

## 태양광 변환을 위한 p형 GaAs 광전극의 전기적 특성

윤기현 · 이정원 · 강동현\*

연세대학교 세라믹공학과

\*수원대학교 전자재료공학과

(1995년 7월 20일 접수)

### Electrical Properties of p-GaAs Photoelectrode for Solar Energy Conversion

Ki Hyun Yoon, Jeong Won Lee and Dong Heon Kang\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Dept. of Electronic Mater. Eng., The Univ. of Suwon

(Received July 20, 1995)

#### 요 약

광전기 화학 변환을 위한 반도체 전극으로서 p-GaAs 전극을 사용하여 광변환 특성을 조사하였다. 광 조사시 cathodic photocurrent는  $-0.7(V \text{ vs. SCE})$  정도에서 나타나기 시작하였고, GaAs의 band gap에 해당하는 870~880 nm 부근에서 광응답이 시작되었다. 광원으로 Xe lamp 사용시 최대 변환 효율은 400 nm 부근에서 약 35% 정도였다. p-GaAs 전극의 전위에 따른 정전 용량측정 결과 100 Hz와 300 Hz의 주파수에서 interface states의 activation에 의한 정전 용량 피크가 나타났으며 이는 GaAs의 밴드 갭의 1/3(one-third rule)에 해당하는 위치로 GaAs-전해질 계면에 많은 interface states가 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 Mott-Schottky 방법으로 계산한  $V_n$ 와 광전류-전압 곡선의 onset 전위는 GaAs-전해질 계면에 존재하는 많은 interface states에 의한 전하의 trap으로 인해 약 1.1 V의 차이가 나타났다.  $WO_3$  박막이 증착된 p-GaAs 전극의 경우, p-GaAs 전극보다 더 빠른 onset 전위와 더 큰 광전류 밀도를 얻을 수 있었으며 이는 광 조사시 p-GaAs 기판뿐 아니라  $WO_3$  박막에서의 전하생성 효과 및 GaAs 기판에서 생성된 전하들이  $WO_3$  박막을 통해 효과적으로 전해질로 이동한 영향으로 설명된다.

#### ABSTRACT

Photoelectrochemical properties of p-GaAs electrode have been investigated. I-V characteristic shows that the cathodic photocurrent is observed at  $-0.7 V \text{ vs. SCE}$ . The photoresponse at near 870~880 nm wavelength indicates that the photogenerated carriers contributed to the observed current. The maximum conversion efficiency of 35% is obtained for a Xe lamp light source at 400 nm. In C-V relation, capacitance peaks appeared at the frequencies of 100 Hz and 300 Hz due to the activation of the interfacial states which exist at the energy level corresponding to the one-third of the GaAs band gap. The difference of about 1.1 V between flatband potential ( $V_n$ ) from the Mott-Schottky method and onset voltage from I-V curve is observed due to the trap of carriers at the interfacial states in the boundary between GaAs and electrolyte. In case of  $WO_3$  deposited p-GaAs electrode, higher positive onset current and photocurrent density are obtained. This can be explained by the fact that carriers are generated by light penetrated into the  $WO_3$  thin film as well as p-GaAs substrate and then move into the electrolyte effectively.

**Key words:** Photoelectrochemical conversion, P-GaAs, Interface state, Flatband potential,  $WO_3$  thin film

#### 1. 서 론

반도체 전극을 이용한 광전기 화학 전지는 태양 에너지를 수소와 같은 저장 가능한 화학 에너지로 변환시킬

수 있다는 점에서 많은 주목을 받아 왔다<sup>1,2)</sup>. 지구표면에 도달하는 태양광 중 가장 단파장은 390 nm로 빛의 세기가 작기는 하지만 3.2 eV의 photon energy에 해당하므로 물이 수소와 산소로 분해되는데 필요한 열역학적

자유 에너지 변화인 분자당 2.46 eV보다 높다. 그럼에도 불구하고 물이 태양광에 의해 수소와 산소로 분해되지 못하는 이유는 물의 광흡수 계수가 작아 단파장 영역의 빛을 흡수하지 못하며 또한 초기 분해 생성물이 수소와 산소로 분해되지 않고 다시 물로 재결합하기 때문이다. 반면 반도체 전극을 이용하여 물의 광 분해가 가능한 이유는, 반도체의 광흡수 계수가 크고, 분리된 두 개의 전극에서의 반쪽 반응(half reaction)을 통해 반응이 일어나므로 재결합이 일어나지 않고 수소와 산소로 분해되기 때문이다<sup>2)</sup>. 따라서 광에 의해 발생된 전자들을 이 동시켜 각각의 전극 반응을 효과적으로 유도하기 위한 적절한 반도체 전극의 개발은 물의 광분해 연구에 필수적이라 할 수 있다.

