

## TiO<sub>2</sub> 전극 표면의 전자상태 계산

이동윤, 이원재, 송재성  
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

### Calculation on Surface Electronic State of TiO<sub>2</sub> Electrode

Dong-Yoon Lee, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song  
KERI

#### Abstract

The surface electronic state of rutile TiO<sub>2</sub>, which is an oxide semiconductor and has a wide band gap of 3.1 ~ 3.5 eV, was calculated by DV-X<sub>α</sub> method, which is a sort of the first principle molecular orbital method and uses Hartree-Fock-Slater approximation. The [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup> cluster model was used for the calculation of bulk state and the [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> model for the surface state calculation. After calculations, the energy level diagrams and the deformation electron density distribution map were compared in both models. As results, it was identified that the surface energy levels are found between the valence and conduction band of bulk TiO<sub>2</sub> on the surface area. The energy values of these surface-induced levels are lower than conduction band of bulk TiO<sub>2</sub> by 0.1 ~ 1 eV. From this fact, it is expected that the surface energy levels act as donar levels in n-type semiconductor.

**Key Words** : TiO<sub>2</sub>, electronic state, DV-X<sub>α</sub>, surface state, meolecular orbital method

#### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub> 결정은 밴드갭이 3.1 ~ 3.5 eV인 n-type 의 산화물 반도체이다. 이 물질은 자외선을 흡수하여 여기전자를 방출하는 특성을 지니고 있어 우수한 광화학반응 촉매로 널리 이용되고 있다. 최근 TiO<sub>2</sub>는 나노다공질 박막 및 후막의 형태로 제조되어, 염료감응형 태양전지의 전극으로 사용되고 있는데, 이 경우 TiO<sub>2</sub>는 광여기 작용보다는, 광감응 염료가 태양빛을 흡수하여 발생시킨 여기전자를 단순히 전달하는 전자의 이동통로로 작용한다.<sup>1-2)</sup>

광촉매 또는 나노다공질 TiO<sub>2</sub> 전극은 모두 높은 비표면적을 지녀야 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 이들 전극의 큰 표면적은 bulk특성보다는 표면상태가 전극의 특성을 좌우하게 만든다. 특히 표면의 전자구조는 염료감응형 태양전지의 경우, 염료로부터 이동되어온 전자가 다공질전극을 통해 금속전극으로 전달되는 효율을 결정하고, 나아가서 태양전지의 전압, 전류의 특성에도 큰 영향을 미친다. 이에 따라 본 연구에서는 rutile TiO<sub>2</sub>의 표면에서

의 전자상태를 제1원리 분자궤도법의 일종인 DV-X<sub>α</sub>법(Discrete Variational X<sub>α</sub> method)으로 계산하고, 표면에서의 에너지준위 및 전자밀도분포에 대한 분석을 행하였다.

#### 2. 계산 방법

전자상태 계산법은 에너지밴드계산법과 분자궤도법의 두 종류로 크게 분류할 수 있다. 에너지밴드계산법은 Bloch의 결정구조의 무한대 병진 대칭근사를 바탕으로 하는 계산법으로, 에너지 계산의 정량성이 매우 높은 방법이나, 공공, 불순물, 계면 등의 비완전성 결정에 대한 계산에 매우 불리한 단점을 지니고 있다. 반면 분자궤도법은 계산의 대상이 되는 분자에 포함된 모든 원자의 전자궤도를 계산하므로, 완전한 결정 뿐 아니라 밴드계산법으로는 계산이 불가능한 다양한 물질상태 및 실질적인 물질상태에 대한 계산이 가능하지만, 계산에 포함시킬 수 있는 원자수에 제한이 있고, 정량성이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

DV-X<sub>α</sub>법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자

계도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다.<sup>3-4)</sup> 이 방법은 원자 계도의 선형적 1차결합에 의해 분자계도를 타나내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, 하트리외 SCF(Self-Consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이러한 특성 때문에 DV-X $\alpha$ 법은 화학환경에 유동적인 수치기저함수를 적용하여, 불순물, 원자공공, 결정표면, 각종 계면, 용액 등의 다양한 물질상태에 대한 계산이 가능하고, DV 수치적분법의 적용으로 다중심적분을 수치적으로 행하므로 여러 가지 물리량을 비경험적으로 계산하는 것이 가능하다.

