

순환전류법을 이용해 ZnO 금속산화물과 Graphene을 동시에 제막한 전자수송층을 갖는 유기태양전지의 특성

안준섭¹ · 한은미^{2,†}

¹전남대학교 에너지융복합 전문 핵심연구지원센터

²전남대학교 화학공학부

Characteristics of Organic Solar Cell having an Electron Transport Layer co-Deposited with ZnO Metal Oxide and Graphene using the Cyclic Voltammetry Method

Joosub Ahn¹ and Eunmi Han^{2,†}

¹Energy Convergence Core-Facility, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

²School of Chemical Engineer, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received March 23, 2022: Corrected March 26, 2022: Accepted March 30, 2022)

초 록: Graphene oxide를 ZnCl₂:NaCl 전해질과 함께 교반한 후 순환 전압전류법에 의해 전기화학적으로 제막하여 유기태양전지용 전자수송층 제막과정을 단순화하고 이를 갖는 유기태양전지를 제작하였다. 소자의 구조는 FTO/ZnO:graphene 전자수송층/P3HT:PCBM 광활성층/PEDOT:PSS 정공수송층/Ag이다. ETL의 형태 및 화학적 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 라만 분광법으로 확인하였다. XPS 측정결과 ZnO 금속산화물 및 탄소결합이 동시에 확인되었고, 라만 분광법에서 ZnO와 graphene 피크를 확인하였다. 제작한 태양전지의 전기적 특성을 솔라시뮬레이터로 측정하였고 0.05 V/s의 속도로 2회 제막한 ETL 소자에서 1.94%의 가장 높은 광전변환효율을 나타내었다.

Abstract: Graphene oxide was stirred with a ZnCl₂:NaCl electrolyte and electrochemically coated by cyclic voltammetry to simplify the electron transfer layer film forming process for organic solar cells and to fabricate an organic solar cell having it. The device structure is FTO/ZnO:graphene/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. Morphology and chemical properties of ETL were confirmed by scanning electron microscopy(SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy. As a result of XPS measurement, ZnO metal oxide and carbon bonding were simultaneously confirmed, and ZnO and graphene peaks were confirmed by Raman spectroscopy. The electrical characteristics of the manufactured solar cell were specified with a solar simulator, and the ETL device coated twice at a rate of 0.05 V/s showed the highest photoelectric conversion efficiency of 1.94%.

Keywords: electron transfer layer, co-deposition, cyclic voltammetry, organic solar cell, photoelectric conversion efficiency

1. 서 론

Graphene은 탄소 원자로 이루어진 2차원 물질에 벌집 구조를 가지고 있고 단층 graphene의 두께는 약 3Å으로 매우 얇아 투명성이 높다.¹⁻²⁾ 또한 graphene은 3개의 주변 전자가 sp² 하이브리드 오비탈을 구성하기 때문에 높은 전기전도성을 갖는다.¹⁻²⁾

Graphene oxide (GO)는 흑연의 산화를 통해 얻은

graphene에 다수의 작용기를 형성하고 있다. 그러나 graphene과 작용기의 공유결합으로 인해 sp² 하이브리드 오비탈이 sp³ 결합으로 변하게 된다.¹⁻²⁾ 따라서 GO는 태양전지 재료에 적합하지 않다. 그렇기 때문에 GO를 태양전지의 재료로 사용하기 위해서는 환원하여 주변의 작용기를 제거해야 하지만 GO를 환원하기 위해서는 복잡한 공정과 비용 증가를 유발한다.³⁻⁵⁾

순환전류법은 여러 전기화학 기술 중 하나로 work

[†]Corresponding author
E-mail: emhan@jnu.ac.kr

© 2022, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

electrode에 reference electrode로 전위를 일정속도로 주사하고 이에 따른 전류를 측정하여 전류전압곡선을 얻는 방법이다.^{6,7)} 전위 주사를 한 방향으로 진행한 뒤 끝 방향에서 반대 방향으로 전위 주사를 진행하여 초기전위로 돌아옴으로서 필요에 따라 여러 번 반복할 수 있다[6-7]. 전해질내의 전기활성 화학종의 전위에 따른 산화 및 환원 반응을 확인할 수 있고 그 가역성 또한 확인 가능한 방법이다.^{6,7)}

