

에너지 준위 접합 최적화를 통한 유기태양전지 효율 향상법

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.2.2.12>

이현복

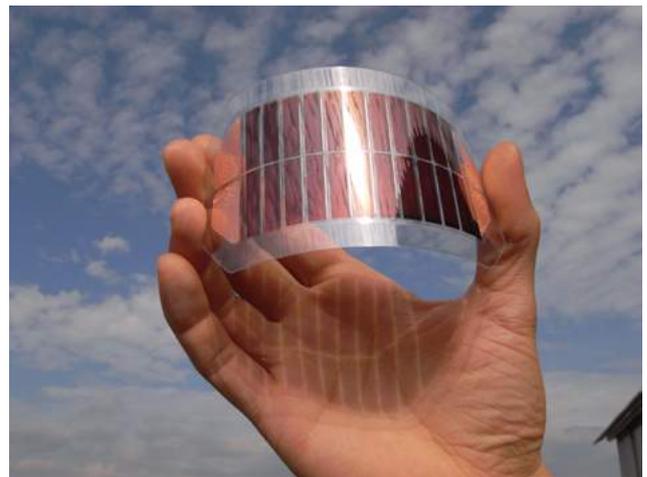
Optimization of energy level alignment for efficient organic photovoltaics

Hyunbok Lee

Organic photovoltaics (OPVs) have attracted significant interest in an interdisciplinary research field for the decades as a next-generation photovoltaic device due to their unique advantages. One of requirements for OPVs having high power conversion efficiency is the favorable energy level alignment between the electrode/organic and organic/organic interfaces to manage the exciton dissociation and improve the charge transport. In this review, strategies to enhance the OPV performance by controlling the energy level alignment are discussed. The insertion of an exciton blocking layer leads to the efficient dissociation of photogenerated excitons at the donor/acceptor interface enhancing the short-circuit current density. The choice of a donor having a high ionization energy and an acceptor having a low electron affinity increases the open-circuit voltage. The insertion of an appropriate work function modifier which reduces the charge injection barrier removes the S-kink in current density-voltage characteristics of OPVs and improves the fill factor. This review would give a valuable guide to design the efficient OPV structure.

유기물 반도체는 쉬운 소자 제작 공정, 낮은 생산 비용, 휨성, 경량성 등의 기존의 실리콘 기반 무기물 반도체와 다른 독특한 장점을 가지고 있어 차세대 광전자소자로써 많은 관심을 받아오고 있다. 1980년대 후반, 당

시 Kodak의 연구원이었던 C. W. Tang의 유기물 반도체 박막의 p-n 접합을 통한 발광소자(OLEDs, organic light-emitting diodes)와 태양전지(OPVs, organic photovoltaics)의 혁신적인 보고 이래, 지난 30여년 동안 수 많은 연구 성과가 발표되어왔다 [1,2]. 그 결과 유기발광소자의 경우 현재 휴대 전화와 TV등에 사용되는 디스플레이로써 실제 양산 제품이 제작되고 있다. 이와 더불어 최근 환경과 신재생 에너지에 대한 관심이 커지면서, 자연친화적인 유기태양전지에 관한 연구가 급속도로 진



[Fig. 1] Flexible OPVs.



<저자 약력>

이현복 교수는 2012년 연세대학교에서 물리학 박사학위를 받았으며, 연세대학교 초미세표면과학연구센터와 미국 University of Massachusetts Amherst에서 박사후 연구원으로써 유기물 반도체 소자와 전자구조에 대한 연구를 수행하였고 2015년부터 강원대학교 물리학과 조교수로 재직 중이다. (hyunbok@kangwon.ac.kr)

행되고 있다. 그 결과 태양전지의 상품화를 위한 임계점으로 생각되고 있는 10% 이상의 변환효율을 갖는 유기태양전지가 보고되고 있으며, 앞으로도 그 발전 속도가 점점 더 빨라질 것으로 기대되고 있다. 유기발광소자와 유기태양전지는 기본적으로 동일한 p-n 접합의 다이오드 구조이므로 소자 설계에 있어 유사한 부분이 많으나, 본 글에서는 유기태양전지에 초점을 두어 유기태양전지의 기본 개념부터 에너지 준위 접합 최적화를 통한 소자 효율 향상법에 관해 기술하려 한다.

