



## 수직으로 정렬된 산화아연 나노막대 광전극의 광전기화학적 특성

박종현<sup>a</sup>, 김효진<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>충남대학교 신소재공학과

(Received 11 August, 2018 ; revised 30 August, 2018 ; accepted 30 August, 2018)

### Photoelectrochemical Properties of a Vertically Aligned Zinc Oxide Nanorod Photoelectrode

Jong-Hyun Park<sup>a</sup> and Hyojin Kim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

#### Abstract

We report on the fabrication and photoelectrochemical (PEC) properties of a ZnO nanorod array structure as an efficient photoelectrode for hydrogen production from sunlight-driven water splitting. Vertically aligned ZnO nanorods were grown on an indium-tin-oxide-coated glass substrate via seed-mediated hydrothermal synthesis method with the use of a ZnO nanoparticle seed layer, which was formed by thermally oxidizing a sputtered Zn metal thin film. The structural and morphological properties of the synthesized ZnO nanorods were examined using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, as well as Raman scattering. The PEC properties of the fabricated ZnO nanorod photoelectrode were evaluated by photocurrent conversion efficiency measurements under white light illumination. From the observed PEC current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) behavior, the vertically aligned ZnO nanorod photoelectrode was found to exhibit a negligible dark current and high photocurrent density, e.g., 0.65 mA/cm<sup>2</sup> at 0.8 V vs Ag/AgCl in a 1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. In particular, a significant PEC performance was observed even at an applied bias of 0 V vs Ag/AgCl, which made the device self-powered.

*Keywords* : Zinc oxide, Nanorod, Hydrothermal synthesis, Photoelectrochemical water splitting, Hydrogen production

## 1. 서 론

석유와 석탄 등 탄소 기반 화석 연료의 연소에서 비롯된 기후 변화와 환경 오염 문제로 인해 재생 가능하고 깨끗한 에너지원들에 대한 관심이 최근에 전지구적으로 급격히 높아지기 시작하였다. 이런 청정 에너지원들 가운데 수소는 에너지를 산출하는 과정에서 부산물로 물만 배출하기 때문에 미래의 신재생 에너지로서 각광을 받고 있다 [1]. 수소는

가볍고 에너지 밀도가 높아서 적은 양으로도 많은 에너지를 배출할 수 있다. 그리고 태양광 에너지를 전기 에너지로 저장하려면 배터리 용량만큼만 저장할 수 있지만, 수소나 탄화수소 화합물과 같은 화학 에너지로 저장하면 원하는 만큼 저장할 수 있다는 장점이 있다. 그런데, 수소는 청정 에너지원으로서의 이런 장점들에도 불구하고 생산하는 방법에 있어서 심각한 문제가 있었다. 지금까지 대체로 수소의 생산은 화석 연료의 개질(reforming)로부터 이루어졌고, 그래서 수소 생산 과정 동안 기후 변화의 주범인 이산화탄소도 발생하기 때문이다. 이러한 현재의 수소 생산 방법을 대체하기 위해 태양광 에너지와 물로부터 수소를 생산하는 광전기화학적 물 분해(photoelectrochemical water splitting) 기술

\*Corresponding Author: Hyojin Kim

Department of Materials Science and Engineering,  
Chungnam National University  
Tel: +82-42-821-6636 ; Fax: +82-42-822-5850  
E-mail: [hyojkim@cnu.ac.kr](mailto:hyojkim@cnu.ac.kr)

이 대두되었으며, 이 기술의 발전은 어쩌면 물이 수소가 되고 에너지원으로서 사용된 수소는 다시 물이 되는 무한한 에너지 순환(물-수소-에너지-물)을 현실화시킬 수 있을 것으로 기대된다 [2].

