



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위 논문

용매에 따른 비풀러렌 고분자 태양전지의  
성능 차이 분석 연구

Effect of casting solvent on the performance of  
non-fullerene polymer solar cells

울산대학교 대학원

물 리 학 과

류 지 호

# 용매에 따른 비폴러렌 고분자 태양전지의 성능 차이 분석 연구

지도교수 조신욱

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함


2020년 10월

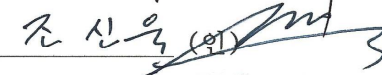
울산대학교 대학원


물 리 학 과

류 지 호

류지호의 이학석사학위 논문을 인준함

심사위원 김용수 

심사위원 조신욱 (위) 

심사위원 신명환 

울산대학교 대학원

2020년 10월

# 차 례

## <제목 차례>

국문 초록	iv
1. 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 목적	3
2. 본론	4
2.1 배경이론	4
2.1.1 유기태양전지의 구조	4
2.1.2 유기태양전지의 원리	5
2.1.3 유기태양전지의 특성 분석	6
2.2 실험과정	10
2.2.1 실험준비	10
2.2.2 소자 제작	10
2.2.3 제작한 소자의 특성 측정	13
2.3 실험결과	15
2.3.1 $J-V$ 특성 측정 결과	15
2.3.2 Dark current 측정을 이용한 Exciton generation ( $G_{\max}$ )과 dissociation probability ( $P(E,T)$ )계산	17
2.3.3 Impedance spectroscopy를 이용한 소자 분석	19
2.3.4 흡수도 측정을 이용한 Urbach energy 계산	21
2.3.5 $J_{SC}$ , $V_{OC}$ 의 light intensity dependence 측정 결과	23
2.3.6 FTPS-EQE를 이용한 에너지 손실 분석	25
2.3.7 흡수도 측정 결과	27
2.3.8 Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용한 표면 분석	28
2.3.9 Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)를 이용한 고분자 배향 파악	28
3. 결론	30
4. 참고문헌	31
Abstract	33
감사의 글	35

<그림 차례>

[그림 1] 한국경제연구소의 일차 에너지 소비량과 매장량 그래프.....	1
[그림 2] NREL의 태양전지 기술 개발 현황.....	2
[그림 3] 정구조와 역구조 태양전지의 구조.....	4
[그림 4] 유기태양전지의 구동 원리.....	6
[그림 5] Dark 상태와 Illumination 상태의 태양전지 전류-전압 특성 곡선.....	7
[그림 6] 태양전지의 전류-전압 특성 곡선.....	9
[그림 7] 완성된 태양전지 소자의 구조.....	12
[그림 8] 광활성층에 사용된 유기물.....	12
[그림 9] 정공 수송층과 전자 수송층의 유기물.....	12
[그림 10] 광활성층에 사용된 용매에 따른 소자의 J-V 특성 및 EQE 그래프.....	16
[그림 11] effective voltage ( $V_{eff}$ )에 따른 Photocurrent density ( $J_{ph}$ ) 그래프.....	18
[그림 12] Illumination 상태의 CF과 CB의 임피던스 측정.....	20
[그림 13] CF과 CB의 IMPS, IMVS 결과.....	20
[그림 14] CF과 CB의 커패시턴스 측정 결과.....	20
[그림 15] 흡수도 그래프에 fitting된 Urbach tail.....	22
[그림 16] 빛의 세기에 따른 $J_{sc}$ , $V_{oc}$ 의 변화.....	24
[그림 17] CF와 CB를 이용해 제작한 소자의 EL 측정 결과와 Band gap energy 및 EL-Black Body radiation 그래프.....	26
[그림 18] CF , CB이 적용된 광활성층의 흡수도.....	27
[그림 19] 사용된 용매 별 광활성층의 표면 AFM 이미지.....	28
[그림 20] CB와 CF의 GIWAXS pattern 및 CB와 CF의 scattering profile.....	29

<표 차례>

[표 1] CF과 CB에 따른 소자 효율.....	16
[표 2] 두 용매의 Exciton generation rate과 Exciton dissociation probabillity...	18
[표 3] CF과 CB에 따른 소자의 에너지 손실.....	26

# 용매에 따른 비플러렌 고분자 태양전지의 성능 차이 분석 연구

울산대학교 대학원  
물리학과  
류지호

투명하고 유연하다는 장점을 가진 유기태양전지는 미래 모바일 전자기기의 에너지원으로 높은 관심을 받고 있다. 하지만, 태양전지 자체의 낮은 효율 및 안정성은 상용화를 위해 반드시 해결해야 할 과제로 남아있다. 향상된 성능의 유기태양전지를 구현하기 위해서는 최적화된 광활성층 모폴로지를 유도할 수 있는 적절한 용매를 사용하는 것도 매우 중요하다. 유기태양전지 광활성층 제작을 위해 사용되는 대표적인 용매로 Chloroform (CF)과 Chlorobenzene (CB)이 있다. CF의 경우 용해성 자체는 뛰어나지만 상온에서 휘발성이 강하여 균일한 모폴로지의 광활성층 박막을 얻기 위해서는 스핀-코팅시 숙련된 기술과 세심한 주의가 필요하다. 이와 달리 CB의 경우 상온에서 휘발성이 낮아 다양한 박막 성형 공정을 비교적 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있으나 용해도는 CF에 비해 낮다는 특징을 가지고 있다. 일반적으로, fullerene 기반 태양전지에서는 두 용매 간 성능 차이가 관찰되지 않는다. 하지만, non-fullerene 기반 태양전지의 경우 두 용매간 현저한 성능차이를 보여주고 있으며, 일반적으로 CB를 이용한 non-fullerene 태양전지에서 다소 큰 성능 저하가 관찰되고 있다.

본 연구에서는 non-fullerene 기반 태양전지인 PBDB-T-2F (PM6) : BTP-4F (Y6)에서 CB, CF 두 용매간 성능 차이를 확인하고 그 원인을 분석해 보았다. CF를 이용한 PM6:Y6 태양전지의 경우  $J_{SC}$ 는  $25.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC}$ 는 0.876, FF는 71.6%를 가지며 효율은 16.1%를 보여주었다. 반면에, CB의 경우  $J_{SC}$ 는  $24.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC}$ 는 0.846, FF는 70.5%로 효율은 14.5%로 관찰되었다. 유효전압에 따른 광전류밀도 분석 결과 CB와 CF 사이 엑시톤 생성률과 분리율이 각각 8.7 %, 2.2 % 차이가 나는 것으로 관찰되었다. 또한, 임피던스 측정을 통한 전하의 이동 및 재결합 특성 조사에서는 전하 이동에 걸리는 시간은 CF와 CB 각각  $3.56 \mu\text{s}$ ,



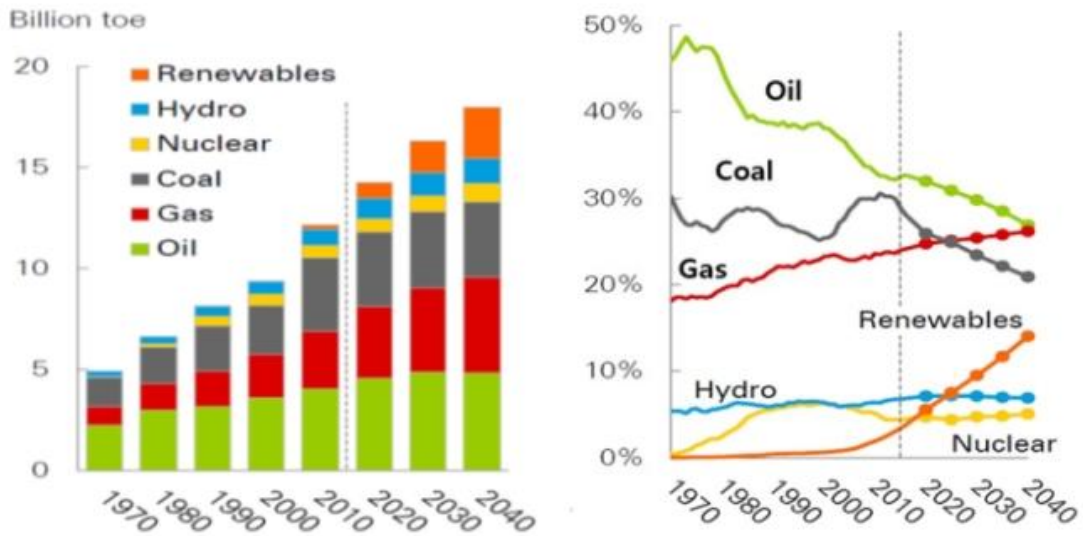
7.40  $\mu\text{s}$ , 재결합에 걸리는 시간은 24.8  $\mu\text{s}$ , 27.1  $\mu\text{s}$ 임이 확인되었다. 주파수에 따른 커패시턴스를 측정을 통해 확인한 shallow 트랩 분포는 CB 소자에서 더 많았고, Urbach 에너지는 CB로 제작한 소자에서 0.107 meV로 0.0305 meV인 CF 소자보다 높은 것을 확인했으며, 빛의 세기에 따른  $J_{\text{SC}}$ ,  $V_{\text{OC}}$  측정을 통해 트랩에 의한 recombination이 CB로 제작한 소자에서 더 활발하게 일어남을 확인하였다. FTPS-EQE와 EL을 측정해 에너지 손실을 분석한 결과, CB 소자에서 non-radiative recombination에 의한 전압 손실이 CF 소자에 비해 크다는 것이 확인되었다.

일반적으로 용매에 따른 태양전지 성능의 차이는 광활성층의 모폴로지 변화에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 실제 AFM 측정을 통한 거시적 모폴로지 분석에서는 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았으나, GIWAXS를 통한 미시적 모폴로지 분석에서는 CB로 제작한 소자의 Y6 분자와 CF로 제작한 소자의 Y6 분자 사이에 분자 배향의 차이를 보임이 확인되었다. 따라서, CB와 CF 용매에 따른 소자의 성능 차이는 Y6의 모폴로지가 In-plane의 (0 2 0)과 (1 1 -1) 결정면에서 형성된 구조적인 차이를 보임에 따른 것으로 분석되며, 엑시톤 생성률과 분리율의 차이 및 전하재결합 차이, 전압 손실 역시 이러한 Y6의 모폴로지 차이에 따른 것으로 판단되었다.

