

그래핀의 차세대 태양에너지 소자로의 응용

Graphene in Emerging Photovoltaic Energy Harvesting

정승온 · 이정현 · 최윤성 · 박혜성 | Seungon Jung · Junghyun Lee · Yunseong Choi · Hyesung Park

Department of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,
50 UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 44919, Korea
E-mail: hspark@unist.ac.kr

1. 서론

전세계적인 에너지 수요의 증가와 석유 자원의 고갈로 인해 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 무한한 태양에너지로부터 전기에너지를 얻을 수 있는 태양전지는 반드시 개발되어야 할 중요한 산업이다. 현재 태양광 산업의 대부분을 차지하고 있는 실리콘 기반 무기 태양전지의 경우 30%가 넘는 높은 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 보이지만 설치 공간에 제약이 따르고 공정 과정이 복잡하며 상대적으로 생산단가가 높다는 단점이 있어 차세대 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2,3} 이 중 유기 태양전지는 가볍고 유연한 특성으로 인해 우리의 실생활 곳곳에 적용되기에 적합하다. 유기 태양전지(organic photovoltaics, OPVs)는 효율의 증가와 안정성 향상을 중심으로 연구가 진행되었고 2012년 이후 10%가 넘는 효율을 기록한 연구가 다수 보고 되고 있다.^{4,5,6}

대부분의 유기 태양전지 전극에 사용되는 인듐틴옥사이드(indium tin oxide, ITO)는 전기 전도도와 투과도가 뛰어나지만 화학적 안정성이 떨어지고 깨지기 쉬운 성질로 인해 이를 대체할 전극에 대한 연구가 진행 중이다. 본 글에서는 그래핀(graphene)을 전극으로 사용하기 위한 그래핀 표면 개질 공정을 소개하고 그래핀 전극 태양전지와 그래핀 샤키 접합(schottky junction) 태양전지의 연구 동향, 그래핀 전극 유기 태양전지의 상용화 가능성에 대해 서술하고자 한다.

2. 본론

2.1 그래핀과 CVD 합성

그래핀은 탄소로 이루어진 단일원자층(one-atomic layer)으로 벌집모양의 구조를 가진 물질이다. 2004년에

Author



정승온

2015 UNIST 에너지공학과 (학사)
2015-현재 UNIST 에너지공학과
(석박사 통합과정)



이정현

2015 UNIST 화학공학과 (학사)
2015-현재 UNIST 에너지공학과
(석박사 통합과정)



최윤성

2016 UNIST 전기전자 및 컴퓨터공학과
(학사)
2016-현재 UNIST 에너지공학과
(석박사 통합과정)



박혜성

2004 Illinois State University
물리학과 (학사)
2007 MIT 기계공학과 (석사)
2012 MIT 전기전자 및 컴퓨터공학과 (박사)
2012-2013 MIT 재료공학과 (Post-Doc.)
2014-현재 UNIST 에너지공학과 조교수

처음으로 실험을 통해 그래핀의 물리적, 전기적 특성이 밝혀진 이래로, 현재 그래핀에 대한 많은 연구가 진행 중이다.⁷ 그래핀은 우수한 전기적, 물리적 특성으로 인해 유기 발광다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs), 유기 태양전지, sensor, 그리고 bio-application 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.^{8,11}

그래핀의 특성이 알려진 후, 그래핀의 대량화와 고품질화에 대한 많은 연구가 진행되었다. 다양한 방법 중에 화학 기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법은 가장 최근에 발견된 그래핀 합성 방법으로 대량화 생산이 가능하며 고품질의 그래핀을 얻을 수 있다는 장점이 있다. CVD 방법은 구리와 니켈 같은 금속촉매를 이용하게 되는데, 그래핀의 품질은 금속촉매에 의해 영향을 받는다. 니켈을 금속 촉매로 사용할 경우, 높은 탄소 용해도(carbon solubility)로 인해 단일층(mono-layer) 그래핀부터 다층층(multi-layer) 그래핀까지 여러 층의 그래핀이 불균일하게 형성이 되어 그래핀 층을 조절 할 수 없다는 큰 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 최근에는 금속촉매로 구리가 주로 사용되며, 구리촉매는 매우 낮은 탄소 용해도 특성으로 인해 단일층의 그래핀을 얻을 수 있다는 장점이 있다.⁹ CVD의 원리는 다음과 같다; ① 고온(~1,000 °C)에서 H₂ 기체를 이용하여 구리촉매를 annealing한다. ② CH₄ 기체와 H₂ 기체를 고온에서 흘려준다. ③ 고온에서 CH₄는 구리촉매에 의해 activated carbon으로 분해가 되며 그래핀을 형성한다. ④ CH₄ 기체와 H₂ 기체를 흘려주면서 상온까지 냉각한다. 이후, CVD 방법을 통해 합성된 그래핀은 wet-transfer 방식을 통해 원하는 기판으로 전사(transfer)를 하게 된다.

그림 1a의 광학현미경 사진과 그림 1b의 라만 스펙트럼(raman spectrum)에서 확인 할 수 있듯이, 구리촉매를 이용한 CVD 그래핀은 완벽한 단일층을 형성하는 것을 확인 할 수 있다. 그림 1b Raman data를 보면, 2,680 cm⁻¹에서 나오는 2D peak과 1,560 cm⁻¹에서 측정되는 G peak의 비율이 이론적 비율인 I(2D)/I(G)=2와 비슷한 값을 가지는 것을 통해 단일층의 그래핀이 생성된 것을 확인할 수 있다. 또한 CVD 그래핀의 경우 면저항(sheet resistance, R_s)이 300 ± 30 Ω/sq 정도의 고품질 그래핀을 합성할 수 있다.