본 연구에서는 복잡한 공정을 줄이기 위해 전기화학적으로 순환전류법(cyclic voltammetry, CV)을 법을 사용하여 ZnO와 graphene을 동시에 제막할 수 있는 공정을 유도하여 전자수송층을 형성하였고, 이를 갖는 유기태양전지의 제작 및 전기적 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

ZnO:graphene 전자수송층 전구체의 제조는 0.01 M ZnCl₂ (sigma aldrich)수용액에 전해질로서 0.1 M NaCl (sigma aldrich)을 상온에서 2시간동안 교반하고 graphene oxide 콜로이드 용액(ANGSTRON MATERIALS)을 0.01 wt%를 첨가한 후 30분간 분산하였다.

광활성층 전구체는 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, RIEKE 4002-EE)와 Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl Ester (PCBM, nano-c)을 1:0.8 wt%의 비로 chlorobenzene 용매에 상온에서 12시간 교반하고 45 μm로 필터링하여 제조하였다.

정공수송층 전구체는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS, Plexcore OC AQ-1200 Organic Conductive Ink)와 tert-butanol을 1:0.5 vol%의 비로 상온에서 30분간 교반하고 45 μm로 필터링하여 제조하였다.

Fig. 1은 3전극계를 갖는 순환전류법을 이용하여 전자

수송층 형성하는 방법의 모식도이며, 3전극계의 work, reference, counter 전극은 각각 FTO glass, Ag/AgCl, Pt wire를 사용하였다. -1.6~0.6 V 범위 안에서 0.5 V/s의 scan rate의 조건하에 1~3 cycle 제막하여 ZnO:graphene 전자수송층을 제막하였다.

Fig. 2는 제작한 태양전지를 모식화한 것으로 구조는 FTO glass/ZnO:graphene 전자수송층/P3HT:PCBM 광활성층/PEDOT:PSS 정공수송층/Ag electrode이다. 제막이 끝난 ZnO:graphene 전자수송층 위에 P3HT:PCBM 광활성층 용액을 스핀코팅하고 10분간 암실에서 건조한 다음 그 위에 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅하고 165°C에서 5분간 어닐링하여 정공수송층을 제막하였다. 마지막으로 열증착기를 이용하여 Ag를 1 Å/s의 속도로 100 nm 증착하여 소자를 제작하였다.

제막한 ZnO:graphene 전자수송층의 모폴로지를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 확인하였고, 화학결합은 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 라만분광분석법(Raman spectroscopy)로 확인하였고, 제작한 태양전지의 전기적 특성은 솔라시뮬레이터를 이용해 1 SUN, 1.5 AM 조건하에서 개

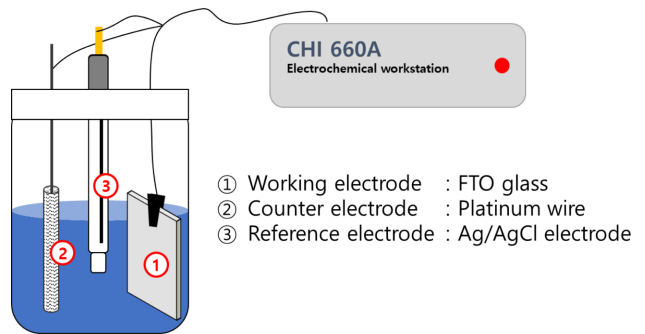


Fig. 1. ZnO:graphene electron transfer layer forming process using cyclic voltammetry method.

