

不锈钢载波钝化膜的半导体性质

张俊喜^{*·a} 乔亦男^b 曹楚南^{b,c} 张鉴清^{b,c} 周国定^a(^a 上海电力学院电化学研究室 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室 上海 200090)(^b 浙江大学化学系 杭州 310027)(^c 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 运用交流阻抗法和光电化学法研究了不锈钢载波钝化膜层的半导体性质. 讨论了交流阻抗测试中扰动频率的变化对 Mott-Schottky 曲线的影响, 讨论了不锈钢载波钝化膜的 n/p 型、杂质施主密度和平带电位等半导体性质, 同时结合光电化学法对交流阻抗测试结果进行了验证分析, 实验结果认为不锈钢载波钝化膜层具有与直流钝化膜层相似的半导体性质, 并通过膜层的组成结构对其半导体性质作了分析.

关键词 载波钝化, 钝化膜, 半导体性质, 不锈钢

Semiconducting Properties of Passive Film Formed on
Stainless Steel by Using A. V. PassivationZHANG, Jun-Xi^{*·a} QIAO, Yi-Nan^bCAO, Chu-Nan^{b,c} ZHANG, Jian-Qing^{b,c} ZHOU, Guo-Ding^a(^a Electrochemical Research Group, Shanghai University of Electric Power,
Key Laboratory of State Power Corporation of China, Shanghai 200090)(^b Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)(^c State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract Passive film formed on 304 stainless steel in 2.5 mol/L H₂SO₄ solution by using alternating voltage (A. V.) passivation have been investigated by measuring capacitance and photoelectrochemical parameters. The investigation of the effect of measure frequency on the slope of Mott-Schottky curve has been carried out. The photoelectrochemical measurements were consistent with the capacitance measurement. Analysis of the experimental results showed that the passive film formed 304 stainless steel by using A. V. passivation exhibits semiconducting properties. Using the simple model of semiconductor rather than the multi-donor level model can explain satisfactorily the semiconducting behavior of the film formed on 304 stainless steel by using A. V. passivation.

Keywords A. V. passivation, passive film, semiconducting properties, stainless steel

对不锈钢钝化膜的半导体性质的研究已有许多报道^[1-5], 人们认为不锈钢表面钝化膜具有半导体性质, 膜层表现为重掺杂, 高度简并的半导体性

质, 不锈钢钝化膜的半导体性质与膜层的化学组成及晶体结构有关, 也就是说与不锈钢基体的合金组分有关, 随着不锈钢中铁、铬的比例及添加的镍、钼

* E-mail: dyhx98@public6.stnet.cn

Received May 11, 2001; revised July 19, 2001; accepted September 18, 2001.

国家重点研究发展规划基金(No. G19990650)资助项目.

等元素的情况变化,膜层的施主杂质密度会发生改变,甚至会改变膜层的半导体类型.在光电化学测试中,由于膜层本身是重掺杂的、不定形的结构,在导带和价带间的禁带中有定域态存在,光电流会受到电极电位的影响并产生 Poole-Frenkel 效应.

目前对不锈钢钝化膜的半导体性质的文献报道中,不锈钢表面钝化膜层的制备均采用直流钝化,而且对这种情形下的不锈钢钝化膜的半导体性质已作了较全面的研究,但较少有对不锈钢载波钝化膜层的半导体性质进行研究的报道.自二十世纪 80 年代末曹楚南^[6]提出载波钝化理论以来,对载波钝化的研究已取得了较大的进展,我们在前期的研究中,已将载波钝化理论应用于不锈钢表面着色并获得成功,从而可取代含 Cr^{6+} 的着色工艺,以改善后者对环境造成的严重污染.对不锈钢载波钝化膜的半导体性质研究,可以认识膜层的其它性质如耐蚀性、色彩等,也可以通过膜层的半导体性质研究为膜层的生长机理提供依据,以拓宽钝化理论,具有一定的意义.

