 TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기적 소자 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

스퍼터 탄소 박막은 4인치 흑연(graphite) 타겟이 부착된 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 실리콘과 유리 기판위에 제작하였다. 박막 증착 전 챔버 진공도는 2×10^{-5} Torr를 유지하였고, 스퍼터링 가스로 순도 99.95%의 아르곤(Ar)을 사용하였고, 기판과 타겟 사이의 거리는 6 cm로 설정하였다. 탄소박막 증착에서 증착 공정 압력은 2×10^{-3} Torr로 설정하였으며, 증착을 위한 타겟 DC 파워는 100 W로 설정하였고, 상온에서 증착시간에 따라 증착하여 두께를 변화시켰다. 증착되어진 탄소박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 고찰하였고, 탄소전극을 적용한 TCO-less 염료감응형 태양전지(TCO-less DSSC)를 제작하여 소자의 전기적 특성을 고찰하였다.

TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작하기 위해서 작업전극(working electrode)은 FTO가 코팅되지 않는 순수 유리기판 위에 10 μm 두께의 TiO_2 광전극 층을 코팅하였다. 광전극으로 nanocrystalline TiO_2 paste (Solaronix, particle size: ~ 16 nm)를 사용하였으며, TiO_2 광전극은 doctor blade법을 사용하여 코팅하였다. 코팅된 광전극은 퍼니스(furnace)를 이용하여 550°C의 온도에서 60분간 열처리를 하였다. 열처리 된 TiO_2

광전극 위에 전극인 탄소층을 두께별로 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 탄소 전극층의 두께는 TiO_2 층 위에 100, 200, 300 nm의 두께로 증착하였다. 탄소전극 증착 후 TiO_2 층의 염료 흡착을 위하여 N719 염료를 사용하여 24시간 동안 담가 작업전극을 제작하였다. 상대전극(counter electrode) 제작은 먼저 전해질 주입을 위해 FTO 기판에 2개의 구멍을 형성하였으며, PtCl_4 도포 후 450°C의 온도에서 30분간 소성하였다. 작업전극과 상대전극을 맞댄 셀을 실링하고 holes 전해액을 투입하여 TCO-less DSSC를 완성하였다.

스퍼터로 두께에 따라 제작된 전도성 탄소전극의 구조, 표면, 및 전기적 특성들은 field emission scanning electron microscope (XL-40aFEG, 10 kV; FESEM), atomic force microscope (NITECH, SPM 400; AFM), 4-point probe (CMT-ST1000) 장치로 고찰하였으며, 제작된 염료감응형 태양전지 소자의 전기적 특성은 solar simulator (Abet Technologies, 30 W Xelamp AM1.5) 장치로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

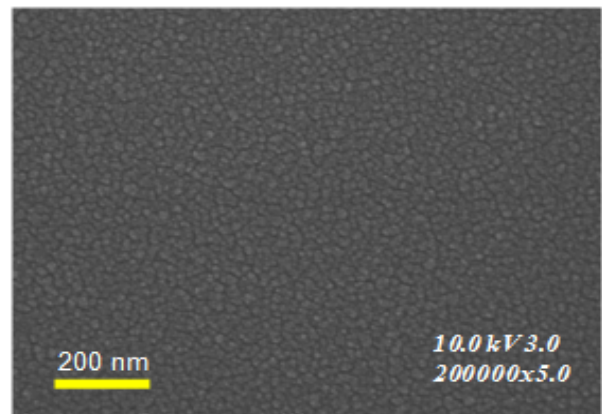


Fig. 1. FESEM surface image for carbon film of 300 nm thick.

그림 1은 스퍼터로 300 nm의 두께로 제작된 탄소박막의 표면 이미지 특성을 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이 스퍼터로 제작된 탄소박막은 어떠한 결함 없이 균일한 형태의 부드러운 표면 특성을 지닌다 [7].

그림 2는 스퍼터로 제작된 탄소박막의 표면 거칠기 특성을 나타내며, AFM으로 측정된 Rms(root-mean squared) 표면거칠기 특성 변화를 나타낸다.

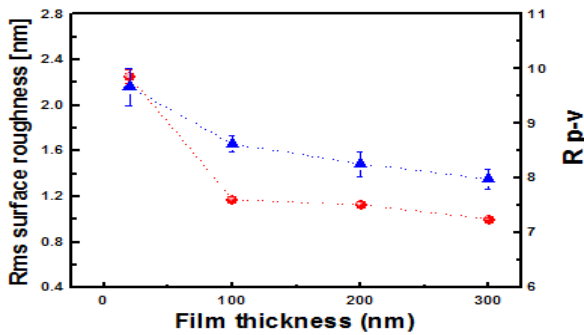


Fig. 2. Rms surface roughness and Rp-v values of carbon films fabricated with the increase of film thickness.

