

# In situ 광전자분광/역광전자분광 분석을 이용한 유기물 계면의 전자구조 연구

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.2.2.4>

이연진

## In situ photoemission and inverse photoemission studies on the interfacial electronic structures of organic materials

Yeonjin Yi

During last two decades, remarkable progresses have been made in organic electronic devices, such as organic light-emitting device, organic photovoltaic and many other applied devices. Many of these progress are attributed to the multilayered/heterojunction device architectures, which could be achieved from the control of "interfacial energetics". In that sense, the interfacial electronic structures in organic electronic devices have a decisive role in device performance. However, the prediction of the interfacial electronic structures from each separate material is not trivial. Many complex phenomena occur at the interface and these can be only understood from thorough measurements on interfacial electronic structures in situ. Photoemission and inverse photoemission spectroscopy have been known as the most proper measurement tools to analyze these interfacial electronic structures. In this review, the basic principles of (inverse) photoemission spectroscopy and typical measurement results on organic/inorganic interfaces are introduced.

### 소개

유기물은 C, N, O, S 등 생명체에 주로 존재하는 원소들로 이루어진 분자, 폴리머 등을 말한다. 이러한 분자들은 대부분 전하수송 특성이 좋지 않아, 그 응용이 매우 제한적이었으나, 1986~87년의 C. W. Tang 교

수의 다층 구조의 전자소자에 관한 보고[1,2]를 기점으로 급격한 발전을 이루었다. 현재는 유기분자를 이용한 AMOLED (아몰레드) 디스플레이가 적용된 스마트폰, TV 등이 상용화되었을 정도로 기술 성숙도가 매우 높아졌다 [그림 1(a)]. 그러나 여전히 궁극적인 전자소자를 개발하는 데는 큰 장벽이 있으며, 학계뿐만 아니라 산업계에서도 유기분자 전자구조의 이해, 즉 물성의 가장 기본이 되는 전자물성으로부터 문제 해결의 실마리를 찾고자 노력하고 있다. 또한, 복잡한 생명활동의 근간에는 deoxyribonucleic acid (DNA), ribonucleic acid (RNA), 아미노산(amino acid) 그리고 단백질(protein) 등의 폴리머 및 거대 분자로 이루어진 바이오 물질들이 있다 [그림 2(b), (c)]. 이러한 바이오 물질의 특성을 근본적으로 이해하기 위해서는, 이들의 에너지 레벨을 측정하고 외부 계와의 상호작용에 의한 에너지 레벨 변화를 분석하는 것이 필요하다. 본 글에서는 이러한 유기물의 전자구조를 측정하는 방법을 설명하고, 최근 많은 관심을 끌고 있는 폴리머나 거대 분자의 전자구조 연구 방법(특히 물질 간 계면에서의 전자구조)을 소개한다.

### 전자구조 연구 방법

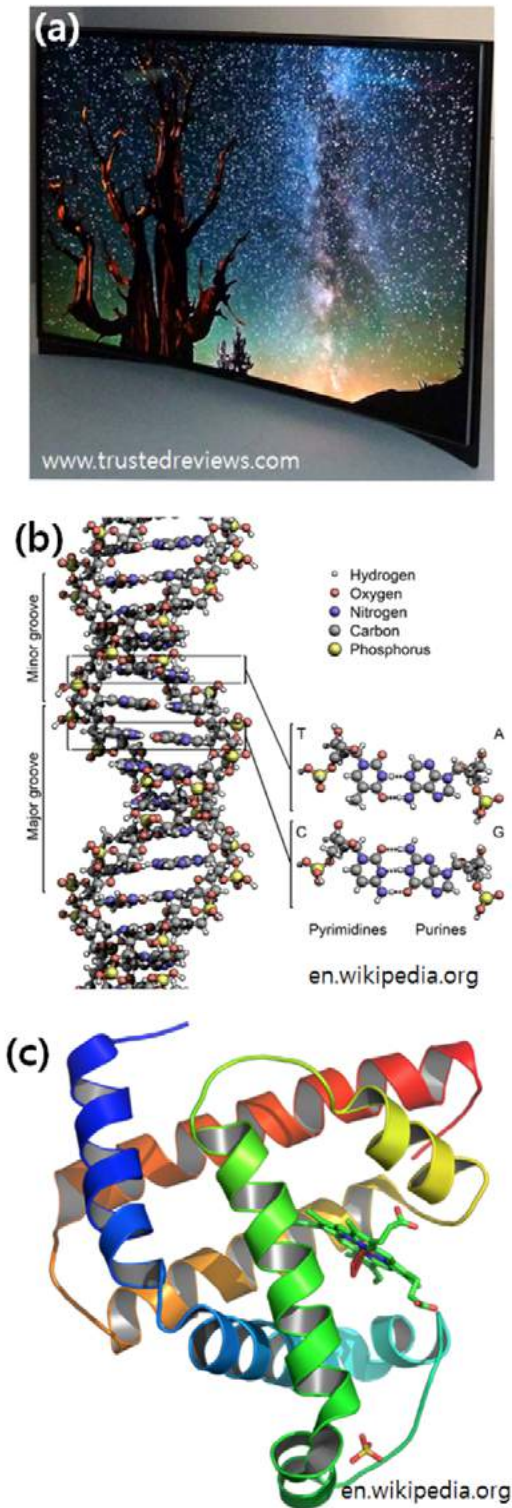
#### 가. 광전자 분광 (Photoelectron spectroscopy)

