

광전극으로서 TiO₂ 부동태 피막의 반도체 성질에 대한 연구

김창하·변수일

한국과학기술원 재료공학과

Semiconductive Properties of Passivating TiO₂ Film as Photoanode

Chang-Ha Kim and Su-Il Pyun

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

Abstract Semiconductive property of the passivating TiO₂ film was investigated by measuring the impedance of passivated titanium electrode in a 0.1 N NaOH solution. The passive film was prepared galvanostatically with 10 mA/cm² at formation potential of 50 V in a 1 N H₂SO₄ solution. The impedance measurement was conducted by superimposing an ac voltage of 5 mV amplitude with the frequency ranging from 5 to 10000 Hz on a dc bias (applied potential). The donor distribution in the film was depicted from the analysis of the non-linear slope of Mott-Schottky plot. The region with nearly constant concentration of donors near the electrolyte/film interface amounts at about 60 percent of the total film thickness and donor concentration increases largely with distance from the surface in an inner region near the film/metal interface. In a region of the film/metal interface the donor concentration showed a frequency dependence greater than in a region of the electrolyte/film interface. The result of donor concentration against frequency suggests a transition from crystalline to amorphous state with distance from the electrolyte/film interface in the passivating TiO₂ films. This is also confirmed by the ac conductivity measurement.

1. 서 론

TiO₂ 부동태 피막(passive film)은 n-형 반도체 성질을 갖고 있기 때문에 태양에너지 변환을 위한 광전극(photoanode) (1,2), thin film diode와 electrochromatic 재료(3) 등에 응용되어지고 있다. 각각의 분야에 TiO₂ 피막이 이용되기 위해서는 우수한 반도체 성질을 갖어야 하며 이러한 성질은 피막 내의 donor 농도(concentration)와 분포(distribution)에 따라 크게 영향을 받게 된다.

현재 까지 부동태 피막의 donor 농도를 조사하기 위하여 Mott-Schottky plot(C⁻² vs. V plot; C: space charge capacitance, V: applied potential)이 주로 이용되고 있다 (4,5). 대부분 이전 연구자들 (1, 6-8)은 이 plot을 해석하여 피막형성전위가 10

V 이상에서 형성된 TiO₂ 피막은 bulk 결정의 성질과 유사하게 되며, 피막 내에서 donor 분포도 일정하게 된다고 주장하였다. 이에 반하여 다른 부류의 연구자들(9,10)은 Mott-Schottky plot의 비직선성(nonlinearity)으로 부터 부동태 피막에서 donor 분포의 불균일성을 주장하였지만 정량적으로 분석하지는 못하였다. 이와같이 TiO₂ 부동태 피막 내에서 donor 분포는 아직까지 확실히 이해되지 못하고 있으며 피막의 반도체 성질에 커다란 영향을 미치는 비정질 정도와 donor 분포 간의 상호관계에 대하여 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 부동태 피막의 반도체 성질을 정확히 이해하기 위하여 donor 농도를 구하는데 있어서 먼저 Mott-Schottky plot에서 나타나는 비직선성에 대한 해석의 타당성을 제시하고 이러

한 해석방법으로 부터 부동태 피막 내에서 donor 분포를 조사하며 더불어 donor 분포와 결정구조와의 관련성을 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

모든 전기화학 실험은 용액과 접촉되는 면적이 1 cm²이며 300 K로 유지된 flat 시편용 cell (EG&G, Model KO235) 내에서 행하여졌다. 보조전극(counter electrode)은 백금망이었으며 saturated calomel 전극이 reference 전극으로 사용되었다. 순도가 99.9 %이며 두께가 0.25 mm인 titanium 박판 (Alfa Products) 위에 부동태 피막을 형성시키고 이것을 working 전극으로 사용하였다. 부동태 피막을 형성시키기 전에, 금속 위에 얇게 덮혀있는 산화피막은 HF(48%), HNO₃(65%)와 증류수를 1:4:5로 혼합시킨 용액에서 화학연마(chemical polishing)하여 제거시켰다. 이렇게 화학연마된 titanium 금속을 이미 24 h 동안 N₂ gas로 bubbling 된 1 N H₂SO₄ 용액 중에서 피막형성 전위가 50 V_{sce}가 될때까지 10 mA/cm²의 전류밀도를 가하여 Ti 금속 표면에서 산화 부동태 피막을 galvanostatically 형성시켰다. 형성된 피막은 색깔이 청색이었으며 ellipsometer(Gaertner Scientific Corp.)를 이용하여 두께를 측정한 결과 106 nm 이었다.

