

# 태양에너지를 이용한 수소생산 공정에 대한 연구

An Electrochemical Study to Hydrogen Production  
by Using Solar Energy

연구기관  
한국과학기술원

과학기술처

70

8

8

과학기술처

## 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "태양에너지를 이용한 수소생산 공정에 대한 연구"의 최종보고서로 제출합니다.

1990 년 6 월 7 일

연구기관명    한국과학기술원  
총괄연구책임자    변 수일 (재료공학과 교수)  
연구원 : 김 창하 (재료공학과 박사과정)  
          이 응조 (재료공학과 박사과정)  
          현 상무 (재료공학과 석사과정)

여 백

## 요 약 문

본 연구의 목적은 광전기화학전지에서 광전극으로 이용되는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막과  $\text{SrTiO}_3$  소결체에서의 반도체 성질을 향상시키는 것이다. 이를 위하여  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서의 donor 분포와 수소의 역할, 그리고  $\text{SrTiO}_3$  소결체에서의 반도체 성질들은 임피던스 분석을 이용하여 조사되었다.

$\text{TiO}_2$  부동태 피막은 정전류법을 이용하여 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액 내에서 형성시켰다. 이때 가해지는 전류밀도는 5 와 10  $\text{mA cm}^{-2}$  이었으며, 피막형성 전위는 5 에서 50 V vs. SCE 간을 변화시켰다.  $\text{SrTiO}_3$  분말은 1673 K 에서 6 h 동안 소결한 후, 수소 분위기에서 1073 와 1473 K 의 온도 범위에서 2 h 동안 환원처리 하였다. 임피던스 측정은 0.1 N NaOH 용액에서 수행하였다. 가해지는 교류전압의 진폭은 5 mV 이며 주파수 범위는 5 에서  $10^4$  Hz 였다.

50 V vs. SCE 의 피막에서 결정상의 존재는 교류 전도도 측정과 X-선 회절 실험 으로 부터 확인되었다.  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서는 형성전위에 상관없이 비직선성 Mott-Schottky plot 이 나타났다. 30 V (83 nm 의 두께) 와 50 V vs. SCE (106 nm 의 두께) 의 피막에서 나타나는 비직선성 Mott-Schottky plot 의

분석으로 부터,  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서의 donor 농도는 전해질/피막 계면으로 부터 피막 두께의 60 % 에 해당되는 지점까지는 거의 일정하며, 그 이후에서는 전해질/피막 계면에서 피막/금속 계면 쪽으로 감에 따라 크게 증가함을 알 수 있었다. 또한 5 V vs. SCE-피막 (22 nm 의 두께) 에서의 비직선성 Mott-Schottky plot 은 불균일한 donor 분포 뿐만 아니라 피막 내에 존재하는 비정질 상태에도 기인함을 추론할 수 있었다.

50 V vs. SCE 에서 형성된 피막에 수소가 장입되면 수소가 전혀 장입되지 않은 피막에 비하여 공간전하 정전용량과 donor 농도가 증가하였다. 이러한 결과는 부동태 피막 내로 장입된 수소가 donor 로써 역할을 하기 때문이라 여겨진다.

$\text{SrTiO}_3$  전극에서의 공간전하 정전용량은 인가전위와 주파수가 증가함에 따라 감소하였다. 전극의 donor 농도는 환원처리 온도가 증가함에 따라  $2.3 \times 10^{18}$  에서  $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  으로 증가하였다.  $\text{SrTiO}_3$  전극의 반도체 성질에 대한 주파수와 인가전위의 효과는 donor 농도의 변화로서 논의 되었다.

$\text{TiO}_2$  부동태 피막과  $\text{SrTiO}_3$  소결체에서의 반도체 성질은 각각 수소 장입과 환원처리 온도의 증가에 따라 향상 되었다.

본 연구의 결과로 부터 다음과 같은 논문이 발표 되었다.

1. C.-H. Kim and S.-I. Pyun, "Semiconductive Properties of Passivating  $\text{TiO}_2$  Film as Photoanode", J. of the Korean Hydrogen Energy Society, 1 (1989) 48/54.
2. Idem., "A Basic Principle of the Photoelectrochemical Cell Involving Energy Conversion," *ibid.*, 1 (1989) 84/91.
3. S.-I. Pyun and C.-H. Kim, "Donor Distribution in Anodically Passivating  $\text{TiO}_2$  Films," accepted for presentation in 7 th CIMTEC-World Congress in Italy, June 25-30, 1990.
4. Idem., "Effect of Hydrogen on the Semiconductive Property of the Passivated Titanium Photoelectrode," accepted for presentation in World Hydrogen Energy Conference #8 in Honolulu, Hawaii, July 22-27, 1990.
5. C.-H. Kim and S.-I. Pyun, "Analysis of the Nonlinear Mott-Schottky Plot Obtained from Anodically Passivating  $\text{TiO}_2$  Films", manuscript in preparation for publication in a journal.

여 백

## SUMMARY

The purpose of this study is to improve the semiconductive properties of the photoanodes such as the passivating  $\text{TiO}_2$  film and the sintered  $\text{SrTiO}_3$  electrode used in the photoelectrochemical cell. For this purpose, the donor distribution and role of hydrogen within the passivating  $\text{TiO}_2$  film, and the donor concentration in the reduced polycrystalline  $\text{SrTiO}_3$  electrode were investigated by ac impedance spectroscopy.

The passive film on titanium was prepared galvanostatically in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with 5 and 10 mA  $\text{cm}^{-2}$  at formation potential ranging between 5 and 50 V vs. SCE. The compact  $\text{SrTiO}_3$  powder was sintered for 6 h at 1673 K, and then reduced for 2 h at the temperature range of 1073 to 1473 K under hydrogen atmosphere. The impedance measurement was conducted in 0.1 N NaOH solution by superimposing an ac voltage of 5 mV amplitude over the frequency ranging from 5 to  $10^4$  Hz on a dc bias.

The existence of crystalline structure of the passivating  $\text{TiO}_2$  film formed at 50 V vs. SCE was substantiated by both



the ac conductivity measurement and the X-ray diffraction analysis. The Mott-Schottky plots proved to be nonlinear for the passive films formed at the potential ranging 5 and 50 V vs. SCE. On the basis of the analysis of the nonlinear Mott-Schottky plot obtained from the 30 V (83 nm thick) and 50 V vs. SCE-passive film (106 nm in thickness), it is suggested that the donor concentration remains constant up to about 60 % of the total film thickness and then increases considerably with distance from the electrolyte/film interface toward the film/metal interface, i.e., nonuniform donor concentration profile across the film. From the 5 V vs. SCE-passive film (22 nm in thickness), we deduced the presence of amorphous states as well as nonuniform donor distribution in the film.

Hydrogen injection into the passivating  $\text{TiO}_2$  film formed at potential of 50 V vs. SCE increases both the space charge capacitance and the donor concentration. The experimental results suggest that inside the passive film inclusions of hydrogen donate their electrons to the conduction band.

The space charge capacitance of the  $\text{SrTiO}_3$  electrode

decreased with increasing both applied potential and frequency. The donor concentration in the electrode increased from  $2.3 \times 10^{18}$  to  $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  with increasing reduction temperature. The effects of frequency and applied potential on the semiconductive properties of electrodes were discussed in terms of the change of donor concentration.

The semiconductive properties of the  $\text{TiO}_2$  film and  $\text{SrTiO}_3$  bulk photoanodes were considerably improved by the injection of hydrogen and the increase in the reduction temperature, respectively.

The following papers have been published in the course of this project.

1. C-H Kim and S-I Pyun, "Semiconductive Properties of Passivating  $\text{TiO}_2$  Film as Photoanode." J. of the Korean Hydrogen Energy Society, 1 (1989) 48/54.
2. Idem., "A Basic Principle of the Photoelectrochemical Cell Involving Energy Conversion," *ibid.*, 1 (1989) 84/91.

3. S-I Pyun and C-H Kim, "Donor Distribution in Anodically Passivating TiO<sub>2</sub> Films", accepted for presentation in 7<sup>th</sup> CIMTEC-World Congress in Italy, June 25-30, 1990.
4. Idem., "Effect of Hydrogen on the Semiconductive Property of the Passivated Titanium Photoelectrode", accepted for presentation in World Hydrogen Energy Conference #8 in Honolulu, Hawaii, July 22-27, 1990.
5. C.-H. Kim and S.-I. Pyun, "Analysis of the Nonlinear Mott-Schottky Plot Obtained from Anodically Passivating TiO<sub>2</sub> Films", manuscript in preparation for publication in a journal.

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	15
Chapter 2. Literature Survey .....	19
Section 1. Photoelectrochemical Cell .....	19
Section 2. Photoelectrolysis of Water .....	24
Section 3. Stabilization of Semiconductive Electrodes.	27
1. Thermodynamics Aspect.....	27
2. Reaction Kinetics Aspects .....	31
Section 4. Increasing the Sunlight Response .....	34
1. New Small Band Gap Semiconductor .....	34
2. Dye Sensitization .....	36
3. Heterojunction .....	36
4. Dopant Sensitization .....	38
Chapter 3. Experimental Procedure .....	42
Section 1. The Passivating $\text{TiO}_2$ Film .....	42
1. Preparation of Specimen .....	42
2. Hydrogen Charging .....	42
3. Impedance Measurement .....	43
Section 2. The Sintered $\text{SrTiO}_3$ Photoelectrode .....	44
1. Preparation of Specimen .....	44

2. Resistivity Measurement .....	45
3. Impedance Measurement .....	45
Chapter 4. Results and Discussion .....	45
Section 1. Impedance Analysis .....	45
Section 2. Donor Distribution in the Passivating TiO <sub>2</sub> Film .....	54
Section 3. Effects of Film Thickness on the Donor Distribution in the passivating TiO <sub>2</sub> Film..	68
Section 4. Effects of Hydrogen on the Semiconductive Properties of the Passivating TiO <sub>2</sub> Film....	75
Section 5. Effects of Reduction Temperature on the Semiconductive Properties of the SrTiO <sub>3</sub> Photoelectrode.....	83
Chapter 5. Conclusions .....	91
References .....	93

## 목 차

제 1 장 서론 .....	15
제 2 장 문헌 조사 .....	19
제 1 절 광전기화학전지 .....	19
제 2 절 물의 광전기화학 분해 기구 .....	24
제 3 절 반도체 전극의 안정성 .....	27
1. 열역학적 측면 .....	27
2. 반응 속도론적 측면 .....	31
제 4 절 태양에너지 변환효율을 증진 시키는 방법 .....	34
1. 작은 띠허격을 갖는 반도체 전극 .....	34
2. Dye 활성화 .....	36
3. 이종접합 .....	36
4. Dopant 첨가 .....	38
제 3 장 실험 방법 .....	42
제 1 절 $TiO_2$ 부동태 피막 .....	42
1. 시편 준비 .....	42
2. 수소 장입 .....	42
3. 임피던스 측정 .....	43
제 2 절 $SrTiO_3$ 광전극 .....	44
1. 시편 준비 .....	44

2. 비저항 측정 .....	45
3. 교류 임피던스 측정 .....	45
제 4 장 실험 결과 및 고찰 .....	47
제 1 절 임피던스 해석 .....	47
제 2 절 $TiO_2$ 부동태 피막 내에서 donor 분포 .....	54
제 3 절 $TiO_2$ 부동태 피막에서 donor 분포에 미치는 피막 두께의 영향 .....	68
제 4 절 $TiO_2$ 부동태 피막의 반도체 성질에 미치는 수소의 영향 .....	75
제 5 절 $SrTiO_3$ 광전극의 반도체 성질에 미치는 환원처리 온도의 영향 .....	83
제 5 장 결론 .....	91
참 고 문 헌 .....	93

## 제 1 장 서 론

현재 인류는 석유 (40 %), 석탄 (25 %), 천연가스 (20 %), 핵 (5 %), 기타 (10 %) 등을 이용하여 필요한 에너지를 얻고 있다. 그러나 이러한 연료들은 수십년 내로 매장량이 한계에 도달하게 되며, 미래의 대체 에너지로 각광을 받던 핵연료도 방사능 누출 등 위험성으로 인해 많은 문제가 제기 되고 있다. 기존 연료들이 안고 있는 이런 문제점들을 보완해 줄 수 있는 미래의 대체에너지로서 유망한 것들은 단연 태양에너지 와 수소에너지 등이다.

태양에너지에 대하여는 지난 수십년 동안 상당한 관심과 함께 많은 연구가 진행되어 왔다. 지금까지, 이 분야는 주로 고체반도체 재료 (비정질 규소, 단결정 규소, CdTe 등) 를 이용하여 태양 에너지를 전기에너지로 변환시키려는 연구가 진행되어 왔다. 이와같은 방법으로 태양전지를 제조하는 경우에는 고가의 재료가 이용되므로 경제적으로 부적절하며, 제조 방법도 P-N 접합 등 매우 복잡한 것으로 알려져 있다.

최근들어 이런 문제들을 보완하기 위하여 태양에너지 변환 방법 중의 하나인 광전기화학공정 (photoelectrochemical process) 이 개발되고 있다. 이 공정을 이용하는 경우에는

- (1) 고체 태양전지를 이용하여 태양에너지를 변환시키는 경우보다 재료 및 생산가격이 상당히 낮고



- (2) 부수 공정 없이 태양에너지를 직접 연료로 저장이 가능하며
- (3) 태양에너지를 전기 에너지 뿐만 아니라 화학 에너지로도 변환시킬 수 있으며
- (4) 장치 제작의 용이성 등 많은 장점들을 얻을 수 있다.

이런 장점들 중에 가장 흥미있는 부분은 태양 에너지를 전기 에너지로 뿐만 아니라 화학에너지인 수소에너지로의 변환이다. 수소에너지 또한 태양에너지 못지 않게 최근들어 새로운 대체에너지로 관심을 끌고 있다. 요즘들어 수소는 실내의 온도 조절용이나 소형 고체연료로서 이용되고 있으며, 일본 동경대 연구팀과 독일의 Benz 자동차 회사에서는 수소 이용에 있어 최대 난점인 폭발성을 해결하기 위해 이미 hydride 형태의 대용량 고체연료를 개발하여 자동차 연료로 이용하고자 하는 연구를 계속하고 있다.

수소 에너지의 장점들로는 가볍고, 단위 질량당 고 에너지를 얻을 수 있으며, 연료로 사용하고 나서 물로 환원되므로 대기 오염시키지 않는 것 등이다. 이러한 많은 장점들에도 불구하고 물을 수소와 산소로 분해 시킬 때 드는 수소생산 단가가 상당히 높아 실제로 이용이 어려운 실정이다. 그러나 광전기화학 공정을 이용하여 수소를 생산하는 경우에는 태양에너지가 이용되므로 수소생산 단가가 상당히 낮게 된다. 이러한 이유로 인하여 광전기화학전지는 수소생산 공정 면에서 크게 주목을

받고 있다.

일반적으로 광전기화학 전지의 효율은 반도체 전극에 의하여 크게 영향을 받게 된다. 현재 반도체 전극으로 valve 금속의 부동태 피막이 크게 주목 받고 있다. Valve 금속들(Ti, Ta, Nb, Al 등)의 부동태 피막은 우수한 전기 및 유전성질로 인하여 실제 응용과 함께 많은 연구가 진행되고 있는 재료들이다. 반도체로 형성되는  $Ta_2O_5$  피막[1]은 현재 MOS 공정에서 capacitor 로, 그리고  $Al_2O_3$  피막[2]은 thin film capacitor 등으로 널리 이용되고 있다. 이에 반하여 titanium 금속 위에 형성된  $TiO_2$  부동태 피막은 피막형성 과정에서 생기는 산소이온 공핍 때문에 n-형 반도체 성질을 나타내게 된다. 특히, 이 부동태 피막은 여러 환경에서 안정하며 재료 자체의 우수한 반도체 및 전기화학 성질로 인하여 최근들어 크게 주목받고 있다. 실제로 이 피막은 태양에너지 변환을 위한 광전극(photoanode)[3, 4], thin film diode, 그리고 electrochromatic 재료[5] 등으로 응용되고 있다.

$TiO_2$  부동태 피막은 일반적인 valve 금속과 같이 피막형성전위에 의하여 피막의 두께 및 반도체 성질이 결정된다. 또한 피막의 반도체 성질은 피막의 형성과 함께 생성되는 내부결함(donor, acceptor, trap site 등) 분포와 결정구조에 직접적으로 영향을 받게 된다. 결국,  $TiO_2$  부동태 피막을 실제로 응용하기 위해서는 피막 내의 결함분포 해석과 이 결함들이 전기 및 반도체 성질에 미치는 영향에 대한 연구가

선행되어야 한다.  $\text{TiO}_2$  부동태 피막이 태양에너지 변환을 위한 광전극으로 이용되는 경우에 외부에서 첨가되는 extrinsic 결함인 수소는 피막의 안정성과 전기적 성질에 크게 영향을 주게 된다. 그러나 이러한 현상을 설명하기 위한 기초단계로서 이해되어야 할 피막 내에서 수소의 존재형태나 이동경로에 대하여는 아직도 확실히 밝혀지지 않고 있다.

소결 후 환원처리된 반도체  $\text{SrTiO}_3$  는 가스센서[6], 광전극[7], BL capacitor 의 matrix[8] 등에 주로 이용되고 있다.  $\text{SrTiO}_3$  전극의 광효율은 전극 내에서의 intrinsic 과 extrinsic donor 농도에 의하여 결정된다. 결과적으로 이 전극의 반도체 성질을 정확히 이해하기 위해서는 전극의 형성 조건에 따른 donor 농도를 분석해 보아야 한다.

본 연구의 목적은 태양에너지를 이용한 수소생산 공정 중의 하나인 광전기화학 전지에서 광전극으로 이용되는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막과  $\text{SrTiO}_3$  소결체에서의 반도체 성질을 향상시키는 것이다. 이를 위하여  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서의 donor 분포와 dopant 로서의 수소의 역할, 그리고  $\text{SrTiO}_3$  소결체에서의 donor 농도들이 조사 되어졌다.

## 제 2 장 문 헌 조 사

### 제 1 절 광전기화학전지 (photoelectrochemical cell)

광전기화학전지는 태양에너지 (solar energy) 를 전기 및 화학에너지로 변환시키는 장치를 의미하며 반도체인 working 전극, 전해질과 금속인 보조전극 (counter electrode) 으로 구성되어 있다. 이 전지의 변환효율은 반도체 전극의 전기적 성질, 그리고 전극과 전해질 계면에서의 전기화학 반응에 의하여 주로 결정되어진다.

광전기화학반응에서는 반도체 전극에 비하여 하전농도 (charge concentration) 가 매우 높은 전해질을 이용하기 때문에 접합시 나타나는 energy band 구조는 Fig. 1 에서 처럼 Schottky barrier diode 형태가 된다. 이 접합이 평형상태가 되면 전해질과 반도체의 Fermi 준위 (level),  $E_f$ , 는 서로 일치하지만 양측의 하전농도 차로 인하여 반도체 전극 쪽에 band 가 휘어지게 된다. 즉 n-형 반도체에서는 전자들이 부족하게 되는, 그리고 p-형 반도체에서는 전자들이 과다하게 존재하는 공간전하영역 (space charge layer) 이 형성된다.

반도체전극과 전해질이 접합되면 양측의 Fermi 에너지 차로 인하여 양측의 표면에 전위차가 생긴다. 하전농도가 전해질 보다 낮은 반도체 전극 내에 space charge layer 가 형성되며 동시에 이 layer 내에 전위차로 인하여 강한 전기장 (electric

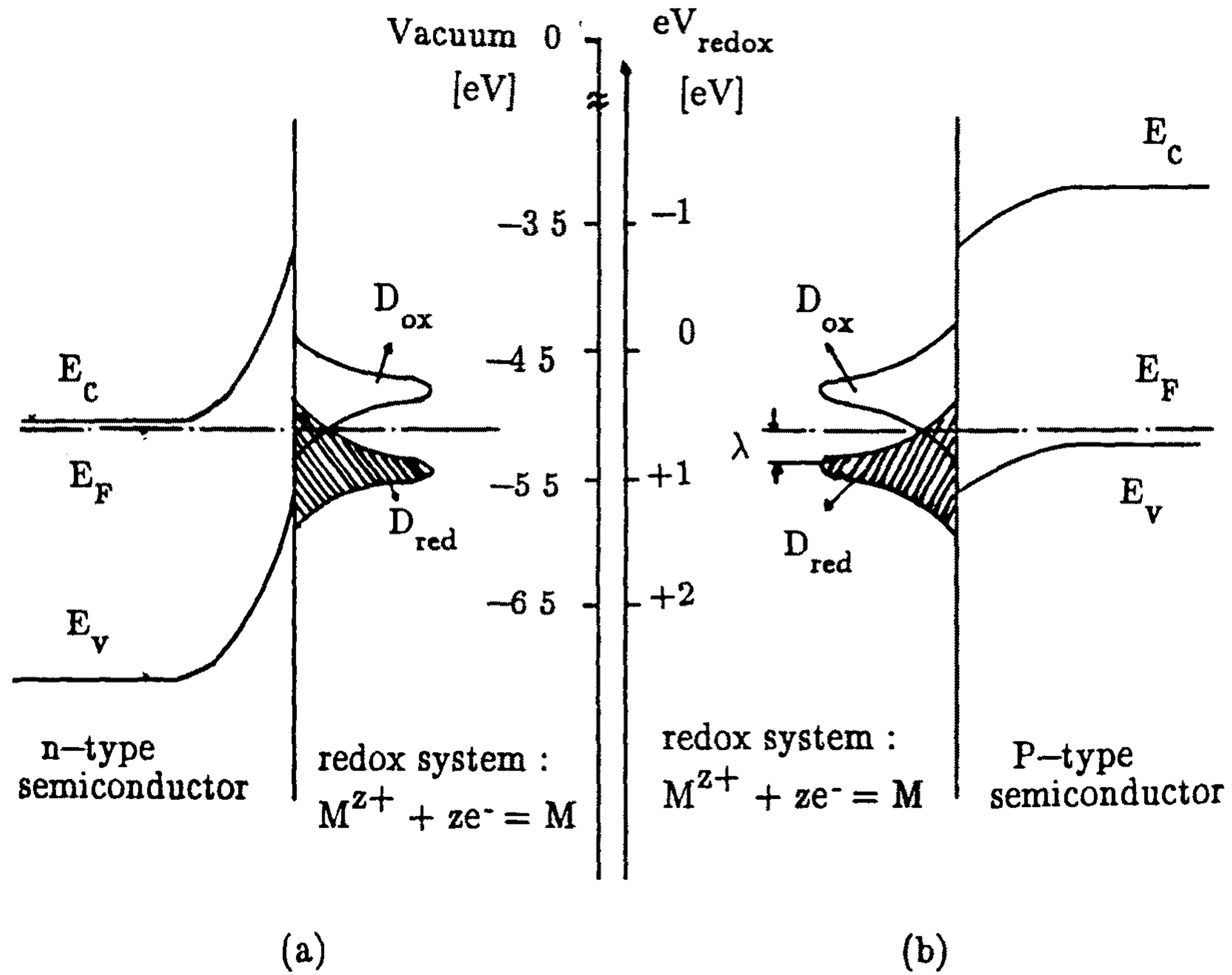


Fig. 1 Energy states of semiconductor electrodes/redox systems. (a) n-type semiconductor/redox system (b) p-type semiconductor/redox system.

field) 이 발생된다. 이 전기장은 외부에서 가해지는 인가전위 (applied potential) 에 크게 영향을 받게 된다. 또한 반도체 계면 근처의 전해질에서도 Helmholtz층이 형성되어 강력한 전기장이 발생된다. 그러나 이 전기장은 반도체 전극의 경우와는 달리 인가전위 (applied potential) 에 무관하며 주로 전해질의 pH 나 조성에만 영향을 받게 된다[9].

전기화학반응에서는 전극의 절대전위를 확실히 알수 없기 때문에 전기화학에서 편의상, 수소전극반응 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ) 의 전위를 zero 로 가정하여 redox 종의 평형전위 (equilibrium potential) 의 기준으로 삼고있다 (유럽식 관례). 어떤 redox 종의 평형전위가 + 또는 - 일수록 그에 해당되는 산화종 ( $\text{Mz}^+ + \text{ze}^- \rightleftharpoons \text{M}$  계에서  $\text{Mz}^+$  가 산화종이 되고 M 은 환원종이 된다.) 의 환원반응이 자발적 또는 비자발적이 된다. 만약에 수소산화전극반응 ( $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) 을 기준점으로 잡으면 (미국식 관례) redox 종의 평형전위 scale 은 유럽식 관례와 정반대가 된다. 그런데 고체물리 (solid state physics) 에서 평형전위의 기준점 (reference point) 을 진공상태로 잡으면 수소환원전극반응을 일으키는데 필요한 에너지, 즉 수소이온이 전자를 받아들여 수소분자로 되는데 요구되는 에너지는  $-4.5 \text{ eV}$  가 된다[10]. 어떤 전극반응의 산화종이 전자를 받아들여 그에 해당되는 환원종이 형성되는데 필요한 에너지는 정의상 항상 - 값을 갖게된다. 그러나 수소분자가 수소이온과 전자로 분리되는데 필요한 에너지는  $+ 4.5 \text{ eV}$  가 될것이며 산화종으로

부터 환원종을 분리하는데 필요한 에너지 값을  $E_f$  의 척도로 삼을 수도 있다. 이 분리에너지 값은 정의상 항상 + 의 값을 갖는다. 진공상태가 기준이 되는 Fermi 준위 ( $E_f$ ) 와 표준환원수소전극이 기준이 되는 redox 반응의 에너지 ( $eV_{redox}$ ) 간에는 다음과 같은 관계가 성립되며 이 두 scale 간의 관계를 Fig. 1 에 표시하였다.

$$E_f = -(4.5 + eV_{redox}) \quad (1)$$

여기서  $E_f$  는 어떤 전극반응에서 산화종의 환원반응에 해당되는 반응의 Fermi 에너지 준위 (eV) 이며  $eV_{redox}$  는 그에 해당되는 환원반응에 대한 전기화학적 반응의 전위 ( $V_{SHE}$ ) 를 가리킨다.