# 1. 서론

## 1.1 연구 배경

산업 기술이 발달함에 따라 증가된 에너지 수요량을 채우기 위해 석유, 석탄 등과 같은 화석 연료의 사용량과 핵분열을 이용한 에너지원의 사용이 증가하고 있다. 그러나 화석 연료의 양은 한정되어 있으며, 지구온난화, 환경 파괴와 안정성의 문제 등 단점으로 인해 화석 연료의 사용은 오래 지속되지 못할 것으로 보인다. 이러한 에너지 고갈에 대한 문제와 환경오염 문제를 최소화하기 위해 화석 연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지원에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다.<sup>[1]</sup> 아래 그림 1은 년도 별 에너지원 사용 비중과 매장량을 나타낸 그래프이다. 그림 1에서 확인할 수 있듯, 화석연료의 사용 비중은 점차 늘어나고 있지만 매장량은 감소가 급격하게 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 그에 반해, 신재생 에너지원은 자원의 한계가 없다. 이에, 화석연료를 대체하기 위한 신재생 에너지의 사용 비중은 2010년부터 점차 증가하고 있다.

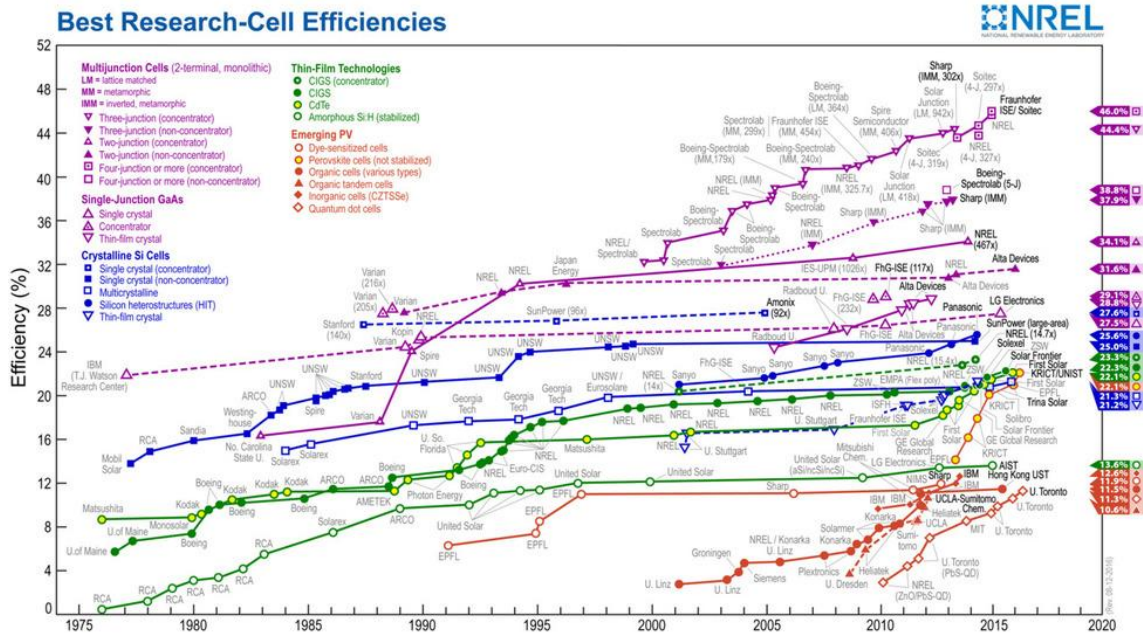


[그림 1] 한국경제연구소의 일차 에너지 소비량과 매장량 그래프

신재생 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 해양에너지, 바이오매스 등이 있는데, 이 중에서 태양전지를 이용해 무한한 태양에너지를 전기 에너지로 변환시켜 사용하는 태양광 기술이 현재 가장 널리 보급되고 활용되고 있는 신재생 에너지 기술이다. 태양전지의 종류에는 광활성층의 물질 종류에 따라 무기 태양전지와 유기 태양

전지로 분류할 수 있다. 무기 태양전지는 실리콘과 같은 무기물 반도체를 이용해서 제작한 태양전지이며 현재 20%에 가까운 효율을 보여주고 있다. 하지만, 무기 태양전지는 전력 생산 단가가 높고 유연하지 못해 물리적 내구성이 낮으며, 설치 공간이 제약 등과 같은 단점을 가지고 있다. 반면, 유기 태양전지는 대면적으로 인쇄가 가능해 생산 단가를 낮출 수 있고 태양전지 자체의 유연성과 투명성으로 인해 무기물 태양전지로는 적용이 불가능한 다양한 곳에 활용이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 효율이나 안정성은 현재 상용화가 가능한 수준에 도달하지 못하고 있다.

이에, 무기 태양전지의 한계를 대체하기 위한 유기태양전지의 성능 향상 연구가 활발히 이루어지고 있다. 미국 재생에너지 연구소(National Renewable Energy Laboratory of the United States ; NREL)의 발표에 의하면, 현재 유기태양전지의 공인 최고 효율은 17.5% 이다. 유기태양전지의 효율을 17.5%까지 향상시킬 수 있었던 것은 non-fullerene acceptor의 도입에 의한 것으로 알려져 있다. 이전까지 태양전지 제작에 사용되는 acceptor 물질은 fullerene 계열이 주를 이루고 있었다. fullerene 기반 acceptor는 전자를 끌어당기는 능력은 뛰어 났지만 가시광 영역에서 제한된 흡수도를 가질 뿐만 아니라, 밴드 갭 조절이 어려운 단점이 있었다. 반면, non-fullerene acceptor는 다양한 밴드갭을 가지도록 조절 가능할 뿐만 아니라 전자의 수용력과 등방성의 전하 이동을 향상시킬 수 있어, 유기태양전지의 효율을 크게 증가시킬 수 있었다.<sup>[13]</sup>



[그림 2] NREL의 태양전지 기술 개발 현황

## 1.2 연구 목적

생산 단가가 비싸고 유연하지 못한 무기태양전지와 대조적으로, 유기 태양전지는 생산 단가가 저렴하고 유연함과 투명성을 가져 다양한 곳에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 소자 자체의 효율과 안정성이 낮아 상용화의 걸림돌이 되어 왔다. 이를 향상시키기 위해 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 수많은 연구를 통해 유기태양전지의 효율은 최근 17.5%에 도달하였다. 이는 fullerene acceptor가 가지고 있던 가시광 영역에서의 제한된 흡수도 및 밴드 갭 조절이 어렵다는 단점을 non-fullerene acceptor 도입으로 보완하고 전하 이동 특성을 향상시킴으로써 가능할 수 있었다. 하지만 non-fullerene acceptor 기반 유기태양전지에서는 그 성능이 용매에 따라 크게 차이나는 현상이 관찰되고 있다. 유기태양전지 연구에서 사용되는 대표적인 용매로 Chloroform (CF)과 Chlorobenzene (CB)이 있다. CF의 경우 용해성 자체는 뛰어나지만 상온에서 휘발성이 강하여 균일한 모폴로지의 광활성층 박막을 얻기 위해서는 스핀-코팅시 숙련된 기술과 세심한 주의가 필요하다. 이와 달리 CB의 경우 상온에서 휘발성이 낮아 다양한 박막 성형 공정을 비교적 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있으나 용해도는 CF에 비해 낮다는 특징을 가지고 있다. 일반적으로, fullerene 기반 태양전지에서는 두 용매 간 성능 차이가 관찰되지 않는다. 하지만, non-fullerene 기반 태양전지의 경우 두 용매간 현저한 성능차이를 보여주고 있으며, 일반적으로 CB를 이용한 non-fullerene 태양전지에서 다소 큰 성능 저하가 관찰되고 있다. 과거의 용매에 따른 유기태양전지의 성능차이 연구에선 이 현상의 문제점을 광활성층의 표면 특성에만 중점을 두었지만 내부 전하의 역학적 특성과 구조적인 특성에 초점을 둔 연구가 없었다. 본 연구에서는, CF, CB 용매 사용에 따른 PM6:Y6 태양전지의 성능 차이 분석을 통해 이러한 현상의 원인을 상세히 알아보려고 했다.

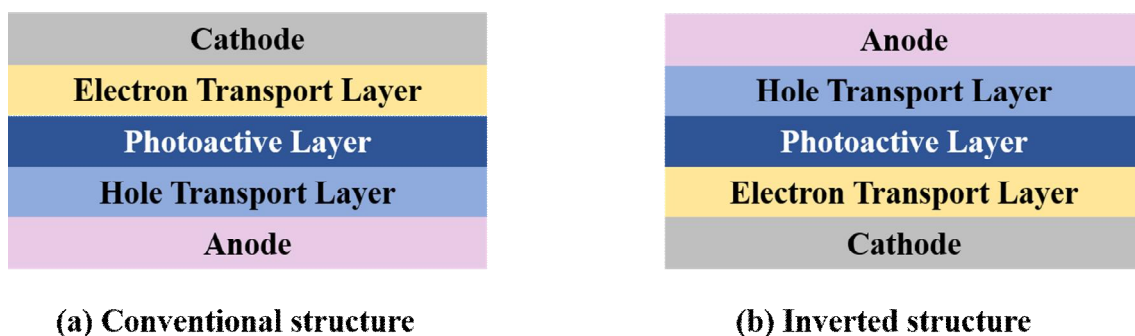
## 2. 본론

### 2.1 배경이론

#### 2.1.1 유기태양전지의 구조

유기 태양전지의 구조는 대략적으로 하부 전극-광활성층-상부 전극의 구조이며, 수집되는 전하 방향에 따라 정구조(Conventional structure)와 역구조(Inverted structure)로 나뉜다. 태양전지에 조사된 빛이 광활성층으로 흡수되어야 하기 때문에 하부 전극은 투명성을 띄는 Indium Tin Oxide (ITO) 혹은 Fluorine-doped Tin Oxide (FTO)가 흔히 사용되고 있으며, 이들은 전도성과 일함수가 높다는 특징을 가진다. 정구조의 경우 하부 전극은 양극, 상부 전극은 음극으로 설정하여 사용되는데, 양극과 광활성층 사이 계면의 저항의 최소화하여 정공의 이동 및 추출을 용이하게 이루어지도록 정공 수송층(Hole Transport Layer)이 도입된다. 마찬가지로 광활성층과 상부 음극 전극에 전자의 이동 및 추출을 향상시키기 위해 전자 수송층(Electron Transport Layer)을 도입한다.

정구조 태양전지의 상부 전극에는 Al, Ca 등이 주로 사용되는데 이와 같은 금속 소재는 산화로 인해 부식되기 쉬워 소자의 효율 및 안정성의 저하를 초래한다. 이러한 단점을 보완하기 위해 하부 전극을 음극으로 사용하고 그 위에 전자 수송층을 적층하고 광활성층과 상부 양극 전극사이에 정공 수송층을 적층한 이후에 안정적이고 일함수가 높은 Ag, Au와 같은 금속을 사용하여 소자의 효율 및 안정성을 높인 구조를 역구조라고 한다.<sup>[2]</sup> 정구조와 역구조 태양전지의 구조를 아래에 그림 3에 나타내었다.