그림 2는 유기태양전지를 구성하는 전극과 유기물의 에너지 준위를 나타낸 도식적인 그림이다. 유기태양전지는 빛이 통과할 수 있는 ITO(indium-tin-oxide)와 같은 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 양극과 낮은 일함수를 가지면서 반사도가 높은 Al 또는 Ag 음극 사이에 P타입인 주계(donor)와 N타입인 받계(acceptor)를 끼운 샌드위치 구조로 제작한다. 유기태양전지가 작동하는 과정은 다음과 같다. (1) 투명 전극을 통해 입사한 태양광을 광흡수층인 유기물이 흡수하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, (2) 형성된 엑시톤이 유기물 내에서 확산되다가 주계와 받계 계면에서 주계의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 받계의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위의 차이에 해당하는 포텐셜 차이에 의해 자유 전하로 분리된 후, (3) 생성된 자유 전하들이 양극과 음극의 일함수 차이에 의해 형성된 내부 전위차에 의해 유기물 내에서 전극을 향하여 수송되고, (4) 각 전극에서 이 전하들을 수집한다. 이러한 광흡수부터 전하들이 수집되는 일련의 과정들이 최적화 되기 위해서는 전극/유기물, 유기물/유

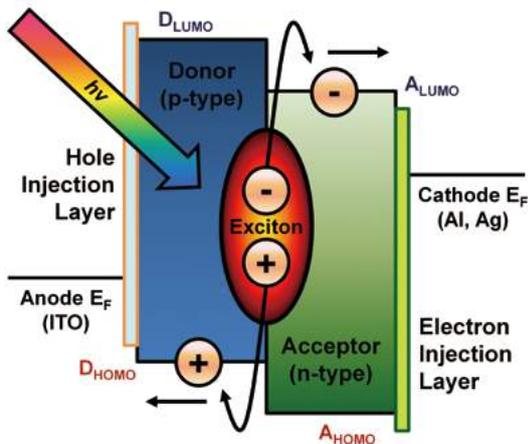
기물 계면의 에너지 준위를 적절히 정렬하여 소자를 설계하는 것이 필수적이다.

유기태양전지의 변환효율

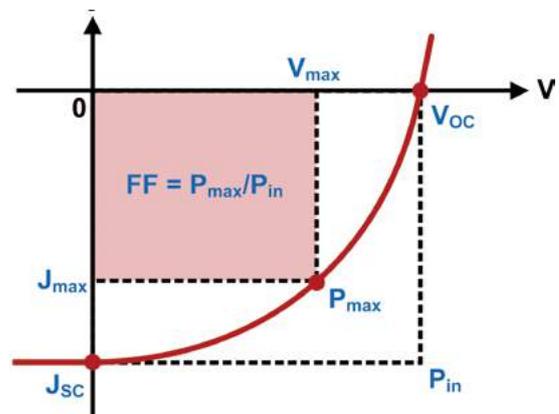
그림 3은 빛을 입사한 상태에서 일반적인 유기태양전지의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸 것이다. 이 때 유기태양전지의 성능을 나타내는 변환효율(power conversion efficiency, PCE)은 다음과 같이 정의된다.

$$PCE = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{\max} V_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} FF$$

