

MOCVD법에 의한 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전기화학적 특성

金顯洙, 尹在弘*, 杉本克久**

동북공업기술연구소 환경재료연구소 *창원대학교 공과대학 금속재료공학과
**동북대학교 대학원 금속공학과

Photoelectrochemical Property of Ti(IV)-Fe(III) Oxide Films Deposited by MOCVD

H. S. Kim, J. H. Yoon* and Katsuhisa Sugimoto**

High-Performance Materials Tohoku National Industrial Research Institute,
Sendai 983-8551, Japan

*Dept. of Metallurgy and Materials Science, Changwon National University,
Changwon 641-773

**Dept. of Metallurgy, Graduate School of Engineering,
Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

Abstract

Ti(IV)-Fe(III) oxide films were formed by MOCVD technique, and their photoelectrochemical properties were examined in 0.5 M Na₂SO₄ solution by a photoelectrochemical polarization test. Ti(IV)-Fe(III) oxide films deposited at 400°C by MOCVD have crystalline structure and are all n-type semiconductors. The photocurrent and the quantum efficiency of the films increase with increasing the iron cationic fraction (X_{Fe}) in the films. The energy band gap of the films increase linearly with increasing the iron cationic fraction in the films. Ti(IV)-Fe(III) oxide film of $X_{Fe}=0.60$ has high photocurrent response and corrosion resistance simultaneously.

1. 서 론

반도체 전극은 태양 에너지를 화학 또는 전기에너지로 전환하는 광아노드(photo anode)로서 응용이 기대되고 있다.^{1, 2)} 이와 같은 광아노드 재료로서 요구되는 성질에는 태양 스펙트라에 적합하도록 흡수파장범위가 넓을 것, 수용액에 용해하지

않고 안정할 것, 광기전력이 클 것, 재료비가 낮을 것 등이 요구되어진다. 저자는 고내식성 박막을 개발하기 위하여 스테인레스나 밸브금속(valve metal)의 부동태피막의 조성이나 구조를 모의한 산화물 박막을 유기금속 화학증착(MOCVD)법에 의하여 합성을 한 후, 그 내식특성에 대하여 조사하여왔다³⁻⁵⁾ 그 중에서 Fe(III) 양이온분율이 낮

은 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 산성용액 중에서 매우 우수한 내식성을 갖고 있다는 것이 밝혀졌으며⁴⁾, 이 복합 박막을 구성하는 TiO₂ 및 Fe₂O₃은 모두 n형 반도체임이 알려져 있다.^{6, 7)} 그러나, TiO₂ 및 Fe₂O₃는 반도체 특성과 내식성이 서로 상반되는 경향을 나타내고 있다. 예를 들면, TiO₂는 화학적 안정성은 비교적 높으나, 에너지 밴드 갭이 3.1 eV로 비교적 크기 때문에 이용 가능한 태양 광선의 파장범위가 좁다는 결점이 있다.^{6, 8)} 그러나, TiO₂에 Al이나 Cr 등을 첨가하면 자외선 및 가시광선 영역에서의 광전류 응답이 향상된다는 보고가 있다.⁹⁾ 한편, Fe₂O₃은 화학적 안정성이 비교적 낮으나^{10, 11)}, 에너지 밴드 갭 (bandgap)이 약 2.2 eV로 비교적 작기 때문에 광범위한 파장의 광을 이용할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 그러나, Fe₂O₃의 화학적 안정성은 내식성이 높은 n형 벨브금속 산화물인 TiO₂를 Fe₂O₃에 고용시켜 향상시킬 수가 있다.⁵⁾ 따라서, TiO₂와 Fe₂O₃을 복합화한 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 화학조성에 따라서 높은 에너지 변환효율과 우수한 내식성을 동시에 나타내는 반도체전극이 되리라고 기대된다.

따라서, 본 논문에서는 MOCVD법에 의하여 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막을 제작하고 0.5 M Na₂SO₄ 용액 중에서 광전기화학적 성질에 대하여 알아보았다. 또한, 우수한 전기화학적 특성과 내식성을 동시에 나타내는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 화학조성에 대하여도 검토하였다.

