개선된 화학 용액 증착법 성장 온도에 따른 Fe₂O₃ 광전극의 물리화학적 및 광전기화학적 특성 연구

홍예진¹ · 전승환¹ · 류혁현^{1,*} · 이원재^{2,*}

¹인제대학교 나노융합공학과

²동의대학교 신소재공학과

Effects of Growth Temperature on the Physicochemical and Photoelectrochemical Properties of a Modified Chemical Bath Deposited Fe₂O₃ Photoelectrode

Yaejin Hong¹, Seung-Hwan Jeon¹, Hyukhyun Ryu^{1,*}, and Won-Jae Lee^{2,*}

¹Department of Nanoscience and Engineering, High Safety Vehicle Core Technology Research Center, Inje University, Gimhae 50834, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Republic of Korea

Abstract: In this study, Fe₂O₃ photoelectrode thin films were grown on fluorine-doped tin oxide substrates at various temperatures ranging from 145 to 220 °C using modified chemical bath deposition. The morphological, structural, electrical, and photoelectrochemical properties of the resulting Fe₂O₃ photoelectrode were analyzed using field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, electrochemical impedance spectroscopy, and a three-electrode potentiostat/galvanostat, respectively. Growth temperature and hydrochloric acid etching both affected the growth of the Fe₂O₃ photoelectrode, with Fe₂O₃ thin film thickness first increasing and then decreasing as growth temperature increased. The pH value of the precursor solution varied according to growth temperature, which in turn affected film thickness. The highest photocurrent density (0.53 mA/cm² at 0.5 V vs. saturated calomel electrode) was obtained from the Fe₂O₃ photoelectrode grown at 190 °C, which yielded the thickest thin film, smallest full width at half maximum and largest grain size for the (104) and (110) plane, and highest flat-band potential value. Based on these findings, the photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ photoelectrodes grown at various temperatures are strongly affected by their morphological, structural, and electrical properties.

(Received August 12, 2019; Accepted December 11, 2019)

Keywords: Fe₂O₃, modified chemical bath deposition (M-CBD), growth temperature, HCl etching, photoelectrochemical (PEC)

1. 서 론

오늘날의 주요 에너지원인 화석 연료는 매장량 고갈 문제에 직면하고 있으며 이산화탄소 배출로 인한 환경 오염 유발의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 환경에 무해한 자원인 무한한 태양 에너지와 풍부한 물로부터 생산이 가능한 수소 에너지 자원을 개발하기 위

한 많은 연구가 진행되어오고 있다. 수소는 재활용이 가능한 에너지원이며, 다양한 방법을 이용하여 많은 양이 저장될 수 있고, 내연 기관, 엔진, 터빈 등 다양한 분야에 응용이 가능하다는 등 많은 장점을 가지고 있다 [1,2]. 수소 생산 방법들 중에서, 특히 물 (H₂O)을 전기 분해함으로써 수소를 생산해내는 광전기화학 전지가 많은 주목을 받고 있다 [3,4]. 광전기화학 전지를 위한 광전극으로써 iron (III) oxide (Fe₂O₃) [5,6], tungsten oxide (WO₃) [7], titanium dioxide (TiO₂) [8] 그리고 copper (I) oxide (Cu₂O) [9]와 같은 산화물 반도체에 대한 연구가 많이 진행되어 오고 있다. 이러한 광전극 물질 중에서 Fe₂O₃는 광부식에 대한 저항성이 매우 높고, 저렴하고, 자연에 풍부하며, 물 분해

- 홍예진 · 전승환: 석사과정, 류혁현 · 이원재: 교수

*Corresponding Author: Hyukhyun Ryu

[Tel: +82-55-320-3874, E-mail: hhryu@inje.ac.kr]

*Corresponding Author: Won-Jae Lee

[Tel: +82-51-890-1720, E-mail: leewj@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

에 필요한 전위차인 1.23 eV 보다 큰 광학적 에너지 밴드 갭 (optical energy band gap)을 가지기 때문에 광전극 물질로써 적합한 것으로 알려지고 있다 [10-13].

Fe_2O_3 과 같은 산화물 반도체는 chemical vapor deposition (CVD) [14], magnetron sputtering [15], atomic layer deposition (ALD) [16]와 같은 진공 증착 방법 또는 chemical bath deposition (CBD) [5,6], hydrothermal method [17]와 같은 용액 공정 방법을 이용하여 성장된다. 진공 증착 법에 의해 성장된 Fe_2O_3 나노구조체는 용액 공정 법에 의해 성장된 Fe_2O_3 나노구조체에 비하여 상대적으로 높은 광전류 밀도값과 개선된 전지 효율을 나타낸다 [13]. 그러나 진공 증착 법은 비싼 장비가 필요하며, 환경과 인체에 유해한 물질을 종종 사용한다는 문제점이 있다 [18]. 반면에 용액 공정 법은 진공 증착 법에 비하여 상대적으로 공정 비용이 저렴하며, 공정이 안전하다. 용액 공정 중에서, 특히 CBD 방법은 공정이 간단하고 공정 비용이 적게 들고 대면적 증착이 가능하다는 이점 때문에 광범위하게 연구되어 오고 있다. 보통 CBD 공정은 용액이 포함된 비이커에 기판을 담그고 열을 가함으로써 구조체를 성장시키는 간단한 방법이다. 그러나, CBD 공정은 공정이 진행됨에 따라서 용액의 증발이 발생할 수 있고 용액 내 소스의 양은 구조체 성장을 위해 사용됨에 따라 줄어들게 되어 용액의 농도가 공정 시간에 따라 변하게 되어 산화물 반도체 등의 구조체 성장에 있어서 큰 문제가 될 수 있다. 또한, 용액을 통해 기판에 가해지는 간접적인 열 에너지 전달은 성장 속도를 저해하고 소스 물질 간의 불필요한 동종 반응을 일으켜 구조체 성장에 방해가 될 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근에 우리 연구팀은 산화물 구조체 성장을 위하여 modified-chemical bath deposition (M-CBD) 공정법을 사용하였다 [19,20].

