MO-CVD 法で形成した γ -Fe₂O₃ 薄膜の光電気化学的性質*

原 信義** 杉 本 克 久**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 2 (1988), pp. 189-198

Photoelectrochemical Properties of Thin γ -Fe₂O₃ Films Formed by MO-CVD Technique

Nobuyoshi Hara** and Katsuhisa Sugimoto**

Photocurrent i_{ph} and photopotential V_{ph} vs. time t curves of thin γ -Fe₂O₃ films (<10 nm) deposited on Pt by MO-CVD technique were measured under intermittent illumination of white Xe arc light at various electrode potentials in neutral Na₂SO₄ solutions. Bode diagrams of the same film-solution systems were also measured over a wide frequency range in darkness and under continuous illumination.

A fast photocurrent transient was observed in the i_{ph} vs. t curve immediately after the illumination; the photocurrent increased to a maximum value $i_{ph,t}$ within 10 ms, and then decreased down to a stationary value $i_{ph,s}$. The $i_{ph,t}$, which was observed above 0.3 V, showed the maximum of ca. 1.5 A · m⁻² at 1.0 V. The increase in $i_{ph,s}$ occurred when the potential exceeded 0.8 V. Time-dependent changes in the transient photocurrent were very similar to those in the differentiated photopotential, showing that the intermittent illumination causes capacitance charging and discharging of the film. The Bode diagrams showed the existence of surface-state with a large relaxation time (2 ms-1 s) at the film-solution interface and the increase in the capacitance of the surface-state with increasing potential and with illumination. From these results, it was thought that both the transient photocurrent and the photopotential arise from the displacement of charges in the space-charge layer of the film, which is attributed to the trapping and accumulation of photo-generated holes in the surface-state.

(Received June 20, 1987)

Keywords: photocurrent, photopotential, metalorganic chemical vapor deposition, iron oxide, thin film, Bode diagram, surface-state

I. 緒 言

n 型半導体の Fe₂O₃ は水溶液中で安定な光アノードとして機能することから、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するための電気化学的光電池の電極材料として研究されている⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾。光アノードとしての Fe₂O₃ の特長は、バンドギャップが小さい (2.2 eV) ため広いスペクトル範囲の太陽光が利用できること、作製が容易でしかも廉価であること、などである。しかしながら、Fe₂O₃ は量子効率およびエネルギー変換効率が非常に低く、最も特性の優れた単結晶 α -Fe₂O₃ でも量子効率は最大で約 30% に過ぎない⁽¹⁾⁽⁸⁾。この原因は、光吸収係数が小さく ($\alpha = 10^6 \text{ m}^{-1}$)⁽¹⁾、またキャリアの移動度が低い ($\mu = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁽⁸⁾⁽¹²⁾ ために空間電荷層内での電子-正孔対の

発生および分離効率が低いことにある。このような Fe₂O₃ 光アノードの性能は、薄膜の積層電極を用いることによって改善できることが Itoh と Bockris⁽¹³⁾ によって報告されている。彼らは、Fe₂O₃ 薄膜 (60 nm) の電極を 10 個積層することにより、合計の厚さがほぼ同じである高温酸化皮膜 (1 μm) に比べて約 3 倍大きい光電流を得ている⁽¹³⁾。これは皮膜の厚さが空間電荷層の厚さ (数百 nm) よりも薄いために、バルク再結合によるキャリアの損失が少なく、またキャリアの分離効率が向上する結果、単位膜厚当りの量子効率が増加するためである。このように Fe₂O₃ を薄膜化することは光アノードの性能を向上させるための有効な手段である。しかしながら、薄膜の光電気化学的性質は表面電子状態に強く依存すると考えられるので、薄膜化によってその特性はバルクの酸化物とは著しく変化する可能性もある。

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1986 年 10 月日本金属学会名古屋大会に一部発表

著者らは以前に、Feの不動態皮膜の光電気化学的性質を解析するための基礎的知見を得る目的で、Pt板上にMO-CVD法(metalorganic chemical vapor deposition; 有機金属化学蒸着)で形成した γ -Fe₂O₃薄膜(<10 nm)の光電気化学的分極挙動を調べた⁽¹⁴⁾。その結果、 γ -Fe₂O₃のエネルギーバンドギャップ E_g は2.25 eVであり、バルクの α -Fe₂O₃の E_g とほぼ同じであるが、光電流 i_{ph} -電位 E 曲線の形状はバルクのFe₂O₃とは異なることが分かった。すなわち、バルクのFe₂O₃の i_{ph} は、交流法(断続光照射)および直流法(連続光照射)のいずれの方法で測定しても、電位の上昇と共に増加するのに対して、MO-CVD法で形成した γ -Fe₂O₃薄膜(以下、CVD- γ -Fe₂O₃薄膜と記す)の i_{ph} は、交流法の場合、特定の電位で極大値を示したのち減少する⁽¹⁴⁾。このような i_{ph} - E 曲線はFeの不動態皮膜⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾においても見られることから、Fe酸化物薄膜の持つ一つの特徴的な性質に起因していると考えられるが、その原因はまだ明らかではない。

本研究の目的は、CVD- γ -Fe₂O₃薄膜に断続光を照射した時に生ずる光電流が特定の電位に極大値を示す原因を明らかにすることである。そのために、まず、光照射-遮断時の電流と電位の時間的変化を測定し、両者の相互関係を分極電位を種々変えながら調べた。次に、電極インピーダンスの周波数応答特性を解析し、皮膜の空間電荷層および表面電子状態が光照射によってどのように変化するかを調べた。これらの結果に基づいて、CVD- γ -Fe₂O₃薄膜における光電流の発生機構を考察した。

II. 実 験 方 法

試料としては、MO-CVD法を用いてPt板上に形成した γ -Fe₂O₃を用いた。基板として用いたPt板の大きさは25 mm×15 mm×0.5 mmである。Pt板の表面はダイヤモンドペースト研磨で鏡面に仕上げ、沸騰10 mass% HClに浸漬して表面の不純物を溶解したのち、アセトン中で超音波洗浄することにより脱脂した。MO-CVDにおける反応ガス源としてはFe(III)アセチルアセトネート(Fe(O₂C₅H₇)₃)粉末を用い、この粉末を433 Kに加熱することにより反応ガスを得た。この反応ガスと水蒸気を623 Kに加熱したPt基板に吹きつけ、 γ -Fe₂O₃皮膜を作製した。反応ガスの流量は $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0.2 L/min)、水蒸気の流量は $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0.9 L/min)とし、キャリアガスにはN₂を用いた。使用した装置は、HardeeとBard⁽¹⁸⁾が用いたものとほぼ同じである。

