

Copper oxide/n-Si 전극의 광전기화학 변환 특성과 안정성에 미치는 Pt 층의 영향

윤기현 · 홍석건 · 강동현*
연세대학교 세라믹공학과
*수원대학교 전자재료공학과
(2000년 1월 26일 접수)

Effect of Pt Layers on the Photoelectrochemical Properties and Stability of a Copper Oxide/n-Si Electrode

Ki Hyun Yoon, Seok Geon Hong and Dong Heon Kang*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Electronic Materials Engineering, University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

(Received January 26, 2000)

초 록

(100) n-Si wafer 표면에 copper oxide(500 Å)층과 Pt 층을 ion beam sputtering 법으로 차례로 증착시켜 이형접합의 Pt/copper oxide/n-Si 전극을 제조한 후, Pt 층의 증착두께 변화가 전극의 광전기화학 변환 특성과 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다. Pt/copper oxide/n-Si 전극의 광전류 밀도는 Pt의 증착시간에 따라 증가하여 약 10초(~20 Å) 증착시 가장 큰 광전류 밀도를 나타냈으며 그 이상 증착시 광전류 밀도는 감소하였다. 반면 광전기화학변환 cell 반응시간에 따른 광전류 밀도 및 전극 표면구조의 분석 결과, Pt 층의 증착시간이 증가할수록 광전류 밀도의 감소 폭은 줄어들었고 반응 후 박막표면의 열화(degradation)현상도 감소되었다. 이러한 결과는 전극 표면에 존재하는 Pt 층의 반응 촉매 효과 및 전극반응시 copper oxide 산화물 박막에 대한 보호층 역할에 기인하였으며, 교류임피던스 측정을 통한 계면반응저항과 전기 이중층 정전용량특성 및 다중주사 순환전류-전압특성 결과를 이용하여 확인하였다. Pt 층을 20초이상 증착시 광전류 감소는 Pt 층의 면적과 두께가 증가함에 따른 전자-정공쌍 재결합 확률증가 및 입사광의 손실효과로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT

The Pt/copper oxide/n-Si electrodes were fabricated by depositing copper oxide thin film of 500 Å and very thin Pt layer on the n-type (100) Si substrate. Photoelectrochemical properties and stability profiles of the electrodes were investigated as a function of deposition time of Pt layer. As the deposition time of Pt layer increased up to 10 seconds, the photocurrent and quantum efficiency were increased and then decreased with further depositing time. The better cell stability was observed for the electrode with longer deposition time. The improvements in above photoelectrochemical properties indicate that Pt layer acts as a catalyst layer at electrode/electrolyte interface as well as a protective layer. The decreasing tendency of the photocurrent and efficiency for the electrode with Pt layer deposited above 20 seconds was explained as an increases in probability of electron-hole pair recombination and also the absorbing photon loss at electrode surface due to the excessive thickness of Pt layer. The results were confirmed by impedance spectroscopy, multiple cycle voltammograms and microstructural analyses.

Keywords : Photoelectrochemical conversion, Pt/copper oxide/n-Si electrode, Pt catalyst layer, Electrode stability

1. 서 론

태양에너지는 가장 손쉽게 접할 수 있고 지속적이고 방대한 에너지의 공급을 가능하게 해 주는 가장 관심이 집중되는 에너지원이다. 이러한 태양에너지의 전환에 장래성을 보이는 많은 연구분야 중 하나가 광전기 화학 변환인데, 이는 태양에너지를 이용하여 물을 수소와 같은 저장 가능한 화학 에너지로 전환시키는 방법으로서 이에 대한 가능성이 미래

의 에너지원으로서의 태양에너지에 대한 관심을 증대시켜 왔다.¹⁾ 이러한 광전기 화학 변환이 효율적으로 진행되기 위해서는 안정하면서 태양 빛의 많은 부분이 흡수되어 전기에너지로의 효율적인 변환을 거쳐 화학에너지로 전환될 수 있는 반도체 전극이 필요하며 이러한 조건을 만족시키는 반도체 전극의 개발을 위한 많은 연구가 지속적으로 진행되어 왔다. TiO₂,²⁾ BaTiO₃,³⁾ 전극등은 전해질내에서 안정한 반면 넓은 에너지띠간격문제 때문에, Si,⁴⁾ GaAs⁵⁾ 전극은 에너지

때간격이 좁아 높은 변환 효율을 보임에 반해 전해질에서의 부식등의 문제가 제기되어왔다. 이를 해결하고자 Si, GaAs 등의 화합물 반도체 표면에 iron oxide,⁶⁾ manganese oxide,⁷⁾ tungsten oxide^{8,9)}나 copper oxide¹⁰⁾ 등의 반도체 산화물이나 Pt등의 noble metal층을 증착시킨 이형접합 전극¹¹⁾을 이용한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그러나 이종전극 특성상 예상되는 전극 반응이나 안정성과 Pt층의 두께 변화와의 관계에 대해서는 잘 알려져 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 이종접합전극 중 광전류는 높게 나타나지만 제조조건 의존성이 높은 copper oxide(500 Å)층¹⁰⁾을 (100) n-Si wafer 표면에 증착, 이형접합 전극을 제조하고 그 위에 Pt층을 증착시간에 따라 두께를 변화시켜 증착한 Pt/copper oxide/n-Si 전극을 제조한 후 Pt층의 증착 시간(두께) 변화가 전극의 광전기화학 변환 특성과 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