그림에서 확인할 수 있듯이, AFM 표면 이미지에서는 박막 표면이 두께에 상관없이 매우 균일하고 부드러운 것을 확인할 수 있으며, 탄소 박막의 두께가 증가할수록 Rms 표면 거칠기 값은 2.25 nm에서 1.0 nm의 값으로 감소하였다. 이러한 결과는, 박막의 두께 증가는 박막을 증착하는 시간을 증가시키는데, 스퍼터에서 박막의 증착시간 증가는 박막 표면에서 이온 충돌의 시간 증가에 기여한다. 이온 충돌의 증가는 박막의 표면 온도를 상승시킬 뿐만 아니라 resputtering의 증가로 박막의 밀도를 향상시키는 역할을 한다 [7-9]. 이러한 현상으로 박막 증착시간의 증가는 박막의 표면 거칠기 값의 감소에 기여하게 된다.

그림 3은 박막 두께에 따라 제작된 탄소박막의 비저항과 표면저항 특성, 그리고 carrier mobility와 carrier concentration의 변화 특성을 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 비저항과 표면저항 값은 탄소박막의 두께의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, 비저항과 표면저항의 최소값은 탄소 박막의 두께가 300 nm 일 때 각각 22.8 Ω·cm와 88 Ω/square를 나타내었다. 또한 carrier mobility와 carrier concentration 값은 탄소박막의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 탄소 박막 증착시 증착시간이 증가에 따라 박막 표면에서 일어나는 스퍼터링 효과와 관련이 있다. 다시 말해 박막표면에서 이온화된 이온들의 이온이식 (ion implantation)과 resputtering의 증가로 표면 온도가 상승하며, 상승된 표면온도는 나노결정 밀도를 증가시켜 박막을 더욱 치밀하게 만들고 이러한 현상은 박막의 전도성 증가에 기여하게 된다 [10-12].

그림 4는 두께에 따라 제작된 전도성 탄소박막을 적용한 TCO-less DSSC 소자의 전기적 특성을 나타낸다.

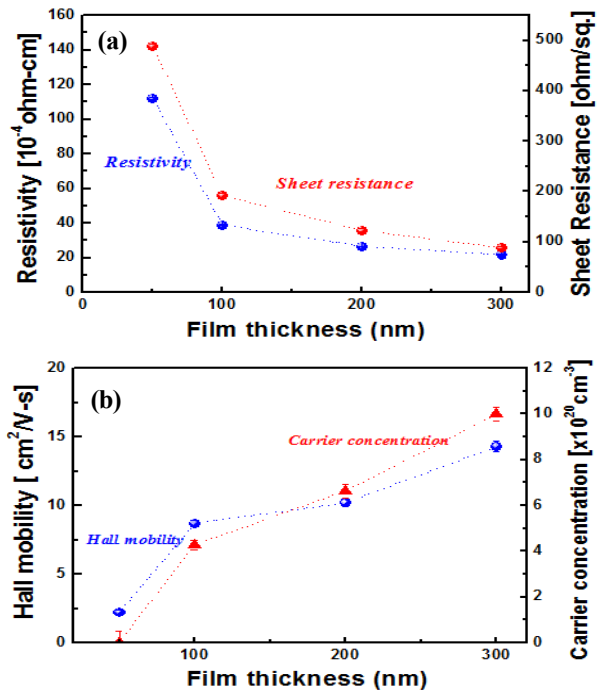


Fig. 3. Resistivity, carrier concentrations, and mobility of carbon films deposited with various film thicknesses.

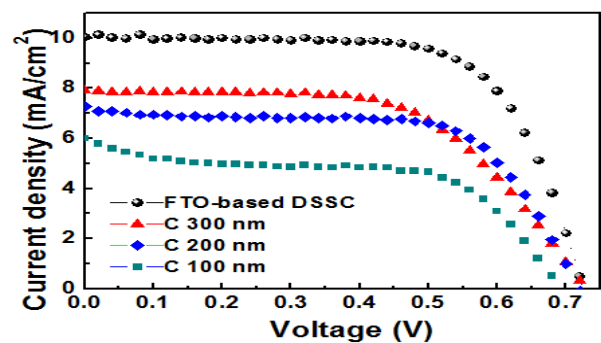


Fig. 4. Current density-voltage curves of TCO-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses.

TCO-less DSSC의 셀 특성은 300 W 제논램프를 사용한 AM-1.5 조건($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)의 빛을 조사하여 전류-전압 특성을 확인하였다. 태양전지 특성은 개방전압, 단락전류, 곡선인자, 변환효율로 확인할 수 있으며 그 결과는 그림 4와 표 1에 나타내었다.