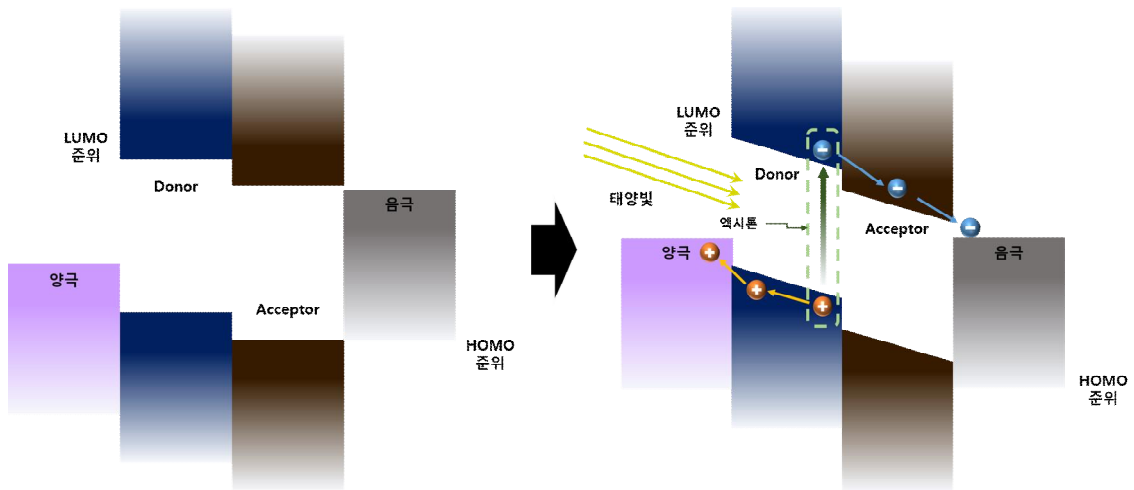


[그림 3] (a) 정구조 태양전지와 (b) 역구조 태양전지의 구조

### 2.1.2 유기태양전의 원리

유기 태양전지 또한 무기 반도체와 동일하게 p-type 물질과 n-type 물질을 이용해 제작된다. 그러나 유기 태양전지에 쓰이는 물질들은 주로 들뜨기 쉬운 공액화된  $\pi$ -전자계를 이루며, 광활성층의 유기물이 빛을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 이 엑시톤이 전자주게 물질과 전자받게 물질의 계면에서 분리 되는 일련의 과정을 거쳐 광전류를 생산한다. 태양전지가 전력을 생산하는 원리를 더 자세히 기술하면 다음과 같다. 빛이 태양전지에 조사되면 태양전지 광활성층의 p-type 유기물의 HOMO(the Highest Occupied Molecular Orbital) 준위의 전자가 포톤(photon)을 흡수하여 LUMO(the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 준위로 들뜨게 된다. 이 과정에서 Coulomb 힘에 의한 전자-정공 쌍인 엑시톤 (Exciton)이 형성된다. 형성된 엑시톤은 n-type 유기물(전자 받게)과 p-type 유기물(전자주게)의 계면에서 내부 전계에 의해 자유 정공과 자유 전자로 분리되고, 물질 내부에 포텐셜 차이에 의해 확산이 일어난다. 확산된 각각의 전하는 전극으로 이동하여 전력을 생산한다. 유기태양전지의 구동 원리에 대한 모식도를 아래 그림 4에 나타내었다.

유기태양전지는 공액화 된 전자계를 이루고 있어 100 nm의 박막으로도 빛을 흡수하여 엑시톤을 형성하며 그 효율은 대략 50% 정도로 높다. 하지만 생성된 엑시톤들이 확산되어 최종적으로 추출되는 전하의 비율은 10% 정도이다.<sup>[17]</sup> 그 이유는 태양전지 내부의 결함 및 층간 계면의 저항으로 인해 방사성(Radiative) 혹은 비방사성(Non-radiative) 재결합(Recombination)에 의해 손실이 발생하기 때문이다. 내부적인 전하 손실을 줄이기 위한 방식은 다양하지만 일반적으로 광활성층에 사용되는 유기용매를 조절해 광활성층의 결정성과 배향성을 증가시켜 전자의 수송이 용이하도록 하는 방식이 있으며<sup>[3]</sup>, 그 외에도 전극과 광활성층의 에너지 갭(band gap)을 조절하여 전하의 수송을 유리하게 해주는 전하 수송층(Charge transport layer)와 선택적 전하추출을 위한 전하 차단층(Charge blocking layer)을 도입하는 등 다양한 방식이 존재한다.



[그림 4] 유기태양전지의 구동 원리<sup>[3]</sup>

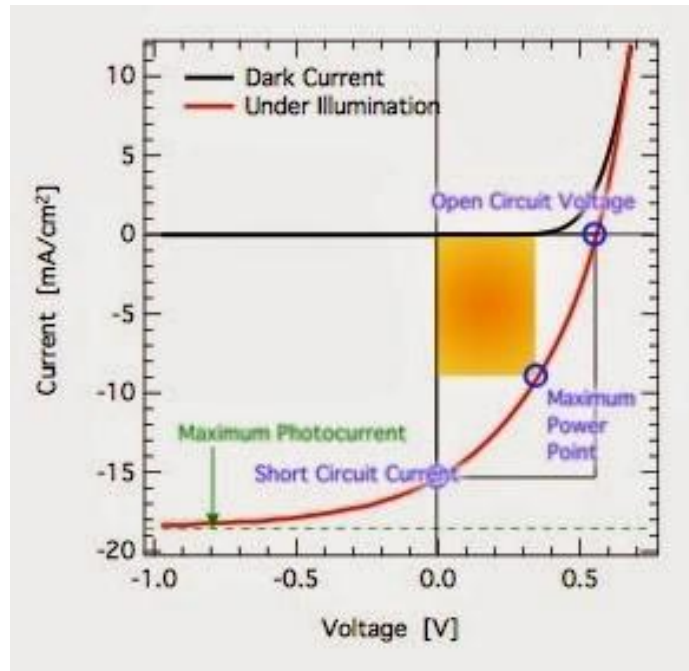
### 2.1.3 유기태양전지의 특성 분석

태양전지는 그림 5와 같이 암전상태에서는 전류가 형성되지 않지만 빛이 태양전지에 조사되고 개방 회로 전압( $V_{OC}$ ) 이상의 전압이 인가될 때 전기 에너지로 변환되어 전력이 생성된다. 입사된 빛 에너지에 대한 전기 에너지의 비를 광전변환효율 (Power Conversion Efficiency; PCE,  $\eta_e$ )라 하고, 수식으로는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_e = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{input}}$$

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

위의 식에서 FF는 곡선인자(fill factor),  $J_{SC}$ 는 단락전류밀도,  $V_{OC}$ 는 개방전압을 의미하며  $P_{input}$ 은 태양전지에 조사하는 빛의 세기이다.<sup>[2]</sup>



[그림 5] Dark 상태와 Illumination 상태의 태양전지 전류-전압 특성 곡선



### 1) 단락전류밀도 (short-circuit current density, $J_{SC}$ )

외부저항이 없는 폐회로 상태에서 태양전지에 빛을 조사했을 때 발생하는 전류를 단락전류밀도라고 한다. 단락전류밀도는 입사광의 세기와 파장분포에 따라 달라지지만 조건이 고정된 상태에서는 광흡수에 의해 여기된 전자와 정공이 재결합하여 손실되는 여부에 따라 값이 달라질 수 있다. 재결합에 의한 손실은 재료의 내부 혹은 계면에서 일어날 수 있고, 이러한 손실을 최소화해 단락전류밀도를 증가시키거나 태양전지 내부에서 반사되는 빛을 최소화하여 증가시키는 방법도 존재한다.<sup>[4]</sup>

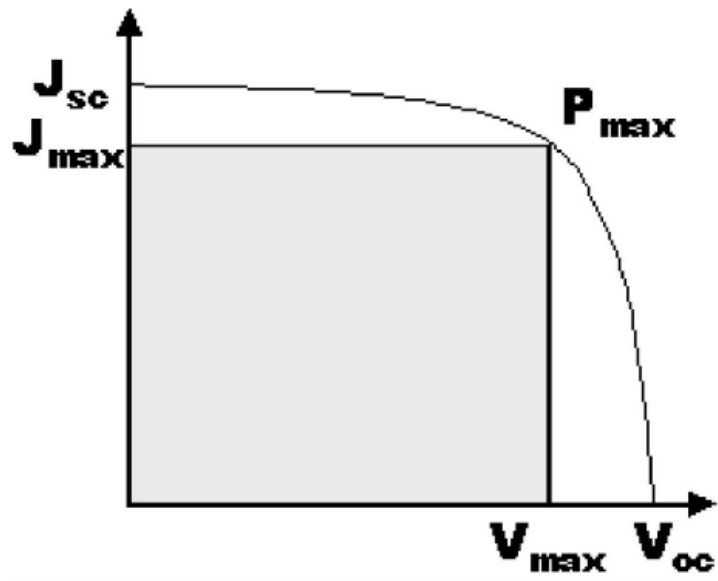
### 2) 개방전압 (open-circuit voltage, $V_{OC}$ )

무한한 임피던스를 가진 회로를 개방 회로라 하며, 이러한 상태에 있는 태양전지에 빛을 비추어도 전류는 흐르지 않는다. 개방 회로에서의 태양전지 양단에 걸리는 전위차를 개방 전압이라고 일컫는다.<sup>[4]</sup> 이론적으로 얻을 수 있는 개방 전압은 광활성층에 사용된 n-type 유기물의 LUMO 준위와 p-type 유기물의 HOMO 준위의 차이에 해당하는 값을 가진다.

### 3) 채움 인자 (Fill factor , FF)

FF는 최대 전력점에서 전류밀도와 전압값의 곱을 개방 전압과 단락전류밀도의 곱으로 나눈 값으로 정의한다. FF는 빛이 가해진 상태에서 전류-전압 곡선의 모양이 사각형에 얼마나 근접했는지 나타내는 지표이며<sup>[4]</sup>, 태양전지의 성능을 판단할 수 있는 요소가 된다. 이상적으로 태양전지가 가질 수 있는 FF의 값은 1로 광활성층 내부에서 전자와 정공의 재결합으로 인한 손실이나 각 층의 계면에서의 손실에 의해 수치가 낮아질 수 있다.

$$FF = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$



[그림 6] 태양전지의 전류-전압 특성 곡선<sup>[4]</sup>

## 2.2 실험과정

### 2.2.1 실험준비

우선, 실험에 사용할 기판을 세척하기 위해 유리위에 ITO가 증착된 기판을 아세톤에 담궈 초음파 세척기에 넣은 후 10분 간 세척한 다음 꺼내 이소프로판올 (2-propanol)로 교체하여 다시 10분간 세척해주었다. 이후 110°C 오븐에 넣어 건조시키고, UV-Ozone 처리기에 넣어 ITO 표면은 소수성에서 친수성으로 변환시켜 주는 작업을 20분간 진행하였다. 실험에 사용된 정공 수송층은 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)을 사용하였고, 전자 수송층으로 사용된 물질은 3-[6-(diphenylphosphinyl)-2-naphthalenyl]-1,10-Phenanthroline (Phen-NaDPO)로 1 ml 2-propanol에 0.5 mg을 넣어 희석시킨 후 20분간 교반시켜 준비하였다. 태양전지 광활성층에 사용된 p-type 물질은 Poly [(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)] (PBDB-T-2F)이고 n-type 물질은 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (BTP-4F)이며, 그 용매로 사용되는 Chloroform (CF)에는 8 : 9.5 비율로 정량하여 17.5 mg/mL로 녹인 후 additive로 2-Chloronaphthalene을 0.5% 첨가하여 준비하였고, Chlorobenzene (CB)에는 9.1 : 10.9 비율로 정량하여 20 mg/mL로 녹여 2-Chloronaphthalene을 0.5% 첨가하여 500 RPM으로 6시간 동안 교반하여 준비하였다.