DV-X $\alpha$  cluster 계산법은 Hatre-Fock-Slater의 근사를 사용하여, Hatre-Fock hamiltonian을 아래의 식과 같은 Slater X $\alpha$  교환포텐셜을 이용하여 쓴다.

$$V_{xc} = -3\alpha \left[ \frac{3}{8} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

여기서  $\rho(r)$ 은  $r$  위치에서의 전자밀도, 상수  $\alpha$ 는 0.7의 값을 사용한다. 분자계도는 원자계도의 선형적 결합(LCAO)에 의해 형성되며, cluster 내에 있는 모든 원자의 내각계도를 포함한 모든 계도가 LCAO법에 의해 다음과 같이 계산되어 진다.

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j \quad (2)$$

여기서  $C_{ij}$ 는 계수이며,  $\chi_i$ 는 클러스터에 속한 개개 원자의 계도에 해당하는 기저파동함수이다. DV-X $\alpha$ 법은  $\chi_i$ 에 대해 슈레딩거 방정식의 radical 부분을 해석하여 수치적인 방법으로 얻어진 계도함수를 사용한다.

클러스터에 속한 모든 계도의 에너지값과 파동함수는 영년방정식 (H-S)C=0의 해를 구함으로써 계산되어진다. 이 영년방정식에서 행렬요소  $H_{ij}$ 와  $S_{ij}$ 는 다음 수치적분에 의해 구하여진다.

$$H_{ij} = \sum_k \int \varpi(r_k) \chi_i^*(r_k) h \chi_j(r_k) \quad (3)$$

$$S_{ij} = \sum_k \int \varpi(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (4)$$

여기서  $r_k$ 는 3차원 실공간에서 취하여진 총 N개의 샘플점 중의 하나이고  $\varpi(r_k)$ 는  $r_k$ 점에서 샘플점의 밀도이고,  $\chi_i$ 는 원자기저함수이고  $h$ 는 1전자 해밀

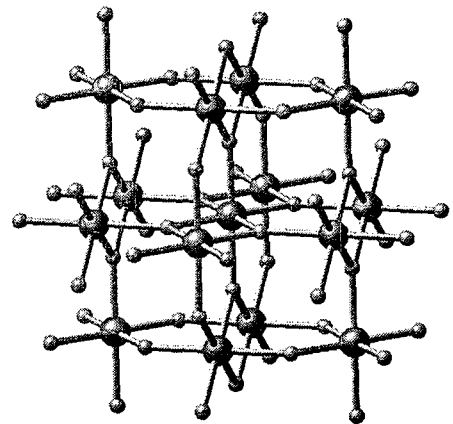
토니안이다.

본 계산에 사용된 rutile TiO<sub>2</sub>는 P4<sub>2</sub>/mnm의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 a=b=4.594Å, c=2.959Å이며, 단위포당 2개의 분자 단위(z=2)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 Tab. 1에 나타나 있다.<sup>5)</sup>

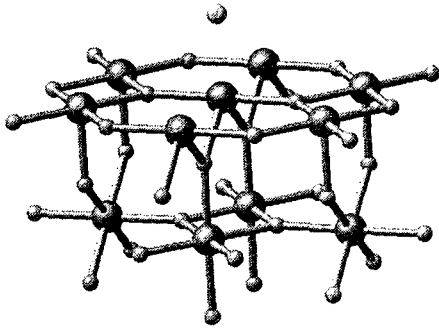
표 1. rutile TiO<sub>2</sub> 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가.

Atom	Valence state	Wyckoff letter	X	y	Z
Mn	4	2a	0	0	0
O	-2	4f	0.3049	0.3049	0

그림. 1은 본 계산에서 사용되어진, bulk TiO<sub>2</sub> 클러스터 모델인, [Ti<sub>15</sub>O<sub>36</sub>]<sup>-52</sup>과 표면계산 모델인 [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델을 보여주고 있다. bulk의 계산을 위해 사용된 모델의 적정성은 다른 연구자들에 의해 검증된 바 있다.<sup>6)</sup> 본 모델을 사용한 계산의 수행 시 embedded method를 적용하여, 모델에 속한 모든 원자들을 사용하여 계산을 행하지만 최종적인 물리적 양의 계산은 core에 속한 수개의 원자들만 얻어지는데, 이는 최외곽에 있는 원자들은 dangling bond를 지니고 있기 때문에 상당히 왜곡된 결과를 보여주기 때문이다. 한편 계산에 큰 영향을 주는 전체 전하량을 중성으로 가져가기 위하여, 6x6x6 단위포에 해당하는 범위에 걸쳐 마델롱 장을 인가하여 계산을 행하였다.