전극 제조를 위하여 비저항이 약 10 Ωcm인 (100) n-Si 단결정 wafer 를 약 1 cm×1 cm의 크기로 잘라 사용하였다. 실리콘 표면에 존재하는 산화막을 제거하기 위해 표면을 황수(H₂O:HCl:HNO₃=1:2:2)와 48% HF를 혼합한 용액에서 5분 동안 에칭한 후, 다시 12% HF 용액에서 1분간 에칭¹²⁾한 다음 TCE(trichloroethylene), 아세톤, IPA (isopropylalcohol), 증류수를 사용하여 초음파 세척기에서 3회 반복하여 세척하였다. Copper oxide/n-Si 전극은 Si 기판위에 ion-beam sputtering장치를 이용하여 고순도 Cu target을 산소분위기에서 산소 ion gun으로 sputtering 하여 약 500 Å 정도의 두께인 copper oxide 박막을 증착시켜 제조 하였다. 이때 증착조건은 이온빔 스퍼터링 전압 : 1 kV, 전류 : 30 μA/cm², 기판온도 : 200°C, 진공도 : 10⁻⁴~10⁻³ torr, 산소주입량 : 10 sccm으로 하였다. Copper oxide 박막을 증착한 후 박막의 결정화를 위해 fast firing방법으로 후 열처리 하였는데 이때 조건은 200~500°C 온도 범위에서 열처리 한 결과에서 Glancing XRD 및 XPS를 이용하여 cupric oxide 상의 형성¹⁰⁾이 가장 안정되고 기판과의 반응상이 발견되지 않았던 조건(온도)인 400°C에서 10분으로 택하였다. 이렇게 준비된 copper oxide/n-Si 시편 위에 ion-beam sputtering을 이용하여 Pt 를 증착하였으며 이때 두께는 전극반응촉매 역할을 유도하고자 가능한 얇게 증착하였는데 이를 위하여 60초 증착시 얻어진 약 100 Å정도의 두께를 기준으로 하여 증착시간을 5초, 10초, 20초, 40초로 변화하였다. 증착시 shutter를 이용하여 충분히 안정화한 후 주어진 시간동안 증착하였으므로 실험에서 얻어진 Pt층의 두께는 약 10~70 Å로 예상된다. 이때 기판온도는 25°C, 진공도는 10⁻⁴~10⁻⁵ torr로 하였다. 위와 같이 준비된 Pt/copper oxide/n-Si 시편에서, wafer 뒷면의 SiO₂ 산화층을 48% HF으

로 문지른 후 증류수로 세척, 제거하고 In-Ga alloy 및 silver paste를 이용하여 wafer와 lead wire인 구리선과의 ohmic contact 을 이루어 계면저항을 최소화하고자 하였다. 전극이 빛을 받는 부분을 제외한 다른 부분에서 전해질과 반응하는 것을 막기 위해서 5 min. epoxy를 사용하여 빛을 받는 부분 이외의 곳을 봉하였다. 이렇게 준비된 전극을 건조기에서 24시간 이상 건조시켜 반도체 일전극(working electrode)으로 하고, 대전극(counter electrode)으로 Pt plate, 기준 전극으로 SCE(saturated calomel electrode)로 구성된 3 전극조 전지를 이루어 광전기화학 변환 특성을 측정하였다. 기준 전극과 반도체 전극과의 정확한 전위차를 측정하기 위하여 Luggin-Harber 모세관¹³⁾을 만들어 반도체 전극 바로 밑에 위치하도록 하였다.¹⁴⁾ 전해질 용액으로는 0.1M NaOH 를 사용하였다. 광원으로는 150 W tungsten-halogen lamp 을 사용하였고 온도의 영향을 배제하기 위하여 water filter 를 사용하였다. 반도체 전극에 인가되는 전위조절에는 potentiostat (EG & G PAR. 362)을 사용하였고, 반도체 전극과 기준 전극과의 전위차와 광전류의 측정은 multimeter(HP 34401A)를 사용하였다. 파장 변화에 따른 전극의 광응답특성 및 변환효율은 monochromator (Bausch & Lomb. 5-UV-VIS)를 이용하여 0.7 V(vs .SCE)에서 측정하였다. 전극의 안정성을 관찰하기 위하여 다중주사 순환전류 전압법을 이용 반응시간과 인가전위의 변화에 따른 광전류 거동을 측정하였다. 이때 백색광(white radiation)조사시 potentiostat을 이용하여 100 mV/sec의 일정한 속도로 변화시킨 전위 인가시 반응에 의해 생성되는 전류 밀도를 측정하였고 이때 전위영역은 광전류의 onset이 발생하는 전위(평형전극전위)를 기준으로 1.4 V의 한계영역을 설정하여 (-0.2~1.2 V vs. SCE) 100 cycle(약 50분)을 multiple sweeping 하였다. Impedance Analyzer(Zahner Elektik IM5D) 를 사용하여 전극의 정전용량과 전극반응저항을 측정하였다. 정전용량은 전극을 전해질과 접촉시킨 후 dark 상태에서 전극에 인가되는 전위를 일정영역(-1.0~1.0 V vs. SCE)에서 sweep 하고, 각각의 전압에서 진폭이 2 mV 주파수가 1 kHz인 교류전압을 인가하면서 측정하였다. 전극반응저항은 전극반응이 활발하게 일어나는 전위(1.2 V vs. SCE)를 인가한 상태에서 진폭이 20 mV인 교류를 100 kHz의 고주파 영역에서 0.05 Hz 의 저주파 영역까지 sweep 하면서 얻은 impedance 의 절대값과 위상각(phase angle)을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pt/copper oxide/n-Si 이형접합 전극의 Pt 증착 시간에 따른 I-V 곡선이다 Pt층의 존재와 무관하게 전형적인 n형 광전극에 대한 I-V특성을 보였다.¹¹⁾ 또한 Pt층을 증착하지 않은 전극(copper oxide/n-Si)의 광전류는 1.0 V