通常用交流阻抗法和光电化学法研究不锈钢钝化膜的半导体性质.前者用交流阻抗测得不锈钢表面钝化膜层的空间电荷电容随电极电位的变化,得出膜层的 Mott-Schottky 关系,以确定与膜层的半导体性质有关的参数如杂质施主密度、平带电位等.光电化学方法则是应用半导体光电化学原理,得出膜层的光电化学谱,从中解析出相关的参数如禁带宽度、空间电荷层厚度等;或测得光电流随电极电位的变化,判断膜层光电流的 Poole-Frenkel 效应、平带电位等性质.本文将通过应用交流阻抗法和光电化学法对不锈钢载波钝化膜层的半导体性质进行研究,旨在得出膜层的半导体性质特征,有利于进一步研究载波钝化膜层的生长机理.

1 实验

304 不锈钢成分为: $w(\text{Cr}) = 18.63\%$, $w(\text{Ni}) = 9.10\%$, $w(\text{C}) = 0.019\%$, $w(\text{Mn}) = 0.5\%$, 其余为 Fe (微量杂质不计).试样切割成直径 2 cm 的圆片,用引线引出,再用环氧树脂涂封,暴露面积为 1 cm^2 .

载波钝化样品的制备如文献^[6]所述.光电化学测量时,电解槽的研究电极处开一石英窗,以便入射光能通过电解槽射入研究电极表面.用于交流阻抗测试和光电化学测试所用溶液为 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液($\text{pH } 4.8$),阻抗测试和循环伏安测试均不在光照下进行.测量时,系统以铂片为辅助电极,饱和甘

汞电极为参比电极.

所有实验均在室温下完成(20°C).

交流阻抗测试仪器为 CHI660a 型电化学工作站(上海辰华仪器公司).频率对电容值的测定有较大的影响,本实验中为了便于同其它文献结果比较,除条件实验外,其它实验中应用频率均为 1 kHz .扰动正弦波幅值为 10 mV (Peak-to-Peak).光电化学测试装置包括:XD-1003 型 1 kW 氙灯光源(上海八一电影机械厂),WDG-A 型单色仪(四平市光学仪器厂),ND-4 斩光器(南京大学微弱信号检测技术开发研究中心)和 JZ3-204 型 X-Y 记录仪(上海自动化仪表二厂),恒电位仪为 PAR M273 型,光电流信号用 PAR 5208EC 型双相锁相检测器获得.光电化学测试方法为首先调节电极系统和光路,使研究电极的研究面垂直于入射光,并使入射光为最大光强,然后调节入射光波长使光电流响应最大,在此波长下进行电位扫描,扫描范围为 $-0.5 \sim 1.1 \text{ V}$ (vs. SCE),扫描速度为 0.1 mV/s ,光斩波器频率为 62 Hz ,通过锁相放大器以 X-Y 记录仪记录光电流响应.

2 结果与讨论

2.1 测量的频率影响

在测量中不同的频率值会直接影响到电容值的测定.图 1 是相同的电极系统在不同的频率下测得的 C_{sc}^{-2} 随电极电位 E 变化的情形,图中可以看出,各曲线上的 C_{sc}^{-2} 值均随着频率的增加而向低值方向移动.电容测量中频率对电容值的这种影响是一个普遍的现象.在文献中均或多或少地提到了这一问题并对其产生的根源作了分析, Tench^[7], Paola^[8,9], Delnick^[10] 等对此问题作了系统分析,认为电容数据对频率的依赖关系是由于频率弥散引起的,究其原因则可能是由于电极的边缘效应、晶界效应、慢的表面态或空间电荷区中一些载流子的慢响应等引起.在本实验中由于膜层中可能会有少量的可动离子,这些离子在交流电场中的移动需要一定的时间,所以对上述的分析中的“慢响应”是可以理解的.在大多数的文献报道中,均不约而同地将测量频率定在 1 kHz ,为了便于比较,本实验中也把测量频率设定在 1 kHz .将图 1 中的各曲线在耗尽层区进行线性拟合,将拟合所得各直线与横轴的交点(即平带电位 E_{FB})在一定范围内不随频率而变化,但在较大的频率范围之间,平带电位仍有差异,在图 1 中所得结果为 $f = 0.5 \text{ kHz}$, $E_{\text{FB}} = 0.209 \text{ V}$; $f = 1 \text{ kHz}$, $E_{\text{FB}} = 0.218 \text{ V}$; $f = 5 \text{ kHz}$, $E_{\text{FB}} = 0.253 \text{ V}$,平带漂移可能

与 Helmholtz 电双层的影响有关^[11]. 在测量空间电荷电容时,一般是忽略表面双电层电容的,但当空间电荷电容很大时,忽略双电层电容则会平带电位的漂移.

