

Localized Surface-Plasmon Resonance of Ag Nanoparticles Produced by Laser Dewetting to Improve the Performance of a Sensitized TiO₂ Solar Cell

Jeeyoung Lee and Myeongkyu Lee[†]

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received June 3, 2018; Revised August 1, 2018; Accepted September 7, 2018)

In this paper we show that the localized surface-plasmon resonance of Ag nanoparticles produced by laser dewetting can be effectively utilized for improving the photocurrent and efficiency of a dye-sensitized TiO₂ solar cell. An Ag thin film deposited on a conducting glass substrate was dewetted into nanoparticles by a pulsed laser. A dye-sensitized TiO₂ solar cell fabricated on this substrate containing the Ag nanoparticles exhibited improved photovoltaic performance, compared to a reference cell. This is attributed to the increased light trapping that arises from the localized surface-plasmon resonance of the dewetted Ag nanoparticles.

Keywords: Localized surface plasmon resonance, Ag nanoparticles, Laser dewetting, Dye-sensitized solar cell
OCIS codes: (140.3390) Laser materials processing; (240.6680) Surface plasmons; (040.5350) Photovoltaic

레이저 Dewetting에 의해 형성된 은 나노입자의 국소 표면플라즈몬 공명을 이용한 감응형 TiO₂ 태양전지 성능 향상

이지영 · 이명규[†]

연세대학교 신소재공학과
☎ 03722 서울시 서대문구 연세로 50

(2018년 6월 3일 받음, 2018년 8월 1일 수정본 받음, 2018년 9월 7일 게재 확정)

본 논문에서는 레이저 dewetting에 의해 형성된 은 나노입자들의 국소 표면플라즈몬 공명이 감응형 TiO₂ 태양전지의 전류밀도 및 효율 향상에 유용하게 이용될 수 있음을 보여준다. 전도성 유리기판 위에 증착된 은 박막을 펄스 레이저 조사에 의해 나노입자로 변환시킨 후 이 기판을 사용하여 감응형 TiO₂ 태양전지 셀을 제조한 결과, 은 나노입자를 포함하지 않은 대조군 셀에 비해 성능이 보다 향상됨을 확인하였다. 이는 은 나노입자들에 의한 국소 표면플라즈몬 공명 현상으로 인해 가시광 영역에서의 광수확이 증대되었기 때문으로 분석된다.

Keywords: 국소 표면플라즈몬 공명, 은 나노입자, 레이저 디웨팅, 염료감응 태양전지
OCIS codes: (140.3390) Laser materials processing; (240.6680) Surface plasmons; (040.5350) Photovoltaic

I. 서 론

금속과 전자기파의 상호작용은 주로 금속 내부의 자유전자의 거동에 의해 기술되는데, 플라즈몬은 금속의 광학적 성질에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 표면플라즈몬은 금속 표면에서의 자유전자의 집단적인 진동을 의미하는데, 국소 표면플라즈몬은 나노입자와 같은 금속 나노구조체의 표면에 국한되어 존재하는 표면플라즈몬을 의미한다. 국소 표면플라즈몬은 입사하는 빛에 의해 쉽게 여기될 수 있는데, 이를

국소 표면플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)이라 한다. LSPR 조건(즉, 공명을 일으키는 빛의 파장)은 금속 나노구조체의 물질, 크기, 모양 및 주변 환경의 함수인데, 공명 발생 시 빛의 전기장은 나노구조체 표면 부근에서 강하게 증폭되며 더불어 빛의 흡수와 산란이 매우 증대된다. 금(Au)과 은(Ag)은 우수한 플라즈몬 특성을 나타내는 대표적 물질인데, 이들 물질의 나노입자나 나노구조체를 사용하여 태양전지의 효율을 향상시키고자 하는 연구가 많이 이루어져 왔고 현재도 계속되고 있다¹⁻⁴. 이는 크게 두 가

