P3HT:PCBM 층 내 분산 가능한 금속 나노입자의 제조 및 이를 포함한 고분자 태양전지 소자의 특성에 관한 연구

김민지^{a,b} · 최규채^{a,b} · 김영국^a · 김양도^b · 백연경^{a,*}

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말/세라믹연구본부

^b부산대학교 재료공학과

Synthesis of Highly Dispersible Metal Nanoparticles in P3HT:PCBM Layers and Their Effects on the Performance of Polymer Solar Cells

Min-Ji Kim^{a,b}, Gyu-Chae Choi^{a,b}, Young-Kuk Kim^a, Yang-Do Kim^b,
and Youn-Kyoung Baek^{a,*}

^aPowder&Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero,
Changwon 632-831, Korea

^bDepartment of Material Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received May 30, 2014; Revised June 18, 2014; Accepted June 21, 2014)

Abstract In this study, we prepare polymer solar cells incorporating organic ligand-modified Ag nanoparticles (O-AgNPs) highly dispersed in the P3HT:PCBM layer. Ag nanoparticles decorated with water-dispersible ligands (W-AgNPs) were also utilized as a control sample. The existence of the ligands on the Ag surface was confirmed by FT-IR spectra. Metal nanoparticles with different surface chemistries exhibited different dispersion tendencies. O-AgNPs were highly dispersed even at high concentrations, whereas W-AgNPs exhibited significant aggregation in the polymer layer. Both dispersion and blending concentration of the Ag nanoparticles in P3HT:PCBM matrix had critical effects on the device performance as well as light absorption. The significant changes in short-circuit current density (J_{SC}) of the solar cells seemed to be related to the change in the polymer morphology according to the concentration of AgNPs introduced. These findings suggested the importance of uniform dispersion of plasmonic metal nanoparticles and their blending concentration conditions in order to boost the solar cell performance.

Keywords: Metal nanoparticles, Polymer solar cells, Dispersion, Organic ligand, Active layer

1. 서 론

화석연료의 고갈 우려에 따라 지속가능한 신재생에너지의 필요성이 대두되고 있으며, 그 중 태양의 빛에너지를 이용한 태양전지가 주목 받고 있다. 유기 태양전지는 재생 가능한 에너지 기술 중 하나로 실리콘 태양전지, 박막태양전지를 이어 제3세대 태양전지로 각광받고 있다. 이는 낮은 제작비용, 간단한 용액 공정 방법으로 저가의 대면적 소자와 roll-to-roll 공정에 의한 유연 소자로 제작이 가능한 장점을 가지고 있으나, 엑시톤의 짧은 확산거리, 전하 수송

중 재결합 등의 문제점이 발생하여 효율이 상대적으로 낮은 단점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 다양한 물질을 도입하여 엑시톤의 생성 및 분리와 수송 효율을 효과적으로 향상시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-3].

금속 나노입자는 빛이 입자에 입사 될 때 유전체와 금속의 계면에서 자유전자의 진동이 발생하여 금속 나노입자 주변의 전자기장을 향상시키는 표면플라즈몬 현상을 나타낸다. 그러므로 금속 나노입자를 유기태양전지에 도입하게 되면 입사된 빛의 산란도 증가에 따라 optical path가 증가되고, 가시광선 파장에서 빛을 더욱 효율적으로 흡수할 수

*Corresponding Author : Youn-Kyoung Baek, TEL: +82-55-280-3605, FAX: +82-55-280-3391, E-mail: ykbaek@kims.re.kr