生成した γ -Fe₂O₃皮膜の厚さはエリプソメトリーによって決定した。エリプソメトリーの測定は、波長546.1 nm、入射角 $\pi/3 \text{ rad}$ (60°)で行った。エリプソメータ値は消光点法によって求めた。膜厚の解析には、以前に測定したPt素地の複素屈折率2.04-4.43 i と γ -Fe₂O₃の複素屈折率2.45-0.25 i を用いた⁽¹⁴⁾。膜厚を決定した後、電極面と

して試料表面に10 mm×5 mm($5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$)を残し、他の部分はエポキシ樹脂接着剤で被覆した。

電解液としては、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ と $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とを混合してpH 6.0にした溶液(以下においては $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ と略す)を用いた。溶液は使用前に43.2 ks以上リザーバ中で精製N₂を吹き込むことによって脱気した。実験中の電解液の温度は293 Kに保持した。

電流および電位の光応答の測定には、照射光として500 WのXeランプの白色光、あるいはこの白色光よりモノクロメータを通して得た単色光(波長: 225~800 nm)を用いた。これらの光はライトチョップを通して、照射時間 $t_i = 52.5 \text{ ms}$ 、遮断時間 $t_d = 367.5 \text{ ms}$ の周期をもつパルス状の断続光とし、石英製光学窓を有する電解セル中の試料表面に垂直に照射した。パルス光照射によって生ずる電流および電位の時間的変化は、シグナルアナライザ(IWATSU SM 2100A)を用いて記録した。入力信号のS/N比に応じて平均化処理を1~10回行った。これらの測定に使用した装置は前報⁽¹⁴⁾で用いたものと同じであり、その詳細は前報⁽¹⁴⁾に述べてある。

試料電極の分極は、pH 6.0の溶液中の γ -Fe₂O₃のフラットバンド電位(-0.13 V)⁽¹⁹⁾より少し高い電位である0.00 Vから開始し、電位を50 mVの間隔でアノード方向に変化させ、各電位に600 s保持したのちに電流および電位の光応答を測定した。この際、電位の光応答は定電位分極600 s後の暗電流に等しい一定電流値で定電流分極しながら測定した。照合電極にはSCEを用い、本文中の電位はすべてこれを基準に示す。

電極インピーダンスは、周波数応答解析器(Solartron 1172)を用いて定電位分極下において測定した。設定電位に重畳する正弦波交流電圧は10 mV_{p-p}とし、 10^{-3} ~ 10^4 Hz の範囲で1ディケード当たり7点の周波数について測定した。得られたインピーダンスの実部 R と虚部 X の値よりインピーダンスの絶対値 $|Z| (= \sqrt{R^2 + X^2})$ と位相角 $\theta (= \tan^{-1}(X/R))$ を求め、これらの値を周波数に対してプロットしてボード線図を描いた。この測定に使用した装置は、著者の一人が以前に用いたものと同一である⁽²⁰⁾。

III. 実 験 結 果

1. 電流および電位の光応答

pH 6.0の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中において、CVD- γ -Fe₂O₃(5.7 nm)/Pt電極を定電位あるいは定電流アノード分極しながらパルス状の白色光を照射し、その時の電流 i あるいは電位 V の時間 t による変化を測定した。Fig.1に、得られた i - t (a)および V - t 曲線(b)の分極電位による変化を示す。 i と V の値は暗所におけるそれぞれの定常値からの変化量で示してある。Fig.1(a)より、1.2 V以下の電位における i - t 曲線には、光を照射および遮断した直後

Fig.1 Photocurrent, i , (a) and photopotential, V , (b) vs. time, t , curves under pulsed illumination of white light for a CVD- γ -Fe₂O₃(5.7 nm)/Pt electrode at various electrode potentials in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ of pH 6.0.

の 10 ms 以内にそれぞれ正および負符号のスパイク状のピークが現われており、電流がトランジェント挙動を示すことが分かる。鋭いピークを生じた後の電流は各状態における定常値に向って指数関数的に減衰するが、1.2 V 付近の電位では光照射時の電流は使用したパルス光の照射時間 (52.5 ms) 内には定常値に到達しない。電位が 1.2 V 以上になると、スパイク状の電流ピークは次第に小さくなり、1.45 V では光照射後直ちに定常的な光電流を生じる。これらのことから、光電流は光照射の直後に現われる瞬時的な成分と光照射中流れつづける定常的な成分から成ることが明らかである。一方、Fig.1(b)に示した V - t 曲線の形状は単純であり、電位は照射光の波形に対応してパルス状の経時変化を示し、特別なピークなどを生じないことが分かる。電位の応答速度は光照射時の方が光遮断時よりも速いことも明らかである。

Fig.2 は、Fig.1 の i - t および V - t 曲線より求めた CVD- γ -Fe₂O₃(5.7 nm)/Pt 電極の瞬時的光電流のピーク値 $i_{ph,t}$ 、定常光電流 $i_{ph,s}$ 、暗電流 i_d 、および光電位 V_{ph} の分極電位 E による変化を示す。この図より、 $i_{ph,t}$ は 0.3 V から 1.05 V までは電位の上昇と共に増加するが、1.05 V で最大値に達したのち、これ以上の電位では電位の上昇と共に減少することが分かる。 V_{ph} もこれと同様の電位による変化を示す。また、図示することは省略したが、光遮断直後に現われるカソード光電流ピークも $i_{ph,t}$ と類似した電位依存性を有していた。一方、 $i_{ph,s}$ は電位が 0.8 V 以上になると現われ、電位を増すと共に増加する傾向がある。この $i_{ph,s}$ も 1.15 V 付近に極大値を示すが、これはこの電位

Fig.2 Transient photocurrent, $i_{ph,t}$, stationary photocurrent, $i_{ph,s}$, dark current, i_d , and photopotential, V_{ph} , as a function of electrode potential, E , for a CVD- γ -Fe₂O₃(5.7 nm)/Pt electrode in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ of pH 6.0.