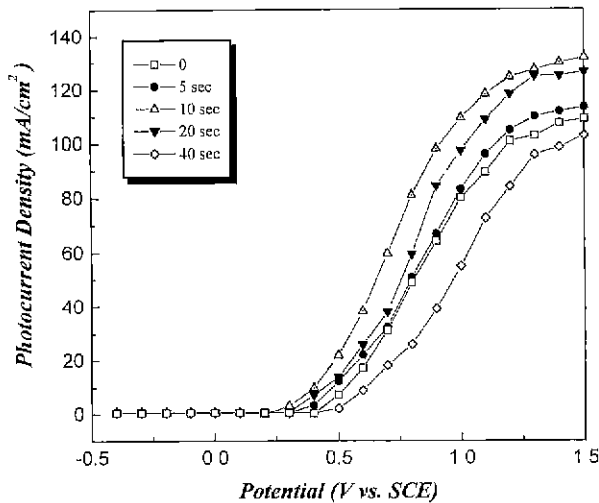


Fig. 1. I-V curves for Pt/copper oxide/n-Si electrodes with different Pt layer deposition times (sec)

(vs. SCE)에서 약 80 mA/cm^2 정도로 iron oxide⁶⁾나 manganese oxide⁷⁾가 코팅된 n-Si 전극에 비해 상대적으로 높은 광전류를 나타냈으며, 이러한 원인은 이중전극간의 에너지 띠간격 및 증착층의 저항의 관점에서 설명한 바 있다.¹⁰⁾ Pt 증착시 그림에서 보듯이 Pt 증착시간이 증가함에 따라 광전류가 증가하여 10초 증착한 경우에 가장 높은 광전류 밀도를 나타내었고 20초 증착시 부터 약간 감소하여 40초 증착한 전극의 경우 가장 낮은 광전류 밀도를 보였다. 광전류의 onset전위도 증착시간이 10초인 경우 가장 음의 전위였으며 광전류밀도와 같은 경향으로 변화하였다. Pt의 증착 시간(두께)에 따른 변화는, 초기에는 Pt층 분포증가에 따라 예상되는 전극-전해질간의 계면반응에 대한 촉매 역할을 하여 에너지 장벽 감소 효과 및 그에 따라 전자, 정공 이동이 증진되어 광전류가 증가 한 것으로 보인다. 반면에 20초 이상 Pt층을 증착시 경우 과도한 Pt층에 기인하여 전극 표면에 Pt층이 너무 치밀하게 증착됨에 따라 입사된 광자에 의해 여기된 전자-정공쌍이 전극표면에서 재결합할 확률증가나 전극에 입사되는 photon중 일부가 Pt층에 흡수됨으로써 광전류가 감소한 것으로 사료된다.¹¹⁾ Bockris 등¹⁴⁾은 p-Si위에 증착된 두께가 10~30 Å 정도의 island형태인 Pt, Au등의 금속층에 의한 유사한 반응촉매현상을 보고한 바 있다.

Fig. 2는 Pt/copper oxide/n-Si 전극의 Pt 증착두께에 따른 0.7 V(vs. SCE)에서의 광전류-파장 곡선이다. 광전류-전압 특성과 마찬가지로 전 파장 영역에서 Pt의 증착시간이 증가함에 따라 증가하다가 10초 증착시 가장 높은 광전류 밀도를 나타내었고 20초 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 또한 광전류의 파장분포를 볼 때 copper oxide ($E_g = 2.1 \text{ eV}$)에 의한 광 응답보다는 Si에 의한 특성임을 알 수 있다. 특히 광전류는 Pt층 증착 시간에 무관하게 500 nm이

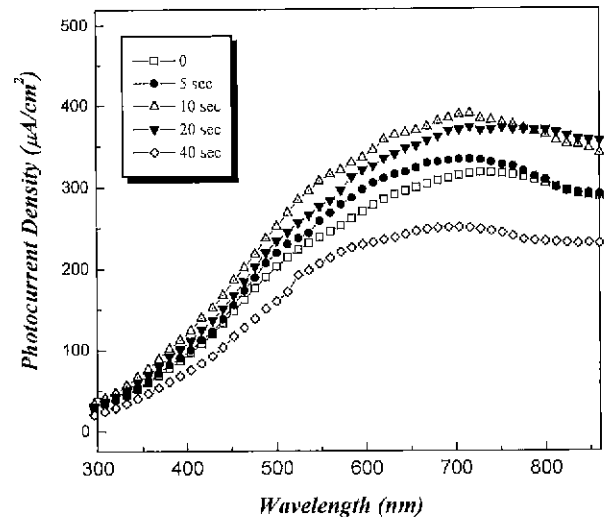


Fig. 2. I- λ curves for Pt/copper oxide/n-Si electrodes with different Pt layer deposition times (sec) at 0.7 V (vs. SCE) in 0.1 M NaOH_(aq).

하의 단파장 영역에서 뚜렷하게 감소하는데 이는 입사광의 파장이 짧아질수록 copper oxide 박막의 흡수계수가 크게 증가하여 빛의 침투거리가 짧아지고¹⁵⁾ 이에 따라 빛의 흡수가 박막의 표면에서 주로 이루어지게 되어 Si 기판까지 도달하는 photon의 수가 줄어들어 박막 표면에서 생성된 전자-정공쌍 재결합 확률이 증가하기 때문이다.¹⁴⁾ 또한, 본 실험에서 사용한 150 W tungsten-halogen lamp의 세기가 500 nm 이하에서 감소하는 것도 한 원인이 될 수 있다. Band gap 내에 많은 intermediate level이 존재할 경우 band gap 보다 작은 에너지의 photon에 의해서도 광응답이 나타날 수 있으나,¹⁶⁾ Pt의 증착시간(두께)에 상관없이 광전류 밀도-파장 곡선의 모양은 거의 변화가 없는 것으로 보아 Pt에 의한 sub-gap의 형성은 없는 것으로 보인다.

