전기도금법을 이용한 태양전지용 CdSe 나노로드 제작

김성훈, 이재호*

홍익대학교 신소재공학과

Electrochemical Deposition of CdSe Nanorods for Photovoltaic Cell

Seong-Hun Kim, Jae-Ho Lee*

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University,
72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

(Received February 12, 2009 ; revised April 13, 2009 ; accepted April 30, 2009)

Abstract

CdSe is one of the composite semiconductor materials used in hybrid solar cell. CdSe nanorods were fabricated using electrochemical deposition in anodic aluminum oxide (AAO) template. CdSe were deposited from CdSO_4 and H_2SeO_3 dissolved aqueous solution by direct current electrochemical deposition. Uniformity of CdSe nanorods were dependent on the diameter and the height of holes in AAO. The current density, current mode, bath composition and temperature were controlled to obtained 1:1 atomic composition of CdSe. CdSe electroplating in AAO is bottom-up filling so we applied direct current is better than others for good uniformity of CdSe nanorods. The optimum conditions to obtain 1:1 atomic composition of CdSe nanorods are direct current 10 mA/cm^2 , 0.25 M CdSO_4 - $5 \text{ mM H}_2\text{SeO}_3$ electrolytes at room temperature.

Keywords: Photovoltaic cell, CdSe, Nanorods, Electrochemical deposition, AAO

1. 서 론

최근 원유가격의 상승과 천연가스 등 화석에너지의 고갈로 차세대 청정에너지 개발에 대한 중요성이 높아지고 있다. 뿐만 아니라 교토의정서와 같이 산업화가 되면서 발생하게 되는 온실가스를 감축하기 위한 여러 협약이 이행되게 되면서 세계 여러 국가에서 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서 태양전지는 공해가 적고, 자원이 무한적이며 반영구적인 수명을 가지고 있어 CO_2 로 대변되는 온실가스 문제와 미래의 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 에너지원으로 주목받고 있다. 여러 종류의 태양전지 중 화합물 반도체 태양전지는 실리콘 태양전지보다 넓은 면적으로 제작이 가능하며 가격대 비면에서 매우 저렴하다¹²⁾. II-VI족의 화합물 반도체 중의 하나인 CdSe는 상온에서 밴드갭이 1.75 eV

로서 우수한 광감도를 갖고 있어 이를 이용한 박막 트랜지스터, 가스 센서, 광센서, 태양전지 등으로 개발되어 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾. CdSe 합성은 고온에서 고가의 유기 시약을 이용하여 직접 합성하거나 Atomic Layer Deposition(ALD)를 이용한 방법, 전기화학적 도금법을 이용하여 합성된다^{1,4)}. 그 중 전기화학적 방법은 산성 전해질과 염기성 전해질을 이용하여 CdSe를 합성할 수 있다⁵⁻⁷⁾. CdSe가 태양전지에 이용되기 위해서는 나노입자, 박막, 나노로드 형태로 만들어 지게 되는데 최근 나노입자, 박막보다 전하이동도가 빠르고 반응면적이 넓은 나노로드가 태양전지에 선호되고 있다⁸⁾. 전기화학적 제조법으로 나노구조를 형성하기 위해 알루미늄의 양극산화 기술을 이용하여 AAO template를 제작하고 나노로드를 형성하였다⁹⁻¹¹⁾. 본 연구에서는 CdSO_4 와 H_2SeO_3 를 포함한 산성 전해질을 이용하여 전기화학적 방법으로 CdSe를 합성하고 나노구조를 형성하기 위한 AAO template를 직접 제작하여 제작한 AAO를 이용하여 CdSe 나노로드를 형성하였다.