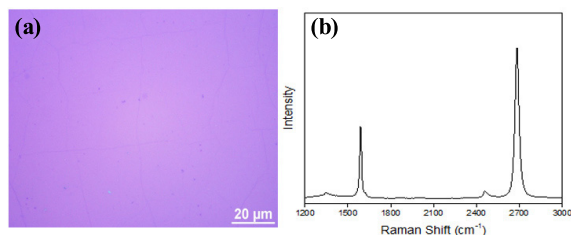


그림 1. (a) 그래핀 광학 현미경 사진과 (b) 라만 스펙트럼.

2.2 그래핀 전극의 필요성

기존 유기 태양전지의 투명전극으로 널리 쓰이고 있는 ITO는 높은 광학적 투명도와 전기적 전도도를 보여주지만 화학적 불안정성과 쉽게 깨지는 성질, 인듐의 희소성으로 인한 비싼 가격의 단점 때문에 ITO 전극을 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전도성 고분자, 금속 나노와이어(nanowire)와 그래핀, 탄소나노튜브(carbon nanotube) 등의 탄소 기반 물질이 ITO의 대체재로 연구되고 있으며 이 중 그래핀은 뛰어난 전기적, 광학적, 물리적 특성으로 인해 광전소자 전극으로서의 응용이 활발히 연구되고 있다.¹⁰⁻¹² 특히, 구부러짐(bending)에도 물리적인 변형이 적기 때문에 휘어지고(flexible) 착용 가능한(wearable) 광전소자로서의 응용이 가능하다(그림 2a). 하지만 ITO에 비해 여전히 높은 면저항 값은 그래핀 전극 광전소자 효율 감소의 주요인으로 금속 촉매에 물리적, 화학적 처리를 하거나 그래핀에 도핑(doping)하는 방법으로 이를 극복하려는 연구가 진행 중이다.

2.3 그래핀 표면 개질 공정

2.3.1 그래핀 도핑

그래핀을 전극으로 사용하기 위해서는 그래핀의 일함수(~4.3 eV)를 조절하여 전하 수송층과 에너지 레벨을 맞추므로써 전하가 효율적으로 이동하도록 하는 것이 중요하다. 그래핀을 도핑시킬 경우 그래핀의 일함수가 변할 뿐만 아니라 전도성도 증가하게 된다. 그래핀은 다층으로 쌓을 경우 전도성이 증가하며 면저항 값이 감소하지만 그래핀 층이 늘어남에 따라 투과도가 떨어지므로 이를 최적화 하기 위해 광전소자 전극에는 1~4층의 그래핀이 많이 사용된다. 따라서 소자의 효율 증가를 위해서는 도핑을 통해 그래핀의 면저항 값을 더 줄여줄 필요가 있다. 보통 AuCl₃,

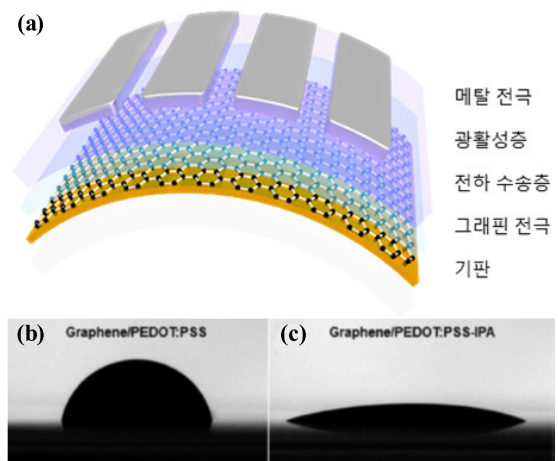


그림 2. (a) 플렉시블 그래핀 전극 태양전지의 기본 구조, (b) 그래핀/PEDOT:PSS와 (c) 그래핀/PEDOT:PSS-IPA 계면의 접촉각 측정. Reproduced with permission of *Nanosclae*, Copyright (2013) Royal Society of Chemistry.

HNO₃ 같은 물질로 화학적 도핑을 하지만 대기 중에 노출 시 그래핀 도핑 효과가 오래 지속되지 못한다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 그래핀 표면 개질 공정을 통하여 그래핀과 전하 수송층의 상호 작용을 개선함으로써 그래핀 도핑 효과와 도핑의 지속성 향상을 기대할 수 있다.

2.3.2 전하 수송층 도포

그래핀의 소자 전극 응용시 또 하나의 문제점은 광활성층에서 생성된 전자(electron)나 정공(hole)을 전극으로 효율적으로 보내기 위한 전하 수송층을 그래핀 전극 위에 균일하게 도포하기 어렵다는 점이다. 그래핀 표면은 기본적으로 소수성(hydrophobic)을 띄기 때문에 친수성(hydrophilic)의 유기용매 기반 전하 수송층 용액이 그래핀 위에 균일하게 도포되지 않을 경우(그림 2b),¹³ 소자의 누설 전류(leakage current) 증가 원인이 된다. 이를 극복하기 위해 전하 수송층 용액에 다양한 물질을 첨가하여 그래핀에 도포하는 방법이 연구되었다. 대표적으로 전하 수송층 용액에 계면활성제(surfactant)를 첨가하거나 물을 용매로 하는 전도성 고분자 정공 수송층 용액인 PEDOT:PSS를 유기 용매인 isopropanol(IPA)과 혼합하는 등의 방법으로 용액의 표면 자유에너지(surface free energy)를 낮춤으로써 그래핀 상에 균일한 전하 수송층 형성이 가능하다(그림 2c).