임피던스 측정 (impedance measurement) 은 potentiostat(EG&G, Model 273)와 연결된 two-phase lock-in amplifier(EG&G, Model 5208)를 사용하여 행하여졌다. 전해질로서 24 h 동안 N₂ bubbling된 0.1 N NaOH 용액이 사용되었다. 전기화학 cell에 인가되는 dc potential은 potentiostat를 이용하여 -1에서 2 V_{sce} 간을 변화시켰다. 또한 전기화학 cell의 임피던스는 인가된 각각의 dc potential에서 진폭이 5 mV인 교류전압을 5에서 10000 Hz 까지 변화시키면서 측정되었다.

3. 결 과

임피던스 측정으로 부터 구해진 전기화학 cell의 임피던스를 해석하기 위해서는 먼저 이 cell을 전자공학적인 등가회로(equivalent circuit)로서 표현해야 한다. 본 연구에서는 등가회로를 구성하기 위하여 Fig. 1에 나타난 Bode plot을 이용하였다. Fig.

1 (a)는 전기화학 cell의 임피던스와 주파수(frequency)의 관계를 나타내었고, Fig. 1 (b)는 위상차(phase shift)를 주파수(frequency)의 함수로써 나타내었다. 양극단의 주파수 영역에서 임피던스 값은 주파수에 거의 의존하지 않았으며 위상각(phase angle)은 zero에 근접하는 경향이 나타난 반면에, 중간 주파수 영역에서 임피던스는 주파수가 증가함에 따라 일정한 기울기로 감소하였으며 위상각은 위쪽으로 오목하게 나타났다. 이러한 곡선 개형은 낮은 주파수와 높은 주파수 영역에서 임피던스는 주로 저항성분만으로 구성되지만, 중간 주파수 영역의 임피던스는 정전용량(capacitance)과 저항성분이 합성되어 나타남을 암시해 준다.

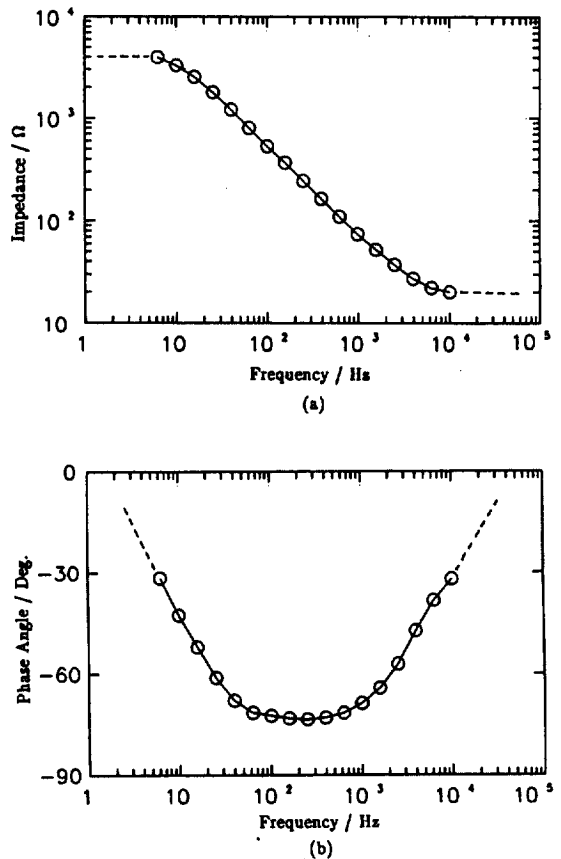


Fig. 1 Bode plot for the passivating TiO₂ film in 0.1 N NaOH solution. (a) impedance vs. frequency (b) phase angle vs. frequency

이상의 결과를 토대로 하여 구성된 등가회로는 Fig. 2에 나타낸 것처럼 부동태 피막의 space charge capacitance(C)와 피막의 저항(R)이 서로 병렬로, 그리고 이 연결에 전해질 저항(R_{el})이 직렬로 연결되어 있는 형태가 된다. 이상과 같이 구성된 등가회로의 각 성분들(C, R, R_{el})은 다음과 같은 관계로부터 계산할 수 있다.

$$Z = Z_{re} + jZ_{im}$$

$$= R_{el} + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad \dots (1)$$

여기서 Z_{re} 는 real 임피던스, Z_{im} 은 imaginary 임피던스, j 는 imaginary 단위를, 그리고 ω 는 radian 주파수 ($= 2\pi f$)를 가리킨다.