바이오 물질을 포함하여, 유기물의 에너지 레벨을 분



#### <저자 약력>

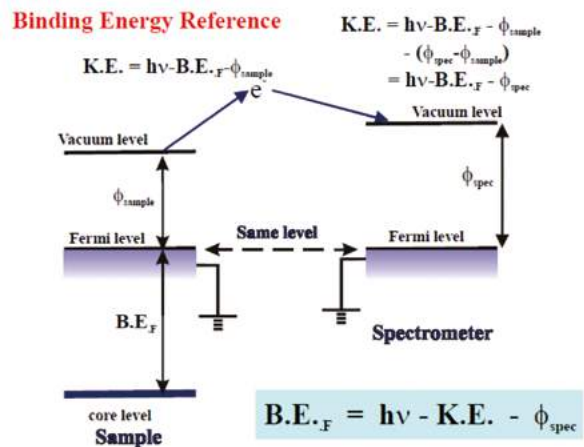
이연진 교수는 2005년 연세대학교에서 물리학 박사학위를 받았으며, 미국 University of South Florida에서 박사 후 연구원, 한국표준과학연구원 선임연구원을 거쳐, 2011년부터 연세대학교 물리학과에 조교수를 거쳐 부교수로 재직 중이며, 무른응집물질(soft-condensed matter)의 전자구조에 대한 연구를 진행하고 있다. (yeonjin@yonsei.ac.kr)



[Fig. 1] Organic materials and their application. (a) Curved AMOLED TV, (b) DNA, (c) protein (myoglobin). There are many different organic materials from single molecules to polymers and macromolecules. Their characteristic properties are governed by the electronic structures of them.

석하는 방법에는 전통적으로 광전효과(photoelectric effect)에 기반한 X-선 영역의 빛을 사용하는 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 자외선 영역의 빛을 사용하는 자외선 광전자 분광(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)이 있다. 두 분광법은 각각 사용하는 광원의 에너지에 따라 특징적인 분석 결과를 보여준다. 일반적으로 XPS는 1000~1500 eV 정도의 에너지를 가지는 X-선을 사용하여 원소의 core level 전자를 분석, 시료를 구성하는 원소 종류 및 결합상태 등을 알아 낼 수 있는 방법이다. UPS는 에너지가 10~20 eV 인 자외선 영역의 빛을 사용하여 시료의 valence level 근처에 있는 전자를 방출시켜 분석하는 기술이다. 일반적으로 화학 결합, 전하 전도 특성 및 물질의 물리화학적 거동을 결정적으로 지배하는 것은 최외각의 전자들의 상태이며, UPS를 통해 이러한 valence 영역에 있는 전자들의 정보를 얻을 수 있다. 이 영역의 전자들은 전하 전도 및 외부 물질과의 상호작용에 직접적으로 참여하여 전자소자나 생명체 내부에서 발견되는 물질의 특성을 결정하게 된다.

이러한 광전자 분광기법은 빛과 전자상태의 양자역학적 특성에 기인한 광전효과를 이용한 것으로, 아래의 그림은 XPS 및 UPS 측정 과정을 나타내는 개략도이다 [그림 2]. 시료에 특정 에너지를 가지는 빛을 조사하면 에너지 및 운동량 보존 법칙을 만족하면서 전자가 운동에너지를 얻게 되는데, 시료 밖으로 튀어나온 전자(광전자, photoelectron)의 운동에너지는 물질 내부에 전자가 잡혀있던 binding energy로 인해 결정된다. 이러한 광전자의 개수를 운동에너지의 크기 별로 측



[Fig. 2] Schematic of photoemission spectroscopy

정하면 시료 내부에 속박되어 있던 전자들의 상태밀도 (density of state), 또는 조금 더 포괄적 의미로 전자구조(electronic structure)를 얻을 수 있다.

전자소자 및 바이오 물질에서 전자구조 특성이 소자 내의 전하수송 및 분자의 특별한 기능을 결정하게 되므로, 전자구조의 정밀 측정은 관련 연구를 수행하는데 있어 핵심적인 정보를 제공하게 된다. 특히 XPS와 UPS는 방출되는 광전자의 짧은 평균자유행로 특성으로 인해 시료 표면에서 수 nm 이내의 영역에 있는 정보만을 획득하는 표면 민감성이 있어 물질 계면에서의 전자구조 변화를 관찰하는 데에 매우 적합한 방법이다.

전하수송을 완벽히 이해하기 위해서는 occupied state 뿐 아니라, unoccupied state의 정보도 정확히 파악해야 한다. 광전자 분광으로 얻은 occupied state의 에너지는 광전자가 하나 빠져나온 상태, 즉 정공 폴라론(hole polaron) 상태의 에너지가 고려되어 측정되므로 실제 정공에 관련된 전하수송이 일어나는 에너지 레벨에 근접한 측정이 가능하다. 반면, 일반적으로 unoccupied state는 광학적 흡수 실험을 통해 측정된 광학갭(optical gap) 값을 광전자 분광으로부터 측정된 valence band maximum (VBM) 또는 유사한 의미로 분자/폴리머 시스템에서는 highest occupied molecular orbital

