

음극전착법을 이용한 α -Fe₂O₃막의 광전기화학적특성

이은호 · 주오심* · 정광덕* · 최승철†

아주대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 나노-환경 연구센터

(2003년 4월 19일 접수; 2003년 7월 30일 승인)

Photoelectrochemical Properties of α -Fe₂O₃ Film Deposited on ITO Prepared by Cathodic Electrodeposition

Eun Ho Lee, Oh Shim Joo,* Kwang Deog Jung,* and Seung Chul Choi†

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received April 19, 2003; Accepted July 30, 2003)

초 록

ITO 기판위에 음극전착법으로 α -Fe₂O₃막을 제조하였다. α -Fe₂O₃막의 특성을 향상시키기 위하여 전착시간, 전착전압, 열처리 조건을 변화시켜 그 특성을 조사하였다. 전착된 전극에 100 mW/cm²의 백색광을 조사하여 광전류밀도를 측정하고, XRD, SEM, UV-visible spectrophotometer를 통해 제조 조건에 따른 특성변화를 관찰하였다. 그리고 100 mW/cm²의 백색광 하 0 bias에서의 전극의 안정성을 검토하였다. 인가전압 -2 V, 인가시간 180 s 전착조건에서 얻어진 막을 500°C에서 1시간 열처리하여 순수한 α -Fe₂O₃막이 형성되었으며, 이 조건에서 얻어진 막에서 834 μ A/cm²의 가장 큰 광전류밀도가 측정되었다.

ABSTRACT

Semiconducting α -Fe₂O₃ film was prepared by the cathodic electrodeposition method on Indium Tin Oxide (ITO) substrate for photoelectrochemical cell application. After heat treatment at 500°C, the phase was changed from Fe to α -Fe₂O₃. The phase, morphology, absorbance, and photocurrent density (A/cm²) of the film depended on the preparation conditions: deposition time, applied voltage, and the duration of heat treatment. The α -Fe₂O₃ film was characterized by X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and UV-Visible Spectrophotometer. The stability of the α -Fe₂O₃ film in aqueous solution was tested at zero bias potential under the white-light source of 100 mW/cm². The apparent grain size of the films formed at -2.0 V was larger than that grown at -2.5 V. The α -Fe₂O₃ film deposited at -2.0 V for 180 s and heat-treated at 500°C for 1 h showed the predominant photocurrent of 834 μ A/cm².

Key words: Cathodic electrodeposition, α -Fe₂O₃ film, Photoelectrochemical properties

1. 서 론

화석에너지의 사용으로 인한 환경문제와 에너지 자원 고갈문제로 인하여 대체에너지로써 태양에너지를 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 특히, 광촉매를 이용한 물 분해를 통하여 태양에너지를 수소와 같은 화학에너지로 변환시키는 기술의 개발은 미래 대체에너지 및 환경문제 해결을 위해 매우 중요하다.¹⁾ 1972년 A. Fujishima와 K. Honda는 자외광을 이용하여 TiO₂ 전극에서 물로부터 수소를 생산할 수 있다는 연구결과를 발표한 이후 이 전극을 이용하여 태양에너지를 화학에너지

로 변환시키려는 연구가 많이 진행되어 왔다.²⁾ 그러나 TiO₂의 띠 간격 에너지(band gap energy)가 3.0 eV로 자외선 영역에서만 반응하므로 태양에너지의 이용이 제한되는 단점을 가지고 있다.²⁾ 이러한 이유로 가시광 영역에서 물을 분해하기 위해 CdS(E_g=2.4 eV), MoS₂(E_g=1.2 eV), WO₃(E_g=2.8 eV), Si(E_g=1.1 eV), GaP(E_g=2.2 eV), Fe₂O₃(E_g=2.2 eV)등의 띠 간격 에너지가 작은 다양한 재료들이 연구되어 왔다.³⁻⁷⁾

그 중 철산화물은 자원이 풍부하며, FeO, α -Fe₂O₃ (hematite), γ -Fe₂O₃ 그리고, Fe₃O₄ 등 여러 가지 산화물 형태를 가지고 있어 활용가치가 매우 높은 재료이다. 순수한 α -Fe₂O₃은 매우 안정한 산화물로써 코린덤(corundum) 구조로 화학양론에 벗어나는 정도가 극히 적으며, 정압하에서 산소결핍형으로써 n형 반도체성을 나타내는 물질로 알려져 있다.⁸⁾ 띠간격이 2.2 eV로 415 nm 이하의 자외선에