### 2.2.2 소자 제작

#### 1) CF을 기반으로 한 태양전지 제작

UV-Ozone 처리한 기판 위에 PEDOT:PSS (AI4083)을 도포한 후 5000 RPM의 속도로 30s 동안 스핀 코팅한 이후, 150°C로 10분 동안 열처리를 진행하였다. 기판을 질소 분위기로 이루어진 글러브 박스에 넣어 CF에 녹인 PM6 : Y6 용액을 5000 RPM의 속도로 20s 동안 스핀 코팅하였다. 코팅이 끝난 후 별도의 열처리 과정은 거치지 않았다. 이후 전자 수송층으로 사용할 Phen-NaDPO를 5000 RPM의

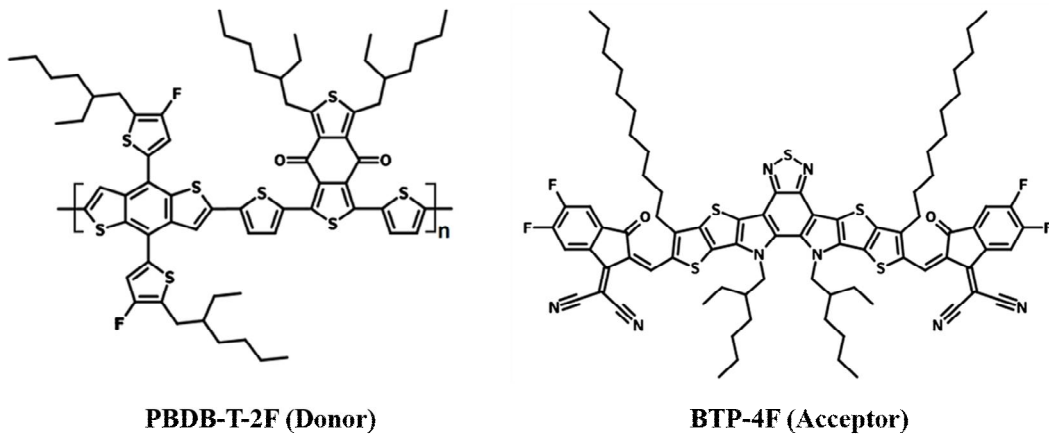
속도로 20s 동안 스핀 코팅을 하였다. 코팅을 완료한 후 전극을 증착하기 위해 기판을 식각한 후 열 증착기를 가동시켜  $3.0 \times 10^{-6}$  Torr의 고진공 상태에서 Al을 100 nm 두께로 증착을 하였다.

## 2) CB를 기반으로 한 태양전지 제작

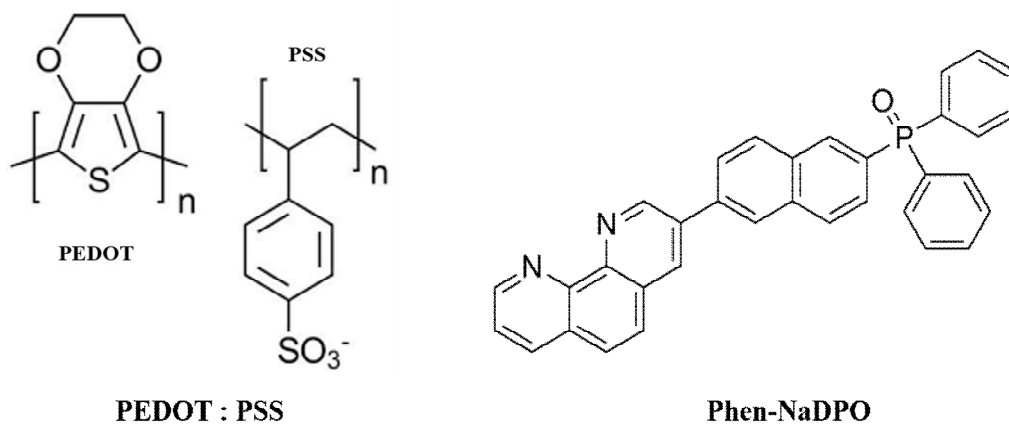
UV-Ozone 처리한 기판 위에 PEDOT:PSS (AI4083)을 도포한 후 5000 RPM의 속도로 30 s 동안 스핀 코팅을 하고, 150°C로 10분 동안 열처리를 진행하였다. 기판을 질소 분위기로 이루어진 글러브 박스에 넣어 CB에 녹인 PM6 : Y6 용액을 1200 RPM의 속도로 30s 동안 스핀 코팅하였다. 코팅이 끝난 후 별도의 열처리 과정은 거치지 않았다. 이후 전자 수송층으로 사용할 Phen-NaDPO를 5000 RPM의 속도로 20s 동안 스핀 코팅을 하였다. 코팅을 완료한 후 전극을 증착하기 위해 기판을 식각한 후 열 증착기를 가동시켜  $3.0 \times 10^{-6}$  Torr의 고진공 상태에서 Al을 100 nm 두께로 증착을 하였다. 최종적으로 완성된 태양전지 소자의 구조를 아래에 나타내보았다.



[그림 7] 완성된 태양전지 소자의 구조



[그림 8] 광활성층에 사용된 유기물



[그림 9] 정공 수송층 (PEDOT:PSS)과 전자 수송층(Phen-NaDPO)의 물질

### 2.2.3 제작한 소자의 특성 측정

#### 1) $J-V$ 특성 측정

소자의 효율을 측정하기 위해 source measurement (Keithley 2401)와 인공 빛 조사 장치인 Solar simulator (K201 LAB55, McScience Inc.)를 AM 1.5G ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )의 빛의 세기로 조정하여 태양전지의 특성 그래프 및 개방전압, 단락 전류밀도, 채움 인자를 조사하였다. 그리고 파장대별 내부 양자효율(External Quantum Efficiency; EQE)을 알아보기 위해 양자효율 측정 장비(Oriel IQE-200B, Newport Co.)를 이용하였다.

#### 2) Atomic force microscopy(AFM) 측정

CF와 CB 용매에 의한 광활성층 표면의 거칠기 및 형태의 차이 여부를 확인해보기 위해 AFM (Nano Cute, SII NanoTech.)를 사용하였다.  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  범위의 영역을 측정 하였으며, 소자 표면의 손상을 최소화하기 위해 tapping mode로 0.65 Hz의 속도로 측정하였다.

#### 3) 흡수도(Absorbance) 측정

광활성층에 사용된 용매에 따른 흡수도 및 흡광 영역의 차이를 확인해보기 위해 분광광도계(Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Technologies Inc.)를 이용하였다. 유리 기판 위에 광활성층만 코팅하여 300 nm부터 1100 nm의 파장영역까지 조사 하였다.

#### 4) $J_{SC}$ , $V_{OC}$ 의 Light intensity dependence 측정

빛의 세기에 따라 광활성층의 표면 및 내부 구조의 차이에 따른 재결합 분석을 위해 빛의 세기에 따른  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ 의 변화를 측정하였다. Solar simulator를 이용하여 처음 빛의 세기는 AM 1.5G ( $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ )로 하고, 이후 FS-ND 광량조절필터(UV Fused Silica Metallic Neutral Density Filter Set, Newport Co.)를 사용해 분석하였다.

## 5) Impedance spectroscopy 측정

용매에 따른 전하의 역학적 특성을 조사하기 위해 임피던스를 사용하였다. 임피던스 측정기로 트랩(Trap)과 전하의 재결합 및 이동 특성 IMPS (Intensity modulated photocurrent Spectroscopy)와 IMVS (Intensity-Modulated photoVoltage Spectroscopy)을 조사하였다. 임피던스 분석기 (IviumStat, IVIUM Tech.)를 이용하였고, 전하의 이동 임피던스 차이를 측정하는 파장 635 nm의 적색 light emitting diode(LED) 광원을 통해  $0.85 \text{ mW/cm}^2$  세기의 빛을 가하며 illumination 상태에서 바이어스 전압을 CF와 CB 각각  $V_{OC}$  조건인 0.86 V, 0.81 V로 하고, 주파수를 1 MHz부터 1 Hz까지 변화시키며 임피던스를 측정하였다. 전하의 재결합 시간과 이동에 걸리는 시간은 암전 상태에서 1MHz부터 1Hz까지 측정하였다.

## 6) FTPS-EQE 측정

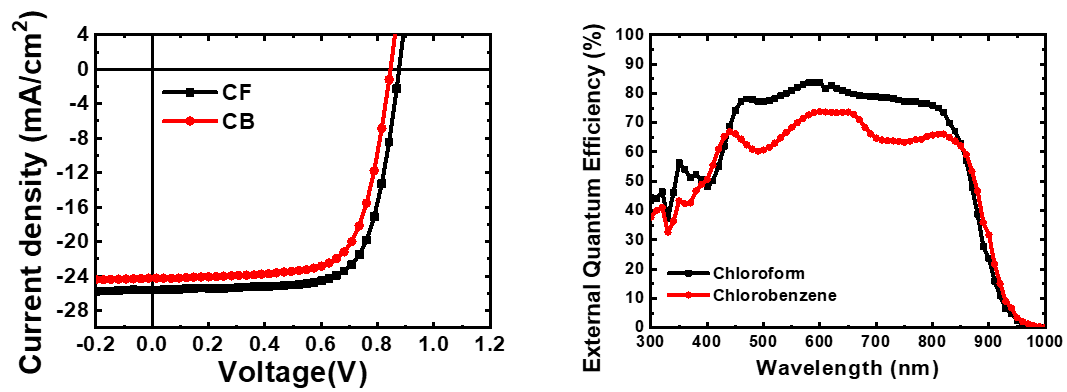
Near-IR (NIR) 영역 대 흡수를 측정하여 에너지 손실을 구하기 위해 Fourier-Transform Infrared Scopy (FTIR, INVENIO-R, Bruker)를 이용하여 NIR 영역 대 흡수도를 측정하였다. 측정 영역은 NIR 영역의 범위를 측정하였고 사용된 기판은 ZnSe를 이용하였다. 그리고 Electroluminescence (EL)가 일어나는 과정을 알아보기 위해 EL 측정장비(Maya 2000 PRO, Ocean Optics)를 이용하여 5 V의 전압을 인가해 측정했다.

