

ITO 표면에 음극전착법으로 제조된 Cu₂O막의 광전기화학특성

이은호, 최승철, 정광덕*, 주오심*

한국과학기술연구원 나노-환경 연구센터*

아주대학교 재료공학과

Photoelectrochemical Characteristics for Cathodically
Electrodeposited Cu₂O film on Indium Tin Oxide

Lee Eun-Ho, Choi Seung-Chul, Jung Kwang-Deog*, Joo Oh-Shim*,

Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology,

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University,

Suwon 442-749, Korea

1. 서론

광전기화학전지는 반도체물질을 산화(n형) 및 환원(p형)전극으로 이용하여 태양광을 흡수하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 시스템이다.[1] 이런 전지시스템에서 활성이 높은 전극의 제조는 중요하다. 음극전착법은 전극의 두께 및 입자크기의 조절이 용이하여 많이 사용되는 방법 중 하나이다.[2] Cu₂O는 띠 간격이 2.1eV 정도로 가시광 영역의 태양광흡수가 가능하고 p형 반도체로 광산화에 의한 부식문제가 발생하지 않기 때문에 광전기화학전지의 전극으로 적절하다.[3] ITO-glass에 음극전착법(Cathodic electrodeposition)을 이용하여 Cu₂O막을 형성하고 전극의 특성을 향상시키기 위하여 전착방법, 시간, 전압, 전착 후 열처리 조건을 변화시켰다. XRD, SEM, UV-visible spectrophotometer를 이용하여 전극 제조 조건에 따른 특성변화를 관찰하였으며, 100 mW/cm²의 백색광을 조사하여 광전류밀도를 측정하였다. 인가전압 -0.7 V, 인가시간 300초 전착조건에서 얻어진 막을 300℃에서 1시간 열처리하면 순수한 Cu₂O막이 형성되며, 이렇게 얻어진 막은 1048 μA/cm²의 광전류밀도를 보여주는 가장 우수한 전극이다. 또한, Cu₂O 전극의 수용액에서의 안정성을 높이기 위해 Cu₂O에 나노 두께의 TiO₂ 막을 코팅하여 100 mW/cm²의 백색광하에서 bias 전압이 제로인 조건에서 전극의 안정성을 측정하였다.

2. 실험방법

2-1 전극 제조 및 특성평가

전착시 작업전극(working electrode)으로 쓰인 기판재료로는 35×10 mm² ITO유리기판(5 Ω, Samsung Corning Co., Korea)을 사용하였다. 기판은 중성세제, 아세톤, iso-propanol(IPA)로 세척 한 후 Ar(99%)가스를 이용하여 건조하였다. 전해액은 0.05 M Cu(NO₃)₃·9H₂O(98%, Kanto Chemical, Japan)를 사용하였으며, 정전위-전압계(Potentiostat & galvanostat, EG & G., PAR 273A)를 이용한 3전극계를 구성하여 전착하였다. 대전극(counter electrode) 재료는 Pt전극을 사용하였으며, 기준전극(reference electrode)은 Ag/AgCl 전극으로 사용하였다. 전착은 인가전압은 -0.5 V와 -0.7 V의 전압을 일정하게 인가하여 전착하였다. 또한 입자크기를 조절하기 위하여 펄스법(Pulse method: -3 V(0.1 sec), -0.5 V (5 sec), 전착시간=200 or 400 sec)을 이용하여 전착시간을 변화시키며 전착하였다. 전착 후 기판은 300 ℃에서 0.5~1.5 시간 동안 열처리 하였다.

열처리 후 전착된 막은 박막 X-선 회절분석(RINT/PMAX 2500, Rigaku, Japan)를 이용 Cu K α 1/ 40 kV/ 126 mA 조건에서 20~80° 범위를 분당 10° 속도로 scan하여 조사하였고 기판위에 Pt를 스퍼터링한 기판을 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6340F, JEOL, Japan)을 이용하여 생성물의 상과 입자 크기 등을 관찰하였다. 광특성변화는 0.1 M CH₃COONa(pH 7.8)용액 내에 3전극 계를 구성하고, 정전위-전압계의 Cyclic voltammetry법을 이용하여 -0.8~0.5 V 범위에서 5 mV/s의 속도로 측정하였다. 광전류밀도는 0.55 V의 bias voltage에서 측정하였다. Xe lamp(450 W, Oriel, 66921)를 Liquid light guide (Thermo Oriel Co., USA)에 투과시켜 300 nm 이상의 파장을 가진 빛이 전해액에 담긴 0.5 cm² 넓이의 Cu₂O전극에 조사되도록 하였다. 이때, 광량측정기(Melles Griot, USA)를 이용하여 광량이 100 mW/cm²로 일정하게 유지되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

