

전기증착법을 이용한 ZnO 막대구조의 형성 및 염료감응형 태양전지에의 응용

김혜영 · 조윤경 · 이기영 · 이인희 · 탁용석[†]

인하대학교 화학공학과
402-701 인천시 남구 용현동 253
(2011년 5월 2일 접수, 2011년 7월 31일 채택)

Fabrication of ZnO Rod by Electrodeposition and Its Application to Dye Sensitized Solar Cell

Hyeyoung Kim, Yunkyoung Jo, Kiyoung Lee, Inhae Lee and Yongsug Tak[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 2 May 2011; accepted 31 July 2011)

요 약

본 연구에서는 전해증착법과 열처리를 통하여 ITO 투명전극 위에 고밀도의 ZnO 막대구조를 형성하는 방법을 조사하였다. 증착과정에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 ZnO가 함께 형성되는 것을 고려할 때 전기화학적 ZnO 증착효율은 33% 이하를 나타내었다. 500 °C 열처리 후 ZnO는 (002)를 선택적으로 갖는 결정구조를 형성하며, 나노막대 구조의 성장속도는 0.986 $\mu\text{m/hr}$ 로 측정되었다. 그리고 전기화학적으로 제조한 ZnO 막대를 염료감응 태양전지의 전극으로 사용시 측정된 전지효율은 0.21%로서 태양전지용 전극으로서의 가능성을 확인하였다.

Abstract – High density of ZnO nanorods were fabricated by electrochemical deposition and subsequent heat treatment. Formation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and ZnO during electrodeposition indicated that the electrodeposition efficiency of ZnO was below 33%. ZnO rod has a preferential (200) growth plane after heat treatment at 500 °C and the growth rate of ZnO rod was measured to be 0.986 $\mu\text{m/hr}$. Dye sensitized solar cell(DSC) showed the efficiency of 0.21% when electrochemically prepared ZnO rod was used as an electrode. It suggests the possible application of ZnO rod structure in the DSC.

Key words: Electrodeposition, ZnO, DSC, Heat Treatment

1. 서 론

나노크기 ZnO는 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있으며 전자소자(electronic device)[1], 발광다이오드(light-emitting diode)[2], 가스센서(gas sensor)[3], 광검출기(photodetector)[4], 태양전지(photo-voltaic cell)[5] 등의 재료로 많이 연구되고 있다.

나노구조 ZnO의 합성 방법으로는 금속 촉매를 이용한 기상-액상-고상(VLS) 방법이 있지만, 이 방법은 촉매로 사용하는 금속이 불순물로 작용하는 단점으로 인하여 촉매를 사용하지 않는 ZnO의 합성 방법이 연구되고 있다[6,7]. ZnO의 합성 방법에는 스퍼터링법(sputtering)[8], 졸겔법(sol-gel)[9], 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[10], 열기상증착법(thermal evaporation)[11] 등이 알려져 있다. 그러나 위의 방법은 진공이 요구되거나 장치가 복잡한 단점을 지니고 있으므로 간단한 장치를 이용하며 빠른 증착속도를 지니고 있는 전기화학적 증착(electrochemical deposition)[12] 방법이 새롭게 시도되고 있다. 전기화학적 증착은 용액 내에 존재하는 금속이온

을 금속으로 환원석출하는 방법과 용액 내에 존재하는 물 또는 이온을 환원하여 증착하고자 하는 기판물질 표면의 pH를 국부적으로 변화시킴으로서 금속이온이 OH-이온과의 반응을 통하여 금속 수산화물 또는 금속 산화물 형태로 침전시키는 방법으로 구분된다.

본 연구에서는 전기증착법을 이용하여 ITO(indium tin oxide)기판 위에 ZnO 막대구조층을 제조하였으며, 전기화학적 변수가 ZnO 막대구조의 형성에 미치는 영향을 EQCM(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance), 열중량분석(Thermogravimetric analysis; TGA), X선 회절분석법(X-ray diffraction; XRD), 주사전자현미경(Scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 전기화학적 방법을 이용한 ZnO 막대 구조층 형성

ZnO 막대구조를 ITO 투명전극 위에 전기증착법을 통하여 제조하였다. ITO 기판을 아세톤과 IPA로 세척한 후, 작업전극으로 사용하였으며, 상대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)으로는 Pt와 Ag/AgCl/sat. KCl 전극을 사용하였다. 전기증착용액으로 70 °C의 0.015 M 질산 아연과 0.028 M 헥사메틸렌테트라아민

