



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](#)

2017年 2月 博士學位論文
公正제어에 의한 TC0-less 염료감응
태양전지 최적설계에 관한 연구
朱龍桓

2017年 2月
博士學位論文

公正제어에 의한 TC0-less 염료감응
태양전지 최적설계에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朱 龍 桓

공정제어에 의한 TC0-less 염료감응
태양전지 최적설계에 관한 연구

A Study on Optimized Design of TC0-less Dye Sensitized
Solar Cells by Process Control

2017年 2月 24日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朱 龍 桓

공정제어에 의한 TC0-less 염료감응
태양전지 최적설계에 관한 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學博士學位 申請 論文으로 提出함.

2016年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

朱 龍 桓

朱龍桓의 博士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 조 금 배 印

委 員 朝鮮大學校 教授 이 우 선 印

委 員 朝鮮理工大學校 教授 김 남 오 印

委 員 朝鮮大學校 教授 김 용 재 印

委 員 朝鮮大學校 教授 김 남 훈 印

2016年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서 론	1
A. 연구의 필요성	1
B. 연구의 배경	3
C. 연구의 목적	5
II. 이론적 배경	6
A. 염료감응 태양전지 구조 및 동작원리	6
1. 염료감응 태양전지 구조	6
2. 염료감응 태양전지 동작원리	9
3. 염료감응 태양전지 물성	12
B. TC0-less 염료감응 태양전지	27
1. 투명전도성기판(TC0 glass)	27
2. TC0-less 작업전극	30

III. 실험 및 측정	33
A. 시료 제작	33
B. 측정 및 분석	39
IV. 실험결과 및 고찰	43
A. 전도성 탄소 전극을 사용한 TCO-less DSSC	43
B. Ti 금속 전극 적용 TCO-less DSSC 특성	56
C. Ti 도핑 탄소 박막 특성 및 TCO-less DSSC 응용	72
V. 결 론	81

참고문헌

List of Tables

Table 1 Deposition condition of carbon and titanium in dual magnetron sputtering system	45
Table 2 Photovoltaic performance data of TCO-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses	53
Table 3 Deposition condition of titanium in magnetron sputtering system	56
Table 4 Photovoltaic performance data of TCO-less DSSCs by using Ti working electrodes prepared with various film thicknesses	70
Table 5 Deposition condition of carbon and titanium in dual magnetron sputtering system	73
Table 6 Photovoltaic performance data of TCO-less DSSCs by using TiC working electrodes prepared with various film thicknesses	79

List of Figures

Fig. 1	Conventional structure of dye-sensitized solar cell (DSSC)	6
Fig. 2	Working principles of DSSC	9
Fig. 3	Schematic energy band diagram for DSSC	10
Fig. 4	Atomic structure of Bohr in silicon (Si)	13
Fig. 5	Energy band diagram in the near atoms	14
Fig. 6	Extrinsic Si semiconductor doped with donor and acceptor to n- and p-type semiconductor, respectively	16
Fig. 7	Internal potential in semiconductor by p-n junction	16
Fig. 8	Working proces of solar cells	17
Fig. 9	Short-circuit current (I_{sc}) in I-V characteristics in solar cells	20
Fig. 10	Open-circuit voltage (V_{oc}) in I-V characteristics in solar cells	21
Fig. 11	Relationship between Short-circuit current (I_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}) in I-V characteristics in solar cells	22
Fig. 12	Maximum/minimum fill factor in I-V characteristics in solar cells	23
Fig. 13	Output current and power characteristics with a change of voltage in solar cells	24
Fig. 14	Photograph of conventional FT0 glass	28
Fig. 15	SEM images of conventional FT0 glass	28
Fig. 16	Flexible DSSC with metal film	28
Fig. 17	Typical back contact TCO-less DSSC using stainless steel mesh sputtered with TiO_x layer	31

Fig. 18	TCO-less DSSCs consisting of a hole-patterned StSt foil	32
Fig. 19	Structure of TCO-less DSSC	32
Fig. 20	Schematic diagram of sample preparation	33
Fig. 21	Soft sintering of samples on a hot plate	35
Fig. 22	Sintering of samples by a heater	35
Fig. 23	Prepared working electrode	37
Fig. 24	Application of sealant to working electrode	37
Fig. 25	Coalescence of working electrode with counter electrode	38
Fig. 26	Prepared dye-sensitized solar cell sample for measurement	38
Fig. 27	Solar simulator for measuring J_{sc} , V_{oc} and FF of DSSCs	39
Fig. 28	Schematic diagram of SEM	40
Fig. 29	Photograph of SEM equipment	41
Fig. 30	Photograph of XRD equipment	42
Fig. 31	Photograph of AFM equipment	42
Fig. 32	Schematic diagram of preparation for conductive carbon-electrode DSSC	44
Fig. 33	FESEM surface and cross-sectional images for carbon thin film of 300 nm thickness	47
Fig. 34	AFM surface and 3D images for carbon thin film of 300 nm thickness	48
Fig. 35	Rms surface roughness and R_p -v values of carbon films fabricated with the increase of film thickness	49
Fig. 36	Photograph of the prepared TCO-less DSSCs with a change of film thickness	49

Fig. 37 (a) Resistivity, (b) carrier concentrations and hall mobility of carbon thin films deposited with various film thicknesses 51

Fig. 38 Current density–voltage curves of TiO₂-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses 52

Fig. 39 Impedance spectra for TiO₂-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses 53

Fig. 40 Current density–voltage curves of TiO₂-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses 54

Fig. 41 FESEM cross-sectional images of Ti thin film about (a) 50 nm- and (b) 100 nm-thick fabricated by sputtering method 58

Fig. 42 FESEM cross-sectional images of Ti thin film about (a) 200 nm- and (b) 300 nm-thickness fabricated by sputtering method 59

Fig. 43 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 50 nm thickness 61

Fig. 44 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 100 nm thickness 62

Fig. 45 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 200 nm thickness 63

Fig. 46 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 300 nm thickness 64

Fig. 47 R_{ms} surface roughness and R_{p-v} values of Ti thin films fabricated with the increase of film thickness 65

Fig. 48 Grain sizes of Ti thin film about (a) 50 nm- and (b) 100 nm-thick fabricated by sputtering method 66

Fig. 49 Grain sizes of Ti thin film about (a) 200 nm- and (b) 300 nm-thick fabricated by sputtering method 67

Fig. 50 XRD patterns of Ti thin films with different film thicknesses 68

Fig. 51 Resistivity and sheet resistance of Ti thin films deposited with various film thicknesses 69

Fig. 52 Current density–voltage curves of TCO-less DSSCs by using Ti working electrodes prepared with various film thicknesses 70

Fig. 53 XRD patterns of TiC thin films fabricated with different film thicknesses 74

Fig. 54 FESEM surface and cross-sectional images of TiC thin film about 200 nm thickness fabricated by sputtering method 76

Fig. 55 AFM 3D image, rms surface roughness and Rp–v values of TiC thin films fabricated with the increase of film thickness 77

Fig. 56 Resistivity and sheet resistance of TiC thin films deposited with various film thicknesses 78

Fig. 57 Current density–voltage curves of TCO-less DSSCs by using TiC working electrodes prepared with various film thicknesses 79

ABSTRACT

A Study on Optimized Design of TC0-less Dye Sensitized Solar Cells by Process Control

Joo, Yong Hwan

Advisor : Prof. Kim, Nam-Hoon, Ph. D.

Department of Electrical Engineering,

Graduate School of Chosun University

Renewable energy consists of the resources which continue to restore without human involvement. These resources include solar, wind, geothermal and hydro energies. Fossil fuels, such as coal and oil are non-renewable. They are produced when plant and animal matter decays within the earth-crust & this process takes a substantial amount of time to form usable fuel. These resources have proved their effectiveness for the progress of world economy. However, in the coming future the energy consumption and, therefore, total energy demand is going to increase with the ever increasing population. The environmental issues such as greenhouse gas emissions and their impact on weather and climate which are also one of the concerns of using the non-renewable energy resources have encouraged the research for advancement of green energy and implementation of energy saving green technologies. Moving towards the clean and environment friendly renewable energy resources would be the future of energy sector. Recent past have seen the high increase in the cost of coal and oil which also led to the intensive research in different renewable energy sectors focusing on reducing their manufacturing costs. There are different kinds of renewable energies such as wind energy, hydro energy, geothermal energy, solar energy,

tidal energy etc.

Photovoltaic is a simple and elegant method of harnessing the sun's energy. Solar cells are unique in that they directly convert the incident solar radiation into electricity, with no noise, pollution or moving parts, making them robust, reliable and long lasting. The solar cell is the main component of PV systems. It converts solar energy directly into the usable direct-current (DC) electricity.

For more than two decades, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been intensively investigated in industry and academia as a viable alternative to conventional silicon-based photovoltaic cells because of relatively their low cost and high efficiency. Typically, DSSCs are composed of a mesoporous titania nanocrystal electrode on a transparent conductive oxide (TCO) substrate with ruthenium-based sensitizers on the titania nanocrystals, platinum on the TCO substrate as a counter electrode, and iodine/iodide electrolyte between the two TCO substrates. The high costs of these materials is an obstacle and prevents the commercialization of DSSCs.

In this thesis, a TCO-less DSSC with a carbon (C) working electrode was first briefly report by using a dual magnetron sputtering method. The film thickness of sputter-deposited C was varied for determination of the optimal condition for the best photovoltaic performance. Carbon thin films grown by magnetron sputtering method were exhibited higher crystallinity with the increase of film thickness, resulting in uniform and large grain size. Also, the electrical properties of carbon films are improved 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 thin films. In the second work, titanium-coated carbon (TiC) thin film was applied to TCO-less DSSC as a working electrode. The efficiency of TiC-based TCO-less DSSC was significantly dependent on film thickness. In the third work, titanium metal electrode was investigated to apply to the TCO-less DSSC as a working electrode. The optimal thickness of Ti thin film for the best photovoltaic performance was 100nm with the cell efficiency of 4.21%. The photovoltaic

properties of TCO-less DSSC were investigated using various analysis methods. The morphology and crystallinity of the carbon, titanium-coated carbon and titanium thin films were investigated using field effect emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), 4-point probe, solar simulator, respectively.

1. 서론

A. 연구의 필요성

현재 인류는 산업의 고도화에 따라 에너지의 수요가 폭증하게 되면서 경제성이 우수하고 사용하기 편리한 화석연료 및 원자력 에너지를 주 에너지원으로 사용하고 있다. 원자력 발전은 방사성 폐기물의 처리와 관련하여 지속적으로 문제가 제기되고 있으며, 최근 일본 후쿠시마 원자력 발전소 사고의 사례에서 안전성에 의문이 제기되면서 오히려 화석연료에 대한 심리적 의존도가 높아지고 있는 실정이다. 하지만 화석연료는 매장량의 한계로 그 생산량도 지속적으로 감소하고 있고 향후 고갈의 위기에 따른 유가 상승의 문제가 있다. 특히 화석연료 사용에 수반하는 대기 오염 물질의 대량 배출에 기인하는 온실효과 등의 지구기후변화 문제가 심각하게 제기되고 있다. 따라서 기후변화 문제를 해결하기 위하여 1997년 12월 교토의정서를 채택하여 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소 배출량을 규제하고 있으며, 2015년 프랑스 파리에서 열린 기후변화당사국총회(COP21)에서 2030년대까지 온실가스 배출량을 줄이기로 합의했다. 2016년 벨기에 브뤼셀에서 열린 유럽연합(EU) 정상회의에서 EU 회원국은 2020년까지 온실가스의 배출을 20% 감축하고 총 에너지소비량에서 신재생에너지 사용비율을 20%까지 높이기로 합의했다.

따라서 범국가적으로 현재의 화석연료 기반 에너지 공급원의 다변화 정책이 시급한 실정에 있으며, 그 후보로 태양에너지, 풍력 및 수력 에너지 등과 같은 청정자원을 활용한 신재생 에너지에 대한 기술력 확보가 중요하게 해결되어야 할 과제로 부각되고 있다. 특히 태양광 발전은 미래 에너지 부족을 해결할 수 있을 것으로 기대되는 유력한 대안으로서, 환경오염에 대한 부담이 없는 청정에너지원이고, 초당 약 12만 테라와트($120 \times 10^{15}W$)로 공급되는 무한한 에너지원이며, [1,2] 현재 상용화에 가장 근접한 기술이기 때문에 관심이 집중되고 있다.

전 세계 태양광 발전 용량은 2004년 3.7GW 규모에서 2010년 40GW 수준에 도달하는 등 10배가량의 성장이 있었으며, 태양 전지가 공개 시연된 지 60주년이 되는 2014년에

는 177GW로 성장하였다. 또한 60%에 해당하는 발전 용량이 2011년 이후 3년 동안에 확대되었다는 것에 주목할 필요가 있다. 태양광 발전의 최대 시장 3개국은 중국, 일본, 미국 등이며 뒤이어 영국, 독일, 프랑스, 호주, 대한민국, 남아프리카공화국, 인도 등이 세계 태양광 10대 시장으로 보고되었다.

이처럼 태양광 발전 용량의 확대는 태양전지 모듈·셀 등의 태양광 핵심 부품의 기술적 발전에 기인한 태양광 발전단가의 하락에 따라서 태양광 발전의 경제성이 확보됨으로써 가능하게 되었다. 1kW의 전기를 생산하는 데에 화석 연료와 신재생에너지의 발전단가가 동일해 지는 지점을 ‘그리드패리티(grid parity)’ 라고 하는데,[3] 2014년 기준으로 독일, 일본, 덴마크, 이탈리아, 스페인 등은 그리드패리티를 달성하였다. 모듈·셀 등의 효율이 급격히 향상됨에 따라서 미국과 영국 등은 2020년 경, 대한민국과 중국 등은 2025년경이면 그리드패리티를 달성할 것으로 예상된다.

태양광 발전의 핵심요소인 태양전지는 태양광 에너지가 입사되면 광전효과에 의해 전기 에너지를 생산하는 광전소자로서, 구조적으로 비교적 단순하고 제조공정도 상대적으로 간단하지만, 상용화의 측면에서는 태양광 발전 설비 총 비용의 40%를 상회하는 중요 구성 요소이다.[4]

따라서 상용화 시장에서 가장 많이 보급되고 있는 실리콘 태양전지를 차세대 태양전지로 대체함으로써 이러한 문제들을 해소하기 위한 노력의 일환으로 최근 실리콘을 사용하지 않고 염료를 사용하는 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 주목하고 있다. 염료감응 태양전지는 간단한 구조와 낮은 제조단가, 비교적 우수한 발전효율의 이유로 많은 연구그룹에서 차세대 태양전지로의 상용화를 위해 노력을 기울이고 있다.[5] 염료감응 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비해 광전효율이 약 11.9%로 다소 낮은 수준이지만,[6] 저가의 제조 설비 및 공정 기술로 인해 발전 단가를 실리콘계의 1/5까지 낮출 수 있고, 유연기판에 투명 태양전지로 응용 가능한 장점을 가지고 있어서 집중적인 연구가 행해지고 있다. 하지만 염료감응 태양전지의 상용화를 위해서는 최적의 제조 공정 조건을 확립하여 유효 발전면적 증가 및 모듈화를 저해하는 다양한 문제들을 해결함으로써 최고의 전기적·광학적 특성을 확보할 수 있는 염료감응 태양전지 소자의 개발이 요구되고 있다.

B. 연구의 배경

염료감응 태양전지는 1991년 스위스 로잔공과대학(École Polytechnique Fédérale de Lausanne)의 M. Grätzel 교수가 비교적 저렴한 이산화타이타늄(TiO_2) 반도체 박막에 광감응제로 루데늄(Ru) 계열의 착화합물을 흡착시켜 개발하였다.[7] 염료 감응형 태양전지의 기본원리는 염료가 태양광을 흡수하고, 여기된(excited) 염료가 전자를 TiO_2 로 전달하며, 이 전자는 외부회로를 통해 전기에너지를 전달하는 것이다. 이 때 전자는 상대전극으로 이동하여 전해질의 산화환원을 통해 다시 염료로 이동하기 때문에 이론적인 전자의 손실은 없다.

일반적인 염료감응 태양전지의 구조는 (1) 불소함유산화주석(fluorine-doped tin oxide, FTO)을 전극으로 사용하는 투명 기판, TiO_2 , 염료로 구성되는 작업전극(working electrode), (2) 전해질, (3) $PtCl_4$ 와 유리기판으로 구성되는 상대전극(counter electrode) 등의 세 부분으로 구성된다. 작업전극에 위치한 TiO_2 의 역할은 염료를 흡수하여 염료가 기판위에 잘 흡착되도록 하고, 전자를 염료에서 기판으로 원활하게 전달하는 데에 있다. 이 때 사용되는 나노결정구조 산화물 반도체로는 TiO_2 , SnO_2 , ZnO 등 여러 가지가 있지만, 밴드갭에너지(bandgap energy)를 고려했을 때 TiO_2 가 가장 효율적이므로 일반적으로 TiO_2 를 많이 사용한다.

염료감응 태양전지는 상기의 구조와 같이 2개의 투명전도성기판(transparent conductive oxide glass, TCO glass)이 필요하며, 염료감응 태양전지 제조비용의 60% 이상을 차지하기 때문에 투명전도성기판의 가격 저감이나 대체 물질 또는 대체 구조의 개발이 필요하다.[8,9]

작업전극의 투명전도성기판을 티타늄(Ti) 금속판으로 대체한 구조와 작업전극의 투명전극을 금속전극으로 적용하고 셀 내부로 이동시킨 구조 등 다양한 구조에 대한 연구가 보고되었다. 특히 셀 내부로 이동시킨 금속전극의 진공증착법 또는 스퍼터링법에 대한 연구가 발표되었다.[9, 10, 11, 12]

투명전도성기판을 사용하지 않은 TCO-less 염료감응 태양전지의 제작을 위하여 FTO 투명전도성기판을 스퍼터링 방법에 의해 증착한 Ti 금속 후막으로 대체하여 8%의 광전 효율을 확보하였다는 보고가 있었다.[12] 투명전도성기판을 제거하고 Ti 배면전극을

사용하여 3.6%의 광전효율을 내고,[9] 진공증착법(thermal evaporation)을 이용하여 Ti 전극을 증착하여 보다 개선되어진 8.4%의 광전효율을 보고하기도 하였다.[10] 최근에는 작업전극과 상대전극 모두에 다공성 Ti 금속을 전자빔 증착법(e-beam evaporation)을 이용하여 셀 내부에 위치시킨 구조가 보고되었다.[13]

하지만 투명전도성기판을 사용한 염료감응 태양전지의 최고 광전효율과는 격차가 존재하였고, TCO-less 염료감응 태양전지 제조 공정에 사용되어지는 박막 증착 공정이 제조단가를 줄이는 데에도 한계가 있었다. 따라서 보다 저렴한 재료의 선정과 보편적으로 사용되는 박막 증착 공정을 적용하여 제조단가 및 발전단가의 획기적 감소와 광전효율 확보가 필요한 시점이다.

C. 연구의 목적

본 논문은 염료감응 태양전지의 제조비용의 상당 부분을 차지하는 투명전도성기판을 제외할 수 있는 대체 구조를 제안하고, 제안된 구조에 적용할 수 있는 대체 물질을 개발하고, 염료감응 태양전지에 적용하기 위하여 스퍼터링 공정을 통하여 대체 물질을 증착하고 특성을 향상시킬 수 있는 공정 조건을 확보하여 우수한 에너지 변환 효율과 높은 신뢰성을 확보한 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하려 한다. 최적 공정으로 증착된 박막의 형상학적 및 결정학적 특성 분석을 통해 제작된 새로운 구조 및 대체 물질을 사용한 TC0-less 염료감응 태양전지의 광학적 및 전기적 특성 확보를 위하여 다음과 같이 연구를 수행하고자 한다.

첫째, TC0-less 염료감응 태양전지 제작을 위하여 스퍼터링 탄소(C) 박막을 전극 대체 소재로 제안하고, 스퍼터링 탄소 박막은 두께에 따라 제작하여 전기적, 구조적, 표면 특성 등을 고찰하고, 탄소 전극 응용을 위한 최적화된 조건을 이용하여 TC0-less 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기적 소자 특성을 고찰한다. 둘째, TC0-less 염료감응 태양전지를 위한 작업전극으로 Ti 금속 박막을 제안하여 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작하고, 최적 특성을 나타내는 두께에 따라 Ti 금속 박막 작업전극이 적용된 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하여 최적의 염료감응 태양전지 특성을 확보한다. 셋째, TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위하여 금속 도핑 탄소 박막을 작업전극의 대체 전극으로 제안하고, 특히 TiO_2 접촉면에서 높은 전기 전도성을 가지는 Ti를 금속 도핑 물질로 선택한다. Ti 도핑 탄소 박막은 스퍼터링 시간을 달리하여 박막의 두께를 달리하여 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성들을 고찰하고, 최적 박막 특성 조건에서 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하고 소자 특성을 평가Ti 도핑된 탄소 박막 작업전극의 특성이 TC0-less 염료감응 태양전지의 광학적 및 전기적 특성 개선에 미치는 영향 및 그 메커니즘을 규명하고자 한다.

상기와 같은 실험을 통해 TC0-less 염료감응 태양전지의 최적 구조 및 작업전극 물질, 공정 조건 등을 도출하고자 한다. 또한 작업전극 박막의 전기적, 광학적, 구조적, 표면 형태학적 특성과 TC0-less 염료감응 태양전지의 소자 특성과의 상관관계를 실험적으로 조사 및 분석하고자 한다.

II. 이론적 배경

A. 염료감응 태양전지 구조 및 동작원리

1. 염료감응 태양전지 구조

염료감응 태양전지의 기본구조는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 샌드위치 구조에서 투명유리 위에 투명전극(TCO)이 코팅되어 있는 작업전극, 나노입자로 구성된 다공질 TiO_2 , TiO_2 입자 위에 단분자층으로 코팅된 염료 고분자, $PtCl_4$ 와 유리기판으로 구성되는 상대전극, 그리고 두 전극 사이에 있는 50~100 μm 두께의 공간을 채우고 있는 산화환원용 전해질 용액이 들어있는 형태를 지니고 있다. 전극은 일반적으로 양쪽을 모두 투명전극을 사용하기도 하지만, 일반적으로 에너지효율을 높이기 위하여 태양광이 입사하는 반대쪽 전극은 반사도가 좋은 $PtCl_4$ 를 사용하고 있다.[14]

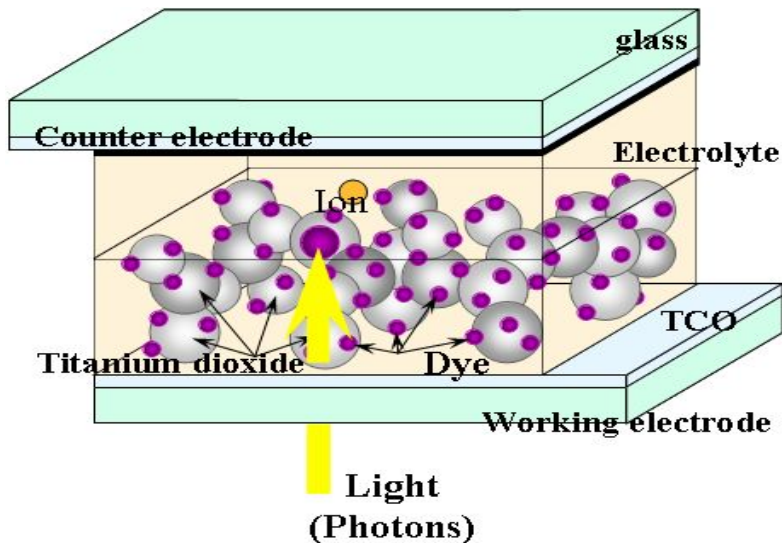


Fig. 1 Conventional structure of dye-sensitized solar cell (DSSC)

(1) 나노 구조 산화물 반도체

염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 띠 간격 에너지가 큰 반도체 나노결정(직경 약 20 nm) 산화물을 주로 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기(size), 형상(morphology), 결정성(crystallinity) 및 표면상태(surface state)를 조절하는 기술은 염료감응 태양전지에서 중요한 연구 테마 중의 하나가 될 수 있다.