[†]E-mail: myeong@yonsei.ac.kr, ORCID: 0000-0003-4036-8646

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

지 현상에 기인한다. 하나는 입자 주변에서의 전기장 증폭으로 인해 흡수가 증대될 수 있고, 입자에 의한 산란으로 빛의 광경로(optical path)가 증가하여 흡수층의 광학적 두께가 증대되는 효과가 있다. 두 경우 모두 궁극적으로 태양전지의 광수확을 증대시키는 효과를 가진다. 광수확의 증대로 흡수층에서 보다 많은 전하가 생성되면 이는 태양전지의 전류밀도와 에너지 변환효율의 향상을 가져올 수 있다. 더불어 입자의 크기가 수 나노 혹은 수십 나노에 불과하기 때문에 박막형 태양전지를 비롯하여 거의 모든 종류의 태양전지에 적용할 수 있다. 염료감응 태양전지는 fluorine-doped tin oxide (FTO) 전극이 코팅된 유리기판 위에 수 마이크론 두께의 TiO₂를 코팅하여 흡수층으로 사용하는데, 저렴한 제조비용 등 장점도 많으나 그 특성이 날씨(습도 등)의 영향을 받는 등 전지의 장기 안정성은 순수 무기물 기반 태양전지에 비해 떨어진다. 국소 표면플라즈마 공명을 응용한 초기 연구는 TiO₂ 입자에 보다 미세한 금속 나노입자들을 흡착하는 방식으로 진행되었으나, 전해질과 접촉한 금속 나노입자의 부식이나 계면에서의 back reaction 문제를 야기할 수 있음이 밝혀졌다. 이를 해결하기 위한 방안으로 금속 나노입자들을 유전체로 감싼 core-shell 구조를 이용하거나⁵⁻⁷, 금속 나노입자들을 FTO 투명전극 위에 도포함으로써 전해질과 직접 접촉 면적을 줄이는 방안이 제시되었다⁸⁻¹⁰.

금속 나노입자에서의 LSPR을 염료감응 태양전지에 적용하는 현재까지의 연구는 주로 미리 제조된 입자를 태양전지의 기판이나 흡수층에 코팅하는 방식으로 이루어져 왔는데, 이러한 입자들은 정교한 화학적 공정에 의해 제조되므로 전반적인 전지 제조비용을 높인다. 본 연구에서는 Ag 박막을 레이저에 의해 dewetting시켜 나노입자를 형성하는 방식을 적용하여 염료감응 태양전지의 효율을 향상시키고자 하였는데, FTO-glass 기판 위에 10 nm 두께의 Ag 박막을 증착하고 이를 레이저 조사로 dewetting시켜 나노입자로 형상을 변조하였다. 이러한 방식으로 형성된 Ag 나노입자를 TiO₂ 태양전지 제조에 적용한 결과, Ag 나노입자를 포함하지 않은 대

조군 셀에 비해 전류밀도와 에너지 변환효율이 각각 20%와 11.3% 증가함을 확인하였다. 이는 Ag 나노입자들에 의한 국소 표면플라즈몬 공명 현상으로 인해 가시광 영역에서의 광수확이 증대되었기 때문으로 분석된다.