付近ではまだ $i_{ph,s}$ に瞬時的電流変化の影響が含まれているためであると考えられる。白色光を連続的に照射しながら測定した定常光電流は 0.8 V 付近から立上がり、電位を増すと共に増加した。また、暗電流 i_d は 1.0 V 付近から現われ、1.2 V 以上になると急激に上昇した。この暗電流と定常光電流はいずれも H₂O の酸化反応による電流であると考えられる。

前報⁽¹⁴⁾において断続光を照射しながら交流法で測定した i_{ph} - E 曲線の形状は、Fig.2 の $i_{ph,t}$ - E 曲線の形状と同じである。したがって、交流法で得られる光電流が特定の電位 (1.0 V 付近) に極大値を生ずるのは、Fig.1(a)で見られる光照射-遮断時のスパイク状の電流ピークの大きさが、この電位で最大になることに起因していることが明らかで

Fig.3 Photocurrent, i , (a) and photopotential, V , (b) vs. time, t , curves under pulsed illumination of white light with different intensities, I , for a CVD- γ -Fe₂O₃(6.5 nm)/Pt electrode at 1.0 V in 1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄ of pH 6.0.

ある。

Fig.3は、pH 6.0の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中、1.00 Vにおける CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (6.5 nm)/Pt 電極の i - t (a)および V - t 曲線(b)の白色光強度 I による変化を示す。この図から、白色光の強度が低くなると i - t 曲線上に鋭いトランジェントピークは現われなくなることが分かる。また、 V - t 曲線の形状も照射光強度によって変化し、強度が低くなると電位はのこぎり波状の経時変化を示すことが分かる。単色光を用いて測定した i - t および V - t 曲線は白色光の強度が低い時のそれら (Fig.3の $I=1\%$ の時の曲線) とほぼ同じ形状であり、波長を 250~500 nm の範囲内で変えても特別な変化は観察されなかった。このように、照射光の強度によって電流と電位の応答特性はいずれも変化することから、両者の間には特別な相互関係があることが推察される。

2. 電流および電位の光応答の相関性

Fig.4に、pH 6.0の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中、0.60 Vで測定した CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5.7 nm)/Pt 電極の白色光照射時の i - t (a) および V - t 曲線(b)、ならびに V - t 曲線の時間微分曲線(c)と i - t 曲線の時間積分曲線(d)を示す。この図から明らかなように、 V - t 曲線の微分曲線(c)は i - t 曲線(a)と同じ形状であり、 i - t 曲線の積分曲線(d)は V - t 曲線(b)と同じ形状になる。このような対応関係は定常光電流 $i_{ph,s}$ がほぼゼロである 0.8 V 以下の電位では常に成り立ち、また、Fig.3に示した白色光強度が低い場合の光応答曲線においても認められた。一方、 $i_{ph,s}$ が大きい電位 (> 1.0 V) においては、Fig.1に示した 1.45 V の時の応答曲線から予想されるように、 i - t 曲線を積分しても V - t 曲線と同じ形状にはならない。このような場合であっても、全電流から $i_{ph,s}$ 成分を差し引いた i - t 曲線について積分を行うと V - t 曲線と同じ形状の曲線が得られ

Fig.4 Photocurrent, i , (a) and photopotential, V , (b) vs. time, t , curves under pulsed illumination of white light for a CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5.7 nm)/Pt electrode at 0.6 V in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0, and time-differentiated (c) and -integrated (d) curves of V - t (b) and i - t (a) curves, respectively.

た。したがって、光照射-遮断時に見られるスパイク状ピークを伴う瞬時的な電流変化 i とその時の電位変化 V との間には、次式で表わされるようなコンデンサーを充放電する際の電流-電位関係があると考えられる。

$$Q_t = \int_0^t (i - i_{ph,s}) dt = -C \cdot V \quad (1)$$

$$i - i_{ph,s} = -C(dV/dt) \quad (2)$$

ここで C はコンデンサーの容量である。

式(1)および(2)における C の内容を明らかにするために、 i - t 曲線から光照射時の瞬時的電流成分による通過電荷量 Q_t を求め、この値と光電位 V_{ph} との比 $C_t (= -Q_t/V_{ph})$ を計算した。Fig.5は、CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5.7 nm)/Pt 電極について得られた Q_t および C_t 値の電位 E による変化を示す。図中には、比較のために、ロックイン増幅器を用いて暗所において測定した CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4.6 nm)/Pt 電極の並列等価容量 C_p の値を示した。 C_p の測定には、パルス光の照射時間 (52.5 ms) に相当する周期をもつ周波数 10 Hz の正弦波交流を用いた。Fig.5から、 Q_t は $i_{ph,t}$ とほぼ同じ電位依存性を示し、1.05 V で極大値を生ずることが分かる。また、 C_t は C_p と同じオーダーの値であり、0.4 V 以下および 1.15 V 以上の電位では C_p にほぼ一致することが分かる。したがって、光電流と光電位との間に認められる式(1)および(2)の関係における容量は、皮膜/溶液界面のインピーダンスの容量成分によるものであることが明らかである。0.5~1.1 V の電位範囲における C_t は C_p よりも大きくなっているが、これは低周波数における容量が光の照射によって増加することに起因していると考えられる。実際に、 C_t は白色光の強度を低くすると減少し、暗所における C_p 値に近づくことが確認された。

Fig.5 Charge density, Q_t , passed during pulsed illumination and ratio, C_t , of $-Q_t$ to V_{ph} for a CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5.7 nm)/Pt electrode, and parallel equivalent capacitance, C_p , measured at 10 Hz in darkness for a CVD- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4.6 nm)/Pt electrode, as a function of electrode potential, E , in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0.