최근 전극의 연구 개발 경향을 보면 종래 보고 되어 오던  $\text{TiO}_2$ ( $E_g: 3.0 \text{ eV}$ )<sup>3)</sup>,  $\text{SrTiO}_3$ ( $E_g: 3.2 \text{ eV}$ )<sup>4)</sup>,  $\text{BaTiO}_3$ ( $E_g: 3.3 \text{ eV}$ )<sup>5)</sup>,  $\text{SnO}_2$ ( $E_g: 3.4 \text{ eV}$ )<sup>6)</sup> 등의 전극재료들이, 변환 기구 구성시 우수한 화학적 안정성에 비하여 큰 밴드 갭으로 인해 태양 광의 많은 부분을 차지하는 가시광선 영역(400~700 nm)을 활용하지 못하고 낮은 변환 효율만을 보인다는 단점으로 인하여 점차  $\text{Si}$ ( $E_g: 1.1 \text{ eV}$ )<sup>6)</sup>,  $\text{GaAs}$ ( $E_g: 1.43 \text{ eV}$ )<sup>7)</sup>,  $\text{GaP}$ ( $E_g: 2.4 \text{ eV}$ )<sup>8)</sup>, amorphous  $\text{Si}$ ( $E_g: 1.4 \text{ eV}$ )<sup>9)</sup> 등과 같이 밴드 갭(band gap)이 작은 물질에 대한 연구로 그 방향이 이동되고 있는 실정이다. 그러나 이러한 재료들은 가시광선 영역의 빛을 활용할 수 있고 고효율을 보이는 등의 장점이 있으나, 장기간 사용시 안정성 등의 문제가 남아 있으므로, 밴드 갭이 큰 산화물 반도체에 다른 산화물을 고용시켜 밴드 갭을 감소시키거나 감광 특성을 향상시키는 방법, 각각의 원소의 활동도보다 2 원계 산화물의 활동도가 더 크다는 사실을 기초로 혼합 산화물 고용체를 제조하는 방법 또는 가시광선 영역의 빛을 활용할 수 있는 밴드 갭이 작은 물질의 안정성을 확보하기 위하여 밴드 갭이 작은 반도체 표면에 다른 물질을 피복하는 등의 새로운 구조를 갖는 전극의 제조가 시도되고 있다<sup>8-11)</sup>. 또한 이러한 연구 경향은 광변환 특성을 좌우하는 요인으로, 적절한 광흡수 계수 그리고 전자들이 충분히 생성될 수 있는 공핍층의 두께와 전하의 효과적인 이동을 위한 적절한 농도 등의 반도체 전극재료의 자체 물질 뿐 아니라 전해질 또는 이형물질과의 접촉시 전자들의 재결합 중심(recombination center)으로 작용하거나 Fermi level pinning을 야기하는 계면 상태(surface or interface states), 결함(defects) 등에 대한 연구의 중요성을 더욱 부각시키게 되었다<sup>12)</sup>.

따라서 본 연구에서는 Si에 비해 밴드 갭은 커서 광

응답이 더 단파장에서 일어나는 광 흡수시 직접 전이(direct transition)를 일으켜 광흡수 계수(optical absorption coefficient,  $\alpha$ )가 크므로 solar cell에서 absorber로 사용되어 온 물질인 GaAs를 p형 전극 재료로 택하여 전위 및 입사광의 파장변화에 따른 광응답 특성을 알아보고 정전용량과의 관계를 통하여 전극 계면상태를 연구하고자 한다. 더불어 p-GaAs 전극의 변환 효율을 증진시키고자  $\text{WO}_3$  박막을 e-beam evaporation 방법으로 증착한 후 그 변환 특성의 관찰을 통하여 다결정 산화물 형태로 제작하기가 매우 어려운 p-형 전극재료<sup>13)</sup>로서의 가능성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