†Corresponding author: Seung Chul Choi

E-mail: scchoi@ajou.ac.kr

Tel: +82-31-219-2471 Fax: +82-31-219-2471

서 반응하는 TiO₂와는 달리 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선영역(550 nm)의 빛을 흡수하여 광전효과를 일으키는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 박막 제조 방법으로는 spray deposition,^{9,14} sol-gel법,^{10,11} CVD법,^{3,12} 양극산화법,¹³ 양극 전착법,^{15,16} 열산화법, 음극전착법 등이 있다. 이중 음극전착법은 박막 두께 및 증착물의 형상 조절이 용이하며 증착 속도가 빠르고, 고진공이나 고온의 조건이 필요 없어 막의 제조에 경제성을 가진다.¹⁷ 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 음극전착법을 이용한 α -Fe₂O₃막 제조 연구는 거의 진행되지 않았다. 본 연구에서는 음극전착법을 이용하여 인가전압 조건 변화에 따른 α -Fe₂O₃막의 제조 조건에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 전극 제조 방법

전착시 작업전극(Working electrode)으로 쓰인 기판재료로는 30×10 mm² ITO 유리(5 Ω , Samsung Corning Co., Korea)를 사용하였다. 기판은 중성세제, 아세톤, Iso-Propanol (IPA)로 세척 한 후 Ar(99%)가스를 이용하여 건조시켰다. 전해액은 0.05 M FeSO₄ 7H₂O(98%, Kanto Chemical, Japan)를 사용하였으며, 정전위-전압계(Potentiostat & galvanostat, EG & G., PAR 273A)를 이용한 3전극계를 구성하여 전착하였다. 대전극(Counter electrode) 재료는 Pt 전극을 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)은 Ag/AgCl 전극으로 사용하였다. 전착은 인가전압을 -2.5 V부터 -0.5 V까지 0.5 V 간격으로 변화시키면서 일정전압법을 이용하여 전착하였다. 전착 후 기판은 100~500°C까지 1시간동안 열처리 후, 박막 X선 회절분석(RINT/PMAX 2500, Rigaku, Japan)과 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6340F, JEOL, Japan)을 이용하여 생성물의 상과 입자 크기 등을 관찰하였다.

2.2. 전극 특성 평가

광전효과측정은 0.1 M CH₃COONa(pH 7.8) 용액 내에 3 전극계를 구성하고, 정전위-전압계의 cyclic voltammetry법을 이용하여 -0.4~1.2 V 범위에서 5 mV/s의 속도로 측정하였다. Xe lamp(450 W)를 liquid light guide(Thermo Oriol Co., USA)에 투과시켜 300 nm 이상의 파장을 전해액에 담긴 전착된 0.5 cm² 넓이의 Fe₂O₃ 전극에 조사되도록 하였다. 이때, 광량측정기(Melles Griot, USA)를 이용하여 광량이 100 mW/cm²로 일정하게 유지되도록 하였다.

박막의 흡광도는 적외-가시 분광분석기(UV-Visible Spectrophotometer, Varian Cary 100, Australia)를 이용하여 350~900 nm의 범위에서 측정하였다. 그리고 전극의 안정성은 정전위계(Keithly2400 Source Meter, Keithly, U.S.A)

를 이용하여 1시간동안 관찰하였다. 안정성 실험은 전착 후 열처리 한 시편과 열처리 후 전도성 폴리머를 입힌 시편을 이용하여 비교하였다. 전도성 폴리머는 monocholorobenzene(99.5%, Kanto Chemical Co., Japan)에 2 wt%의 Poly(9-vinylcarbazole)(Aldrich, USA)을 용해시킨 후 전착하여 열처리한 시편에 dip coating하였다. 이때, 전해액으로는 0.1 M CH₃COONa 용액을 사용하였으며, 대전극으로는 Pt 전극을 사용하여 0 bais potential에서 100 mW/cm²의 광량을 조사하면서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 인가전압 변화에 따른 막의 특성

박막 제조시 가장 중요한 요소인 α -Fe₂O₃상 형성여부를 조사하기 위하여, 실험부에서 제시한 여러 제조조건 중에서 우수한 광전기변환 특성을 보인 -2.0 V, 180 sec 전착조건 박막의 공기분위기에서 열처리 온도에 따른 결정상변화를 Fig. 1에 나타내었다. pH 조절없이 -2 V의 일정전압을 인가하여 제조된 막은 Fe만 관찰되었다(Fig. 1(a)). 일정전압법에 의해 전착된 Fe는 200°C에서 1시간동안 열처리했을 때부터 산화반응이 진행되어 α -Fe₂O₃가 생성되기 시작하여 온도가 증가함에 따라 α -Fe₂O₃의 양이 증가하였다. 일정전압법에 의해 전착된 막을 500°C에서 1시간동안 열처리한 결과, Fe 금속은 모두 산화되어서 α -Fe₂O₃로 변화하였다. 일정전압법에 의해 생성된 Fe 막은 500°C에서 1시간 열처리 할 때 순수한 α -Fe₂O₃가 형성됨을 관찰할 수 있었다.

