

## 광 전기 화학적 기법과 전기 화학적 임피던스 기법에 의한 Fe의 부동태 피막의 전자적 특성 분석

김 준 식 · 조 은 애 · 이 성 준 · 권 혁 상

한국과학기술원 재료공학과

### In-Situ Analysis of Electronic Properties of Passive Film on Fe by Photo-Electrochemical and Impedance Techniques

Joon-Shick Kim, Eun-Ae Cho, Sung-Joon Lee and Hyuk-Sang Kwon

*Department of Materials Science and Engineering*

*Korea Advanced Institute of Science and Technology*

*373-1 Kusung-dong Yusung-gu Taejon 305-701*

Electronic properties of passive films formed on Fe at various applied potentials in pH 8.5 buffer solution were examined through the photocurrent measurement and impedance spectroscopy. Passive film formed on Fe at relatively low potentials was found to be  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with band gap energy of 2.5eV. In contrast, the passive film formed on Fe at potentials above 600mV was composed of duplex layer with external  $\gamma$ -FeOOH layer and internal  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. However, the  $\gamma$ -FeOOH layer became unstable and disappeared at potentials below 400mV and hence may be an adsorbed layer. An electronic band structure model for the passive film of Fe was suggested on the basis of the spinel band model with involving two types of electronic excitation processes, i. e., the p-d and the d-d transition together. The effects of applied potential on the photocurrent behaviors of the passive film on Fe were explained appropriately by separating the photocurrent spectra depending on the transition type. The Mott-Schottky behavior for the passive film on Fe and the photocurrent variation with applied potential were also analyzed in terms of the suggested electronic band structure model.

*Keywords: passive films, electronic properties, band gap energy, electronic transition, photo current, impedance spectroscopy.*

### 1. 서 론

최근에 개발된 광전기 화학적 기법(photo electrochemical method)과 전기 화학적 임피던스 분석법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은

전이 금속에 형성되는 부동태 피막의 전기 화학적 특성과 전자적인 특성을 인-시투(in-situ)로 측정할 수 있어 매우 효과적이다. 전이 금속의 부동태 피막을 분석함에 있어, 이와 같은 방법들을 활용할 수 있는 이유는 이들 부동태 피막이 반도체적 특

성을 띠고 있기 때문인데,<sup>1,4)</sup> 이러한 시험을 통해 얻은 광전류 대 인가된 빛의 파장, 광전류 대 전위, 캐퍼시턴스 대 전위 등의 여러 데이터로부터, 부동태 피막의 밴드 갭 에너지, 전도체(carrier)의 종류(n형 혹은 p형), 플랫 밴드 전위(flat band potential) 그리고 불순물의 농도 등의 부동태 피막의 반도체적 특성을 결정하는 여러 가지 특성 변수(parameter)들을 구할 수 있다.

Fe의 부동태 피막이 n-형 반도체의 특성을 나타낸다는 사실은 널리 알려져 있다.<sup>2,3,5)</sup> 그러나, 아직까지 밴드 갭 에너지의 경우와 같이 Fe 부동태 피막의 전기적 성질에 대한 정량적인 값들에 대해서는 연구자들마다 차이를 보이고 있다. Searson 등<sup>2)</sup>은 pH 8.42의 붕산염(borate) 완충 용액 내에서 800mV(vs. SCE)에서 형성된 Fe의 부동태 피막의 밴드 갭 에너지가 1.9eV라고 보고하였다. 반면, Azumi 등<sup>3)</sup>은 pH 8.4 붕산염 완충 용액에서 1.6V(vs. 가역 수소 전극)에서 형성된 Fe 부동태 피막에 대해 0.8eV와 2.6eV에서 각각 간접 전이와 직접 전이에 의한 전자의 여기가 일어난다고 주장하였다. 또한 Wilhelm과 Hackerman<sup>6)</sup>에 따르면, 동일한 용액에서 Fe의 부동태 피막에 대한 밴드 갭 에너지가 2.5eV인 것으로 보고되었다. 이와 같은 차이들은 부분적으로는 밴드 갭 에너지를 정확히 구하는데 필요한 광전류 데이터의 수가 부족하면서 기인하는 것이며, 보다 근본적으로는 부동태 피막의 구조를 모델링할 때, 중간 단계의 에너지 준위를 고려하지 않았다는데에서 비롯되는 것으로 보인다.

많은 연구자들이 Fe의 부동태 피막은 주로 스피넬 구조의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어져 있으며, 그 스피넬 구조의 정사면체 자리와 정팔면체 자리에 공공과 Fe<sup>3+</sup>이 포함되어 있다고 주장하고 있다.<sup>7,8)</sup> Haart 등<sup>9)</sup>이 제안한 밴드 구조에 따르면, 스피넬 구조에서 광전류는 두 가지의 전자 여기과정을 통해 발생할 수 있다. 그 첫째가 d-d 전이이며, 또 다른 하나는 p-d 전이로 이는 원자가 전자대(O-2p)와 전도대(Fe-3d)사이에서 일어나는 전자 여기를 나타낸다. Chen과 Cahan<sup>12)</sup>의 엘립소메트리 분광시험 결과에 따르면 Fe의 부동태 피막에 대해 2.2eV와

3.6eV에서 발생하는 광흡수가 각각 d-d 전이와 전하 이동 전이(charge transfer transition, O 2p → Fe 3d)에 기인하는 것으로 나타났다. 이와 같은 기존의 연구 결과에도 불구하고 지금까지 Fe의 부동태 피막에 광전류를 측정하고 분석함에 있어서 상기한 바와 같은 두 가지의 전자 전이가 일어날 수 있다는 사실은 크게 부각된 바가 없다. 그러므로, 본 연구에서는 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼을 정확히 분석하기 위해 이와 같은 두 종류의 전이를 함께 고려하고자 하였다.

일반적으로 광 전류를 측정하기 위해 특정한 파장을 가진 레이저를 광원으로 사용하여 광 전류를 측정하거나, 모노크로메터(monochromator)를 통해 정류된 빛을 광원으로 사용한 후, 락-인 앰플리파이어(lock-in-amplifier)를 이용하여 광 전류를 강화시켜 관찰하는 방법을 이용한다. 그러나, 이러한 기존의 방법들은 입사되는 빛의 파장의 영역을 제한하거나, 광 전류 반응에 관해 얻을 수 있는 데이터의 수가 적어서 부동태 피막의 전자적 특성에 대해 정량적이고 체계적인 분석을 하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 광원으로 2개의 보조 렌즈를 사용하여 세기를 강화시킨 백색광을 이용하였으며, 스텝 모터를 이용해 모노크로메터를 통해 시편에 입사되는 빛의 파장을 서서히 변화시키면서 이때 얻어지는 광 전류 값을 측정하였다. 이를 통해 2~5eV의 입사 광 에너지 범위에서 수백에서 수천 개까지 원하는 수만큼의 데이터를 확보함으로써, 기존의 광 전류 측정 법의 단점을 극복하였다. 이러한 방법은 넓은 인가 에너지 영역에 대해 보다 많은 데이터를 제공함으로써, 부동태 피막 특성에 대한 통계적 분석을 할 수 있게 하였으며, 따라서 기존의 광전류 측정 방법에서는 불가능했던, 부동태 피막의 광전류 거동에 미치는 불순물 준위로 인한 여러 가지 전자 전이의 영향 등에 대한 해석이 가능했다.