II. 레이저 Dewetting에 의해 형성된 Ag 나노입자의 국소 표면플라즈몬 공명 및 이의 염료감응 태양전지 적용

Dewetting은 액상(liquid phase)의 얇은 필름이 기판 위에서 파열되어 작은 droplet들로 변화하는 현상을 의미하는데, 기판 위에 떨어진 droplet이 넓게 퍼져 얇은 막을 형성하는 wetting 현상의 반대되는 개념이다. 금속 박막의 용융상태에서의 dewetting은 박막의 초기 두께 및 구조를 포함하여 많은 요인에 영향을 받지만, 그 구동력(driving force)은 박막과 기판의 표면과 그 계면의 전체적인 에너지의 최소화이다. 고온 열처리, 전자 혹은 이온 빔의 조사, 레이저 조사 등 다양한 방법으로 금속 박막을 dewetting시킬 수 있는데, 그 동안의 연구는 주로 실리콘이나 유리기판 위에서 진행되어왔다¹¹⁻¹⁴. 그림 1은 상업적인 FTO-glass 기판 위에 10 nm 두께의 Ag 박막을 증착한 후, 이를 레이저로 dewetting한 결과를 보여준다. 레이저로는 355 nm의 나노초 펄스레이저(Coherent AVIA: 펄스 폭 = <20 ns, repetition rate = 30 kHz, 최대 power: 5.5 W)가 사용되었으며, 박막은 thermal evaporator로 증착하였다. 그림 1(a)는 박막 증착 후의 FTO 표면을 보여주는 주사전자현미경 사진인데, inset은 박막 증착 전의 FTO 표면을 보여준다. 투명 전극으로 사용되는 FTO는 특성 상 표면이 매우 거칠지만 Ag 박막이 비교적 균일하게 잘 증착되었음을 알 수 있다. 더불어 증착된 Ag 박막은 수십 nm 크기의 grain size를 가짐을 알 수 있다. 0.5 mm 직경의 레이저 빔을 속도를 달리하여 스캔하였는데, 그림 1(b)는 10 mm/s의 속도로 레이저 빔을 스캔한 후 얻은 표면 모습인데, 박막이 나노입자들로 그 형상이 변했음을 보여주고 있다. Inset은 각

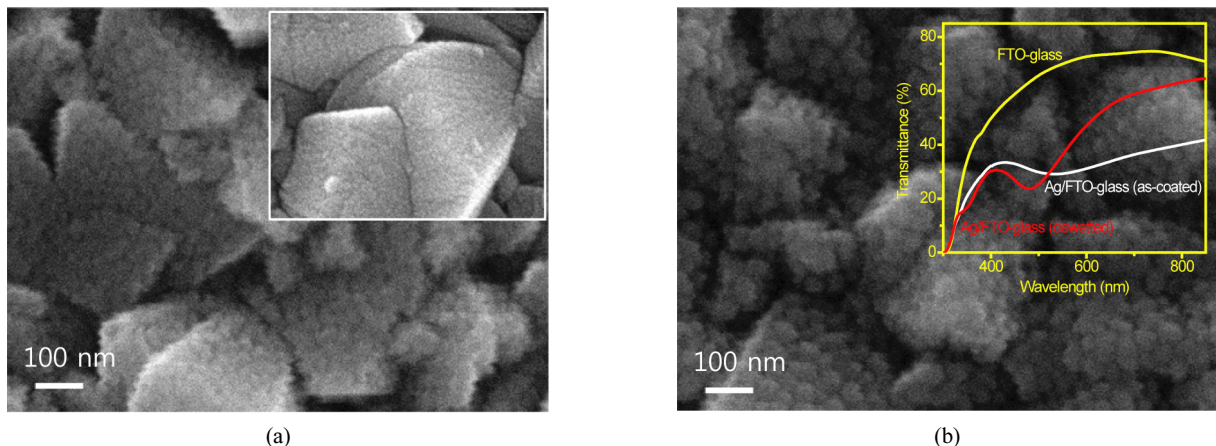


Fig. 1. (a) A scanning electron microscopic image of Ag-coated FTO-glass substrate. Inset is an image of the bare FTO-glass substrate. (b) A surface image obtained after a 10 nm-thick Ag film was dewetted by laser irradiation. Inset shows transmittance curves.

단계에서 측정된 투과도 그래프인데, 박막의 증착으로 가시광 및 근적외선 영역 전반에 걸쳐 투과도가 감소하였다. 레이저 조사로 박막이 나노입자로 dewetting되었을 경우, 500 nm 부근에서 뚜렷한 LSPR peak이 관찰되었고 보다 장파장에서는 투과도가 회복되었다. 박막이 보다 얇을 경우(<5 nm) dewetting이 잘 되지 않았는데, 이는 매우 얇은 금속 박막의 경우 레이저 에너지 흡수가 충분하지 않아 쉽게 녹이기 어렵기 때문으로 분석된다. 반면 20 nm 이상 두께의 경우, 펄스레이저 조사에 의해 박막에 유도된 열탄성력으로 인해 박막이 기판에서 분리되는 현상이 발생하였다.