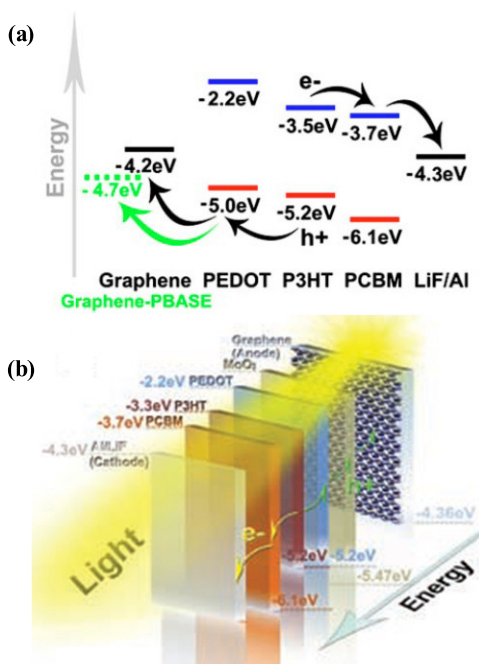


그림 3. 그래핀-PBASE 개질 그래핀 전극 태양전지의 (a) 에너지레벨 다이어그램과 (b) 모식도. Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2011) Wiley.

2.4 그래핀 전극 유기 태양전지

유기 태양전지는 1986년 CuPc와 perylene 유도체를 이용한 이중층(bilayer) 구조로 보고된 이후로¹⁴ 고분자와 풀러렌(fullerene) 계열물질의 벌크이종접합(bulk-heterojunction, BHJ) 구조를 중심으로 연구가 진행되어 2012년 10%가 넘는 효율을 달성하였다.⁵ 상업화와 실리콘 기반 무기태양전지와의 경쟁이 가능한 15%대의 광전변환효율 달성이 가능할 것으로 예측됨으로써 유기 태양전지의 다양한 응용 가능성에 대한 연구도 활발히 진행 되고 있다.

그래핀 전극 유기 태양전지는 2009년 Kian Ping Loh 교수 연구팀이 CVD 합성 그래핀을 pyrene buanoic acid succidymidyl ester(PBASE)로 개질한 후 음극(anode)로 사용하여 poly(3-hexyl)thiophene(P3HT):phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PC₆₁BM)의 고분자:풀러렌 벌크 이종접합 광활성층으로 1.71%의 광전변환효율을 보고하였다(그림 3a).¹⁵ 이 후 연구에서는 네 층으로 스택킹(stack)된 그래핀 위에 MoO₃층을 증착하여 그래핀의 일함수를 4.36 eV에서 5.47 eV로 p형 도핑시키고 PEDOT:PSS 층의 도포를 가능하게 함으로써 그래핀/MoO₃/PEDOT:PSS/P3HT:

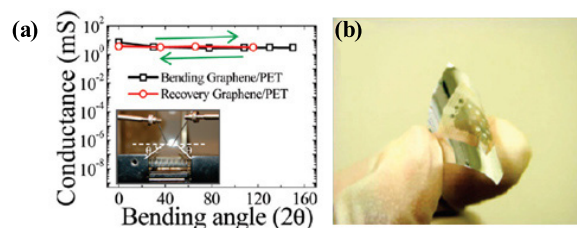


그림 4. (a) 그래핀/PET의 벤딩에 따른 전도도 변화 (b) 그래핀 전극 플렉시블 태양전지 사진. Reproduced with permission of *ACS Nano*, Copyright (2010) American Chemical Society.

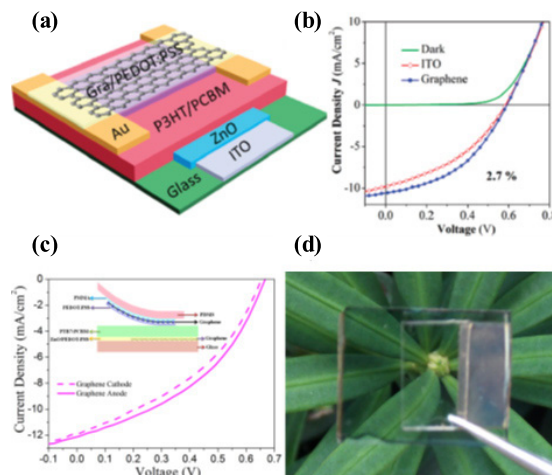


그림 5. 투명한 그래핀 전극 태양전지 (a) 모식도와 (b) J-V 그래프, 양 그래핀 전극 플렉시블 투명 태양전지 (c) J-V 그래프와 (d) 소자 사진. Reproduced with permission of *ACS Nano*, Copyright (2012 & 2015) American Chemical Society.

PC₆₁BM/Ca/Al의 구조로 ITO 전극(광전변환효율 3%) 대비 80%가 넘는 2.5%의 광전변환효율을 달성하였다(그림 3b).¹⁶

Chongwu Zhou 교수 연구팀은 2010년 1.18%의 광전 변환효율을 가진 투명한 그래핀 전극 태양전지를 제작하고 polyethylene terephthalate(PET) 기판을 활용하여 소자에 벤딩(bending)이 가해져도 효율이 유지되는 것을 보이며(그림 4a) 플렉시블 투명 태양전지의 가능성을 제시하였다(그림 4b).¹⁷