M-CBD 공정 법은 공정 진행 중에 용액의 농도를 일정하게 유지시켜주기 위하여 정량 펌프를 이용하여 일정량의 새로운 소스 용액이 지속적으로 반응기에 공급되도록 하였다. 그리고 기판을 핫플레이트 위에 직접적으로 닿게 함으로써 기판과 열원 사이의 직접적인 접촉을 통해 구조체 성장 속도를 높이고 소스 물질 간의 동종 반응을 감소시키도록 하였다. M-CBD 공정에서의 다양한 실험적 변수는 광전기화학 전지용 Fe_2O_3 광전극 박막의 성장에 큰 영향을 줄 수 있다 [5,21]. Fe_2O_3 박막의 성장에 영향을 미치는 다양한 실험적 변수에는 성장 시간과 성장 온도, 전구체 농도, 그리고 전구체 유량 등이 있다. 이 중에서, M-CBD 공정법은 기판과 핫플레이트가 직접 맞닿아 있기 때문에 성장 온도가 구조체 성장에 많은 영향을 미칠 수 있다. 한

편, 산화물 반도체 박막 성장을 위한 버퍼 층의 사용은 후속으로 성장되는 광전극의 특성에 많은 영향을 미친다 [22]. 최근에 우리 연구팀은 Fe_2O_3 광전극 박막의 성장을 위하여 버퍼 층으로써 스핀 코팅 공정과 전기 화학 공정을 이용하여 제조된 적층 구조의 Fe_2O_3 버퍼 층을 이용한 연구 결과를 발표한 바 있다 [23]. 본 연구에서도 동일한 적층 구조의 Fe_2O_3 버퍼 층을 이용하여 다양한 M-CBD 공정 성장 온도에 따른 Fe_2O_3 박막의 성장 및 광전기화학적 특성에 대해 분석하였다. Fe_2O_3 박막의 형태학적, 구조적, 전기적 그리고 광전기화학적 특성을 분석하기 위하여 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 그리고 three-electrode potentiostat/galvanostat 장비가 각각 사용되었다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Fe_2O_3 버퍼 층을 성장시키기 위하여 스핀 코팅 공정과 전기화학 공정이 사용되었고 [23], Fe_2O_3 버퍼 층 위에 Fe_2O_3 광전극 박막을 성장시키기 위하여 M-CBD 공정이 사용되었다. 2.5 cm × 2.5 cm 크기의 fluorine-doped tin oxide (FTO)기판을 아세톤 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Honeywell)과 메탄올 (CH_3OH , J.T. Baker)에서 각각 10 분 동안 초음파 세척하였다. 그리고 기판을 초순수를 이용하여 행귀주고 정화된 공기로 물기를 제거하고 60 °C로 예열된 오븐에서 10 분 동안 건조시켰다. 세척된 기판은 자외선-오존 세척기 (UV-ozone cleaner)를 이용하여 10 분 동안 표면 처리되었다.

Fe_2O_3 버퍼 층을 성장시키기 위하여 진행된 스핀 코팅 공정에서는 전구체와 용매로 각각 0.1 M iron (III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)와 2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 용액은 50 °C에서 1 시간 동안 200 RPM (revolutions per minute)으로 교반되었다. 2.5 × 2.5 cm 면적 당 0.25 mL의 용액으로 코팅된 기판을 500 RPM으로 5 초 동안 회전시키고, 4000 RPM에서 30 초 동안 회전시켰다. 스핀 코팅법으로 한 층의 Fe_2O_3 버퍼 막을 성장시킨 후 공기 분위기에서 450 °C로 10 분 동안 열처리 진행되었다. 스핀 코팅법으로 성장된 Fe_2O_3 샘플은 전기화학 공정을 위한 작업전극으로 사용되었다. 전기화학 공정에서는 기준 전극과 상대 전극으로 각각 3 M KCl에 보관된 Ag/AgCl 전극 (ISTEK, 5771424)과 그물 형태의 백금 전극을 사용하였다. 그리고 전구체로 0.025 M iron (III) chloride (FeCl_3 ,

Fig. 1. The tilt and cross-sectional FE-SEM images of the Fe_2O_3 thin film with various growth temperatures; (a) 145 °C, (b) 160 °C, (c) 175 °C, (d) 190 °C, (e) 205 °C, and (f) 220 °C.