2. 실험방법

Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 테트라이소프로폭시타닌 [tetra-iso-propoxytitanium, Ti(o-i-c₃H₇)₄, 99.999%] 및 철(III) 아세틸아세트네이트 [iron(III) acetylacetonate, Fe(O₂C₅H₇)₃, 98%]를 원료로 사용하고, 다결정 백금 기판 위에 감압 MOCVD법으로 합성하였다. 원료는 120°C로, 기판의 온도는 400°C로 가열하였다. 또한, 반응가스와 캐

리어가스로는 O₂ 및 N₂를, 그 유량으로는 3.33 × 10⁻⁶ m³ · s⁻¹ 및 13.34 × 10⁻⁶ m³ · s⁻¹로 하였다. 박막의 조성은 각 원료의 캐리어가스의 유량을 조절하여 제어하였으며, 박막의 막두께는 석출 시간을 제어하여 약 30 nm로 하였다. 기판인 백금은 1 μm 다이아몬드 페이스트에 의하여 경면 연마를 하였다.

Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 조성은 SEIKO 전자공업(주)의 ICPS (SPS 1200A)에 의해 구하였다. 피막은 5 ml의 H₂SO₄(98 wt%) 용액에서 용해시킨 후, 증류수를 더해 25 ml로 한 것을 시료용액으로 하였다. 박막의 조성은 ICPS 측정치의 농도로부터 Fe(III) 양이온분율 (X_{Fe})을 구하여 사용하였다. 박막을 구성하는 원소의 화학적 결합 상태는 SHIMADZU사의 XPS (ESCA 750)를 이용하여 측정하였다. 이온화원으로는 Mg K_α선을, 가속전압 5 kV, 양극전류 30 mA, 동작진공도 2.7 × 10⁻⁵ Pa이하의 조건에서 분석하였다. 측정된 각각의 XPS 스펙트라는 화학적 결합상태를 추정하기 위하여 파형분리를 하였다. 박막의 결정 구조는 HITACHI사의 투과전자현미경 (H-800)에 의해 알아보았다. 인가전압은 200 kV, 전류는 0.5 μA로 하였다.

Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전기화학적 성질은 N₂ 가스로 24시간 이상 용존산소를 제거한 0.5 M Na₂SO₄ (pH=5.9) 중에서 알아보았다. 그림 1에

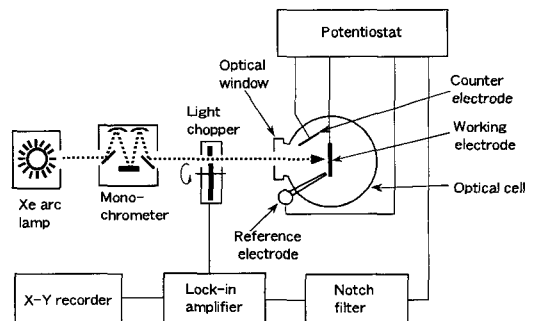


Fig. 1. Schematic representation of the apparatus used for photoelectrochemical polarization measurement.

는 본 실험에서 사용한 광전류 측정장치의 개략도를 나타낸 것이다. 500 W의 Xe 램프로부터 나오는 광은 회절격자형 모노크로메터 (monochrometer)에서 단색광 또는 백색광으로 하여, 이것을 Light chopper ($f_c=15$ Hz)를 통과시킨 다음에 시료에 조사했다. 시료전극에 교류성분으로 포함되어 있는 광전류는 기준주파수 (f_s)에 동조하는 Lock-in amplifier에서 선택적으로 증폭하여 측정하였다. 광전류의 전위의존성을 알아보기 위하여 Potentiostat를 이용하여 시료전위를 소정의 값으로 조절하였다. 조합전극으로는 Ag/AgCl (3.33 M KCl) 전극, 대극으로는 백금 판을 각각 이용하였다. 전위는 부식전위에서부터 양극방향으로 25 mV 간격으로 전위를 이동시켰으며, 각 설정전위에는 1분간 유지한 후, 광전류치와 암전류치를 각각 측정하였다. 광전류 출력은 입사광의 강도 변화에 매우 민감하기 때문에, 각 측정 전후에는 Light chopper를 통과한 후의 강도를 태양전지 (SOLART, #1-100)로 기록하였다. 광전류의 파장의존성을 알아보기 위해서는 시료전극을 일정전위로 유지하면서 광전류 스펙트라를 측정하였다. 광전류 스펙트라는 225~650 nm의 파장범위에서, 파장을 $0.417 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 속도로 주사하면서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. Ti(IV)-Fe(III) 박막의 화학적 결합상태 및 결정구조

MOCVD법에 의해 얻어진 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막 중의 각 성분의 화학적 결합상태를 알아보기 위하여 XPS 분석을 한 후에 파형분리를 하였다. 그림 2에는 그 예로써 Fe(III) 양이온분율이 약 0.40인 박막으로부터 얻은 Fe 2p, Ti 2p 및 O 1s 스펙트라의 파형분리 결과를 나타낸다. 박막중의 Ti 2p 스펙트라는 TiO_2 형 화학적 결합상태로, Fe는 Fe_2O_3 형 및 FeOOH 형 화학적 결합상태로 존재했