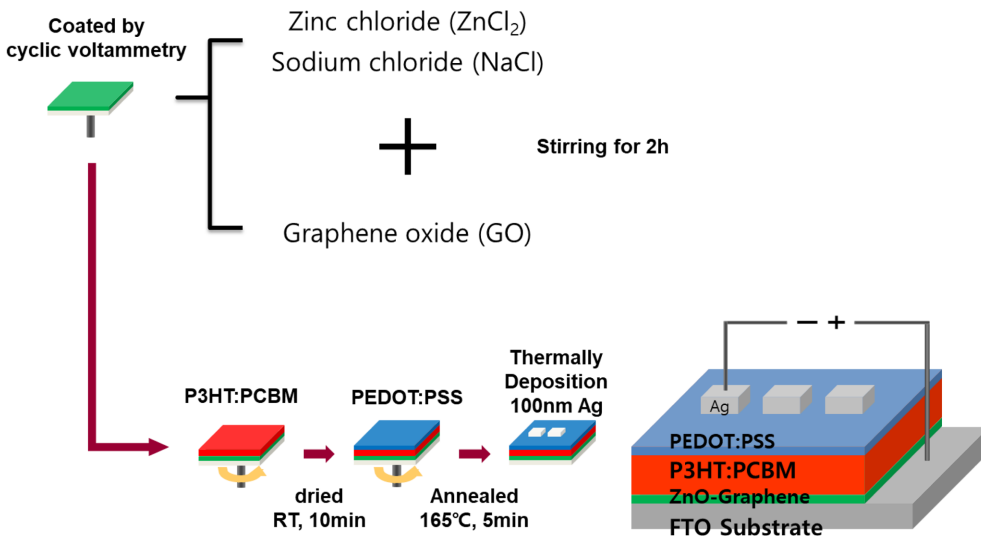


Fig. 2. Schematic diagram of the organic solar cell manufacturing process with ZnO:graphene electron transfer layer formed by the cyclic voltammetry method.

방전압, 단락전류밀도, 충전률, 광전변환효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 순환전류법으로 제작한 ZnO:graphene 전자수송층의 표면 및 단면 SEM 이미지이다. Fig. 3(a), (b)에서 보듯이 graphene의 유무에 무관하게 ZnO는 쌀알형태를 띠는 것이 확인된다. 또한 Fig. 3(c), (d)의 단면에서 보듯이 graphene이 전자수송층의 두께에 미치는 영향은 없는 것으로 판단된다.

순환전류법으로 제작한 ZnO:graphene 전자수송층을 XPS 측정을 통해 화학적 결합 분석을 진행했고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 피크 값을 확인했을 때, Zn 2p_{1/2} 피크는 약 1,045.1 eV에서 Zn 2p_{3/2} 피크는 약 1,022.2 eV에서 확인이 가능하며 두 피크의 에너지 차이는 22 eV 차이가 나는 것으로 보아 합성 결과는 ZnO로 확인된다.⁸⁾ O 1s의 피크가 531.4 eV에서 확인된 것은 ZnO가 금속산화물로 합성이 된 것을 의미하므로 ZnO는 금속산화물로서 전자수송층으로 잘 형성된 것을 알 수 있다.⁸⁾ 마찬가지로 C 1s의 피크가 284.6 eV와 289.4 eV에서 확인되었고 이 또한 탄소화합물이 아닌 탄소 자체로 형성된 것을 확인할 수 있다.⁸⁾

제작한 ZnO:graphene 전자수송층의 탄소결합특성을 추가적으로 확인하기 위해 라만분광분석을 진행하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. ZnO의 파수는 400 cm⁻¹에서 공통적으로 확인이 가능하고, ZnO:graphene의 라만스펙트럼에서 D, G, 2D 피크는 각각 1,340, 1,580, 2,680 cm⁻¹에서 확인된다. D피크는 graphene의 결합 정도로 추측이 가능하고, 2D 피크는 graphene의 형성 정도로 볼 수 있다. 2D 피크의 강도가 강할수록 graphene으로서 형성이 잘되었다고 판단할 수 있고 Fig. 5과 같이 강도나 미비한 것은 일부 탄소가 과하게 증착되어 graphene이 아닌 탄소 자체로 형성되었을 가능성이 높다. 하지만 2D 피크에서 graphene이 일부 형성된 것은 ZnO와 graphene이 태양전지의 전자수송층으로서 동시에 형성된 것으로 판단이 가능하다.⁹⁾ ZnO와 graphene이 동시에 전자수송층으로서 제작되었고 형성된 graphene은 제작한 유기태양전지의 전기적 특성을 향상시킬 것으로 기대된다.