Sigma-Aldrich), 1 M hydrogen peroxide (H_2O_2 , JUNSEI), 0.1 M potassium fluoride (KF, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 전해질로 0.1 M potassium chloride (KCl, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 네 가지 용액은 상온에서 각각 200 RPM으로 30 분 동안 교반된 후, 전기화학 공정 시작 직전에 혼합된 후 사용되었다. 전기화학 공정은 1 분 동안 진행되었으며 공정 진행 중에 인가된 전압은 -0.25 V이고, 이중 비이커를 통해 순환되는 물의 온도는 65 °C 였다. 전기화학 공정 후 Fe_2O_3 버퍼 층 샘플은 공기 분위기에서 600 °C로 2 시간 동안 열처리 진행되었다.

Fe_2O_3 버퍼 층 위에 Fe_2O_3 광전극을 성장시키기 위하여 M-CBD 방법이 사용되었다. M-CBD 공정에서는 전구체와 첨가제로 각각 0.1 M iron (II) chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)와 0.1 M urea (NH_2CONH_2 , Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 두 가지 용액은 상온에서 200 RPM으로 30분 동안 각각 교반된 후 M-CBD 공정 시작 직전에 혼합된 후 사용되었다. M-CBD 공정은 10분 동안 진행되었고, 용액의 양은 정량 펌프 (Masterflex L/S, HV-07535-04)를 이용하여 0.4 mL/min로 일정하게 반응기 내로 공급되었다. 성장 온도는 145, 160, 175, 190, 205, 220 °C로, 다양한 성장 온도에 따라서 Fe_2O_3 광전극이 성장되었다. M-CBD 공정이 완료된 샘플은 공기 분위기에서 600 °C로 8시간 동안 열처리되었다.

본 연구에서 성장된 Fe_2O_3 광전극의 형태학적, 구조적,

전기적, 그리고 광전기화학적 특성은 각각 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Quanta 200 FEG), X-ray diffraction (XRD, X'Pert PRO MPD; PANalytical, at Core-facility for Converging Materials of Dongeui University), electrochemical impedance spectroscopy (EIS, ZIVE SP1), 그리고 three-electrode potentiostat/galvanostat (DY2111; Digy-Ivy)을 이용하여 측정하였다. 전기적, 광전기화학적 특성 측정을 위하여 작업 전극으로는 본 연구에서 성장된 Fe_2O_3 박막을 사용하였다. 기준 전극, 상대 전극, 그리고 전해질 용액으로는 각각 saturated calomel electrode (SCE), 흑연 막대 및 1 M KOH를 사용하였다. 전기적 특성 분석을 위한 Mott-Schottky 측정은 10 kHz의 frequency와 10 mV의 amplitude 조건에서 광 조사없이 -1.0 V 부터 -0.1 V (vs. SCE)까지 전압을 인가함으로써 진행되었다. 광전기화학적 특성 분석을 위한 전류 밀도는 300 W 제논 램프를 이용하여 1-sun illumination (1.5 AM filter, 100 mW/cm²) 조건 하에서 -0.4 V 부터 0.6 V (vs. SCE)까지 전압을 인가함으로써 얻어진 I-V (current-voltage) curve를 분석함으로써 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 1 (a)~(f)는 M-CBD 성장 온도 145, 160, 175,

Fig. 2. (a) The Fe₂O₃ thin film thickness, and (b) the pH values of precursor solution after M-CBD process with different growth temperatures.

190, 205, 220 °C에서 성장시킨 Fe₂O₃ 광전극의 평면 및 단면 FE-SEM 이미지를 나타내고 있다. 그림 1의 평면 SEM 이미지로부터 성장 온도의 변화에 따라서 샘플의 표면은 거의 변하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 단면 SEM 이미지로부터 샘플의 두께는 성장 온도에 따라 변하는 것을 알 수 있었다. 단면 SEM 이미지로부터 얻은 Fe₂O₃ 광전극 박막의 두께 값을 그림 2 (a)에 나타내었다.

그림 2 (a)는 M-CBD 성장 온도에 따라 성장된 Fe₂O₃ 광전극 박막의 두께 결과를 나타내고 있으며, 그림 2 (b)는 M-CBD 공정 후 전구체 용액의 pH 값을 나타내고 있다. 그림 2 (a)의 두께 결과로부터 M-CBD 성장 온도 145, 160, 175, 190, 205, 220 °C에서 성장시킨 Fe₂O₃ 광전극 박막의 두께는 대략 100, 144, 166, 208, 172, 92 nm임을 알 수 있다. 즉, 성장 온도가 145 °C에서 190 °C로 증가함에 따라 Fe₂O₃ 광전극 박막의 두께가 증가하고 190 °C 이상으로 증가함에 따라 두께가 다시 감소하였다. 가장 두꺼운 박막은 성장 온도 190 °C에서 얻어졌다. 성장 온도에 따라 박막의 두께가 증가하다가 감소하는 경향은 이미 보고된 연구 결과와 유사하다 [19,24]. 일반적으로, 성장 온도가 증가함에 따라서 전구체의 분해 반응과 성장 반응이 활발히 진행되어 박막 성장 속도가 증가할 수 있다. 그러나, 성장 온도가 너무 높으면 기판으로부터 떨어진 위치에서 발생하는 소스 물질 간의 불필요한 동종 반응으로 성장 속도가 감소될 수 있으며 그리고 기판위에서의 소스 탈착 현상으로 인하여 성장 속도가 역시 줄어들 수 있다. 한편, 190 °C 이상의 성장 온도에서 박막 두께가 감소하는 결과는 본 연구에서 사용된 소스 물질인 FeCl₂·4H₂O에 의해서도 설명될 수 있다. 염화 이온 (Cl⁻)을 포함하는 소스 물질로 인하여 수용액 내에서 발생하는 염산