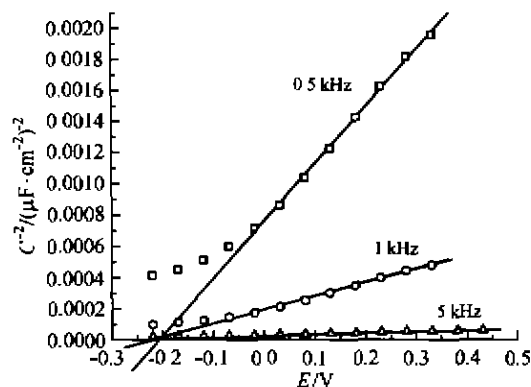


图1 SS304 不锈钢载波钝化膜在不同测试频率下的 Mott-Schottky 图

Figure 1 Mott-Schottky plot obtained at different frequency for passive film formed on SS304 by A. V. passivation

2.2 不锈钢载波钝化电极的 Mott-Schottky 图

图2是不锈钢载波钝化电极的电容随电极电位变化图和转换后得出的 Mott-Schottky 图,电极电位在 $-0.5 \sim 1.1$ V 之间往返扫描,从曲线的形状来看,膜层表面空间电荷电容在设定的电极电位范围内变化很大,根据整个曲线变化趋势可以看出,从阳极方向扫描时,电极表面从富集层经过耗尽层发展到反型层最后进入深度耗尽层.根据实验结果可以将其划分为4个区,在Ⅰ区($-0.5 \sim -0.1$ V)膜层表现为富集层,膜层表面的可动载流子与溶液中离子之间的距离很小,富集层电容很大,从图2b来看,该区域在范围内 Mott-Schottky 曲线表现为小段直线,斜率为负,呈 p 型半导体性质,电极电位正移则进入Ⅱ区($-0.1 \sim 0.4$ V)膜层在该区域内表现为耗尽层,此时由于膜层中多数载流子能带中的可动载流子与溶液之间的距离增大,使得电容减小;膜层在范围内的 $C^{-2}-E$ 的关系呈线性,斜率为正,说明膜层表面在此电位区间呈 n 型半导体性质,膜层在Ⅲ区($0.4 \sim 0.9$ V)表现为反型层,所谓反型层是由于表面多数载流子很贫乏,此时在表面附近的少数载流子作为空间电荷而存在,这样膜层由 n 型转变为 p 型,当形成反型层时,少数载流子位于表面,此时电容值很高;从图2b的 Mott-Schottky 曲线来看直线段斜率为负,则呈 p 型半导体性质,电极电位继续向阳极方向移动时,电极电位已进入膜层的过钝化区,膜层则进入深度耗尽层(Ⅳ区 $0.9 \sim 1.1$ V),电容值会

急剧减小.从图2b的 Mott-Schottky 曲线中Ⅳ区的斜率来看仍为 n 型,但该区间内膜层表面发生了很大的变化,膜层会发生氧化性溶解,这时所谓的少数载流子会消耗在表面的反应中而不会积聚在表面上,表面的平衡状态遭到破坏.当电极电位回扫时,由于膜层表面遭到破坏,在回扫的过程中,表面处于“恢复”状态,电容值较小,直到耗尽层电位区间才表现出与原来接近的性质.对耗尽层区的直线进行拟合,延长线交与横轴,得出平带电位 $E_{FB} = -0.216$ V. 对电位回扫时的 $C^{-2}-E$ 曲线,由于经历了氧化性溶解,膜层表面组成结构发生变化,所以在耗尽区的斜率变化也很大,通过拟合,其平带电位为 $E_{FB} = -0.106$ V,且斜率增大.根据 Mott-Schottky 关系式,斜率增加,就意味着杂质施主密度减小,这主要归结于高电位下的氧化,使膜层表面较低价的金属氧化物或氢氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 等,氧化为 Fe_2O_3 , CrO_3 (或 CrO_4^{2-}),使价态升高所致.