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ystak@inha.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

($C_6H_{12}N_4$, Alfa Aesar) 수용액을 사용하였다. 증착시간과 인가전류 밀도에 따른 ZnO의 형상변화를 관찰하기 위하여 Potentiostat/galvanostat(EG&G, PAR 273A)을 사용하였으며, 전기증착 후 500 °C에서 30분간 열처리를 통하여 ZnO를 제조하였다[13-15]. 전기증착 과정에서의 증착효율을 측정하기 위하여 EQCM(EG&G, quartz crystal analyzer 917)을 사용하였으며, ZnO 막대 구조를 분석하기 위하여 TGA(PerkinElmer Inc., diamond TG/DTA lab system), SEM(Hitachi, S4200), XRD(Rigaku, Dmax-2200)를 사용하였다. SEM 사진을 통해 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 내에 형성된 ZnO 나노 막대의 개수를 조사하여 단위면적당 밀도를 측정하였다. 그리고 전기화학적으로 ZnO 버퍼층을 우선적으로 형성시키고 열처리한 후, 질산아연용액 내에서 ZnO 구조를 재형성하는 ZnO 막대 구조 형성 방법과 위의 방법을 비교분석하였다.

2-2. 염료감응 태양전지 성능평가

전기증착법을 통해 형성한 ZnO 막대전극을 N719 dye (Ruthenizer 535-bis TBA, Solaronix)에 담가 염료를 흡착시켰으며, ITO 기판 위에 Pt를 스퍼터링하여 상대전극으로 사용하였다. 전해질로는 0.6 M 1-hexyl-2, 3-dimethyl-imidazolium iodide, 0.05 M I_2 , 0.1 M LiI, 0.5 M 4-tert-butylpyridine을 사용하였으며, 전극면적은 $0.5\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$ 로 고정하였고, 솔라 시뮬레이터를 통해 태양전지 성능평가를 하였다(Light source; SAN-EI ELECTRIC CO., LTD., XES-301S, source meter; Keithly, model 2400).

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 0.1 M 질산 아연 수용액 용액 내에서 ITO기판 위에 -1.2 V의 환원전압을 인가할 때 반응시간에 따른 전류변화를 보여주고 있다. 전극과 전해액의 계면에서의 전기이중층 형성에 따른 급격한 전류증가에 이어, NO_3^- 의 환원 반응에 의한 전류가 흐르게 된다. 반응 (1)에 의하여 전극표면 pH가 증가하면서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 침전되고 이어지는 탈수반응에 의하여 $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}]$ ZnO가 형성된다.



ZnO의 형성에 의하여 전극의 저항이 증가되면서 환원전류가 감소

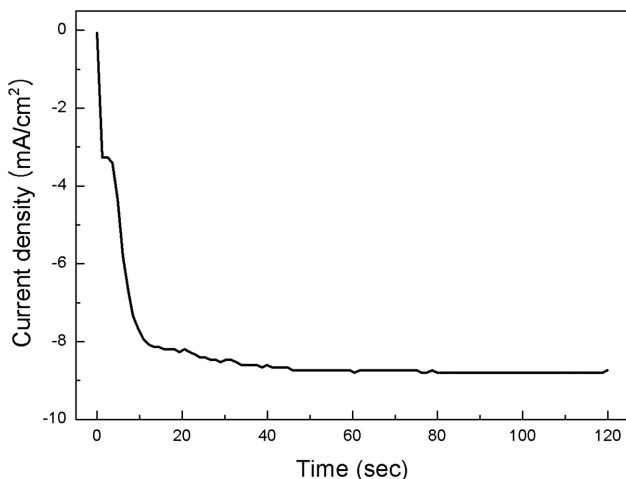


Fig. 1. Current-time profile of ITO substrate in 0.1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ when cathodic potential of -1.2 V was applied.