광전기화학적 물 분해 방법은 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 방법으로서 태양광 에너지를 이용하여 물( $H_2O$ )을 수소( $H_2$ )와 산소( $O_2$ )로 분해하여 수소 에너지로 전환한다. 여기서 태양광 에너지를 화학 에너지로 전환하는 시스템을 광전기화학 전지(cell)라고 하는데, 이 시스템은 태양광을 흡수한 후에 그 에너지로 전기화학적 반응을 일으켜 수소 생성물을 얻는다 [3]. 광전기화학 전지는 빛을 흡수하는 광전극(photoelectrode)과 상대 반응이 일어나는 상대 전극(counter electrode), 전해질(또는 물)로 구성된다. 광전기화학 전지에서 광전기화학적 반응이 일어나는 원리를 간략히 서술하면, 반도체 물질로 이루어진 광전극은 빛(광자)이 입사되면 전자( $e^-$ )와 양공( $h^+$ )을 생성하고 그 전자와 양공이 각각의 전극으로 분리되어 반응하는데, 양극(산화전극)에서는 산소가 발생하고 음극(환원전극)에서는 수소가 발생하게 된다. 1972년에 최초로 Fujishima와 Honda는 *n*-형 반도체인  $TiO_2$ 를 광양극(photoanode)으로, 백금을 상대 전극(음극)으로 사용하여 광전기화학적 물 분해 반응을 실험적으로 발견하였다 [4]. 그 이후로  $TiO_2$ 와 더불어 자연의 풍부함, 환경적 견고함 및 비용 효율성으로 인해 ZnO가 가장 널리 연구된 광전극용 산화물 반도체 재료인데, 주로 박막 형태로 광전극에 적용되었다.

최근에 1차원 ZnO 나노구조체는 여러 가지 특징점들로 인해 전자 및 광전자 기기에 응용할 수 있는 촉망받는 소재로서 부각되어 큰 관심을 끌고 있다 [5]. 특히, 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 구조체는 염료감광 태양전지용 전극으로 사용될 수 있는 이상적인 소재로 알려져 있어서 태양광을 활용하여 수소 연료를 생산하려는 광전기화학적 물 분해 광전극용 소재로서도 보편적이고 유망한 잠재력을 갖추고 있는 것으로 추정된다 [6]. 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 제조하는 공정으로는 기상-액상-고상(VLS) 성장법[7]과 화학기상 증착법(CVD)[8]이 시도되었지만, 이런 방법들은 복잡한 절차와 정교한 장비, 높은 온도가 필요하다. 그런데 최근에 절차가 단순하고 합성 온도가 낮은 액상 공정인 수열합성법을 사용하여 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 성장시킨 연구결과가 보고되었다 [9]. 수열합성된 ZnO 나노막대의 경우에, 합성된 ZnO 나노막대의 지름이 작아짐에 따라 광전류 밀도가 증가하는 경향이 있는 것으로 관측되었다 [10].

본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 산화인듐 주석이 코팅된 유리 기판 위에 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 합성한 후에 이것을 광전극으로 활용하여 광전기화학적 수소 생산 성능을 검토하였다. 성장된 ZnO 나노막대 집합체의 구조적 및 광학적 특성을 확인하고 태양광 물 분해용 광전극으로서의 특성을 체계적으로 조사한 다음 전기화학적 도금법을 사용하여 제작된 ZnO 박막의 광전극 특성과 비교하였다. 결과적으로 수열합성법으로 제작된 ZnO 나노막대 집합체가 효과적인 수소 생산용 광전기화학적 전극으로서의 가능성이 유망하다는 점이 제시될 것이다.

## 2. 실험방법

먼저 산화인듐주석(ITO)이 코팅된 유리 기판 위에 ZnO 나노입자를 씨앗층(seed layer)으로 활용하는 수열합성법을 사용하여 *n*-형 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰다 [9]. ZnO 씨앗층을 형성하기 위해 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 3.5 mTorr의 Ar 분위기 하에서 대략 20 nm 두께의 Zn층을 증착시킨 다음에 400°C에서 건조한 공기 분위기 하에서 1시간 동안 열처리 공정을 시행함으로써 Zn층을 산화시켰다. 준비된 ZnO 씨앗층 위에 수열합성법을 사용하여 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰는데, 여기서 사용된 수열합성용액은 아연 전구체로 25 mM의 질산 제2아연 6수화물 [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ]과 침전제로 25 mM의 헥사메틸렌테트라민( $C_6H_{12}N_4$ )를 계량한 다음에 자기교반자를 사용하여 균일하게 혼합하여 준비하였다. 그 다음에 ZnO 씨앗층이 형성된 기판을 준비된 용액에 담근 후 92°C에서 6시간 동안 수열합성법으로 ZnO 나노막대 집합체를 성장시켰다. ZnO 나노막대 집합체가 코팅된 기판은 세척 후 건조한 공기 분위기에서 열처리 공정을 400°C에서 1시간 동안 진행하였다. 비교를 위해, 전기화학적 도금법을 사용하여 ZnO박막을 성장시켰는데, 도금 용액은 5 mM의 염화 아연( $ZnCl_2$ ), 0.1 M의 염화 칼륨(KCl), 1 mM의 과산화수소( $H_2O_2$ )를 함유시키고 탈이온수를 이용하여 제조하였다 [11].

