

Pulse 전위를 적용한 전기화학적 증착 공정으로 제조된 가시광 활성 이종접합 CuInS₂-TiO₂ Nanotube 화합물 광전극

윤정호* · Rose Amal* · 박영구**,[†]

*ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, School of Chemical Engineering, The University of New South Wales, Sydney NSW 2052, Australia

**강원대학교 공학대학 환경공학과

(2013년 2월 5일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 24일 채택)

Visible Light-Driven CuInS₂-TiO₂ Nanotube Composite Photoelectrodes with Heterojunction Structure using Pulsed-Electrochemical Deposition Process

Jung-Ho Yun^a · Rose Amal^a · Young-Koo Park^{b,*}

**ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, School of Chemical Engineering,
The University of New South Wales, Sydney NSW 2052, Australia*

*^{†,**}Department of Environmental Engineering, Kangwon National University,
Samcheok-si, Gangwon-do, Korea*

(Received February 5, 2013 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 24, 2013)

Abstract : Excellent electron transport properties with enhanced light scattering ability for light harvesting have made well-ordered one dimensional TiO₂ nanotube(TNT) arrays an alternative candidate over TiO₂ nanoparticles in the area of solar energy conversion applications. The principal drawback of TNT arrays being activated only by UV light has been addressed by coupling the TNT with secondary materials which are visible light-triggered. As well as extending the absorption region of sunlight, the introduction of these foreign components is also found to influence the charge separation and electron lifetime of TNT. In this study, a novel method to fabricate the TNT-based composite photoelectrodes employing visible responsive CuInS₂ (CIS) nanoparticles is presented. The developed method is a square wave pulse-assisted electrochemical deposition approach to wrap the inner and outer walls of a TNT array with CIS nanoparticles. Instead of coating as a dense compact layer of CIS by a conventional non-pulsed-electrochemical deposition method, the nanoparticles pack relatively loosely to form a rough surface which increases the surface area of the composite and results in a higher degree of light scattering within the tubular channels and hence a greater chance of absorption. The excellent coverage of CIS on the tubular TiO₂ allows the construction of an effective heterojunction that exhibits enhanced photoelectrochemical performance.

Keywords : solar energy, nanotube, photoelectrodes, electrochemical, non-pulsed-electrochemical

[†]교신저자 (E-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

1. 서론

TiO₂는 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있는 n-type 반도체물질로 밴드갭 이상의 에너지인 자외선이 조사될 때, 전자 (electron) 와 전공 (hole) 이 분리됨으로써 전자의 흐름을 통해 전기를 생성시킨다.[1] 특히, 1차원의 특이한 형상을 갖는 TiO₂ nanotube는 기존의 구형 TiO₂입자에 비교해 향상된 광전자 전달 특성으로 인해 염료 감응 태양전지 (Dye-Sensitized Solar Cells)의 전극물질로서 그리고 물분해 수소제조와 유기물 분해를 위한 광활성 촉매로서 응용되고 있다.[2, 3] 반면, TiO₂-nanotube는 태양광 내에서 단지 5% 에 해당하는 자외선 하에서만 활성을 나타내는 단점을 갖는다. TiO₂의 광활성 파장 범위를 가시광 영역까지 확장시키는 대표적인 방법으로는 가시광 활성을 갖는 반도체 물질을 직접 TiO₂와 이종 결합시켜는 방법이 있다.[4-11] Chemical bath deposition (CBD), photoreduction deposition, spray pyrolysis와 같은 방법들이 주로 이용되며, 위의 방법들을 통하여 CdS, CdSe, PbS, CuInS₂의 낮은 밴드갭을 갖는 반도체 물질들이 TiO₂ nanotube와 이종결합된 바 있다.[4-11] 이 가운데 1.5 eV의 밴드갭을 갖는 CuInS₂는 이상적인 태양광 흡수 파장 범위를 갖는 물질로 합성 조건에 따라 반도체의 특성을 p-type 에서 n-type으로 전환시키는 것이 가능하다.[12-15] 비록 CuInS₂와 TiO₂ nanotube의 결합은 TiO₂ nanotube의 광전기적 성능을 향상시킬 것으로 기대되지만, 정렬된 TiO₂ nanotube의 채널 내부에 CuInS₂와 같은 ternary 반도체 물질을 균일한 이종결합층으로 결합시키는 것은 다른 binary 반도체 물질들을 결합시키는 것에 비해 가혹한 조건에 해당된다. 실제로 결합되는 반도체 물질들은 TiO₂ nanotube채널 내부 공간으로 이동되기 전에 입구 주변에 침착되어 결합층을 형성하는 경향이 있으며, 이같이 불균일한 결합층 구조는 광흡수율을 감소시킬 뿐만 아니라 생성된 광전자와 정공 간의 재결합을 증가시켜 광전기적 성능을 저하시킨다. 본 연구에서는 정렬된 TiO₂ nanotube의 채널 내부 표면이 전기화학적 증착방법을 통하여 향상된 이종결합 구조를 갖는 CuInS₂-TiO₂ nanotube composite 전극이 제조되었다. 증착 공정동안 전압에 pulse를 가하여 일정한 간격으로 인가되도록 하였고, pulse를 통하여 전압이 인가되지 않는 사이에 Cu, In, S