## 2.3 실험결과

### 2.3.1 $J-V$ 특성 측정 결과

CF 또는 CB을 PM6 : Y6 광활성층의 용매로 사용하여 만든 태양전지 소자의 효율과  $J-V$  특성 그래프 및 외부양자효율 결과를 각각 아래에 나타내었다. 측정결과 CF을 용매로 사용한 태양전지 소자의 효율이 CB을 용매로 한 소자보다 더 높은 것으로 관찰되었다. 각각의 효율 요소를 비교해보면,  $J_{SC}$ 의 경우 두 용매 각각  $25.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $22.3 \text{ mA/cm}^2$ 로 확인되었고  $V_{OC}$ 의 경우 각각  $0.873 \text{ V}$ ,  $0.817 \text{ V}$ 로 측정되었다. 외부양자효율 (External Quantum Efficiency)를 측정해보았을 때도 CF를 이용해 제작한 소자가 모든 흡수 영역 내에서 CB를 이용해 만든 소자보다 높은 효율을 가지는 것을 확인 되었다.





[그림 10] 광활성층에 사용된 용매에 따른 소자의 J-V 특성 및 EQE 그래프

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	F.F (%)	PCE (%)
CF	0.876	25.6	71.6	16.1
CB	0.846	24.3	70.5	14.5

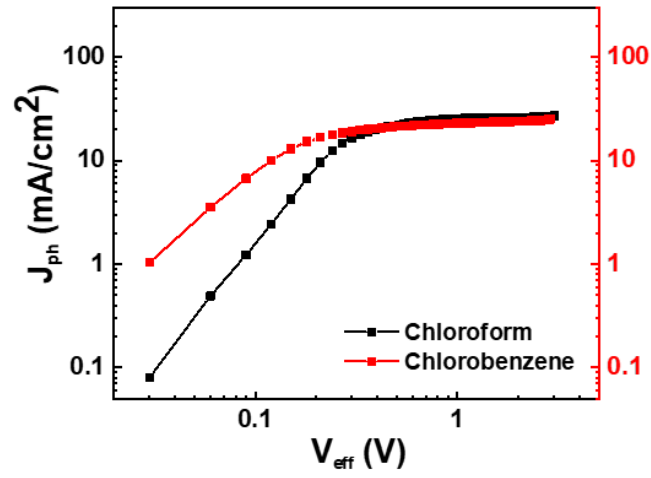
[표 1] CF과 CB에 따른 소자 효율

### 2.3.2 엑시톤 생성율 ( $G_{\max}$ )과 분리율 ( $P(E,T)$ )계산

유효 전압에 따른 전류밀도 측정을 통해 엑시톤 생성률과 분리율을 아래의 식을 이용해 계산해보았다.

$$G_{\max} = \frac{J_{sat}}{qL}$$
$$P(E, T) = \frac{J_{ph}}{J_{sat}} \times 100$$

여기서  $J_{sat}$ 는 포화 상태의 단락전류밀도,  $J_{ph}$ 는 수집된 광전류의 값,  $e$ 는 전하량,  $L$ 은 광활성 층의 두께이고,  $J_{ph}$ 는  $J_L - J_D$ 로,  $J_L$ 은 Illumination 상태에서의 전류밀도,  $J_D$ 는 Dark 상태에서의 전류밀도를 의미한다.  $V_{eff} = V_0 - V_a$ 로 정의되며  $V_0$ 는  $J_{ph}$ 가 0일 때의 전압 값을,  $V_a$ 는 걸어준 bias 전압을 의미한다<sup>[9]</sup>. 위 식을 이용해  $G_{\max}$ 와  $P(E, T)$ 를 계산한 결과를 아래의 그림 11와 표2에 나타내었다. CF으로 제작한 소자의  $G_{\max}$ 는  $1.61 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $P(E, T)$ 는 98.4 % 이며 CB으로 제작한 소자의  $G_{\max}$ 는  $1.47 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $P(E, T)$ 는 96.2 % 였다. 엑시톤 생성율과 분리율 모두 CF를 사용해 제작한 소자에서 더 높게 측정되었다.



[그림 11] effective voltage ( $V_{eff}$ )에 따른 Photocurrent density ( $J_{ph}$ ) 그래프

	Exciton generation rate $G_{max}$ ( $m^{-3}s^{-1}$ )	Exciton dissociation probability $P(E,T)$ (%)
CF	$1.61 \times 10^{27}$	98.4
CB	$1.47 \times 10^{27}$	96.2

[표 2] CF와 CB의 엑시톤 생성율과 분리율

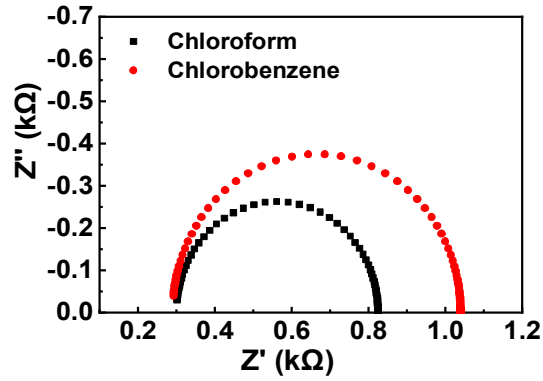
### 2.3.3 Impedance spectroscopy를 이용한 소자 분석

CB, CF 용매에 따른 소자의 전하 이동 저항도 및 이동 시간을 알아보기 위해 임피던스를 측정하였다. 우선, 전하 이동이 일어나는 중에 저항의 차이 조사해보았고 그 결과를 아래의 그림 12에 나타내었다. 측정 조건은 CF의 경우 0.86 V, CB의 경우 0.81 V로 설정하였고 적색 파장대의 빛의 조사하여 측정하였다. 그 결과, CF의 반원이 CB의 반원보다 더 축소된 형태로 측정되었고 이를 통해 CF로 제작한 소자 내의 전하 이동에 걸리는 저항이 작다는 것을 확인했다. 그리고 charge transport time과 recombination time을 조사하기 위해 IMPS와 IMVS를 측정해보았고, 결과는 아래 그림 13에 나타내었다. 전하 이동 시간과 재결합 시간은  $\tau_{t,r} = (2\pi f_{\min})^{-1}$ 를 이용해서 구할 수 있으며  $f_{\min}$ 은 측정을 통해 얻은 결과에서 허수부 임피던스가 가장 낮을 때의 주파수를 의미한다<sup>[11]</sup>. 이동 및 재결합에 걸리는 시간을 구해본 결과 이동 시간의 경우 CF의  $\tau_t$ 는 0.356  $\mu\text{s}$ ,  $\tau_r$ 은 24.8  $\mu\text{s}$ 가 나왔으며 CB는 각각 0.740  $\mu\text{s}$ , 27.1  $\mu\text{s}$ 로 계산되었다. 전하 이동 시간의 차이가 나는 원인을 자세히 알아보기 위해, 주파수에 따른 커패시턴스를 측정해 energetic distribution of trap density of state (tDOS)를 아래의 식을 이용해 구했다.

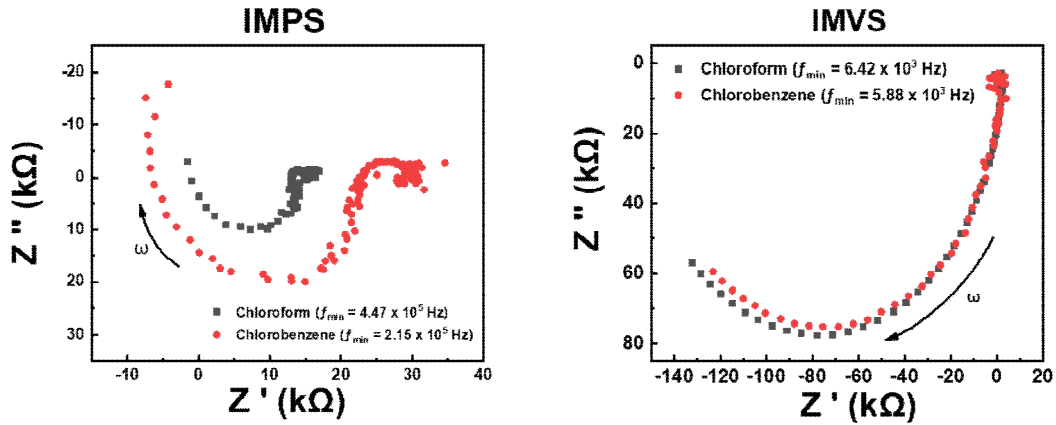
$$N_T(E_w) = -\frac{V_{bi}dCw}{qWdwk_B T}$$

$$E_w = k_B T \ln\left(\frac{w_0}{w}\right)$$

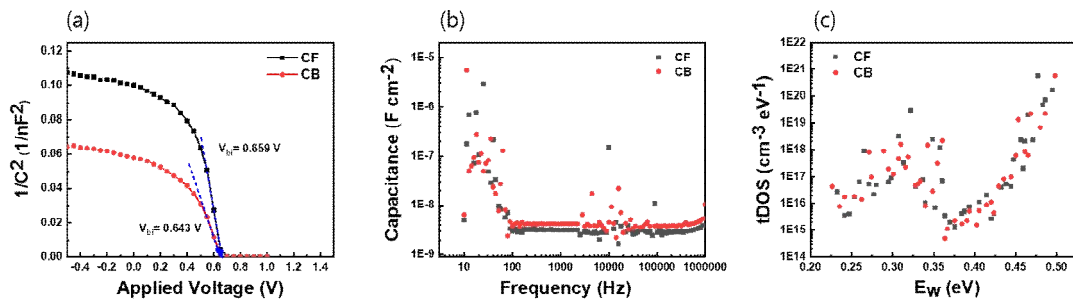
여기서  $V_{bi}$ 는 내부 전위, C는 커패시턴스,  $\omega$ 는 각진동수, q는 전하량,  $k_B$ 는 볼츠만 상수, T는 온도이며  $w_0$ 는 attempt-to-escape 진동수이다. CF와 CB 용매에 따른 광활성층의 tDOS를 조사해보았으나 뚜렷한 차이점 없이 두 용매 모두 비슷한 tDOS의 분포를 가지고 있었다. 그러나, 고 주파수 영역에서 보았을 때, CB이 더 높은 커패시턴스 값을 가지는 것을 확인했다. 이는 shallow trap이 CB로 제작한 소자에서 더 많이 존재한다는 것을 의미한다.