본 연구의 목적은 첫째 피막 형성 전위에 따라 변화하는 Fe 부동태 피막의 광전류 스펙트럼을 효과적으로 설명할 수 있는 전자 밴드 구조를 제안하는 것이며, 둘째 제안된 밴드 구조 모델을 이용해 인가 전위의 증가에 따른 Fe 부동태 피막의 광

전류 스펙트럼의 변화와 임피던스 변화 거동을 분석하는 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 및 전기 화학 시험 장치 구성

광전류 측정 시험 및 임피던스 분석법을 위한 전기 화학적 장치는 퀴츠 창(quartz window)을 단 1-L의 멀티 벡 플라스크와 시편, 기준 전극, 그리고 대전극의 3전극으로 구성되었다. 시편으로는 순수 철(99.9%)을 사용하였는데, 노출 면적이 약  $1\text{cm}^2$ 이 되도록 에폭시로 몰딩한 후 실리콘 봉합재(silicon sealant)를 이용하여 봉합하였다. 대전극으로는 백금 전극을 사용하였고, 러긴 프로브(Luggin probe)를 이용해 설치한 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준 전극으로 사용하였다. 이하, 언급되는 모든 전위는 SCE에 대하여 표기하였다. 용액은 상온의 탈기, pH 8.5 완충 용액을 사용하였으며, 시험을 시작하기 전에 표면을 깨끗이 하고 공기중에서 형성된 산화막을 제거하기 위해 시편을 -1.0V에서 약 10분간 음극 환원시킨 후, 양극 전위를 인가하여 부동태 피막을 형성하였다. 시험 용액은 0.2M 붕산(boric acid), 0.05M 구연산(citric acid) 그리고 0.1M 인산 나트륨(sodium phosphate, tribasic)용액을 섞어서 제조하였다.

### 2.2 피막 형성 전위( $V_f$ )에 따른 광전류 측정

피막 형성 전위에 따른 Fe 부동태 피막에 대한 광전류를 측정하기 위해, 피막 형성 시간을 20 시간 이상으로 하여 피막이 안정한 상태에 도달하도록 하였다. 포텐시오스탯(potentiostat)을 사용하여 전위를 인가하면서, 빛의 인가에 따른 광전류의 변화를 측정하였으며, 이때 PC를 이용하여 데이터를 수집하였다. 0~900mV의 정전위 하에서 피막을 형성시킨 후, 피막 형성 전위와 동일한 인가 전위 하에서 광전류를 측정하였으며, 이를 통해 피막 형성 전위가 Fe 부동태 피막의 전자적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

광전류 측정을 위한 광원으로는 300W의 제논

아크 전구(Xenon arc lamp)를 사용하였으며, 스텝 모터(steping motor)로 제어되는 주사 디지털 모노크로메터(scanning digital monochromator)를 이용하여, 1nm/sec의 주사 속도로 200~800nm의 단색광을 조사하였다. 모노크로메터로 조사되는 빛의 강도를 높이기 위해, 보조 초점 렌즈를 사용하였다.

### 2.3 인가 전위( $V_{ap}$ )에 따른 부동태 피막의 광전류 및 임피던스 측정

과부동태(transpassive) 전이 전위보다 약간 낮은 전위인 800mV에서 형성한 Fe 부동태 피막에 대해, 인가전위를 피막 형성 전위에서부터 100mV씩 낮추어 가면서 광전류 및 임피던스를 측정하였다. 이때 광전류 측정시의 입사 광의 파장은 200~800nm로 하였고, 임피던스는 100mHz~10kHz의 주파수 영역에서 측정하였다. 이때, 인가전위 하에서 약 1~2시간 유지하여 부동태 전류가 정상 상태(steady state)에 도달한 후에 광전류 및 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정을 위해서, FRA(frequency response analyser)와 포텐시오스탯을 이용하였고, PC를 이용하여 데이터를 수집하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 광전류 스펙트럼에 미치는 피막형성전위의 영향

Fig. 1은 pH 8.5 완충 용액에서 0.5mV/sec의 주사 속도로 측정한 Fe의 분극 거동을 보여주는데, -870mV의 자연 부식 전위를 보이며, 약 -300mV에서 1000mV의 전위에서 부동태 영역이 나타나고 있다. 본 연구에서는 안정된 부동태 전류가 나타나는 0~800mV의 피막 형성 전위에 대해서 광전류를 측정하였다.

Fig. 2는 400, 600, 800mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해 입사 광 에너지에 따른 광전류의 변화를 보여준다. 400mV에서 형성된 부동태 피막에 대해, 광전류는 약 2.5eV의 입사 광 에너지에서부터 발생하기 시작하고, 약 3.9eV에서는 어깨(shoulder)를 보이며, 계속해서 4.4eV에서 최대치를 나타낸 후 감소하였다. 0mV와 200mV에서 형

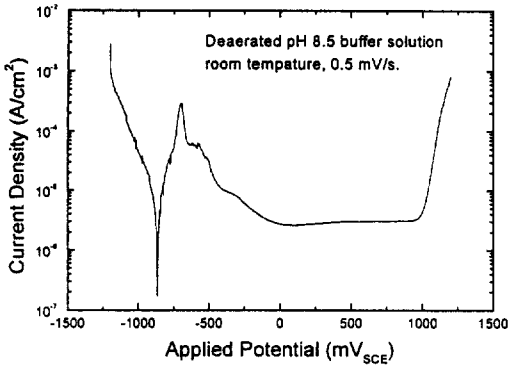


Fig. 1. Potentio-dynamic polarization response of Fe measured at a rate of 0.5mV/s in deaerated pH 8.5 buffer solution.

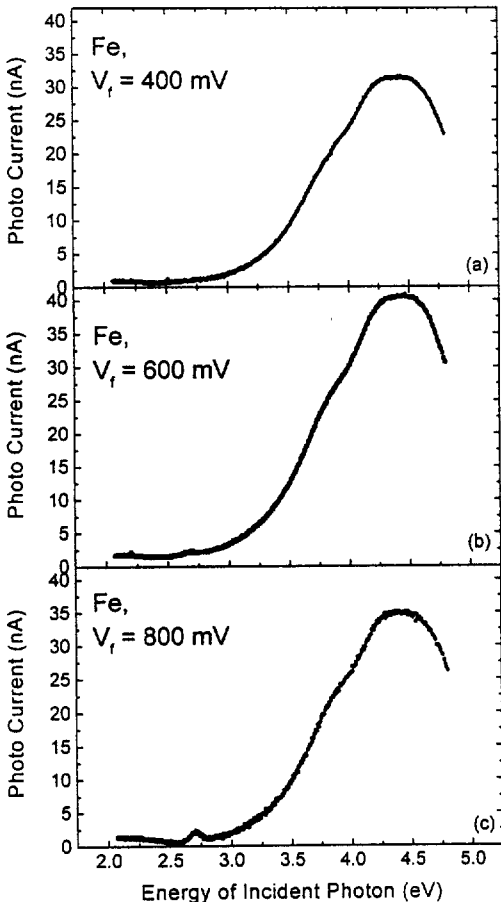


Fig. 2.  $i_{ph}$  vs.  $h\nu$  plots for the passive film formed on Fe respectively (a) at 400, (b) at 600, and (c) at 800mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

성된 부동태 피막도 이와 유사한 거동을 나타내었다. 그런데, 600mV와 800mV에서 형성한 부동태 피막에서는 약 2.7eV의 입사 광 에너지에 대해 또 다른 광전류 피크가 나타나고 있다.

