산화아연 나노로드 전극을 이용한 전기화학발광 셀의 제작 및 발광특성 고찰

Fabrication of ZnO Nanorod-based Electrochemical Luminescence Cells and Fundamental Luminescence Properties

오 형 석* · 성 열 문†
(Hyung-Suk Oh · Youl-Moon Sung)

Abstract - We report Zinc oxide (ZnO) nanorods synthesis and electrochemical luminescence (ECL) cell fabrication. The ECL cell was fabricated using the electrode of ZnO nanorods and Ru(II) complex ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) as a luminescence materials. The fabricated ECL cell is composed of F-doped SnO_2 (FTO) glass/ Ru(II)/ZnO nanorods/FTO glass. The highest intensity of the emitting light was obtained at the wavelength of ~ 620 nm which corresponds to dark-orange color. At a bias voltage of 3V, the measured ECL efficiencies were 5 cd/m^2 for cell without ZnO nanorod, 145 cd/m^2 for ZnO nanorods- $5\mu\text{m}$, 208 cd/m^2 for ZnO nanorods- $8\mu\text{m}$ and 275 cd/m^2 for ZnO nanorods- $10\mu\text{m}$, respectively. At a bias voltage of 3.5V, the use of ZnO nanorods increases ECL intensities by about 3 times compared to the typical ECL cell without the use of ZnO nanorods.

Key Words : ZnO nanorod, ECL, Ruthenium, FTO glass, Luminescence

1. 서 론

나노구조 산화물 전극소재인 산화아연 (Zinc Oxide; ZnO) 혹은 산화아연 나노로드(ZnO nano array)는 다공성에 의한 넓은 표면적과 높은 전자 이동성(Mobility)을 기반으로 하여 다양한 분야에 유용하게 적용할 수 있는 것으로 평가되어 왔다[1-3]. ZnO는 상온에서 3.37eV의 비교적 넓은 밴드 갭을 가지며, 불순물의 첨가에 의해 전도도를 용이하게 향상시킬 수 있는 특징을 가지고 있다. 또한 적외선 및 가시광선의 투과율이 매우 좋고, 전기전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 매우 우수하다[4,5]. 한편 LED나 OLED의 경우, 반도체 p-n 접합구조에 의한 직류구동 방식이므로 한쪽 전극에의 불순물 축적 등으로 인한 장기 안정성(Long-term Stability)이 문제로 대두될 수 있다. 게다가 발광재료로써 형광은 여기 일중항(singlet)만을 사용하여 효율이 낮고, 여기 일중항과 삼중항(triplet)을 모두 사용할 수 있는 인광물질을 발광 도펀트(dopant)로 사용하면 고효율을 얻을 수 있다. 대표적인 예로서, 루테튬(Ru)을 중심소재로 한 금속 배위결합체의 경우, 중심금속(Ru) 이온의 d궤도와 배위자의 π 전자계를 포함한 복잡한 전이상태 (Metal-Ligand Charge Transfer; MLCT)가 형성되고, 계간 전이가 원활해져 삼중항 활용에 의한 높은 양자효율을 얻을 수 있다. 이러한 원