반도체 계면을 통한 하전이동 (charge transfer) 은 전해질 쪽에 존재하는 redox종 (species) 에 의하여 크게 영향을 받게된다. 일반적인 전기화학 반응 ( $M \rightleftharpoons M + ze^-$ ) 에서 redox 종의 에너지준위 ( $D_{red}$ ,  $D_{ox}$ ) 는 환원종 M 의 이온화에너지 (ionization energy) 즉, 중성원자가 전자와 이온으로 분리되는데 필요한 에너지와 산화종,  $Mz^+$ , 의 전자친화력 (electron affinity) 즉, 이온이 전자를 받아들여 중성원자로 되는데 필요한 에너지에 의하여 결정 되며 이들은 redox 종 주위의 이온, 원자 또는 분자들과 상호작용으로 인하여 Fig. 1 에 나타낸 것처럼 Gaussian 분포를 따르게 된다.

$$D_{\text{red}} = (4\pi kT\lambda)^{-1/2} \cdot \exp [-(E - E_{\text{red}})^2/4\pi kT\lambda] \quad (2)$$

$$D_{\text{ox}} = (4\pi kT\lambda)^{-1/2} \cdot \exp [-(E - E_{\text{ox}})^2/4\pi kT\lambda] \quad (3)$$

여기서  $D_{\text{red}}$  와  $D_{\text{ox}}$  는 환원종과 산화종의 에너지 분포함수 (준위),  $E_{\text{red}}$  는 환원종의 이온화에너지이고  $E_{\text{ox}}$  는 산화종의 전자전화력이다. 또한  $\lambda$  는 에너지 분포곡선의 최고지점의 에너지와  $E_f$  간의 에너지 차이를 가리킨다.

전해질과 접촉되어 있는 반도체 전극에 태양광이 비추어지면 띠간격 (band gap) 보다 작은 에너지를 갖는 광자 (photon) 들은 전극을 부과해 버리지만 띠간격 (band gap) 보다 큰 에너지를 갖는 광자들은 공간전하영역 (space charge region) 에 여분의 전자와 정공을 형성시킨다. 이들 중에 majority carrier들은 보조전극 (counter electrode) 으로 이동하여 전해질과 반응하게 되고 minority carrier들은 반도체 전극의 계면 쪽으로 이동하여 전해질과 직접 반응하게 된다. 예를 들어 n-형 반도체에서 majority carrier들인 전자들은 보조전극으로 이동하여 수소이온 ( $H^+$ ) 을 환원시켜 수소를, minority carrier들인 정공들은 반도체 전극에서 산소이온 ( $O^{2-}$ ) 을 산화시켜 산소를 발생시킨다.

광전기화학전지에서 전기화학 반응이 용이하게 일어나려면 working 전극과 보조전극 (counter electrode) 간의 저항이



낮아야 하므로 고농도의 전해질이 이용된다. 비록 전해질의 농도는 상당히 높지만 반도체 전극에서 강렬한 계면 반응이 일어나게 되면 전극 근처의 redox 종 (species) 이 크게 감소하게 되어 계면을 통한 전하이동이 어렵게 되는 경우도 있다. 그러나 이러한 농도분극 (concentration polarization) 은 working과 보조전극 간의 간격을 좁히거나 용액을 stirring시켜 최소로 줄일 수 있다.

## 제 2 절 물의 광전기화학 분해 기구

물을 수소와 산소로 직접 분해하는데 필요한 열에너지 (4.0 - 6.5 eV) 를 태양에너지의 파장으로 환산하면 310 - 190 nm 정도가 된다. 이 정도의 에너지는 지표면에서 이용할 수 있는 태양에너지 범위 (350 - 1100 nm, 3.5 - 1.1 eV) 를 벗어나므로 태양에너지로 부터 물을 직접 분해시킬 수 없다는 뜻이 된다. 그러나 전기화학 반응에서는 단지 1.23 eV 정도의 에너지 만으로 물 분해가 가능하게 되며 이 값은 1000 nm 정도의 파장을 갖는 광자의 에너지에 해당된다. 이러한 결과들로 부터 물의 광분해 과정에 전기화학 반응이 가미되면 지표면에 비추어지는 태양에너지 만으로도 물분해가 가능하게 됨을 알 수 있다.

n-형 반도체를 이용한 광전기화학시스템을 Fig. 2 에 개략적으로 나타내었다. 전해질은 두종류의 redox전위 ( $E(H_2/H_2O)$  와  $E(O_2/H_2O)$ ) 만으로 구성되어있다. Fig. 2 (a)

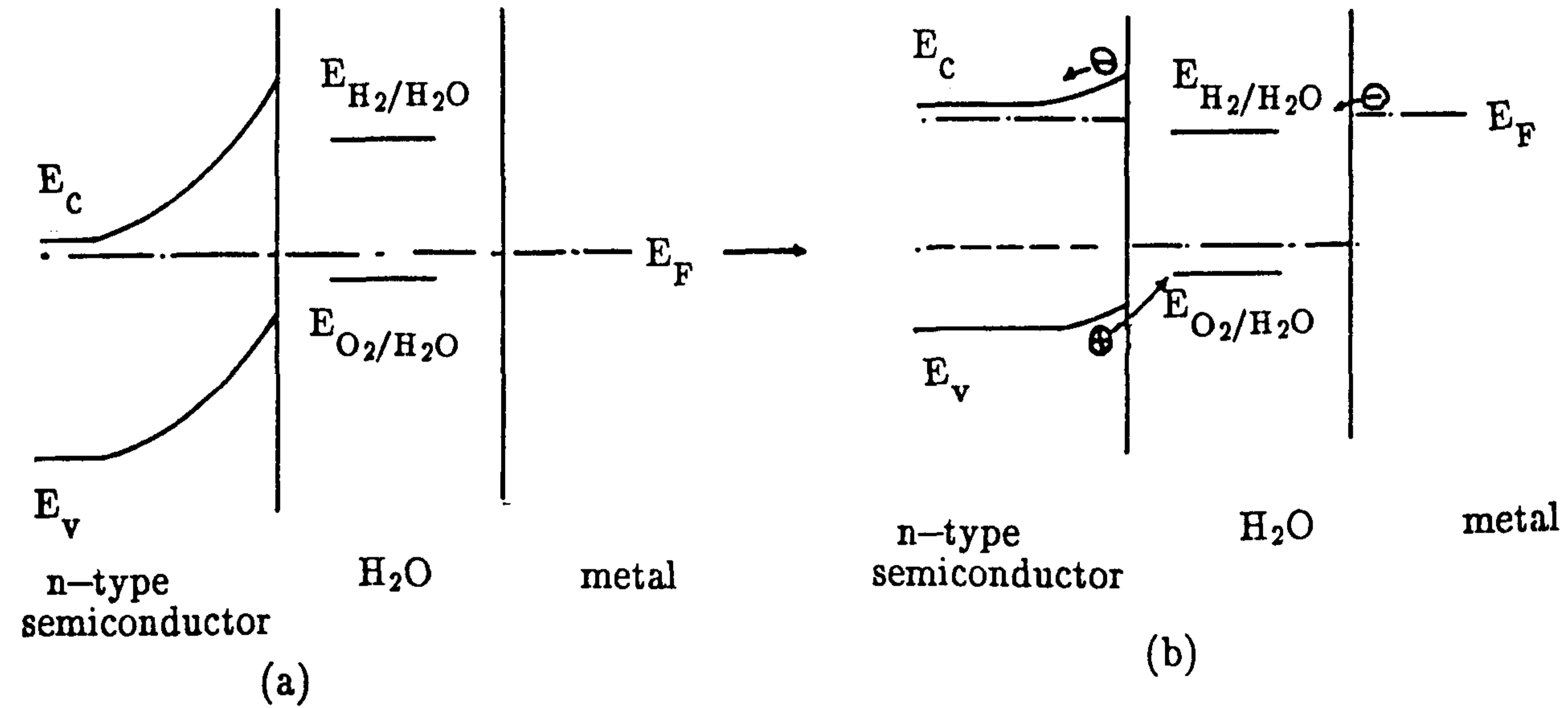


Fig. 2 Energy scheme of photoelectrolysis cell including n-type semiconductor (a) equilibrium state (b) illuminated state.

는 n-형 반도체와 전해질이 평형상태를 이루는 경우에 energy band 구조를 나타내었다. 광전기화학전지가 단락되어 있는 경우, 반도체 전극의 띠간격보다 큰 에너지를 갖는 광자 에너지 (photon energy) 가 비추어지면 반도체전극의 conduction band 에는 여분의 전자 (electron) 가, valence band에는 여분의 정공 (hole) 이 형성된다. 광자에 의하여 과다하게 형성된 전자들은 보조전극 (counter electrode) 으로 이동하여 물을 환원시켜 수소를 발생시킨다. 그러나 이러한 전자들에 의하여 금속 보조전극에서 물이 환원되기 위해서는 금속 보조전극의 Fermi 준위 ( $E_f$ ) 가  $E(H_2/H_2O)$  보다 높아야 한다. 만일  $E(H_2/H_2O)$  가 보조전극의  $E_f$  보다 낮게되면 실제로 전극 계면을 통한 전자이동이 불가능하게 되어 전자들은 보조전극에 축적된다. 이러한 전자 축적은 반도체와 보조전극의  $E_f$  를 상승시키며 동시에 반도체 전극의 band bending을 완만하게 한다. 이러한 상태에서 계속하여 빛이 비추어지면 결국에는 보조전극의  $E_f$  가  $E(H_2/H_2O)$  보다 상승하게 되어 보조전극에서 수소가 발생하게 된다 (Fig.2 b). 따라서 반도체 전극과 전해질 그리고 보조전극 간에 전자가 원활하게 이동하기 위해서는 반도체의 띠간격은 최소한 물을 전기화학적으로 분해시키는데 필요한 분해에너지 (1.23 eV) 보다 커야하며 띠간격 내에  $E(H_2/H_2O)$  와  $E(O_2/H_2O)$  가 존재해야 한다.

광전기화학전지에 의한 물의 분해기구는 위에 제시된 n-형 반도체[11-14] 뿐만 아니라 p-형 반도체[15, 16]에서도 활발히

연구되고 있다. Fig. 3 (a) 에는 평형상태에서 p-형 반도체와 전해질 그리고 보조전극 간에 energy band 구조를 나타내었다. 그리고 빛이 반도체 전극에 비추어져 band bending 과  $E_f$  가 변화되는 과정을 Fig. 3 (b)에 나타내었으며 이러한 과정은 위에 제시된 n-형 반도체의 경우와 동일하다. 그러나 전자와 정공의 이동방향은 n-형 반도체와는 정반대로 전자는 전해질과의 계면으로 이동하여 수소를 발생시키고 정공은 보조전극으로 이동하여 산소를 발생시킨다.

### 제 3 절 반도체 전극의 안정성

광전기화학전지에서 양극으로써 반도체 전극을 이용함에 있어서 가장 어려운 문제는 전극이 광부식 (photocorrosion) 되는 것을 막는 것이다[17]. 전극의 광부식은 전지의 에너지 변환 효율을 크게 낮추기 때문에 최대한 억제시켜야 하며, 이 반응은 근본적으로 전극과 전해질 간의 상호작용에 의하여 결정되어진다. 이 절에서는 지금까지 연구 보고된 문헌을 통하여 반도체 전극의 광부식 기구를 열역학 (thermodynamics) 과 반응속도론적 (reaction kinetics) 측면으로 나누어 고찰해보고자 한다.

#### 1. 열역학적 측면

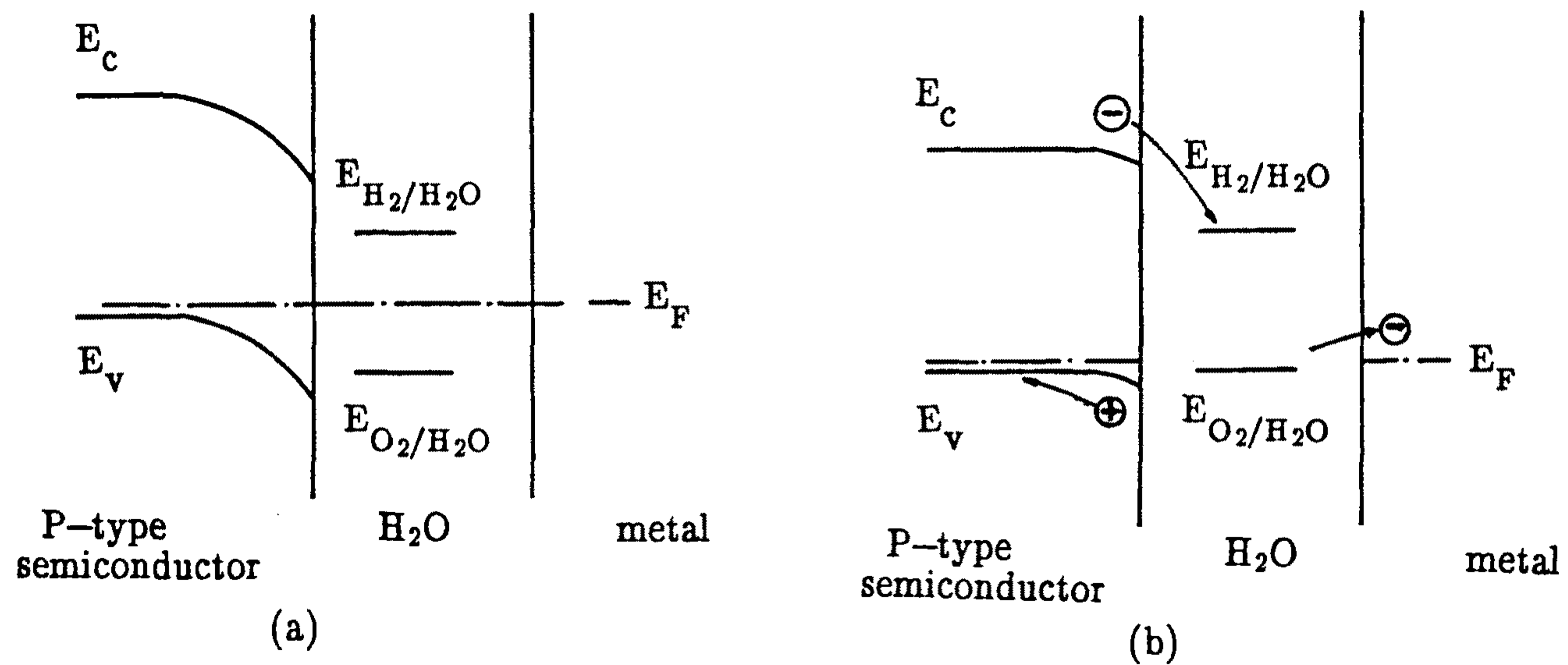


Fig. 3 Energy scheme of photoelectrolysis cell including p-type semiconductor. (a) equilibrium state (b) illuminated state.

전해질 내에서 반도체 전극의 광부식은 전극이 산화되어 녹아나는 형태로 나타난다. 반도체 전극이 녹아나면 보조전극에서는 이에 상응하는 환원 반응이 일어나게 되어 전 반응은 전하평형 (charge balance) 이 이루어지게 된다.

반도체 전극의 산화는 항상 광자에 의하여 valence band에 형성되는 여분의 정공 (hole) 과 관련이 있다. 계면 근처의 valence band 에 여분의 정공이 형성되면 bond 간의 결합이 약화되므로 반도체 전극은 불안정하게 되어 전해질과 더욱 민감하게 반응하게 된다. 만일 이원계 반도체 (MX) 에서 광부식되는 과정을 정공과 전해질 간의 반응으로 가정하여 수식화하면 다음과 같게 된다.



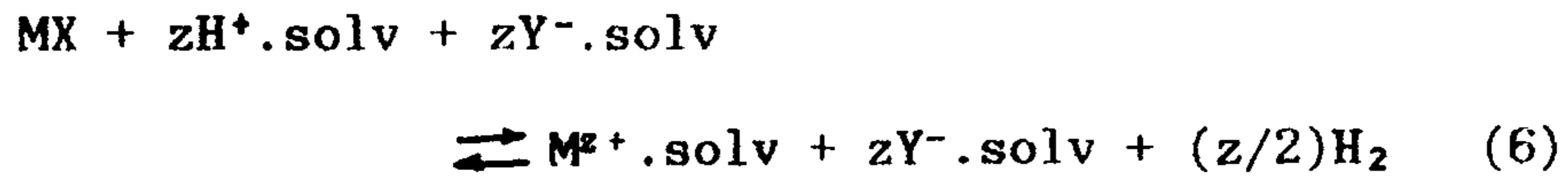
여기서  $z$ 는 원자가,  $h^+$ 는 정공,  $Y^-$ 는 전해질 내에 존재하는 환원종 (reduction species), solv는 용매를 가리킨다.

또한 전해질 내에서 수소의 redox 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



전기화학 반응에서는 표준수소전극을 인가전위의 기준으로 삼고 있기 때문에 식 (4) 에 식 (5) 가 첨가되어야 광부식

반응식이 완전하게 성립된다.



(6) 반응에서 구해진 자유에너지 (free energy) 차를  $\Delta G$  라고 정의하면 반도체 전극이 정공에 의하여 산화되는 열역학적 분해전위 ( $E_{\text{decomp}}$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{\text{decomp}} = \Delta G/zF \quad (7)$$

여기서  $F$ 는 Faraday 상수이다.

위와 같은 형태로 구해진  $E_{\text{decomp}}$  는 반도체 전극의 광부식에 대한 열역학적 자료로 이용되며 전해질에서 redox전위인  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  와 비교되어 전극의 열역학적 안정성을 판단하는 기준이 된다.

일반적으로 전극이 광부식 되지 않기 위해서는 다음과 같은 관계를 만족해야 한다.

$$E_{\text{decomp}} > E_{\text{redox}} \quad (8)$$

반도체 전극의 분해전위 (decomposition potential) 가 전해질의 redox 전위 보다 높게되면 전극의 부식반응 보다는 전해질

내에서 redox 반응이 주로 일어나게 되어 전극의 안정성이 증대된다[18].

여러 반도체 전극에서 광부식에 대한 열역학적 표준전위를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 반도체 전극의 분해전위가  $E(O_2/H_2O)$  보다 높으면, 즉  $TiO_2$ ,  $O_2$ 가 포화된  $H_2O$  전해질에서 열역학적으로 안정하다는 것을 알 수 있다. 그러나 반도체 전극이 광부식되는 과정은 매우 복잡한 반응이므로 단지 열역학적 자료인 표준분해전위 만으로는 전극의 안정성을 정확히 판단할 수는 없다. 실제로 반도체 전극이 광부식되는 정도는 열역학적인 측면 뿐만 아니라 반응 속도론적 측면에 의하여 함께 결정되어 진다[19, 20].

## 2. 반응 속도론적 측면

반응 속도론 (reaction kinetics)에 의한 전극의 부식현상은 주로 전극의 표면 상태에 의하여 크게 영향을 받게된다. 특히 표면에 과다하게 존재하는 kink 자리는 결정의 형성과 분해에 중요한 역할을 하게된다. Kink 자리에서 전극이 녹아나려면 직렬로 연결된 여러 활성화 에너지 (activation energy)를 뛰어넘어야 하지만 이들 중에 단지 한 단계 만이 직접적으로 반응속도를 결정하게 된다. 그러므로 실제 반도체 전극이 광부식되는 정도는 열역학적 측면 뿐만 아니라 반응 속도론적 측면이 동시에 고려되어야 한다.



Table 1 Calculated standard potentials for decomposition of several semiconductors

Semiconductor (band gap/eV)	Anodic Reaction	$E_{\text{decomp}}^*/V_{\text{SHE}}$
GaAs(1.4)	$\text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{p}^+ \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+$	-0.38
GaP(2.25)	$\text{GaP} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{p}^+ \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}^+$	-0.71
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
TiO <sub>2</sub> (3.0)	$\text{TiO}_2 + 4\text{HCl} + 4\text{p}^+ \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1.4
ZnO(3.25)	$2\text{ZnO} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{p}^+ \rightleftharpoons 2\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0.81
SnO <sub>2</sub> (3.8)	$\text{SnO}_2 + 4\text{HCl} + 4\text{p}^+ \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1.05
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23

반도체 전극이 전해질 내에서 광부식되는 현상은 valence band에 존재하는 정공과 전해질 내에 있는 redox 계와의 전기화학 반응이라고 볼 수 있다. 만일 redox 계의 occupied state들이 반도체 전극의 valence band 영역에 존재하게 되면 대부분의 경우에 있어서 정공은 전극을 용해시키기 보다는 전해질 내에서 redox 계의 산화반응을 유발 시키게 된다. 그러나 occupied state 가 띠틈격 내에 존재하게 되면 반도체의 표면상태가 계면 반응의 중간 단계로 작용하게 된다[21]. 이러한 경우, 전해질의 redox 계에 있던 전자가 먼저 표면 상태로 이동하고, 이 전자는 광자에 의하여 공간전하영역 (space charge region) 에 형성된 정공과 결합하게 된다. 만일 이 반응이 수월하게 일어나지 못하면 정공들이 표면 결합 (bond) 을 끊게 되어 전극은 전해질 내에서 상당히 불안정하게 된다. 결국 전해질로 부터 공급되는 전자들이 끊어진 결합들을 채워주지 못하게 되면 전극은 전해질 내로 녹아나게 된다.

p-형 반도체에서의 광부식 문제는 n-형 반도체에 비하여 덜 심각하게 된다. 이러한 반도체에서는, n-형 반도체와는 반대로, 광에너지에 의하여 형성된 여분의 전자들이 계면으로 이동하여 수소를 발생시키므로 정공에 기인한 양극용해는 일어나지 않게 된다. 비록 p-형 반도체에서는 양극용해가 최소화 되지만 공간전하영역에서 전자와 정공들이 심하게 재결합되어 실제로 전극효율은 n-형 반도체에 비하여 낮게 나타난다.

## 제 4 절 태양에너지 변환 효율을 증진시키는 방법

광전기화학전지를 실용화하는데 가장 어려운 문제들은 반도체 전극의

(1) 광부식 현상과

(2) 부적절한 반도체 전극의 띠틈격 (band gap) 문제를 해결하는 것이다.

띠간격 만을 고려하게 되면 1.5 eV 정도가 되는 반도체 전극들이 태양에너지 변환을 위한 최적 전극 재료로서 이용될 수 있지만 대부분은 전해질 내에서 심하게 광부식되어 현실적으로 응용이 어려운 실정이다. 또한 전해질 내에서 상당히 안정하다고 알려져 있는 반도체 전극들은 띠틈격이 상당히 크기 때문에 대부분의 태양에너지를 흡수할 수 없어서 전지효율은 상당히 낮게 나타난다.

이러한 광전기화학전지가 갖고있는 문제들을 해결하기 위하여 작은 띠틈격을 갖는 반도체 전극 개발, dye를 반도체 전극 위에 증착시키는 방법, 반도체들을 이종접합 (heterojunction) 시키는 방법과 dopant를 첨가 시키는 방법 등이 연구되고 있다.

### 1. 작은 띠틈격을 갖는 반도체 전극 개발

지금까지 반도체 전극으로 주로 연구되어진  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$  [22],  $BaTiO_3$  [23] 등은 비록 전해질 내에서 안정하지만

띠간격이 너무 커서 전극효율이 1% 미만으로 상당히 낮게 나타난다.  $\text{KTaO}_3$ [24] 등도 광전극으로 이용하기에는 너무 큰 띠간격을 갖고 있다. 띠간격이 2.7 eV 인  $\text{WO}_3$ [25] 와 2.2 eV 인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [26] 들은 띠간격 만을 고려하게 되면 광전극으로 적당한 재료이지만 커다란 전자친화력으로 인하여 전극효율은 상당히 낮게된다.

산화물 반도체는 재료가격이 상당히 낮고 제조공정이 간단하기 때문에 물의 광분해를 위한 전극재료로서 널리 연구되고 있다. Bard 등[18] 은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  등에서 광전기화학 반응에 대하여 연구하였지만,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  만을 제외하고 그 이외의 전극들은 심하게 광부식되었다.

$\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$  등은 광전극으로 이용하기에 적절한 전자친화력과 띠간격을 갖고 있다. 그러나 이 재료들은 전해질 내에서 극히 불안정하게 된다.