준비된 광전극 물질의 결정상을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(XRD)와 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 사용하였고, 미세구조 분석을 위해 냉전계형 장방출 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며, 광학적 특성을 조사하기 위해 자외선-가시광선-근적외선 분광 광도계(UV-Vis-NIR spectrophotometer)를 활용하였다. 제작된 광전극의 물 분해 특성을 조

사하기 위해서는 물에 닿는 전극의 면적이 일정해야 하기 때문에 에폭시 경화제를 사용하여  $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 의 면적 외의 부분을 차단한 다음에 용제를 사용하여 전극 연결부의 ZnO를 제거함으로써 ITO를 노출시켰다. 그렇게 얻어진 형상의 ZnO 광전극에 대해 3전극 배치를 사용하여 광전기화학적 물분해 특성을 측정하였다. 여기서 1 mM의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 전해질로 사용하였고, 기준 전극과 상대 전극은 각각 은-염화은(Ag/AgCl) 전극과 백금 전극을 사용하였다. 각 전극에 전원을 연결한 다음에 전압을 -0.4 V에서 0.8 V까지 변화시키면서 솔라시뮬레이터를 이용하여 태양광선을 조사했을 때와 어두울 때의 전류 밀도 차이를 측정함으로써 광 변환 효율을 계산하였다. 그리고 바이어스 전압을 가하지 않은 조건(0 V의 전압)에서 일정 시간 동안 반복적으로 빛을 조사하고 차단함으로써 광전기화학적 안정성을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ITO가 코팅된 유리 기판 위에 수열합성법을 이용

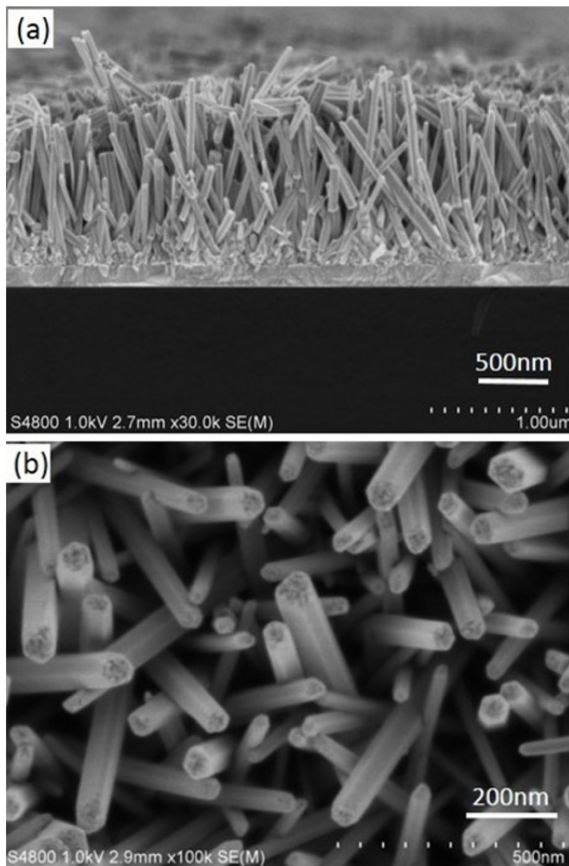


Fig. 1. Typical SEM image showing (a) cross-sectional view and (b) top view of the vertically ZnO nanorod array synthesized on an ITO-coated glass substrate.

하여 합성된 ZnO 나노막대 집합체에 대해 관측된 전형적인 SEM 이미지들을 그림 1에 나타내었다. 이 그림으로부터 수열합성된 ZnO 나노막대들이 약 70 nm의 직경과 약  $1.2 \mu\text{m}$ 의 길이를 갖고서 수직으로 촘촘히 성장한 것을 확인할 수 있다.