리를 구체화한 것이 전기화학발광(Electrochemical Luminescence; ECL) 소자이다[6]. ECL 소자는 EL과 CL의 특징을 조합한 발광소자로서, 염료 태양전지와 구조가 유사하며, 반투명에 제작공정이 간단하다. ECL은 두께가 수 μm 의 액체 및 준 고체형이고, 수 V의 저전압 구동으로 발광한다. 직류/교류 양방 구동이 가능하여 종래의 EL방식에서 지적되고 있는 직류구동에 의한 수명단축 문제를 피할 수 있을 것으로 기대되고 있다[7,8]. 그동안의 연구에서는 나노 다공질 TiO_2 를 전극소재로 하여 발광재료인 루테튬(Ruthenium; Ru)을 도입한 적색발광(피크파장: 620nm)의 ECL 소자의 제작에 대한 연구가 주로 진행되어 왔다[9-11]. 본 연구에서는 기존의 TiO_2 보다 높은 전자 이동도(mobility)와 직선통로의 장점을 갖고 있는 산화아연 나노로드를 ECL 전극으로 활용하는 방안에 대해 고찰하였다. 산화아연 나노로드 기반의 ECL셀을 제작함으로써 전극의 표면적을 증대시키고 많은 양의 발광종이 흡착할 수 있도록 함으로써 종래의 TiO_2 전극방식에 비해 훨씬 낮은 전압에서 발광 구현이 가능하고, 발광효율 또한 한층 개선된 셀 제작에 관한 연구를 진행하고자 하였다. 본 논문에서는 산화아연 나노로드의 제작과정과 이를 기반으로 하는 ECL 셀의 제작공정, 그리고 제작된 셀의 기본 발광특성에 이르기까지, 실험을 통해 얻어진 결과를 논의하였다.

2. 실험방법

2.1 산화아연 나노로드의 제작

산화아연 나노로드의 제작방법은 전기화학적 열처리 법을 이용하여 FTO Glass에 직접 산화아연 나노로드가 성장하도록 하였다[12]. 전기화학적 열처리법에 의해 산화아연 나노

† Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering,
Kyungsung University, Korea
E-mail : ymsung@ks.ac.kr

* Dept. of Electrical Engineering, Kyungsung University,
Korea

Received : August 12, 2013; Accepted : October 18, 2013

로드를 성장시키는데 있어서, FTO Glass의 표면 세정 상태는 나노로드의 밀도분포를 결정하는 중요한 요인으로 작용한다. 먼저 초음파 세정기를 사용하여 아세톤(Acetone) 30분, 알콜(Alcohol) 30분, 증류수 30분으로 세척하고, 고압의 질소 분위기에서 건조하였다. 에탄올에 0.01 M 농도로 초산아연(Zinc Acetate)을 용해시켜 만든 수용액을 세정한 FTO Glass와 스핀 코터(Spin Coater)를 이용하여 1300rpm으로 30초간 코팅하였다. 코팅한 FTO Glass는 그림 1의 열처리 조건에 나타난 바와 같이, 전기로에 넣어 130°C에서 1시간, 180°C에서 1시간, 260°C에서 2시간을 열처리 하였다. 그리고 0.8 M 수산화나트륨수용액과 0.04 M의 질산아연수용액의 혼합 용액을 만들어 압력 용기에 코팅한 FTO 기판에 도포하여, 110°C에서 4시간 열처리하였다.

그림 1 산화아연 나노로드의 열처리 조건
Fig. 1 Annealing condition of ZnO nanorods.

그림 2는 제작된 산화아연 구조를 SEM으로 분석한 결과를 나타낸다. 먼저 산화아연 나노로드를 성장시키기 위한 방법으로써, FTO Glass 위에 초산아연(acetic acid zinc)을 코팅한 후 수열합성법을 이용하였다. 나노로드의 길이를 성장시키기 위해 상기 과정을 반복하여 수행하였다. FTO 위에 성장된 산화아연 나노로드 형상을 확인하기 위하여 SEM 이미지를 촬영하여 그 구조를 살펴보았다. 그 결과 첫 번째 실험방법에서는 나노로드 모양보다는 나노플라워(nanoflower)와 유사한 모양이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 FTO Glass의 세정과정 혹은 산화아연의 성장 시 수소이온 지수의 변화 때문인 것으로 생각된다[3]. 따라서 두 번째 실험을 통해 FTO Glass의 세정과정에서 하이드로픽 처리방법(Hydrophilic treatment)을 추가하고 초산아연(zinc acetate) 수용액에 수산화암모늄(ammonium hydroxide)을 첨가하여 수소이온 농도를 조절하는 방법을 사용하였다.

(a) 평면사진 (b) 측면사진

그림 2 제작된 나노로드 산화아연의 SEM 관측 사진
Fig. 2 SEM images of ZnO nanorods. (a)Top view (b)Side view.