있게 되어 엑시톤 생성 증대를 기대할 수 있다[4-5]. 실제로 최근 연구에서는 금속 나노입자를 유기태양전지에 도입함으로써, 광전류 값이 약 13% 정도까지 향상된 연구 결과를 발표하였다[6]. 이러한 플라스몬 입자는 실제 유기 태양전지의 각 구성요소에 도입 할 수 있으나, 이론적으로는 태양광을 흡수하고, 엑시톤의 생성 및 전자와 홀의 분리가 일어나는 광활성 고분자층에 직접 도입하는 것이 최대의 효율 향상을 보여준다고 알려져 있다[7]. 그러나 현재는 광활성 고분자층 외의 구성 요소, 주로 전극 또는 Buffer layer에 많이 도입 되고 있다. 이는 금속 나노입자의 경우 보통 용액공정으로 제조되어 수용액에 분산되어 있는 형태가 많은데 유기용매에 용해되는 전도성 고분자에 직접 도입 시 고분자 내에 응집현상이 불가피하게 되어 태양전지 소자의 성능 저하를 초래할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 보다 효율적인 유기 태양전지소자를 제작하기 위해, 유기용매에 응집 없이 분산할 수 있는 금속 나노입자를 합성하여 광활성 고분자층에 도입하였다. 우선, 유기 리간드를 이용한 Ag 나노입자를 합성하였고, 대조군으로 수계에 분산 가능한 Ag 나노입자를 제조 후 이를 고분자층 내에 도입하여 분산성의 차이를 확인하였다. 또한, 플라스몬 입자의 농도 조건을 달리하여 입자의 분산도에 따라 광흡수도 및 형상(morphology)을 관찰하여 태양전지 소자 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Ag 나노입자 합성

Oleic acid, oleylamine, trioctylphosphine의 유기 리간드로 표면이 개질된 Ag 나노입자는 Chen *et al.*(2012)에 의해 보고된 방법으로 합성하였다[8]. 100 ml 플라스크에 octyl ether 6 ml, 1,2-dodecanediol (DDD, Aldrich, 90%) 200 mg을 넣어 완전히 용해한 후, silver nitrate (AgNO_3 , Aldrich, 99.9%) 50 mg와 oleic acid (OAc, Aldrich, 90%) 1 ml, oleylamine (OAm, Aldrich, 70%) 3 ml, trioctylphosphine (TOP, Aldrich, 90%) 0.7 ml를 질소분위기에서 교반 시키며 분당 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 200°C 까지 온도를 상승시켰다. 이후 40분 동안 온도를 유지, 상온에서 냉각하였고 합성된 Ag 나노입자는 불순물의 영향을 최소화하기 위하여 20 ml의 methanol을 넣고 13000 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리하였으며, 침전된 Ag 나노입자는 1,2-dichlorobenzene에 재분산하였다.

Polyvinylpyrrolidone으로 표면개질된 Ag 나노입자는 Li *et al.*(2010)에 의해 보고된 방법으로 합성하였다[9]. 100 ml D.I water와 50 ml ethanol을 250 ml 플라스크에 교반 하면서 75°C 까지 온도를 상승시켰고, 0.05 M silver nitrate 10

ml를 넣고 5분 동안 혼합한 후 0.0025 M polyvinylpyrrolidone (PVP, Aldrich, MW~40000) 20 ml를 넣어 주었다. 혼합된 용액은 20분 동안 교반 시킨 후 0.1 M sodium hydroxide (NaOH , Aldrich, 98%) 5 ml를 넣어 주었고, 75°C 온도에서 5분 동안 유지, 상온에서 냉각하여 Ag 나노입자를 합성하였다. Ag 나노입자는 13000 rpm으로 1시간 동안 원심분리를 하였고, 침전물에 acetone을 넣은 후 초음파 세척하여 미반응한 PVP를 제거한 후 ethanol에 재분산하였다.