수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체의 결정상 형성을 확인하기 위해 X-선 회절 및 라만 산란 실험을 수행하였다. 그림 2(a)는 합성된 ZnO 나노막대의 전형적인 XRD 패턴을 나타낸다. 여기서 X-선 회절 실험 결과, 육방정계 우르짜이트(hexagonal wurtzite) ZnO 결정상에 해당하는 (002), (101), (102), (103), (112) 등의 회절선들이 관측되었고 여타의 2차상은 검출되지 않았다. 이것으로부터 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대들이 단일상의 다결정질로 성장하였음을 알 수 있다. 다른 한편으로, 그림 2(b)는 ITO가 코팅된 유리 기판과 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체에 대해서 상온에서 얻어진 라만 산란 분광선들을 보여준다. 이 그림에서 325, 437, 578, 1090  $\text{cm}^{-1}$ 에 해당하는 뚜렷한 분광선들은 육방정계 우르짜이트 ZnO 결정상의 특성 포논 주파수들을 가리키는데, 325  $\text{cm}^{-1}$ 와 437  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관측된 라만 분광선들은 각각 2차 포논 방식  $A_1(\text{TO})$ 와 1차 포논 방식  $E_1(\text{TO})$ 에 귀속되고 578  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관

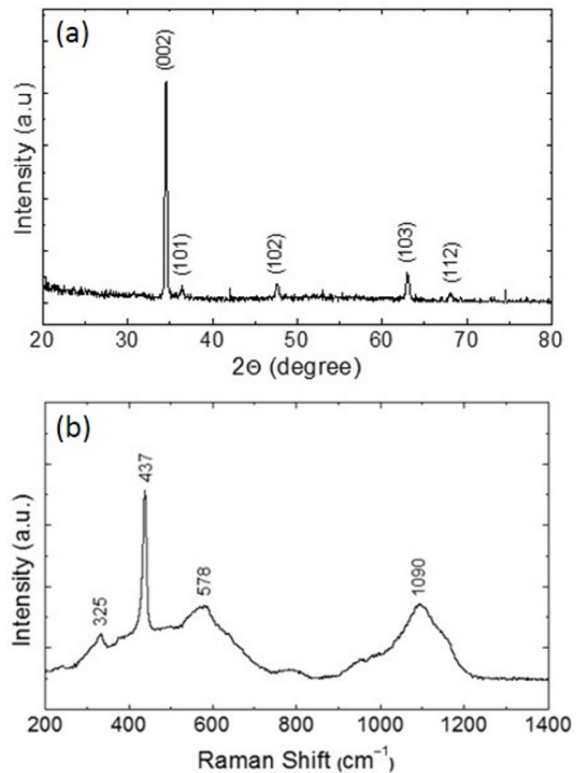


Fig. 2. (a) X-ray diffraction pattern and (b) Raman spectrum of the vertically aligned ZnO nanorod array on an ITO-coated glass substrate.

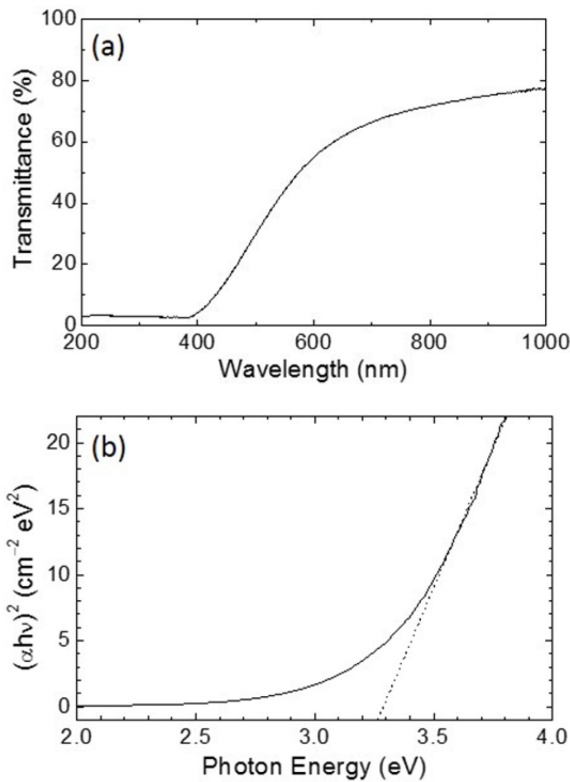


Fig. 3. (a) Optical transmission spectra and (b)  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  plot of the vertically aligned ZnO nanorod array on an ITO-coated glass substrate.

측된 분광선은 1차 LO 포논에 귀속되며  $1090 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관측된 분광선은 2차 포논 방식에 귀속되는 것으로 판명된다 [12]. 이 결과로부터 단일상의 ZnO 나노막대가 제대로 합성되었음을 확인할 수 있다.