Fig. 3은 Fig. 2의 광전류밀도-파장 결과를 갖고 계산한 Quantum efficiency를 나타낸 것이다. 일부 전극은 500~750 nm의 파장영역에서 1.0이 넘는 광효율을 나타내었는데 이는 전극 계면에 존재하는 결함이나 흡착물 혹은 산화층등에 의해 전자간 비탄성산란이 유발되고 그에 따른 부가전자가 발생, 전도됨에 연유한 것으로 생각된다.¹⁷⁾

Pt층이 전극의 계면반응에 미치는 영향을 정량적으로 고찰하기 위하여 전기화학적 교류임피던스 분석법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 사용하였다.¹⁸⁻²⁰⁾ 일반적인 전극계면에서 물의 전기분해 반응은 복잡한 화학반응을 수반하지 않고 전하전이만을 수반하므로 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 전해질 용액저항(R_c)과 전하전이에만 관련된 분극저항(R_p), 그리고 전기 이중층에 연관된 충전용량(C_{dl})만 고려하는 간단한 등가회로로 가정하였다. Fig. 4에서 분극저항 R_p 와 충전성분 C_{dl} 로 부터 임피던스 $Z(w)$ 의 역수인 어드미턴스의 합은

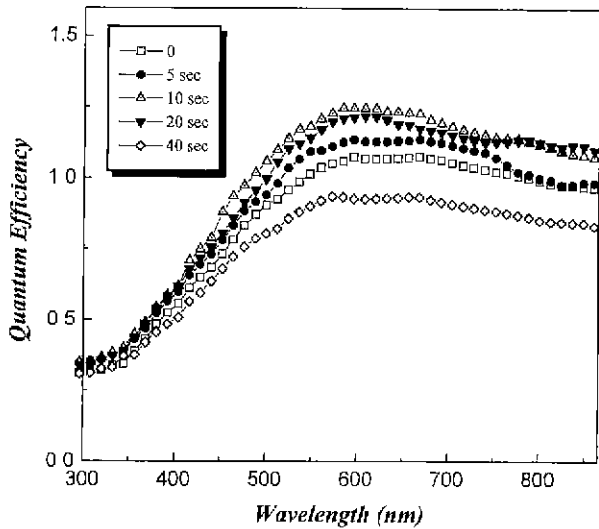


Fig. 3. Quantum efficiency vs. wavelength for Pt/copper oxide/n-Si electrodes with different Pt layer deposition times (sec) at 0.7 V (vs. SCE) in 0.1 M NaOH_(aq).

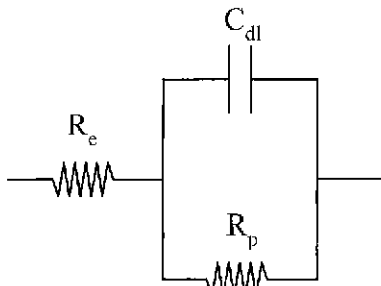


Fig. 4. Schematic representation for the equivalent circuit of a reaction at working electrode/electrolyte interface, where R_e : electrolyte resistance, R_p : polarization resistance, C_{dl} : double layer capacitance

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_{dl} \quad (1)$$

이다. 여기서 $i = (-1)^{1/2}$ 이며 ω 는 측정 주파수이다. 식(1)을 $Z(\omega)$ 에 대하여 풀 다음 이와 직렬로 연결된 전해질 용액저항(R_e)과 합쳐서 정리하면

$$Z(\omega) = \left[R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_{dl}^2} \right] - i \cdot \left[\frac{\omega R_p^2 \cdot C_{dl}}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_{dl}^2} \right] \quad (2)$$

이 된다. 이 때 실수부분을 Z', 허수부분은 Z''라 하면 각각은 모두 주파수에 의존하는 함수이며 x축을 측정 주파수의 대수 log(ω)로 하고 y축을 복소평면에서 원점으로부터 Z', Z''로 나타나는 점까지의 거리인 log |Z|와 실수축에서 그 점을 잇는 직선까지의 위상각 θ로 하여 직교좌표로 나타내는 것을 Bode plot이라 한다. Bode plot은 측정 주파수 변화에 대해 저항성분이 우세한 영역과 capacitance 성분이 우세한 영역의 구별이 쉽고 전기이중층 충전용량

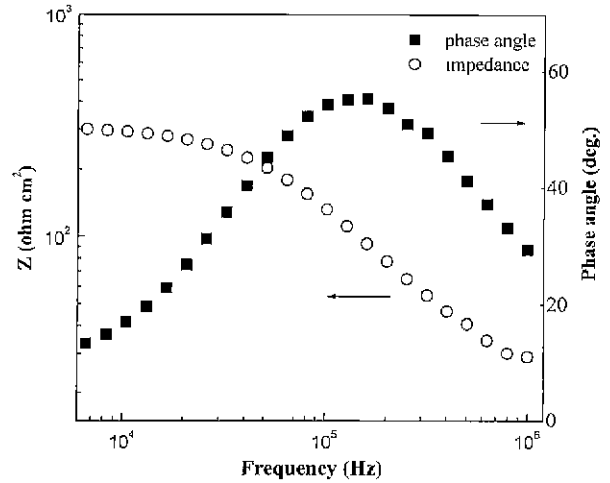


Fig. 5. Impedance spectra (Bode plot) for copper oxide/n-Si electrode measured at an electrode potential of 1.2 V (vs. SCE) in 0.1 M NaOH_(aq).