이때 P_{in} 은 입사된 태양광의 일률, P_{\max} 는 유기태양전지가 만드는 최대 일률, J_{\max} 와 V_{\max} 는 P_{\max} 일 때의 전류밀도와 전압이다. $V=0$ 일 때의 전류밀도 값인 단락전류밀도(short-circuit current density, J_{sc})는 광흡수층의 흡광 능력 및 엑시톤 분리량에 가장 큰 연관이 있다. 따라서 광흡수 계수가 큰 유기물을 사용하거나 형성된 엑시톤의 수송 방향을 조절하여 주계/받계 계면에서 잘 분리될 수 있도록 하면 단락전류밀도를 증가시킬 수 있다. $J=0$ 일 때의 전압 값인 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})은 주계의 HOMO 준위와 받계의 LUMO 준위가 형성하는 포텐셜 차이와 엑시톤 분리된 후 재결합(recombination)되는 정도에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 곡선 인자(fill factor, FF)는 엑시톤에서 분리된 전하들이 얼마나 각 전극으로 잘 빠져나가는지를 알려주는 값으로, $J_{sc} \cdot V_{oc}$ 가 만드는 일률 P_{in} 과 실제 유기태양전지가 만들 수 있는 최대 일률 P_{\max} 의 비율이다. 이는 다이오드 특



[Fig. 2] Device structure and operation process of multilayered OPVs.

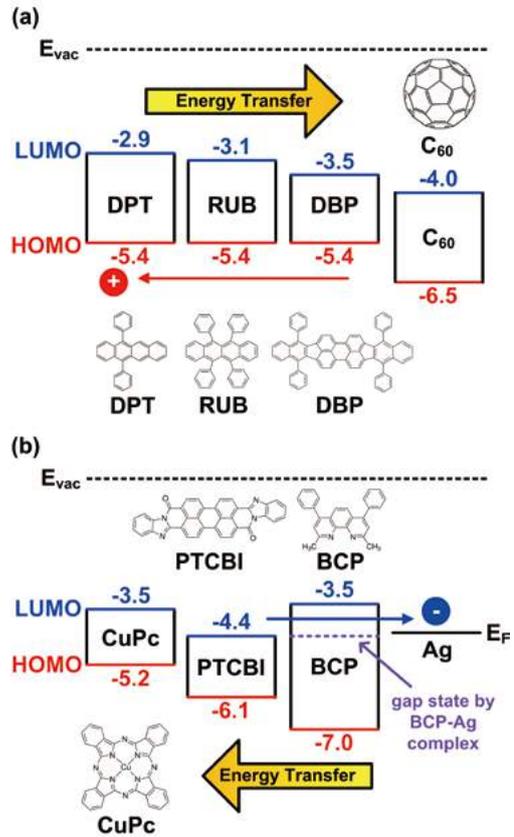


[Fig. 3] Typical J-V curve of OPVs upon illumination and factors determining the PCE.

성이 얼마나 이상적으로 구현되는지에 관계가 있으며 전하 이동도 및 전극/유기물 사이의 전하 주입 장벽에 크게 영향을 받는다. 이와 같이, 소자 내 전극/유기물 및 유기물/유기물 사이의 에너지 준위 접합이 유기태양전지의 성능에 큰 영향을 미친다. 다음 장에서부터 유기태양전지 내 단락전류밀도, 개방전압, 곡선인자가 어떠한 방법으로 개선될 수 있을지를 살펴보겠다.