p-GaAs 전극을 제조하기 위해서는 Zn가 도핑된 (100) GaAs 웨이퍼를 사용하여, 아세톤, 중류수, 에탄올 등으로 잘 세척, 건조하였다. 표면에 존재할 것으로 예상되는 Gallium 계 산화층의 제거를 위하여  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$  를 3:1:1의 부피 비로 혼합한 etchant 용액에서 6초 동안 담근 후 6M HCl 용액에서 15초동안 etching 하였다. 전기적 특성 측정은 etching 전, 후에 각각 행하였다. GaAs의 ohmic 접촉을 위하여 In-Ga eutectic alloy를 기판 뒷면에 바른 후 상온용 silver paste(Dofite)와 구리 평판을 사용하여 도선을 부착하였다. 이렇게 준비된 시편을 테스케이터에서 24시간 건조한 후 전해질과 접촉하는 표면을 제외한 나머지 부분의 접촉을 막기 위해 epoxy resin(Devcon Corp., U.S.A.)을 사용하여 봉하였다. 전해질로는 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다. 광전기 화학 변환을 위한 cell은 위와 같이 제조한 p-GaAs 전극과 Pt 평판에 Pt wire를 spot welding하여 제작한 대전극 그리고 기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode, Toa Electro. Ltd., Japan)로 구성하였다. 기준전극과 일 전극(Working Electrode)인 반도체 전극과의 정확한 전위차를 측정하기 위해 Luggin Harber 모세관을 만들어 반도체 전극 바로 밑에 오도록 제작하였다. 광원으로는 150W Xenon lamp(Osram Corp. Ltd. Japan)를 사용하였다. 한편 GaAs에 입혀진  $\text{WO}_3$  막이 광전기 화학 변환에 미치는 효과를 알아보기 위하여 99.99%의 고순도  $\text{WO}_3$  granule을 e-beam source로 사용하여  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr,  $30 \text{ \AA}/\text{min}$  정도의 증착 속도로  $\text{WO}_3$  박막을 증착하였다. 증착 후 수용액에서의  $\text{WO}_3$  박막의 degradation 방지 및 결정화를 위하여 siliconit 발열체를 이용한 전기로를 이용하여 일반적인 fast firing 방법으로  $400^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하였다. Ellipsometry로 측정된  $\text{WO}_3$  박막의 두께는 약

400 Å이었다. WO<sub>3</sub> 박막의 표면 성분 분석 및 WO<sub>3</sub>와 GaAs와의 계면을 분석하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하였으며 WO<sub>3</sub> 박막의 균일성 및 미세 구조를 확인 분석하기 위하여 광학 현미경으로 박막의 표면을 관찰하였다.

광전류-전압 특성 측정은 기준전극인 SCE 전극에 대한 반도체 전극의 전위를 외부 전압 조절기로 변화시키면서 반도체 전극과 Pt 전극간에 흐르는 전류의 변화를 측정하여 광 조사시 전류값과 광 차단시 전류 값의 차이로 결정하였다<sup>23</sup>. 또한 광변환의 파장 응답성은 300~900 nm 파장 영역을 갖는 monochromator를 이용하여 -0.8(V vs. SCE)에서 측정하였다. 광전기 화학변환에 있어서 band bending의 방향 및 크기를 결정해 주는 주요한 인자인 flat band 전위(V<sub>fb</sub>)를 구하기 위해서, 전극 전위에 따른 반도체/전해질 계면에 축적된 전하량과의 관계로부터 유도된 Mott-Schottky 방법을 이용하였다. 이때 Potentiostat를 사용하여 인가 전압을 -1.0~1.0 V/SCE 사이로 변화시켰으며 각각의 직류 전압에서 진폭이 2 mV인 교류 전압을 가하면서 진동수 0.1~1 kHz 범위 내에서 Impedance Spectroscopy(Zahner Elektrik IM5d, Germany)를 사용하여 정전용량을 측정하였다<sup>14</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 p-GaAs 전극의 광전류-전압 특성을 보이고 있다. 전극 제조시 p-GaAs 표면의 etching 처리에 따라 광전류값은 차이가 나지만 전압에 따른 전류 변화는 전형적인 p-type 전극 특성을 보이고 있음을 알 수 있다<sup>6,8</sup>. 실험 부에서 언급한 조건으로 etching 처리를 한 전극의

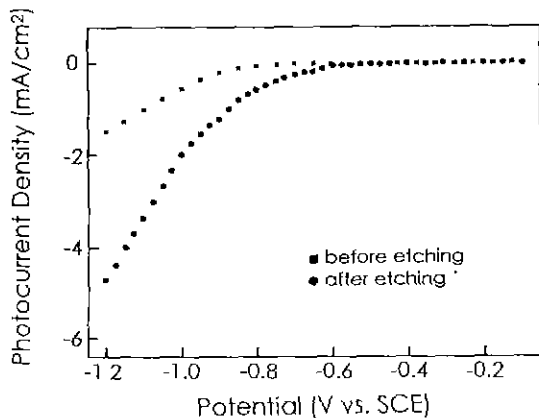


Fig. 1. I-V curves for p-GaAs electrodes before and after etching.