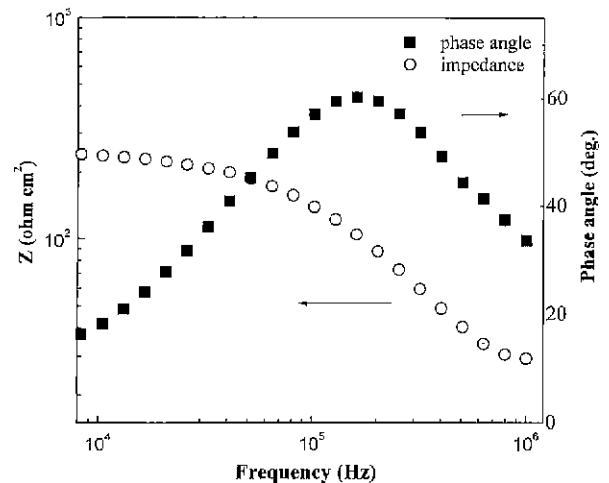


Fig. 6. Impedance spectra (Bode plot) for Pt/copper oxide/n-Si electrode measured at an electrode potential of 1.2 V (vs. SCE) in 0.1 M NaOH_(aq).

C_{dl}도 분극저항과 관련시켜 구할 수 있는 장점²⁰⁾이 있으므로 본 연구에서는 Bode plot을 이용하여 임피던스 측정값을 처리하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 Fig. 4에 나타난 등가회로를 모델로 하여 copper oxide/n-Si 전극과 Pt/copper oxide/n-Si 전극의 교류 임피던스 측정결과로부터 얻은 Bode plot²⁵⁾이고 Table 1은 이 Bode plot에서 계산한 전해질/전극 계면에서의 R_p 및 C_{dl}을 정리한 것이다. 이 때 Pt의 증착두께는 Fig. 1에서 가장 높은 광전류 밀도-전압 특성을 보였던 10초 증착한 경우로 하였으며 인가전위는 전극반응이 활발한 1.2 V (vs. SCE)로 고정시켰다. Figs. 5, 6으로 부터 R_p, R_e를 구한 후 아래의 식 (3)을 이용하여 이중층 전기용량 C_{dl}을 계산하였다.

Table 1. Electrochemical Parameters of Copper Oxide/n-Si and Pt/Copper Oxide/n-Si Electrodes Measured by A.C. Impedance Spectroscopy at an Electrode Potential of 1.2 V (vs. SCE) in 0.1 M NaOH(aq) : Pt Layer Deposition Time is about 10 sec

	copper oxide/n-Si	Pt/copper oxide/n-Si
electrolyte resistance R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	29.22	29.31
polarization resistance R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	272.18	212.26
double layer capacitance C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	0.014	0.011
photocurrent density at 1.5 V vs. SCE(mA/cm^2)	108.9	131.83

$$\omega_{\max} = \frac{1}{(R_p C_{dl})} \left[1 + \frac{R_p}{R_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

이때 ω_{\max} 는 위상각 θ 의 최대 값에 대한 주파수이다.¹⁹⁾ Table 1에서 보듯이 R_p 의 경우 copper oxide/n-Si 전극은 $272.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Pt/copper oxide/n-Si 전극은 $212.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 $59.92 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도의 뚜렷한 차이를 보인 반면, R_e 은 각각 $29.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 $29.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도로 비슷한 값을 보였다. 일반적으로 전해질의 용액저항은 전해질의 종류와 농도, cell의 크기(작업전극과 상대전극의 거리)등에 의존하므로, 같은 cell에서 측정하고 전해질이 0.1 M NaOH(aq)로 같았기 때문에 이론상으로는 전해질 저항이 동일해야 하지만 측정시의 오차를 감안하면 타당한 결과로 생각된다.^{20~21)} 반면에 두 전극간의 R_p 의 차이가 $59.92 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도로 뚜렷한 결과로부터 Pt층에 의해 전극반응시 에너지 장벽이 낮아지게 되고 전류밀도가 증가되어 전극반응속도가 증진되었음을 알 수 있다. 또한 R_p 값이 작을수록 교환전류 밀도가 크게 되어 전위에 대한 전류의 증가의존성이 커지므로 작은 과전압을 가해 주어도 전류의 변화가 보다 크게 되므로, 전극표면에 Pt 층이 존재하는 경우에 인가전위에 대하여 보다 큰 광전류 밀도를 얻을 것으로 예상할 수 있다. 이는 Fig. 1의 I-V특성의 경향과 잘 일치한다. 한편 Table 1에서 보듯이 두 전극 (copper oxide/n-Si, Pt/copper oxide/n-Si)의 C_{dl} 은 각각 $0.014 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $0.011 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 정도로 거의 차이가 없었다. 이는 전극계면에서 반응이 일어날 때 직접 전해질 내의 OH⁻ 이온과 반응하는 Faraday 전류를 제외한 축전(capacitive)전류의 양이 거의 같다는 것을 의미하므로 이러한 축전전류 성분에 의한 두 전극간의 차이보다는, 위에서 언급한 분극저항(R_p)으로써 두 전극의 계면반응에 대한 정량적 비교를 하는 것이 타당하다고 생각된다.

