

MoS₂의 소자 활용 최신 연구동향 - 2

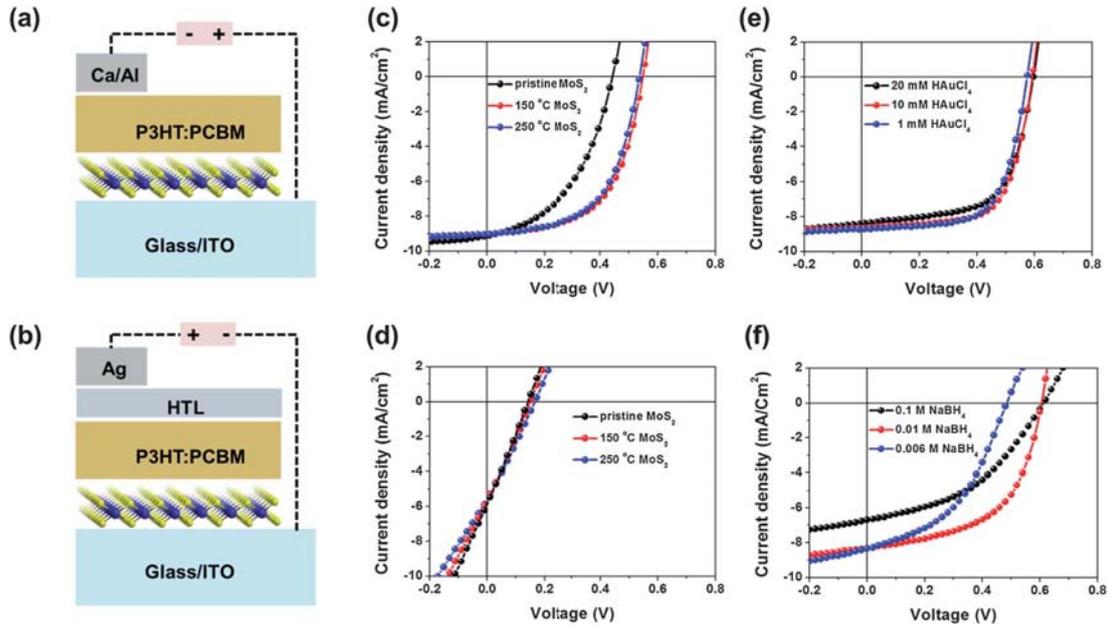
중앙대학교 화학신소재공학부

권기창, 김수영

유기 태양전지는 고분자 물질의 p-n접합을 이용한 energy harvesting device이다. 그 중에서도 최근 연구에서는 bulk-hetero junction (BHJ) 을 활용한 유기 태양전지의 개발이 이루어지고 있다. 이러한 유기 태양전지는 싼 가격, 가벼움, 기계적 유연성 등의 장점이 있다. 지금까지 유기 태양전지의 최대 효율을 9%로 보고되고 있으며, 적층형 소자의 경우에는 최대 10%의 효율이 보고되고 있다. 이는 유기 태양전지의 상업화가 머지않았음을 보여준다. BHJ 유기 태양전지는 주로 양극과 음극 사이에 광전자 효과를 가지는 고분자와 이들의 전자, 정공 수송을 돕는 buffer layer를 샌드위치 구조로 쌓아올려 만든다. 소자의 효율을 최대로 하기 위해서 전극과 buffer layer 간의 일함수 조절과 광전효율이 높은 고분자 물질을 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 현재 상용화되어 널리 사용되고 있는 IT0의 정공 추출을 돕는 물질로 가장 잘 알려진 PEDOT:PSS의 발견이 두드러진다. 그러나 PEDOT:PSS는 정공 추출에서 뛰어난 효율을 보이지만, 흡습성의 성질일 가져 수분에 취약한 광전 고분자에 심각한 결함을 줄 수 있으며, 강한 산성의 용액으로 IT0를 부식시켜 고분자에 인듐 확산을 일으켜 디바이스의 안정성이 심각하게 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서, 금속 산화물을 이용한 정공 추출층 개발이 이루어졌으며, MoO₃, TiO₂, ZnO, NiO_x 등이 주로 연구되었다. 이러한 물질은 PEDOT:PSS만큼의 높은 효율과 상온에서의 안정성을 유지할 수 있으나, 비싼 진공 장비를 사용해야 한다는 단점이 있어 상용화에는 큰 어려움이 따른다. 최근 MoS₂를 이용한 정공 수송층 활용에 대한 연구가 점점 증가하고 있다. 이는 MoS₂가 반도체적 성질을 가지며 그래핀과 같은 판상 구조의 물질이기 때문에 샌드위치 구조로 물질을 쌓아 올리는 유기 태양전지에 사용하기 쉽다는 점과 일함수가 4.6 ~ 4.8 eV로 PEDOT:PSS와 비슷하다는 점에서 장점이 있다. 최근 연구에서는 PEDOT:PSS보다 약간 낮은 일함수를 개선하기 위해서 여러 가지 표면 처리나 도핑을 통해서 에너지 레벨을 보다 안정적으로 맞추어 소자의 효율을 개선하는 연구가 다양하게 이루어지고 있다.[1]