이와 같이 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼에서 피크나 어깨(shoulder)가 나타나는 입사 광 에너지의 값들은 Hara 등<sup>11)</sup>이  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 측정된 광 흡수 에너지 값들과 잘 일치한다. 그들은 Pt 기지 위에 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)로 입힌  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막에 대해, pH 6인 용액에서 인가 전위를 변화시키면서, PMRS(potential modulated reflection spectroscopy)를 측정하였는데, 600mV 이상의 전위에서는 2.5eV와 4eV에서의 흡수가 주로 나타나며, 400mV 이하에서는 약 3eV에서의 흡수가 주로 일어났다. 이때, 증착된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 PMRS 흡수 에너지와 본 실험에서 측정한 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼을 비교해 보면, 600mV 이상의 전위에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대한 전자 에너지 밴드 구조가  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 매우 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 이미 언급한 바와 같이, 많은 연구자들이 Fe의 부동태 피막의 주요 구성 성분이  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있다고 주장하고 있다.<sup>7,12-14)</sup>

### 3.2 Fe 부동태 피막의 밴드 구조

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 공공(vacancy)을 포함하는 스피넬 구조를 가지고 있는 것으로 보고되고 있는데,<sup>7,8)</sup> 본 연구에서는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성된 것으로 예상되는 Fe의 부동태 피막이 Harrt 등<sup>9)</sup>에 의해 제안된 바 있는 페라이트의 밴드 구조와 유사한 구조를 갖고 있다고 가정하였다. 그 구조에 따르면, 광전류의 발생에는 기본적으로 2 종류의 여기 과정이 기여하게 되는데, 그 중 하나가 d-d 전이이고, 또 다른 하나는 원자가 전자대(O-2p)에서 전도대(Fe-3d)로의 여기에 따른 p-d 전이이다. 따라서, Fe 부동태 피막의 광전류 스펙트럼을 설명함에 있어 d-d 전이와 p-d 전이를 함께 고려하여야 한다. Fig. 2에서는 약 2.5eV에서부터 발생하기 시작하는 광전류는 d-d 전이에 의한 것으로 사료되며, 입사 광의 에너지가 증가함에 따라 여기에 p-d 전이에 따른 광

전류가 더해짐에 따라 광전류 스펙트럼 상에 3.9eV에서의 어깨(shoulder)가 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 2(c)의 2.6eV와 2.8eV 사이의 에너지 범위에서 뚜렷이 발생하는 광전류 피크는 600mV 이상에서 형성된 Fe의 부동태 피막의 금지 전자대 내에 0.2eV의 폭을 가진 에너지 밴드가 존재한다는 것을 보여준다. Fe 부동태 피막의 밴드 구조 내에서의 이러한 부가적인 에너지 밴드는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의 바깥쪽에 형성된  $\gamma$ -FeOOH 형태의 수산화물<sup>12,15)</sup>의 형성과 관련된 것으로 사료된다. 수용액 중에서 증착된  $\gamma$ -FeOOH에서 약 2.6eV의 입사 광 에너지에서 흡수 피크를 나타낸다<sup>11)</sup>는 사실도 이러한 가정을 뒷받침한다. 그러므로, 600mV 이상에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해 측정되는 2.7eV 부근의 광전류는  $\gamma$ -FeOOH 형성에 따라 도입되는 Fe<sup>3+</sup>에 의해 Fe 부동태 피막의 밴드구조 내에 형성되는 새로운 에너지 준위에 기인한다고 볼 수 있다.

Dunitz는 스피넬 구조에서, Fe<sup>3+</sup>는 정팔면체 자리나 정사면체 자리에서 동일한 안정화 에너지를 가지지만, Fe<sup>2+</sup>에 대해서는 정팔면체 자리가 정사면체 자리보다 더 안정하다고 보고하였다.<sup>16)</sup> 따라서 본 연구에서는, 스피넬 구조의 페라이트에 대한 밴드 구조 모델<sup>9)</sup>과 스피넬 구조에서의 정팔면체 자리와 정사면체 자리의 안정화 에너지<sup>16)</sup> 값을 근거로 Fe의 부동태 피막에 대한 밴드 구조를 Fig. 3와 같이 제안하였는데, Fe<sub>h</sub><sup>3+</sup>는 높은 전위 하에서 부동태 피막의 바깥쪽에 형성되는  $\gamma$ -FeOOH 형태의 수산화물에서의 Fe<sup>3+</sup> 이온을 나타낸다. Fe<sub>t</sub><sup>n+</sup>와 Fe<sub>o</sub><sup>n+</sup>는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내의 정사면체 자리와 정팔면체 자리에 있는 Fe 이온을 나타내고 있다.

Fe의 부동태 피막에 대해 제안된 상기의 밴드 구조 모델로부터 Fig. 2에 나타난 피막 형성 전위에 따른 광전류 스펙트럼 거동들을 해석할 수 있다. Fe의 부동태 피막에서 발생하는 광전류 스펙트럼은 크게 두 개의 전이 형태에 의한 광전류 스펙트럼들로 구성되는데, 그 중 하나는 d-d 전이(Fig. 3에서 T<sub>dd</sub>)에 의해 형성되는 광전류 스펙트럼이고 다른 하나는 부분은 p-d 전이(Fig. 3에서 T<sub>pd</sub>)에 의해 형성되는 광전류 스펙트럼이다. d-d

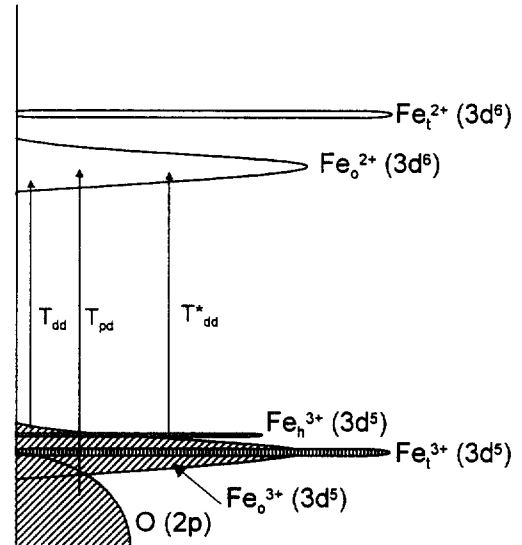


Fig. 3. Schematic band structure of the passive film on Fe. Fe<sub>t</sub><sup>n+</sup> and Fe<sub>o</sub><sup>n+</sup> represent respectively Fe ions in tetrahedral and those in octahedral sites. Fe<sub>h</sub><sup>3+</sup> represents the ferric ion involved in hydroxide of  $\gamma$ -FeOOH formed on the passive film at high potential. T<sub>dd</sub> and T<sub>pd</sub> denote the d-d and the p-d transition respectively, and T<sub>dd</sub><sup>\*</sup> is the d-d transition related to Fe<sub>h</sub><sup>3+</sup> energy levels.

