



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월22일

(11) 등록번호 10-1596443

(24) 등록일자 2016년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0141110

(22) 출원일자 2014년10월17일

심사청구일자 2014년10월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100126986 A*

Tadatsugu Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, Semicond. Sci. Technol. 2005, Vol. 20, S35-S44.*

Elvira Fortunato, et al., Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics, MRS Bulletin, 2007, Vol. 32. pp. 242-247.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

강영수

서울특별시 양천구 목동중앙로 67, 101동 802호 (목동, 성원아파트)

반 탄 쿠에

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

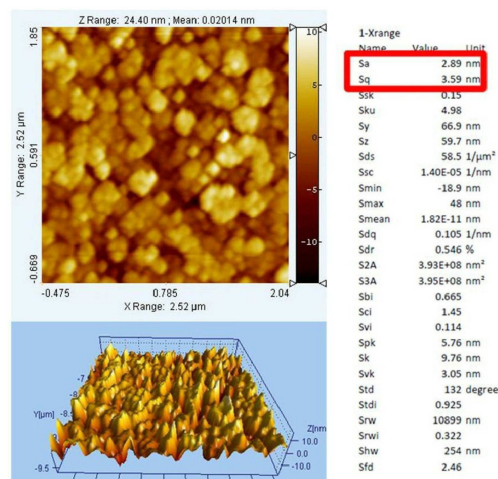
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 광전극용 복합 나노구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

광전극용 복합 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093885

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 촉매 및 수송체의 모양 및 크기 조절 합성

기 여 율 90/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.30 ~ 2014.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 22A20130012547

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 BK21 플러스 사업

연구과제명 에너지/정보전자 기반 창의 소재 인력 양성사업팀

기 여 율 10/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 투명 기재 상에 전이금속 산화물 나노구조체층을 형성하는 단계;

상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 반도체 화합물층을 형성하는 단계; 및

상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 투명 전도성 산화물층을 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 나노구조체층은 나노막대 어레이, 나노플레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이며,

상기 투명 전도성 산화물층은 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 보호하는 것인,

광전극용 복합 나노구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 투명 전도성 산화물층은 CdO를 포함하는 것인, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것인, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 화합물층은 CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe, Bi₂Se₃, Bi₂Se₃, InP, InAs, InGaAs, ZnSe, ZnTe, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InSb, Si, Ge, AlAs, AlSb, InCuS₂, In(CuGa)Se₂, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃, SnS_x(1≤x≤2), NiS, CoS, FeS_x(1≤x≤2), In₂S₃, MoS, MoSe, Cu₂S, HgTe, MgSe 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 어닐링은 산소-함유 분위기 또는 공기 분위기 하에서 수행되는 것인, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방

법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 어닐링의 온도는 400℃ 내지 600℃인 것인, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법.

청구항 8

전도성 투명 기재 상에 형성된 전이금속 산화물 나노구조체층;

상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 반도체 화합물층; 및

상기 반도체 화합물층에 형성된 투명 전도성 산화물층

을 포함하며,

상기 투명 전도성 산화물층은 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 형성되는 것이며,

상기 나노구조체층은 나노막대 어레이, 나노플레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것이며,

상기 투명 전도성 산화물층은 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 보호하는 것인,

광전극용 복합 나노구조체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 투명 전도성 산화물층은 CdO를 포함하는 것인, 광전극용 복합 나노구조체.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것인, 광전극용 복합 나노구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 광전극용 복합 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 유형의 광촉매 반도체 물질들 중에서, TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), ZnO ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 및 WO_3 ($E_g = 2.8 \text{ eV}$)와 같은, 금속 산화물은 표면의 높은 광촉매 활성, 긴 확산 거리, 및 손쉬운 합성 경로로 인해 폭 넓게 연구되어 왔다. 최근에, ZnO 나노막대 어레이는 연구자들로부터 상당한 관심을 끌어왔고, 이들 어레이의 고유한 1-차원성으로 인해 수많은 응용을 위한 유망한 물질로서 알려져 왔다. 높은 표면적이 있는 단일 결정 나노막대 및 수직

으로 정렬된 전기 통로는 효율적인 전자 수송에 유리할 수 있다. 따라서, 더 두꺼운 막 소자에서 광자의 강한 흡수 및 효율적인 전하 수송이 모두 달성 가능할 수 있다. 또한, 쉽게 합성될 수 있고 재생될 수 있는 ZnO 나노막대는 대량 생산을 통해 제조될 수 있다. 그러나, 이 물질의 주된 단점은 넓은 밴드 갭이 가시광 영역의 흡수 및 사용을 제한한다는 것이다. 따라서, 가시광 영역에서 전자(electron)-정공(hole) 쌍을 발생시키기 위해서는, 좁은 밴드 갭-감광 물질이 ZnO 나노막대 어레이와 합성되어야만 한다. 가장 중요한 II-VI 반도체의 하나로, CDS($E_g = 2.42$ eV)가 넓은 밴드 갭 반도체를 수정하기 위한 상이한 접근법에 있어서 가장 폭넓게 연구되고 있다. 다양한 연구들이 두 가지 중요한 이유로 인해 ZnO 나노막대 어레이 상에 CdS의 성장 및 광촉매 활성의 향상을 보고해왔다. 첫 번째로, 이들 시스템들은 뛰어난 태양광 수집(harvesting)을 야기하는 좁은 밴드 갭 반도체를 이용하여 가시광을 활용할 수 있다. 두 번째로, 하나의 반도체 결정에서 다른 반도체로의 전하 수송이 전자-정공 재결합을 억제함으로써 전하 분리를 효율적으로 향상시킬 수 있다.

[0003] ZnO 나노막대 어레이 상에 CdS의 성장이 갖는 한 가지 문제점은 전하 수송이 활성 경계면에서만 효과적이고, 전자-정공 재결합이 막의 두께가 증가함에 따라 증가하여, 결과적으로 광활성이 감소한다는 것이다.

[0004] 한편, 광전극용 복합 나노구조체와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2010-0028756호에서는 CdS/ZnO를 포함하는 반도체 나노결정에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본원은 광전극용 복합 나노구조체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 전도성 투명 기재 상에 전이금속 산화물 나노구조체층을 형성하는 단계; 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 반도체 화합물층을 형성하는 단계; 및, 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 투명 전도성 산화물층을 형성하는 단계를 포함하는, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 전이금속 산화물 나노구조체층; 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 반도체 화합물층; 및, 상기 반도체 화합물층에 형성된 투명 전도성 산화물층을 포함하며, 상기 투명 전도성 산화물층은 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 형성되는 것인, 광전극용 복합 나노구조체를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 일 구현예에 따르면, CdS/ZnO 나노막대 어레이 주변에 CdO 층을 형성시킴으로써, 시스템 성능 및 IPCE 효율이 향상된 광전극용 복합 나노구조체를 제조할 수 있다. 본원의 일 구현예에 따르면, 얇은 CdO 층을 갖는 CdS 층의 표면을 조정하여 CdS/ZnO 나노막대 어레이의 광전화학적(photoelectrochemical; PEC) 특성을 향상시키기 위한 간단한 방법을 제공할 수 있으며, 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이와 비교하여 반도체 및 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide; TCO)로서, CdO의 피복 층이 CdS/ZnO 광전극의 광화학 활성을 향상시킬 수 있다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 희생제를 포함하지 않는 전해질 용액에서 전극의 광반응에 있어서, CdO 층이 또한 CdS/ZnO 나노막대의 잘 알려진 광부식성 거동을 일부 억제하는 능력을 가지므로, 상기 CdO 층은 전해질과 직접 접촉하는 CdS/ZnO를 보호함으로써 CdS/ZnO 시스템의 잘 알려진 광부식성에 대해 어느 정도 부분적으로 보호할 수 있다.

[0011] 상기 본원의 일 구현예에 따른 광전극용 복합 나노구조체는, 소자의 광전화학 성능을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 수소 발생 또는 태양전지 디바이스를 위한 물 분해 반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, ITO 유리 상에 형성된 ZnO 나노씨드(nanoseed) 층의 원자력현미경(AFM) 분

석 결과이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 전구체 농도에 따른 ZnO 나노막대 어레이 막의 주사전자현미경(SEM) 이미지(상면 및 횡단면 뷰)이다: (a), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M + HA 0.05 M; (c), (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.075 M + HA 0.075 M; 및 (e), (f) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M + HA 0.1 M의 조건에서 형성됨.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지, (c) ZnO 나노막대의 투과전자현미경(TEM) 이미지(삽입된 패널(c)는 상기 ZnO 나노막대의 선택 영역전자회절(SEAD) 패턴), 및 (d) CdS/ZnO 나노막대의 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지(상면 및 횡단면 뷰)이다: (a), (b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.003 M + TAA 0.003 M; (c), (d) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.006 M + TAA 0.006 M; (e), (f) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (g), (h) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.024 M + TAA 0.024 M의 조건에서 형성됨.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 500℃에서 Ar 및 공기 유동 하에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 즉, (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) Ar 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (c) 공기 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막 각각의 X-선 회절(XRD) 패턴이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, CdS/ZnO 나노막대의 에너지분산형 X-선(EDX) 분석 원소 맵핑 및 조성분석 결과이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 UV 스펙트럼이다: (a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.003 M + TAA 0.003 M; (b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.006 M + TAA 0.006 M; (c) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (d) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.024 M + TAA 0.024 M의 조건에서 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막이며; (e) 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막임.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 500℃에서 상이한 시간 동안 Ar 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 X-선 회절(XRD) 패턴이다: (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) 500℃에서 0.5 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막 (c) 500℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (d) 500℃에서 2 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막임.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 온도로 공기 유동 하에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 XRD 패턴이다: (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) 400℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (c) 450℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (d) 500℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (e) 550℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (F) 600℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막임.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a), (b), (c) 소성 전/후의 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 X선 광전자 분광법(XPS) 이미지, 및 (d) CdO/CdS/ZnO의 HRTEM 이미지이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 HRTEM 이미지이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 막 표면과 접촉하는 프로브(probe)가 있는 나노막대 어레이 막, 즉, (a) CdS/ZnO 막, (b) ZnO 막, 및 (c) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 실온 전류-전압(I-V) 곡선이며, 삽입된 광학현미경 이미지는 막과 접촉하는 텅스텐 프로브를 나타낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 전류-전압 곡선이다: (a) 피복되지 않은(bare) ZnO 나노막대 어레이 막이며; (b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.003 M + TAA 0.003 M; (c) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.006 M + TAA 0.006 M; (d) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (e) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.024 M + TAA의 조건에서 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막임.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막, Ar 중에서 소성된 (d) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (c) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 0.0 V(Ag/AgCl)에서의 전류-전압 곡선 및 광반응 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 500℃ / 1 시간, (b) 500℃ / 2 시간, 및 (c) 500℃ / 3 시간의 상

이한 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지이며, (d) (1) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO, (2) 500℃ / 1 시간 동안 어닐링, (3) 500℃ / 2 시간 동안 어닐링, 및 (4) 500℃ / 3 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 전류-전압 그래프이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 외부 전위 0.0 V 대 Ag/AgCl에서 파장의 함수로서 측정된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 입사광자에 대한 전류 변환 효율(IPCE)을 나타낸 그래프이다.

도 17은, 본원의 일 실시예에 있어서, CdO/CdS/ZnO 복합구조 나노막대 어레이의 제안된 밴드-갭 다이어그램이다.

도 18의 좌측은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) ZnO/CdS 나노막대 어레이 막, 및 (c) ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 UPS 스펙트럼이고, 도 18의 우측은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) ZnO/CdS 나노막대 어레이 막, 및 (c) ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 원자간 밴드 자외선 광전자 분광법(UPS) 분석 그래프이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ar 중에서 어닐링된, ZnO, ZnO/CdS, ZnO/CdS/CdO, 및 ZnO/CdS 막의 시간-분해 PL 붕괴 그래프이다.