다음 그림은 p-type 도핑을 통해서 낮은 일함수를 끌어올려 normal 유기 태양전지에서 정공 수송층으로의 활용과 n-type 도핑을 통해서 일함수를 낮추어 inverted 유기 태양전지에서 전자 수송층으로의 활용에 대한 연구결과를 보여준다. p-type 도핑은 HAuCl₄, n-type 도핑은 NaBH₄를 통해서 실시하였고, 도핑결과 p-type의 경우 도핑 용액의 농도가 증가할수록 일함수가 증가하는 경향을 보였으며, 반대로 n-type의 경우 일함수가 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 그래핀 도핑효과와 거의 비슷한 경향성을 보이고, 실제로 p-type 도핑 시에

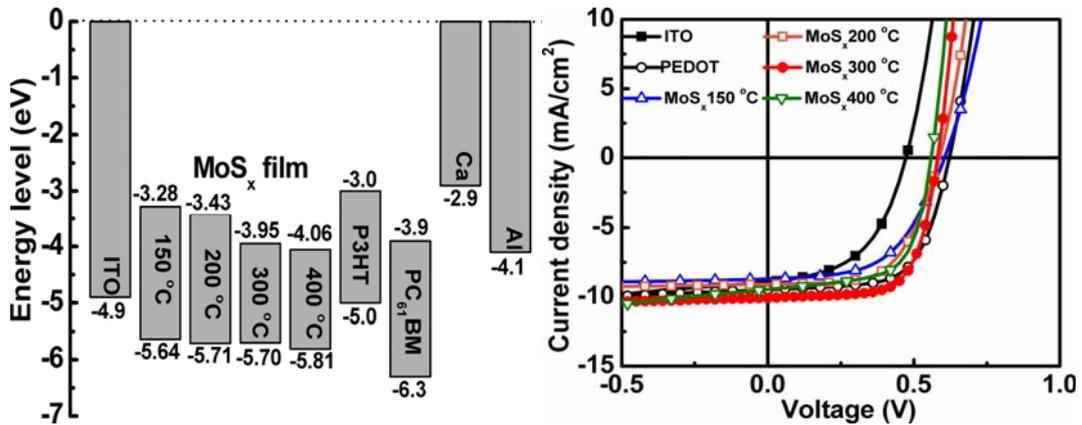
MoS₂의 면 저항도 감소하는 결과를 보였다. p-type 도핑을 통한 정공 수송층으로의 활용에 대한 결과는 아무 처리 하지 않은 MoS₂가 1.69%의 효율을 보였으며, 각기 다른 표면 열 처리시 150 °C에서 2.84%의 결과를 보였고, 도핑 후 최대 3.38%까지 효율이 증가하는 결과를 보였다. n-type 도핑에서는 inverted 유기 태양전지 구조에서 0.25%의 효율에서 도핑 후 최대 2.73%까지 증가하는 엄청난 결과를 보였다. 이 결과에서 정공에 대한 수송보다는 전자 수송에 대한 이동도가 MoS₂에서는 더 강하게 나타나는 것으로 보고하고 있다. [2]