경우 etching 처리를 하지 않은 경우에 비하여 현저한 광전류의 증가 현상이 나타났으며 이는 GaAs 표면에 존재하여 표면에 생성되는 carrier들이 전해질로 이동하는 것을 방해할 것으로 보이는 Gallium 산화물 층이 etching 처리에 의하여 제거되었기 때문으로 생각된다<sup>7</sup>. 뿐만 아니라 etching 처리에 의하여 전극 표면의 roughness 증가도 예상되므로 이러한 전해질과의 접촉면적의 증가도 광전류의 증가에 영향을 준 것으로 보인다. 전극의 roughness 증가에 따른 광전류의 증가 현상은 TiO<sub>2</sub> 계 등에서 보고된 바 있다<sup>19</sup>. 따라서 앞으로는 etching한 전극의 특성에 대해서 다루겠다. Fig 1에서 보이는 바와 같이 etching한 p-GaAs 전극의 광전류는 -0.7(V vs. SCE) 정도에서 나타나기 시작하였으며, saturation 현상의 확인은 어려웠지만 -1.0 V/SCE에서 약 2 mA/cm<sup>2</sup> 정도의 광전류 밀도를 보였다. 이는 일반적으로 보고된 다결정 p형 전극에 비해서는 우수하지만, 단결정 p-Si 전극의 경우에 비하여는 저하된 특성에 해당하는데<sup>6</sup> p-GaAs 전극이 단결정임을 고려한다면 이러한 광응답 특성은 p-GaAs 물질과의 접촉시 보고된 바 있는 GaAs의 surface states와 관련이 있을 것으로 예상된다.

Fig. 2는 p-GaAs 전극의 입사광의 파장 변화에 따른 광응답성을 광전류와 광변환 효율로서 각각 나타내고 있다. 광전류의 변화는 입사 광의 파장이 단 파장 영역으로 갈수록 photon energy의 증가에 따른 생성 전하의 증가로 인하여 광전류 값이 증가하다가 약 600 nm 영역을 지나면서 광전류가 다시 감소하고 있다. 파장 변화에 따른 반도체 전극의 광응답은 전극 물질의 밴드 갭에 의존하여 나타나며 밴드 갭내에 intermediate level이 존재하는 경우 밴드 갭보다 작은 photon energy에 의해서도 광응답이 나타날 수 있다. GaAs의 경우 밴드

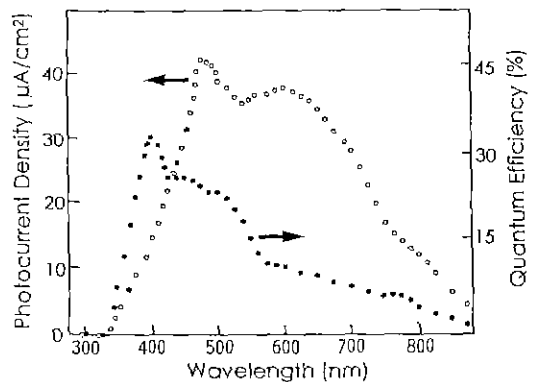


Fig. 2. I-λ and η-λ curves for p-GaAs electrodes.

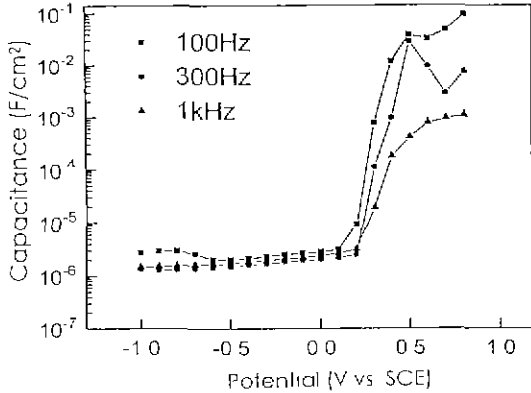


Fig. 3. C-V curves for p-GaAs electrode measured at 100 Hz, 300 Hz and 1 kHz.

갭이 1.43 eV로 875 nm 부근에서 광응답이 일어날 것으로 예상되며, 본 실험에서 사용한 전극의 경우도 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 870~880 nm 부근에서 광전류가 나타났다. 그러나 사용한 monochromator의 주파수 영역의 제한으로 인하여 더 긴 파장 영역의 응답 특성은 확인할 수 없었다. 한편 단 파장 영역에서 광전류가 감소하고 있는 것은 GaAs의 광흡수 계수가 커져 광흡수가 표면 가까이에서 이뤄짐으로 인하여 입사 광에 의해 생성되는 전자-정공쌍이 표면 재결합될 가능성이 커지기 때문으로 보인다<sup>16)</sup>. 또한 실험에서 사용한 광원(150W Xe lamp)의 spectral irradiance가 단 파장 영역에서 떨어지는 것도 그 원인으로 들 수 있겠다.

이러한 파장에 따른 광응답 특성은 입사되는 photon의 수에 대한 외부 회로에 흐르는 전자 수의 비로 계산되는 광변환 효율로 나타낼 수 있으며<sup>17)</sup> Fig. 2에는 각 파장에서의 변환 효율을 보이고 있다. 광변환 효율의 분포를 보면 350~500 nm 영역에서 비교적 높은 값을 나타내고 있는데 이처럼 광전류의 응답 분포와 비교하여 최대 응답을 보이는 영역이 단 파장으로 이동된 것은 앞서 말한 대로 사용한 lamp의 강도가 500 nm 이하에서 약해지기 때문으로 보인다.