도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이, 및 (c) ZnO 나노막대 어레이의, 0.25 M Na₂SO₄에서의 (0.0 V Ag/AgCl) 전류-전압 곡선 및 광반응 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0021] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 제 1 측면은, 전도성 투명 기재 상에 전이금속 산화물 나노구조체층을 형성하는 단계; 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 반도체 화합물층을 형성하는 단계; 및, 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 투명 전도성 산화물층을 형성하는 단계를 포함하는, 광전극용 복합 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물층은 CdO를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 화합물층은 CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, InP, InAs, InGaAs, ZnSe, ZnTe, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InSb, Si, Ge, AlAs, AlSb, InCuS₂, In(CuGa)Se₂, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃, SnS_x(1≤x≤2), NiS, CoS, FeS_x(1≤x≤2), In₂S₃, MoS, MoSe, Cu₂S, HgTe, MgSe 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노구조체층은 나노막대 어레이, 나노플레이트, 나노입자 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 나노막대 어레이는 디바이스 적용분야에서 유용한 특성들을 갖는다. 상기 나노막대 어레이의 특성은 나노스케일과 관련하여 매우 큰 표면적과 수직으로 길게 연장된 구조를 포함하는데, 이는 화학적, 촉매적 또는 다른 반응 속도(kinetics)를 향상시키는데 유용하다. 또한 수직으로 정렬되고 측면으로 이격된 어레이 구조와 함께 높은 종횡비를 가지는 날카로운 팁 모양은 전계 방출 에미터(emitter) 적용분야에서 유용하게 적용될 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 산소-함유 분위기 또는 공기 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노구조체층에 형성된 상기 반도체 화합물층을 산소 또는 공기 함유 분위기와 같은 산화성 분위기에서 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시킴으로써, 투명 전도성 산화물을 형성할 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링의 온도는 약 400℃ 내지 약 600℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링 온도는 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 450℃ 내지 약 600℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 550℃ 내지 약 600℃, 약 400℃ 내지 약 550℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 또는 약 400℃ 내지 약 450℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 투명 기재는 투명 기재 상에 투명 전극(투명 전도성 필름)을 증착하여 제조할 수 있다. 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 갖는 물질이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 전도성 투명 기재는 당업계에서 사용되는 통상적인 것에서 선택하여 사용할 수 있으며, 투명 기재 상에, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, 및 SnO₂-Sb₂O₃ 중 어느 하나를 포함하는 투명 전극이 코팅된 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 투명 기재는 유리 기재 또는 투명 고분자 기재일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 전극은, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO₂), 또는 비용면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 가지는 물질이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유리 기재 또는 유연성을 갖는 투명 고분자 기재를 사용할 수 있다. 상기 투명 고분자 기재로서, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 기재는, 태양광과 같은 빛이 투과되어 내부로 입사됨으로써 광전극으로서 이용할 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원 명세서 전체에서 "투명"이라는 단어의 의미는, 소재의 광 투과율이 100% 인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 약 80% 이상으로 높은 경우를 모두 포함한다.
- [0030] 본원의 제 2 측면은, 전도성 투명 기재 상에 형성된 전이금속 산화물 나노구조체층; 상기 전이금속 산화물 나노구조체층에 형성된 반도체 화합물층; 및 상기 반도체 화합물층에 형성된 투명 전도성 산화물층을 포함하며, 상기 투명 전도성 산화물층은 상기 반도체 화합물층을 어닐링하여 상기 반도체 화합물층의 상부를 산화시켜 형성되는 것인, 광전극용 복합 나노구조체를 제공한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물층은 CdO를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한

되지 않을 수 있다.

[0033] 상기 본원의 일 구현예에 있어서, 광전극용 복합 나노구조체는, 소자의 광전화학 성능을 현저하게 향상시킬 수 있으며, 수소 발생 또는 태양전지 디바이스를 위한 물 분해 반응의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0034] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0035] **[실시예]**

[0036] 물질: 아세트산 아연 ($\text{Zn}(\text{ac})_2$, Aldrich 98%), 디에탄올 아민 (Aldrich 99%), 에탄올 (Aldrich, 99.9%), 뮤카솔 (mucosal, Merz), 질산 아연 수화물 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich 99.999%), 헥사메틸렌테트라민 (HA, Aldrich 99.5%), 질산 카드뮴 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, Junsei 98%), 및 티오아세트아미드 (thioacetamide; TAA, Junsei 98%)가 추가 정제없이 사용되었다. ITO-코팅된 유리는 3% 뮤카솔 용액에서 초음파를 이용하여 (1 회) 세척하고, 30분 동안 증류된 탈 이온수(DDW)를 이용하여 (3 회) 세척하였다.

[0037] **<ZnO 나노막대의 성장>**

[0038] 디에탄올 아민(13 mg)을 포함한 50 mL의 에탄올 중에서 2.5×10^{-3} M $\text{Zn}(\text{ac})_2$ 의 용액을 60℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 ITO-코팅된 유리는 상기 제조된 용액에 의하여 3 회 스핀 코팅되었다. 상기 코팅된 ITO 유리를 500℃에서 30 분 동안 소성하여 ZnO 씨드(seed) 층을 수득하였다. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 및 HA의 몰당량 용액은, 도 2에 나타난 바와 같이, (a), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M + HA 0.05 M; (c), (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.075 M + HA 0.075 M; 및 (e), (f) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M + HA 0.1 M의 상이한 농도로 제조되었다. ZnO 씨드 층을 포함하는 ITO 유리가 상기 제조된 용액 50 mL에 침지되었고, 오토클레이브(autoclave)에서 하방 45° 로 기울였다. 수열 처리는 60℃에서 2 시간, 70℃에서 2 시간, 이후 80℃에서 2 시간, 및 최종적으로 90℃에서 2 시간 동안 수행되었으며, 이에 따라 ZnO 나노막대 어레이 막이 제조되었다. 상기 ZnO 나노막대 어레이 막은 모든 잔여물을 제거하기 위해 다량의 DDW를 이용하여 수 회 세척되었다.

[0039] **<ZnO 나노막대 어레이 상에 CdS 층의 증착>**

[0040] $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 및 TAA 몰당량 용액이, 도 4에 나타난 바와 같이, (a), (b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.003 M + TAA 0.003 M; (c), (d) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.006 M + TAA 0.006 M; (e), (f) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (g), (h) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.024 M + TAA 0.024 M의 상이한 농도로 제조되었다. 본 실시예에 따라 제조된 ZnO 나노막대 어레이 막은 상기 제조된 용액 50 mL에 침지되었고, 오토클레이브에서 하방 45° 로 기울였다. 이후, 상기 침지된 용액은 80℃에서 8 시간 동안 오븐에 보관되었다. 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은 모든 잔여물을 제거하기 위해 다량의 DDW로 수 회 세척되었다.

[0041] **<CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이의 제조>**

[0042] 상기 제조된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은 500℃에서 1 시간 동안 공기 유동 하에서 어닐링되었다. 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 안정성을 유지하기 위해, 가열 속도는 50℃/시간으로 설정되었다. 50℃/시간보다 높은 가열 속도에서 어닐링된 상기 막은 광전류를 확인하기 위한 후속 공정 동안에 흠집이 생기거나 파괴되었다.

[0043] **<광전류 측정>**

[0044] 상기 ZnO, ZnO/CdS, 및 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막 전극(직경=1.3 cm)의 광전화학적 특성은 PL-9 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 측정되었다. 0.35 M Na₂S(Aldrich, 98%) 및 0.25 M Na₂SO₃(Aldrich 98%)의 용액을 전해질로서 함유하는 3-전극 전지는 기준전극으로서 포화된 KCl 내에 Ag/AgCl을, 상대전극으로서 Pt 와이어를, 그리고 작업전극으로서 상기 ZnO, ZnO/CdS, 및 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막, 각각을 포함한다. 외부 전기 전압은 10 mV s⁻¹의 스캐닝 속도로 -1.3 V 내지 +1.0 V로 적용되었다. 전위(I-V)에 대한 광전류의 곡선은 암 조건 또는 광 조건 하에서 얻어졌다. 대시간전류법(chronoamperometry) 곡선은 0.0 V에서 측정되었다. 상기 막들은 막 표면의 앞쪽에서 1 sun(100 mW cm⁻², 스펙트럼으로 수정)의 강도를 가지는 HAL AM 1.5 G 필터를 포함하는 300 W Xenon 램프(Asahi Spectra HAL-320, 오존 없음)로부터 조사된 태양광에 의해 조사되었다. 입사광자에 대한 변환효율(IPCEs)은 하기 식으로부터 유도되었다:

$$[0045] \quad \text{IPCEs} = [I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2) \times 1240 (\text{W} \cdot \text{nm} / \text{A})] / [P_{\text{light}} (\text{MW} / \text{cm}^2) \times \lambda (\text{nm})];$$

[0046] 단락 전류(I_{sc})는 광전류 밀도이고, P는 단색광의 세기이고, λ 는 단색광의 파장임.

[0047] <특성분석>

[0048] 상기 ZnO, ZnO/CdS, 및 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지는 FE-SEM(Hitachi S-4300)를 이용하여 취득되었다. TEM 이미지, SAED 패턴, 및 화학 조성은 200 keV의 가속에서 에너지 분산형 X-선(EDX)과 함께 JEOL 투과 전자 현미경(JEM 2100F)을 이용하여 취득되었다. 간략히, 상기 막은 하기와 같이 제조되었다: 소량의 ZnO, ZnO/CdS, 및 ZnO/CdS/CdO 각각의 분말 샘플이 에탄올(99.9%)에 분산되었고, 한 방울의 상기 분산 혼합물이 탄소-코팅된 미세 구리 그리드(300 메쉬 크기) 위에 위치되었다. 상기 샘플의 XRD 패턴은 10° ≤ 2θ ≤ 90°의 2θ 범위에서 단계당 0.02°의 스캐닝 속도로 40 kV 및 150 mA에서 Rigaku X-선 회절의 Cu Kα 방사선($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)을 이용하여 기록되었다. 샘플의 확산 반사율 UV-Vis 스펙트럼은 적분구(integrating sphere)가 장착된 Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광광도계를 이용하여 취득되었다. 상기 막의 표면 상태는 XPS(모델: SIGMA PROBE, ThermoVG, 영국)를 이용하여 분석되었다. XPS 스펙트럼은 15 kV 및 15 mA에서 단색광 Al Kα 광자 소스를 이용하여 취득되었다. 피크의 결합에너지는 286.14 eV에서 C(1s) 피크에 대하여 보정되었다. UPS 측정은 UV 소스 He I(21.2 eV)를 이용하여 AXIS Ultra DLD(KRATOS Inc.)로 한국기초과학지원연구원(KBSI)에서 수행되었고, 초 고진공 챔버에서 5 eV의 일정한 통과 에너지를 이용하여 기록하였다. 시간-분해 PL 전하 수명 측정은 여기 레이저 소스 375 nm 및 검출 파장 600 nm를 이용하는 Micro Time-200(PicoQuant, 독일)을 사용하여 수행되었다. 표면형상(topographic) AFM 이미지는 질화규소 팁을 이용한 접촉모드에서 Nanoscope III(Digital Instrument)를 이용하여 실온에서 기록되었다. 상기 막의 I-V 특징적인 곡선은 실온에서 Keithley 모델 420-SCS 반도체 특성 시스템으로 측정되었고, 이로부터 DC 전압을 얻을 수 있고, 전류를 측정할 수 있다. 텅스텐 프로브는 전기 측정을 하기 위해 비교적 동일한 거리에서 막의 표면에 접촉하여 전극으로서 사용되었다.

[0049] 잘 알려진 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막 시스템의 성능 및 광촉매 활성은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막 상에, 투명 전도성 산화물(TCO)인 CdO 층의 층간 헤테로접합 구조 제작에 의해 현저히 개선되었다. 따라서, 약 5-10 nm 두께의 CdO 층은 공기 환경 하에서 500°C에서 어닐링(annealing) 공정 후에 CdS/ZnO 나노막대 어레이 주변에 형성될 수 있다. 0.0 V 대 Ag/AgCl의 외부 전위에서, 상기 CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 전극은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 전극보다 현저하게 높이 증가된 입사광자에 대한 전류 변환 효율(incident photon to conversion efficiency: IPCE)을 나타낸다. 헤테로접합 구조의 경계면(interface)에서 전자와 홀(hole) 사이의 높은 전하 분리는 광애노드(photoanode) 물질의 특정한 밴드 에너지 구조로부터 생성되고, CdO 층의 고유한 높은 전도성은 전자-홀 재결합의 억제에서 기인하며, 이러한 억제는 CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이의 광전류 밀도를 향상시킨다. 공기 환경 하에서 어닐링 공정 후에 외부 CdO 층이 CdS/ZnO 나노막대 어레이 주변에 형성됨으로써, 복합 나노구조체인, CdO/CdS/ZnO 헤테로접합 나노막대 어레이 막 전극은 소자의 광전화학 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다. 시스템에서 광발생된 전하 캐리어 분리를 위해 제안된 메커니즘은 전극의 광촉매 활성의 향상을 입증한다.

[0050] 본 실시예에 따르면, 희생제를 포함하지 않는 전해질 용액에서 전극의 광반응은, CdO 층이 또한 CdS/ZnO 나노막

대의 잘 알려진 광-부식성 거동을 일부 억제하는 능력을 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 CdO 층은 전해질과 직접 접촉하는 CdS/ZnO를 보호함으로써 CdS/ZnO 시스템의 잘 알려진 광-부식성에 대해 어느 정도 부분적으로 보호한다. 그러나, CdO 층은 다공성 층이므로, 전해질이 그 자체를 투과할 수 있다. 따라서, 상기 CdO 층은 시스템을 완전히 보호할 수는 없다. 상기 단순한 CdO/CdS/ZnO 시스템은 수소 발생 또는 태양전지 디바이스를 위한 물 분해 반응의 효율을 향상시키기 위해 추가 적용될 수 있다.

[0051] 도 1은 ITO 유리 상에 ZnO 나노씨드 층의 원자력현미경(atomic force microscopy; AFM) 분석 이미지로서, 평균 거칠기(Sa) 및 평균제곱근(root mean square roughness; Sq) 값은, ZnO 나노씨드 막의 표면의 형태(morphology)가 ITO 표면의 형태와 유사함을 나타낸다. ZnO 나노씨드 막의 평활도는 고도로 정렬된 ZnO 나노막대 어레이를 획득하기 위해 요구되는 요인 중의 하나이다.