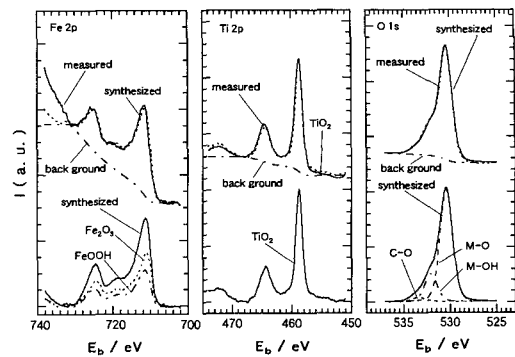


Fig. 2. Measured and synthesized Fe 2p, Ti 2p and O 1s spectra obtained on Ti(IV)-Fe(III) oxide film ($X_{\text{Fe}}=0.40$) deposited at 400°C .

다. 그러나, Fe 2p 피크의 전면적에 대하여 Fe_2O_3 형 결합피크가 접하는 비율은 약 70%, FeOOH 형 결합피크가 접하는 비율은 약 30%로 대부분이 산화물형태로 이루어져 있었다. 또한, 박막 중의 O 1s 스펙트라는 약 80%의 M-O형 화학결합과 약 25%의 M-OH형 화학결합 상태로 존재하고 있었으며, 나머지 5%는 C-O 결합이었다. 여기에서 C-O 결합은 CVD 석출과정 중의 미분해된 원료와 합성된 박막에서의 표면 오염 등에 의한 것으로 사료된다.

Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 미세조직과 결정구조는 투과전자현미경 및 전자선 회절상을 관찰하여 조사하였다. 그림 3에는 Fe(III) 양이온분율이 약 0.40인 박막의 미세조직(왼쪽)과 결정구조(오른쪽)를 나타낸다. 박막의 미세조직은 미세한 결정립으로 되어있고, 그 회절링도 명료한 것으로 보아서 결정질구조임을 알 수 있다. 또한, 박막에서 측정된 회절패턴을 JCPDS 카드에 의하여 동정한 결과, Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 회절링의 위치는 TiO_2 및 Fe_2O_3 에서 높은 강도를 갖는 회절링의 위치와 거의 일치하였다. 기판온도를 400°C 로 하여 합성한 박막은 Fe(III) 양이온분율에 관계없이 이와 같이 결정질구조를 나타내었다.

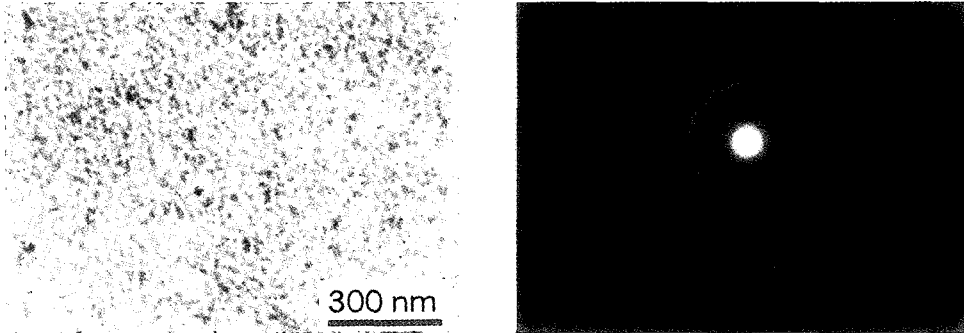


Fig. 3. TEM photograph (left) and electron diffraction pattern (right) of Ti(IV)-Fe(III) oxide film ($X_{Fe}=0.40$) deposited at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. 2. Ti(IV)-Fe(III) 박막의 광전류 응답특성

pH 5.9의 0.5 M Na_2SO_4 용액 중에서 산화물 박막을 정전위 혹은 정전류 분극하면서 펄스상태의 백색광을 조사하여, 그 때의 광전류의 변화를 측정하였다. 그림 4에는 Fe(III) 양이온분율이 0.21인 산화물 박막으로부터 얻어진 광전류-시간의 분극전위에 따른 변화를 나타낸다. 그림 4에서 알 수 있듯이 1.30 V 이하의 전위에서는 광을 조사 및 차단시킨 직후의 10 ms 이내에 각각 정 및 부부호의 스파이크 형태의 피크가 나타나고 있어서 전류가 순간적인 거동을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 예민한 피크를 나타낸 후의 전류는 각 상태에서의 정상치를 향하여 지수 함수적으로 감쇄하지만, 1.30 V 부근의 전위에서는 광조사 시의 전류는 사용한 펄스 광의 조사시간 (52.5 ms) 내에는 정상치에 도달하고 있다. 전위가 1.30 V 이상이 되면 스파이크 형태의 전류 피크는 차츰 작아지고, 1.50 V에서는 광조사 후 바로 정상적인 광전류가 생긴다. 이와 같은 현상으로부터 광전류는 광조사 직후에 나타나는 순간적인 성분과 광조사 중에 계속 흐르는 정상적인 성분으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있다.¹²⁾ 그러나, TiO_2 박막에서는 순간적인 광전류와 정상상태의 광전류의 값은 거의 같