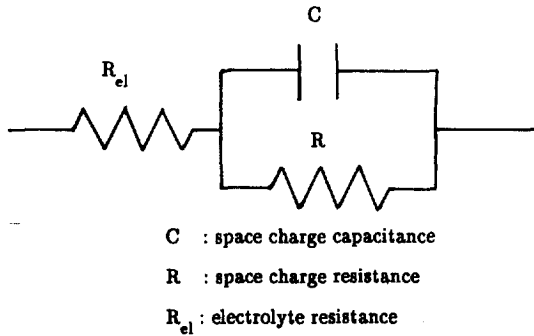


Fig. 2 Equivalent circuit obtained from the Bode plot.

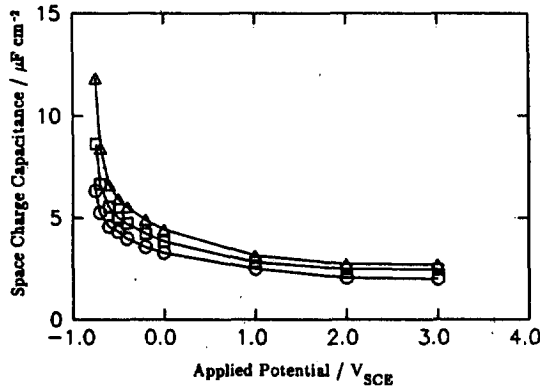


Fig. 3 Potential dependence of the space charge capacitance for the passivating TiO_2 film measured at various frequencies. Δ : 398 Hz ; \square : 1000 Hz ; \circ : 2510 Hz

Fig. 3은 TiO_2 부동태 피막의 space charge capacitance를 여러 주파수에서 인가전위(applied potential)의 함수로써 나타내었다. 인가전위가 증가함에 따라 space charge capacitance는 감소하다가 $2V_{SCE}$ 근처에서는 거의 변화가 없었으며, 주파수가 감소함에 따라 정전용량(capacitance)은 전 인가전위(applied potential) 영역에서 증가하였다. 이러한 곡선 개형은 titanium 위에 형성된 부동태 피막이 확실히 n-형 반도체 성질을 띠고 있으며 $2V_{SCE}$ 근처에서 피막이 완전하게 space charge layer로 변화됨을 지적해 준다.

TiO_2 부동태 피막의 상대유전상수(relative dielectric constant)는 space charge capacitance의 인가전위 의존성이 거의 나타나지 않는 $2V_{SCE}$ 에서 피막이 완전하게 space charge layer가 된다고 가정하여 다음과 같은 평형 축전기(parallel capacitor)에 대한 식을 이용하여 구하였다.

$$C = \epsilon_0 k \frac{A}{w} \quad \dots (2)$$

여기서 ϵ_0 는 진공에서 유전상수, K 는 반도체 전극의 상대유전상수, A 는 시면의 면적, 그리고 w 는 space charge layer의 넓이를 가리킨다. 이러한 관계로부터 구해진 TiO_2 부동태 피막의 상대유전상수 K 를 주파수의 함수로써 Fig. 4에 나타내었다.

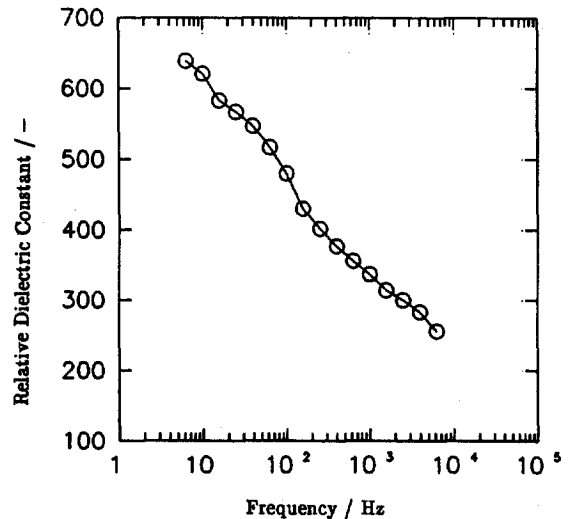


Fig. 4 Frequency dependence of the dielectric constant for the passivating TiO_2 film.