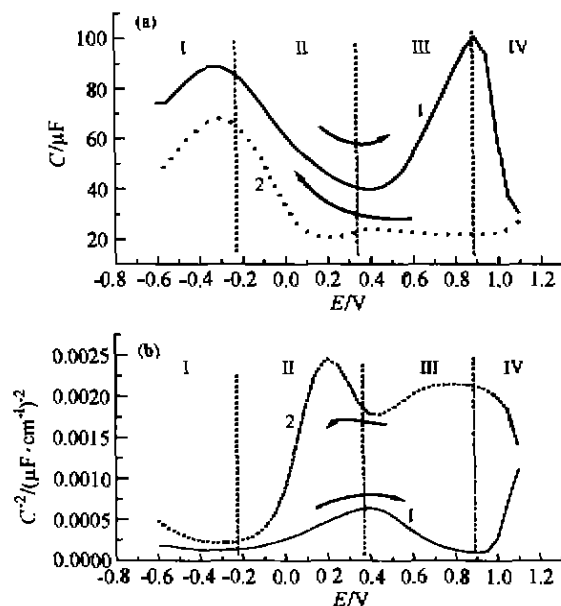


图2 SS304 不锈钢载波钝化膜在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中的电化学电容测量

1—阳极方向扫描;2—阴极方向扫描.(a) $C-E$ 图, (b) $C^{-2}-E$ 图
Figure 2 Electrochemical capacitance measured in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution for passive film formed on SS304 by A. V. passivation

1—In the anodic direction; 2—in the cathode direction.

(a) Plot of C vs. E ; (b) plot of C^{-2} vs. E

不锈钢载波钝化膜层是一个复杂的混合物,主要由铁、铬、镍的氧化物组成,在考虑其半导体性质时,可以将膜层的组分简化分类为较低价态的氧化物[如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 等]和较高价态的氧化物[如

CrO_3 (或 CrO_4^{2-}), Fe_2O_3 等], 在膜层表面较低价态的氧化物充当掺杂施主, 在电场作用下电离产生空间电荷层, 随着电极电位的变化, 膜层表面两种组分的量在发生变化, 直至到更高的电位, 膜层表面发生氧化性溶解而遭到破坏. 图 3 是不锈钢载波钝化膜层在相同溶液中的循环伏安曲线. 从正扫方向来看, 电极电流随着电位的正移经历了由负到正的过程, 膜层中组份随电位正移发生氧化反应; 而电位向负的方向扫描时, 电流表现为由负到正的过程, 此过程中膜层组份中的高价氧化物将发生还原, 向低价氧化物转化. 从曲线中电流随电位的变化与所得的电容随电极电位的变化趋势相一致的.

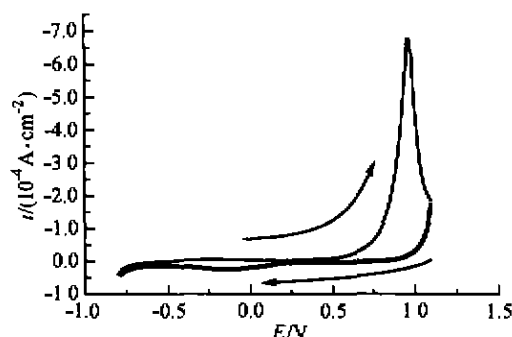


图 3 SS304 不锈钢载波钝化膜在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中的循环伏安图

Figure 3 Cyclic voltammogram of film formed on SS304 by applying A. V. passivation in 0.5 mol/L Na_2SO_4

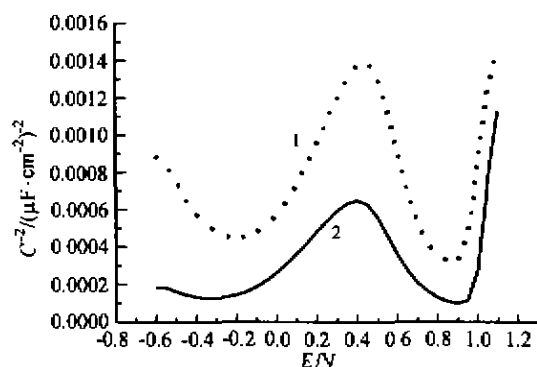


图 4 载波钝化膜层和直流钝化膜层的 Mott-Schottky 图

Figure 4 Plots of C^{-2} vs. E for passive film formed on SS304 passivated by applying different method