이러한 결과를 바탕으로 10 nm 두께의 Ag 박막 위에 TiO₂ 흡수층을 코팅한 후 dewetting 실험을 진행하였는데(그림 2(a)), 흡수층은 TiO₂ paste (Solaronix SA, Ti-Nanoxide T/SP, 13 nm particle diameter)를 doctor blading법으로 코팅한 후 열처리를 통해 형성하였다. 연구에 사용된 흡수층의 두께는 약 6 μm이며, 레이저 빔을 기판의 뒷면으로 입사시켜 박막

을 dewetting하였다. 레이저 파워는 4.3 W로 고정된 상태에서 scan 속도의 변화에 따른 샘플의 흡수도 변화를 관찰하였는데 그림 2(b)는 그 결과를 보여준다. 흡수도의 중심 파장은 scan 속도에 큰 영향을 받지 않았는데, 이는 입자 사이즈가 크게 차이가 나지 않았기 때문이다. Laser dewetting에 관한 선행연구 결과는 박막의 초기 두께가 형성된 입자의 사이즈에 영향을 주는 거의 유일한 인자임을 보여주고 있다^[12,13]. 실험적으로는 투과도(T)와 반사도(R)를 측정하였고, 흡수도(A)는 “A = 1-R-T”의 관계로부터 계산하였다. 따라서 제시한 흡수도는 진정한 흡수와 산란에 의한 투과도 감소를 포괄하는 개념이다. Scan 속도가 100 mm/s 이상인 경우 흡수도에는 변화가 없었는데 이는 레이저 에너지 흡수가 너무 낮아 dewetting이 일어나지 않았기 때문으로 분석되었다. 반면 5 mm/s 이하의 속도에서는 레이저 빔에 대한 상대적인 노출 시간이 길어져 샘플에 damage가 발생하였다. 주어진 power에서는 10 mm/s의 scan 속도가 damage를 발생시키지 않고 안정적으로 Ag 박막을 dewetting시키고 500 nm를 중심으로 한 가시광 영역에서의 빛의 흡수를 증대시키는 조건으로 확인되었다.

레이저에 의해 dewetting된 Ag 나노입자를 포함하는 TiO₂ 흡수층을 사용하여 염료감응 태양전지 셀을 제조하여 그 특성을 분석하였는데, 셀은 통상적인 염료감응 태양전지 제조 공정에 따라 제조하였다^[15]. 흡수층이 코팅된 FTO-glass 기판을 D719 dye를 포함하는 0.5 mM의 에탄올 용액에 담가 염료를 흡착시켰으며, 상대 전극은 H₂PtCl₆ 용액을 FTO-glass 기판에 떨어뜨린 후 건조하여 형성하였다. 두 전극을 접합한 후 그 사이에 액체 전해질(EL-HPE: iodide/tri-iodide redox in acetonitrile)을 삽입하고 밀봉하여 전지를 완성하였다. 특성 분석에 사용된 셀 전극(working electrode)의 면적은 약 0.25 cm² 이었다. 전지의 특성은 AM 1.5, 100 mW/cm² (150 W Xenon light source, class A spectral match, irradiation uniformity ≤ ±3%)의 조건하에서 solar simulator를 사용하여 측정하였는데, 분석한 네 종류 셀의 short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), energy conversion efficiency를 표 1에 요약하였다. 그림 3은 Ag 나노입자 도입 전,후의 I-V curve를 비교하여 보여주고 있는데, Ag 나노입자의 도입으로 에너지 변환효율이 5.48%에서 6.10%로 11.3% 증가한 결과를 얻었다. V_{oc}와 FF에는 큰 변화가 없었고, 효율 향상은 전류밀도가 9.79 mA/cm²에서 11.72 mA/cm²로 20% 증가한데 주로 기인하였다. 이러한 결과, 즉 광수확의 증가에 따른 전류밀도의 향상은 플라즈몬적 염료감응 태양