일정전압법으로 -2.5~-0.5 V(vs. Ag/AgCl)의 범위에서

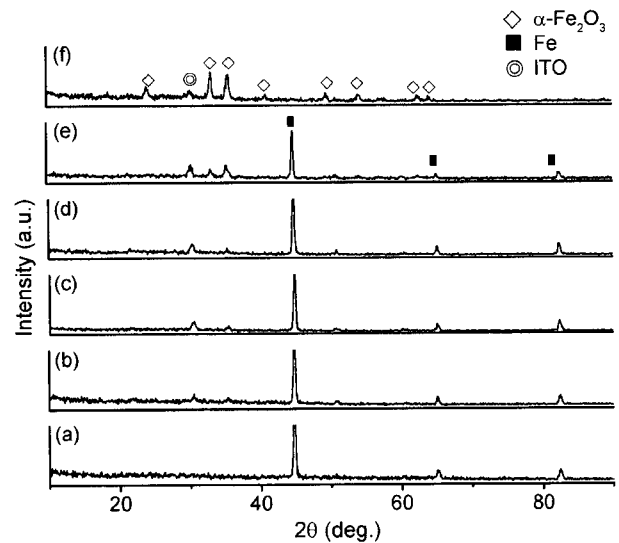


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the films electrodeposited at -2.0 V for 180 sec and then, heat-treated at various temperate for 1 h. (a) as deposited, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, and (f) 500°C.

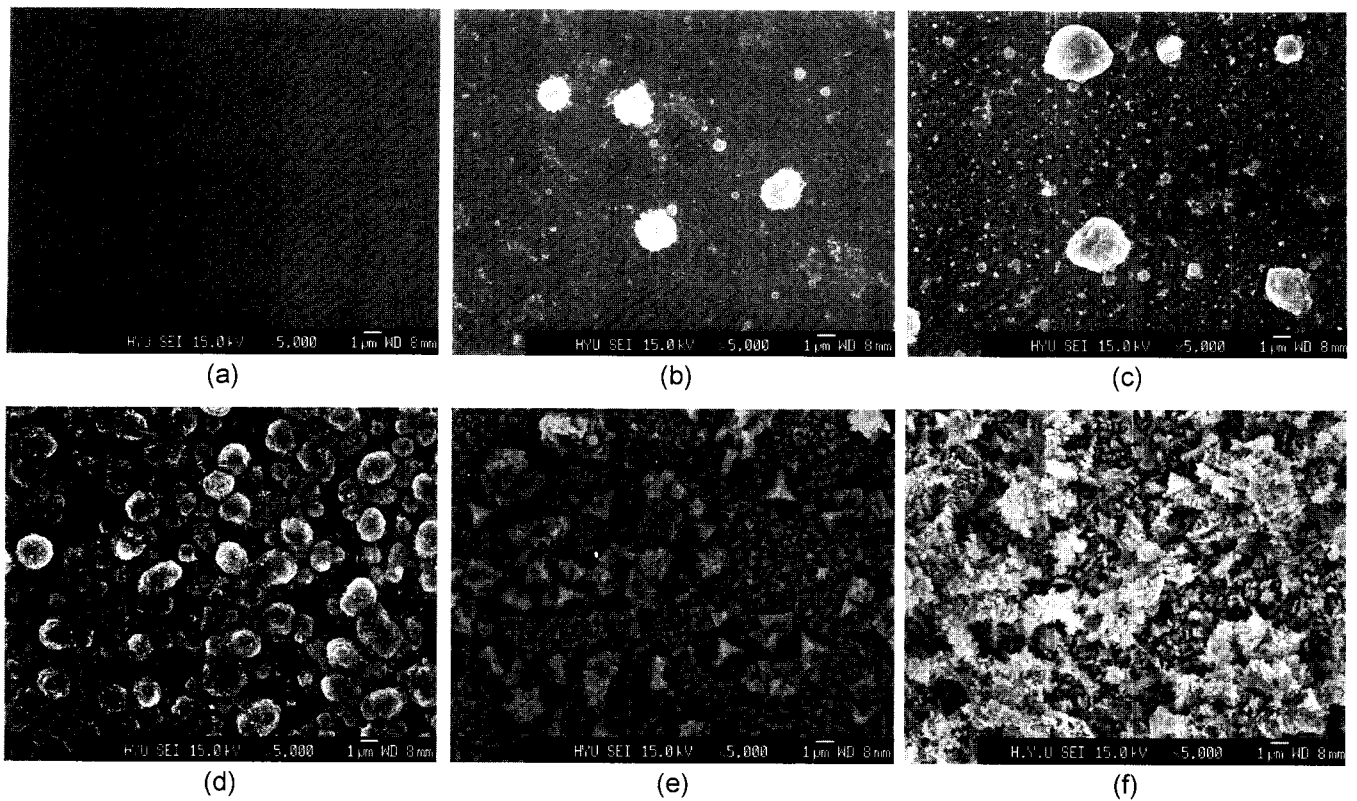


Fig. 2. SEM photographs of Fe_2O_3 films electrodeposited for 60 sec, and then, heat-treated at 500°C for 1 h. Deposition voltage : (a) -0.5 V, (b) -1.0 V, (c) -1.5 V, (d) -2.0 eV, (e) -2.5 eV, and (f) -3.0 eV.