(HCl)은 Fe₂O₃ 버퍼 층 또는 성장 중인 Fe₂O₃ 박막을 식각할 수 있으며, 이로 인해 박막의 두께에 변화가 발생할 수 있다 [25]. 또한, Virtanen 등은 FeCl₃의 가수 분해 과정에 의한 소스 용액의 pH 값의 감소가 산화물 층의 용해를 촉진시키고 Cl⁻ 농도가 증가함에 따라 용해 속도는 더욱 증가된다고 보고하였다 [26]. 한편, Fe(II)와 Fe(III)에 대한 potential vs. pH diagram (pourbaix diagram)을 통해 특정 pH 및 potential 하에서 Fe가 Fe²⁺ 이온, Fe³⁺ 이온, Fe₂O₃ 그리고 Fe₃O₄ 등 어떠한 형태에서 열역학적으로 안정적인지를 확인할 수 있다. 동일 potential 조건에서 pH 값이 낮을수록 Fe는 Fe²⁺ 또는 Fe³⁺와 같은 이온 상태로 존재하는 것이 열역학적으로 안정하고, pH 값이 높을수록 Fe는 산소(O)와 결합된 Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄와 같은 산화물 상태로 존재하는 것이 열역학적으로 안정하다고 알려져 있다 [27]. 즉, pH 값 변화에 따라 Fe가 이온 상태로 존재할 지 또는 산화물 상태로 존재할 지가 결정된다. 따라서 pH 값 변화는 Fe₂O₃ 박막 형성에 큰 영향을 미칠 수 있다고 판단된다. 그림 2 (b)에 나타난 M-CBD 공정 후 성장 온도에 따른 사용된 전구체 용액의 pH 값으로부터 상대적인 식각의 정도를 알 수 있다. 그림 2 (b)에서 보이듯이, 145, 160 °C 그리고 175 °C의 성장 온도에서 pH 값은 2 이상이었던가 190 °C와 205 °C의 성장 온도에서는 pH 값이 2 미만으로 감소하였다. 가장 낮은 pH 값은 220 °C의 성장온도에서 얻어졌다. 즉, pH 값은 성장 온도가 증가함에 따라 전반적으로 감소하였다. 이를 통해 성장 온도가 증가함에 따라 식각 속도가 증가함을 알 수 있다. 요약하면, M-CBD 공정이 진행되는 동안에 박막의 성장 및 식각이 동시에 발생할 수 있으며, 성장 온도에 따라 성장 속도와 식각 속도가 제각기 달라 질 수 있다고

판단된다. 즉, 성장 속도가 빠르거나 식각 속도가 느리게 될 때 Fe_2O_3 광전극 박막의 두께가 증가할 수 있으며, 반대로 성장 속도가 느리거나 식각 속도가 빠르게 될 때 Fe_2O_3 광전극 박막의 두께가 감소될 수 있다.

그림 2(a)에서 보면, 145 °C에서 성장된 샘플은 매우 낮은 두께 값을 나타내고 있는데 이는 버퍼 층 위에 Fe_2O_3 박막을 성장시키기에는 성장 온도가 매우 낮기 때문이라고 판단된다. 그리고 145 °C에서 상대적으로 높은 전구체 용액 pH 값을 나타내고 있는데, 이로부터 식각의 정도는 크지 않다고 볼 수 있다. 그러므로 145 °C에서는 낮은 성장 속도로 인하여 얇은 박막이 얻어졌다고 판단된다. 160 °C부터 190 °C까지의 성장 온도 구간에서는 성장 온도가 증가함에 따라 Fe_2O_3 박막 두께가 증가하였으며, 성장 온도가 190 °C일 때 가장 두꺼운 두께를 갖는 것으로 나타났다. 비록 190 °C에서 pH 값이 낮아 식각 속도가 높은 것으로 보여지지만 활발한 전구체의 분해로 인하여 Fe_2O_3 박막 성장이 활발히 일어나면서 성장 속도가 높아졌기 때문에 가장 두꺼운 Fe_2O_3 광전극 박막이 성장된 것으로 판단된다. 그러므로, Fe_2O_3 박막 성장 측면에서 성장 온도 190 °C가 가장 효과적인 성장 온도로 판단된다. 한편, 성장 온도 190 °C부터는 성장 온도가 증가함에 따라 Fe_2O_3 박막 두께가 다시 감소하였다. 205 °C와 220 °C의 높은 성장 온도에서는 전구체 용액의 증발 및 소스 물질 간의 보다 많은 동종 반응 등에 의해 박막의 성장이 방해받았기 때문에 두께가 감소한 것으로 판단된다. 그리고 상대적으로 낮은 pH 값에 의한 빠른 식각 속도 또한 두께 감소의 원인으로 작용했을 것으로 판단된다. 즉, 205 °C와 220 °C의 높은 성장 온도에서는 낮은 성장 속도와 높은 식각 속도로 인하여 박막의 두께가 감소한 것으로 판단된다. 본 연구에서는 상대적으로 낮은 성장 온도에서는 느린 성장 속도로 인하여, 그리고 상대적으로 높은 성장 온도에서는 빠른 식각 속도 및 전구체 용액의 증발과 동종 반응 등으로 인한 낮은 성장 속도로 인하여 Fe_2O_3 박막의 두께가 얇은 결과를 나타내게 되었다. Souza 등은 Fe_2O_3 광전극 박막의 두께가 얇으면 박막과 기판 사이의 상호작용에 의해 유도된 응력으로 인해 높은 전자-정공 재결합이 발생하여 낮은 광전류 밀도값을 나타낼 수 있다고 설명하였다 [28]. 본 연구에서는 성장 온도 190 °C에서 성장된 광전극 박막이 208 nm의 가장 두꺼운 두께 결과를 나타내고 있으며, 이러한 상대적으로 두꺼운 박막의 광전극은 낮은 전자-정공 재결합과 우수한 광 흡수를 통하여 광전류 밀도 특성에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대된다.