*Corresponding author. E-mail : jhlee@hongik.ac.kr

2. 실험방법

AAO는 300 μm 두께의 99.9% 고순도 알루미늄 ($10 \times 20 \times 0.3 \text{ mm}$)을 양극 산화하여 다공성 피막을 성장시켜 제조되었다. 양극산화를 실시하기 전에 시편은 아세톤과 메탄올을 차례로 이용하여 초음파 세척을 실시하였고 NaOH 용액을 이용하여 5분 동안 초기 산화막을 제거하고 DI water로 초음파 세척을 실시하였다. HClO_4 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 혼합용액으로 알루미늄의 표면에 전해연마를 실시하였다. 양극산화는 두 단계를 통해 이루어지며 나노기공의 크기가 비교적 일정하게 만들어 진다는 oxalic acid를 이용하였다. 2.7 wt% oxalic acid로 전해질의 농도와 종류를 고정한 후 0°C에서 첫 번째 양극산화는 40 V에서 1시간동안 이루어졌으며 첫 번째 양극산화가 끝난 후 60°C 조건에서 황산과 인산의 혼합용액에 30분 동안 담가 첫 번째 양극산화로 만들어진 산화층을 제거한다. DI water로 세척한 후 두 번째 양극산화를 40 V에서 2시간동안 실시하였다. 제작된 AAO위에 티타늄과 구리를 순서대로 증착하여 전도층을 형성한 후 전기화학적 방법으로 CdSe 합성시에 AAO 내부에 도금된다. CdSe를 합성하기 위하여 구리가 증착된 Si wafer($10 \times 10 \text{ mm}$) 시편을 10% 황산용액으로 구리 산화막을 제거하고 아세톤, 메탄올, DI water를 이용하여 표면의 유기 불순물을 제거하였다. 0.1~0.5 M CdSO_4 와 0.5~10 mM H_2SeO_3 의 농도를 변화시키며 CdSe를 합성하였다. 보다 효과적인 합성조건을 확립하기 위해 전류타입을 직류전류(direct current), 펄스전류(pulse current), 펄스-리버스 전류(pulse-reverse current)를 이용하여 각각 도금을 실시하였다. 1:1 조성비를 가지는 조건에서 전기화학적 방법으로 AAO template를 이용하여 CdSe를 합성하고 NaOH 용액에서 AAO template를 제거하여 CdSe 나노로드를 분리하였다. 전기화학적 분석을 위해 Flat Cell과 EG&G Princeton Applied Research사의 Potentiostat Model 273A를 이용하였고 FESEM과 EDS를 이용하여 시편 표면을 관찰하고 조성비를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 용액의 농도 변화에 따른 Cd와 Se의 전위변화를 살펴보았다. Scan rate는 2 mV/s이며 보는 것과 같이 위의 농도에서 Cd보다 Se가 귀한 금속임을 알 수 있다. 한계전류밀도가 Se는 대략 $7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, Cd는 대략 0.05 mA/cm^2 임을 알 수 있다. 1:1조성을 가진 CdSe를 생성하기 위해서는

Fig. 1. Polarization plot at different concentration of (a) Cd, (b) Se.

가해주는 전류밀도에서의 포텐셜이 비슷하게 되면 거의 같은 양의 CdSe를 도금할 수 있다. 기본적으로 Cd와 Se 모두 농도가 증가 할수록 한계전류밀도도 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 더 낮은 전위로 내려간다면 수소가 발생하는 것을 알 수 있다. 그림 2과 3는 CdSO_4 와 H_2SeO_3 의 농도의 변화에 따른 Cd와 Se의 원자구성비의 변화와 더불어 pH의 변화를 살펴보았다. 그림 2를 보면 전류밀도가 10 mA/cm^2 일 때 H_2SeO_3 의 농도를 0.005 M로 고정하고 CdSO_4 의 농도에 따른 변화를 관찰하면 용액을 만든 직후의 pH가 3으로 거의 일정한 것을 알 수 있다. Se함량의 변화 역시 CdSO_4 의 농도가 증가 할수록 서서히 Se의 함량이 감소하고 있지만 전체적인 감소의 추세가 느리고 크게 Se의 함량이 50~60%를 넘기지 않는다. 이는 Cd의 이온의 양이 크게 증가하더라도 CdSe는 생성할 때 Cd의 양이 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나 그림 3에서 CdSO_4 의 농도를 0.25 M로 고정

Fig. 2. The effect of Cd concentration on the composition of Se of the deposit and pH of the solution.

