

## 음극전착법을 이용한 Cu<sub>2</sub>O 막의 광전기 화학적 특성

이은호 · 정광덕\* · 주오심\*<sup>†</sup> · 최승철

아주대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 나노-환경 연구센터

(2003년 10월 17일 접수; 2004년 1월 26일 승인)

### Photoelectrochemical Characteristics for Cathodic Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Film on Indium Tin Oxide

Eun-Ho Lee, Kwang-Deog Jung,\* Oh-Shim Joo,\*<sup>†</sup> and Seung-Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

\*Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted January 26, 2004)

#### 초 록

음극전착법을 이용하여 전도성유리(ITO-glass)위에 Cu<sub>2</sub>O 막을 제조하였다. Cu<sub>2</sub>O 막의 특성을 향상시키기 위하여 전착 방법, 시간, 전압, 전착 후 열처리 조건을 변화시켰다. 전착 후 열처리를 통해 얻어진 전극에 100 mW/cm<sup>2</sup>의 백색광을 조사하여 광전류밀도를 측정하고 XRD, SEM, UV-visible spectrophotometer를 통해 제조 조건변화에 따른 특성변화를 관찰하였다. 그리고 100 mW/cm<sup>2</sup>의 백색광하에서 bias 전압이 0 V인 조건에서 전극의 안정성을 측정하였다. 인가전압 -0.7 V, 인가시간 300초 전착조건에서 얻어진 막을 300°C에서 1시간 열처리하여 순수한 Cu<sub>2</sub>O 막을 제조하였으며, 이 전극을 이용 광전류밀도를 측정한 결과 1048 μA/cm<sup>2</sup>가 측정되었다. 또한 chemical deposition을 이용 TiO<sub>2</sub> 박막을 Cu<sub>2</sub>O 막 위에 코팅하여 전극의 안정성을 향상시켰다.

#### ABSTRACT

Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) thin films are cathodically deposited on Indium Tin Oxide (ITO) substrate. The as-deposited films were heat-treated at 300°C to obtain Cu<sub>2</sub>O. After the heat treatment, the film was changed from Cu metal into Cu<sub>2</sub>O phase. The phase, morphology and photocurrent density of the films were dependent on the preparation conditions of deposition time, applied voltage, and the duration of heat treatment. The Cu<sub>2</sub>O films were characterized by X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The apparent grain size of the films formed by the normal method was larger than those grown by the pulse method. The Cu<sub>2</sub>O film what was deposited at -0.7 V for 300 sec and then, calcined at 300°C for 1 h showed the predominant photocurrent density of 1048 μA/cm<sup>2</sup>. And the stability of Cu<sub>2</sub>O electrodes were improved with chemically deposited TiO<sub>2</sub> thin films on Cu<sub>2</sub>O.

**Key words :** Cuprous oxide film, Cathodic-electrodeposition, Photocurrent density, Chemical deposited TiO<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

태양에너지는 300~2100 nm 파장의 전자기파 형태로 지구에 도달한다. 또한, 태양에너지는 지구상에 풍부하게 존재하지만 지역적 한계와 에너지 소비 요구가 반대로 존재하기 때문에 태양에너지의 효율적인 이용을 위해서는 그 변환 및 저장기술의 개발이 필요하다. 일반적으로 태양광 에너지 전환기술은 크게 태양열을 이용하는 thermal 공정<sup>1)</sup>과 빛을 이용하는 photonic 공정으로 나뉜다. 이중 photonic

공정은 태양에너지를 직접 전기에너지나 화학에너지로 전환하는 공정을 의미하며 그 중에서도 물 분해를 통하여 태양에너지를 수소와 같은 화학에너지로의 변환시키는 기술은 미래 대체에너지 및 환경문제 해결을 위한 중요한 기술 중의 하나이다.<sup>2)</sup> 이는 1972년 A. Fujishima와 K. Honda가 자외광을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 전극에서 물로부터 수소를 생산할 수 있다는 연구결과를 발표한 이후 이 전극을 이용하여 태양에너지를 화학에너지로 변환시키려는 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>3-7)</sup> 그러나 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격은 3.0 eV로 자외선 영역에서만 반응하므로 태양에너지의 이용이 제한되는 단점을 가지고 있다.<sup>3,4)</sup> 이런 이유로 가시광 영역에서 물을 분해하기 위해 CdS(E<sub>g</sub>=2.4 eV),<sup>8)</sup> CdSe(E<sub>g</sub>=1.7 eV),<sup>9)</sup> MoS<sub>2</sub>(E<sub>g</sub>=1.2 eV),<sup>10)</sup> WO<sub>3</sub>(E<sub>g</sub>=2.8 eV),<sup>11)</sup> Si(E<sub>g</sub>=

<sup>†</sup>Corresponding author : Oh-Shim Joo

E-mail : joocat@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5215 Fax : +82-2-958-5219

1.1 eV),<sup>12)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(E<sub>g</sub>=2.2 eV),<sup>13)</sup> Cu<sub>2</sub>O(E<sub>g</sub>=2.1 eV)<sup>14)</sup> 등의 띠틈간격(band gap)이 작은 다양한 재료들이 연구되어 왔다.

