

유기태양전지 성능 향상을 위한 금속 나노입자 도입 연구동향

Recent Development of Metal Nano-Particles Embedding for
Efficient Organic Photovoltaic Cells

장웅식 · 이민지 · 조재상 · 왕동환 | Woongsik Jang · Minji Lee · Jae Sang Cho · Dong Hwan Wang

Department of Integrative Engineering, Chung-Ang University,
84 Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul 06974, Korea
E-mail: king0401@cau.ac.kr

1. 서론

최근 세계는 다양한 변화에 직면하고 있다. 생산 방식이 점차 기계의 자율 동작으로 인한 자동화 생산 체제로 변화하고 있으며, 디바이스의 소형화로 인한 스마트 기기 제조로 인해 다수의 스마트기기의 보급이 실현되었고, 그로 인해 인터넷이 생활 속으로 스며들게 되었다. 다시 말해, 기계의 사용과 인류의 삶이 밀접한 관계에 도달했음을 의미한다. 이런 상황에서 필연적으로 기하급수적인 에너지 수요의 증가가 발생하게 되고, 이를 만족하기 위해서 막대한 에너지 발전이 요구되고 있다. 현재 에너지 발전의 대부분은 화석연료를 직·간접적으로 사용하고 있는 실정이다. 하지만 화석연료는 고갈 가능성 및 환경적 문제로 인해 지속 가능한 미래 에너지원으로 사용되기에는 적합하지 않기 때문에 새로운 친환경 에너지 발전 기술이 전세계적으로 주목 받고 있다. 신재생 에너지원으로는 태양광, 풍력, 조력 등이 제시되고 있는데, 이들 중 태양광 에너지는 가장 큰 에너지 잠재력을 나타내고 있기에 대면적 저가 발전 시스템 및 친환경 에너지를 실현 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다. 태양광 에너지를 활용한 대표적인 발전 장치로는 태양광 에너지를 직접 전기에너지로 바꿔주는 태양전지가 있다. 이러한 태양전지는 실리콘을 활용한 구조로 먼저 등장하였고, 이후 다양한 재료가 적용되면서, 무기박막 태양전지, 염료 감응형 태양전지 등으로 확대되었다. 유기태양전지는 상온에서 연속 용액 공정을 통한 가격 경쟁력, 가벼운 소재 사용으로 휴대가능한 장치 개발을 통해 다른 태양전지에 비해 장점을 나타내고 있어, 상용화에 유리한 위치를 차지하고 있다. 유기태양전지는 많은 연구진들의 노력을 통해 최근 10% 이상의 성능이 구현되어 다른 종류의 태양전지와 비교 가능한 수준으로 향상되었고, 더욱 향상이 이뤄진다면 상용화 시기가 앞당겨질 것으로 예상된다.¹⁻⁵

Author



장웅식

2015 중앙대학교 융합공학부 (학사)
2017 중앙대학교 융합공학과 (석사)
2017-현재 중앙대학교 융합공학과 (박사과정)



이민지

2016 단국대학교 에너지공학과 (학사)
2017-현재 중앙대학교 융합공학과 (석사과정)



조재상

2017 중앙대학교 융합공학부 (학사)
2017-현재 중앙대학교 융합공학과 (석사과정)



왕동환

2007 한양대학교 화학공학과 (학사)
2009 KAIST 생명화학공학과 (석사)
2012 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2014 University of California Santa Barbara (Post-Doc.)
2014-2018 중앙대학교 융합공학부 조교수
2018-현재 중앙대학교 융합공학부 부교수