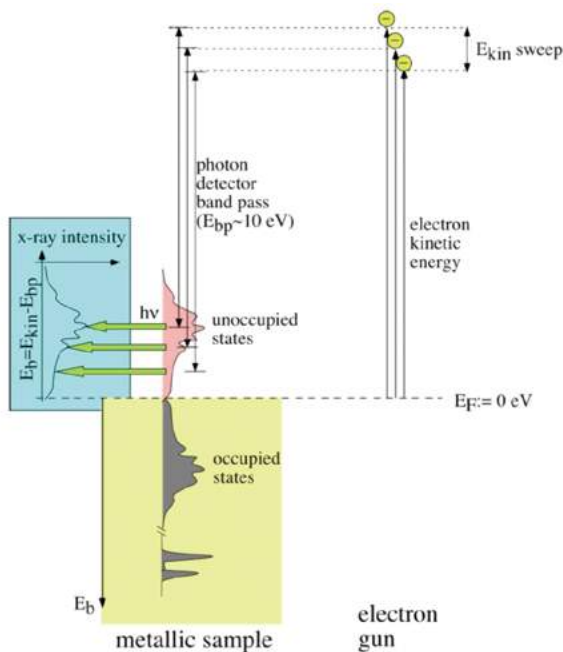
(HOMO) 레벨에 적용하여 conduction band maximum (CBM) 또는 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 레벨의 위치를 추정한다. 그러나 분자/폴리머 등의 유기물 시스템에서는 전자-포논의 강한 상호작용으로 인해 분자 시스템에서 광학갭으로 추정하는 CBM/LUMO의 위치는 실제 전하수송이 일어나는 transport level과는 많은 차이를 발생하게 된다. 이러한 차이를 극복하고, 실제로 전자가 분자/폴리머 시스템에서 전도하는 것과 유사한 환경의, 즉 전자 폴라론(electron polaron)의 에너지 레벨을 측정할 수 있는 거의 유일한 방법이 바로 역광전자 분광법(inverse photoelectron spectroscopy, IPES)이다.

#### 나. 역광전자 분광 (inverse photoelectron spectroscopy, IPES)

분자(거대분자)/폴리머 시스템에서 전도 특성을 결정짓는 요인은 HOMO 및 LUMO의 상대적인 위치이다. 앞서 기술한 바와 같이, 분자/폴리머 시스템에서의 에너지 갭은 무기물 고체에서의 에너지 갭과는 달리 광학갭과 전도갭(transport gap) 사이에 큰 차이가 날 수 있다. 이는 분자 혹은 폴리머가 전자 또는 정공을 얻게 되면 전체 에너지를 최소화하기 위해서 전하 재배치 과정을 통해 분자의 구조를 변형시키기 때문이다(강한 전자-포논 상호작용). 이러한 변형은 전자 또는 정공이 전류를 형성해 흐를 때 공간적으로 같이 움직이는 폴라론을 형성하며, 전자 폴라론과 정공 폴라론이 있다. 두 폴라론이 하나의 분자에서 만날 때 빛을 방출하는 엑시톤(exciton)을 만들게 되는데, 엑시톤은 양전하와 음전하가 가까이 속박되어 있어 독립된 폴라론보다 더욱 안정된 에너지를 갖기 때문에 에너지의 차이가 생기게 된다. 독립된 전자 및 정공 폴라론의 에너지와 엑시톤의 에너지 차이를 엑시톤 속박 에너지(exciton binding energy)라고 하고 분자(거대분자)/폴리머 시스템의 경우 약 0.1-1.0 eV의 값을 가지기 때문에 광학갭이 전도갭과 다르게 된다.

역광전자 분광은 원리적으로 추가의 전자를 unoccupied state로 넣는 과정이므로, 전자 폴라론의 기여가 고려된 에너지 레벨이 측정된다. 따라서 분자(거대분자)/폴리머 시스템의 정확한 unoccupied state 레벨을 측정하기 위해서는 역광전자 분광법이 필요하다.

역광전자 분광은 광전자분광 과정의 시간 반전 과정으



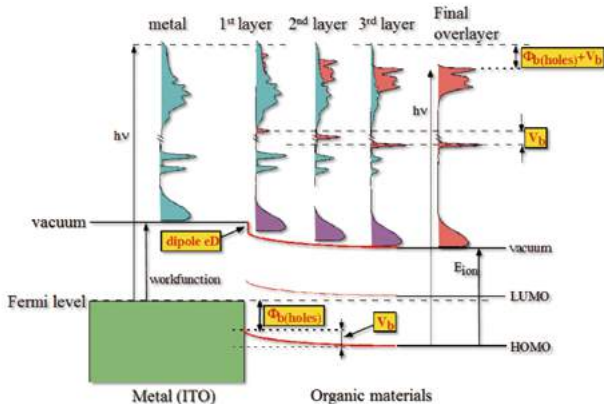
[Fig. 3] IPES in isochromat mode (Figure reproduced from prof. Schlaf's web page, <http://rsl.eng.usf.edu>)

로, 그림 3에서 역광전자 분광 과정을 도식적으로 보여 주고 있다. 시료에 전자빔(진공 중의 운동에너지만을 가지는 free electron에 해당)을 입사시키면 Fermi 레벨 위의 unoccupied state로 전자가 transition하게 되며, 이때 방출되는 광자를 검출하게 된다. 이렇게 검출된 광자가 가진 정보를 분석하면 분자 시스템의 LUMO를 포함한 unoccupied state의 상태밀도를 얻을 수 있게 되며, 광전자 분광을 통하여 측정된 occupied state와 함께 완벽한 에너지 레벨의 측정이 가능하다.