주파수가 증가함에 따라 피막의 상대유전상수 K는 계속하여 감소하였다. 그러나 전 주파수 영역에서 유전상수는 반도체인 경우에서의 값인 100보다 크게 나타났다. 이러한 커다란 유전상수는 반도체에서 보다 반도체 피막 내에 과다하게 존재하는 산소공공(oxygen vacancy) (11) 에 기인한 space charge polarization 때문이라 여겨진다.

4. 고찰

현재까지 광전기화학 cell에서 반도체 전극의 donor 농도(concentration)는 Mott-Schottky 관계를 이용하여 주로 구해지고 있으며(4,5)이 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C^{-2} = (2/qN_d\epsilon_0K) (V - V_{fb} - kT/q) \dots \dots \dots (3)$$

여기서 q는 전자의 하전량, ϵ_0 는 진공에서 유전상수, K는 반도체 전극의 상대유전상수, N_d 는 피막의 donor 농도, V는 인가전위, V_{fb} 는 flat band 전위, k는 Boltzmann 상수, 그리고 T는 절대온도(absolute temperature)를 가리킨다. Mott-Schottky 관계로

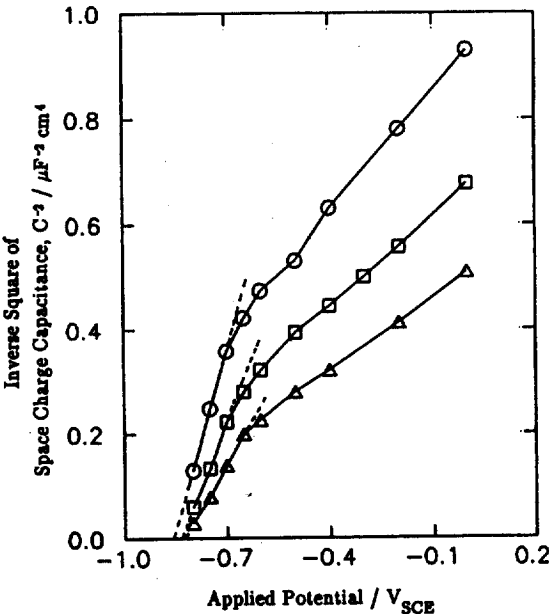


Fig. 5 Mott-Schottky plots for the passivating TiO₂ film. Δ : 398 Hz ; □ : 1000 Hz ; ○ : 2510 Hz

부터 반도체 전극의 donor 농도를 구하기 위해서는 먼저 C⁻² vs. V의 plot이 직선관계를 갖어야 한다. Bulk 결정에서는 이 직선성이 잘 만족되므로 donor 농도를 구하는데 있어서 일반적으로 Mott-Schottky 관계가 적용되고 있다 (12, 13).

박막(thin film)에서는 bulk 결정과는 달리 비직선성인 Mott-Schottky plot이 나타난다고 알려져 있다 (1, 6-10). Fig. 5에 나타난 TiO₂ 부동태 피막의 Mott-Schottky plot도 역시 비직선성을 나타내고 있다. 이러한 Mott-Schottky plot의 비직선성은 박막 반도체의 donor 농도를 구하는데 있어서 대부분 이전 연구자들 (1, 6-8)에 의하여 항상 무시되어왔다. 그들은 C⁻² vs. V 곡선의 변곡점(inflexion point)에서 film이 완전하게 space charge layer가 된다고 가정하여, C⁻² = 0가 되는 지점에서 변곡점까지의 linear 부분의 기울기만을 Eq. (3)에 대입하여 donor 농도를 구하였다. 이러한 방법은 film 내에서 donor들이 균일하게 분포되어 있다는 전제 하에서 유효하다고 생각된다.