유기태양전지 상용화의 주된 장애 요인으로서는 유기 활성층의 흡광도와 전하의 이동도 사이에 반비례 관계가 형성되는 것인데, 두꺼운 층일수록 흡광도는 증가하지만 전하 이동도는 연속적인 전하의 경로 형성이 제한되고, 유기 활성층에서 Hopping 수송에 의한 확산으로 전자-정공 쌍(엑시톤)의 확산 길이가 짧기 때문에 최적 활성층 두께는 약 200 nm 정도로 얇게 나타나고 있다. 이로 인해 흡광도와 비례 관계에 있는 단락 전류 값이 일정 값 이상으로 나타날 수 없게 된다.⁶ 따라서, 제한된 두께에서 유기 활성층의 흡광도를 향상시키는 것이 유기태양전지의 과제라고 할 수 있다. 이러한 과제를 해결하기 위해 효과적인 방법으로 금속 나노입자 도입이 제안되었다.^{7,9} 금속 나노입자의 경우 UV-Vis 영역에서 강한 흡광도를 나타내고, 유기 활성층으로 사용되는 전도성 고분자의 흡광 영역과 상응하기 때문에 흡광도 향상에 기여할 것으로 예측되었다. 금속 나노입자는 유기 활성층 뿐 아니라, 중간층 및 층간 경계에 삽입되어, 흡광도를 향상시킴으로써 결과적으로는 두께에 의해 제한된 유기태양전지의 빛 수집 능력을 끌어올릴 수 있는 적합한 소재로 주목받고 있다. 하지만 금속 나노입자는 크기, 모양 및 재료에 따라 광학적 특성이 변화하므로 유기태양전지의 구조를 고려한 도입이 요구되어 이를 최적화하기 위한 노력이 필요하다.

본 특집에서는 유기태양전지 구조에 광학적 효과를 부여할 수 있는 금속 나노입자 도입의 효과 및 접근 방법에 대해서 기술하고자 한다.

2. 본론

2.1 금속 나노입자 도입의 효과

금속 나노입자를 도입하였을 때, 소자의 흡광도를 향상시킬 수 있는데, 이러한 원인은 입사하는 전자기장에 의해 여기된 자유전자의 공진에 의해 나타난다.¹⁰ 전자 구름이 핵에 가까이 이동하면, 전자와 핵 사이의 쿨롱 인력에서 회복력이 발생하여 핵의 구조에 대한 전자 구름의 진동을 일으킨다. 준정적 한계에서 빛의 파장보다 훨씬 낮은 수준의 나노입자의 경우, 산란 및 흡수 단면적은 다음과 같이 표현된다.¹⁰

$$\sigma_{sc} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \sigma_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha]$$

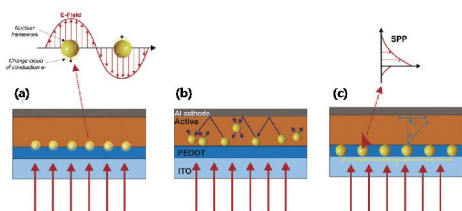


그림 1. (a) 비교적 작은 크기(5 ~ 20 nm)에 의한 LSPR 효과 및 구형 나노입자의 플라즈몬 공명, (b) 50 nm 이상의 나노입자에 의한 산란 효과(광학 경로 증가), (c) 입자-박막 계면에서의 SPP에 의한 여기.¹⁴

여기서 α 는 분극률이며, $\alpha = 3V((\epsilon_p/\epsilon_m)+1)/((\epsilon_p/\epsilon_m)+2)$ 로 구해진다. 또한 V 는 입자 부피, ϵ_p 는 파티클의 유전 함수, ϵ_m 는 주입된 매체의 유전 함수이다. 산란 효율(Q_{sc})은 $Q_{sc} = \sigma_{sc}/(\sigma_{sc} + \sigma_{abs})$ 에 의해 구해진다. 빛의 주파수, $\epsilon_p = -2\epsilon_m$ 일 때, 입자의 분극률과 흡수 단면적이 최대가 되고, 이 조건을 금속 표면 플라즈몬 공명(LSPR, 금속 나노 구조 내 전도 전자의 비 전파 여기)이라고 한다.¹¹ LSPR 주파수는 나노입자의 크기 및 모양, 나노입자 물질 및 주입된 매체의 광학 상수에 따른다.