제작한 유기태양전지의 전기적 특성을 솔라시뮬레이터로 확인하였고 그 결과를 Fig. 6 및 Table 1에 나타내었다. 소자의 평균 개방전압은 약 0.58 V, 평균 충전률은 40.6%로 측정되었고 이로 인해 graphene이 ZnO 전자수송층 제작특성에 영향을 거의 미치지 않고 전기 전도성 향상을 유도한 것으로 판단이 가능하다. 순환전류법으로 제작한 ZnO:graphene 전자수송층은 Scanrate와 제작횟수

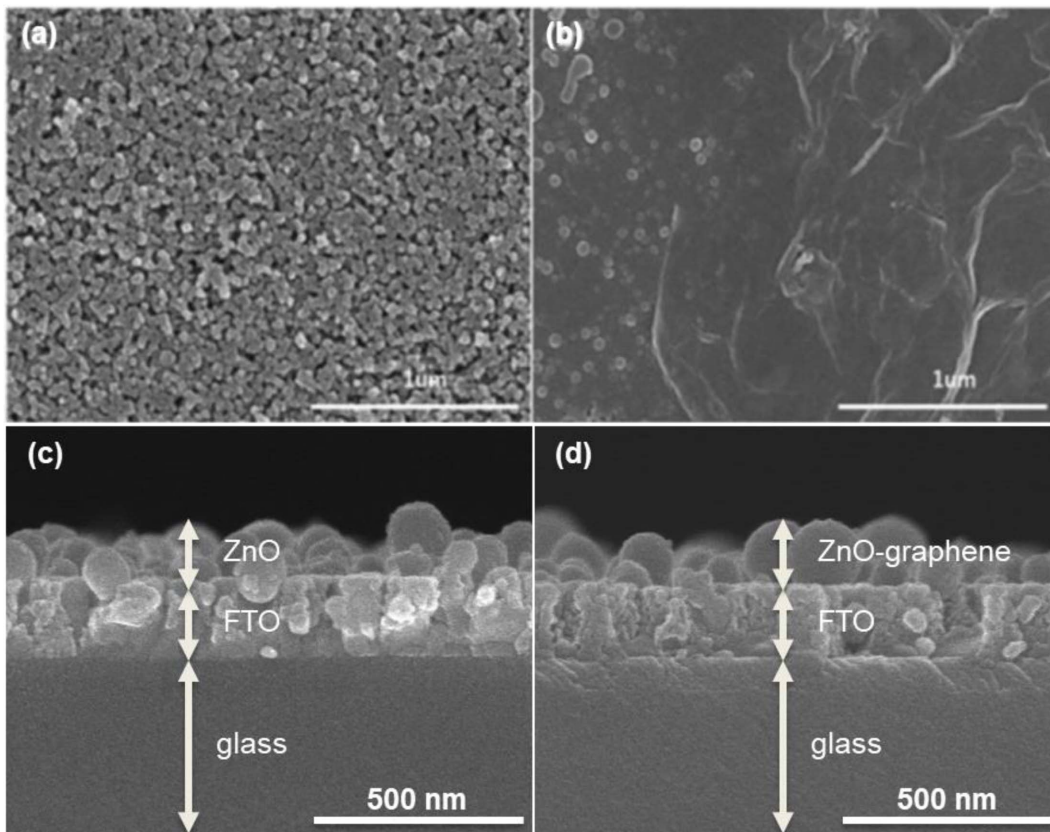


Fig. 3. SEM images of surface (a) ZnO, (b) ZnO:graphene and cross-section (c) ZnO, (d) ZnO:graphene of the electron transfer layer formed by the cyclic voltammetry method.