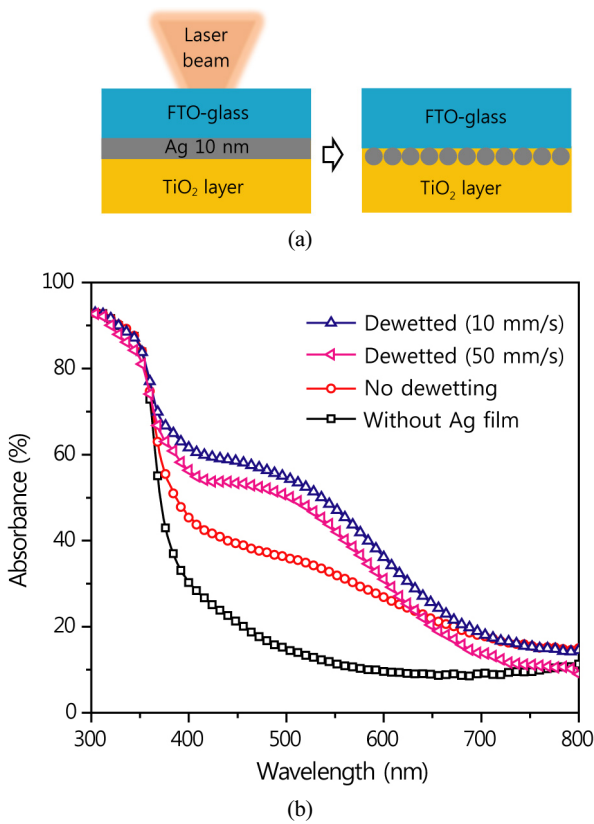


Fig. 2. (a) Schematic of laser dewetting. (b) Absorbance spectra.

Table 1. Characteristics of fabricated DSSC cells

| Sample | J _{sc} (mA/cm ²) | V _{oc} (V) | FF | Efficiency (%) |
|--------------------|---------------------------------------|---------------------|------|----------------|
| Without Ag film | 9.79 | 0.81 | 0.69 | 5.48 |
| No dewetting | 10.87 | 0.79 | 0.64 | 5.51 |
| Dewetted (10 mm/s) | 11.72 | 0.79 | 0.66 | 6.10 |
| Dewetted (50 mm/s) | 10.89 | 0.79 | 0.70 | 6.03 |

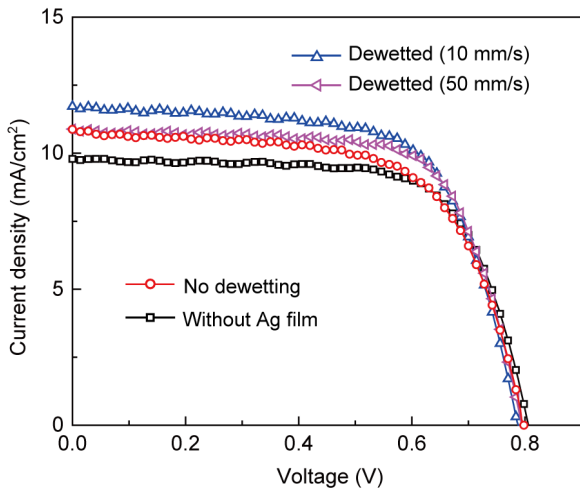


Fig. 3. I-V curves for the fabricated dye-sensitized solar cells.