일반적으로 반도체 전극의 안정성과 광전기화학전지의 변환효율은 서로 상반된 경향을 나타내고 있다. 물을 광분해 시키려면 띠간격이 1.5 - 2.0 eV 정도의 광전극이 가장 적절하지만, 이러한 반도체들은 전해질 내에서 심하게 광부식되어 전극재료로서 이용이 어려운 실정이다. 또한 전해질에서 안정한 반도체 전극들은 띠간격이 너무 커서 태양에너지 변환효율이 상당히 낮게 나타난다. 그러므로 광전기화학전지의 효율을 최대로 높이기 위해서는 적절한 띠간격

(1.5 - 2.0 eV) 을 갖으면서 전해질에서도 안정한 새로운 반도체 전극재료의 개발이 선행되어야 할 것이다.

## 2. Dye 활성화

띠간격이 큰 반도체 전극 위에 덮혀있는 dye 들은 가시광선을 받아 전자와 정공을 형성시키고, 이들을 전해질과 기판으로 전달해 주는 역할을 한다. Silver halide, ZnO 그리고  $TiO_2$  같은 재료들은 띠간격 (band gap) 이 3.0 eV 이상이어서 자외선 영역의 광자들만 흡수할 수 있다. 이러한 재료 표면에 띠간격이 작은 dye 를 증착시키면 가시광선 영역에서도 광전류는 흐르게 된다. 예를들어 cyanide dye 들은 사진인화 과정에서  $TiO_2$  의 감광제로 사용된다.  $TiO_2$  는 n-형 반도체이기 때문에 이종접합 과정에서 p-형 cyanide dye 가 사용된다.

Dye 들도 작은 띠간격의 반도체들과 같이 전해질 내에서 급속한 degradation 이 일어나는 등, 실제 응용에 있어 많은 문제가 나타나고 있다. 반도체 전극 위에 dye 를 증착시켜 전지를 작동시키면 전해질 내에서는 redox 반응이 일어나기 보다는 dye 가 산화되어 녹아나는 경우도 있다. 그러므로 dye 를 이용한 광전기화학전지가 널리 이용되기 위해서는 전해질 내에서 안정한 dye 개발이 선행되어야 할 것이다.

## 3. 이종 접합 (heterojunction)

광전기화학전지에서 반도체 전극이 갖추어야 하는 최적조건은 띠간격이 큰 반도체가 갖고있는 부식저항성과 띠간격이 작은 반도체의 좋은 광 흡수성질을 모두 갖추는 것이다. 이러한 서로 상반되는 두가지 성질을 타협적으로 얻기 위하여 띠간격이 작은 반도체 기판 위에다 띠간격이 큰 반도체를 접합시키는 방법이 연구 되어지고 있다. 빛에 의한 전자와 정공의 생성은 띠간격이 작은 반도체에서 이루어지며, 이들이 전해질과 전극 내부로 이동하여 전지를 작동시킨다. 그리고 띠간격이 큰 반도체들은 이종접합 성질이 우수해야 하며 전해질 내에서도 안정한 성질을 갖어야 한다.

Tomkiewicz 와 Woodall[27] 은 n-형 GaAs 위에  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등을 증착시켜 광전기화학반응을 연구하였다. 이때 광전류는 작은 띠간격을 갖는 기판 보다는 띠간격이 큰 필름에서 형성된 여분의 전자와 정공에 의하여 흐른다는 것을 발견하였다. Kohl[28] 등은 n-형 Si, GaAs, InP 와 CdS 위에 n-형  $\text{TiO}_2$  를 화학증착 방법으로 증착시켰다. CdS, GaAs, GaP 에서는 crack-free 필름을 얻을 수 없었고 필름이 심하게 광부식되었다. n-형 Si 와 InP 에서는 crack-free 필름을 얻을 수 있었으며  $\text{TiO}_2$  의 띠간격 보다 큰 에너지를 갖는 광자가 입사되는 경우에서 만 광효과가 나타났다. 그들은 이러한 결과가 작은 띠간격을 갖는 기판에서  $\text{TiO}_2$  내로 정공이 이동하기가 어려워, 단지  $\text{TiO}_2$  필름에서 생긴 carrier 들 만으로 전지가 작동되기 때문이라 주장하였다. 한편 이 문제를

해결하기 위하여 정공의 tunnelling 이 가능한 수 nm 두께의 얇은 필름을 증착시키는 방법이 제안되고 있다.

만일 금속 필름을 반도체 위에 증착시키면 전지는 일상적인 금속-반도체 Schottky barrier diode 형태가 된다. 이러한 장치에서 얻을 수 있는 최대전위는 금속-반도체 접합에서 band bending 정도와 같기 때문에 이 전위차로는 물을 광분해시키기가 어려운 경우도 있다. 또한 많은 금속의 fermi 준위가 띠틈 사이 사이에 들어가므로 이 에너지 차를 뛰어 넘는데 상당한 에너지가 열에너지로 소모되어 버린다. 그러나 이러한 문제는 fermi 준위가 반도체의 valence band 에너지 내로 들어가는 금속을 접합시켜 해결할 수 있다.

#### 4. Dopant 첨가

넓은 띠틈격을 갖는 반도체 전극들의 광효율을 증진시키는 방법으로 전극 내에 dopant 를 첨가시키는 경우도 있다. 띠틈격 내에 존재하는 dopant 의 에너지 준위에 빛이 쏘여지면 dopant 는 전자와 정공을 형성시킨다. 광자에 의하여 dopant 들이 이온화 되는 과정은 Fig. 4 에 나타내었으며 다음과 같은 형태로 수식화 시킬 수 있다[30].

#### Dopant Sensitization

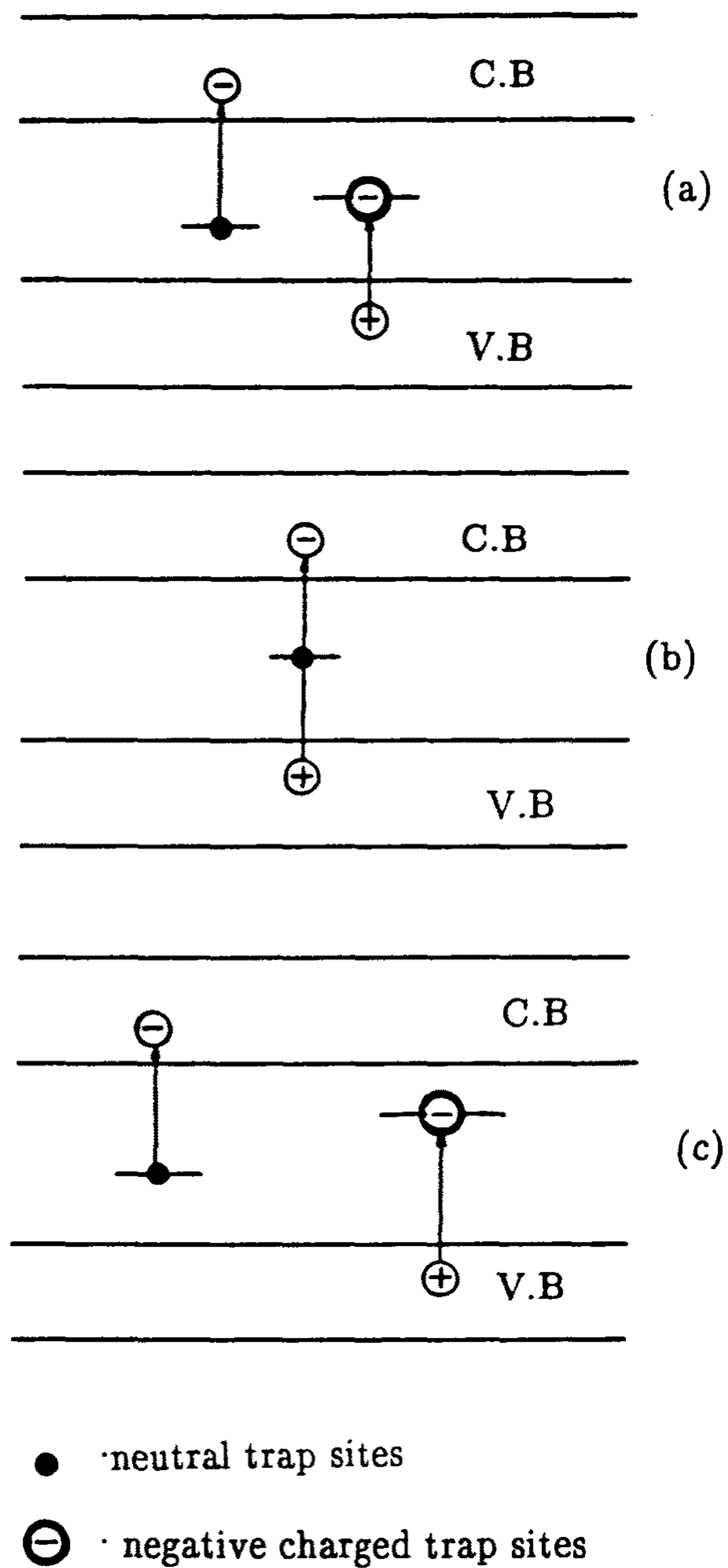


Fig. 4 Possible absorption processes due to dopant impurities in a material such as  $\text{TiO}_2$ .



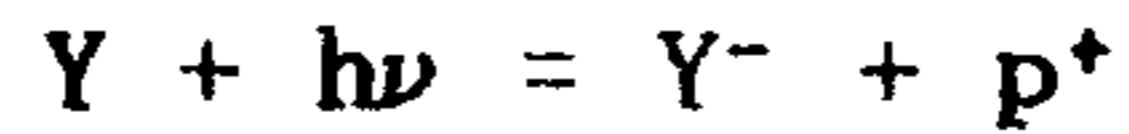
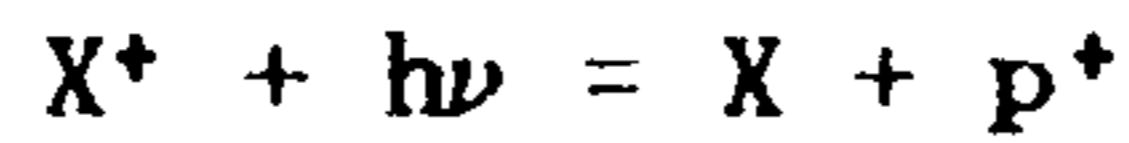


Fig. 4 (a) 는 광자에 의하여 전자가 dopant 준위에서 conduction band 로 뛰어오르는 현상을 나타내었다. 이렇게 되면 이온화된 dopant 준위는 위로 상승하게 되며 동시에 valence band에 쫓여진 빛에 의하여 뛰어 오른 전자를 trap 시켜 valence band 내에 정공을 형성시킨다. Fig. 4 (b) 는 Fig.4 (a) 의 경우와 유사하지만, dopant 준위의 이동이 나타나지 않는다. Fig. 4 (c) 는 Fig. 4 (a) 와 (b) 의 경우와는 다른 상황을 나타낸다. 즉 서로 다른 에너지 준위를 갖는 trap site 들이 band gap 내에 존재할 때, 빛에 의한 전자와 정공의 생성에 대한 trap site 의 역할을 나타내었다. 이러한 trap site 들은 빛이 쫓여질 때 자신이 갖고있던 전자를 conduction band 로 내주기도 하고 valence band 의 전자를 trap 시켜 이 band 내에 정공을 형성시키기도 한다. 이러한 세가지 경우는 반도체에 dopant를 첨가시키는 경우에 나타나는 일반적인 현상이다.

Augustynski[30] 등은  $TiO_2$  에 Al, Sr, Ga, Eu, B 등을 첨가시켜 전극효율의 변화를 조사하였지만 효율은 doping 시키지 않는 재료와 거의 같게 나타났다. 그러나 Ghosh 와 Maruska 들[31] 은  $TiO_2$  에 Cr 을 첨가시킨 전극에서 광효율이 증가됨을

관찰하였다. 이러한 전극에서는 0.6 V 정도의 minimum bias 가 필요하며 가시광선에 의하여  $0.35 \text{ mA/cm}^2$  의 광전류가 생성되었다. 그 외에도 많은 연구자들[32, 33] 이 Ni, Nb, Co, Cr, Mn, V 등에 대하여 조사한 결과, 단지 Ni, Nb 와 Cr 만이 효율을 증가시키는 것으로 나타났다.  $\text{SrTiO}_3$ [34] 에서도 여러 dopant 들 (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 을 첨가시켜 전극효율을 조사하였지만 단지 V, Cr, Ni 에서만 전극효율의 증가가 나타났다.

또한 전지효율을 증가시키는 dopant 로써 수소가 크게 주목받고 있다. 수소가 장입된  $\text{TiO}_2$  는 순수한 시편에 비하여 광전류가 대략 10 배 이상 증가하였다[35]. 이러한 광전류의 증가 원인은 수소가 dopant 로 작용하여 재료 내로 전자를 내주기 때문이라는 주장도 있지만 아직까지 이 전극의 전기적 성질에 미치는 수소의 역할에 대하여는 확실히 알려지지 않고 있다.

비록 광효과에 대한 dopant 들의 역할은 아직 확실히 알려지지 않고 있지만 반도체전극에 dopant 들을 첨가시켜 광효율을 증가시키는 방법은 위에서 언급한 다른 방법에 비하여 제조공정이 간단하여 널리 활용될 수 있는 방법이라 사료된다.

## 제 3 장 실험 방법

### 제 1 절 $\text{TiO}_2$ 부동태 피막

#### 1.1 시편 준비

모든 전기화학 실험은 용액과 접촉되는 면적이  $1 \text{ cm}^2$  인 Flat cell (EG&G Model K0235) 내에서 온도를  $300 \text{ K}$  로 유지시키면서 행하여졌다. Counter electrode 는 백금망이었으며 saturated calomel electrode 가 reference electrode 로 사용되었다. 부동태 피막을 형성시키기 위하여 이용된 working electrode 는 순도가  $99.9 \%$  이며 두께가  $0.25 \text{ mm}$  인 titanium 박판 (Alfa Products) 이었다. 부동태 피막을 형성시키기 전에 금속 위에 얇게 덮여있는 산화피막은  $\text{HF}$  ( $48 \%$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $65 \%$ ) 와 증류수를  $1:4:5$  로 혼합시킨 용액에서 chemical polishing 하여 제거시켰다.  $\text{TiO}_2$  부동태 피막은  $24 \text{ h}$  동안  $\text{N}_2$  gas로 bubbling 한  $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  용액 중에서 피막형성 전위를  $5, 10, 20, 30, 50 \text{ V vs. SCE}$  가 되도록  $5$  와  $10 \text{ mA/cm}^2$  의 전류밀도를 가하여 galvanostatically 형성시켰다.

#### 1.2 수소 장입 (hydrogen injection)

수소 장입은 순수한  $\text{TiO}_2$  부동태 피막을  $-1.7$  에서  $-1.5 \text{ V}$

vs. SCE 간을  $2 \text{ mV S}^{-1}$  의 scanning rate 로 한번 왕복시켜  
행하였다. 사용된 전해질은  $\text{N}_2$  gas 로 24 h 동안 bubbling 된  
 $0.1 \text{ N NaOH}$  용액이었다.

### 1.3 임피던스 측정 (impedance measurements)

임피던스 측정은 potentiostat (EG&G, Model 273) 와 연결된  
two-phase Lock-in Amplifier (EG&G, Model 5208) 를 사용하여  
행하여졌다. Waveform generator 에서 생성된 reference E  
waveform 은 전기화학 cell (electrochemical cell) 을 거치게  
된다. 이때 전기화학 cell 은 전자공학적 요소들인 capacitor  
와 resistor 들의 직렬 및 병렬 연결로 나타나게 되어, E  
waveform 은 진폭 (amplitude) 과 위상각 (phase angle) 이  
달라진 current (i) 형태가 된다. 결국 reference E 와 i 간의  
진폭과 위상각의 자료 부터 전기화학 cell 의 임피던스를 얻을  
수 있다.

본 연구에서는 24 h 동안  $\text{N}_2$  bubbling 한  $0.1 \text{ N NaOH}$  용액을  
전해질로 사용되었다. 전기화학 cell 에 가해지는 dc potential  
은 potentiostat 를 이용하여 -1 에서 2 vs. SCE 간을  
변화시켰다. 또한 이 cell 의 임피던스는 각각의 dc potential  
에서 진폭이  $5 \text{ mV}$  인 교류 전압을 5 에서  $10000 \text{ Hz}$  까지  
변화시키면서 측정되었다.

## 제 2 절 SrTiO<sub>3</sub> 소결체

### 2.1 시편 준비

99 % SrTiO<sub>3</sub> 분말 (High Purity Co., Japan) 을 363 K 로 유지된 oven 에서 5 시간 이상 충분히 건조시키고 80-mesh sieve 를 사용하여 조립화 (granulation) 하였다. 단동식 유압프레스로 직경 14mm, 두께 5mm 로 예비성형한 후 134 MPa 의 압력을 가하여 정수압 성형 (cold isostatic pressing) 을 하였다. 성형체를 백금선 위에 놓고 super kantal 을 발열체로 이용한 전기로 (CM Inc.) 를 사용하여 공기중 1673 K 에서, 6 시간동안 소결한 다음 노냉하였다.

소결한 시편을 low speed diamond cutter (Southbay Technology Model 650) 와 mechanical polisher 를 이용하여 두께 0.5 mm 로 가공하고 초음파 세척기 내에서 아세톤으로 세척하였다.

시편을 반도체화하기 위하여 관상로 (tube furnace) 에서 manometer 로 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 를 1:1 로 조절한 혼합가스를 100 cc/min 의 속도로 흘려주면서 1073 와 1473 K 의 온도 범위에서 2 시간동안 환원 처리하였다.

물성 측정을 위한 시편은 다음과 같이 만들어졌다.

(1) 시편의 양면에 니켈 도금을 하고 도금층 위에 상온용 Ag paste 로 구리선을 부착하여 DC 전도도를 측정하기 위한 시편으로 사용하였다.

(2) 한쪽 면의 도금층을 # 1200의 SiC paper 로 제거한 후, 표면 거칠기 (Surface roughness) 효과를 줄이기 위하여 1, 1.3, 0.05 micron 의 alumina powder 로 polishing 하였다. 시편을 테프론 링과 epoxy resin (Devon Corp., U.S.A.) 으로 면적이 1 cm<sup>2</sup> 이 되게 제작하고, 교류 임피던스 측정을 위한 시편 전극으로 사용하였다.

## 2.2 비저항 측정

Current source (HP 6181C), digital multimeter (HP 6466A), electrometer (Keithley Instruments, 610C) 등을 이용하여 2 probe method 로 상온에서의 DC 저항값을 측정하였고, 비저항은 micrometer 로 측정된 두께와 면적으로 부터 환산하였다.

## 2.3 교류 임피던스 측정

Reference 전극으로서 saturated calomel 전극을 사용하였으며, counter 전극으로는 백금망을 이용하였다. 이 전극들과 시편 전극을 298 K 로 유지된 Flat 시편용 cell (EG&G, Model K0235) 에 설치하였다. 전해질로는 용존산소를 제거하기

위하여 24 h 동안 N<sub>2</sub> bubbling 한 1 N NaOH 용액이 사용되었다.  
용액의 pH 는 pH-meter (Accume-910, Fisher Scientific) 로  
측정 하였다.

## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 제 1 절 임피던스 (impedance) 해석

일반적으로 광전기화학전지 (photoelectrochemical cell) 는 working 전극인 반도체 전극과 보조전극, 그리고 인가전위 (applied potential) 에 기준이 되는 reference 전극으로 구성되어진다. 이러한 형태로 구성된 광전기화학전지에서 반도체 전극의 전기적 성질을 연구하기 위하여 교류임피던스 측정 (ac impedance measurement) 이 최근들어 널리 이용되고 있다.

광전기화학전지에서 측정된 임피던스는 working 전극과 보조전극 계면에서 발생하는 전기화학반응, 전해질에서의 저항, 그리고 반도체 전극에서 생기는 공간전하영역 (space charge region) 에 의하여 결정된다. 그러나 보조전극에서 생기는 하전전달저항 (charge transfer resistance) 이나 Helmholtz 정전용량 (capacitance) 은 working 전극에서 생기는 저항이나 정전용량보다 각각 상당히 적고, 크기 때문에 실제로 측정된 광전기화학전지의 임피던스에는 보조전극에 의한 효과가 거의 나타나지 않는다. 또한 반도체 전극과 전해질 간의 계면에서 생기는 Helmholtz 층에 기인한 정전용량도 반도체 전극의 정전용량에 비하여 상당히 크기 때문에 항상 무시될 수 있다. 결국 광전기화학전지의 임피던스는 전해질에 기인한 저항성분,



그리고 반도체 전극에 기인한 정전용량성분과 저항성분들의 합으로 구성된다.

광전기화학전지의 임피던스를 정확히 분석하기 위해서는 이 전지에서 가장 타당한 등가회로 (equivalent circuit) 를 구성해야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 Bode plot 을 근거로 삼았다. Figure 5 에는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에 대한 Bode 그림을 나타내었다. 양 극단의 주파수 영역에서는 임피던스가 주파수에 거의 의존하지 않았으며, 위상각 (phase angle) 도 영 (zero) 에 근접하면서 주파수 의존성이 거의 나타나지 않았다. 중간 주파수 영역의 경우, 주파수가 증가함에 따라 임피던스는  $-1$  에 근접한 일정한 기울기로 감소하였고 위상각은 대략  $-80$  의 최소점을 갖으면서 위쪽으로 오목 (concave)하게 나타났다. 이러한 곡선 개형으로 부터 낮은 주파수와 높은 주파수 영역에서는 광전기화학전지의 임피던스가 저항성분 만으로 구성되어 있는 반면에 중간 주파수 영역에서의 임피던스는 정전용량과 저항성분이 합성되어 있음을 알 수 있다. 이상의 Bode 그림 (Fig. 5) 의 해석으로 부터  $\text{TiO}_2$  부동태 피막이  $0.1$  N NaOH 용액과 접합되어 있는 경우에 구성되는 등가회로는 Fig. 6 에 나타낸 것처럼 부동태 피막의 공간전하 정전용량 (space charge capacitance),  $C$ , 와 피막의 저항,  $R$ , 이 서로 병렬로, 그리고 이 연결에 전해질 저항,  $R_e$ , 이 직렬로 연결되어 있는 형태이다.

