

〈研究論文〉

니켈의 不動化膜에 대한 光學的 電氣化學的 研究

白 雲 基  
서강대학교 화학과\*

Optical and Electrochemical Study of  
Passive Film on Nickel

Woon-kie Paik

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul, Korea

要 約

수산화나트륨 용액에서 니켈 표면에 형성되는 양극 산화막의 성질과 두께를 알기 위하여 反射率측정과 橢圓偏光反射測定을 同時에 하는 實驗方法을 썼다. 높은 순도의 다결정 니켈을 연마한 후 부동화를 일으키는 퍼텐셜 범위 내의 여러 퍼텐셜에서 전기화학적으로 표면막이 생기도록 한 후, 자동화된 타원편광반사법측정기를 써서 반사율(R)과 타원편광반사법 파라미터( $\Delta, \psi$ )들의 변화를 기록하였다.

이 기록된 실험치 들로부터 표면 막의 두께와 광학상수( $n, \kappa$ )들을 계산한 결과  $n=2.0\sim 2.5$ ,  $\kappa=0\sim 0.5$ , 두께 =  $10\sim 20\text{\AA}$ 의 결과를 얻었다. 이러한 결과와 電氣化學的 측정치를 함께 고려하여 표면막은  $\text{Ni(OH)}_2$ 와 비슷한 조성을 가지되 일부는 탈수되어  $\text{NiO}$ 로 된 것으로 추정되었다.

序 論

니켈은 염기성 용액에 접촉되었을 때는 보통 부동화되어 腐蝕을 잘 받지 않으므로 화학 공정등에 많이 쓰이고 있으나 가끔 부동화 상태가 깨어지는 예가 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로 부동화막의 성질과 두께를 알아내기 위한 연구들이 전기화학적 방법이나<sup>(1, 2, 3)</sup> 光學的 方法들로<sup>(4-7)</sup> 이루어 졌으나 이들로 부터의 결론들은 서로 일치하지 않고 있다.

이러한 不一致가 있는 것은 이들 연구에 쓰여진 연구 방법들이 모두 조금씩이나마 엄밀성을 결하고 있다는데서 그 이유를 찾을 수 있다고 본다. 그러므로 이 연구에서는 애매한 가정을 별로 쓰지 않는 방법으로서 니켈표면의 光反射率 측정과 橢圓偏光反射法測定(Ellipsometry)을 同時에 실시하는 實驗方法을 써서 표면막

의 두께와 性質이 시간과 퍼텐셜에 따라 어떻게 달라지는지를 조사하고, 한편 電氣化學的 測定을 병행하여 不動化의 메카니즘을 밝히려는 노력을 하였다.

理 論

거울같이 연마된 금속표면에 빛각으로 들어오는 偏光이 반사될 때 반사광은 入射光과는 다른 편광상태를 나타낸다. 이러한 편광상태의 변화는 두가지로 나타나는데 그 하나는 入射面에 평행한 광 성분\*\*과 그에 수직인 방향의 광 성분의 반사율  $r_{\parallel}$ 와  $r_{\perp}$ 이 서로 다른 크기를 가지는 것이다. 즉

$$\tan\psi = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}}$$

이러면  $\psi$ 는  $45^\circ$  보다 작은 값을 갖는다 ( $r_{\parallel} < r_{\perp}$ ).

\*\*光是 주파수가 큰 電磁波이므로 한 偏光은 두개의 서로 수직인 방향에 따라 진동하는 전기 벡터 성분들의 합으로 볼 수 있다.

\* 본 연구는 저자가 Ohio State University의 Corrosion Center에 머무는 동안 이루어 진 것임.

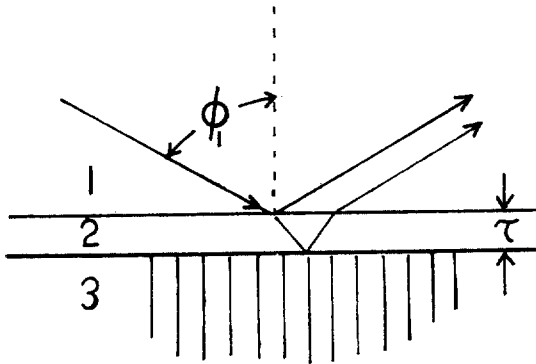


그림 1. 얇은 막(2)으로 덮힌 금속(3) 표면에서의 광 반사를 나타내는 모델.  $\phi_1$ 은 입사각.

또 한 가지는 반사되어 나오는 광파의 入射面과 平行인 成分과 그에 수직인 成分은 位相의 差를 가지고 진동하는 것이다. 즉 수직성분이 시간  $t$ 에 따라  $\cos \omega t$ 의 진동을 한다면 평행성분은  $\cos(\omega t + \Delta)$ 의 진동을 하는 것이며  $\Delta$ 는 두 성분 사이의 位相差를 나타낸다. 그 결과는 일반적으로 반사광선이 평면편광이 아닌 橢圓편광이 되는 것이다. 이 편광상태를 나타내는 타원의 기울기와 모양은 위에 말한 두 변수  $\phi$ 와  $\Delta$ 로 결정된다. 그런데 그림 1에 모델로 나타낸 바와 같이 금속의 표면에 얇은 두께의 막이 있고 그 막 위에 광선이 들어가는 매질 (예컨대 공기 또는 수용액)이 있으면 세가지 다른 相 사이에 두 개의 界面이 있어 光反射率과 편광상태의 변화는 좀더 복잡하여지나 요컨대  $\Delta$ 와  $\phi$ 는 막의 두께  $\tau$ 와 막의 굴절율  $\bar{n}$ 에 의존한다. 그런데 막이 순수한 電子의 不導體인 경우는 굴절율  $\bar{n}$ 이 實數이지만 傳導性이 있는 물질이면 複素數가 되어  $\bar{n} = n - i\kappa$ 와 같이 실수부분 ( $n$ )과 허수부분  $\kappa$ 를 갖게 된다. 그러므로 일반적으로  $\Delta$ 와  $\phi$ 는  $n, \kappa, \tau$  세 변수의 함수로 볼 수 있다. (아래 함수들은 부록에 설명하였다)

$$\Delta = f_1(n, \kappa, \tau, \dots) \quad (1)$$

$$\phi = f_2(n, \kappa, \tau, \dots) \quad (2)$$

$n, \kappa, \tau$  뒤에  $\dots$ 으로 표시한 것은 이들 변수 말고도 수용액 또는 공기의 굴절율, 금속의 굴절율 (역시 복소수), 入射角, 파장 등 다른 變數에도 관계됨을 나타내는데 그러나 이들은 별도로 측정되거나 이미 알려진 값들이 있으므로 미지수는  $n, \kappa, \tau$  뿐이라 할 수 있다.

타원편광반사법은 요컨대  $\Delta$ 와  $\phi$ 를 측정하여 위의 두 식으로부터  $n, \kappa, \tau$ 를 찾아내는 실험적 방법이다. 엄밀히 말하자면 위의 두 방정식을 연립하여 푸는 것은  $k=0$  이거나 혹은 두께를 별도의 측정으로 이미 알고 있어 미지수가 둘인 경우만 가능하다. 그러므로  $n,$

$\kappa, \tau$ 의 세가지를 다 모르는 일 반적인 경우에는 또한  $n$ 의 측정가능한 양으로서 總反射率  $R$ 이 또한  $n, \kappa, \tau$ 의 함수임을 이용하여야 한다.  $R$ 은  $r_{\parallel}^2$ 과  $r_{\perp}^2$ 의 평균 값과 같은 것인데 위에는  $\phi$  또는  $\Delta$ 와는 獨立인 별개의 함수인 것이다.

$$R = f_3(n, \kappa, \tau, \dots) \quad (3)$$

막의 두께  $\tau$ 는 부동화를 일으키는 금속의 표면막에서는 대단히 얇은 경우 ( $\text{수}\text{\AA} \sim \text{수천}\text{\AA}$ )가 많으므로 막에 의한  $\phi, \Delta, R$ 의 변화는 그리 크지 않은 것이 보통이다. 특히  $\phi$ 와  $R$ 의 변화는 작으므로 실험적으로 성공하려면 정밀한 실험장치를 갖출뿐 아니라 이들의 변화의 크기가 너무 작지 않고 서로 뚜렷하게 특징있게 변하는 실험조건을 찾아야 한다. 특히 알맞은 입사각을 찾아야 하는데 이는 대강 예측되는 변수 값을 써서 예비 계산을 하여 보면 찾아 낼 수가 있다.

실험장치(Ellipsometer) 속에 시료 표면을 넣으면  $\Delta, \phi$  및  $R$ 을 읽을 수 있을 뿐 아니라 이들의 시간에 따른 변화도 볼 수 있다. 부동화 현상을 연구하기 위하여는 넣어진 시료표면에 막이 생기는 조건을 만들어 주면서 (전해질 용액과 금속간의 퍼텐셜 조절 등으로)  $\Delta, \phi$  및  $R$ 의 변화를 기록하여야 한다.

이 방법은 이미 몇 가지 금속 표면의 막을 조사하는 연구에 성공적으로 쓰였으나<sup>(8-14)</sup> 아직도 많은 연구자들은  $\Delta$ 와  $\phi$ 의 두 가지만을 측정하는 전통적인 타원편광반사법을 쓰기 때문에 두께를 별도의 방법으로 추정한다든지 그의 여러가지 근사법을 쓰기 않으면 아니되는 형편이다.

### 實驗

고순도의 다결정성 니켈 (Materials Research Corp. 공급, 총불순물 < 90ppm) 막대의 한 끝 면을 평면으로 기계적 연마를 하여 거울과 같이 빛나게 하였다. 마지막 연마 단계에서는 0.05 $\mu$  크기의  $\gamma$ -alumina 가루를 썼다. 이 연마된 면만을 제외하고 다른 면은 수용액과 접촉되는 것을 완전히 막기 위하여 Teflon 원주에 꼭 끼워서 연마된 면만이 노출되어 용액에 접촉되게 하였다. 용액을 넣고 시료를 고정시키기 위한 용기는 Teflon을 깎아서 만들고 광선의 드나들음을 위하여 합성 수정유리의 창을 두개 달았다. 니켈 전극의 연마된 표면 근처에 luggin 毛管을 두어 기준전극(0.1M NaOH) 속의 HgO/Hg)에 연결되게 하고 대전극으로는 백금선을 썼다. 용액은 삼중증류한 물과 시약급의 NaOH를 써서 질소 분위기 속에서 만든 0.1M NaOH 용액이었다.

전위의 조절과 전기량 및 전류의 측정을 위하여는

PAR 179 coulometer 를 끼운 PAR 173 potentiostat 를 썼다. Rudolf Research의 model 2000 자동 ellipsometer 로서 파장 546nm의 광선을 써서 광학측정을 하였다. 예비계산을 한 결과 入射角이 55~60°인 범위가 가장 정밀한 측정에 적합하였으므로 60°의 입사각으로 실험 하였다.

시료 니켈 전극은 연마후 가끔씩 짧은 시간 후에 Teflon 용기에 넣어 고정시키고 곧 기준전극에 대하여 -920mV 정도의 전위에 고정시켜 연마후 표면에 형성 되었을 산화물이 환원되게 하였다. 완전한 환원을 위하여 몇 분간은 -1100mV 정도의 전위로도 머물게 하였다.

환원이 완결된 것을 전류의 크기와 Δ, ϕ 등 광학측정치가 더 이상 변하지 않는 것으로 확인한 다음 퍼텐셜을 양극 전위쪽으로 변화시키면서 광학측정과 전류 및 전기량 측정을 하였다. 퍼텐셜의 변화는 세가지 다른 프로그램을 따라서 하였는데 그 중 첫째 것은 퍼텐셜을 환원전위로 부터 부동화를 일으키는 범위안의 어떤 전위로 순식간에 변화시키고 그 일정한 전위에서 약 30분간 머물게한 다음 다시 갑자기 원래의 환원전위로 되돌리는 방식이었으며, 둘째의 것은 퍼텐셜을 200mV 씩 단계적으로 올려서 퍼텐셜-시간 관계가 계단같이 되게하는 방법이었다. 셋째 방법은 퍼텐셜이 시간에 따라 1 mV/sec 의 일정한 변화율로 올라갔다다 다시

같은 변화율로 내려와서 퍼텐셜-시간 관계가 삼각산 모양으로 오르내림이 반복되게 한 것이었다.

Δ와 ϕ의 변화와 R의 상대적 변화 ( $\frac{\delta R}{R}$ )가 자동적으로 기록되게 하는 한편 전류와 전기량도 함께 기록 하였다.

結果와 論議

앞서 말한 세 가지 다른 방식으로 퍼텐셜을 변화시키면서 얻은 광학 측정치 (Δ, ϕ 및  $\frac{dR}{R}$ ) 들의 변화로부터 계산되어 나온 표면막의 두께와 光學常數 n, κ 등은 그림 2, 3, 및 4와 같다. 우선 그림 2를 보면 니켈을 환원전위로부터 갑자기 -400mV 내지 +400mV (vs. HgO/Hg 전극, 또는 -230mV 내지 +570mV vs. SHE) 범위의 전위로 변화시킬 때 두께 τ는 시간이 10 초, 10분, 30분으로 감에 따라 점점 두꺼워 짐을 알 수 있으나 시간이 지나면서 성장속도는 크게 줄어드는 것을 알 수 있으며, 같은 시간에서는 퍼텐셜에 비례하여 두께가 증가함을 볼 수 있다. 약 1분 정도만 되어도 부동화는 거의 완결되는 점을 생각하면 부동화는 불과 20Å 미만의 얇은 막으로서도 효과적으로 이루어질 수 있음을 알 수 있다. 光學常數의 實數部分인 n은 약 2~2.5 정도의 크기를 보이며 시간이나 퍼텐셜에 따라 그리 큰 변화를 볼 수가 없다. 주목되는 점은 이 n값은 많은 연구자들이(1,2,13) NiO의 n값으로 발표한 2.8 또는 그 이상의 값에 비하여 작다는 점이다. n의 크기는 일반적으로 물질의 치밀도(단위 부피 속의 전자 수)를 나타내는 것이므로 이 부동화 막은 NiO 보다 덜 치밀한 물질일 가능성을 보여 주는 것이다. 虛數部分 κ의 크기는 약 0에서 0.5정도 까지의 크기를 나타내는데 시간이 감에 따라 감소하여 0에 접근하는 것을 볼 수 있다. κ는 일반적으로 電子傳導性이 없는 절연체의 경우에 0의 값을 나타내므로 그림 2의 결과는 不動化膜이 절연체일 수도 있고 약간의 전도성을 가질 수도 있다는 것을 의미한다. 그러므로 傳導性이 있어야만 부동화막이 될 수 있다는 學說(4)은 적어도 이 경우에는 옳지 못하다는 것을 말하여 준다.

이 점은 그림 3의 결과를 보면 더욱 분명하여 지는데 퍼텐셜의 변화를 단계적으로 올려서 낮은 퍼텐셜에서 어느 기간 막이 자란 뒤에 점점 높은 퍼텐셜로 올라가면서 계속하여 자라게 하면 상당히 높은 퍼텐셜(200 mV vs. HgO/Hg)에 이르기 까지 κ는 거의 0의 값에 머무는 것을 볼 수 있다. 그러므로 그림 2와 3의 결과를 종합하여 κ는 퍼텐셜이 아주 높든지 (400mV vs HgO/Hg) 또는 갑자기 높은 퍼텐셜로 올릴 때의 처음에만 0이 아닌값을 나타내는 것으로 판단된다. 흔히

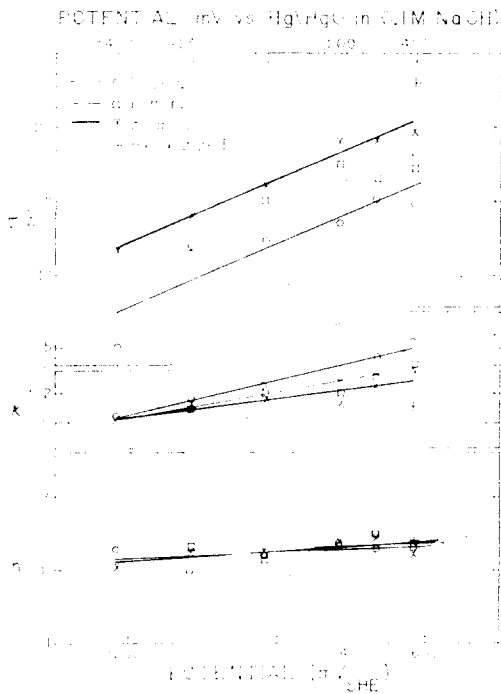


그림 2. 부동화를 일으키는 범위내의 여러 퍼텐셜에서의 막의 두께 τ와 광학상수  $\tilde{n} = n - i\kappa$

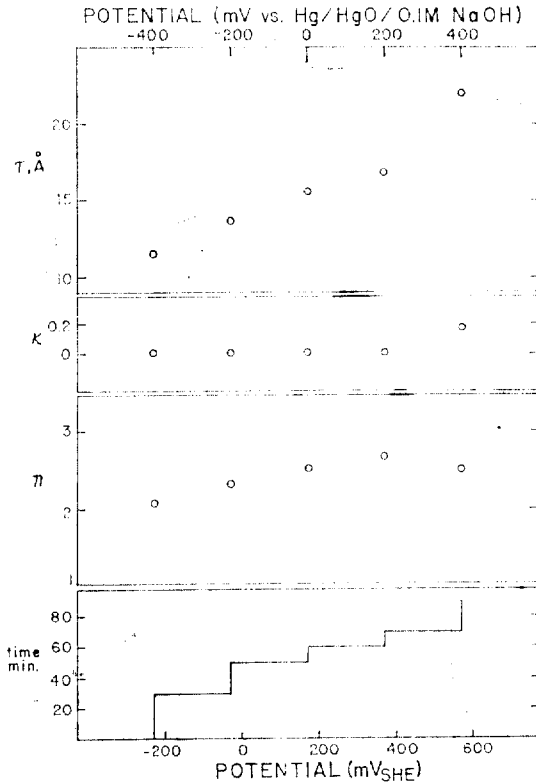


그림 3. 퍼텐셜의 계단식 변화에 따른 두께 및 광학상수들.

非化學量論的(nonstoichiometric)인 組成이 있을 때 물질은 전기전도도( $\kappa \neq 0$ )를 나타내므로 급격한 퍼텐셜 변화 또는 아주 높은 퍼텐셜 때문에 Ni(II)와 Ni(III)의 산화상태의 니켈 산화물 혹은 수산화물이 섞인 조성이 나타나는 이유로  $\kappa$ 가 0이 아닌 값을 나타내는 것이라 볼 수 있다.

그림 4는 퍼텐셜을 시간에 따라 비례적으로 높이하고 다시 낮추는 일을 반복하여 얻어진 결과인데  $\eta$ 의 값은 2.0~2.2 근처에서 별 변화물 나타내지 않고 있는데  $\kappa$ 는 처음 사이클에서는 증가하다가 퍼텐셜을 되돌려 변화시킬 때 감소하고 두번째 사이클에서는 아주 0에 가까운 값으로부터 시작된다. 두께는 첫번째 사이클의 퍼텐셜 상승 때는 증가하고 퍼텐셜의 변화를 되돌려서 낮출때는 두께가 아주 적게나마 증가하였다. 이것은 퍼텐셜이 내려가는 동안에도 퍼텐셜 값이 酸化電位에 있는 동안은 계속하여 산화에 의한 막의 성장이 계속되는 때문이라 할 수 있고 아주 낮은 퍼텐셜에서는 전해질에 녹아 있던 니켈이온( $\text{HNiO}_2^-$ )이 Ni(OH)<sub>2</sub>로 석출하기 때문이라 짐작된다<sup>(7)</sup>. 그림 4에서 .....으로 표시한 부분은 이 범위에서 얻은 광학 데이

터로 부터는 式 (1), (2), (3) 등을 다 만족시키는 解가 얻어지지 않는 경우를 나타낸다. 퍼텐셜을 되돌려서 환원 전위까지 내려다음 다시 산화전위 쪽으로 올릴 때 이런 현상이 나타나며, 또 그림 2에 나타낸 일정 전위에서의 산화실험 끝에 퍼텐셜을 원래의 환원전위로 갑자기 되돌렸을 때에도  $\Delta$ ,  $\phi$ , 및  $R$ 은 원래 산화 반기전의 表面과는 다른 값을 나타내나 (1), (2), (3)式의 解는 얻을 수가 없었다. 式 (1), (2), (3) 등이 그림 1에 나타낸 바와 같이 단순한 균일 막이 금속을 덮고 있는 모델에 근거를 둔 것이므로, 解가 나오지 않는다는 것은 이러한 단순한 모델이 실제 상태를 나타내지 못함을 의미하는 것으로 보이며, 따라서 퍼텐셜 변화의 이력이 복잡하면 막의 구조가 복잡하여 짐을 의미한다고 볼 수 있다. 그림 4와 같이 퍼텐셜이 일정으로 오르내림을 반복할 때 얻어진 전류의 크기의 변화를 참고로 그림 5에 나타내었다.

그림 2와 같이 일정 퍼텐셜에서 부동화가 일어나게 하는 경우에 얻어진 電流密度와 단위 표면적당 電氣量(coulometric charge)을 표 1에 실었다. 전류밀도가 짧은 시간(10초) 후에도 작은 값을 나타내는 것은 이

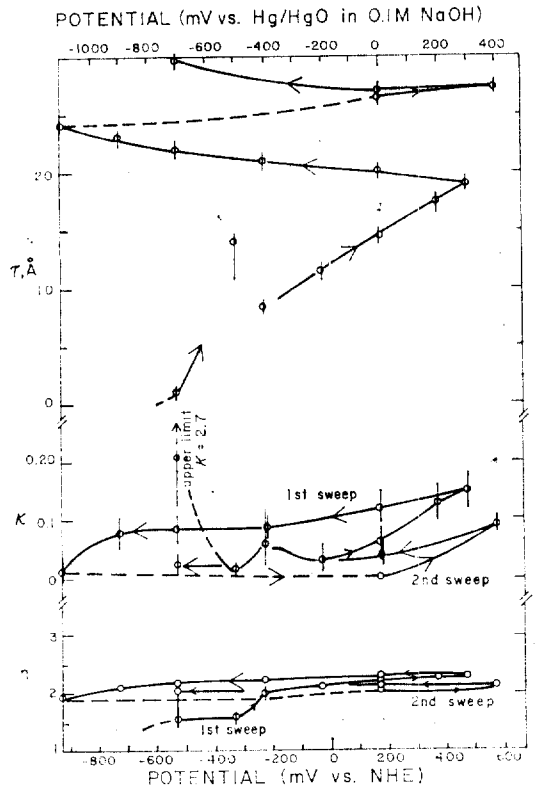
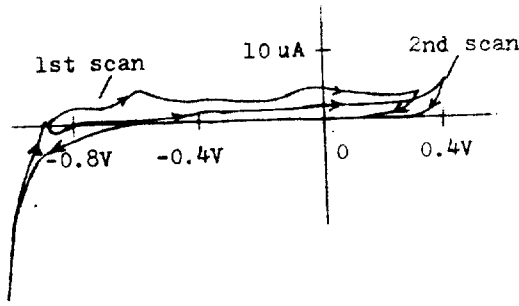


그림 4. 퍼텐셜의 점진적 상승과 하강에 따른 두께 및 광학상수들의 변화. 퍼텐셜 변화속도: 1 mV/sec



Cyclic voltammogram of nickel of surface area 1.27cm<sup>2</sup> in 0.1M NaOH solution. Potential measured against Hg/HgO/0.1M OH<sup>-</sup>. Potential scan rate: 1mV/sec.

그림 5. 그림 4와 같이 퍼텐셜을 변화시킬 때 얻어진 전류-전압곡선 (순환전압전류곡선). 전극 표면적은 1.27cm<sup>2</sup>.

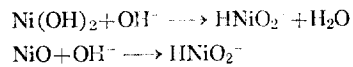
조건에서 부동화가 빨리 일어남을 보여준다. 이 표에 쓰인 두께는 앞의 광학실험 결과 얻어진 값인데 이 두께로 전기량을 나누면 마지막 세로칸의 전기량/두께의 비가 나온다. 만일 소모된 전기량이 모두 표면막을 형성하는 산화전류에만 쓰인 것이고 막의 조성이 일정하다면 전기량/두께의 비가 모두 하나의 일정한 값을 가져야 할 것이다. 실제 값이 일정하지 않고 다소 변화가 있는 것은 주로 전해질 용액으로 녹아들어 가는 니켈 이온이 있기 때문인 것이다. 전류효율이 100%로

표 1. 니켈표면의 부동화의 진행에 따른 표면막 두께와 전기화학적 측정치들의 변화

퍼텐셜 mV vs SHE	시간 초	막의 두께 Å	전류 밀도 μAcm <sup>-2</sup>	단 면적당 전기량 mCoul. cm <sup>-2</sup>	(전기량/ 두께) 비 mCoul. cm <sup>-2</sup> /Å
-230	10	5.2	7.9	0.95	0.183
	600		0.3	1.6	
	1800	11.6	0.05	1.7	0.147
30	10	12	8.7	1.7	0.142
	600	11.4	0.7	2.8	0.24
	1800	13.9	0.29	3.4	0.24
170	10	12.3	11.1	1.7	0.14
	600	15.0	0.5	2.7	0.18
	1800	16.0	0.16	3.1	0.19
370	10	13.5	26	2.8	0.21
	600	17.6	0.8	4.3	0.24
	1800	19.0	0.4	5.0	0.26
570	10	14.8	30	3.1	0.21
	600	17.4	2.0	5.6	0.32
	1800	19.6	1.07	7.4	0.39

서 양극전류가 완전히 막의 형성에만 쓰였다고 가정하고 몇가지 가능한 酸化生成物에 대하여 전기량/두께의 비를 이론적으로 계산하여 보면 밀도가 3.97g/cm<sup>3</sup>인 β-Ni(OH)<sub>2</sub>에 대하여는 0.0827 mCoul·cm<sup>-2</sup>, 밀도 2.62g/cm<sup>3</sup>인 α-Ni(OH)<sub>2</sub>· $\frac{2}{3}$ H<sub>2</sub>O에는 0.0483 mCoul·cm<sup>-2</sup>, 밀도 4.68g/cm<sup>3</sup>의 β-NiO OH에 대하여는 0.148 mCoul·cm<sup>-2</sup>, 밀도 6.8g/cm<sup>3</sup>인 NiO에 대하여는 0.176 mCoul·cm<sup>-2</sup>이다. 실제 측정치는 녹아나는 금속 이온 때문에 理論値보다는 반드시 커야 할 것인데 표 1에서 가장 작은 값은 0.14mCoul·cm<sup>-2</sup>임을 보면 이보다 큰 이론치를 주는 β-NiOOH와 NiO는 가능한 화합물로부터 당연히 제외되어야 한다. β-NiOOH의 이론치는 실험치의 최소값과 큰 차이는 없으나 막 속의 모든 Ni의 산화상태가 Ni(III)에 이르렀다고 볼 수는 없으므로 이를 제외하는데 애매한 점은 없다. β-Ni(OH)<sub>2</sub>에 대한 이론적 전기량/두께의 비로 보나 앞서 말한 바와 같이 n 값이 NiO 보다는 작은 값을 나타낸다는 점을 고려하면 부동화를 일으키는 표면막의 조성은 주로 Ni(OH)<sub>2</sub>이며 그중 일부가 탈수되어 NiO로 된 것이라고 추정된다. 퍼텐셜이 아주 높거나 퍼텐셜의 변화가 급격할 경우는 니켈의 일부가 Ni(III)까지 산화되어 非化學量論的組成을 가지기 때문에 n 값이 약간의 크기를 나타내는 것으로 짐작된다.

표 1에서 낮은 퍼텐셜일때 초기에 전기량/두께의 비가 좀 크게 나타난 것은 효과적인 부동화막이 형성되기 전에 니켈이 직접 산화 용해되기 때문이며 높은 퍼텐셜에서 다시 전기량/두께 비가 증가하는 것은 다음과 같은 용해 반응으로 막의 두께가 줄어드는 까닭이라고 해석된다.



아주 높은 퍼텐셜에서는 Ni(III)까지의 산화가 다소 일어나는 것도 전기량/두께의 비를 크게하는데 기여할 것이다.

결론적으로, 타원편광반사법과 반사율 측정을 병행하는 실험과 전기화학적 측정을 하여 不動化膜은 10~20Å 정도의 두께와 電子의 絶緣性을 갖는 경우에도 효과적으로 腐蝕을 억제할 수 있다는 것, 그 막의 조성은 부분적으로 탈수된 Ni(OH)<sub>2</sub>에 가깝다는 결론을 밝힐 수 있었다.

부 록

본문의 이론 부분에서 나온 L, ϕ 및 R 함수들은 다음과 같은 관계식들에 의하여 정하여 진다.

두 相 i, j 사이의 계면에서의 평형성분과 수직성분

의 반사율  $r_{ij}^{\parallel}$ ,  $r_{ij}^{\perp}$ 는 다음과 같은 Fresnel 식으로 주어진다 ( $\phi_i$ 는  $i$ 相에서의 입사각)

$$r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_i \cos \phi_j - n_j \cos \phi_i}{n_i \cos \phi_j + n_j \cos \phi_i}$$

$$r_{ij}^{\perp} = \frac{-n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}$$

광선이 1相에서 入射되어 1, 2相 사이의 界面과 2, 3相 사이의 界面에서 반사가 일어날 때(그림 1) 총 반사율은 두 성분에 대하여 다음과 같다<sup>(15)</sup>.

$$r^{\parallel} = \frac{r_{12}^{\parallel} + r_{23}^{\parallel} \exp(-iD)}{1 + r_{12}^{\parallel} r_{23}^{\parallel} \exp(-iD)}$$

$$r^{\perp} = \frac{r_{12}^{\perp} + r_{23}^{\perp} \exp(-iD)}{1 + r_{12}^{\perp} r_{23}^{\perp} \exp(-iD)}$$

$D = (4\pi\tau\bar{n}_2/\lambda)\cos\phi_2$ ;  $\lambda$ 는 파장.

$$\bar{n}_2 = n - ik$$

$$(\tan\phi) \exp(iD) = \frac{r^{\parallel}}{r^{\perp}}$$

$$R = \frac{1}{2}(r^{\parallel*}r^{\perp} + r^{\perp*}r^{\parallel})$$

### 참 고 문 헌

1. N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **19** (1974), 461.
2. B. MacDougall and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974), 1152; *ibid.*, **123** (1976), 193; *ibid.*, **123** (1976), 1783.
3. M. Zamin and M.B. Ives, *ibid.*, **126**(1979), 470.
4. J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, and B. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1133.
5. T. Ohtsuka, K. Schoner, and K.E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.*, **93** (1978), 171.
6. Z. Szklarska-Smialowska and H. Oranowska, *Corrosion Sci.* **16** (1976), 355.
7. J.L. Ord., J.C. Clayton, and D.J. DeSmet, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 1714.
8. W. Paik and J. O'M. Bockris, *Surf. Sci.*, **28** (1971), 61; W. Paik in *MTP Intern. Rev. Sci., Physical Chem., Ser. 1, Vol. 6, Electrochemistry*, J. Bockris ed. Butterworth, London, 1973.
9. S.H. Kim., W. Paik and J. O'M. Bockris, *Surf. Sci.*, **33** (1972), 617.
10. 박병소, 백운기, 여인형, *대한화학회지* **22** (1978), 365.
11. J. Horkans, B.D. Cahan, and E. Yeager, *Surf. Sci.*, **46** (1974), 1.
12. B.D. Cahan, *Surf. Sci.*, **56** (1976), 354.
13. S. Gottesfeld and B. Reichman, *Surf. Sci.*, **44** (1974), 377.
14. S. Gottesfeld, M. Babai and B. Reichman, *Surf. Sci.*, **56** (1976), 373.
15. O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover, 1965.