염료감응 태양전지 용 나노 반도체 산화물을 선택할 때 가장 먼저 고려해야 할 부분은 전도띠 에너지 값이다. 반도체의 전도띠 에너지는 염료의 LUMO 보다 낮아야 한다. 현재 가장 많이 사용되는 산화물은 TiO_2 로서 루데늄 계 염료(상업적인 이름으로 N3, N719가 가장 많이 사용 됨)의 LUMO 에너지 보다 약 0.2 eV 낮은 곳에 TiO_2 전도띠 에너지가 위치하고 있다. 따라서 염료감응 태양 전지 전극용 산화물을 선택할 경우 산화물의 전도띠 에너지 값을 우선적으로 고려하여야 한다.

지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 등 이다. 이들 물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO_2 로 알려져 있다. TiO_2 는 세가지 상(phase)이 알려져 있는데, 저온에서 안정한 아나타제(anatase)상, 고온에서 안정한 루타일(rutile)상 및 브루카이트(brookite)상이 존재한다. 수십 나노 크기를 갖는 아나타제 TiO_2 는 수열합성법으로 제조 가능하며, 저온에서도 안정한 루타일 TiO_2 는 상온 근처에서 가수분해법에 의해 제조할 수 있다. 아나타제 TiO_2 필름은 20 nm 직경을 갖는 구형의 입자가 매우 조밀하게 채워져 있는 반면 루타일 TiO_2 필름은 직경 20 nm, 길이 약 80 nm의 나노 막대형 모양의 입자가 다소 엉성하게 채워져 있다. 두 필름의 광전류-전압 특성을 보면 아나타제 TiO_2 필름이 루타일 필름보다 광전류가 더 많이 생성되는데 이는 구형의 아나타제 필름이 루타일에 비해 비표면적이 더 크기 때문에 염료분자가 단위부피당 더 많이 흡착된 결과이다.[15]

전자의 확산속도는 입자크기 및 필름의 모폴로지에 영향을 받는데, 필름의 공극률(porosity)을 임의로 조절하여 전자확산 계수를 조사한 결과 공극률이 낮을수록, 즉

나노입자가 조밀하게 채워질 경우 전자의 확산계수가 증가하게 되고 (확산계수의 증가는 전자의 전달이 빠름을 의미함), 공극률이 클수록 확산계수 값이 감소하게 된다는 것이 실험적으로 증명되었다.[16]

(2) 광감응 염료

염료감응 태양전지에 사용되는 염료는 루데늄 계 유기 금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점 무기화합물 등이 알려져 있다. 염료감응 태양전지용 염료가 갖추어야 할 조건은 첫째 가시광선 전영역의 빛을 흡수 할 수 있어야 하며, 둘째 나노산화물 표면과 견고한 화학 결합을 이루고 있어야 하며, 셋째 열 및 광학적 안정성을 지니고 있어야 한다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루데늄 계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.

이들 루데늄계 염료 중에서 대표적인 것으로 bipyridine 리간드를 가지는 붉은색을 띄는 N3(N3 염료는 수소가 4개 있으며, 이중 2개가 terabutyl ammonium (TBA) 이온으로 치환 된 것을 N719로 명명함)와 terpyridine 리간드를 갖는 검은색의 N749 염료가 있다. 루데늄과 같은 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료에 대한 합성 및 광전변환 특성에 관한 연구를 하고 있으며, 쿠마린 계 물질의 유도체를 합성하고 염료감응 태양전지용 염료로 응용한 결과 NKX-2311로 명명된 염료는 약 5.2%의 에너지변환 효율을 보여주고 있으며, 최근에는 인돌 계 유기물질을 염료로 사용하여 에너지변환 효율 8%를 달성하였다.[17] 하지만 순수 유기물의 경우 빛과 열에 불안정한 것이 문제가 된다. 따라서 빛 과 열 안정성이 확보될 경우 가격 측면에서 경쟁력이 우수한 소재가 될 수 있다.

(3) 전해질

염료감응 태양전지용 전해질은 I^-/I_3^- 와 같이 산화-환원 종으로 구성되어 있으며, I^- 이온의 source 는 LiI, NaI, 알칼암모니움요오드 또는 이미다졸리움요오드 등이 사용되며, I_3^- 이온은 I_2 를 용매에 녹여 생성시킨다. 전해질의 매질은 acetonitrile 과 같은 액체 또는 PVdF와 같은 고분자가 사용될 수 있다. I^- 는 염료분자에 전자를 제공하는 역할을 하고 산화된 I_3^- 는 대전극에 도달한 전자를 받아 다시 I^- 로 환원된다. 액

체형의 경우 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지변환 효율이 가능하지만, 전극간의 접촉이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원 종의 움직임이 둔화되어 에너지변환 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 고분자 전해질을 사용할 경우에는 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 전달될 수 있도록 설계하는 것이 필요하다.

2. 염료감응 태양전지 동작원리

염료감응 태양전지의 동작 원리는 Fig. 2와 Fig. 3에서 나타냈듯이 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료 분자는 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성된다. [7]

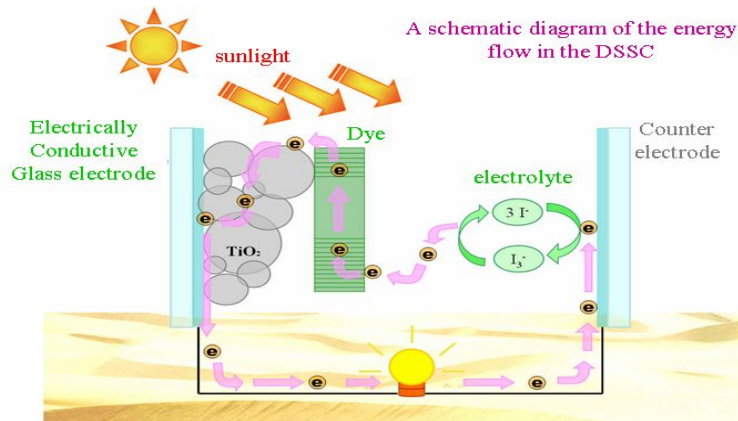


Fig. 2 Working principles of DSSC

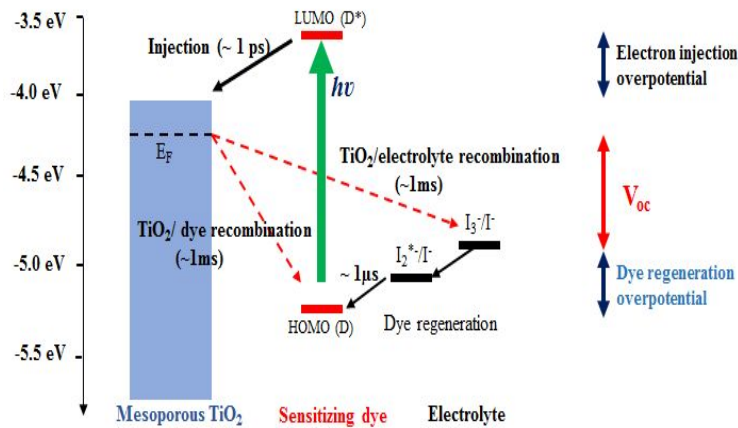


Fig. 3 Schematic energy band diagram for DSSC

빛 에너지를 흡수한 루데늄계 염료는 바닥상태(ground state)에서 들뜬상태(excited state)로 전이($d \rightarrow \pi^*$ transition)한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어진다. 열화되지 않은 단일항 들뜬상태(non-thermalized singlet excited state S^*)로부터 반도체 전도띠로 전자 주입 되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태(triplet excited state T^*)로 이동된 열화전자(thermalized electron)가 주입되는 과정이다. 이때 전자주입(τ_{inj})은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다.[18] 반면 전자가 표면상태(surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합(recombination 또는 back reaction) 속도(τ_r)는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.[19]

Fig. 2와 Fig. 3은 염료감응 태양전지의 개략적인 동작원리 및 에너지 흐름을 그림으로 표현한 것이다. 태양에너지(광자)가 전기에너지(전류)로 변환되는 과정은 다음과 같다.[17]

- 1) TiO_2 표면에 흡착된 염료가 입사하는 광자를 흡수한다.
- 2) 염료가 기저상태(ground state)로부터 금속-리간드 전하 이동 전이 (metal-to-ligand charge-transfer transition)로 인하여 여기상태(excited state)로 된다. 여기된 전자는 작업전극 내의 TiO_2 의 전도대(conduction band)로 주입되고, 염료는 전자를 전달하여 산화한다.



3) 작업전극 내 TiO_2 의 전도대로 주입된 전자는 TCO 전극 쪽으로 확산하여 TiO_2 입자들 사이로 운반되고, 결과적으로 외부 부하와 배선을 통하여 빛, 열에너지 등의 형태로 에너지를 전달한 후 상대전극에 도달한다.

4) 산화된 염료(S^+)는 전해질의 I^- 이온 산화환원 매개체로부터 전자를 받아 기저상태로 돌아가고 I^- 이온은 산화된 상태인 I_3^- 로 산화된다.



5) 산화된 산화환원 매개체 I_3^- 는 상대전극으로 확산하고 I^- 이온으로 다시 환원한다. 전체적으로, 전력은 영구적으로 화학적 변화 없이 발생된다.



3. 염료감응 태양전지 물성

(1) 광흡수와 Beer-Lambert 법칙

태양광 방사 스펙트럼은 300~3,000 nm 범위에서 파장별로 서로 다른 강도를 가지고 있으며, 반도체 물질에 조사할 경우 입사광은 표면에서 반사/굴절/산란되거나 흡수되거나 또는 투과한다. 태양전지는 빛에너지를 흡수하여 전기에너지의 근원인 전하(전자/정공)를 생성한다. 전하의 생성을 증대시키기 위해서는 표면에서의 반사/산란 또는 투과를 저감하고 흡수를 최대한 증가시켜야 한다. 표면에 도달한 빛이 여러 방향으로 흩어지는 현상은 산란, 빛이 입사된 각과 배출되는 각이 동일할 때를 반사로 정의하고 이는 표면의 거칠기에 의해서 결정된다.

태양전지에서 반사를 줄이기 위해서 반사방지막(AR)을 적용하고, 표면에 피라미드 구조물 등을 형성하는 표면조직화를 수행한다. 빛의 흡수는 반도체 물질의 두께에 직접적으로 의존한다. 입사광의 세기(intensity)는 I_0 이고, $I(x)$ 는 표면으로부터 x 에서의 빛의 세기이고, δI 는 x 에서의 두께 δx 를 갖는 미세 요소 부피 내에서 광자 흡수에 의해 생기는 빛의 세기 변화라고 가정하면 δI 는 이 부피에 도달하는 광자의 수 $I(x)$ 와 두께 δx 에 의존하게 된다. 따라서

$$\delta I = -a I \delta x \quad (5)$$

이 되는데, 이 때 a 는 흡수계수(absorption coefficient)로 파장에 의존하는 상수이며, 단위는 거리의 역수(cm^{-1})이다.

$$a = -\delta I / I \delta x \quad (6)$$

일정한 파장을 갖는 빛이 조사되는 경우에 대하여 식(6)을 적분하면 투과하는 빛의 세기가 두께에 따라 지수 함수적으로 감소한다는 법칙을 얻게 된다.

$$I(x) = I_0 \exp(-ax) \quad (7)$$

식(7)이 빛의 세기는 물질에서 흡수하는 정도에 따라서 지수 함수적으로 급격하게 감소한다는 Beer-Lambert 법칙이다.

(2) 캐리어 생성 및 재결합

물질을 구성하는 원자에 대한 원자구조 모델 중 양전하를 중심으로 특정 위치에 전자가 회전 운동하는 보어(Bohr)의 원자구조 모델에서는 전자가 특정 에너지준위 껍질에서 보다 바깥쪽으로 이동하기 위해서는 외부로부터 에너지를 받아야 하고 외부로 에너지를 방출하면 에너지준위가 낮은 안쪽 껍질로 이동한다. 이 때 전자들은 음과 양의 인력과 회전하는 원심력이 평형을 이루어 일정 위치궤도에 유지된다.

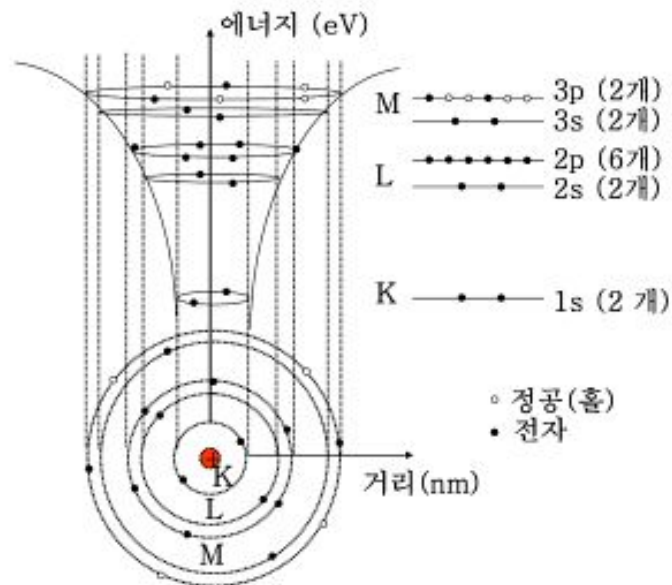


Fig. 4 Atomic structure of Bohr in silicon (Si)

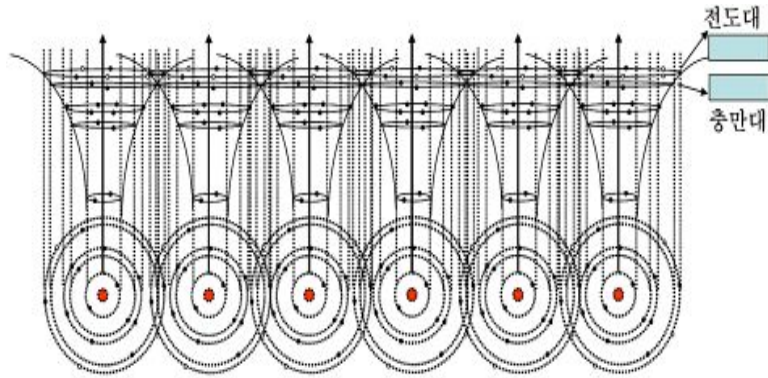


Fig. 5 Energy band diagram in the near atoms

태양전지의 반도체 물질에서 원자의 전자는 외부로부터 에너지를 받으면 더 높은 에너지준위를 가지는 바깥쪽 궤도로 천이하여 원자핵으로부터 구속을 덜 받는 상태가 되며, 최외각 궤도의 전자는 외부로부터 에너지를 받으면 움직임이 자유로운 자유전자가 된다. 실리콘의 경우에 전자가 14개(K껍질에 2개, L껍질에 8개, M껍질에 4개)를 가지며 최외각에 전자를 4개 가지는 구조이다.

실리콘과 같은 반도체 고체는 원자 1개가 독립적으로 존재할 수 없고, 일정한 배열로 대단히 가까운 거리에 주기성을 가지고 배치하게 된다. 원자가 서로 가까이 근접하면 최외각 전자는 서로를 공유하며 에너지 밴드를 형성하게 된다. 이러한 에너지밴드 (energy band)는 전자가 모두 채워지는 밴드와 전자를 가질 수 있으나 비어있는 밴드로 구분된다. 전자의 경우는 충만대(filled band) 또는 가전자대(valence band)이고, 후자의 경우는 전도대(conduction band)이다. 실리콘의 경우처럼 최외각의 전자껍질이 원자 간의 거리가 가까워지면서 서로 일직선으로 연결되는 에너지밴드가 형성되며, 충만대에서 전도대로 전자가 이동하면서 자유전자와 정공 쌍이 생성된다.

만일 광을 반도체에 조사하면 광이 갖고 있는 에너지를 전자에 전달하여 전자는 보다 높은 에너지준위로 이동한다. 원자 주위의 전자가 공간상으로 특정 위치에 존재하고, 빛 에너지 흡수를 통하여 원자핵으로부터 구속을 덜 받는 위치로 이동하여 종국에 자유롭게 운동할 수 있는 자유전자가 생성되게 된다. 자유전자는 전기 전도에 기여하

는 전도전자이기도 하다. 빛 에너지를 흡수하여 전도전자가 생성될 때에 동시에 전자가 위치해 있던 자리는 빈 공간이 생성되며 이를 개념상 반대의 극성을 갖는 정공이라고 하고, 빛 에너지 흡수에 의하여 전자와 정공은 항상 쌍으로 전하를 생성하게 된다.

(3) 광기전력효과

태양전지에서는 소수캐리어 수명이 클수록 생성된 전자와 정공을 전도전하로 활용할 수 있어서 높은 소수캐리어 수명을 확보해야 한다. 소수캐리어 수명이 클수록 재결합(recombination) 소멸이 적어지며 광생성된 전하의 확산거리 L 이 길어지므로 캐리어 분리와 수집이 용이하며 광생성 전류가 증가하여 효율이 향상된다. 태양전지 성능에 영향을 크게 미치는 것으로 표면 및 계면에서의 재결합 소멸이 있다. 결정 표면에서는 공유결합이 끊어진 빈자리를 가진 원자가 많아서 광생성된 전자가 이들 빈자리와 재결합하여 소멸하게 된다. 따라서 표면의 결함을 줄이는 것이 태양전지 효율 향상에 필수적이다. 광생성된 전도전하를 신속하게 외부로 분리하지 않으면 소멸하게 된다. 광생성된 전자와 정공이 극성을 가지고 있으므로 전압 차이를 주면 전자-정공 쌍이 전자는 전압이 높은 쪽으로 분리되고 정공은 보다 음극을 가지는 전압이 낮은 쪽으로 분리되는 것을 이용하여 전도전하를 분리하게 된다. 태양전지에서는 이와 같은 전기 높낮이를 접합을 사용하여 형성한다. 여기에서 접합은 p-n접합, p-i-n접합, 쇼트키(MS)접합, 금속-절연체-반도체(MIS)접합 등이 해당된다.

반도체의 전기전도성을 제어하기 위해 진성(intrinsic)의 반도체에 의도적으로 불순물(dopant)을 주입하는 것을 도핑(doping)이라 하고, 불순물 원자가 반도체 내부에 존재하는 원자와 치환이 일어나서 자유전자나 정공의 수를 조절하게 된다. IV족 원소인 실리콘보다 1개 더 많은 가전자를 가지는 V족 원소(P, As 등)를 도핑하게 되면, V족 원소의 최외각 전자 중 4개는 실리콘과 결합을 하고 여분의 전자는 구속되는 정도가 매우 약하여 작은 외부 에너지에도 원자로부터 쉽게 분리가 된다. 따라서 이 전자는 원자를 (+)로 대전된 이온의 형태로 남겨두고 주변의 격자 사이로 움직일 수 있는 자유전자가 된다. 이와 같이 자신은 (+)로 대전되고 주변의 결정격자에 1개의 자유전자를 제공하는 불순물을 도너(donor)라고 하고, 이 때 도핑된 반도체를 n형 반도체라고 하고 n형 반도체의 경우에 전도대 내에 전자의 수가 과잉하게 된다. 일반적으로 태양전지에서는 n형 도핑을 cm^{-3} 당 $10^{16} \sim 10^{21}$ 개 범위로 조절한다.

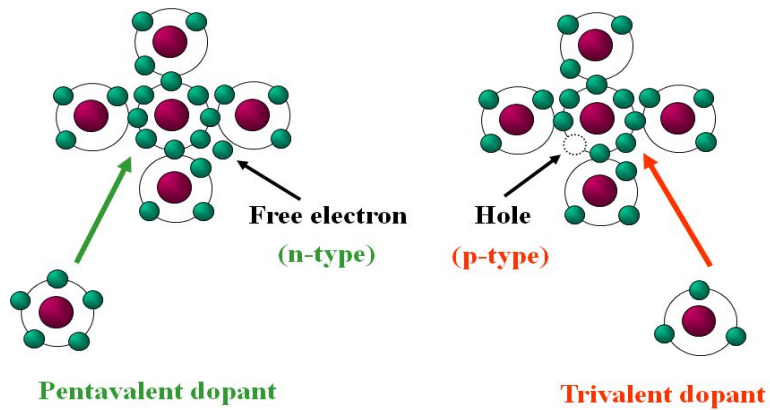


Fig. 6 Extrinsic Si semiconductor doped with donor and acceptor to n- and p-type semiconductor, respectively

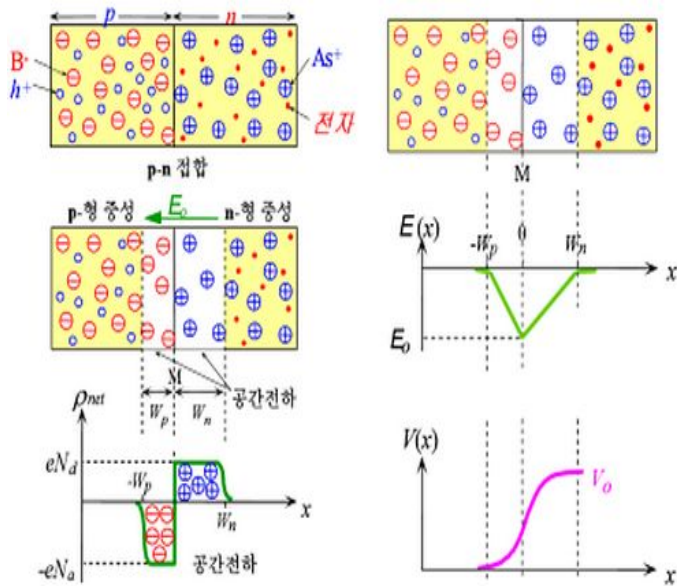


Fig. 7 Internal potential in semiconductor by p-n junction

반대로 주위의 IV족 반도체 원자에 비하여 1개의 가전자를 덜 갖는 III족 원소(B 등)를 주입하게 되면, 주입된 III족 원자가 주위의 실리콘 원자와 공유결합을 하면서 1개의 전자가 부족하게 된다. 이 빈자리는 주변의 실리콘 원자에 속해있던 전자에 의해서 점유되며, 이 과정을 반복하게 되면 전자는 이 빈자리(정공)를 통하여 이동하게 된다. 이와 같이 주변으로부터 1개의 전자를 제공받아 자신은 (-)으로 대전된 이온이 되고, 그 주변에 정공을 남기는 불순물을 억셉터(acceptor)라고 한다. 이 때 도핑된 반도체를 p형 반도체라 하고 p형 반도체의 경우에 정공이 훨씬 증가한다. 일반적으로 태양전지에서는 p형 도핑을 cm^{-3} 당 10^{16} 개 정도로 1~3 $\Omega\text{-cm}$ 인 비저항을 갖는다.

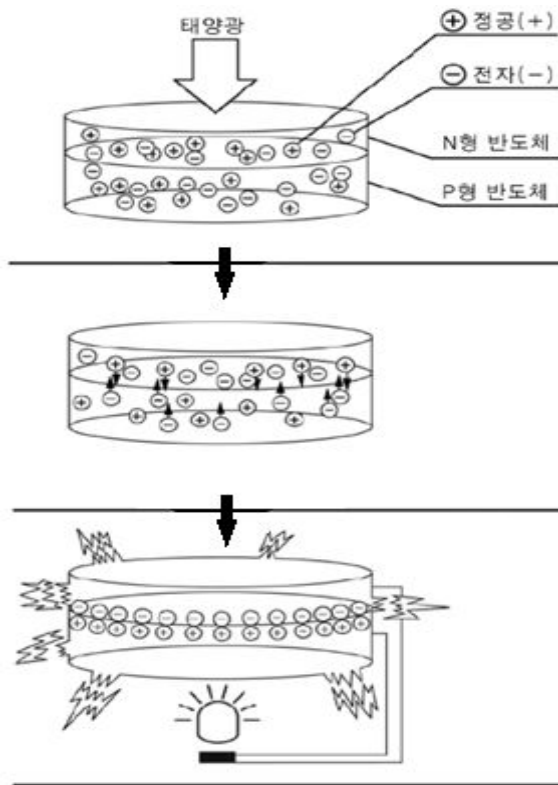


Fig. 8 Working proces of solar cells

진성 실리콘의 한쪽은 n형으로 다른 한쪽은 p형으로 도핑하였을 경우에 p형과 n형 사이에는 p-n 접합이라는 급격한 불연속성이 발생하게 된다. 만일 p-n 접합이 형성되면 그 즉시 p형 반도체 쪽의 정공들은 n형 반도체 쪽을 향해서 확산한다. 밀도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 발생하는 확산은 평형을 이룰 때까지 진행된다. 마찬가지로 전자의 농도가 높은 n형 반도체 쪽의 전자들은 p형 반도체 쪽으로 확산한다. 정공과 전자들은 서로를 향해서 확산하고 접합 영역 근처에서 만나서 재결합하여 전자와 정공이 소멸하게 된다. 결과적으로 접합 영역은 접합에서 n형 지역에는 양이온이 남게 되고 p형 지역에는 음이온이 남게 된다. 따라서 접합 부근 공간전하층(space charge layer)이 존재하여 반도체 내부에서 내부전위(built-in potential)만큼의 전기적으로 높은 지역과 낮은 지역을 형성하게 된다.