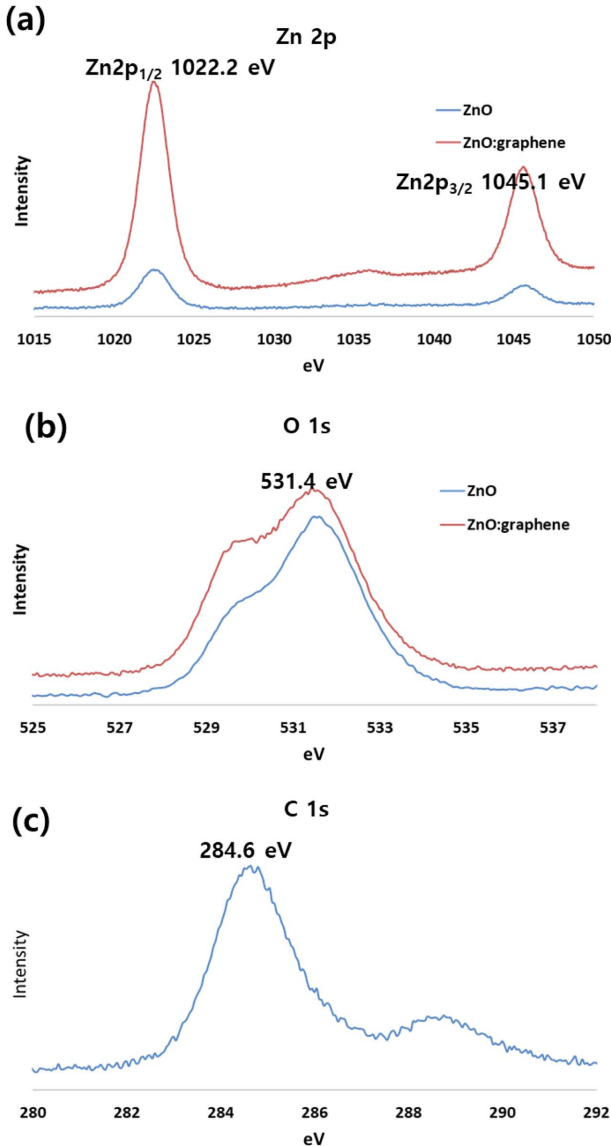


Fig. 4. To confirm the peak of metal oxide and graphene, the XPS pattern of the ZnO:graphene electron transfer layer formed by cyclic current method (a) Zn 2p, (b) O 1s, (c) C 1s.

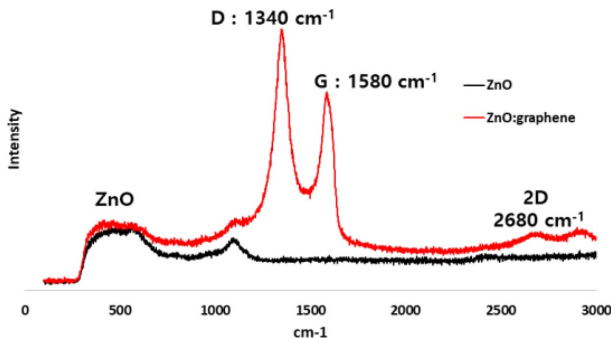


Fig. 5. To confirm the graphene characteristics Raman spectroscopy pattern of ZnO:graphene electron transfer layer formed by cyclic voltammetry method.

가 증가할수록 충전률과 광전변환효율이 감소하였다. 이는 graphene이 층이 두꺼워질수록 전자의 이동을 방해하

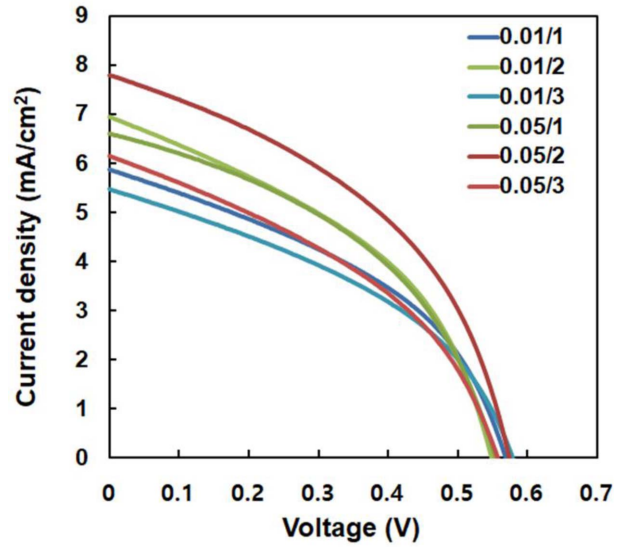


Fig. 6. JV curve of organic solar cell with ZnO:graphene electron transfer layer.