[0052] 도 2는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 및 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine; HA)의 몰당량(equimolar) 반응 용액의 상이한 농도에 있어서 ZnO 나노막대 어레이 막의 상면 및 횡단면 뷰의 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지를 나타낸다. 도 2에 있어서, (a), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M + HA 0.05 M; (c), (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.075 M + HA 0.075 M; 및 (e), (f) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M + HA 0.1 M을 나타낸 것이며, ZnO 나노막대의 길이 및 직경은 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 전구체의 농도 증가와 함께 증가한다. 0.05 M의 전구체 농도에 있어서, 약 100 nm의 직경 및 약 2.5 μm 의 길이를 가진 ZnO 나노막대 어레이가 획득되었다. 0.1 M의 전구체 농도에 있어서, 이들 값은, 각각, 150 nm 및 3.0 μm 이다. 온도의 점진적 증가는 또한 ZnO 나노막대의 느린 성장을 야기한다. 게다가, ZnO 나노막대 어레이 밀도는 또한 상기 전구체의 농도가 증가할 시에 상응하여 증가한다. 따라서, 제어된 길이, 직경, 및 밀도를 갖는 ZnO 나노막대 어레이의 박막이 쉽게 획득될 수 있다. 도 2의 횡단면 SEM 이미지는, 0.1 M의 몰당량 전구체 농도에서, ZnO 나노막대의 밀도가 막대 사이에서 공간을 남기기에는 너무 높다는 것을 나타낸다. 도 2(e), (f)에 나타난 바와 같이, ZnO 나노막대 어레이 막이 대체로 조밀하여, 후속 단계의 CdS 증착이 어려울 수 있다. 0.075 M에서 몰당량 전구체의 농도를 최적화함으로써, 150 nm 내지 200 nm의 직경 및 3.0 μm 의 길이를 갖는 ZnO 나노막대 어레이가 획득될 수 있었으며, 상기 ZnO 나노막대 어레이 막은 CdS 층의 후속 증착에 적합하고, 추가 단계에서 사용될 것이다.

[0053] 도 3(a)는 ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지이고, (b)는 CdS/ZnO 나노막대 어레이의 SEM 이미지이고, (c)는, ZnO 나노막대의 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지 및 이에 상응하는 선택영역전자회절(selected area electron diffraction; SAED) 패턴(도에 삽입되어 도시)을 나타낸다. 상기 SEAD 패턴은, 상기 ZnO 나노막대가 단결정임을 나타낸다.

[0054] ZnO 표면 상에 CdS 층의 핵형성 및 성장을 위해, 상기 ZnO 나노막대 어레이 막은 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 및 티오아세트아미드(thioacetamide; TAA) (1 : 1 몰비)의 수용액에 침지되었다. 상기 반응은, ZnO 나노막대의 표면이 CdS에 의해 완전히 피복되도록 하기 위해 8 시간 동안 80°C에서 수행되었다.

[0055] 도 4는 상이한 농도의 CdS 전구체에 있어서 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지(상면 및 횡단면 뷰)로서, (a), (b) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.003 M + TAA 0.003 M; (c), (d) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.006 M + TAA 0.006 M; (e), (f) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (g), (h) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.024 M + TAA 0.024 M을 나타내는 것이며, 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막들의 상면 및 횡단면 뷰의 대표적인 SEM 이미지(도 4)는, 상기 증착 공정 후에 ZnO 나노막대 어레이가 CdS에 의해 완전히 피복되었음을 나타낸다. 상기 실험 결과는 CdS 층의 형성을 위한 상이한 농도의 전구체가 상이한 두께의 CdS 층을 생성한다는 것을 나타낸다. 따라서, 전구체의 농도가 증가할 시에, CdS 층의 두께도 상응하여 증가한다. 0.024 M의 몰당량 전구체 농도에 있어서, 나노막대의 모든 표면은 두꺼운 CdS 층에 의해 피복되었는데, 이는 벌크형 막이다. 0.012 M의 몰당량 전구체 농도에서, 고해상도 TEM(high-resolution TEM; HRTEM)에 의한 특성분석[도 3(d)]은, CdS 층의 두께가 약 10 nm 내지 약 15 nm임을 나타낸다. CdS 층의 격자 무늬(fringe)는, 매우 저조한 증착 반응 후에, CdS 층의 결정성을 나타내는 것이 명확하지 않다.

[0056] 상기 결과는, 도 5(a)에 특성분석하여 나타난 바와 같이, CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴과 일치한다. 따라서, CdS 회절 피크는 강도에 있어서 넓고, 매우 낮다. 도 5는 500°C에서 Ar 및 공기 유동 하에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 즉, (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) Ar 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (c) 공기 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 각각의 XRD 패턴이며, 또한, ZnO 나노막대 어레이 막 및 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 상면 뷰

의 대표적인 이미지는, 각각, 도 3(a) 및 (b)에 나타내었다.

[0057] CdS/ZnO 나노막대 구조의 화학 조성은, 도 6에 나타낸 바와 같이, 에너지 분산형 X-선(energy dispersive X-ray; EDX) 분석 및 EDX 원소 맵핑 기술에 의해 추가 확인되었다. ZnO 나노막대가 CdS 층에 의해 완전히 피복되었음이 확인되었다.

[0058] 광학 특성 시험은, CdS/ZnO 나노막대 어레이가 가시광을 흡수할 수 있고, 흡수 범위가 560 nm로 증가된 반면, 피복되지 않은(bare) ZnO 나노막대 어레이는 UV 영역만을 흡수한다는 것을 나타낸다. 도 7은 상이한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이의 UV 스펙트럼으로서, (a) Cd(NO₃)₂ 0.003 M + TAA 0.003 M; (b) Cd(NO₃)₂ 0.006 M + TAA 0.006 M; (c) Cd(NO₃)₂ 0.012 M + TAA 0.012 M; (d) Cd(NO₃)₂ 0.024 M + TAA 0.024 M; 및 (e) 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막을 나타낸다. 흡수 엣지(edge)는, CdS 증착을 위한 전구체의 농도가 증가함에 따라 적색 스펙트럼 영역으로 또한 확대된다(도 7 참조). 공지된 바와 같이, ZnO 나노막대 어레이 주변에 CdS 증착은 가시광 영역으로 흡수 엣지를 이동시키고, 구조 내 전하 캐리어(전자 및 정공) 내로 입사된 광의 변환을 효율적으로 촉진한다. 또한, CdS 및 ZnO 반도체 사이의 전하 수송은 원자가 전자 및 전도 밴드의 상이한 에너지 레벨에 기인하며, 이러한 전하 수송은 전자-전공 재결합을 현저히 억제하고, 광촉매 활성을 증가시킨다. 비록, 두꺼운 CdS 층이 가시광 영역 내의 광을 효율적으로 흡수하지만, 이 층은 더 얇은 층보다 전자를 수송하는데 덜 효율적인 것으로 밝혀졌다. 본 연구진은 다수의 CdS 나노입자의 응집체가 상기 층에서 많은 결함을 형성시켜, 이들 결함이 전자 및 정공을 포획할 수 있게 하는 것으로 생각한다.

[0059] 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 어닐링 처리는 CdO 층을 수득하기 위해 공기 유동 하에서 수행되었다. 어닐링 온도는 1 시간 동안 500℃에서 유지되었다. 본원의 일 실시예에 있어서, 가열 속도는 상기 막의 안정성을 유지하기 위해 50℃/시간 보다 더 낮아야만 했다. 비교를 위해, 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은 비활성 기체 환경-아르곤 기체 하에서, 500℃에서 1 시간 동안 또한 어닐링되었다. 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 XRD 패턴 특성분석은 도 5에 나타내었다. Ar 환경 하에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은, 공기 환경 하에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막[도 2(c) 참조]과 비교하여 CdO 회절 피크[도 2(b) 참조]를 갖지 않는다. 공기 유동 하에서 어닐링 공정 후에 나타난 CdO/ZnO 나노막대 어레이 막의 CdO 회절 피크는 CdS로부터 변형에 의해 구조 내에 존재하는 CdO 상(phase)을 입증했다. 공기 중에서 어닐링 후에 CdO 층의 형성은 하기 고체 상태 공정이 뒤따른다:



[0061] 따라서, Ar 환경 하에서 O₂ 반응물이 부족한 어닐링은 막 구조에서 CdO 상을 형성할 수 없다. 도 8은 500℃에서 상이한 시간 동안 Ar 중에 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 XRD 패턴으로서, (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) 500℃에서 0.5 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (c) 500℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (d) 500℃에서 2 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막이다. Ar 기체 하에서 2 시간까지 어닐링 시간이 연장되었지만, 도 8에 나타낸 바와 같이, 어떠한 CdO 회절 피크도 형성되지 않았다. 몇몇 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 어닐링 온도에 있어서의 변화는 막 구조에서 CdO 상의 형성 공정을 나타내기 위해 수행되었다.

[0062] 도 9는 다양한 온도에서 1 시간 동안 공기 중에서 어닐링 한 후에 CdS/ZnO 막의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 9에 있어서, (a) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (b) 400℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (c) 450℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (d) 500℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, (e) 550℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (f) 600℃에서 1 시간 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막을 나타내며, 400℃의 어닐링 온도에서, CdO 상은 구조에서 아직 여전히 명확하게 형성되지 않았다. 그러나, 450℃로부터 온도가 증가함에 따라, 상기 CdO 회절 피크가 명확하게 나타나기 시작하고, 피크의 강도는 온도 증가와 함께 증가한다. 따라서, CdO 성분의 회절 피크의 강도는 온도 증가에 따라 또한 감소하고, 이는 CdS 층이 외부층 표면 영역 상에서 일부 변형되는 것을 가능하게 한다. 550℃ 및 600℃에서 어닐링된 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은 24° 및 32°의 2θ 각에서 몇 개의 불순물 피크가 나타난다. 500℃에서 어닐링된 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막이 추가 연구를 위하여 선택되었다.

[0063] 500℃에서 1 시간 동안 공기 환경 하에서 어닐링 전/후에 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 특성분석은 Cd3d, Zn3p, 및 O1s 피크에 있어서, 각각, 도 10(a), (b),

및 (c)에 나타내었다. 도 10(a)에 나타난 바와 같이, 상기 어닐링 전/후에 상기 막들 간에 차이점이 있다. 어닐링 전에 상기 막의 XPS 스펙트럼에 의해 나타난 바와 같이, 406.1 eV 및 412.9 eV에서 두 개의 피크는 CdS 층에서 Cd3d의 밴드에 기인된다. 어닐링 후에 상기 막에 있어서, 두 개의 피크와 더불어, 408.6 eV 및 415.3 eV에 다른 두 개의 피크가 있으며, 이는 CdO 층의 Cd3d의 밴드에서 기인된다. 이들 결과는, Cd-O 결합(bond)의 결합 에너지(binding energy)보다 더 높다는 사실과 일치한다. 그러나, Cd-O 및 ZnO 결합의 결합 에너지 간의 차이점을 구별하는 것은 어렵다. 따라서, O1s의 XPS 피크에 현저한 변화는 없다. 어닐링 후에 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 더 넓은 피크는 CdO/CdS/ZnO 구조에서 산소 원자 수 증가를 나타낸다. 어닐링 공정은 CdS 층 내에서 ZnO 나노막대 어레이의 구조에 영향을 미치지 않는다. 따라서, 어닐링 전/후에 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서 Zn3p의 XPS 피크에 변화는 없다. CdO/CdS/ZnO 나노막대 샘플의 대표적인 HRTEM 분석은 도 10(d) 및 도 11(고해상도)에 나타내었다. CdO 층의 두께는 약 5 nm 내지 약 10 nm인 것으로 추정된다. 평면 간 거리가 약 2.7 Å인 뚜렷한 격자 무늬는 CdS/ZnO 막대의 외부 층으로서 형성된 CdO의 (111) 면과 관련이 있다.

[0064]

상기 막의 전기적 특성 측정은 시스템 상에 CdO 형성에 대한 추가의 통찰력을 직관적으로 얻기 위해 수행되었다. CdO는 높은 전도성을 갖는 TCO 물질로서 알려져 있다. 프로브 스테이션 기술(probe station technique)이 막의 전류(I) 대 전위(V)를 측정하기 위해 사용되었다. 도 12(a), (b), 및 (c)는, 각각, ZnO, CdS/ZnO, 및 CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 실온 특성의 I-V 곡선을 나타낸다. 삽입된 패널(panel)은 텅스텐 프로브와 접촉하는 막의 광학 현미경 이미지이다. CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 전류는 ZnO의 통상적인 높은 전도성과 일치하는 ZnO 층의 전류보다 더 낮다. 500°C에서 1 시간 동안 공기 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 전도성은 다른 것들과 비교하여 급격히 증가된다. 상기 결과로부터 CdO 층이 나노막대 어레이의 외부 층으로서 피복되어 있음이 다시 한 번 확인된다.

[0065]

모든 광전기화학 특성은 희생 전해질로서 0.35 M Na₂S 및 0.25 M Na₂SO₃를, 상대전극으로서 백금을, 기준전극으로서 Ag/AgCl을, 그리고 작업전극으로서 광애노드(photoanode) 막을 이용하여 3-전극 시스템에서 측정되었다. 상기 광애노드 막으로서 다양한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막이 사용되었다. 상기 막의 광전류 밀도는 1 sun(100 mW cm⁻²) AM 1.5의 조사된 광(illumination) 하에서 10 mV s⁻¹의 스캐닝(scanning) 속도로 인가된 외부 전위의 함수로서 평가되었다.