3. 光照射による電極インピーダンスの周波数応答特性の変化

光照射による CVD- γ - Fe_2O_3 皮膜/溶液界面のインピーダンス変化の内容を詳しく知るために、電極インピーダンスの周波数応答特性を広い周波数範囲に渡って測定した。Fig.6 は、pH 6.0 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中において 1.00 V で測定した CVD- γ - Fe_2O_3 (9.6 nm)/Pt 電極のインピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相角 θ を周波数 f に対してプロットしたボード線図を示す。暗所および光照射下のいずれの場合にも、 $\log |Z| - \log f$ 曲線は低周波数域と高周波数域に勾配がほぼ -1 の直線部を示し、この時の θ は約 -90 deg である。このことは、皮膜/溶液界面のインピーダンスが時定数の異なる二つの容量性インピーダンスより成ることを示している。また、白色光を照射すると低周波数側の容量性インピーダンスは小さくなるが、高周波数側のそれはほとんど変化しないことも分かる。

実測されたインピーダンスの周波数応答特性は Fig.6 中の右上に示した電気的等価回路を用いて表わすことができる。この等価回路は表面状態が存在する半導体電極に対して最も良く適用されている回路であり⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、 C_H は Helmholtz 層の容量、 R_{so1} は溶液の抵抗、 C_{sc} は空間電荷層の容量、 C_{ss} と R_{ss} は表面状態に起因する容量と抵抗、 R_p は界面を横切る電荷移行反応の抵抗である。この等価回路に基づいて、実測されたボード線図にフィッティングさせた計算曲線を Fig.6 中に実線および破線で示した。酸化物電極における C_H は $0.2 \sim 0.6 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ (10) (15) (19) (21) であると推定

Fig.6 Bode diagrams of a CVD- γ - Fe_2O_3 (9.8 nm)/Pt electrode in darkness and under continuous illumination of white light at 1.00 V in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0. Solid and dashed lines show calculated Bode diagrams for the equivalent circuit in the figure.

されているが、正確な値はまだ分からないため、計算においては C_H は C_{sc} および C_{ss} に比べ大きく、無視できることを仮定した。得られた C_{sc} ($0.02 \sim 0.06 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$) および C_{ss} ($0.001 \sim 0.3 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$) の値より、 $C_H = 0.2 \sim 0.6 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ であるとすれば $C_H \gg C_{sc}$ の仮定はほぼ満されていると考えられる。一方、 C_{ss} が大きい時には $C_H \gg C_{ss}$ の関係は成立しない可能性があり、この場合、 C_{ss} は真の値より小さく見積られる恐れがある。しかし、このような場合であっても、 C_{ss} の変化を定性的に知ることは可能であると考えられる。これらの計算によって実測のボード線図にはば一致する曲線が得られることから、以下の解析は Fig.6 のモデル回路に基づいて行うことにした。このモデル回路を構成する各素子の大きさは、図中に示したようなボード線図上でのフィッティングにより求めることができるが、 C_{ss} が小さい時および R_{ss} が大きい時にはこの方法でこれらの値を正確に決定することは困難である。このような場合には、アドミタンス解析が有効である^{(22) (24)}。図示することは省略したが、複素アドミタンス $Y (= G - jB)$ の実数部 G と虚数部 B を求め、 G/ω を角周波数 ω に対してプロットすると G/ω は $\omega = (R_{ss} \cdot C_{ss})^{-1}$ の周波数で極大値を生じ、この時の G/ω は $C_{ss}/2$ に等しくなる。この関係を利用して R_{ss} と C_{ss} を決定することができる^{(22) (24)}。

Fig.7 は、ボード線図と $G/\omega - \omega$ プロットを解析することにより得られた CVD- γ - Fe_2O_3 (5.8 nm)/Pt 電極の空間電荷容量 C_{sc} と表面状態の容量 C_{ss} および時定数 τ_{ss} の電位 E による変化を示す。0.8 V 以下の電位における

Fig.7 Space-charge capacitance, C_{sc} , (a), surface-state capacitance, C_{ss} , and time constant of surface-state, τ_{ss} , (b) as a function of electrode potential, E , for a CVD- γ - Fe_2O_3 (5.8 nm)/Pt electrode in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 of pH 6.0.

C_{sc} は光を照射してもほとんど変化せず、空間電荷容量に関する Mott-Schottky の関係に従って電位の上昇と共に減少する⁽¹⁹⁾。一方、1.0 V 以上の電位では光照射によって C_{sc} が僅かに増加する傾向が認められる。このことは、1.0 V 以上の高い電位では空間電荷層内の電位差が光照射によって変化することを意味している。表面状態に起因するインピーダンスは光照射によって著しく変化する。暗所の場合、このインピーダンス成分は 0.8 V 以上の電位で検出され、 C_{ss} は電位を増すと共に急上昇し、 τ_{ss} は 0.8 V での 0.7 s から 1.3 V における 2.4×10^{-3} s まで電位を増すと共に急激に低下する。白色光を照射すると表面状態のインピーダンスは 0.4 V から出現し、 C_{ss} は暗所の時より大きくなる。一方、 τ_{ss} は暗所の場合より著しく小さくなり、0.4 V における 1.9×10^{-3} s から 1.0 V における 1.0×10^{-2} s まで、電位の上昇と共に徐々に増加する。1.15 V 以上の電位では、 C_{ss} と τ_{ss} は暗所のそれらとほぼ同じ値になり、光照射の影響は小さくなる。

Fig. 6 の等価回路に従うと、 τ_{ss}^{-1} より高い周波数域で測定される電極容量は C_{sc} に、またこれより低い周波数で測定される電極容量は $C_{sc} + C_{ss}$ に相当する値になる。したがって、Fig. 5 に示した C_t と C_p はいずれも $C_{sc} + C_{ss}$ を示すものであり、これらの値が異なるのは、光照射によって C_{ss} が増加するためであることが明らかである。

IV. 考 察

1. バックリアクション説と表面キャリア蓄積説

Fig. 1(a) において見られるような光照射 - 遮断時の電流の鋭いトランジェント現象は、CVD- α - Fe_2O_3 皮膜⁽²⁵⁾、Fe の高温酸化皮膜(α - Fe_2O_3)⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾、非晶質 Fe_2O_3 スパッタ膜⁽¹⁰⁾、 α - Fe_2O_3 焼結体⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾、NiO 焼結体⁽²⁶⁾、CVD- TiO_2 皮膜⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾、 TiO_2 単結晶⁽²⁸⁾、Ru ドープ TiO_2 結晶⁽²⁹⁾、CdS 単結晶⁽³⁰⁾、 WSe_2 単結晶⁽³¹⁾⁽³²⁾、および MoSe_2 単結晶⁽³¹⁾⁽³³⁾ などにおいても観察されている。この現象を解釈するためにバックリアクション説と表面キャリア蓄積説の二つのモデルが提案されている。これらの説によると、n 型半導体における光電流トランジェントは以下のように説明される。