전이는 약 2.5eV에서부터 발생하기 시작하는 광전류와 관련되며, d-d 전이에 비해 보다 높은 에너지를 받아 일어나는 p-d 전이는 광전류 스펙트럼 상에서 3.9eV에서의 shoulder를 형성시킨다. 또한, 600mV 이상에서 형성된 부동태 피막에 대해서는 T<sub>dd</sub><sup>\*</sup> 전이에 의해 광전류 스펙트럼에서 2.6~2.8eV에서의 피크가 형성된다.

### 3.3 광전류 스펙트럼으로부터의 밴드 갭 에너지 측정

결정질 재료에 있어서 광전류와 입사 광의 에너지 사이에는 다음과 같은 관계를 가진다.

$$i_{ph} = A(h\nu - E_g)^n/h\nu \quad (1)$$

이때, A는 상수, E<sub>g</sub>는 밴드 갭 에너지이다. 결정질 반도체에 대해, n값은 직접 전이의 경우 1/2이

고, 간접 전이에 경우는 2가 된다. 따라서, 직접 전이에 대한 밴드 갭 에너지는  $(i_{ph}h\nu)^2$  대  $h\nu$  관계도로부터 구할 수 있으며, 간접 전이에 대한 값은  $(i_{ph}h\nu)^{1/2}$  대  $h\nu$  관계도로부터 구할 수 있다.<sup>5,17,18)</sup>

Fig. 4는 400mV에서 형성시킨 Fe의 부동태 피막에 대한  $(i_{ph}h\nu)^{1/2}$  대  $h\nu$  관계도를 입사 광 에너지 축에 외삽하여, 이로부터 밴드 갭 에너지  $E_g^{n=2}$ 를 구하는 방법을 보여 주고 있다. Fig. 4의 직선적인 부분을 근사한 방정식은  $(i_{ph}h\nu)^{1/2} = -28.96938 + 9.52216h\nu$ 였고, 이때  $i_{ph}=0$ 인 때에 계산된  $E_g^{n=2}$  값은 3.04eV였다. 마찬가지로, 밴드 갭 에너지  $E_g^{n=1/2}$  값은 Fig. 5의  $(i_{ph}h\nu)^2$  대  $h\nu$  관계도로부터 추정되는데, 이에 대한 선형 근사 방정식은  $(i_{ph}h\nu)^2 = -69050 + 19496h\nu$ 였고, 이로부터 구한  $E_g^{n=1/2}$  값은 3.54eV였다. Fe의 부동태 피막과 같이 비정질이나 불규칙 구조를 갖는 피막<sup>3,6,19)</sup>에 대해서는, 결정질 반도체의 경우에서처럼  $n$  값이 단순히 어떤 특정한 전이 형태에 따라 결정되지 않는 것으로 사료된다.<sup>2,18)</sup> 이런 경우 피막의 구조적 불규칙성이나 국부 에너지 준위의 영향에 따라  $n$  값은 1, 2, 혹은 3 등의 값을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 또한, Ni의 부동태 피막에 대해서 낮은 에너지의 입사 광에 대한 광전류 스펙트럼에서는  $n=2$ 인 경우에, 높은 에너지의 입사 광에 대한 광전류 스펙트럼에 대해서는  $n=1/2$ 인 경우에 위의 식 (1)이 잘 들어 맞다고 제안된 바 있다.<sup>5)</sup> 따라서, 비정질이나 불규칙 격자 구조의 부동태 피막에 대한 전이 형태는 우리가 어떠한 에너지 범위에 대해 그 전이 형태를 추정하느냐에 따라 다르게 결정될 수 있는 여지가 있다. 그러므로, 부동태 피막의 밴드 갭 에너지를 결정하는 데 있어 식 (1)을 적용할 때 보다 신중할 필요가 있다.

400mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해, 여러 가지  $n$ 값(1/4, 1/2, 1, 2, 4)에 대한 정상화된  $(i_{ph}h\nu)^{1/n}$  대  $h\nu$  관계도를 Fig. 6에 나타내었다. 원칙적으로는, 결정질 반도체에 있어서  $n$ 값은 1/2과 2인 경우를 제외하고는 물리적인 의미를 가지지 못한다. 그러나, Fe의 부동태 피막과 같이 비정질 혹은 불규칙한 구조를 갖는 반도체 피막에 대한 광전류 스펙트럼의 분석을 위해서는 보다 여러 가

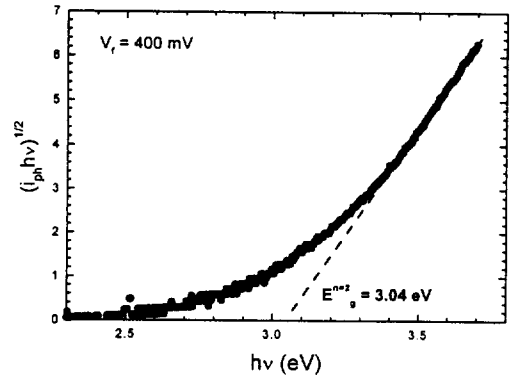


Fig. 4.  $(i_{ph})^{1/2}$  vs.  $h\nu$  plot and extrapolated line to evaluate the  $E_g^{n=2}$  for the passive film formed on Fe at 400mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

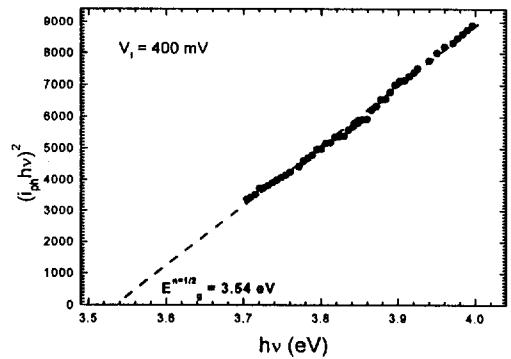


Fig. 5.  $(i_{ph})^2$  vs.  $h\nu$  plot and extrapolated line to evaluate the  $E_g^{n=1/2}$  for the passive film formed on Fe at 400mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

지 복잡한 요소들을 고려해야 하므로, 일단  $n$  값을 1/2이나 2로 한정하지 않고, 여러 가지 값들을 고려하였다. 광전류 스펙트럼을 분석함에 있어, 부동태 피막의 구조의 불규칙성이 광전류 스펙트럼에 미치는 영향을 고려하여야 하며, 무엇보다도 광전류 스펙트럼 상에서 d-d 전이와 p-d 전이의 영향이 함께 나타난다는 사실을 염두에 두어야 한다.

