

# CELIV 기법을 이용한 고분자 태양전지 소자의 전하 수송 및 재결합 분석

임경근 · 최미리 · 이태우

## 1. 서론

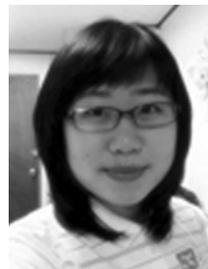
CELIV(charge extraction by linearly increasing voltage)는 무기 혹은 유기 반도체 필름에 대한 연구에 많이 활용되는 방법으로 벌크 이종접합(bulk heterojunction) 유기태양전지 혹은 유기 포토다이오드 필름 내부의 전하의 이동도를 측정하는데 주로 사용된다.<sup>1-8</sup> 측정하는 시스템이 높은 전하 수송체 농도를 가지는 경우, 어두운(dark) 상태에서도 필름 안에 전하가 많이 존재하여 평형 전하를 추출하는데 특별한 빛이 필요 없게 된다. 하지만 도핑되지 않았거나 낮은 전도도를 가지는 유기 반도체 필름을 측정할 경우에는 필름 내부의 전하 농도가 높지 않아 측정 전에 빛을 쬐어주어 광전하를 만들어 주는데, 이를 photo-CELIV라고 한다. 또한 time-of-flight(TOF) 방식이나 field effect transistor(FET) 방식보다 소자 구동 상황과 유사한 조건에서 이동하는 전하의 특성을 관찰 가능하다. 광 필름으로 여기시켜 주게 되면 유기층 내부에서 빛에 의해 광전하가 생기게 되고, 그 뒤에 삼각형 형태의 전압을 가해주게 되어 시간에 따른 전류의 추출 거동을 관측하여 박막의 전하 이동도와 수명을 구할 수가 있는데, 유기태양전지의 경우 대부분이 이 photo-CELIV 방법을 사용하여 많은 연구가 진행 중이다. 이 CELIV 방법은 TOF 방식처럼 전하 이동도를 측정하는 데 유용하게 사용될 수 있을 뿐 아니라 전하 수송체 농도 및 이분자 재결합(bimolecular recombination) 현상을 분석하는데 유용하게 활용될 수 있다. 따라서 본문에서는 CELIV의 원리와 이를 이용한 유기태양전지에서의 전하 추출을 이용하여 전하 수송체 이동도 및 수명 분석, 전하 수송체 분산도 분석, 그리고 전하 수송체 농도 및 이분자 재결합 현상

분석법에 대해서 기술하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 CELIV 개요

유기 또는 무기 반도체 박막에서 전하 수송체의 시간의존성 이동도 및 수명과 농도를 측정하기 위한 방법으로 CELIV 테크닉이 개발되었다.<sup>9-12</sup> 기존에 100~300 nm 정도의 박막에서의 광유도 전하 수송체(photoinduced charge carrier)의 이동도를 결정하는 것은 소자와 유사한 조건에서 직접적으로 수행하는 것이 어려웠다. 벌크 이종접합(heterojunction) 태양전지의 이동도는 기존의 TOF 기법이나<sup>5,13</sup> FET 방식<sup>14</sup> 이용하여 분석되었지만 두 방법 모두 측정에 한계가 있다. 먼저 TOF 기법은 주어진 두께의 샘플을 광유도 전하 수송체의 2차원 면(sheet)이 지나갈 때 소요되는 통과 시간(transit time)을 측정하는 기법으로 측정에 필요한 광활성층 블렌드 박막의 광학 밀도



**최미리**  
2010 POSTECH 신소재공학과(학사)  
2010~ POSTECH 신소재공학과  
현재 (석박사통합과정)



**임경근**  
2009 부산대학교 나노과학기술학부(학사)  
2009~ POSTECH 신소재공학과(석사과정)  
현재



**이태우**  
1997 KAIST 화학공학과(학사)  
1999 KAIST 화학공학과(석사)  
2002 KAIST 생명화학공학과(박사)  
2003 Bell Laboratories, 박사후 연구원  
2008 삼성전자 종합기술원 전문연구원  
2008~ POSTECH 신소재공학과 조교수  
현재

### Charge Transport and Recombination in Polymer Solar Cells by Using a CELIV Technique

포항공과대학교 신소재공학과(Kyung Geun Lim, Mi-Ri Choi, and Tae-Woo Lee, Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea) e-mail: twlee@postech.ac.kr