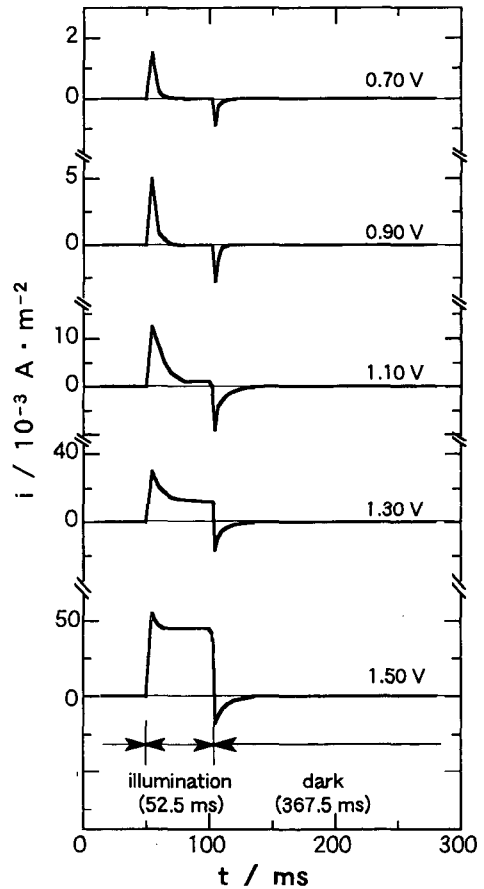


Fig. 4. Photocurrent as a function of time curves under pulsed illumination of white light for Ti(IV)-Fe(III) oxide films at various electrode potential in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

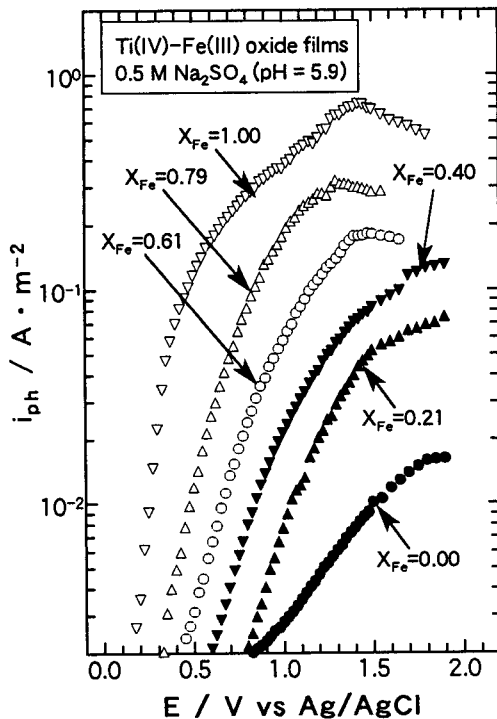


Fig. 5. Photocurrent, i_{ph} , as a function of potential, E , for Ti(IV)-Fe(III) oxide films in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

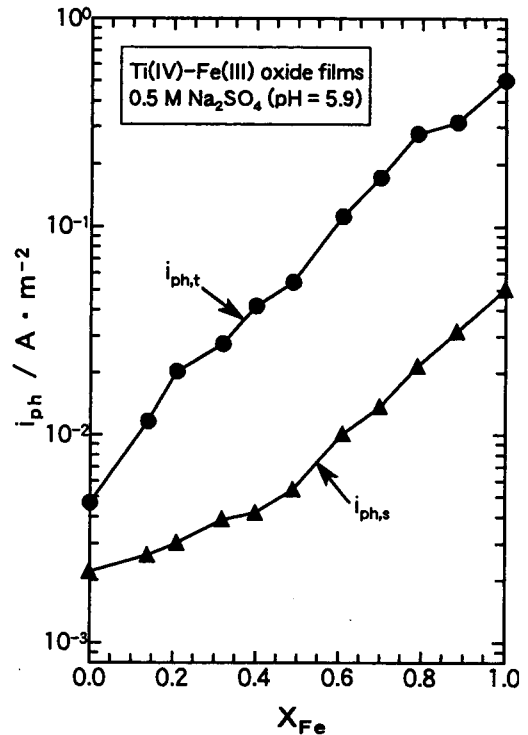


Fig. 6. Photocurrent, i_{ph} , as a function of iron cationic fraction, X_{Fe} , for Ti(IV)-Fe(III) oxide films at 1.2 V in 0.5 M H_2SO_4 of pH 5.9.