위의 식으로부터, 나노입자는 크기에 따라 국부적인 필드 강화 효과나 빛의 산란 효과 또는 둘 모두로 작용한다. 5 ~ 20 nm 범위 직경의 나노입자는 흡수가 지배적으로 일어나고, LSPR 여기 때문에 보조 파장 안테나로 동작한다. 플라즈몬 주변장은 광 활성층에 결합되어 유효 흡수 단면적을 증가시켜 여기자 해리를 증가시킨다.¹¹ 한편, 비교적 큰 직경(> 50 nm)의 나노입자는 광 활성층으로 입사하는 빛의 평면파를 강화하고 묶어 둘 수 있는 효과적인 보조 파장 산란 요소로 작용한다. 이 경우에는 광 흡수층 내의 광학 경로의 길이를 증가시켜 흡수가 증대되며, 이는 소자 내에서 빛이 상이한 방향으로 재방출되어 여기되는 것이다.¹² 마지막으로, 나노입자는 유기태양전지 소자의 전면이나 후면 접촉층에 주기적으로 배열된 나노구조의 형태로 배치될 수 있는데, 이 경우 입사광은 각각의 나노입자와 활성층의 계면에서 표면 플라즈몬 분극(SPP)으로 만들어지는 공진 산란 모드를 여기시킬 수 있다. 또한, 나노입자의 모양에 의한 계면에서 SPP의 기하학적 공진에 따라 다양한 모드가 여기될 수 있으며, 추가적으로 나노입자의 2차원 배열은 평면내에서 산란된 빛이 전파 모드나 도파관 모드로 강화시키는 모멘텀을 제공한다. 이러한 모드는 계면을 따라 전파되어 광 활성층의 흡수를 강화한다. 입자 배열로부터의 산란은 각기 다른 각도에서 산란하는 다른 회절 차수 q 에 의해 귀결된다. 간격 τ 의 격자에 의해 생성된 면내 운동량은 $q2\pi/\tau$ 에 의해 구해지고, 여기서 q 는 $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 이다. 도파관 모드에 결합되기 위한 조건은 도파관 모멘텀(k_{wg})이 입사하는 빛의 면내 모멘텀($k \cdot \sin \theta$)에 격자에 의해 생성된 모멘텀을 더한 값이 같아지는 것이다.¹³

$$k_{wg} = k \sin \theta + q \frac{2\pi}{\tau}$$

따라서 간격, 나노입자 높이 및 폭을 포함하는 나노 구조의 기하학적 매개변수는 최적의 모멘텀 전달 및 흡수 증진을 달성하도록 설계되어야 한다.¹⁴

다양한 크기, 모양 및 형상의 금속 나노입자가 광 흡수를 향상시키기 위해 유기태양전지에 도입되었고, 결과적으로 소자 성능을 크게 향상시켰다. 유기태양전지의 구조에 따라 나노입자는 광활성층에 분산된 형태 또는 중간층에 분산된 형태로 도입할 수 있다.