그림 3 (a)는 다양한 M-CBD 성장 온도에서 성장된

Fe_2O_3 광전극의 XRD 스펙트럼을 보여준다. Fe_2O_3 (ICSD card No. 98-002-2505)의 주요 피크인 (104) 와 (110) 면의 성장을 의미하는 피크가 각각 33.20 °와 35.68 °에서 확인되었다. 그리고 FTO 기판에 의한 SnO_2 (ICSD card No. 98-003-9178) 피크는 26.52 °, 33.84 °, 35.76 °, 37.85 °, 51.62 °, 54.58 °, 61.63 °, 65.64 °에서 발견되었다. 그림 3 (b)와 (c)는 각각 (104)와 (110) 면 방향에 대한 full width at half maximum (FWHM) 값과 결정립 크기 (grain size) 결과를 보여주고 있다. 결정립 크기는 Scherrer의 방정식을 사용하여 얻어졌다 [29].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 D 는 결정립 크기의 평균 값, K 는 0.89인 shape factor, λ 는 Cu $K\alpha$ irradiation의 파장인 1.54 Å, β 는 FWHM 값, 그리고 θ 는 브래그 회절 각을 의미한다. 성장 온도가 145 °C에서 190 °C로 증가함에 따라 (104)와 (110) 면 방향 모두에서 FWHM 값이 감소하였고, 성장 온도가 190 °C에서 220 °C까지 증가함에 따라 FWHM 값이 다시 증가하였다. 일반적으로, FWHM 값은 해당 면 방향으로 성장한 물질의 결정성과 관련이 있으며, FWHM 값이 작을수록 결정성이 우수하다고 알려져 있다 [30]. 따라서 본 연구에서는 190 °C에서 성장된 Fe_2O_3 광전극의 결정성이 가장 우수한 것으로 판단할 수 있다. 한편, 결정립 크기는 온도가 145 °C에서 190 °C로 증가함에 따라 증가하고, 190 °C 이상으로 증가함에 따라 다시 감소하였다. Hsu 등은 작은 결정립 크기를 갖는 Fe_2O_3 박막이 높은 결정립계 밀도를 가짐으로써 광생성된 캐리어의 재결합 속도를 촉진하여 낮은 광전류 밀도값을 나타낸다고 보고하였다 [31]. 본 연구에서는 M-CBD 성장 온도 190 °C에서 성장된 Fe_2O_3 광전극이 가장 큰 결정립 크기를 가지는 것으로 나타났다. 그러므로, 190 °C에서 성장된 Fe_2O_3 광전극은 다른 성장 온도에서 성장된 광전극에 비하여 (104)와 (110) 면에서 원활한 캐리어 수송이 가능하며 이는 광전기화학적 특성에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다고 판단된다. 그리고 (104) 면 방향과 (110) 면 방향은 각각 빠른 물 산화 반응과 원활한 전자 이동 경로를 제공하는 것으로 보고된 바 있다 [32,33]. 다시 말해, 190 °C에서 성장된 Fe_2O_3 광전극은 광전극 표면에서의 우수한 산소 생성과 전자의 빠른 이동이 가능하여 광전기화학적 특성에 좋은 영향을 미칠 수 있다고 판단된다.

그림 4 (a)는 다양한 M-CBD 성장 온도에서 성장된 Fe_2O_3 광전극의 Mott-Schottky 플롯을 나타내고 있다. 그

Fig. 3. (a) The XRD spectra of the Fe₂O₃ thin films, (b) FWHM and grain size of the (104) direction, and (c) FWHM and grain size of the (110) direction with various growth temperatures.

Fig. 4. (a) Mott-Schottky plot of the Fe₂O₃ thin films, and (b) flat-band potential with various growth temperatures.

