

pH에 따른 p-type Cu₂O 박막 결정구조 제어 및 광특성 변화 연구

Effect of pH on the crystal orientation and photoelectrochemical property of electrodeposited Cu₂O films

김미성^{ab*}, 윤상화^c, 임동찬^a, 유봉영^c, 김인수^b, 이규환^a, 임재홍^a

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 (E-mail:kms3668@kims.re.kr), ^b동아대학교 금속공학과, ^c한양대학교 재료 금속공학과

초 록: 본 연구는 전착법으로 형성된 Cu₂O 박막의 광특성 변화를 고찰한 것이다. 0.3M CuSO₄과 4M Lactic acid에 4M NaOH로 전해액의 pH를 조절하여 Cu₂O 박막의 결정성 및 극성을 조절하였다. Cu₂O 박막의 결정성 및 극성에 따른 광특성을 고찰한 결과, 무극성인 (111)면에서 광특성이 우수함을 확인하였다. 하지만, 측정시간의 증가에 따라 표면에 Cu 금속이 형성되어 광전류가 감소함을 확인 할 수 있었다.

1. 서론

1시간동안 받은 에너지 공급원으로 1년 사용할 에너지로 전환하는 태양에너지는 화석연료와 다르게 에너지 공급원이 고갈될 염려가 없고, 에너지 변환으로 인해 발생하는 환경오염물질이 없어 미래에너지 공급원으로 부상하고 있다. Photoelectrochemical cell (PEC) 이란 가시광선 영역 내에서의 태양광으로 전하를 생성시켜 물을 분해시켜 수소를 생성하는 것이다. 이러한 PEC로 응용되어질 수 있는 여러 물질 중 Cu₂O는 무공해이며 독성이 없고, Cu의 풍부한 매장량으로 제조가격이 낮으며 태양광 범위 내에서 높은 흡광도를 갖는 장점이 있다. Cu₂O의 전도대 (Conduction band)는 수소 환원 전위보다 위쪽에 위치하여 광흡수가 이뤄지면 전도대로 전자가 여기 되어 물을 환원시킨다. 본 연구에서는 전착법으로 형성된 Cu₂O의 구조적 및 광특성을 분석하고, 이를 향상시키기 위한 방안을 모색하였다.

2. 본론

본 연구에서는 저비용으로 대면적 생산이 용이한 전착법을 이용하여 60°C에서 Si/Ni/Au기판에 Cu₂O 박막을 전착시켰다. Cu²⁺이온이 포함된 0.3M CuSO₄과 4M Lactic acid에 4M NaOH로 전해액의 pH를 8과 9로 조절하였고, Ag/AgCl와 Pt를 기준전극, 상대전극으로 각각 이용하여 3-전극 셀을 구성하였다. Linear sweep voltammogram (LSV) 를 통해 $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ 반응이 확인되는 곳에서 전착전압을 정하였다. 박막의 성분분석과 결정구조를 XRD 분석을 통해 확인한 결과, pH 8에서는 무극성인 (111) 면이 형성되었고 pH 9에서는 극성을 갖는 (200) 면으로 Cu₂O박막이 형성됨을 확인하였다. SEM 측정으로 박막의 형상을 관찰한 결과, XRD분석과 같이 결정성에 따라 pH 8에서는 사면체형상이었고 pH 9에서는 사각뿔 형상이었다. 전착된 Cu₂O 박막의 광특성을 확인하기 위하여 Ar로 purging한 0.02M K₂SO₄에 태양광 파장범위 내의 빛을 조사하여 Ag/AgCl 와 Pt 전극으로 3-전극 셀을 구성하여 상온에서 광특성을 측정한 결과, 무극성을 띄는 (111) 면으로 형성된 Cu₂O 박막이 더 우수한 광변환 특성을 지님을 확인하였다. 무극성을 갖는 (111) 면은 극성인 (200) 면보다 더 높은 전하밀도와 전도도를 갖고 있다. 따라서 우수한 전기적 특성을 갖는 (111) 면이 더 높은 광특성을 보이는 것으로 사료된다. Raman 분석을 통해서 PEC 측정 후 일부 박막의 Cu₂O에 해당하는 피크 감소한 것으로 보아 표면에 영향이 미쳤고, 따라서 PEC 측정을 진행하면서 박막 표면에서 H₂대신에 Cu환원 반응의 영향으로 인해 시간이 지남에 따라 광전류가 감소한 것으로 사료된다.

3. 결론

도금 전해액의 pH를 조절하여 극성과 무극성 Cu₂O 박막을 형성하였다. 또한 이러한 극성에 따라 광특성을 측정한 결과, 무극성인 (111) 면을 갖는 Cu₂O 박막이 더 우수한 광전류를 생산하였다. 하지만 시간에 지남에 따라 생성된 광전류가 감소하게 되는데 이는 Cu₂O 밴드갭 사이에 존재하는 Cu 환원전위로 인해 PEC 측정 시 표면에 H₂ 생성과 동시에 표면에 Cu 금속물질의 형성으로 기인한 결과이다.

참고문헌

1. A.paracchino,V.Laporte,K.Sivula,M.Gratzel,E.Thimsen,Nature materials, 10 (2011) 456.
2. W.Wang,D.Wu,Q.Zhang,L.Wang,M.Tao,Journal of applied physics, 107 (2010) 123717.
3. L.C.Wang,N.R.deTacconi,C.R.Chenthamarakshan,K.Rajeshwar,M.Tao,Thin solid films, 515 (2007) 3090.