일정전압에서 음극전착법을 이용하여 Cu₂O상 형성여부를 조사하기 위하여, -0.7V의 전압에서 300초 동안 전착한 박막을 열처리 시간을 변화시키면서 공기분위기의 300 °C에서 열처리하여 X-ray diffractometer로 결정상의 변화를 관찰하였으며 Fig. 1에 그 결과를 나타내었다. Fig. 1의 (b)와 (c)에서 전착된 Cu막은 300 °C에서 열처리하는 동안 Cu₂O로 산화되었으며, 열처리 시간이 증가함에 따라 Cu₂O의 양이 증가하였다. 1시간 이상의 열처리에서는 CuO가 생성되어 Cu₂O와 CuO의 혼합상이 관찰되었다.

광전류 밀도 측정결과 Cu₂O 단일상일 경우가 가장 우수한 광특성을 나타내며 과도한 열처리에 의한 CuO상의 생성은 광전류밀도에 악영향을 주는 것을 알 수 있었다.

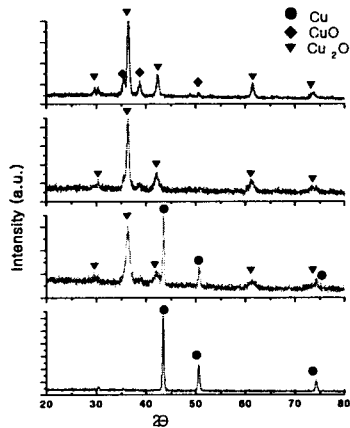


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of electrodeposited film after heat treatment at 300 °C. a) as deposited; b) for 30 min; c) for 1 hr; d) 1.5 hr.

일정전압법에서 -0.5와 -0.7 V의 전압을 인가하면서 시간에 따른 막의 표면특성을 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 막의 형성과정은 전착시 인가전압에 따라 다른데 -0.5 V의 경우 전착시간이 증가함에 따라 초기의 입자의 성장은 둔화되고 ITO 기판 위 다른 장소에서 핵이 생성되어 입자의 수가 증가하면서 성장하였다. 반면에, -0.7 V의 전압에서는 200초 동안의 전착에서는 기판 위에 island 형태의 입자가 생성되고 시간이 증가함에 최초 생긴 입자 위에 새로운 입자들이 붙어서 성장하면서 막을 형성하였다. 이런 성장과정의 차이는 전착전압의 변화에 따른 전류량의 차이에 의한 것으로 판단된다. 일정 전압법을 이용한 음극증착법의 경우 전압을 걸어주면 전해질에 존재하는 양의 금속이온들이 환원되면서 전극표면에 전착되는데, 전압이 낮을수록 금속이온들의 작업 전극 쪽으로의 추진력이 높아지게 된다. 이런 이유 때문에 전착전압에 따라 작업전극으로 향하는 Cu²⁺ 이온수와 그 이동속도에 차이가 나기 때문에 막의 형성 메커니즘이 달라지는 것으로 판단된다. -0.5 V에서는 평면으로의 성장이 우세하고 -0.7 V의 경우 수직으로의 성장이 우세하여, 이런 메커니즘 차이 때문에 형

성되는 막의 두께가 일정시간의 전착에서 전착전압이 낮을수록 두껍게 나타난다. 이것은 또한 전착전압이 낮을수록 핵생성이 우세하여 짧은 전착시간에도 균일한 막을 형성할 수 있다는 것을 의미한다.