만일 film이 변곡점에서 완전하게 space charge layer가 된다면 이 지점보다 더 큰 인가전위(applied potential)가 가해지는 지역에서는 측정되는 space charge capacitance 값의 변화가 거의 나타나지 않아야 할 것이다. 그러나 박막의 경우에는 Fig. 5에 나타난 것처럼 변곡점 이후에서도 계속하여 인가전위의 증가에 따라 space charge capacitance의 변화가 나타났다. 이는 변곡점 이후에서도 인가전위에 따라 charge의 생성이 계속되고 있으며 생성되는 양도 전위의 변화에 크게 의존함을 지적해 준다. 따라서 부동태 피막의 donor 농도를 측정하는데 있어서 변곡점 보다 높은 인가전위에서 C⁻² vs. V 곡선의 변화양상은 결코 무시할 수 없게 된다. 실제로 박막 반도체의 donor 농도를 구하는데 있어서 Mott-Schottky plot에서 나타나는 비직선성을 고려해야 한다는 주장은 일부 연구자들(9,10)에 의하여 제시되었다. 그들은 이러한 비직선성의 해석으로 부터 부동태 피막 내에서 donor의 분포가 불균일하게 분포되어 있을 가능성을 보고하였지만 실제로 정량적으로 분석하지는 못하였다.

본 연구에서는 TiO₂ 부동태 피막의 donor 분포를 조사하기 위하여 Mott-Schottky 관계를 일반

확시킨 또 다른 C^{-2} vs. V 곡선의 해석 방법을 도입하고자 한다 (14). 반도체 내에서의 donor 농도는 Mott-Schottky plot의 순간적인 기울기와 직접적으로 관련이 있기 때문에 space charge layer 넓이(w)에 따른 donor 농도($N(w)$)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N(w) = \frac{2}{qK\epsilon_0 A^2} \cdot \frac{1}{d(1/C^2)/dV} \dots\dots (4)$$

이러한 경우에 $N(w)$ 는 space charge layer의 edge 지점, 즉 electrolyte/film 계면으로 부터 space charge layer의 넓이(w)만큼 떨어진 지점, 에 해당되는 donor 농도를 가리킨다. 우선 측정된 C^{-2} vs. V 곡선으로 부터 순간적인 기울기, $d(1/C^2)/dV$ 를 각각의 인가전위(V)에서 구한 다음, 이 기울기와 Fig. 4에 나타낸 상대유전상수 K 와 상수값 q, ϵ_0, A 를 Eq. (4)에 대입하게 되면 각각의 인가전위에서의 $N(w)$ 를 구할 수 있다. Fig. 3에서 표시된 인가전위에 따른 C 와 상수값 K, ϵ_0, A 를 Eq. (2)에 대입하면 각각의 인가전위에 해당하는 space charge layer의 넓이 (w), 즉 electrolyte/film 계면으로 거리, 를 구할 수 있다.

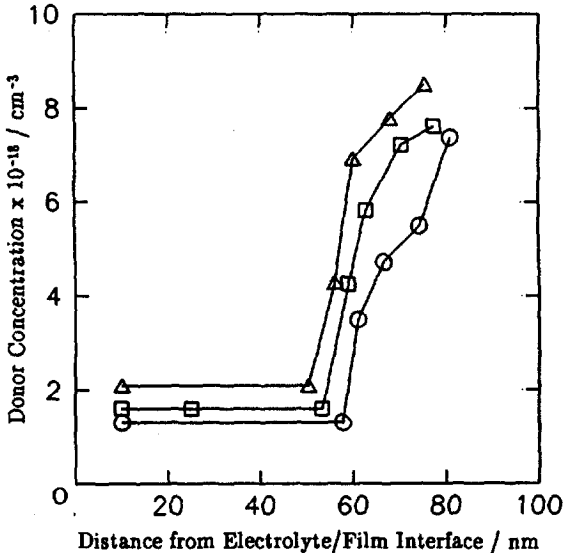


Fig. 6. Distance from electrolyte/passivating TiO₂ film interface vs. donor concentration measured at various frequencies. Δ : 398 HZ ; □ : 1000 HZ ; ○ : 2510 HZ