2.2 입자 크기 조절에 대한 효과

앞서 언급했듯이, 직경이 작은 입자에 의해서는 LSPR 효과에 의한 흡광도 향상이 나타나고, 비교적 큰 입자는 빛을 반사/산란시킬 수 있으며 활성층 내부에서 빛의 경로를 증가시킬 수 있기 때문에 크기에 의한 효과를 고려한 나노입자 도입이 필요하다. A. J. Heeger 교수팀은 기존 유기태양전지에서 금속 나노입자는 직경 10 nm 미만의 입자 연구가 많이 진행되어 왔으나, 더 큰 사이즈를 갖는 입자를 도입하여 효과를 확인하고자 하였다.¹⁵ 그 중에서도 Au 입자는 P3HT와 일함수 매칭이 잘 되며, 나노입자-활성층 간의 계면이 적어 효과적인 정공 전달 물질로 활용되었다. UV-Vis 스펙트럼 분석 결과, Au 입자의 도입을 통해 광흡수가 향상된 것을 확인하였다. 비교적 큰, ~70 nm 크기의 나노입자 도입에 따른 향상을 분석하기 위해, 입자 유무에 따른 활성층 박막의 반사도를 확인하였다. 그 결과, 300 ~ 800 nm 영역 모두에서 반사도가 낮아지는 것을 확인하였다. 활성층 반사도의 감소는 입사광이 내부에 일정량 트랩(trap)되는 것을 의미하고, 이는 내부 광학 경로의 증가를 직접적으로 유추가능하기에, 입자에 의한 광 산란 효과를 확인할 수 있다. 추가적으로 자외선 광전자 분광법을 통해 상대적으로 큰 입자의 경우에 정공 주입 장벽을 감소시키는 효과를 확인하였다. 따라서, 나노입자 도입에 따른 광 산란에 의한 효과뿐만 아니라, 전하의 흐름에 의한 효과를 동시에 확인할 수 있었다.

2.3 입자 모양 조절에 대한 효과

입자의 모양에 따라 흡수 영역 및 흡광도 경향이 다르게 나타나기 때문에 광 활성층과 흡수 영역이 맞는 모양을 선택하면 더 높은 성능 향상을 이끌 수 있다. E. N. Esenturk 교수팀은 별모양, 막대모양 및 구형의 Au 나노입자를 P3HT:PCBM 이중접합구조에 적용하여 성능을 비교하였다.¹⁶ 뾰족한 부분이 있는 이방성 형태의 입자는 LSPR 또는 산란 효과

가 비교적 더 강력하여 성능 향상에 큰 효과를 보일 수 있다. 흡광도를 확인하였을 때, 모양에 따라 흡수 파장이 크게 다른 것을 확인하였는데, 그 중에서도 별모양의 나노입자는 600 ~ 900 nm 및 근적외선 영역까지 강하고 넓은 흡수 현상이 나타나며, 이로 인해 높은 광-전 변환 효율을 나타내었고, 단란 전류를 크게 향상시켰다.

2.4 나노입자의 광 활성층 도입에 대한 효과

유기태양전지 광 흡수 향상을 위해 광 활성층에 금속 나노입자를 사용해서 활성층에서 입사광을 트랩하여 여기자의 수를 증가시키고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 플라스몬 나노입자는 활성층에 사용된 공액 고분자의 광 흡수 밴드 안에서 LSPR 모드의 여기 때문에 강한 흡수 밴드를 나타내는 데, 나노입자 부근에서 강화된 플라스몬 광학장은 광 활성층에 결합되어 흡수 단면적과 여기자 생성을 향상시키게 된다. 그렇지만 나노입자에 존재하는 리간드 코팅의 유무가 나노입자와 활성층 사이에서 여기자 재결합을 유발하기 때문에, 리간드 없이 나노입자를 형성하고자 하는 연구를 E. Stratakis 교수팀에서 진행하였다.¹⁷ Physical Laser Ablation Method를 사용하여 리간드가 없는 금속 나노입자를 형성하였고, 이를 광 활성층에 도입하였다. 이런 경우, 나노입자와 광 활성층 사이의 다른 계면(리간드 또는 겹질)이 존재하지 않기 때문에, 고분자 전자 주개-받개 물질과 나노입자가 직접 접촉이 되면서 플라스몬 효과의 강화가 발생하여, 40%의 효율 상승 효과를 보였다.