전구체들이 tube 채널 안으로 이동하여 내부 표면에 CuInS₂ 입자들이 균일하게 형성될 수 있도록 하였다. 이때, CuInS₂-TiO₂ nanotube composite의 채널 입구는 개방되어 입사광이 내부까지 진입할 수 있는 광흡수가 용이한 구조였다.

광전기화학 (Photoelectrochemical) 시스템에 의하여 평가된 CuInS₂-TiO₂ nanotube composite 전극의 성능은 전극을 구성하고 있는 CuInS₂-TiO₂ nanotube composite의 이종결합 구조와 밀접한 관련을 보였다.

2. 실험 방법

2.1. TiO₂ nanotube의 제조

정렬된 TiO₂ nanotube는 Ti foil (99.7 %, Aldrich)을 양극산화 (Anodization)함으로써 준비되었다. 먼저, Ti foil은 acetone과 함께 10 분간 sonic bath를 이용하여 세척되었고, 다시 Milli-Q water를 통해서 최종 세척된 후, 진공건조되었다. 양극산화에 이용되는 electrolyte는 0.5 wt.% NaF (99%, Ajax Chemicals) 와 5.0 wt.% Milli-Q water를 ethylene glycol (> 99%, Aldrich)과 혼합하여 준비되었다. 이 실험은 2전극 양극산화 시스템 하에서 진행되었으며, Ti foil과 Pt wire가 각각 working electrode와 counter electrode로 이용되었다.[16] 양극산화 조건은 DC power supply를 이용하여 60 V의 전압을 1 h동안 일정하게 유지시켰다. 양극산화가 끝난 후에 Ti foil로 부터 성장한 TiO₂ nanotube 시편은 Milli-Q water와 sonic bath를 통해 세척, 건조가 끝난 후에 450 °C의 온도에서 3 시간 동안 소결 과정을 거쳤다.

2.2 CuInS₂-TiO₂ nanotube composite

전극의 제조

CuInS₂-TiO₂ nanotube composite 전극을 제조하기 위하여 소결이 끝난 TiO₂nanotube는 양극 산화 시스템에 working electrode로 연결되었다. 전기화학증착조건은 function generator를 이용하여 매 200 ms 간격으로 -2 V와 0 V 가 일정한 square pulse와 함께 반복적으로 인가되도록 조절하였다. 증착에 이용된 CuInS₂ electrolyte는 CuCl₂, InCl₃, Na₂S₂O₃가 1 : 0.8 ~ 1.65 : 4 ~ 10 의 몰비로 준비되었다. 증착이 끝난 후, 샘플

은 tube furnace를 이용하여 Ar 가스 분위기에서 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h의 열처리 조건으로 소결되었다.