1— D. C. passivation; 2— A. V. passivation

图 4 是载波钝化膜层和直流钝化膜层的 Mott-Schottky 图. 从图中比较来看, 直流钝化膜层表面电容比载波钝化膜层表面电容要小, 斜率较大, 根据

Mott-Schottky 关系, 空间电荷电容 C_{SC} 与电极电位 E 之间满足下列关系

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right)$$

将 C_{SC}^{-2} 对电极电位作图, $C_{SC}^{-2} \sim E$ 应呈线性, 平带电位 E_{FB} 可由耗尽层的电位外推至电位轴的交点而得, 同时由斜率可求出膜层的空间电荷密度 N_{SC} , 即杂质施主或受主的密度.

计算所得的杂质施主密度值如表 1 所示.

表 1 由 Mott-Schottky 曲线所得各膜层杂质施主密度和平带电位的计算值

Table 1 The calculated value of the doped donor densities and the flatband potential from different passive film by Mott-Schottky curve

膜层类型	斜率 k	杂质施主密度 N_D/cm^{-3}	平带电位 E_{FB}/V
载波钝化样品	0.00115	$9.05 \text{ E}20$	-0.216
直流钝化样品	0.00228	$4.56 \text{ E}20$ ($2.54 \text{ E}20^*$)	-0.218

* 文献[12]值

关于上表中的计算需作一些说明, 首先是介电常数的选取, 由于膜层很薄, 对其介电常数的测定较难, 一般在计算中都以膜层中组分相对应的本体氧化物的介电常数作为近似值来计算, 在钝化膜表面杂质施主密度的计算中, 各文献对介电常数的取值也不尽相同^[8,12,13], 一般在 10~15 范围内, 在本计算中则取常用值 12. 这样的情况下, 说明计算值是准定量的. 将此计算值与其它关于不锈钢钝化膜半导体性质的文献报道值相比较, 在数量级上是一致的. 其次, 平带电位计算时, 没有考虑 Mott-Schottky 关系中的 kT/q 项, 该数值在常温下约为 25 mV.

为了与文献[12]比较, 直流钝化样品是在 0.8 V 的电位下制备的, 电解液与载波钝化所用相同. 在该电位下不锈钢表面的金属离子可转化为较高价态的氧化物, 所以杂质施主密度值较低, Hakiki^[12]经 AES 分析认为直流钝化膜层的结构是由内层富铬的氧化物和外层富铁的氧化物组成的, 在钝化电位下 (0.8 V) 膜层的主要组成为 Fe_2O_3 , CrO_3 或 CrO_4^{2-} 等氧化物, 在耗尽层区, 有部分 Fe_2O_3 , CrO_3 或 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 Cr_2O_3 , 但仍只是膜层表面原子层次的转化, 所以其杂质施主密度较小. 计算所得的密度值比 Hakiki 的计算值大些.

2.3 光电化学测试

图 5 是不锈钢载波钝化电极的光电流响应随电极电位变化的曲线.

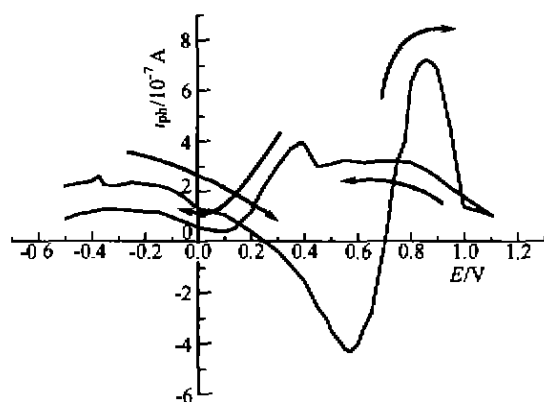


图5 SS304 不锈钢载波钝化膜光电流随电极电位变化
Figure 5 Potential dependence of the photocurrent of passive film formed on SS304 by A. V. passivation

