

시분해 흡수 분광법을 이용한 유기태양전지의 광전류생성 분석

Time-resolved Absorption Spectroscopy for the Analysis of Photocurrent Generation in Organic Photovoltaic Cells

차효정 | Hyojung Cha

Department of Hydrogen & Renewable Energy, Kyungpook National University,
80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: hcha@knu.ac.kr

1. 서론

최근 유기태양전지는 도너(electron donor)와 억셉터(electron acceptor) 유기반도체 간의 상호보완적인 빛 흡수, 적절한 에너지 준위 형성, 전자(electron) 및 정공(hole)의 균형적 이동, 적절한 박막 형태(film morphology) 형성, 외부환경에 대한 재료 안정성 등을 고려한 유기반도체의 이론적, 실험적 분자구조의 최적화를 통해 18% 이상의 광전변환효율(power conversion efficiency)을 보이고 있다.¹ 그 중 현재 가장 활발히 연구되고 있는 비 풀러렌 억셉터(non-fullerene acceptor)는 기존의 풀러렌(fullerene) 기반의 억셉터보다 가시광선/근적외선 영역으로 광 흡수를 넓히고 전압손실을 낮추며 환경 안정성을 확보함으로써 태양전지의 소자 성능을 향상시킨다.² 이러한 비 풀러렌 억셉터를 기반으로 한 소자의 광전변환효율은 이미 이론적 예측을 넘었고 최근에는 다시 유기태양전지의 효율을 제한하는 기본 과정에 대한 의문이 생기기 시작했다. 유기반도체의 분자구조 설계에 의한 박막 형태 변화 또는 에너지나 전하 이동 등의 유기반도체의 물리적·화학적 성질을 거시적인 관점에서 주로 분석하지만, 소자의 구동 원리를 근본적으로 이해하고 응용하기 위해서는 에너지나 전하 이동에 대한 동적 과정들을 실시간으로 관찰하면서 이 과정들의 메커니즘(mechanism)을 분자 수준에서 이해하는 것이 필요하다. 즉, 유기반도체가 안정된 정적상태에서 가지는 광학적·전자적 성질뿐만 아니라 유기태양전지가 작동할 때 일어나는 유기반도체의 물리적·화학적 변화 과정의 동역학(dynamics)을 실시간으로 관찰하고 이를 바탕으로 그 변화 과정의 미시적 메커니즘을 밝혀낼 수 있다면 유기태양전지의 재료 설계원리를 이해하고 소자 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 본고에서는 유기태양전지의 구성요소인 유기반도체에서 일어나는 전하 분리의 동역학을 실시간으로 측정하기 위한 시분해 흡수 분광법(time-resolved absorption spectroscopy)을 소개하고 이를 바탕으로 전하 분리 동역학의 메커니즘 및 분자구조-성질-기능 사이의 상관관계를 밝힌 연구 결과를 소개하려고 한다.

2. 본론

2.1 유기태양전지의 광전류 생성 과정

유기태양전지의 광전류 생성은 기존의 실리콘반도체 기반의 P-N 접합 태양전지의 광전류 생성 과정과는

Author



차효정

2009 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2014 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2014-2015 포항공과대학교 화학공학과 (Post-Doc.)
2015-2020 Imperial College London (Research Associate)
2020-현재 경북대학교 수소 및 신재생에너지학과 조교수

다소 차이가 있다. 이러한 차이의 근본적인 원인은 유기반도체의 낮은 유전율(relative dielectric constant(ϵ_r) = 3~4)과 에너지 상태 및 분자 배열의 무질서에 있다. 따라서 대부분의 무기반도체와 달리 유기반도체 박막에서의 광 흡수는 전자와 정공 쌍이 밀접하게 결합된 국부적인 여기 상태, 엑시톤(exciton)을 생성한다. 강한 쿨롱(coulomb) 상호작용으로 엑시톤의 결합 에너지는 상온에서 열에너지보다 10배 이상 높기 때문에 자유전하로 분리되기보다는 재결합하여 에너지를 잃을 확률이 높다. 따라서 엑시톤 해리(dissociation) 효율이 태양전지의 광전류 생성에 핵심적인 문제가 된다. 이러한 엑시톤 해리를 위한 에너지 구동력은 도너와 엑셉터의 특성을 가진 두 유기반도체의 이중접합(heterojunction)으로 해결되었으나 대부분의 유기 이중층(bilayer)으로 구성된 이중접합 소자의 광전류는 유기반도체의 짧은 엑시톤 수명과 확산 길이에 의해 제한된다. 이러한 제한을 해결하기 위한 벌크이중접합 구조(bulk heterojunction)를 도입하여 고분자 도너와 저분자 엑셉터 사이의 계면을 증가시켜 광 흡수에 의해 생성된 엑시톤을 원활하게 분리시킬 수 있다(그림 1).³