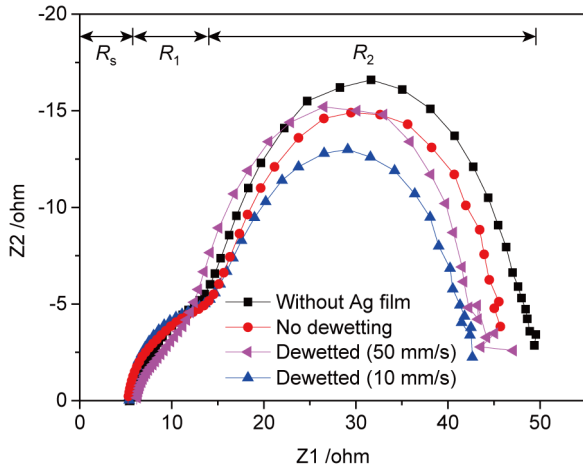


Fig. 4. Electrochemical impedance spectroscopy analysis.

Table 2. Resistance components obtained from electrochemical impedance spectra

| Sample | R_s (Ω) | R_1 (Ω) | R_2 (Ω) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Without Ag film | 5.45 | 7.55 | 37.00 |
| No dewetting | 5.23 | 8.77 | 33.25 |
| Dewetted (10 mm/s) | 5.34 | 8.66 | 28.60 |
| Dewetted (50 mm/s) | 6.18 | 6.07 | 32.75 |

전지에 관한 기존 연구결과와 잘 일치한다^[4]. 그림 4는 통상의 셀과 dewetting 된 Ag 나노입자를 포함하는 셀의 electrochemical impedance spectra를 비교해서 보여주고 있다. Plot에서 초기 꺾은 FTO 투명전극의 면저항과 관련된 impedance 이고(R_s), 첫 번째 반원은 Pt 상대 전극에서의 전하 이동과 관련된 impedance를 나타내며(R_1), 두 번째 반원은 FTO/TiO₂/electrolyte 계면과 관련된 impedance이다(R_2)^[16]. 표 2에 측정된 R_s , R_1 , R_2 값을 정리하였는데, 특히 R_2 값에 상대적으로 많은 변화가 있었다. 그림 4와 표 2에서 보는 바와 같이 Ag

나노입자의 도입으로 흡수층 내부 계면에서의 저항이 $R_2 = 37 \Omega$ 에서 28.6Ω 으로 줄어들었는데, 이는 셀 내부에 더 많은 전하들이 형성되었다는 것을 의미한다^[17-19]. 이는 근본적으로 국소 표면플라즈몬 공명 현상으로 인해 가시광 영역에서의 광수확이 증대되었기 때문으로 분석되는데, 앞서 언급한 바와 같이 광수확의 증대는 크게 두 가지 요인에 기인한다. 금속 나노입자 주변에서의 전기장 증폭으로 인해 흡수가 증대될 수 있고, 입자에 의한 산란으로 흡수층의 광학적 두께가 증대되는 효과가 있다. 두 경우 모두 궁극적으로 태양 전지의 광수확을 증대시키는 효과를 가지지만, 상대적인 기여도를 밝히기 위해서는 internal and external quantum efficiency와 charge recombination rate 측정을 통한 보다 심층적인 분석이 필요하다. 이는 후속연구를 통해 추진하고자 한다.

III. 결 론

본 연구는 레이저 dewetting에 의해 형성된 Ag 나노입자들의 국소 표면플라즈몬 공명이 감응형 TiO₂ 태양전지의 전류 밀도 및 효율 향상에 유용하게 이용될 수 있음을 보여준다. FTO 투명전극이 코팅된 유리기판 위에 증착된 10 nm 두께의 Ag 박막을 펄스 레이저 조사에 의해 나노입자로 변환시킨 후 이 기판을 사용하여 감응형 TiO₂ 태양전지 셀을 제조한 결과, Ag 나노입자를 포함하지 않은 대조군 셀에 비해 전류 밀도와 에너지 변환효율이 각각 20%와 11.3% 향상됨을 확인하였다. 이는 Ag 나노입자들에 의한 국소 표면플라즈몬 공명 현상으로 인해 가시광 영역에서의 광수확이 증대되었기 때문으로 분석된다.