(1) バックリアクション説⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

光照射によって誘起された電子 - 正孔対は空間電荷層内の電場によって分離され、電子は半導体バルクに、正孔は溶液界面に移動して、溶液界面に到達した正孔は溶液中の還元体を酸化する反応を生ずる。光照射の初期にはこの反応による電流が $i_{ph,t}$ として観察されるのが、その後、反応生成物あるいは反応中間体が伝導帯の電子によって還元される逆反応(back-reaction)が起こるようになる。この逆反応によるカソード電流 i_b によって正味のアノード光電流は減少し、定常状態では $i_{ph,s} = i_{ph,t} - i_b$ となる。多くの場合、伝導帯からの電子の移行は半導体/電解液界面に存在する表面状態を経由して起こると考えられてい

る⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。電位が高くなると伝導帯表面の電子密度は低くなり、また、Redox 電位に近くなるので逆反応は起こりにくくなり、電流のトランジェントは消失する。従来、Fe 酸化物における光電流トランジェントは、多くの場合このモデルによって説明されている⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。

(2) 表面キャリア蓄積説⁽²⁷⁾⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾

光誘起正孔による溶液中の化学種の酸化反応速度が遅い場合には、正孔は表面状態へのトラッピング⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾、あるいは表面直下の価電子帯内に留まること⁽³⁴⁾によって半導体の表面に蓄積する。その結果、空間電荷層内の電荷の分布が変わるために空間電荷層内のエネルギーバンドの湾曲、すなわち空間電荷層の電位差 ϕ_s は小さくなる方向に変化する。一方で半導体/電解液系の全電位差は一定に保持されているため、 ϕ_s の変化はコンデンサーの充放電時に見られるような鋭いピーク $i_{ph,t}$ を伴う電流変化を生じる。したがって、この場合の瞬時的光電流 $i_{ph,t}$ は、光誘起正孔による溶液中化学種の酸化電流とは明らかに異なるものである。正孔が表面状態にトラップされる場合には、これによって生じた過剰電荷を打ち消すために Helmholtz 層の電位差 ϕ_H は増加する。その結果、半導体のバンドエッジは貴方向にシフトすることになる。すなわち、表面状態への正孔のトラッピングはフェルミレベル・ピンニングを生ずる可能性がある。実際に、光照射によって n-GaAs⁽³⁵⁾ では 0.1~0.2 V の E_{fb} のシフトが、 WSe_2 および MoSe_2 ⁽³¹⁾ では約 0.6 V の大きな E_{fb} のシフトが観察されており、このことが、定常光電流の立上がり暗所における E_{fb} よりも非常に高くなる原因であると考えられている。

2. CVD- γ - Fe_2O_3 薄膜の光電流発生機構

i - t 曲線上で見られるトランジェント現象がバックリアクションによるものであれば、定電流分極下の V - t 曲線にも電流変化に対応する鋭いトランジェントが現れるはずであり⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、また、光照射の定常状態で $i_{ph,s} = 0$ となる場合には、 $V_{ph} = 0$ となるはずである。しかしながら、Fig. 1(b) から明らかなように、CVD- γ - Fe_2O_3 薄膜の V - t 曲線には特別なトランジェント挙動は認められず、また、 $i_{ph,s} = 0$ である低い電位($E < 0.8$ V)においても、 $V_{ph} = 0$ にはならない。したがって、CVD- γ - Fe_2O_3 薄膜における光応答電流のトランジェント挙動はバックリアクション説では説明することができない。

Fig. 4 から明らかなように、CVD- γ - Fe_2O_3 薄膜における光照射 - 遮断時の瞬時的電流変化と電位変化との間には、式(1)および(2)で表わされるような皮膜の充放電現象に起因すると考えられる対応関係が成り立つ。また、Fig. 7(b) に示したように、光照射によって表面状態に由来するインピーダンス成分は著しく変化する。これらのことから、CVD- γ - Fe_2O_3 薄膜における光電流のトランジェント現象は表面状態への光励起正孔のトラッピングと蓄積

Fig.8 Schematic energy-level diagrams for a CVD- γ -Fe₂O₃ film/electrolyte interface at different potentials, showing the charge transfer mediated by a surface state and the accumulation of photo-generated holes in the state. (a) <1.0 V, (b) 1.0–1.2 V, (c) >1.2 V.

によって起こると考えられる。しかしながら、 γ -Fe₂O₃ 薄膜では電位が 1.0 V 以下であれば光照射してもフラットバンド電位はほとんど変化しないという点において WSe₂ および MoSe₂ などの層状化合物半導体とは挙動が異なっている。そこで、以下においては、表面状態を経由した光電気化学反応モデル⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾に基づいて CVD- γ -Fe₂O₃ 薄膜における光電流の発生機構について考察することにする。

Fig.8 に、表面状態の存在する CVD- γ -Fe₂O₃ 薄膜/電解液界面のエネルギー準位図を模式的に示した。この図において、皮膜/電解液界面の表面状態は低い電位ではドナー状の単位として働くこと、および溶液中化学種との電荷交換反応はこの表面状態を通じて起こることを仮定している。光の吸収によって価電子帯に生成した正孔は空間電荷層の電場によって皮膜/電解液界面に移動する。界面に到達した正孔は表面状態にトラップされ、これと同時に伝導帯の電子による再結合および溶液中の還元体(Red)の酸化反応が起こる(Fig.8(a))。表面状態を S で表わすと、これらの過程はそれぞれ次式のように表わされる。

式(3)～(5)の反応による部分電流をそれぞれ i_v , i_c , および i_s とすると、これらは次式で与えられる⁽³⁹⁾。

$$i_v = ek_v p_s N_{ss} f_t \quad (6)$$

$$i_c = ek_c n_s N_{ss} (1 - f_t) \quad (7)$$

$$i_s = ek_s C_{\text{red}} N_{ss} (1 - f_t) \quad (8)$$

ここで、 e は電子の電荷、 k_v , k_c , k_s は各反応の速度定数、 p_s は表面の価電子帯の正孔濃度、 n_s は表面の伝導帯の電子濃度、 C_{red} は溶液中還元体の濃度、 N_{ss} と f_t は表面状