유기태양전지에서 광전류 생성 효율은 광자 흡수 효율(η_{abs}), 도너와 엑셉터 계면으로의 엑시톤 확산(η_{diff}), 계면에서의 전하 분리(η_{sep}), 및 외부 회로에 의한 전하 수집(η_{coll})에 의해 결정이 된다(그림 1). 최근 보고되는 낮은 밴드갭(bandgap)의 유기반도체의 개발은 η_{abs} 을 향상시킨다. η_{diff} 은 도너와 엑셉터 간의 계면을 증가시키는 박막 형태의 변화를 통해 향상될 수 있다. 또한 유기반도체의 응집(aggregation)이나 분자 패킹(packaging) 구조를 조절하여 전자 이동성을 향상시킴으로써 η_{coll} 이 향상된다. η_{abs} 과 η_{coll} 의 경우 광활성층 두께의 함수로 관찰되며 효율적인 광 흡수와 전하 수집을 위해서는 박막 두께의 조절이 필요하며 보통 100~200 nm에서 소자의 성능이 최적화된다. 따라서 광전류밀도(short circuit current density, J_{sc})는 대개 전하 분리 효율 η_{sep} 에 의해서 결정된다.³ 특히 도너와 엑셉터 계면에서의 쿨롱 상호작용으로 결합한 전하는 광전류 생성을 제한하는 것으로

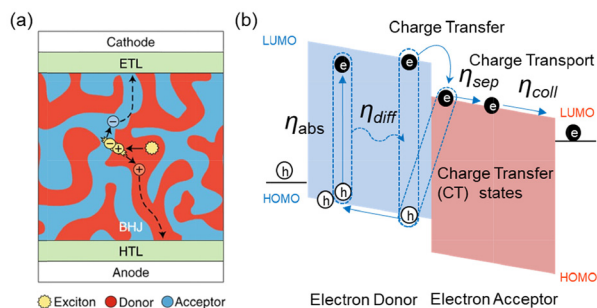


그림 1. 유기태양전지의 (a) 벌크이중접합형 소자 구조와 (b) 광전류 생성 과정.

확인되었다.³ 이러한 결합 상태는 결합한 폴라론 쌍 상태 (bound polaron pair, BPP) 또는 전하 이동(charge transfer, CT) 상태로 도너와 엑셉터 계면에서 존재하게 된다. 여러 연구에서 이 CT 상태가 상대적으로 빠른 전하 재결합(피코초에서 ~100 나노초까지의 시간 규모)에서 발생한다고 발표되었다.⁴ 따라서 이 글에서는 효율적인 광전류 생성을 위한 재료 설계 규칙을 밝히기 위해 시분해 흡수 분광법을 이용한 최근 연구 결과를 소개하고자 한다. 또한 분자구조 설계를 통한 에너지 오프셋(energy offset)의 변화와 박막 미세 구조와 재료 결정도 등이 전하 분리 과정에 어떤 영향을 주는지 논의한다.

2.2 시분해 흡수 분광법을 이용한 광전류 생성 분석

유기광활성층에서 전하 생성 및 재결합을 관찰하기 위해 주로 펨토초에서 나노초 시분해 흡수 분광법을 사용한다. 이것은 광에 의해 생성된 전하 캐리어(carrier)의 과도 흡수(ΔOD)를 관찰하는 비교적 간단한 펌프-프로브(pump-probe) 기술이다. 높은 검출 감도로 ΔOD 신호를 낮은 광 여기 밀도(excitation density)에서 측정할 수 있으므로 비선형 및 포화 효과를 피할 수 있다. 펨토초 레이저 펄스(laser pulse)가 여기 소스(excitation source)로 사용되며 펨토초에서 나노초의 지연시간(delaytime) 이후에 Si 또는 InGaAs 포토다이오드(photodiode)가 ΔOD 신호를 감지하게 된다. 따라서 이 시간 척도에서 엑시톤, 쿨롱 힘으로 결합한 폴라론 쌍과 해리된 폴라론 등 광에 의해 생성된 전하 캐리어의 고유한 역학적 붕괴 역학을 관찰할 수 있다. 이러한 광에 의해 생성된 전하 캐리어의 ΔOD 크기는 자유 전하 생성의 효율에 대한 직접적 분석으로 사용될 수 있다. 이 단순한 접근 방식은 다양한 광활성층 재료, 블렌드(blend) 조성 및 공정 조건에 대한 전하 생성 효율의 비교 연구를 수행할 수 있다(그림 2).