[0066]

도 13은 다양한 농도의 CdS 전구체에 의해 형성된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 전류-전압 곡선으로서, (a) 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막; (b) Cd(NO₃)₂ 0.003 M + TAA 0.003 M; (c) Cd(NO₃)₂ 0.006 M + TAA 0.006 M; (d) Cd(NO₃)₂ 0.012 M + TAA 0.012 M; 및 (e) Cd(NO₃)₂ 0.024 M + TAA의 농도로 제조된 것임을 나타낸다. 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서 광전류 밀도의 값은, 0.012 M의 전구체 농도에서, CdS 층이 증착된 CdS/ZnO 광애노드 막을 가진 전극이 가장 높은 광전기화학 거동을 나타낸다(도 13 참조). 그리고, 광전류 밀도는 증착된 CdS 층의 두께의 증가와 함께 증가한다. 그러나, 상기 언급한 점은 다시 한 번 확인되며, 상기 증착된 층이 너무 두꺼우면, 응집된 CdS 층에 형성된 결합이 광발생된 전하 캐리어를 포획한다. 광발생된 전하 캐리어의 이러한 포획(trapping)은, 도 13에 나타난 바와 같이, 광전류 밀도에서 급격한 감소를 야기할 수 있다. 비교를 위해, 각각, 공기, Ar 중에서 어닐링되거나/되지 않은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막의 광전기화학적 성능을 고려하여, 이들 막의 광전류 밀도가 측정되었다.

[0067]

도 14는 (a) 피복되지 않은(bare) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, Ar 중에서 소성된 (c) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (d) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서, 0.0 V(Ag/AgCl)에서의 전류-전압 곡선 및 광반응 그래프로서, 도 14의 좌측은 상이한 조건에 의해 제조된 상기 막의 전류-전압(I-V) 곡선을 나타낸다. -1.2 V 내지 1.0 V의 암 스캔(dark scan)이 10⁻² mA cm⁻²의 범위에서 작은 전류 밀도를 나타내기 때문에, 상기 암 전류(dark current)는 광 조사 하에서 전류와 비교하여 무시될 수 있다. 반면, CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 광전류 밀도는 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이 막의 광전류 밀도(약 0.6 mA cm⁻², 곡선 (a))에 비해 약 6 배 더 크다(약 3.5 mA cm⁻², 곡선 (b)). 동일한 조건을 가진 일반적인 이러한 결과는 최근 출판된 문헌에 필적 가능하다. CdS/ZnO 막에 비교하여, CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 광전류 밀도는 현저히 향상되었다(0.0 V에서 약 4.1 mA cm⁻², 곡선 (d)). Ar 중에서 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서, 산소-부족 환경에서의 어닐링 공정은 나노막대 어레이 막의 결정 구조를 변화시키는 것이 아님을 나타내면서, 상기 곡선이 순수 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 곡선보다 약간 작다는 것은 주목할만한 가치가 있다. 또한, Ar 중에서 어닐링된 상기 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서 광전류 밀도의 약간의 감소는 고온에서 처

리된 ITO 막의 전기 저항을 증가시키기 때문일 수 있다. 이러한 결과는, CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 공기 중에서의 어닐링 후에 CdO 층의 형성이 구조의 광전화학 특성을 향상시켰다는, 본 발명자들의 주장을 뒷받침한다. 0.0 V에서 상기 샘플의 I-t 곡선은 시간에 따른 이들 구조의 광반응을 연구하기 위해 측정되었다. 도 14의 우측에 나타난 바와 같이, 상기 (a) 피복되지 않은(bare) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, Ar 중에서 소성된 (c) CdS/ZnO 나노막대 어레이 막, 및 (d) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 광반응은 광 조사 하에서 관찰되었다. 여기가 일시적인 효과를 야기하기 때문에, 상기 광전류는 빠르게 정상 상태(steady state)로 돌아간다. 이러한 결과는 층에서 층으로 전하 수송이 빠르게 발생하고, 광에 의한 조사를 통해 "ON"으로부터 "OFF" 상태로 반복적으로 전환될 수 있음을 입증한다. CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은 0.0 V에서 수소 발생(evolution)을 위한 광촉매 특성을 나타내고, 상기 막은 실험 조건 하에서 안정적이다.

[0068]

도 15는 (a) 500°C / 1 시간, (b) 500°C / 2 시간, 및 (c) 500°C / 3 시간의 다양한 시간 간격 동안 어닐링된 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 SEM 이미지이며, (d) (1) 어닐링되지 않은 CdS/ZnO, (2) 500°C / 1 시간 동안 어닐링, (3) 500°C / 2 시간 동안 어닐링, 및 (4) 500°C / 3 시간 동안 어닐링된 막의 전류-전압 그래프이다. 상기 어닐링 시간이 CdS/ZnO 나노막대 구조로부터 CdO/CdS/ZnO 나노막대 구조로의 변형을 위해 추가 연장되었을 시에, 본 발명자들은 나노막대 어레이가 서로 응집되었고, 시간이 증가함에 따라, 상기 증착된 층이 구조로부터 다소 분리되었다는 것을 관찰했다(도 15 참조). 따라서, 광전류 밀도 값은 (도 15(d)에 도시된 바와 같이) 어닐링 시간의 증가와 함께 감소한다. 어닐링 시간이 증가함에 따라, 상기 막의 전기저항이 따라서 증가했고, 막 구조는 붕괴 가능성이 있었으며, 이는 광전화학 거동을 감소시키는 결과가 될 수 있다.

[0069]

상기 막 구조 상에 형성된 CdO 층의 이로운 효과를 평가하기 위해, 0.0 V vs. Ag/AgCl에서 다양한 여기 파장에서 모니터링된 I_{sc} 로부터 측정된, 입사광자에 대한 변환 효율(incident photon to conversion efficiencies; IPCEs)은 도 16에 나타내었다. 상기 피복되지 않은 ZnO 나노막대 어레이의 IPCE 스펙트럼은 약 380 nm에서 피크를 나타낸다. 이는 UV 태양광 영역에서 ZnO의 흡수의 결과이다. IPCE 스펙트럼의 강한 반응은 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 경우에 가시광 영역으로 확장되었고, CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막은, 각각, CdS 및 CdS/CdO 성분 층의 존재가 양자효율의 향상을 야기한다.

[0070]

상기 이유는 가시광 흡수 및 복합구조에서의 전자 및 정공에 있어서 더 높은 전하 분리 때문이다. 비록, 3-성분 복합구조의 광촉매에 대해 수많은 연구가 진행되어 왔고, 2-성분 광촉매보다 더 우수한 것으로 간주되어 왔지만, 현재까지 CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이에 대한 보고는 없었다. CdO는 2.27 eV의 낮은 밴드갭을 갖는 반도체이다. CdO의 원자가 밴드 위치(O2p)는 -8.0 eV 내지 -3.8 eV 사이에서 발견된다. 그러나, 벌크 물질과는 다르게, CdO/CdS/ZnO 복합구조의 밴드-엣지는 페르미(Fermi) 레벨 정렬로서 알려진 과정 때문에 도 17에 나타난 바와 같이 계단식 밴드 구조로서 재배치된다. 도 17은 CdO/CdS/ZnO 복합구조 나노막대 어레이 막에 있어서 제안된 밴드-엣지 다이어그램이다.

[0071]

광원(photon source)으로서 He I (21.22 eV)를 사용하여 수행된 ZnO, ZnO/CdS, 및 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS) 분석은 도 18에 나타내었다. 도 18의 좌측은 (a) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) ZnO/CdS 나노막대 어레이 막, 및 (c) ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 UPS 스펙트럼이고, 우측은 (a) ZnO 나노막대 어레이 막, (b) ZnO/CdS 나노막대 어레이 막, 및 (c) ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 원자가 밴드 UPS이다. 결과적으로, 각각, CdS 및 CdO와 합성됨에 따라 ZnO 나노막대 어레이 막의 원자가 밴드가 음전위 방향으로 이동한다는 것이 관찰되었다. 이것은 음전위로 헤테로구조 전도 밴드를 이동시키는 것과 동일한 의미이다. 상기 UPS 연구는 반도체의 헤테로접합 밴드 구조에서 재배열을 나타냈다. 또한, CdO/CdS/ZnO 전극이 산화환원 전해질 종인 S^{2-}/S_x^{-2} 와 접촉할 시에, 음전위 방향으로의 CdO 전도 밴드가 이동한다. 따라서, 광발생된 전하 캐리어는 쉽게 분리되고 효율적으로 수송될 수 있다. 반면, 향상된 광촉매 활성에 있어서 다른 가능한 이유는 CdO 층의 전도성 거동이 있고, 이는 CdS로부터 발생된 정공을 분리할 수 있기 때문이다. 상기 언급한 바와 같이, CdO는 높은 전도성을 갖는 TCO이다. 상이한 CdO 표본에 대한 다수의 연구들은, CdO가 화학양론적 과량의 Cd를 함유하고, 주점(principal point) 결함이 Cd 삽입(interstitials) 또는 산소 결핍인 것으로 나타났다. 이들 결함은 전하 캐리어로서 작용하고, CdO 층의 높은 정공 이동도(mobility) 및 높은 전도성을 야기한다. 이러한 결과는 CdO 층이 CdS 층으로부터 자체적으로 정공을 수송할 수 있고, CdS/ZnO 나노막대 어레이에서 전자-정공 재결합을 감소시킬 수 있다는 것을 나타내며, 상기 감소된 재결합은 광전류 밀도를 향상시킨다. CdO 층에 의한 정공 수송에 있어서 제안된 메커니즘은 하기와 같이 기술될 수 있다:

[0072]

CdO에서 주요 결함 반응

- [0073] $\text{CdO 격자} \leftrightarrow \text{D}^{++} + 2\text{E} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- [0074] (D^{++} 는 이중으로 이온화된 산소 결핍 또는 카드뮴 삽입 중 하나임) ;
- [0075] 광촉매 과정
- [0076] $\text{CdS/ZnO} + h\nu \rightarrow \text{CdS}(\text{h}^+)/\text{ZnO}(\text{e}^-)$;
- [0077] 홀 수송 과정
- [0078] $2\text{CdS}(\text{h}^+) + \text{CdO 격자} \rightarrow 2\text{CdS} + \text{D}^{++} + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
- [0079] 전해질-반도체 경계면으로 D^{++} 의 이동
- [0080] $\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
- [0081] $\text{D}^{++} + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CdO 격자}$.
- [0082] 효율적인 광발생 전하 캐리어 분리를 명백히 하기 위해, 375 nm의 여기 레이저 소스 및 검출 파장 600 nm를 이용하여 상기 막 샘플의 시간-분해 광발광 측정이 수행되었다. ZnO, ZnO/CdS, ZnO/CdS/CdO, 및 Ar 기체 중에서 어닐링된 ZnO/CdS 나노막대 어레이 막의 정규화 시간-분해 광발광(photoluminescence: PL) 붕괴 그래프는 도 19에 나타내었다. 흥미롭게도, 상기 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 전하 수명은 다른 것들과 비교하여 급격히 증가된다. 특히, ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막의 전하 수명은, 각각, ZnO(약 19.64 ns) 및 CdS/ZnO(약 27.55 ns)보다 훨씬 더 높은 약 93.05 ns이다. 500℃에서 1 시간 동안 Ar 기체 중에서 어닐링된 ZnO/CdS 나노막대 어레이 막은(O_2 결핍 환경에서는 CdO 층을 형성할 수 없음) 또한 ZnO/CdS/CdO 나노막대 어레이 막(예를 들어, 500℃에서 1 시간 동안 어닐링된 ZnO/CdS)의 전하 수명보다 훨씬 더 낮은 약 36.88 ns이다. Ar 중에서 어닐링된 ZnO/CdS 나노막대 어레이 막의 수명은 결정성(crystallinity)의 증가 때문에 어닐링하지 않은 ZnO/CdS 나노막대 어레이 막의 수명보다 더 높다. 도 2에 나타난 XRD 패턴에서 이들의 결정성을 확인할 수 있다. 이는 ZnO/CdS 나노막대 어레이 막 주변에 피복된 얇은 CdO 층이 ZnO/CdS 나노막대 어레이 구조에서 광발생된 e^-/h^+ 쌍의 재결합을 지연시킬 수 있다는 것을 확인한다. 따라서, ZnO/CdS 나노막대 어레이 막 전극의 광전화학 성능은 CdO 층의 합성에 의해 향상될 수 있다.
- [0083] 본 실시예에서, CdO 층의 보호 효과를 연구하기 위해 희생제를 사용하지 않고 0.25 M Na_2SO_4 의 전해질 용액에서 상기 ZnO, CdS/ZnO, CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이의 광전화학 특성을 조사했다. 상기 CdO는 전해질과 CdS 층 사이를 접촉했으며, 결과적으로, CdS 층의 광-부식을 방지했다. 도 20은 (a) CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이, (b) CdS/ZnO 나노막대 어레이, 및 (c) ZnO 나노막대 어레이에 있어서, 0.25 M Na_2SO_4 에서의 (0.0 V Ag/AgCl) 전류-전압 곡선 및 광반응 그래프이다. 도 20(좌측)의 I-V 곡선은 상기 제시한 희생제가 있는 개시 전위(-1.2 V)와 비교하여, 개시 전위(-0.5 V)의 증가를 나타낸다. 게다가, 광전류 밀도(0.0 V에서 1.2 mA/cm^2)는 희생제가 사용될 시의 광전류 밀도보다 훨씬 더 낮았다. 이러한 결과는 Na_2SO_4 전해질 용액의 pH 값(pH=7)과 희생제가 있는 전해질 용액의 pH 값(pH=11)의 차이점에 의해 이해될 수 있으며, 희생제는 또한 광발생된 정공 및 전자의 재결합을 억제하는 정공-광발생된 포착제(scavenger)로서 역할을 한다. 도 20의 우측에서 광반응에 의해 나타낸 바와 같이, 희생제가 없는 전해질 용액에서 CdS/ZnO 나노막대 어레이 막의 광전류 밀도는, 단 한 번의 광 조사(illumination) 서클(circle) 후에 (피복되지 않은 ZnO의 곡선과 근접한) 0.4 mA cm^{-2} 로 급격히 떨어지고, 반면, CdO/CdS/ZnO 나노막대 어레이 막에 있어서 상기 값은 서서히 감소했다. 상기 CdO 층이 어느 정도 CdS 층을 부분적으로 보호한다는 것에 대한 언급에 주목할만한 가치가 있다. 그러나, 상기 CdO 층은 다공성 층이므로, 상기 전해질이 자체적으로 침투할 수 있다. 따라서, 상기 CdO 층은 CdS 층을 완전히 보호할 수는 없다.
- [0084] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만