림 4 (a)의 Mott-Schottky 결과로부터 아래의 식을 이용하여 flat-band potential 값을 구하였으며 [34], 이를 그림 4 (b)에 나타내었다.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 N_d} \right) \left[V_{app} - V_{fb} - \left(\frac{K_b T}{q} \right) \right] \quad (2)$$

여기서 V_{fb} 는 반도체와 전해질이 접촉할 때의 flat-band potential 평균 값, q 는 캐리어의 전하, ϵ_s 는 Fe₂O₃ 전극의 유전율, ϵ_0 는 진공의 유전율, N_d 는 donor density 값, V_{app} 는 전극에 인가된 전위, K_b 는 볼츠만 상수, T 는 작동 시의 절대 온도, C_{SC} 는 공간 전하 커패시턴스를 의미한다. Flat-band potential은 광전극과 전해질에 전위가 인

Fig. 5. (a) The current density and (b) the photocurrent density of the Fe₂O₃ thin films grown at different growth temperatures.

가될 때 광전극 내부의 에너지 밴드가 평탄화 되기 위해 필요한 전위를 나타낸다. 그림 4 (b)를 보면, flat-band potential은 성장 온도가 145 °C에서 190 °C로 증가함에 따라 증가하고, 이후 성장 온도가 220 °C까지 증가함에 따라 다시 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 flat-band potential 값이 클수록 광전극의 에너지 밴드 밴딩 정도가 크다고 알려져 있다 [35]. 보다 큰 에너지 밴드 밴딩은 소수 캐리어가 전해질로 쉽게 빠져나갈 수 있게 해주고, 전자와 정공의 재결합을 억제시켜 광전극의 광전기화학적 특성에 도움을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 M-CBD 성장 온도 190 °C에서 성장된 Fe₂O₃ 광전극이 가장 높은 flat-band potential 값을 나타냈기 때문에 다른 온도에서 성장된 샘플에 비하여 광생성된 캐리어의 이동이 보다 더 원활할 것으로 기대되며, 이는 광전극의 광전기화학적 특성에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

그림 5 (a)와 (b)는 서로 다른 M-CBD 성장 온도에 따라서 성장된 Fe₂O₃ 광전극의 전류 밀도 그래프와 광전류 밀도 (@ 0.5 V vs. SCE) 그래프를 나타내고 있다. 순수하게 빛에 의해서만 반응하는 캐리어들에 의한 광전류 밀도값은 빛을 쬐어 주었을 때의 전류 밀도값에서 빛을 쬐어 주지 않았을 때의 전류 밀도값을 빼서 구하였다. 그림 5 (b)에서, 성장 온도가 145 °C에서 190 °C로 증가함에 따라 광전류 밀도값이 증가하고, 190 °C 이상으로 성장 온도가 증가함에 따라 광전류 밀도값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 190 °C의 성장 온도에서 0.53 mA/cm² (@ 0.5 V vs. SCE)의 가장 높은 광전류 밀도값이 얻어졌다. 본 연구에서 얻어진 광전류 밀도값을 포함하여 다양한 용액 공정으로 제작된 Fe₂O₃ 기반 광전극의 광전류 밀도값을 표 1에서 확인할 수 있다 [36-39]. Fe₂O₃ 광전극의 광전기화학적 특성 결과는 M-CBD 성장 온도에 따른 형태학

적, 구조적, 그리고 전기적 특성들의 복합적인 영향에 의한 것으로 판단된다. 성장 온도 190 °C에서 성장된 Fe₂O₃ 광전극 박막은 다른 성장 온도 샘플에 비하여 상대적으로 두꺼운 박막으로 성장되어 원활한 광 흡수가 가능하였고, 이는 보다 많은 캐리어의 생성으로 이어져 광전극의 광전기화학적 특성에 도움이 될 수 있다. 그리고 (104)와 (110)면 방향에서의 가장 낮은 FWHM 값과 가장 큰 결정립 크기를 가짐으로써 광전극 표면에서 물 산화 반응이 가장 활발하고 FTO 기판을 향한 전자의 빠른 전달이 가능하였다. 또한 가장 큰 flat-band potential를 갖는 결과로부터 가장 큰 에너지 밴드 밴딩으로 인한 전해질을 향한 정공의 원활한 이동이 가능하여 전자-정공 쌍의 재결합 확률을 낮추어 주기 때문에 성장 온도 190 °C에서 가장 높은 광전류 밀도값을 갖는 것을 설명해줄 수 있다. 반면, M-CBD 성장 온도 190 °C 보다 낮은 온도에서 성장된 Fe₂O₃ 광전극 박막은 성장하기에 불충분한 낮은 성장 온도로 인하여, 그리고 190 °C 보다 높은 온도에서 성장된 Fe₂O₃ 광전극 박막은 고온으로 인한 용액의 증발 및 동종 반응과 빨라진 식각으로 인하여 성장 온도 190 °C 샘플 보다 상대적으로 얇은 두께를 가졌다. 광전극의 광전기화학적 특성은 광전극의 형태학적, 구조적, 전기적 특성 등에 의해 복합적으로 영향을 받는다 [40]. Kargar 연구팀과 Yang 연구팀은 식각의 정도가 증가함에 따라 구조체의 형상이 변화하고 표면적이 증가하여 광전극의 광전류 특성이 개선된다고 보고한 바 있다 [41,42]. 한편, Akhavan 연구팀은 Fe₂O₃ 박막의 두께가 감소함에 따라 흡수도가 감소하고 광학적 에너지 밴드갭 값이 증가한다고 보고한 바 있다 [43]. 본 연구에서는 M-CBD 성장 온도 증가에 따른 식각 정도의 증가가 Fe₂O₃ 박막의 표면 형상에는 거의 영향을 미치지 않고 두께 감소에 많은 영향을 미쳤다. 즉, 박막 두께 차이로

Table 1. Photocurrent density of various Fe₂O₃-based photoelectrodes.