Fig. 6은  $n$  값이 감소함에 따라 식 (1)에 잘 일치하는 에너지 영역들이 높은 에너지 쪽으로 이동함을 보여준다. 이는 산술적으로, 큰  $n$  값에 대해서는, 작은 입사 에너지에 대한 광전류 스펙트럼이 강조되고, 작은  $n$  값에 대해서는 높은 입사 에너지

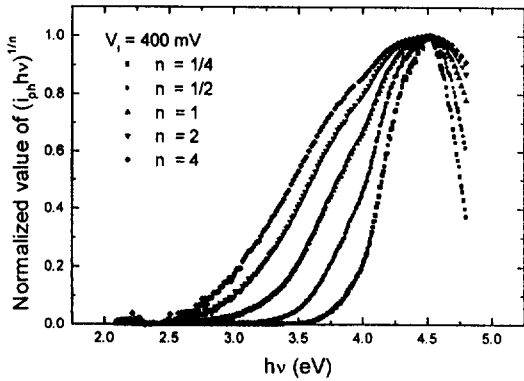


Fig. 6. Normalized  $(i_{ph})^{1/n}$  vs.  $h\nu$  plots for the passive film formed on Fe at  $400mV_{SCE}$ , obtained with an increase in  $n$  value.

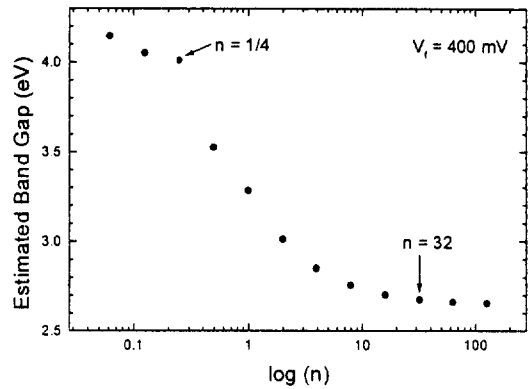


Fig. 7. Band gap energy values, estimated as the  $n$  was increased from  $1/16$  to  $128$ , for the passive film formed on Fe at  $400mV_{SCE}$  in deaerated pH  $8.5$  buffer solution.

에 대한 스펙트럼이 강조된다는 사실에 기인한다. 따라서, 더 작은  $n$  값을 선택할수록 보다 큰 밴드 갭 에너지를 얻게 될 것이다.

Fig. 7은  $1/16 \sim 128$ 의  $n$  값에 대해 추정된 밴드 갭 ( $E_g^n$ ) 값들을 보여준다. 추정된 밴드 갭 에너지 값은  $n$  값이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는데,  $n$ 이  $1/4$ 일 때 불연속 점이 나타나고,  $n$ 이  $32$  이상으로 커짐에 따라 일정한 값으로 수렴하는데, 그 값은 처음으로 광전류가 발생하기 시작하는 실제의 밴드 갭 에너지인 것으로 사료된다. 비정질의 반도체 피막에 대해서는, 입사 광 에너지의 값이 밴드 갭 에너지에 가까워짐에 따라 광전류 값이 아주 서서히 감소하는 거동을 보이는 것으로 알려져 있는데, 이를 소위 "Urbach tail"<sup>1,2)</sup>이라 부른다.  $n$ 이  $1/4$ 일 때 나타나는 불연속 점을 기준으로 Fig. 7의 밴드 갭 대  $\log(n)$ 의 그래프는 뚜렷하게 두개의 영역으로 나뉘는데, 이는 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼이 d-d와 p-d 두 개의 서로 다른 전이에 의해 구성된다는 사실을 명백하게 반영하고 있다. 다시 말해,  $n$  값이  $1/2$ 보다 큰 경우에 d-d 전이가 두드러지게 나타나며, 반면,  $n$  값이  $1/4$ 보다 작은 경우에는 p-d 전이가 두드러지게 나타난다. 국부적인 에너지 준위를 포함하지 않는 이상적인 반도체에서는,  $n$ 이  $1/2$ 인 경우에 구한 밴드 갭 에너지가 전자가 전자대에서 전도대로의 직접 전이에 대한 밴드 갭 에너지를 의미하므로,  $n$ 값

이  $1/2$ 보다 작은 경우는 생각할 수 없다. 그러나, 본 연구에서는  $1/2$ 보다 작은  $n$  값에 대한 밴드 갭 에너지 대  $\log(n)$  그래프를 통해 Fe 부동태 피막의 광전류 스펙트럼이 한 종류의 전이에 의하여 이루어지는 것이 아니라, 두 개의 서로 다른 전이에 의한 광전류 스펙트럼을 포함하고 있다는 사실을 확인하였다.

이와 같이 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류가 근본적으로 두 종류의 전자 전이에 의해 발생되므로, 광전류 스펙트럼을 각 여기 형태에 따라 2개로 분리하여 분석하는 것이 타당하다. 광전류 스펙트럼이 가우스(Gaussian) 분포를 따른다고 가정할 때, Fig. 8에서와 같이  $400mV$ 에서 형성된 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼을 두개의 스펙트럼으로 분리할 수 있다. d-d 전이에 의한 스펙트럼은 낮은 에너지 영역에서 형성되고, p-d 전이에 의한 스펙트럼은 높은 에너지 영역에서 나타난다. 각각의 광전류 스펙트럼에 대해 식 (1)과 2와  $1/2$ 의  $n$  값을 이용하여 간접 전이 및 직접 전이에 의한 밴드 갭 에너지를 구하였다. d-d 전이에 대한 간접 및 직접 밴드 갭 에너지는 각각  $2.87eV(E_{g,dd}^i)$ 와  $3.53eV(E_{g,dd}^d)$ 였고, p-d 전이에 대해서는 각각  $3.67eV(E_{g,dd}^i)$ 와  $4.17eV(E_{g,dd}^d)$ 였다.  $4.0eV$  이하의 에너지에 대한 광전류 스펙트럼에 대해서는 d-d 전이가 주되므로,  $E_{g,dd}^i$ 와  $E_{g,dd}^d$  값은 나누어지지

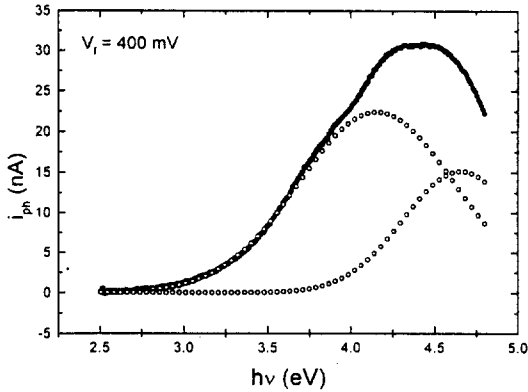


Fig. 8.  $i_{ph}$  vs.  $h\nu$  plot for the passive film formed on Fe at  $400mV_{SCE}$ , and  $i_{ph}$  vs.  $h\nu$  plots separated depending on the transition type that induces photo current. The photo current at low energy side is induced by the d-d transition and that at high energy side is induced by the p-d transition.

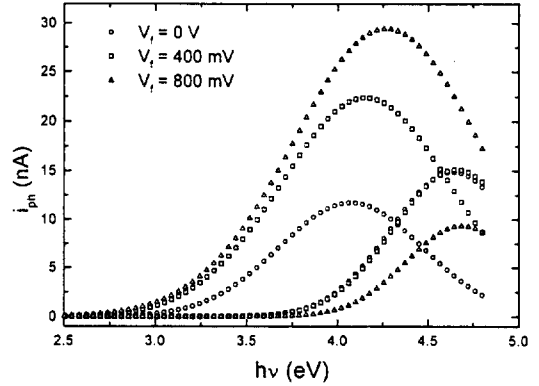


Fig. 9. Photo current spectra by the d-d and those by p-d transitions for the passive film formed on Fe at 0, 400 and  $800mV_{SCE}$  in deaerated pH 8.5 buffer solution.