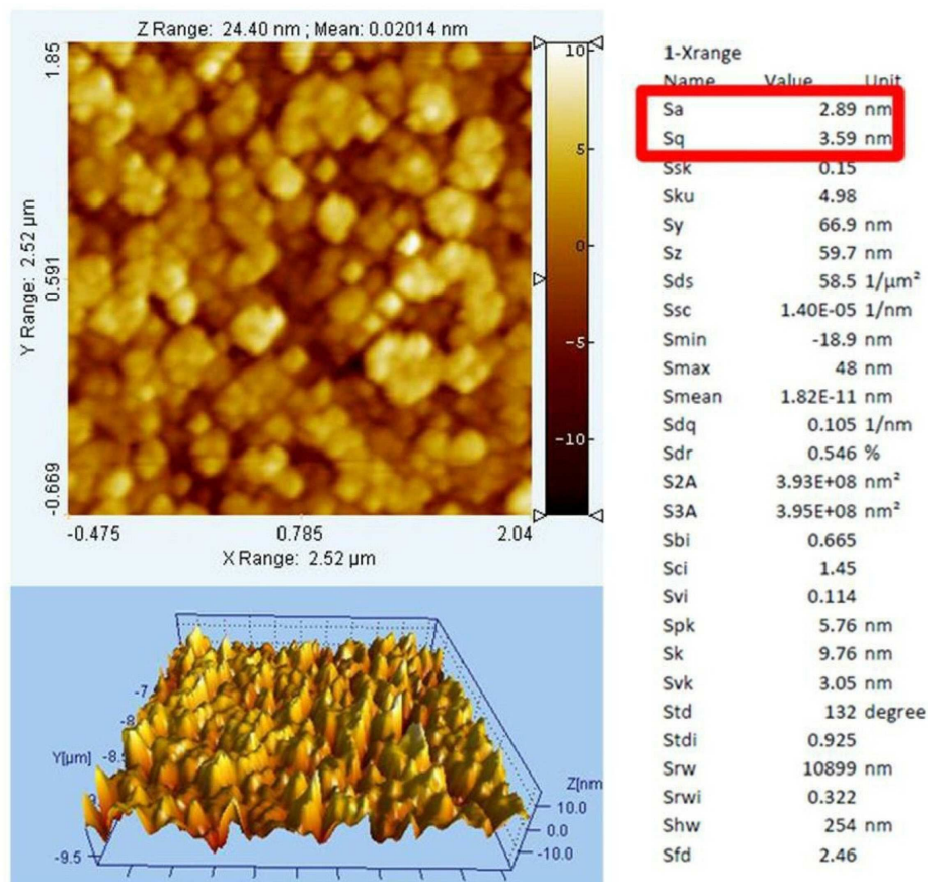
한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0085]

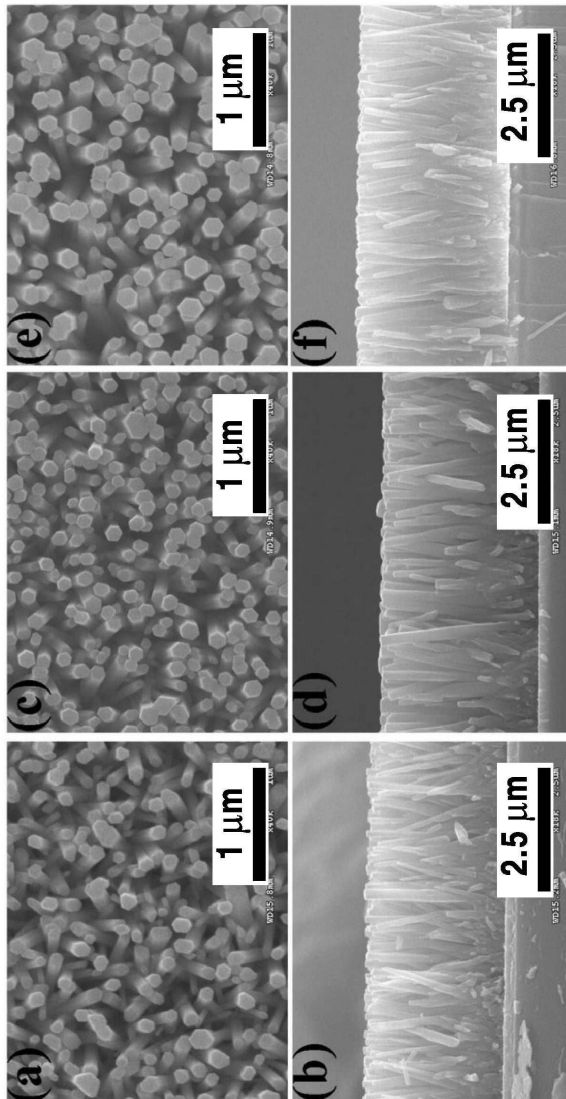
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