0.5 V씩 전압을 변화시키면서 60초간 전착한 후, 500°C 에서 1시간 열처리한 시편의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. -0.5 V의 인가전압에서는 60초 동안 전착이 전혀 이루어지지 않은 것이 관찰되었다(Fig. 2(a)). 그러나 -1.0 V와 -1.5 V를 인가한 경우 기판위에 아주 미세한 입자와 이상 성장된 입자가 혼합되어 있는 것이 관찰되었다(Fig. 2(b) and (c)). 이러한 현상은 인가전압이 높을수록 전류밀도가 낮아져 기판 표면에 도달하는 금속이온(adatom)의 수가 적기 때문에 기판에서 핵을 형성하는 것보다 성장하는 것이 더 용이하기 때문에 결정립이 성장하는 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 그리고 전착법으로 제조된 막이 평면성장이 아닌 최초 핵 생성 후, 3차원 방향의 성장에 의한 섬(island)형태의 전착이 이루어지는 원인은 전착되는 Fe 간의 결합력이 Fe와 ITO 기판과의 결합력 보다 더 크기 때문이라 생각된다.¹⁹⁾ -2.0 V의 전압을 인가하여 전착된 막의 입자는 $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 구형입자로 거의 균일한 크기로 성장하였다(Fig. 2(d)). -2.5 V에서 전착한 시편은 $1.5\mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 입자와 $0.2\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 매우 작은 입자들로 구성된 막이 전착된 것이 관찰되었다(Fig. 2(e)). -3.0 V를 인가한 경우는 매우 미세한 입자들이 수지상(dendrite) 형태로 기판의 전면을 덮고 있었다(Fig. 2(f)). 일반적으로 낮은 인가전압에서 전착할 경우 전류밀도가 높아져 생성

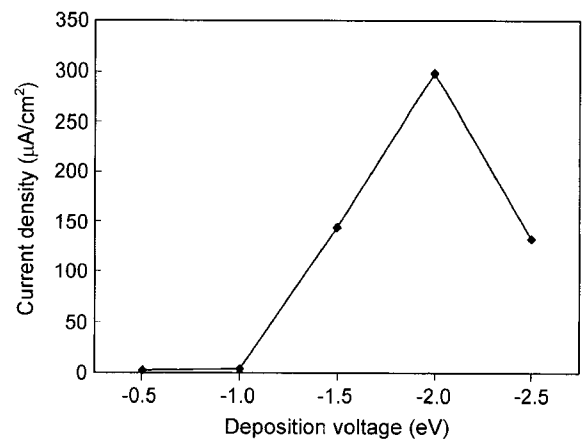


Fig. 3. Photocurrent density change with applied voltages. The films were deposited for 60 sec and heat-treated at 500°C 1 h.

된 전착물은 피라미드나 수지상 형태로 성장한다.²⁰⁾

인가전압에 따라 전착된 기판을 500°C 에서 1시간 열처리하여 광전류밀도를 측정된 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. -0.5 V를 인가하여 전착한 전극의 경우 기판 표면에 전착이 되지 않아 광전류밀도가 측정되지 않았다. -1.0 V를 인가하여 전착시킨 경우 기판에 Fe가 너무 소량 전착

되어 $3.88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 작은 광전류밀도가 측정되었다. -1.5 V 의 인가전압부터 광전류밀도가 뚜렷이 증가하여 $143.62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 가 측정되었으며, -2.0 V 에서 광전류밀도는 $308.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장 우수한 특성이 나타났다. 그러나, -2.5 V 와 -3.0 V 를 인가하여 전착시킨 경우는 광전류밀도가 각각 $131.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 와 $108.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 -2.0 V 의 인가전압을 가했을 때보다 낮은 광전류밀도가 측정되었다. 이러한 결과는 -2.5 V 이상의 인가전압조건에서는 기판위의 입자의 크기가 미세해졌기 때문이라 생각된다. 일반적으로 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 이동에 있어서 입계나 전위 등은 전자와 정공의 이동에 재결합 위치(recombination site)나 장벽으로 작용하기 때문에 제조된 막의 입자가 작으면 입계가 증가하게 되고, 그 계면에서 전자와 정공 쌍의 재결합 확률이 커져 광전류밀도를 감소시키는 원인이 된다.²¹⁾

3.2. 전착 시간에 따른 막의 특성

인가 전압에 따른 막의 특성을 관찰한 결과 인가전압 변화에 따른 전착막의 광전류밀도 측정결과 가장 우수한 광전류밀도가 보인 -2.0 V 로 전압을 고정시킨 후, 전착 시간을 60초, 120초, 180초, 240초로 변화시켜 제조한 막을 500°C 에서 1시간 열처리한 시편의 SEM 사진을 Fig. 4에

나타내었다. 60초 동안 전착한 경우 조대해진 입자와 기판에 새로 생성된 입자의 모습이 관찰되었다(Fig. 4(a)). 전착 시간이 증가하면서 조대해진 입자들은 더 이상 입성장이 일어나지 않았지만, 새로 생성된 입자들은 성장이 빨리 진행되어 240초 전착했을 경우 거의 일정한 크기의 입자로 구성되어 있는 것을 관찰하였다(Fig. 4(d)). 또한 전착 시간의 증가에 따라 입자들은 서서히 성장되며 결국은 서로 만나게 되어 마치 하나의 막 형태로 변화된다.