2.1.1 ECL 셀의 제작

ECL 셀의 제작과정을 요약하면 다음과 같다[10,11]. 먼저 화학적으로 안정된 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 를 얻기 위해 PF_6^- 가 카운터이온으로 사용된 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 를 직접 합성한다. 합성방법은 초기 재료로써 시판의 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1g과 NH_4PF_6 0.5g을 각각 고 순도의 증류수에 용해시킨다. 두 수용액을 실험용 비커에 혼합하고 약 1시간정도 교반시키면, 수용액간에 반응이 일어나면서 이온교환이 진행되어 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 의 침전물이 관찰된다. 수용액을 걸러내고 얻어진 침전물을 재 결정화하고 정제하여, 최종적으로 얻어진 침전물을 건조시키면 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 를 얻을 수 있다. 다시 진공상태에서 용액을 걸러준 뒤 수분을 정밀 제거하고 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate)를 혼합함으로써 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 발광용액을 얻을 수 있다. 그리고 FTO Glass위에 도포된 산화아연 나노로드에 봉지(Sealing)하여 전압을 인가하여 발생된 발광을 측정한다. 주파수는 60Hz, 인가전압은 약 2~5V 범위에서 측정하였고, 두 전극간의 거리는 60 μm 로 고정하였다. 그림 3과 4에 산화아연 나노로드 전극을 이용한 ECL 셀의 제작 과정과 산화아연 나노로드 기반 ECL 셀의 발광실험 모형을 각각 나타내었다.

그림 3 산화아연 나노로드를 이용한 ECL 셀 제작 과정
Fig. 3 Fabrication process of ZnO nanorods-based ECL cell

그림 4 산화아연 나노로드 기반 ECL 셀의 구조
Fig. 4 Structure of ZnO nanorods-based ECL cell

3. 실험결과

그림 5는 제작된 ECL 셀의 발광모습과 휘도분광기(CS-2000, Konica Minolta)를 사용하여 측정한 발광휘도 분포 특성을 나타낸다. 그림 5(a)에서 알 수 있듯이, ECL 셀의 발광은 반투명의 질은 오렌지 색깔의 발광을 나타내었다. 보다 자세한 발광 특성을 분석하기 위해 휘도분광기를 사용하여 발광의 휘도분포를 측정하였고, 그 결과를 그림

5(b)에 나타내었다. 휘도분포 측정결과로부터 본 실험에서 제작된 ECL셀의 발광은 피크 파장이 620nm이며, 인가전압 3V에서 빛의 세기는 약 275 cd/m^2 임을 알 수 있었다.

그림 5 제작된 셀의 발광형상(a)과 발광휘도 분포 특성(b)
Fig. 5 Emission image (a) and luminescence distribution of prepared ECL cell

그림 6은 산화아연 나노로드의 두께를 달리하여 제작된 발광 셀을 대상으로 인가전압을 서서히 증가시켜 얻어진 빛의 세기(cd/m^2)를 측정한 결과이다. 그림 6에서 알 수 있듯이, 인가전압이 증가하면 발광의 세기도 증가하였다. 산화아연 나노로드 전극을 사용한 셀의 경우, 대부분 2.5V부근에서 빛이 발생하기 시작하는 반면, 산화아연 나노로드 전극을 사용하지 않은 셀의 경우, 전압을 3.5V이상 가해야 빛이 발생함을 알 수 있다. 그리고 산화아연 나노로드의 두께가 10 μm 일 때 빛의 세기가 가장 컸으며, 그 이상 두께를 증가시켜도 밝기는 더 이상 증가하지 않았다. 그러므로 ECL 셀의 발광을 최대로 하는 산화아연 나노로드의 두께는 10 μm 가 최적임을 확인할 수 있었다.

그림 6 산화아연 나노로드의 두께 변화에 따른 인가전압-발광의 세기 특성.

Fig. 6 ECL intensity versus voltage characteristics as a parameter of thickness of ZnO nanorods.