Fig. 7은 Pt/copper oxide/n-Si 전극의 Pt층 두께에 따른 다중주사 I-V 곡선이다. 전위영역은 광전류의 onset이 발생

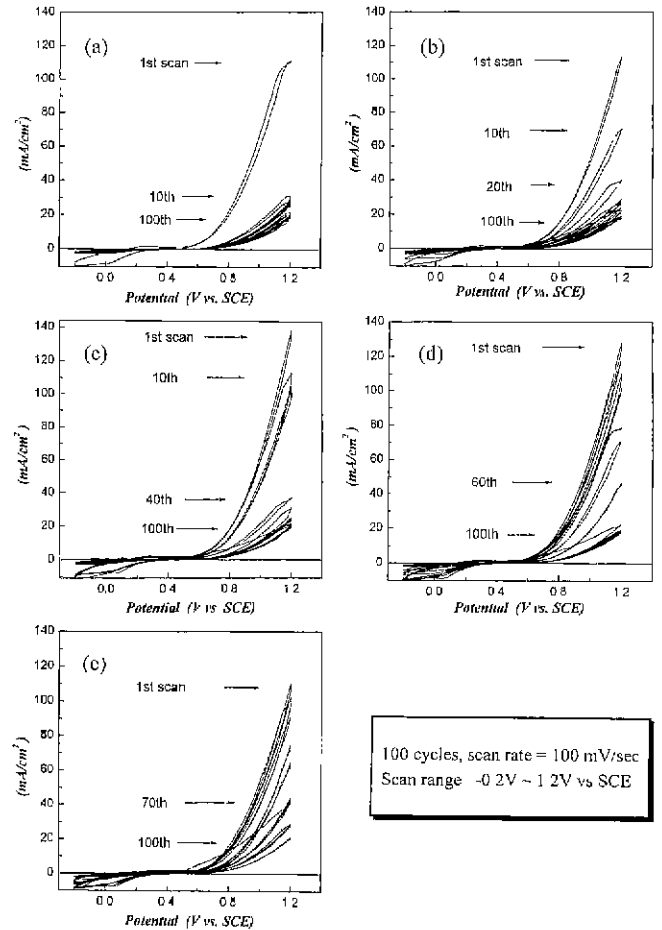


Fig. 7. Multiple cyclic voltammograms for Pt/copper oxide/n-Si electrodes with different Pt layer deposition times (sec). (a) 0. (b) 5 sec, (c) 10 sec, (d) 20 sec and (e) 40 sec.

하는 전위(평형전극전위)를 기준으로 1.4 V의 한계영역을 설정한 후 전극에 효과적인 전기화학적 피로(fatigue)를 주기 위하여 $-0.2 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$ (vs. SCE)의 전위영역에서 100 cycle을 multiple sweeping 하고 10 cycles 마다 I-V 곡선을 나타냈다. 1차 scan후 광전류 밀도는 Fig. 1의 I-V 결과처럼 Pt 층을 약 10초간 증착한 전극이 가장 높았고 20초, 5초, 증착 안한 경우 그리고 40초의 순으로 감소하였다. Cycle 반복시 광전류 밀도의 감소는 모든 전극의 경우에 발생하였으나 그 열화정도는 Pt의 증착시간(두께) 의존성을 보였다. Fig. 8에서는 전위의 sweep시 가장 큰 광전류 밀도를 보였던 1.2 V (vs. SCE)의 전위에 대한 광전류 밀도 변화를 scan cycle에 따라 나타내었다. 1회 cycle에서 측정된 광전류 밀도치의 50%가 감소하는 경우(cycle 횟수)에 대해 살펴보면, Pt를 증착하지 않은 전극은 5회 cycle 이내, 5초간 증착한 전극은 10회 정도에서 나타났으며 반면 10초간 증착한 전극은 40회, 20초간 증착한 전극은 60회 정도에서 감소현상이 나타났고 40초간 증착시도 약 60회 이상 cycle에서 나타났다. 이로써 Pt의 증착두께가 두꺼워짐에 따라 전

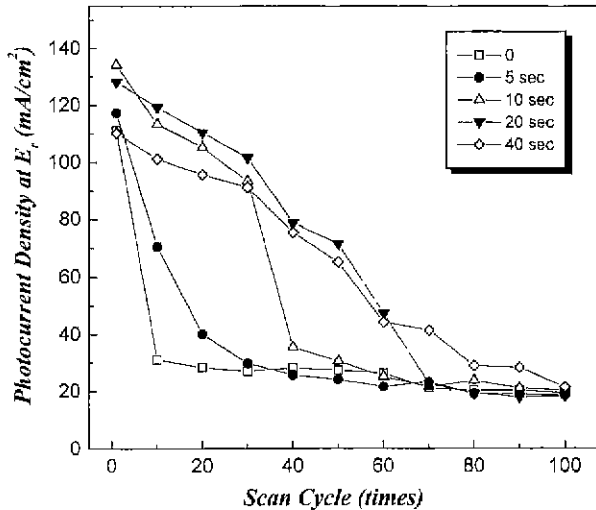


Fig. 8. Electrode stability profiles : photocurrent at reverse potential (1.0 V (vs. SCE)) for Pt/copper oxide/n-Si with different Pt layer deposition times (sec).

극의 특성열화 진행이 지연되고 그 중에서 40초간 증착시킨 전극은 곡선의 기울기가 제일 완만하여 전극의 열화(degradation)가 상대적으로 가장 느리다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 산화물 박막 전극의 표면에 존재하는 Pt층은 전해질과 산화물 전극의 직접접촉을 막아 전극의 부식을 지연시켜 준다는 보고²²⁾를 고려해 볼 때 이러한 전극 열화는 copper oxide 박막의 특성열화와 밀접한 관계가 있다고 생각된다. 본 연구에서 copper oxide/n-Si 전극의 가능한 특성열화 기구는 다음의 3가지로 생각할 수 있다 ①n-Si의 공간전하층이 depletion 상태가 되면 minority carrier 인 정공이 전해질 쪽으로 이동하여 OH-를 산화시키게 된다. 이 정공의 이동은 copper oxide 박막을 거쳐야 하므로 p형 반도체인 copper oxide 박막과의 반응을 예상할 수 있다. Gerscher 등은²³⁾ 전해질과 접촉하고 있는 산화물 반도체의 전자와 정공에 의한 반응기구를 제안하였는데 cupric oxide (CuO)의 경우는 $\text{CuO} + 2(\text{OH})^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2$ 의 식으로 나타낼 수 있다. 즉, 전극의 표면으로부터 cupric hydroxide가 생성되어 이형접합을 이루는 copper oxide 박막의 특성이 열화됨과 동시에 생성된 cupric hydroxide는 염기성 수용액에서 녹는 성질을 갖고 있으므로²⁴⁾ 전위 scan의 cycle 이 진행됨에 따라 광전류 밀도의 감소가 나타나는 것이다. 이 cupric hydroxide의 색은 light blue인데 본 연구에서도 전극반응 후 표면이 약간 blue의 색을 띠는 것을 관찰할 수 있었다. ②전해질의 OH⁻이온과 정공이 반응하여 산소원자 형태로 copper oxide 박막을 통해 확산하여 Si 기판에 미세한 흠(pit)을 형성하고 그 위에 산소기포가 생기고 blistering²⁵⁾을 일으키면서 박막의 박리를 촉진시킨다. 마지막으로 ③전극을 통하여 광전류가 흐르면 copper oxide/n-Si 이형접합의 계면에서 전자와 정공이 이동을 하게 되고, 이