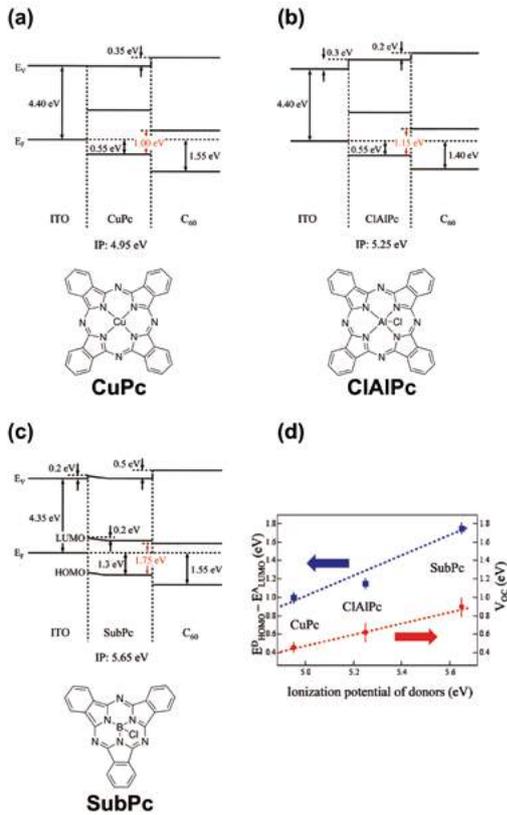
단락전류밀도 향상을 위한 엑시톤 차단층 삽입

유기물 내에서 엑시톤이 확산될 수 있는 거리는 대략 10 nm 이내인 것으로 알려져 있어, 주계와 받계 계면 근방에서 생성된 엑시톤 만이 효율적으로 분리될 수 있다. 따라서 일반적인 다층박막구조의 유기태양전지는 전체 광흡수층의 두께가 수십 nm 이내로 제한된다. 이러한 단점을 극복하여 단락전류밀도를 증가시키기 위해 나노구조를 이용한 깎지 낀 형태의 주계/받계 접합을 제작하거나, 주계와 받계를 혼합시킨(bulk heterojunction) 광흡수층을 만드는 등의 노력이 시도되고 있다. 다른 접근법으로는 엑시톤 차단층(exciton blocking layer)을 전극과 유기물 사이에 삽입하는 방법이 있다. 엑시톤 차단층은 형성된 엑시톤을 주계/받계 계면으로 수송시켜 효율적으로 자유 전하로 분리될 수 있도록 도와주는데, 특히 주계/받계 계면 면적이 작은 이중층(bilayer) 접합 구조의 유기태양전지에서는 필수적으로 삽입되어야 한다. 엑시톤 차단층이 적절히 작동하기 위해서는 엑시톤 차단층 물질이 광흡수층 물질보다 밴드갭이 큰 물질이어야 함과 동시에 엑시톤에서 분리된 전하가 전극까지 수송되는 데 방해가 되지 않도록 부가적인 전하 주입 장벽을 형성하지 않아야 한다. 그림 4(a)는 양극과 주계 사이에 엑시톤 차단층을 삽입한 예의 에너지 준위 다이어그램이다 [3]. DBP(Tetraphenyldibenzoperiflanthene) 주계와 양극 사이에 DBP의 밴드갭(1.9 eV)보다 큰 물질인 rubrene과 DPT(Diphenyltetracene)를 순차적으로 삽입하여 엑시톤을 C₆₀ 받계 방향으로 이동시킬 수 있도록 함과 동시에, 분리된 정공이 유기물 내에서 양극을 향해 수송될 때 정공 주입 장벽을 느끼지 않도록 이온화 에너지(ionization energy)가 공통적으로 5.4 eV인 물질들을 선택하였다. 그 결과, 단락전류밀도가 6.7 mA/cm² 에서 10.6 mA/cm² 로 증가하여 변환효율이 4.3%에서 7.1%로 크게 향상되었다. 그림 4(b)는 Ag 음극과



[Fig.4] Exciton blocking layer in multilayered OPVs.