从图中光电流的变化来看,电极电位从 -0.6 V 向阳极方向扫描时,光电流为阳极电流,且随电极电位的增加逐渐减小,可见该电位区间膜层表现为 n 型半导体性质,直到电极电位 $E = 0.25\text{ V}$ 时,光电流减小至零,在 $0.25\text{ V} \sim 0.7\text{ V}$ 这一电位范围内光电流为阴极电流,则该区间膜层表现为 p 型半导体性质,随着电位的增加光电流又转为阳极电流且大幅上升而后又大幅下降,在这一区间的光电流变化比较复杂,可能涉及到深能级定域态的激发.将上述光电流的变化情况与交流阻抗测试结果相比,两者在总的趋势上是一致的.光电流变化中的阴极电流反映该区间为 p 型半导体,这与交流阻抗测试结果中的反型层性质相一致,只是电位区间发生了漂移,光电流测试结果比交流阻抗测试结果负移约 0.2 V ,按照这样的漂移值来计算,根据交流阻抗测试的平带电位结果,在光电流测试中,在 -0.4 V 处应该有一零值,即平带电位下光电流为零.但从光电流测试结果来看并没有出现零值,这种现象的产生可能是由于在膜层中大量的缺陷及定域态等存在造成的,在接收光照后会通过热电子到导带流向基体而产生阳极电流,因为对金属/半导体的接触界面,半导体中的电子进入金属的位垒很低,上述过程较易实现.所有这些情况使平带电位下产生光电流,从光电流的变化趋势,在电极电位继续负移时,光电流逐渐减小,这一趋势是符合 Poole-Frenkel 效应规律的,即电场负移会抑制上述电子空穴对的分离或移动.在回扫时整个过程的光电流都是阳极电流,与正扫相对应的 p 型区并没有出现只是在电位继续负移时光电流开始下降,与交流阻抗测试结果中回扫情况比较,均出现和正扫不相一致的现象;说明膜层经历了较高位的氧化后,膜层中的组分发生了改变,部分较低

价态的金属氧化物或氢氧化物[如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3]转化为较高价态的金属氧化物[如 Fe_2O_3 , CrO_4^{2-}],光照激发产生电子空穴对时,部分电子被作为受体的高价氧化物接受,由此而产生的空穴电流使阳极电流减小.

2.4 不锈钢载波钝化膜层的半导体性质分析

交流阻抗和光电化学的测试结果表明,经载波钝化着色的不锈钢表面钝化膜层表现出了半导体的性质,在耗尽层区 Mott-Schottky 曲线中正的斜率和该区间相应的阳极光电流显示,膜层具有 n 型半导体的特征.根据 Mott-Schottky 曲线进行计算,得出膜层中掺杂施主密度的数量级为 $10^{20}/\text{cm}^3$,说明膜层属于重掺杂型半导体. Mott-Schottky 曲线测试中的频率弥散效应表明膜层中有着较复杂的载流子组成,可能涉及到表面态及可移动离子电荷^[7],也说明膜层应是一非晶态结构至少是高度无序的^[14,15].从实验中对直流钝化与载波钝化两类膜层的研究结果表明,两者在总的行为上(掺杂施主密度、随电极电位的变化)是相近的,在研究不锈钢直流钝化膜的化学组成结构与交流阻抗测试和光电化学测试之间的关系时,文献[12]对膜层的组成作了 AES 分析,认为膜层是由富铬氧化物的内层和富铁氧化物的外层组成的,且得出钝化膜层在各电位区间响应的不同是由于内层和外层分别作为主要影响因素的结果;这种分析方法忽略了膜层的整体性,没有考虑到膜层各组分在不同电位下的变化,有一定的片面性.不锈钢载波钝化膜层表面主要是组成基体的各金属离子的水合氧化物或氢氧化物,而内层则主要是致密的各金属的氧化物^[16].在分析膜层的半导体性质时,可忽略各金属元素的个性,将其作为一个整体来考虑,即膜层表面的组成可以简化为由较低价态的金属氧化物[如 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 离子的氧化物或氢氧化物]和较高价态的金属氧化物[如 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Ni}(\text{III})$ 离子的氧化物或氢氧化物]组成,而且由于有水合物的存在,因此膜层中还应有一部分可移动离子电荷.这样不锈钢钝化膜表面空间电荷层的形成应为:(1)由于电场或溶液的作用,较低价态的组成作为掺杂施主,进一步电离,电子进入导带而离子化的施主则作为空间电荷贡献于空间电荷层;(2)根据 Clayton 的偶极模型^[17],由于膜内层和外层的离子选择性不同,会使膜中可动离子选择性迁移也贡献于空间电荷层;(3)其它如表面态的电荷改变等.