Cu<sub>2</sub>O의 경우 띠틈간격(bandgap)이 2.1 eV로 가시광영역의 빛으로 광전현상을 나타내는 p형 산화물 반도체로 알려져 있다.<sup>15)</sup> Cu<sub>2</sub>O는 cuprite 구조를 가지며 4.2696 Å의 격자상수를 갖는다. 또한 근본적으로 채워진 Cu 3d shell을 가지며 제조방법이나 열처리 조건에 따라 비저항이 보통 수십~10<sup>4</sup> Ωcm의 값을 가진다.<sup>16)</sup> Cu<sub>2</sub>O의 전기 및 광학적 특성은 그 제조방법에 의해 크게 좌우되는데 음극 전착법을 이용한 박막제조는 전압 및 전착시간의 조절로 막의 두께 및 입자크기 제어가 가능하며 증착 속도가 빠르고, 고진공이나 고온의 제조조건이 필요 없는 경쟁력 있는 막 제조 방법이다.<sup>17)</sup>

Cu<sub>2</sub>O는 자연계에서 직접 또는 단순한 처리로 얻기 용이하여 다른 금속에 비하여 비싸지 않고, 독성이 없고, 다른 재료에 비해 가격 경쟁력이 있다. 그러나 광반응을 통해 환원된다는 것과 낮은 전기적 전도도가 단점이다.<sup>18)</sup> 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 가시광영역의 빛을 활용할 수 있는 띠틈간격이 작은 반도체 표면에 띠틈간격이 크고, 안정한 산화물 박막이나, 금속, 고분자, 염료 등 여러 가지 물질을 피복하여 전극의 안정성향상 및 효율의 증대를 시도하는 연구가 있었다.<sup>18,19)</sup>

본 연구에서는 전착조건 및 열처리 조건에 따라 Cu<sub>2</sub>O 막의 광전기화학적 특성을 관찰하여 최적의 Cu<sub>2</sub>O 막을 얻기 위한 조건을 제시하였으며, Cu<sub>2</sub>O 막에 수화반응(chemical hydrolysis)방법으로 TiO<sub>2</sub> 막을 피복시켜 전극의 안정성을 향상시키는 실험을 진행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전극 제조 방법

전착시 작업전극(working electrode)으로 쓰인 기판재료로는 35 × 10 mm<sup>2</sup> ITO 유리기판(5 Ω, Samsung Corning Co., Korea)을 사용하였다. 기판은 중성세제, 아세톤, isopropanol(IPA)로 세척 한 후 Ar(99%)가스를 이용하여 건조하였다. 전해액은 0.05 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O(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)으로는 Ag/AgCl 전극으로 사용하였다. 전착은 인가전압을 -0.5 V와 -0.7 V로 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°C에서 0.5~1.5시간 동안 열처리하였다.

Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막의 제조는 Cu<sub>2</sub>O 막이 산성 용액 중에서는

불안정하여 전착한 Cu 막에 TiCl<sub>3</sub>에 7% NaHCO<sub>3</sub>를 더하여 pH를 3으로 조절된 용액 내에서 10분간 화학 반응시킨 후에 300°C에서 1시간 동안 열처리하여 제조하였다.

### 2.2. 전극의 특성 평가

열처리 후 전착된 막은 박막 X-선 회절분석(RINT/PMAX 2500, Rigaku, Japan)로 분석하였고, 미세구조는 전계방사형주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6340F, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

광특성변화는 0.1 M CH<sub>3</sub>COONa(pH 7.8) 용액 내에 3전극계를 구성하고, 정전위-전압계의 cyclic voltammetry법을 이용하여 -0.8~0.5 V 범위에서 5 mV/s의 속도로 측정하였다. 광전류밀도 값은 0.55 V 전위에서 전류의 변화를 기준으로 측정하였다. 광원은 Xe lamp(450 W, Oriel, 66921)를 liquid light guide(Thermo Oriel Co., U.S.A)에 투과시켜 300 nm 이상의 파장을 가진 빛이 전해액에 담긴 0.5 cm<sup>2</sup> 넓이의 Cu<sub>2</sub>O 전극에 조사되도록 하였다. 이때, 광량측정기(Melles Griot, U.S.A)를 이용하여 광량이 100 mW/cm<sup>2</sup>로 유지하였다.