Feng Yan 교수 연구팀은 ITO 전극이 아닌 상단의(top electrode) 메탈 전극을 그래핀으로 대체하여 투명한 태양 전지를 제작하였다(그림 5a, b). 기존의 메탈 전극은 열증착법을 이용하여 100 nm 정도의 두께로 증착하기 때문에 빛을 통과시키지는 못하고 반대편의 ITO 전극을 통해서 태양전지로 들어온 빛을 반사시켜줌으로써 광활성층의 흡수를 높여주는 역할을 하였다. 이를 그래핀 전극으로 대체함으로써 태양전지의 상단을 통해서도 빛의 흡수가 가능하게 하였다.^{18,19} 이 후 연구에서는 태양전지 하단의(bottom electrode) ITO를 그래핀으로 대체하고 상단 전극 역시 그래핀을 PDMS 기판을 이용해 전사하여 양 그래핀 전극 플렉시블 투명 태양전지를 제작하였다(그림 5c, d).²⁰

Jing Kong 교수 연구팀은 그래핀 위에 PEDOT:PEG와 RG-1200를 도포하고 ZnO 나노와이어를 길러 그래핀 전극 나노와이어 하이브리드 태양전지를 제작하였다(그림 6).²¹

기존의 그래핀 전극 태양전지 연구는 P3HT 고분자를 이용하여 광전변환효율이 최대 3% 대에 머물러 있었으나

2014년 Jing Kong 교수 연구팀이 PTB7 고분자를 광활성층에 사용하여 정구조 6.1%, 역구조(inverted) 7.1%의 높은 광전변환효율을 가진 PET 기판 플렉시블 그래핀 전극 태양전지를 제작하였다(그림 7).²²

국내에서는 안종현 교수 연구팀이 PEDOT:PSS에 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)인 Triton X-100을 소량 첨가하여 그래핀 상 균일코팅과 p형 도핑 효과를 증명하였다(그림 8a).²³ 또한, 강유전체 고분자를 그래핀층 사이에 삽입하여 그래핀을 정전(electrostatic) 도핑시킴으로써 화학적 도핑에 비해 도핑 효과가 훨씬 더 오래 유지되는 것을 증명하였다(그림 8b).²⁴

이태우 교수 연구팀은 PEDOT:PSS에 PFI를 첨가함으로써 그래핀에 균일한 코팅을 하여 PET 기판을 이용한 플렉시블 그래핀 전극 태양전지를 제작하였다.²⁵ 2016년에는 ZnO 용액에 계면활성제인 Zonyl을 첨가하여 그래핀 위에 도포함으로써 그래핀과 ZnO 계면 사이의 전자 이동과 그래핀의 n형 도핑을 증명하였다(그림 9a). 또한, ITO 전극(광전변환효율 7.5%)과 같은 광전변환효율의 그래핀 전극 태양전지를 제작하였다(그림 9b).²⁶

2.5 그래핀 전극 페로브스카이트 태양전지

페로브스카이트를 광활성층으로 사용한 태양전지, 특히 유기 물질과 결합한 유/무기 페로브스카이트 태양전지는 최근 20%가 넘는 효율이 보고되며 연구가 활발히 이루어지고 있다.³ 페로브스카이트는 높은 흡수계수와 전하이동

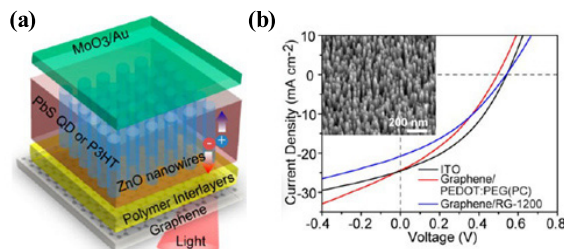


그림 6. 그래핀 전극 나노와이어 하이브리드 태양전지 (a) 모식도와 (b) J-V 그래프. Reproduced with permission of *Nano Lett.* Copyright (2012) American Chemical Society.

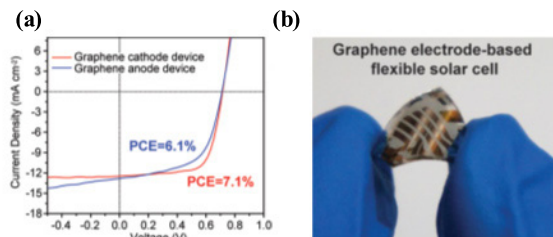


그림 7. PET 기판 플렉시블 그래핀 전극 태양전지 (a) J-V 그래프와 (b) 모식도. Reproduced with permission of *Nano Lett.* Copyright (2014) American Chemical Society.

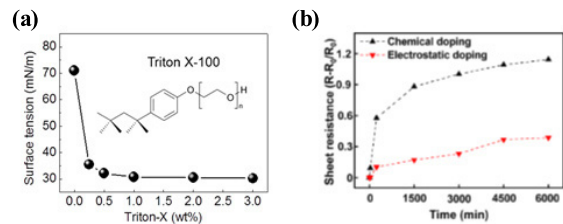


그림 8. (a) Triton X-100의 화학적 구조와 PEDOT:PSS 용액에 첨가되는 농도에 따른 표면장력 변화 (b) 그래핀 정전 도핑과 화학적 도핑의 시간에 따른 그래핀 면저항값 변화. Reproduced with permission of *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Copyright (2014) American Chemical Society.

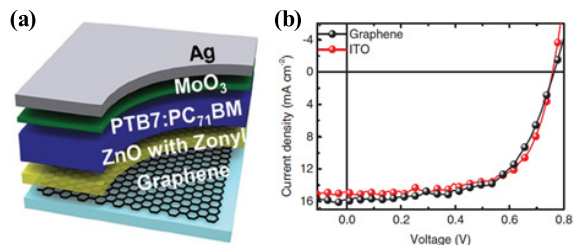


그림 9. 역구조 그래핀 전극 태양전지 (a) 모식도와 (b) J-V 그래프. Reproduced with permission of *Adv. Energy Mater.* Copyright (2016) Wiley.