수열합성된 ZnO 나노막대 집합체에 대해서 상온에서 측정된 광학 투과율(optical transmittance)의 결과를 그림 3(a)에 나타내었다. 여기서 ZnO 나노막대의 경우에, 자외선 영역( $\lambda < 380 \text{ nm}$ )에서는 빛이 거의 투과되지 않고 가시광선 영역( $380 < \lambda < 780 \text{ nm}$ )에서는 투과율이 급격히 증가하여 적외선 영역( $\lambda > 780 \text{ nm}$ )에서는 투과율이 80%에 이른다는 것을 알 수 있다. ZnO 나노막대의 광학 띠 간격  $E_g$ 는 투과율 스펙트럼에서 도출된 흡수 계수(absorption coefficient,  $\alpha$ )의 데이터를 기반으로  $(\alpha hv)^n = A(hv - E_g)$  식에 의거하여 계산하였는데, 그 결과를 그림 3(b)에 나타내었다. 여기서  $\nu$ 는 빛의 진동수,  $h$ 는 플랑크 상수,  $A$ 는 비례상수,  $n$ 은 전이 확률 값을 나타낸다. 합성된 ZnO 나노막대의 경우  $n = 2$ 의 전이 확률 값이 실제 데이터를 가장 잘 재현하는 것으로 밝혀져 ZnO 나노막대에서 일어나는 광학적 전이는 주로 직접 허용 전이임을 알 수 있다 [13]. 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이, ZnO 나노막대에

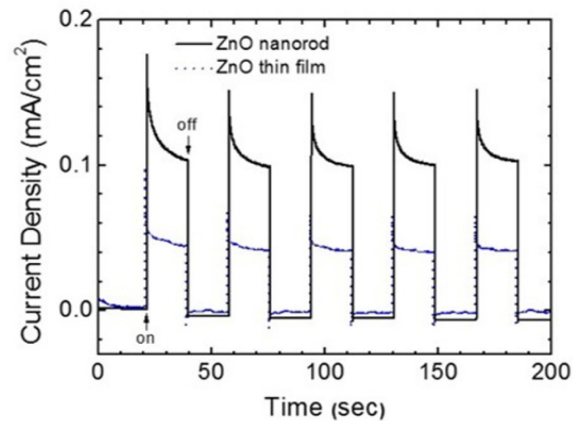


Fig. 4. Current density-time ( $J$ - $T$ ) curves measured at 0 V vs. Ag/AgCl on ZnO nanorod array and ZnO thin film photocathodes with light chopped (on/off) for each 20 sec.

대한 광학 띠 간격은  $(\alpha hv)^2$  대 광자 에너지( $hv$ ) 데이터를 직선으로 외삽하여 결정하였다 [14]. 상온에서 ZnO 나노막대의 띠 간격은 3.27 eV인 것으로 추산되었는데, 이 값은 지금까지 알려진 표준 ZnO의 상온 띠 간격 3.3 eV보다 조금 작다 [15].

그림 4는 광전기화학적 물 분해 성능을 조사하기 위해 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체 광전극에 대해서 바이어스를 가하지 않은 상태에서 측정된 전류 밀도-시간( $J$ - $T$ ) 특성 곡선을 보여주는데, 물 분해 성능을 비교하기 위해 전기도금된 ZnO 박막에 대한  $J$ - $T$  특성 곡선의 결과도 추가하였다. 여기서 가시광선은 매 20초마다 켜다(on) 끄다(off)를 반복하였다. 그림 4를 살펴보면, ZnO 나노막대 광전극과 ZnO 박막 광전극 둘 다 상당히 작은 암흑 전류(dark current)를 나타낸다. 그리고 빛을 조사하면, ZnO 나노막대 광전극이 ZnO 박막 광전극보다 2배나 더 큰 광전류(photocurrent)를 생성한다는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 ZnO 나노막대 광전극이 ZnO 박막 광전극보다 훨씬 더 우수한 광전기화학적 물 분해 성능을 갖추고 있다는 것을 가리킨다. 여기서 관측된 광전기화학적 성능의 향상 현상은 수직으로 정렬된 나노막대의 구조가 박막 구조보다 훨씬 넓은 유효 반응 면적을 갖추고 있다는 점에서 기인된다고 판단된다 [5]. 한편으로, 바이어스 전압이 가해지지 않은 조건에서도 ZnO 광전극의 경우에 가시광선에 노출되었을 때면 광전류가 생성된다(ZnO나노막대 광전극의 경우에 약  $0.12 \text{ mA/cm}^2$ )는 사실은 자가발전에 의한 광전기화학적 물 분해를 실현시킬 가능성을 가리킨다. 이 현상은 ZnO의 압전성에서 비롯되는 내부 전기장의 형성에서