이 때 금지대폭(energy gap) 이상의 에너지를 갖는 광자가 태양전지 내에 인입되어 광흡수층인 n형 또는 p형 반도체에 흡수되면서 가전자대의 전자를 여기시켜 전도대로 이동시키고 동시에 가전자대에는 전자를 잃은 정공이 생성된다. 이와 같이 생성된 전자-정공 쌍은 내부 소수캐리어의 농도차를 발생시킨다. 광흡수에 의해 생성된 전하들은 새로운 확산력에 의하여 접합면에서 전자는 n형 반도체로 정공은 p형 반도체로 분리 이동하여 n형 반도체에는 전자가 p형 반도체에는 정공이 축적되어 광기전력효과(photovoltaic effect)를 발생시킨다. 그리고 p-n 접합 양단 전극에 외부의 도선을 연결시키면 n형에서는 전자가 외부도선으로 이동하고 p형 반도체에서는 정공이 외부도선으로 흐르게 된다.

(4) 단락전류(I_{sc})

단락전류(I_{sc} , short-circuit current)는 태양전지 양단의 전압이 '0' 일 때 흐르는 전류를 의미한다. 단락전류는 빛에 의해 발생된 캐리어의 생성과 수집에 기인하므로 이상적인 태양전지의 경우 단락전류와 광생성 전류는 동일하다. 그러므로 단락전류는 태양전지로부터 확보할 수 있는 최대전류이다. 태양전지에 빛을 조사할 때의 단락전류는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 I_{sc} &= \int_0^{\infty} J_{sc}(\lambda) d\lambda \simeq \int_{0.3\mu m}^{\lambda_o} J_{sc}(\lambda) d\lambda \\
 &= \int_{0.3\mu m}^{\lambda_o} (1 - R(\lambda)) q F(\lambda) n_{coll}(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

이 때 λ 는 입사광의 파장, $R(\lambda)$ 은 표면에서의 반사율, $F(\lambda)$ 은 태양광 방사 스펙트럼 내에서 파장이 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 인 범위의 광자 수이다. $F(\lambda)$ 의 값은 태양의 천정 각에 의존하는 값이다. $F(\lambda)$ 의 분포를 나타내는 변수로서 AM(air mass, 대기질량지수)이 있다. AM은 지구 대기에 입사된 태양광선이 통과한 여정의 거리를 나타낸다.

$$AM = b/b_o \sec Z \tag{9}$$

로 정의하며, b_o 는 표준기압, b 는 측정 시의 기압이며 Z 는 태양의 천정거리이다. 또는 지표면에서 연직인 가상의 선과 태양이 이루는 각도를 θ 라고 할 때

$$AM = 1/\cos \theta \tag{10}$$

으로 정의하며, AM 1.5는 θ 가 약 48.2° 일 때(즉, 태양이 지표면으로부터 약 41.8° 의 각도로 떠 있을 때) 지표로 입사하는 태양광 스펙트럼을 의미한다.

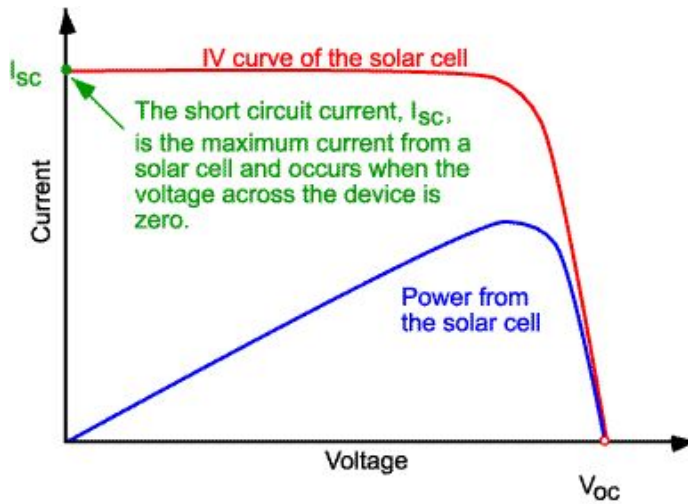


Fig. 9 Short-circuit current (I_{sc}) in I - V characteristics in solar cells

태양전지의 단락전류는 태양전지의 면적, 입사광자 수, 입사광 스펙트럼, 태양전지의 광학적 특성, 태양전지의 수집 확률 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 태양전지의 면적 의존성을 배제하기 위하여 일반적으로 단락전류 대신 단락전류밀도(J_{sc})로 나타낸다.

(5) 개방전압(V_{oc})

개방전압(V_{oc} , open-circuit voltage)은 전류가 '0' 일 때 태양전지 양단에 나타나는 전압으로 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압에 해당한다. 태양전지는 넓은 면적의 다이오드로 볼 수 있으므로 전압-전류 특성 곡선은 암 상태에서의 다이오드 전류-전압 곡선에 광생성 전류를 중첩시키면 식(11)과 같다.

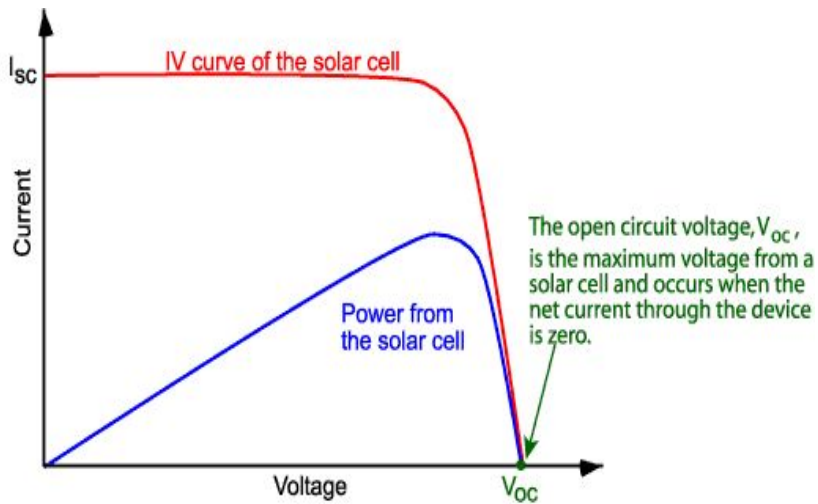


Fig. 10 Open-circuit voltage (V_{oc}) in I - V characteristics in solar cells

$$I = I_d - I_L = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (11)$$

이 때 $I = 0$ (개방)로 하고, $I_L = I_{sc}$ 라고 하면,

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left[\left(\frac{I_{sc}}{I_o}\right) + 1\right] \quad (12)$$

이 된다. I_{sc} 는 직렬저항, 병렬저항의 영향이 무시될 때 입사광 세기에 비례하는 값이고, $I_{sc} \gg I_o$ 인 범위에서 V_{oc} 는 입사강도의 대수에 비례한다.

Fig. 11은 대표적인 실리콘(Si)과 갈륨비소(GaAs) 태양전지에 대해 I_{sc} 와 V_{oc} 의 관계를 나타낸 것이다. Si와 GaAs를 비교하면, GaAs의 금지대폭이 Si보다 크기 때문에 I_o 의 값은 Si보다 작고, GaAs의 V_{oc} 는 0.45V 정도 높다. 만일 p-n 접합이 잘 형성되면 금지대폭이 큰 반도체일수록 개방전압은 커지며, 상대적으로 단락전류는 작게 된다.

I_L 또는 I_{sc} 는 R_s 와 R_{sh} 가 무시될 때 입사광의 세기에 비례하므로 $I_{sc} \gg I_o$ 인 범위에서 V_{oc} 는 입사광의 세기에 비례한다.

그러나 실제 입사광 세기의 범위에서 V_{oc} 의 I_{sc} 의존성은 작기 때문에 V_{oc} 는 거의 변하지 않는다. 또한 밴드갭이 커지면 I_o 는 상당히 감소하므로 V_{oc} 는 증가한다. 광조사에 의해 생성되는 전류(photogenerated current)는 밴드갭이 커질수록 흡수되는 태양광 스펙트럼 영역이 줄어들므로 감소한다. 따라서 최대 효율을 얻을 수 있는 밴드갭은 1.4~1.5eV이다.

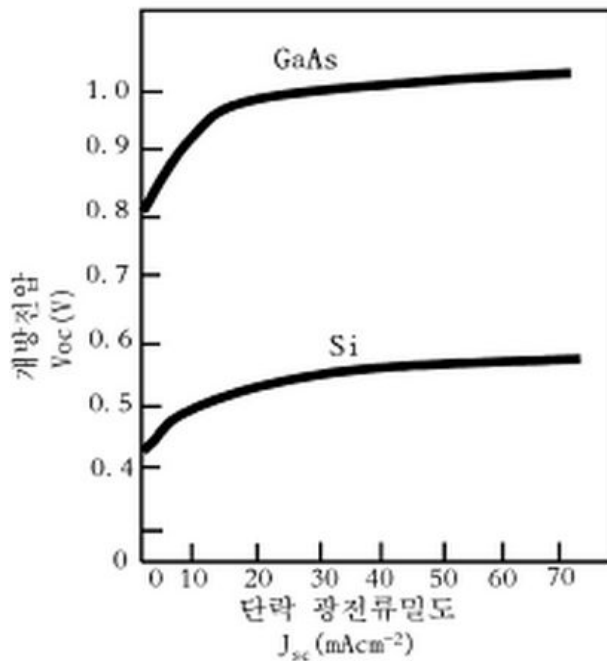


Fig. 11 Relationship between Short-circuit current (I_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}) in I - V characteristics in solar cells

(6) 충전율(FF)

충진율(fill factor, FF)는 곡선인자라고도 하며, 태양전지 품질 평가에 있어서 가장 중요한 척도 중에 하나이다. 충전율은 최대전력을 개방전압과 단락전류에서 출력하는 이론상 전력과 비교하여 계산한다. 즉 최대출력을 개방전압과 단락전류의 곱으로 나눈 값이고 식(13)과 같다.

$$FF = (V_{mpp} \times I_{mpp}) / (V_{oc} \times I_{sc}) \quad (13)$$

이 때 V_{mpp} 는 최대전력의 전압, I_{mpp} 는 최대전력의 전류, V_{oc} 는 개방전압, I_{sc} 는 단락 전류이다. 일반적인 상업용 태양전지의 충전율은 0.70 이상이며, 0.4~0.7 범위는 Grade B를 의미한다.

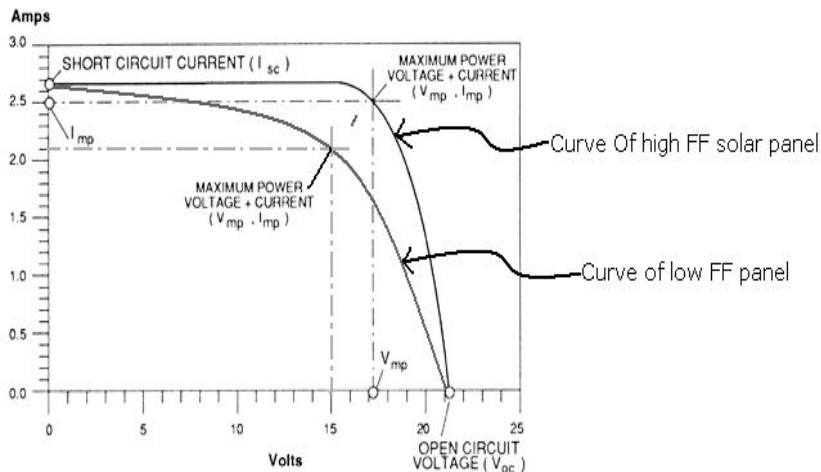


Fig. 12 Maximum/minimum fill factor in I - V characteristics in solar cells

주로 내부 직렬저항(series resistance), 병렬저항(shunt resistance), 다이오드 인자에 영향을 받으며, 보다 큰 충전율 값이 바람직하며 이를 위해서 낮은 등가 직렬저항과 높은 등가 병렬저항을 보일 때 최대 충전율을 확보할 수 있다. 그래프에서 판단해 볼 때에는 전류-전압 특성 곡선에서 보다 사각형에 가까운지를 측정하는 것과 전류-전압 곡선에 일치하도록 사각형의 면적이 최대가 되는지를 나타낸다.

(7) 변환효율(efficiency)

변환효율은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 중요한 인자 중의 하나로 태양으로부터 입사된 에너지에 대한 출력에너지의 비로서 정의된다. 효율은 입사되는 태양광 스펙트럼이나 세기, 그리고 태양전지의 온도에 영향을 받기도 하므로, 태양전지의 변환효율은 정밀하게 조절된 조건에서 측정되어야 한다. 지상에서 사용되는 태양전지의 경우 효율은 25°C, AM 1.5 조건에서 측정되며, 우주용인 경우 AM 1.0 조건에서 측정된다. 태양전지에 연결된 부하저항의 크기를 조정함으로써 Fig. 13과 같이 특정 최적 동작 점에서 최대의 출력 P_{max} 이 얻어지게 된다.

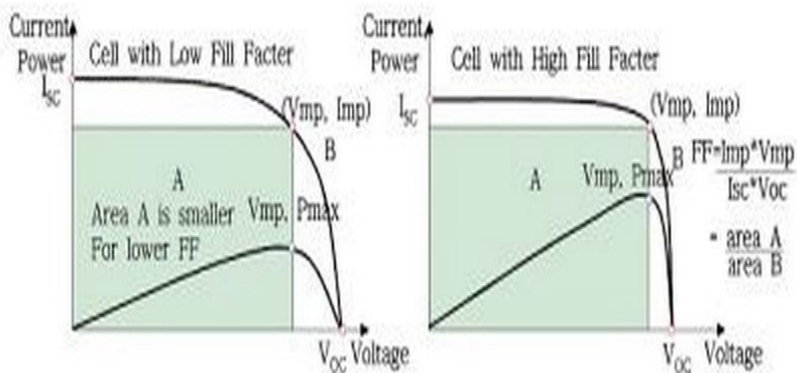


Fig. 13 Output current and power characteristics with a change of voltage in solar cells

$$P_{max} = V_m \cdot I_m \quad (14)$$

최대 출력 조건을 구하기 위해 먼저 부하저항에서 소비되는 에너지를 P_{out} 이라고 하면,

$$P_{out} = V \cdot I = V \cdot I_{sc} - I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (15)$$

최적부하 조건에서

$$\frac{dP_{out}}{dV} = I_{sc} + I_o - \exp\left(\frac{qV_m}{nkT}\right) \left(I_o + V \cdot I_o \cdot \frac{q}{nkT} \right) = 0 \quad (16)$$

식(16)에서 최적 동작전압 V_m 은

$$\exp\left(\frac{qV_m}{nkT}\right) \left(1 + \frac{qV_m}{nkT} \right) = \left(\frac{I_{sc}}{I_o} \right) + 1 \quad (17)$$

또는

$$V_m = V_{oc} - \frac{nkT}{q} \ln \frac{V_m}{nkT/q} + 1 \quad (18)$$

을 만족한다. 또한 이 때의 최적 동작전류 I_m 은

$$I_m = \frac{(I_{sc} + I_o) \cdot (qV_m/nkT)}{1 + (qV_m/nkT)} \quad (19)$$

가 된다. P_m 가 커지기 위해서는 특성곡선에서 I_m 가 V_m 이 I_{sc} 와 V_{oc} 에 가까워야 한다. 한편 태양전지의 변환효율은 입사전력에 대해 출력에 나타나는 최대전력 에너지의 비로서 정의한다. 즉 다음 식 20과 같다.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{input}} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{input}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{input}} \cdot FF \quad (20)$$

(8) 직 · 병렬저항

태양전지의 직렬저항은 태양전지의 에미터와 베이스를 통한 전류의 흐름, 금속 전극과 에미터-베이스 간의 접촉저항, 전면 및 후면 금속 전극의 저항 등의 원인에 의해 발생한다. 비록 큰 직렬저항에 의해 태양전지의 단락전류가 감소하기는 하지만, 직렬저항에 의해 주로 영향을 받는 파라미터는 FF이다. 한편 직렬저항은 태양전지의 개방전압에 큰 영향을 미치지 않지만 개방전압 부근에서 전류-전압 곡선은 직렬저항에 의해 크게 영향을 받는다. 태양전지의 병렬저항으로 인해 큰 출력 손실을 가져오는데, 태양전지 제조 과정 중의 결함에 의해 발생한다. 낮은 병렬저항은 누설전류(leakage current)로 인해 태양전지의 p-n 접합을 가로질러 흐르는 고아생성 전류 및 전압을 감소시킨다. 병렬저항은 태양전지에 입사되는 빛의 세기가 약한 경우 더욱 큰 영향을 미친다. 누설전류에 기인하는 병렬저항 R_{sh} 은 1 cm^2 의 면적을 갖는 태양전지에 대해서 $R_{sh} > 1 \text{ kW}$ 이상이면 R_{sh} 의 영향은 태양전지 특성에 나타나지 않는다. 통상의 태양전지에서는 $R_{sh} \gg 1 \text{ kW}$ 이지만, 특히 결함이 많고 접합부에서의 누설전류가 많은 경우 또는 다결정 태양전지에서 접합이 완전히 되지 않는 경우에 R_{sh} 가 문제가 된다. 태양에너지 변환으로서가 아니라 미약한 광을 검출하는 것을 목적으로 태양전지를 이용할 경우에는 광전류가 극히 작게 되므로 측정한계가 R_{sh} 로 결정된다. 시판되고 있는 실리콘 검출기에서는 $R_{sh} \geq 100 \text{ mW}$ 로 0.01 lux 이상의 조도 범위에서 조도-광전류의 선형성이 유지되고 있다.

B. TC0-less 영료감응 태양전지

1. 투명전도성기판(TCO glass)

영료감응형 태양전지의 구성에서 빛을 투과하고, 표면에 절연성을 가지도록 하며 내부에는 전기가 통할 수 있도록 표면 처리하는 ITO, FT0 glass 등으로 된 투명전도성기판은 유리 또는 필름으로 이루어지며, 유리는 많은 빛을 투과할 수 있도록 투과도가 우수하여야 하며, 강한 기계적 강도를 가져야 한다. 필름은 유리에 비하여 휘어질 수 있도록 하는 유연성 필름 등의 여러 가지 응용기술로 이용할 수 있다. 하지만 필름은 접착성, 밀착성, 수분 투과방지, 내열성, 요오드 등의 전해액 용제에 대한 내구성, 밀폐성(sealing) 및 빛을 투과할 수 있도록 하는 높은 투과도를 가져야 한다. 전도성을 가지는 유리 기판 전극으로는 불소가 첨가된 주석산화물(FT0) 유리가 많이 사용되고 있다. 전도성 면에서는 일반적으로 현재 전도성 유리로 가장 많이 사용되고 있는 인듐 주석산화물(ITO)을 많이 사용하지만, 영료감응 태양전지는 작업전극을 400도 이상에서 열처리하여 만들기 때문에, ITO 전극을 사용할 수 없다. FT0는 500도 정도의 열처리에서도 변성이 거의 없다. 전도성을 높이기 위해서는 불소의 첨가를 늘이는데, 이 경우 유리의 빛에 대한 투과성이 떨어져, 결국 많은 빛의 투과가 생명이 태양전지의 성능을 낮춘다. 따라서 적당한 전도성과 빛의 투과성 사이에서 고민하게 되는데, 이 부분이 영료감응 태양전지의 효율을 제한하는 부분이 되기도 한다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 이산화티타늄 나노입자를 고온에서 연소하여야만 하는 고분자 유기 용매에 섞지 않고, 저온에서도 휘발이 가능한 물이나 알코올계액에 섞어서 전도성 유리기판, 혹은 전도성 플라스틱 기판에 작업전극을 만드는 연구 등이 일본을 중심으로 많이 수행되고 있다. 이 경우는 이산화티타늄 나노 입자들의 효율적인 접촉을 위해서 고압 프레스를 이용하여, 전극의 저항을 줄인다. 최근에는 전도성을 증가시킨 전극을 개발하는 연구팀도 많이 늘어났다. ITO의 좋은 전도성과 FT0의 높은 내열성을 모두 갖추기 위해서, ITO층을 제조한 후 FT0층으로 덮어서, 높은 온도에서도 인듐이 ITO로부터 빠져 나오지 못하게 하려는 시도도 있다. 이 경우 높은 전도성을 가진 ITO 층을 주전도성 물질로 사용하기 때문에, FT0는 얇은 층으로 덮어도 그 성능에서 크게 문제되지 않는다. 따라서 빛의 투과율도 높아지고, 전도성도 향상되는 효과를 얻을 수 있다.