전극의 안정성은 정전위계(Keithly 2400 Source Meter, Keithly, U.S.A)를 이용하여 1시간 동안 관찰하였다. 이때, 전해액으로는 0.1 M CH<sub>3</sub>COONa 용액을 사용하였으며, 대전극으로는 Pt 전극을 사용하여 zero-bias potential에서 100 mW/cm<sup>2</sup>의 광량을 조사하면서 측정하였다. 안정성 실험은 전착 후 열처리 한 시편과 Cu<sub>2</sub>O 막과 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막을 제조하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열처리 시간에 따른 막의 광특성

일정전압 인가하에서 음극전착법을 이용하여 Cu<sub>2</sub>O 상형성여부를 조사하였다. -0.7 V의 전압에서 300초 동안 전착한 박막을 열처리 시간을 변화시키면서 대기 중 300°C에서 열처리 한 후, XRD로 결정상의 변화를 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 과정이 없이 일정전압법에 의해 전착된 막은 Cu 금속상이었다. 산화물용액에서 음극전착법을 이용하여 박막을 제조할 때 금속 양 이온은 환원되면서 기판위에 전착되기 때문에 대개의 경우 금속 상태의 막을 얻는다. 그러므로 음극전착법을 이용하여 산화물 박막을 얻기 위해서는 전착된 막은 열처리과정을 통하여 산화시켜야 한다. Fig. 1(b)와 (c)에서 전착된 Cu 막은 300°C에서 열처리하는 동안 Cu<sub>2</sub>O로 산화되었으며, 열처리 시간에 비례하여 Cu<sub>2</sub>O 상이 증가하였다. 그러나 1시간 이상의 열처리 과정에서는 CuO가 생성되어 Cu<sub>2</sub>O와 CuO의 혼합상이 관찰되었다.

-0.7 V의 전압에서 300초 동안 전착한 박막을 300°C에서의 열처리 시간변화에 따른 막의 상변화에 따른 광전

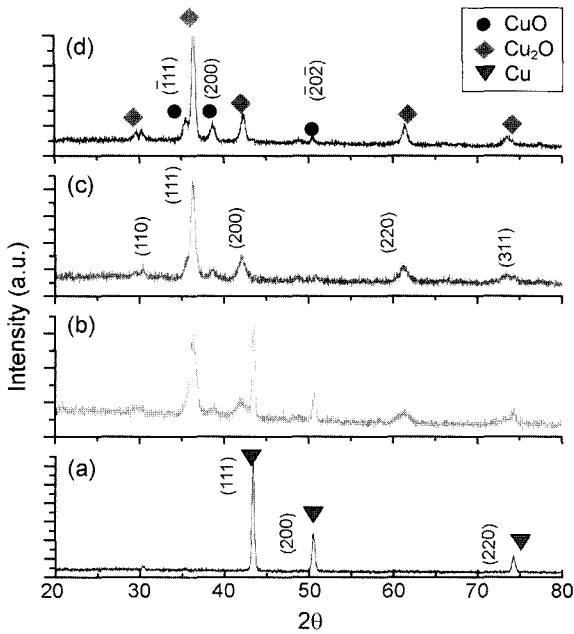


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of electrodeposited film after heat treatment at 300°C : (a) as deposited, (b) for 30 min, (c) for 60 min, and (d) 90 min.

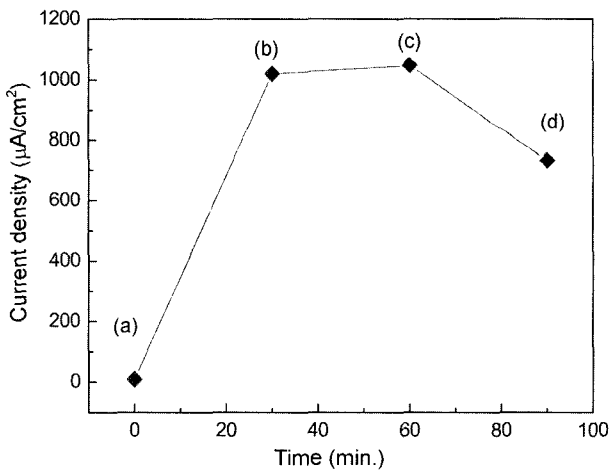


Fig. 2. Photocurrent density on Cu<sub>2</sub>O film depending on heat treatment duration at 300°C.

류밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전착 후 열처리 없이 건조한 시편은 광 전류밀도가 8.28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 낮은 값이었다. Cu와 Cu<sub>2</sub>O의 혼합상이 존재하는 30분간 열처리된 시편은 1020  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 60분간 열처리된 시편은 1048  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 각각의 광전류밀도가 관찰되었다. 반면 90분간 300°C에서 열처리 되어 Cu<sub>2</sub>O와 CuO의 혼합상이 존재하는 시편의 경우 732.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 광전류밀도가 관찰되어 CuO 보다 Cu<sub>2</sub>O상이 높은 광활성을 나타내었다. Cu<sub>2</sub>O 단일상일 경우가 가장 우수한 광특성을 나타내며 과도한 열처리에 의한 CuO상의 생성은 광전류밀도가 저하된다. 300°C에서 60분 열처리에 의해 생성된 Cu<sub>2</sub>O상이 가장 우

수한 광전류밀도를 나타내었다.