(optical density)가 높고 두께가 적어도 1  $\mu\text{m}$  정도로 두꺼워야 한다. 1  $\mu\text{m}$ 의 두께는 태양전지 소자에서 최적화된 광활성층 박막 두께의 3~10배에 가깝기 때문에, 박막 모폴로지에 영향을 받는 전하의 이동도를 분석하기에 적합하지 않다. 또한 TOF에서 전하 수송체 개수는 정전용량 전하(capacitive charge)의 약 10% 수준으로 제한된다. 한 예로 TOF 조건에서 계산된 최대 전하 수송체 농도는 실제 AM 1.5 조건에서 노광된 태양전지 소자에서 발생한 전하 수송체 농도보다 한 자리수 이상 차이로 적어서 실제로 태양전지에서 광유도에 의해서 생성되는 전하 수송체의 형성 조건을 반영하지 못한다. 또한 TOF 기법은 낮은 이동도를 가지는 비정질 유기물 박막에 사용이 많이 되는데 유전 이완 시간(dielectric relaxation time) ( $\tau_\sigma$ )이 전하 수송체 통과 시간(charge carrier transit time) ( $\tau_T$ )보다 커야 하는 필요조건이 있다( $\tau_\sigma > \tau_T$ ). 그렇지 않으면 통과하는 전하들(drifting charges)이 반대 전극에 도달하기 전에 이완되어 버리게 된다. 한편 FET에서는 전기장에 의하여 게이트 절연층 위로 유도된 전하 수송체가 반도체 박막을 통해 소스 전극에서 드레인 전극으로 수평한 방향으로 흐르지만, 태양전지는 샌드위치 형이므로 전하 이동도가 측정되어 지는 소자 구조가 태양전지 소자와 다르다는 문제점이 있다. 또한 FET에서 광활성층의 전하 수송체 이동도는 절연층 근처의 매우 얇은 층(<20 nm)의 모폴로지(morphology)에 매우 크게 영향을 받기 때문에, 이러한 계면 모폴로지 특성이 전체 박막의 벌크 특성과 비교하여 차이를 보이게 되면 광활성층 전체 박막의 전하 수송특성을 제대로 반영하지 못한다.

CELIV를 통하여서는 광활성층이 수백나노미터 두께 수준인 벌크 이종결합 태양전지의 전하 이동도와 수명이 동시에 측정 가능하다.<sup>4,5</sup> 또한 한 방향에서 유입되는 전하를 차단하는 전기적 접촉(contact)이 있는 구조에서 박막의 평형 전하 이동도(mobility of equilibrium charge carriers)와 벌크 전도도(bulk conductivity)가 측정 가능하며, 빛에 의하여 생성된 전하 수송체들이 density-of-state(DOS)에서 이완되는 과정에 대한 연구가 가능하다.<sup>5</sup> 그러므로 시간 의존성 전하수송체 이동도 및 빛에 의해서 생성된 전하 수송체들의 농도가 전류 경과(current transients)를 통해서 실험적으로 동시에 측정이 가능하다.<sup>1,15</sup>

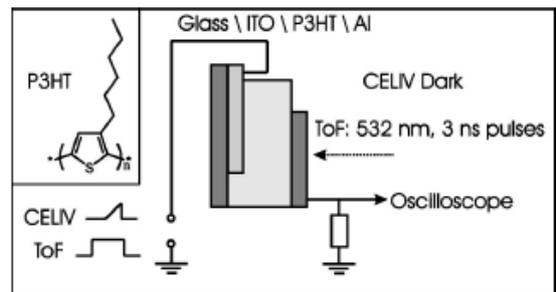
비결정성 고분자에서 대전 입자가 Gaussian DOS 분포를 가진 편재화 준위(localized state) 간에 호핑(hopping)에 의하여 전달된다고 가정할 때, 빛에 의해 생성된 캐리어는 열적 평형에 도달하기 전, 그리고 전하 이동도가 특정 값으로 안정화 되기 전에 DOS에서 낮은 에너지 상태로 이완되어 진다. 이러한 비평형적인 광전류의 흐름은 전하 농도 및 이동도의 동시적 이완에 의해 영향을 받으므로, CELIV 측정법에 의한 분리적이고 동시적인 측정이 필수적이다.<sup>16</sup>

고분자와 풀러렌(fullerene)에 기초한 태양전지에서 전하 추출은 대부분 전기장에 의한 표류(field driven drift)에 의한 것으로 이해가 되지만 확산에 의한 추출도 무시할 수 없고 특히 전극 근처에서는 더욱 그렇다.<sup>17-19</sup> 전하 수송체가 이동한 거리( $l$ )는 전하 이동도( $\mu$ ), 전하의 수명( $\tau$ ), 그리고 전기장 세기( $E$ )의 곱으로 표현이 된다( $l = \mu \tau \cdot E$ ). 그래서 전하 이동도와 수명을 고려해야 태양전지 소자의 전하 추출을 이해할 수가 있는데, CELIV는 이와 같은 기본적인 물리적 파라미터를 도출하고 기존 원리를 해석할 때 유용하게 응용될 수 있다.