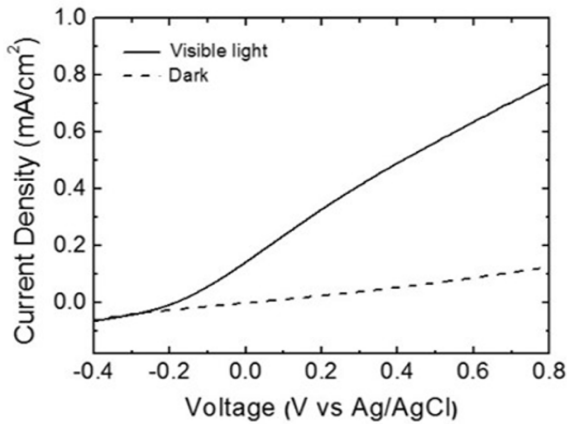


Fig. 5. Current density without and with light illumination of the vertically aligned ZnO nanorod array photocathode under the bias voltage from -0.4 to 0.8 V vs. Ag/AgCl.

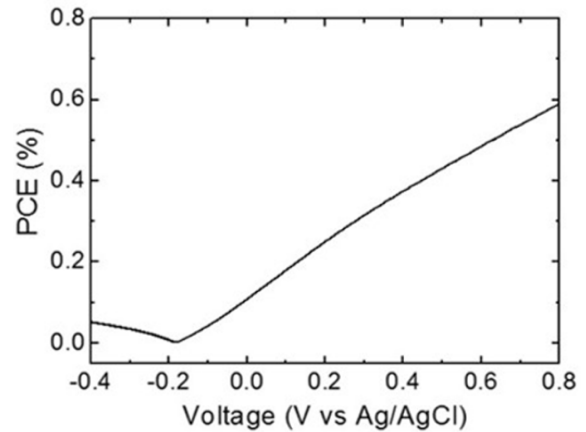


Fig. 6. Photocurrent conversion efficiency (PCE) of the vertically aligned ZnO nanorod array photocathode under the bias voltage from -0.4 to 0.8 V vs. Ag/AgCl.

기인하는 것으로 판단된다.

그림 5는 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체 광전극에 대해 암흑 상태와 가시광선을 조사한 상태에서 측정된 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성 곡선들을 보여준다. 여기서, 제작된 ZnO 나노막대 광전극의 전압이 0.8 V (vs. Ag/AgCl)에 이를 때까지 암흑 상태에서 무시할 만한 양극 전류를 나타낸다는 것을 관측할 수 있다. 제작된 ZnO 나노막대 광전극이 빛에 노출되었을 때, 양극 바이어스 전압의 크기가 증가함에 따라 양극 광전류 생성이 확연히 증가한다는 것, 즉 광전기화학적 물 분해의 활성이 증진된다는 것을 분명히 알 수 있다. 예를 들면, 0.8 V (vs. Ag/AgCl)의 전압에서 측정된 전류 밀도 차이는 약 0.65 mA/cm<sup>2</sup>인 것으로 측정된다.

일반적으로 광전기화학적 태양광 물 분해용 광전극의 수소 생산 효율성을 나타내는 광전류 변환 효율(PCE, photocurrent conversion efficiency)은 측정된 *J-V* 특성 데이터를 이용하여 다음과 같은 식을 통해 추산될 수 있다 [16].

$$PCE(\%) = \left[ \frac{J_p \times (1.23 - V_{app})}{P_i} \right] \times 100$$

여기서,  $J_p$ 는 가시광선에 노출되었을 때의 전류 밀도 [mA/cm<sup>2</sup>],  $V_{app}$ 는 인가 전압에서 전류가 0일 때의 전압을 뺀 값을 의미하고, 1.23[V]는 물 분해 전위를 나타내며,  $P_i$ 는 입력 광선의 세기 밀도[mW/cm<sup>2</sup>]를 가리킨다. 이런 식으로 추산된 ZnO 나노막대 광전극의 광전류 변환 효율의 바이어스 전압의 크기에 따른 변화를 그림 6에 나타내었다. 여기서, -0.4 V에서 -0.18 V 사이의 인가 전압 조건에서는