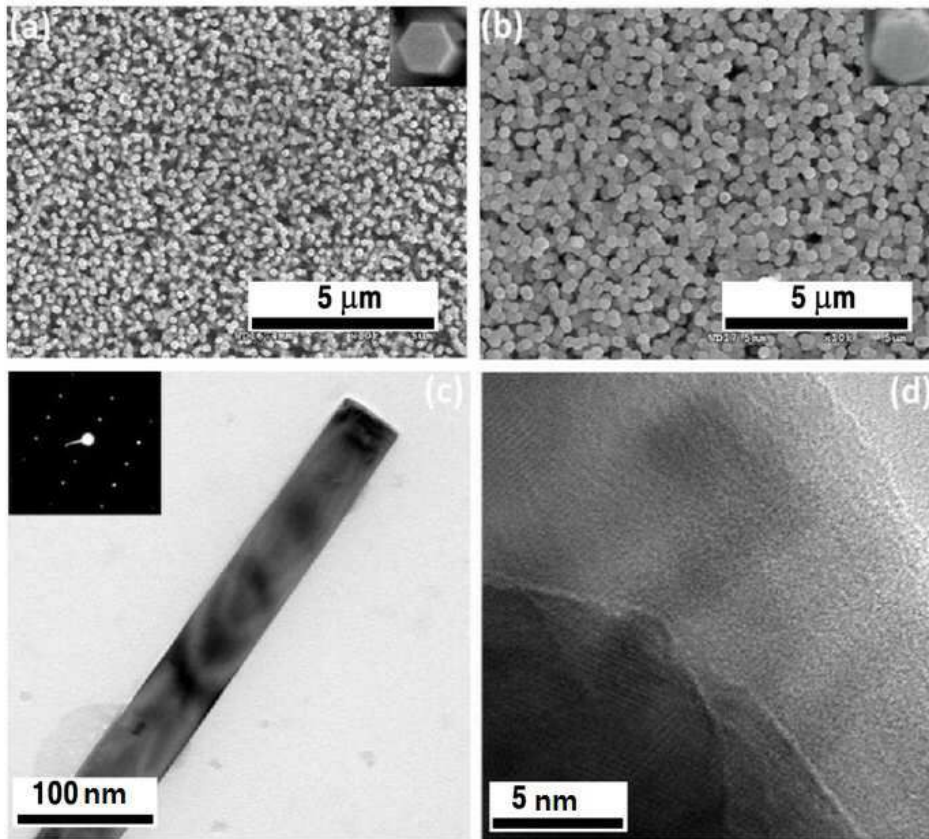
도면1



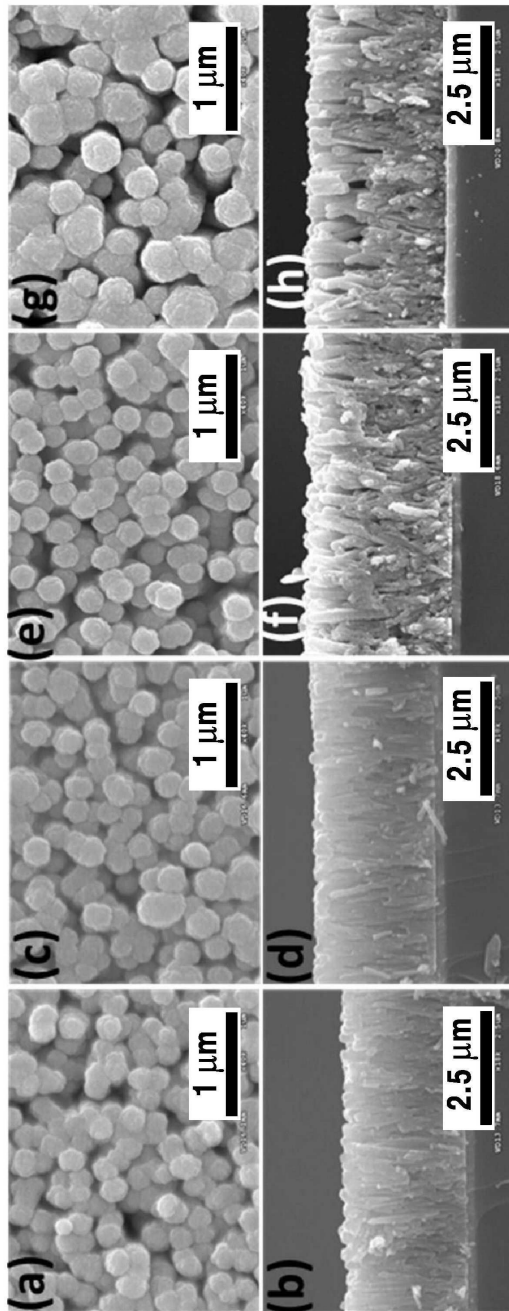
도면2



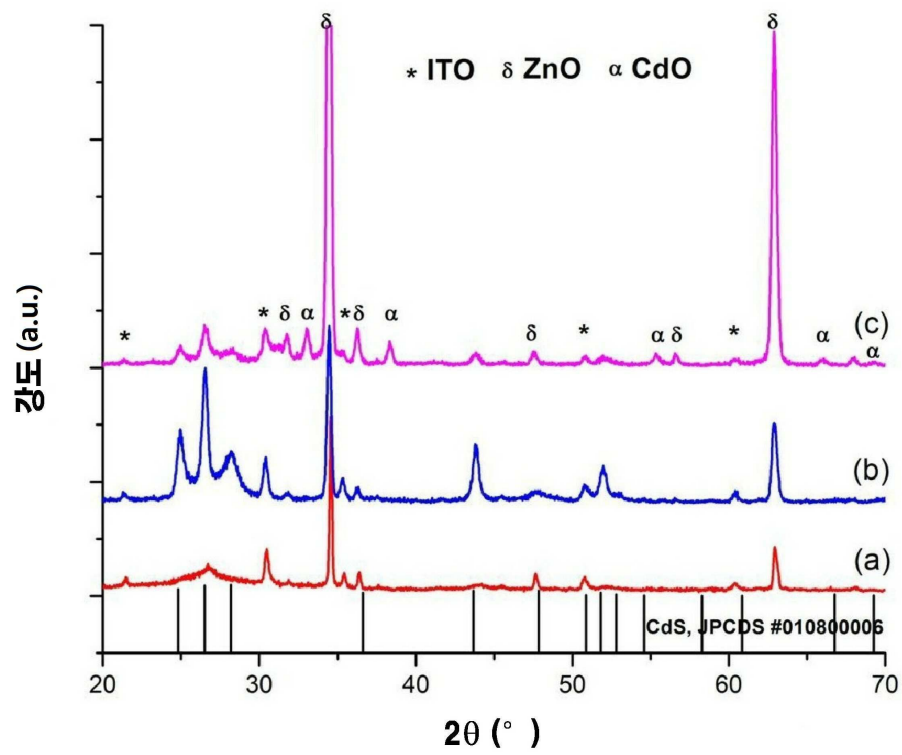
도면3



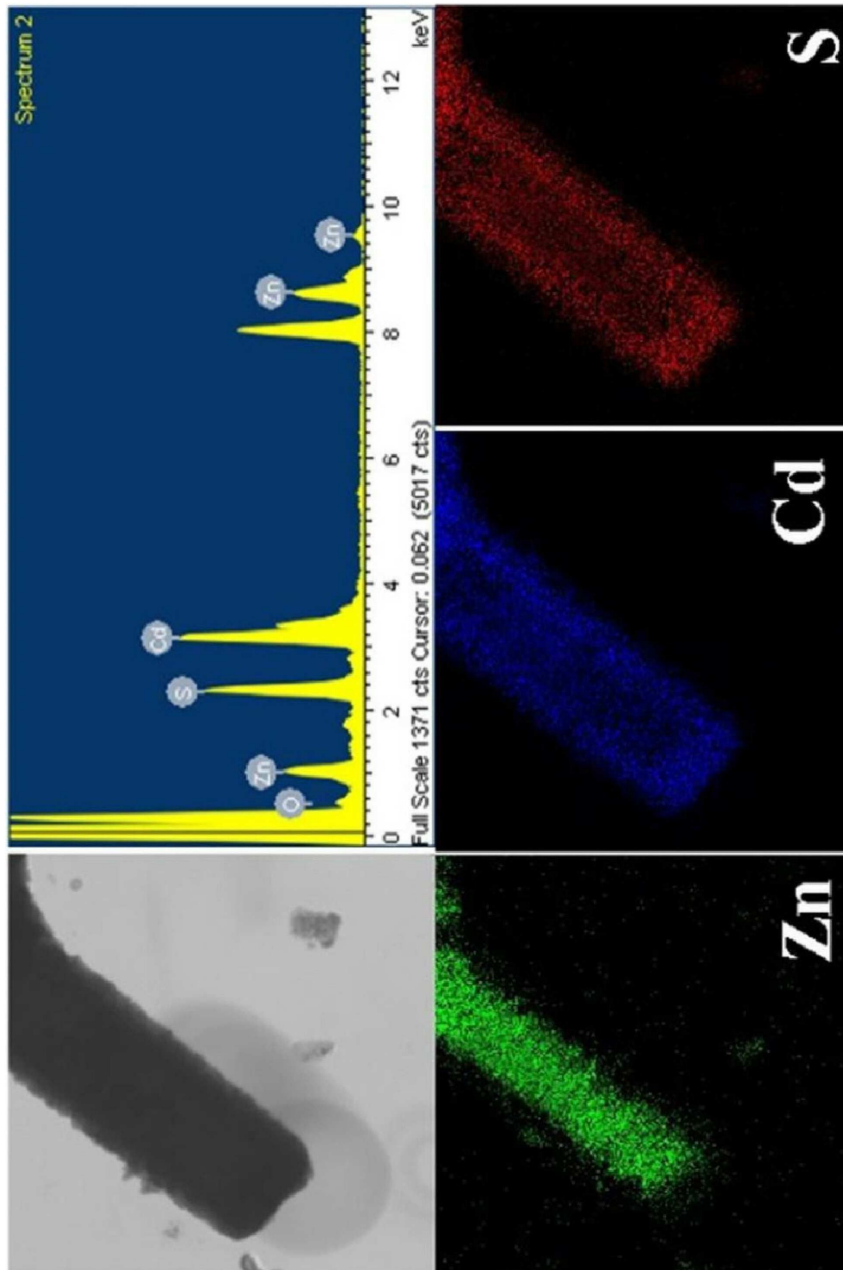
도면4



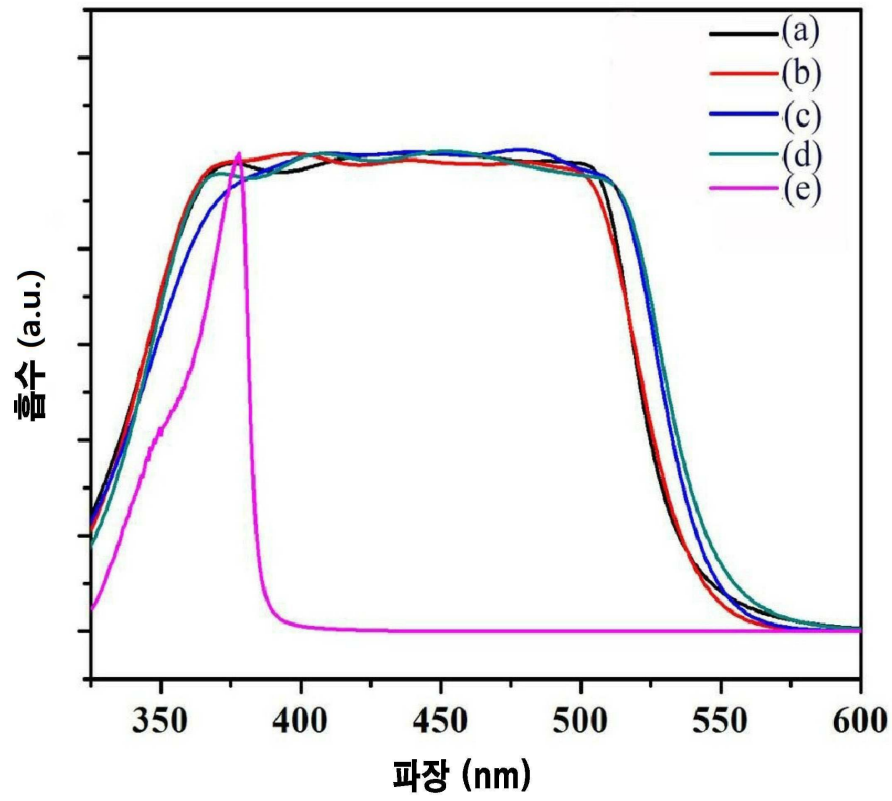
도면5



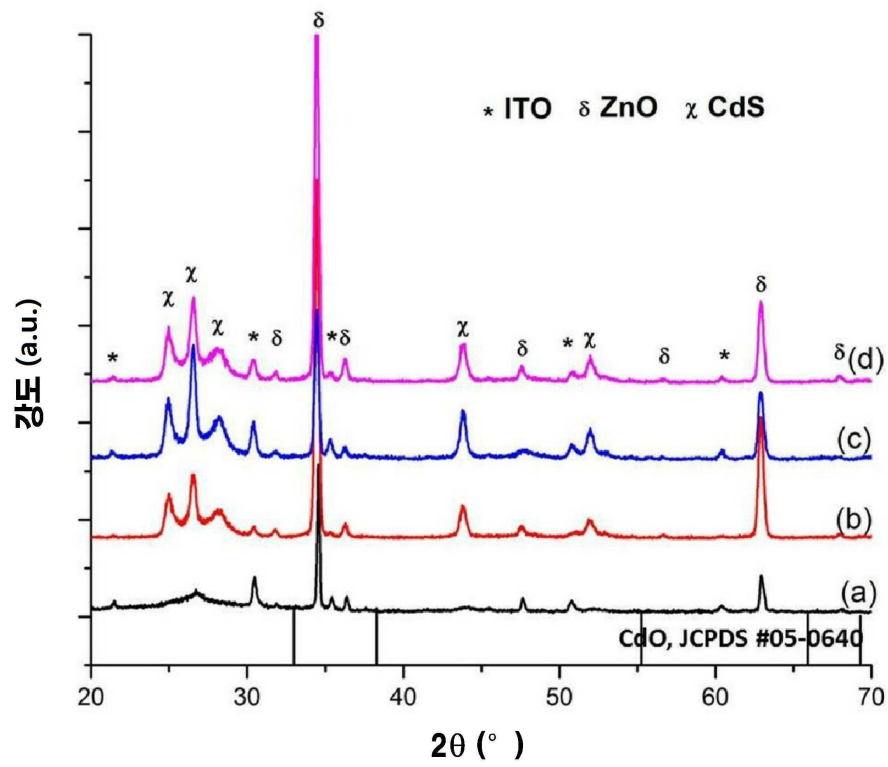
도면6



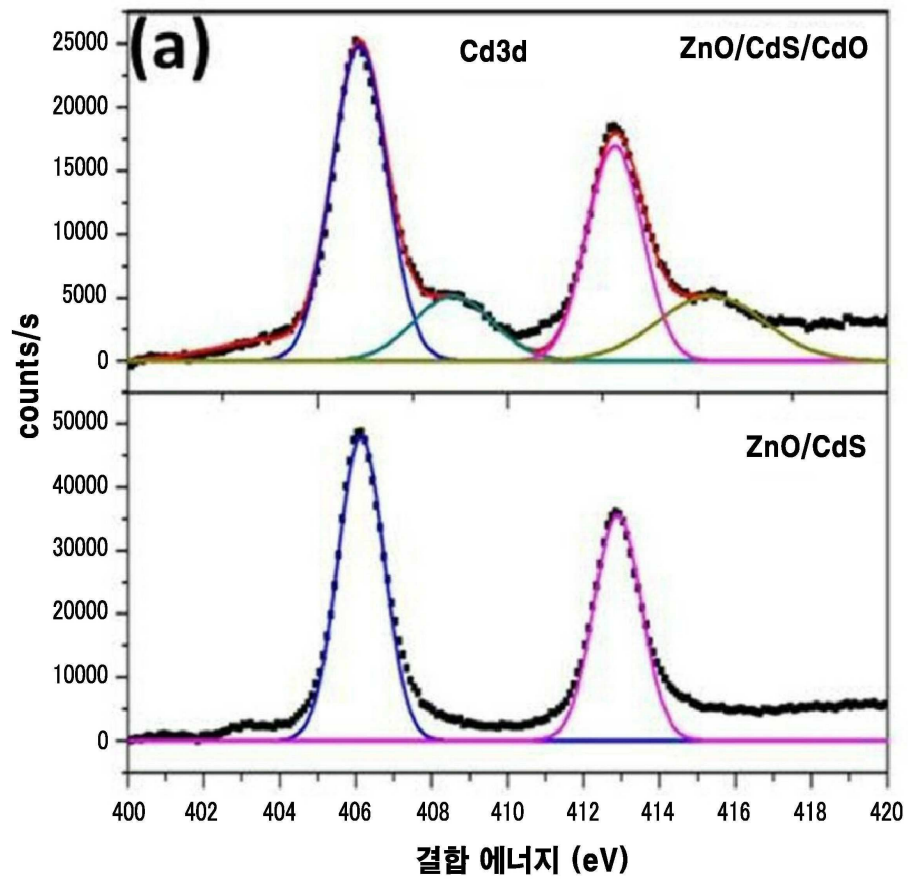