#### 다. In situ 전자구조 분석

분자(거대분자)/폴리머의 전자구조를 정확히 측정하기 위해서는 분석하고자 하는 분자를 진공 챔버 내에서 직접 증착하며 측정하는 in situ 측정이 필수적이다. 이는 분자 시스템이 대기 중의 산소나 수분 등에 노출될 경우, 본래의 성질을 잃게 되어 정확한 전자구조의 측정이 불가능하기 때문이다. 또한, 많은 경우 분자를 이용한 전자소자의 실제 제작 과정이 진공 내에서 이루어지므로, 소자 제작과 동일한 상황에서의 전자구조 측정이 정확한 분석을 위해 반드시 필요하다. 분자의 전자구조는 여러 측면에서 연구가 가능하나, 본 글에서는 다른 물질과의 계면, 특히 전극 물질과의 계면에서 에너지 레벨 접합에 대하여 집중하여 설명하고자 한다.

그림 4는 금속 전극(Al, Au, ITO 등 전통적 전극 물질이 있으며, 최근에는 카본나노튜브, 그래핀 등 새로운 전극 물질로 많이 사용되고 있다.)과 분자 박막층 간 접합에서의 에너지 레벨을 측정하는 방법을 나타낸 모식

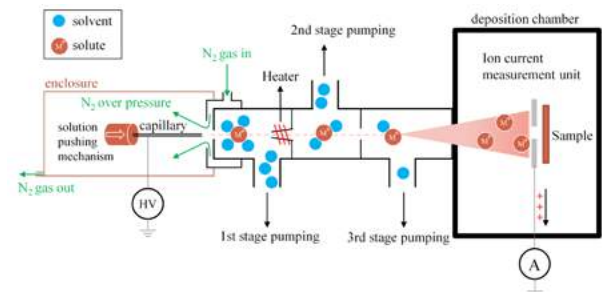


[Fig. 4] Electronic structure measurements with stepwise deposition

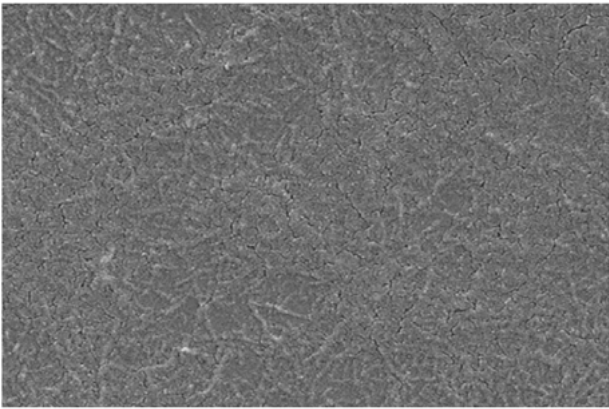
도이다. 전극 물질 위로 분자를 증착하는 과정을 가정하고 설명하면, 먼저 금속을 in situ로 증착하고 전자구조를 측정한다. 금속의 경우, Fermi level을 통해 전도가 일어나게 되며, 이 level은 광전자 분광을 통해 직접적으로 측정된다.(그림의 가장 좌측 초록색 “metal”로 표시된 스펙트럼) 그 위로 분자를 조금씩 증착해 가면서 각 증착 step 사이의 전자구조를 측정하게 되면, 금속으로부터 분자 박막층으로의 전자구조 변화가 순차적으로 관찰된다. 이는 앞서 말한 바와 같이 광전자 분광 및 역광전자 분광이 표면에 민감한 분석 방법이므로 표면에서부터 아주 얇은 영역의 전자구조만을 측정하기 때문이다. 이러한 순차적 증착/측정을 반복하면 반도체적 성질을 갖는 분자층에서는 금속과 Fermi level equilibrium을 이루기 위해 일어나는 energy level relaxation 등이 관찰되고, 증착 두께에 따라 이를 계속 관찰하면 아래쪽에 그린 것과 같은 계면에서의 에너지 레벨 접합 다이어그램을 얻게 된다. 이를 통해, 노란색으로 표시한 hole/electron injection barrier, band bending ( $V_b$ ), interface dipole 등 전하수송에 핵심이 되는 물리량들을 얻을 수 있다 [3,4].

#### 라. Electro spray deposition 방법: 열증착의 한계 극복

설명한 바와 같이 이러한 계면에서의 전자구조를 측정하기 위해서는 분자막을  $\sim \text{\AA}$  두께 scale로 in situ로 증착하는 기술이 필요하게 된다. 그러나 폴리머나 거대 분자는 진공 열증착이 불가능하므로 본 분석 기술을 사용할 수 없는 한계가 있어왔다. 이러한 한계를 넘어 광범위한 유기물의 in situ 전자구조 분석을 위하여 Electro spray deposition 이라는 방법을 이용할 수 있다. Electro spray는 용액상태의 거대 분자나 폴리머를 고전압이 걸린 capillary를 통하여 내보낼 때 발생하는



[Fig. 5] Electro spray vacuum-deposition system[5]



[Fig. 6] P3HT thin film fabricated with electro-spray

spray 현상을 이용하는 방법이다. 이때 발생하는 spray 는 조건에 따라 그 droplet의 크기 조절이 가능하며, 곧바로 진공으로 입사시키게 될 경우 빠른 속도로 용매가 기화하면서 고체상의 용질(폴리머, 거대분자 등)만 기판에 증착된다 [그림 5]. 용액의 농도, 증착 속도 등을 제어하게 되면 Å 두께 단위로 제어된 폴리머 및 거대 분자의 in situ 전자구조 분석이 가능하여 분자량이 큰 물질들을 열적 변형 없이 in situ 광전자 분광과 역광전자 분광 분석이 가능하다.