이상의 실험결과로부터 산화아연 나노로드 전극구조에서 ECL셀의 발광효율이 향상되는 메카니즘에 대해 고찰하였다. 그림 7은 산화아연 나노로드 측의

전극에서 일어나는 반응을 모식화한 것이다. 앞서 언급한 바와 같이, 발광실험에 사용된 Ru계 금속화합물은 Ru 금속 원자를 중심으로 그 주위에 유기물(배위자)을 결합시킨 구

조로서, 통상 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}[\text{Ru}(\text{II})]$ 의 형태로 안정화되어 있다. 여기에 전압을 인가하여 발광에 이르기까지의 반응과정을 정리하면 다음과 같다. 전극 양단에 외부 전압(약 3V)을 인가하면, Ru계 발광용액 내의 $\text{Ru}(\text{II})$ 이온이 산화하면 나노로드 구조의 음극 근방에서 $\text{Ru}(\text{I})$ 으로 환원되고, 양극에서는 $\text{Ru}(\text{III})$ 로 산화된다. 이들 $\text{Ru}(\text{I})$ 및 $\text{Ru}(\text{III})$ 이온들은 전계에 의해 발광용액 내에서 서로 가속되어 확산된다. 그 과정에서 재결합이 발생하여 전자의 교환에 의해 $\text{Ru}(\text{I})$ 과 $\text{Ru}(\text{III})$ 은 $\text{Ru}(\text{II})^*$ 의 형태로 여기 된다. $\text{Ru}(\text{II})^*$ 는 다시 기저상태인 $\text{Ru}(\text{II})$ 로 천이되는데 이 때 발광이 일어나고 셀의 작동과정이 완성된다. 그러므로 발광 셀의 효율은 전극 근방에서의 $\text{Ru}(\text{II})$ 의 산화-환원 작용과 $\text{Ru}(\text{I})$ 과 $\text{Ru}(\text{III})$ 간의 재결합 과정에 크게 영향을 받게 된다. 여기서 산화아연 나노로드 구조는 전극의 표면적을 극대화할 수 있다. 그리고 산화아연 나노로드는 n형 반도체이기 때문에 전극 극성의 변화에 따라 전극표면에서의 발광물질의 산화환원 반응에 특정한 역할을 하게 된다. 특히 산화아연 전극이 음극으로 될 때 ZnO 표면에서 다량의 $\text{Ru}(\text{I})$ 입자가 생성된다. 여기서 산화아연 나노로드의 길이가 충분히 길수록 $\text{Ru}(\text{I})$ (그림 7에서 음(-)이온)이 나노로드 주변에 광범위하게 생성, 분포되므로 발광물질간의 재결합할 확률이 높아질 것으로 생각된다. 즉, 산화아연 나노로드의 전극 면이 음극일 때, $\text{Ru}(\text{I})$ 은 FTO와 산화아연 나노로드의 표면 모두에서 발생하고 확산된다. 또한 산화아연 나노로드의 길이가 길수록 많은 $\text{Ru}(\text{I})$ 이 발생하여 전해액으로 $\text{Ru}(\text{III})$ 가 둘러싸여 빠른 속도로 재결합이 발생함으로써 발광효율이 상승하는 것으로 보인다.

그림 7 산화아연 전극에서의 반응 모식도.

Fig. 7 Behavior of emission charge particles in a ZnO nanorods electrode

4. 결 론

본 연구에서는 산화아연 나노로드를 ECL 전극으로 활용하여 종래의 TiO_2 전극방식에 비해 훨씬 낮은 전압에서 발광 구현이 가능하고, 발광효율 또한 한층 개선된 셀 제작에 관한 연구를 진행하였다. 실험결과, 제작된 ECL 셀의 발광은 반투명의 질은 오렌지 색깔의 발광을 나타내었으며, 휘도분포 측정으로부터 피크 파장이 620nm이며, 인가전압 3V에서 빛의 세기는 약 275 cd/m^2 임을 알 수 있었다. 그리고 인가전압이 증가함에 따라 발광의 세기도 증가하였으며, 산화아연 나노로드 전극을 사용한 셀의 경우, 대부분 2.5V부근에서 빛이 발생하는 반면, 산화아연 나노로드 전극을 사용하지 않은 셀의 경우, 전압을 3.5V이상 가해야 빛이 발생하