(a)



(b)

그림 1. 전자상태 계산을 위해 사용된 TiO<sub>2</sub> cluster 모델. (a) bulk 계산을 위한 [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup> 모델, (b) 표면상태 계산을 위한 [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델. 여기서 큰 구는 Ti, 작은 구는 O 원자를 의미한다.

[OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델의 경우 TiO<sub>2</sub> (110)면을 표면으로 사용하였는데, 이는 일반적으로 이 면이 염료나 전해질이 흡착되는 면이라고 알려져 있기 때문이다. 표면준위를 계산할 때, 표면에 1개의 산소만을 놓고 계산을 행하였다. 이는 DV-X<sub>α</sub> 계산의 특성상, 표면에 1개의 산소를 놓는 경우와 표면전체에 산소를 놓는 경우의 양자에 대한 계산 결과가 크게 상이하지 않고, 후자의 경우 계산의 결과에 포함되는 표면준위의 수가 너무 과다하게 되어, 오히려 해석을 방해하기 때문이다. 표면 모델에서 표면에 있는 산소는 bulk 내에 속한 산소와 달리 결합성이 많이 약하므로, Ti 원자와의 거리를 각자의 최대 이온반경을 고려하여 결정하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 결정에는 두 종류의 길이가 다른 Ti-O 결합이 존재하고 있고, 각각 그 길이는 1.981 Å(Ti-O1)과 1.948 Å(Ti-O2)이다. 두 종류의 산소가 표면에 존재할 때의 경우에 대해 각각 계산을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup>과 [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델을 이용하여 계산한 분자궤도에너지의 모식도를 나타낸 것이다. bulk TiO<sub>2</sub>의 경우 가전도대와 전도대가 명확히 나타나고 있고, 이 때의 에너지밴드갭은 3.40 eV로 계산되어 이 모델이 TiO<sub>2</sub> bulk의 전자상태를 계산하기에 충분한 모델임을 알 수 있다.

표면상태를 계산한 경우, 두 종류의 산소 원자에 대해 약간 상이한 결과를 보여주고 있지만, 근본적

으로 거의 유사한 양상을 보여주고 있다. 즉, TiO<sub>2</sub>의 전도대 0.1 eV 정도 밑에 전자가 채워진 표면준위가 나타나고, 이보다 다시 1 eV 정도 아래에 또 다른 준위들이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 표면준위는 n-type 반도체에서 donor 준위와 같은 작용을 하여 표면적이 큰 TiO<sub>2</sub> 전극이 n-type 반도체의 특성을 지니게 하고 있다. 또한 전도대 1 eV 밑에 존재하는 표면준위는 전자의 트랩으로 작용하여, TiO<sub>2</sub> 전극이 광촉매나 염료감응형 태양전지의 전극으로 사용될 때 여기된 전자가 정공과 결합하는 준위를 제공함으로써, 전극의 효율을 떨어뜨리는 역할을 하게 될 것으로 판단된다. 이에 따라 TiO<sub>2</sub> 전극의 효율을 높이기 위해 행하여지는 표면 도핑이나 표면처리가 이러한 트랩핑 준위를 조절하는 역할을 수행하여 효과가 나타날 것으로 기대된다.