2.3. 광전기화학적 성능

(Photoelectrochemical performance) 평가

TiO_2 nanotube, CuInS_2 , $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite 전극들의 광전기화학적 성능이 광전기화학셀 (Photoelectrochemical cell)과 함께 potentiostat (PGSTAT302N, Autolab)를 통해 평가되었다. 샘플들의 photocurrent response 측정시 이용된 electrolyte는 $0.1\text{ M Na}_2\text{S}$, $0.02\text{ M Na}_2\text{SO}_3$ redox couple 이었다. 매 측정 전에 10 min Ar 가스 purging을 통하여 electrolyte 내에 용존되어 있는 O_2 가스를 제거하여 주었다. 모든 실험에서 샘플 전극들은 working electrode로 이용되었고, Pt wire와 Ag/AgCl 이 각각 counter electrode, reference electrode로 이용되었다. 광원은 515 nm 이하의 파장을 차단하는 cut-off filter 가 장착된 Xe-lamp가 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의

물리-화학적 특성

Figure 1에서 TiO_2 nanotube는 60 V , 1 h 조건의 양극산화공정에 의해서 생성되었으며, Ti foil로 부터 수직방향으로 정렬되어 성장하였다.

TiO_2 nanotube array의 두께는 약 $4\text{ }\mu\text{m}$ 였으며, pore와 wall 의 크기는 각각 65 nm , 25 nm 에 해당되었다. Figure 2는 전기화학적 증착공정을 거친 후 TiO_2 nanotube의 매끄러운 표면이 CuInS_2 입자들로 코팅되었음을 보여준다. TiO_2 nanotube에 대한 CuInS_2 의 코팅은 증착 공정동안 전압을 인가할 때, pulse의 유무에 따라서 확연한 차이를 보여주었다. Figure 2a는 pulse를 이용하지 않은 기존의 전기화학적 증착방법이 적용된 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 형상을 보여준다. Scanning electron microscopy (SEM) top view 이미지는 CuInS_2 입자들의 packing에 의해서 형성된 CuInS_2 층을 보여준다. 또한 SEM cross-section view 이미지는 TiO_2 nanotube가 CuInS_2 입자들에 의해 코팅되지 않은 채 노출되어 있음을 보여준다. 반면, Figure 2b의 pulse 가 적용된 전기화학적 증착에 의한 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 형상에서 TiO_2 nanotube의 표면이 CuInS_2 입자들에 의해 고르게 코팅되어 있음을 나타낸다. 특히, Figure 2b의 SEM top view 이미지는 TiO_2 nanotube의 pore 입구가 개방되도록 CuInS_2 입자들이 코팅되었음을 보여주는데, 이는 pulse에 의해서 전압이 인가되지 않는 0 V 의 short-circuit 기간 동안 Cu, In, S의 전구물질(ionic state)들이 TiO_2 nanotube 채널 깊숙한 내부까지 원활하게 이동하여 CuInS_2 입자를 형성했기 때문이다. 이런 pulse 적용 유무에 기인하는 이런 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 구조적 차이는 광전기화학적 성능에도 영향을 미치는 원인이 된다.

Fig. 1. SEM images of (a) cross-section view and (b) top view for TiO_2 nanotube obtained by anodization under 60 V and 1 h.

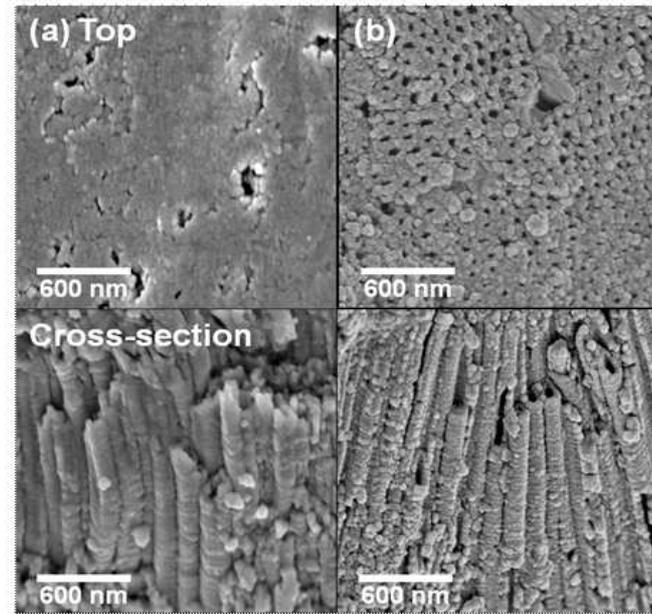


Fig. 2. Top and cross-section view SEM images of (a) non-pulsed-electrodeposited CuInS₂-TiO₂ nanotube and (b) pulsed-electrodeposited CuInS₂-TiO₂ nanotube.