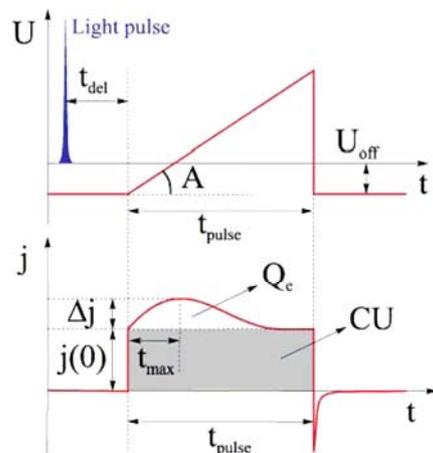
## 2.2 CELIV 원리

**그림 1**에서 보는 바와 같이 photo-CELIV 측정을 위한 셋업은 선

형적으로 증가하는 전압 펄스를 제외하고는 기본적으로 TOF 방식과 동일하다. Photo-CELIV에서는 나노초 펄스 레이저(nano-second pulse laser), 지연 발생기(delay generator), 함수 발생기(function generator), 그리고 디지털 저장 오실로스코프(digital storage oscilloscope)가 사용된다. 측정 소자는 일반적인 유기 태양전지 소자의 구조로 투명 전극인 ITO와 음극으로 사용되는 Al과 같은 금속 사이에 광활성층이 위치하고 있는 구조이다.<sup>6</sup> **그림 2**에서는 인가된 전압 펄스와 전류 응답에 대한 시간 개념도(schematic time diagram)를 보여 주고 있다. CELIV의 기본 개념은 삼각형 모양의 전압 펄스 [ $U(t) = At$ ]가 reverse (ITO쪽을 negative terminal에 연결)로 소자에 가해지면 평형 전하 수송체(equilibrium charge carriers)가 추출되어지고 오실로스코프를 통해 추출된 전류 경과(extraction current transient)를 기록한다. 빛에 의해 광전류를 생성하기 위하여 광 펄스(light pulse)를 먼저 가해 주고 일정 지연시간(delay time,  $t_{del}$ )이 지난 후 선형 램프 전압(voltage ramp)이 인가된다. 광에 의해 발생한 전하 수송체는 재결합(recombination)을 하거나 내부 전기장(built-in electric field)의 영향에 의해서 소자 외부로 추출되어 질 수 있다. 여기서 소자 내부 전기장이 전하 추출에 영향을 주는 것을 방지하기 위하여 정방향 DC 오프셋 전압(forward bias dc offset voltage) ( $U_{off}$ )에 의해서 보상한다. 다시 말하면,  $U_{off}$  전압을 사용하게 되면 소자 내에서 전하 수송체들이 소자 내부에 계속 남아있게 하거나 재결합하게 만들므로 광전류를 최소화할 수 있다. 광여기를 한 후 조정된 지연시간  $t_{del}$  뒤에 램프 전압을 가하면 빛에 의해 생성되어 재결합되지 않고



**그림 1.** 레이저 펄스를 이용하여 광유도에 의한 전류 경과를 측정하기 위한 CELIV와 TOF 시스템의 구성.<sup>6a</sup>



**그림 2.** CELIV 측정에서 인가된 삼각형의 전압 펄스(위)에 반응하여 회로에 흐르는 전류 경과(current transient) 반응(아래).<sup>5</sup>

남아 있는 전하가 추출되게 된다. 선형 램프 전압을 인가 후 **그림 2**에서 보는 바와 같이 RC 미분 회로 특성에 의한 전류 계단(current step)인 정전용량 변위 전류(capacitive displacement current)  $j(t)$ 가 초기에 발견이 된다. 이 전류 계단은 샘플의 기하 정전 용량(geometric capacitance)에 의해서 발생하며  $j(t) = \epsilon \epsilon_0 A / d (d : \text{전극간 간격}, \epsilon : \text{dielectric constant}, \epsilon_0 : \text{vacuum permittivity}, A : \text{전압증가 속도 } A = dU/dt)$ 에 의해서 정의된다. 램프 전압을 인가함에 따라 절연체의 반응은 정전용량 변위 전류  $j(t)$ 에 해당하는 안정화된 지속(plateau) 값을 가지는 즉, 사각형 모양의 전류 경과를 보인다. 초기 전류 계단  $j(t)$  이후에 전류는 박막에서 수송되는 전하에 의해서 유도되는 전도성에 관련된 전류  $\Delta j$ 가 나타난다.  $\Delta j$ 는 인가 전압의 증가에 의한 전하 수송체의 추출이 모두 이뤄질 때까지 계속적으로 증가하다가, 이후 전극으로부터 아무런 전하 주입이 없고 전압이 충분히 길게 인가되면 전류는 정전용량 변위 전류까지 하락하게 된다.

빛을 가해주지 않은 어두운 상태에서 전압을 소자에 인가했을 때 전하의 추출을 관찰할 수 없지만, 짧은 레이저 섬광(laser flash)을 쬐어 주게 되면 전하가 생성되고, 전하의 재결합이 일어난다. 소자의 내부 전압 하에서는 재결합 대신 전하가 추출되고 이는 추출 전류를 통해 확인할 수 있다. 즉 이 경우 추가적으로 추출된 전하에 의한 전류가 관찰되는데 이를 시간에 대해서 적분하면 **그림 2**의  $Q_e$ 와 같이 나타난다( $Q_e = S \int_0^{t_{pulse}} A j dt, CU = S \int_0^{t_{pulse}} j(t) dt, S$ 는 전극의 면적). 전하 수송체는 적절한 지연시간( $t_{del}$ ) 후에 추출되고 추출 전류가 최대값을 가지는 시간( $t_{max}$ )에서 전하 이동도 및 전하 수명(carrier lifetime)이 계산되어 질 수 있다.<sup>5,15</sup>

CELIV를 통하여 전하 이동도( $\mu$ )를 분석하기 위해선 물질의 전도도별로 세가지 경우를 고려해야 한다.