態の密度と電子占有率である。

いま、 i_v が i_c および i_s よりも大きいとすると、表面状態にトラップされた正孔は蓄積し、その結果空間電荷層内の電荷分布は変化する。この時、空間電荷層内に生じる電荷密度の変化量を ΔQ_{sc} とし、表面状態のそれを ΔQ_{ss} とすると、電荷の連続の条件により次式の関係が得られる⁽⁴⁰⁾。

$$d\Delta Q_{ss}/dt = i_v - i_c - i_s \quad (9)$$

$$d\Delta Q_{sc}/dt + d\Delta Q_{ss}/dt = i - i_s \quad (10)$$

i は全電流変化である。開回路($i = 0$)あるいは定電流分極($i = \text{一定}$)下では、電荷密度の変化によって空間電荷層のエネルギーバンドの湾曲は Fig.8(a) に示したように $\Delta\phi_s$ だけ変化する。

$$\Delta Q_{sc} + \Delta Q_{ss} = (C_{sc} + C_{ss}) \Delta\phi_s \quad (11)$$

この $\Delta\phi_s$ が光電位 V_{ph} として観察される。一方、定電位分極している場合には皮膜/電解液界面の全電位差は常に一定に保持されているため、式(9)および(10)で表わされる電荷密度の変化は電流の変化として現われる。式(6)～(8)から明らかのように一定電位における i_v , i_c , および i_s の大きさは f_t によって決定される。光照射の直後は f_t が大きいため $i_v \gg i_c, i_s$ であり、正孔は急激に蓄積する($d\Delta Q_{ss}/dt$ が大きい)。この正孔の蓄積によって f_t は低下するため、時間と共に i_c と i_s が増加して正孔の蓄積速度は低下し、定常状態($d\Delta Q_{sc}/dt, d\Delta Q_{ss}/dt = 0$)では $i = i_v - i_c = i_s$ となる。このような部分電流の時間的変化が Fig.1(a) で見られるような $i_{ph,t}$ のピークを持つ瞬時的光電流および $i_{ph,s}$ の定常光電流として観察される。すなわち、瞬時的光電流は表面状態への正孔の蓄積による皮膜内の電荷密度の変化によるものであり、定常光電流

($i_{ph,s} = i_s$) は表面状態にトラップされた正孔による溶液中還元体 (本実験では H_2O) の酸化電流である。定常光電流を生ずる反応として光誘起正孔による電極自体の溶解反応も考えられるが、 $\alpha-Fe_2O_3$ ではこの反応はほとんど起らないことが明らかにされている⁽⁴¹⁾。定常状態で $i_{ph,s} = 0$ となる時には、 $i_v = i_c$ であり、したがってあらたに生成する電子-正孔対はすべて表面状態を通じて再結合消滅することになる。Fig.2 から、CVD- $\gamma-Fe_2O_3$ 薄膜では 0.8 V 以下の電位域でこのような状態になっていることが分かる。

式(10)と(11)から、定電位分極下の電流変化と定電流分極下の空間電荷層の電位差の変化は次式のように関係づけられる。

$$i - i_s = (C_{sc} + C_{ss}) d\Delta\phi_s / dt \quad (12)$$

この式は実験的に認められた $i-t$ および $V-t$ 曲線の対応関係(式(1),(2))に一致する。また、全光電流から定常光電流を差し引いた電流($i - i_{ph,s}$)による通過電気量 Q_t と光電位 V_{ph} との比 $C_t (= -Q_t / V_{ph})$ が、皮膜側の容量成分 ($C_{sc} + C_{ss}$) に等しくなること (Fig.5) も理解できる。この Q_t は $\Delta Q_{sc} + \Delta Q_{ss}$ として皮膜に蓄積される電荷密度であり、電荷の釣り合いの条件を満たすために溶液側の Helmholtz 層内の電位差 ϕ_H は次式に従って $\Delta\phi_H$ だけ変化する。

$$\Delta Q_{sc} + \Delta Q_{ss} = C_H \cdot \Delta\phi_H \quad (13)$$

Fig.5 に示した厚さ 5.7 nm の $\gamma-Fe_2O_3$ 皮膜の Q_t 値より $C_H = 0.2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ であると仮定して $\Delta\phi_H$ を求めると、 Q_t が最大 ($2.3 \times 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$) となる 1.05 V では $\Delta\phi_H = 115 \text{ mV}$ となる。Fig.8(b) に示したように、同一電位における ϕ_H の変化はバンドエッジの移動を生じ、それ故に空間電荷容量 C_{sc} は変化するはずである。Fig.7 において 1.0 V 付近の電位における C_{sc} が光照射によって僅かだけ増加しているのは、このような ϕ_H の変化が原因であると考えられる。

Fig.2 で見られるような瞬時的電流、定常光電流および光電位の分極電位による変化は、式(6)~(8)で与えられる各部分電流の電位依存変化によって生じていると考えられる。式(6)および(7)における p_s および n_s はそれぞれ空間電荷層の電位差 ϕ_s の関数として次式で与えられる。

$$p_s = p_b \exp(e\phi_s / kT) \quad (14)$$

$$n_s = n_b \exp(-e\phi_s / kT) \quad (15)$$

ここで、 p_b と n_b は価電子帯と伝導帯バルクにおける正孔と電子の濃度である。式(8)中の k_s は次式のように Helmholtz 層の電位差 ϕ_H に依存すると考えられる⁽¹³⁾⁽⁴⁰⁾。

$$k_s = k_0 \exp(e\beta\phi_H / kT) \quad (16)$$

k_0 と β (~ 0.5) は定数である。表面状態の電子占有率 f_t も電位によって変化する、これは実験的には表面状態の容量 C_{ss} の変化から知ることができる。