PTCBI(perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole) 받계 사이에 엑시톤 차단층인 BCP(Bathocuproine)를 삽입한 예의 에너지 준위 다이어그램이다 [4]. BCP는 3.5 eV의 큰 밴드갭을 가져 엑시톤 차단층으로 많이 이용되는 물질이다. 이 때 BCP가 PTCBI보다 낮은 전자친화도(electron affinity)를 갖고 있어 엑시톤에서 분리된 전자가 음극을 향해 지나갈 때 전자 주입 장벽이 있을 것으로 보이나, 실제로는 BCP 이후에 증착되는 Ag 음극 금속이 BCP와 복합체(complex)를 형성하여 BCP 밴드갭 내에 새로운 전자상태를 만들고 이 준위를 통해서 전자가 전자 주입 장벽을 느끼지 않고 음극으로 수송된다는 것이 제시된 바 있다. 그러나 광흡수층과 엑시톤 차단층, 엑시톤 차단층과 전극 금속 계면에서 일어나는 구체적인 전자구조에 대한 정보는 아직까지 많이 알려져 있지 않아, 엑시톤 차단층 작동에 대한 기초원리를 이해하기 위해서 더 많은 계면 전자구조 연구가 절실히 필요하다.



[Fig. 5] Relation between the HOMO-LUMO energy gap at the donor-acceptor interface and the VOC in OPVs.

개방전압 증가를 위한 광흡수층 유기물 선택

흡수된 태양광에 의해 형성된 엑시톤은 주계와 받계 계면에서 전하 이동 상태(charge transfer state)를 거쳐 자유 전하로 분리되는데, 이 때 엑시톤 분리의 원동력인 주계의 HOMO 준위와 받계의 LUMO 준위의 에너지 차이를 단위 전하 e 로 나눈 값이 유기태양전지의 개방전압이 가질 수 있는 최댓값이 될 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 이온화 에너지가 큰 주계와 전자친화도가 작은 받계를 사용한다면 개방전압을 증가시킬 수 있을 것이다. 유기태양전지 개발 초기에는 단분자 주계로서 Cu나 Zn가 중심에 위치한 프탈로시아닌(phthalocyanine) 색소 물질이 사용되었으나, 이온화 에너지가 작아 개방전압이 낮은 단점이 있었다. 이러한 문제는 Cl 원자를 프탈로시아닌의 중심 원자와 붙여 이온화 에너지를 증가시킨 ClAlPc 나 SubPc를 사용하여 개방전압을 증가시켰으므로 해결할 수 있다. 그림 5는 (a) CuPc, (b) ClAlPc, (c) SubPc 주계와 C_{60} 받계가 접합하였을 때 포텐셜 차가 어떻게 나

타나는지를 보여주는 에너지 준위 다이어그램과 (d) 측정된 포텐셜 차와 유기태양전지의 개방전압과의 관계를 보여주고 있다 [5]. CuPc, ClAlPc, SubPc로 갈수록 이온화 에너지가 커져 주계의 HOMO와 C_{60} 받계의 LUMO 사이의 갭이 1.00 eV, 1.15 eV, 1.75 eV로 증가하고, 이 차이가 0.43 V, 0.68 V, 0.97 V로 증가하는 개방전압의 원인을 보였다. 이 때 주계/받계 계면에서 계면 쌍극자(interface dipole)가 형성되기 때문에, 진공 에너지 준위(vacuum energy level, E_{vac})가 일치하지 않게 되어 주계와 받계의 에너지 준위를 각각 독립적으로 측정한 값을 결합하는 방법으로는 접합 시의 정확한 포텐셜 차이를 알아내기 어렵다. 따라서 in situ 방법을 이용하여 주계/받계 계면 근방부터 계면에서 먼 영역까지의 두께 별로 모든 에너지 준위를 측정하여야 한다. 한편 유기태양전지의 받계로서 풀러렌(fullerene)인 C_{60} 나 C_{70} 가 일반적으로 사용되고 있으나, 합성 과정이 복잡하고 광흡수 계수가 크지 않다는 문제와 더불어 전자 친화도를 더 줄이기 위한 분자 변경이 어렵다는 단점을 갖고 있다. 따라서 이를 해결하기 위해 전자 친화도가 낮은 N타입 반도체로 풀러렌을 대체하려는 노력이 시도되고 있으며, 이러한 비풀러렌 받계를 사용한 유기태양전지는 1 V 이상의 높은 개방전압이 보고되고 있다 [6].