Fig. 3은 주파수를 100 Hz~1 kHz로 변화시키면서 전극 전위에 따라 측정된 p-GaAs 전극의 정전 용량 변화이다. 측정 주파수가 감소함에 따라서 정전 용량의 dielectric relaxation 현상에 기인하여 정전 용량 값이 크게 나타나는 주파수 의존성을 보이고 있음을 알 수 있다. 100 Hz와 300 Hz에서 측정된 경우 0.3~0.7(V vs. SCE)에서 정전 용량 피크가 나타났는데 이는 p-GaAs 전극과 전해질 계면에 존재하는 surface 및 interface sta-

tes의 activation과 관련된 것으로 보인다. GaAs의 경우, 금속과의 접합에서 가전자대로부터 밴드 갭의 1/3위의 지점에 많은 states가 존재(one-third rule)하는 것으로 알려져 있다<sup>17,18)</sup>. 반도체와 전해질과의 계면은 Schottky barrier(반도체-금속의 접합)와 유사하므로 p-GaAs 전극의 경우에도 전해질과의 계면에는 밴드 갭내에 많은 state들이 존재하리라 예상할 수 있으며 따라서 이러한 surface states의 위치(1/3 지점)를 SCE 기준 전극으로 환산하면 0.4~0.7(V vs. SCE)으로 정전 용량 피크가 나타나는 위치와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 surface states와 interface states와 관련된 것으로 보이는 정전 용량 peak의 크기가 주파수가 증가함에 따라 감소하다가 1 kHz에서 나타나지 않는 것은 interface states 효과가 고주파로 갈수록 작아지기 때문으로 여겨진다. 이와 같은 surface states나 interface states의 activation에 의한 정전 용량 peak 발생은 Si 전극이나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 이형 접합 전극에서도 보고된 바 있다<sup>19)</sup>. 또한 이런 states 특히 밴드 갭 내에 존재하는 surface states는 전하를 trap하거나 이 states를 통해 전하들이 재결합되는 역할을 하게 되므로 광에 의해 여기된 전자가 전해질에 도달하여 반응이 일어나는 데 있어 많은 overpotential이 존재하는 것으로 보이며, 이러한 현상은 앞의 Fig. 1에서 단결정 입에도 불구하고 p-GaAs 전극의 광전류값이 현저히 높지 않았던 이유와 관련이 있는 것으로 생각된다.

이러한 전위에 따른 정전 용량의 변화를 이용하면 광전기 화학 변환에 있어서 전해질 내에서 반도체의 상대적인 Fermi level과 계면에서의 밴드 밴딩의 방향 및 밴드의 구부러진 정도를 알 수 있는 중요한 인자인 플랫 밴드 전위( $V_b$ )를 결정할 수 있다. 플랫 밴드 전위를 구하는 방법은 여러 가지가 있으나 그 중에서도 전극 전위에 따른 정전 용량을 측정하여 구하는 Mott-Schottky 방법<sup>14)</sup>과 광전류가 나타나기 시작하는 전위로부터 구하는 방법<sup>20)</sup>이 가장 기본적이고 일반적인 방법이다. Mott-Schottky 방법은 아래의 유도된 관계식 (1)을 이용하여  $V_b$ 를 결정할 수 있게 한다.

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N A^2} \left\{ V - V_b - \frac{kT}{q} \right\} \quad (1)$$

이때  $C_{sc}$ 는 공간 전하층에 의한 정전용량,  $\epsilon$ 는 반도체의 유전 상수,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율,  $q$ 는 전자 전하,  $N$ 은 carrier의 농도,  $k$ 는 Boltzmann 상수 그리고  $A$ 는 전극의 면적을 각각 나타낸다. Fig. 4는 p-GaAs 전극의 전위에 따른 정전용량으로부터 구한 Mott-Schottky plot이다. 앞서 말한 바와 같이 dielectric relaxation 현상으로 주

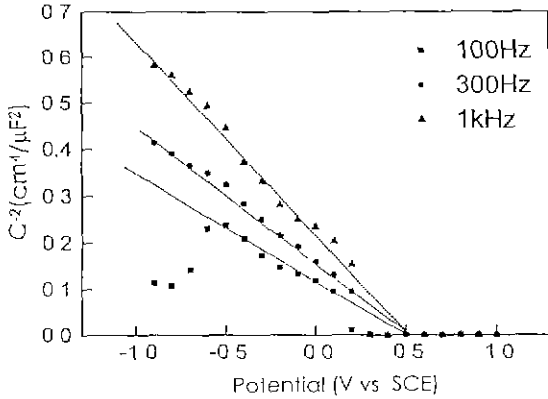


Fig. 4. Mott-Schottky plots for p-GaAs electrode measured at 100 Hz, 300 Hz and 1 kHz.