1) 물질의 전도도가 낮은 경우( $\tau_\sigma \gg t_{tr}$  or  $\Delta j \ll j(0)$ ,  $\tau_\sigma = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$ : dielectric relaxation time,  $\sigma$ : conductivity,  $t_{tr}$ : carrier transit time) 전하 이동도는 추출 전류가 최대가 되는데 걸리는 시간  $t_{max}$ 에 직접적으로 연관을 가지게 된다. 따라서 다음의 수식에 의해서 직접적으로 추산할 수 있다.<sup>9</sup>

$$\mu = K \frac{d^2}{At_{max}^2} \quad (1)$$

체적에서 생성된 광생성 전하에 관해선  $K=2/3$ 이 되고, 표면에서 생성된 전하에 관해서는  $K=2$ 가 적용된다.

2) 물질의 전도도가 높은 경우( $\tau_\sigma \ll t_{tr}$  or  $\Delta j \gg j(0)$ ) 다음과 같은 수식으로 추산할 수 있다.<sup>9</sup>

$$\mu = K \frac{d^2 \tau_\sigma}{At_{max}^3} = \frac{d^2 j(0)}{At_{max}^3 \Delta j} \quad (2)$$

3) 적절한 수준(비슷하거나 조금 낮은 수준)의 전도도인 경우( $\tau_\sigma \geq t_{tr}$  or  $\Delta j \leq j(0)$ ) 다음과 같은 수식으로 전하 수송체 이동도가 계산되어 질 수 있다.<sup>15</sup>

$$\mu = K \frac{d^2}{At_{max}^2 (1 + 0.36 \Delta j / j(0))} \quad (3)$$

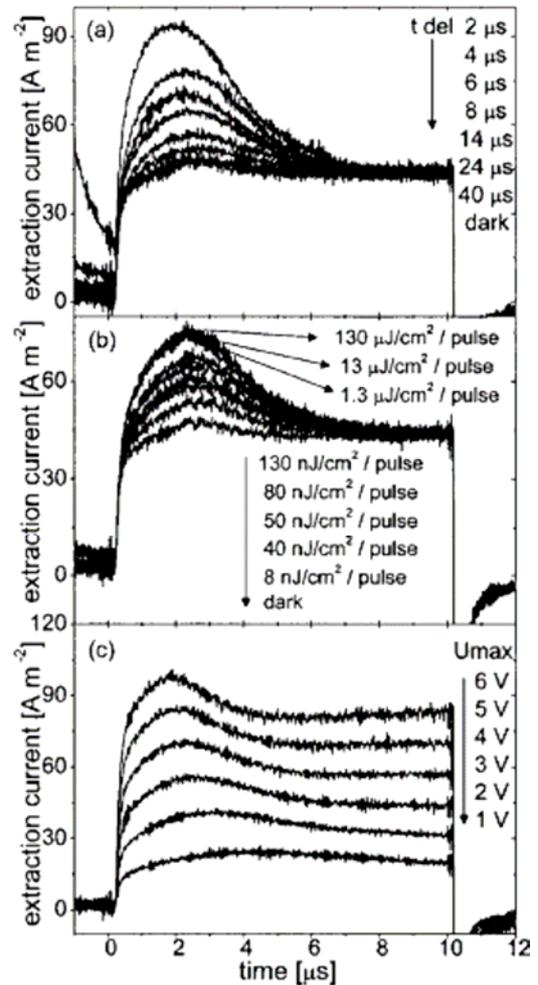
$(1 + 0.36 \Delta j / j(0))$ 은 수치 계산(numerical calculation)에 의해 얻어진 보정 계수(correction factor)이다.

## 2.3 CELIV를 이용한 유기 태양전지 분석

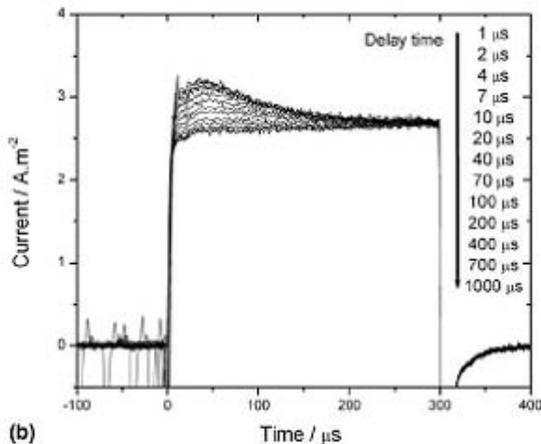
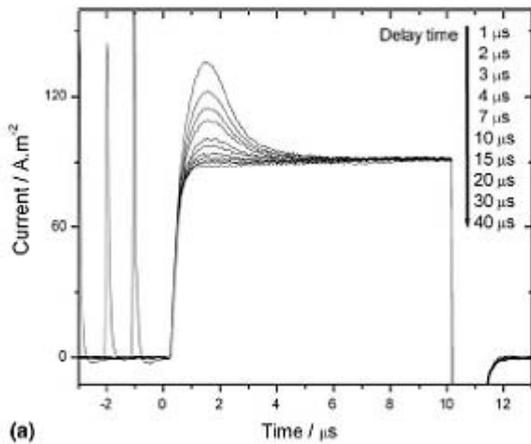
### 2.3.1 지연시간 변화에 따른 Photo-CELIV의 일반적 거동 분석