곡선인자를 향상시키는 전극 처리 물질

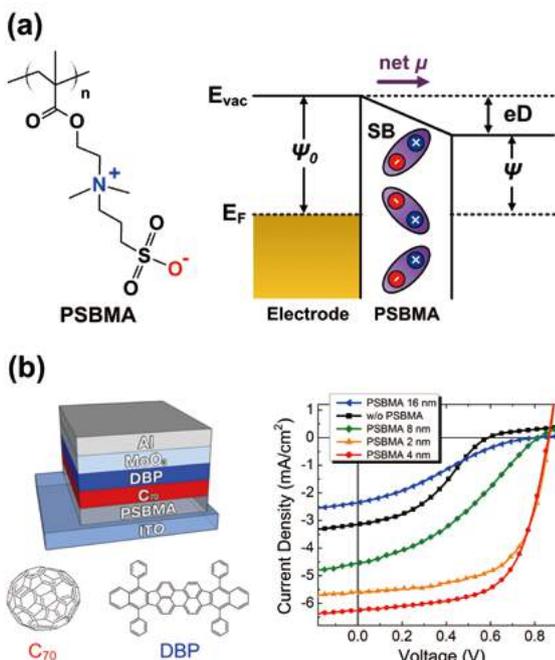
높은 일함수를 갖는 양극과 낮은 일함수를 갖는 음극을 사용하면 전극/유기물 계면에서의 전하 주입 장벽을 낮추고 동시에 양극과 음극 사이의 내부 전위를 크게 하여 엑시톤에서 분리된 전하가 전극으로 더 잘 모이게 된다. 투명 전극인 ITO 양극의 일함수를 크게 하기 위해서 얇은 두께에서 비교적 투명한 전도성 고분자인 PEDOT:PSS나 전이금속 산화물인 MoO_3 등을 삽입한다. 반면 음극 측은 투명할 필요가 없으나, 알칼리 금속과 같은 낮은 일함수를 갖는 금속을 음극으로 사용하면 반응성이 너무 커 대기 중에서 불안정하고 유기물 반도체와 접합하였을 때 구조를 크게 변화시킬 뿐 아니라 증착 또한 쉽지 않다는 문제점이 있다. 따라서 Al나 Ag 등의 일반적인 전극 금속을 사용하되 낮은 일함수를 갖게 하는 적절한 박막을 받계와 전극 사이에 삽입하여 전자 주입 장벽을 낮추는 것이 더 효율적이다. 한편 반응성이 강한 N타입 반도체인 받계와 음극을 소자 최상층에 놓지 않고 바닥층에 놓는 역

구조(inverted structure)를 적용하면 소자 수명이 증가한다는 것이 알려져 있다. 이 때는 투명전극 ITO가 음극이 되며, 최상층으로 증착되는 금속을 양극으로 쓰기 위해 MoO₃ 등의 박막이 삽입된다. 역구조 유기태양전지의 전자 주입층으로 n타입 반도체인 ZnO나 TiO₂ 같은 금속 산화물도 사용되고 있으나, 자외선 노출에 의한 특성 변화가 보고된 바 있어 사용이 제한적일 수 있다. 다른 접근법으로 ITO의 표면 전자구조를 제어하도록 계면 쌍극자를 형성하는 박막을 삽입하여 소자를 제작하는 방법이 있다. 그림 6은 PSBMA라는 분자 자체에 쌍극자 모멘트를 가지는 즈비터이온(zwitterion)을 이용한 단분자 유기태양전지의 예이다 [7]. 분자 내의 N⁺와 SO³⁻가 강한 쌍극자 모멘트를 띄며, 전극 위에 PSBMA를 증착하면 박막 전체적으로 보았을 때 SO³⁻가 기판 쪽을 향하여 양의 방향의 쌍극자 모멘트를 형성한다. 이러한 성질을 이용하여 다양한 전극의 일함수를 크게 줄일 수 있다는 것을 광전자분광 측정을 통해 확인되었다. DBP 주계와 C₇₀ 받계를 사용한 역구조 형식의 유기태양전지를 제작하였을 때, PSBMA층이 없는 소자에서는 전극/유기물 간 전하 주입 장벽이 커서 개방전압 부근에서 급격히 전하밀도가 줄어들어 곡선인자가 크게 감소하게 되는, 이른바 S형 뒤틀림(S-kink) 현상이 두드러지게 발생하였다. 그러나