았다.

그림 5에는 0.5 M Na_2SO_4 중에서의 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전류와 전위와의 관계를 나타낸다. Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전류는 Fe(III) 양이온분율에 관계없이 양극전위의 증가에 따라 증가하고 있어서, 이 박막은 n형 전도체 특성을 나타내고 있다. 또한, 박막 중의 Fe(III) 양이온분율이 높을수록 광전류는 증가하였으며, 광전류가 흐르기 시작하는 전위는 음극 방향으로 이동하였다. Fe(III) 양이온분율이 0.61 이상인 박막에서는 약 1.3 V 부근에서 광전류의 최대값을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 CVD법에 의한 TiO_2 박막¹⁵⁾, 순 $\text{Fe}^{16)}$, 순 $\text{Ni}^{16)}$ 및 스테인레스강¹⁶⁾의 부동태피막에서도 관찰되고 있다. 그 원인으로서 산화물의 공간전하층 내에서의 광여기 캐리어의 트랩확률¹⁵⁾ 및

재결합속도의 변화¹⁷⁾, 혹은 산화물의 비화학양론성의 변화¹⁸⁾ 등이 있으나, 자세한 원인은 아직까지 밝혀지지 않고 있다.

그림 6에는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 1.2 V에서의 광전류와 Fe(III) 양이온분율과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서는 순간적인 전류치와 정상적인 전류치가 동시에 나타나 있다. 박막의 순간 및 정상 광전류는 Fe(III) 양이온분율의 증가와 함께 거의 지수 함수적으로 증가하고 있다. 또한, 동일한 Fe(III) 양이온분율에서의 순간적인 광전류는 정상적인 광전류보다 약 10배 이상 큰 전류값을 나타내었다. 여기에서 순간적인 광전류는 표면상태에 축적한 정공으로 인하여 생긴 피막 내의 전하밀도 변화에 의한 것이며, 정상 광전류는 표면상태에 트랩된 정공에 의하여 생긴 용

액 중의 환원체(본 실험에서는 H_2O)의 산화전류이다¹²⁾.

다음에는 측정된 광전류 스펙트라로부터 식(1)에 의하여 박막의 양자효율(η)을 구하여^{19, 20)}, 박막의 조성과의 관계를 알아보았다.

$$\eta = (\text{광전류의 전자수}, N_e / \text{입사광의 광자수}, N_p) \quad (1)$$

그림 7에는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막을 0.5 M Na_2SO_4 중에서 1.0 V로 유지하면 측정된 광전류의 양자효율 스펙트라를 나타낸다. 여기에서 각 박막의 양자효율은 크게 다르므로, 스펙트라는 양자효율의 최대값으로 규격화하였다. Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전류 스펙트라는 TiO_2 박막 및 Fe_2O_3 박막의 사이에 있으며, 박막중의 Fe(III) 양이온분율이 커질수록 광전류 스펙트라는

낮은 광자에너지 쪽으로 이동하고 있으며, 최대 양자효율에 달하는 광자에너지 값도 낮아지고 있다.

그림 8에는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 최대 양자효율과 Fe(III) 양이온분율의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 그림 4에서 나타낸 박막의 최대 광전류치와 Fe(III) 양이온분율과의 관계와 동일한 경향이 보여진다. 즉, 박막의 최대 양자효율은 Fe(III) 양이온분율이 증가함에 따라 증가하고 있다. 이러한 경향은 산화물 박막의 에너지 밴드갭과 관련이 있는 것으로 사료된다.