-2.0 V 의 인가전압에서 전착 시간에 따른 광전류밀도변화를 Fig. 5에 나타내었다. 60초 전착 후 500°C 1시간 열처리한 시편은 $308.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 광전류밀도가 관찰되었다. 120초 전착 후 500°C 1시간 열처리한 시편은 $577.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 60초 전착의 경우보다 높은 광전류밀도가 관찰되었다. 광전류밀도의 증가는 180초 전착한 시편에서 가장 우수한 광전류밀도($834.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 나타내었으며, 240초 전착 시편은 광전류밀도가 $816.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 거의 변화가 없었다. 300초 전착한 시편은 $645.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 광전류밀도가 관찰되어 가장 우수했던 180초 전착에 비해 작은 광전류밀도가 관찰되었다. 전착시간증가에 따른 시편의 입자의 크기변화는 미묘하나 기판표면에 막 형태로 전착된 180 s 이상 전착에서의 광전류밀도 변화는 막 두께의

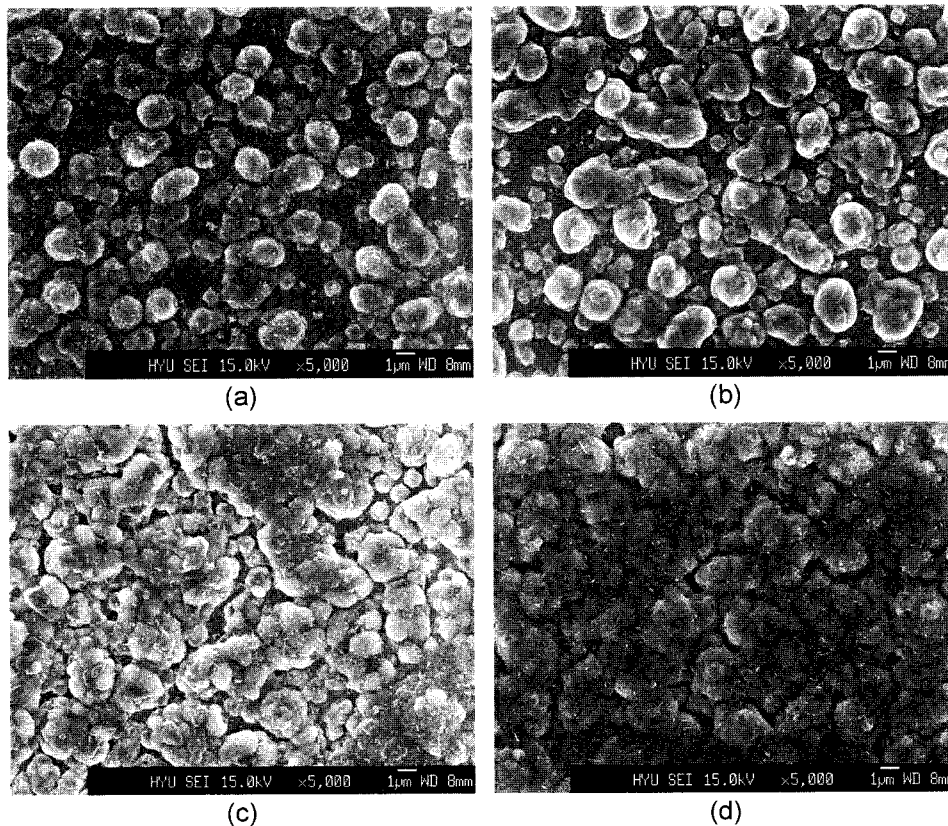


Fig. 4. SEM photographs of Fe_2O_3 films deposited at -2 V for (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 180 s, and (d) 240 s. The films were heat-treated at 500°C for 1 h.

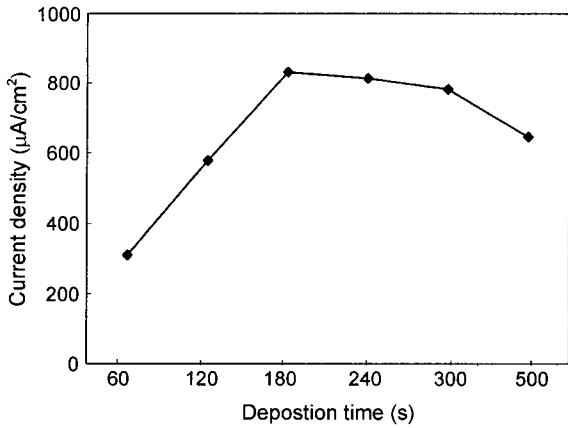


Fig. 5. Photocurrent density change with deposition time at -2.0 V. The films were heat-treated at 500°C for 1 h.