Figure 7 에는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막과 전해질과의 반응에 의하여

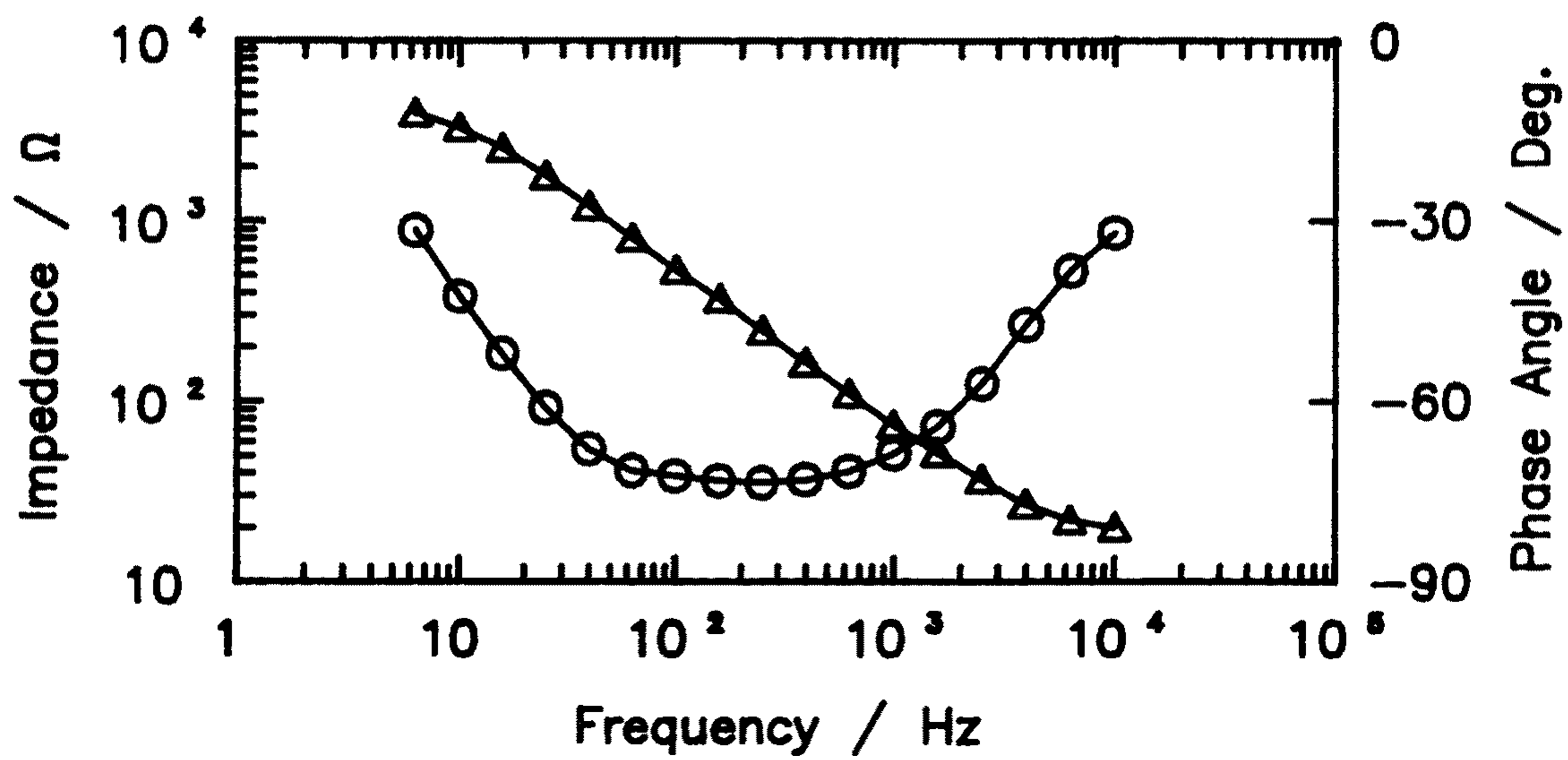
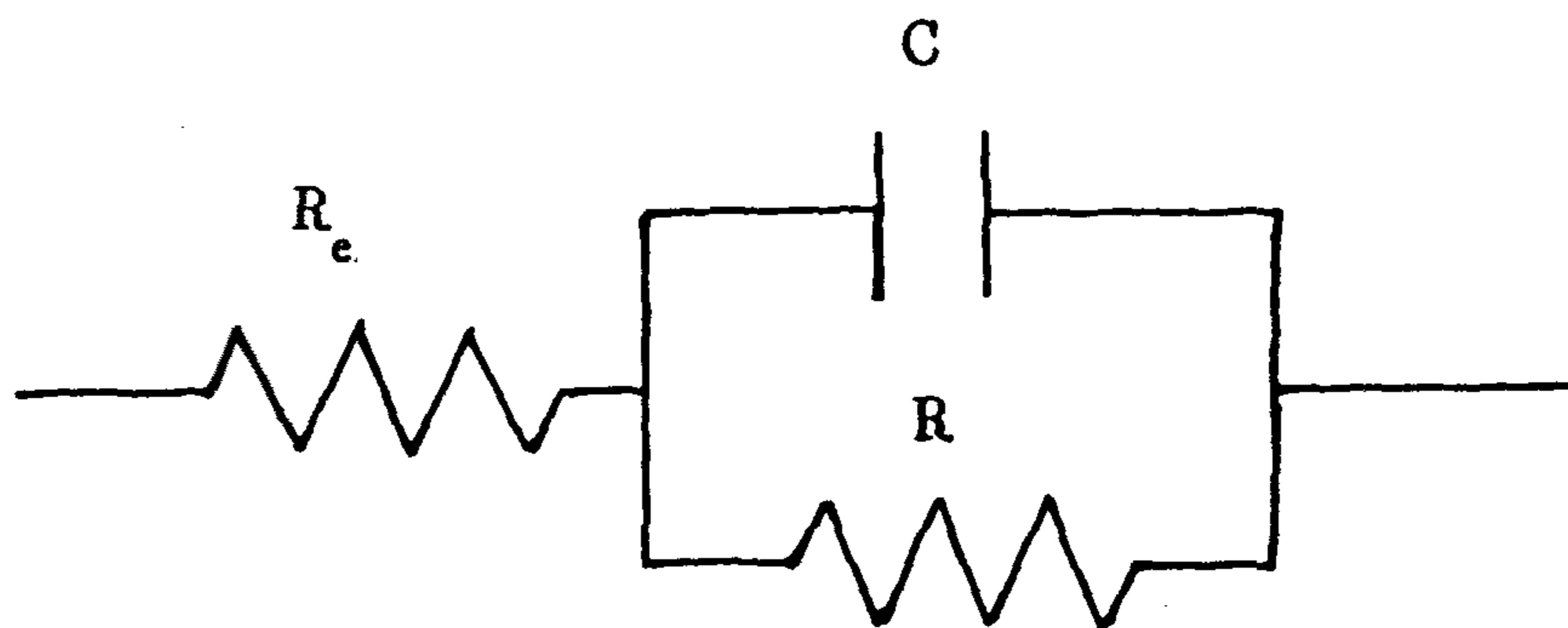


Fig. 5 Bode plot for the passivating TiO<sub>2</sub> film in 0.1 N NaOH solution.

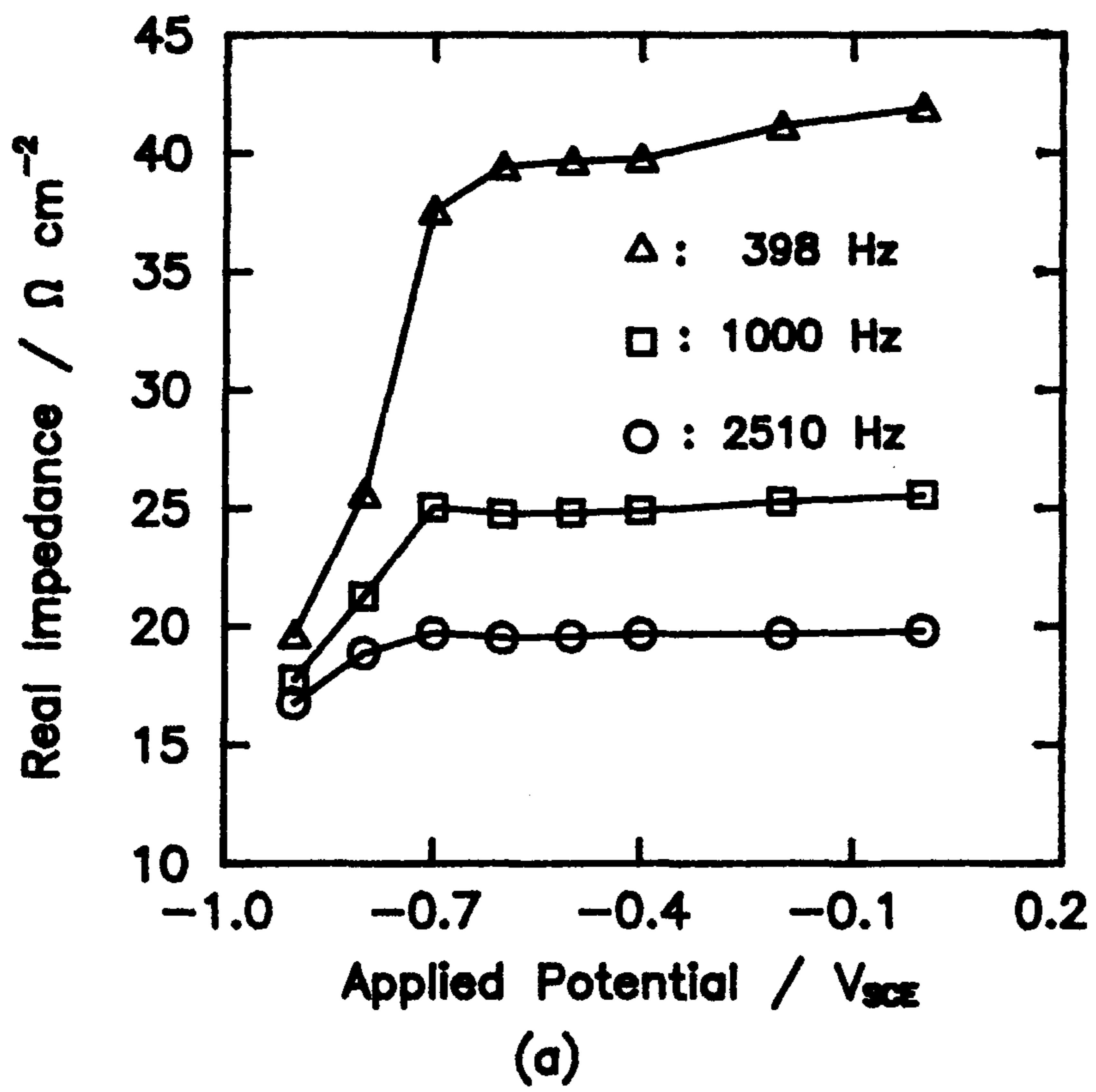


$C$  : space charge capacitance

$R$  : space charge resistance

$R_e$  : electrolyte resistance

Fig. 6 Equivalent circuit obtained from the Bode plot



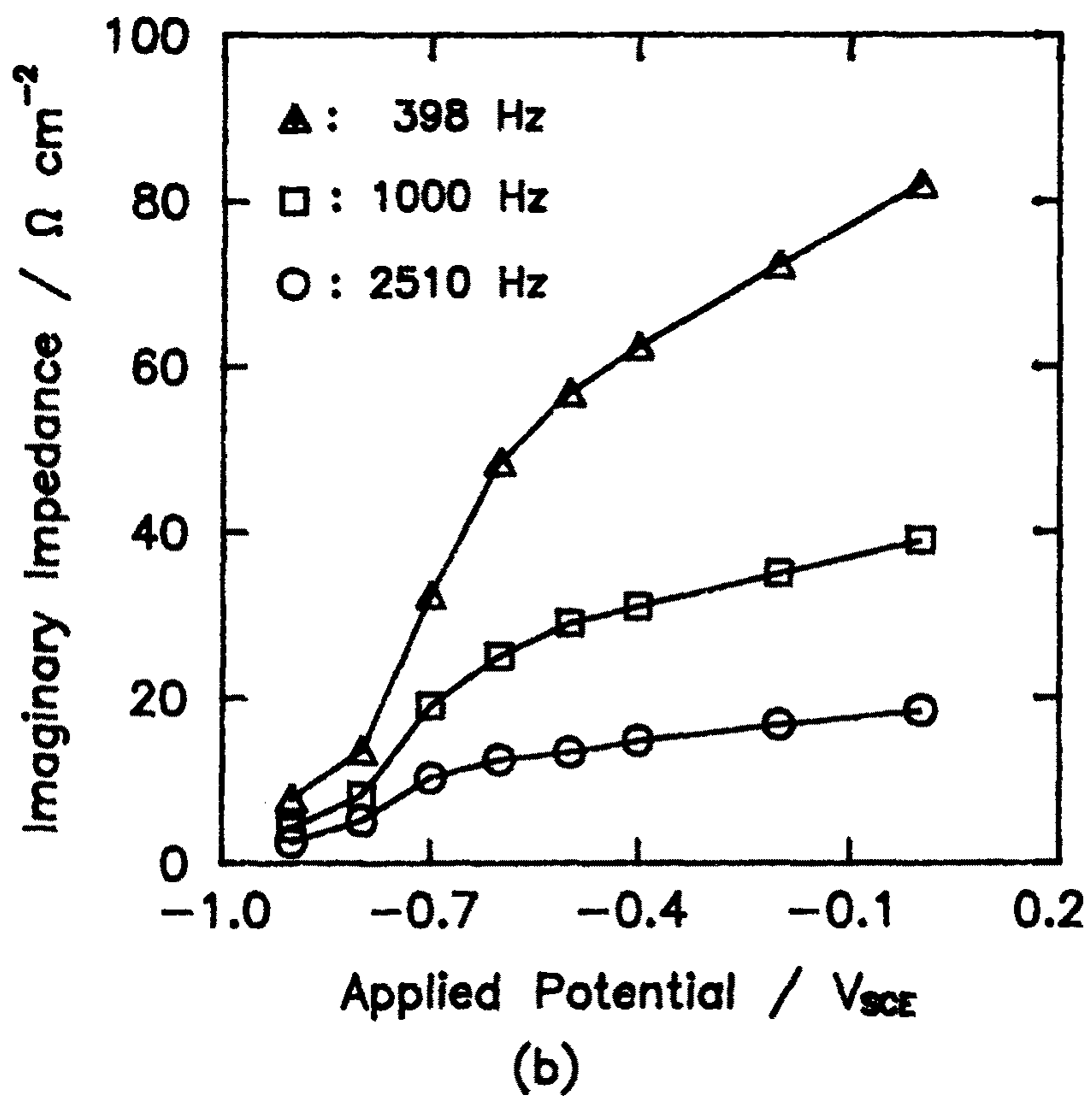


Fig. 7 Potential dependence of (a) the real and (b) the imaginary impedance for the passivating  $\text{TiO}_2$  film measured at various frequencies.

생기는 실수 (real) 와 허수 (imaginary) 임피던스를 인가전위의 함수로써 나타내었다. 이때 임피던스 값들은 위에서 구성된 등가회로 성분들인 부동태 피막에서의 정전용량과 저항성분, 그리고 전해질의 저항 성분에 의하여 결정 된다. 이러한 임피던스 값들로 부터 각각의 등가회로 성분들은 다음과 같은 관계로 부터 계산할 수 있다.

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} \quad (8)$$

$$= R_e + R/(1 + \omega^2 C^2 R^2) - j(\omega CR)/(1 + \omega^2 C^2 R^2) \quad (9)$$

여기서  $Z_{re}$  는 실수 임피던스 (real impedance),  $Z_{im}$  은 허수 임피던스 (imaginary impedance),  $j$  는 허수 단위 (imaginary constant)를, 그리고  $\omega$  는 radian 주파수 ( $= 2\pi f$ ) 를 가리킨다.

위에서 구성된 등가회로로 부터 식 (8) 과 (9) 를 이용하여 부동태 피막의 공간하전 정전용량 (space charge capacitance) 과 저항 성분들을 분리하기 위해서는 먼저 working 과 보조전극 사이의 전해질 저항이 정확히 측정되어야 한다. 본 연구에서는 전해질 저항을 Bode 그림으로 부터 구하였다. Fig. 5 에서 임피던스는 높은 주파수 영역에서 거의 일정하게 나타났다. 구성된 등가회로에서 높은 주파수에서는 단지 전해질 저항 만이 광전기화학전지의 임피던스를 구성하게 되므로, 이 임피던스

값이 전해질 저항이 된다. 이렇게 하여 구해진 전해질 저항을 인가전위의 함수로 하여 Fig. 8 에 나타내었다.

0.1 N NaOH 용액의 저항과 각각의 실수와 허수 임피던스를 식 (9) 에 대입하여 풀면  $\text{TiO}_2$  부동태 피막의 전기적 성질을 연구하는데 중요한 역할을 하는 공간전하 정전용량과 저항을 구할 수 있다.

## 제 2 절 $\text{TiO}_2$ 부동태 피막 내에서 donor 분포 (distribution)

$\text{TiO}_2$  부동태 피막 내에서 donor 분포를 조사하기 위하여 50 V 의 피막형성전위에서 형성된 피막이 이용되었다. 피막 두께의 측정을 위하여 632 nm 파장의 레이저 빔 (laser beam) 을 갖는 ellipsometer (Gaertner Scientific Corp.) 가 사용되었다. 이때 측정된 피막의 두께는 106 nm 이었다.

$\text{TiO}_2$  부동태 피막의 공간전하 정전용량 (space charge capacitance) 을 인가전위 (applied potential) 의 함수로서 Fig. 9 에 나타내었다. 인가전위가 증가함에 따라 공간전하 정전용량은 계속하여 감소하다가 2 V vs. SCE 이상에서는 거의 인가전위 의존성이 나타나지 않았다. 이러한 결과는 여러 연구자들[36-38]에 의하여 제시되었듯이  $\text{TiO}_2$  부동태 피막이 산소공공 (oxygen vacancy) 의 공핍에 기인한 n-형 반도체임을 지적해 준다.

반도체 전극에서의 공간전하 정전용량은 공간전하영역의 넓이

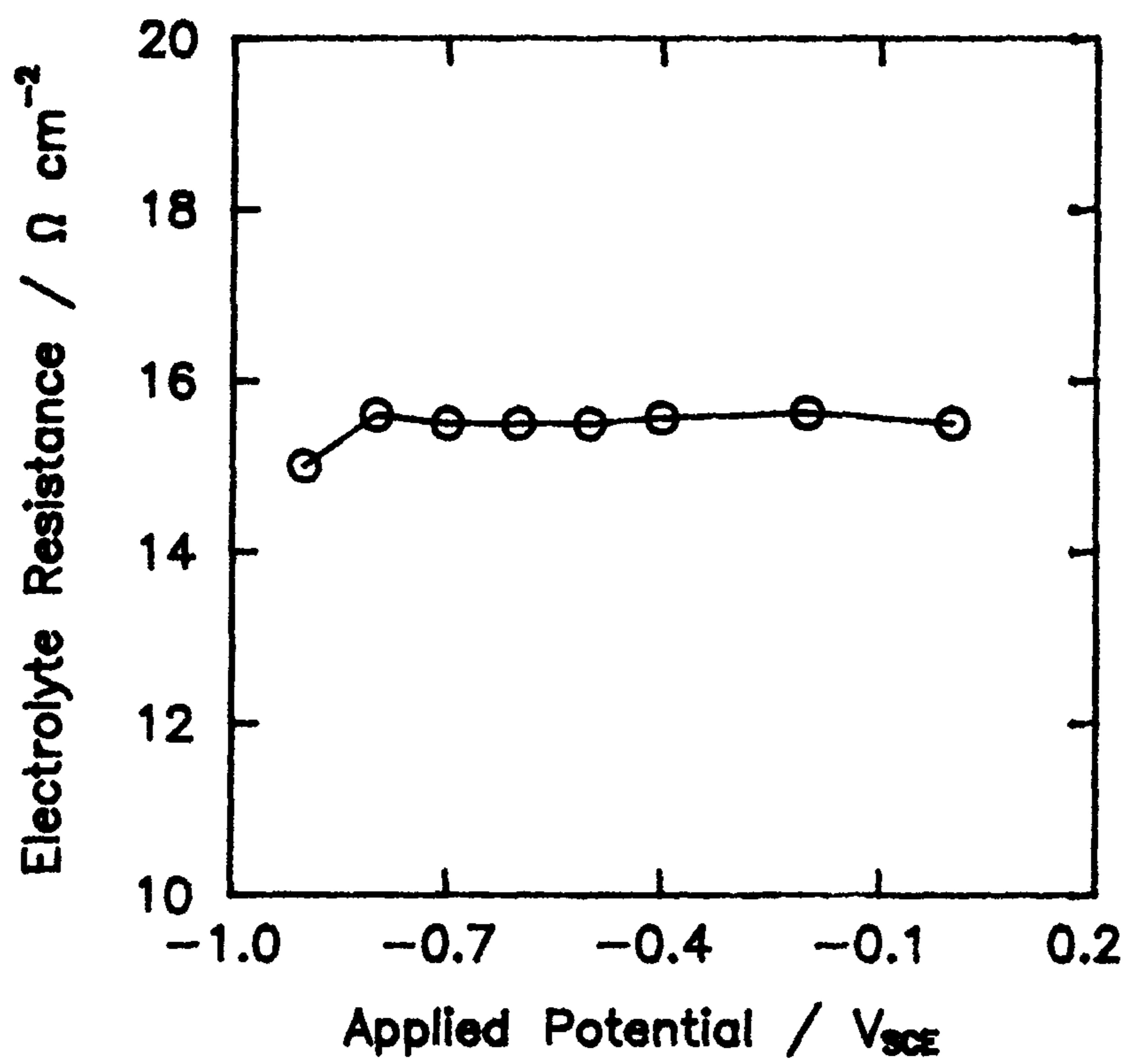


Fig. 8 Potential dependence of the electrolyte resistance of 0.1 N NaOH solution.



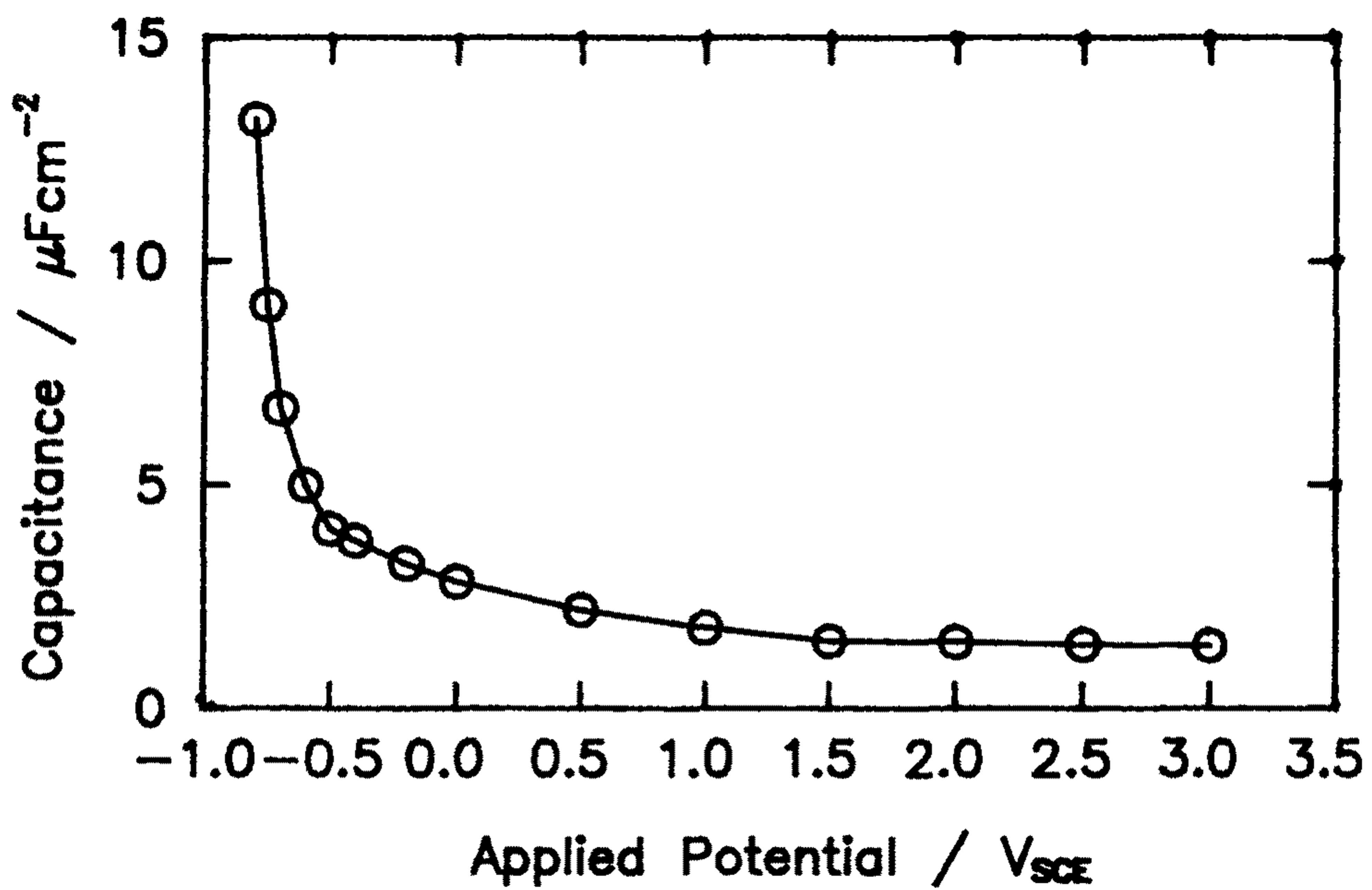


Fig. 9 Applied potential dependence of the space charge capacitance for the passivating TiO<sub>2</sub> film anodically formed in the 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at the potential of 50 V vs. SCE. The measuring frequency was 10<sup>3</sup> Hz.

(width of space charge capacitance),  $w$ , 와의 관계에서 thin film capacitor model 을 따르게 된다.

$$C = \epsilon_0 K A/d \quad (10)$$

이러한 정전용량의 발생은 인가전위가 가해지는 경우에 반도체 전극 내에서 donor 들이 이온화에 기인한다. 이러한 donor 의 이온화가 공간전하영역을 발생시키며, 인가전위가 증가함에 따라 이 영역의 넓이도 증가하게 된다. 결과적으로 식 (10) 에 의하여 반도체 전극의 공간전하 정전용량,  $C$ , 은 인가전위가 증가함에 따라 감소하게 된다 (Fig. 9). 그러나 만일 전 반도체 영역이 공간전하 영역이 되면 계속적으로 인가전위가 가해지더라도 donor 의 이온화가 거의 없게 된다. 이러한 경우, 공간전하 정전용량은 인가전위에 거의 무관하게 된다.

광전기화학전지 (photoelectrochemical cell) 의 효율은 반도체 전극의 반도체 성질에 크게 의존하게 되며, 이 성질은 전극의 donor 농도에 의하여 결정된다. 현재까지 광전기화학전지에서 반도체 전극의 donor 농도를 구하는데 있어서 Mott-Schottky 관계가 주로 이용되고 있다[39, 40]. 이 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C^{-2} = (2/qN\epsilon_0A^2) \cdot (V - V_{fb} - kT/q) \quad (11)$$

여기서  $q$  는 전자의 하전량,  $\epsilon_0$  는 진공에서 유전상수,  $K$  는 반도체 전극의 상대유전상수,  $N$  는 피막의 donor 농도,  $V$  는 인가전위,  $V_{fb}$  는 flat band 전위,  $k$  는 boltzmann 상수, 그리고  $T$  는 절대온도(absolute temperature) 를 가리킨다. Mott-Schottky 관계로 부터 반도체 전극의 donor 농도를 구하기 위해서는 먼저  $C^{-2}$  vs.  $V$  간에 직선관계가 만족되어야 한다. Bulk 결정의 경우에는  $C^{-2}$  vs.  $V$  의 직선성이 잘 만족되므로 donor 농도를 구하는데 있어서 Mott-Schottky 관계를 직접 적용할 수 있다.