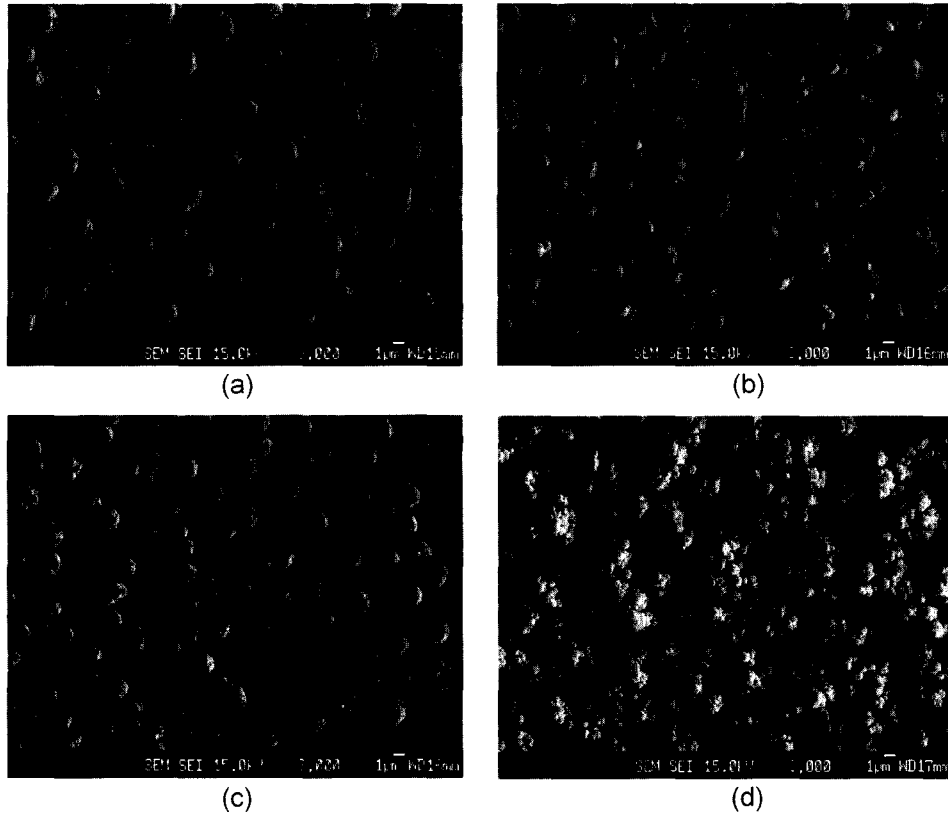
### 3.2. 전착 조건에 따른 막의 광특성

#### 3.2.1. 일정 전압법

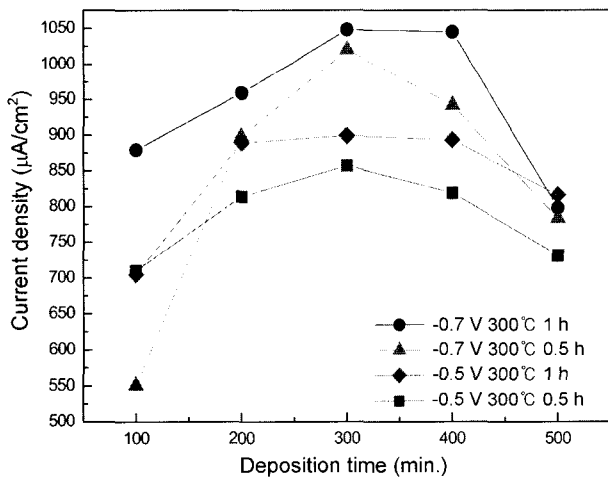
일정 전압법에서 -0.5와 -0.7 V의 전압을 인가하면서 시간에 따른 막의 표면특성을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전착막의 형성과정은 전착 인가전압에 따라 다른데 -0.5 V의 경우 전착시간이 증가함에 따라 초기의 입자의 성장은 둔화되고 ITO 기판 위 다른 장소에서 핵이 생성되어 입자의 수가 증가하면서 성장하였다. 반면에 -0.7 V의 전압에서는 200초 동안의 전착에서는 기판 위에 island 형태의 입자가 생성되고 시간이 증가함에 최초 생긴 입자 위에 새로운 입자들이 붙어서 성장하면서 막을 형성하는 것으로 나타난다.

이런 성장과정의 차이는 전착전압의 변화에 따른 전류량의 차이에 의한 것으로 판단된다. 일정 전압법을 이용한 음극전착법의 경우 양극에 전압이 인가되면 양극인 Pt 전극에서 산소가 음극인 작업전극에서 금속이 석출하게 된다. 이런 최소 석출전압 이상의 전압을 과전압이라 한다. 과전압이상의 전압으로 전착할 때 전해질에 존재하는 양의 금속이온들이 환원되면서 전극표면에 전착되며 과전압이 클수록 의해 전착 전류밀도가 증가하며 이에 따라 전착면의 평활도 및 입자크기에 차이가 생긴다.<sup>21)</sup> 이런 이유로 전착전압에 따라 생성되는 막의 표면형상이 달라진다. 또한 과전압의 영향으로 막의 성장 속도 및 전착에서의 막의 성장형태 또한 달라지는데 -0.5 V에서는 낮은 과전압으로 인해 기판에 평행한 평면 성장이 우세하며 구형의 입자가 그대로 성장하는 반면 -0.7 V 전착의 경우 수직 성장이 우세하여 400초 전착에서 구형이 아닌 작은 입자가 엉겨 붙은 형상으로 나타난다. 이런 메커니즘 차이 때문에 형성되는 막의 두께는 일정시간의 전착의 경우 전착전압이 낮을수록 두껍게 나타난다. 그래서 전착전압이 낮을수록 전착속도는 증가한다.