반도체의 에너지 밴드갭(energy bandgap)은 광전류 응답특성을 좌우하는 중요한 인자이다. 결정질 반도체의 공간 전하층의 두께 및 소수 캐리어의 확산거리가 광의 흡수계수(α)의 역수 보다

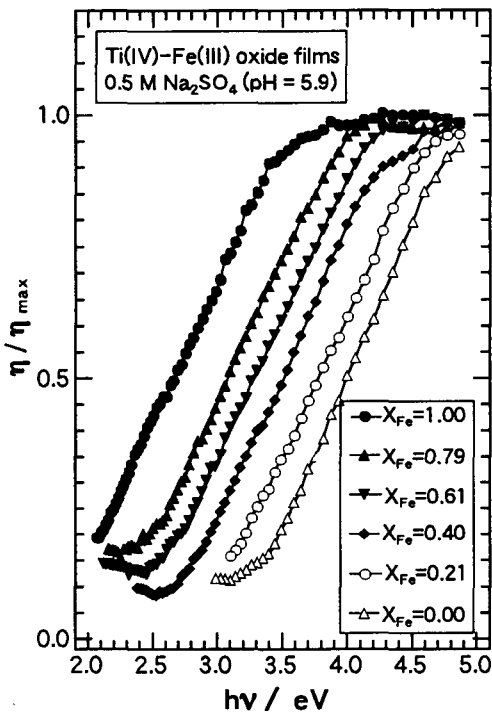


Fig. 7. Normalized quantum efficiency, η/η_{max} , as a function of photon energy, $h\nu$, for Ti(IV)-Fe(III) oxide films in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

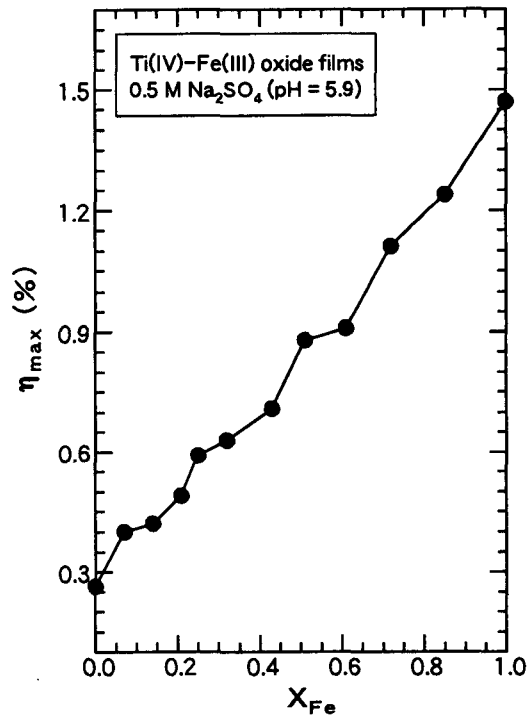


Fig. 8. Quantum efficiency maximum, η_{max} , as a function of iron cationic fraction, X_{Fe} , for Ti(IV)-Fe(III) oxide films in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

작다고 하면, 양자효율(η)은 광의 흡수계수와 비례하고, 기초흡수단 직상의 에너지 영역에서는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.^{2) 21)}

$$\eta \propto \alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (2)$$

여기에서, A는 정수, $h\nu$ 는 광자에너지, E_g 는 에너지 밴드갭이다. 지수 n은 기초흡수단 근방에서의 광학천이가 직접허용천이일 때에는 1/2, 직접금지천이일 때에는 3/2, 간접허용천이일 때에는 2가 된다.

또한, 비정질 반도체의 경우에도 2가 된다. 식(2)에서의 n의 값을 알 수 있으면, $(\eta \cdot h\nu)^{1/n}$ 과 $h\nu$ 의 관계로부터 박막의 에너지 밴드갭 (E_g)을 구할 수 있다. 산화물 반도체의 기초 흡수단 근방에서의 광학천이는 대부분 간접 허용천이 ($n=2$)

임이 알려져 있다.⁷⁾ 따라서, Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막에 대해서도 간접허용천이 ($n=2$) 임을 가정하여 밴드갭을 구하였다.

그림 9에는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 $(\eta \cdot h\nu)^{1/2}$ 과 $h\nu$ 의 관계를 나타낸다. 모든 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막에서 식(2)의 관계에 따른 직선 부분이 보여진다. 이들의 직선부를 $(\eta \cdot h\nu)^{1/2}=0$ 에 외삽하는 것에 의해 에너지 밴드갭의 값이 얻어진다. Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 에너지 밴드갭의 값과 Fe(III) 양이온분율과의 관계를 그림 10에 나타낸다. TiO_2 박막의 밴드갭은 3.1 eV로, 아나타제(Anatase)형의 TiO_2 의 문헌치¹⁵⁾인 3.2 eV와 거의 같은 값을 나타내었다. Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 밴드갭은 박막의 Fe(III) 양이온분율이 높아질수록 거의 직선적으로 감소하였다. Fe_2O_3 박막