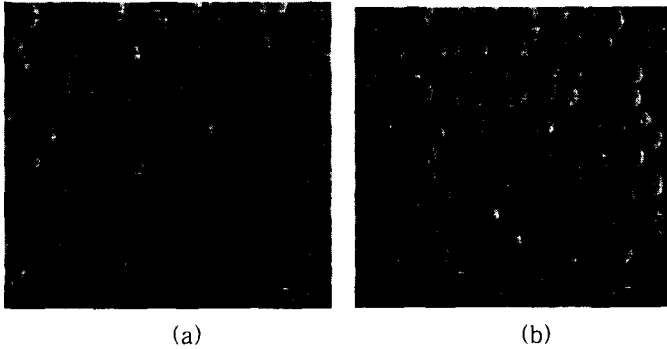


Fig. 2 Effect of deposition voltage and time on SEM microstructures of Cu₂O deposited at constant voltage and then, heat-treated at 300°C for 1hr. (a) -0.5 V, 200 sec, (b) -0.7 V, 200 s.

전착압력에 따른 막의 형성 메커니즘 달라지기 때문에 이런 막의 광전류특성을 관찰하였다. 일정전압법을 이용하여 -0.5와 -0.7 V의 전압에서 Cu₂O막을 ITO 표면에 전착하여 각각 30분과 한 시간동안 열처리한 막의 광전류 밀도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 음극 전착법을 이용할 경우 전해질 속의 양의 금속이온은 금속으로 환원되어 기판표면에 전착되기 때문에 산화물 반도체를 얻기 위해서는 산화과정이 필요하다. 광전류밀도 측정결과 또한 광전류밀도에 대한 열처리 효과를 보여주는데 전착전압에 무관하게 한 시간 동안의 열처리가 가장 효과적임을 알 수 있다. 전착전압에 따른 광전류밀도 변화를 보면 전착 전압이 높을수록 더 높은 광전류밀도변화를 관찰하였다. -0.7 V에서 300초 동안 전착하여 한 시간 동안 열처리한 Cu₂O막이 가장 높은 1048 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 광전류밀도를 나타내었다.

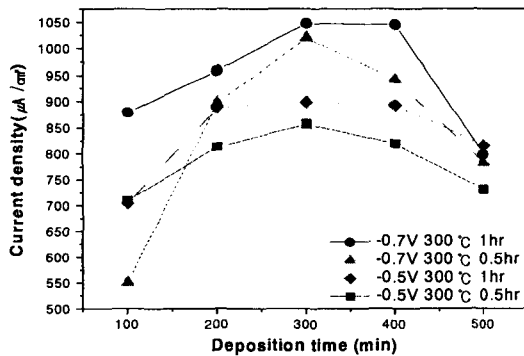


Fig.3 Photocurrent density change with deposition time on Cu₂O film deposited at -0.5 V or -0.7 V and then, heat-treated at 300°C for 0.5h or 1h.

일정전압법과 펄스법으로 제조한 막의 특성 차이를 관찰하기 위하여 펄스법을 이용하여 Cu₂O막을 전착하여 그 표면 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 펄스법을 이용한 전착에서는 -3.0V의 전압을 0.1초간 가한 후 -0.5 V에서 5초 동안 유지하고 다시 -3.0V의 펄스를 주는

것을 반복하여 전체 200과 400초 동안 전착한 후 300 °C에서의 열처리를 통해 Cu₂O막을 얻었다. 일정 전압법으로 전착했을 경우 전착전압의 변화가 막의 표면특성과 광전류밀도에 영향을 주는 것을 관찰하였다. 기판위에 균일한 박막을 형성하기 위해서는 전착 초기에 균일한 핵의 생성이 중요한데, 일정전압법의 경우 전착 시간동안 전압을 고정하기 때문에 전착이 진행되면서 전류가 감소하여 전착초기에 형성된 핵의 수가 크게 증가하지 않는 경향을 보여주기 때문에 균일한 막의 형성이 어려운 단점이 있다. 반면 펄스법의 경우 전착 과정중에 짧은 시간동안 고전압의 펄스가 주입되어 핵의 생성을 돕기 때문에 일정전압법에 비해 상대적으로 많은 핵이 생성되어 균일한 막을 형성할 수 있는 방법이다. 일정전압법과 펄스법을 비교해 보면 막을 형성하는데 있어서 차이를 분명히 알 수 있다. 펄스법 200초 동안의 전착동안 아주 균일한 막을 형성하고 있으며 그 입자크기도 일정전압법보다 작은 것을 알 수 있다. 전착전압이 증가할수록 막의 표면상태가 양호해지는 것을 알 수 있다. 펄스법에 의해 전착된 시편은 100~200nm 크기의 입자로 구성된 치밀한 막을 구성하고 있다. 일반적으로 높은 인가전압에서 전착할 경우 전류밀도가 높아져 생성된 전착물은 기판에 수직된 방향의 성장이 빨라져 수직상 형태로 성장하는 특징을 가지며 펄스법의 증착의 경우 대전류도 급이 가능하고 전착입자가 미세하며 불순물의 혼입이 적은 장점을 가지며 전착초기와 일정간격의 낮은 전압을 짧게 가하게 되면 성장보다 핵 생성이 우월해져 입자의 크기를 작게 할 수 있다고 알려져 있다.[4] 또한 금속 전착막의 경우 빠른 전착으로 인하여 생긴 전위(dislocation)에 의해 전착막의 경도 또한 증가하는 현상을 보인다.