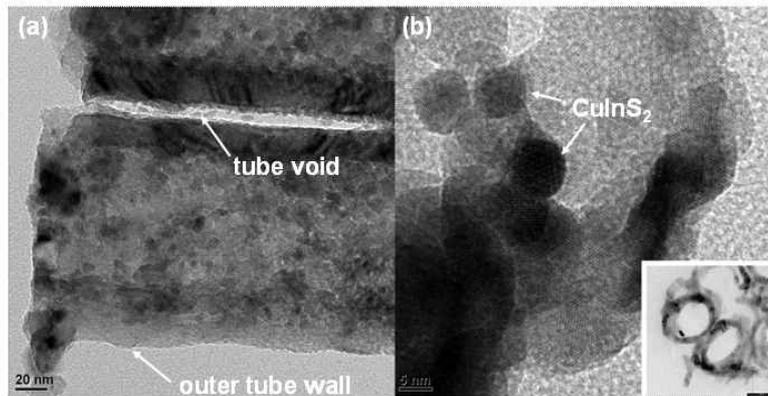


Fig. 3. TEM images of (a) cross-section view and (b) top view for CuInS₂-TiO₂ nanotube composite (inset : top view TEM image of pure TiO₂ nanotube).

High resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM) 이미지는 Figure 2b의 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 특징적인 형상과 관련한 SEM 분석결과를 더욱 명확하게 확인해 준다. Figure 3에서 보이는 바와 같이 구형의 10 nm CuInS_2 나노입자가 pulse를 적용한 전기화학적 증착방법에 의하여 TiO_2 nanotube 채널 내부 뿐만 아니라 tube와 tube 사이의 빈 공간인 void에도 균일하게 증착되었다. Figure 3b 아래 내부 TEM 이미지는 증착전의 TiO_2 nanotube로 채널 내부의 빈 공간을 보여준다.

Figure 4는 TiO_2 nanotube와 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 X-ray diffractometer (XRD) 패턴을 보여준다. Ar 가스 분위기 하에서 500 °C에서 1 h 동안 열처리를 거친 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 XRD 결과에서는 anatase TiO_2 결정 뿐만 아니라, 전형적인 CuInS_2 결정상인 roquesite가 관찰되었다. 이는 고온의 열처리 공정 중임에도 불구하고 CuInS_2 의 산화가 Ar 가스에 의해서 억제되었음을 말해준다. 추가적으로, 25.3 °의 2 theta에서 관찰되는 anatase TiO_2 의 주 peak가 CuInS_2 증착 이후에 상대적으로 감소되었고, 28.2 °의 2 theta에서 CuInS_2 roquesite의 sharp peak가 새롭게 관찰되었다. 한편, 존재 하던 일부 Ti 또는 TiO_2 peak 들이 관찰되지 않거나 그들의 peak intensity가 상대적으로 감소함으로써 CuInS_2 보다는 오히려 이차적인 결정상으로서 관찰되었다. 이는 TiO_2 nanotube가 CuInS_2 에 의해 고르게 코팅되어 덮혀졌기 때문이며, pulse가 부여된 전기화학적 증착에 의한 효과로 판단된다. 전형적으로, TiO_2 nanotube와 Cu_2O 와 CdS 같은 가시광성 반도체 물질들 간의 이종결합 XRD 패턴에서는 TiO_2 가 여전히 주요한 결정상으로 관찰되며, Cu_2O 와 CdS에 의해서 코팅되지 않은 TiO_2 의 표면이 넓게 노출되었기 때문이다.[17, 18]