도, 긴 확산 길이 등의 특성으로 인해 광전자소자로의 응용이 다양하게 연구되고 있다.^{27,28}

Feng Yan 교수 연구팀은 2015년 그래핀 도핑과 접착층으로 쓰인 PEDOT:PSS가 코팅된 그래핀을 라미네이션(lamination) 방법을 통해 페로브스카이트/Spiro-OMeTAD 층 상단에 접착하여 하단은 FTO 전극, 상단은 그래핀 전극의 구조(그림 10a)로 광전변환효율 12%의 투명 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다(그림 10b).²⁹

2.6 그래핀 샤키접합 태양전지

다양한 태양전지의 구조 중 샤키 접합(schottky junction) 태양전지는 기존의 반도체와 반도체간의 접합인 pn접합이 아닌, 금속과 반도체의 접합인 샤키 접합을 이루는 구조로 되어있다. 샤키 접합 태양전지에서 금속은 전극뿐만이 아니라 전자/정공 분리가 일어나는 활성층으로 사용되기 때문에 보다 간단한 구조로 되어있다. 이렇게 단순한 소자 구조는 생산 공정을 간소화 하여 제작비용을 절감시키는 이점을 가지고 있다. 실리콘 기반 샤키 접합 태양전지는 빛을 흡수하는 실리콘 기판과, 전자와 정공을 분리시켜 외부 회로로 이동시키는 계면을 형성하기 위한 전극으로 구성이 되어있다. 샤키 접합 태양전지는 실리콘에 흡수된 광자에 의해 형성된 전자와 정공이 전극과 실리콘의 계면에서 형성된 전계(electric field)에 의해 음극으로 전자가, 양극으로 정공이 이동하여 전류가 흐르는 원리를 기본으로 한다(그림 11a). 특히 그래핀을 전극으로 이용한 샤키 접합 태양전지는 기존 샤키 접합 태양전지에 비해 보다 저렴하고 투명하고, 휘어지는 특성의 제공 가능성으로 인해 차세대

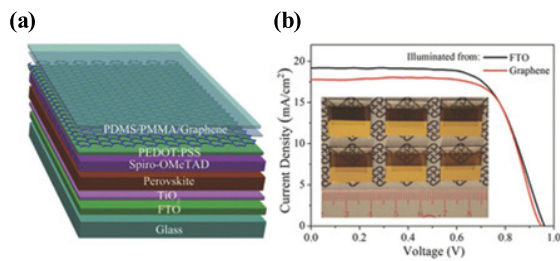


그림 10. 그래핀 전극 페로브스카이트 태양전지 (a) 모식도와 (b) J-V 그래프. Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2016) Wiley.

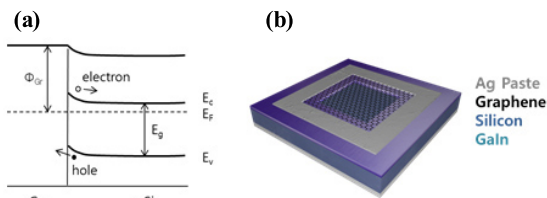


그림 11. (a) 그래핀-실리콘 샤키 태양전지 에너지 밴드 다이어그램과 (b) 모식도.

전극으로써 각광받고 있다(그림 11b).

최초의 그래핀-실리콘 샤키 접합 태양전지는 2010년 *Advanced Materials*에 보고가 되었다. CVD를 이용하여 기른 그래핀을 실리콘 표면 위에 전사시켜 개방전압(V_{oc}) 0.48 V, 단락전류밀도(J_{sc}) 6.5 mA, 필팩터(FF) 0.56으로 1.65%의 광전변환효율을 발표하였다.³⁰

2.6.1 도핑을 통한 그래핀 일함수 변화

그래핀은 도핑을 통해서 일함수와 전도성을 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이를 이용해 전극과 반도체 사이 샤키 접합에서 발생하는 기전력을 향상시켜 효율을 상승시키는 효과를 낼 수 있다. 그래핀은 정공의 수가 많은 p형, 전자의 수가 많은 n형으로 도핑을 할 수 있는데, 이중에 p형 그래핀 도핑이 n형에 비해 안정성이 뛰어나, p형으로 도핑된 그래핀과, n형 실리콘을 사용하는 연구가 다수 진행이 되었다. 초기의 도핑 적용 사례는 산(acid)을 이용한 것으로서, p형 도핑으로 개방전압이 상승하였고, 전도성 증가로 면저항이 감소하여 이에 따른 효율의 증가를 보여주는 논문들이 발표되었다. Hongwei Zhu 교수 연

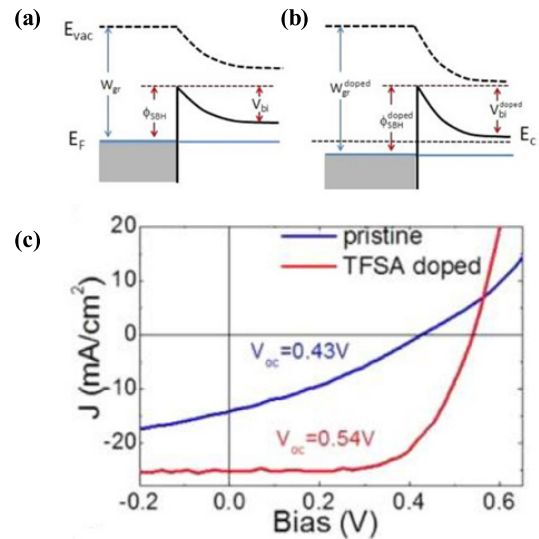


그림 12. TFSA (a) 도핑 전, (b) 도핑 후 에너지 밴드 다이어그램과 (c) TFSA 도핑 전후 J-V 그래프. Reproduced with permission of *Nano Lett.* Copyright (2012) American Chemical Society.