从交流阻抗测试得出的平带电位可以认为是由组成膜的各氧化物的平带电位 $E_{\text{FB},i}$ 和各氧化物的

分量 n_i 共同作用的结果:

$$E_{FB} = \sum E_{FB,i} \cdot n_i$$

膜层中的施主密度 N_D 则是可电离的较低价态的金属氧化物和其它可动电荷的总和.

Dean 和 Stimming^[18] 从理论上分析了具有多个不连续能级施主的半导体的 Mott-Schottky 曲线. 对具有两个不连续能级的施主的情况下理论计算得出如图 6 所示的 Mott-Schottky 曲线 (ABCD 段), 从曲线形状看与本实验所得的 Mott-Schottky 曲线 (ABCD') 很相似, 在不锈钢钝化膜的半导体性质的研究报道中也有提到膜层多能级施主的情形^[12,15], 但将本实验所得结果 (如图 2b 正向扫描段) 与图 6 相比较会发现不尽相同, 根据 Dean 和 Stimming 的理论, 图中 CD 段的斜率与多能级态中的第一能级和第二能级的施主密度相关而 AB 段的斜率与第一能级的施主密度相关, 根据 Mott-Schottky 关系式, 各线段的斜率与施主密度的大小成反比, 也就是说, CD 段的斜率应小于 AB 段斜率, 图 6 中是符合这一情况的. 而在本实验中所得的任何情况下的 Mott-Schottky 曲线均与上述结论不同, 即在高电位段的 Mott-Schottky 线 (图中 CD' 段) 的斜率反而比耗尽层区的 Mott-Schottky 线段的斜率高. 这样看来, Dean 和 Stimming 提出的模型不适合分析本实验中的情况.

从本实验中相应的光电化学分析表明, 随着电极电位向阳极方向移动, 光电流经历了一段阴极电流, 该电位区间与相应的 Mott-Schottky 曲线中出现反型层的电位区间很接近. 按照半导体理论, 反型层的形成是由于电极电位升高而过多地取出多数载流子, 而使能带严重弯曲, 使价带提供部分多数载流子, 即“空穴注入”. 对于不锈钢载波钝化膜层, 在出现反型层相应的电位段 (0.4 ~ 0.9 V vs. SCE) 膜层中较低价态的氧化物会由于电位升高, 使费米能级 E_F 进入到价带 E_V 以下, 使膜层表面低价氧化物因价电子被进一步电离而升价, 同时产生大量的电子空穴来满足空间电荷层的要求^[19]. 这时膜层表面形成具有高电导率的高价氧化物, 因此这一层电场强度相对较小, 使空间电荷层的厚度降低, 空间电荷电容增加. 从这一情况来看, 用经典的半导体理论来解释膜层的半导体性质却能得到一致的结果. 因此可以认为膜层中由于各氧化物呈非晶态, 各能级相近使之形成一连续的单一能级. 在交流阻抗测试中表现出了从富集层到极度耗尽层的过程, 而不是像 Dean 和 Stimming 提出的膜层具有多个不连续多能级施主模型的情形.

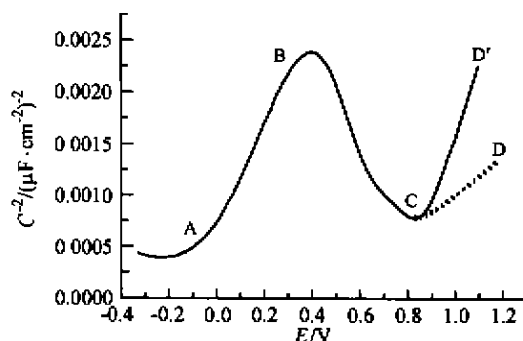


图 6 本实验所得 Mott-Schottky 曲线 (ABCD) 与文献 [16] 中的 Mott-Schottky 数学模型 (ABCD') 的比较

Figure 6 Comparison of Mott-Schottky plots between that in the case of model of ref. [16] (ABCD') and in our measurement (ABCD)