Photo-CELIV를 통해 지연시간과 주입하는 빛의 세기, 주입하는 전압을 달리하여 그에 따른 추출 전류의 변화를 분석해 볼 수 있다.<sup>4</sup>

**그림 3**은 poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyl-octyloxy))-*p*-phenylene vinylene(MDMO-PPV)와 (6,6)-phenyl-C<sub>61</sub>-butric-acid(PCBM)의 1:4 블렌드를 광활성층으로 사용한 유기 태양전지의 CELIV 결과 그래프를 나타내고 있다. Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)와 PCBM의 블렌드를 광 활성층으로 사용된 유기 태양전지를 이용하여도 CELIV 실험을 한 결과, 지연시간과 주입하는 빛의 세기에 따른 전류 그래프는 MDMO-PPV:PCBM을 사용했을 경우인 **그림 3**과 비슷한 경향을 보인다.<sup>8</sup> **그림 3(a)**를 보면 지연시간을 달리하여 추출 전류를 측정하였다. 지연시간을 증가시키면 소자 내에서 전하수송체의 재결합이 더 많이 일어나게 되고 이에 따라 최대 추출 전류는 줄어들게 된다. 하지만  $t_{max}$ 는 약간 증가하게 되는데, 이는 전하 이동도의 감소를 나타낸다. **그림 3(b)**는 가하는 빛의 세기가 커짐에 따라 추출 전류는 커지게 되고, 1  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  이상에서는 더 이상 증가하지 않게 되는 결과를 나타낸다. 이것은  $t_{max}$  값은 일정하기 때문에 주입하는 빛의 세기에 따라 이동도의 변화가 거의 없이 일정함의



**그림 3.** 측정된 photo-CELIV 결과 그래프. (a) 다양한 지연시간에 따른 경과 전류, (b) 주입하는 빛의 세기에 따른 경과 전류, (c) 주입하는 전압의 크기에 따른 경과 전류를 나타냄.<sup>4</sup>

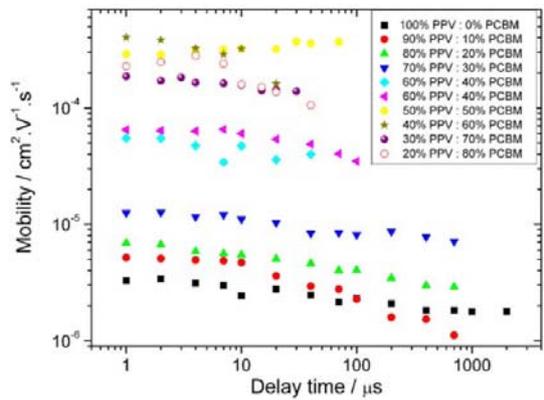


**그림 4.** 다양한 지연시간에 따른 photo-CELIV 그래프. (a) 30%MDMO-PPV:70%PCBM 혼합층을 사용한 경우( $A=5\text{ V}/10\ \mu\text{s}$ ,  $d=155\ \text{nm}$ ), (b) 70%MDMO-PPV:30%PCBM 혼합층을 사용한 경우( $A=5\text{ V}/300\ \mu\text{s}$ ,  $d=200\ \text{nm}$ ).<sup>8</sup>

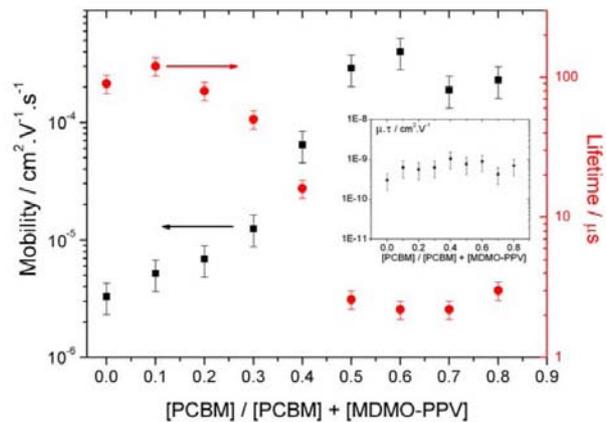
미한다. **그림 3(c)**에서 보는 바와 같이 소자에 가하는 전압의 크기가 커지게 되면 정전 용량 변위 전류  $j(0)$ 가 증가하게 되고,  $t_{max}$ 가 짧아지는 방향으로 이동하게 되는데 이것은 평균 전하 속도(mean carrier velocity)가 전기장에 의존하는 것을 의미한다.