PSBMA층을 ITO 위에 삽입한 유기태양전지는 S형 뒤틀림 현상이 사라지고 곡선인자가 0.38에서 0.62로 뚜렷이 증가하였으며, 0.71%에 불과하였던 변환효율이 3.35%로 크게 향상되었다. 한편 PSBMA는 기본적으로 부도체인 PMMA 구조를 가지고 있어, 4 nm의 얇은 두께 이내에서는 고효율을 보였으나 그 두께가 두꺼워지면 일함수는 낮아지나 PSBMA 층 자체로 인한 유기태양전지의 직렬저항 값이 커지게 되어 다시 S형 뒤틀림 현상이 나타났다. 이 경우에는 S형 뒤틀림 현상은 보이거나 개방전압 값은 크게 바뀌지는 않는 형태의 전류밀도-전압 특성이 나타남을 볼 수 있다. 이러한 두께 민감성 문제는 n타입 유기물 반도체인 C₆₀에 즈비터이온을 붙인 물질을 이용, 전자 주입 장벽은 낮추면서 전자 수송성은 유지하는 방법으로 해결할 수 있다 [8].

요약 및 전망

유기태양전지의 급속한 발전은 얇고 가벼우며 접을 수 있는 차세대 에너지 소자의 출현을 불러올 것으로 예상된다. 이러한 고성능 유기태양전지의 개발을 위해서는 소자 내부의 에너지 준위 정렬에 대한 이해가 필수적이며, 에너지 준위 접합에 대한 이해를 기반으로 엑시톤과 전하 수송을 효율적으로 제어한다면 유기태양전지의 상용화가 가능할 것이다. 그러나 이러한 정보를 정확히 얻기 위해서는 소자와 동일한 조건에서 제작된 고체 박막 상태에서 에너지 준위가 측정되어야 하며, 계면 쌍극자와 같은 접합 후의 영향을 고려하기 위해 in situ 광전자분광법과 역전자분광법을 통한 계면 전자구조 분석실험이 수행되어야 한다. 앞으로 고효율 유기태양전지의 로드맵을 제공할 더 많은 계면 전자구조의 보고가 발표되기를 기대한다.



[Fig.6] (a) Zwitterionic PSBMA for the work function reducer and (b) the inverted OPVs with a PSBMA interlayer.

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] O. L. Griffith and S. R. Forrest, Nano Lett. **14**, 2353 (2014).
 [4] P. Peumans, V. Bulović, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **76**, 2650 (2000).
 [5] S. W. Cho, L. F. J. Piper, A. DeMasi, A. R. H. Preston, K. E. Smith, K. V. Chauhan, P. Sullivan, R. A. Hatton, and T. S. Jones, J. Phys. Chem. C **114**, 1928 (2010).
 [6] P. Sullivan, A. Duraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipman, and T. S. Jones, Adv. Energy Mater. **1**, 352 (2011).
 [7] H. Lee, E. Puodziukynaite, Y. Zhang, J. C. Stephenson, L. J. Richter, D. A. Fischer, D. M. DeLongchamp, T. Emrick, and A. L. Briseno, J. Am. Chem. Soc. **137**, 540 (2015).
 [8] Z. A. Page, Y. Liu, V. V. Duzhko, T. P. Russell, and T. Emrick, Science **346**, 441 (2014).