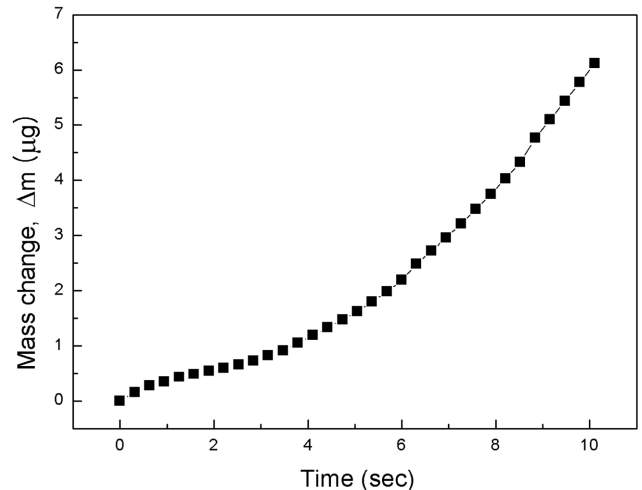


Fig. 2. *In-situ* mass changes with quartz crystal electrode during electrodeposition of ZnO by cathodic potential of -1.2 V at 60 °C.

되면서 일정한 속도로 ZnO 증착이 일어나는 정상상태에 도달하게 된다.

Fig. 2는 ZnO 증착과정에서 EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance)을 이용하여 측정된 전극의 질량변화를 나타내고 있다. NO_3^- 의 환원과 이에 따른 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 형성에 의한 질량증가는 초기의 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 형성에 요구되는 pH에 도달하기 까지 느리게 증가하지만 반응이 일어난 후 ~4초 이후의 급격한 질량 증가는 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 의 증착에 의한 것으로 해석할 수 있다. 반응시간 동안 측정된 질량증가 Δm_{meas} 는 $6.1\ \mu\text{g}$ 으로 통전량으로부터 패러데이 법칙을 이용하여 계산한 질량증가 $18.9\ \mu\text{g}$ 과 비교할 때 ZnO 증착효율은 33%를 보여주고 있다. 측정된 질량 변화 Δm_{meas} 와 계산된 질량 변화 Δm_{calc} 의 차이는 NO_3^- 의 환원시 발생된 OH^- 이 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 를 형성하기 전에 용액 내로 확산되면서 전극표면의 pH 상승에 기여하지 못한 것으로 판단된다. 그리고 증착층의 성분과 수분 함유 여부를 조사하기 위하여 전해증착법을 통해 형성된 ZnO의 열중량분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 증착층 내에 존재하는 H_2O 제거에 의하여 100 °C 부근에서 질량 감소가 발생하지만 500 °C까지 지속적으로 질량이 감소하는 것은 증착층 내에 존재하는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 에서 H_2O 가 화

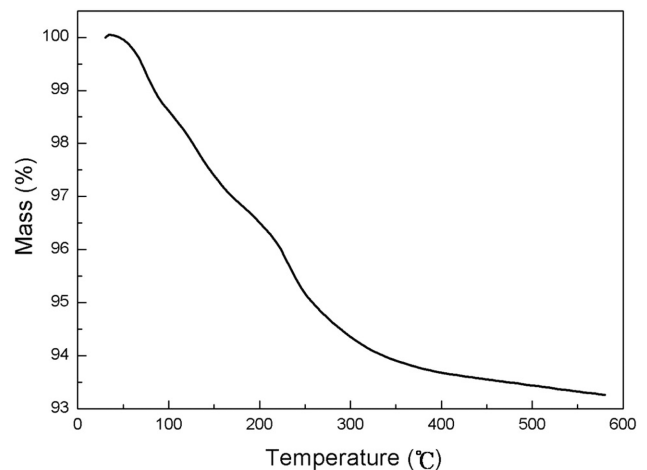


Fig. 3. Thermogravimetric analysis (TGA) curve of ZnO at constant heating rate : 10 °C/min.

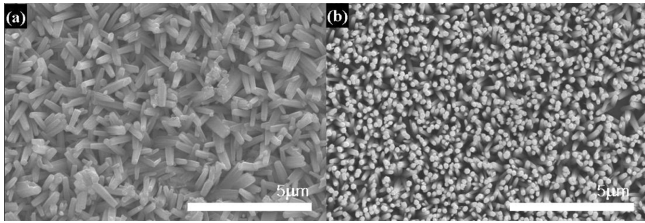


Fig. 4. Top view of ZnO rods. (a) ZnO deposition followed by ZnO buffer layer, (b) direct ZnO electrodeposition.