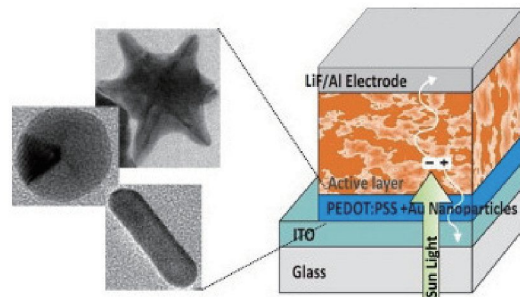


그림 3. 모양이 조절된(별모양, 막대모양 및 구형) 나노입자가 도입된 유기태양전지 구조 및 입자 이미지.¹⁶

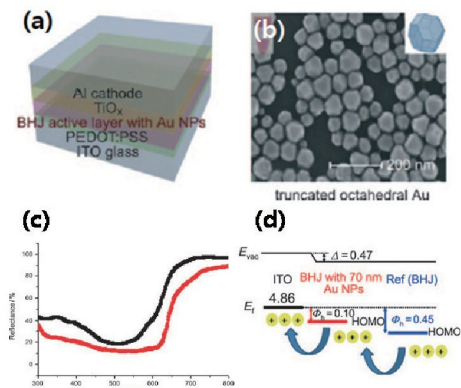


그림 2. (a) Au 나노입자가 도입된 유기태양전지 구조, (b) truncated octahedral Au 나노입자, 나노입자 도입에 따른 (c) 반사도 변화, (d) 자외선 광전자 분광 결과.¹⁵

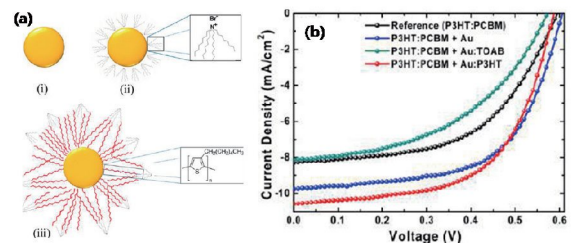


그림 4. 리간드 유무에 따른 (a) Au 나노 입자 모형 및 (b) J-V 특성평가 결과.¹⁷

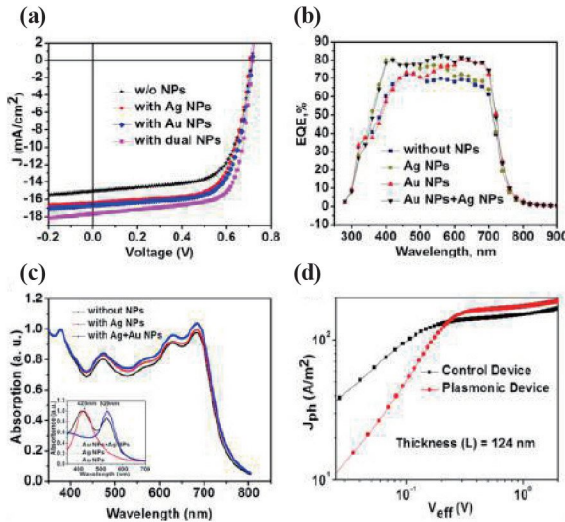


그림 5. Ag-Au 이종 나노입자 도입에 따른 (a) J-V 특성평가, (b) 외부 양자 효율, (c) 흡광도 및 (d) 광전류 분석 결과.¹⁸

2.5 나노입자의 중간층 도입에 대한 효과

전하 재결합의 증가에 대한 회피 전략으로 활성층의 두께를 증가시키지 않고, 소자의 흡수를 최적화하며, 활성층 내부에서 나노입자에 의한 재결합을 막고자 중간층에 도입하는 연구가 진행되고 있다. L. P. Yu 교수팀은 PEDOT:PSS 중간층에 금속 나노입자를 넣음으로써 성능을 개선하고자 하였다.¹⁸ 특히 Ag와 Au의 혼합된 나노입자를 도입하였는데, 두 개의 다른 나노 입자의 이중 공명에 의해 발생하는 상호강화 플라스몬 효과가 나타나 여기자 생성, 해리 및 전하 수송에 영향을 주어 활성층의 흡광도 증가를 유도하고, 추가적으로, 전하 수송 밀도 및 수명을 증가시킬 수 있었다. 실제로 Ag-Au 이종 나노입자의 결합은 단일 나노입자보다 광범위한 흡수 향상이 나타났다. 광전류 분석을 통해 최대 여기자 생성속도를 비교하였을 때, 이종 나노입자 도입 시, 최대 흡수량이 증가되는 것을 확인하였는데, 중간층에 도입하여도 충분히 광 흡수 향상을 가져오게 된다.