광전기화학적 태양광 물 분해를 통한 수소 생산이 사실상 이루어지지 않는 반면에, 광전류 변화 효율이 -0.18 V부터 증가하기 시작하여 0.8 V까지 꾸준히 상승한다는 것을 알 수 있다. 예컨대, 0.8 V (vs. Ag/AgCl)의 전압에 대해 추산된 PCE값은 0.59%에 이르는 것으로 확인되는데, 이 값은 실용적인 광전기화학적 물 분해 소자로 사용하기에 충분하지 않아서 ZnO 기반 광전기화학적 물 분해 소자에 대한 후속 연구가 더 필요하다.

#### 4. 결 론

수열합성법을 이용하여 합성된 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체를 이용하여 제작한 ZnO 기반 광전극의 광전기화학적 물 분해 특성을 체계적으로 조사하였다. X-선 회절, SEM 분석과 라만 산란 실험뿐 아니라 광학 스펙트럼의 측정을 통해서 ZnO 나노막대 집합체의 결정상과 구조적 및 광학적 특성을 확인하였다. 그리고 측정된 광전기화학적 전류 밀도-전압(*J-V*) 특성 곡선으로부터 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 집합체 광전극이 광전류 밀도, 예를 들면, 0.8 V(vs. Ag/AgCl)에서 0.65 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내며, 그리고 특히 바이어스 전압이 가해지지 않은 조건에서도 빛에 노출되면 약 0.12 mA/cm<sup>2</sup>의 광전류가 흐른다는 것을 알 수 있었는데, 이것은 자가발전에 의한 광전기화학적 물 분해를 실현시킬 가능성을 가리킨다. 제작된 ZnO 나노막대 광전극의 광전류 변환 효율은 0.8 V (vs. Ag/AgCl)에서 0.56%에 이르는 것으로 추산되었다. 게다가 수직으로 정렬된 ZnO 나노막대 광전극 및 단

순한 ZnO 박막 광전극에 대해서 측정된 광전기화학적인 전류 밀도-시간( $J$ - $T$ ) 특성 곡선들로부터 ZnO 나노막대의 광전기화학적 성능이 단순한 ZnO 박막보다 상당히 향상된다는 것을 알 수 있었다. 여기서 관측된 광전기화학적 성능의 향상 현상은 수직으로 정렬된 나노막대의 1차원 구조가 2차원 박막 구조보다 훨씬 넓은 유효 반응 면적을 갖추고 있다는 사실에 귀속될 수 있다. 결론적으로 이 연구는 수열합성법으로 제작된 ZnO 나노막대 산화물 광전극이 태양광 물 분해를 통한 수소 생산용 소자로 활용 가능하다는 점을 시사한다.

## 후 기

이 성과는 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2017-R1D1A3B04030425).

## References

- [1] C.-J. Winter, Hydrogen energy—Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) S1-S52.
- [2] K. Rajeshwar, Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor—solution interfaces, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 765-787.
- [3] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731-759.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [5] J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber, Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 435-445.
- [6] N. Beermann, L. Vayssieres, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2456-2461.
- [7] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science* 292 (2001) 1897-1899.
- [8] J.-J. Wu, S.C. Liu, Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 14 (2002) 215-218.
- [9] L. Liu, K. Hong, T. Hu, M. Xu, Synthesis of aligned copper oxide nanorod arrays by a seed mediated hydrothermal method Sintering and Catalysis, *J. Alloys Compd.* 511 (2012) 195-197.
- [10] L.M. Fudzi, Z. Zainal, H.N. Lim, S.-K. Chang, A.M. Holi, M.S. Ali, Effect of temperature and growth time on vertically aligned ZnO nanorods by simplified hydrothermal technique for photoelectrochemical cells, *Materials* 11 (2018) 704.
- [11] A.S. Hamidi, M.S.Z. Abidin, Electrochemical deposition of zinc oxide thin film using two-terminal setup, 2017 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM) (2017) 34-37.
- [12] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, L. Guo, Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, *Solid State Sci.* 11 (2009) 865-869.
- [13] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116-1125.
- [14] J. Taug, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.
- [15] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447-5451.
- [16] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols, Springer, New York (2013) 10.