파수에 따라 기울기 값은 변하였으나 x절편으로부터 구할 수 있는  $V_{fb}$ 는 사용 전해질의 pH가 약 1.3일 때 0.4~0.5(V vs. SCE)로 거의 일치하여 나타나는 것을 알 수 있다. Mott-Schottky plot은 공간 전하층이 depletion 상태라는 가정 하에서 유도된 것이므로 직선으로부터의 편차로부터 전극의 상태를 알 수 있다<sup>14</sup>. 100 Hz에서 -0.5(V vs. SCE) 이하에서 직선 아래로 나타나는 편차를 통하여 전극 표면에 inversion층이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 이러한 Mott-Schottky 관계식을 이용하면 모든 donor, acceptor가 이온화되었다는 가정 하에 그 직선의 기울기로부터 반도체 전극의 doping 농도를 구할 수 있다. 그 결과 p-GaAs 전극의  $N_A$ 는  $(3\sim 8)\times 10^{19}/\text{cm}^3$  이었으며 이 값은 전극 제조에 사용된 GaAs 기판의 비저항으로부터 구한 doping 농도인  $(1\sim 3)\times 10^{19}/\text{cm}^3$ 과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 반면 Fig. 2의 I-V 곡선에서 처음으로 cathodic photocurrent가 나타나는 전위는  $-0.6\sim -0.7(\text{V vs. SCE})$  정도로 Mott-Schottky 방법으로 구한 플랫 밴드 전위보다 1.1V 가량 더 음의 전위에 위치하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 수용액에서 p형 반도체 특히 III-V compound 반도체 전극의 경우 플랫 밴드 전위와 실제 광전류가 나타나는 전위의 차이가 크게 나타나는 anomaly 현상은 수소 발생 반응과 연관 지어 설명된 바 있다<sup>7</sup>. 그러나 Kelly 등<sup>21</sup>은 여러 redox couple이 도입된 inert한 전해질에서 측정된 경우에도 플랫 밴드 전위와 onset 전위간에 큰 차이가 존재함을 확인하고 이와 같은 anomaly 현상이 수소 발생에 의한 것이라기보다는 반도체-전해질 계면에 존재하는 surface (또는 interface) states에 의한 것으로 설명하였다. 따라서 반도체-전해질 계면 사이에 존재하는 interface sta-

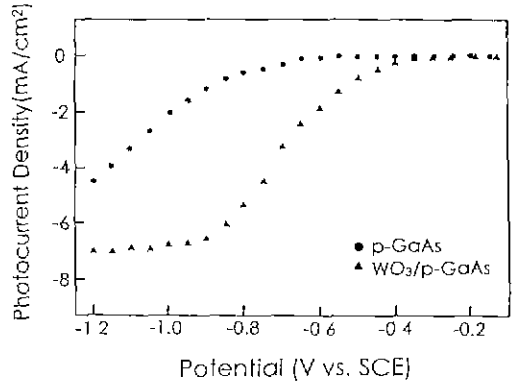


Fig. 5. I-V curves for  $\text{WO}_3$  coated p-GaAs electrode.

les가 매우 적고 전극에서 전해질내의 이온으로의 전하이동 속도가 빠른 이상적인 경우 Mott-Schottky plot로부터 구한 플랫 밴드 전위와 onset 전위는 일치하게 될 것이다. 일반적으로 p형 III-V 반도체의 경우 공기중이나 진공 상태에서 표면 재결합 속도(surface recombination rate)가 매우 높은 것으로 알려진 바 있으며<sup>22</sup> 따라서 Fig. 3, 4의 정전용량 측정 결과에서 본 바와 같이 전해질과의 계면에 존재하는 interface states에서 carrier들의 trap이 발생하여 본 실험에서 사용한 p-GaAs 전극의 경우 Mott-Schottky plot으로부터 구한 플랫 밴드 전위와 실제로 cathodic current가 발생하는 전위의 차이가 남을 알 수 있다.