전착전압에 따른 막의 광전류특성을 관찰하였다. 일정 전압법을 이용하여 -0.5와 -0.7 V의 전압에서 Cu<sub>2</sub>O 막을 ITO 표면에 전착하여 각각 30분과 한 시간 동안 열처리한 막의 광전류 밀도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 앞서 실험결과와 같이 Cu<sub>2</sub>O 단일상이 얻어진 300°C에서 한 시간의 열처리가 가장 효과적이었다. 그리고, 전착전압에 따른 광전류밀도 변화를 보면 전착 전압이 -0.5 V에서 보다 -0.7 V에서 더 큰 광전류밀도가 관찰되었다. 또한 -0.7 V 전착에서 400초 이후 -0.5 V 전착에서 500초 이상에서 광전류밀도가 감소하는데 이는 적정두께이상의 반도체 막의 경우 반도체 자체의 저항증가에 의해 빛의 조사에 의해 반도체에서 생성된 전자의 흐름을 방해하여 발생하는 현상으로 여겨진다. 실험 결과, -0.7 V에서 300초 동안 전착하여 한 시간 동안 열처리한 Cu<sub>2</sub>O 막이 가장 높



**Fig. 3.** Effects of deposition voltage and time on SEM microstructures of Cu<sub>2</sub>O deposited at constant voltage and then, heat-treated at 300°C for 60 min : (a) -0.5 V, 200 s, (b) -0.5 V, 400 s, (c) -0.7 V, 200 s, and (d) -0.7 V, 400 s.



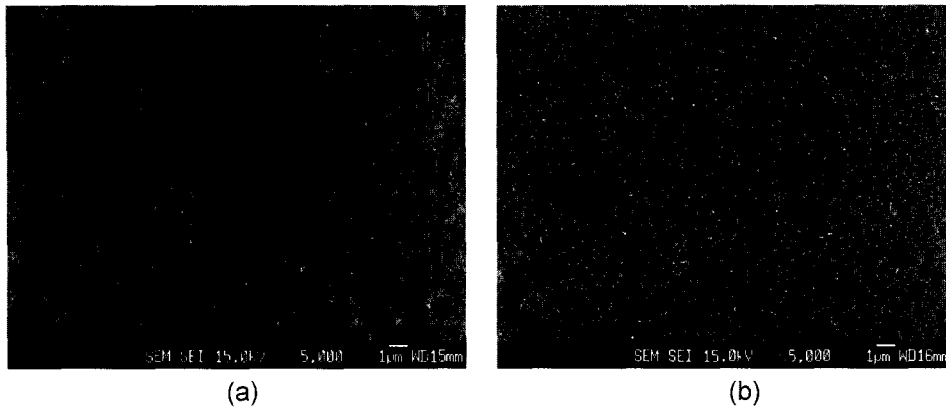
**Fig. 4.** Photocurrent density change with deposition time on Cu<sub>2</sub>O film deposited at -0.5 or -0.7 V and then, heat-treated at 300°C for 30 min or 60 min.

은 1048 μA/cm<sup>2</sup>의 광전류밀도를 보여주었다.

### 3.2.2. 펄스 전압법(Pulsed Voltage Method)

일정전압법과 펄스 전압법으로 제조한 막의 특성 차이를 관찰하기 위하여 펄스 전압법을 이용하여 Cu<sub>2</sub>O 막을 전착하여 그 표면 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 펄스 전

압법을 이용한 전착에서는 -3.0 V의 전압을 0.1초간 가한 후 -0.5 V에서 5초 동안 유지하고 다시 -3.0 V의 펄스전압을 주는 것을 반복하여 100~500초 동안 전착한 후 300°C에서의 열처리를 통해 Cu<sub>2</sub>O 막을 얻었다. 일정 전압법에서 Figs. 3과 4에서 보여주는 것처럼 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 펄스 전압법의 경우 전착 과정 중에 짧은 시간동안 펄스 전압이 되어 핵의 생성을 돕기 때문에 일정 전압법에 비해 상대적으로 많은 핵이 생성되어 균일한 막을 형성할 수 있는 방법이다. Figs. 3과 5를 비교해 보면 막을 형성하는데 있어서 일정전압법과 펄스 전압법의 차이를 분명히 알 수 있다. Fig. 5(a)의 경우 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. 펄스 전압법에 의해 전착된 시편은 100~200 nm 크기의 입자로 구성된 치밀한 막을 구성하고