### 2.3.2 활성층의 Donor: Acceptor 비율에 따른 전하 수송체 이동도 및 수명 분석

G. Dennler 등에 의해서 MDMO-PPV:PCBM의 블렌드로 구성된 유기 태양전지 활성층에서 PCBM의 농도에 따라서 수송 전하의 이동도와 수명이 어떻게 달라지는지 분석되었다.<sup>8</sup> PCBM의 농도를 줄인 뒤, 지연시간에 따른 추출 전류를 비교해 본 결과가 **그림 4**에 나타나 있다. 낮은 PCBM 농도에서 지연시간이 증가함에 따라 추출 전류가 줄어들고,  $t_{max}$ 는 약간 증가하게 되는 경향성을 가지게 된다. 전하 수송체의 이동도는 필름 속 분자의 배열과 형태에 따라 크게 영향을 받기 때문에 PCBM의 비율을 증가시켜 전하 수송체의 이동도가 증가됨을 보였다. 순수 MDMO-PPV 박막에서  $3 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$  수준의 이동도가 MDMO-PPV:PCBM 비율이 1:4인 박막에선  $3 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다(**그림 5**). 그러나 MDMO-PPV:PCBM에서 PCBM의 비율이 줄어들수록 추출 전하의 이분자 수명(bimolecular lifetime)이 늘어나는 것을 **그림 6**에서 확인할 수 있다. 이는 시간에 따른 이분자 재결합이 전하수송체의 농도에 비례하기 때문이다. 이와 같이 PCBM의 양에 따른 전하 이동도( $\mu$ )와 수명( $\tau$ )은



**그림 5.** MDMO-PPV:PCBM 비율을 달라하여 지연 시간( $t_{del}$ )의 함수로서 Photo-CELIV로 측정된 전하이동도.<sup>8</sup>



**그림 6.** MDMO-PPV:PCBM으로 구성된 혼합층에서 PCBM의 비율에 따른 전하 수송체 이동도와 수명 그래프. (inset) 이동도와 수명의 곱을 나타낸 그래프.<sup>8</sup>

크게 변하지만, 그 둘의 곱( $\mu\tau$ )은 PCBM의 양과는 상관 없이 일정함이 관찰되어 Langevin형 전하 재결합이 주도적임을 알 수 있다.<sup>8</sup>

### 2.3.3 Photo-CELIV 실험을 통한 전하 수송체 분산도 분석

Photo-CELIV 실험을 통해 얻은 전류 그래프의 모양을 이용하여 유기 박막에서 전하 수송체의 분산도 특성을 파악할 수 있다.<sup>8</sup>  $t_{max}$ 를 추출 전류를 나타내는 그래프에서 제일 높은 값에서의 시간이라고 하면  $t_{1/2}$ 는 추출 피크(extraction peak) 최대치의 반이 되는 지점에서의 시간의 폭을 나타낸다. 이 두 변수를 그래프를 통해 얻어 비율을 계산한다. 이상적인 경우, 전하의 움직임은 분산되지 않은(non-dispersive) 형태로 일시적으로 머물게 되는데 이때의 두 변수의 비율은 1.2 값을 가지게 된다( $t_{1/2}/t_{max}=1.2$ ). 만약 이 비율이 증가하게 된다면 전하의 분산도가 증가함을 나타낸다. **그림 3(a)**에서 두 변수의 비율은 1.2 이지만 (b)에서 비율은 2.4 이다. 이는 광 활성층으로 사용되는 혼합층의 구성에서 PCBM의 비율이 증가하게 되면 전하의 분산도가 감소해 더 이상적인 경우와 가깝게 된다는 것을 알 수 있다.

### 2.3.4 유기 태양전지에서의 전하 수송체 농도 및 이분자 재결합 현상 분석

유기 태양전지에서 빛에 의해 발생한 전하 수송체(photogenerated charge carriers)의 밀도 이완(density relaxation)을 연구하기 위해서, CELIV 전류 경과(current transient)가 다양한 전압 필

스 지연시간  $t_{del}$ 에서 측정을 한다. 이후 빛을 켜고 얻어진 전류 경과에서 어두운 상태에서 측정된 전류 경과를 빼게 되면 광유도 전하 수송체 농도(photoinduced charge carrier concentration)  $n$ 이 추출된 전하  $Q_e$ 로부터 계산이 될 수 있다.<sup>5</sup>

$$n = \frac{2Q_e}{eSd} \quad (4)$$

여기서,  $S$ 는 전극의 접촉 면적,  $e$ 는 전자 전하(electronic charge)를 나타낸다.  $t_{del}$ 을 변화시키면서 실험적으로 측정된 전하 수송체의 농도를 분석함에 의해서 측정된 시간의 구간내에서 전하 수송체의 재결합에 관한 정보를 얻을 수가 있게 된다.

유기 태양전지 안에서 이분자 재결합이 지배적이라고 가정한다면, 실험적으로 얻은 수송 전하의 밀도를 통해 아래와 같이 재결합 상수를 구할 수 있다. 지연시간의 함수로서 추출된 전하 수송체의 농도 변화를 관찰하여 전하 수송체의 이분자 수명의 값을 추출하기 위해서는 시간의 함수로서의 전하 수송체 농도  $n(t)$ 가 분산형 이분자 재결합 모델(dispersive bimolecular recombination dynamics model)에 의해서 fitting이 가능하다.<sup>6b</sup> Thermalization 과정 동안 시간에 의존하는 이동도를 관측하게 되면 시간에 의존하는 이분자 재결합 속도를 구할 수 있다.<sup>8</sup>

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dp(t)}{dt} = -\beta(t) \cdot n(t) \cdot p(t) \quad (5)$$

여기서,  $n(t)$ 와  $p(t)$ 는 각각 전자와 정공의 농도를 나타낸다.  $\beta(t)$ 는 시간에 의존하는 이분자 재결합 상수(bimolecular recombination coefficient)이다.