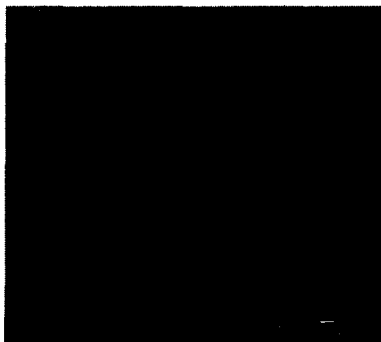


Fig. 4 Effect of deposition time on SEM microstructures of Cu₂O film deposited by pulse method and heat-treated at 300 °C for 1h. deposition condition: -3 V (0.1s) and -0.5 V (5s), deposition time of 200 s.

펄스법을 이용해 전착한 막의 전착시간에 따른 막 두께 변화와 광전류 밀도를 측정하였고 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 일정 전압법에서와 마찬가지로 펄스법을 이용할 경우도 한 시간 동안 열처리한 막이 가장 높은 광전류 밀도를 보여주는 것을 알 수 있다. 펄스법을 이용해 200초 동안 전착할 경우 가장 높은 광전류 밀도를 보여주고 이 때 막의 두께는 1.15 μm 정도임을 알 수 있다.

펄스법과 일정전압법을 이용해 일정시간동안 형성된 막의 광전류밀도를 비교해 보면 -0.7V의 일정전압에서 300초 동안 전착한 막이 가장 높은 값을 보여준다. Fig. 3과 5를 비교해 보면 일정전압법을 이용할 경우 균일하지 않은 막이 형성되는 것을 알 수 있는데 이런 현상에도 불구하고 그 광특성은 우수하였다. 반도체 물질의 광특성은 막의 광흡수 효율과 광을 흡수하여 여기된 전자의 이동거리에 영향을 받기 때문에 막의 두께와 막을 구성하는 입자의 크기 등에 민감하게 좌우된다. 그래서 일정전압법이나 펄스법을 이용해 일정시간 동안 형성된 막의 두께나 구성입자 크기에 차이가 있기 때문에 단순히 그 광특성을 비교하여 어느 방법이 더 우수하다고 판단하기는 어렵다. 단순히 일정전압법을 이용할 경우 균일한 막의 구성이 어렵고 그 입자크기가 1 μm보다 큰 반면 펄스법을 이용하면 더 짧은 시간에 균일한 박막을 구성할 수 있으며 그 입자는 nm 사이즈를 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 6에

서 펄스법을 이용해 200초 전착한 시편은 1.15 μm 정도의 두께를 가지며 이 막은 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 성장하며 성장 속도는 전착 초기에는 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 빠르게 성장하다가 전착시간이 길어짐에 따라 전착속도가 점차 느려짐을 알 수 있었다.

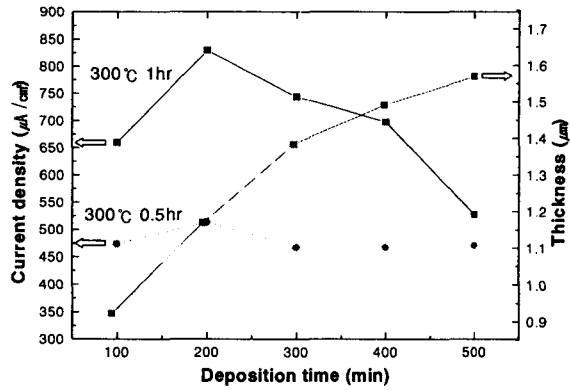


Fig. 5 Photocurrent density change with deposition time on Cu_2O films deposited by pulse method.