때 전자의 이동방향으로 Cu^{+x} 이온이 움직이는 electromigration²⁶⁾ 현상 때문에 copper oxide 박막과 Si 기판사이의 격자 불일치(lattice mismatch)가 발생한다. 이 경우 copper oxide 박막의 일부에는 Cu^{+x}이 쌓이고(pile-up) 일부는 공공(void)의 생성이 예상되므로 접합계면의 특성이 열화될 수 있다 따라서 Fig. 7, 8에서 볼 수 있듯이 Pt 층의 두께 증가에 따라 열화현상이 억제되는 것은 copper oxide/n-Si 전극은 전극과 전해질이 접촉하고 있는 부분보다는 Pt가 존재하는 부분에서 큰 전류밀도를 갖기 때문에 전극에 인가된 과전압에 대한 전류의존성이 Pt/전해질 계면에서 더 커짐으로써 전극/전해질 계면을 통한 전자의 이동이 Pt/전해질 계면으로 집중되고 OH⁻이온이 박막 안으로 침투할 수 있는 확률이 낮아지기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Pt 층을 10초간 증착한 Pt/copper oxide/n-Si 전극의 경우, 인가전압을 1.2 V(vs. SCE)에서 고정된 후 광 조사시 광전류를 측정된 결과 약 6시간 경과 후에도 초기전류의 10%이하의 감소만이 확인되는 비교적 안정된 특성을 보였다.

Fig. 9는 Pt 층이 없는 경우(copper oxide/n-Si)와 10초간 Pt 층을 증착한 Pt/copper oxide/n-Si 전극의 표면 미세구조를 광전기화학반응 전과 20회 scan 후에 관찰한 SEM 분석 결과이다. 반응 전은 Pt의 존재여부와 관계없이 거의 비슷하게 결정성장이 진행된 균일 박막임을 알 수 있었으나 반응 후의 전극표면은 많은 차이를 보였다. Pt를 증착하지 않은 copper oxide/n-Si 전극의 경우 박막의 표면이 일부는 패이고 일부는 떨어져 나가는 현상을 관찰하였는데 앞에서 언급한 copper oxide 박막의 열화(degradation) 때문으로 생각된다. Pt를 증착한 Pt/copper oxide/n-Si 전극은 반응 후에도 copper oxide/n-Si 전극의 경우처럼 박막의 표면손상은 크게 관찰되지 않았다. 이로써 Pt 층의 copper oxide 박막에 대한 protective layer 역할을 확인 할 수 있다. 두 전극 모두 grain의 구분은 없어졌으나 그것이 단결정의 생성을 의미하는 것은 아니고, 전해질과 반응하면서 생성된 산소기포의 물리적인 작용 때문에 표면이 평탄화된 것으로 생각된다.

4. 결 론

Copper oxide/n-Si 전극의 표면에 Pt 층을 증착시 광전류 밀도는 Pt 층의 계면반응 촉매 효과에 의해 증착두께에 따라 증가하여, 약 10초 정도 증착한 경우(두께 ~20 Å) 가장 높은 광전류 밀도값(~110 mA/cm² at 1.0 V(vs. SCE))을 보였으며 그 이상의 Pt 증착시 전자-정공쌍 재결합 확률증가 및 입사광의 손실효과에 기인하여 광전류 밀도가 감소하였다. 교류 임피던스 측정에 의한 copper oxide/n-Si, Pt/copper oxide/n-Si 전극의 계면반응 저항 및 전기 이중층 정전용량을 측정된 결과 Pt 층의 전극/전해질 계면 반응에 대한 반응촉매 역할을 확인할 수 있었다. 또한, scan cycling에 따른 광전류 밀도 변화 및 반응 전·후 전극표면 관찰을 통