도너-엑셉터 벌크이중접합 구조의 유기광활성층에서 전

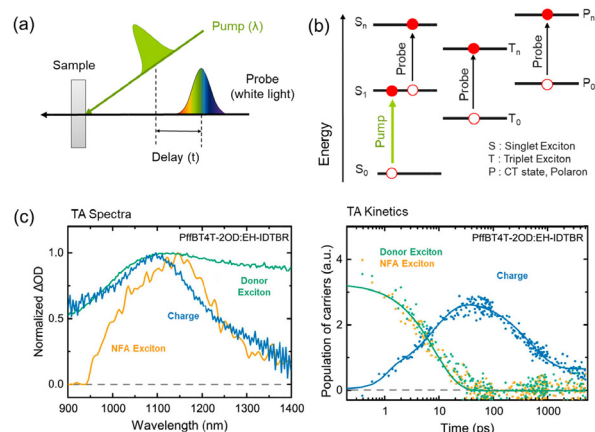


그림 2. (a) 펌프-프로브 시분해 흡수 분광법과 (b) 분석원리에 관한 모식도, (c) 유기태양전지의 광활성층 측정 분석 예시.⁴

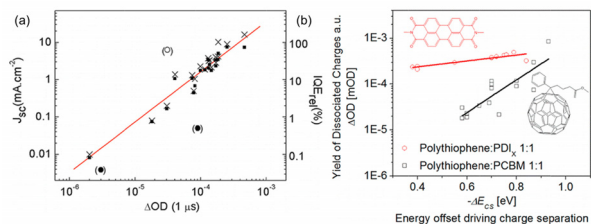


그림 3. (a) 시분해 흡수 분광법에 의해 측정된 해리된 폴라론의 수율에 대한 ΔOD 분석과 장치에서 측정된 $J_{sc}(x)$ 및 $IQE_{rel}(\bullet)$ 간의 상관관계.⁵ (b) 고분자/PCBM 및 고분자/PDI 블렌드 박막의 ΔOD 신호 진폭 비교.⁶

하 생성의 일시적인 ΔOD 분석이 실제로 유기태양전지에서 광전류 생성의 효율을 나타내는 지표가 될 수 있다. 특히, 다양한 고분자 도너-폴러렌 엑셉터 블렌드 박막에 대해 폴라론의 ΔOD 와 J_{sc} 및 최대 IQE 사이의 명확한 상관 관계에 대한 연구가 발표되었다(그림 3).⁵ 이 상관관계는 경험적 접근으로 광전류 생성의 지표로써 사용되지만 ΔOD 와 J_{sc} 사이의 상관관계는 모든 광활성층에서 관찰되지 않는다는 점에 유의해야 한다. 예를 들어, 페릴렌 다이이미드(perylene diimide) 엑셉터를 사용하는 도너:엑셉터 블렌드 시스템의 경우 비 쌍생의 재결합(non-geminate recombination)으로 J_{sc} 의 손실이 크기 때문에 위의 상관관계가 성립되지 않는다(그림 3).⁶ 또한 무정형(amorphous)의 블렌드 박막에서도 광전류 생성을 제한한다. 이 경우 소자에서의 광전류가 박막상의 ΔOD 보다 훨씬 더 크게 관찰이 되기도 하는데 이것은 n_{sep} 의 강한 전기장 의존성(field dependence)과 관련이 있음을 보여준다.^{7,8} 이러한 예외에도 불구하고 일반적으로 많은 광활성 물질에 대한 ΔOD 와 J_{sc} 사이의 명확한 상관 관계를 관찰할 수 있다. 따라서 이 글의 나머지 부분에서 폴라론 수율 ΔOD 분석을 통해 경험적으로 관찰하는 매개변수에 주로 초점을 맞춘다.

2.3 전하 이동상태에서의 광전류생성 및 재조합

2.3.1 광 흡수 및 발광

유기반도체는 실리콘반도체보다 더 큰 흡광계수를 가지고 더 강한 가시광선/근적외선 광 흡수를 보이므로 실리콘 태양전지와 유사한 광전류 양자효율에 도달할 수 있다. 하지만 100 nm 이상의 광활성층 두께에서는 전하 추출 중 재결합 손실로 대부분의 유기태양전지의 성능은 떨어진다. 따라서 유기태양전지의 광전류 생성에 대한 양자 효율은 일반적으로 광 흡수에서 기인하는 것이 아니라 광물리학 및 전하 캐리어 동역학의 차이에서 기인함을 나타낸다.