그림 4와 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이, TCO-less DSSC의 최대 변환효율은 300 nm 두께의 탄소박막을 전극으로 적용한 태양전지에서 3.24%로 나타났으며,

Table 1. Photovoltaic performance data of TCO-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses.

	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF(%)	CE(%)
FTO	10.86	0.723	66.77	4.87
100 nm	5.22	0.693	60.75	2.20
200 nm	7.11	0.723	61.44	3.16
300 nm	8.06	0.720	55.90	3.24

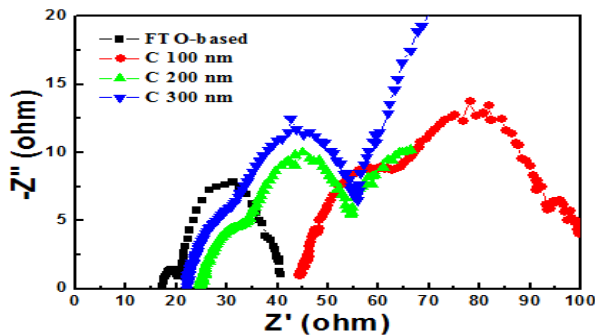


Fig. 5. The impedance spectra for TCO-less DSSC by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses.

그 때의 Jsc, Voc 및 FF는 각각 8.06 mA/cm², 0.72 V, 55.9%를 나타내었다. 또한 표에서 확인할 수 있듯이 탄소박막의 두께는 Jsc와 FF의 변화에 가장 밀접하게 기여하였음을 확인하였으며, 탄소 전극의 두께의 변화가 전극의 직렬 등가저항 변화에 기여되었다고 판단할 수 있다.

그림 5는 탄소전극 적용 TCO-less DSSC의 등가저항을 분석한 결과를 나타낸다. 일반적으로 Rs, R₁, R₂, R_D는 각각 작업전극 및 상대전극의 표면저항, 상대전극의 표면적과 관계된 저항 성분, TiO₂, 염료, 전해질 간의 저항 성분, 그리고 전해질의 두께와 관련된 저항 성분으로 구성되어 있다. TCO-less DSSC의 등가저항 분석 결과로부터, 전극인 탄소층의 두께가 증가됨에 따라 Rs, R₁, R₂의 저항성분들은 감소하였다. 이 저항 성분 중 전극의 두께와 가장 관계가 있는 것은 Rs 성분이며, Rs 성분의 감소는 결국 탄소 전극이 전도성의 증가와 관계있다 [13]. 결국, 탄소 전극층의 두께의 증가는 표면저항과 비저항 값의 감소에 기여하여 작업 전극으로써 역할을 향상시키는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 염료감응형 태양전지 저가격화를 위하여

고가 소재인 FTO 등의 전도성 투명전극 대체를 위하여 TCO-less DSSC를 제안하였고, 스퍼터링 전도성 탄소박막을 작업전극으로 적용한 DSSC를 제작하였다. 스퍼터로 두께에 따라 제작된 탄소박막의 표면은 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기 값은 감소하였고, 비저항과 표면저항 등 전기적인 특성 값 역시 감소하였다. 스퍼터 탄소전극을 DSSC에 적용한 TCO-less DSSC의 소자 특성은 탄소전극의 두께가 증가할수록 향상하는 것을 확인하였으며, TCO-less DSSC의 최대 변환효율은 3.24%를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>]
- [2] N. G. Park and K. Kim, *Phys. Status Solidi A*, **205**, 1895 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200778938>]
- [3] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. H. Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10720 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja801942j>]
- [4] H. Greijer, L. Karlson, S. T. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Renewable Energy*, **23**, 27 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00111-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00111-7)]
- [5] B. J. Yoo, K. J. Kim, Y. H. Kim, K. K. Kim, M. J. Ko, W. M. Kim, and N. G. Park, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3077 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02962a>]
- [6] T. Beppu, Y. Kashiwa, S. Hayase, M. Kono1, and Y. Yamaguchi, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 061504 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.48.061504>]
- [7] Z. Tang, Z. J. Zhang, K. Narumi, Y. Xu, H. Naramoto, and S. J. Nagai, *Appl. Phys.*, **89**, 1956 (2001).
- [8] A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, and I. B. Yanchuk, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, 189 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00333-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00333-5)]
- [9] N.M.J. Conway, A. C. Ferrari, A. J. Flewitt, J. Robertson, W. I. Milne, A. Tagliaferro, and W. Beyer, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 765 (2006). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00271-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00271-X)]
- [10] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, *Diamond and Relat. Mater.*, **10**, 1076 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00525-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00525-2)]
- [11] A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, **94**, 507 (1997). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00458-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00458-1)]
- [12] A. Czyniewski, *Thin Solid Films*, **433**, 180 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00324-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00324-9)]
- [13] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213501 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1925773>]