그림 6은 electro-spray를 이용하여 폴리머인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)를 증착한 필름의 전자현미경 사진이다. 이처럼 열증착이 불가능한 거대분자가 electro-spray 증착 시스템을 통해 고품질 박막이 잘 형성됨을 확인할 수 있다. Electro-spray deposition을 이용할 경우 열적 증착이 불가능했던 바이오 물질이나 폴리머 및 거대 분자들을 진공 증착하여 기초 전자물성 연구가 가능하며, 새로운 바이오소자나 및 전자소자 개발의 기반을 제공할 것으로 보인다 [5].

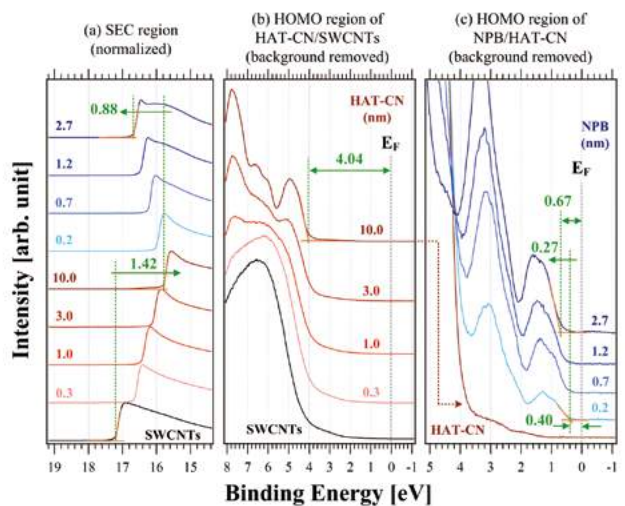
전자구조 분석의 예

가. Carbon nanotube 투명 전극 OLED와 HAT-CN hole injection layer[6]

Organic light-emitting device (OLED)는 유기물을 이용하는 소자 중에 가장 발전이 빠른 분야로, 이미 스마트폰, 대형 TV, 곡면 디스플레이 등 상용 제품이 등장했다. 현재 OLED 기술의 성숙도는 이미 단순 기술개발 수준을 넘어, 물질의 기본 성질을 이해하고 제어해야 하는 수준에 이르렀다. 특히 플렉서블한 디스플레이는 차

세대 디스플레이의 한 축이며, 이를 위해 다양한 연구가 진행 중이다. 본 예에서는 플렉서블한 양극을 구현하기 위한 single-walled carbon nanotube (SWCNT) 양극과 이의 성능을 향상시키기 위한 hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HAT-CN) 및 N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,10-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) 분자층들 사이의 계면 전자구조에 대해 설명한다.

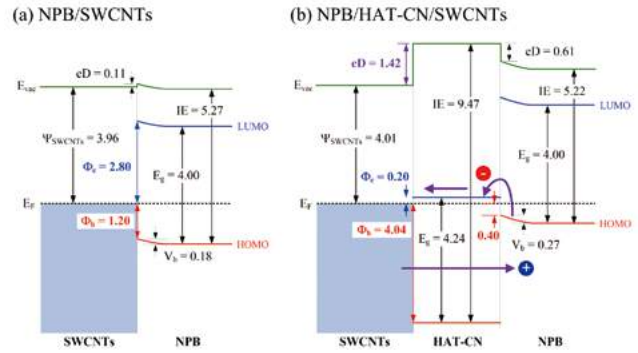
HAT-CN 분자는 hole injection layer (HIL)로 OLED 분야에서는 잘 알려진 물질이다. 이 물질은 electron affinity가 매우 커서 LUMO level이 Fermi level에 매우 가까워 소위 charge generation mechanism[7-9] 이라는 방식으로 정공 주입(hole injection)을 획기적으로 향상시킨다. SWCNT 양극의 경우, 그다지 높지 않은 일함수를 가지고 있어 홀 주입이 용이하지 않다. 따라서 HAT-CN을 hole transport layer (HTL)와 SWCNT 사이에 삽입하면 홀 주입이 향상될 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위해, 앞서 기술한 방법과 같이, SWCNT 기판 위에 HAT-CN과 대표적인 HTL 물질인 NPB를 단계적으로 증착하며 in situ로 광전자 분광 측정을 진행하였다. 그림 7에 각 증착 단계에서 측정된 UPS 스펙트럼을 보였다. 각 물질이 증착되는 동안 (a) 일함수가 연속적으로 변화하며, (b) HAT-CN 및 (c) NPB의 HOMO level이 점차적으로 나타나며 그



[Fig. 7] UPS spectra measured from the NPB/HAT-CN/SWCNT interface. (a) secondary electron cutoff and HOMO region during the deposition of (b) HAT-CN on SWCNTs and (c) NPB on HAT-CN.

위치가 이동하는 모습을 볼 수 있다. 각 스펙트럼 onset 및 cutoff의 위치 및 이동 정도를 분석하면 계면의 전자 구조를 정밀하게 측정할 수 있다.