였다. 그리고 ECL 셀의 발광을 최대로 하는 최적의 산화아연 나노로드의 두께는 10 μ m였다. 산화아연 나노로드를 전극으로 사용하면, 발광물질인 Ru(II)이 FTO와 산화아연 나노로드 표면 모두에서 발생하게 되고, 산화아연 나노로드의 길이가 길수록 많은 Ru(II)이 발생하여 전해액으로 Ru(III)가 둘러싸여 빠른 속도로 재결합함으로써 발광효율이 상승하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 경성대학교의 연구과제 지원에 의하여 연구되었음. 그리고 실험방법에서 유익한 조언을 해 주신 일본 Kyushu공대 Hayase교수님께 감사드립니다.

References

- [1] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys.: Condens. Matter Vol. 16, pp.R829-R858, 2004.
- [2] G. C. Yi, C. Wang, W. I. Park, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications," Semicond. Sci. Technol. Vol. 20, pp.S22-S34, 2005.
- [3] N. Kumar, A. Dorfman, J. I. Hahm, "Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays," Nanotechnology Vol 17, pp.2875-2881, 2006.
- [4] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morko, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," Vol. 98, p.041301, 2005.
- [5] S. P. Francisco, M. Eduardo, F. M. Manuel, P. T. Eduardo, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films," Nanoscale Research Letters, Vol. 6, No. 524, pp.1-11, 2011.
- [6] M. M. Richter, "Electrochemiluminescence (ECL)," Chem. Rev., Vol. 104, pp.3003-3036, 2004.
- [7] T. Kado, M. Takenouchi, S. Okamoto, W. Takasima, K. Kaneto, S. Hayase, "Enhanced Electrochemiluminescence by Use of Nanoporous TiO₂ Electrodes: Electrochemiluminescence Devices Operated with Alternating Current," Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44, pp.8161-8164, 2005.
- [8] S. Okamoto, K. Soeda, T. Iyoda, T. Kato, T. Kado, S. Hayase, "Increase in Electrochemiluminescence Intensities by Use of Nanoporous TiO₂ Electrodes," J. Electrochem. Soc. Vol.155, pp.645-649, 2008.
- [9] A. Chaoumead, T. W. Kim, M. W. Park, Y. M. Sung, "Nanocrystalline Indium Tin Oxide Fabricated via Sol-Gel Combustion for Electrochemical Luminescence Cells," J. Nanosci. Nanotechnol., Vol.12, pp.3538-3542, 2012.
- [10] Y. M. Sung, D. J. B. H. Moon, "Optical and Electrochemical Characteristics of Nano structural TiO₂/Ti/Glass Electrode" International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology, Vol. 1, pp.86-89, 2012.
- [11] Y. M. Sung, B. H. Joo, S. Y. Yoon, "Effect of Annealing Temperature on Electrochemical Luminescence Properties of Nanoporous Fluorine-doped Tin Oxide films," J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 13, pp.2981-2985, 2013.
- [12] S. Baruah, J. Dutta, "Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods," J. Sol-Gel. Sci. Technol., Vol.50, pp.456-464, 2009.

저 자 소 개

오 형 석 (吳亨錫)

1986년 6월30일생. 2013년 경성대학교 전기공학과 졸업(학사). 현재 동대학교 대학원 전기공학과 석사과정.

관심분야 : 광전기화학 셀

Tel : 051-663-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ohsgudtjr@naver.com

성 열 문 (成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2. 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2. 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996. 8. 동대학교 대학원 졸업(공학박사). 1997-1999 Kyushu 대학 조수. 2000-2006 Miyazaki 대학 조교수. 2006. 3-현재 경성대학교 전기공학과 교수. 2011-2012 UW-Madison Visiting Professor.

Tel : 051-663-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr