

## n-형 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극의 광 활동도

윤 기 현 · 김 종 선

연세대학교 요업공학과

(1985년 6월 13일 접수)

### Photoactivity of n-type TiO<sub>2</sub> Ceramic Electrodes

Ki-Hyun Yoon and Jong-Sun Kim

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received 13 June, 1985)

#### ABSTRACT

The quantum efficiency vs. wavelength curves with different reducing treatments for the 99.99% and 98.5% TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes have been analyzed according to the Schottky barrier model of the semiconductor-electrolyte interface.

The model allows the main physical parameters governing the photoelectrochemical properties of the semiconductor to be determined. According to these data, the impurity ions as three valence state (Fe<sup>3+</sup>) in the TiO<sub>2</sub> raw materials have great influence on the photoresponse and the TiO<sub>2</sub> ceramic electrodes show much lower quantum efficiency than the TiO<sub>2</sub> single crystal due to existence of the recombination centers.

#### 1. 서 론

반도체 전극을 사용할 물의 광분해는 Fujishima와 Honda<sup>1)</sup>에 의해 제시된 이래 전해질 용액내에서 안정하고 적당한 에너지 띵간격(Energy bandgap; E<sub>g</sub>)을 갖는 금속새로의 개발에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 그중 다결정 전극은 전극내에 존재하는 recombination center에 기인되어 단결정에 비해서 광전기화학 변환효율이 적지만<sup>2,3)</sup> 제조가 간편하고 분순물의 전량적 첨가가 용이하다는 이점때문에 주목을 받아 왔다.

반도체 전극과 전해질 사이의 접합은 반도체와 금속 사이의 Schottky barrier<sup>4)</sup>와 매우 유사하며 Butler<sup>5)</sup>를 비롯한 몇몇 연구자들은<sup>6,7)</sup> 광전기화학 전지(Photoelectrochemical cell) 내부의 거동을 Schottky barrier model로서 설명하였다.

모델에 따르면 n-형 반도체 표면근처의 공핍층(depletion layer)내에서 생성된 전자-정공쌍들(electron-hole pairs)의 재결합속도(recombination rate)가 매우 작을때 광효율(Quantum efficiency;  $\eta$ )은 주로 광흡수 계수(optical absorption coefficient;  $\alpha$ ), 공핍층 두

pletion layer width; W), 그리고 정공 확산거리(hole diffusion length; L<sub>p</sub>)등 반도체 전극의 물리적 성질에 의존하므로 전극물질의 물리적 특성에 관한 보다 더 정확한 이해가 절실히 요구된다. Ghosh와 Maruska<sup>8)</sup>는 광변환 효율에 대한 첨가제(Al<sup>3+</sup>)의 영향을 Schottky barrier 모델을 적용하여 설명하려 하였으며 그후 Koffyberg<sup>9)</sup> 그리고 Salvador 등<sup>10)</sup>에 의하여 이에 관한 연구가 진행되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 앞서 발표된 논문<sup>11)</sup>에서 언급한 바와 같이 n-형 TiO<sub>2</sub> 세라믹 전극을 동일조건에서 제조하여 입사광의 파장 변화에 따른 광전류 및 그 변환 효율을 측정하고 에너지 띵간격, 공핍층 폭, 정공 확산거리, 그리고 도너 농도를 구하여 반도체 전극내에서 전하 운반자(Carrier)들의 생성 및 이동특성에 대하여 고찰함으로써 광효율에 영향을 미치는 인자들을 규명하고자 한다.

#### 2. 실험

출발 물질로서 순도 99.99%(일본 고순도 화학연구소)와 순도 98.5%(일본 광화학(주))의 TiO<sub>2</sub>(Rutile)

Table 1. Impurity Analysis (ppm.).

TiO <sub>2</sub> (99.99%)		TiO <sub>2</sub> (98.5%)	
Element	Concentration	Element	Concentration
Si	68	Pb	50
Fe	13	Fe	80
		Sulfate	1000

분말을 사용하였으며 Table 1은 순도별 불순물 함유량을 보여주고 있다.

전극 제조방법 및 수소환원 처리조건(700°C~800°C, 각 1시간) 그리고 광전기화학 변환특성 측정방법은 이미 발표된 논문<sup>12)</sup>과 동일하다. 한편, 광전류-파장 특성 및 광효율-파장 특성은 광원(150 Watt W-Halogen lamp) 전면에 Bausch and Lomb high intensity monochromator(USA)를 설치하여 파장변화에 따른 광응답을 electrometer(Keithley Model 602, USA)로 측정하였으며 이때 입사광의 광강도는 Radiometer & Photometer(EG&G Model 550, USA)를 사용하여 결정하였다.

공급전위(Applied voltage)는 Zero volts(vs. SCE; Saturated Calomel Electrode)로 유지하였으며 사용된 전해질은 1N-NaOH(pH=13)이다.

3. 광전기화학 변환모델

n-형 TiO<sub>2</sub> 양극은 Fig. 1에서와같이 전해질 용액과 접촉시 표면에 전자가 결핍된 공핍층이 형성되고 V<sub>bb</sub> 만큼의 band bending이 일어난다.  $h\nu > E_g$ 인 빛을 반도체 전극에 조사하면 반도체 전극내에서는 전자-정공쌍이 생성되고 생성된 전자-정공쌍들은 공핍층내의 전기장(electric field; F)에 의하여 분리되어 정공은 반도체 전해질 계면으로 이동하여 물을 산화시켜 O<sub>2</sub>를 발생시키며 한편 photon에 의하여 여기된 전자들은 외부회로를 통해 백금 전극(음극)으로 전도되어 H<sup>+</sup> 이온을 환원시켜 H<sub>2</sub>가 발생하게 된다.

그러므로 효율적인 물의 광분해를 위해서는 반도체 전극내에 충분한 전하운반자들이 생성되어야 하며 또 전극으로부터 생성된 전하운반자들을 효과적으로 전도시켜야 한다.

이러한 변환과정에서 Butler에 의하여 제시된 Schottky barrier model에 의한 공핍층 영역내에서 발생되는 모든 전하 운반자들이 총전류 밀도, J에 기여한다고 가정하면 광변환 효율,  $\eta$ 는 다음식으로 표시될 수 있다<sup>9)</sup>

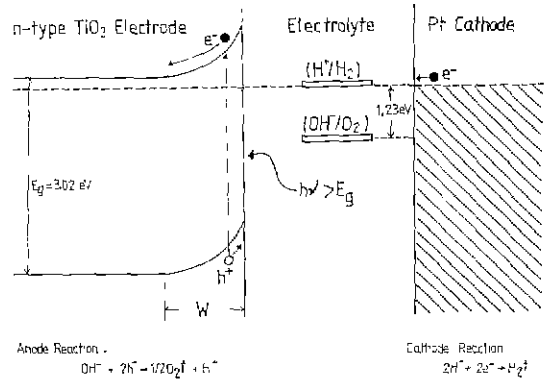


Fig. 1. The energy level diagram for a photoelectrochemical cell with zero external bias.

$$\eta = J / (q\phi_0) = 1 - \{ \exp(-\alpha W) \} / (1 + \alpha L_p) \dots (1)$$

여기서  $\phi_0$ 는 photon flux이며  $\alpha$ 는 광흡수계수,  $L_p$ 는 정공 확산거리,  $q$ 는 전자의 전하량( $1.6 \times 10^{-19}$  coul.)이며  $W$ 는 공핍층 폭이다.

또한 반도체 전극내에서 공핍층 폭은

$$W = (2\epsilon_0 \epsilon_r / (qNd))^{1/2} (V - V_{fb})^{1/2} \dots (2)$$

이며 공핍층 내의 전기장, F는

$$F = (V - V_{fb}) / W \dots (3)$$

로 표시할 수 있다. 여기서  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon_r$ 은 TiO<sub>2</sub> 전극의 유전상수(평균적으로  $120^{12)}$ ,  $N_d$ 는 도너농도,  $V$ 는 공급전위이며  $V_{fb}$ 는 flat-band 전위(TiO<sub>2</sub> 전극의 경우 pH=13에서 1.0V vs. SCE<sup>13)</sup>)를 나타낸다.

한편 광흡수 계수,  $\alpha$ 는

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / (h\nu) \dots (4)$$

이다. 여기서 A는 TiO<sub>2</sub>의 spectrum data로부터 구할수 있는 상수이며  $h\nu$ 는 입사되는 photon의 에너지,  $E_g$ 는 에너지 띠틈격이다. 그리고 n는 optical transition과 연관되는 상수로서 direct transition 일때  $n = \frac{1}{2}$ , indirect transition 일때  $n = 2$ 이다.

그러므로 식 (1), (2) 그리고 (3)에서 광효율은  $\alpha$ ,  $W$ ,  $L_p$ ,  $N_d$ 에 주로 의존함을 알수가 있으며 어느정도의  $N_d$ 의 증가에 대해서는 식 (2)에 의해  $W$ 가 감소되고 또 식 (3)에 의해 F가 증가되므로 이러한 증가된 전기장에 의해서 생성된 전자-정공쌍들이 효과적으로 이동하므로 광효율은 증가하게 되겠지만 더 이상의  $N_d$ 의 증가에 대해서는 식 (1)에 제한을 받아 광효율이 감소됨을 알수 있다.

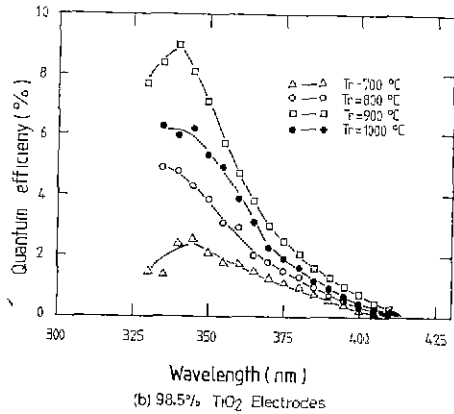
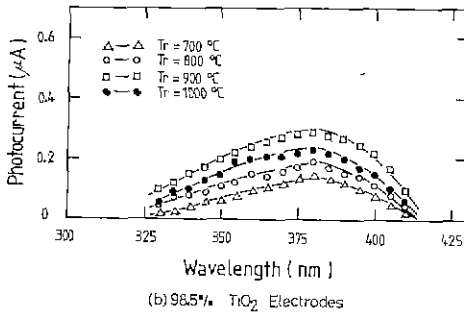
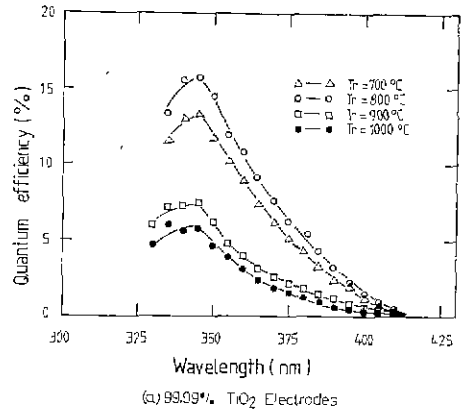
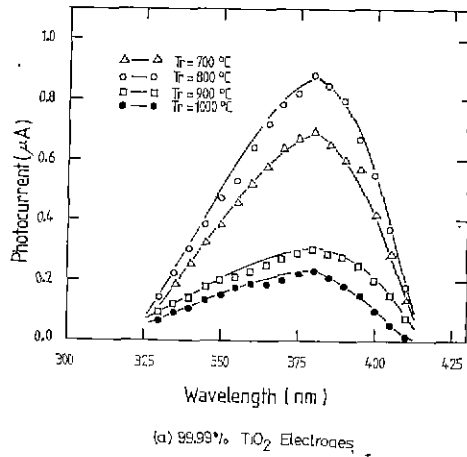


Fig. 2. The spectral photoresponse at zero volts (vs. SCE): (a) 99.99% TiO<sub>2</sub> electrodes; (b) 98.5% TiO<sub>2</sub> electrodes.

Fig. 3. Quantum efficiency in percent as a function of wavelength at zero volts (vs. SCE): (a) 99.99% TiO<sub>2</sub> electrodes; (b) 98.5% TiO<sub>2</sub> electrodes

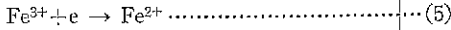
#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 99.99%와 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극의 광전류—파장특성으로서 광원의 분광특성에 대해서는 보정을 하지 않았다. 환원처리 온도(Tr)가 증가함에 따라 이미 발표된 논문<sup>11)</sup>에서 보고한 바와 같이 어느 온도(99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에서는 Tr=800°C, 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극은 Tr=900°C)까지는 광전류는 증가하다가 더 이상의 Tr에서는 다시 감소되는 경향을 보여주고 있다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 에너지 띠간격(3.02eV)과 근사적으로 일치되는 약 415nm의 파장에서 광응답이 나타나며 Tr 및 순도에 관계없이 약 380nm에서 파장변화에 따른 광전류의 극대치를 나타내고 있다.

Tr의 증가에 따른 광전류의 증가현상은 광전기 화학 빈환모델에서 설명한 바와 같이 공핍층내의 전기장의 증가에 따른 재결합 속도의 감소에 따른 것이다. 한편, 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극의 경우 Tr=800°C, 98.5%

TiO<sub>2</sub> 전극에서는 Tr=900°C 이상의 환원처리 온도에 대한 광전류의 감소현상은 두가지 mechanism으로 설명할수 있다. 즉 공핍층이 감소됨에 따라 공핍층내에 흡수되는 photon의 양이 줄어들어서 전체적으로 광전류가 감소된다는 mechanism과 recombination center의 작용에 의해 재결합 속도가 증가됨에 따른 광전류의 감소 mechanism으로서 생각할수 있다. 그러나 Fig. 2에서 파장 변화에 따라 Tr에 무관하게 약 380nm에서 극대치를 보여줌으로 Subbarao<sup>14)</sup>가 보고한 바와 같이 산소공위가 recombination center로서 작용하여 재결합 속도가 증가됨에 의한 광전류의 감소기구에 따른다고 볼수 있다. 이러한 recombination center들은 Nd의 임계값 이상에서 광전류에 지배적인 영향을 미친다고 보고되고 있다<sup>10)</sup>.

또한 Fig. 2에서 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극은 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에 비해 낮은 광응답을 보여주고 있다. 이는 TiO<sub>2</sub> 단결정내에 Fe 불순물들의 양이 증가함에 따라 광전류가  $\frac{1}{10}$  정도까지 감소되었다는 Juliao 등<sup>3)</sup>의 보고와 잘 일치하는데 Juliao, Salvador<sup>10)</sup>가 보고한 바와 같이 전극내에 존재하는 3개의 전이금속, 즉 Fe의 trapping 작용에 기인되어 생성되는 전자-정공쌍들의 재결합 속도가 증가함에 따른 것으로 볼수가 있으며 Fe이온에 대한 전자의 trapping 과정은



로서 표시 할수 있다<sup>11)</sup>. 이러한 3개의 전이금속 불순물들은 비록 10ppm 이하로 존재한다고 하더라도 띠간격내에 에너지 준위를 형성하여 recombination center로서 작용한다고 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 그리고 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에 비해 Tr의 극대점이 100°C가 더 높은데 이는 Koffyberg<sup>15)</sup>가 보고한 바와 같이 Fe의 trapping 효과에 대하여 더 높은 환원처리 온도가 요구되기 때문이다.

Fig. 3은 파장에 따른 광효율을 나타낸 것이다. 이때 광효율은 Fig. 2의 전류-파장특성을 이용하여 입사되는 photon의 수에 대해 외부로 흐르는 전자의 수로서 계산하였으며 Fig. 2에서와 동일한 경향을 보여주고 있고 약 340nm에서 광효율에 극대치를 나타내고 있다. TiO<sub>2</sub> 단결정의 경우 Juliao 등<sup>3)</sup>은 동일한 실험조건(1N-NaOH, Zero V vs. SCE)에 대해 340nm에서 광효율은 약 23% 정도로 보고하였으며 Fig. 3에서 단결정에 비해서는 그 미한 효율이 낮음을 알수있다.

이상의 결과에 대해 Schottky barrier model을 적용하면, 식 (1)에서  $\alpha W \ll 1$ ,  $\alpha L_p \ll 1$ 이라 가정하면

$$\eta = \alpha(L_p + W) \dots\dots\dots (6)$$

로 유도가 되며 여기에 식 (4)을 대입하면

$$\eta = (L_p + W) \cdot A \cdot (h\nu - E_g)^n / (h\nu) \dots\dots\dots (7)$$

의 식이 성립한다. 그러므로 식 (7)에 대해  $(\eta h\nu)^{1/n}$  vs.  $h\nu$  plotting을 하면 기울기는  $(L_p + W)^{1/n} \cdot A^{1/n}$ 이며 이때 x축 절편은  $E_g$ 이므로 여기에서 띠간격 및  $(L_p + W)$ 를 구할수 있다. 또한  $\ln(\eta h\nu)$  vs.  $\ln(h\nu - E_g)$  plotting을 하면 직선의 기울기는 식 (4)의 n값으로서 그 값을 구할수가 있다.

한편,  $L_p \ll W$ 라 가정하면  $L_p + W$ 는 거의 W값과 동일하므로 식 (2)에 의해서 Nd를 구할수가 있다. 또한 이동도 (mobility)가 매우 낮은 띠간격이 큰 반도체 전극에서 정공의 확산거리  $L_p$ 는 일반적으로 다음 식으로 주어진다<sup>16)</sup>.

$$L_p^{max} = (\epsilon_r \epsilon_0 kT / (4\pi q^2 Nd))^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

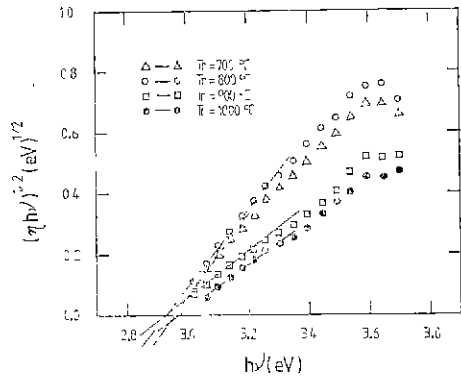


Fig. 4. The variation of quantum efficiency with photon energy for determination of the bandgap of the 99.99% TiO<sub>2</sub> electrodes.

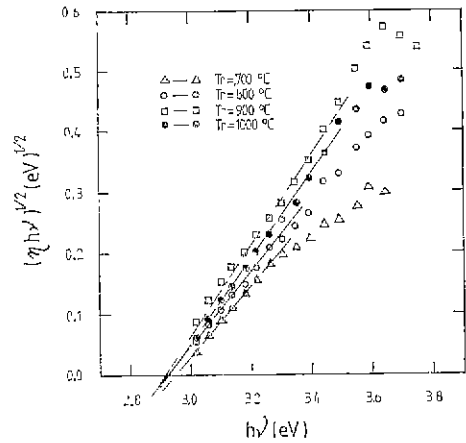


Fig. 5. The variation of quantum efficiency with photon energy for determination of the bandgap of the 98.5% TiO<sub>2</sub> electrodes.

여기서  $L_p^{max}$ 는 정공의 최대 확산거리이며 k는 Boltzmann 상수 ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/°K)이다. 그러므로 위에서 구한 W와 Nd 값을 식 (8)에 대입하면 정공의 최대 확산거리를 근사적으로 구할수가 있다.

Fig. 4는 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에 대한  $(\eta h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  plotting 결과이며 이때 TiO<sub>2</sub>의 띠간격은 3.02eV로서 optical transition이 indirect transition에 의해 일어나므로 n=2로서 가정하였다<sup>3)</sup>. 그림에서  $h\nu$ 가 큰 영역에서는  $\alpha W \ll 1$ ,  $\alpha L_p \ll 1$ 인 가정에 모순이 되므로 직선에서 편차가 났을 수가 있으며 띠간격은 TiO<sub>2</sub> 단결정의 3.02eV보다 적은값으로 이동되었음을 알수있다. Fig. 5는 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극에 대한 것이며 마찬가지로 띠간격이 이동되었음을 볼수있다.

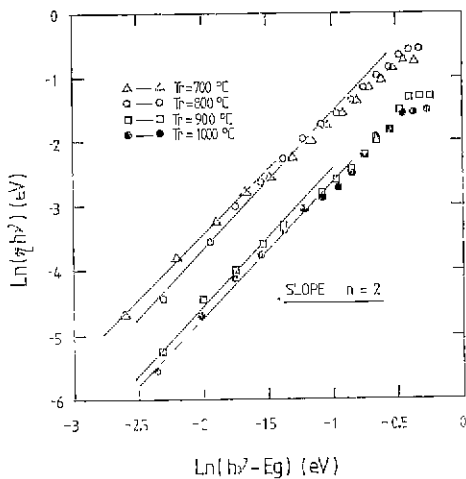
Table 2는 Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 종합한 것이

다. 99.99% 전극에서는  $E_g=2.95\pm 0.020$ (eV)로 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극에서는  $E_g=2.93\pm 0.025$ (eV)로 TiO<sub>2</sub> 단결정의 3.02eV 에 비해서 줄어들었음을 알수가 있다. 이에 대해 Salvador 는 TiO<sub>2</sub> 단결정에 Al<sup>3+</sup>를 첨가할 경우 2.92eV<sup>17)</sup>로 그리고 Be<sup>2+</sup>를 첨가할 경우  $\approx 2.9$ eV<sup>18)</sup>로 이동하였음을 보고하였으며 Juliao 등<sup>3)</sup>로 Fe<sup>3+</sup>를 첨가할 경우  $\approx 2.9$ eV로 역시 E<sub>g</sub>가 감소되었음을 보고하였다. 그러므로 이러한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 전극내의 불순물 특히 3가의 철이금속인 Fe의 영향으로서 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극의 경우 더 많이 이동되었음을 볼수가 있다. 한편 기울기는 앞에서 설명한 바와같이  $(Lp+W)^{1/2} \cdot A^{1/2}$ 이며 이때 A 값은 TiO<sub>2</sub> 단결정에 대한 spectrum data로 부터 계산하여서 얻은 값  $1.25 \times 10^6$ 을 사용하였다<sup>16)</sup>.

Fig. 6은 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에 대해서 식 (7)에 따른  $\ln(\eta h\nu)$  vs.  $\ln(h\nu - E_g)$  plotting의 결과이다. 이때

**Table 2.** Measured E<sub>g</sub> Values and the Slope,  $(Lp+W)^{1/2}A^{1/2}$ , from Plotting  $(\eta h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  for the TiO<sub>2</sub> Electrodes.

Tr(°C)	99.99% TiO <sub>2</sub> Electrodes		98.5% TiO <sub>2</sub> Electrodes	
	E <sub>g</sub> (eV)	slope	E <sub>g</sub> (eV)	slope
700	2.95	1.3232	2.95	0.5816
800	2.93	1.2442	2.93	0.6040
900	2.93	0.7655	2.90	0.7356
1000	2.97	0.7204	2.93	0.6853



**Fig. 6.** The behavior of the quantum efficiency with photon energy for the 99.99% TiO<sub>2</sub> electrodes.

**Table 3.** Calculated Values of the Physical Parameters for the 99.99% TiO<sub>2</sub> Electrodes.

Tr(°C)	$(Lp+W)$ (cm)	Nd(1/cm <sup>3</sup> )	$L_p^{max}$ (cm)
700	$1.4 \times 10^{-6}$	$6.776 \times 10^{19}$	$4.477 \times 10^{-8}$
800	$1.24 \times 10^{-6}$	$8.6375 \times 10^{19}$	$3.965 \times 10^{-8}$
900	$0.469 \times 10^{-6}$	$6.038 \times 10^{20}$	$1.499 \times 10^{-8}$
1000	$0.415 \times 10^{-6}$	$7.7114 \times 10^{20}$	$1.327 \times 10^{-8}$

에너지 미간격은 Fig. 4에서 구한값을 대입하였다. 그런데서 볼수 있듯이 그 기울기는 약 2로서 TiO<sub>2</sub>의 미간격이 indirect transition(n=2)에 따른다는것과 잘 일치됨을 알수 있으며 또 Fig. 4의 가정이 합당함을 알수있다.

Table 3은 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극에 대하여 모델을 적용한 결과이다. Lp+W는 공핍층 폭(W)으로 간주할 수가 있으며 Tr이 증가함에 따라 공핍층 폭은 감소하고 도너 농도는 증가하며 정공의 확산거리는 감소하는 경향을 볼수가 있으며 이는 앞에서 전개했던 Butler 식에 잘 맞는다.

공핍층 폭은  $\approx 10^{-6}$ (cm)으로서 Salvador<sup>17,18)</sup>의 보고와 유사하며 Fig. 3의 광효율—파장특성에서 극대치를 보여 주었던 약 340nm에서의 photon의 penetration depth( $\alpha^{-1}$ ;  $5.95 \times 10^{-6}$ cm)와 근사적으로 일치된다. 한편 Tr=800°C에서 도너농도는  $8.6375 \times 10^{19}$ (1/cm<sup>3</sup>)임을 볼수가 있는데 Subbarao<sup>14)</sup>가 보고한 TiO<sub>2</sub> 단결정에 대한 Nd의 임계값은  $8 \times 10^{19}$ (1/cm<sup>3</sup>)이며 Salvador<sup>10)</sup>는  $6 \times 10^{18}$ (1/cm<sup>3</sup>)으로 보고하였다. 그러므로 앞서 설명한 바와같이 다결정 전극의 경우 단결정에 비하여서는 좀더 큰 Nd의 임계값이 요구됨<sup>15)</sup>을 예상할수 있다. 또한 TiO<sub>2</sub> 단결정에 대한 정공 확산거리는  $\approx 10^{-6}$ (cm)으로, 다결정은  $\approx 10^{-7}$ (cm)으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 본 연구에서는  $Lp^{max} \approx 10^{-8}$ (cm)으로 단결정에 해해서 매우 작은 값을 얻었는데 이는 결정입계, 내부 불순물 등 recombination center의 존재에 따른 hole life time의 감소에 기인된것<sup>10)</sup>으로서 Salvador의 결과와 잘 일치한다.