[그림 12] Illumination 상태의 CF과 CB의 임피던스 측정 결과



[그림 13] CF과 CB의 IMPS, IMVS 결과



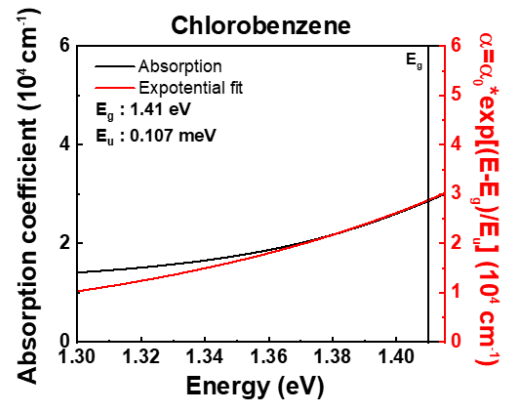
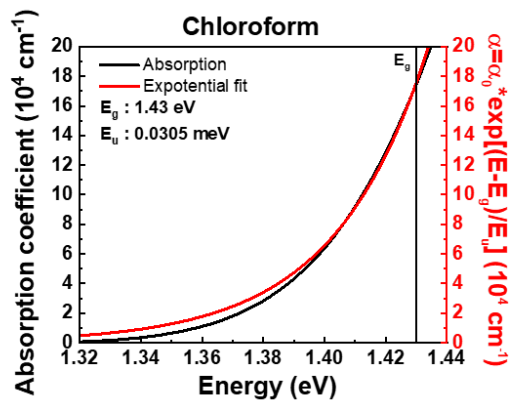
[그림 14] CF과 CB의 커패시턴스 측정 결과. (a) Mott-Schottky plot. (b) 주파수에 따른 커패시턴스 측정 (c) tDOS 분포 그래프

### 2.3.4 흡수도 측정을 이용한 Urbach 에너지 계산

트랩에 대한 추가적인 조사를 위해 흡수 스펙트럼을 이용해 흡수도를 측정 후 Urbach 에너지를 계산하였다. Urbach 에너지는 빛과 열에 의해 광활성층의 열화가 일어나 energetic disorder가 증가하여 발생하는 에너지로, 밴드갭 보다 낮은 흡수 영역에서 Urbach tail이라 불리는 흡수로 구할 수 있다. Urbach tail이라 일컬어지는 흡수도는 아래와 같은 수식으로 표현된다.<sup>[15]</sup>

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_g}{E_u}\right)$$

여기서,  $\alpha_0$ 는  $E_g$ 에서 optical absorption coefficient이며  $E_u$ 는 Urbach 에너지를 의미한다. 이 식을 이용하여 두 용매를 이용하여 제작한 소자의 Urbach 에너지를 아래의 그림 15과 같이 흡수도 그래프에 적용하여 구해보았다. Urbach 에너지를 구해보았을 때, CB로 제작한 소자에서 높은 수치를 가지는 것을 확인했다. 이로부터, CF로 제작한 소자보다 CB로 제작한 소자 내부에 많은 수의 트랩이 존재함을 알 수 있었다.

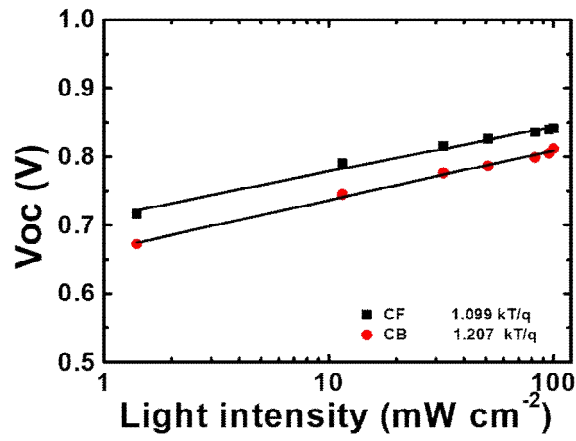
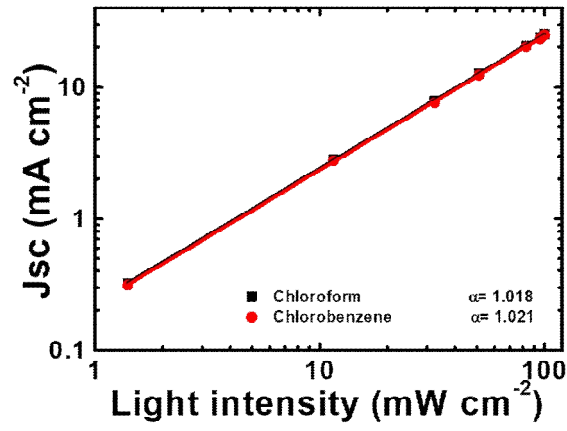


[그림 15] 흡수도 그래프에 적용된 Urbach tail

### 2.3.5 $J_{SC}$ , $V_{OC}$ 의 light intensity dependence 측정 결과

$J_{SC}$ 는 빛의 세기에 비례하여 증가하며  $J_{sc} \propto (I_{light})^\alpha$  ( $\alpha \leq 1$ )의 관계를 가진다. 유기 태양전지에서  $\alpha$  값은 1에 가까울수록 bimolecular recombination이 적게 일어난다는 의미를 가지는데, 빛의 세기에 따른  $J_{SC}$ 의 경향을 측정해본 결과 아래의 그림 16와 같이 CF과 CB의  $\alpha$ 값은 거의 동일하였다. 따라서 bimolecular recombination의 차이는 없는 것으로 확인되었다. Trap recombination 확인을 위해  $V_{OC}$  또한 같은 방식으로 측정해보았다. Light-intensity dependent  $V_{OC}$ 의 경우  $\ln(I_{light})$ 의 기울기를 구해 trap-assisted Shockley-Read-Hall (SRH) recombination의 정도를 확인할 수 있으며 기울기의 값이  $2k_B T/q$ 에 가까울수록 trap-assisted recombination의 정도가 크다는 것을 나타낸다. 여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수, T는 온도,  $q$ 는 전하량이다<sup>[10]</sup>. 실험 결과 CB의 기울기 값이 CF보다 0.108 kT/q 만큼 높았다. 이는 CB로 제작한 소자 내부에 더 많은 트랩이 존재해 이로 인한 재결합이 더 활발해진 것으로 분석된다.





[그림 16] 빛의 세기에 따른  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ 의 변화

### 2.3.6 FTPS-EQE를 이용한 에너지 손실 분석

유기 태양전지에서  $V_{OC}$  손실의 요소는 엑시톤 생성 및 분리( $\Delta E_1$ ), 방사성 재결합( $\Delta E_2$ )과 비 방사성 재결합( $\Delta E_3$ )에 의해 발생하며 에너지 손실을 구하는데 필요한 수식들을 아래에 정리하였다.<sup>[5],[6]</sup>

$$E_{loss} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

$$\Delta E_1 = E_g - qV_{oc}^{SQ}$$

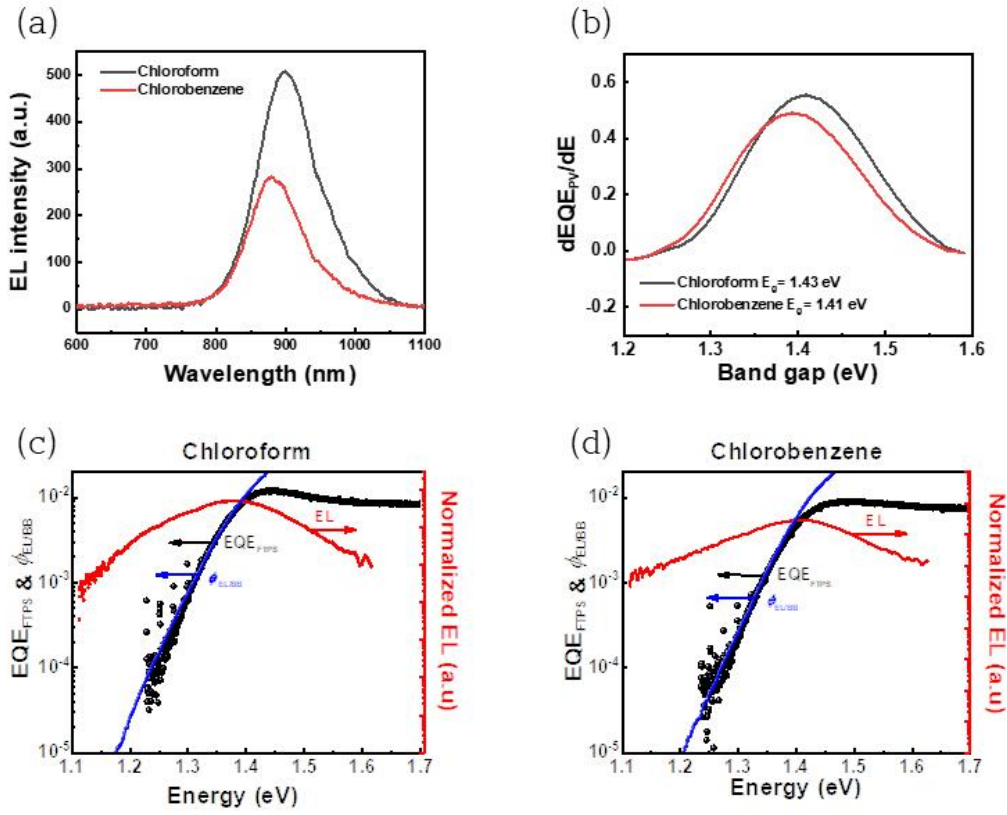
$$\Delta E_2 = qV_{oc}^{SQ} - qV_{oc,rad}$$

$$\Delta E_3 = qV_{oc,rad} - qV_{oc}$$

태양전지에서 발생하는 에너지 손실 정도를 알아내기 위해서는 위의 각각 3가지 요소들에 의한 에너지 손실을 파악해내는 것이 필요하다. 우선, 손실을 구하기 위해 EL을 측정해본 결과 CF와 CB의 peak 위치가 다른 것을 확인할 수 있었다. 그런 다음, 에너지 밴드 갭을  $E_g$ 을 구하기 위해 아래 그림 17의 EQE를 미분한 그래프 (b)를 아래의 식을 이용하여 구하였다.<sup>[7]</sup>

$$E_g^{PV} = \frac{\int E_g P(E_g) dE_g}{\int P(E_g) dE_g}$$

여기서,  $E_g$ 는 에너지 밴드갭이고  $P(E_g)$ 는 에너지 밴드갭의 분포를 의미한다. 위의 식을 이용한 결과 CF와 CB의 밴드갭은 0.02 eV 정도의 차이만 존재하였으며 크게 다르지 않음을 확인했다. 얻어낸  $E_g$ 을 이용해  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$ 를 구한 결과를 아래 표2에 나타내었다.  $\Delta E_1$ 와  $\Delta E_2$ 를 구하기 위해 사용된  $V_{OC}^{SQ}$ 는 Shockley-Queisser 이론을 사용하여 구하였고,  $V_{OC, Rad}$ 는 소자의 EL을 흑체의 방사(emission) 스펙트럼으로 나누어 FTPS-EQE에 적용하여 구하였다. 계산결과를 아래의 표3에 나타냈으며, 전체적인 에너지 손실은 CB를 사용한 소자에서 0.03 eV 정도 높았고 이는 소자의 J-V 곡선으로부터 얻은  $V_{OC}$ 의 차이와 비슷하며  $\Delta E_3$ 의 차이가 큰 것을 보았을 때, 비방사성 재결합에 의한 손실의 비중이 높았기 때문으로 분석된다.