박막(thin film) 에서는 bulk 결정과는 달리 비직선성을 갖는 Mott-Schottky plot 이 나타난다고 알려져 있다[36-40]. Figure 10 에 나타난  $TiO_2$  부동태 피막의 Mott-Schottky plot도 역시 비직선성을 나타내고 있다.  $C^{-2}$  vs.  $V$  곡선에서 직선관계는 단지  $C^{-2} = 0$  에서 변곡점 까지의 인가전위 영역에서만 나타났다. 이 이후에서는 인가전위가 증가함에 따라 Mott-Schottky plot 의 기울기가 점점 감소하는 경향이 나타났다.

이러한 Mott-Schottky plot 의 비직선성은 이전 연구자들에 의하여 많은 박막 (thin film) 반도체[36-40] 에서 관찰되어졌지만 donor 농도를 구하기 위한 곡선의 해석에 있어서는 항상 무시되어졌다. 그들은  $C^{-2}$  vs.  $V$  곡선의 변곡점 (inflection point) 에서 피막이 완전하게 공간전하영역 (space charge region) 이 된다고 가정하여,  $C^{-2} = 0$  가 되는 지점에서

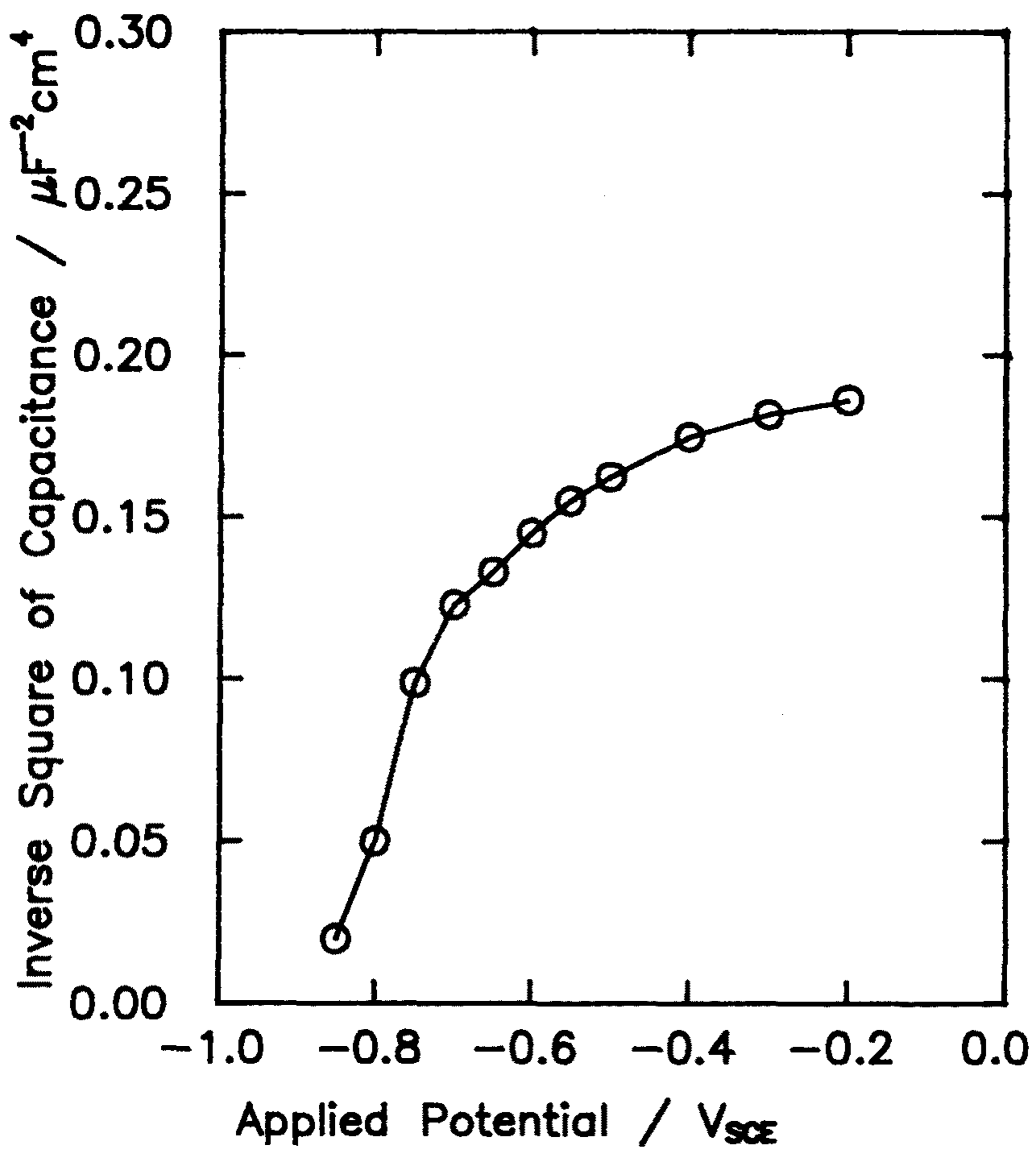


Fig. 10 Mott-Schottky plot obtained from the passivating  $\text{TiO}_2$  film anodically formed in the 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at the potential of 50 V vs. SCE. The measuring frequency was  $10^3$  Hz.

변곡점까지의 직선부분의 기울기 만을 식 (11) 에 대입하여 donor 농도를 구하였다. 이러한 방식을 따르면  $\text{TiO}_2$  부동태 피막의 donor 농도는 대략  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  정도가 된다.

만일 피막이 변곡점에서 완전하게 공간전하영역이 된다면, 이 지점 보다 더 큰 인가전위가 가해지더라도 새로운 donor 의 이온화가 생기지 않게되어 부동태 피막의 공간전하 정전용량 (space charge capacitance) 의 변화는 거의 나타나지 않게 된다. 그러나 피막의 경우에는 Fig. 10 처럼 변곡점 이후에서도 인가전위가 증가함에 따라 계속하여 공간전하 정전용량의 감소가 나타났다. 이는 변곡점 이후에서도 인가전위에 따라 donor 의 이온화가 계속되고 있으며 생성되는 양도 전위의 변화에 크게 의존함을 지적해 준다. 더우기, Di Quarto 등[41]은 피막의 Mott-Schottky 그림에서 비직선성이 나타나는 이유로 피막/금속 계면 근처에서 donor 들이 불균일하게 분포되어 있기 때문이라 주장하였다. 그러나 그들은 이러한 가능성을 정량적으로 분석하지는 못하였다.

인가전위에 따른 공간전하 정전용량의 변화가 피막 내에서 donor 의 이온화와 직접적으로 관련이 있다는 사실로부터  $C^{-2}$  vs.  $V$  곡선의 기울기 해석은 반도체 내의 donor 분포를 이해하는데 중요하게 된다[42]. 교류전압 (ac voltage) 이 공간전하 영역에 인가될 때, 하전의 미소변화 (incremental variation),  $dQ$ , 는 공간전하 영역의 넓이,  $W$ , 의 변화와 관련이 있다.

$$dQ = q A N(w) dw \quad (12)$$

여기서  $N(w)$ 는 공간전하영역의 모서리 (edge) 에서의 donor 농도를 가리킨다. 미소 전기장 (electric field),  $dE$ , 는 poisson 식에 의하여 미소 하전 변화와 다음과 같은 관계가 있다.

$$dE = dQ/(k \epsilon_0 A) \quad (13)$$

더우기, 미소 전기장의 변화량,  $dE$ , 은 미소 인가전위의 변화량,  $dV$ , 의 함수로써 나타낼 수 있다.

$$dE = dV/w \quad (14)$$

(13) 와 (14) 식을 풀면

$$dQ/dV = (A \epsilon_0 K)/w = C \quad (15)$$

또한 (13) 와 (15) 식을 (10) 식에 대입하면

$$N(w) = 2/(q K \epsilon_0 A^2) \cdot 1/(dC^{-2}/dV) \quad (16)$$

이러한 경우에  $N(w)$  는 공간전하영역의 모서리 지점, 즉 전해질/필름 계면으로 부터 공간전하영역의 넓이 ( $w$ ) 만큼 떨어진 지점, 에 해당되는 donor 농도를 가리킨다.

위에서 언급한 수식들은 단지 결정상 반도체에서 만 적용되기 때문에, 이 수식들을 이용하여  $TiO_2$  부동태 피막의 donor 농도를 구하기 위해서는 부동태 피막이 실제로 결정화 되었는지 확인해 볼 필요가 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 교류 전도도 (ac conductivity) 측정과 X-선 회절 (X-ray diffraction) 실험을 행하였다.

일반적으로 교류 전도도의 주파수 의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{ac} = \text{constant} \cdot \omega^s \quad (17)$$

실험적으로 많은 연구자들[43-45] 의 연구 결과에 의하면  $s$  값은 비정질 반도체에서 0.85 에서 1.0 사이의 값을 나타낸 반면에, 결정질 반도체에서는 그 이하의 값들이 나타난다고 보고하였다. 특히 그들은 비정질 반도체에서 교류전도도의 커다란 주파수 의존성을 반도체 내에서 전자들이 hopping 기구로써 설명하였다.

Figure 11 에는  $TiO_2$  부동태 피막에서 나타나는 교류전도도를 주파수의 함수로서 나타내었다. 주파수가 증가함에 따라 교류전도도는 증가하였으며  $s$  값은 대략 0.55 로 나타났다. 이

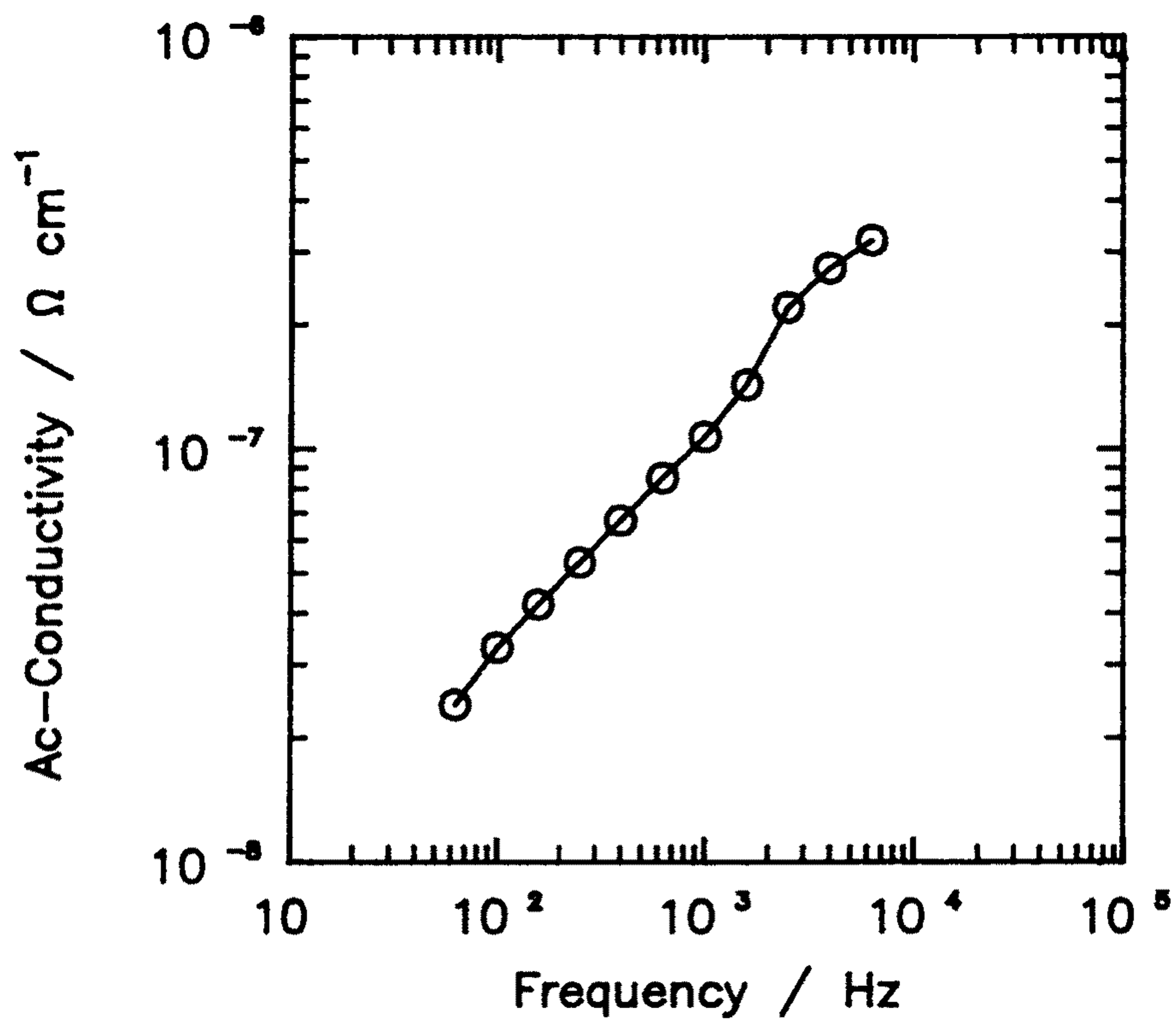


Fig. 11 Frequency dependence of the ac-conductivity for the passivating TiO<sub>2</sub> film anodically formed in the 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at the potential of 50 V vs. SCE.



정도의 값은 대개 결정질 반도체에서 얻어지는 것에 해당된다. 이러한 결과는 50 V 에서 형성된 피막은 거의 결정화된 상태임을 지적해 준다. 또한  $TiO_2$  부동태 피막이 결정화된 상태로 형성된다는 사실은 X-선 회절 실험에 의하여 직접적으로 확인되어졌다. Figure 12 는 50 V 에서 형성된  $TiO_2$  부동태 피막에서의 X-선 회절 양상을 보여 준다. Titanium 기판에 의한 peak 이외에  $TiO_2$  부동태 피막에 의한 peak 들도 관찰되어졌다. 그 peak 들은 결정화된  $TiO_2$  에서 관찰되어지는 anatase 와 rutile 구조에 의한 peak 들 이었다.

어느 이상의 전위에서 형성된  $TiO_2$  부동태 피막이 결정화되어 있다는 사실은 여러 연구자들[3, 46] 에 의하여 보고되어졌다. Leitner 등 [3] 은  $TiO_2$  부동태 피막에서 피막형성 전위에 따른 광전류 (photocurrent) 의 변화를 측정하여 20 V 이상에서 형성된 피막이 결정화되었다고 보고하였다. 또, Delpancke 와 Winand [46] 들도 50 V 이상에서 형성된 피막에서는 anatase 와 rutile 구조가 공존함을 전자현미경 (TEM) 과 X-선 회절 실험을 이용하여 확인하였다.

임피던스측정으로 부터 얻을 수 있는  $C^{-2}$  vs. V 곡선으로부터 순간 기울기,  $\Delta(1/C^2)/\Delta V$ , 를 각각의 인가전위 (V) 에서 구한 다음, 이 기울기와 각각의 상수값을 식 (16) 에 대입하게 되면 각각의 인가전위에서  $N(w)$  값을 구할 수 있다. Figure 7 에 나타낸 각각의 인가전위에 해당되는 정전용량과 상수값들을 식 (10) 에 대입하면 각각의 인가전위에 해당되는 공간전하

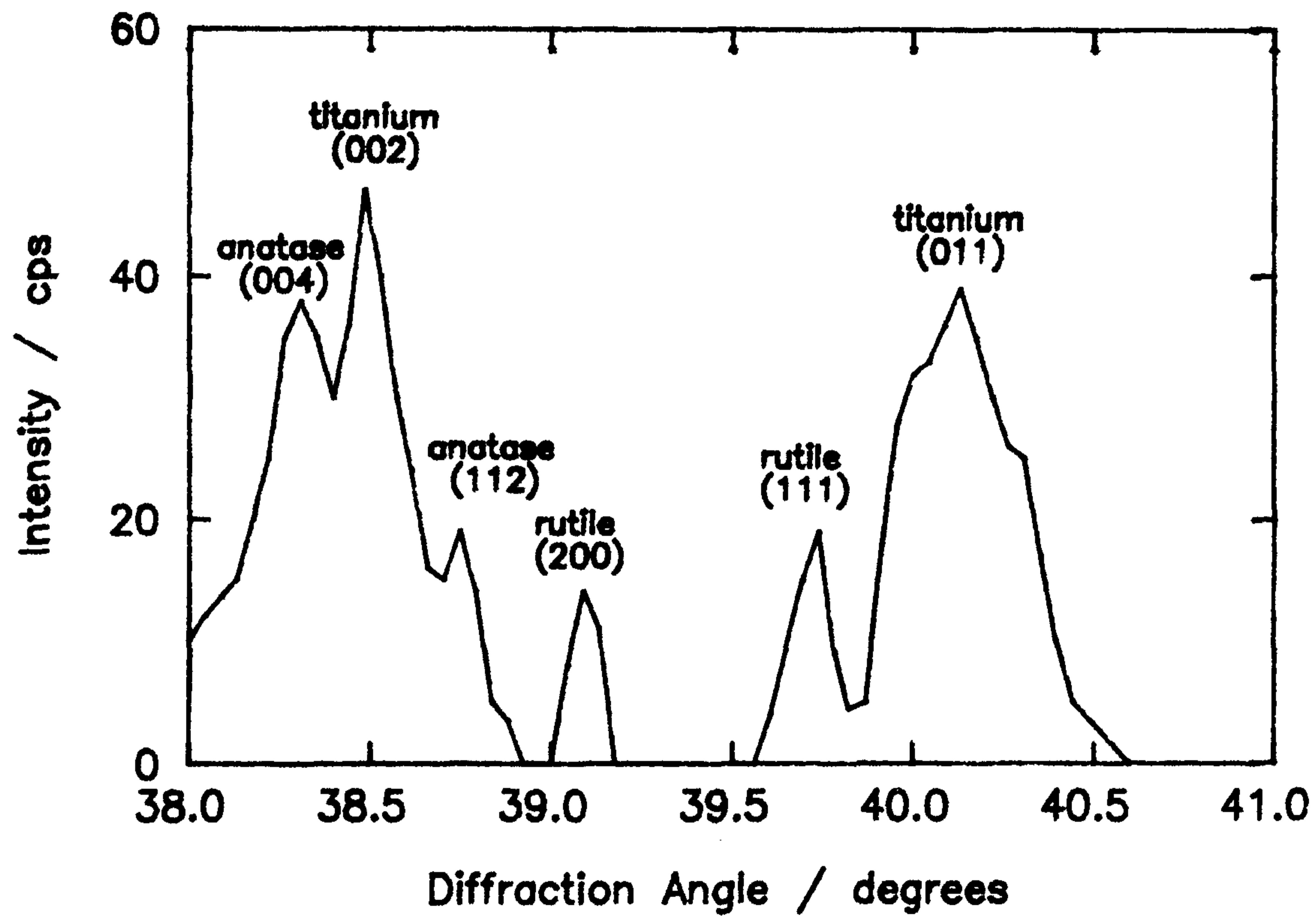


Fig. 12 X-ray diffraction patterns obtained from the passivating TiO<sub>2</sub> film anodically formed in the 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at the potential of 50 V vs. SCE.

영역의 넓이, 즉 전해질/피막 계면으로 부터의 거리, 를 구할 수 있다.

이렇게 구해진 부동태 피막의 donor 농도,  $N(w)$ , 를 전해질/피막 계면으로 부터의 거리에 따라 Fig. 13 에 나타내었다.  $TiO_2$  부동태 피막에서의 donor 농도는 전해질/피막 계면으로 부터 피막 두께의 60 % 에 해당되는 지점까지  $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  정도로 거의 일정하였으며, 그 이후에서는 전해질/피막 계면에서 피막/금속 계면 쪽으로 감에 따라 크게 증가하였다. 이러한 결과는  $TiO_2$  부동태 피막 내에서 donor 가 확실히 불균일하게 분포되어 있음을 지적해 준다. 또한, 이러한 불균일한 donor 농도는 이전 연구자들의 auger 실험 결과[46] 와 일치하며, Fromhold 가 제안한 이론[47] 에 의하여 그 타당성을 재확인할 수 있었다.

$TiO_2$  부동태 피막 내에서 donor 의 불균일한 분포는 Fromhold 이론을 기초로 하여 valve 금속에서 피막의 형성과정과 연관지어 설명할 수 있다. 전해질에서 부동태 피막이 형성 될 때, 금속은 금속이온의 공급원이 되며 전해질은 산소이온의 공급원이 된다. Titanium 과 같은 valve 금속의 전기화학적 방법으로 산화되는 과정에서는 피막 내에 걸리는 높은 전기장에 의하여 피막 내에서 이온들이 빠르게 이동하게 된다. 이러한 경우, 금속 근처의 피막 내에서는 전해질 근처보다 금속이온들이 과다하게 존재하게 되며 산소 이온들의 분포는 이와 반대 경향이 나타나게 된다.  $TiO_2$  부동태 피막은 산소 이온의 결핍에 의하여 n-형 반도체가

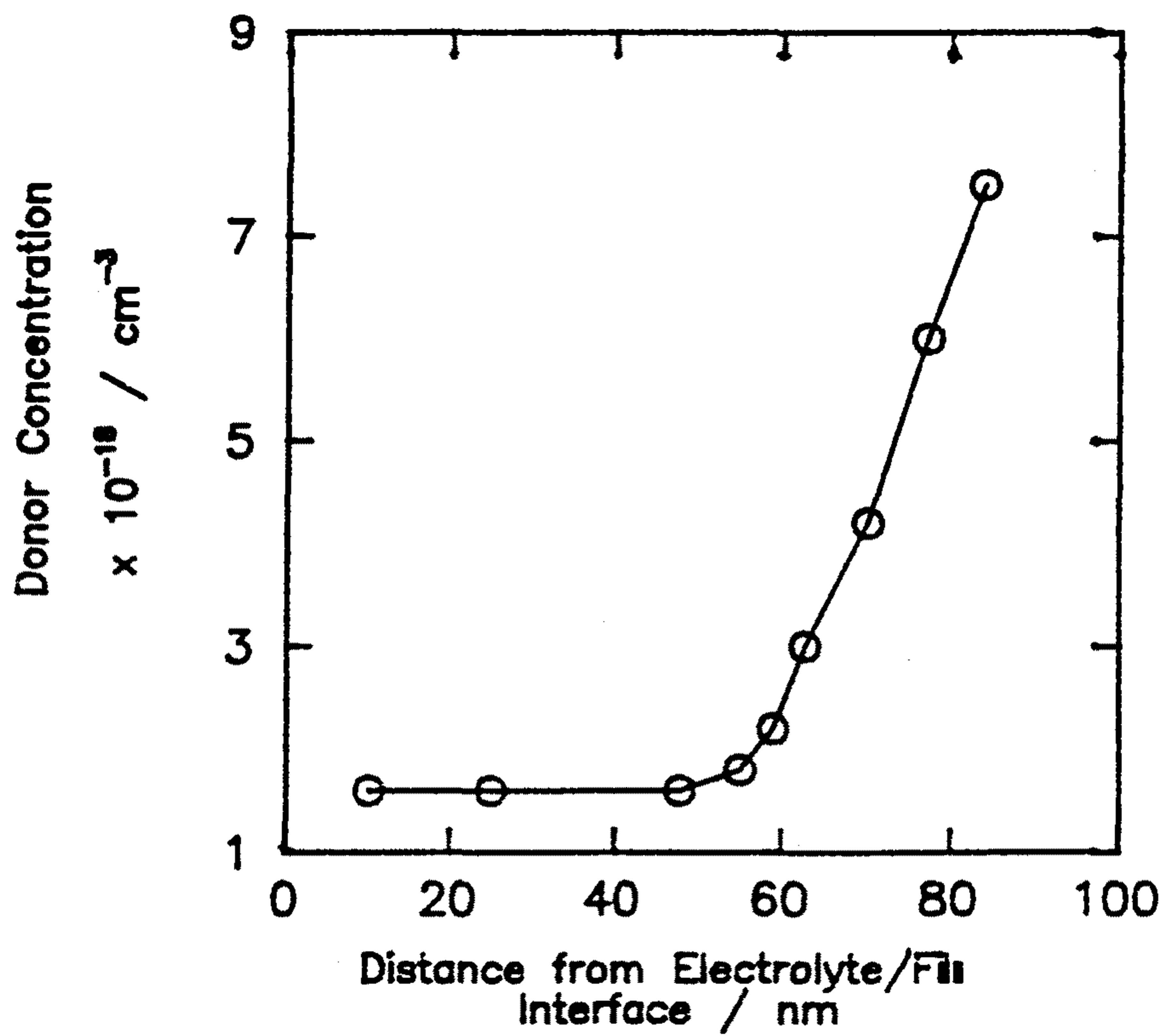


Fig. 13 Donor concentration in the passivating  $\text{TiO}_2$  film vs. distance from electrolyte/film interface. The film was anodically formed in the 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at potential of 50 V vs. SCE.