2.2. Ag 나노입자가 도입된 유기태양전지 소자 제작

유기태양전지 소자의 제작에 앞서, ITO(Indium tin oxide) 기판을 acetone, IPA(isopropyl alcohol), D.I water를 이용하여 각각 15분 동안 초음파 세척 하였고, 마지막으로 자외선 오존(UV-ozone) 처리를 수행하였다. PEDOT:PSS(Heraeus CLEVIOS-P)는 IPA와 1:2 비율로 희석하여 4000 rpm의 속도로 30초간 ITO 위에 코팅하였고, 형성된 PEDOT:PSS 박막은 150°C 온도에서 15분 동안 열처리 하였다. 광활성층은 regioregular poly(3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT, Sepiolid P100)와 [6,6]-phenyl-c60-butyric acid methyl ester fullerene derivative(PCBM, Nano nc)을 사용하였다. P3HT:PCBM은 1:0.8 wt%로 1,2-dichlorobenzene 용매에 혼합한 후 50°C 온도에서 15시간 동안 교반하였고, 이에 Ag 나노입자를 다양한 농도 조건으로(0.5~5 wt%) 주입하여 두 시간 동안 교반하였다. Ag 나노입자와 혼합된 광활성층은 PEDOT:PSS 박막 위에 600 rpm의 속도로 30초간 스핀코팅을 하여 150°C 온도에서 15분 동안 열처리 하였고, 진공 열증착법을 이용하여 3×10^{-6} torr의 진공분위기에서 LiF 0.5 nm, Al 전극 100 nm 두께로 증착하였다. 최종적으로 본 실험에서 제작된 소자는 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM+Ag 나노입자/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)의 구조로 제작하였다.

전계 방사형 투과현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, JEOL-JEM 2100)을 이용하여 Ag 나노입자의 크기와 광활성층에 도입된 Ag 나노입자의 분산도를 관찰하였고, FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, Sinco-Nicolet)을 통해 표면 리간드를 확인하였다. 또한, 자외-가시선 분광광도계(Ultraviolet/Visible spectrometer, CARY 5000)을 이용해 광 흡수도를 측정하였으며, 원자힘 현미경(Atomic Force Microscope, VEECO Dimension 3100-Nanoscope V(Version 7.0))으로 고분자층의 표면형상을 관찰하였다. Keithley 2400 source meter와 AM 1.5 조건의 (광에너지: $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 솔라 시뮬레이터를 이용하여 38 mm^2 의 광활성층 면적에서 제작된 태양전지소자의 광변환 효율(Photoconversion efficiency, PCE)을 결정하는 세가지 인자, 광전류(Short-circuit current density, J_{SC}), 개방전압(Open-circuit voltage, V_{OC}), 충전계수(Fill factor, FF)를 확

인하였으며, 외부양자 효율(External quantum efficiency, EQE) 및 내부양자 효율(Internal quantum efficiency, IQE)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 나노입자의 표면 리간드에 따른 유기 태양전지 소자 성능을 알아보기 위해 다음과 같이 Ag 나노입자를 합성하였다. 유기용매 내 분산성을 위하여 oleic acid(OAc)와 oleylamine(OAm), trioctylphosphine(TOP)의 리간드를 사용하여 합성한 Ag 나노입자는 그림 1(a)에서 보는 것처럼 평균 9 ± 0.7 nm의 균일한 직경을 나타내며, 약 413 nm영역에서 강한 흡광 peak를 보였다(그림 1(b)). 한편 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 이용하여 제조한 수용액에 분산 가능한 Ag 나노입자는 그림 1(c)에서 보는 것처럼 평균 11 ± 1 nm의 직경을 나타내며, 415 nm 영역에서 흡수 peak를 확인하였다(그림 1(d)).

Ag 나노입자들의 표면 리간드를 확인하기 위하여 그림 2와 같이 FT-IR을 측정하였다. 그림 2(a)는 OAc, OAm, TOP 유기 리간드를 이용하여 합성한 Ag 나노입자 (O-AgNP)의 IR 측정결과로 2919 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 에서 OAc, OAm, TOP의 methyl stretching 관련 peak이 관찰되었고, 3308 cm^{-1} 와 $1330\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 넓은 범위에서 OAm의 $-\text{NH}_2$

bending 관련 peak를 확인하였다 [10]. 한편 PVP 리간드로 안정화된 Ag 나노입자(W-AgNP)의 경우 그림 2(b)에서 보는 것처럼 3420 cm^{-1} 에서 $-\text{OH}$ stretching 피크를 확인하여 수용액에 분산되어 있음을 확인하였다. 또한, 2951 cm^{-1} 와 2925 cm^{-1} 에서 C-H stretching, 1652 cm^{-1} 에서는 C=O stretching peak를 나타내었으며, PVP의 대표적인 C-N stretching peak는 1422 cm^{-1} 에서 확인되었다[11]. 이러한 결과를 통하여 본 연구에서 제조된 Ag 나노입자들의 표면 리간드를 확인하였다.

