

环氧树脂/碳钢电极在硫酸溶液中的半导体导电行为

王超¹ 钟庆东^{1,*} 周国治^{1,2} 鲁雄刚¹

(¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; ²北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用电位-电容测试和 Mott-Schottky 分析技术研究了环氧树脂/碳钢电极在 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸中腐蚀失效过程中的半导体导电行为. 环氧树脂在刚刚浸入溶液时(10 min)为绝缘体, 随着浸泡时间延长, 由于离子的腐蚀, 环氧树脂外层逐渐转变为 *n* 型半导体. 半导体层中的载流子密度随着浸泡时间的延长而增大, 载流子由浸泡 7 h 约 10¹⁰ cm⁻³ 增大到 48 h 的约 10¹² cm⁻³ 数量级, 浸泡 48 h 以内涂层没有完全转变为半导体, 碳钢表面包括环氧树脂层在浸泡 7-48 h 期间为 MIS(metal-insulator-semiconductor)结构. 此 MIS 结构空间电荷层在 -0.5 - 0.5 V 内处于反型状态, 反型层内的载流子为空穴. 在较低频率下测得空间电荷层电容为反型层电容和耗尽层电容的串联电容, 随电位升高而减小; 较高频率下测得空间电荷层电容仅为耗尽层电容, 不随极化电位变化. 该 MIS 结构的电位-电容特性曲线与理想 MIS 结构相比发生了阳极漂移.

关键词: 环氧树脂; Mott-Schottky 分析; 腐蚀; 半导体行为; MIS 结构; 反型态

中图分类号: O649

Semiconducting Behavior of Epoxy Resin/Carbon Steel in Sulfuric Acid Solution

WANG Chao¹ ZHONG Qing-Dong^{1,*} CHOU Kuo-Chih^{1,2} LU Xiong-Gang¹

(¹School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China;

²School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: Semiconductor behavior of epoxy resin coated on carbon steel immersed in 0.5 mol·L⁻¹ sulfuric acid aqueous solution during its degradation was investigated. Potential (*U*)-capacitance (*C*) measurement and Mott-Schottky analysis technology were utilized to understand the coat's conduction mechanism during its degradation in the electrolyte. The epoxy resin film was still an insulator in the initial immersion stage (10 min), but its outer layer (the side that contacts with solution) gradually changed into *n* type semiconductor due to the corrosion with growing immersion time. Charge carrier density of this semiconductor film increased by degrees with extension of immersion time from 10¹⁰ cm⁻³ at 7 h to 10¹² cm⁻³ at 48 h approximately. Between 7 h and 48 h, the organic film had not entirely transformed into semiconductor but only the outer side, and the inner was still insulator. Therefore, an MIS structure (metal-insulator-semiconductor) was generated. The result indicated that this MIS structure was in inversion state between -0.5 V and 0.5 V, and carrier charges were electron holes in inversion layer. The measured space-charge capacitance was series capacitance of inversion layer capacitance and depletion layer capacitance at relatively low frequency. The capacitance value decreased with growing polarization potential. The measured capacitance at relatively high frequency was only the depletion layer capacitance and remained constant in the total scanning potential region. An anodic drift occurred about the *C-U* characteristic curve of the MIS structure.

Key Words: Epoxy resin; Mott-Schottky analysis; Corrosion; Semiconductor behavior; MIS structure; Inversion state

Received: January 7, 2008; Revised: March 26, 2008; Published on Web: April 28, 2008.

*Corresponding author. Email: qdzhong@shu.edu.cn; Tel: +86133 9131 2191.