도면7



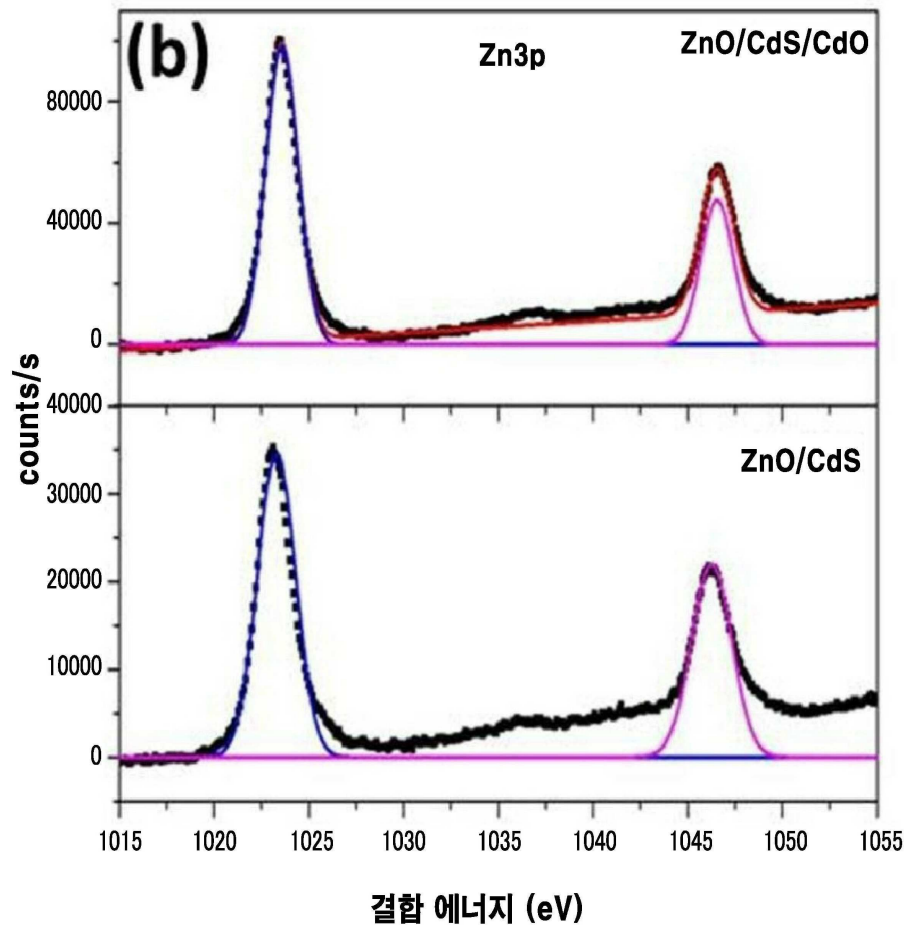
도면8



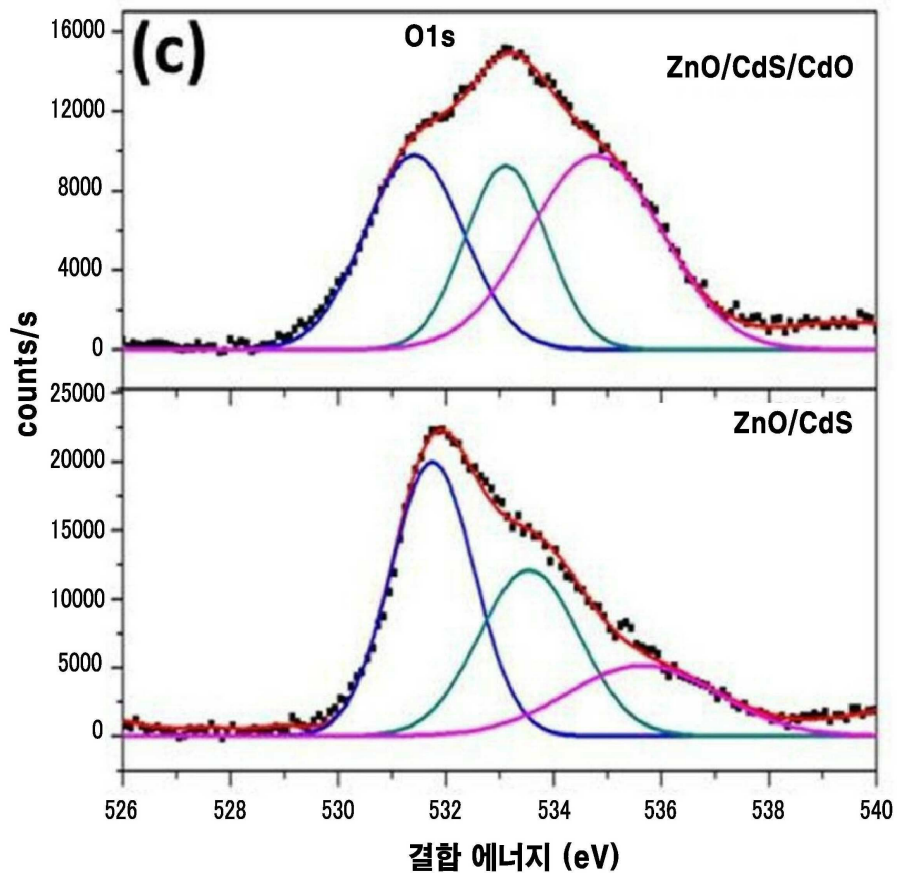
도면10a



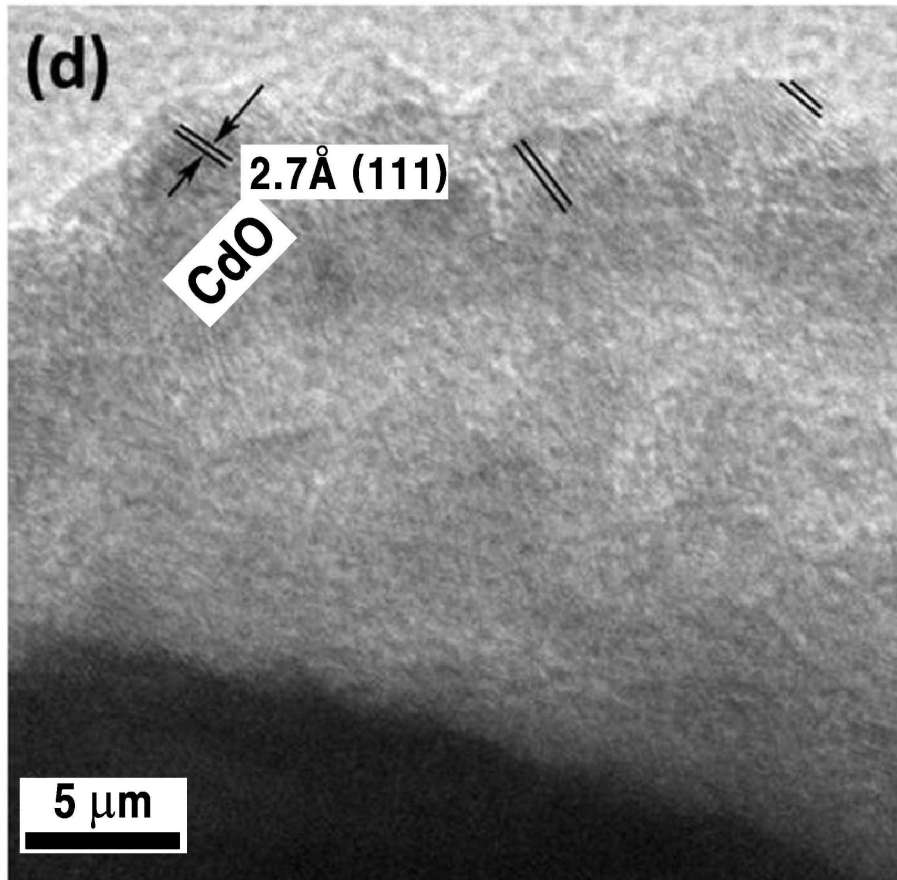
도면10b



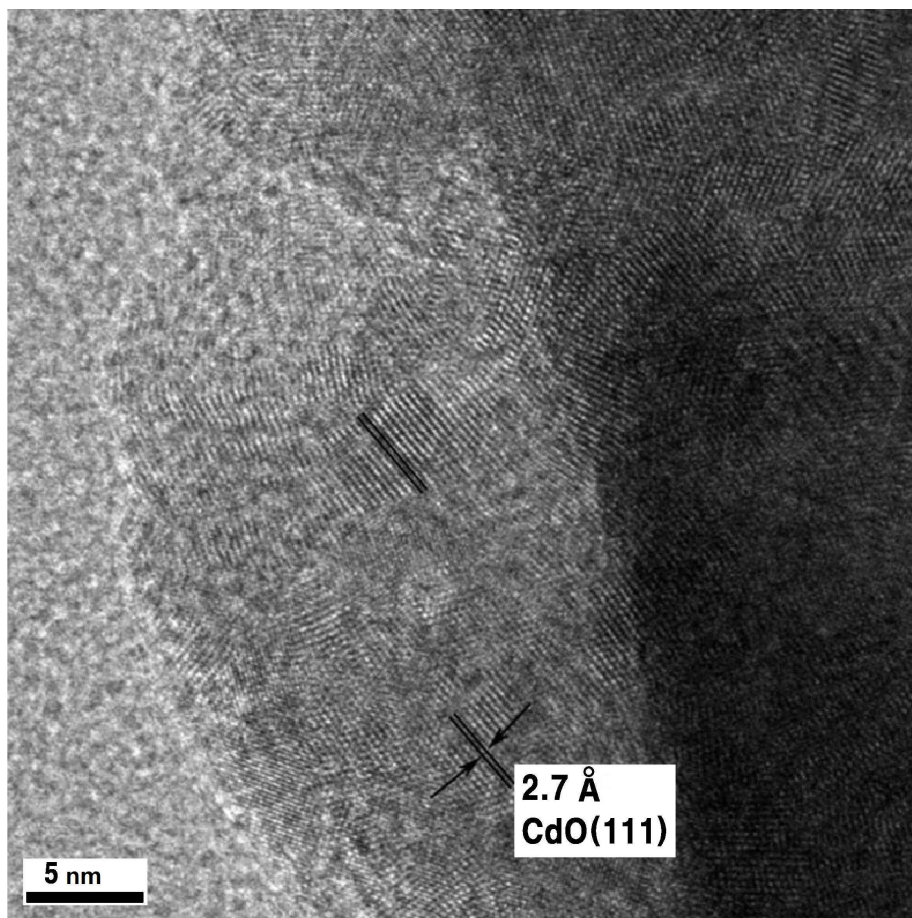
도면10c



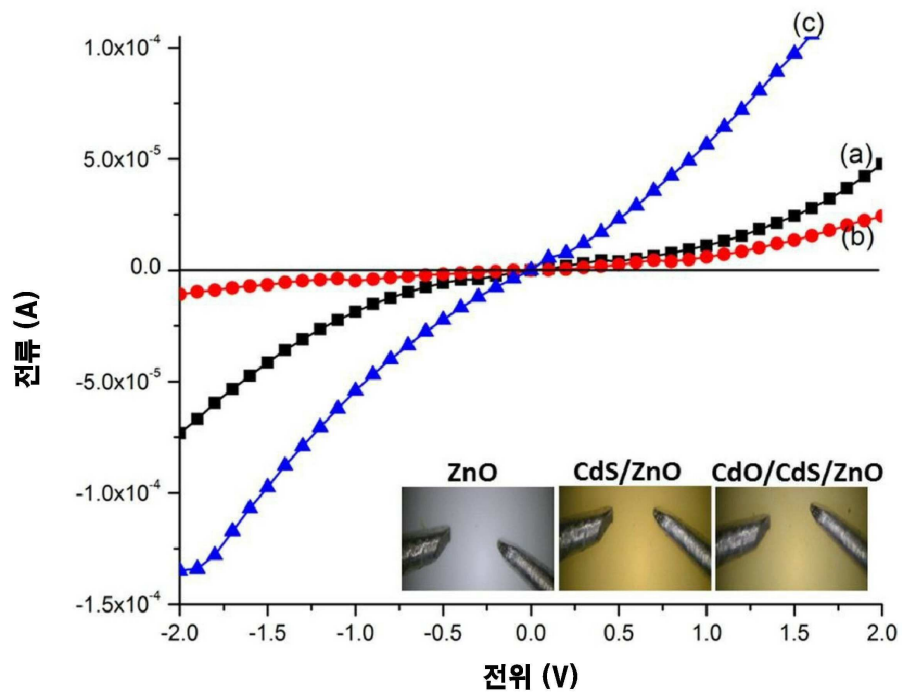
도면10d



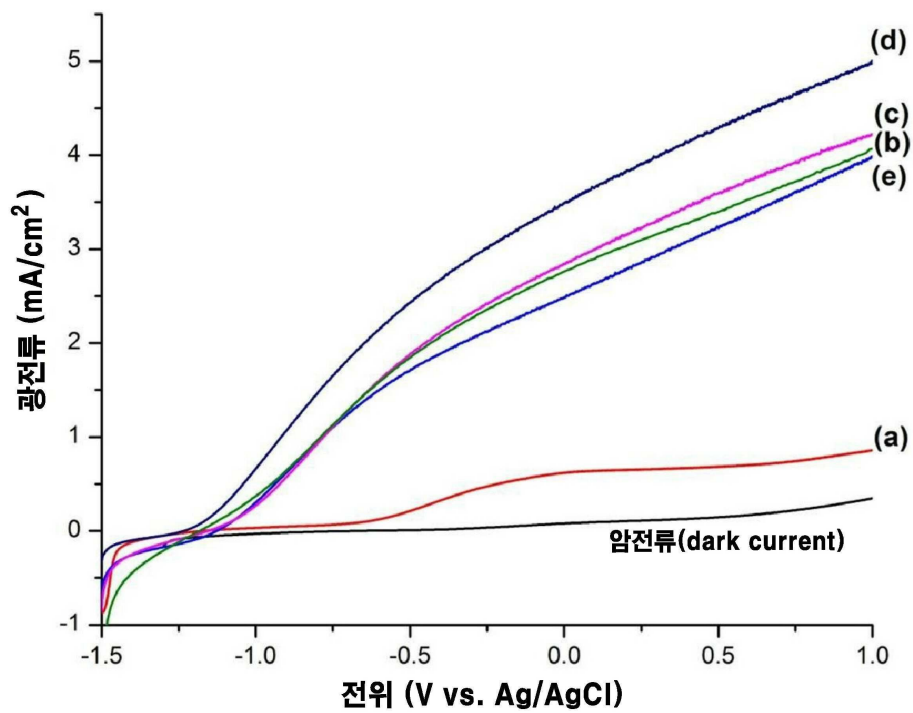
도면11



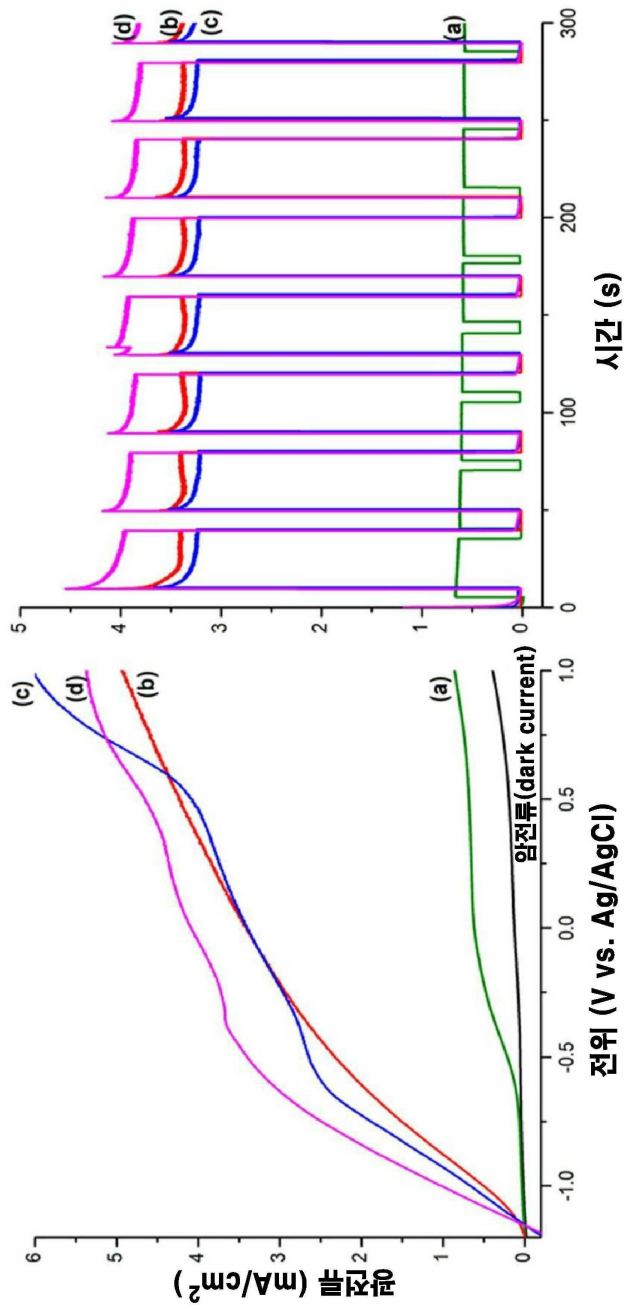