Table 1. Electrical characteristics of organic solar cell with ZnO:graphene electron transfer layer

Scanrate (V/s) / cycle (number)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (η, %)
0.01 / 1	0.58	5.88	41	1.39
0.01 / 2	0.56	6.95	41	1.62
0.01 / 3	0.59	5.48	40	1.28
0.05 / 1	0.57	6.61	42	1.59
0.05 / 2	0.58	7.80	43	1.94
0.05 / 3	0.57	6.15	37	1.29

며 전기적 특성을 낮춘 것으로 판단된다. 제작한 소자의 광전변환효율은 0.05 V/s의 스캔속도로 2회 제작한 소자에서 1.94%의 가장 높은 효율을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 순환전류법을 이용하여 ZnO와 graphene을 동시에 제작하여 전자수송층 형성과정을 단축하는 공정을 진행하였고 이를 갖는 유기태양전지의 제작 및 특성평가를 진행하였다.

전자수송층 특성확인 SEM, XPS, Raman spectroscopy로 확인하였고 ZnO:graphene 전자수송층을 갖는 유기태양전지의 광전변환효율은 솔라시뮬레이터로 진행하였다. SEM 촬영으로 확인한 모폴로지에서도 탄소에 의한 두께의 변화는 없었고 표면에 시트가 여러 장 겹쳐진 것 같은 모습을 확인하였다.

화학결합을 확인하기 위한 XPS 패턴에서 C1s 피크가 284.6 eV로 확인된 것은 탄소화합물이 아닌 탄소로 전자수송층에 형성됨을 확인하였다. 하지만 Raman spectroscopy 분석결과 형성된 물질은 순수하게 graphene으로 형성된 것이 아닌 탄소 덩어리를 상당수 포함하였다고 판

단된다.

SEM, XPS, Raman spectroscopy를 종합적으로 놓고 판단할 때, 시트가 덮인 모습은 확인 가능하지만 대부분의 표면이 탄소 덩어리 자체로 형성되었고 이는 소자의 전기적 특성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 하지만 탄소의 화학결합 분석에서 일부 graphene 피크가 형성된 것을 확인했고, 이는 재료의 조성비 제어 및 제작 조건의 다양화를 통해 양질의 ZnO:graphene 전자수송층을 형성할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 graphene이 소자의 개방전압과 충전률에 영향을 미치지 않은 것을 보았을 때, graphene이 ZnO의 제작특성에 영향을 주지 않고 전기전도성에만 영향을 미치는 것으로 판단된다.¹⁰⁾

ZnO:graphene 전자수송층을 갖는 유기태양전지의 개방전압은 평균 0.58 V로 측정되었으며 0.05 V/s의 속도로 2회 제작한 전자수송층을 갖는 유기태양전지가 1.94%의 가장 높은 광전변환효율을 얻었다. 전구체의 농도조절 및 제작조건의 최적화 등의 추가 연구를 통해 향상된 광전변환효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, "Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene", *Solid State Communications*, 146(9-10), 351-355 (2008).
2. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer", *Phys. Rev. Lett.* 100, 016602 (2008).
3. A. A. Balandin, S. Ghosh, D. Teweldebrhan, I. Calizo, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, "Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in silicon nanoelectronics", 2008 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (2008).
4. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science*, 320(5881), 1308 (2008).
5. A. K. Geim, and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183-191 (2007).
6. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," Wiley, New York, Surface Technology, 20 (1983).
7. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry," Marcel Dekker, INC., New York, 333 (1996).
8. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Eds. J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1992).
9. E. Smith, G. Dent, "Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach", John Wiley & Sons, Ltd, England (2005).
10. S. Jung, J. Lee, J. Seo, U. Kim, Y. Choi, and H. Park, "Development of annealing-free, solution-processable inverted organic solar cells with N-doped graphene electrodes using zinc oxide nanoparticles", *Nano Lett.*, 18(2), 1337-1343 (2018).