$$C_{ss} = -eN_{ss}(df_t/d\phi_s) \quad (17)$$

Fig.7 に示した暗所における C_{ss} の変化から、 $E < 0.8 \text{ V}$

では $f_t = 1$ であると推定される。したがってこの電位範囲では、光照射直後における i_v は電位の上昇と共に増加し、一方で i_c は減少する。そのため表面状態への初期正孔蓄積速度は増大し、瞬時的電流および光電位は電位を増すほど大きくなる。電位が 1.0 V 以上になると C_{ss} は急激に増加することから、この電位域では電位の上昇と共に f_t は減少し、Fig.8(c) に示したように表面状態はイオン化するものと考えられる。そのため、表面状態への正孔のトラップ速度 i_v は低下し、瞬時的電流と光電位は減少する。一方で、表面状態のイオン化によって皮膜側の電荷密度は暗所においても増加し、これは式(13)の関係に従って Helmholtz 層の電位差 ϕ_H の増加を引き起こす。この様子を Fig.8(c) に示した。 ϕ_H の増加の結果、式(16)の k_s は増大し、そのため定常光電流は電位の上昇と共に増加する。また、Fig.8(c) のようなエネルギーバンド状態では k_s が大きいと表面状態から価電子帯への電子の逆移行 (Fig.8(c) の i'_c) によって、溶液中還元体の酸化反応が起こる。これが Fig.2 において見られるように 1.2 V 付近から暗電流が出現し、電位の上昇と共に急激に増加する原因であると考えられる。

照射光の強度が低くなると式(6)における p_s 値は減少するが、電子は主要キャリアであるため式(7)における n_s はほとんど変わらない。そのため、表面状態への正孔の蓄積速度は低下し、光電流の瞬時的な変化は小さくなり、光電位の変化速度も低下する。これが Fig.3 で見られるような $i-t$ および $V-t$ 曲線の光強度による変化として現われているものと考えられる。

光を遮断すると、光照射期間中に表面状態に蓄積された正孔は伝導帯の電子との再結合および溶液中の還元体の酸化反応に消費されることによって消滅する。この時の電流および電位の変化も、上述した光照射時の場合と同様に電荷密度の時間的変化を考慮することで説明することができる。

CVD- $\gamma-Fe_2O_3$ 薄膜の光電気化学的分極特性は Fe の不動態皮膜の特性⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾ と良く似ており、また電極インピーダンスの周波数応答特性とその電位依存性も Fe 不動態皮膜で得られている結果⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁴⁾ に類似している。したがって、以上に述べた CVD- $\gamma-Fe_2O_3$ 薄膜における光電流発生モデルは Fe の不動態皮膜に対しても適用できると考えられる。これらの Fe 酸化物薄膜の光電気化学的性質がバルクの Fe 酸化物と異なるのは、皮膜が薄いために光吸収によって発生する電子-正孔対の絶対数が少ないことによると考えられる。すなわち、式(6)における p_s はバルクの酸化物に比べると著しく小さな値であり、したがって光誘起正孔が価電子帯から表面状態を経由して溶液側へ移行する速度は遅く、定常光電流は極めて小さい。その結果、表面状態への正孔の蓄積によって起こる瞬時的な電流変化がより強調されて観察されるものと考えられる。バックリアクションが起こらないことも、光誘起正孔による酸化電流

が低い場合、反応の中間体や生成物の生成量が極めて少ないことを考えると理解できる。

3. 表面状態の成因

光照射時の瞬時的電流変化を時間積分することによって得られた電荷密度 Q_t より、表面状態に蓄積した光誘起正孔の密度 $N_t (=Q_t/e)$ を求めると、厚さ 5.7 nm の γ -Fe₂O₃ 皮膜では 1.05 V で $N_t = 1.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ の値が得られる。これは表面の全原子濃度 (約 $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$) の約 2% に相当する大きさであることから、正孔のトラッピングの原因となる表面状態の密度 N_{ss} はかなり高いことが推察される。実際の N_{ss} は、Fig.7 に示したような $C_{ss}-E$ 曲線が全電位範囲に渡って測定されていれば、これを電位に関して積分することにより求めることができる。本実験では 1.3 V より高い電位における C_{ss} は電流が大きいため測定できなかったが、暗所における $C_{ss}-E$ 曲線を 0.8~1.3 V の電位範囲で積分すると約 $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ になることから、 N_{ss} は少なくとも全表面原子密度の 10% 以上の値になると推察される。したがって、CVD- γ -Fe₂O₃ の表面状態は皮膜内に含まれる不純物イオンや欠陥に由来するものとは考えにくい。Fig.7 から明らかなように、表面状態の緩和時間は 2 ms~1 s と非常に長いことも考慮すると、この場合の表面状態は皮膜表面へのイオンの吸着に起因していることが考えられる。例えば、TiO₂ 電極においては、表面に吸着した OH⁻ イオンが表面状態を形成し、光照射による H₂O の酸化反応はこの表面状態を経由して起こると考えられている⁽²⁸⁾⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾。また、Cl⁻ イオンなどの他のアニオンの吸着も表面状態の成因として考えられている⁽³⁹⁾。CVD- γ -Fe₂O₃ における表面状態もこのようなアニオンの吸着に起因しているものと推察される。表面状態がイオンの吸着によるものであるならば、皮膜の光電気化学的特性は溶液の pH や電解質イオンの種類によっても変化すると考えられるので、このような点については今後検討する予定である。

V. 結 論

Pt 板上に MO-CVD 法で形成した γ -Fe₂O₃ 薄膜 (< 10 nm) にパルス光を照射した際の電流 i と電位 V の経時変化を、pH 6.0 の 1 kmol・m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中で分極電位を種々変えて測定した。得られた $i-t$ 曲線と $V-t$ 曲線の間の相互関係、ならびに光照射によって生じる電極インピーダンスの変化を解析することにより、CVD- γ -Fe₂O₃ 薄膜における光電流発生の機構を検討した。結果は次のようにまとめられる。

(1) CVD- γ -Fe₂O₃ 薄膜にパルス状の白色光を照射した際の $i-t$ 曲線には、光の照射-遮断直後にスパイク状のピークを生ずるトランジェント挙動が現れる。一方、 $V-t$ 曲線は照射光の波形に類似したパルス状の形状になる。照

射光の強度を低くすると、電流のトランジェントピークは消失し、 $V-t$ 曲線はのこぎり波状に変化する。

(2) 光照射直後に現れる瞬時的光電流のピーク値 $i_{ph,t}$ は分極電位の上昇と共に増加し、1.0 V 付近で極大値に達した後、これより高い電位では減少する。定常光電流 $i_{ph,s}$ は 0.8 V 以上の高い電位において現れ、電位の上昇と共に増加する。光電位 V_{ph} は $i_{ph,t}$ と同様の電位依存性を示す。