않은 원래의 스펙트럼(Fig. 4, 5)에서 구한  $E_g^{n=2}$  ( $3.01eV$ )와  $E_g^{n=1/2}$  ( $3.54eV$ )값과 유사하다. 그러나, p-d 전이에 대한 밴드 갭 에너지에 근처에서는 d-d 전이에 의한 광전류와 p-d 전이에 의한 광전류가 겹쳐져서 나타나므로, p-d 전이에 의한 밴드 갭 에너지,  $E_{g,dd}^i$ 와  $E_{g,dd}^d$ 는 원래의 광전류 스펙트럼 상에서 추정하기 어렵다.

Fig. 9은 0, 400 그리고  $800mV$ 에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼을 d-d 및 p-d 전이에 의한 광전류 스펙트럼들로 분리하여 나타낸 그림이다. 피막 형성 전위가 증가함에 따라 d-d 전이에 의한 스펙트럼의 크기가 증가하는데 반해, p-d 전이에 의한 광전류 스펙트럼은 거의 일정하거나 오히려 감소하는 경향을 보여준다. 또한, Fig. 10은 피막 형성 전위의 변화에 따른 Fe 부동태 피막에 대한 밴드 갭 에너지 값들의 변화를 나타내는데, 피막 형성 전위가 증가함에 따라 d-d 전이에 대한 밴드 갭 에너지는 감소하는 반면, p-d 전이에 대한 밴드 갭 에너지는 약간 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 피막 형성 전위가 증가함에 따라 광전류 스펙트럼에서 d-d 전이에 의한 영향이 증가함을 나타낸다. 피막 형성 전위 증가에 따른 d-d 전이에 대한 밴드 갭 에너지의 감소는 부동태 피막의 바깥쪽에서의  $\gamma$ -FeOOH의 형

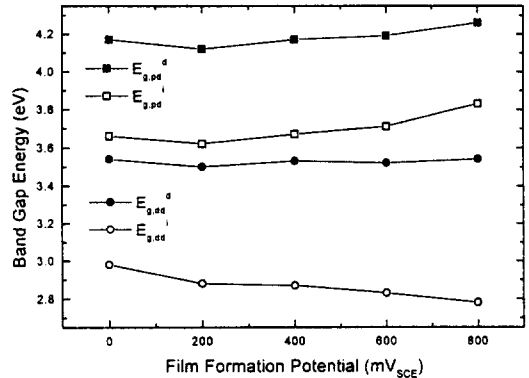


Fig. 10. Band gap energy values as a function of the applied potential.  $E_{g,pd}^d$  and  $E_{g,pd}^i$  denote respectively the direct and the indirect band gap energy for the p-d transition and  $E_{g,dd}^d$  and  $E_{g,dd}^i$  denote those for the d-d transition.

성과 관련된 것으로 사료된다. 앞서 언급한 바와 같이,  $\gamma$ -FeOOH의 형성에 생성되는  $Fe_2^{3+}$ 의 에너지 준위는  $T_{dd}^*$ 의 전이를 일으키며, 결과적으로 밴드 갭 에너지 부근의 낮은 에너지 영역에서의 광전류 발생에 기여하게 될 것이다. Haupt와 Strehblow<sup>20)</sup>는 Fe의 부동태 피막내의  $Fe^{3+}$ 의 양이 피막 형성 전위가 증가함에 따라 증가하며, 이는 피막 표면에서의  $\gamma$ -FeOOH의 형성과 관련되었을 것이라고 보고한 바 있다.



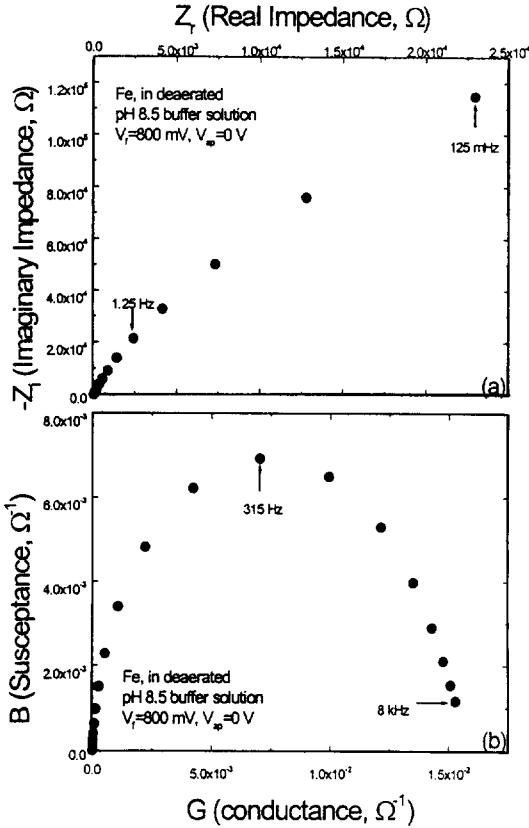


Fig. 11. (a) Impedance plot and (b) admittance plot, measured at 0V for the passive film formed on Fe at 800mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

### 3.4 인가전위가 부동태 피막의 전자적 성질에 미치는 영향

800mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해 인가 전위가 0V일 때 측정된 임피던스와 어드미턴스 관계도를 Fig. 11에 나타내었다. 이러한 임피던스 거동에 대한 등가 회로는 Fig. 12 (a)<sup>21)</sup>과 같이 나타낼 수 있는데, 보통 25 ~ 50 μF/cm<sup>2</sup> 정도인 것으로<sup>20,22,23)</sup> 보고되고 있는 Helmholtz 이중 층(double layer)에 의한 캐피시턴스는 부동태 피막의 캐피시턴스에 비해 상당히 크므로 무시될 수 있다. R<sub>e</sub>는 전해질의 저항, C<sub>sc</sub>는 공간 전하 층에 의한 캐피시턴스, C<sub>v</sub>와 R<sub>v</sub>는 각각 주파수에 따라 변하는 캐피시턴스와 저항을 나타내며, R<sub>0</sub>는 패러데이 저항(faradaic

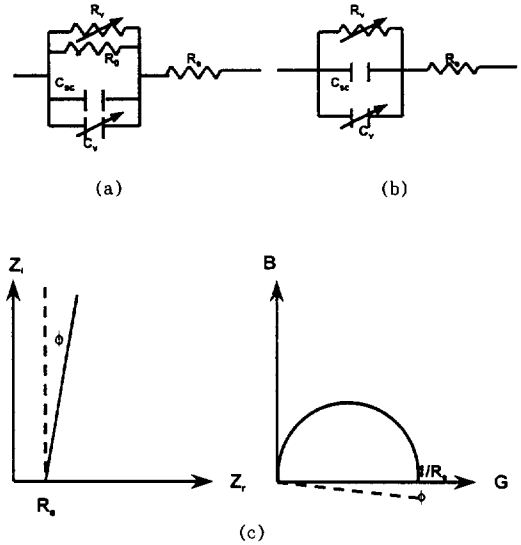


Fig. 12. Equivalent circuits for the passive film on Fe and the theoretical impedance and the admittance responses. (a) Equivalent circuit corresponding to the impedance and the admittance plots in Fig. 10, (b) simplified equivalent circuit when the R<sub>0</sub> is large enough, and (c) the impedance and the admittance responses predicted for the circuit in (b).