일정전압법으로 Cu_2O 막이 전착된 ITO 기판을 전해액(0.1 M CH_3COONa)에 담근 후 셀을 구성하여 광원과 정전위-전압계(Potentiostat & galvanostat)를 이용 $-0.8 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 의 범위에서 5 mV/sec의 속도로 주사하여 얻은 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Cu_2O 의 경우 빛을 조사했을 경우 산화전류 값이 상승하는 전형적인 p형 반도체의 특성을 나타내고 있으며 300 mV(Vs. Ag/AgCl)에서부터 광전효과를 나타내고 있다. 그리고 인가된 전압이 감소할수록 더 큰 폭의 광전류가 흐름을 관찰할 수 있었다.

또한 Uv-vis spectrophotometer을 이용하여 -0.7 V , 300s 전착후 300°C 1시간 열처리한 기판의 optical bandgap을 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 측정결과 bandgap이 2.24 eV로 전착법으로 제조한 Cu_2O 막과 일치하는 것을 알 수 있다.[5]

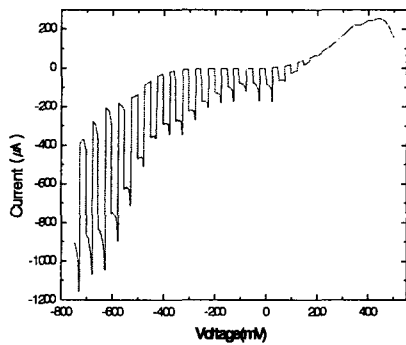


Fig. 7 Photo-voltammogram on Cu_2O film under interrupted illumination.

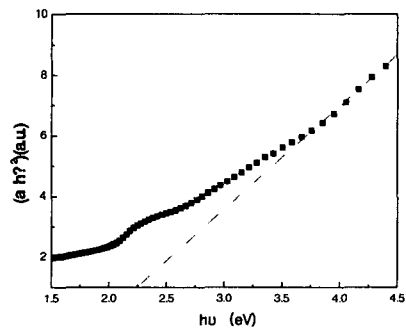


Fig. 8 Optical bandgap of Cu_2O

4. 결 론

1. 음극전착법을 이용해 형성된 Cu막은 300 °C에서의 열처리에 의해 Cu₂O막으로 변화하며 한 시간동안의 열처리가 가장 효과적이었다.
2. 일정전압법에서 전착압력에 따라 형성되는 막의 표면 특성이 다르게 나타나며 -0.7V에서 최적의 막을 형성한다.
3. 전착시간을 일정하게 하여 얻은 Cu의 경우 전착전압에 의해 입자크기가 변화하며 전착전압이 낮을수록 작은 크기의 입자로 구성된 막을 얻을 수 있었다.
4. 펄스법을 이용하여 전착하였을 경우 일정전압법으로 제조한 기판의 입자에 비해 작은 100 nm 크기의 입자로 구성된 치밀한 막을 제조할 수 있었다.
5. 전착 후 열처리하여 얻은 Cu₂O막은 100 mW/cm² 광량하에서 전착 조건에 따라 500~1000 μA/cm²의 광전류밀도를 나타내었으며 -0.7 V 인가전압에서 300초간 전착하여 300°C 1시간 열처리한 시편이 1048 μA/cm²의 가장 큰 광전류밀도를 나타내었다.
6. 전착 후 열처리에 의해 제조된 Cu₂O 막의 optical bandgap은 2.3 eV로 측정되었다.

5. 참고문헌

1. O. S. Joo and K. D. Jung, "Hydrogen production system using solar energy", *Catalysis*, 18(2), 28-42 (2002).
2. J. Y. Lee and T. S. Tak, "Selective electrodeposition of ZnO onto Cu₂O", *Electrochem. Commun.*, 2, 765-768 (2000)
3. J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink and G. A. Sawazky, "Electronics structure of Cu₂O and CuO" *Phys. Rev. B*, 38, 11322
4. H. T. Kang and J. S. Lee "Plating and Surface treatment", p262, Un Moon Gak (1993)
5. V. Georgieva and M. Ristov, "Electrodeposited cuprous oxide in indium tin oxide for solar applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 73, 67-73 (2002)