학적으로 탈착되면서 ZnO로 변화하기 때문에 판단된다. 따라서 ZnO층을 형성하기 위하여 전기화학적 증착 후 500 °C 이상에서 열처리를 하였다[17]. 그리고 증착 층 내에 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 존재하고 있는 것을 고려할 때 Fig. 2의 EQCM을 이용하여 측정된 33%의 ZnO 증착 효율은 감소할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 질산아연용액을 이용하여 ZnO 버퍼층을 형성한 후 다시 ZnO를 증착하는 2단계 증착법과 질산아연용액에 헥사메틸렌테트라아민을 첨가하여 직접 증착시키는 방법에 의하여 형성된 ZnO의 형

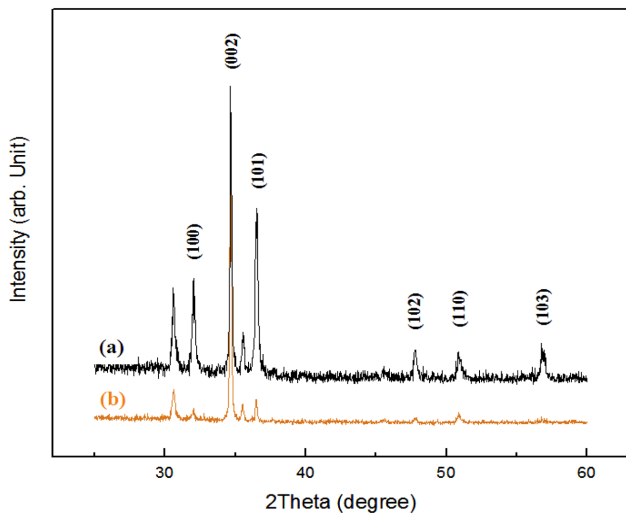


Fig. 5. X-ray diffraction of ZnO rods prepared by different method. (a) ZnO deposition followed by ZnO buffer layer, (b) direct ZnO electrodeposition.

상 비교를 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 ZnO 버퍼층을 형성한 후 ZnO 막대를 재형성한 표면사진이며, Fig. 4(b)는 ITO 기판 위에 ZnO 막대를 직접 형성시킨 것이다. 버퍼층이 있는 ZnO 막대는 방향성이 없는 반면, Fig. 4(b)는 동일한 방향으로 형성된 것을 알 수 있다. Fig. 5의 XRD 분석결과를 버퍼층이 있는 경우에는 (100), (002), (101) 방향 등 일정한 방향이 없는 반면, 버퍼층이 없는 경우에는 (002) 방향으로 선택적으로 형성된 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 버퍼층의 결정 방향에 따라 ZnO 막대가 형성되기 때문으로 추측되며[18], 버퍼층이 없는 경우에는 ZnO가 표면에너지가 가장 낮은 (002) 방향으로 성장하는 것으로 판단된다[19].

ITO 기판 위에 ZnO 막대를 직접 증착시킬 때 증착시간과 전류밀도가 ZnO 막대에 미치는 영향을 알아보았다. 먼저, 증착시간의 영향을 알아보기 위해 정전류 법으로 -0.3 mA/cm^2 의 일정 전류를 인가하고, 1시간에서 5시간까지 1시간씩 증착 시간을 증가시켰다. Fig. 6은 각각의 전극의 단면을 나타낸 것으로 증착시간이 증가함에 따라 ZnO 막대의 직경은 500~600 nm 정도로 변화가 없는 반면, ZnO 막대의 길이가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6(f)는 ZnO 막대의 표면사진을 나타낸 것으로 증착시간과 ZnO 막대의 길이와의 상관관계를 나

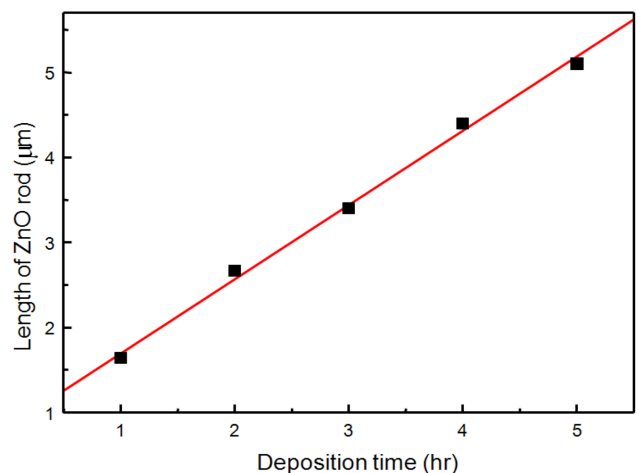


Fig. 7. Variation of ZnO length with electrodeposition time. Current density: -0.3 mA/cm^2 .