유기태양전지에서 발광(photoluminescence, PL) 분석은 도너와 엑셉터 사이의 전하 이동 수율을 측정하는 분석 중 하나이다. 유기 반도체의 PL 방출은 대부분 유기반도체의 순수 도메인의 프렌켈(Frenkel) 엑시톤에서 발생한다. 도너

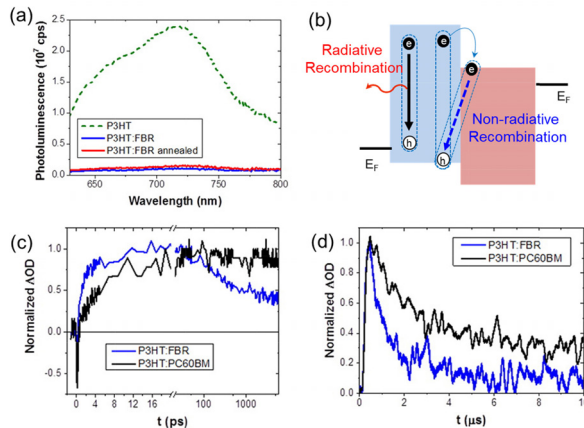


그림 4. 유기태양전지 광활성층의 (a) PL 결과 및 (b) PL 원리. (c-d) 시분해 흡수 분광법을 이용한 P3HT:FBR과 P3HT:PCBM 광 전하 생성 및 재조합 비교.⁹

와 엑셉터 블렌드가 되어 엑시톤이 도너에서 엑셉터로, 또는 엑셉터에서 도너로 원활한 전하 이동을 하면 PL 방출보다는 도너 엑셉터 계면에서 발생하는 비방사성 전하 재결합(non-radiative charge recombination)이 우세하게 된다. 따라서 도너와 엑셉터 계면에서의 쿨롱 상호작용으로 결합한 CT 상태의 전하가 광전류 생성 효율에 대한 근본적인 한계일 가능성이 높다(그림 4).⁹

2.3.2 엑시톤과 전하 이동 상태의 동역학

유기반도체 박막에서 엑시톤은 1 나노초보다 짧은 수명과 20 nm보다 짧은 엑시톤 확산 거리를 보인다. 이러한 엑시톤은 도너/엑셉터 계면에서 전하 이동에 의해 분리되며, 엑시톤 분리 후, 전하는 자유전하로 해리되거나 전자-정공 쌍으로 도너/엑셉터 계면에 남을 수 있다. 이러한 계면에서의 전자-정공 쌍인 CT 상태는 순수한 물질의 흡수 및 방출과 비교하여 적색 편이(red-shift)된 흡수 및 방출로 쉽게 관찰될 수 있다. 이러한 전하 상태는 쌍생의 재조합(geminate recombination)을 겪는 쿨롱 결합 CT 상태와 자유 전하로 해리되어 광전류를 생성하는 상대적으로 결합되지 않은 CT 상태가 모두 보고되었다.⁹ 이러한 과정을 설명하는 일반적인 ΔOD 데이터가 그림 4에 있다. P3HT:FBR의 경우 P3HT 엑시톤에서 폴라론 형성과정은 P3HT:PCBM에 비해 빠르며 이는 엑시톤의 효율적 확산을 위해 더 혼합된 P3HT:FBR 블렌드 박막 형태와 일치한다.⁹ 그러나 P3HT:FBR 블렌드는 또한 P3HT:PCBM에서 관찰되지 않은 200 피코초에서 ΔOD 의 급격한 저하를 보이는데 이는 P3HT:FBR 블렌드에서 더 작은 LUMO-LUMO 에너지 오프셋 및/또는 더 혼합된 박막 형태로 인해 CT 상태의 전하가 쌍생의 재조합이 됨을 뜻하며 이는 J_{sc} 를 감소시킨다. 따라서 많은 도너 엑셉터 유기반도체 블렌드에서 광전류 생성의 내부 양자 효율은 엑