Sn.	photoelectrode	method	photocurrent density	Ref.
1	Fe ₂ O ₃ thin films	modified chemical bath deposition	0.53 mA/cm ² at 0.5 V SCE (at 0.54 V Ag/AgCl) (at 1.57 V RHE)	This study
2	Fe ₂ O ₃	hydrothermal method	0.15 mA/cm ² at 0.6 V Ag/AgCl	[36]
3	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	hydrothermal method	0.37 mA/cm ² at 0.6 V Ag/AgCl	[36]
4	Fe ₂ O ₃	hydrothermal method	0.34 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[37]
5	Fe ₂ O ₃ /WO ₃	hydrothermal method	0.80 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[37]
6	Fe ₂ O ₃ nanorods	hydrothermal method	0.9 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[38]
7	Co-Pi/Sb ₂ S ₃ /Fe ₂ O ₃ nanorods	hydrothermal method	2.1 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[38]
8	Fe ₂ O ₃	spin coating	0.15 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[39]
9	WO ₃ /Fe ₂ O ₃ /WO ₃ /PMMA	WO ₃ : dip coating PMMA : emulsion polymerization route	0.96 mA/cm ² at 1.6 V RHE	[39]

인한 광 흡수 차이가 광전극의 성능에 더 많은 영향을 미쳤을 것이라 판단된다. 결과적으로, 성장 온도 190 °C에서 성장된 Fe₂O₃ 광전극은 다른 성장 온도 샘플에 비하여 두꺼운 박막 두께로 인한 원활한 광흡수, 그리고 광생성된 캐리어들의 원활한 이동과 그에 의한 낮은 전자-정공 재결합 등에 의하여 가장 높은 광전류 밀도값을 나타낼 수 있었다고 판단된다. 본 연구에서는 다양한 M-CBD 성장 온도에 따라서 Fe₂O₃ 광전극 박막을 제작하였으며, 성장 온도에 따라 광전극 박막의 성장 속도와 식각 속도가 달라져 박막의 성장 정도가 결정되었고, 광전극의 구조적, 전기적 특성 등이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, 가장 두꺼운 두께, 가장 낮은 FWHM 값, 가장 큰 결정립 크기, 그리고 가장 큰 flat-band potential 값을 가지는 성장 온도 190 °C에서 성장된 광전극에서 가장 높은 광전류 밀도값 (0.53 mA/cm² @ 0.5 V vs. SCE)을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 M-CBD 방법을 사용하여 다양한 성장 온도에 따라 Fe₂O₃ 광전극 박막을 성장시켰다. M-CBD 공정에서의 다양한 성장 온도와 사용된 소스(FeCl₂·4H₂O)에 의한 염산(HCl)은 Fe₂O₃ 광전극 박막의 성장 속도와 식각 속도에 영향을 미쳤으며, 두 속도의 영향에 따라 광전극 박막의 성장이 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, 가장 두꺼운 두께, (104)와 (110) 면 방향에서의 가장 낮은 FWHM 값 및 가장 큰 결정립 크기, 그리고 가장 높은 flat-band potential 값을 가지는 성장 온도 190 °C에서 제조된 Fe₂O₃ 광전극에서 0.53 mA/cm² (@ 0.5 V vs. SCE)의 가장 높은 광전류 밀도값을 얻을

수 있었다. 본 연구로부터, Fe₂O₃ 광전극의 형태학적, 구조적, 그리고 전기적 특성이 Fe₂O₃ 광전극의 광전기화학적 특성에 복합적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2019학년도 인제대학교 학술연구조성비 보조에 의한 것임.

REFERENCES

1. J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard, and T. Bak, *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 521 (2005).
2. E. Choi, Y. J. Kwak, and M. Y. Song, *Met. Mater. Int.* **24**, 1403 (2018).
3. S. -H. Jeon, Y. Hong, H. Ryu, and W. -J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 447 (2019).
4. C. Y. Chiang, J. Epstein, A. Brown, J. N. Munday, J. N. Culver, and S. Ehrman, *Nano Lett.* **12**, 6005 (2012).
5. A. B. C. Ekwealor and F. I. Ezema, *J. Ovonic Res.* **9**, 35 (2013).
6. J. Yang, C. Bao, T. Yu, Y. Hu, W. Luo, W. Zhu, G. Fu, Z. Li, H. Gao, F. Li, and Z. Zou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 26482 (2015).
7. A. C. Nwanya, C. J. Jafta, P. M. Ejikeme, P. E. Ugwuoke, M. V. Reddy, R. U. Osuji, K. I. Ozoemena, and F. I. Ezeman, *Electrochim. Acta* **128**, 218 (2014).
8. L. Zhou, R. C. Hoffmann, Z. Zhao, J. Bill, and F. Aldinger, *Thin Solid Films* **516**, 7661 (2008).
9. A. A. Aref, L. Xiong, N. Yan, A. M. Abdulkareem, and Y. Yu, *Mater. Chem. Phys.* **127**, 433 (2011).