변화에 의한 영향으로 생각된다. 막의 두께는 적정두께 이상의 경우 전극에서 빛에 의해 여기된 전자가 ITO 기판으로 이동하는데 저항으로 작용하기 때문이라 생각되며 -2 V, 180초 전착한 기판의 경우 두께가 1.15 µm으로 3.12×10^6 cm의 비저항이 측정되었으며 일반적으로 α -Fe₂O₃는 상온에서 $10^6 \sim 10^{12}$ cm의 비저항 값을 가지기 때문에 막의 두께가 일정 두께 이상일 경우 광전류밀도가 감소하는 것으로 알려져 있다.²²⁻²⁴⁾

3.3. α -Fe₂O₃막의 광전 특성

전착 시간을 60초로 일정하게 하고 인가전압을 -3.0 V에서 -0.5 V로 변화시켜 전착한 후 500°C 1시간 열처리한 시편을 적외-가시 분광분석기를 이용하여 350 nm~900 nm 범위에서 흡광도 측정결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. -0.5 V 전착의 경우는 전착 생성물이 나타나지 않아 거의 빛의 흡수가 없었다. 그리고 -1.0 V 전착한 시편의 경우와 -1.5 V 인가 전착 시편의 경우 SEM 관찰한 결과를 볼 때 막의 형성이 어렵고 전착된 입자의 수도 적어 흡광도가 낮았으며 -2.0 V, -2.5 V, -3.0 V 전착의 경우는 흡광도가 급격히 상승함 했음을 관찰할 수 있다. 그 결과 흡광도는 전착 전압이 낮을수록 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 전착 전압을 광전류밀도 측정과 입자의 크기가 대체로 균일했던 -2.0 V 전착에서 전착 시간을 증가시키며 제조한 시편의 흡광도 측정 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 전착 시간의 증가에 따라 흡광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 전착 시간의 증가에 따른 전착막의 두께의 증가에 기인된 현상으로 생각되며 전착된 막은 400 nm~600 nm의 가시광선 영역의 빛을 효율적으로 흡수함을 관찰할 수 있었다. 띠틈간격이 2.2 eV인 α -Fe₂O₃막은 550 nm 부근의 파장을 최대흡수파장으로 하는데 흡광도 측정 결과는 이와 잘 부합하는 것을 알 수 있다.

일정전압법으로 전착된 ITO 기판을 전해액(0.1 M

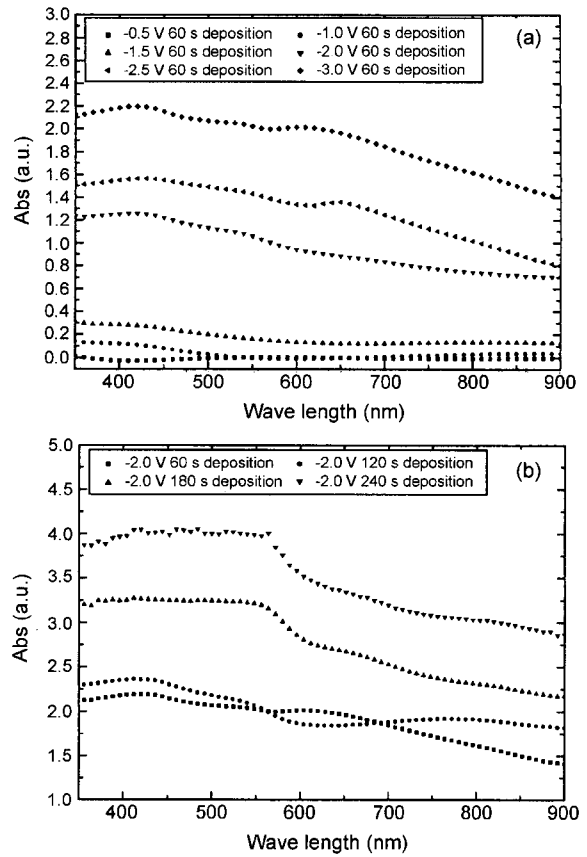


Fig. 6. UV spectra of α -Fe₂O₃ films on ITO-glass. The films were heat-treated at 500°C for 1 h. (a) Absorbance change with applied voltage and (b) Absorbance change with deposition time.