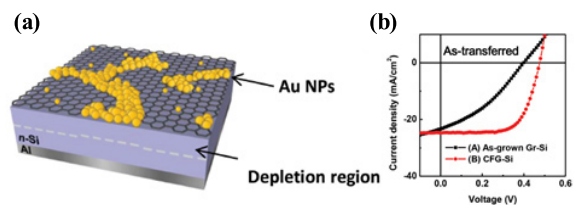


그림 13. (a) 금 나노파티클 도핑 모식도, (b) Au 나노파티클 도핑 전후 J-V 그래프. Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2015) Wiley.

구팀은 HNO_3 도핑을 통해 개방전압이 0.55 V, 필팩터가 69%로 증가하여 광전변환효율이 5.53%에서 9.27%까지 증가한 연구 결과를 보여주었다.³¹

산으로 그래핀을 도핑할 경우 시간이 지남에 따라 도핑 효과 감소가 크기 때문에 이를 보완하기 위해 고분자인 TFSA를 이용하여 그래핀을 p형 도핑시켜 1.9%에서 8.6%까지 광전변환효율을 증가시킨 연구도 진행이 되었다(그림 12).³²

금 나노파티클(Au nanoparticle) 또한 그래핀을 p형 도핑시키기 위해 이용될 수 있다(그림 13a). Chun-Wei Chen 교수 연구팀은 2015년 금 나노파티클 도핑에 의해 개방전압은 0.40 V에서 0.48 V로, 필팩터는 35%에서 67%로 상승함으로써 광전변환효율이 3.3%에서 7.9%로 상승한 것을 보여주었다(그림 13b).³³

2.6.2 실리콘 구조에 의한 빛의 흡수 증가

평면형 실리콘은 가시광선 영역(400-700 nm)에서 30-40%의 높은 반사율을 보이기 때문에 빛이 효율적으로 흡수되지 않는다. 따라서 실리콘을 나노와이어, 나노기둥(nanorod) 등의 나노구조(nanostructure)로 만들어 빛이 빠져 나오지 못하게 함으로써 빛이 흡수되는 양을 늘리는 연구가 진행되었다.

Jiansheng Jie 교수 연구팀은 2013년 나노홀(nanohole) 구조를 적용시켜(그림 14a) 실리콘 나노홀 구조의 깊이가 증가할수록 단락전류밀도가 20.2 mA/cm에서 31.5 mA/cm까지 증가하여 광전변환효율이 6.3%에서 10.4%로 증가한 것을 보여주었다(그림 14b).³⁴

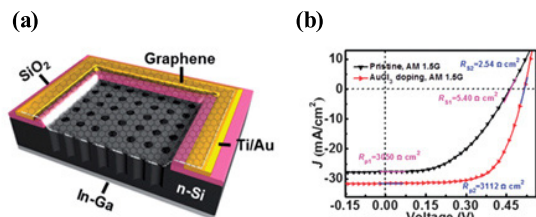


그림 14. (a) 실리콘 나노 홀구조 모식도, (b) 실리콘 나노홀 구조 깊이에 따른 도핑 전후 J - V 그래프. Reproduced with permission of *Jou. Mater. Chem. A*, Copyright (2013) Royal Society of Chemistry.

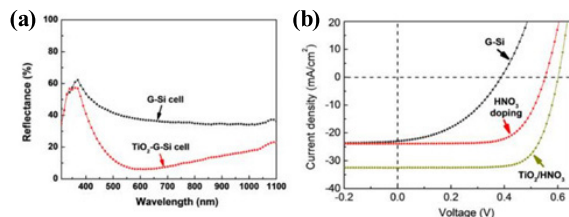


그림 15. (a) TiO_2 반사 방지 코팅 전후 반사율, (b) TiO_2 반사 방지 코팅, HNO_3 도핑 J - V 그래프. Reproduced with permission of *Nano Lett.*, Copyright (2013) American Chemical Society.

2.6.3 반사 방지 코팅을 통한 빛의 흡수 증가

실리콘 구조를 변경시키는 방법은 빛의 흡수를 높여 태양전지의 효율을 증가시키는 방법이지만, 광활성 표면적이 증가함에 따라 전하 운반체의 재결합(charge carrier recombination)하는 양이 증가한다는 문제가 있다. 이에 반해 반사방지코팅(anti-reflection coating, ARC)을 사용할 경우 재결합의 증가 없이 빛의 흡수율을 높일 수 있다.

Anyuan Cao 교수 연구팀은 2013년 TiO_2 를 반사방지 코팅으로 적용하여 태양전지의 빛 반사율을 현저하게 감소시켰다(그림 15a). 이 효과로 단락전류밀도가 23.9 mA에서 32.5 mA로 증가하였고, 8.6%에서 14.1%의 광전변환효율 상승을 보여주었다. 또한 TiO_2 자체가 그래핀을 p형 도핑시키는 효과도 있어서 개방전압 역시 0.52 V에서 0.60 V로 상승하였다(그림 15b).³⁵ Bandaru 교수 연구팀은 GO (graphene oxide)를 반사방지코팅과 그래핀의 p형 도핑에 이용하였다. 이 효과로 개방전압이 0.44 V에서 0.51 V, 필팩터가 29%에서 52%, 단락전류밀도가 27.2 mA/cm에서 38.4 mA/cm로 증가하여 광전변환효율이 3.6%에서 7.6%로 향상된 결과를 보여주었다(그림 16).³⁶