resistance)을 나타낸다. R<sub>0</sub>가 매우 큰 경우에는 Fig. 12(a)의 등가 회로는 Fig. 12(b)와 같이 단순화 될 수 있고, 이에 대한 이론적인 임피던스 및 어드미턴스 반응은 Fig. 12(c)와 같이 나타난다. 주파수가 높은 경우에는, C<sub>v</sub> 값이 C<sub>sc</sub>에 비해 상대적으로 작으므로 무시될 수 있다. n형 반도체의 경우, 공간 전하 층(space charge layer)에 의한 캐피시턴스와 인가 전위는 다음의 Mott-Schottky 관계로 나타낼 수 있다.

$$1/C^2 = (2/\epsilon_0 \epsilon e N_d) (V_{ap} - V_{fb} - kT/e) \quad (2)$$

이때, e는 전자의 전하량(charge), N<sub>d</sub>는 도너(donor)의 농도, ε는 반도체의 유전 상수, ε<sub>0</sub>는 진공중의 유전율(permittivity), V<sub>ap</sub>는 인가 전위 그리고 V<sub>fb</sub>는 플랫 밴드 전위를 나타낸다. Fig. 13는 800mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대한 Mott-Schottky도(C<sub>sc</sub><sup>-2</sup> vs. V<sub>ap</sub>)를 보여준다. 이때,

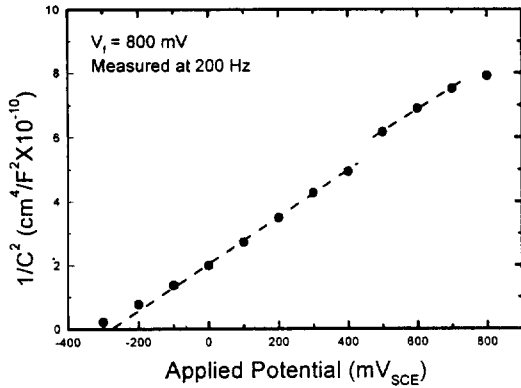


Fig. 13. Mott-Schottky plot for the passive film formed on Fe at 800mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

C<sub>sc</sub> 값들은 200Hz의 주파수에 대해서 구한 값을 사용하였다. Mott-Schottky 도를 전위 축에 대해 외삽하여 구한 플랫 밴드 전위(V<sub>fb</sub>)는 약 -270mV였으며, 직선의 기울기와 ε값(=12)<sup>24</sup>을 이용해 구한 도너의 농도(N<sub>d</sub>)는 약 1.59 × 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>였다. 이 값들은 구한 플랫 밴드 전위와 도너의 농도는 Searson 등<sup>2)</sup>이 pH 8.42 붕화물 완충 용액에서 구한 도너의 농도(=2 × 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>)와 플랫 밴드 전위(=-250mV SCE)값과 잘 일치한다. 또한, Wilhelm과 Hackerman도 pH 8.42 완충 용액에서 Fe 부동태 피막의 플랫 밴드 전위와 -260mV<sub>SCE</sub>라고 보고한 바 있다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이, Mott-Schottky 거동은 500mV 부근에서 불연속적인 변화를 보이는데, 500mV 이상의 인가 전위에서 직선이 전체적으로 위쪽으로 이동하였으며, 기울기는 다소 감소하였다. 500mV 이상에서는 부동태 피막의 바깥쪽에 γ-FeOOH 형태의 수산화물의 형성에 따른 공간 전하층의 두께 증가가 일어나며, 이에 따라 계산되는 캐퍼시턴스 값이 감소하고, 결과적으로 Mott-Schottky도가 다소 위쪽으로 이동하는 것으로 사료된다.

Fig. 14는 800mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해, 600, 400 그리고 0mV에서 측정된 광전류 스펙트럼을 보여준다. 이때, 2.7eV에서의 피크는 600mV에서만 나타나는데, 이러한 경향은 피막 형성 전위와 인가 전위를 동시에 변화시키면서 광전

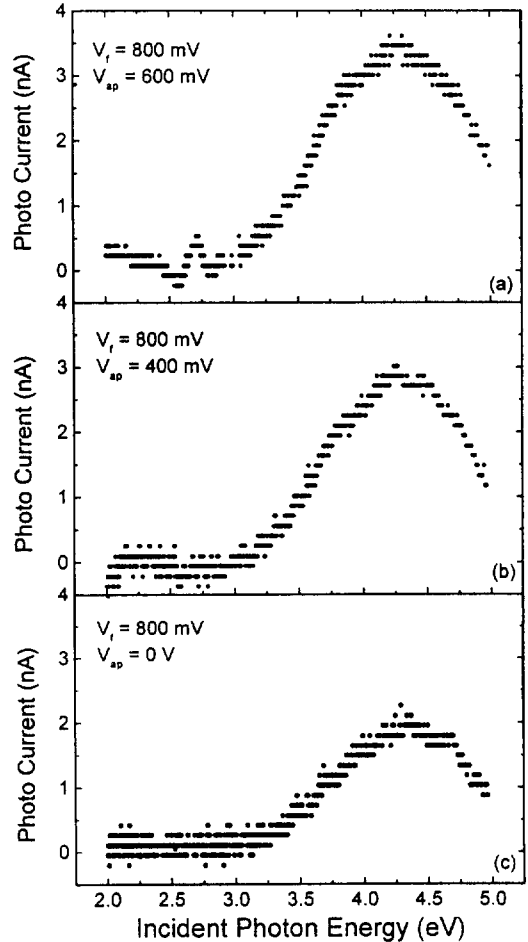


Fig. 14. *i<sub>ph</sub>* vs. *hν* plots obtained at applied potentials of respectively 600, 400 and 0mV<sub>SCE</sub> for the passive film formed on Fe at 800mV in deaerated pH 8.5 buffer solution.

류를 측정된 Fig. 2에서의 결과와 동일하다. 여기서 주목할 만한 것은 부동태 피막이 800mV에서 형성되었다 하더라도, 인가 전위가 400mV 이하가 되면 2.7eV 근처의 광전류는 나타나지 않는다는 것이다. 이미 언급하였듯이, 2.7eV 부근의 광전류는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>위에 형성되는 γ-FeOOH 수산화물로 인해 발생하는 것으로 사료된다. 이는 γ-FeOOH는 어떤 전위에서 형성되었던 간에 400mV 이하의 인가 전위 하에서는 불안정하다는 것을 의미하며, 따라서 Nagayama와 Cohen<sup>25)</sup>이 보고한 바와 같이, γ-FeOOH 수산화물이 엄밀한 의미에서는 부동태

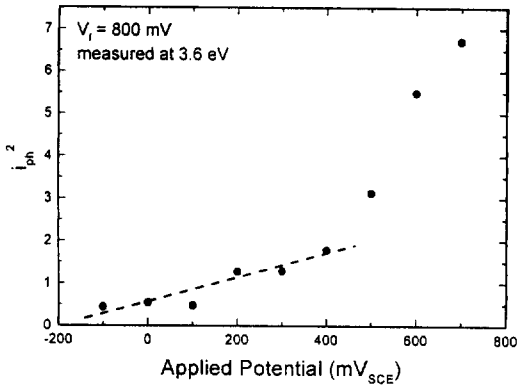


Fig. 15.  $i_{ph}^2$  vs.  $V_{ap}$  plot for the passive film formed on Fe at 800mV<sub>SCE</sub> in deaerated pH 8.5 buffer solution.