Fig. 2. FT-IR spectra of (a) O-AgNP and (b) W-AgNP.

Fig. 1. (a) A TEM image and (b) UV-visible absorption spectrum of organic ligands-decorated Ag nanoparticles (O-AgNP) (c) A TEM image and (d) UV-visible absorption spectrum of Ag nanoparticles stabilized by PVP (W-AgNP).

두 종류의 Ag 나노입자를 그림 3(a)에서와 같이 광활성층(P3HT:PCBM)에 도입하였을 때, 표면 리간드에 따라 분산도의 차이가 발생함을 그림 3(b)-(f)의 TEM사진으로 확인할 수 있었다. 고분자 대비 1 wt%의 농도로 도입한 W-AgNP의 경우, 필름 내에서 심한 응집현상을 보이는 것과 달리(그림 3(b)), OAc, OAm 등의 유기 리간드가 표면에 존재하는 O-AgNP를 도입한 고분자층은 그림 3(c)-(f)의 TEM 사진에서 보는 것처럼, 0.5 wt%에서 5 wt%로 도입 농도를 증가하여도 응집 현상 없이 잘 분산되어있는 것을 확인하였다. 그러나 5 wt%의 O-AgNP의 경우, 고분자층 내의 입자의 밀도가 증가됨에 따라 부분적으로 입자간 배열이 형성된 것을 확인할 수 있었다(그림 3(f)).

그림 4(a)는 각 AgNP가 도입된 P3HT:PCBM 층의 흡광도이다. 동일 농도(1 wt%) 조건으로 도입되었을 경우, 응집되지 않고 잘 분산되어있던 O-AgNP의 흡광도는 증가한 반면, 응집현상이 심했던 W-AgNP가 포함된 광활성층의

경우에는 입자를 넣지 않은 고분자층(0 wt%, Reference) 보다도 낮은 광흡수도를 보여주고 있다. 또한 Ag 나노입자를 다양한 농도로 블렌딩하였을 때, 0.5 wt%의 O-AgNP를 도입한 소자에서 가장 높은 광흡수도를 보였으며, 2 wt% 이상 고농도로 도입된 소자에서는 광흡수도가 오히려 감소하였다. 이는 단순히 플라즈몬 입자를 고분자층 내에 도입한 다 해서 광흡수의 증강이 발생하는 것이 아니며, 입자의 분산도 및 농도가 고분자층의 광흡수에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 그림 4(b)-(d)에서처럼 태양전지 소자의 성능에 있어서도 Ag 나노입자의 분산성 및 도입 농도는 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. 측정된 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)과 내부양자효율(Internal Quantum Efficiency, IQE) 결과(그림 4(c), (d))에서도 유사한 경향을 보여주었다. O-AgNP를 1 wt%이하의 농도로 도입한 소자에서는 Reference(0 wt%) 보다 400~500 nm에서 향상된 경향을 보이지만 2 wt% 이상의 O-AgNP

Fig. 3. (a) Schematic illustration of an polymer solar cell structure incorporating Ag nanoparticles, TEM images of P3HT:PCBM films blended with (b) 1 wt% W-AgNP and O-AgNP at different concentration conditions; (c) 0.5 wt%, (d) 1 wt%, (e) 2 wt% and (f) 5 wt%.