된다. 따라서 금속이온들이 과다하게 존재하는 영역에서 stoichiometry 의 조건을 만족시키기 위하여 산소공공도 이에 상응하여 과다하게 된다. 이로 인하여 금속 근처의 피막 내에서의 donor 농도는 전해질/피막 계면 에서 피막/금속 계면 쪽으로 감에 따라 크게 증가하게 된다.

### 제 3 절 $TiO_2$ 부동태 피막에서 donor 분포에 미치는 피막두께의 영향

$TiO_2$  부동태 피막 내에서 donor 분포에 미치는 피막두께의 영향을 조사하기 위하여 여러 전위에서 피막을 형성시키고 나서 각각에 대하여 임피던스 측정을 수행하였다. 이때 피막 형성 전위는 5, 10, 20, 30 V 를 택하였다. Figure 14 는 피막형성전위에 따른 피막두께의 변화를 보여 준다. 형성전위가 증가함에 따라 피막두께는  $2.9 \text{ nm V}^{-1}$  의 속도로 직선적으로 증가하였다.

Figure 15 는 여러 형성전위 하에서 인가전위에 따른  $TiO_2$  부동태 피막의 공간전하용량 (space charge capacitance) 을 보여 준다. 모든 측정전위 하에서 피막형성전위가 증가함에 따라 피막의 공간전하 정전용량은 낮아졌다. 이는 높은 전위에서 형성된 피막은 낮은 전위에서 형성된 피막에 비하여 하전을 띤 결함 (defect) 들이 더 적기 때문이다.  $TiO_2$  부동태 피막은 n-형 반도체이기 때문에 하전을 띤 결함 (defect) 들은

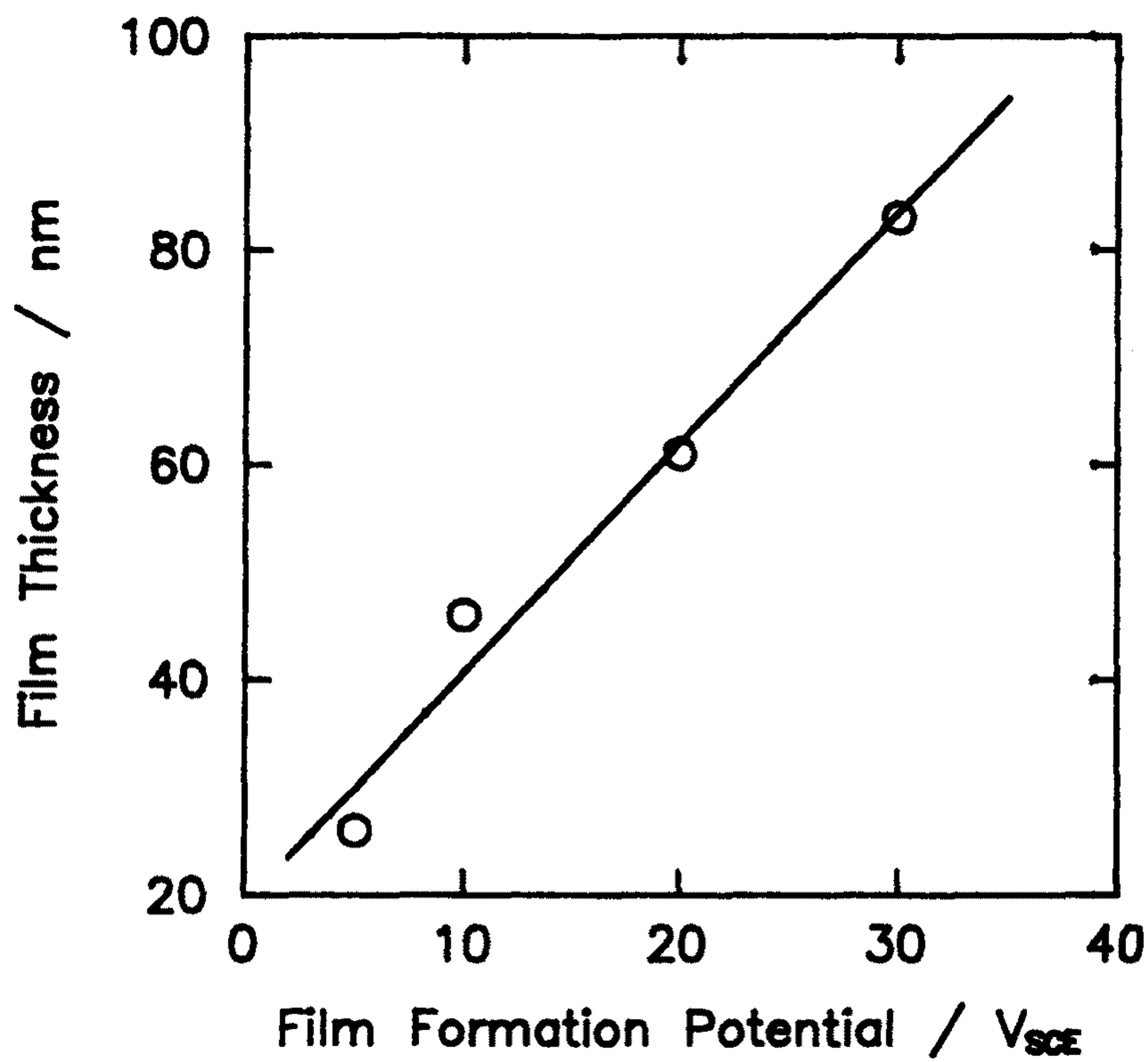


Fig. 14 Formation potential dependence of the thickness of the passivating  $TiO_2$  film.

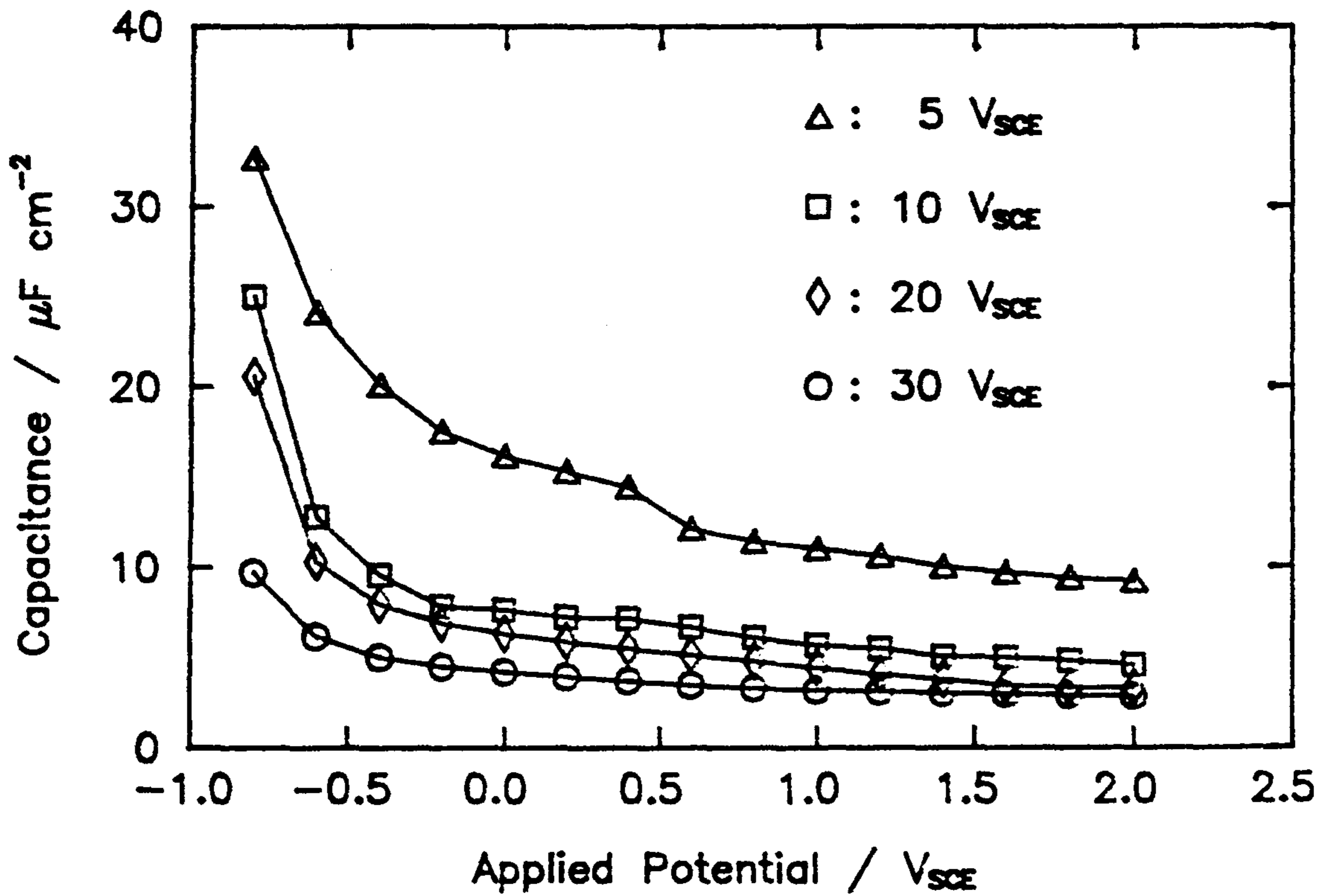


Fig. 15 Applied potential dependence of the space charge capacitance for the passivating  $TiO_2$  film formed in 1 N  $H_2SO_4$  solution at various potentials ranging between 5 and 30 V vs. SCE.

이온화된 donor 들이 된다. 결과적으로 피막두께가 증가함에 따라 donor 농도는 감소하게 된다.

C vs. V 곡선의 해석으로 부터 부동태 피막 내에서 donor 농도는 정량적으로 분석될 수 없다. 피막 내에서 donor 의 분포를 정량적으로 분석하기 위하여 본 연구에서는 Mott-Schottky plot 의 해석이 이용되었다. Figure 16 은 각각의 형성 전위에서 얻어진  $\text{TiO}_2$  부동태 피막의 Mott-Schottky plot 을 보여 준다. 부동태 피막에서의 Mott-Schottky plot 의 개형은 각각의 피막 형성전위에 크게 의존 하였으며 모든 형성전위에서 비직선성 Mott-Schottky plot 이 나타났다. 이는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막 내에서 donor 들이 불균일하게 분포되어 있으며 피막 두께에 따라 피막 내에 존재하는 donor 농도도 달라짐을 나타낸다.

일반적으로 부동태 피막은 형성조건에 따라 다양한 결정구조를 나타낸다.  $\text{TiO}_2$  부동태 피막의 경우, 낮은 전위에서 형성된 피막 (10 V 미만) 은 비정질상 (amorphous phase) 이 주로 나타나며 높은 형성전위의 피막 (10 V 이상) 에서는 결정질상 (crystalline phase) 이 나타나게 된다[3]. 이전 절에서는 X-선 회절 실험을 이용하여 높은 형성전위에서의 피막은 결정상인 rutile 과 anatase 구조가 공존함을 확인하였다.

본 연구에서는 부동태 피막의 두께에 따른 비정질 정도를 조사하기 위하여 여러 피막형성전위에서 공간전하 정전용량의



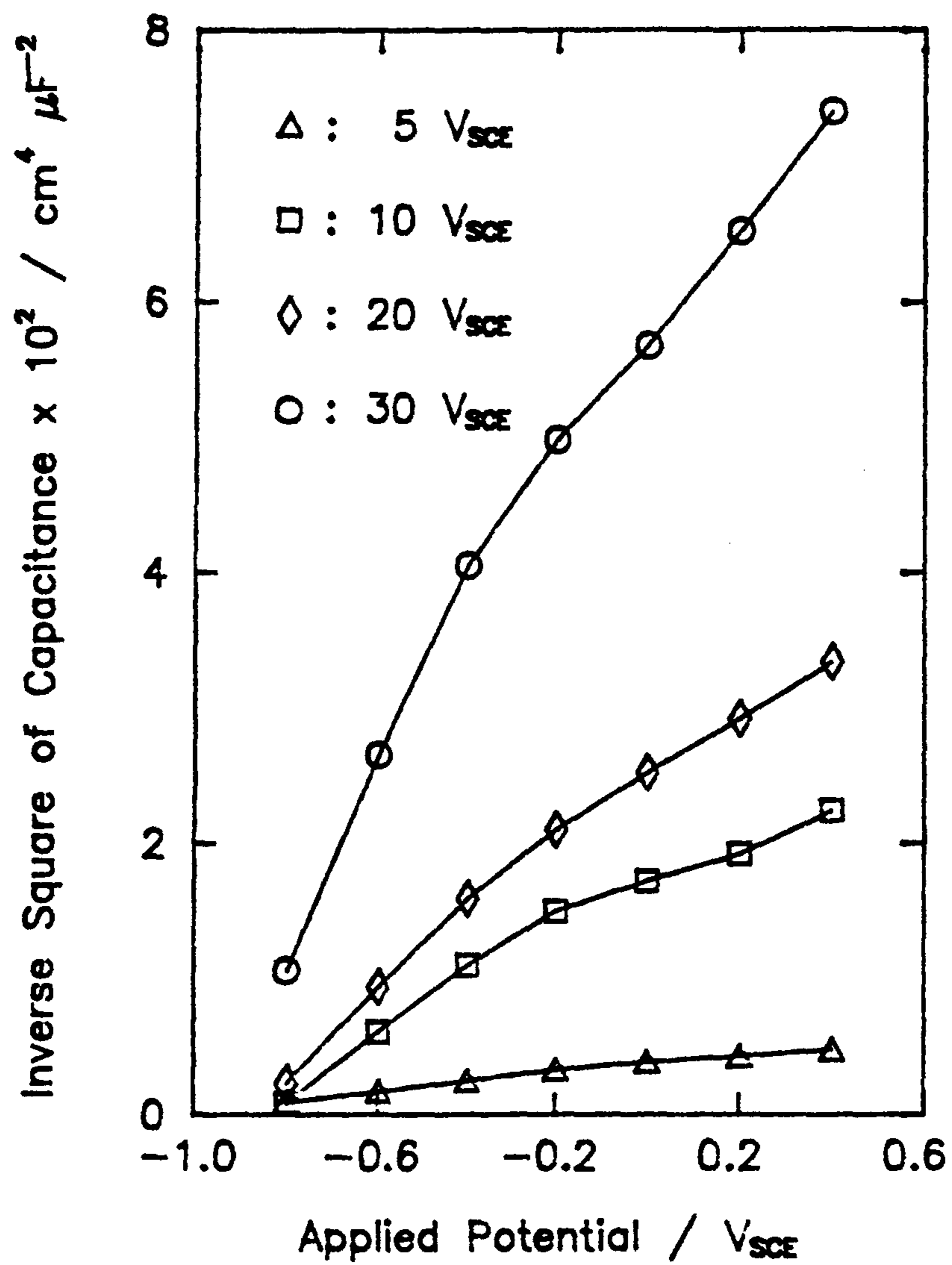


Fig. 16 Mott-Schottky plots obtained from the passivating TiO<sub>2</sub> film anodically formed in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at various potentials ranging between 5 and 30 V vs. SCE.

주파수의존성을 Fig. 17 에 나타내었다. 두께가 증가함에 따라 공간전하 정전용량의 주파수 의존성은 감소하였다.

공간전하 정전용량의 주파수 의존성으로 부터 피막 내의 deep donor 준위 (level) 의 존재를 확인할 수 있다. donor 준위의 자체 진동수는 donor 준위가 깊어질수록 낮아진다. 임피던스 측정에서의 측정 주파수는  $10^5$  Hz 이하로 전자 진동수인  $10^{15}$  Hz 에 비하여 상당히 낮다. 그러나 deep donor 는 반응주파수가 상당히 낮아, 실제로  $10^5$  Hz 이하의 영역에서 인가 주파수와 반응하게 된다. 이러한 deep donor 와 측정 주파수 간의 반응은 공간전하 정전용량의 주파수 의존성으로 나타나게 된다. 결과적으로 deep donor 가 존재하는 경우에는 공간전하 정전용량의 주파수 의존성이 크게 나타나는 반면에, shallow donor 에서는 상당히 낮은 주파수 의존성이 나타난다.

피막 두께에 따른 피막 내에서의 비정질 정도의 변화 정도는 Fig. 17 로 부터 알 수 있다. 피막 두께가 증가함에 따라 공간전하 정전용량의 주파수 의존성이 크게 감소한다는 사실로 부터 두껍게 형성된 피막이 비정질 정도가 훨씬 감소함을 알 수 있다.

본 연구에서는 30 V 에서 형성된 피막이 거의 결정화 되었다고 가정되었다. 이때 피막 내에서의 donor 분포는 이전 절에서 언급된 modified Mott-Schottky 관계를 이용하여 조사할 수 있다. 이 관계를 이용하여 구한  $TiO_2$  부동태 피막에서의 donor 농도의 개형을 Fig. 18 에 나타내었다. 피막에서의

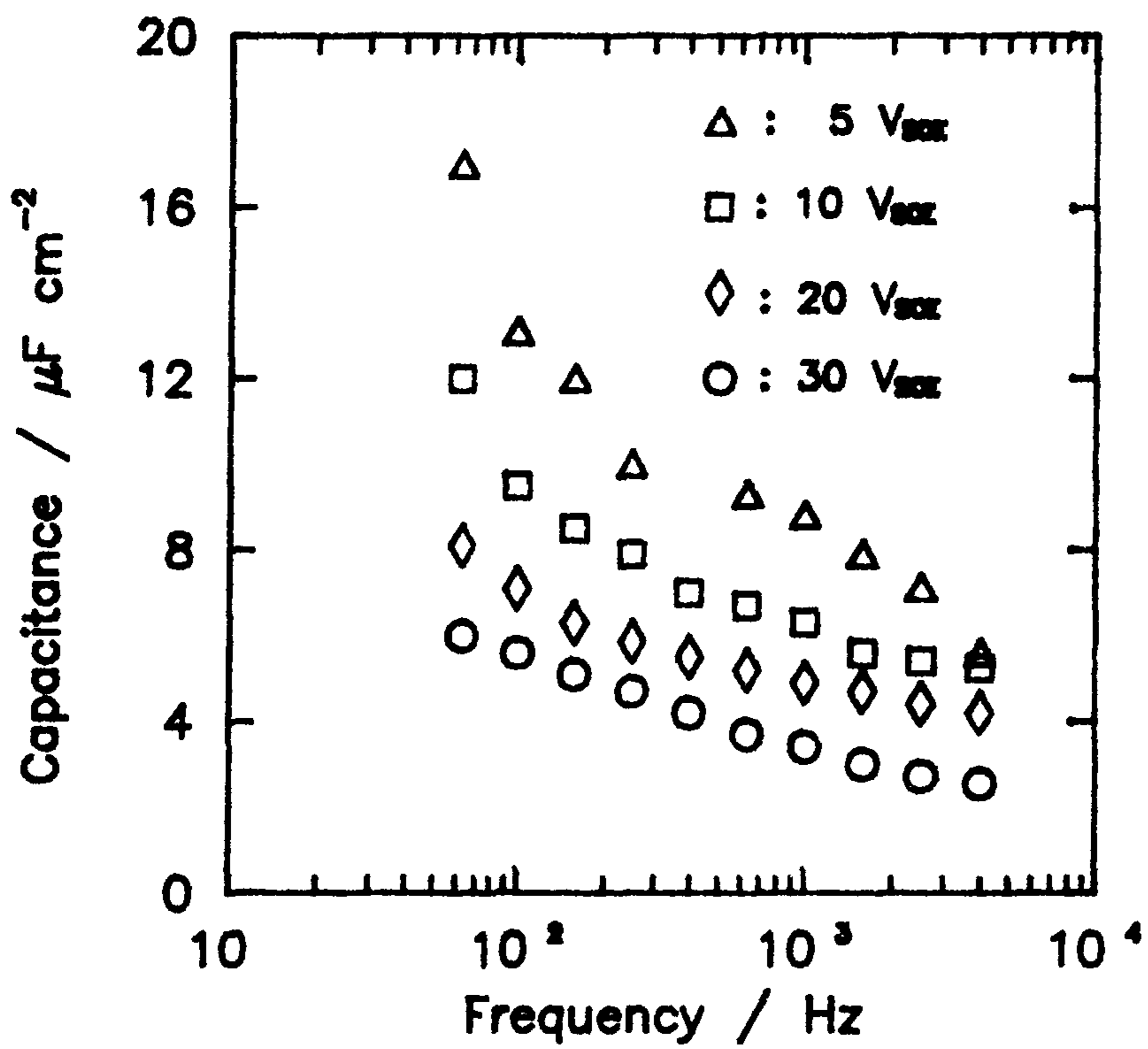


Fig. 17 Frequency dependence of the space charge capacitance for the passivating  $\text{TiO}_2$  film anodically formed in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at various formation potentials.

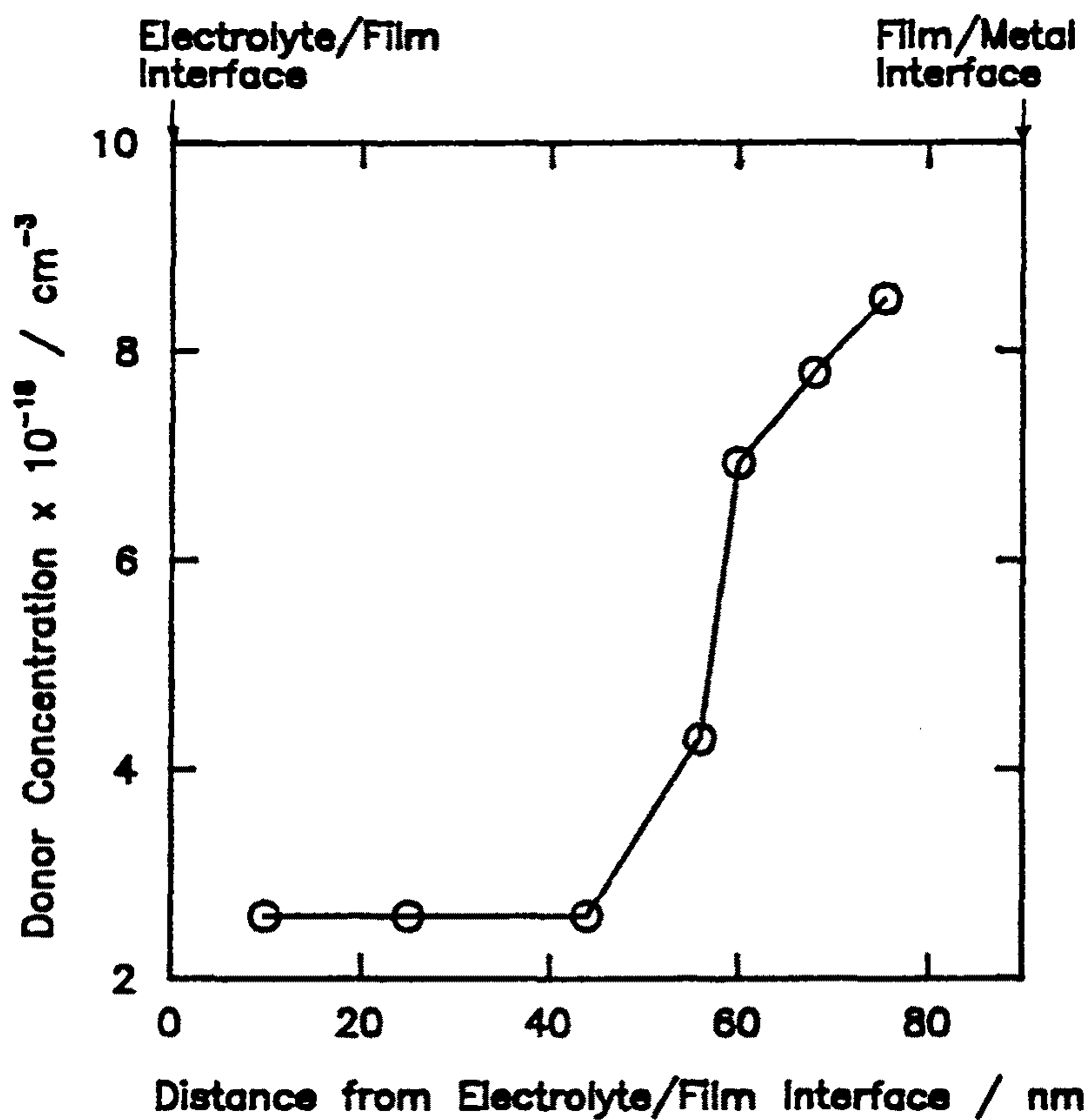


Fig. 18 Donor concentration in the passivating  $\text{TiO}_2$  film vs. distance from electrolyte/film interface. The passive film was anodically formed in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at a potential of 30 V vs. SCE.

donor 농도는 전해질/피막 계면으로 부터 피막 두께의 50 % 에 해당되는 지점까지  $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  정도로 거의 일정하였으며, 그 이후에서는 전해질/피막 계면에서 피막/금속 계면 쪽으로 갈수록 크게 증가 하였다. 이러한 결과는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막 내에서 donor 들이 불균일하게 분포되어 있음을 지적해 준다.