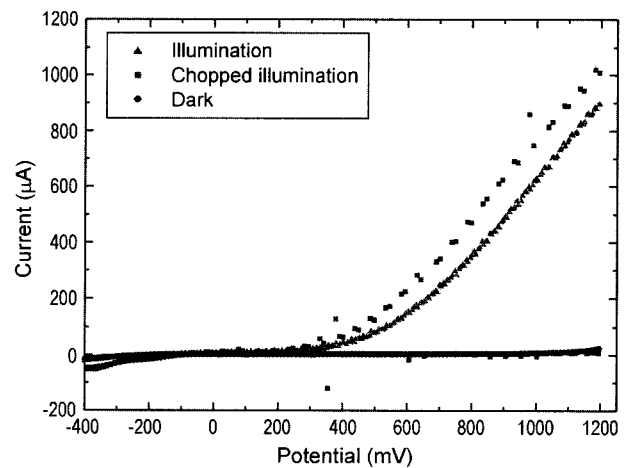


Fig. 7. Photovoltammogram under interrupted illumination of α -Fe₂O₃ film.

CH₃COONa)에 담근 후 cell을 구성하여 광원과 정전위-전압계(Potentiostat & Galvanostat)를 이용 -0.4 V~1.2 V의 범위에서 5 mV/sec의 속도로 주사하여 얻은 결과를 Fig. 7에 나타내었다. α -Fe₂O₃의 경우 전형적인 n형 반도체의

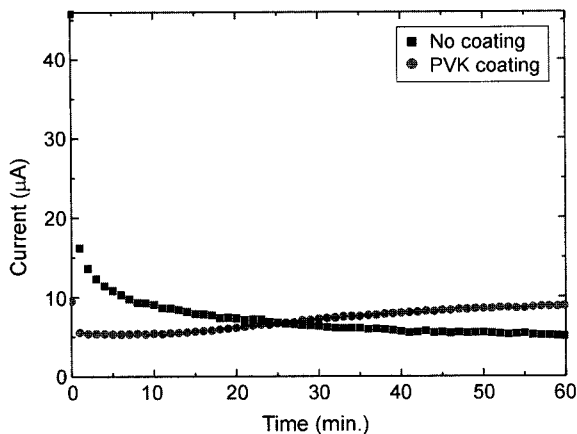


Fig. 8. Stability test for the α -Fe₂O₃ films at zero bias potential.

특성을 나타내고 있으며 -0.15 V(vs. Ag/AgCl) 이상에서 광전효과를 나타내고 있으며 인가된 전위가 증가할수록 더 큰 폭의 광전류가 흐름을 볼 수 있다.

전극의 안정성을 검토한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전극의 안정성 실험은 Keithly 2400 Source Meter를 이용 0 bias potential에서 60분간 실험하였다. 전해액으로 0.1 M CH₃COONa(pH 7.8) 용액을 사용하여 측정하였다. 안정성 실험에 사용된 시편은 광전류밀도 측정에서 가장 우수한 특성을 나타내었던 전극인 인가전압 -2 V에서 180초간 전착 후 500°C 1시간 열처리한 시편과 -2 V에서 180초간 전착 후 500°C에서 1시간 열처리 후 전도성 폴리머를 코팅한 시편을 60분간의 안정성실험을 하였다. 코팅을 하지 않은 시편의 경우 광전류의 흐름이 최초 57 μ A 측정되었지만 5분 이내에 그 양이 급격하게 줄어 20분에서는 10 μ A 전류 측정되었으며 그 이후는 거의 일정하게 실험이 끝날 때까지 서서히 감소하여 1시간 경과 6 μ A의 전류가 측정되었다. 반면 전도성 폴리머를 dip coating한 시편은 측정을 시작할 때는 10 μ A로 폴리머를 입히지 않은 시편보다 낮은 전류가 측정되었고 5분까지 서서히 전류값이 떨어졌으나 5분 이후 전류값이 다시 증가하여 25분에는 폴리머 코팅을 하지 않은 시편과 비슷한 광전류 값을 가지며 1시간이 경과하였을 때에는 9 μ A의 전류로 폴리머를 코팅하지 않은 시편보다 높게 측정되었다. 안정성테스트 초기 광전류 수치가 코팅된 시편이 코팅되지 않은 시편보다 낮게 나타난 이유는 α -Fe₂O₃막에서 생성된 홀(hole)과 전해액내의 CH₃COO⁻ 이온의 결합이 폴리머에 의해 지연되어 나타난 결과로 보인다. 실험 결과, 전도성 폴리머를 코팅한 전극의 안정성이 우수한 이유는 산화물 전극과 전해액의 직접적인 접촉을 막아 전극의 열화를 지연시킨 것으로 생각된다.²⁵⁾

4. 결 론

1. 전착에서 생성되는 Fe막은 500°C 1시간 열처리에 의

해 순수한 α -Fe₂O₃막으로 변화한다.

2. 전착 후 열처리하여 얻은 α -Fe₂O₃막은 100 mW/cm² 광량하에서 전착 조건에 따라 1~800 μ A/cm²의 광전류밀도를 나타내었으며 -2 V 인가전압에서 180초간 전착하여 500°C 1시간 열처리한 시편에서 834.65 μ A/cm²의 가장 큰 광전류밀도를 나타내었다.