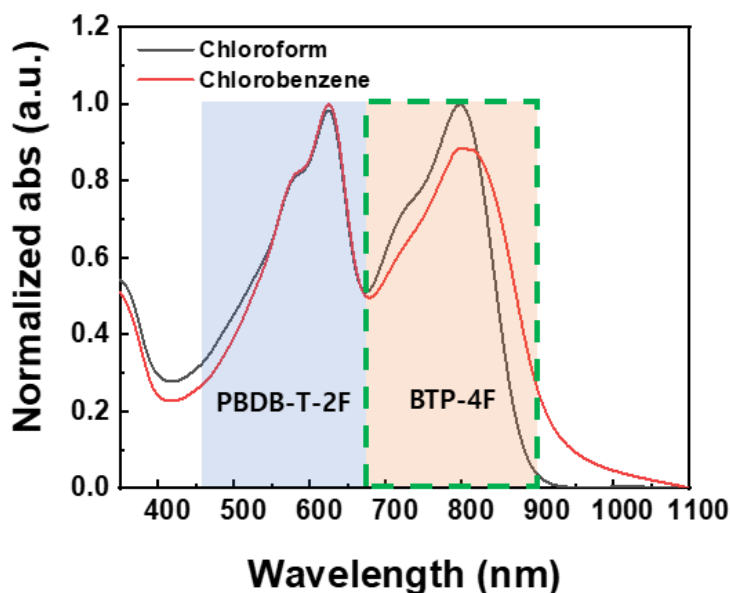
[그림 17] CF와 CB를 이용해 제작한 소자의 (a) EL 측정 결과 (b) Band gap energy (c) , (d) EL-Black Body radiation 그래프

	$E_g^{PV}$	$V_{OC}$	$V_{OC}^{SQ}$	$\Delta E_1$	$V_{OC}^{rad}$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$	$E_{loss}$
CF	1.43	0.88	1.19	0.24	1.02	0.17	0.15	0.56
CB	1.41	0.85	1.17	0.24	1.04	0.13	0.22	0.59

[표3] CF와 CB로 제작한 소자의 에너지 손실

### 2.3.7 흡수도 측정 결과

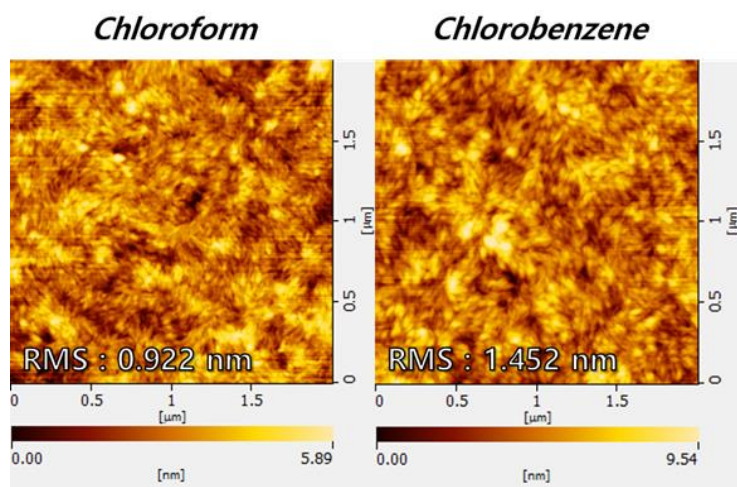
CF 또는 CB을 용매로 사용한 광활성층의 흡수도를 아래의 그림18에 나타내었다. 일반적으로 PM6의 흡수 영역대는 500-700 nm이고, Y6의 흡수 영역대는 600-1000 nm이다<sup>[8]</sup>. 흡수도를 측정한 후 결과를 확인해보았을 때, donor 물질인 PM6에서의 두 용매 간에 흡수도와 흡수 영역대의 차이가 거의 없음을 알 수 있었지만, acceptor 물질인 Y6의 경우 CB를 용매한 광활성 층에서 흡수도가 CF보다 낮게 나왔을 뿐만 아니라, 흡수 영역 대에서도 차이가 존재함을 확인했다. 이로부터 두 용매 간에 Y6 분자를 구성하는 구조의 차이가 존재할 것이라고 판단된다.



[그림 18] CF 또는 CB이 적용된 광활성층의 흡수도

### 2.3.8 Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용한 표면 분석

광활성층의 표면 형태에 대한 분석을 하기 위해 AFM측정을 했다. 아래 그림 19에 AFM을 이용해 용매별 광활성층의 표면을 측정한 topography 사진을 두었다. 측정 결과, CB를 사용한 광활성층의 표면의 RMS 거칠기는 1.452 nm, CF의 경우 0.922 nm로 CB를 사용한 소자의 표면 거칠기가 더 높음을 확인할 수 있었다. 또한 부분적으로 PM6 : Y6 간의 aggregation 현상도 일어남을 알 수 있었으나, 거시적으로 두 용매 간에 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다.

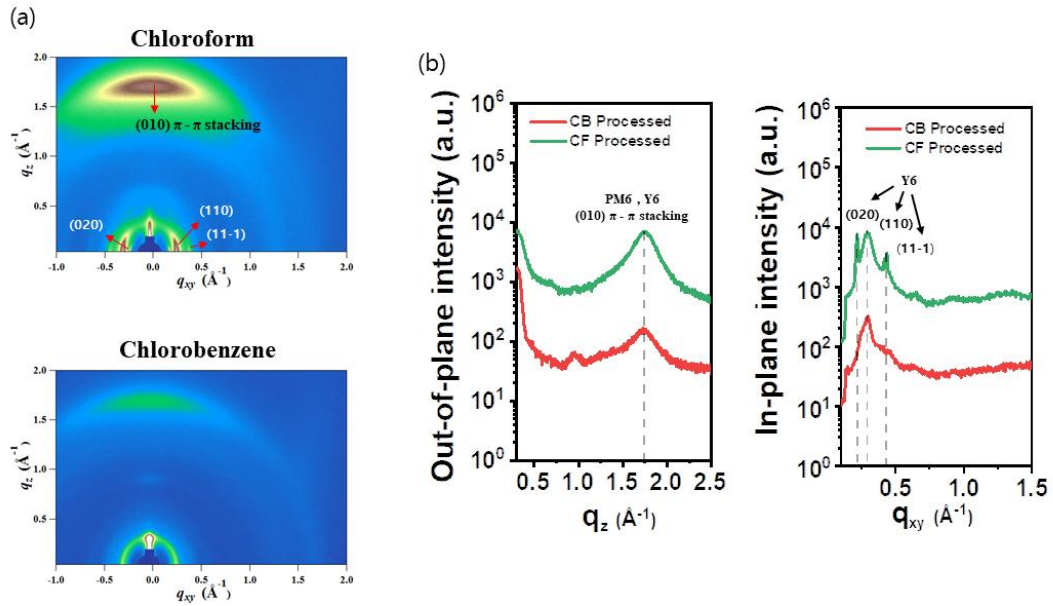


[그림 19] 사용된 용매 별 광활성층의 표면 AFM 이미지

### 2.3.9 Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)를 이용한 고분자 배향 파악

GIWAXS를 통해 두 용매 간 PM6 : Y6 광활성층의 구조 차이를 확인해보았다. 측정 결과 아래의 그림 20와 같은 회절 패턴이 형성되는 것을 확인하였다. 확인 결과, 두 용매 모두 Out-Plane (OP)에서  $1.74 \text{ \AA}^{-1}$ 에 위치한  $(0\ 1\ 0)$  결정면 회절이 일어났다. 이 회절은 face-on 방향으로 나열된 PM6와 Y6의  $\pi$ - $\pi$  stacking에 의한 회절이며, CF용매에서 intensity가 더 큰 것을 확인하였다. In-Plane (IP)의 경우에는 두 용매에 차이가 존재하였다. CF의 경우에는  $(0\ 2\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 1\ -1)$  결정면에서 회절이 각각  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.29 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.44 \text{ \AA}^{-1}$ 의 위치에서 발생했다. 반면, CB의 경우엔  $(1\ 1\ 0)$ 의 결정면에서만 뚜렷한 peak가 형성되었다. CF의  $(0\ 2\ 0)$ 과  $(1\ 1\ -1)$  회절을 보았을 때, Y6 분자는 face-on 방향의 배향

을 가지며 기판 표면으로부터 약간 기울어져 반 수직적인 구조를 가지는 것을 알 수 있다<sup>[16]</sup>. 따라서, 이러한 분자 배열이 수직적인 전하 이동을 향상시켜 소자의 전하 추출을 높였을 것으로 보이며, CB에서 이러한 peak가 형성되지 않은 것을 보아 Y6 분자 배열이 고르게 형성되지 않아 전하 이동에 손실을 야기했을 것으로 판단된다.