Figure 5의 UV-Vis spectra 결과는 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite이 가시광 활성을 나타내는 반도체 물질임을 증명한다. TiO_2 nanotube는 300 ~ 400 nm 범위의 UV 파장대에서 광흡수가 관찰되는 반면, $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube는 UV 영역에서 뿐만 아니라 400 nm 이상의 가시광 영역에서도 광흡수가 관찰되며, 이는 가시광 활성 반도체인 CuInS_2 의 결합에 의한 광흡수 파장대가 확장되었기 때문이다. Figure 5의 삽입된 Figure는 Kubelka-Munk equation에

의해서 얻어진 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube의 밴드갭 에너지 결과를 보여주며, CuInS_2 의 밴드갭 에너지인 1.5 eV와 비슷한 수준으로 관찰되었다.[19]

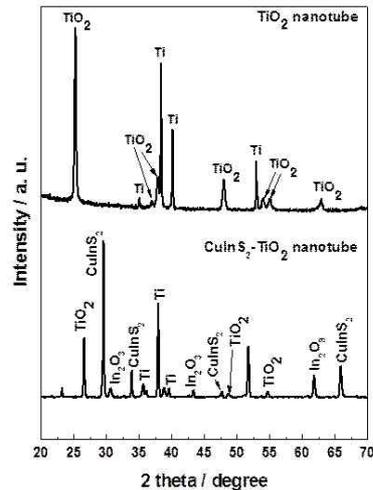


Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 nanotube and $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite.

Fig. 5. UV-Vis absorbance of $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite and TiO_2 nanotube (inset : band gap energy of $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite obtained by Kubelka-Munkequation).

3.2. $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 광전기화학적 특성

본 연구에서는 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 광전기화학적 특성을 평가하기 위해서 Figure 6의 개념도에서 보여주는 광전기화학셀 (Photoelectrochemical cell)을 이용하였다. 셀을

구성하고 있는 working electrode는 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite으로 구성되어 있다. 측정셀의 working electrode에 빛이 조사될 때, CuInS_2 는 전자와 정공으로 분리되어 전자는 전도대(CB: conduction band)로 이동하고 정공은 가저대(VB: valence band)에 남아있게 된다. 가저대에 남아있는 정공들은 전자와 재결합이 일어나거나 CuInS_2 를 자체 산화시켜 전체적인 광활성을 저하시킬 수 있으므로 redox couple을 electrolyte로 이용함으로써 생성된 정공들을 제거(scavenge) 하였다. CuInS_2 로부터 생성된 광전자는 TiO_2 nanotube의 전도대로 전달되고 Ti foil metal substrate를 거쳐 외부에 연결된 potentiostat로 이동함으로써 발생하는 광전류(photocurrent) 관찰하게 된다.

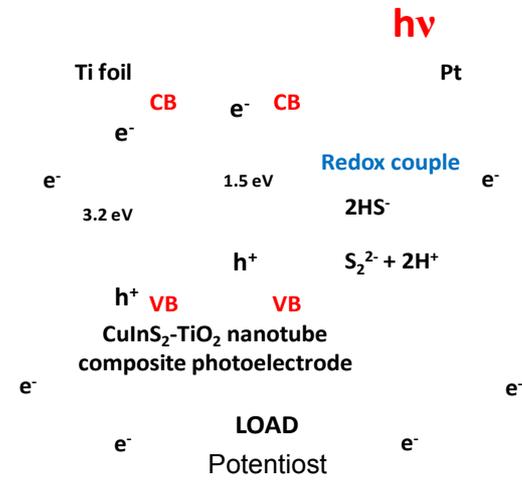


Fig. 6. Schematic diagram for the photoinduced electron transportation process occurring in $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composites.