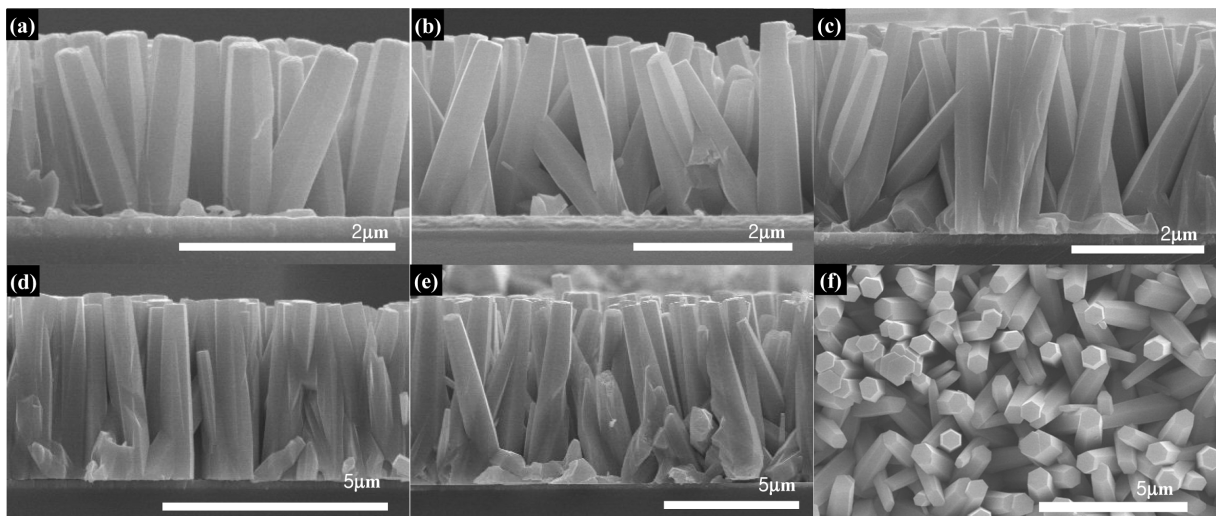


Fig. 6 SEM images of ZnO rods prepared by single step Current density: -0.3 mA/cm^2 , Electrodeposition time: (a) 1hr, (b) 2hr, (c) 3hr, (d) 4hr, (e) 5hr, (f) Top view of ZnO.

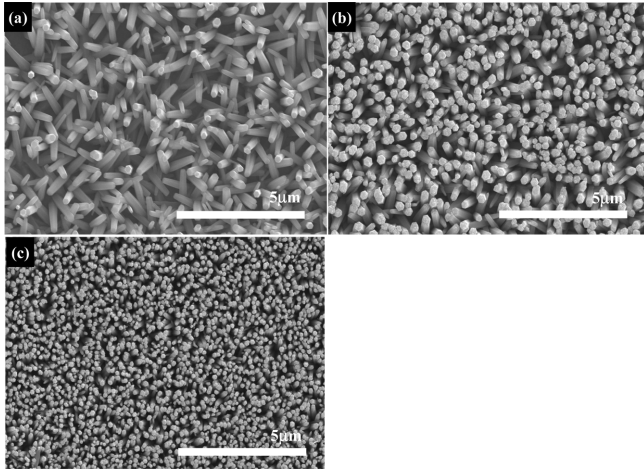


Fig. 8. Top view of ZnO rods. Current density: (a) -0.1 mA/cm^2 , (b) -0.2 mA/cm^2 , (c) -0.3 mA/cm^2 .