피막의 일부가 아니라 단지 표면에 흡착된 피막이라는 주장을 뒷받침한다.

Mott-Schottky 관계식과 유사하게, 인가 전위와 광전류 값은 다음과 같은 관계를 가진다.

$$i_{ph} = aeJ_0(2\epsilon\epsilon_0/eN_d)^{1/2}(V_{ap}-V_{fp})^{1/2} \quad (3)$$

이때,  $\alpha$ 는 흡수 계수,  $J_0$ 는 빛의 유량을 나타내는데, 입사 광 에너지의 크기가 일정하다면,  $\alpha$ 는 상수로 간주될 수 있다.

800mV에서 형성시킨 Fe의 부동태 피막에 대해  $i_{ph}^2$  대  $V_{ap}$  관계를 Fig. 15에 도시하였는데, 이때,  $i_{ph}$ 로는 d-d 전이가 주로 일어나는 입사 광 에너지인 3.6eV에 대한 광전류 값을 사용하였다. 식 (3)에 따라, 플랫폼 밴드 전위는 -200mV로 측정되었다. 400mV 이하에서는 인가 전위가 증가함에 따라 광전류 값이 서서히 증가하였는데, 500mV 이상에서는 광전류 값이 급격하게 증가하였다. 500mV 이상에서의 광전류가 급격하게 증가하였다는 사실은, 이 전위 영역에서 빛이 조사될 때 전자-홀 쌍의 형성 수를 증가시키는 어떠한 원인이 제공된다는 것을 의미한다. 즉, 500mV이상에서 형성되는  $\gamma$ -FeOOH는 빛이 조사될 때, d-d 전이를 증가시키며 따라서 광전류의 양을 증가시키게 될 것이다.

#### 4. 결 론

1. 2.5eV 이상의 입사광 에너지에서 발생하며, 3.9eV에서의 어깨(shoulder)를 나타내는 광전류 스펙트럼 거동으로부터 Fe의 부동태 피막이 주로  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한, 600mV 이상의 전위에서 형성된 피막에 대해서는 2.7eV 부근의 피크를 가지는 광전류는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에 형성되는  $\gamma$ -FeOOH에 기인하는 것으로 나타났다.

2. Fe의 부동태 피막에 대한 광전류 스펙트럼은 주로 d-d 전이와 p-d 전이에 의해 발생되었다. d-d 전이는 2.5eV 이상에서 증가하기 시작하는 광전류와 관련되며, p-d 전이는 d-d 전이의 경우보다 높은 에너지의 인가광에 의해 유발되는데, 스펙트럼 상에서 3.9eV 부근의 어깨(shoulder)의 형성에 기여하였다. 600mV 이상에서 형성된 피막에서 나타나는 2.6~2.8eV 영역의 광전류 피크는 또 다른 형태의 d-d 전이에 따른 것이다.

3. 밴드 갭 에너지,  $E_g$ 를 측정하기 위해 전이의 형태에 따라 광전류 스펙트럼을 분리하였다. 400mV에서 형성된 부동태 피막에 대해 d-d 전이에 대한 간접 밴드 갭 에너지와 직접 밴드 갭 에너지는 각각 2.87eV( $E_{g,dd}^i$ )와 3.54eV( $E_{g,dd}^d$ )였고, p-d 전이에 대해서는 각각 3.67eV( $E_{g,pd}^i$ )와 4.17eV( $E_{g,pd}^d$ )였다.

4. 피막 형성 전위가 증가함에 따라 전체적인 광전류 스펙트럼에 기여하는 d-d 전이의 영향이 증가하였으며, 그에 따라 d-d 전이에 대한 밴드 갭 에너지가 약간 감소하였는데, 이는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에 형성되는  $\gamma$ -FeOOH과 관련된 것으로 보인다.

5.  $\gamma$ -FeOOH는 피막 형성 전위와 관계없이, 인가 전위가 400mV 이하가 되면 불안정해지는 것으로 관찰되었는데, 따라서 이 수산화물이 단지 흡착된 형태로 존재하는 피막일 가능성이 높다.

6. 800mV에서 형성된 Fe의 부동태 피막에 대해, 500mV 이상의 인가 전위 하에서 Mott-Schottky 도가 위쪽으로 이동하였으며, 동일한 전위에서  $i_{ph}^2$  대  $V_{ap}$  도에서  $i_{ph}^2$  값이 급격히 증가하는 거동을 보였는데, 이러한 결과들은  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막의 표면에 흡착되는  $\gamma$ -FeOOH 피막 형성에 기인한다.

## 후 기

이 논문은 한국과학재단의 '97 특정연구과제(과제번호 97-0300-1001-3)의 연구비에 의하여 연구되었음.

## References

1. A. D. Paola, F. D. Quarto and C. Sunseri, *Corr. Sci.*, **26**, 935 (1986).
2. P. C. Searson, R. M. Latanision and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1358 (1988).
3. K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1326 (1986).
4. T. O. Burleigh and R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 135 (1987).
5. U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **31**, 415 (1986).
6. S. M. Wilhelm and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1668 (1981).
7. M. C. Bloom and L. Goldenberg, *Corr. Sci.*, **5**, 623 (1965).
8. U. Stimming and J. W. Schultz, *Electrochim. Acta*, **24**, 859 (1979).
9. L. G. J. de Haart and G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2933 (1985).
10. C. T. Chen and B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 17 (1982).
11. N. Hara and K. Sugimoto, *Corr. Sci.*, **31**, 197 (1990).
12. N. Sato, K. Kudo and R. Nishimura, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1419 (1976).
13. K. Noda, T. Tsuru, and S. Haruyama, *Corr. Sci.*, **31**, 673 (1990).
14. M. Nagayama and M. Gohen, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).
15. J. Kruger, *Corr. Sci.*, **29**, 149 (1989).
16. Solid State Chemistry and Its Application, A. R. West, Editor, p. 313, John Wiley & Sons (SEA) Pte Ltd., Singapore, (1989).
17. M. D. C. Belo, in *Electrochemical and Optical Techniques for the study and Monitoring of Metallic Corrosion*, M. G. S. Ferreira and C. A. Melendres, Eds, p. 191, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1991).
18. K. Leitner, J. W. Schultze and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1561 (1986).
19. N. F. Mott and E. A. Davis, in *Electronic Processes in Non-Crystalline Solids* 2nd edition, p. 291, Clarendon Press, Oxford (1979).
20. S. Haupt and H. H. Strehblow, *Corr. Sci.*, **29**, 163 (1989).
21. J. F. McCann and S. P. S. Badwal, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 551 (1982).
22. N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot and M. Da Chunha Belo, *Corr. Sci.*, **37**, 1809 (1995).
23. E. B. Castro and J. R. Vilche, *Electrochim. Acta*, **38**, 1567 (1993).
24. N. E. Hakiki and M. Da Chunha Belo, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3088 (1995).
25. M. Nagayama and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 670 (1963).