

## 초미세 TiO<sub>2</sub> 박막/ZnO를 이용한 역구조 태양전지 성능 향상 Ultrathin TiO<sub>2</sub> Films on ZnO Electron-Collecting Layers of Inverted Organic Solar Cell

김광대<sup>a\*</sup>, 서현욱<sup>b</sup>, 이규환<sup>a</sup>, 김영득<sup>b</sup>, 임동찬<sup>a</sup>

<sup>a</sup>재료연구소 표면기술 연구본부(E-mail:kd0106@kims.re.kr), <sup>b</sup>성균관대학교 화학과

**초 록:** 본 연구에서는 ripple 형태의 ZnO 박막을 역구조 태양전지의 전자 수집층으로 사용하였으며, 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 ZnO 표면에 증착하였다. TiO<sub>2</sub>가 ZnO 표면 위에 약 <3nm 정도 두께의 초미세 박막으로 형성되었을 경우 태양전지의 성능이 향상되었다. 특히 J<sub>sc</sub> (short-circuit current)와 전환효율 값의 향상을 보였다. 반면 TiO<sub>2</sub>를 더 두껍게 증착되었을 경우 오히려 태양전지 성능이 떨어지는 결과를 얻었다. 이와 같은 결과 전자를 수집하는 ZnO 위에서 TiO<sub>2</sub>가 장벽으로 작용함으로써 전자의 이동을 억제하기 때문으로 풀이된다. 반면 TiO<sub>2</sub>가 초미세 박막으로 형성되었을 때 ZnO 표면에 존재하는 결함자리, 즉 전자와 정공이 재결합하는 자리를 덮어줌으로써 오히려 태양전지의 성능을 향상시키게 된다. 본 연구에서는 ALD 방법을 이용하여 TiO<sub>2</sub>의 미세한 두께조절을 통해 태양전지 성능향상이 가능함을 확인하였다.

### 1. 서론

미래 대체 에너지 및 친환경 에너지에 대한 사회적 관심이 급증됨에 따라 태양전지에 대한 연구 및 기술 개발이 크게 주목받고 있다. 태양전지는 무한히 재생 가능하며 소멸되는 않는 에너지원인 태양에너지를 이용하여 전기에너지로 변환시키는 반도체 소자를 말한다. 이 중에서 유기 고분자 물질을 이용하는 유기 태양전지 (Organic Photovoltaics, OPV)는 가격이 저렴하고, 휘어지는 기판을 비롯한 다양한 기판에 응용이 가능하여 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 유기태양전지는 유기물을 기반으로 제작되기 때문에 내구성 및 수분 안정성에 대한 문제를 안고 있다. 따라서 소재 및 소자 분야에서 해결해야 할 기술적 방안이 필요한 실정이다. 특히 정구조에서 사용되고 있는 Al 금속전극 산화로 인한 급격한 효율저하 문제 때문에 역구조 유기 태양전지가 제안되고 있다.

빛 조사에 의해 광활성층에서 생성된 전자-홀 쌍을 일반적으로 엑시톤 (exciton)이라고 말하며, 이는 쿨롱힘으로 약하게 결합되어 있는 상태로 존재하게 된다. 이때 엑시톤이 재결합 (recombination)에 의해 사라지기 이전에 전자는 음극으로 홀은 양극으로 빠져나와야 높은 효율의 전기 에너지를 얻을 수 있게 된다. 이들을 효율적으로 분리해 내기 위해 전자수집층 (buffer layer)을 사용하는데, 전자를 수집하기 위해서 주로 ZnO를 사용하며, 홀을 수집하기 위해서는 NiO 혹은 MoO<sub>3</sub>와 같은 금속산화물을 사용한다.

ZnO는 구조제어가 쉽고 전기적 특성이 뛰어나기 때문에 역구조 태양전지에서 전자 수집 층으로 가장 널리 사용되고 있는 물질이다. 그러나 ZnO 표면의 결함자리 (defect site)가 다수 존재하기 때문에 전자와 홀의 재결합 자리로 작용함으로써 태양전지 효율의 저하를 야기한다.

본 연구에서는 원자수준의 두께조절이 가능한 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 ZnO 표면에 얇은 TiO<sub>2</sub> 막을 증착함으로써 표면에 존재하는 결함자리를 제어할 수 있을 것으로 판단하였으며, 이를 통하여 태양전지 효율향상을 기대하였다.

### 2. 본론

본 연구에서는 ripple 형태의 ZnO 나노 구조체 위에 ALD 방법을 이용하여 TiO<sub>2</sub>를 다양한 사이클 조건 (10 및 50, 250 사이클)으로 증착한 후 XPS (fig. 1)와 AFM (fig. 2)으로 분석한 결과이다. Ti 2p 스펙트럼을 통해 ALD 사이클이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>의 증착량이 증가함을 확인할 수 있다. 250 사이클로 증착시킨 경우 Zn 2p 피크가 거의 사라지는 것을 통해 250 사이클로 증착할 경우 약 ~ 4nm 정도의 두께로 증착됨을 알 수 있다. 또한 AFM 사진을 통해 ~200nm 정도의 두께를 갖는 ZnO의 나노구조가 TiO<sub>2</sub> 증착 이후 그대로 유지되고 있음을 확인하였으며, 이와 같은 결과는 ZnO 표면에 TiO<sub>2</sub>가 균일하게 증착되었음을 의미한다.