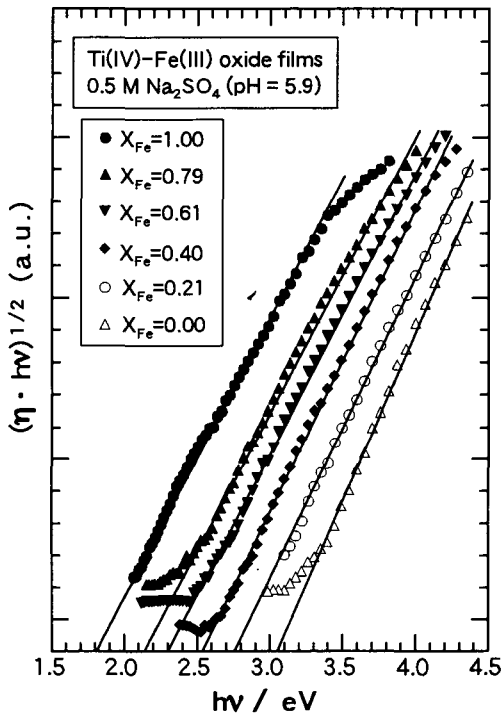


Fig. 9. $(\eta \cdot h\nu)^{1/2}$ as a function of photon energy, $h\nu$, for Ti(IV)-Fe(III) oxide films in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

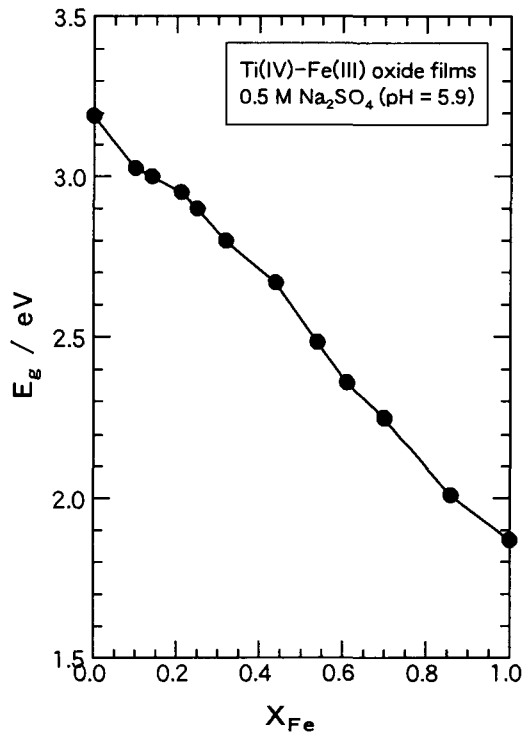


Fig. 10. Bandgap energy, E_g , as a function of iron cationic fraction, X_{Fe} , for Ti(IV)-Fe(III) oxide films in 0.5 M Na_2SO_4 of pH 5.9.

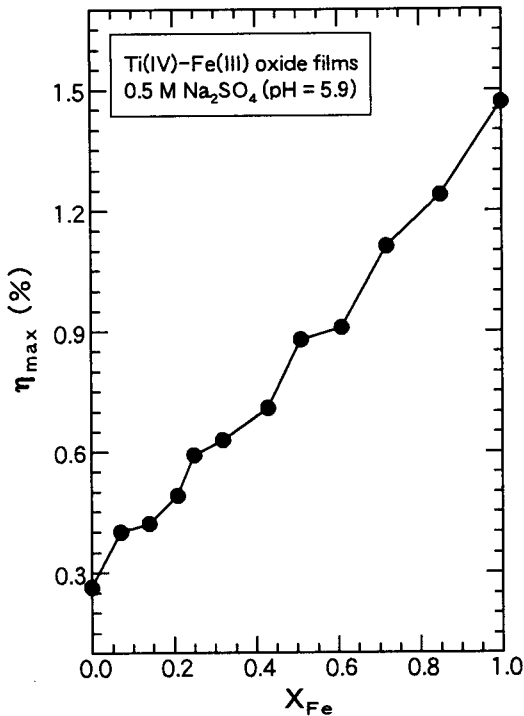


Fig. 11. Quantum efficiency maximum, η_{max} , in 0.5 M Na_2SO_4 and dissolution rate, $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$, in 5 MHz as a function of iron cationic fraction, X_{Fe} , for Ti(IV)-Fe(III) oxide films.

의 밴드갭은 1.9 eV로, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 문헌치¹⁾인 2.2 eV 보다 약간 작은 값을 나타내었다. 따라서, 그림 4 및 6에서 Fe(III) 양이온분율이 높아질수록 박막의 광전류 및 양자효율이 증가하는 것은 에너지 밴드갭이 감소하기 때문이라 사료된다.