### 5. 결 론

1) 파장에 따른 광응답은 TiO<sub>2</sub>의 파장단과 근사적으로 일치되는 약 415nm에서 부터 나타났으며 환원 처리 온도에 관계없이 약 380nm에서 극대치를 보여주었다. 또한 광전기화학 변환모델을 적용한 결과 실제 에너지 미간격은 99.99% TiO<sub>2</sub> 전극은  $2.95 \pm 0.020$ eV로 98.5% TiO<sub>2</sub> 전극은  $2.93 \pm 0.025$ eV로 TiO<sub>2</sub> 단결정

의 3.02eV 에 비해서 감소하였다.

2) 99.99%  $\text{TiO}_2$  절극의 경우 도너농도의 임계값은  $8.6375 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ 이며 정공의 확산거리는 약  $10^{-8}\text{cm}$ 였다. 그러므로 효율적인 물의 광분해를 위해서는 적절한 수소환원 처리조건이 필요하다.

### Reference

- 1) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**(7), 37-38(1972)
- 2) L. A. Harris and R.H. Wilson. "Semiconductors for photoelectrolysis", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **8**, 99-134 (1978)
- 3) J. F. Juliao, Franco Decker, and M. Abramovich, "Photoelectrolysis of water with natural mineral  $\text{TiO}_2$  rutile electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **127** (10), 2264-2268(1980)
- 4) S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", pp. 364-410, John Wiley & Sons, Inc., (1969)
- 5) M. A. Butler. "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode  $\text{WO}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **48**(5), 1914-1920(1977)
- 6) R. H. Wilson, "A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes", *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4292-4297(1977)
- 7) H. S. Jarrett, "Photocurrent conversion efficiency in a schottky barrier", *J Appl. Phys.*, **52**(7), 4681-4689(1981)
- 8) Amal K. Ghosh and H. Paul Maruska, "Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1516-1522(1977)
- 9) F. P. Koffyberg, K. Dwight, and A. Wold, "Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra", *Solid State Communications*, **30**, 433-437(1979)
- 10) P. Salvador, "Hole diffusion length in n- $\text{TiO}_2$  single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis", *J. Appl. Phys.*, **55**(8), 2977-2985(1984)
- 11) K. H. Yoon, J. S. Kim, and S. O. Yoon. "Characteristics of  $\text{TiO}_2$  ceramic electrode for the photoelectrochemical conversion", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20**(4), 356-360(1983)
- 12) F. Mollers, H. J. Tolle and R. Memming, "On the origin of the photocatalytic deposition of noble metals on  $\text{TiO}_2$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **121**(9), 1160-1167(1974)
- 13) A. J. Nozik, "Photoelectrochemistry; Applications to solar energy conversion", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 189-222(1978)
- 14) S. N. Subbarao, Y. H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, "Comparison of the photoelectric properties of the system  $\text{TiO}_{2-x}$  with the system  $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ ", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1461-1467(1978)
- 15) F. P. Koffyberg. "Photoelectrolysis of water on semiconducting oxide electrodes", *J. Can. Ceram. Soc.*, **48**, 1-6(1979)
- 16) P. Salvador, "Determination of carrier concentration from photoelectrolysis spectra of semiconducting electrodes". *Solid State Communications*, **34**, 1-4(1980)
- 17) P. Salvador, "The behavior of aluminum-doped n- $\text{TiO}_2$  electrodes in the photoassisted oxidation of water", *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1287-1294(1980)
- 18) P. Salvador, "Analysis of the physical properties of  $\text{TiO}_2$ -Be electrodes in the photoassisted oxidation of water", *Solar Energy Materials*, **6**, 241-250(1982)