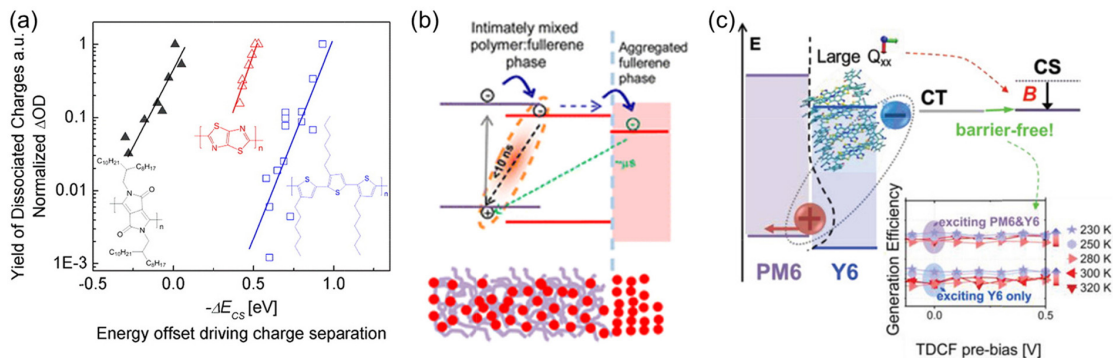


그림 5. (a) PCBM과 혼합된 3가지 다른 고분자 도너에 대한 $-\Delta E_{CS}$ 에 대한 과도 흡수 실험 진폭에서 결정된 해리 전하의 수율.³ (b) 상대적으로 무정형의 긴밀하게 혼합된 고분자 도너:풀러렌 엑셉터 상과 상대적으로 화학적으로 순수한 결정질 상을 포함하는 블렌드 박막의 전하 분리 예시.^{3,10} (c) PM6:Y6의 CT 상태의 전하 분리.¹²

시론 및/또는 CT 상태 해리의 효율에 의해 제한된다. 전계 의존적 CT 상태 해리는 장치 충전율에 제한을 줄 수도 있다.³

2.3.3 전하 이동 상태에서의 효율적 전하 분리

유기광활성층의 도너:엑셉터 계면에서 전하 분리는 적어도 부분적으로 HOMO-HOMO 및 LUMO-LUMO 궤도 에너지 오프셋(ΔE)에 의해 구동된다. 이 에너지 오프셋은 유기태양전지 효율의 근본적인 한계로 간주되어 왔다(그림 5). 이러한 에너지 오프셋은 CT 상태의 전하의 분리 효율과 상관관계가 있음과 동시에 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})을 제한할 수도 있다.¹⁰ 따라서 흔히 유기태양전지에서는 V_{oc} 와 J_{sc} 사이의 트레이드 오프(trade-off)가 종종 관찰된다.¹¹ 작은 에너지 오프셋은 V_{oc} 를 증가시키지만 전하 분리의 효율성을 제한하며 큰 에너지 오프셋의 경우 전하 분리의 효율성을 향상시키지만 V_{oc} 를 감소시킨다. 그러나 최근에는 효율적인 광전류 생성에 필요한 에너지 오프셋의 크기는 도너 또는 엑셉터 물질에 따라 달라지는 것으로 관찰되었다. PM6:Y6와 같은 경우, 엑시톤 에너지 사이의 CT 상태 에너지 차이가 거의 0임에도 불구하고 효율적인 광전류 생성을 달성하였다(그림 5).¹² 이 점에 대해서는 논쟁의 여지가 있지만 비 풀러렌 엑셉터를 사용하여 엑시톤 분리를 위한 거의 0의 구동력을 사용하여 효율적인 전하 생성을 달성하기 위한 연구가 유기태양전지의 효율 향상을 위한 핵심 요소로 제안되었다.

도너 엑셉터 블렌드 박막 형태에 따른 CT 상태의 전하 분리 효율성이 보고되었다.¹³ 블렌드의 고도로 혼합된 영역에서 형성된 CT 상태는 쿨롱 결합 CT 상태를 발생시켜 잠재적으로 쌍생의 CT 상태 재조합을 초래한다. 그러나 결정질의 순수상 사이의 계면에서 형성된 CT 상태는 효율적인 전하 생성을 위해 약하게 결합된 CT 상태를 발생시키는 경향이 있다는 결과가 발표되었다.¹³ 블렌드 내에서 형성되는 혼합상과 순수한 상의 비율은 재료 결정성, 박막 가공 및 혼