감사의 글

본 연구는 연구재단의 지원으로 수행되었습니다(과제번호: NRF-2015R1D1A1A09058787).

References

1. H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," Nat. Mater. **9**, 205-213 (2010).
2. I.-K. Ding, J. Zhu, W. Cai, S.-J. Moon, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. L. Brongersma, Y. Cui, and M. D. McGehee, "Plasmonic dye-sensitized solar cell," Adv. Energy. Mater. **1**, 52-57 (2011).
3. K.-T. Lee, J.-Y. Jang, J. Zhang, S.-M. Yang, S. Park, and H. J. Park, "Highly efficient colored perovskite solar cells integrated with ultrathin subwavelength plasmonic nano-resonators," Sci. Report **7**, 10640 (2017).
4. W.-Y. Rho, D. H. Song, H.-Y. Yang, H.-S. Kim, B. S. Son, J. S. Suh, and B.-H. Jun, "Recent advances in plasmonic dye-sensitized solar cells," J. Solid State. Chem. **258**, 271-282 (2018).
5. J. Qi, X. Dang, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, "Highly

- efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure,” *ACS Nano* **5**, 7108-7116 (2011).
6. M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D’Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, “Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles,” *Nano Lett.* **11**, 438-445 (2010).
 7. H. Choi, W. T. Chen, and P. V. Kamat, “Know thy nano neighbor. Plasmonic versus electron charging effects of metal nanoparticles in dye-sensitized solar cells,” *ACS Nano* **6**, 4418-4427 (2012).
 8. V.-D. Dao and H.-S. Choi, “Highly-efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells created by means of dry plasma reduction,” *Nanomaterials* **6**, 70 (2016).
 9. H. Dong, Z. Wu, Y. Cao, A. El-Shafei, B. Jiao, Y. Dai, and X. Hou, “A nanostructure-based counter electrode for dye-sensitized solar cells by assembly of silver nanoparticles,” *Org. Electron.* **15**, 1641-1649 (2014).
 10. S.-J. Lin, K.-C. Lee, J.-L. Wu, J.-Y. Wu, “Plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells,” *Sol. Energy* **86**, 2600-2605 (2012).
 11. S. J. Henley, J. D. Carey, and S. R. P. Silva, “Pulsed laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films,” *Phys. Rev. B* **72**, 195408 (2005).
 12. J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, and R. Kalyanaraman, “Pulsed laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments,” *Phys. Rev. B.* **75**, 235439 (2007).
 13. Y. Oh and M. Lee, “Single-pulse transformation of Ag thin films into nanoparticles via laser-induced dewetting,” *Appl. Surf. Sci.* **399**, 555-564 (2017).
 14. Y. Oh, J. Lee, and M. Lee, “Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films,” *Appl. Surf. Sci.* **434**, 1293-1299 (2018).
 15. J. Lee and M. Lee, “Diffraction-grating-embedded dye-sensitized solar cells with good light harvesting,” *Adv. Energy. Mater.* **4**, 1300978 (2014).
 16. L. Han, N. Koite, Y. Chiba, and T. Mitake, “Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2433 (2004).
 17. H. Elbohy, M. R. Kim, A. Dubey, K. M. Reza, D. Ma, J. Zai, X. Qian, and Q. Qiao, “Incorporation of plasmonic Au nanostars into photoanodes for high efficiency dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. A* **4**, 545-551 (2016).
 18. D. N. Joshi, S. Mandal, R. Kothandraman, and R. A. Prasath, “Efficient light harvesting in dye sensitized solar cells using broadband surface plasmon resonance of silver nanoparticles with varied shapes and sizes,” *Mater. Lett.* **193**, 288-291 (2017).
 19. R. Krishnapriya, S. Praneetha, and A. V. Murugan, “Energy-efficient, microwave-assisted hydro/solvothermal synthesis of hierarchical flowers and rice grain-like ZnO nanocrystals as photoanodes for high performance dye-sensitized solar cells,” *CrystEngComm.* **17**, 8353-8367 (2015).