(3) 光照射-遮断時の瞬時的電流変化を時間積分すると $V-t$ 曲線と同じ形状の曲線が得られる。一方、 $V-t$ 曲線を時間微分すると $i-t$ 曲線と同じ形の曲線になる。この対応関係は光照射-遮断時に皮膜が充放電されることによって生じている。

(4) CVD- γ -Fe₂O₃ 薄膜電極のインピーダンスの周波数応答は、主として空間電荷層および表面状態に起因する二つの時定数の異なる緩和過程によって決定される。光を照射すると表面状態の容量は大きく増加し、その時定数は著しく減少するが、空間電荷層の容量は 1.0 V 以上の電位で僅かに増加するだけである。

(5) 光照射-遮断時に生ずる瞬時的な電流変化ならびに電位の変化は、光誘起正孔が表面状態にトラップされ、蓄積することによって起こる空間電荷層内の電荷分布の変化に起因している。一方、定常光電流は表面状態を経由した光誘起正孔による溶液中還元体の酸化反応によるものである。

文 献

- (1) R.K.Quinn, R.D.Nasby and R.J.Baughman: Mater. Res. Bull., 11(1976), 1011.
- (2) K.L.Hardee and A.J.Bard: J. Electrochem. Soc., 123(1976), 1024.
- (3) L.-S. R. Yeh and N. Hackerman: ibid., 124(1977), 833.
- (4) J.H.Kennedy and K.W.Frese, Jr.: ibid., 125(1978), 709.
- (5) J. S. Curran and W. Gissler: ibid., 126(1979), 56.
- (6) P. Iwanski, J. S. Curran, W. Gissler and R. Memming: ibid., 128(1981), 2128.
- (7) J.H.Kennedy, M. Anderman and R. Shinar: ibid., 128(1981), 2371.
- (8) J. C. Launay and G. Horowitz: J. Crystal Growth, 57(1982), 118.
- (9) J. E. Turner, M. Hendewerk, J. Parmeter, D. Neiman and G.A.Somorjai: J. Electrochem. Soc., 131(1984), 1777.
- (10) F. A. Benko, J. Longo and F. P. Koffyberg: ibid., 132(1985), 609.
- (11) L. C. Schumacher, S. Mamiche-Afara, M. F. Weber and M. J. Dignam: ibid., 132(1985), 2945.
- (12) J.H.Kennedy and K.W.Frese, Jr.: ibid., 125(1978), 723.
- (13) K. Itoh and J.O'M. Bockris: ibid., 131(1984), 1266; J. Appl. Phys., 56(1984), 874.
- (14) 原 信義, 山田 朗, 杉本克久: 日本金属学会誌, 49(1985), 640.

- (15) S.M.Wilhelm, K.S.Yun, L.W.Ballenger and N.Hackerman: J.Electrochem.Soc., 126(1979), 419.
- (16) U.Stimming: *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed. by M.Froment, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1983), p.477.
- (17) M.Froelicher, A.Hugot-Le Goff and V.Jovancicevic: *ibid.*, p.491.
- (18) K.L.Hardee and A.J.Bard: J. Electrochem. Soc., 122(1975), 739.
- (19) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43(1979), 992.
- (20) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会誌, 46(1982), 1156.
- (21) M.Tomkiewicz: J. Electrochem. Soc., 126(1979), 1505, 2220.
- (22) G.Nagasubramanian, B.L.Wheeler, G.A.Hope and A.J.Bard: *ibid.*, 130(1983), 385.
- (23) P.Allongue, H.Cachet and G.Horowitz: *ibid.*, 130(1983), 2352.
- (24) G.Nagasubramanian, B.L.Wheeler and A.J.Bard: *ibid.*, 130(1983), 1680.
- (25) K.L.Hardee and A.J.Bard: *ibid.*, 124(1977), 215.
- (26) F.P.Koffyberg and F.A.Benko: *ibid.*, 128(1981), 2476.
- (27) F.Möllers, H.J.Tolle and R.Memming: *ibid.*, 121(1974), 1160.
- (28) P.Salvador: J. Phys. Chem., 89(1985), 3863.
- (29) C.Gutierrez and P.Salvador: J. Electroanal. Chem., 187(1985), 139.
- (30) W.J.Albery, N.L.Dias and C.P.Wilde: J. Electrochem. Soc., 134(1987), 601.
- (31) A.J.McEvoy, E.Etman and R.Memming: J. Electroanal. Chem., 190(1985), 225.
- (32) A.J.McEvoy: *ibid.*, 195(1985), 207.
- (33) M.Etman and F.Levy: *ibid.*, 183(1985), 395.
- (34) H.J.Lewerenz, H.Gerischer and M.Lübke: J. Electrochem. Soc., 131(1984), 100.
- (35) K.Schröder and R.Memming: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89(1985), 385.
- (36) S.P.Perone, J.H.Richardson, S.B.Deutscher, J.Rosenthal and J.N.Ziemer: J. Electrochem. Soc., 127(1980), 2580.
- (37) E.Angelini, M.Maja and P.Spinelli: J. Physique, 38(1977), C5-261.
- (38) D.Laser and A.J.Bard: J. Electrochem. Soc., 123(1976), 1828.
- (39) K.Rajeshwar: *ibid.*, 129(1982), 1003.
- (40) D.Lincot and J.Vedel: J. Electroanal. Chem., 220(1987), 179.
- (41) J.H.Kennedy and M.Anderman: J. Electrochem. Soc., 130(1983), 848.
- (42) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, 41(1977), 306.
- (43) B.D.Cahan and C.T.Chen: J. Electrochem. Soc., 129(1982), 475, 921.
- (44) 安住和久, 大塚俊明, 佐藤教男: 日本金属学会誌, 49(1985), 729.
- (45) J.M.Kowalski, K.H.Johnson and H.L.Tuller: J. Electrochem. Soc., 127(1980), 1969.
- (46) P.Salvador: *ibid.*, 128(1981), 1895.
- (47) C.Gutierrez and P.Salvador: *ibid.*, 133(1986), 924.