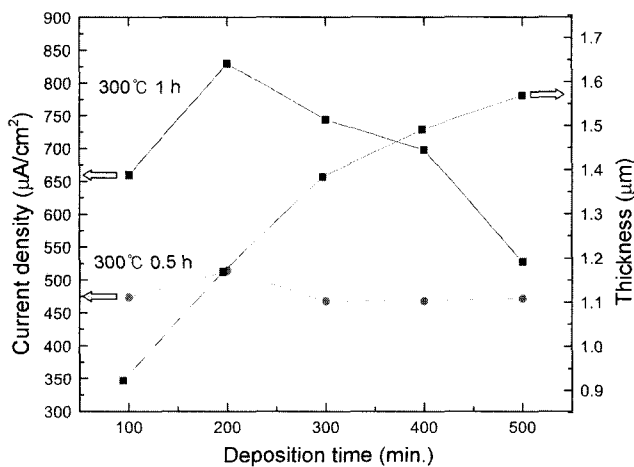
**Fig. 5.** Effect of deposition time on SEM microstructures of Cu<sub>2</sub>O film deposited by pulse method and heat-treated at 300°C for 60 min : (a) -3 V (0.1s) and -0.5 V (5s), deposition time of 200 s and (b) -3 V (0.1s) and -0.5 V (5s), deposition time of 400 s.

있다. 일반적으로 낮은 인가전압에서 전착할 경우 전류밀도가 높아져 생성된 전착기판의 입자 성장은 기판에 수직된 방향의 성장이 지배적이라 수직상 형태로 성장하는 특징을 가지는 반면 펄스 전압법의 증착의 경우 낮은 인가전압의 펄스화된 전압으로 전착할 경우 수직상의 입자로 성장하지 않고 대전류 전착이 가능하고 전착입자가 미세한 장점을 가진다. 그 이유는 전착초기와 일정 간격의 낮은 전압을 짧은 시간 지속적으로 인가하면 입자의 성장은 감소하고 핵 생성이 우월해져 입자의 크기를 미세하게 한다고 알려져 있다.<sup>20)</sup> 또한 금속 전착막의 펄스 전압으로의 전착은 빠른 전착으로 인하여 생긴 전위(dislocation)에 의해 전착막의 기계적인 특성 또한 우수한 것으로 알려져 있다.

펄스 전압법을 이용해 전착한 막의 전착시간에 따른 막 두께 변화와 광전류 밀도를 측정하였고 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 일정 전압법에서와 마찬가지로 펄스 전압법을 이용한 경우 또한 1시간 동안 열처리한 막이 가장

높은 광전류 밀도가 관찰되었다. 펄스 전압법을 이용해 200 초 동안 전착 후 300°C에서 1시간 열처리한 경우 830  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  높은 광전류 밀도가 관찰되었고 전착막의 두께는 1.15  $\mu\text{m}$ 였다.

펄스 전압법과 일정 전압법을 이용해 형성된 막의 광전류밀도를 비교해 보면 -0.7 V의 일정전압에서 300초 동안 전착한 막이 더 우수한 값을 보여준다. 일정전압법을 이용할 경우 Fig. 3과 같이 균일하지 않은 막이 형성됨에도 그 광특성은 우수하였다. 그 원인은 반도체 물질의 광특성은 막의 광흡수 효율과 광을 흡수하여 여기된 전자의 이동거리에 영향을 받기 때문에 막의 두께와 막을 구성하는 입자의 크기 등에 민감하게 좌우되기 때문에 일정 전압법이나 펄스 전압법을 이용해 일정시간 동안 형성된 막의 두께나 구성입자 크기에 차이가 있기 때문에 단순히 그 광특성을 비교하여 어느 방법이 더 우수하다고 판단하기는 어렵다. 그 결과 일정 전압법을 이용할 경우 균일한 막의 구성이 어렵고 그 입자크기가 1  $\mu\text{m}$ 보다 큰 반면 펄스 전압법을 이용하면 더 짧은 시간에 균일한 박막을 구성할 수 있으며 그 입자는 nm 사이즈를 갖는다는 것을 알 수 있다.



**Fig. 6.** Photocurrent density and thickness change with deposition time on Cu<sub>2</sub>O films deposited by pulse method.

### 3.3. Cu<sub>2</sub>O 막의 광특성

일정 전압법으로 Cu<sub>2</sub>O 막이 전착된 ITO 기판을 전해액(0.1 M CH<sub>3</sub>COONa)에 담근 후 셀을 구성하여 광원과 정전위-전압계(Potentiostat & galvanostat)를 이용 -0.8~0.5 V의 범위에서 5 mV/sec의 속도로 주사하여 얻은 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Cu<sub>2</sub>O의 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 음으로 증가할수록 더 큰 폭의 광전류가 흐름을 관찰할 수 있었다.

또한 Uv-Vis spectrophotometer을 이용하여 막을 구성한 펄스 전압법으로 200s 전착 후 300°C 1시간 열처리한 기

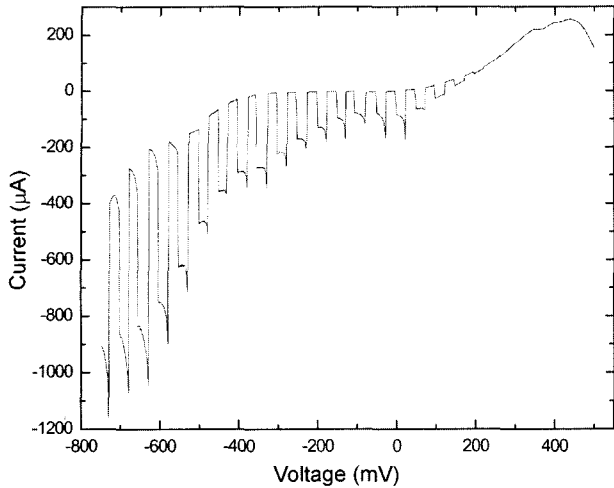


Fig. 7. Photo-voltammogram on Cu<sub>2</sub>O film under interrupted illumination.