합 비율에 강하게 영향을 받는다. 고분자 도너:풀러렌 엑셉터 블렌드에서 풀러렌 함량을 증가시키면 분자적으로 혼합된 단일상의 블렌드에서 풀러렌의 혼합상 및 순수상이 공존하게 된다. 이러한 혼합상과 순수상 사이에 에너지 차이가 발생하여 혼합상에서 발생한 CT 상태의 전하가 순수상으로 이동하여 전하 안정화가 됨이 발표되었다(그림 5).¹³ 이러한 엑셉터 순수상의 존재에 대한 전하 생성 및 장치 성능의 의존성은 이제 풀러렌 엑셉터에 대해 잘 확립되어 있고 이러한 박막 형태의 중요성은 비 풀러렌 엑셉터 시스템으로 확장되고 있다. 풀러렌 엑셉터와 다르게 비 풀러렌 엑셉터는 π - π 분자배향으로 적층된 작은 순수상의 존재가 CT 상태의 재조합 손실을 최소화할 수 있음이 발표되었다.¹⁴ 결과적으로 풀러렌 엑셉터와 비슷하게 고분자 도너:비 풀러렌 엑셉터 단일 상에서 혼합 상과 순수 상 사이의 에너지 캐스케이드(cascade)가 광에 의해 생성된 전자를 순수상으로 유도하여 전하의 공간적 분리를 촉진하고 CT 상태 재결합 손실을 감소시킬 수 있다.

3. 결론

본고에서는 유기태양전지의 유기광활성층에서 발생하는 전하 분리의 동역학을 실시간으로 측정하기 위한 시분해 흡수 분광법을 소개하고 이를 바탕으로 전하 분리 동역학의 메커니즘 및 분자구조-성질-기능 사이의 상관관계 분석을 소개하였다. 고효율의 유기태양전지를 위해 새롭게 합성되어지는 유기반도체의 구조에 따라 전하분리의 효율이 달라지기 때문에 유기반도체 디자인을 위해 위의 소개된 다양한 전하 분리의 결정 요인들이 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. C. Li, J. Zhou, J. Song, J. Xu, H. Zhang, X. Zhang, J. Guo, L.

- Zhu, D. Wei, G. Han, J. Min, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yi, H. Yan, F. Gao, F. Liu, and Y. Sun, *Nat. Energy*, **6**, 605 (2021).
2. C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, and X. Zhan, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 18003 (2018).
3. S. D. Dimitrov and J. R. Durrant, *Chem. Mater.*, **26**, 616 (2014).
4. Y. Dong, H. Cha, J. Zhang, E. Pastor, P. Shakya Tuladhar, I. McCulloch, J. R. Durrant, and A. A. Bakulin, *J. Chem. Phys.*, **150**, 104704 (2019).
5. T. M. Clarke, A. Ballantyne, S. Shoaee, Y. W. Soon, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, and J. R. Durrant, *Adv. Mater.*, **22**, 5287 (2010).
6. S. Shoaee, T. M. Clarke, C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, M. Heeney, I. McCulloch, and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12919 (2010).
7. A. Zusan, B. Giesecking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, and C. Deibel, *Sci. Rep.*, **5**, 8286 (2015).
8. J. Kurpiers, T. Ferron, S. Roland, M. Jakoby, T. Thiede, F. Jaiser, S. Albrecht, S. Janietz, B. A. Collins, I. A. Howard, and D. Neher, *Nat. Commun.*, **9**, 2038 (2018).
9. S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. Röhr, C.-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A.-C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 898 (2015).
10. H. Cha, C.-H. Tan, J. Wu, Y. Dong, W. Zhang, H. Chen, S. Rajaram, K. S. Narayan, I. McCulloch, and J. R. Durrant, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1801537 (2018).
11. I. Ramirez, M. Causa', Y. Zhong, N. Banerji, and M. Riede, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703551 (2018).
12. L. Perdigón-Toro, H. Zhang, A. Markina, J. Yuan, S. M. Hosseini, C. M. Wolff, G. Zuo, M. Stolterfoht, Y. Zou, F. Gao, D. Andrienko, S. Shoaee, and D. Neher, *Adv. Mater.*, **32**, 1906763 (2020).
13. H. Cha, G. Fish, J. Luke, A. Alraddadi, H. H. Lee, W. Zhang, Y. Dong, S. Limbu, A. Wadsworth, I. P. Maria, L. Francàs, H. L. Sou, T. Du, J.-S. Kim, M. A. McLachlan, I. McCulloch, and J. R. Durrant, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901254 (2019).
14. H. Hu, K. Jiang, P. C. Y. Chow, L. Ye, G. Zhang, Z. Li, J. H. Carpenter, H. Ade, and H. Yan, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701674 (2018).