2.6.4 그래핀-실리콘 계면 공정

그래핀과 실리콘 사이의 자연 산화막(native oxide layer)은 전자의 터널링 장벽(tunneling barrier)으로 작용해 역포화전류(reverse saturation current)를 감소시키는 역할을 한다. 이로 인해 산화막의 두께가 증가하게 되면 개방전

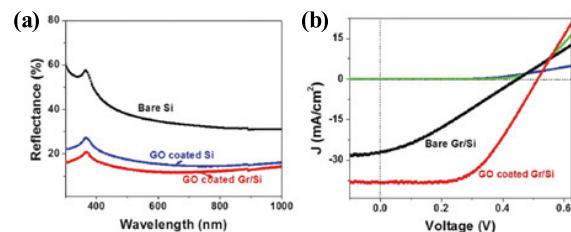


그림 16. (a) GO 반사 방지 코팅 전후 반사율, (b) GO 반사 방지 코팅 전후 J - V 그래프. Reproduced with permission of *Nanoscale*, Copyright (2016) Royal Society of Chemistry.

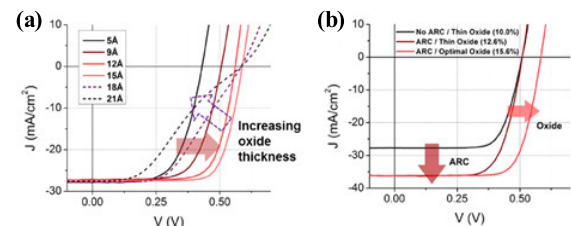


그림 17. (a) 자연산화막 두께에 따른 J - V 그래프, (b) 자연산화막과 반사 방지코팅을 적용한 J - V 그래프. Reproduced with permission of *Nano Lett.*, Copyright (2015) American Chemical Society.

압이 증가하게 되는 현상이 발생한다. 광자에 의해 생성된 정공은 터널링 효과(tunneling effect)에 의해 산화막을 통과하여 전극으로 이동하거나, 전자와 재결합하게 된다. 자연 산화막의 두께가 얇으면 정공이 산화막을 통과해 전극으로 나가는 양이 지배적이지만, 산화막의 두께가 두꺼워질수록 재결합 되는 양이 증가하게 되어 필팩터가 감소하게 된다. 따라서 산화막의 두께를 적절히 조절하는 것이 효율 상승에 필수 요건이다. Jing Kong 교수 연구팀은 2015년 산화막의 두께를 조절하고 금 도핑과 TiO_2 반사방지막을 적용하여 단락전류밀도 36.7 mA/cm , 개방전압 0.595 V , 필팩터 72%로 15.6%라는 최고의 광전변환효율을 발표하였다(그림 17).³⁷

2.7 그래핀 전극 광전자소자의 상용화

플렉시블 유기 태양전지 상용화 연구는 유연기판과 롤투롤(role-to-role) 공정을 이용하여 활발히 이루어지고 있다. 롤투롤 공정은 유연기판 위에 태양전지 층을 인쇄하기에 최적화된 공정으로써 현재 많은 기업에서 롤투롤 공정을 통해 유기 태양전지의 상용화와 대량생산을 위한 연구를 하고 있다. 이는 효율 대비 낮은 생산 단가와 다양한 응용이 가능한 유기 태양전지의 장점과 함께 새로운 시장을 창출할 것으로 기대된다. 그래핀 역시 롤투롤 공정을 통해 대면적 생산이 가능하므로 플렉시블 유기 태양전지 전극으로 사용 되기에 적합하다.

플렉시블 유기 태양전지는 유연성과 투명성으로 인해 건물 일체형 태양전지(building integrated photovoltaic system, BIPV)에 적용 가능하며, BIPV 개발을 통해 스마트 윈도우(smart window)로 사용되거나 건물의 외관을 해치지 않는 전력 공급원이 될 수 있을 것으로 기대된다.

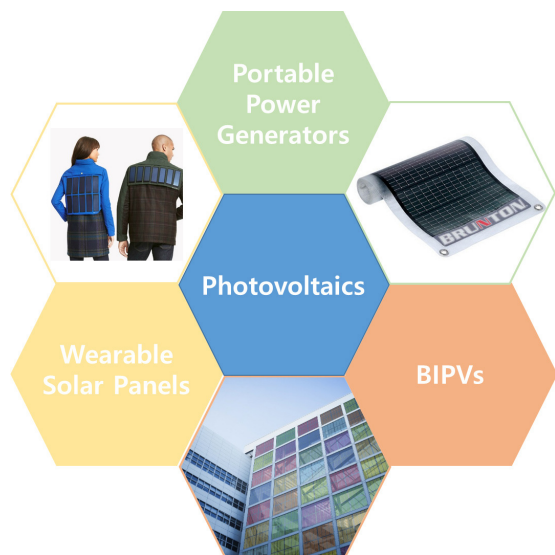


그림 18. 그래핀 전극 광전자소자의 상용화.

플렉시블 유기 태양전지는 매우 가볍고 얇게 제작이 가능하기 때문에 포터블 전력 발전기(portable power generators)로 사용이 가능하고 장비 일체형 태양전지(device integrated photovoltaics, DIPV)의 개념으로 개발하여 의류, 스마트 기기 등의 다양한 응용 분야를 개척함으로써 고부가 가치 시장 창출에 기여할 것으로 전망된다(그림 18).