전하 중성(charge neutrality)을 가정하고, 다음의  $\beta(t)$ 에 관한 관계식(6)을 사용하게 되면 수식 (7)이 생성될 수 있다.

$$\beta(t) = \beta_0 \cdot t^{-(1-\gamma)} \quad (6)$$

여기서,  $\beta_0$ 와  $\gamma$ 는 시간에 의존하지 않는 파라미터이다.

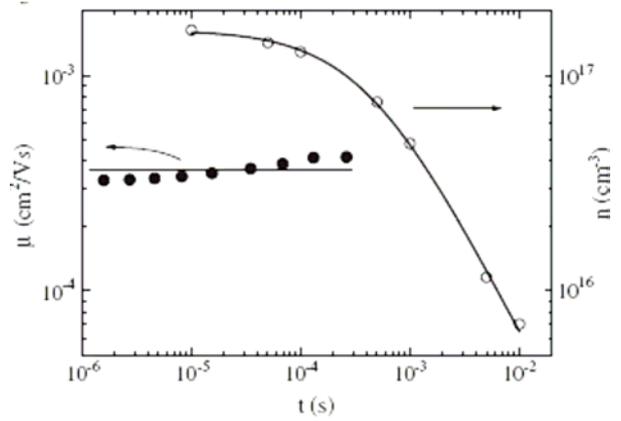
$$n(t) = p(t) = \frac{n(0)}{1+(t/\tau_B)^\gamma} \quad (7)$$

여기서,  $n(0)$ 는 광여기된 전하 수송체의 초기( $t=0$ ) 농도이다.  $\tau_B$ 는 유효 이분자 수명(effective bimolecular lifetime)을 나타내고 다음과 같이 표현이 될 수 있다.

$$\tau_B = \left(\frac{\gamma}{n(0) \cdot \beta_0}\right)^{1/\gamma} \quad (8)$$

만약에  $\gamma$  값이 1이라면 비분산형(non-dispersive) 전하 수송을 따르고 1보다 작으면 분산형(dispersive) 전하 수송을 따른다고 분석이 될 수 있다.<sup>8</sup>

**그림 7**에서는 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM(1:1)/Al 소자에서 CELIV를 측정하여 수송 전하의 이동도( $\mu$ )와 전하의 농도( $n$ )를 지연시간에 따른 그래프로 표현하였다. 전하 이동도는 지연시간에 영향을 받지 않고 일정한 값을 가진다( $\mu=3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).<sup>7</sup> 이 태양전지에서 이분자 재결합이 지배적이고 비분산형(non-dispersive) 전하 수송을 따른다고 본다( $\gamma=1$ ), 실험적으로 얻은 전하 수송체 농



**그림 7.** P3HT:PCBM로 구성된 유기 태양전지에서 지연시간에 따른 전하 수송체 농도와 이동도 그래프.<sup>7</sup>

도와 시간과의 관계 그래프와 위 수식 (7), (8)을 이용하여 재결합 상수를 구해보면  $\beta = \beta_0 = 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 를 얻을 수 있다.<sup>7</sup> 이렇게 얻어진  $\beta$  값을 Langevin 관계식  $\beta_L = e(\mu_n + \mu_p)/\epsilon\epsilon_0$ 으로부터 계산된 Langevin형 이분자 재결합 계수인  $\beta_L$ 과 비교를 할 수 있다( $\beta_L = 1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>7</sup>  $\beta/\beta_L$  값이 약  $10^{-4}$ 으로 매우 작은 것을 알 수 있다. 이것은 이분자 재결합은 열처리가 된 P3HT:PCBM으로 구성된 벌크 이종접합 유기 태양전지에서는 매우 감소한다는 것을 의미한다. 이로 인해 전하 수송체의 수명을 더 길게 할 수 있게 된다. 낮은 이동도를 가지고 분자 규칙성이 없는(disordered) 재료의 경우 전하 수송체 호핑 거리가 매우 작아서 쿨롱 인력(Coulomb attraction)을 벗어나 서로 달아나려고 할 가능성이 적어서 대부분이 재결합이 되어 버리기 때문에, 사실상 이렇게 이분자 재결합이 현격히 감소한다는 것은 기대하지 못한 결과이다. 그러나 규칙성이 큰 P3HT와 PCBM의 블렌드를 사용했을 때 기대하지 않았던 non-Langevin형 전하 수송체의 재결합에 대한 이유는 블렌드의 나노 모폴로지와 관련이 있을 수 있다. 고분자는 열처리에 의해서 고분자/풀러렌 계면과 잘 정렬이 된 결정성 도메인(microcrystalline domain)을 형성하게 되는데, 이때 도너(P3HT)와 어셉터(PCBM) 나노 상(nano-phases)들 사이의 계면에서 존재하는 계면 쌍극자(interface dipole)에 의해서 전하 후방-재결합(back-recombination)에 대한 포텐셜 장벽(potential barrier)을 형성하게 된다. 따라서 P3HT:PCBM 태양전지에서 감소된 전하 수송체 재결합은 쿨롱 캡처 반경(Coulomb capture radius)이 전하수송체 소실 반경(carrier dissipation radius)과 비슷하게 되었을 때 생기는 “가려진 쿨롱 포텐셜”(screened Coulomb potential) 효과 때문에 발생할 수 있다. 이후 전자와 정공 각 수송체들이 표류(drift) 혹은 분산(diffusion)에 의해서 각각의 상을 통해서 재결합 없이 전극 쪽으로 잘 이동한다는 것을 의미한다. 따라서 P3HT와 PCBM의 계면과 상호 작용은 블렌드 소자의 전체 특성에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다.