Fig. 3. The effect of Se concentration on the composition of Se of the deposit and pH of the solution.

Fig. 4. Surface morphology and cross sectional image of AAO. (a) After 1st Anodizing, (b) after 2nd anodizing, (c) cross section of AAO, (d) nanopores in AAO.

하고 H_2SeO_3 의 농도를 변화시켰을 때에는 H_2SeO_3 의 농도가 증가 할수록 이온화가 이루어지는 수소

이온이 증가함에 따라 pH가 급격히 감소하고 Se의 함량 역시 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 다만

0.004~0.01 M H_2SeO_3 농도에서 Cd와 Se의 조성비가 1:1을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 앞의 결과를 보았을 때 가해주는 직류전류를 10 mA/cm^2 로 고정하였을 때 수용액에서 1:1 조성비를 가진 CdSe를 만들어 낼 수 있는 용액조건의 범위가 고정되어 있지 않고 비교적 넓게 생성되었음을 확인할 수 있다. 그림 4에서는 직접 제작한 AAO의 표면과 단면을 살펴보았다. (a)는 첫 번째 양극산화가 끝나고 난 후의 표면이다. 아직 나노기공이 생성되었지만 표면이 고르지 않고 나노기공의 크기도 일정하지 않다. 그 이유는 알루미늄 표면에 얇고 균일한 경계층이 형성되는데 이 경계층은 산화막의 일종이므로 저항이 증가하게 되어 전류가 급격히 감소하는 현상을 보인데 또한 경계층의 성장으로 알루미늄과 알루미늄의 부피차이에 의해 표면이 불균일하게 형성되기 때문이다. 그리고 전하와 전해액의 산화반

Fig. 5. Crosssectional images of CdSe nanorods in AAO template (a) DC type, (b) PC type, (c) PRC type.

응에 의한 용해작용으로 미세한 기공이 점차 증가하다가 더 이상 새로운 기공의 생성이 없게 된다. (b)의 경우는 첫 번째 양극산화가 끝나고 생긴 산화막을 제거하고 두 번째 양극산화를 실시한 후의 표면이다. 그림에서 볼 수 있듯이 균일한 크기의 나노기공이 생긴 것을 관찰할 수 있으며 나노기공의 크기는 약 $40 \pm 5 \text{ nm}$ 정도이다. 이는 더 이상 새로운 기공의 생성없이 기공의 깊이만 깊어지는 평형 단계이기 때문이다. 따라서 피막의 두께만 일정하게 증가하게 된다. (c)는 제작된 AAO의 단면을 관찰한 것으로 나노로드 모양의 틀이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. (d)는 (c)를 확대한 것으로 나노로드 모양이 틀 안에 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 5는 1:1 조성비를 가지는 용액의 조건으로 전류파형을 다양하게 변화시키며 상온에서 2시간 30분 동안 AAO template에 전기화학적 방법으로 CdSe 나노로드를 형성한 사진이다. (a)는 직류전류를 이용하여 CdSe나노로드를 형성한 사진으로 AAO내에 나노로드가 고르게 도금되어 있는 것을 확인할 수 있다. (b)와 (c)는 펄스전류와 펄스-리벌스 전류를 이용하여 나노로드를 형성한 것으로 나노로드의 높이도 일정하지 않고 (c)의 경우에는 나노로드가 끊어져 있는 모습도 관찰할 수 있다. 따라서 보다 균일한 높이의 CdSe 나노로드를 형성하기 위해서는 직류전류를 이용해야 함을 보였다. AAO template를 이용한 도금을 실시할 때 펄스전류나 펄스-리벌스 전류를 가해 주었을 때보다 직류전류를 이용하여 도금을 실시하는 것이 보다 유리한 이유는 template에 도금을 하는 것이 바텀-업 방식(bottom-up)으로 CdSe가 성장하기 때문이다. 아래쪽에 씨앗층에서부터 CdSe가 도금이 되지만 AAO 자체에는 전류가 흐르지 않으므로 벽면에는 도금이 되지 않는다. 따라서 via hole과 같이 전체가 같이 도금이 되는 방식이 아니므로 다른 전류타입보다는