Figure 7a는 광전기화학셀에 의해서 측정된 TiO_2 nanotube와 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite들의 광전류 응답 (photocurrent response) 결과를 보여준다. 측정된 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite는 pulse 유무에 따라 다르게 제조된 pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite과 non-pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite이 비교되었다. 가시광 조사 하에서 ($\lambda \geq 515$ nm) TiO_2 nanotube의 광전류 값은

미비하여 반응성이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 TiO_2 nanotube의 광흡수가 UV 파장대인 300-400 nm 사이에서 주로 일어나기 때문이다 (Figure 5). 반면, $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite 샘플들은 확연한 가시광 활성을 보여주었다. 특히, pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 광전류 값은 300 mA cm^{-2} 로 non-pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube에 비해 3 배 높은 값을 나타냈다. Figure 7b의 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite 구조에 관한 개념도는 pulsed $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 광전류 향상의 이유를 설명한다. Pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite에서 pulse 전위 효과에 의해 균일하게 TiO_2 nanotube 내/외부 표면에 코팅된 CuInS_2 나노입자들은 tube pore를 차단하지 않은 채 tube 표면에 고르게 코팅층을 형성하고 있으므로, 조사되는 광이 light channeling effect에 의해 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube 채널 내부에 까지 더 많이 도달할 수 있게 된다. 또한 발생된 광전자들과 정공과의 재결합이 감소되어 원활하게 TiO_2 nanotube를 따라 외부로 전달됨으로써 향상된 광전류 응답을 보여준다. 한편, non-pulsed- $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite은 CuInS_2 입자들이 TiO_2 nanotube 채널 내부까지 도달하지 못하고 pore 입구부분에 집중적으로 침착되어 CuInS_2 코팅층을 형성하게 되는데 이로 인해 조사되는 광이 차단될 뿐만 아니라, 생성된 광전자들이 CuInS_2 층 내에서 정공과 재결합되어 TiO_2 nanotube로의 전자 전달률을 감소시킨다. 결국 pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 개방된 이중접합구조는 광이용율을 높여주는 구조임을 알 수 있으며, 앞서 분석된 SEM (Figure 2b) 과 TEM (Figure 3) 결과를 통하여 구조적 특징이 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서, 향상된 이중접합구조를 형성하고 있는 가시광 활성 $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite 광전극이 pulse 전위가 적용된 전기화학적 증착 공정에 의해 성공적으로 제작되었다. TiO_2 nanotube에 증착된 CuInS_2 입자는 10 nm 가량의 구형 나노입자들로서 pulse 전위에 의한

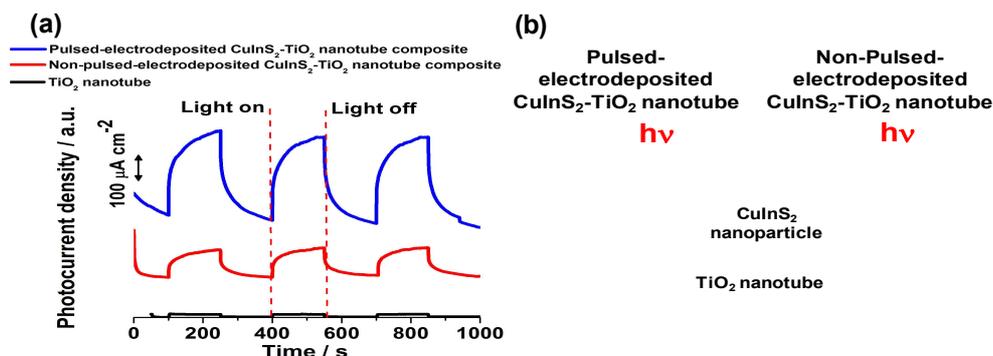


Fig. 7. (a) Photocurrent responses of TiO_2 nanotube, non-pulsed electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube, and pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube under visible light irradiation ($\lambda \geq 515$ nm) containing 0.1 M Na_2S and 0.02 M Na_2SO_3 under 1 V and (b) schematic diagram for the structure of $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composites obtained by pulsed- and non-pulsed-electrodeposition methods.

증착으로 TiO_2 nanotube 채널 내/외부 표면에 균일하게 코팅된 층을 형성하였다. XRD와 UV-Vis spectra 분석결과 증착된 CuInS_2 는 roquesite 결정들로 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 가시광 활성 반도체 물질이었다. $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite의 광전기화학적 성능은 CuInS_2 와 TiO_2 nanotube 간에 형성된 접합구조의 차이에 크게 의존하였다. Tube 채널이 개방된 구조인 pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite이 폐쇄된 채널 구조를 갖는 non-pulsed-electrodeposited $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ nanotube composite에 비해서 3 배 가량 향상된 광전류 응답을 보여주었다. 이는 CuInS_2 와 TiO_2 nanotube 사이에 형성되는 이종접합의 구조에 따른 광이용율과 광전자의 전달 특성에 기인한다.