Fig. 14 Photograph of conventional FT0 glass

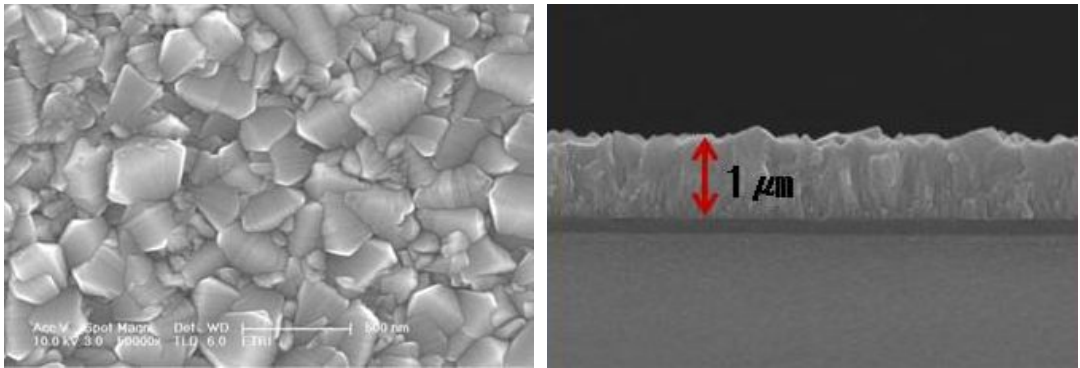


Fig. 15 SEM images of conventional FT0 glass



Fig. 16 Flexible DSSC with metal film

저온에서 전극을 만들기 위해서는 ITO 처리된 전극이 필수적이다. 특히 저온처리가 가능하면 일반 전도성 플라스틱 위에 전극 제조가 가능하기 때문에, 유연성을 가지는 염료감응 태양전지가 가능하다. 이 경우, ITO가 코팅된 poly(ethylene terephthalate) (PET), PANI, PEN 등의 고분자 필름을 사용할 수 있다. 이렇게 제조된 염료감응 태양전지의 효율은 최근 빠르게 발전하여, 일본의 Arakawa 그룹의 경우 2009년 8% 이상의 효율을 발표하였다. 유연성 기판으로 플라스틱 기판을 사용하기 위해서는 낮은 온도처리가 필수적인데, 낮은 온도에서의 열처리는 이산화티타늄 나노산화입자의 접촉이 다소 떨어져서 높은 효율의 기대가 어려웠던 단점을 극복하기 위해서, 국내에서는 금속 기판을 적용하는 실험이 이루어졌다. 한국전자통신연구원에서는 금속 기판을 이용한 염료감응 태양전지의 경우, 매우 저렴한 스테인레스 스틸 기판을 이용하여 고효율 염료감응 태양전지 개발에 성공하였다. 물론 적당한 표면처리를 할 경우 모든 금속 기판이 사용될 수 있다. 알루미늄의 경우 열처리동안 부도체막을 형성하여 전극으로 사용할 수 없어 작업전극으로 사용할 수 없지만, 표면에 실리카 혹은 SnO₂를 형성하였을 경우 산화를 막을 수 있어 전극으로 사용이 가능하다. 스테인레스 스틸 기판의 경우, 기존 전도성 유리에 비해 전도성이 높을 뿐 아니라, 고온 열처리 후에도 금속의 전도성이 유지되어, 높은 효율을 기대할 수 있게 되었다. 2009년에 발표된 약 9%의 효율을 보이고 있는 금속기판 염료감응 태양전지는 금속 기판을 전극으로 사용되기 때문에, 투명성이 사라진다는 단점을 가지고 있다. 최근에는 금속 메쉬(mesh)를 이용하는 태양전지도 개발되고 있다. 금속의 높은 전도성을 그대로 이용할 수 있다는 장점을 이용하는 시도라 할 수 있다. 상대전극의 경우 작업전극에서 회로로 들어가 일을 마친 전자들이 염료로 돌아가기 위해 모이는 곳으로, 전해질을 통해 염료로 돌아가는 통로이다. 다시 태양전지 내부로 들어가기 위한 마지막 전극으로, 전도성 유리기판 위에 제조된다. 보통 백금(Pt) 촉매가 입혀지는데, 이 과정에서 다시 400도 이상의 열처리가 필요하기 때문에, FTO 기판 위에 만들어지는 것이 보통이다. 백금 이온이 들어있는 용액을 FTO 기판에 얇게 도포한 후 400도 정도에서 열처리하면 만들 수 있는데, 촉매량만 필요하기 때문에 굳이 많은 양을 도포할 필요는 없다. 따라서 ITO 기판 위에 진공 증착 등에 의해 제조된 백금/ITO 전극을 사용하기도 하지만, 제조 단가 면에서는 FTO에 백금 이온 용액을 뿌리는 것이 유리하다. 현재는 고가의 백금 대신에 탄소 유도체를 이

용하려는 시도가 많다. 백금 대신 carbon black이나, 탄소나노튜브 등을 이용하려는 시도가 이루어졌다. 금을 비롯한 일부 금속의 경우 현재 많이 사용하고 있는 전해질에 녹기 때문에 사용이 불가능하다. 그러나 백금 이온 용액의 경우 촉매이기 때문에 많이 사용하지 않고, 다른 물질로 대체할 경우 투명성이 저해되기 때문에 바람직하지 않다는 견해도 있다. 상대전극을 금속 기판으로 대체하려는 경우도 많다. 작업전극이 500도까지 오르는 데 반해, 상대전극은 400도 전후로 올라가기 때문에, ITO를 이용하는 경우도 있지만, 금속 기판을 이용할 경우 전도성 유리보다 저렴한 가격에 제조가 가능하기 때문에, 최근 많이 연구되고 있다. 금속 기판에 산화를 막기 위해, 얇은 보호막(SiO_x , SnO_x)을 입힌 후 Pt 용액을 뿌려 열처리 하면 상대전극이 완성된다. 이 때 상대전극으로 이상적인 금속은 티타늄이다. 티타늄의 경우 전해질에 녹지 않고, 산화물 역시 TiO_x 형태로 태양전지의 효율을 떨어뜨리지 않는 재료로 많이 연구되고 있다. 이 경우 역시 투명성을 잃는다는 단점을 가지고 있다. 최근 백금을 능가하는 좋은 성능을 보인다는 물질이 보고되었다. Gratzel은 최근 CoS가 백금보다 높은 전압을 보임을 증명하고, 앞으로 잠재적인 재료로 쓰일 수 있음을 보고하였다.

2. TC0-less 작업전극

TC0-less 염료감응 태양전지는 작업전극 부분만 TC0-less 구조이고, 상대전극은 종래와 같이 TC0 전극을 그대로 사용하는 것이 일반적이다. 기존의 염료감응 태양전지의 구조는 “유리기판 / TC0 / 염료가 흡착된 나노 다공성 TiO_2 / 전해질 / 상대전극 / 유리기판”으로 구성된다. 이에 반해 TC0-less 염료감응 태양전지의 구조는 “유리기판 / 대체물질 전극 / 전해질 / 상대전극 / 유리기판”으로 구성된다. 기존의 염료감응 태양전지의 동작원리는 염료 분자(Ru계)가 화학적으로 흡착된 나노 다공성 구조의 TiO_2 산화물 반도체 전극에 태양광이 입사되면, 먼저 염료 분자가 여기(excited)되면서 전자-홀 쌍을 형성하게 되고, 이 때 발생된 전자는 염료로부터 인접한 산화물 반도체(TiO_2)의 전도대로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 TC0층으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 그리고 염료 분자에 생성된 홀은 산화/환원 전해질로부터 전자를 제공받아 기저상태로 복귀하게 되고, 이 때

산화된 전해질은 상대전극으로부터 전자를 공급받아 환원되면서 광전변환의 전 과정이 완성된다. TC0-less 염료감응 태양전지의 동작 원리는 기존 방식과 약간의 차이가 있다. 우선 태양광이 흡수되면 염료 분자가 여기 되면서 나노 다공성의 TiO_2 층으로 전자가 주입되기까지의 과정은 동일하다. 그 다음 단계에서 전자는 TC0를 통하지 않고 TiO_2 층에서 작업전극인 대체물질 전극으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 그리고 전자를 방출시킨 염료 분자가 기저 상태로 복귀하기까지는 앞서 언급한 기존의 염료 태양전지와 동일한 과정을 거친다. 단 TC0-less 염료감응 태양전지 구조에서 작업전극으로 사용되는 대체물질 전극은 전해질이 통과할 수 있는 구조이어야 한다. 광전자를 방출한 염료 분자가 기저 상태로 복귀하는 과정에서 산화/환원 전해질로부터 전자를 제공받게 되는데, 전해질의 산화/환원 작용이 연속적으로 일어나려면 전자 공급원인 상대전극과의 전기적 채널이 확보되어야 한다.

작업전극의 대체물질 재료로는 티타늄, [10] IT0가 코팅된 PET, [20] 스테인레스 메쉬, [21] 스테인레스 호일 등도 제안되었다. [22] 최근에는 Ti/TiN 등의 대체물질을 사용한 TC0-less 염료감응 태양전지도 보고되었다. [23] 한편 투명전도성기판은 경량화와 유연성 소자 제작을 위해서 금속 호일과 플라스틱 기판으로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

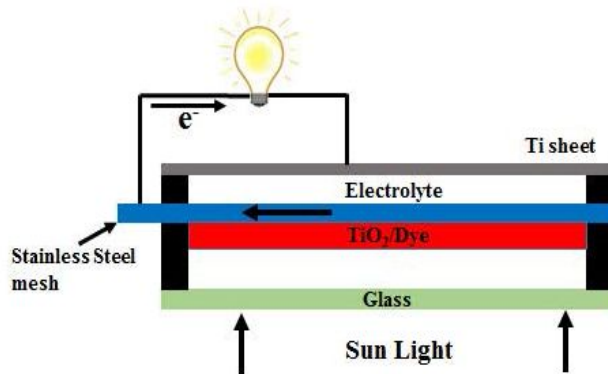


Fig. 17 Typical back contact TC0-less DSSC using stainless steel mesh sputtered with TiO_x layer [20]

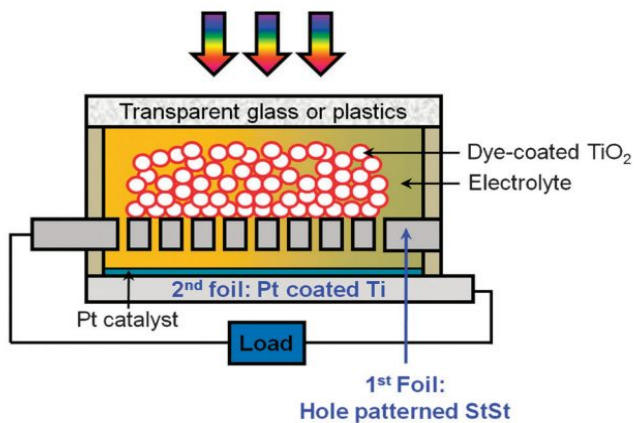


Fig. 18 TC0-less DSSCs consisting of a hole-patterned StSt foil [21]

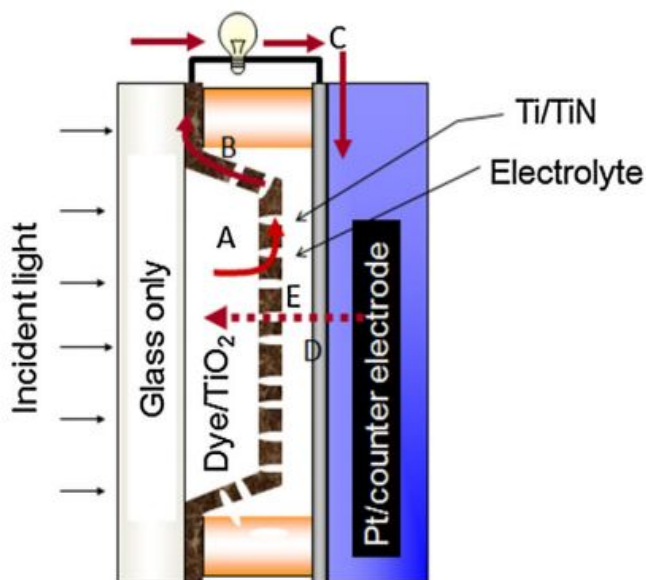


Fig. 19 Structure of TC0-less DSSC [23]

III. 실험 및 측정

A. 시료 제작

실험은 TiO_2 의 두께가 $7 \mu m$, $10 \mu m$, $13 \mu m$ 인 경우에 대해서 각각 태양전지를 만들어 효율을 측정하는 방식으로 진행하였다. 이 때, TiO_2 의 두께 조절은 doctor blade법을 사용하여 조절하였고, 입자크기는 나노결정질(nanocrystalline) TiO_2 paste(Solaronix, particle size $\sim 16 \text{ nm}$)를 사용하여 동일하게 유지시켰으며, $PtCl_4$ (5 mM hexachloroplatinic acid (Fluka) in isopropyl alcohol (IPA))의 두께는 100 nm로 동일하게 유지시켰다.

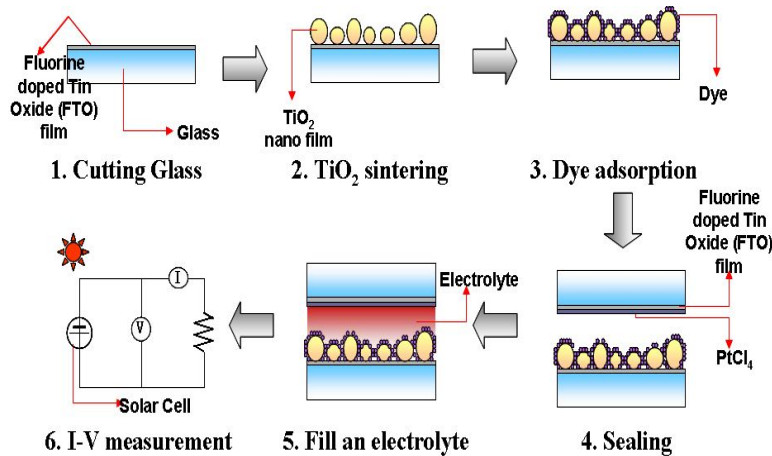


Fig. 20 Schematic diagram of sample preparation

실험에 사용할 셀(cell)의 작업전극과 상대전극을 제작하기 위하여 FTO(Pilkington TEC GlasstTM, sheet resistance $8 \Omega/\text{square}$, transmittance 77% in the visible range) 투명전극이 입혀진 유리 기판을 사용하기 적절한 크기로 잘라준다. FTO 투명전극이 코팅된 큰 유리 기판에 앞, 뒤 양면의 저항을 측정하면 저항이 있는 면과 없는

면으로 구분되는데, 이 때 저항이 있는 면이 FT0가 입혀진 면이고 절단 과정에서 FT0의 손상을 막기 위하여 FT0가 입혀진 면을 아래로 놓는다. 제작할 셀은 2 cm × 2 cm의 크기이므로 펜으로 2 cm 마다 표시를 해주고, 유리커터기를 사용하여 표시된 선마다 3~4회 그어준다. 선이 그어진 기판은 유리분리집계를 사용하여 잘라주는데, 이 때 작업전극으로 사용할 부분은 4 cm × 4 cm의 크기로 잘라주고, 상대전극으로 사용할 부분은 2 cm × 2 cm의 크기로 잘라지게 된다. 작업전극에는 doctor blade법을 사용하여 TiO₂를 코팅하여야 하므로 제작과정의 편의를 위하여 크게 잘라준다. 셀의 크기가 2cm × 2 cm이기 때문에 TiO₂를 코팅한 후 작업전극도 상대전극처럼 2 cm × 2 cm로 잘라준다.

상대전극에 전해질을 주입할 구멍을 뚫어준다. 구멍의 위치는 우측에서 0.5 cm, 아래에서 0.5 cm 떨어진 곳 및 좌측에서 0.5 cm 떨어지고 위에서 1 cm 떨어진 곳의 두 군데에 뚫어준다. 구멍을 두 개 뚫어주는 이유는 전해질 주입과정에서 전해질을 원활하게 주입하기 위해서이고, 좌우 0.5 cm의 여유를 두는 이유는 작업전극과 상대전극을 합착하는 과정에서 실런트를 붙일 공간을 확보하기 위해서이다. 구멍은 드릴을 이용하여 뚫어주는데, 이 때 깨지는 것을 막기 위해 뚫어야 할 상대전극 밑에 고무판을 받히고 유리가루가 튀는 것을 막기 위해 용기에 물을 채운 후 실험을 진행한다. 드릴을 수직으로 세워서 뚫지 않으면 드릴 파손의 위험이 있고, 파편이 시신경 안전에 위험을 줄 수 있으므로 주의한다. 또한 한쪽 면으로 끝까지 뚫으면 기판이 깨질 수 있으므로 반쯤 뚫고 뒤집어서 다시 뚫어 구멍을 낸다.

작업전극과 상대전극에 각각 TiO₂와 PtCl₄를 코팅하기 전에 세척(cleaning) 과정을 거친다. 우선 세척할 작업전극과 상대전극을 비커에 넣고 아세톤(acetone)을 부은 뒤 비커 위를 호일로 쓴다. 비커를 초음파세척기(sonicator)에 넣어준다. DEGAS 모드에서 5분 동작 시킨 후 SONICS 모드에서 5분 동작시키고 기판을 꺼내어 질소(N₂) 가스를 이용하여 건조시켜준다. 이 과정을 메탄올(methanol)과 탈이온수(de-ionized water, DI water)에 대해서 반복한다. 아세톤과 메탄올은 휘발성이 강해 건조하기 쉽지만, DI water는 건조하기 쉽지 않으므로 유의하여 시행한다. 아세톤, 메탄올, DI water의 순서대로 과정을 진행하는 이유는 아세톤으로 기판의 먼지를 제거하고, 메탄올로 아세톤을 닦아내고, DI water로 메탄올을 닦아내기 위해서이다.



Fig. 21 Soft sintering of samples on a hot plate



Fig. 22 Sintering of samples by a heater

작업전극과 상대전극에 각각 TiO_2 와 $PtCl_4$ 를 코팅한 후 소결(sintering) 한다. 이 때 TiO_2 의 두께 조절은 doctor blade법을 사용하여 조절한다.[7] 슬라이드 유리 위에 TiO_2 를 코팅할 작업전극을 올려놓고 스카치테이프(scotch tape)을 이용해 두께 조절을 해준다. $7\ \mu m$, $10\ \mu m$, $13\ \mu m$ 의 세 가지 경우에 대하여 실험했으므로 해당 두께만큼 스카치테이프의 두께를 조절해주고 나노결정질 TiO_2 paste(Solaronix, particle size ~ 16 nm)를 주사기를 사용하여 아래쪽에 뿌려준 후 막대로 밀어준다. 또한 동일한 나노 결정질 TiO_2 paste를 사용해서 TiO_2 의 입자크기를 16 nm로 일정하게 유지했다. 상대전극에는 $PtCl_4$ (5 mM hexachloroplatinic acid (Fluka) in isopropyl alcohol (IPA))를 코팅해야 하므로 주사기를 이용해 기판에 두 방울씩 떨어뜨려 두께를 100 nm로 맞춰주었다. $PtCl_4$ 용액을 떨어뜨릴 때 저항을 측정하여 저항이 측정되는 면이 FTO가 코팅된 면이므로 저항이 측정되는 면에 $PtCl_4$ 용액을 떨어뜨린다. TiO_2 와 $PtCl_4$ 를 입힌 작업전극과 상대전극을 $100^\circ C$ 의 핫플레이트(hot plate) 위에서 10분간 가열시킨 후 소결하기 위해 열풍기로 온도와 시간은 다음과 같이 시행하며 시료 당 100분 정도의 시간이 소요된다.

이 때 고분자는 높은 온도에서 타서 제거되기 때문에 소결 온도에 따라 TiO_2 의 색이 변하는 것을 관찰할 수 있다. 소결을 마친 작업전극은 유리분리집계를 사용하여 $4\ cm \times 4\ cm$ 하나에서 $2\ cm \times 2\ cm$ 크기의 네 개로 분리시켜주고, 필요한 부분인 $0.5\ cm \times 0.5\ cm$ 만 남기고 나머지는 제거한다.

다음 과정은 작업전극의 TiO_2 위에 염료를 흡수시키는 과정이다. 염료의 원활한 흡수를 위해 $100^\circ C$ 의 핫플레이트 위에 작업전극을 올려놓고 10분간 가열시킨다. 가열된 작업전극을 N3 염료통에 넣어주고 24시간 동안 흡수시킨 후 염료통에서 꺼내어 에탄올(ethanol, containing 0.3 mM $[RuL_2(NCS)_2] \cdot 2H_2O$)에 잠시 넣었다 꺼내는 방법으로 세척한다. N3 염료가 TiO_2 에 충분히 흡착되었음을 육안으로 확인할 수 있다.

작업전극과 상대전극의 제작이 끝났으므로 두 기판을 합착시켜준다. 합착시키는 재료로는 $60\ \mu m$ 두께의 Surlyn(Solaronix, SX 1170 Hot Melt)을 이용한다. 작업전극 위에 Fig. 24와 같이 염료가 흡착된 TiO_2 중심으로 실린트를 올린 후 스카치테이프로 고정하고, Fig. 25와 같이 $200\sim 300^\circ C$ 의 핫플레이트에 올린 후 실린트 작업이 끝난 작업전극 위에 상대전극을 올려둔다. 실린트가 녹아내리면서 두 기판 사이를 합착시켜

주게 되는데, 핫플레이트 위의 셀을 봤을 때 실런트가 투명에 가까워진 것이 실런트가 녹은 것이므로 이런 셀들은 핫플레이트 밖으로 꺼내어 자연 냉각시킨다.



Fig. 23 Prepared working electrode



Fig. 24 Application of sealant to working electrode

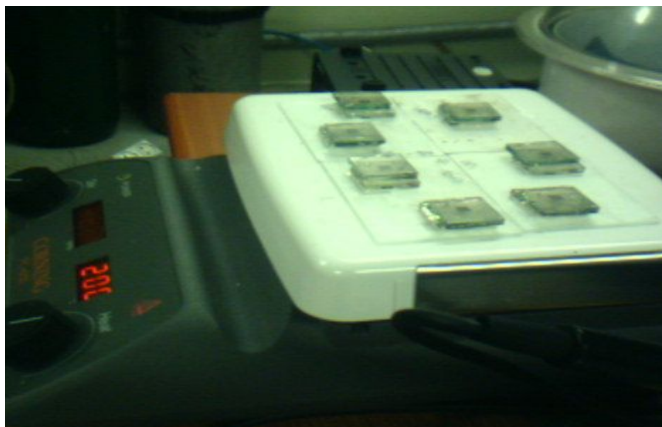


Fig. 25 Coalescence of working electrode with counter electrode

합착된 셀에 상대전극에 미리 뚫어놓은 구멍을 통해 전해질을 주입한다. 구멍을 두 개 뚫었던 이유가 이 때 전해질을 쉽게 주입하기 위해서이다. 전해질 용액을 주사기로 구멍을 통해 주입시킨다. 이 때 전해질이 셀 내부에 충분히 스며들도록 주의하여 주입한다. 상대전극의 구멍을 막기 위해 전해질이 주입된 셀은 구멍 위에 실런트 조각을 올리고 커버글라스를 올린 다음 가열된 인두를 커버글라스 위에 올려 실런트를 녹여서 셀과 커버글라스를 합착시켜준다. 완성된 셀은 Fig. 26과 같은 모습이 된다.

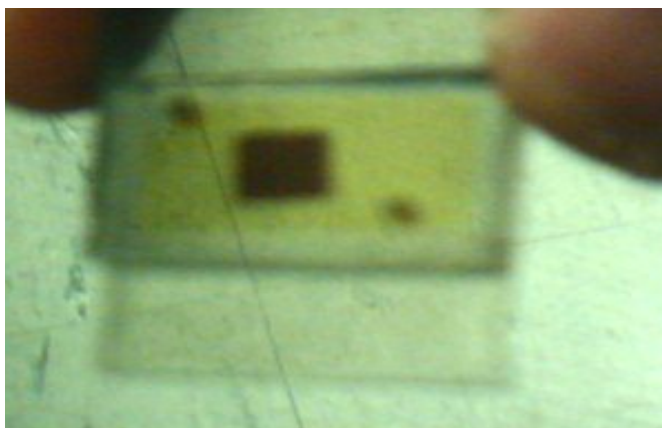


Fig. 26 Prepared dye-sensitized solar cell sample for measurement

B. 측정 및 분석

위의 전해질 주입까지 마치면 하나의 셀이 완성된다. 완성된 셀을 Fig. 27과 같은 솔라시뮬레이터(solar simulator, 300 W Xe lamp, ILC technology Inc.)를 이용하여 I-V 특성을 측정하고, 단락전류밀도(short-circuit current density), 개방전압(open-circuit voltage), 충전율(FF), 광전효율을 측정한다.

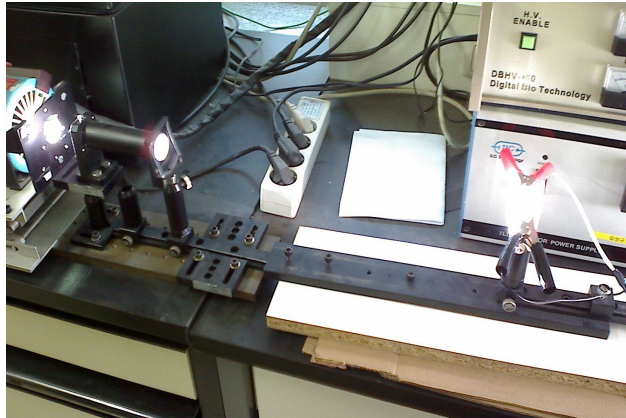


Fig. 27 Solar simulator for measuring J_{sc} , V_{oc} and FF of DSSCs

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)은 가느다란 전자빔을 시료 표면에 주사하여 2차 전자를 발생해 입체감 있는 시료의 표면상을 얻기 위한 장치이며, 표면상을 관찰하면 시료의 구성 원소와 조직의 치밀성 등을 평가할 수 있다. 또 주사전자현미경에 에너지분산형분광기(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)를 사용하여 동시에 분석하면 단시간 내에 표본의 구성 원소를 파악할 수 있다.