国家自然科学基金(50571059、50615024)、2007 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0536)和教育部创新团队计划(IRT0739)资助

金属表面覆盖涂层是一种有效的防腐蚀方法, 所以对于各种涂层防腐性能和腐蚀机理的研究是腐蚀领域的热门话题. 对于涂层的研究前人已经作了大量工作, 各种研究涂层的新方法也层出不穷^[1-6], 例如, 电化学方法有 EIS, LEIS, 动电位极化曲线法, 开尔文探针法等, 表面表征方法有 SEM, XRD, 显微拉曼光谱法等. 此外, 徐永祥等^[7]用石英晶体微天平为工具, 研究了涂层中的扩散传输行为, Hamada等^[8]通过对有机涂层的直流电阻测量, 证明了涂层在失效过程中, 其电导率增加是由于涂层中水分子引起的离子迁移, 室温下其表观活化能为 2 eV. 但是, 对于涂层在失效过程中的导电类型仍没有一个较为合理的阐释. Zhong 等^[9]在进行了防锈油/不锈钢电极在 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸钠水溶液中的电位-电容测试后, 数据经过 Mott-Schottky 分析, 认为在防锈油失效过程中存在一个从绝缘体向半导体转变的过程, 防锈油在失效过程中由于离子侵蚀产生了空间电荷层. 弄清是否其他有机涂层在失效过程中也具有类似的半导体现象, 对于有机涂层的失效机理研究有重要意义. 本文应用电容-电位测量和 Mott-Schottky 分析技术探讨了涂覆环氧树脂的碳钢电极在 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸溶液中的半导体导电行为.

1 实验方法与原理

将 $\Phi 12$ mm, 高 1 cm 的 20# 碳钢柱, 经除油、除锈处理, 其中一个横截面焊接 15 cm 塑料皮包覆的铜导线后, 碳钢柱外部包覆 $\Phi 16$ mm, 长 2 cm 的 PVC 工程塑料管, 使另一个圆柱横截面与其中一个塑料管环截面同心, 共面, 在塑料管和碳钢柱之间灌注环氧树脂, 凝固后打磨, 露出未接导线的圆柱横截面作为工作面, 用金相砂纸逐级打磨并抛光至 800 目, 用去离子水、无水乙醇、去离子水依次清洗, 在空气中干燥后即成碳钢裸露电极. 所用环氧树脂为市售产品(南京溧水蒲塘桥造漆厂生产), 以邻苯二甲酸二丁酯为溶剂, 乙二胺为固化剂, 环氧树脂、溶剂、固化剂质量比为 40:5.6:2.8. 在环氧树脂中加入溶剂搅拌均匀, 50 °C 恒温, 待气泡消失, 加入固化剂缓慢搅拌均匀, 将环氧树脂涂覆在碳钢裸露电极工作面, 膜厚度由体积控制约(50±2) μm , 待膜流平, 水平放入干燥箱, 35 °C 恒温干燥 24 h 后即成涂膜电极. 电化学实验在三电极体系中进行, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 被测体系在水浴锅中恒温 30 °C. 试验用化学药品均为分析纯, 溶液用去离子水配

制. 电极浸入溶液中, 在不同浸泡时间进行电位-电容测试, 测试仪器为 CHI660C 型电化学工作站(上海晨华公司生产), 测得数据经处理分别转化为相应的 Mott-Schottky 图和相角-电位的关系图.

文献结果^[10-14]表明, 电极表面的半导体膜处于电解质溶液中, 半导体膜有耗尽的空间电荷层存在时, 其电容符合著名的 Mott-Schottky 公式.

$$\text{对于 } n \text{ 型半导体有: } \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} (U - U_{fb} - \frac{k_B T}{e}) \quad (1)$$

$$\text{对于 } p \text{ 型半导体有: } \frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_A} (U - U_{fb} - \frac{k_B T}{e}) \quad (2)$$

其中 C_{sc} 为空间电荷层电容, ε 为半导体的介电常数(本文取 15.6 F·m⁻¹)^[9], ε_0 为真空介电常数(为 8.854×10⁻¹² F·m⁻¹), e 为电子电量, N_D , N_A 分别为供体和受体密度, 对掺杂半导体来说, 载流子密度与供体密度或受体密度大致相等, U 为外加电位, U_{fb} 为平带电位, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 所以, 通过电位-电容测试得到 C_{sc}^{-2} 与外加电位 U 的直线关系, 根据斜率可以求得 N_D 和 N_A , 根据截距可求得平带电位, 同时 Mott-Schottky 图也反映半导体的 $C-U$ 关系.