Fig. 5는 p-GaAs 전극의 광변환 특성을 향상시키고자 산화물계 중에서 밴드 갭이 2.5~2.7 eV 정도로 그다지 크지 않고, 높은 광 침투 깊이를 가지는  $\text{WO}_3$ 를 p-GaAs 위에 약 400 Å 정도 입힌 후 400°C, 1시간 열처리하여 준비한  $\text{WO}_3/\text{p-GaAs}$  전극의 광전류-전압곡선이다. Fig. 1에서 나타낸 p-GaAs 전극과 비교하면  $\text{WO}_3$  박막을 증착시킴으로써 cathodic photocurrent가 나타나는 onset potential이 더 빨리 나타나고 광전류 밀도가 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 광 조사시 p-GaAs 전극에서 뿐 아니라  $\text{WO}_3$  박막에서도 전자-정공쌍이 발생함으로써 생성되는 전하량의 증가현상과, GaAs와 전해질 사이의  $\text{WO}_3$  박막이 빛에 의해 생성된 전하들을 효과적으로 이동시켜 전해질과의 반응에 참여하였기 때문인 것으로 생각된다. 특히 Fan 등<sup>23</sup>은 전이 금속 막을 입힌 Si 단결정에서, 후열처리에 의해 전이 금속은 Si 내로 수백 Å 가량 확산되어 들어가며 그리고 Si 내로 주입(incorporated)된 금속은 반도체의 공간 전하층내에서 local state level을 형성하여 전하이동을 용이하게 하거나 전하들의

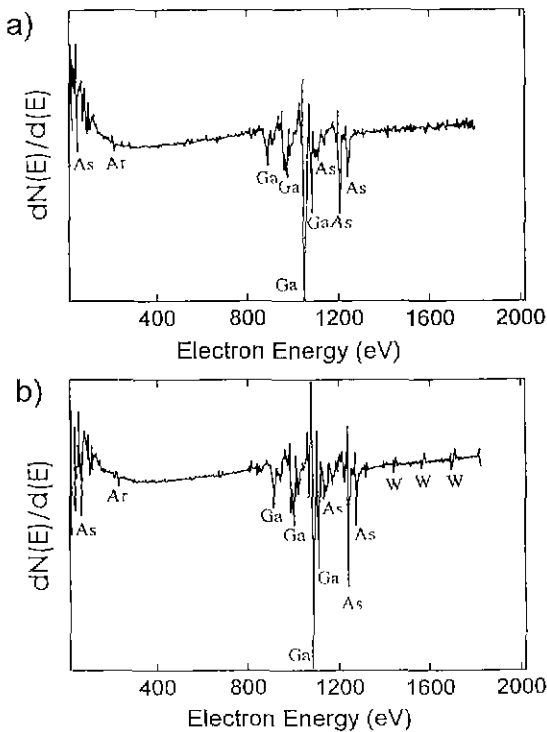


Fig. 6. Auger Spectrum of  $WO_3/p$ -GaAs after  $Ar^-$  ion sputtering (a) before annealing and (b) after annealing at  $400^\circ C$  for 1 hr.

재결합 중심(recombination center)으로 작용하며 이런 state들의 영향은 doping 농도 증가에 따라 공핍층의 두께가 얇아질 수록 더 커진다고 보고한 바 있다. 본 연구에서도  $WO_3/p$ -GaAs 전극을 AES를 통하여 표면 성분을 분석해 본 결과 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 GaAs 내로 확산되어 들어간 W가 확인되었고 따라서 이에 의해 생성된 local states가 광 조사시 GaAs에서 생성된 carrier들의 이동을 보다 용이하게 하는데 영향을 준 것으로 보인다. 그러나 이러한 효과 외에도  $WO_3$ 와 p-GaAs 그리고 전해질과의 energy level 차이에 의한 charge transfer 등도 광전류 증진에 영향을 준 것으로 예상되고 있으나 이러한 현상의 명확한 규명을 위하여  $WO_3$  증착 조건 변화, 계면 분석 등을 비롯한 좀 더 많은 실험을 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

1. 광전기 화학 변환을 위한 반도체 전극으로서 p-GaAs 전극을 사용하여 광변환 특성을 조사한 결과, ca-

thodic photocurrent는  $-0.7 V/SCE$  정도에서 나타나기 시작하였으며,  $-1.0 V/SCE$ 에서 약  $2 mA/cm^2$  정도의 광전류가 확인되었다. 또한 GaAs의 밴드 갭에 해당하는  $870\sim 880 nm$  부근에서 광응답이 시작되었으며 광원으로 Xe lamp 사용시 최대 변환 효율은  $400 nm$ 에서 약 35% 정도였다.

2. p-GaAs 전극의 전위에 따른 정전 용량 측정 결과 100 Hz와 300 Hz의 주파수에서 interface states의 activation에 의한 정전 용량 피크가 나타났으며 이는 GaAs의 밴드 갭의 1/3(one-third rule)에 해당하는 위치로 GaAs-전해질 계면에 많은 interface states가 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 Mott-Schottky 방법으로 계산한  $V_{fb}$ 와 광전류-전압 곡선의 onset 전위는 GaAs-전해질 계면에 존재하는 많은 interface states에 의한 전하의 trap으로 인해 약 1.1 V의 차이가 나타났다.