References

1. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
2. K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, and A.J. Frank, Enhanced charge-collection

efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO_2 nanotubes arrays, *Nano Letters*, 7(2006)69-74.

3. J.H. Park, S. Kim, and A.J. Bard, Novel Carbon-Doped TiO_2 Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting, *Nano Letters*, 6 (2005) 24-28.
4. W.-T. Sun, Y. Yu, H.-Y. Pan, X.-F. Gao, Q. Chen, and L.-M. Peng, CdS quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 130(2008)1124-1125.
5. D.R. Baker and P.V. Kamat, Photosensitization of TiO_2 nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures, *Advanced Functional Materials*, 19(2009)805-811.
6. K. Shin, S.i. Seok, S.H. Im, and J.H. Park, CdS or CdSe decorated TiO_2 nanotube arrays from spray pyrolysis deposition: use in photoelectrochemical cells, *Chemical Communications*, 46(2010)2385-2387.

7. Y.-Y. Song, Z.-D. Gao, and P. Schmuki, Highly uniform Pt nanoparticle decoration on TiO₂ nanotube arrays: a refreshable platform for methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 13(2011) 290–293.
8. S. Banerjee, S.K. Mohapatra, P.P. Das, and M. Misra, Synthesis of coupled semiconductor by filling 1D TiO₂ nanotubes with CdS, *Chemistry of Materials*, 20(2008)6784–6791.
9. J.M. Macak, B.G. Gong, M. Hueppe, and P. Schmuki, Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition, *Advanced Materials*, 19(2007)3027–3031.
10. J.A. Seabold, K. Shankar, R.H.T. Wilke, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, and K.-S. Choi, Photoelectrochemical properties of heterojunction CdTe/TiO₂ electrodes constructed using highly ordered TiO₂ nanotube arrays, *Chemistry of Materials*, 20(2008)5266–5273.
11. N.K. Shrestha, S.J. Yoon, D.Y. Lee, M. Lee, I. Lim, M. Sung, H. Ahn, and S.-H. Han, A facile approach for decorating quantum dots deep inside of anodically grown self-organized TiO₂ nanotubes, *physica status solidi(RRL)–Rapid Research Letters*, 5(2011)141–143.
12. M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, Solar-energy conversion in TiO₂/CuInS₂ nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 15(2005)95–100.
13. S.M. Lee, S. Ikeda, T. Yagi, T. Harada, A. Ennaoui, and M. Matsumura, Fabrication of CuInS₂ films from electrodeposited Cu/In bilayers: effects of preheat treatment on their structural, photoelectrochemical and solar cell properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(2011)6662–6669.
14. P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta, J. Gaduputi, M. Ramalingam, S. Subramanian, S. Vakkalanka, C.S. Ferekides, and D.L. Morel, II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures, *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005) 283–291.
15. S. Ikeda, T. Nakamura, T. Harada, and M. Matsumura, Multicomponent sulfides as narrow gap hydrogen evolution photocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 13943–13949.
16. J.-H. Yun, Y.H. Ng, C. Ye, A.J. Mozer, G.G. Wallace, and R. Amal, Sodium fluoride-assisted modulation of anodized TiO₂ nanotube for dye-sensitized solar cells application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2011)1585–1593.
17. Y. Hou, X.Y. Li, Q.D. Zhao, X. Quan, and G.H. Chen, Fabrication of Cu₂O/TiO₂ nanotube heterojunction arrays and investigation of its photoelectrochemical behavior, *AIP*, 2009.
18. Y. Lai, Z. Lin, Z. Chen, J. Huang, and C. Lin, Fabrication of patterned CdS/TiO₂ heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition, *Materials Letters*, 64(2010)1309–1312.
19. R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.C. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, and U. Rühle, Solar cells based on CuInS₂—an overview, *Thin Solid Films*, 480–481(2005) 509–514.