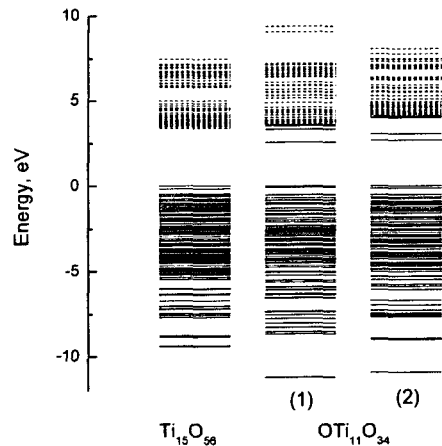


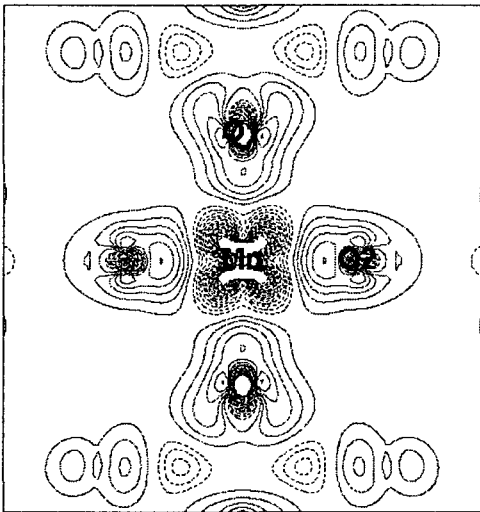
그림 2. bulk 계산을 위한 [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup> 모델과 표면상태 계산을 위한 [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델을 사용하여 계산된 에너지 준위도. (1)은 Ti-O1 결합의 표면산소, (2)는 Ti-O2결합의 표면산소에 대한 계산결과이다. 여기서 실선은 전자가 채워진 준위, 점선은 전자가 채워지지 않은 빈 준위를 의미한다.

그림 3은 bulk와 표면에 대한 두 모델을 사용하여 계산된 차전자밀도분포도를 나타내고 있다. 표면의 산소는 외곽으로 결합원소를 가지고 있지 않으므로 전자들은 Ti-O 사이에 높은 밀도로 분포하고 있고, 이러한 상태가 그림 2의 표면준위를 생성하는 것으로 생각된다.

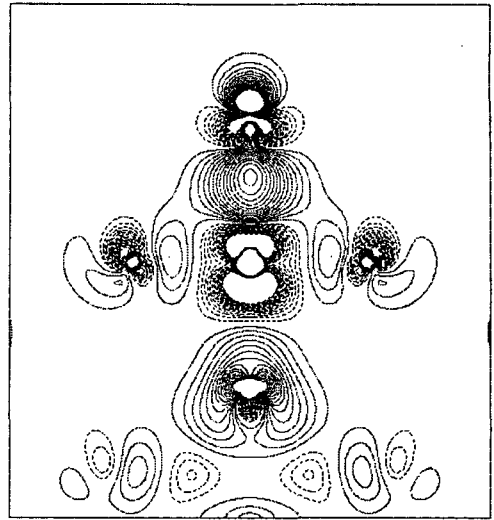
## 결 론

TiO<sub>2</sub>의 표면 전자상태를 [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup> 모델과 [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델을 사용하여 제1원리 분자계산법의 일종인 DV-X<sub>α</sub>법에 의해 계산하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

bulk 모델과 표면모델을 이용하여 계산되어진 에너지준위도를 비교에 의해, TiO<sub>2</sub>의 표면에 존재하는 산소에 의한 표면준위가 TiO<sub>2</sub>의 전도대보다 0.1 ~ 1 eV 정도 낮은 에너지값의 범위에서 형성됨을 확인하였다. 이에 따라 표면준위는 n-type 반도체의 donar 준위로 작용하여, TiO<sub>2</sub>에 전기전도성을 부여함을 알 수 있다. 이와 함께 차전자밀도분포도의 관찰을 통해 표면산소와 Ti 이온 사이에서 표면에너지 준위와 연관된 높은 결합전자밀도를 관찰할 수 있었다.



(a)



(b)

그림 3. bulk TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 차전자밀도분포도. (a) [Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]<sup>-52</sup> 모델 (b) [OTi<sub>11</sub>O<sub>34</sub>]<sup>-24</sup> 모델. 차전자밀도는 계산된 cluster의 밀도에서 중성원자의 전자밀도를 뺀 밀도를 의미하고, 등고선은 0.002 e/a<sub>0</sub><sup>3</sup> 단위로 증가하고 있으며, 0.3 e/a<sub>0</sub><sup>3</sup> 이상의 밀도는 나타내지 않았다. a<sub>0</sub>는 보야반경.

## 참고 문헌

- [1] H. L. Tuller, "Nanocrystalline Metals and Oxides", Kluwer Academic Publishers, p. 209, 2002.
- [2] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Rev. Appl., Vol. 8, p. 171, 2000.
- [3] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.
- [4] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976
- [5] W. Gonschorek, "X-Ray charge density study of rutile TiO<sub>2</sub>", Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-) ZEKRD, Vol. 160, p. 187, 1982.
- [6] T. Nishikawa, T. Nakajima and Y. Shinohara, J. Molecular Structure (Theochem), Vol. 545, p. 67, 2001.