3. p-GaAs 기판위에  $WO_3$  박막을 증착시켜 이형접합 전극을 제조하여 전위에 따른 광전류 밀도를 측정할 결과 p-GaAs 전극보다 더 빠른 onset 전위와 더 큰 광전류 밀도를 얻을 수 있었다 이는 광 조사시 p-GaAs 기판 뿐 아니라  $WO_3$  박막에서도 전하가 생성되었고, GaAs 기판에서 생성된 전하들이  $WO_3$  박막을 통해 전해질로 이동한 영향으로 설명되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지 자원 기술 개발 지원 센터의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A. Fujishima, "Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell," *J Electrochem Soc.*, **122**, 1487 (1975).
2. F.P. Koffyberg, "Photoelectrolysis of Water on Semiconducting Oxide Electrode," *J. Can Ceram Soc.*, **48**, 1 (1977).
3. M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski and D.S. Ginley, "Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential," *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
4. K.H. Yoon and K.S. Chung, "Photoelectrochemical Effects of  $BaTiO_3$  Thin Film Electrodes Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Appl. Phys.*, **72**, 5743 (1992).
5. H. Kim and A. Laitinen, "Photocffects at Polycrystalline Tm Oxide Electrodes," *J Electrochem Soc.*, **122**, 53 (1975).

6. J.A. Turner, J. Manassen and A.J. Nozik, "Photoelectrochemistry with p-Si Electrodes: Effects of Inversion," *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 488 (1980).
7. K.W. Frese, Jr., "Gallium Arsenide (GaAs)," pp. 373 Chap. 8 in *Semiconductor Electrodes*, Ed. by H.O. Finklea, Elsevier Sci. Pub., New York, 1988
8. K. Uosaki and H. Kita, "Mechanistic Study of Photoelectrochemical Reaction at a p-GaP Electrode," *J Electrochem. Soc.*, **128**, 2153 (1981).
9. K. Ueda, Y. Nakato and H. Tsubomura, "n-type Amorphous (or microcrystalline) Silicon/p-type Crystalline Silicon Heterojunction Electrodes for Efficient and Stable Solar-to-chemical Conversion," *J. Appl. Phys.*, **64**, 1513 (1988).
10. A. Girardeau, F. Fan and A.J. Bard, "Semiconductor Electrodes: 30. Spectral Sensitization of the Semiconductor n-TiO<sub>2</sub> and n-WO<sub>3</sub> with Metal Phthalocyanines," *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5137 (1980).
11. F. Decker and H. Gerischer, "The Photocurrent-voltage Characteristics of the Heterojunction Combination n-Si/SnO<sub>2</sub>/redox-electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2173 (1983).
12. A.J. Bard, "The Concept of Fermi Level Pinning at Semiconductor/Liquid Junctions. Consequences for Energy Conversion Efficiency and Selection of Useful Solution Redox Couples in Solar Devices." *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3671 (1980).
13. M. Anderman and J.H. Kennedy, "Iron Oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)," pp. 185 Chap. 3 in *Semiconductor Electrodes*, Ed. by H.O. Finklea, Elsevier Sci. Pub., New York, 1988.
14. R. De Gryse, "On the Interpretation of Mott-Schottky Plots determined at Semiconductor/electrolytes Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 711 (1975).
15. K.H. Yoon and K.B. Park, "Dependence of Photoelectric Behavior of TiO<sub>2</sub> Electrodes on Processing Variables," *J. Appl. Phys.*, **64**, 2189 (1988).
16. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd Ed., pp. 804 John Wiley and Sons, New York (1981).
17. D.S. Gunley and M.A. Butler, "BP-Stabilized n-Si and n-GaAs Photoanodes," *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1999 (1983).
18. K.W. Frese, Jr. and S.R. Morrison, "Electrochemical Measurements of Interface States at the GaAs/oxide Interfaces." *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1235 (1979).
19. H. Ono, H. Morisaki and K. Yazawa, "Photoelectrochemical Properties of Iron-oxide Tin Films and Coating Effects on n-Si as Efficient Photoanodes." *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1075 (1975).
20. R.C. Kainthla, B. Zelenay and J. O'M Bockris, "Protection of n-Si Photoanode against Photocorrosion in Photoelectrochemical Cell for Water Electrolysis," *J. electrochem. Soc.*, **133**, 248 (1986).
21. J.J. Kelly and R. Memming, "The Influence of Surface Recombination and Trapping on the Cathodic Photocurrent at p-type III-V Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 730 (1982).
22. P. Salvador, "Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at n-TiO<sub>2</sub> Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1810 (1990).
23. Fu-Ren F. Fan and A.J. Bard., "Semiconductor Electrodes: LIV," *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1488 (1983).