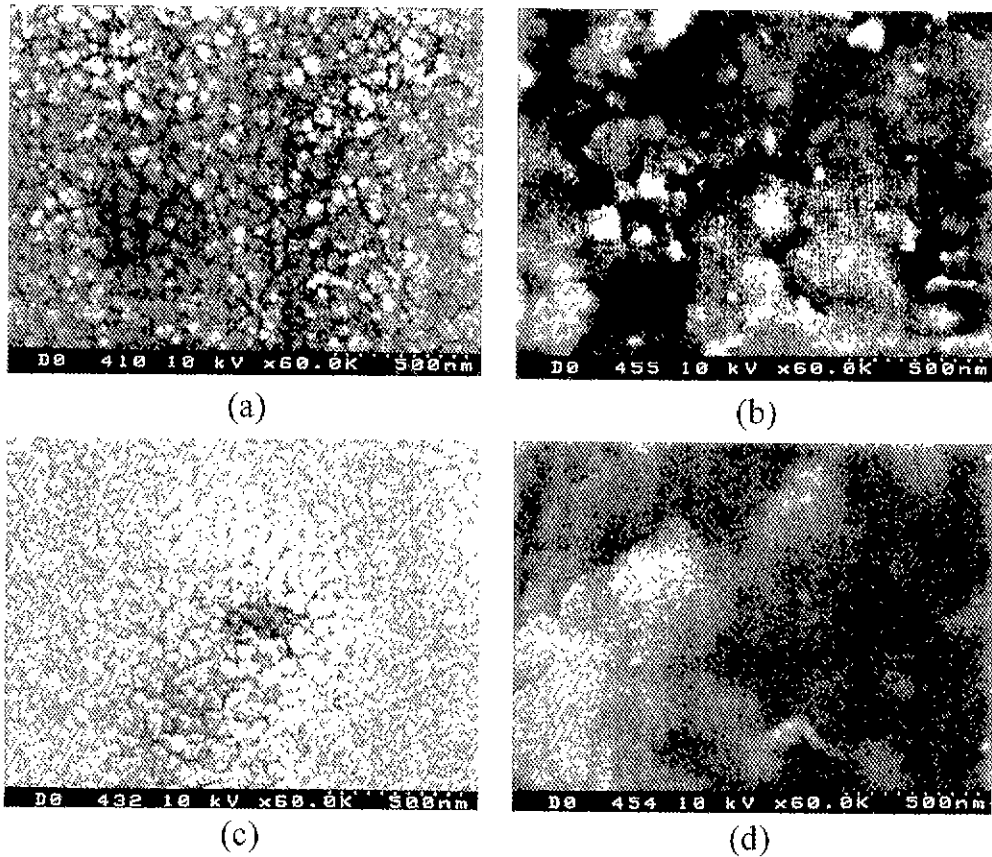


Fig. 9. SEM photographs of electrode surfaces before and after cycling for the copper oxide/n-Si and 20 Å Pt/copper oxide/n-Si electrodes.

copper oxide/n-Si : (a) before reaction (b) after reaction
Pt/copper oxide/n-Si : (c) before reaction (d) after reaction

해 Pt 층이 전극반응간 copper oxide 박막에 대한 보호층(protective layer) 역할을 한다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년 한국과학기술원 재료계면공학 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
2. A. J. Nozik, R. Memming, "Physical Chemistry of Semiconductor-liquid Interfaces," *J. Phys. Chem.*, **100**, 13061-13078 (1996).
3. R. D. Nasby and R. K. Quinn, "Photoassisted Electrolysis of Water Using a BaTiO₃ Electrodes," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 985-989 (1976).
4. J. A. Turner, J. Manassen and A. J. Nozik, "Photoelectrochemistry with p-Si Electrodes : Effects of inversion," *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 488-491 (1980).
5. Fu-Ren, F. Fan and A. J. Bard, "Semiconductor Electrodes: 24. Behavior and photoelectrochemical cells based on p-GaAs in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3677-3683 (1980).
6. H. Morisaki, H. Ono, H. Dohkoshi and K. Yazawa, "Iron-oxide Coated n-Si as Heterostructure Photoanode for the Photoelectrolysis of Water," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L148-L150 (1980).
7. 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**(2), 248-253 (1986).
8. K. H. Yoon, C. W. Shin and D. H. Kang, "Photoelectrochemical Conversion in a WO₃ Coated p-Si Photoelectrode : Effect of annealing temperature," *J. Appl. Phys.*, **81**(10), 7024-7029 (1997).
9. K. H. Yoon, J. W. Lee, Y. S. Cho and D. H. Kang, "Photoeffects in WO₃/GaAs Electrode," *J. Appl. Phys.*, **80**(12), 6813-6818 (1996).
10. K. H. Yoon, W. J. Choi and D. H. Kang, "Photoelectro-

- chemical Properties of Copper Oxide/n-Si Electrode," *Thin Solid Films*, to be submitted (1999).
11. Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano and H. Tsubomura, "Effect of Microscopic Discontinuity of Metal Overlayers on the Photovoltages in Metal-coated Semiconductor-liquid Junction Photoelectrochemical Cells for Efficient Solar Energy Conversion," *J. Phys. Chem.*, **92**, 2316-2324 (1988).
 12. G. Prentice, "Electrochemical Engineering Principles," pp. 105, Prentice Hall (1991).
 13. A. J. Bard and L. R. Faulker, "Electrochemical Method." Chap. 1, John Wiley & Sons Inc., New York (1980).
 14. A. Q. Contractor, M. Szklarczyk and J. O'M. Bockris, "Influence of Metal Additions on Silicon during Hydrogen Evolution," *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 175-177 (1983).
 15. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells," pp. 48-49, Academic press (1983).
 16. P. Salvador, C. Gutierrez, G. Campet and P. Hagenmuller, "Influence of Mechanical Polishing on the Photoelectrochemical Properties of SrTiO₃ Polycrystalline Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 550-555 (1984).
 17. M. Szklarczyk and J. O'M. Bockris, "Photoelectrocatalysis and Electrocatalysis on p-Silicon," *J. Phys. Chem.*, **88**, 1808-1815 (1984).
 18. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems," pp. 12-26, John Wiley & Sons Inc., New York (1987).
 19. 박수문, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," 전기화학 응용세미나, 영인과학, pp. 17-29 (1994).
 20. C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis." *Solartron Instruments*, 12-24 (1984).
 21. K. B. Oldham and J. C. Myland, "Fundamentals of Electrochemical Science," pp. 66-67, Academic press Inc., New York (1994).
 22. K. W. Frese, Jr., M. J. Madou and S. R. Morrison, "Investigation of Photoelectrochemical Corrosion of Semiconductors. III. Effects of Metal Layer on Stability of GaAs," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1939-1942 (1981).
 23. H. Gerischer and W. Mindt, "The Mechanisms of the Decomposition of Semiconductors by Electrochemical Oxidation and Reduction." *Electrochimica Acta.*, **13**, 1329-1332 (1968).
 24. S. Budavari *et al.*, "The Merck Index," 12th Ed., p. 2709, Merck & Co., Inc. (1996).
 25. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering," 3rd ed., pp. 143-144, McGraw-Hill Book Co., New York (1987).
 26. S. M. Sze, "Semiconductor Devices : Physics and Technology," pp. 372-376, John Wiley & Sons Inc., New York (1985).