비정질 부동태 피막에서의 donor 분포는 modified Mott-Schottky 관계를 이용하여 조사할 수는 없다. 이 관계는 단지 donor 준위가 하나 존재하는 결정질 반도체에서 donor 분포를 조사하는데 유용하다. 여러 donor 준위들이 존재하는 경우에 인가전위가 가해지면 공간전하 영역의 확장에 의한 donor 의 이온화 뿐만 아니라 deep donor 들도 인가전위에 의하여 순차적으로 이온화 된다. 결과적으로 피막의 공간전하 정전용량은 공간전하 영역의 확장에 기인한 성분과 deep donor 에 기인한 성분들의 합으로 구성된다.

비정질 부동태 피막에서의 donor 분포는 다음과 같은 관계로 부터 구할 수 있다[48].

$$1/(dC^{-2}/dV) = 2/(qK\epsilon_0N(w)A^2) \cdot (1 - K\epsilon_0C^{-2}(dN(w)/dV)) \quad (18)$$

여기서 앞 항목은 공간전하영역의 확장에 기인한 shallow donor 준위의 효과이며, 뒷 항목은 비정질상에 기인한 deep donor 의 존재 때문에 생긴다. 식 (18) 을 이용하여 비정질 피막 내에서의 donor 분포를 정량화 시키려는 연구는 본 연구 결과를

기초로 하여 계속 진행 중 이다.

#### 제 4 절 $\text{TiO}_2$ 부동태 피막의 반도체 성질에 대한 수소의 영향

$\text{TiO}_2$  부동태 피막의 반도체 성질에 대한 수소의 영향을 조사하기 위하여 50 V 에서 형성된 피막에서 수소 장입 전후의 피막의 임피던스를 측정하였다. Figure 19 에는 인가전위를 함수로 하여 수소가 장입되지 않은 순수한 피막과 수소가 장입된 피막에서의 공간전하 정전용량을 나타내었다. 인가전위가 증가함에 따라 부동태 피막의 공간전하 정전용량은 2 V vs. SCE 보다 더 큰 인가전위 영역에서 거의 일정하게 나타났으며, 전 인가전위 영역에서 수소가 장입된 피막이 순수한 피막에 비하여 크게 나타났다. 이러한 결과는 수소가 장입된 시편이 순수한 시편에 비하여 하전을 띤 결함들이 훨씬 더 많음을 지적해 준다.

Figure 20 (a) 와 (b) 에는 수소가 장입되지 않은 시편과 장입된 시편에서의 Mott-Schottky plot 을 나타내었다. 수소 장입에 상관없이  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서의 Mott-Schottky plot 은 비직선성이 나타났다. 이는  $\text{TiO}_2$  부동태 피막에서의 donor 가 불균일하게 분포되어 있기 때문이다.

본 연구에서는 donor 가 균일하게 분포되어 있는 영역, Mott-Schottky plot 에서 직선성이 나타나는 영역, 에서 피막의 donor 분포에 대한 수소의 영향을 조사하고자 한다.  $\text{TiO}_2$  부동태 피막을 평형 축전기 (parallel capacitor) 로 가정할

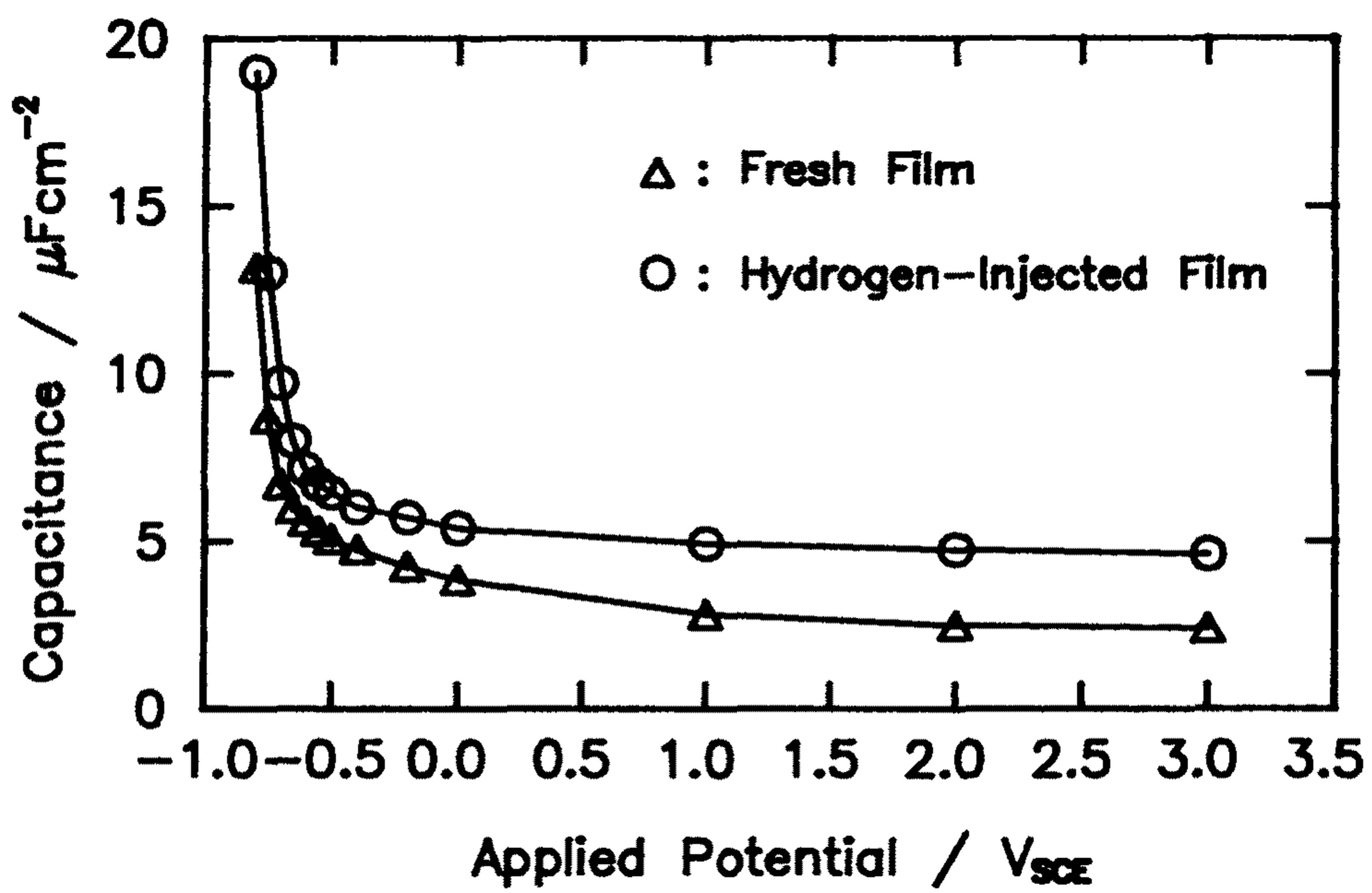
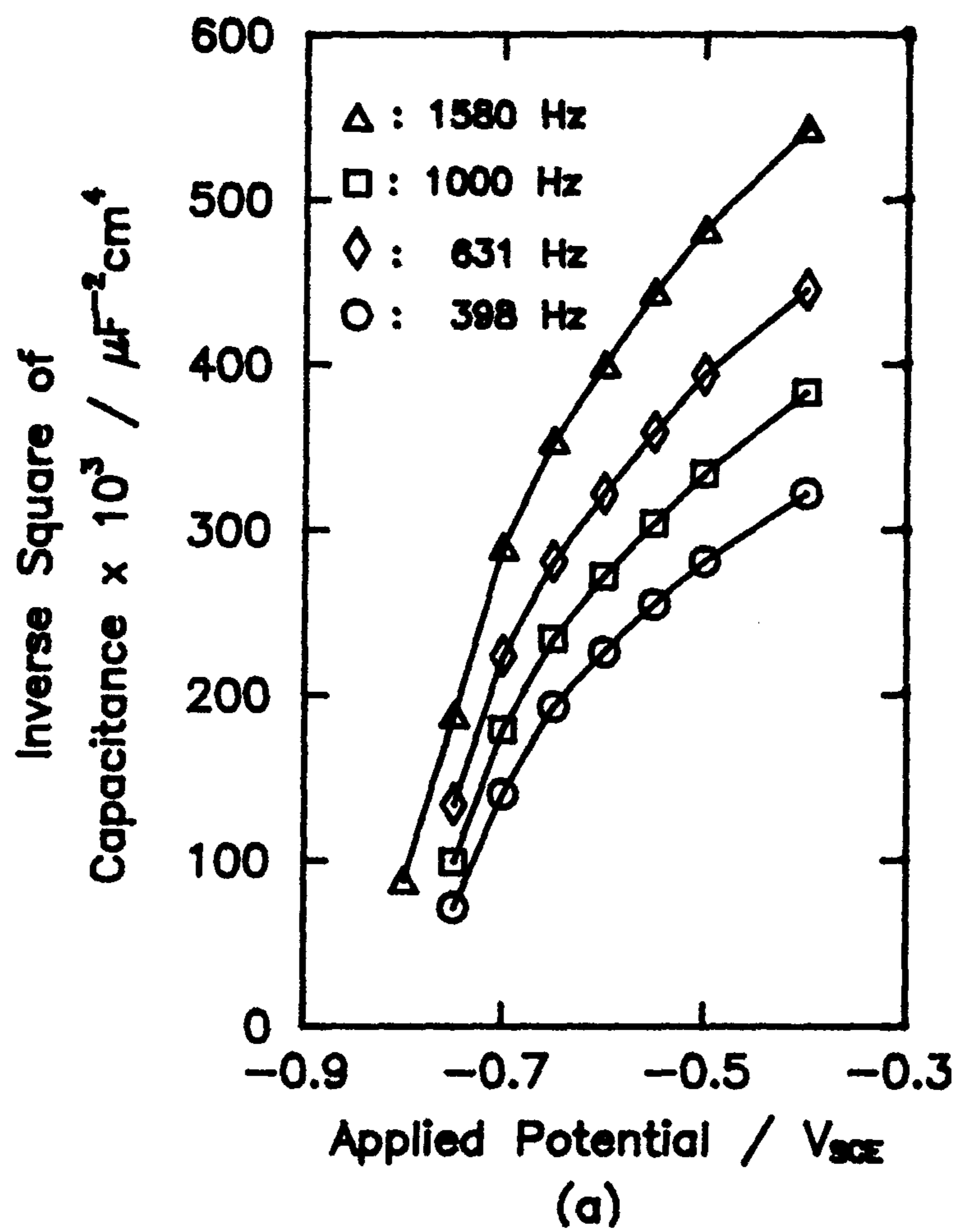


Fig. 19 Applied potential dependence of the space charge capacitance for the fresh and hydrogen-injected passivating TiO<sub>2</sub> films.





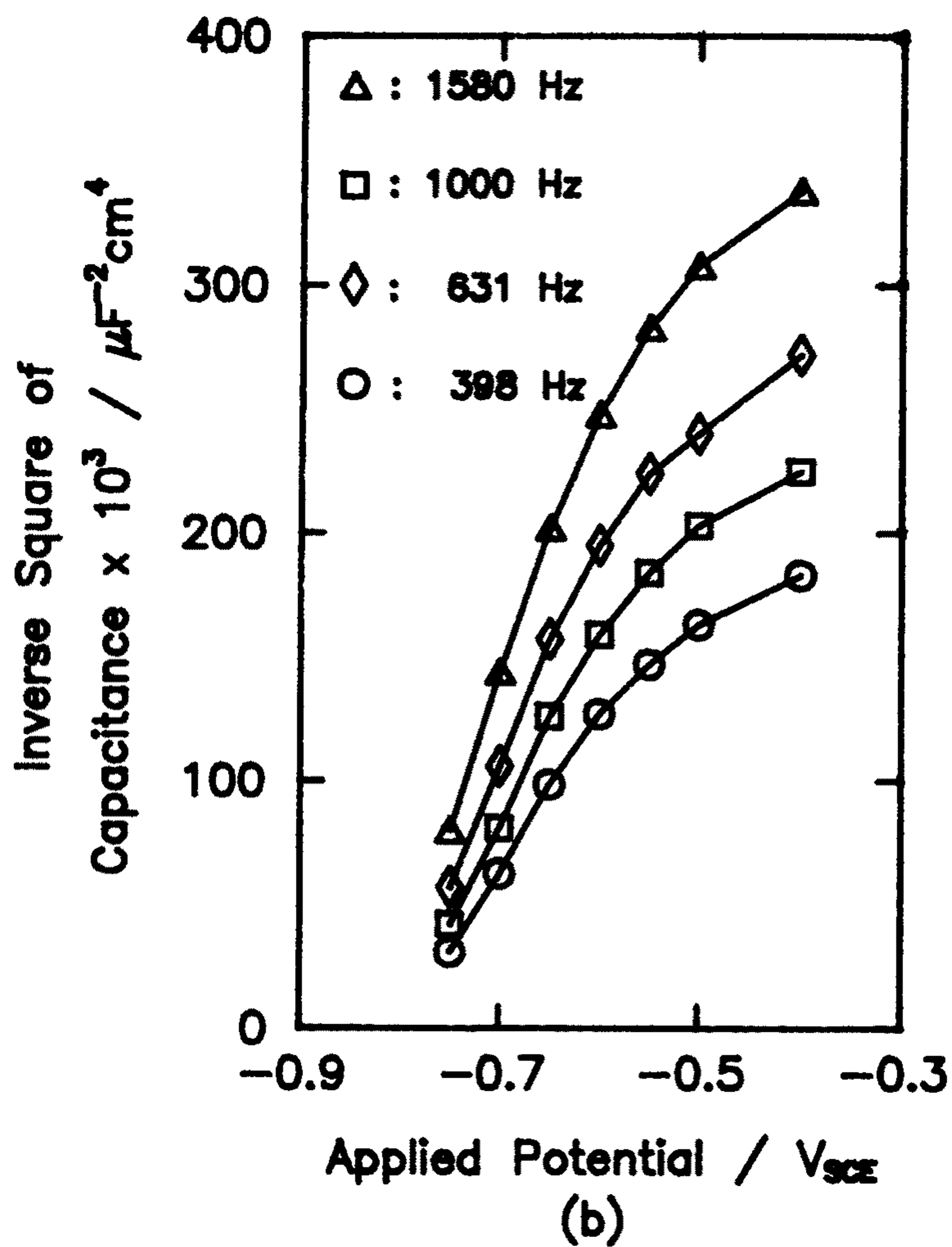


Fig. 20 Mott-Schottky plots for (a) the fresh and (b) hydrogen-injected passivating  $\text{TiO}_2$  films measured at various frequencies.

경우, 이 영역의 넓이 ( $w$ ) 는 다음과 같은 관계로 부터 구할 수 있다.

$$C = \epsilon_0 K A/d \quad (19)$$

Mott-Schottky plot 의 변곡점에 해당되는 인가전위 하에서, 수소가 장입된 피막과 순수한 피막에서의 공간전하 영역의 넓이는 항상 피막두께보다 작게 나타났다. 식 (19) 을 이용하여  $w$  를 구해본 결과, 이 넓이는 피막 두께의 60 % 정도 였다.

피막/전해질 계면 근처에서 거의 일정한 donor 분포를 갖는 영역에서의 donor 농도는 Mott-Schottky 관계로 부터 구해졌다. Figure 21 에는 Mott-Schottky 관계에서 구해진 donor 농도를 주파수의 함수로서 나타냈다. 전 주파수 영역에서 수소가 장입된 피막에서의 donor 농도는 순수한 피막에 비하여 크게 나타났다.

TiO<sub>2</sub> 부동태 피막에서의 반도체 성질은 donor 로써 작용하는 산소공공 (oxygen vacancy) 에 의하여 직접적으로 영향을 받게 된다. 그러나 수소가 장입된 피막에서는 단지 산소공공 만으로는 피막에서의 반도체 성질을 설명할 수 없다. 수소가 장입된 피막과 그렇지 않은 피막 간의 커다란 반도체 성질의 차이는 피막 내에 장입된 수소에 기인한다고 여겨진다. Figure 19 과 20 에 나타낸 것 처럼, 피막의 반도체 성질에 직접적으로 영향을 주는 피막의 공간전하 정전용량과 donor 농도는 피막

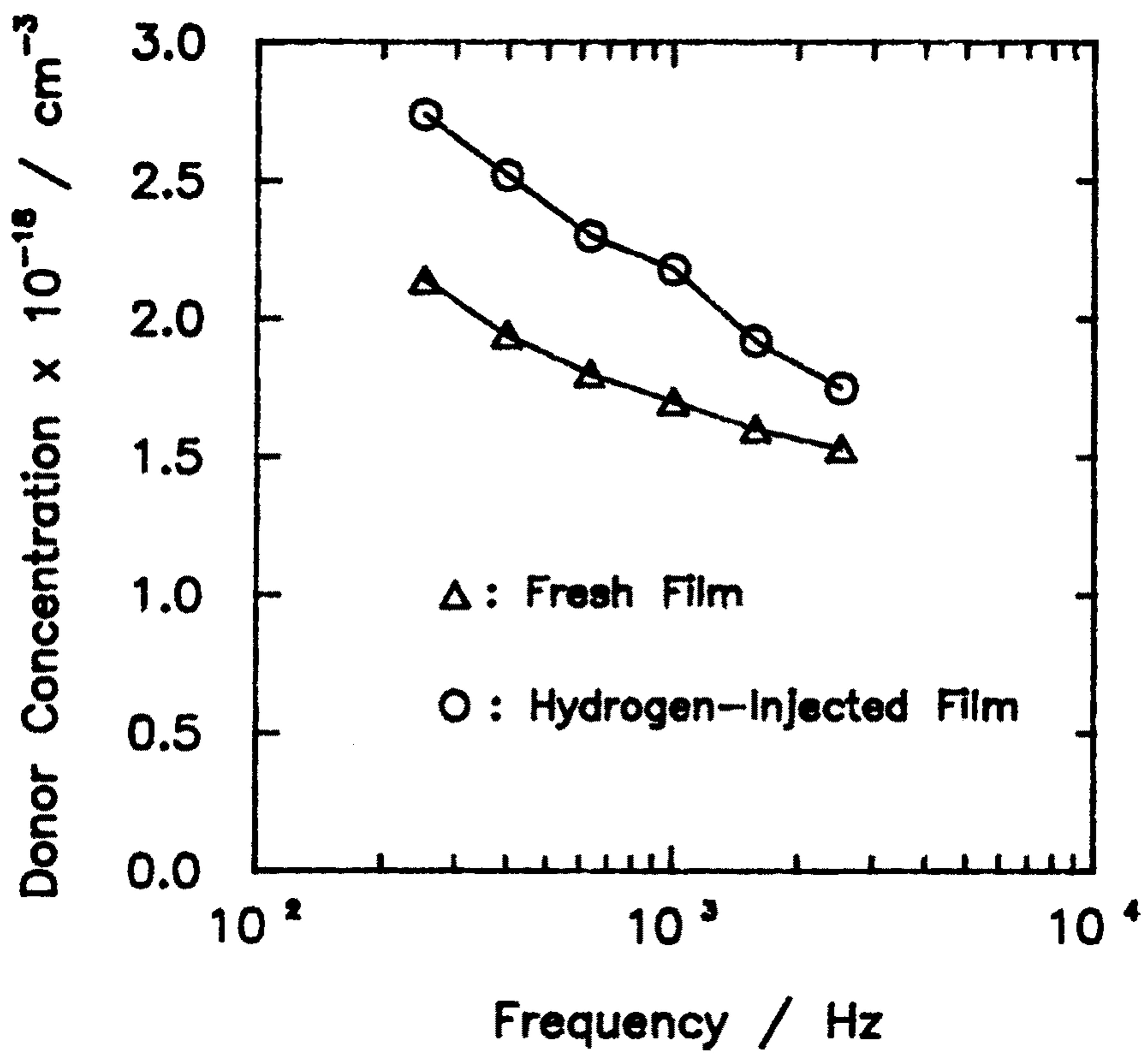


Fig. 21 Frequency dependence of the donor concentration for the fresh and hydrogen-injected passivating TiO<sub>2</sub> films.

내로 수소가 장입됨에 따라 크게 증가하였다. 이는 피막 내로 장입된 수소가 피막의 산소 공공농도를 변화시키지 않는다고 가정할 때, 수소가 이온화되기 때문이라 여겨진다.  $TiO_2$  부동태 피막은 n-형 반도체이기 때문에 피막 내에 장입된 수소가 donor로서 작용하기 위해서는 다음과 같은 형태로 이온화 되어야 한다.



결과적으로 수소에 기인한  $TiO_2$  부동태 피막의 반도체 성질의 향상은 피막 내에 장입된 수소가 이온화되어 donor로서 작용하기 때문이다.

#### 제 5 절 $SrTiO_3$ 광전극의 반도체 성질에 미치는 환원처리 온도의 영향

$SrTiO_3$  광전극에서 환원처리 온도에 따른 비저항을 Fig. 22에 나타내었다. 이때 환원처리 온도는 1073, 1273, 1473 K로 택하였다. 광전극의 비저항은 환원처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

$SrTiO_3$  광전극은 환원처리 과정에서 다음과 같은 반응으로 반도체화 된다.

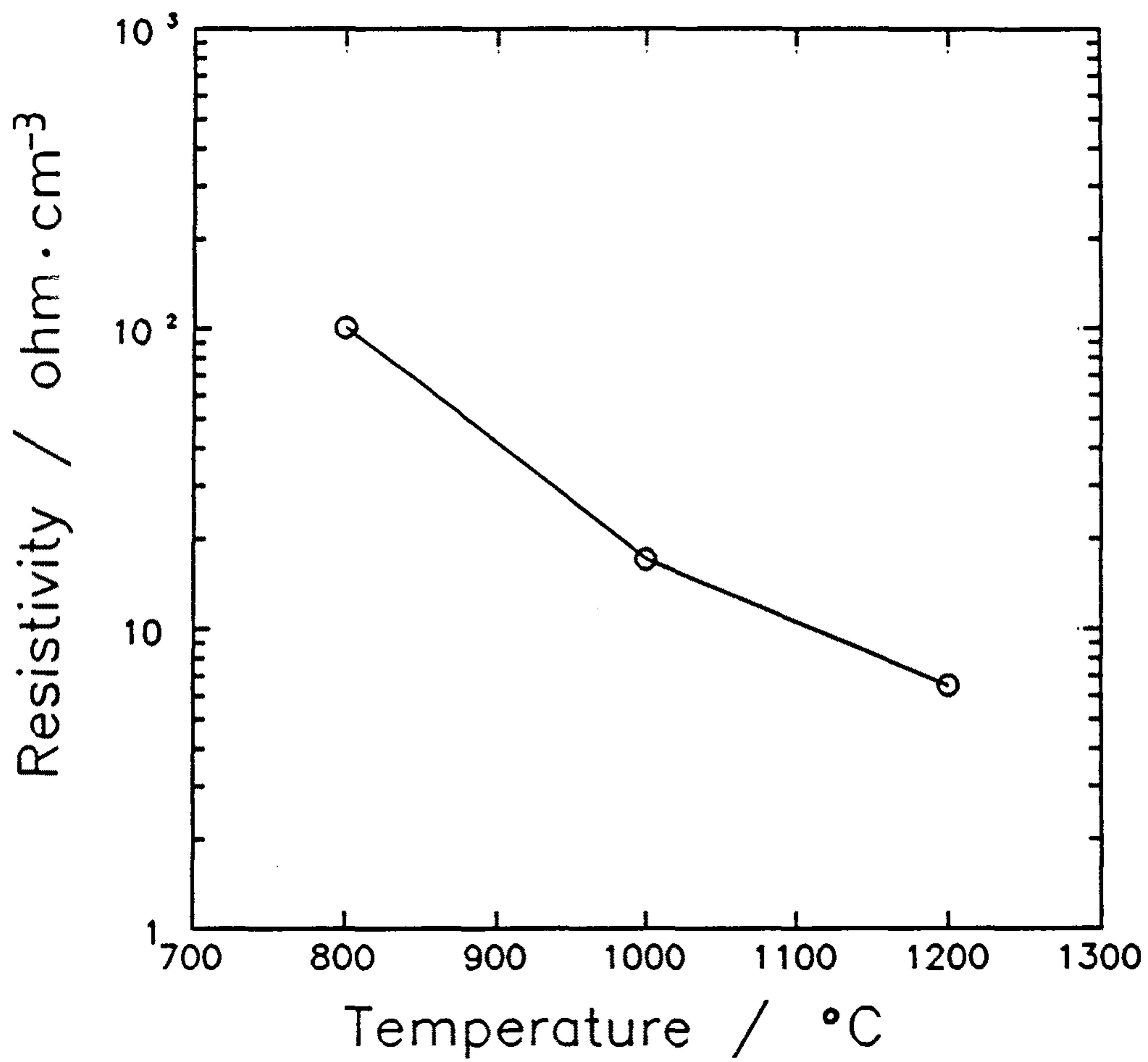


Fig. 22 Resistivity vs. reduction temperature for SrTiO<sub>3</sub> specimen.