3. 전착 후 열처리에 의해 제조된 α -Fe₂O₃막의 흡광도는 전착전압에 반비례하며 전착 시간에 비례하여 증가하며 가시광선영역인 550 nm을 최대흡수파장으로 하며 400~550 nm의 가시광선영역의 파장을 효율적으로 흡수하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 0 bias potential, 일정 광량에서 1시간동안 안정성 테스트결과에서 -2 V 인가전압에서 180초 전착한 후 500°C 1시간 열처리한 시편과 같은 조건에서 제조 후 전도성 폴리머를 코팅한 시편의 비교한 결과, 폴리머의 코팅으로 α -Fe₂O₃ 전극의 안정성을 향상시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrel, "Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-related Aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** 911-1022 (2002).
2. A. Fujisima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** [7] 37-8 (1972).
3. M. Kaneko and I. Okura, "Photocatalysis Science and Technology," E. Geenbaum, 9-11, Springer, New York (2002).
4. B. E. McCandless, A. Mondal, and R. W. Birkmire, "Galvanic Deposition of Cadmium Sulfide Thin Film," *Energy Mater. Sol. Cells*, **36** 369-79 (1995).
5. M. Ashokkumar, "An Overview on Semiconductor Particulate System for Photoproduction of Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** [6] 427-38 (1998).
6. N. R. Mathews, P. J. Sebastian, X. Mathew, and V. Agarwal, "Photoelectrochemical Characterization of Porous Si," *Int. J. Hydrogen Energy*, **28** 629-32 (2003).
7. L. S. R. Yeh and N. Hackerman, "Iron Oxide Semiconductor Electrodes in Photoassisted Electrolysis of Water," *J. Electrochem. Soc.*, **124** [6] 833-36 (1977).
8. B. Yan, J. Peng, and C. Chai, "Gas-sensing Properties of α -Fe₂O₃ Thin Film Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **245** 225-27 (1994).
9. R. V. Todorsska, St. Groudeva-Zotova, and D. S. Todorovskiy, "Spray Pyrolysis Deposition of α -Fe₂O₃ Thin Film Using Iron(III) Citric Complexes," *Mater. Lett.*, **56** 770-74 (2002).
10. B. Orel, M. Ma ek, and F. Svegl, "Electrochromism of Iron Oxide Films Prepared via the Sol-gel Route by the Dip-coating Technique," *Thin Solid Films*, **246** 131-42 (1994).
11. H. T. Sun, C. Cantalini, M. Faccio, and M. Pelino, "NO₂ Gas Sensitivity of Sol-gel Derived α -Fe₂O₃ Thin Films," *Thin Solid Films*, **269** 97-101 (1995).

12. T. Maruyama and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Iron Oxide Thin Films Prepared Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [5] 1675-78 (1996).
13. M. Nagayama and M. Cohen, "The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **110** [6] 670-80 (1963).
14. K. Itoh and O'M. Borkis, "Thin Film Photoelectrochemistry : Iron Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **131** [6] 1266-71 (1984).
15. V. Markovac and M. Cohen, "The Anodic Deposition of Iron Oxide Film on Iron," *J. Electrochem. Soc.*, **114** [7] 674-77 (1967).
16. V. Markovac and M. Cohen, "The Anodic Deposition of Iron Oxide Film on Platinum," *J. Electrochem. Soc.*, **114** [7] 678-81 (1967).
17. J. Y. Lee and T. S. Tak, "Selective Electrodeposition of ZnO Onto Cu_2O ," *Electrochem. Commun.*, **2** 765-68 (2000).
18. W. K. Paek and S. M. Park, "Electrochemistry : Science and Technology of Electrode Process," 259-61, Cheong Moon Gak (2001).
19. M. Ohring, "Materials Science of Thin Films," 2nd Edition, 357-61, Academic Press, New York (2002).
20. C. H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, "Electrochemistry," 2nd Edition, Ed. A. J. Bard, 192-98, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
21. B. H. Park, "Water Splitting by Visible-light Using CdS Semiconductor Thin Film," A Master's thesis, University of Pohang, 57 (2000).
22. H. L. Sanchez, H. Steinfink, and H. S. White, "Solid Solubility of Ge, Si, and Fe_2O_3 and Photoelectric Behavior," *J. Solid State Chem.*, **41** 90-6 (1982).
22. V. M. Arroutiounian, V. M. Arkelyan, G. E. Shahnazaryan, G. M. Stpanyan, J. A. Turner, and O. Khaselev, "Investigation of Ceramic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ta}$ Photoelectrode for Solar Energy Photoelectrochemical Converters," *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** 33-8 (2002).
23. S. U. M. Khan and J. Akikusa, "Photoelectrochemical Splitting of Water at Nano Crystalline n- Fe_2O_3 Thin-film Electrodes," *J. Phys. Chem. B*, **103** 7184-89 (1999).
24. K. W. Frese, Jr., M. J. Madou, and S. R. Morrison, "Investigation of Photoelectrochemical Corrosion of Semiconductor, III. Effect of Metal Layer on Stability of GaAs," *J. Electrochem. Soc.*, **128** 1939-47 (1981).