[그림 20] (a) CB와 CF의 GIWAXS pattern과 (b) CB와 CF의 scattering profile

### 3. 결론

PM6 : Y6 광활성층의 용매로 CF과 CB을 적용해보았을 때, CB을 이용한 소자의 효율이 CF를 용매로 제작한 소자보다 현저하게 낮았다. 이러한 현상을 이전의 연구들에선 광활성층의 모폴로지에만 중점을 두고 그 원인이 분석되었다. 본 연구에서는 좀 더 내부적인 변화에 대해 심층적으로 분석하고자 했다. 우선, 두 용매로 만든 소자의 효율 요소들을 비교했을 때, CF를 용매로 만든 태양전지 소자의  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF가 모두 높았다. 그 중  $J_{SC}$ 가 9% 가량 큰 차이를 보였고  $V_{OC}$ 는 5%의 차이를 보였으며 외부 양자 효율 측정에서도 모든 파장 영역에서 높은 양자 효율을 보여주었다. 유효전압에 따른 광전류밀도 분석 결과 CB와 CF 사이 엑시톤 생성률과 분리율이 각각 8.7 %, 2.2 % 차이가 나는 것으로 관찰 되었으며, 임피던스 측정을 통한 전하의 이동 및 재결합 특성 조사에서는 전하 이동에 걸리는 시간은 CF와 CB 각각 3.56  $\mu$ s, 7.40  $\mu$ s, 재결합에 걸리는 시간은 24.8  $\mu$ s, 27.1  $\mu$ s임이 확인되었다. 주파수에 따른 커패시턴스를 측정을 통해 확인한 shallow 트랩 분포는 CB 소자에서 더 많았고, Urbach 에너지는 CB로 제작한 소자에서 0.107 meV로 0.0305 meV인 CF 소자보다 높은 것을 확인했으며, 빛의 세기에 따른  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  측정을 통해 트랩에 의한 recombination이 CB로 제작한 소자에서 더 활발하게 일어남을 확인하였다. FTPS-EQE와 EL을 측정해 에너지 손실을 분석한 결과, CB 소자에서 non-radiative recombination에 의한 전압 손실이 CF 소자에 비해 크다는 것이 확인되었다. 일반적으로 용매에 따른 태양전지 성능의 차이는 광활성층의 모폴로지 변화에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 실제 AFM 측정을 통한 거시적 모폴로지 차이 분석에서는 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았으나, GIWAXS를 통한 미시적 모폴로지 분석에서는 CB로 제작한 소자의 Y6 분자와 CF로 제작한 소자의 Y6 분자 사이에 구조적인 차이를 보임이 확인되었다. 따라서, CB와 CF 용매에 따른 소자의 성능차이는 Y6의 모폴로지가 In-plane의 (0 2 0)과 (1 1 -1) 결정면에서 형성된 구조적인 차이를 보임에 따른 것으로 분석되며,, 엑시톤 생성률과 분리율의 차이 및 전하재결합 차이, 전압 손실 역시 이러한 Y6의 모폴로지 차이에 따른 것으로 판단되었다.

#### 4. 참고문헌

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2019.
- [2] 박선영, 홍기현, 임동찬. (2014). 유기태양전지의 효율 및 수명 향상을 위한 기능성 계면 소재 연구. *공업화학*, 25(5), 447-454.
- [3] Nho, Sungho, Baek, Gyoelim, Park, Sujung, Lee, Bo Ram, Cha, Myungjoo, Lim, Dong Chan, Seo, Jung Hwa, Oh, Seung-Hwan, Song, Myoung Hoon and Shinuk Cho, "Highly efficient inverted bulk-heterojunction solar cells with a gradiently-doped ZnO layer", *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) : 240-246.
- [4] Kang, Moon-Sung, and Yong Soo Kang. "Development Trends and Perspectives of Organic Solar Cells." *Applied Chemistry for Engineering* 16.2 (2005): 159-168.
- [5] S. Matthew Menke, Niva A. Ran, Guillermo C. Bazan, Richard H. Friend. "Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime", *Joule*.2 (2018) : 25-35
- [6] Vandewal, Koen and Tvingstedt, Kristofer and Gadisa, Abay and Inga, Olle and Manca, Jean V . "Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells". *Phys Rev B*.81(2010): 125-204
- [7] Rau, Uwe and Blank, Beatrix and Müller, Thomas C. M. and Kirchartz, Thomas. "Efficiency Potential of Photovoltaic Materials and Devices Unveiled by Detailed-Balance Analysis", *PhysRevApplied*.7 (2017): 044016.
- [8] Yan, T. T., Song, W., Huang, J. M., Peng, R. X., Huang, L. K., Ge, Z. Y., "16.67% Rigid and 14.06% Flexible Organic Solar Cells Enabled by Ternary Heterojunction Strategy." *Adv. Mater.* 2019, 31, 1902210.
- [9] Wang, T., Yang, X., Bi, P., Niu, M., Feng, L., Liu, J. and Hao, X. (2019), Effective Exciton Dissociation and Reduced Charge Recombination in Thick-Film Organic Solar Cells via Incorporation of Insulating Polypropylene. *Sol. RRL*, 3: 1900087.
- [10] V. Bharti, A. Sharma, V. Gupta, G. D. Sharma and S. Chand, "Improved hole mobility and suppressed trap density in polymer-polymer dual donor based highly efficient organic solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108, 073505.
- [11] Cho, S., Kim, K., Heo, J. et al. "Role of additional PCBM layer between ZnO and photoactive layers in inverted bulk-heterojunction solar cells." *Sci Rep* 4, 4306 (2014).
- [12] Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C. et al. "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells". *Nat Commun* 5, 5784 (2014).
- [13] Duan L, Elumalai NK, Zhang Y, Uddin A. Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2019;193:22-65
- [14] Yanbo Li, Wei Song, Tingting Yan et al. "Enhanced efficiency of organic solar cells via Si-based non-conjugated small-molecule electrolyte as cathode interlayer". *Organic Electronics*, 85, 105863 (2020)
- [15] R. A. Street , K. W. Song , S. Cowan , *Organic Electronics* 2011 , 12 , 244
- [16] Zhu, L. et al. Efficient organic solar cell with 16.88% efficiency enabled by refined acceptor crystallization and morphology with improved charge transfer and transport properties. *Adv. Energy Mater.* 10, 1904234, (2020).



[17] 정대현, 박진호. (2013) 유기태양전지 상업화를 위한 이슈 분석. KISTI.

Abstract

## Effect of casting solvent on the performance of non-fullerene polymer solar cells

울산대학교 대학원  
물리학과  
류지호

Organic solar cells (OSCs) have received great attention as the energy source of future mobile electronic devices because of advantages such as transparency and flexibility. However, the low efficiency and low stability of OSCs still remains an obstacle that must be overcome for commercialization. Selecting an appropriate solvent is important to induce better morphology of the photoactive layer to enhance the performance of OSCs. Chloroform (CF) and Chlorobenzene (CB) are typically used solvents in OSCs fabrication. CF has excellent dissolving power, but it is highly volatile at room temperature. Thus, in order to obtain a thin photoactive layer having a uniform morphology, skilled techniques and careful attention are required. Contrastively, CB can easily apply to various thin film deposition processes due to low volatility, but dissolving power is a little lower than that of CF. In general, there is no performance difference between these solvents in fullerene-based OSCs. However, in the case of a non-fullerene-based solar cell, there is a significant difference in performance between the device fabricated using CB solvent and the device fabricated with CF solvent.

In this study, we have investigated the performance difference caused by CB and CF in PBDB-T-2F (PM6) : BTP-4F (Y6) non-fullerene-based solar cells. The PM6:Y6 solar cells with CF solvent yielded a PCE of 16.1 % with a  $J_{sc}$  of 25.6 mA/cm<sup>2</sup>, a  $V_{oc}$  of 0.876, a  $FF$  of 71.6%. PM6:Y6 solar cells with CB solvent yielded a PCE of 14.5% with a  $J_{sc}$  of 24.3 mA/cm<sup>2</sup>, a  $V_{oc}$  of 0.846, a  $FF$  of 70.5%. Analysis of photo-current density versus effective voltage showed the difference of exciton generation rate and dissociation rate were 8.7% and 2.2% for the CF and CB solvent, respectively. Charge transport

property and recombination time via impedance measurement showed that charge transport time were 3.56  $\mu\text{s}$ , 7.40  $\mu\text{s}$  and charge recombination time were 24.8  $\mu\text{s}$ , 27.1  $\mu\text{s}$ , for the CF and CB solvent, respectively. Capacitance measurement versus frequency showed the shallow trap density was higher in the device processed with CB. Urbach energy was higher in CB (0.107 meV) than that of device with CF (0.0305 meV). Light-intensity dependent  $J_{\text{sc}}$ ,  $V_{\text{oc}}$  results also showed that the trap-assisted recombination was more actively occurred in device processed with CB solvent. The energy losses analysis by FTPS-EQE and EL showed that the voltage loss caused by non-radiative recombination in CB devices are larger than that of CF devices.

In general, it is known that the performance difference in polymer solar cell depending on the solvent is significantly affected by the morphology change of the photoactive layer. Although no significant difference in macroscopic morphology was not observed in AFM study, microscopic morphology obtained by GIWAXS measurement exhibited a difference in molecular orientation of Y6 between the device with CB and the device with CF. Thus, the performance difference between the device processed with CB and the device processed with CF was attributed to the difference in charge recombination and voltage loss caused by structural difference of Y6.

감사의 글

학문에 대한 호기심과 도전 욕구로 대학원에 진학한지 어느덧 2년이 지나 이 글을 쓰는 날이 오게 되었습니다. 2년이라는 기간 동안 많은 것을 느끼고 배우며 지내왔던 시간들을 이 글로 마침표를 지으려니 기쁘기도 하지만, 한편으론 공허한 느낌도 드는 순간입니다. 대학원에 진학함으로써, 문제점들에 대해 다방면으로 사고를 확장하고 목표를 향해 지속하는 끈기를 기를 수 있는 의지를 얻을 수 있었습니다. 이처럼 제가 성장할 수 있었던 것은, 대학원 생활을 하면서 지원해준 분들이 있었기에 가능하였습니다. 우선, 많이 부족한 저를 포기하지 않고 끊임없이, 열정적으로 지도 해주시며 학생들을 믿고 자유로운 연구 분위기를 조성해주신 조신욱 교수님께 깊은 감사를 드리고 싶습니다. 교수님의 가르침을 통해 많은 것을 배우고 깨달을 수 있었습니다. 그 다음, 힘든 순간 언제나 옆에서 든든히 지지해주시고 고민해주시며 바쁜 순간에도 힘든 내색 없이 친절하게 옆에서 지원해준 정말 고마운 동찬이 형, 실험실 대표로서 정신없는 와중에도 후배들을 위해 적극적으로 가르쳐 주고 항상 실험실에 긍정과 생기를 불어 넣어주시는 분위기 메이커 수정이 누나, 늘 부지런하고 꼼꼼하며 걱정거리들을 다정히 들어주고 이야기해주셨던 외유내강한 도희 누나, 도움이 필요할 때 언제나 웃으며 흔쾌히 도와준 마음이 고운 외국인 Nhan, 나이는 어리지만 선배로서 이것저것 많은 도움을 주고 힘이 되어준 혼정이와 은송이, 마지막으로 지금까지 학업을 이어갈 수 있게 묵묵히 지원해주시고 힘이 되어주신 가족에게 감사를 드리고 싶습니다. 힘들고 지치는 순간들이 많았지만 좋은 환경과 든든한 동료들이 있었기에 포기하지 않고 끝까지 마무리할 수 있었습니다. 정말 행운이었습니다. 이제 8년 동안 가지고 왔던 학생 신분을 떼어내고 사회인으로 나아가야 한다고 생각하니 기대가 되기도 하지만 두려움도 느껴지기도 합니다. 하지만, 대학원에서 생활하면서 훌륭한 동료들에게 배워왔던 학문적인 기술, 사람들과 교류하는 방식 등이 저에게 큰 동력이 되어줄 것이라고 믿고 계속해서 나아가겠습니다.

2020.12.20

류 지 호 올림