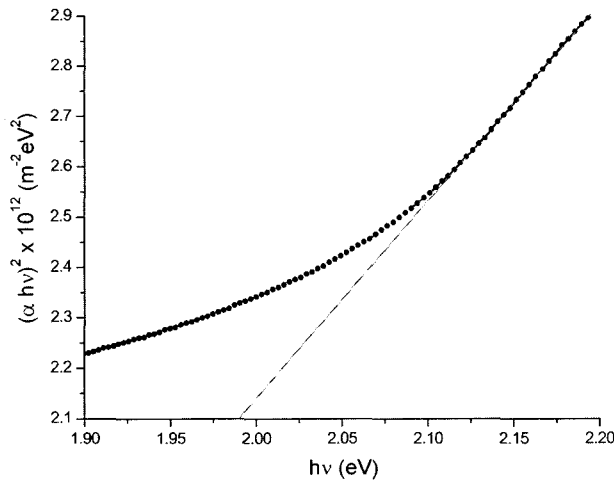
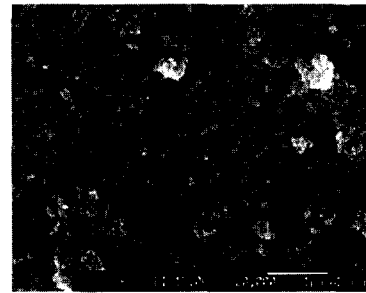
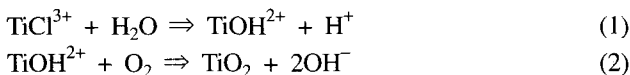


Fig. 8. Optical band gap of Cu<sub>2</sub>O.

판의 광학적 띠틈 간격을 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 300~900 nm 구간의 흡광도를 측정하여 측정결과 전착법으로 제조된 Cu<sub>2</sub>O의 띠틈 간격은 1.98 eV로 기존에 보고된 Cu<sub>2</sub>O 막의 띠틈 간격과 일치하였다.<sup>22)</sup>

3.4. Cu<sub>2</sub>O 막과 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막의 안정성테스트

광전류밀도 측정결과 가장 우수한 광전특성을 나타내었던 일정전압법으로 -0.7 V, 300초 전착조건 Cu<sub>2</sub>O 막 위에 chemical hydrolysis 법에 의해 입혀지는 TiO<sub>2</sub> 막은 식 (1), (2)에 의해 형성되며 Fig. 9와 같이 증착된 TiO<sub>2</sub> 막의 입자는 50 nm 정도의 미세한 입자로 구성되어 있는 막이 형성되며 흡사 줄-겔 공정으로 제조된 막과 유사한 형상을 갖고 있다.<sup>23)</sup>



(a)



(b)

Fig. 9. (a) SEM microstructure of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> surface and (b) Schematic unit of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> film.

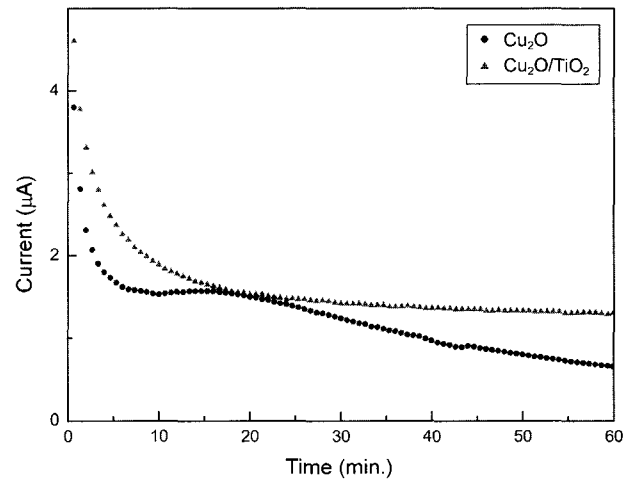


Fig. 10. Stability test at zero bias potential.

Cu<sub>2</sub>O와 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막을 0.1 M CH<sub>3</sub>COONa(pH 7.8) 용액 내에서 100 mW/cm<sup>2</sup>의 조절된 광량에서 1시간 동안 안정성 테스트한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 안정성 테스트 시작 후 30분 전류밀도의 저하속도와 그 이후의 안정성 또한 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막이 Cu<sub>2</sub>O 막에 비해 더 우수한 것을 알 수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub> 박막이 Cu<sub>2</sub>O 막과 전해질의 직접적인 접촉을 막아 Cu<sub>2</sub>O 막의 광환원 열화현상을 억제하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

음극전착법으로 제조한 Cu<sub>2</sub>O 막의 여러 가지 특성과 안정성 테스트 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 전착 후 열처리하여 얻은 Cu<sub>2</sub>O 막은 100 mW/cm<sup>2</sup> 광량하에서 전착 조건에 따라 500~1000 µA/cm<sup>2</sup>의 광전류밀도를 나타내었으며 -0.7 V 인가전압에서 300초간 전착하

여 300°C에서 60분 동안 열처리한 시편이 1048  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 가장 큰 광전류밀도를 나타내었다.