[From ref. 2]

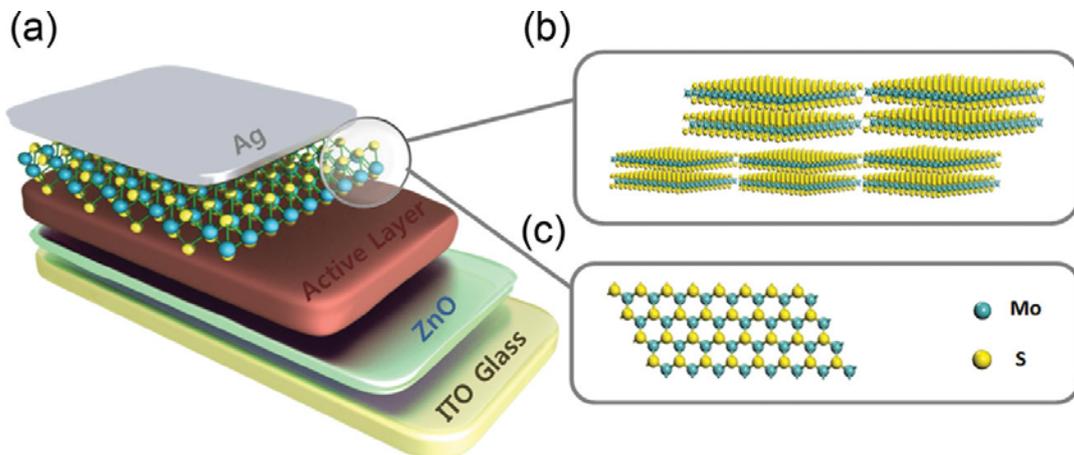
위와 같은 일련의 연구결과 중에서, MoS₂은 현재 정공 수송 재료로 사용되고 있는 MoO₃와 비교하는 연구결과가 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 MoO₃를 이용한 소자는 전자 빔 증착과 용액 공정을 이용한 소자가 모두 가능한 것으로 알려지고 있으며, 이를 이용한 소자의 효율은 PEDOT:PSS와 거의 비슷하다. 지금까지 MoO₃에서 Mo⁶⁺와 산소결합에 대해서 주로 연구가 이루어졌으며, 이를 통해 Mo⁶⁺와 산소결합이 계면간의 변화에서 중요한 역할을 한다는 것을 밝혀내었다. 최근 연구결과에서, MoS₂에서는 Mo⁴⁺와 황 원소의 결합이 이러한 역할을 할 것으로 여겨지고 있다. 다음 연구 결과에서는 리튬이온 intercalation 방법을 이용하지 않고 암모늄 테트라티오몰리브데이트 용액을 이용한 열분해 방법으로 MoS₂를 제작하여 유기 태양전지의 정공 수송 층으로 사용하였다. 지난 연구결과에서, 암모늄 테트라티오몰리브데이트는 가해주는 온도에 따라서 열분해 시 합성되는 물질의 황 원소의 비율이 다른 것으로 흔히 알려진다. 고온의 온도를 가할수록 MoS₂에 가까운 물질로 변한다는 연구 결과가 발표되었다. 이러한 원리로 암모늄 테트라티오몰리브데이트 용액을 스펀코팅으로 얇은 층을 만들어 열을 가해줌으로써 MoS₂ 정공 수송 층을 제작하였다. 다음 그림에서 왼쪽 그림은 열분해 온도에 따른 MoS₂ 정공 수송 층의 에너지 레벨을 정리한 것이다. 실험결과에 따르면 30

0°C에서 가장 높은 효율을 보였으며, 열분해 온도에 따른 몰리브덴과 황의 비율이 점점 MoS₂에 가까워지는 것을 확인하였다. 기준 소자인 PEDOT:PSS를 사용한 소자에서는 3.64%의 소자효율을 보였고, 150°C에서는 2.91%, 200°C에서는 3.15%, 300°C에서는 3.90%로 점점 소자효율이 증가하는 경향을 보이다가, 400°C에 이르러서는 3.57%로 감소하는 경향을 보였다.[3]