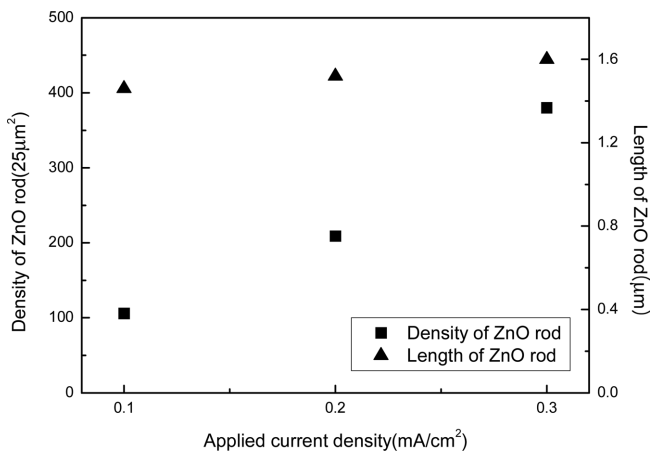


Fig. 9. Variation of the ZnO density and length with current density. Deposition time: 1 hr.

타내는 Fig. 7로부터 ZnO 막대가 약 $0.986 \mu\text{m/hr}$ 의 일정한 속도로 성장하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 8은 전류밀도에 따른 ZnO 막대의 밀도 변화를 보여주고 있다. 증착 시간을 1시간으로 고정 한 후 전류밀도를 -0.1 mA/cm^2 , -0.2 mA/cm^2 , -0.3 mA/cm^2 으로 변화시킬 때 Fig. 9와 같이 $25 \mu\text{m}^2$ 당 ZnO 막대의 수는 약 100개에서 400개까지 4배 증가하였지만, ZnO 막대의 길이는 전류밀도와는 무관함을 알 수 있다.

Fig. 10은 염료감응 태양전지의 전극으로 전기화학적으로 제조한 ZnO 막대구조 사용하였을 때 나타나는 광 전기화학적 특성을 솔라 시뮬레이터를 이용하여 전류-전압 특성을 조사하였으며, 단락회로전류(J_{sc})는 0.8 mA/cm^2 , 개방회로 전압(V_{oc})은 0.58V 로서 약 0.21% 의 전지효율을 나타내었다. 전류밀도와 증착시간을 변화시켜가면서 제조한 ZnO 막대를 염료감응 태양전지의 전극으로 적용하였을 때 태양전지 이용효율 변화는 크게 없었고, 약 0.2% 정도의 효율 변화를 얻을 수 있었다. ZnO의 밀도와 길이의 증가가 효율향상에 기여할 것으로 예측되었지만 ZnO 구조 자체의 효율이 낮은 상태에서 ZnO 형상변화에 따른 효과는 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. 위의 결과로부터 전기화학적 방법으로 형성한 ZnO 전극을 염료감응 태양전지의 전극으로 적용할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

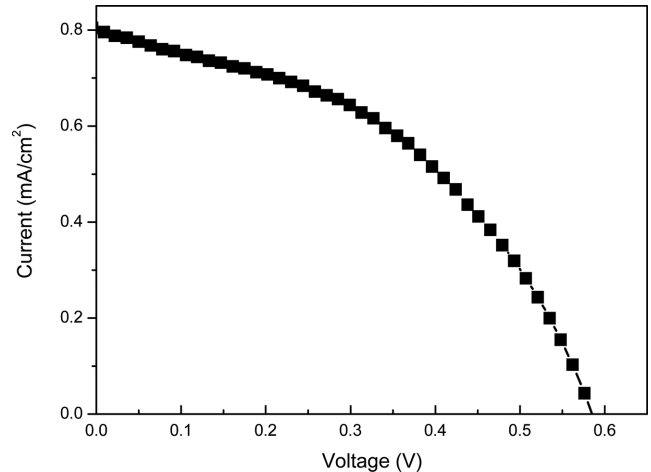


Fig. 10. J-V characteristics of ZnO rods as an electrode in DSC.

4. 결 론

본 연구에서는 전해증착법과 열처리를 통하여 ITO투명전극위에 고밀도의 ZnO 막대구조를 형성할 수 있었다. EQCM을 이용하여 측정 한 ZnO 제조 효율은 33% 이지만 ZnO 내에 포함된 Zn(OH)_2 를 고려할 경우 효율은 감소하였다. ITO기판 위에 직접 증착시킨 ZnO 막대구조는 표면 에너지가 낮은 (002) 결정학적 방향으로 성장하였다. 그리고 정전류 법으로 ZnO 막대를 형성 시 증착 시간에 따른 ZnO rod의 직경은 약 500 nm 정도로 일정하였지만 ZnO 막대의 성장속도는 $\sim 0.986 \mu\text{m/hr}$ 로 측정되었다. 또한 인가 전류 밀도가 증가함에 따라 단위 면적 당 ZnO 막대의 밀도가 증가함을 알 수 있었다. 전기화학적으로 제조한 ZnO 막대를 염료감응 태양전지의 전극으로 사용 시 측정된 이용효율은 약 0.2% 정도로 염료감응 태양전지용 전극으로 적용 가능함을 확인하였다.