3. 3. Ti(IV)-Fe(III) 박막의 광전류 응답특성과 내식성

MOCVD법으로 합성한 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 0.5 M Na_2SO_4 중에서 매우 우수한 내식성을 나타내기 때문에 용해속도를 구하지 못하였다. 즉, 박막의 용해속도가 너무 느려서 엘립소메터로 측정이 불가능하였다. 따라서, Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전류 응답특성은 0.5 M Na_2SO_4 중에서의 최대 양자효율로, 박막의 내식성은 5 M

HCl 용액 중에서 구한 용해속도로 비교하였다. 그림 11에는 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 최대 양자효율 및 내식성과 박막 중의 Fe(III) 양이온분율과의 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 박막의 양자효율은 Fe(III) 양이온분율이 커질수록 거의 직선적으로 증가한다. 그러나, 박막의 용해속도는 Fe(III) 양이온분율이 약 0.60 이하일 때는 약 $1.0 \times 10^{-2} \text{ pm} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 거의 일정하며, 0.60 이상일 때는 Fe(III) 양이온분율이 커질수록 거의 지수 함수적으로 증가하고 있다. 본 실험에서는 광조사 시의 광전류와 함께 광의 차단시에 흐르는 암전류도 동시에 측정하였다. 이 결과, 박막의 전위가 1.2 V일 때의 전류의 값도 용해속도와 유사한 거동을 나타내었다. 즉, Fe(III) 양이온분율이 약 0.60 이상이면 전류는 거의 직선적으로 증가하였다. 이 양극전류를 산화물 박막의 용해에 따른 전류라고 가정하면 그림9에서의 용해속도와 같은 결과이다. 따라서, Fe(III) 양이온분율이 약 0.60인 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 우수한 광전류 응답특성과 내식성을 동시에 나타낸다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 MOCVD법으로 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막을 합성하여 0.5 M Na_2SO_4 용액 중에서 광전기화학적 성질에 대하여 알아보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MOCVD법으로 400°C에서 합성한 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 결정질구조이며, n형 반도체 특성을 나타낸다.

2) Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 광전류 및 양자효율은 박막의 Fe(III) 양이온분율이 높을 수록 증가한다.

3) Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막의 밴드갭 에너지는 박막의 Fe(III) 양이온분율이 증가할 수록

직선적으로 감소한다.

4) Fe(III) 양이온분율이 약 0.60인 Ti(IV)-Fe(III) 산화물 박막은 높은 광전류 응답특성과 내식성을 동시에 나타낸다.

참고문헌

1. F. Liou, C. Yang, and S. Levine : J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 342.
2. U. Stimming : Electrochimica Acta, 31 (1986) 415.
3. K. Sugimoto, H. Kim, N. Akao and N. Hara : in Surface Oxide Films, J. A. Bardwell, Editor, PV 96-18, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1996) 194.
4. H. Kim, N. Hara and K. Sugimoto : J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2818.
5. H. Kim, N. Akao, N. Hara, and K. Sugimoto : J. Japan Inst. Metals, 60 (1996) 600.
6. Y. Matsumoto, J. Kurimoto, Y. Amagasaki, and E. Sato : J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2148.
7. N. Hara, A Yamada and K. Sugimoto : J. Japan Inst. Metals, 49 (1985) 640.
8. M. Kozlowski, P. Tyler, W. Smyrl, and R. Atanasoski : J. Electrochem. Soc., 36 (1989) 442 .
9. A. Ghosh and H. Maruska : J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 1516.
10. S. Tanaka, N. Hara, and K. Sugimoto : Mater. Sci. Eng. A 198 (1995) 63.
11. K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka, and N. Hara : J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1586.
12. N. Hara and K. Sugimoto : J. Japan Inst. Metals, 52 (1988) 189.
13. S. Sahami and J. Kennedy : J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1116.
14. M. John, A. Tiller, R. Cook, and A. Sammells : J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1859.
15. F. Mollers, H. J. Tolle and R. Memming : J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1160.
16. E. Angelini, M. Maja and P. Spinelli : J. Physique, 38 (1977) C5-261.
17. S. M. Wilhelm, K. S. Yun, L. W. Ballenger and N. Hackerman : J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 419.
18. W. Paatsch : Proc. 7th Int. Cong. Met. Corr., Vol. 1, Rio de Janerio (1978) 213.
19. T. Burleigh : Corrosion, 45 (1989) 464.
20. L. Schumacher, S. Mamiche-Afara, M. Weber, and M. Dignam : J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2945.
21. B. Danzfuss and U. Stimming : J. Electrochem. Soc., 164 (1984) 89.