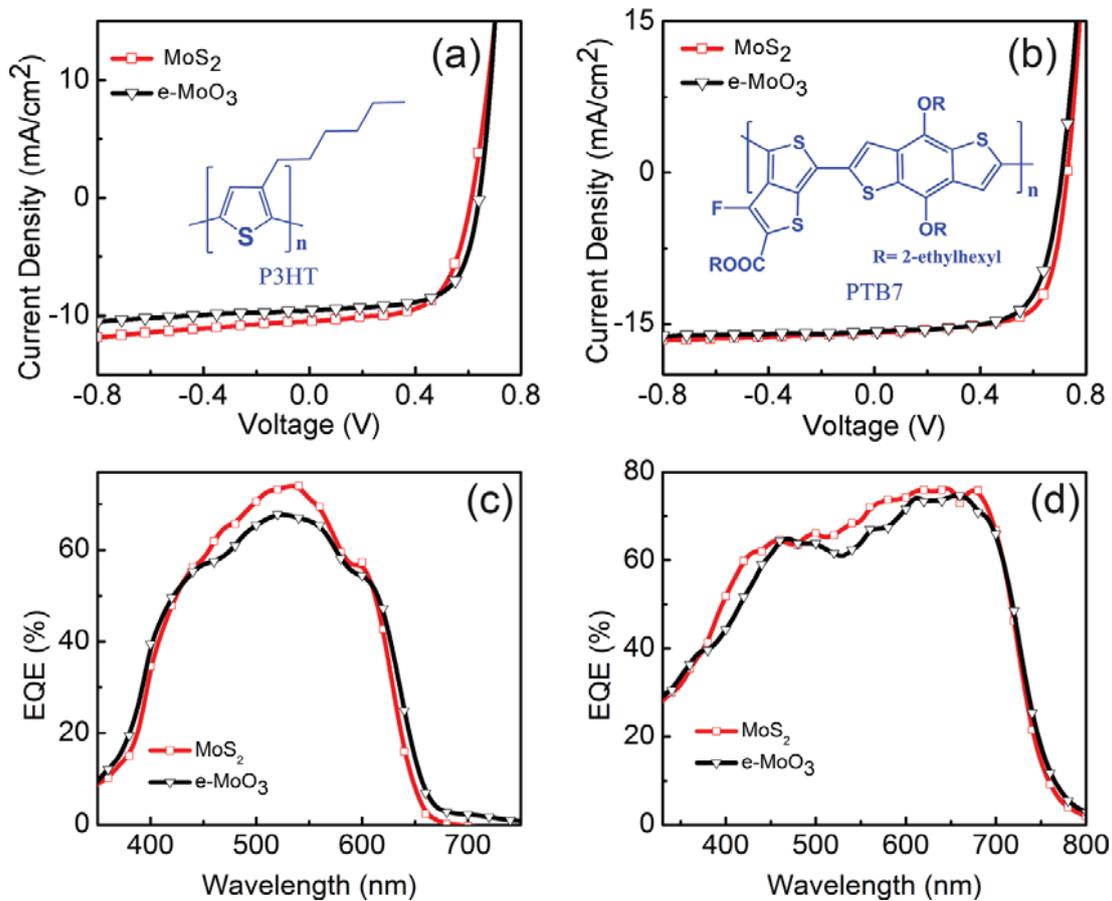


[From ref. 3]

아래 그림은 리튬이온 intercalation 방법을 이용하여 MoS₂ 나노시트를 분리해낸 다음 inverted 유기 태양전지에 적용한 연구결과를 보여준다. 그림(a)는 실험에 사용한 유기 태양전지 소자 구조를 보여주고, (b)는 리튬이온을 이용한 MoS₂ 나노시트의 분리를 보여주며, (c)는 분리된 나노시트가 어떤 구조를 이루고 있는지 자세히 나타낸다. 이 연구에서는 특히 전자 빔 증착기를 이용해서 증착한 MoO₃와의 비교를 통해서 용액공정으로 형성한 MoS₂ 나노시트 층이 유기 태양전지의 정공 수송 층으로서의 가능성과 더 나은 장점을 제시하고 있다. 분리해낸 나노시트는 전자 힘 현미경으로 두께를 분석한 결과 1~2층에 해당하는 1.1nm의 두께를 가지고 있었으며, 투과 전자 현미경을 통해서 격자구조를 살펴본 결과 아래 그림(c)와 같은 육각격자의 구조를 가지고 있었다.[4]