Table 1. Photovoltaic performance of P3HT:PCBM solar cells incorporating AgNPs at different concentrations

Type of NPs	Ref.	O-AgNP					Type of NPs	Ref.	O-AgNP				
Concentration (wt%)	0	0.5	1	2	5	1	Concentration (wt%)	0	0.5	1	2	5	1
PCE (%)	2.85	2.89	2.81	2.45	1.46	1.59	V_{oc} (V)	0.61	0.58	0.60	0.58	0.52	0.60
J_{sc} (mA/cm ²)	7.82	8.52	8.28	7.8	6.54	6.47	FF (%)	59	58	55	53	42	40

Fig. 5. AFM images of P3HT:PCBM layers blended with (a) 0 % (reference) (b) 0.5 wt% (c) 1 wt%, (d) 2 wt% (e) 5 wt% O-AgNPs and (f) 1 wt% W-AgNPs

및 1 wt%의 W-AgNP를 도입된 소자에서는 현저히 감소한 EQE와 IQE 값을 나타내었다. 이러한 소자 성능의 변화는 그림 4(b)의 전류-전압(I - V) 그래프와 Table 1에서 확인할 수 있는데, W-AgNP가 1 wt% 도입된 소자의 경우, 광전류 값이 Reference ($J_{sc}=7.82$ mA/cm²) 대비 17.26% 정도로 감소한 반면, 동일 농도 조건(1 wt%)으로 O-AgNP 도입한 소자에서는 5.88% 증가한 값을 보여주었다. 또한 Ag 나노입자의 농도 조건에 따라 확인해보면 가장 높은 광전류 값을 나타내는 농도 조건은 O-AgNP를 0.5 wt% 투입하였을 때 Reference 대비 8.95%증가하였고, 2 wt%와 5 wt% 농도로 도입한 소자는 각각 0.25%와 16.36%의 감소를 보였다.

앞서 금속입자의 도입으로 변화된 태양전지 소자 성능 결과의 원인을 알아보고자 Ag 나노입자가 분산된 P3HT:PCBM 복합층의 형상 변화를 원자힘 현미경을 통해 관찰하였다(그림 5(a)-(f)). 보통 P3HT와 PCBM을 섞어 스핀코

팅 등의 방법으로 박막을 형성시키면 두 물질이 섞여있으면서도 분리된 벌크이종접합(bulk-heterojunction) 구조, 즉 이종 계면간 상분리 현상이 나타나는데, 이 상분리가 미세할수록 엑시톤의 분리 및 전하의 수송 효율이 좋아지게 된다[12]. 입자가 포함되지 않은 P3HT:PCBM 필름의 경우 그림 5(a)처럼 전형적인 미세상 분리 현상이 나타나는 것을 확인하였고, O-AgNP를 도입한 필름의 경우 1 wt%까지는 미세상 분리 현상이 유지가 되고 있음을 확인하였다(그림 5(b)-(c)). 그러나 2 wt%이상 도입한 시료에서는 더 이상 상분리 현상이 보이지 않았으며(그림 5(d)-(e)), 그림 3(b)와 같이 고분자층 내에서 응집을 일으켰던 W-AgNP의 경우에도 1 wt%의 비교적 저농도로 도입하였음에도 불구하고 미세상 분리 현상이 나타나지 않음을 확인하였다(그림 5(f)). 즉 금속 나노입자가 응집되지 않고 독립적으로 분산되어있을 경우, 광활성 고분자층의 형상에 크게