주사전자현미경은 광학 현미경과 구조와 원리는 같다고 볼 수 있다. 단지 가시광대신 전자선을 이용한 것이 큰 차이점이다. 주사전자현미경은 가속된 전자를 빠른 속도로 표본 위에 주사시켜서 요철(凹凸) 부위에서 발생하는 2차 전자를 검출하고 증폭함으로써 상을 관찰할 수 있는 것이 특징이다. 즉 표본의 미세 구조를 해상도가 높은 입체 구조로 관찰할 수 있으며, 시료의 제작도 비교적 간편하며 경우에 따라서는 화학적인 처리 없이 간편한 물리적 조작으로도 시료를 관찰할 수 있다.

주사전자현미경은 전자가 표본을 통과하는 것이 아니라 초점이 잘 맞추어진 전자선을 표본의 표면에 주사하게 된다. 이 주사된 전자선이 표본의 한 점에 집중되면 1차 전자만 굴절되고 표면에서 발생하는 2차 전자는 검파기에 의해 수집된 결과 생긴 신호들이 여러 점으로부터 모여들어 음극선관에 상을 형상화한 것이다. 주사전자현미경은 시료 위에 주사된 상을 관찰하므로 3차원적인 입체상을 관찰할 수 있게 된다.

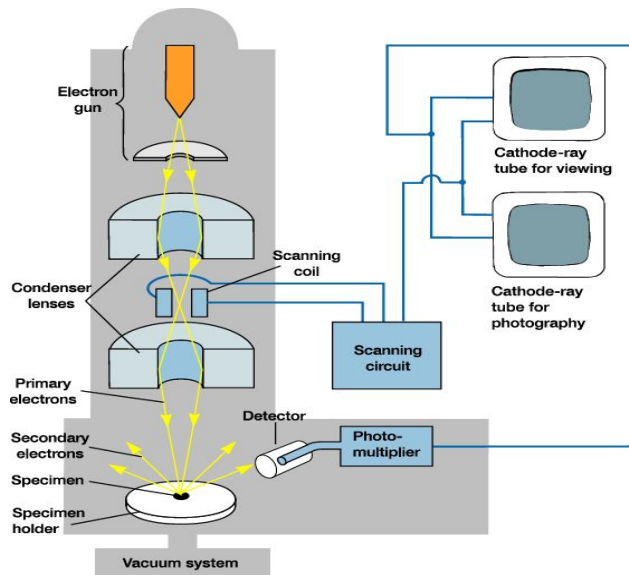


Fig. 28 Schematic diagram of SEM



Fig. 29 Photograph of SEM equipment

박막의 결정구조의 특성 변화를 알아보기 위하여 X-선회절(X-ray diffractometer, XRD) 분석을 실시하였다. 시료의 XRD 분석은 시료의 결정상(crystalline phase) 분석과 함께 반치폭(full width at half maximum, FWHM)에 의한 결정립의 크기(grain size) 및 시료의 변형(strain) 등의 응력(stress)을 분석하기 위함이고, 정밀한 격자상수 측정을 통한 기판과 박막의 격자 불일치에 관한 정보와 변형 등 박막의 응력에 관한 정보들을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 Philips사의 X'pert-PRO-MRD XRD 장비를 이용하였고, XRD 장비에서 사용되어지는 X-ray의 방사선은 X-ray관 혹은 싱크로트론 복사에 의하여 생성되며, X-ray관에서 X-ray의 방사선은 집중된 전자빔이 높은 전기장에서 가속되어 고체 타겟을 충돌하였을 때 생성이 된다. 이를 Bremsstrahlung 복사라 한다. X-ray관에서 사용되는 보통의 방사선 타겟은 8 keV와 14 keV의 X-ray를 방출하는 구리(Cu)와 몰리브덴(Mo)인데, 이는 0.154 nm와 0.08 nm에 해당하며, 본 실험에서 사용되어진 XRD 장비의 파장은 $\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$, 2θ 의 범위는 $10^\circ \sim 90^\circ$, 스캔 속도는 약 $3^\circ / \text{min}$, 가속전압과 전류는 40 kV, 30 mA로 고정하여 측정하였다.



Fig. 30 Photograph of XRD equipment

박막의 표면 특성을 측정하기 위해서는 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 박막 표면의 형상(morphology)을 측정하였다. 본 논문에서는 NITECH사의 SPM 400 AFM 장비를 이용하여 비접촉방식(non-contact mode)으로 측정하였다.



Fig. 31 Photograph of AFM equipment

IV. 실험결과 및 고찰

A. 전도성 탄소 전극을 사용한 TC0-less DSSC 특성

현재 사용하는 대부분의 에너지원인 석유, 석탄, 우라늄 등은 현재 사용되어지는 대표적인 에너지원이다. 그러나 이러한 에너지원은 한번 사용되면 다시 사용할 수 없으며, 이들 원료는 매장량에 한계가 있다. 특히 산업사회에서 석유의 의존도는 높으며 앞으로 수 십년 이내에 고갈될 위기에 있는 자원들이다. 또한 석탄, 석유와 같은 화석 원료들은 연소 시 아황산가스와 이산화탄소를 배출하여 대기 중에 축적되며 이는 환경오염과 동시에 온실효과에 이은 지구온난화의 원인이 된다.

이러한 단점을 해결하기 위하여 태양, 풍력, 수력과 같은 신재생에너지로 대체해야 한다. 특히 태양에너지의 경우 지구상의 1% 정도의 면적에서 10% 에너지 변환효율이 발생한다면 현재의 인류가 필요로 하는 에너지의 2배 정도 제공되어질 수 있다. 광전효과에 의해 태양 빛을 전기에너지로 직접 변환시키는 발생장치인 태양전지는 1954년 벨연구소의 p-n 접합에서부터 시작되었으며, 6% 에너지변환효율이 그 시초이다. 지금의 태양전지는 시계 등의 간단한 부분부터 위성통신의 항공우주 분야 등의 대규모 발전에도 사용되어지고 있으며, 가장 큰 장점인 환경오염이 발생되지 않아 청정에너지원으로 그 가치가 매우 높다. 태양전지는 크게 무기 태양전지와 유기 태양전지로 구분되어진다. 무기 태양전지는 현재 많이 이용되어지고 있는 실리콘 태양전지가 대표적이며, 유기물 등으로 구성된 유기 태양전지와 염료감응형 태양전지 등은 유기 태양전지로 구분되어진다. 이 중 반도체/액체유기물 등으로 구성되어 광전기화학형의 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)는 유기물을 사용하는 태양전지 중 기존 사용되어진 태양전지들에 비해 변환효율이 높고, 제조단가가 낮아 많은 연구들이 행해지고 있으며, 최근에는 DSSC의 유연화에 대한 연구도 진행되고 있다.

염료감응 태양전지 작동의 기본원리는 태양광을 흡수한 염료에서 여기(excited)되어진 전자가 TiO_2 광전극으로 전달되어지며, 이 전자는 외부 회로를 통하여 전기에너지를 발생시키며, 상대전극으로 이 전자들이 전달되어 전해질에 전달되어지면 전해질 내

에서 산화, 환원 반응이 동시에 일어나 전자의 손실이 없이 다시 염료로 전달되어진다. 이때 작업전극에 위치되어진 광전극인 TiO_2 는 염료가 기판에 잘 흡착되어지도록 하며, 염료에서 발생되어진 전자가 염료에서 기판으로 잘 전달될 수 있도록 하는 역할을 가지고 있다. 광전극으로 사용되어진 나노결정 구조의 산화물 반도체에는 SnO_2 , ZnO , TiO_2 등이 있지만 이중 TiO_2 가 에너지밴드갭의 이점으로 에너지 변환 효율이 가장 높아 염료감응 태양전지의 광전극으로 가장 많이 사용되어진다. 나노결정 구조의 산화물 반도체의 결정성, 형상, 표면상태, 입자크기 등은 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율을 결정짓는 중요한 변수가 되며, 현재에도 많은 연구들이 진행되어지고 있다. [7,8,24,25]

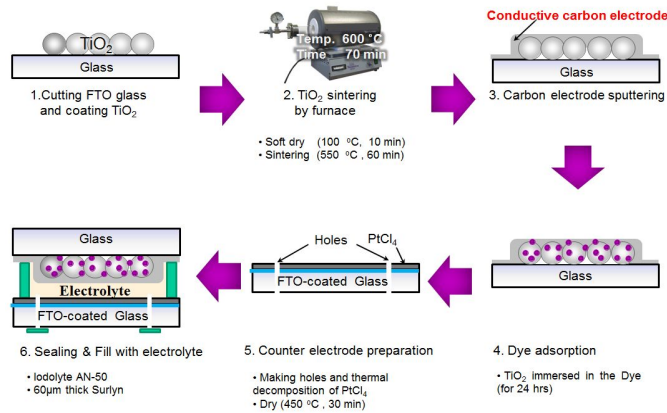
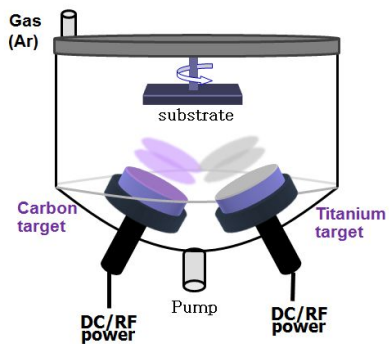


Fig. 32 Schematic diagram of preparation for conductive carbon-electrode DSSC

본 연구에서는 염료감응 태양전지를 제작하기 위한 소재 중 가격적인 면에서 가장 큰 비율을 차지하는 FTO 투명전도성(TCO) 전극을 대체하기 위하여 탄소 박막을 대체 전극 소재로 제안하였으며, 탄소 박막은 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering) 장치를 도입하여 제작하였다. TCO-less 염료감응 태양전지 제작을 위한 스퍼터링 탄소 박막은 두께에 따라 제작하였으며, [26,27] 전기적, 구조적, 표면 특성 등을 고찰하였고, 탄소 전극 응용을 위한 최적화된 조건을 이용하여 TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기적 소자 특성을 고찰하였다.

Table 1 Deposition condition of carbon and titanium in dual magnetron sputtering system



Target	Carbon (graphite) & Titanium
Substrate	glass substrate Silicon
Target-Sub. distance	60 mm
Sub. Temp. (Tsub)	RT
Sputtering gas	Ar (30 sccm)
Base press	2×10^{-5} Torr
Working pressure	3 mTorr
DC power	100 W
Film thickness	10, 100, 200, 300 nm

스퍼터링 탄소 박막은 4인치 흑연(graphite) 타겟이 부착된 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 실리콘과 유리 기판 위에 제작하였다. 박막 증착 전 챔버 진공도는 2×10^{-5} Torr를 유지하였고, 스퍼터링 가스로써 순도 99.99%의 아르곤(Ar)을 사용하고, 기판과 타겟 사이의 거리는 6 cm로 설정하였다. 탄소 박막 증착에서 증착 공정 압력은 2×10^{-3} Torr로 설정하였으며, 증착을 위한 타겟 DC 파워는 100 W로 설정하였고, 상온에서 증착시간에 따라 증착하여 두께를 변화시켰다. 증착되어진 탄소 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 고찰하였고, 탄소 전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하여 소자의 전기적 특성을 고찰하였다.

TC0-less DSSC를 제작하기 위해 광전극으로 나노결정질 TiO_2 paste(Solaronix, particle size; ~16 nm)를 사용하였으며, TiO_2 광전극은 doctor blade법을 사용하여 코팅하였다. TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위해서 작업전극은 FT0가 코팅되지 않는 순수 유리 기판 위에 접착 특성 향상을 위해 스퍼터링을 이용하여 탄소 층을 10 nm의 두께로 증착하고, 스퍼터링 되어진 탄소층 위에 10 μ m 두께의 TiO_2 광전극 층을 코팅하였다. 코팅되어진 광전극은 전기로(furnace)를 이용하여 550°C의 온도에서 60분간 열처리를 하였다. 열처리 되어진 TiO_2 광전극 위에 스퍼터링을 이용하여 전극으로 탄소 층을 두께별로 증착하였다. 탄소 전극 층의 두께는 TiO_2 층 위에 100, 200, 300 nm의 두께로 증착하였다. 탄소 전극 증착 후 TiO_2 층의 염료 흡착을 위하여 N719 염료를 사용하여 24시간 동안 담궈두어 작업전극을 제작하였다. 상대전극 제작은 먼저 전해질 주입을 위해 FT0 기판에 2개의 구멍을 형성하였으며, $PtCl_4$ 도포 후 450°C의 온도에서 30분간 소성하였다. 작업전극과 상대전극을 맞댄 셀을 실링하고 홀에 전해액을 투입하여 TC0-less 염료감응 태양전지를 완성하였다.

스퍼터링 방법으로 두께에 따라 제작된 전도성 탄소 전극의 구조, 표면, 및 전기적 특성들은 전계방사주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM, XL-40aFEG, 10 kV), AFM(NITECH, SPM 400), 4-point probe(CMT-ST1000) 장치로 고찰하였으며, 제작되어진 염료감응 태양전지 소자의 전기적 특성은 솔라시뮬레이터(Abet Technologies, 30W Xelamp AM1.5) 장치로 측정하였다.

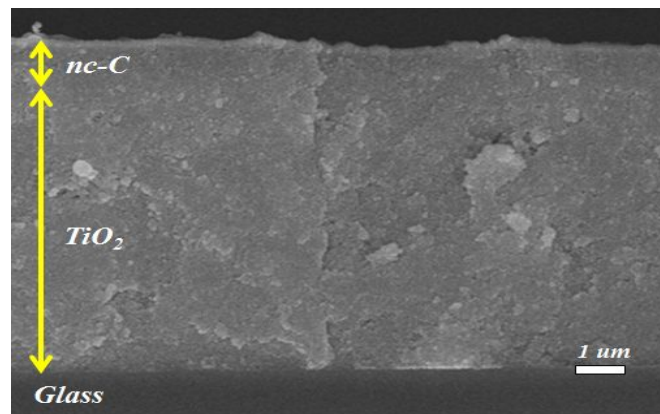
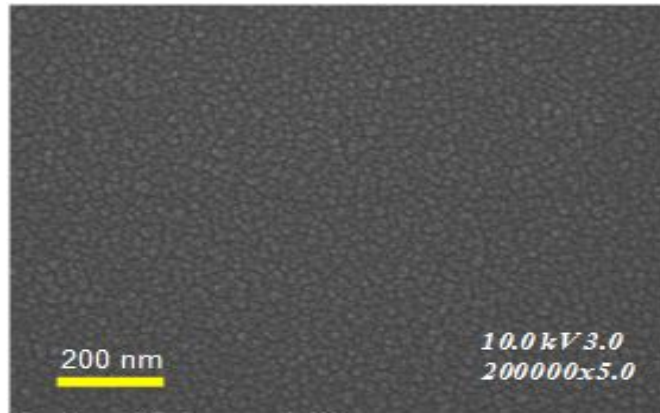


Fig. 33 FESEM surface and cross-sectional images for carbon thin film of 300 nm thickness

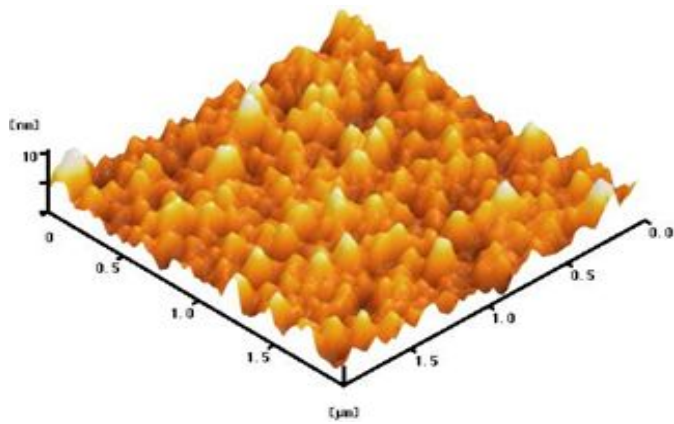
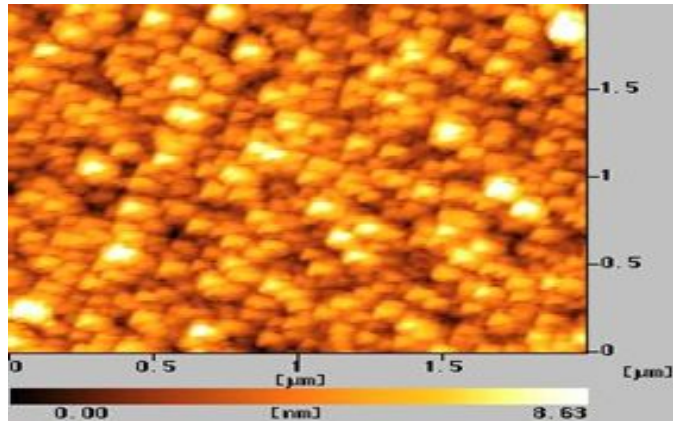


Fig. 34 AFM surface and 3D images for carbon thin film of 300 nm thickness

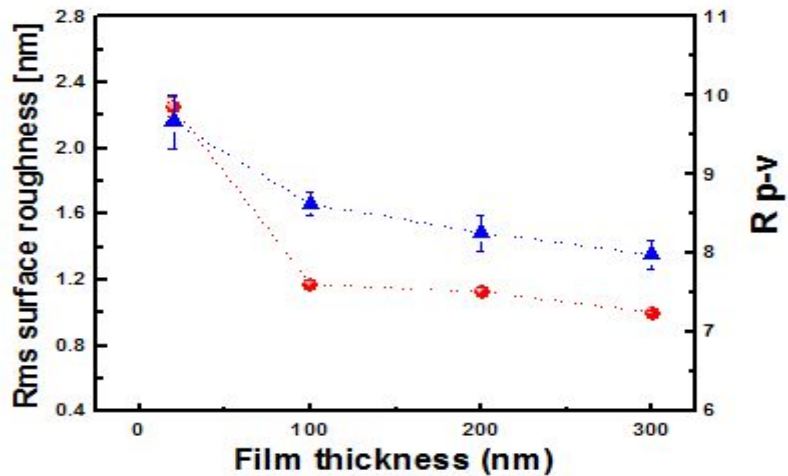


Fig. 35 R_{ms} surface roughness and R_{p-v} values of carbon films fabricated with the increase of film thickness

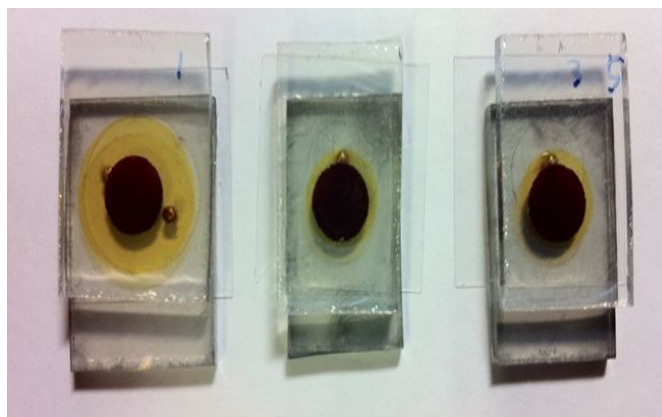
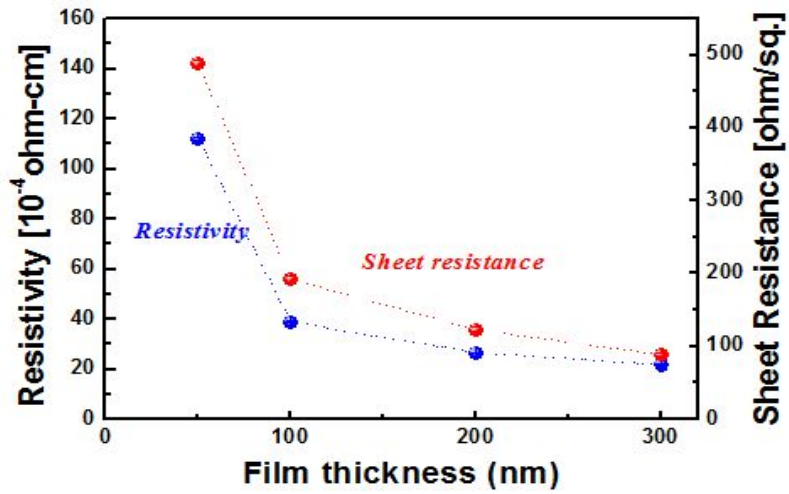


Fig. 36 Photograph of the prepared TC0-less DSSCs with a change of film thickness

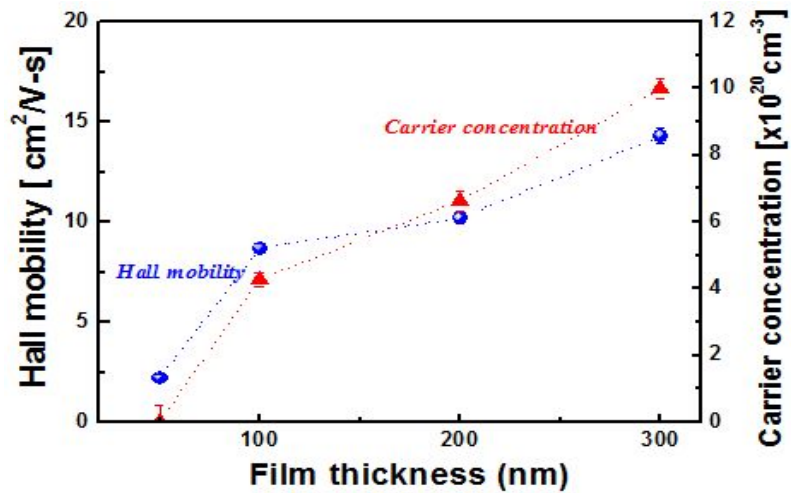
Fig. 33 및 Fig. 34는 스퍼터링 방법으로 300 nm의 두께로 제작되어진 탄소 박막의 표면이미지 특성을 나타낸 FESEM 이미지 및 AFM 이미지이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 스퍼터링 방법으로 제작된 탄소 박막은 어떠한 결함 없이 균일한 형태의 부드러운 표면 특성을 지닌다.[28]

Fig. 35는 스퍼터링 방법으로 제작되어진 탄소박막의 표면 거칠기 특성을 나타내며, AFM으로 측정되어진 root-mean squared (rms) 표면거칠기(R_{rms})의 변화 특성을 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이, AFM 표면 이미지에서는 박막 표면이 두께에 상관 없이 매우 균일하고 부드러운 것을 확인할 수 있으며, 탄소 박막의 두께가 증가할수록 R_{rms} 표면 거칠기 값은 2.225 nm에서 1.100 nm의 값으로 감소하였다. 이러한 결과는 박막의 두께 증가는 박막을 증착하는 시간을 증가시키는데, 스퍼터링 방법에서 박막의 증착시간 증가는 박막 표면에서 이온 충돌의 시간 증가에 기여한다. 이온 충돌의 증가는 박막의 표면 온도를 상승시킬 뿐만 아니라 재스퍼터링(re-sputtering)의 증가로 박막의 밀도를 향상시키는 역할을 한다.[28,29,30] 이러한 현상으로 박막 증착시간의 증가는 박막의 표면 거칠기 값의 감소에 기여하게 된다.