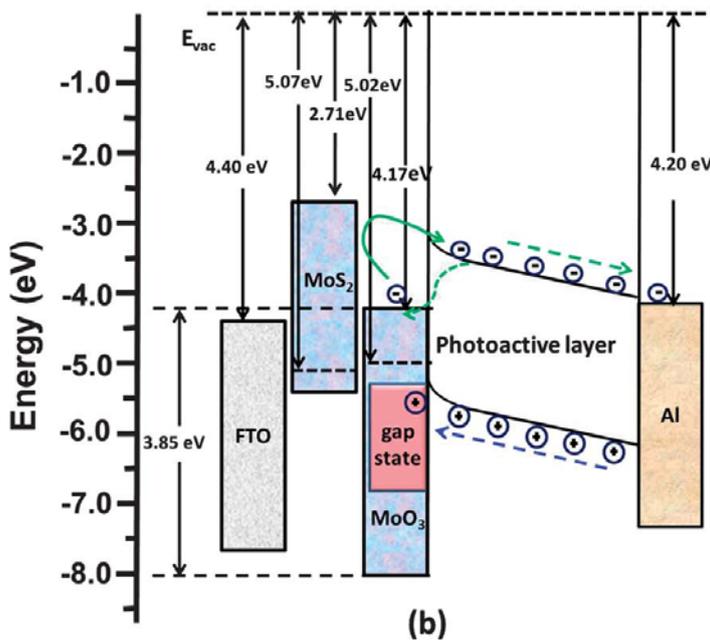
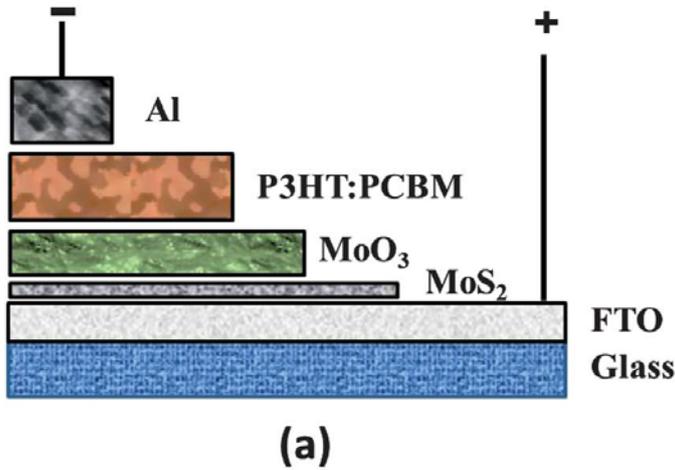
[From ref. 4]



[From ref. 4]