도면12



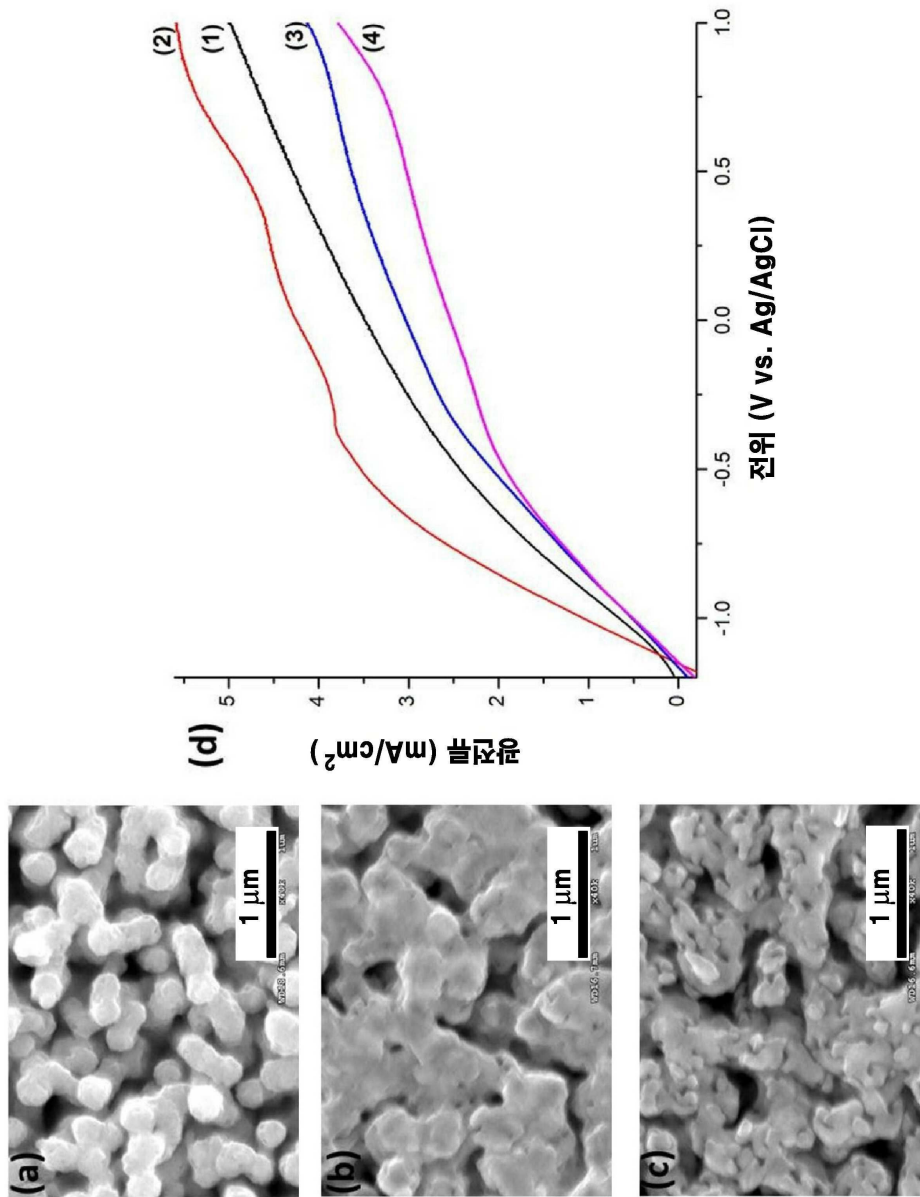
도면13



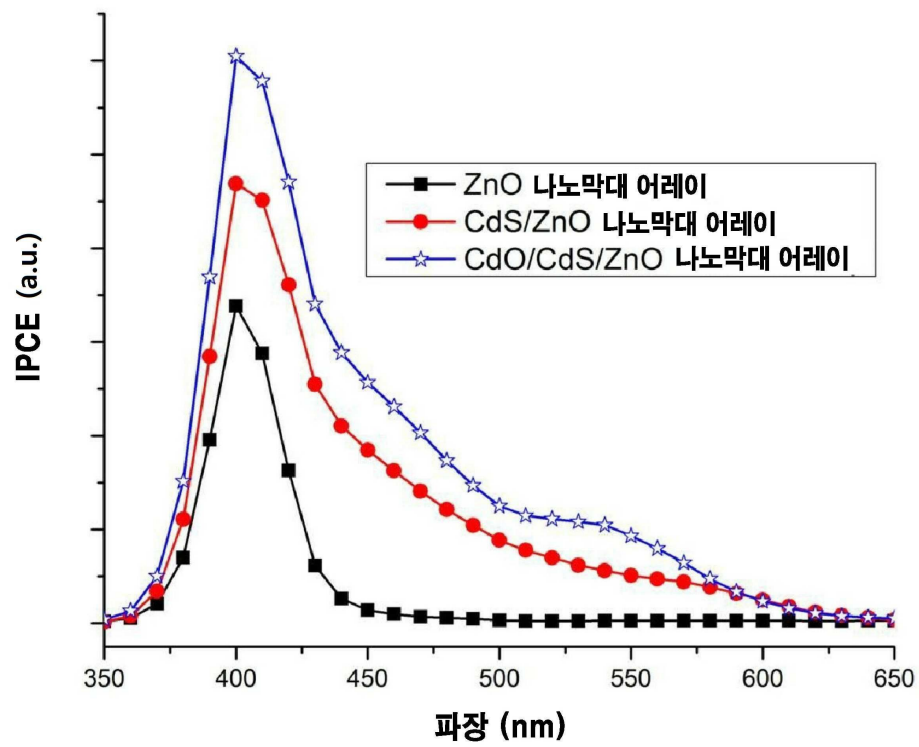
도면14



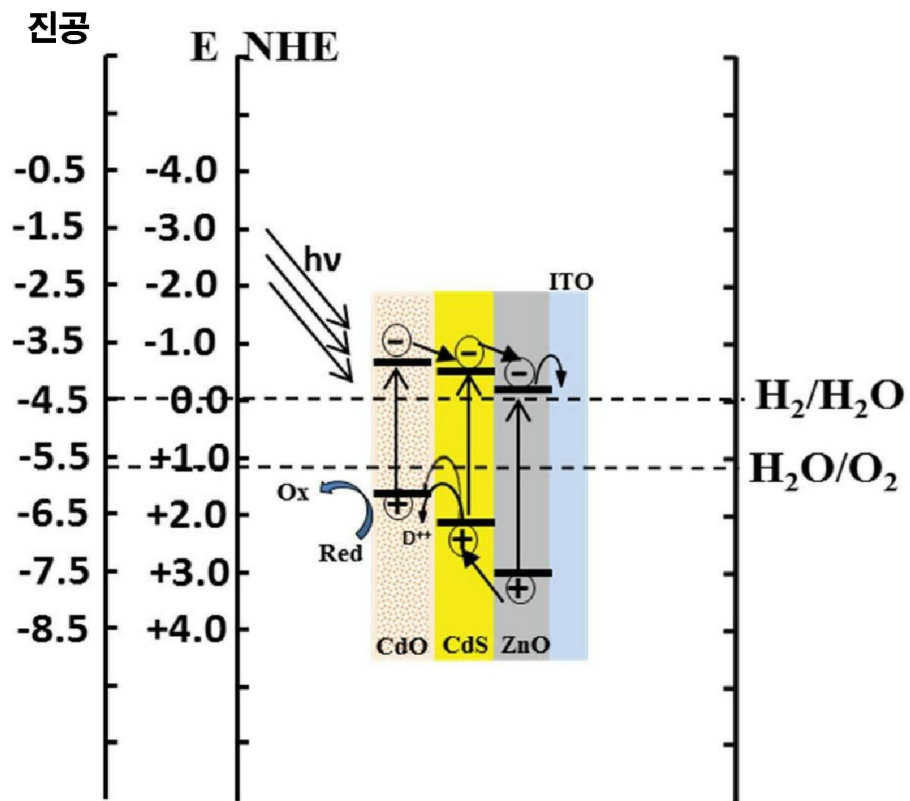
도면15



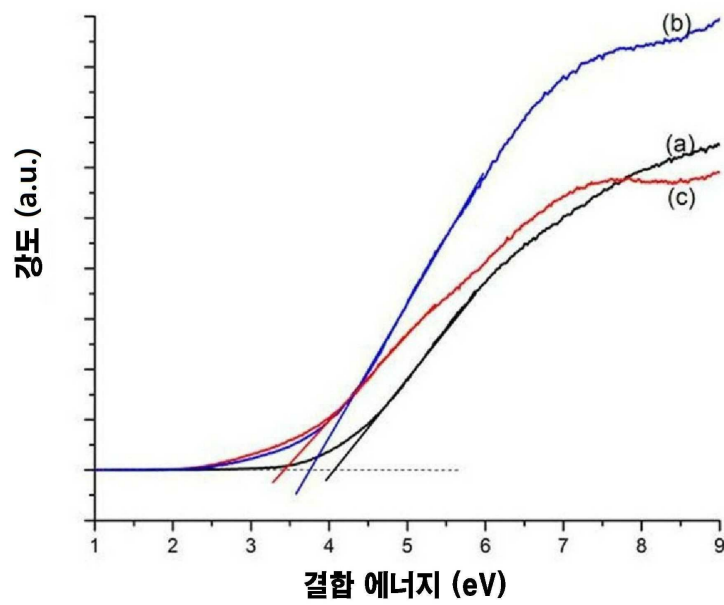
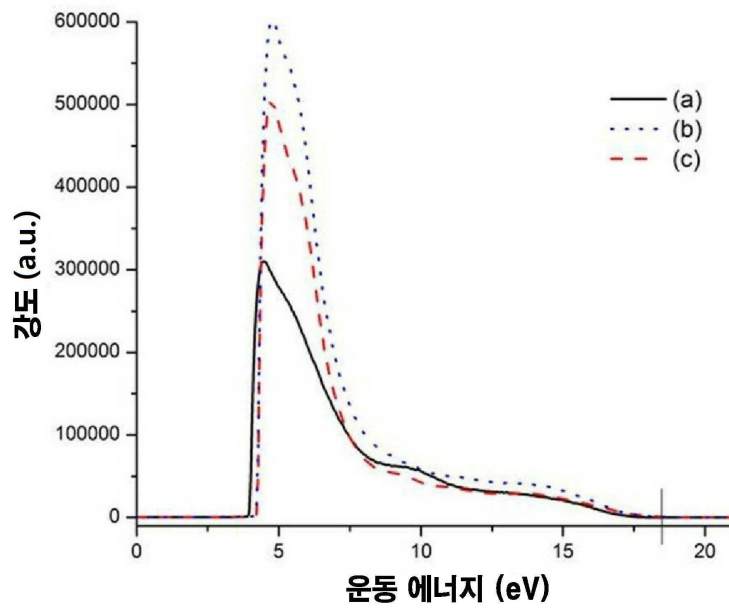
도면16



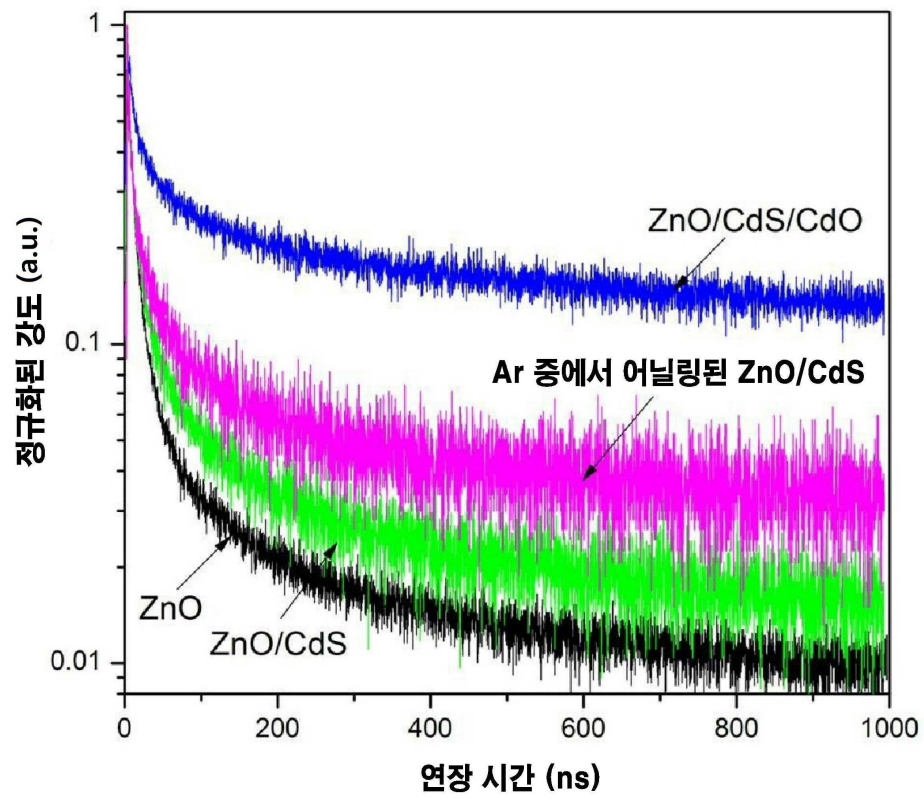
도면17



도면18



도면19



도면20