Fig. 37은 박막 두께에 따라 제작되어진 탄소 박막의 비저항과 표면저항 특성, 그리고 캐리어이동도(carrier mobility)와 캐리어농도(carrier concentration)의 변화 특성을 나타낸다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 비저항과 표면저항 값은 탄소 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 비저항과 표면저항의 최소값은 탄소 박막의 두께가 300 nm 일때 각각 22.8 $\Omega \cdot \text{cm}$ 와 88 Ω/square 를 나타내었다. 또한 캐리어 이동도와 캐리어 농도 값은 탄소 박막의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 탄소 박막 증착 시 증착시간의 증가에 따라 박막 표면에서 일어나는 스퍼터링 효과와 관련이 있으며, 다시말해 박막 표면에서 이온화 되어진 이온들의 이온이식(ion implantatin)과 재스퍼터링의 증가로 표면 온도가 상승하며, 상승되어진 박막 표면온도는 나노결정 밀도를 증가시켜 박막을 더욱 치밀하게 만들고 이러한 현상은 박막의 전도성 증가에 기여하게 된다.[31,32,33]



(a)



(b)

Fig. 37 (a) Resistivity, (b) carrier concentrations and hall mobility of carbon thin films deposited with various film thicknesses

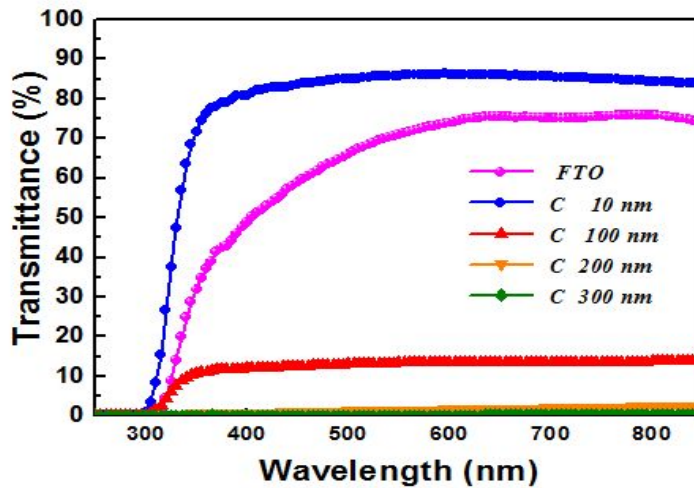


Fig. 38 Optical transmittance of TC0-less DSSCs with various film thicknesses

Fig. 39는 두께에 따라 제작되어진 전도성 탄소박막을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지 소자의 전기적 특성을 나타낸다. TC0-less 염료감응 태양전지의 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(V_{oc}), 단락전류(I_{sc}), 곡선인자, 변환효율로 확인할 수 있으며 그 결과는 Table 2와 같다. Fig. 38과 Table 2의 결과에서 확인할 수 있듯이, TC0-less 염료감응 태양전지의 최대 변환효율은 300 nm 두께의 탄소 박막을 전극으로 적용한 태양전지에서 3.24%로 나타났으며, 그 때의 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}) 및 충전율(FF)은 각각 $8.06\text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.72 V, 55.9%를 나타내었다. 또한 Table 2에서 확인할 수 있듯이 탄소 박막의 두께는 단락전류밀도와 충전율의 변화에 가장 밀접하게 기여하였음을 확인하였으며, 탄소 전극의 두께의 변화가 전극의 직렬 등가저항 변화에 기여되었다고 판단할 수 있다.

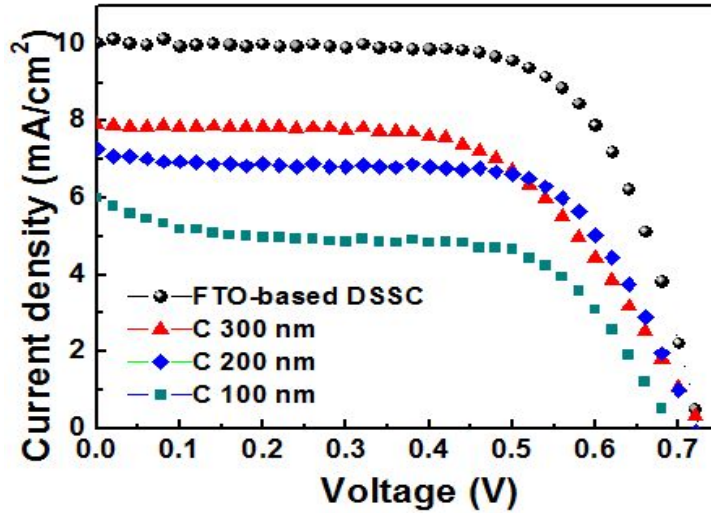


Fig. 39 Current density–voltage curves of TC0-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses

Table 2 Photovoltaic performance data of TC0-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses

	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	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

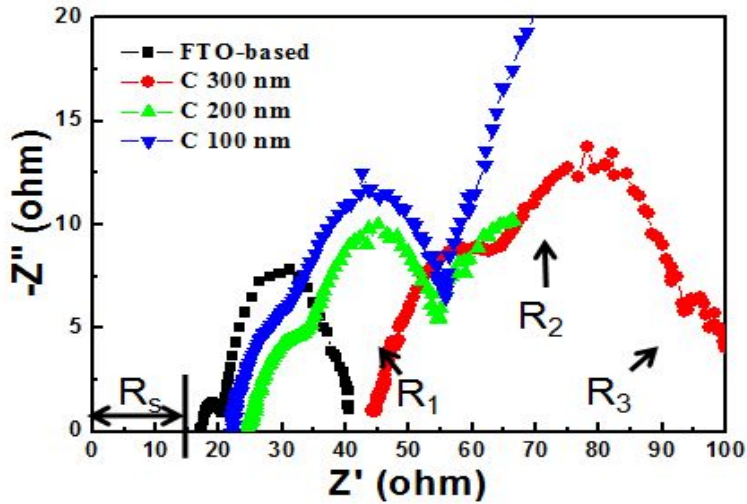


Fig. 40 Impedance spectra for TC0-less DSSCs by using carbon electrodes prepared with various film thicknesses

Fig. 40은 탄소 전극 적용 TC0-less 염료감응 태양전지의 등가저항을 분석한 결과를 나타낸다. 일반적으로 R_s , R_1 , R_2 , R_3 는 각각 작업전극 및 상대전극의 표면저항, 상대전극의 표면적과 관계된 저항 성분, TiO_2 , 염료, 전해질 간의 저항 성분, 그리고 전해질의 두께와 관련된 저항 성분으로 구성되어 있다. TC0-less 염료감응 태양전지의 등가저항 분석 결과로부터, 전극으로 적용된 탄소 박막의 두께가 증가함에 따라 R_s , R_1 , R_2 의 저항성분들은 감소하였다. 이 저항 성분 중 전극의 두께와 가장 관계가 있는 것은 R_s 성분이며, R_s 성분의 감소는 결국 탄소 전극이 전도성의 증가와 관계되어진다 [34]. 결국 탄소 전극 층의 두께 증가는 표면저항과 비저항 값의 감소에 기여하여 작업전극의 역할을 향상시키는 것으로 판단되어진다.

본 연구에서는 염료감응 태양전지의 저가격 상용화를 위하여 소재 비용의 절반 이상을 차지하는 FTO 등의 전도성 투명전극 대체를 위하여 TC0-less 염료감응 태양전지를 제안하였으며, 작업전극 소재로써 스퍼터링 전도성 탄소 박막을 제안하여 염료감응 태양전지에 적용하였다. 스퍼터링 방법으로 두께에 따라 제작되어진 탄소 박막의 표면은

두께가 증가함에 따라 표면 거칠기 값은 감소하였고, 비저항과 표면저항 등 전기적인 특성 값 역시 감소하였다. 스퍼터링 탄소 박막 전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양 전지의 소자 특성은 탄소 전극의 두께가 증가할수록 향상되어지는 것을 확인하였으며, TC0-less 염료감응 태양전지의 최대 변환 효율은 3.24%를 나타내었다.

B. Ti 금속 전극 적용 TCO-less DSSC 특성

염료감응 태양전지는 금속산화물인 TiO_2 표면에 특수한 염료를 흡착시키고, 흡착된 특수염료가 태양빛을 흡수해 광전기화학적 반응을 일으키는 전지이다. 이는 시장침투 (market penetration)와 시간을 기준으로 볼 때, 유기 태양전지(Organic PV), 하이브리드 태양전지 등과 함께 3세대 태양전지로 분류되며 그중 염료감응 태양전지가 상업화에 한걸음 앞서 있다고 평가되고 있다. 염료감응 태양전지 기술은 햇빛을 받으면 전자를 방출하는 특정 염료와 전해질을 이용해 전기를 만들어 내는 방식으로, 두 장의 투명전도성 전극 사이에 나노입자로 구성된 다공질, TiO_2 표면, 흡착된 염료, 백금 박막, 두 전극 사이에 채워진 전해질을 포함하고 있다.

염료감응 태양전지는 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 변환효율과 낮은 제조 단가로 높은 관심을 모으고 있으며, 컬러 및 투명한 특성으로 건물 외장 BIPV용 태양전지로 활용이 기대되고 있다. 염료감응 태양전지는 가격경쟁력, 가볍고 높은 광투과성, 다양한 용도에 사용되는 장점이 있으나, 효율이 낮고 아직 상용화가 되지 않아 장기 안정성이 부족한 단점이 있다. 최근의 주요 기술개발 트렌드는 염료감응 태양전지의 장점을 이용하여 산업적으로 활용하기 위한 고효율화 및 상용화를 위한 대면적화가 중요한 이슈이다.

Table 3 Deposition condition of titanium in magnetron sputtering system

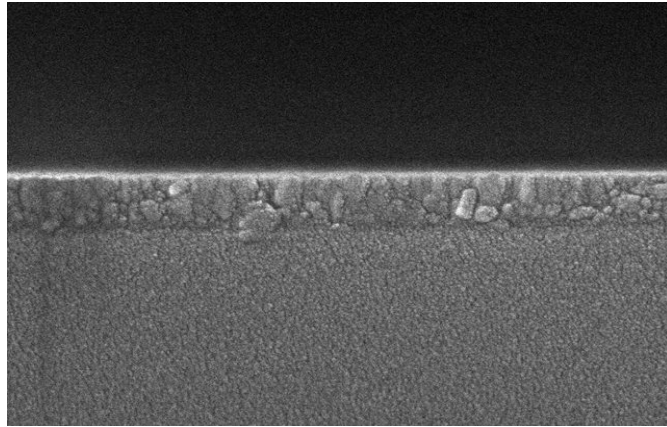
Target	Titanium
Substrate	glass substrate Silicon
Target-Sub. distance	60 mm
Sub. Temp. (T_{sub})	RT
Sputtering gas	Ar (30 sccm)
Base press	2×10^{-5} Torr
Working pressure	3 mTorr
Titanium	50 W
Film thickness	50, 100, 200, 300 nm

본 연구에서는 TC0-less 염료감응 태양전지를 위한 작업전극으로 Ti 금속 박막을 제안하고, Ti 박막은 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 두께를 다르게 하여 제작하였다. 두께에 따라 제작되어진 Ti 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성들을 고찰하였으며, 박막 특성들을 바탕으로 Ti 전극이 적용된 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하고 태양전지 특성들을 고찰하였다.

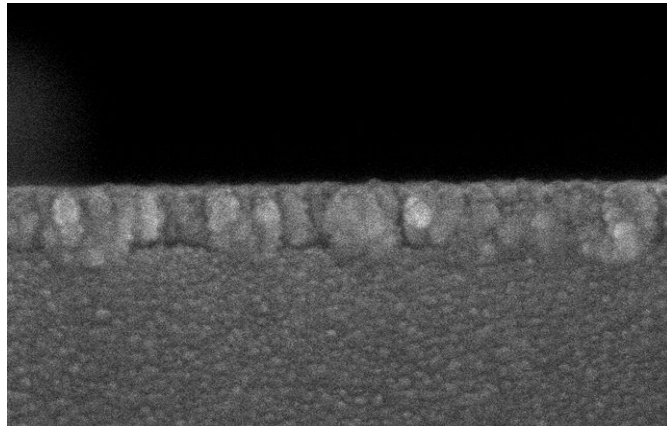
유기 기판과 실리콘 기판(p-type) 위에 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Ti 박막을 제작하였다. 2개의 4인치 티타늄(Ti) 타겟을 사용하였으며, 기판과 타겟까지의 거리는 6 cm이며, 15 rpm의 속도로 일정하게 회전시켜 균일한 박막형성을 하였다. 박막 증착 전 초기 진공도는 2×10^{-5} Torr를 유지하였고, 순도 99.99 %의 아르곤(Ar)을 스퍼터링 가스로 사용하고, Ti 박막 증착 공정 압력은 2×10^{-3} Torr로 하였다. Ti 타겟의 DC 파워는 50 W로 고정하였고, 상온에서 증착시간에 따라 Ti 박막의 두께를 50, 100, 200, 300 nm로 제작하였다. 제작되어진 Ti 박막의 구조적, 전기적, 광학적, 표면 특성들을 고찰하였으며, 박막 특성 고찰 후 Ti 전극이 적용되어진 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하였다.

TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위해서 작업전극은 FT0가 코팅되지 않는 순수 유리기판 위에 접착 특성 향상을 위해 스퍼터링을 이용하여 10 nm의 Ti 접착층을 증착하고, 접착층 위에 10 μ m두께의 나노결정형 TiO₂ 광전극 층을 코팅하고, 550°C의 온도에서 60분간 전기로를 이용하여 열처리 하였다. 열처리 되어진 TiO₂ 광전극 위에 스퍼터링 장치를 이용하여 Ti 작업전극을 증착하였으며, 50, 100, 200, 300 nm의 두께로 증착하여 작업전극을 완성하였다. Ti 전극 증착 후 TiO₂ 층은 24시간동안 N719 염료를 사용하여 흡착하였다. 2개의 구멍이 있는 FT0 전도성 유리 면에 PtCl₄ 도포 후 450°C의 온도에서 30 분간 소성하여 상대전극을 완성하였고, 작업전극과 상대전극을 맞댄 셀을 실링하고 홀에 전해액을 투입하여 염료감응 태양전지를 완성하였다.

스퍼터링 방법으로 제작된 Ti 박막의 구조, 표면, 전기적, 광학적 특성 FESEM(XL-40aFEG, 10 kV), XRD, AFM(NITECH, SPM 400), 4-point probe(CMT-ST1000) 장치로 고찰하였으며, 제작되어진 TC0-less 염료감응 태양전지 소자의 특성은 솔라시물 레이더(Abet Technologies, 30W Xelamp AM1.5) 장치로 측정하였다.



(a)

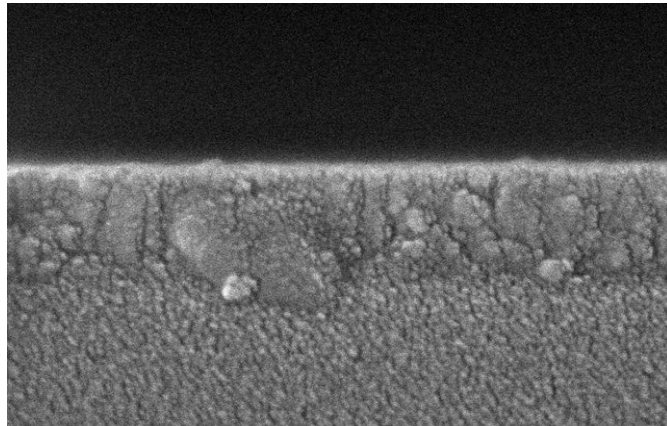


(b)

Fig. 41 FESEM cross-sectional images of Ti thin film about (a) 50 nm- and (b) 100 nm-thick fabricated by sputtering method



(a)



(b)

Fig. 42 FESEM cross-sectional images of Ti thin film about (a) 200 nm- and (b) 300 nm-thickness fabricated by sputtering method

Fig. 41 및 Fig. 42는 각각 스퍼터링 장치로 제작된 50, 100, 200, 300 nm 두께의 Ti 박막의 단면 이미지를 보여준다. 박막의 두께가 증가할수록 박막 표면에서는 작은 크기의 결정들이 보이며 두께가 증가할수록 수직적 방향성을 나타낸다. 이러한 결과는 금속 이온의 스퍼터링 증착 시 표면에서 발생되어지는 표면 온도와 관계되어지며, 이는 박막의 결정성에 영향을 미치고, 결국 결정의 밀도와 방향성에 기여하게 된다. 즉, 박막 증착시간 증가는 박막 표면에서 증가되어지는 이온들의 재스퍼터링 효과에 의해 온도를 증가시키고, 증가된 온도에 의해 박막의 밀도 증가와 결정성 증가에 기여하게 되며, 이는 박막 표면에서 결정립의 크기 증가에 관여하게 된다.[28]

Fig. 43~46 및 Fig. 47은 각각 AFM 장치에 의해 분석되어진 50, 100, 200, 300 nm 두께의 Ti 박막의 표면 및 3D 이미지와 rms 표면거칠기(R_{ms})를 보여준다. AFM 결과에서 확인할 수 있듯이, 표면 상태는 두께에 상관없이 균일하고 부드러운 표면을 보인다. 두께에 따라 측정되어진 rms 표면거칠기 값에서 보듯이, 박막의 두께가 증가함에 따라 Ti 박막의 rms 표면 거칠기 값은 3.2 nm에서 7.4 nm의 값으로 증가하였다. FESEM 결과에서 확인되었듯이, 스퍼터링 시 상승되어지는 표면 온도와 관계되어지며 박막의 표면온도 증가는 박막의 결정성에 기여하게 된다. 결론적으로 증착시간 증가는 박막의 표면에서 재스퍼터링 효과가 증가되어지고 증가된 표면온도 때문에 박막의 밀도와 결정성 증가는 곧 표면에서 결정립 크기의 증가와 관련되고 표면 거칠기 값은 증가하게 된다. 이러한 결과는 결정립 크기를 나타낸 Fig. 48 및 Fig. 49의 결과와도 정확히 일치한다.

Fig. 50은 스퍼터링 장치로 다양한 두께에 따라 제작한 Ti 박막의 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴에서 확인할 수 있듯이, 박막의 두께가 증가함에 따라 Ti(100) 방향의 피크 강도가 약간 증가된 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 박막의 두께가 증가함에 따라 결정성이 증가되어 박막 표면에서의 결정립 크기를 증가시켰다는 것을 확인시켜준다. 또한 박막 표면에서 결정립 크기의 변화는 전기 전도 특성 향상에 영향을 미칠 것으로 판단되어진다.

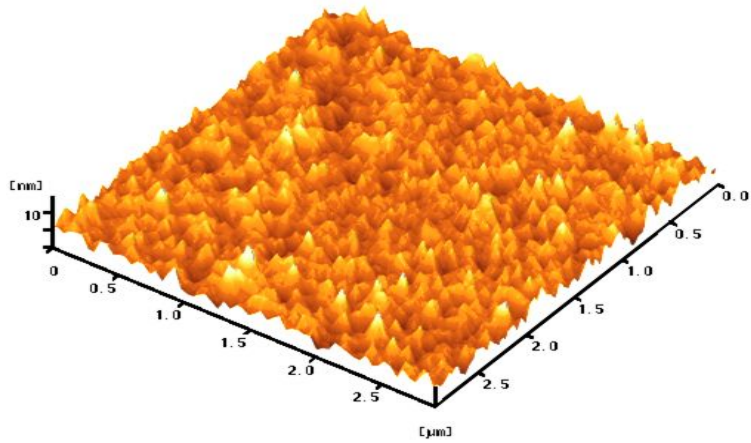
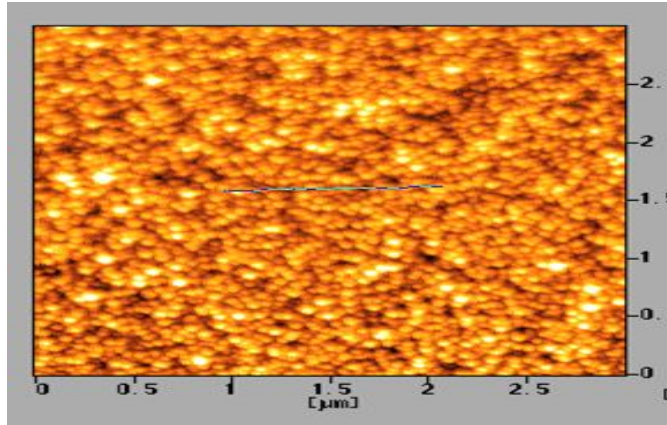


Fig. 43 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 50 nm thickness

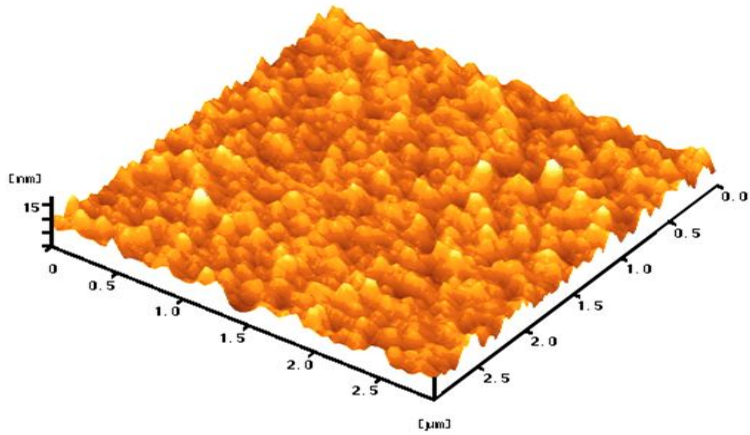
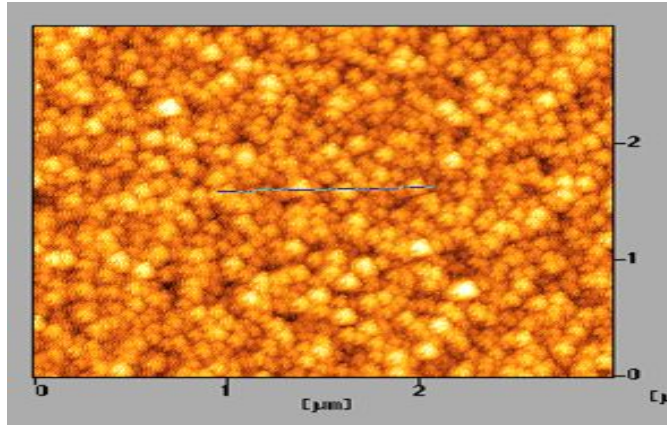


Fig. 44 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 100 nm thickness

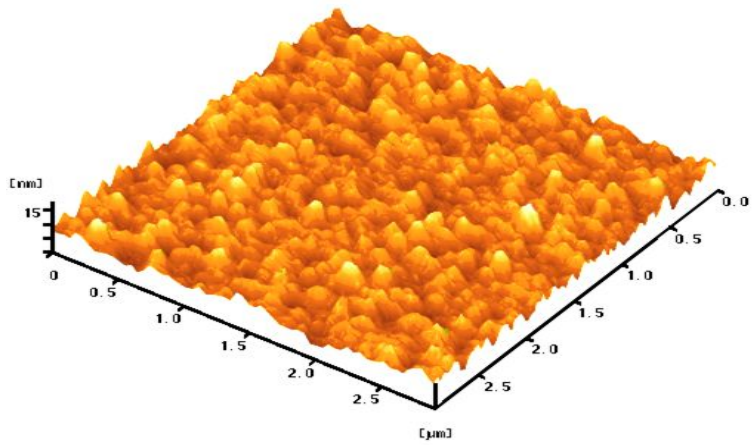
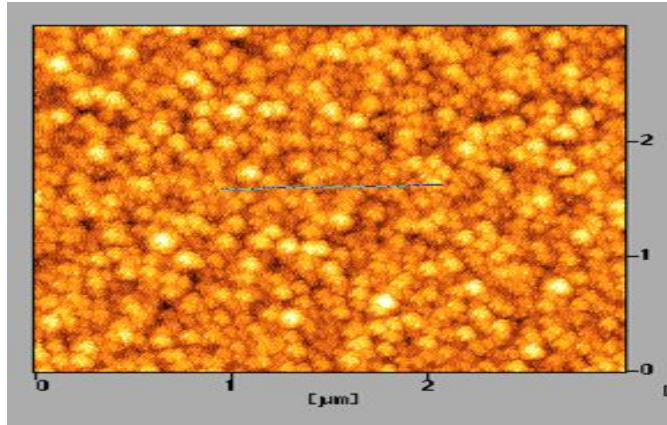