이렇게 얻어진 MoS₂ 나노시트를 정공 수송 층으로 사용하여 기존 개발된 물질인 MoO₃와 비교한 결과를 위 그림에서 살펴볼 수 있다. 이 연구결과에서는 두 가지 donor 물질을 사용하여 실험을 진행하였고, P3HT:PC₆₁BM을 사용한 경우에는, MoS₂ 나노시트의 경우 4.02%, MoO₃의 경우 4.03%로 거의 비슷한 실험결과를 보였다. 통계적으로 20개의 소자에서 분석한 결과로는, MoS₂ 나노시트의 경우 3.85±0.13%, MoO₃의 경우 3.78±0.18%로 MoS₂ 나노시트가 더 우수한 소자효율을 보이는 것으로 밝혀졌다. 더 높은 효율을 나타내는 PTB7:PC₇₁BM을 사용했을 때에는, MoS₂ 나노시트의 경우 8.11%, MoO₃의 경우 7.54%로 MoS₂ 나노시트가 더 우수한 소자효율을 보이는 것으로 밝혀졌다. 통계결과 결과에서 20개를 분석했을 때, MoS₂ 나노시트의 경우 7.97±0.11%, MoO₃의 경우 7.14±0.21%로 MoS₂ 나노시트가 마찬가지로 더 우수한 소자효율을 보이는 것으로 밝혀졌다. 이러한 이유를 밝히기 위해서 연구진들은 IPCE측정을 통해서 외부양자효율 (EQE) spectra분석을 실시하였다. EQE spectra의 면적이 클수록 빛을 잘 흡수하고 그만큼 광전효율이 높다는 것을 의미하며, 두 가지 각기 다른 고분자 donor를 사용했을 때 모두 MoS₂ 나노시트가 더 넓은 면적에서 EQE가 더 높은 것으로 나타났으며, 이는 MoS₂ 나노시트가 MoO₃에 비해서 더 낮은 trap density특성을 가지고 surface dipole이 더 적기 때문인 것으로 나타났다. 이러한 특성은 charge recombination이 더 적게 일어나는

방향으로 소자에서 작용하기 때문에 MoS₂ 나노시트를 정공 수송 층으로 사용할 경우 더 높은 효율을 보이는 것으로 생각된다.



[From ref. 7]

가장 최근의 연구에서는 앞서 설명한 MoS₂와 MoO₃의 차이뿐만 아니라 이들 두 물질을 모두 사용함으로써 소자효율을 극대화 시키는 결과를 발표했다. 이 연구결과에서는 x-ray photoemission spectroscopy (XPS) 에서의 Mo 3d 변화에 대해서 주시하여 Mo⁵⁺와 Mo⁶⁺의 산화상태의 존재로 인해서 MoS₂ 나노시트가 p-type conductive 특성을 가질 수 있다고 보고하고 있다. 이러한 특성으로 인해서 전자전하도가 떨어져서 exciton이 분리되어 hole이 자연스럽게 흐르게 되고 electron은 막는 선택적인 정공 수송이 가능하여 소자의 효율이 증대되는 것이라고 소개하고 있다. 왼쪽 그림 (a)는 이번 실험에 사용된 소자구조를 간략하게 보여주고, (b)는 sputtering을 이용해서 증착한 MoS₂와 MoO₃의 에너지레벨과 유

기 태양전지에서 일어나는 charge의 흐름에 대해서 간략하게 보여준다. 이 연구결과에서, 기존 소자에서의 효율은 2.58%로 상온에서 sputtering을 진행했을 때이며, sputtering 온도를 573K로 했을 때 소자효율이 4.15%까지 증가하였고, MoO₃만을 사용했을 경우 소자효율은 3.28~3.6%였다. MoS₂와 MoO₃를 함께 사용했을 때가 MoO₃를 단독으로 사용했을 때보다 훨씬 높은 소자 효율이 나올 수 있었던 것은 몰리브덴의 산화가에 큰 영향을 받는 다는 것과 MoO₃와의 hybrid 구조를 선택함으로써 정공을 선택적으로 추출할 수 있으며, 전자와의 재결합을 막는데 기여한 결과이다.

References

- [1] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells" , *Sol. Energy. Mater. Sol. C* **92**, 686 (2008).
- [2] J.-M. Yun et al. "Efficient work-function engineering of solution-processed MoS₂ thin-films for novel hole and electron transport layers leading to high-performance polymer solar cells." , *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3777 (2013).
- [3] X. Li, W. Zhang, Y. Wu, C. Min, J. Fang, "Solution-processed MoS_x as an efficient anode buffer layer in organic solar cells." , *J. Phys. Chem. C*, **5**, 8823 (2013).
- [4] X. Gu, W. Cui, H. Li, Z. Wu, Z. Zeng, S.-T. Lee, H. Zhang, B. Sun, "A solution processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells." , *Adv. Energy Mater.* **3**, 1262 (2013).
- [5] P. Qin, G. Fang, W. Ke, F. Cheng, Q. Zheng, J. Wan, H. Lei, X. Zhao, "In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell." , *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2742 (2014).