여기서  $O$  는 정상자리의 산소 이온,  $V$  는 2 개의 산소 공공 (vacancy),  $e^-$  는 전자 (electron) 이다. 환원처리 온도가 증가함에 따라 소결체에 대한 평형 산소분압은 증가하게 된다. 이러한 상태를 만족하기 위해서 전극 내의 산소 공공도 산소분압의 증가에 따라 증가하게 된다.  $SrTiO_3$  반도체 전극에서는 산소 공공이 donor 로써 작용하기 때문에 산소 공공 농도의 증가는 donor 농도의 증가를 의미한다. 결과적으로 광전극의 비저항은 donor 농도의 증가로 인하여 감소하게 된다.

Figure 23 은 1273 K 에서 환원처리된  $SrTiO_3$  에서 공간전하 정전용량의 주파수 의존성을 보여 준다. 전극의 공간전하 정전용량은 인가전위가 증가함에 따라 초반에는 급격히 감소하다가 감소폭이 점점 완만해졌으며 전 인가전위 영역에서 주파수가 증가함에 따라 감소 하였다. 이는  $SrTiO_3$  광전극이 n-형 반도체화 되었음을 의미한다.

1273 K 에서 환원처리된  $SrTiO_3$  전극에서 얻어진 Mott-Schottky plot 을 Fig. 24 에 나타내었다. -1.0 에서 1.0 V vs. SCE 까지 넓은 인가전위 영역에서 Mott-Schottky plot 은 확실히 직선성이 만족 되었다. 이는 전극 내에서 donor 들이 균일하게 분포되어 있음을 지적해 준다. Mott-Schottky plot 의 기울기는 측정 주파수가 증가함에 따라 크게 나타났다. 이는 반도체 전극에 각각 다른 relaxation time 을 갖는 shallow donr

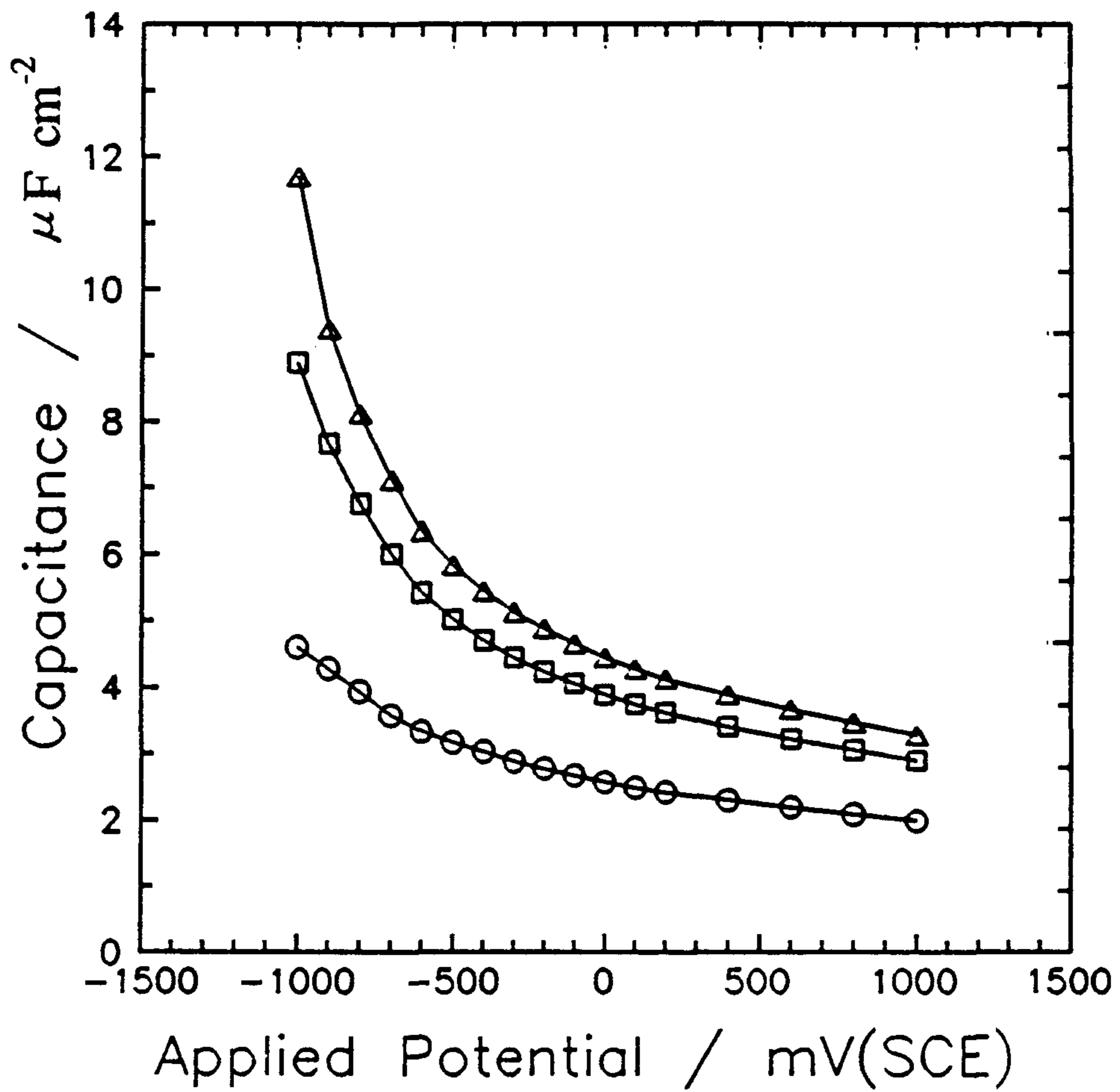


Fig. 23 Capacitance of the space charge layer as a function of applied potential, measured at various frequencies:  $\Delta$ , 398Hz;  $\square$ , 1KHz;  $\circ$ , 6.3KHz.

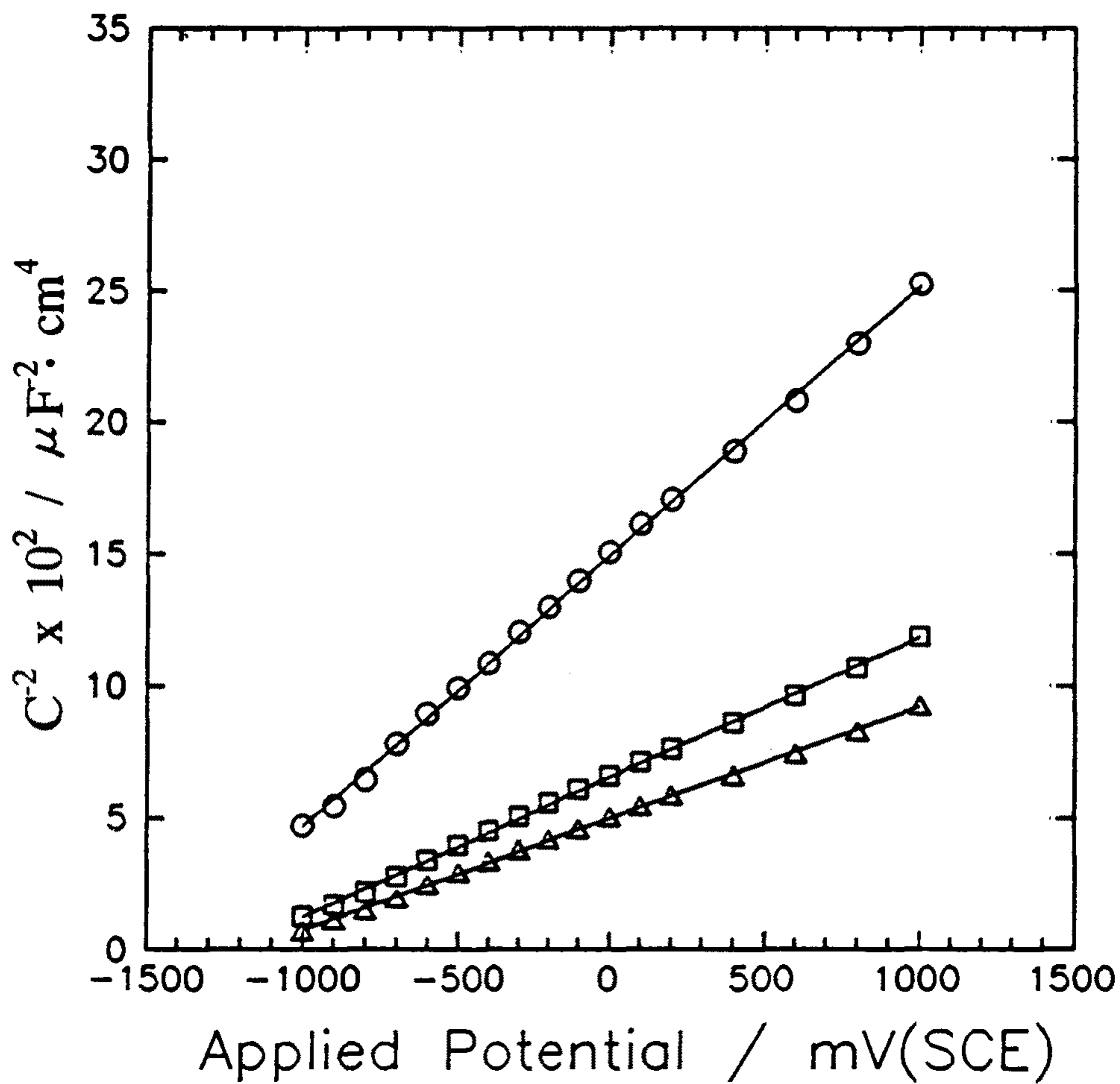


Fig. 24 Mott-Schottky plots obtained from SrTiO<sub>3</sub> / 1N NaOH system, measured at various frequencies:  $\Delta$  , 398Hz;  $\square$  , 1KHz;  $\circ$  , 6.3KHz.



준위, deep trap, surface states 등 불균일한 donor 분포들이 존재하기 때문이다[40]. 높은 주파수 영역에서의 공간전하 정전용량은 주로 shallow donor 준위의 이온화에 기인하기 때문에, 이 영역에서의 전기적 성질은 주로 이 준위들에 의해 결정 된다.

$\text{SrTiO}_3$  전극에서의 Mott-Schottky plot 은 직선성이 잘 만족되므로 donor 농도를 구하는데 있어서 Mott-Schottky 관계가 적용된다. Figure 25 는 각각 다른 온도에서 환원처리된 전극을 6.3 KHz 의 주파수에서 측정된 Mott-Schottky plot 을 보여준다. Mott-Schottky plot 의 기울기와  $\text{SrTiO}_3$  소결체의 유전상수인 322 를 Mott-Schottky 관계에 대입하면 각각의 조건에서의 전극의 donor 농도를 구할 수 있다. 이러한 과정을 거쳐 구해진 donor 농도를 Fig. 26 에 나타내었다. 환원처리 온도가 증가함에 따라 전극의 donor 농도는 증가하였다. 이러한 결과는 Fig. 20 에 나타낸 비저항의 변화와 잘 일치한다. 이상의 결과로부터  $\text{SrTiO}_3$  광전극의 전기적 성질의 향상은 환원처리 온도의 상승에 따른 donor 농도의 증가에 기인함을 알 수 있었다.

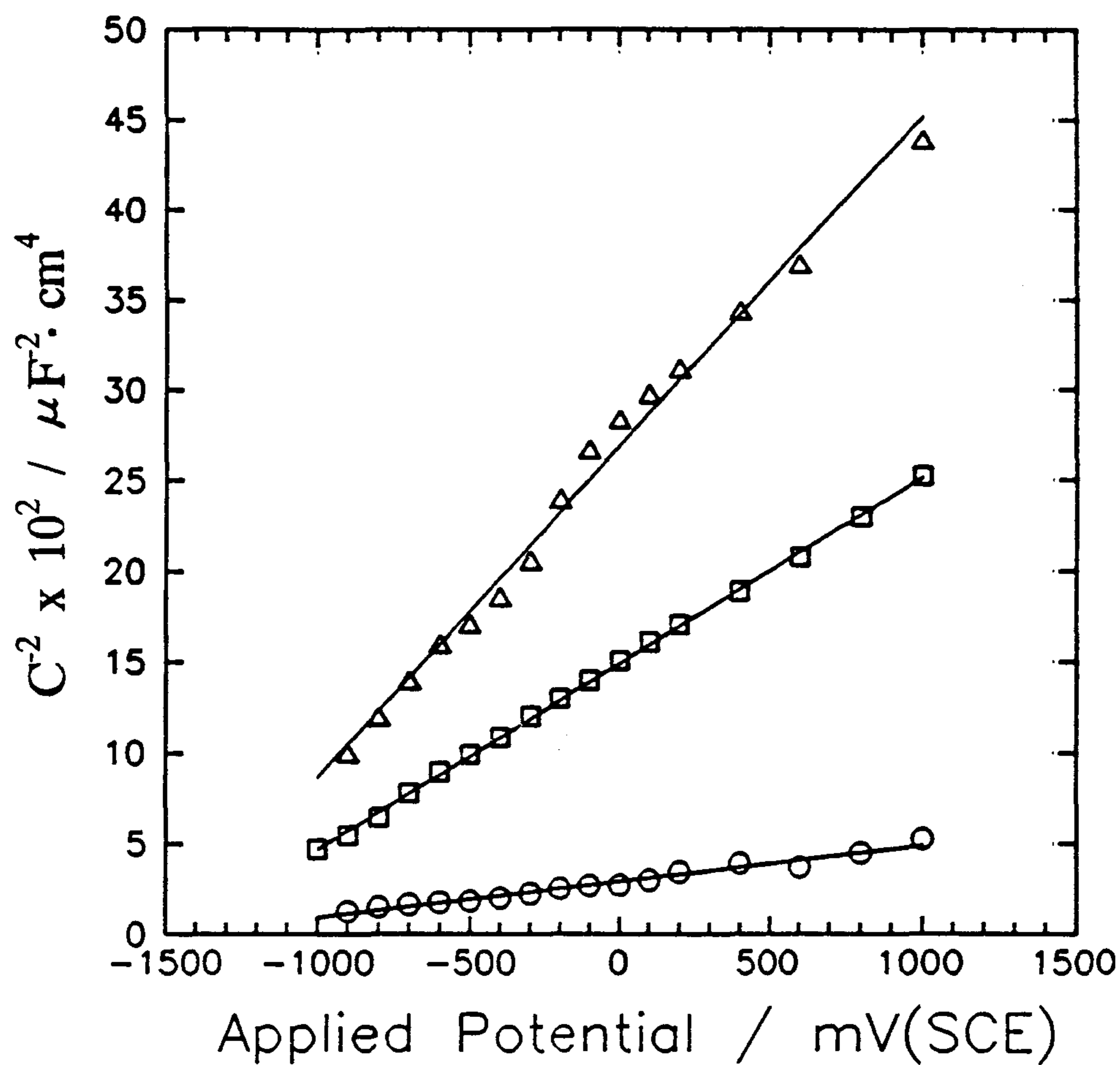


Fig. 25 Mott-Schottky plots obtained from SrTiO<sub>3</sub> electrode reduced at various temperatures, measured at the frequency of 1KHz:  
 $\Delta$  , 800 °C;  $\square$  , 1000 °C;  $\circ$  , 1200 °C.

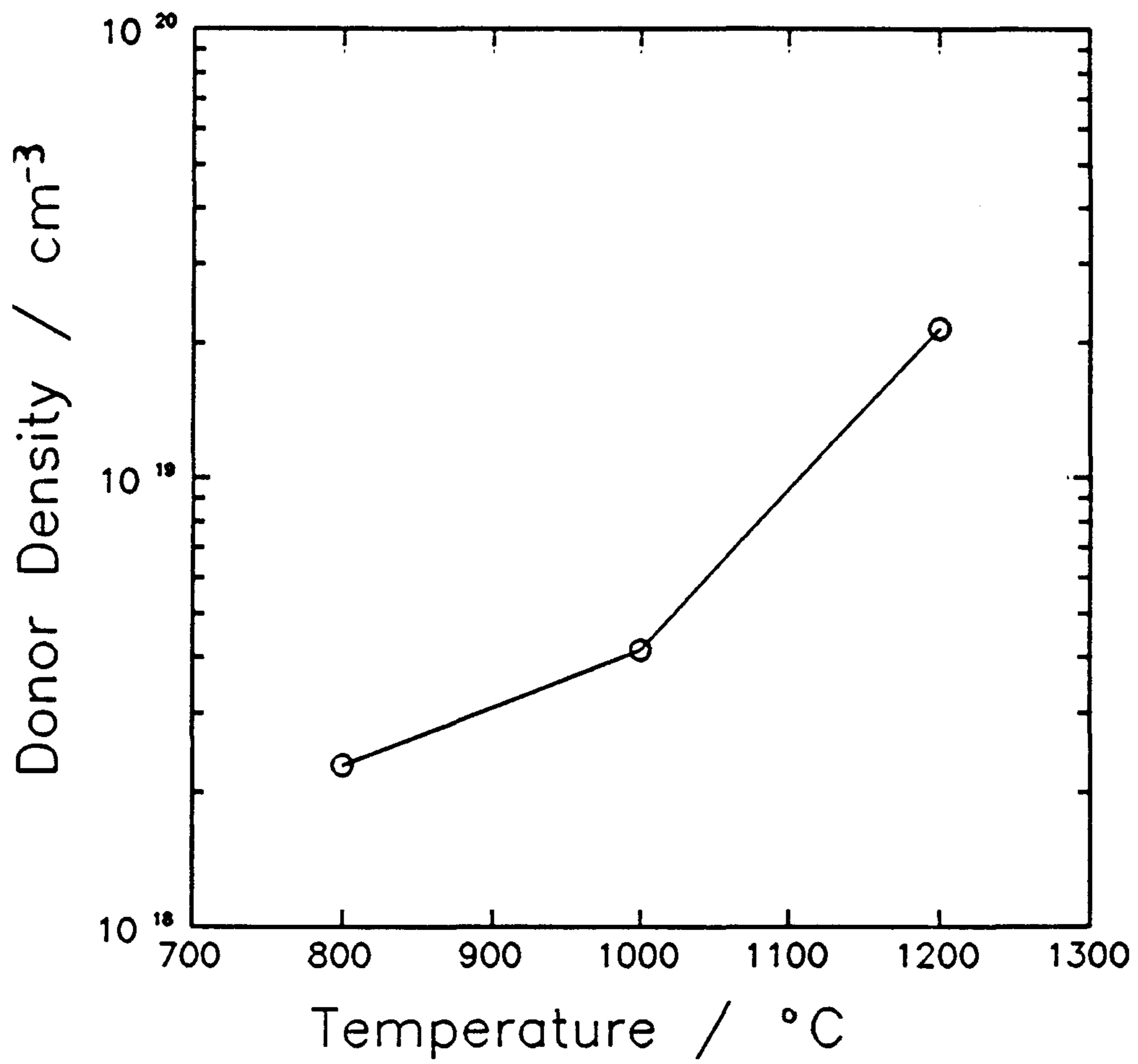


Fig. 26 Donor density obtained from the slope of Mott-Schottky plot.

## 제 5 장 결 론

광전기화학 전지에서 광전극으로 이용되는  $TiO_2$  부동태 피막과  $SrTiO_3$  소결체에서의 반도체 성질을 임피던스 측정을 통하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 50 V vs. SCE 의 전위에서 형성된  $TiO_2$  부동태 피막의 결정구조는 교류 전도도 측정과 X-선 회절 실험을 통하여 조사되었다. 이때 부동태 피막은 rutile 과 anatase 구조가 공존하는 결정상이었다.

2. 결정질 상태인 30 V (83 nm 두께) 와 50 V vs. SCE (106 nm 두께) 의 피막에서는 비직선성 Mott-Schottky plot 이 나타났다. 이러한 Mott-Schottky plot 의 분석으로 부터  $TiO_2$  부동태 피막에서의 donor 농도는 전해질/피막 계면으로 부터 피막 두께의 60 % 에 해당되는 지점까지는 거의 일정하며, 그 이후에서는 전해질/피막 계면에서 피막/금속 계면 쪽으로 감에 따라 크게 증가함을 알 수 있었다.

3. 5 v vs. SCE 에서 형성된 부동태 피막 (22 nm 두께) 에서는 비정질상이 나타났다. 이러한 결과는 이 피막에서 나타나는 비직선성 Mott-Schottky plot 이 단순히 불균일한 donor 분포 뿐만 아니라 피막 내에 존재하는 비정질상에 의하여

영향을 받고 있음을 지적해 준다.

4. 50 V vs. SCE 에서 형성된 피막에 수소가 장입되면 수소가 전혀 장입되지 않은 피막에 비하여 공간전하 정전용량과 donor 농도가 증가하였다. 이러한 결과는 부동태 피막 내로 장입된 수소가 donor 로써 역할을 하기 때문이다.

5. SrTiO<sub>3</sub> 전극에서의 비저항은 환원처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 전극의 donor 농도는 환원처리 온도가 증가함에 따라  $2.3 \times 10^{18}$  에서  $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  으로 증가하였기 때문이다.

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 부동태 피막 내에서의 donor 분포가 상당히 불균일함을 비직선성 Mott-Schottky plot 의 해석을 이용하여 확인 하였다. 또한 전기화학 방법을 이용하여 수소를 TiO<sub>2</sub> 부동태 피막 내로 장입시키고 SrTiO<sub>3</sub> 소결체의 환원처리 온도를 상승시켜, 이 두 전극의 반도체 성질을 향상시켰다.

## 참고 문헌

1. Y. Nishioka, S. Kimura, H. Shinriki, and K. Mukai, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 410.
2. J. W. Diggle, "Oxides and Oxide Films", Vol 2, Marcel Dekker Inc., New York, pp 167 (1973).
3. K. Leitner, J. W. Schultze, and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1561.
4. J. F. McAleer and L. M. Peter, *ibid.*, 129 (1982) 1252.
5. T. Ohzuku and T. Hirai, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1263.
6. N. G. Eror and U. Balachandran, *J. Solid State Chem.*, 42 (1982) 227.
7. J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *Appl. Phys. Lett.*, 28 (1975) 28.
8. I. Burn and S. Neirman, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3510.
9. V. A. Myamlin and Y. V. Pleskov, in "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York (1967).
10. R. Gomer and G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4413.
11. A. Heller, K. C. Chang, and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 697.
12. N. Chandra, J. K. Leland, and A. J. Bard, *ibid.*,

134 (1987) 76.

13. W. M. Shen, W. Siripala, M. Tomkiewicz, and D. Cahen, *ibid.*, 133 (1986) 107.

14. K. L. Hardee and A. J. Bard, *ibid.*, 124 (1977) 215.

15. R. Memming, *ibid.*, 125 (1978) 117.

16. M. Takahashi, K. Vosaki, and H. Kita, *ibid.*, 133 (1986) 266.

17. D.E. Scaife, *Solar Energy*, 25 (1980) 41.

18. A. J. Bard and M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1706.

19. H. Gerischer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8 (1978) 1422.

20. L. A. Harris and R. H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 1010.

21. K. Nakatani, s. Matsudaira, and H. Tsubomura, *ibid.*, 125 (1978) 406.

22. J. F. Juliano, F. Decker, R. Brenzikofer, and M. Abramovich, *ibid.*, 127 (1980) 2067.

23. J. H. Kennedy and K. W. Frese, *ibid.*, 123 (1976) 1683.

24. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1325.

25. M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 1914.

26. J. F. McCann and S. P. S. Badwal, *J. Electrochem.*

- Soc., 129 (1982) 551.
27. M. Tomkiewicz and J. M. Woodall, *ibid.*, 124 (1977) 1436.
28. P. A. Kohl, S. N. Frank, and A. J. Bard, *ibid.*, 124 (1977) 225.
29. H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Solar Energy*, 20 (1978) 443.
30. J. Augustynski, J. Hinden, and C. Stalder, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1063.
31. A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *ibid.*, 124 (1977) 1516.
32. C. Stalder and J. Augustynski, *ibid.*, 126 (1979) 2007.
33. A. Monnier and J. Augustynski, *ibid.*, 127 (1980) 1576.
34. P. H. M. DeKorte, L. G. J. DeHaart, R. U. E.'t Lam, and G. Blasse, *Solid State Commun.*, 38 (1981) 213.
35. M. F. Weber, L. C. Schumacher, and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2022.
36. K. Azumi, T. Ohtsuka, and N. Sato, *ibid.*, 134 (1987) 1352.
37. R. M. Torresi, O. R. Camara, and C. P. De Pauli, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1291.



38. Idem., *ibid.*, 32 (1987) 1357.
39. S. Kapusta and N. Hackerman, *ibid.*, 25 (1980) 949.
40. J. F. McCann and S. P. S. Badwal, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 551.
41. F. Di Quarto, A. Di Paola, and C. Sunseri, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1177.
42. W. C. Johnson and P. T. Panousis, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-18 (1971) 965.
43. J. Masterjian and C. A. Mead, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 1971.
44. S. R. Elliot, *Phil. Mag.*, 36 (1977) 1291.
45. K. K. Hahavadi and W. I. Milne, *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 30.
46. J. L. Delplancke and R. Winard, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 1539.
47. A. T. Fromhold, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 538.
48. M. H. Dean and U. Stimming, *Corrosion Science*, 29 (1989) 199.