Fig. 45 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 200 nm thickness

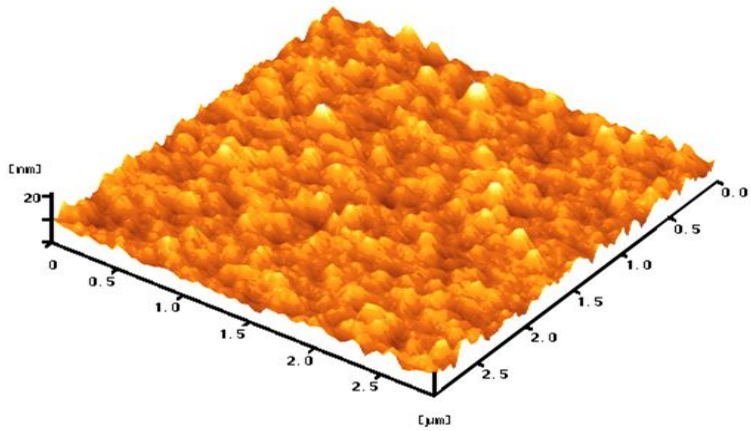
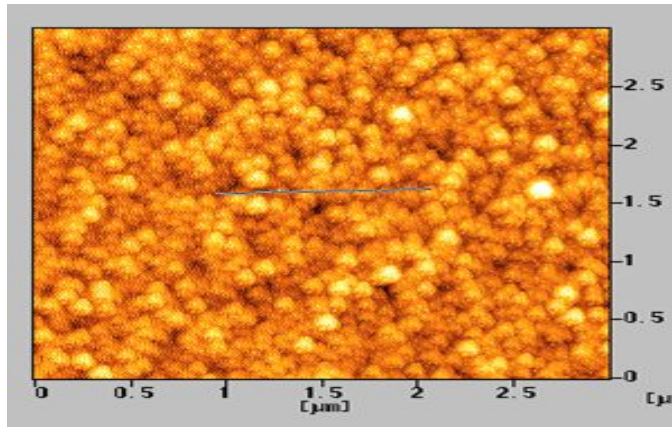


Fig. 46 AFM surface and 3D images for Ti thin film of 300 nm thickness

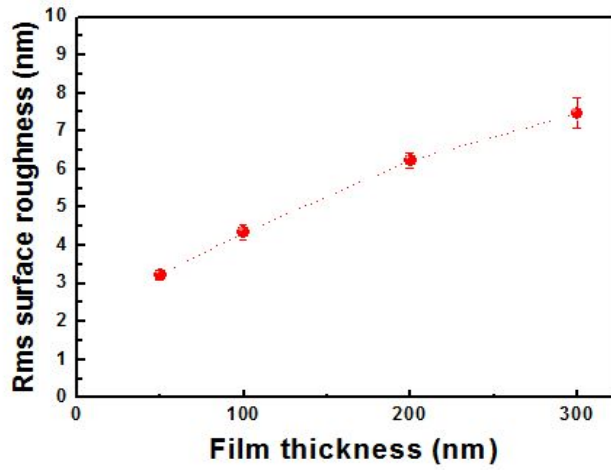
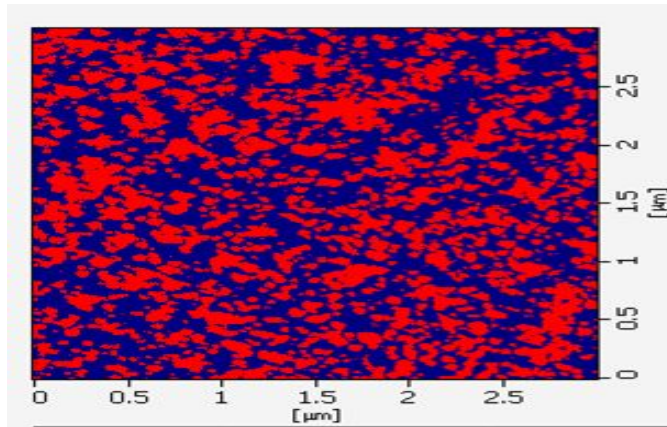
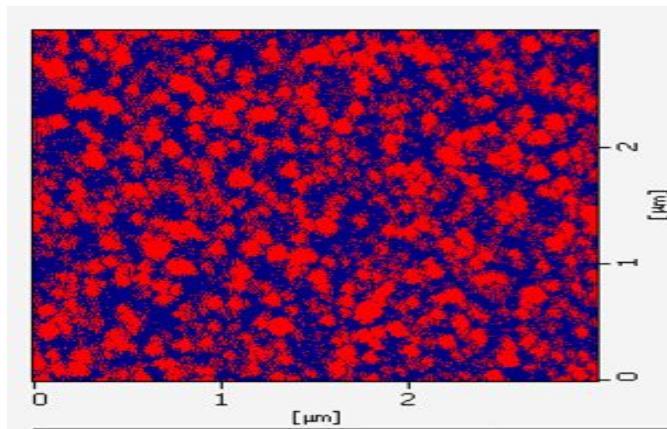


Fig. 47 R_{ms} surface roughness and R_{p-v} values of Ti thin films fabricated with the increase of film thickness

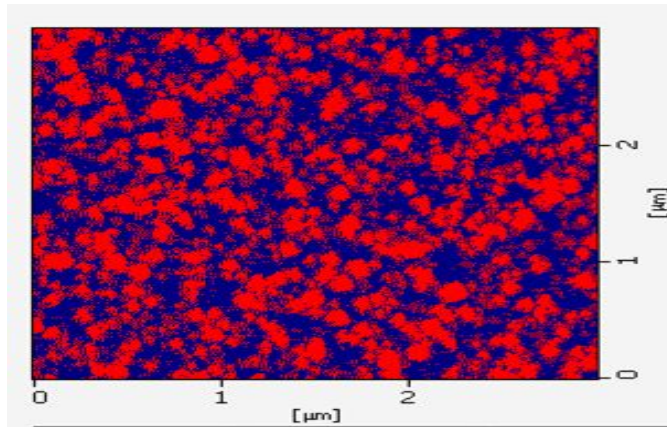


(a)

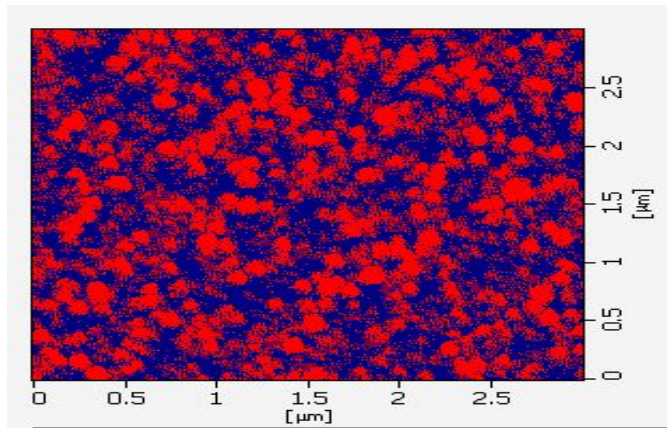


(b)

Fig. 48 Grain sizes of Ti thin film about (a) 50 nm- and (b) 100 nm-thick fabricated by sputtering method



(a)



(b)

Fig. 49 Grain sizes of Ti thin film about (a) 200 nm- and (b) 300 nm-thick fabricated by sputtering method

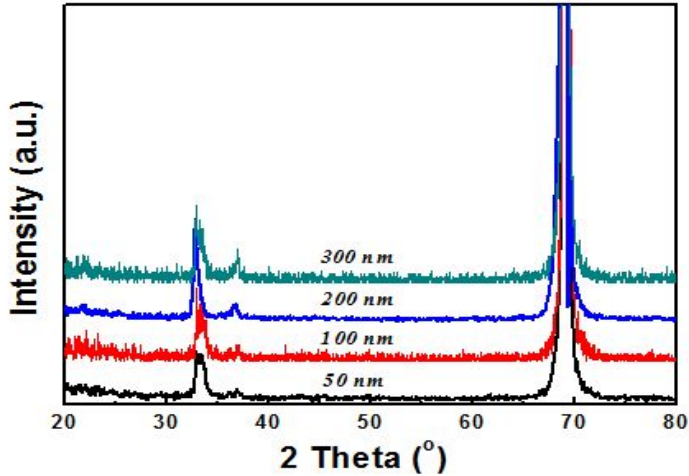


Fig. 50 XRD patterns of Ti thin films with different film thicknesses

Fig. 51은 박막 두께에 따라 제작된 Ti 박막의 비저항과 표면저항 값의 변화를 나타낸다. 결과에서 비저항과 표면저항 값은 Ti 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하였으며, 비저항과 표면저항의 최소값은 탄소 박막의 두께가 300 nm일때 각각 $4.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 와 $0.23 \text{ }\Omega/\text{square}$ 를 나타내었다. 박막의 두께가 증가할수록 증가된 박막의 결정성 증가는 박막의 비저항과 표면저항 값 감소에 기여한다.[31,32,33]

Fig. 52는 두께에 따른 Ti 작업전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지의 전기적 특성을 나타낸다. 태양전지의 셀 특성은 AM-1.5 조건(300 W 제논램프, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)의 빛을 조사하여 전류-전압 특성을 확인하였으며, 개방전압(V_{oc}), 단락전류(I_{sc}), 곡선인자, 변환효율 등 태양전지의 특성을 확인하였다. Fig. 53 및 Table 4에서 확인할 수 있으며, TC0-less 염료감응 태양전지의 최대 변환효율은 100 nm 두께의 Ti 작업전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지 임을 확인하였으며, 해당 조건에서 변환 효율(CE), 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}) 및 충전율(FF)은 각각 4.21%, $9.56 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 680 mV, 0.65를 나타냈다. 단락전류밀도와 충전율의 변화에 Ti 박막의 두께변화에 따른 박막의 저항 값 변화와 밀접한 관계가 있으며, Ti 박막 두께 변화는 직렬 등가저항 변화와 관계되어짐을 확인할 수 있다. 그러나 Ti 박막 두께 200 nm부터 TC0-less 염료

감응 태양전지 변환효율은 감소되었다. 이러한 결과는 금속 박막의 두께가 증가할수록 박막의 결정성은 증가하였고, 또한 표면에서는 결정립 크기가 증가되었다. 이러한 표면에서의 결정립 크기의 변화로 전극 박막 표면에서 TiO_2 광전극으로 입사되어 투과되어지는 빛의 양이 손실이 커지고 빛의 산란으로 인한 광전극과 염료사이에서의 흡착률 감소로 인한 전자 발생률이 감소되어 단락전류밀도 감소와 전극의 직렬등가저항 증가에 영향을 미쳤을 것이라고 판단되어진다.

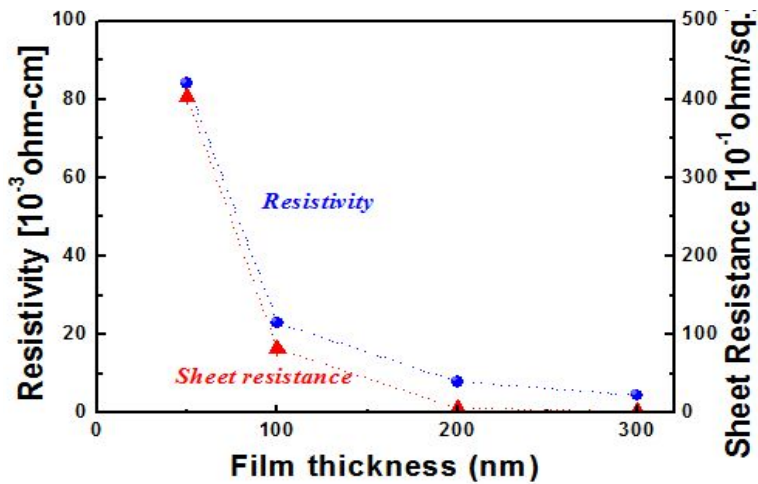


Fig. 51 Resistivity and sheet resistance of Ti thin films deposited with various film thicknesses

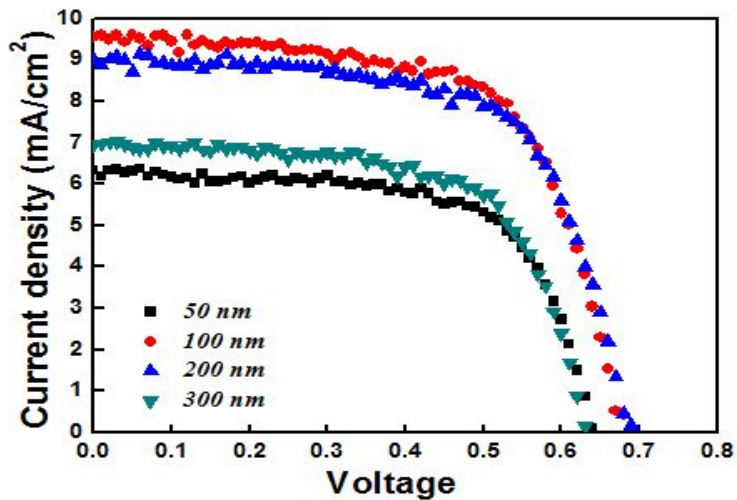


Fig. 52 Current density-voltage curves of TiO₂-less DSSCs by using Ti working electrodes prepared with various film thicknesses

Table 4 Photovoltaic performance data of TiO₂-less DSSCs by using Ti working electrodes prepared with various film thicknesses

	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	Efficiency(%)
50 nm	640	6.34	0.66	2.67
100 nm	680	9.56	0.65	4.21
200 nm	690	8.99	0.65	4.04
300 nm	630	6.94	0.67	2.94

본 연구에서는 전도성 투명 전극이 없는 TCO-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위한 전극 소재로 Ti 금속 전극을 제안하고, 스퍼터링 장치를 이용하여 두께에 따라 박막을 제작하였다. 제작한 Ti 금속 전극은 두께가 증가함에 따라 비저항과 표면저항 값이 감소하여 전기적 전도특성이 향상되는 것을 확인하였고, 표면거칠기 값은 증가하였다. 결과로써 박막의 두께 증가는 박막의 결정성을 증가시켰고, 결정성 증가로 박막 표면에서는 결정립 크기가 증가하여 빛의 투과를 감소시키고 빛이 산란으로 빛의 손실을 야기하였다. 결과적으로 Ti 작업전극을 적용한 TCO-less 염료감응 태양전지의 변환효율은 Ti 박막의 두께가 100 nm 일때 최대값을 나타내었으며, 이는 박막의 전도특성과 투과특성, 그리고 표면특성의 최적화로 나타낸 결과라고 판단되어진다.

C. Ti 도핑 탄소 박막 특성 및 TCO-less DSSC 응용

광합성 원리를 이용한 고효율 광전기화학적 태양전지는 염료감응 태양전지가 대표적이며, 일반적으로 염료감응 태양전지는 TiO_2 산화물반도체 광전극, 염료, 전해질, 백금이 코팅된 상대전극으로 구성되어 있다.[7,24] 염료감응 태양전지의 가장 큰 장점은 저가이며, 제작 방법이 간단하고 빛의 이용률이 매우 우수한 소자라는 점이다.[25] 그러나 염료감응 태양전지의 밀봉과 누액현상 문제 등으로 장기 수명이 보장되지 않아 상품화에도 많은 어려움을 가지고 있다.[8] 또한 염료감응 태양전지에서 사용되어지는 FTO 전극은 가격면에서 큰 비중을 차지하기 때문에 본 연구에서 염료감응 태양전지의 저가화를 위하여 금속 도핑 탄소 박막을 작업전극의 대체 전극으로 제안하였으며, 특히 TiO_2 접촉면에서의 저항성과 높은 전기 전도성을 가지는 재료로써 Ti를 금속 도핑 물질로 선택하였다.

본 논문에서는 TCO-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위하여 Ti 도핑 탄소박막은 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 제작하였으며, Ti 도핑 탄소박막은 스퍼터링 시간을 달리하여 박막의 두께를 다르게 하였다. 스퍼터링 시간에 따라 제작되어진 Ti 도핑 탄소박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성들을 고찰하였으며, 박막 특성의 최적 조건들을 이용하여 TCO-less 염료감응 태양전지를 제작하고 소자 특성을 평가하였다.

FTO 전극이 증착되지 않는 유기 기판과 실리콘 기판(p-type) 위에 듀얼(dual) 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Ti 도핑 탄소(TiC)박막을 제작하였다. 4인치 흑연(graphite)과 Ti의 2개의 타겟을 사용하였으며, 기판과 타겟까지의 거리는 6 cm로 고정시켰으며, 기판은 균일한 증착을 위해 15 rpm의 속도로 일정하게 회전시켰다. TiC 박막 증착 전 챔버의 초기 진공도는 2×10^{-5} Torr를 유지하였고, 순도 99.99 %의 아르곤(Ar)을 스퍼터링 가스로 사용하였고, TiC 박막 증착 공정 압력은 2×10^{-3} Torr로 설정하였다. 흑연 타겟의 DC 파워는 100 W로 고정하였고, Ti 타겟의 DC 파워는 50 W로 고정하였으며, 상온에서 증착시간에 따라 증착하여 TiC 박막의 두께를 100, 200, 300 nm로 제작하였으며, 제작되어진 TiC 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 고찰하였다. 박막 특성의 최적 조건을 바탕으로 TiC 전극이 적용되어진 TCO-less 염료감응 태

양전지를 제작하였다. TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하기 위해서 작업전극은 FTO가 코팅되지 않는 순수 유리기판 위에 접착 특성 향상을 위해 스퍼터링을 이용하여 TiC 접착층을 10 nm의 두께로 증착하고, 접착층 위에 10 μm 두께의 나노결정형 TiO₂ 광전극 층을 코팅하였고, 전기로(furnace)를 이용하여 550°C의 온도에서 60분간 열처리를 하였다. 열처리 되어진 TiO₂ 광전극 위에 스퍼터링 장치를 이용하여 TiC 작업전극을 증착하였으며, 시간을 다르게 하여 50, 100, 200, 300 nm의 다양한 두께로 증착하였다. TiC 전극 증착 후 TiO₂ 층의 염료 흡착을 위하여 N719 염료를 사용하여 24시간 동안 담궈두어 작업전극을 완성하였다. FTO 전도성 유리 면에 전해질 주입을 위한 2개의 구멍을 제작하고, PtCl₄ 도포 후 450°C의 온도에서 30 분간 소성하여 상대전극을 완성하였다. 작업전극과 상대전극을 맞댄 셀을 실링하고 홀에 전해액을 투입하여 TC0-less 염료감응 태양전지를 완성하였다.

Table 5 Deposition condition of carbon and titanium in dual magnetron sputtering system

Target	Carbon (graphite) & Titanium
Substrate	glass substrate Silicon
Target-Sub. distance	60 mm
Sub. Temp. (Tsub)	RT
Sputtering gas	Ar (30 sccm)
Base press	2 × 10 ⁻⁵ Torr
Working pressure	3 mTorr
Graphite DC power	100 W
Titanium	50 W
Film thickness	10, 100, 200, 300 nm

스퍼터링 방법으로 두께에 따라 제작된 TiC 작업전극의 구조, 표면, 및 전기적 특성 들은 FESEM(XL-40aFEG, 10 kV), AFM(NITECH, SPM 400), 4-point probe(CMT-ST1000) 장치로 고찰하였으며, 제작되어진 염료감응 태양전지 소자의 전기적 특성은 솔라시뮬레이터(Abet Technologies, 30W Xelamp AM1.5) 장치로 측정하였다.

Fig. 53은 스퍼터링 장치로 제작되어진 두께별 TiC 박막의 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴에서 보듯이 박막의 두께 증가에 따라 TiC(111) 방향의 피크 강도가 증가된 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 박막의 결정성 향상에서 기인한다. 또한 결정성 증가는 박막 표면에서 결정립(grain) 크기의 증가를 야기하고, 박막 표면에서 전기적 전도 특성 향상에 기여할 수 있다. 결과적으로 TiC 박막의 두께 증가는 박막의 전기적 특성 향상과 관련됨을 확인할 수 있다.

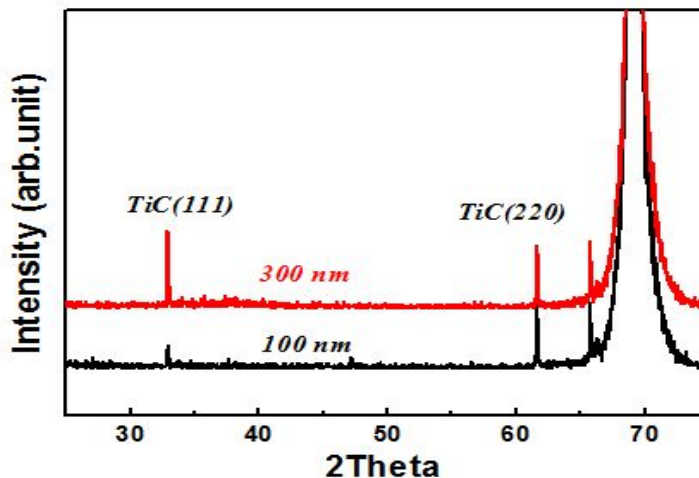


Fig. 53 XRD patterns of TiC thin films fabricated with different film thicknesses

Fig. 54는 스퍼터링 방법으로 제작된 200 nm 두께의 TiC 박막의 표면 및 단면 이미지를 나타낸다. 스퍼터링 방법으로 제작되어진 TiC 박막은 결함이 없는 균일하고 부드러운 표면 특성을 나타내지만, 박막 두께 증가를 위한 박막 증착시간의 증가는 박막 표면에 온도를 증가시키고, 재스퍼터링(re=sputtering) 효과를 증가시켜 표면에서 박막의 밀도 증가와 결정성 증가에 따른 결정립의 크기를 증가시키게 된다.[28]

Fig. 55는 두께에 따라 제작되어진 TiC 박막의 AFM 3D 이미지와 rms 표면거칠기 (R_{ms}) 및 R_{p-v} 표면거칠기 특성을 나타내며, 결과에서 보듯이 박막의 두께를 증가시키기 위하여 박막 증착 시간을 증가시켜도 두께에 상관없이 매우 균일하고 부드러운 상태이며, TiC 박막 두께가 증가할수록 R_{ms} 표면거칠기 값은 2.0 nm에서 3.1 nm의 값으로 증가하였다. FESEM 결과에서 확인할 수 있듯이, 박막의 두께 증가를 위해 증가된 증착시간은 박막 표면에서 이온 충돌을 증가시키고, Ti 금속과의 결합을 증가시켜 결정립 크기의 증가를 야기한다. 다시 말해 이온이식과 재스퍼터링의 증가로 향상된 박막 밀도는 표면에서 표면거칠기의 증가에 기여한다.[28,29,30].