HAT-CN의 경우 LUMO의 위치를 정확하게 측정하는 것이 반드시 필요한데, 이는 정공 주입이 HAT-CN의 LUMO를 통해 전자를 빼내는 과정으로 일어나기 때문이다. 이를 위해 HAT-CN의 UPS 및 IPES 스펙트럼을 그림 8(a)에 동시에 나타내었다. 그림(a)에서 보는 것과 같이 HOMO-LUMO간의 transport gap이 4.24 eV 임을 측정하였다. 이렇게 얻어진 전도갭과 앞서 얻은 모든 스펙트럼의 변화를 분석하게 되면, 다음의 그림 9와 같은 에너지 레벨 다이어그램을 얻는다. (a)에 HAT-CN이 없는 계면도 측정하여 같이 나타내었다. 이 경우 정공 주입 장벽(hole injection barrier,  $\Phi_h$ , SWCNT의 Fermi level로부터 NPB HOMO 까지의 에너지적 차이)이 1.20 eV로 상당히 큰 것을 알 수 있다. 반면에 HAT-CN을 사이에 삽입한 경우에는(b) NPB의 HOMO가 상당히 위쪽으로 올라와 있음을 알 수 있고(0.40 eV) HAT-CN의 LUMO 위치가 NPB의 HOMO에서 매우 가까움을 알 수 있다. 따라서 NPB HOMO level의 전자가 열적 에너지 및 bias가 걸릴 경우 Fowler-Nordheim tunneling 등에 의해 직접 HAT-CN의 LUMO로 transition이 가능하다. 실제 소자가 동작하는 동안에는 SWCNT에 (+) bias가 걸리므로, 이 전자들은 연속적으로 SWCNT 쪽으로 빠져 나가게 된다. 이는 곧 NPB 영역에 홀을 생성시



[Fig. 9] Energy level alignments at the interface of (a) NPB/SWCNT 및 (b) NPB/HAT-CN/SWCNT.

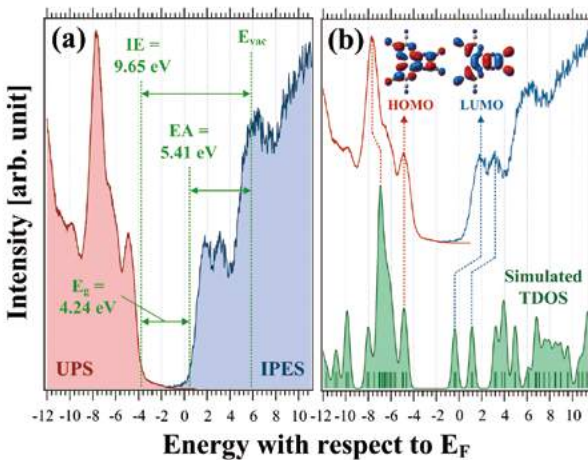
키는 것과 같으므로 HAT-CN이 HIL로 잘 작동하게 된다. 이러한 과정을 charge generation mechanism 이라고 불러 왔으나, 엄밀히 말하면 전하는 생성되거나 소멸되지 않기 때문에 이는 개념적으로는 잘못된 표현이다.

#### 나. NPB/VO<sub>2</sub>/ITO 계면 전자구조[10]

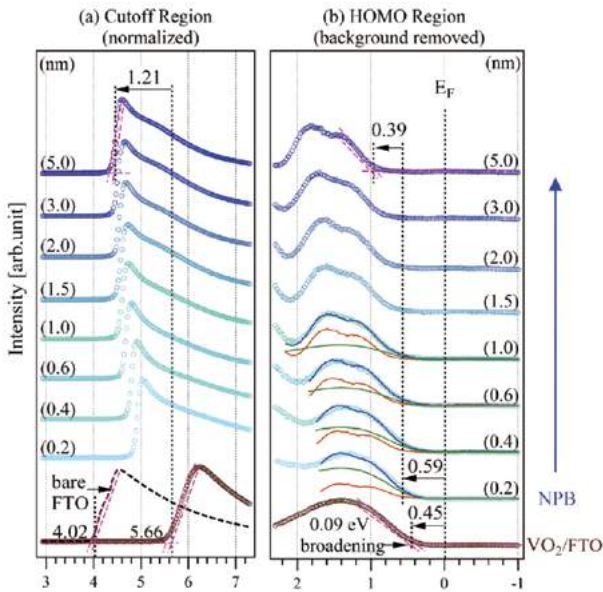
최근 전이 금속 산화물을 HIL로 사용하여 유기물 전자소자의 효율을 향상시키는 연구들이 많이 진행되었다. 그 중 VO<sub>2</sub>는 작은 밴드갭을 가지고 있어 전하가 이동할 때에 HTL의 HOMO level을 통해 주입되는 ladder effect[11-13]와 VO<sub>2</sub>의 conduction band minimum (CBM)을 통해 이동하는 앞서 설명한 charge generation[7-9]이 동시에 일어나, 보다 효율적인 홀 주입을 할 수 있다는 것을 광전자 분광을 통해 확인하였다.

오른쪽 그림 10은 NPB/VO<sub>2</sub>/ITO 계면의 전자구조를 광전자 분광법을 이용하여 측정한 결과이다. 투명 전극(양극)으로 사용되는 Fluorinated-thin-oxide (FTO)를 기판으로 준비하고, HIL인 VO<sub>2</sub>를 40 nm 증착하고 그 위에 대표적 HTL 물질인 NPB를 순차적으로 증착하면서 UPS 스펙트럼을 측정하였다. 그림에서 (a) secondary electron cutoff 영역의 변화로부터 일함수의 변화를, (b) HOMO 근처의 스펙트럼 변화로부터 HOMO level의 relaxation (band bending)을 분석하였다. 순차적인 증착 과정(괄호안의 두께로 표시)에서 얻어진 스펙트럼의 이동 정도를 수치로 나타내었으며, 이를 모두 종합하면 얻어진 계면에서의 에너지 레벨 접합 다이어그램을 얻는다.