### 3. 결론

CELIV는 시간 의존성 전하 수송체 이동도를 측정하는 특별한 기법이다. CELIV를 통하여 벌크 이종접합 유기 태양전지 활성층에서 추출되어지는 전하 수송체의 이동도와 수명을 동시에 측정하는 방법, 전하 수송체 분산도 분석, 그리고 전하 수송체 농도 및 이분자 재결합 현

상 분석 방법에 대해서 살펴 보았다. P3HT:PCBM 기반 태양전지 소자의 경우 열처리에 의해서 이동도가 향상되고 이분자 재결합이 감소하는 경향이 발견되는데 이것은 이중접합 구조의 계면과 나노 모폴로지에 영향을 많이 받게 된다는 의미를 지니고 있다. MDMO-PPV:PCBM 블렌드와 달리 P3HT:PCBM 블렌드에서 non-Langevin형 재결합이 발생한다는 것은 전하 수송체 재결합에 대한 포텐셜 장벽을 만들 수 있는 계면 쌍극자의 존재 하에서 구조적인 배향성(structural order)이 있어야 전하 수송체 재결합이 감소할 수 있다는 것을 의미한다. 또한 P3HT:PCBM의 특별한 나노 모폴로지는 이 계면에서 발생한 광여기자(photoexcitations) 사이에서 쿨롱 포텐셜을 가리는 효과를 내게 되고 이로 인해서 광여기자가 자유 전하 수송체로 분리되는 것을 촉진시켜 재결합 확률을 줄이게 된다. 결론적으로 유기 태양전지에서는 어떻게 양쪽으로 연속인(bicontinuous) 네트워크 모폴로지를 향상시켜서 전하 수송체의 이동도를 빠르게 하고 전하 수송체 재결합을 감소시키느냐가 소자의 효율의 결정적인 영향을 미치기 때문에 CELIV가 이러한 분석을 수행하는데 중요하게 사용될 수 있다.

**감사의 글:** 이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2009-C1AAA001-2010-0028807, No. 2010-0015245).

## 참고문헌

1. K. Genevičius, R. Österbacka, G. Juška, K. Arlauskas, and H. Stubb, *Thin Solid Films*, **403**, 415 (2002).
2. G. Juška, K. Genevičius, K. Arlauskas, R. Österbacka, and H. Stubb, *Phys. Rev. B*, **65**, 233208 (2002).
3. G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, and H. Stubb, *Phys. Rev. B*, **62**, R16235 (2002).
4. A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling, and G. Juška, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 112104 (2005).
5. A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, and R. Österbacka, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **15**, 677 (2007).

6. (a) A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat, and H. Bässler, *Phys. Rev. B*, **71**, 035214 (2005); (b) A. J. Mozer, G. Dennler, N. S. Sariciftci, M. Westerling, A. Pivrikas, R. Österbacka, and G. Juška, *Phys. Rev. B*, **72**, 035217 (2005).
7. G. Sliužys, G. Juška, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Österbacka, M. Scharber, A. Mozer, and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, **511**, 224 (2006).
8. G. Dennler, A. J. Mozer, G. Juška, A. Pivrikas, R. Österbacka, A. Fuchsbaauer, and N. S. Sariciftci, *Org. Electron.*, **7**, 229 (2006).
9. G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4946 (2000).
10. G. Juška, M. Viliūnas, K. Arlauskas, N. Nekrašas, N. Wyrsh, and L. Feitknecht, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4971 (2001).
11. G. Juška, K. Genevičius, M. Viliūnas, K. Arlauskas, H. Stuchlíková, A. Fejfar, and J. Kočka, *J. Non-Cryst. Solids*, **266**, 331 (2000).
12. G. Juška, K. Arlauskas, R. Österbacka, and H. Stubb, *Synth. Met.*, **109**, 173 (2000).
13. S. A. Choulis, J. Nelson, Y. Kim, D. Poplavskyy, T. Kreouzis, J. R. Durrant, and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3812 (2003).
14. W. Geens, T. Martens, J. Poortmans, T. Aernouts, J. Manca, L. Lutsen, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens, and D. Vanderzande, *Thin Solid Films*, **451**, 498 (2004).
15. G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, and H. Stubb, *Phys. Rev. B*, **62**, R16235 (2000).
16. H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **175**, 15 (1993).
17. V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. De Boer, J. K. J. Van Duren, and R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 795 (2005).
18. P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec, *J. Appl. Phys.*, **95**, 2816 (2004).
19. L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B*, **72**, 085205 (2005).