10. V. A. N. Carvalho, R. A. S. Luz, B. H. Lima, F. N. Crespilho, E. R. Leite, and F. L. Souza, *J. Power Sources* **205**, 525 (2012).
11. Z. Zhang, M. F. Hossain, and T. Takahashi, *Appl. Catal. B* **95**, 423 (2010).
12. K. Sivula, F. L. Formai, and M. Gratzel, *Chem. Mater.* **21**, 2862 (2009).
13. X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, and X. Chen, *J. Mater. Chem. A* **3**, 248 (2015).
14. S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, and P. Kuhn, *Thin Solid Films* **502**, 88 (2006).
15. J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, and N. Savvides, *J. Phys. Chem. C* **111**, 16477 (2007).
16. S. C. Riha, B. M. Klahr, E. C. Tyo, S. Seifert, S. Vajda, M. J. Pellin, T. W. Hamann, and A. B. F. Martinson, *ACS Nano* **7**, 2396 (2013).
17. C. Y. Yin, M. Minakshi, D. E. Ralph, Z. T. Jiang, Z. Xie, and H. Guo, *J. Alloy. Compd.* **509**, 9821 (2011).
18. W. Zhou, C. Cheng, J. Liu, Y. Y. Tay, J. Jiang, X. Jia, J. Zhang, H. Gong, H. H. Hng, T. Yu, and H. J. Fan, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2439 (2011).
19. T. lee, H. Ryu, and W. J. Lee, *J. Alloy. Compd.* **597**, 85 (2014).
20. H. Oh, H. Ryu, and W. J. Lee, *J. Alloy. Compd.* **620**, 55 (2015).
21. J. T. Jang, H. Ryu, and W. J. Lee, *J. Alloy. Compd.* **638**, 387 (2015).
22. A. Lamouchi, B. Slimi, I. B. Assaker, M. Gannouni, and R. Chtourou, *Eur. Phys. J. Plus* **131**, 201 (2016).
23. H. Choi, H. Ryu, and W. J. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **63**, 41 (2018).
24. F. Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, *J. Alloy. Compd.* **493**, 305 (2010).
25. J. E. Dutrizac and P. A. Riveros, *Metall. Mater. Trans. B* **30B**, 993 (1999).
26. S. Viratanen, P. Schmuki, A. J. Davenport, and C. M. Vitus, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 198 (1997).
27. B. Rincón-Tomás, B. Khonsari, D. Mühlen, C. Wickbold, N. Schäfer, D. Hause-Reitner, M. Hoppert, and J. Reitner, *Int. J. Astrobiol.* **15**, 219 (2016).
28. F. L. Souza, K. P. Lopes, E. Longo, and E. R. Leite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1215 (2009).
29. K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, *Phys. Rev. B* **37**, 5852 (1988).
30. A. K. Kercher and D. C. Nagle, *Carbon* **41**, 15 (2003).
31. Y. P. Hsu, S. W. Lee, J. K. Chang, C. J. Tseng, K. R. Lee, and C. H. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 11615 (2013).
32. P. S. Shinde, S. H. Choi, Y. Kim, J. Ryu, and J. S. Jang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2495 (2016).
33. A. S. Ganeshraja, K. Rajkumar, K. Zhu, X. Li, S. Thirumurugan, W. Xu, J. Zhang, M. Yang, K. Anbalagan, and J. Wang, *RSC Adv.* **6**, 72791 (2016).
34. M. Gratzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
35. S. Kumari, C. Tripathi, A. P. Singh, D. Chauhan, R. Shrivastav, S. Dass, and V. R. Satsangi, *Current Science* **91**, 1062 (2006).
36. M. Xu, Y. Chen, G. Mao, B. Zhou, N. Low, L. Zhang, and Q. Liu, *Mater. Express* **9**, 133 (2019).
37. G. Rahman, O. S. Joo, S. Y. Chae, A. U. H. A. Shah, and S. A. Mian, *J. Electron. Mater.* **47**, 2359 (2018).
38. D. Chen, Z. Liu, M. Zhou, P. Wu, and J. Wei, *J. Alloy. Compd.* **742**, 918 (2018).
39. A. Müller, I. Kondofersky, A. Folger, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, and C. Scheu, *Mater. Res. Express* **4**, 016409 (2017).
40. M. Chakraborty, D. Roy, A. Biswas, R. Thangavel, and G. Udayabhanu, *RSC Adv.* **6**, 75063 (2016).
41. A. Kargar, S. J. Kim, P. Allameh, C. Choi, N. Park, H. Jeong, Y. Pak, G. Y. Jung, X. Pan, D. Wang, and S. Jin, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2609 (2015).
42. B. Yang, H. Li, M. Blackford, and V. Luca, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 436 (2006).
43. O. Akhavan, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1724 (2010).