그림 11에는 VO<sub>2</sub>가 없는 경우의 결과(a)도 같이 보여



[Fig. 8] (a) HOMO, LUMO and transport gap ( $E_g$ ) of HAT-CN from UPS and IPES measurements (b) theoretical density of states plotted with experimental spectra. HOMO and LUMO wavefunctions are also indicated.

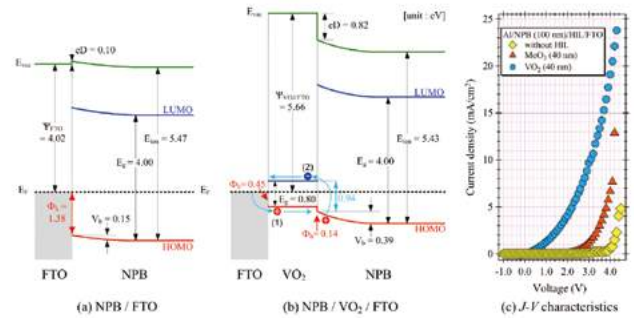


[Fig. 10] UPS spectra measured from the ITO/VO<sub>2</sub>/NPB interfaces

주었다. (a) VO<sub>2</sub>가 없을 경우, 홀 주입 장벽( $\Phi_h$ )은 1.38 eV로 상당히 큰 반면, (b) VO<sub>2</sub>를 증착한 경우 NPB로의  $\Phi_h$ 가 크게 낮아져 0.45 eV로 줄었다. 또한 VO<sub>2</sub>의 작은 밴드갭으로 인해 VO<sub>2</sub>의 CBM이 Fermi level 가까이 존재하고 있어, NPB의 HOMO에서 직접 VO<sub>2</sub>의 CBM으로 전자의 이동이 가능하게 되며, 이는 곧 NPB HOMO에 홀이 주입된 것과 같은 결과를 가져오게 된다. 따라서 홀을 직접 NPB로 주입하는 경로[그림 11(b)의 (1)]와 VO<sub>2</sub>의 CBM을 통하는 [그림 11(b)의 (2)] 이중의 경로를 통해서 홀 주입이 일어나게 되어 기존에 많이 사용되었던 HIL (대표적으로 MoO<sub>3</sub>) 보다 효율적인 홀 주입이 가능하다. 실제 전자소자의 전류-전압 곡선(c)이 이러한 전하수송 향상 현상을 잘 보여 준다.

#### 다. ZnO Nanorod Arrays와 Polymers (PCBM and P3HT) 간의 계면 전자구조[14]

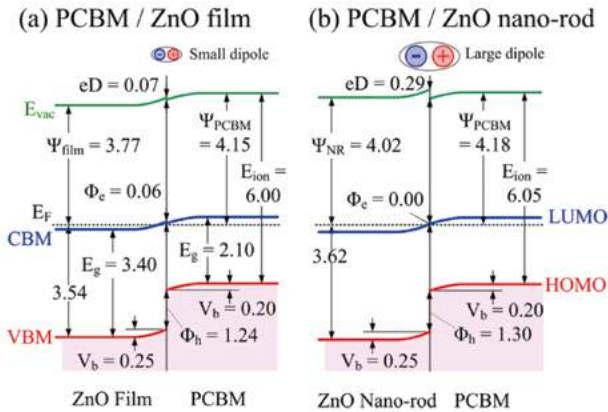
유기 태양전지는 차세대 재생 에너지원으로 각광을 받고 있는 소자 중 하나이다. 현재 가장 많은 연구 보고가 되고 있는 것은 폴리머를 광흡수 층으로 사용한 유기 태양전지이며, 상용 제품도 일부 출시되고 있다. 유기 태양전지는 폴리머 내부에서 빛을 받아 생성된 엑시톤이 donor와 acceptor 계면에서 분리되어 free carrier로 전환되면서 기전력을 발생 시킨다. 그러나 광 흡수층에



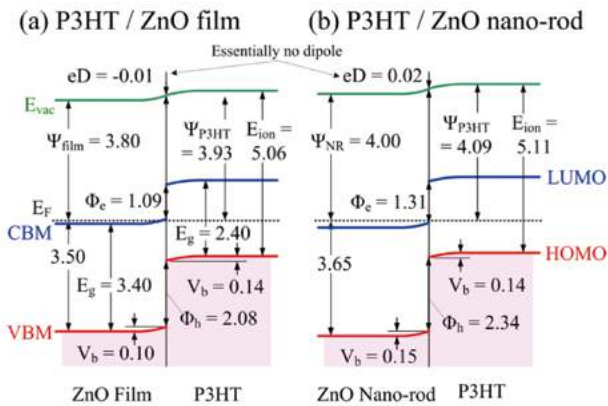
[Fig. 11] Energy level diagrams measured from the UPS measurements, (a) NPB/FTO, (b) NPB/VO<sub>2</sub>/FTO. Current density-voltage characteristics with VO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> hole injection layer (c) is also presented.

서 엑시톤이 diffusion하여 계면까지 전달되기에는 엑시톤의 수명이 짧아, 수 nm 이상을 진행하기 어렵다(짧은 엑시톤 diffusion length). 따라서 donor와 acceptor를 interdigitate한 형태로 만들면 이상적인 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 생각되고 있다. 이를 위해 ZnO nano-rod를 전극으로 사용하고 그 위에 태양전지를 제작한다면 자연스럽게 interdigitate한 구조의 태양전지의 제작이 가능할 것이다. 그러나 ZnO nano-rod의 경우 film과는 다른 결정 구조를 가지는 면을 포함하고 있으며, 이는 폴리머를 증착하였을 경우 film상태와는 다른 에너지 레벨 접합 결과를 가져올 것으로 예상된다. 에너지 레벨이 달라지면, 태양전지의 open circuit voltage ( $V_{oc}$ )가 달라지므로 [15], 이는 태양전지 설계에 반드시 고려되어야 하는 중요한 부분이다. ZnO nano-rod와 폴리머 사이의 계면 전자구조 측정을 통해 이러한 에너지 레벨 접합을 분석 할 수 있다.