이렇게 구해진 부동태 피막의 donor 농도 $N(w)$ 를 electrolyte/film 계면으로 부터 거리 w (space charge layer의 넓이)에 따라 Fig. 6에 나타내었다. 전해질 근처 film 내에서는 거의 일정한 donor 농도가 나타났지만 금속 근처 film에서는 거리에 따라 donor 농도가 크게 증가하였다. TiO₂ 부동태 피막 내에서 donor의 불균일한 분포는 valve 금속에서 필름의 형성과정과 연관지어 설명할 수 있다. 전해질에서 부동태 피막이 형성될 때 금속은 금속 이온의 공급원이 되며 전해질은 산소이온의 공급원이 된다. Titanium과 같은 valve 금속의 산화 과정은 피막 내에 걸리는 높은 전기장에 의한 space charge 이온의 빠른 이동에 의하여 이루어 진다 (15). 이러한 상황에서 금속 근처의 피막 내에서는 전해질 근처보다 금속 이온이 과다하게 존재하게 되며 산소이온의 분포는 이와 반대경향이 나타나게 된다. TiO₂ 부동태 피막은 산소 이온의 결핍에 의하여 n-형 반도체가 된다. 따라서 금속이온이 과다하게 존재하는 영역에서 stoichiometry의 조건을 만족시키기 위하여 산소 공공도 이에 상응하여 과다하게 존재하기 때문에 금속 근처 film 내에서 donor 농도는 거리에 따라 크게 증가하게 된다.

Donor 농도(concentration)의 주파수 의존성은 반도체 내에서 donor 분포를 연구하는데 중요한 역할을 하게 된다. Donor level에서 전자의 jump 주파수(f)는 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = f_0 \exp(-E_i/kT) \dots\dots\dots (5)$$

여기서 f_0 는 전자 진동수(electronic frequency)이며 E_i 는 donor level의 활성화 에너지(activation energy)를 가리킨다. 이러한 관계에서 donor level의 깊이(E_i)가 깊을수록 이 level에서 전자의 jump 주파수는 낮게 된다. 따라서 여러 deep donor level들이 존재하는 반도체 피막은 다양한 전자의 jump 주파수들을 갖고있기 때문에 하전을 띤 이온 농도의 주파수 의존성이 크게 나타나게 된다. Fig. 7은 피막 표면으로 부터 30 nm와 70 nm에 해당되는 지점에서 donor 농도의 주파수 의존성을 나타내었다. 이러한 의존성은 전해질 근처 보다 금속 근처에서 훨씬 크게 나타났다. 결국 부동태 피막의 금속 근처에서는 여러 level의 donor들이 존재하게

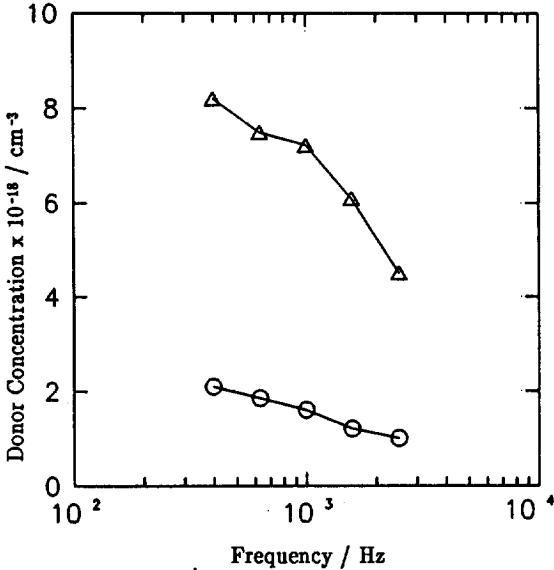


Fig. 7 Frequency dependence of the donor concentration measured at two different distances from electrolyte/passivating TiO₂ film interface. ○ : 30 nm ; □ : 70 nm

될 것이다. TiO₂ 부동태 피막 내에서는 단지 산소 공공(oxygen vacancy) 만이 donor로써 작용하기 때문에 여러 donor level 들의 존재를 설명하기 위해서는 외부에서 dopant들이 첨가되지 않는 이상, 피막은 비정질 상태이어야 가능할 것이다. 이러한 사실로부터 전해질 근처 피막에서는 결정질에 가까운 상(phase)이 존재하며, 금속 근처 피막에서는 비정질 상이 존재하게 될 것으로 추정된다.