光电流测试时, 在高电位区出现的大电流则是因为随着电极电位的升高, 电场强度增大, 使光生电子-空穴对在电场作用下移向导带的效率提高. 在光的作用下, 产生电子-空穴对沿电场迁移, 电子沿电场方向, 空穴沿电场反方向迁移, 在此过程中将会发生电子空穴对的复合, 而另一部分则进入导带生成光电流, 对零电场条件下, 载流子逸出几率很小, 以致最终又复合; 当电场增加时, 电子沿电场方向, 空穴沿电场反方向的电离能降低, 使载流子逸出的几率增加, 光电流随电极电位的升高而增大. 不过当电极电位继续增加时, 由于膜层的组成发生变化, 光电流又开始下降.

4 结论

1. 载波钝化膜层的 $C^{-2} \sim E$ 曲线在耗尽区呈线性. 由 Mott-Schottky 关系得出膜层表现为重掺杂的 n 型半导体特征. 掺杂密度数量级为 $10^{20}/\text{cm}^3$, 平带电位约为 -0.2 V (vs. SCE).

2. 载波钝化膜层的光电流随电极电位的变化而变化, 具有 Poole-Frenkel 效应.

3. 从载波钝化膜层的 Mott-Schottky 曲线来看, 不锈钢表面的载波钝化膜层随电极电位由负向正 (-600 ~ 1100 mV vs. SCE) 依次表现为富集层、耗尽层、反型层和极度耗尽层. 光电化学测定所得 $i_{ph} \sim E$ 能较好地与 Mott-Schottky 关系相符合.

4. 在 Mott-Schottky 曲线测定中发现载波钝化膜层的电容测定具有频率弥散效应. 在所用频率范围内 (500 ~ 5000 Hz), 平带电位 E_{FB} 不随频率而变化.

5. 载波钝化膜层的半导体性质特征表现为一连续能级, 可能是由于膜层的重掺杂和高度无序使各能级发生简并所致.

References

- 1 Sato, N. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 225.
- 2 Hoppe, H. H.; Sloehblow, H. H. *Surf. Interface Anal.* **1989**, *14*, 121.
- 3 Stimming, U. *Electrochim. Acta*. **1986**, *31*, 415.
- 4 Schmuki, P.; Böhm, H. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *119*, 1908.
- 5 Schmuki, P.; Büchler, M. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3336.
- 6 Zhang, J.-X.; Chen, J.; Cheng, S.-S.; Qiao, Y.-N., Cao, C.-N. *Chin. J. Corros. Prot.* **1999**, *19*, 167 (in Chinese).
(张俊喜, 陈健, 程胜松, 乔亦男, 曹楚南, 中国腐蚀与防护学报, **1999**, *19*, 167.)
- 7 Tench, D. M.; Yeager, E. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 164.
- 8 Paola, A. D. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 203.
- 9 Di Paola, A.; Di Quarto, F.; Sunseri, C. *Corros. Sci.* **1986**, *26*, 935.
- 10 Delnick, F. M.; Hackermann, N. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 732.
- 11 De Gryse, R.; Gomes, W. P.; Cardon, F.; Vennik, J. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 711.
- 12 Hakiki, N. E.; Belo, M. D. G. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3821.
- 13 Fiorino, M. E. G.; Schmid, G. M. *Corros. Sci.* **1980**, *20*, 313.
- 14 Peter, L. M. *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 1073.
- 15 Simões, A. M. P.; Ferreira, M. G. S. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 82.
- 16 Zhang, J.-X.; Chen, J.; Qiao, Y.-N., Cao, C.-N. *Trans. Inst. Met. Finish.* **1999**, *77*, 106.
- 17 Brooks, A. R.; Clayton, C. R.; Doss, K.; Lu, Y.-C. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2459.
- 18 Dean, M. H.; Stimming, U. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 135.
- 19 Song, G.-L.; Cao, C.-N.; Lin, H.-C. *Chin. J. Corros. Prot.* **1993**, *13*, 1 (in Chinese).
(宋光铃, 曹楚南, 林海潮, 中国腐蚀与防护学报, **1993**, *13*, 1.)

(A0105112 SHEN, H.; ZHENG, G. G.)