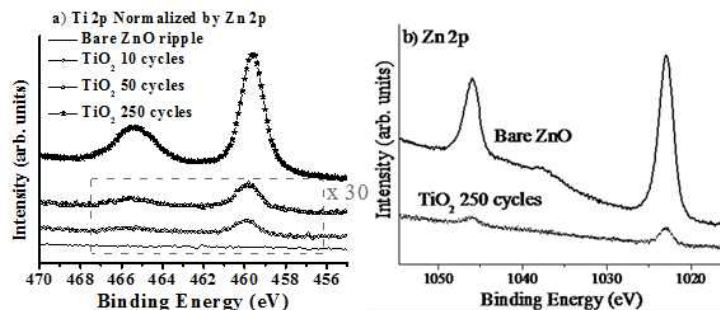


Fig. 1. ALD-TiO<sub>2</sub> 코팅 전후 a) Ti 2p 와 b) Zn 2p XPS 스펙트럼.

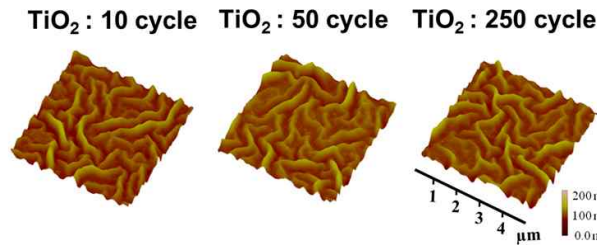


Fig. 2. 다양한 ALD 사이클로 증착된 ALD-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 AFM 사진.

Table 1은 ALD-TiO<sub>2</sub> 증착사이클에 따른 태양전지의 효율 변화를 나타내었다. Bare-ZnO를 전자 수집층으로 사용한 경우 2.53%의 효율을 얻었다. TiO<sub>2</sub> 10 사이클/ZnO를 사용한 경우 가장 높은 효율 (2.65%)을 얻었으며, 특히 J<sub>sc</sub>의 향상을 관찰할 수 있었다. 250사이클-TiO<sub>2</sub>/ZnO시료의 경우 오히려 J<sub>sc</sub> (short-circuit current)값이 떨어짐과 동시에 효율감소를 나타내었다. TiO<sub>2</sub>에서 전자의 이동이 ZnO에서보다 낮음을 고려해 봤을 때 TiO<sub>2</sub>는 오히려 장벽 역할을 하게 되며 이들의 존재는 오히려 효율을 감소시키는 원인으로 작용할 수 있다. 반면 TiO<sub>2</sub>를 매우 얇게 증착시켰을 경우 오히려 J<sub>sc</sub>가 향상되면서 전지 효율이 향상되는 것을 관찰하였다.

Table 1. ALD-TiO<sub>2</sub> 증착사이클에 따른 태양전지의 효율 변화.

	PCE(%)	FF	Voc(V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )
ZnO	2.53	0.47	0.59	9.04
TiO <sub>2</sub> 10 cycle/ZnO	2.65	0.46	0.58	9.81
TiO <sub>2</sub> 50 cycle/ZnO	2.47	0.43	0.58	9.70
TiO <sub>2</sub> 250 cycle/ZnO	2.37	0.46	0.57	8.98

TiO<sub>2</sub>를 얇게 증착시켰을 때 효율과 J<sub>sc</sub>가 향상되는 원인을 알아 보기위해 TiO<sub>2</sub> 증착 사이클에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 확인하였다 (그림 4). PL 스펙트럼을 통해 ZnO 표면에서 전자와 홀 재결합의 원인이 되는 결함자리에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다. Bare ZnO의 PL 스펙트럼의 경우 ZnO의 결함자리에 의해 나타나는 피크 (530nm)가 TiO<sub>2</sub>가 증착된 시료들보다 높게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과는 TiO<sub>2</sub>가 증착됨에 따라 ZnO 표면에 존재하는 결함자리가 점점 감소하고 있음을 의미한다. 즉 ALD 증착법을 이용하여 TiO<sub>2</sub>의 두께를 조절함에 따라 ZnO에 존재하는 결함자리를 조절할 수 있으며, 태양전지 효율 향상을 위해서는 이러한 표면 결함자리의 제어가 필수적이다.

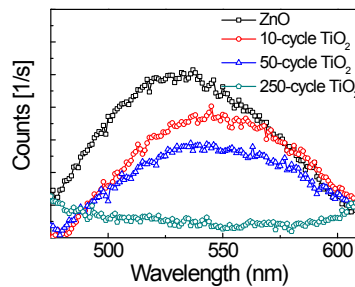


Fig. 3. TiO<sub>2</sub> 증착 사이클 (10 및 50, 250사이클)에 따른 PL 스펙트럼 변화.

### 3. 결론

역구조 태양전지의 전자 수집층으로 사용된 ripple 형태의 ZnO 표면 위에 TiO<sub>2</sub>를 ALD 방법으로 증착시킴으로써 전자와 홀의 재결합을 억제되어 태양전지 성능을 향상시킬 수 있었다. 반면 TiO<sub>2</sub>를 두껍게 증착시켰을 경우, TiO<sub>2</sub>가 ZnO보다 늦은 전하 이동능력을 가지기 때문에 오히려 성능저하를 보인다. 따라서 태양전지 효율향상을 위해 TiO<sub>2</sub> 두께의 미세 조절이 필요하며, ALD 방법은 이를 수행하는데 있어 적합한 방법임을 제안한다.

### 참고문헌

1. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science 270 (1995) 1789.
2. W. H. Shim, S. Y. Park, M. Y. Park, H. O. Seo, K.-D. Kim, Y. T. Kim, Y. D. Kim, J. W. Kang, K. H. Lee, Y. Jeong, D. C. Lim, Adv. Mater. 23 (2011) 519.
3. J. Roh, R. S. Mane, S. K. Min, W. J. Lee, C. D. Lokhande, S. H. Han, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 253512.
4. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7983