감 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Goldberger, J., Sirbully, D. J., Law, M. and Yang, P., "ZnO Nanowire Transistors," *J. Phys. Chem. B*, **109**(1), 9-14(2005).
- Saito, N., Haneda, H., Sekiguchi, T., Ohashi, N., Sakaguchi, I. and Koumoto, K., "Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers," *Adv. Mater.*, **14**(6), 418-421(2002).
- Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L., Li, J. P. and Lin, C. L., "Fabrication and Ethanol Sensing Characteristics of ZnO Nanowire Gas Sensors," *Appl. Phys. Lett.*, **84**(18), 3654-3656(2004).
- Law, M., Sirbully, D. J., Johnson, J. C., Goldberger, J., Saykally, R. J. and Yang, P., "Nanoribbon Waveguides for Subwavelength Photonics Integration," *Science*, **305**(5688), 1269-1273(2004).
- Keis, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S. E. and Hagfeldt, A., "A 5% Efficient Photoelectrochemical Solar Cell Based on Nanostructured ZnO Electrodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*,

- 73(1), 51-58(2002).
6. Duan, X. and Lieber, C. M., "General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires," *Adv. Mater.*, **12**(4), 298-302(2000).
7. Li, S. Y., Lin, P., Lee, C. Y. and Tseng, T. Y., "Field Emission and Photofluorescent Characteristics of Zinc Oxide Nanowires Synthesized by a Metal Catalyzed Vapor-liquid-solid Process," *J. Appl. Phys.*, **95**(7), 3711-3716(2004).
8. Sen, S., Leary, D. J. and Bauer, C. L., "Characterization of r.f.-Sputtered ZnO Thin Films by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy," *Thin Solid Films*, **94**(1), 7-14(1982).
9. Haase, M., Weller, H. and Henglein, A., "Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 23. Electron Storage on Zinc Oxide Particles and Size Quantization," *J. Phys. Chem.*, **92**(2), 482-487(1998).
10. Park, W. I., Kim, D. H., Jung, S. W. and Yi, G. C., "Metalorganic Vapor-phase Epitaxial Growth of Vertically Well-aligned ZnO Nanorods," *Appl. Phys. Lett.*, **80**(22), 4232-4234(2002).
11. Roy, V. A. L., Djuricic, A. B., Chan, W. K., Gao, J., Lui, H. G. and Surya, C., "Luminescent and Structural Properties of ZnO Nanorods Prepared Under Different Conditions," *Appl. Phys. Lett.*, **83**(1), 141-143(2003).
12. Izaki, M. and Omi, T., "Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(17), 2439-2440(1996).
13. Donderis, V., Hernández-Fenollosa, M. A., Damonte, L. C., Mari, B. and Cembrero, J., "Enhancement of Surface Morphology and Optical Properties of Nanocolumnar ZnO Films," *Superlattices Microstruct.*, **42**(1-6), 461-467(2007).
14. Vayssieres, L., Keis, K., Lindquist, S. E. and Hegfeld, A., "Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO," *J. Phys. Chem. B*, **105**(17), 3350-3352(2001).
15. Vayssieres, L., "Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions," *Adv. Mater.*, **15**(5), 464-466(2003).
16. Yadav, H. K., Sreenivas, K., Gupta, V., Singh, S. P. and Katiyar, R. S., "Effect of Surface Defects on the Visible Emission from ZnO Nanoparticles," *J. Mater. Res.*, **22**(9), 2404-2409(2007).
17. Pauporte, T. and Lincot, D., "Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(4), C310-C314(2001).
18. Fujimura, N., Nishihara, T., Goto, S. and Ito, T., "Heteroepitaxy of Zinc Oxide Thin Films, Considering Non-epitaxial Preferential Orientation," *J. Cryst. Growth*, **115**(1-4), 816-820(1991).