본 연구에서는 피막 내의 비정질 상의 존재를 확인하기 위하여 교류 전도도(ac conductivity)를 측정하였다. 재료의 교류 전도도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 K \tan\delta \dots \dots \dots (6)$$

여기서 $\tan\delta$ 는 loss factor를 가리킨다. 이 전도도의 주파수 의존성($S = d \ln \sigma_{ac} / d \ln \omega$)은 재료의 결정 구조를 이해하는데 중요한 역할을 하게 된다(16, 17). 이 연구 결과에 의하면 S는 결정상에서 거의 zero에 가까운 값을, 비정질 상에서는 거의 0.8에서 1 사이의 값을 나타낸다. Fig. 8은 TiO₂ 피막에

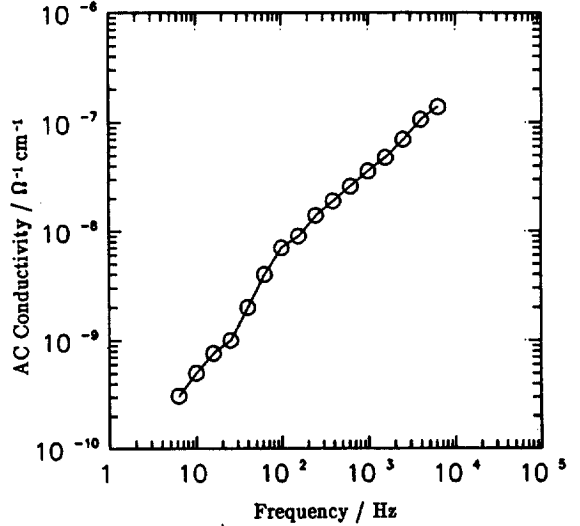


Fig. 8 Frequency dependence of the ac conductivity for the passivating TiO₂ film.

서 얻어진 교류전도도의 주파수 의존성을 나타내었다. S는 거의 0.88로 상당히 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 우리는 TiO₂ 부동태 피막내에서 비정질 상의 존재를 또한 추정할 수 있었다.

5. 결 론

TiO₂ 부동태 피막의 임피던스 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂ 부동태 피막의 C⁻² vs. V관계를 plot 한 결과, 직선성으로부터 벗어난 곡선이 나타났다. 이러한 비직선성의 해석으로부터 부동태 피막은 전해질/피막 계면 근처에서 donor 농도가 일정하다가 금속 계면 근처에서 급격히 증가하는 불균일한 donor 분포를 나타냈다.
2. 전해질 계면 근처보다 금속 계면 근처에서의 donor 농도에 대한 주파수 의존성이 훨씬 크게 나타났다. 이는 전해질 계면 근처에는 결정질이 우세한 영역이 나타나지만 부동태 피막 내부에는 비정질상이 존재함을 의미하며 이상의 존재는 교류 전도도의 주파수 의존성으로부터 추정할 수 있었다.

참고문헌

1. J. F. McAleer and L. M. Peter, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1252-60.

2. K. Leitner, J. W. Schultze and U. Stimming, *ibid.*, 133 (1986) 1561-68.
3. T. Ohzuku and T. Hirai, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1263-66.
4. J. F. McCann and S. P. S. Badwal, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 551-59.
5. S. Kapusta and N. Hackerman, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 949-55.
6. R. M. Torresi, O. R. Camara, C. P. Depauli and M. C. Giordano, *ibid.*, 32 (1987) 1291-301.
7. M. F. Weber, L. C. Schumacher and M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2022-28.
8. K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, *ibid.*, 134 (1987) 1352-57.
9. W. Gissler and R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1710-14.
10. F. DiQuarto, A. DiPaola and C. Sunseri, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1177-84.
11. "American Institute of Physics Handbook", 3rd ed., Dwight E. Gray, Editor, pp. 5-123, McGraw Hill, New York (1972).
12. J. F. Dewald, *Bell Syst. Tech. J.*, 39 (1960) 615-39.
13. P. Salvador, *Solid State Commun.*, 34 (1980) 1-4.
14. G. I. Roberts and C. R. Crowell, *Solid-St. Electron*, 16 (1973) 29-38.
15. A. T. Fromhold Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 538-49.
16. S. R. Elliott, *Phil. Mag.*, 36 (1977) 1291-304.
17. H. Jain and J. N. Mundy, *J. Non-Cryst. Solids*, 91 (1987) 315-23.