Fig. 6. CdSe nanorods of the 30 min electrodeposition.

직류전류로 도금을 해주는 것이 보다 나은 성과를 가져왔다고 할 수 있다. 그림 6은 상온에서 약 2시간 30분동안 전기화학적 방법으로 AAO template 내에 CdSe 나노로드를 형성한 후 NaOH 용액으로 AAO template를 제거하고 난 후의 CdSe 나노로드 형상이다. AAO template형상대로 나노로드가 만들어 졌으므로 지름 약 40 nm에 높이 약 15 μm 를 가진 나노로드가 형성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

지름 약 40 nm의 AAO template 제작을 위해서는 5°C에서 2.7 wt%의 oxalic acid 용액으로 40 V 조건에서 두 단계에 걸쳐 양극산화를 해야 하며 첫 번째 양극산화 후에 생긴 양극산화막을 제거하여 균일한 크기의 나노기공을 형성할 수 있다. Template의 두께는 두 번째 양극산화가 진행되는 시간에 의해 결정된다. 1:1 조성비를 가진 CdSe 나노로드를 형성하기 위해서는 0.25 M CdSO_4 와 2.5~5 mM H_2SeO_3 가 혼합된 전해질이 필요하며 10 mA/cm²의 전류밀도를 인가하였다. 가해지는 전류파형은 직류전류가 펄스전류나 펄스-리벌스 전류보다 균일한 높이의 나노로드를 형성하게 하며 CdSO_4 보다는 H_2SeO_3 가 용액의 pH와 조성비에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 과학재단(R01-2007-000-20757-0)의 지원을 받아 수행하였습니다.

참고문헌

1. L. Xi, Y. M. Lam, Y. P. Xu, L. J. Li, J. of Colloid and Interface Science, 320 (2008) 491.
2. S. M. Rashwan, S. M. Abd El-Wahab, M. M. Mohamed, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 18 (2007) 575.
3. V. P. Makhniy, M. V. Demych, M. M. Slyotov, P. P. Horley, V. V. Gorley, Yu. V. Vorobiev, J. González-Hernández, Thin Solid Films, 495 (2006) 372.
4. M. K. Mathe, S. M. Cox, B. H. Flowers Jr., R. Vaidyanathan, L. Pham, N. Srisook, U. Happek, J. L. Stickney, J. of Crystal Growth, 271 (2004) 55.
5. S. S. Kale, C. D. Lokhande, Mater. Chem. Phys., 62 (2000) 103.
6. S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, Mater. Lett., 61 (2007) 1034.
7. M. Dhanam, R. R. Prabhu, P. K. Manoj, Mater. Chem. Phys., 107 (2008) 289.
8. M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nature Materials, 4 (2005) 455.
9. A. Zahariev, I. Kanazirski, A. Girginov, Inorganica Chimica Acta 361 (2008) 1789.
10. X. Zhao, S. K. Seo, U. J. Lee, K. H. Lee, J. of Electrochem. Soc. 154 (2007) C553.
11. X. Wang, G. R. Han, Microelectronic Engineering 66 (2003) 166.
12. S. U. Jun, K. M. Lim, S. H. Choi, Y. M. Hong, K. M. Cho, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 3 (2007) 138.