2. 전착시간을 일정하게 하여 얻은 Cu의 경우 전착전압에 의해 막 구성 입자의 크기 조절이 가능하며 전착전압이 낮을수록 작은 크기의 입자로 구성된 막을 얻을 수 있었다.

3. 펄스 전압법을 이용한 전착의 경우, 일정 전압법에 비해 입자 크기가 100 nm 전후의 미세한 입자로 구성된 치밀한 막을 제조할 수 있었다.

4. 전착 후 열처리에 의해 제조된 Cu<sub>2</sub>O 막의 광학적 락격은 1.98 eV로 측정되었다.

5. Chemical hydrolysis 법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 코팅한 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 막의 안정성 테스트결과 TiO<sub>2</sub> 막이 Cu<sub>2</sub>O 막의 광환원 열화반응을 지연 시키는데 효과적이었다.

### 감사의 글

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

### REFERENCES

- H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han, and S. C. Choi, "Decomposition of H<sub>2</sub>O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 90-5 (2000).
- O. S. Joo and K. D. Jung, "Hydrogen Production System Using Solar Energy," *Catalysis*, **18** [2] 28-42 (2002).
- A. Fujisima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** [7] 37-8 (1972).
- R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Sci.*, **293** 269-71 (2001).
- K. S. Chandra Babu, D. Singh, and O. N. Srivastava, "Investigations on the Mixed Oxide Material TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Regard to Photoelectrolytic Hydrogen Production," *Semicon. Sci. Tech.*, **5** 364-68 (1990).
- C. Natarajan and G. Nogami, "Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [5] 1547-50 (1996).
- K. H. Yoon and S. O. Yoon, "Photoelectrochemical Conversion by Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20** [1] 31-6 (1983).
- B. E. McCandless, A. Mondal, and R. W. Birkmire, "Galvanic Deposition of Cadmium Sulfide Thin Film," *Energy Mater. Sol. Cells*, **36** 369-79 (1995).
- S. J. Lade, M. D. Uplane, and C. D. Lokhande, "Photoelectrochemical Properties of CdX(X=S, Se, Te) Films Electrodeposited from Aqueous and Non-Aqueous Baths," *Mater. Chem. Phys.*, **68** 36-41 (2001).
- M. Ashokkumar, "An Overview on Semiconductor Particulate System for Photoproduction of Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** [6] 427-38 (1998).
- G. R. Bamwenda and H. Arakawa, "The Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Tungsten Trioxide Powder," *Applied Catalysis A*, **201** 181-91 (2001).
- N. R. Mathews, P. J. Sebastian, X. Mathew, and V. Agarwal, "Photoelectrochemical Characterization of Porous Si," *Int. J. Hydrogen Energy*, **28** 629-32 (2003).
- L. S. R. Yeh and N. Hackerman, "Iron Oxide Semiconductor Electrodes in Photoassisted Electrolysis of Water," *J. Electrochem. Soc.*, **124** [6] 833-36 (1977).
- K. Nakaoka and K. Ogura, "Electrochemical Preparation of p-Type Cupric and Cuprous Oxides on Platinum and Gold Substrates from Copper(II) Solution with various Acid," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [11] C579-C585 (2002).
- B. P. Rai, "Cu<sub>2</sub>O Solar Cells : A Review," *Sol. Cells*, **25** 265-72 (1988).
- J. Ghijsen, L. H. Tjang, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, and G. A. Sawatzky, "Electronic Structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO," *Phys. Rev. B*, **38** 11322-30 (1988).
- J. Y. Lee and T. S. Tak, "Selective Electrodeposition of ZnO onto Cu<sub>2</sub>O," *Electrochem. Commun.*, **2** 765-68 (2000).
- S. H. Baek and E. W. McFarland, "A Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Thin Film Cathode for Photoelectrocatalysis," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77** 229-37 (2003).
- K. H. Yoon, S. G. Hong, and D. H. Kang, "Effect of Pt Layers on the Photoelectrochemical Properties and Stability of a Copper Oxide/n-Si Electrode," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [3] 263-70 (2000).
- H. T. Kang and J. S. Lee, "Plating and Surface Treatment," p. 262, Un Moon Gak (1993).
- H. T. Kang and J. S. Lee, "Plating and Surface Treatment," p. 8, Un Moon Gak (1993).
- V. Georgieva and M. Ristov, "Electrodeposited Cuprous Oxide in Indium Tin Oxide for Solar Applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73** 67-73 (2002).
- K. C. Song and S. E. Pratsinis, "Control of Phase and Pore Structure of Titania Powders Using HCl and NH<sub>4</sub>OH Catalysts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [1] 92-8 (2001).