3. 결론

유기태양전지의 광 활성층의 제한된 광 흡수율과 여기자 수명의 한계를 극복하기 위해, 금속 나노입자를 도입하였을 때의 효과와 원리, 그리고 이를 통해 흡광도 및 성능을 향상시킨 다양한 연구 사례들을 알아보았다. 특히, 나노입자의 형태 및 크기, 그리고 소재 종류에 따라서 흡수 스펙트럼이 다르게 나타났고, 나노입자가 유기태양전지 구조에 적용되었을 때 야기하는 LSPR 효과 및 빛 산란 효과도 크기 등에 따라 다른 양상으로 나타나게 된다. 따라서, 금속 나노입자의 플라스몬 효과를 극대화하기 위해서는, 유기태양전지의 광활성층과 금속 나노입자의 광학적 상호관계 및 구조적 변

수들을 설계하여 최적화 하는 것이 필수적이다. 향후 금속 나노입자를 태양전지에 도입하여 성능향상에 기여하는 연구가 활발히 이루어질 것이며, 광학적 특성 뿐 아니라, 전기적 성능향상도 동시에 발생하기 때문에 이에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 특집은 과학기술정보통신부 한국연구재단의 재원으로 기초과학연구 프로그램(과제 고유번호: 2017R1A1A1A05000772, 2015M2A2A6A01045277) 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, 135 (2010).
2. C. Cui, W.-Y. Wong, and Y. Li, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2276 (2014).
3. W. Yue, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, E. Collado-Fregoso, M. R. Niazi, S. A. Yousaf, M. Kirkus, H.-Y. Chen, A. Amassian, J. R. Durrant, and I. McCulloch, *Adv. Mater.*, **27**, 4702 (2015).
4. Y. Jin, Z. Chen, S. Dong, N. Zheng, L. Ying, X.-F. Jiang, F. Liu, F. Huang, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **28**, 9811 (2016).
5. J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, and H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 15027 (2016).
6. G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).
7. H. Choi, J. P. Lee, S. J. Ko, J. W. Jung, H. Park, S. Yoo, O. Park, J. R. Jeong, S. Park, and J. Y. Kim, *Nano Lett.*, **13**, 2204 (2013).
8. S. W. Baek, G. Park, J. Noh, C. Cho, C. H. Lee, M. K. Seo, H. Song, and J. Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, 3302 (2014).
9. Y. J. Woo, K. H. Park, O. O. Park, D. H. Wang, *Org. Electron.*, **16**, 118 (2015).
10. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
11. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
12. S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, **101**, 093105 (2007).
13. F. J. Beck, E. Verhagen, S. Mookapati, A. Polman, and K. R. Catchpole, *Opt. Express*, **19**, A146 (2011).
14. E. Stratakis and E. Kymakis, *Mat. Today*, **16**, 133 (2013).
15. D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J. H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. Ok Park, and A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5519 (2011).
16. D. Kozanoglu, D. H. Apaydin, A. Cirpan, and E. N. Esenturk, *Org. Electron.*, **14**, 1720 (2013).
17. E. Kymakis, G. D. Spyropoulos, R. Fernandes, G. Kakavelakis, A. G. Kanaras, and E. Stratakis, *ACS Photon.*, **2**, 714 (2015).
18. L. Lu, Z. Luo, T. Xu, and L. Yu, *Nano Lett.*, **13**, 59 (2013).