변화를 일으키지 않지만, 입자가 고분자 막 내에서 응집 또는 고농도로 투입되어 입자의 밀도가 증가되면 고분자의 상분리 과정에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이 결과를 앞서 측정된 광전류의 변화와 연관시켜보면, 광전류 값이 증가하는 O-AgNP 0.5 wt%와 1 wt% 도입 소자에서는 P3HT:PCBM 필름의 미세상 분리 현상이 보여지나, 광전류 값이 감소하는 2 wt%와 5 wt% 농도의 소자에서는 보여지지 않았으며, 가장 낮은 광전류 값을 보였던 W-AgNP 시료의 경우 또한 미세상 분리 현상이 나타나지 않았다. 즉 금속 나노입자의 분산도 및 투입 농도에 따라 P3HT:PCBM 이중접합 구조에 직접적으로 영향을 미치며, 이는 전하분리 및 수송 효율과 관련되어 결국 소자의 성능에도 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러므로 태양전지소자의 성능 증대를 위해서는, 광활성 고분자층의 벌크이중접합 구조를 최대한 저하시키지 않으면서 광흡수를 증가시킬 수 있는 적정 농도 조건으로 금속 나노입자의 도입이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 표면개질을 달리한 Ag 나노입자를 유기 태양전지의 광활성 고분자층에 도입하여 소자성능 및 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유기 리간드로 표면개질된 Ag 나노입자를 P3HT:PCBM 층에 도입하였을 경우, PVP로 개질된 Ag 나노입자와는 달리 고분자층 내에 균일하게 분산되었음을 확인하였다.

2) 태양전지의 광활성층에 유기 리간드로 표면 개질된 Ag 나노입자를 1 wt% 이하의 농도로 도입하였을 경우 광 흡수도 및 광전류값의 증가로 인해 소자의 성능 향상을 확인하였으며, 광활성 고분자층의 미세상 분리 현상이 유지되었다. 그 이상의 농도(> 2 wt%)와 고분자층 내에서 응집이 발생하였던 Ag 나노입자에서는 광 흡수도 및 광전류값의 감소로 소자 성능 저하가 발생하였으며 미세상 분리 현상이 나타나지 않음을 확인하였다.

이러한 결과들을 종합해 보았을 때 고분자층 내 금속 나노입자의 분산성과 투입 농도는 광활성 고분자의 미세상

분리 현상에 영향을 미쳐 태양전지 소자 성능에 큰 변화를 초래함을 확인하였다. 그러므로 금속 나노입자를 이용하여 고분자 태양전지의 성능을 향상시키기 위해서는 고분자층 내 분산성 향상을 위한 입자의 표면특성 설계 및 고분자층의 미세구조 형성을 저하하지 않는 투입 농도에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다. 또한 본 연구는 광전변환 소자 뿐 아니라, 금속나노입자 기반 촉매, 센서 및 고분자-금속 복합체 등의 다양한 분야에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 재료연구소 주요사업의 일환인 “습식공정 기반 고효율 hybrid 광활성 핵심소재 기술개발” 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] C. Lungenschmied and A. Meyer: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **91** (2007) 379.
- [2] G. Li, R. Zhu and Y. Yang: Nat. Photonics, **6** (2012) 153
- [3] H. S. Choi, J. P. Lee, S. J. Park and J. Y. Kim: Nano Lett., **13** (2013) 2204.
- [4] Y. Xia and N. J. Halas: MRS Bulletin, **30** (2005) 338.
- [5] S. S. Kim, S. I. Na, D. Y. Kim and Y. C. Nah: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 073307.
- [6] S. W. Baek, J. H. Noh, C. H. Lee, M. K. Seo and J. Y. Lee: Scientific Report, **3** (2013) 1726.
- [7] X. Li, H. Lu, W. C. H. Choy, W. E. I. Sha and A. H. P. Ho: Adv. Funct. Mater., **23** (2013) 2728.
- [8] H. C. Chen, S. W. Chou, W. H. Tseng, C. I. Wu and P. T. Chou: Adv. Funct. Mater., **22** (2012) 3975.
- [9] C. Li, J. Mei, S. Li, N. Lu, L. Wang, B. Chen and W. Dong: Nanotechnology, **21** (2010) 245602.
- [10] Z. Xu, C. Shen, Y. I. Hou, H. j. Gao and S. Sun: Chem. Mater., **21** (2009) 1778.
- [11] J. M. Kim, J. H. Park, C. K. Lee and S. Y. Lee: Scientific Report, **4** (2013) 4602.
- [12] S. H. Park, D. Moses, M. Leclerc, K. H. Lee and A. J. Heeger: Nat. Photon., **3** (2009) 297.