유기 태양전지의 상업화에 중요한 두가지 요소는 효율과 수명이라고 볼 수 있다. 그래핀은 일반적으로 가스배리어(gas barrier)의 역할이 가능하므로³⁸ 소자의 안정성과 수명 향상에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 결론

지금까지 그래핀, 유기 태양전지의 특성과 그래핀 전극 유기 태양전지, 그래핀 샤키 접합 태양전지 연구 동향, 발전 가능성을 살펴 보았다. 유기 태양전지는 차세대 태양전지로서 효율이 개선되고 수명이 늘어남에 따라 태양전지 시장에서 차지 하는 비중이 늘어날 것으로 예측된다. 이와 함께 그래핀 투명전극의 안정적인 물성 향상과 유기 용액의 균일한 도포를 위한 연구가 성공적으로 진행됨에 따라 그래핀의 유기 태양전지 전극으로서의 대체 가능성도 증가할 것이다. 이를 통해 건물 일체형, 장비 일체형 태양전지 등과 같은 일상생활에서의 적용 가능성이 현실화될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, *Nat. Photonics*, **3**, 649 (2009).
2. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nat. Mater.*, **4**, 138 (2005).
3. W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science*, **348**, 1234 (2015).
4. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, *Nat. Photonics*, **6**, 591 (2012).
5. J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Commun.*, **4**, 1446 (2013).
6. Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell, and Y. Cao, *Nat. Photonics*, **9**, 174 (2015).
7. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
8. K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature*, **490**, 192 (2012).
9. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
10. M. He, J. Jung, F. Qiu, and Z. Lin, *J. Mater. Chem.*, **22**, 24254

- (2012).
11. K. Rana, J. Singh, and J.-H. Ahn, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2646 (2014).
 12. Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan, and H. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300574 (2014).
 13. H. Park, Y. Shi, and J. Kong, *Nanoscale*, **5**, 8934 (2013).
 14. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
 15. Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, and K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 063302 (2009).
 16. Y. Wang, S. W. Tong, X. F. Xu, B. Ozyilmaz, and K. P. Loh, *Adv. Mater.*, **23**, 1514 (2011).
 17. L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).
 18. Z. Liu, J. Li, Z.-H. Sun, G. Tai, S.-P. Lau, and F. Yan, *ACS Nano*, **6**, 810 (2012).
 19. Z. Liu, J. Li, and F. Yan, *Adv. Mater.*, **25**, 4296 (2013).
 20. Z. Liu, P. You, S. Liu, and F. Yan, *ACS Nano*, **9**, 12026 (2015).
 21. H. Park, S. Chang, J. Jean, J. J. Cehng, P. T. Araujo, M. Wang, M. G. Bawendi, M. S. Dresselhaus, V. Bulovic, J. Kong and S. Gradecak, *Nano Lett.*, **13**, 233 (2013).
 22. H. Park, S. Chang, X. Zhou, J. Kong, T. Palacios, and S. Gradecak, *Nano Lett.*, **14**, 5148 (2014).
 23. J. Y. Oh, M. Shin, J. B. Lee, J.-H. Ahn, H. K. Baik, and U. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 6954 (2014).
 24. K. Kim, S.-H. Bae, C. T. Toh, H. Kim, J. H. Cho, D. Whang, T.-W. Lee, B. Ozyilmaz, and J.-H. Ahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3299 (2014).
 25. H. Kim, S.-H. Bae, T.-H. Han, K.-G. Lim, J.-H. Ahn, and T.-W. Lee, *Nanotechnology*, **25**, 014012 (2014).
 26. H. Kim, J. Byun, S.-H. Bae, T. Ahmed, J.-X. Zhu, S.-J. Kwon, Y. Lee, S.-Y. Min, C. Wolf, H.-K. Seo, J.-H. Ahn, and T.-W. Lee, *Adv. Energy Mater.*, 1600172 (2016).
 27. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nat. Photonics*, **8**, 506 (2014).
 28. S. Luo and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8992 (2015).
 29. P. You, Z. Liu, Q. Tai, S. Liu, and F. Yan, *Adv. Mater.*, **27**, 3632 (2015).
 30. X. M. Li, H. W. Zhu, K. L. Wang, A. Y. Cao, J. Q. Wei, C. Y. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, and D. H. Wu, *Adv. Mater.*, **22**, 2743 (2010).
 31. X. M. Li, D. Xie, H. Park, M. Zhu, T. H. Zeng, K. L. Wang, J. Q. Wei, D. H. Wu, J. Kong, and H. W. Zhu, *Nanoscale*, **5**, 1945 (2013).
 32. X. C. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, *Nano Lett.*, **12**, 2745 (2012).
 33. P. Ho, Y. Liou, C. Chuang, S. Lin, C. Tseng, D. Wang, C. Chen, W. Hung, C. Wen, and C. Chen, *Adv. Mater.*, **27**, 1724 (2015).
 34. C. Xie, X. J. Zhang, K. Q. Ruan, Z. B. Shao, S. S. Dhaliwal, L. Wang, Q. Zhang, X. W. Zhang, and J. S. Jie, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15348 (2013).
 35. E. Z. Shi, H. B. Li, L. Yang, L. H. Zhang, Z. Li, P. X. Li, Y. Y. Shang, S. T. Wu, X. M. Li, J. Q. Wei, K. L. Wang, H. W. Zhu, D. H. Wu, Y. Fang, and A. Y. Cao, *Nano Lett.*, **13**, 1776 (2013).
 36. S. Yavuz, C. Kuru, D. Choi, A. Kargar, S. Jina, and P. R. Bandaru, *Nanoscale*, **8**, 6473 (2016).
 37. Y. Song, X. M. Li, C. Mackin, X. Zhang, W. J. Fang, T. Palacios, H. W. Zhu, and J. Kong, *Nano Lett.*, **15**, 2104 (2015).
 38. B. M. Yoo, H. J. Shin, H. W. Yoon, and H. B. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39628 (2014).