유기 태양전지에서 많이 사용되는 [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)와 P3HT를 ZnO nano-rod와 일반적인 film 형태의 ZnO 위에 electro spray로 증착시키며 계면 전자구조를 in situ로 측정하였다. 각 ZnO기판은 nano-rod와 film 간의 물리적인 구조에서 오는 차이뿐만 아니라, nano-rod가 형성 될 경우 ZnO film에 비하여 일함수 등 각종 전자구조가 달라짐을 알 수 있다. 이에 따라 ZnO nano-rod에 접합되는 폴리머 층과의 에너지 레벨 정렬 역시 달라짐을 확인하였다. 앞서 설명한 것과 유사한 방법으로 PCBM과 P3HT가 ZnO nano-rod 및 film 과의 계면 형성과정 동안 폴리머의 일함수, HOMO 등의 에너지



[Fig. 12] Electronic structures between PCBM and ZnO film and nano-rod



[Fig. 13] Electronic structures between P3HT and ZnO film and nano-rod

레벨을 in situ 광전자 분광법으로 측정하고, 그 결과로 에너지 레벨 다이어그램을 얻었다 [그림 12, 13]. ZnO nano-rod의 경우 film 보다 큰 일함수를 가지고 있어 ZnO nano-rod의 CBM과 PCBM의 LUMO 사이의 band offset이 거의 사라지는 것을 알 수 있고, P3HT의 경우에는 전체적인 P3HT 에너지 레벨이 위쪽으로 올라가면서 ZnO nano-rod의 밴드와 접합됨을 알 수 있다. 이러한 에너지 레벨 위치의 변화는 유기 태양전지에서  $V_{oc}$ 에 직접적인 변화를 가져오게 되어, 태양전지의 성능을 변화 시키게 된다. 따라서 나노 구조를 전자소자에 도입할 경우, 구조적인 변화뿐만 아니라 전자구조의 변화, 즉 전자물성을 정확히 고려하여 소자를 설계해야 한다.

## 요약

본 글에서는 광전자 분광 및 역광전자 분광을 이용한 유기분자 시스템의 전자구조 연구에 대하여 기술하였다. 다양한 유기물간의 계면 연구가 급속도로 늘어나고 있으며, 폴리머, 거대 분자 등 기존의 in situ 분석 방법으로 실험이 어려운 물질까지도 연구의 필요성이 늘어나고 있다. Electro spray 증착 방법이 이러한 새로운 물질들의 계면 전자구조 연구를 가능하게 할 수 있음을 살펴보았으며, 다양한 새로운 분석 기법들의 출현을 기대해 본다.

몇 가지 예에서 살펴본 바와 같이 전자구조는 소자 구동 특성을 직접적으로 지배하는 핵심적인 물리량이며, 전자구조의 이해를 통해 전자소자의 구동 원리, 성능 최적화 및 소자 특성 열화의 원인을 파악할 수 있다. 현재, 유기물 소자 관련 기술의 성숙도는 전자구조 분석과 같은 기초 연구 결과 없이는 더 이상 발전할 수 없는 정도에 이르러, 관련 분석 기술에 대한 수요가 더욱 늘어날 것으로 전망된다.

## References

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., **48**, 183 (1986)
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., **51**, 913 (1987)
- [3] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Adv. Mater. **11**, 605 (1999)
- [4] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, fifth Ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1997)
- [5] Soohyung Park, Younjoon Lee, and Yeonjin Yi, Rev. Sci. Instrum. **83**, 105106 (2012)
- [6] Hyunbok Lee, Jeihyun Lee, Soohyung Park, Yeonjin Yi, Sang Wan Cho, Jeong Won Kim, and Seong Jun Kang, Carbon. **71**, 268 (2014)
- [7] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn, Appl. Phys. Lett. **95**, 123301 (2009)
- [8] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, Adv. Mater. **24**, 5408 (2012)
- [9] Y.-K. Kim, J. Won Kim, and Y. Park, Appl. Phys. Lett. **94**, 063305 (2009)
- [10] Hyein Kim, Jeihyun Lee, Soohyung Park, Junkyeong Jeong, Dongguen Shin, Yeonjin Yi, Jung-Dae Kwon, and Jin-Seong Park, Org. Electron. **16**, 133 (2015)
- [11] S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **74**, 670 (1999)
- [12] S. M. Tadayyon, H. M. Grandin, K. Griffiths, P. R. Norton, H. Aziz, Z. D. Popovic, Org. Electron. **5**, 157 (2004)
- [13] H. Lee, J. Lee, K. Jeong, Y. Yi, J. H. Lee, J. W. Kim, and S. W. Cho, J. Phys. Chem. C **116**, 13210 (2012)
- [14] Jung Han Lee, Jeong-Ho Shin, Jae Yong Song, Wenfeng Wang, Rudy Schlaf, Kyung Joong Kim, and Yeonjin Yi, J. Phys. Chem. C **116**, 26342 (2012)
- [15] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, Adv. Mater. **21**, 1323 (2009)