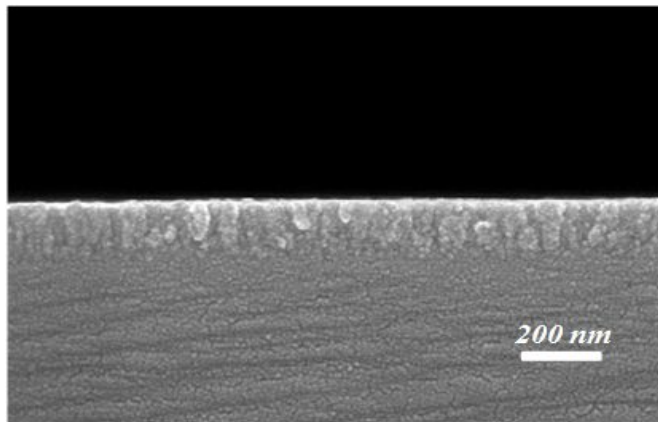
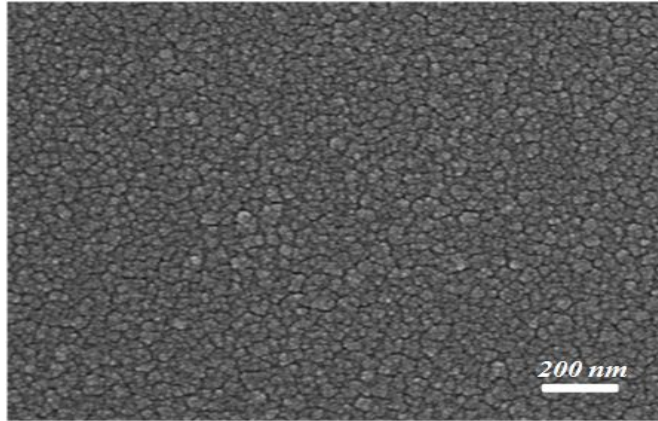


Fig. 54 FESEM surface and cross-sectional images of TiC thin film about 200 nm thickness fabricated by sputtering method

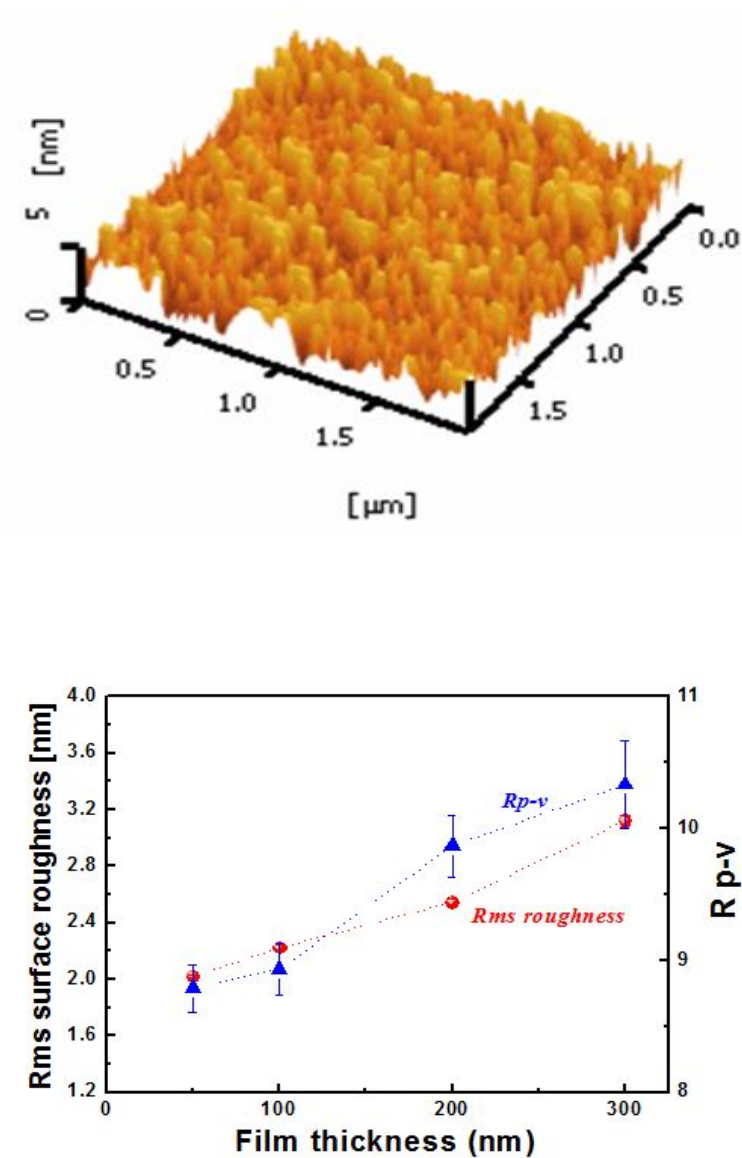


Fig. 55 AFM 3D image, rms surface roughness and R_{p-v} values of TiC thin films fabricated with the increase of film thickness

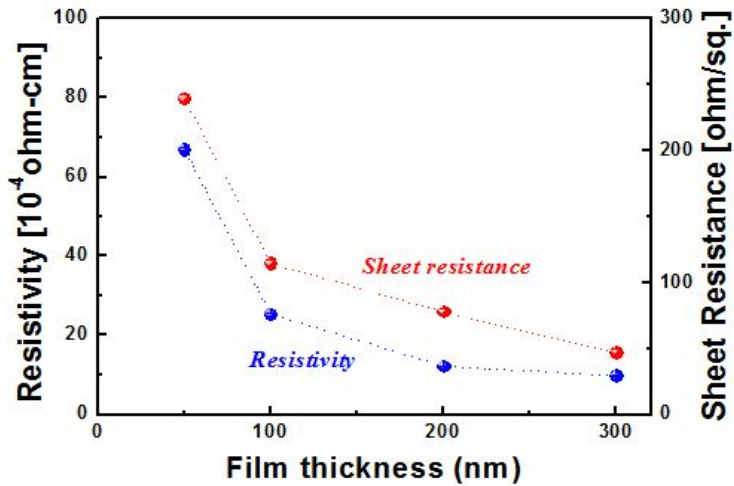


Fig. 56 Resistivity and sheet resistance of TiC thin films deposited with various film thicknesses

Fig. 56은 박막 두께에 따라 제작되어진 TiC 박막의 비저항과 표면저항 값의 변화를 보여준다. 결과에서 보듯이 비저항과 표면저항 값은 탄소 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 비저항과 표면저항의 최소값은 탄소 박막의 두께가 300 nm일때 각각 $9.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 와 $47.1 \text{ } \Omega/\text{square}$ 를 나타내었다. 이러한 결과는 박막의 두께가 증가할수록 증가된 박막의 결정성 향상과 관계되어진다. 즉, 박막의 증가된 결정성은 박막의 전기적 전도 특성 향상에 기여한다.[31,32,33]

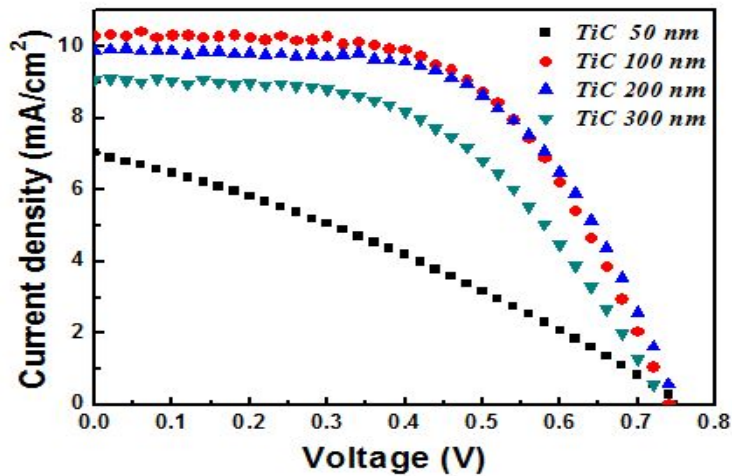


Fig. 57 Current density–voltage curves of TC0-less DSSCs by using TiC working electrodes prepared with various film thicknesses

Table 6 Photovoltaic performance data of TC0-less DSSCs by using TiC working electrodes prepared with various film thicknesses

	CE(%)	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)
TiC 50 nm	1.68	0.759	7.06	31.30
TiC 100 nm	4.25	0.733	10.04	55.43
TiC 200 nm	4.28	0.745	10.54	56.83
TiC 300 nm	3.39	0.725	9.31	50.30

Fig. 57은 두께에 따라 제작되어진 TiC 작업전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양 전지 소자의 전기적 특성을 나타낸다. TC0-less 염료감응 태양전지 소자의 셀 특성은 AM-1.5 조건(300W 제논램프, $100\text{mW}/\text{cm}^2$)의 빛을 조사하여 전류-전압 특성을 확인하였으며, 개방전압(V_{oc}), 단락전류(I_{sc}), 곡선인자, 변환효율 등 태양전지의 특성을 고찰하였다. 결과는 Fig. 57과 Table 6에서 확인할 수 있으며, TC0-less 염료감응 태양전지의 최대 변환효율은 200 nm 두께의 TiC 작업전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지 임을 확인하였고, 그때에 변환 효율은 4.28%를 나타냈으며, 해당 조건의 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}) 및 충전율(FF)은 각각 $10.54\text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.72 V, 56.8%를 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 단락전류밀도(J_{sc})와 충전율(FF)의 변화에는 TiC 박막의 두께가 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있다. 특히 TiC 전극의 두께는 직렬 등가저항 변화에 기여했을 것이라고 판단되어진다. 그러나 300 nm TiC 박막 두께에서 TC0-less 염료감응 태양전지의 변환 효율은 감소하였다. 이러한 결과는 두께의 증가 때문에 광전극과 염료와의 흡착률이 감소되었을 것이라고 판단되며, 또한 광전극이 흡수한 빛의 양이 두꺼워진 전극의 두께로 인하여 감소하였기 때문에 단락전류밀도(J_{sc})와 관계되어지는 전극의 직렬등가저항의 감소에 영향을 미쳤을 것이라고 판단되어진다. 본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 저가격화를 위하여 소재 비용의 절반 이상을 차지하는 FT0 등의 전도성 투명전극 대체를 위하여 TiC 작업전극을 제안하였으며, 이를 이용한 TC0-less DSSC를 제작하여 소자 특성을 평가하였다. 작업전극으로 스퍼터링 TiC 박막은 우수한 전도특성을 나타내며, 두께가 증가할수록 낮은 비저항과 표면저항 값을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 TiC 박막 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기 값은 증가하였고, 이러한 결과는 박막의 결정성 증가와 관계되어짐을 확인하였다. 스퍼터 TiC 작업전극을 적용한 TC0-less DSSC 소자의 경우 TiC 작업 전극 두께가 증가될수록 변환효율이 향상되었지만 300 nm 이상의 두께부터는 DSSC 내 흡수되어지는 빛의 양의 감소에 따른 전극의 직렬 등가저항 증가와 관계되었을 것이라고 판단되었다.

V. 결 론

본 논문은 광전기화학형 염료감응 태양전지의 제조단가의 상당 부분을 차지하는 투명전도성기판을 대체할 수 있는 TC0-less 염료감응 태양전지 구조를 제안하고, 제안된 구조에 적용할 수 있는 대체 물질을 개발하고, 제조 공정의 제어를 통하여 태양전지 특성을 향상시킬 수 있는 공정 조건을 확보하여 기존 염료감응 태양전지의 경제성 문제를 해결하는 것을 목표로 하였다. 이를 위하여 투명전도성기판을 제거하고 저가의 탄소, 티타늄 등의 소재를 작업전극의 소재로 사용하여, 스퍼터링 증착 공정을 제어하여 박막의 물성을 제어하고, 태양전지 소자의 특성을 제어하였다. 제안된 소재와 구조를 통해서 작업전극 박막 소재의 형상학적, 구조적, 광학적, 구조적, 전기적 특성 등의 분석을 통해 해당 물질이 TC0-less 염료감응 태양전지의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 연구를 수행하였다.

본 논문에서는 기존 염료감응 태양전지의 저가격화를 통한 상용화를 저해하는 전도성투명전극을 대체할 수 있는 TC0-less 염료감응 태양전지의 구조 개발과 대체물질 소재의 제안 및 우수한 변환효율 등의 태양전지 특성을 확보할 수 있는 제조 공정을 개발하였다. 또한 작업전극 적용을 위한 대체물질의 최적 물성을 확보한 후 염료감응 태양전지 셀에 적용하여 우수한 전기 특성을 제어할 수 있는 소재 물성과의 상관관계를 확보하였으며, 본 논문을 통하여 다음과 같은 최종적인 결론을 얻을 수 있었다.

1. TC0-less 염료감응 태양전지의 개발을 위해 작업 전극소재로 스퍼터링 증착한 전도성 탄소(C) 박막을 제안하여 적용하였다. 스퍼터링 방법으로 두께를 달리하여 제작되어진 탄소 박막의 표면은 두께가 증가함에 따라 표면거칠기 및 비저항, 표면저항 등 전기적인 특성이 감소하였다. 스퍼터링 탄소 박막을 염료감응 태양전지의 작업전극에 적용한 소자 특성은 탄소 전극의 두께가 증가할수록 향상되어지는 것을 확인하였으며, 최대 변환 효율은 3.24%를 나타내었다.

2. 작업전극 소재로 티타늄(Ti) 금속 전극을 제안하여 스퍼터링 장치를 이용하여 두께에 따라 Ti 박막을 제작하였다. 제작한 Ti 금속 전극은 두께가 증가함에 따라 비저항과 표면저항 값이 감소하여 전기적 전도특성이 향상되는 것을 확인하였다. 표면거칠

기 값의 증가를 통해 박막의 두께 증가에 따라서 박막 표면에서는 결정립 크기가 증가하여 빛의 투과를 감소시키고 빛이 산란으로 빛의 손실을 야기하였다. Ti 작업전극을 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지의 변환효율은 Ti 박막의 두께가 100 nm 일때 최대 값인 4.21%를 나타내었다.

3. 전도성투명전극의 대체를 위하여 티타늄이 코팅된 탄소(TiC) 작업전극을 제안하였고, 이를 적용한 TC0-less 염료감응 태양전지를 제작하여 소자 특성을 평가하였다. 작업전극으로서 스퍼터링 증착된 TiC 박막은 우수한 전도특성을 나타내었으며, 두께가 증가할수록 낮은 비저항과 표면저항 값을 나타내었다. 또한 TiC 박막 두께가 증가함에 따라서 200 nm에서 4.28%의 변환효율을 나타냈었으며, 이는 박막의 전도특성과 투과특성, 그리고 표면특성의 최적화로 나타난 결과라고 판단되어진다. 박막의 결정성이 증가하면서 300 nm 이상의 두께에서는 염료감응 태양전지 내에서 흡수되어지는 빛의 양의 감소에 따른 전극의 직렬 등가저항 증가에 의해 감소하였다.

본 논문을 통해서 최적의 TC0-less 염료감응 태양전지의 작업전극 대체물질 및 제작 방법을 제안하였고, 작업전극 소재의 두께 제어를 통해서 TC0-less 염료감응 태양전지 소자의 특성을 제어할 수 있음을 검증하였다. 전도성 투명전극 사용없이 티타늄 도핑 탄소 전극으로 최대 4.28%의 변환효율을 확보할 수 있었으며, 듀얼 스퍼터링 공정을 통해 TC0-less 염료감응 태양전지의 작업전극을 낮은 제조단가로 제작할 수 있음을 실험적으로 도출할 수 있었다. 본 논문의 결과는 향후 TC0-less 염료감응 태양전지 상용화에 있어서 변환효율 향상, 경제성 향상 등의 최적화에 획기적으로 기여할 것으로 기대된다.

【참고문헌】

- [1] 김제하, 주무정, 정용덕, 박래만, 성희경, “박막형 태양전지 기술 및 산업 동향”, 전자통신동향분석, 제23권, 제6호, pp. 2~11, 2008년12월.
- [2] 김제하, “화합물반도체 박막태양광발전 기술과 산업동향”, IT SOC Maganize, pp. 30~36, 2009년11월.
- [3] “Grid parity: Moment in time when the savings in electricity cost and/or the revenues generated by selling electricity on the market are equal to or higher than the long-term cost of installing and financing a PV system.” <2015 GLOBAL MARKET OUTLOOK FOR PHOTOVOLTAICS UNTIL 2015>
- [4] 윤재호, “화합물 박막 태양전지”, 물리학과 첨단기술, pp. 20~24, 2008년7/8월.
- [5] 심충환, 김윤기, 김동현, 이해준, 이호준, “이종층 티타늄 전극으로 구성된 TC0-less 염료감응형 태양전지 제작에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, pp. 20~24, 2008년7/8월. 제60권, 제1호, pp. 114~118, 2011년1월.
- [6] NREL, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 2016년10월.
- [7] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". Nature. Vol. 353, No. 24, pp. 737-740, 1991.
- [8] H. Greijer, L. Karlson, S.-T. Lindquist, A. Hagfeldt, "Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system", Renewable Energy, Vol. 23, Iss. 1, pp. 27-39, 2001.
- [9] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch, "Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance", Progress In Photovoltaics: Research And Applications, Vol 15, Iss. 1, pp. 1-18, 2006.
- [10] Y. Kashiwa, Y. Yoshida, S. Hayase, "All-metal-electrode-type dye sensitized solar cells (transparent conductive oxide-less dye sensitized solar cell) consisting of thick and porous Ti electrode with straight pores", Applied

- Physics Letters, Vol, 92, p. 033308, 2008.
- [11] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, S. Yoshikawa, "The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, pp. 1176-1181, 2007.
- [12] N. Fuke, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Hamanaka, L. Han, "Back Contact Dye-Sensitized Solar Cells", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 18, pp. L420-L422, 2007.
- [13] 김윤기, 심충환, 김현규, 성열문, 김동현, 이해준, 박정후, 이호준, "전자빔 증착법에 의한 티타늄 전극 구조 염료 태양전지 제작에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, 제59권, 제4호, pp. 754-758, 2010년4월.
- [14] 조영화, "나노태양전지", KISTI심층정보분석보고서, p.48, 2003년12월.
- [15] 박남규, "염료감응 나노결정 태양전지", 세라미스트, 제10권, 제1호, pp. 45-52, 2007년2월.
- [16] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells", Journal of Physical Chemistry B, Vol.107, Iss. 31, pp. 7759-7767, 2003.
- [17] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, "High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes", Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 39, pp. 12218-12219, 2004.
- [18] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, "Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films", The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, No. 51, pp. 20056-20062, 1996.
- [19] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, "Long-term stability of dye-sensitised solar cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications., Vol. 9, pp. 425-438, 2001.
- [20] T. Miyasaka, Y. Kijitori, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized plastic electrodes by electrophoretic preparation of mesoporous TiO₂

- layers", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 151, No. 11, pp. A1767-A1773, 2004.
- [21] Y. Yoshida, S. S. Pandey, K. Uzaki, S. Hayase, M. Kono, Y. Yamaguchi, "Transparent conductive oxide layer-less dye-sensitized solar cells consisting of floating electrode with gradient TiO_x blocking layer", Applied Physics Letters, Vol. 94, No. 9, p. 093301, 2009.
- [22] H.-G. Yun, M. Kim, M. G. Kang, I.-H. Lee, "Cost-effective dye-sensitized solar cells consisting of two metal foils instead of transparent conductive oxide glass", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 14, Iss. 18, pp. 6448-6451, 2012.
- [23] Y. Nishio, T. Yamaguchi, T. Yamaguchi, K. Nishio, S. Hayase, "Transparent conductive oxide-less dye-sensitized solar cells (TCO-less DSSC) with titanium nitride compact layer on back contact Ti metal mesh", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 46, Iss. 5, pp. 551-557, 2016.
- [24] N.-G. Park, K. Kim, "Transparent solar cells based on dye-sensitized nanocrystalline semiconductors", Physica Status Solidi A, Vol. 205, No. 8, pp. 1895-1904, 2008.
- [25] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells", Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, No. 32, pp. 10720-10728, 2008.
- [26] B. J. Yoo, K.-J. Kim, Y. H. Kim, K. K. Kim, M. J. Ko, W. M. Kim, N.-G. Park, "Titanium nitride thin film as a novel charge collector in TCO-less dye-sensitized solar cell", Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, Iss. 9, pp. 3077-3084, 2011.
- [27] T. Beppu, Y. Kashiwa, S. Hayase, M. Kono, Y. Yamaguchi, "Transparent Conductive Oxide Layer-Less Three Dimensional Dye Sensitized Solar Cells: Fabrication of Ionic Path in Three Dimensional Ti Electrode", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, p. 061504, 2009.

- [28] Z. Tang, Z. J. Zhang, K. Narumi, Y. Xu, H. Naramoto, S. J. Nagai, "Effect of mass-selected ion species on structure and properties of diamond-like carbon films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, iss. 3, pp. 1959-1964, 2001.
- [29] A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, I. B. Yanchuk, "Effect of deposition and anneal temperature on the resistivity of magnetron sputtered carbon films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 172, Iss. 2-3, pp. 189-193, 2003.
- [30] N. M. J. Conway, A. C. Ferrari, A. J. Flewitt, J. Robertson, W. I. Milne, A. Tagliaferro, W. Beyer, "Defect and disorder reduction by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon", *Diamond and Related Materials*, Vol. 9, Iss. 3-6, pp. 76-7705, 2006.
- [31] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, L. Jastrabik, "Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H". *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, Iss. 3-7, pp. 1076-1081, 2001.
- [32] A. Grill, "Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94-95, pp. 507-513, 1997.
- [33] A. Czyzniewski, "Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 433, Iss. 1-2, pp. 180-185, 2003.
- [34] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiyama, N. Fuke, A. Fukui, R. Yamanaka, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, No. 21, p. 213501, 2005.

감사의 글

아름드리 나무도 털끝같은 씨앗에서 나오고 높은 누대도 한 무더기 흙을 쌓으며 시작하고 천리길도 한 걸음에서 시작된다는 노자의 도덕경이 생각납니다.

직장 생활을 하면서 박사학위 취득이라는 바람을 갈망하고 있었지만 용기와 자신감이 부족하여 고민하던 있던 차에 뜻밖의 은인이신 이우선 산업기술융합대학원장님을 뵙게 되어 이런 좋은 선물을 받은 것 같습니다. 그 때 원장님과의 인연이 없었더라면 박사학위는 이룰 수 없는 꿈에 불과 했을 것입니다.

이 논문이 이루어지기까지 학문적 지도와 모든 일에 깊은 관심으로 지도해 주시고 논문의 주제 선정부터 이론의 정립, 실험 등 모든 분야에서 심혈을 기울여 주시고 지금은 뉴질랜드에서 가족과 함께 행복하게 연구하고 계시는 김남훈 지도 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

평상시 학교생활에 많은 도움과 이 논문의 심사위원장님을 맡으셔서 초라한 논문을 열과 성으로 심사하시고 방향을 인도해 주신 조금배 교수님께 깊은 감사를 드리며, 바쁘신 와중에도 논문의 완성도를 높여 주신 김남오 교수님, 김용재 학과장님께도 깊은 감사의 마음을 전합니다.

비록 인생은 후배지만 박사과정은 선배이고 논문 작성뿐 아니라 굶은 심부름까지 모든 것을 도와준 박채옥 사무소장님 정말로 미안하고 고맙다는 말을 전하며 철도라는 직장에 입사하여 어언 32년이 지난 시점에서 인생을 다시 뒤돌아 볼 수 있는 좋은 기회와 해안을 주신 장영철 본부장님, 전재근 단장님, 김병장 소장께 깊은 감사를 드리며 부족한 저를 응원해 주고 격려해 주신 전북본부 전기인 모두에게 이 자리를 빌어 감사한 마음을 전합니다.

바쁘다는 핑계로 고향에 자주 내려가지 못하여 항상 죄송한 생각으로 가끔씩 부모님을 뵈려면 하루가 다르게 변해가시는 모습에 눈시울이 붉어지고 마음이 아픕니다. 허리 통증을 참아 가시면 복숭아 과수원 일을 하시는 아버지, 치아가 없어 씹지 못하여 좋은 음식도 못 드시는 어머니, 두 분께서 보여주신 희생이 박사학위를 취득할 수 있는 밑거름이 된 것 같습니다. 아버지, 어머니 존경하고 사랑합니다.

장남 역할을 대신 해주는 첫째 동생, 제수씨, 부모님 집안 걱정애 밤낮이 없는 둘째, 넷째 동생, 제수씨들, 궁금한 것이 많은 임서방과 셋째동생, 연령층이 다양한 9명의 조카들에게도 감사하다는 말을 전하고 앞날에 좋은 일 들이 가득하길 기원합니다.

젊음과 패기로 어렵고 힘들게 살아오시면서 자식에게 사랑을 베풀어 주시고 지금은 자동차크리닝관리사로 인생 2막을 시작하신 장인어른, 처남 걱정애 노심초사 하시는 장모님, 집안의 기둥인 처남, 처남덕, 집안의 선장이신 처형, 형님 그리고 이쁜 처제와 동서들에게도 감사의 마음을 전합니다.

대학에 편입하여 학사, 석사, 박사학위까지 취득할 수 있도록 도와준 나의 인생 반려자 최인순, 재미없고 자상하지 못한 남편을 이해하고 살아줘서 고맙고 앞으로 멋진 연인으로 오랫동안 사랑하겠다는 것을 다짐하며, 어릴 때부터 춤추고 가르치는 것을 좋아하여 지금은 소박한 꿈을 이룬 이쁘고 착한 딸 혜림, 아빠를 이해해주고 제대후 몸과 마음이 건강해져 더욱더 믿음직스러운 아들 병규, 아빠의 사랑을 전합니다.

오직 한 평생을 철도인이라는 이름으로만 살아온 지금 너무 좁고 편협한 생각을 가지고 살아온 것 같다는 후회도 되지만 학위 취득을 계기로 제2의 인생을 준비하는 각오로 공자의 3가지 덕목인 지혜, 사랑, 용기를 가슴속 깊이 새기며 살아갈 것을 약속합니다.

2016. 12. 29.

전북본부 전기처장실에서 주용환 배상