2 结果与讨论

2.1 裸露碳钢电极在硫酸溶液中的半导体现象

如图 1 所示, 裸露碳钢电极在 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸溶液中浸泡 1 h 之前, 其空间电荷层电容随着电位的升高而逐渐增加, 但是在浸泡 3 h 后, 其电容却不再随着电位的变化而变化. 图中 $C^{-2}-U$ 数据经直线拟合其斜率为负, 且随着浸泡时间的延长而逐渐减小, 浸泡 3 h 后斜率不再有明显的变化. 众所周知, 电容随极化电位发生变化是半导体在溶液中的特有

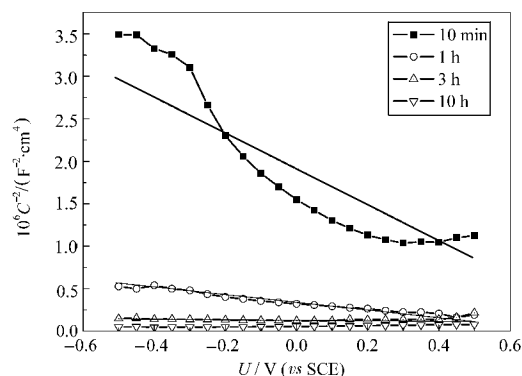


图 1 裸露碳钢电极在硫酸溶液中 1000 Hz 下的 Mott-Schottky 图

Fig.1 Mott-Schottky plots of naked carbon steel obtained at 1000 Hz in 0.5 mol·L⁻¹ sulfuric acid solution for different immersion times

性质, 碳钢电极在浸泡初期, 电容随着电位发生变化, 说明碳钢电极在浸泡初期表面存在一层半导体膜. 碳钢在浸入溶液之前与空气接触, 所以表面氧化产生氧化膜, 文献中^[11-14]报导碳钢表面的氧化物为半导体. 由于浸泡1 h之前 $C^{-2}-U$ 数据拟合斜率为负, 故推断此氧化层的半导体类型为 p 型. Mott-Schottky 曲线斜率逐渐变小, 说明随着浸泡时间的延长, 氧化膜层的载流子密度逐渐增大. 随着浸泡时间继续延长, 碳钢表面的电容不再随极化电位变化, 表明3 h后, 碳钢表面氧化膜已完全被硫酸溶解, 碳钢表面电容仅剩双电层电容的贡献, 也就是说, 3 h后碳钢电极为纯金属导体电极.

2.2 裸露碳钢电极与涂膜电极的相角比较

从图2碳钢裸电极和涂膜电极不同频率的相角测量数据可以看出, 在碳钢表面氧化膜层被溶解成为纯金属导体电极以后, 其交流阻抗测试的相位角在中频区范围内均在 0° 附近, 说明阻抗谱复平面内碳钢裸电极的表面阻抗虚部接近于零, 碳钢电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡10 h, 交流阻抗谱表现出纯电阻的特征. 而涂膜电极相位角在中频范围内

却在 -90° 附近, 说明此涂膜电极的阻抗谱中阻抗的实部为零, 而且随着频率增加, 趋向于 -90° . 涂膜电极与碳钢纯金属导体电极阻抗谱中相位角存在巨大差异, 说明两者的导电机理不同. 标准的绝缘体其阻抗谱中相位角是 -90° , 且不随频率的变化而变化, 显然涂膜电极不是标准的绝缘体电极, 而又与纯导体不同, 据此推论, 我们认为涂膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡失效过程中的导电机理为半导体导电, 其表面电容受半导体空间电荷层电容的影响.

2.3 涂层半导体载流子密度与浸泡时间的关系

由图3可知, 涂层在硫酸溶液中浸泡初期(10 min)其电容不随电位变化, 说明此时的涂层内部不存在空间电荷层, 表面电容仅仅是涂层/溶液界面 Helmholtz 层电容的贡献, 涂层在此刻近似为绝缘层. 随着浸泡时间的延长, Mott-Schottky 曲线逐渐倾斜, 电容随着极化电位的增大而逐渐减小, 经 Mott-Schottky 分析拟合的直线斜率为正值, 并且浸泡48 h前, 随着浸泡时间的延长直线斜率逐渐减小. 此现象说明, 随着浸泡时间的延长, 溶液中的水和离子逐渐渗透进入涂层, 使有机涂层中掺杂了电子供

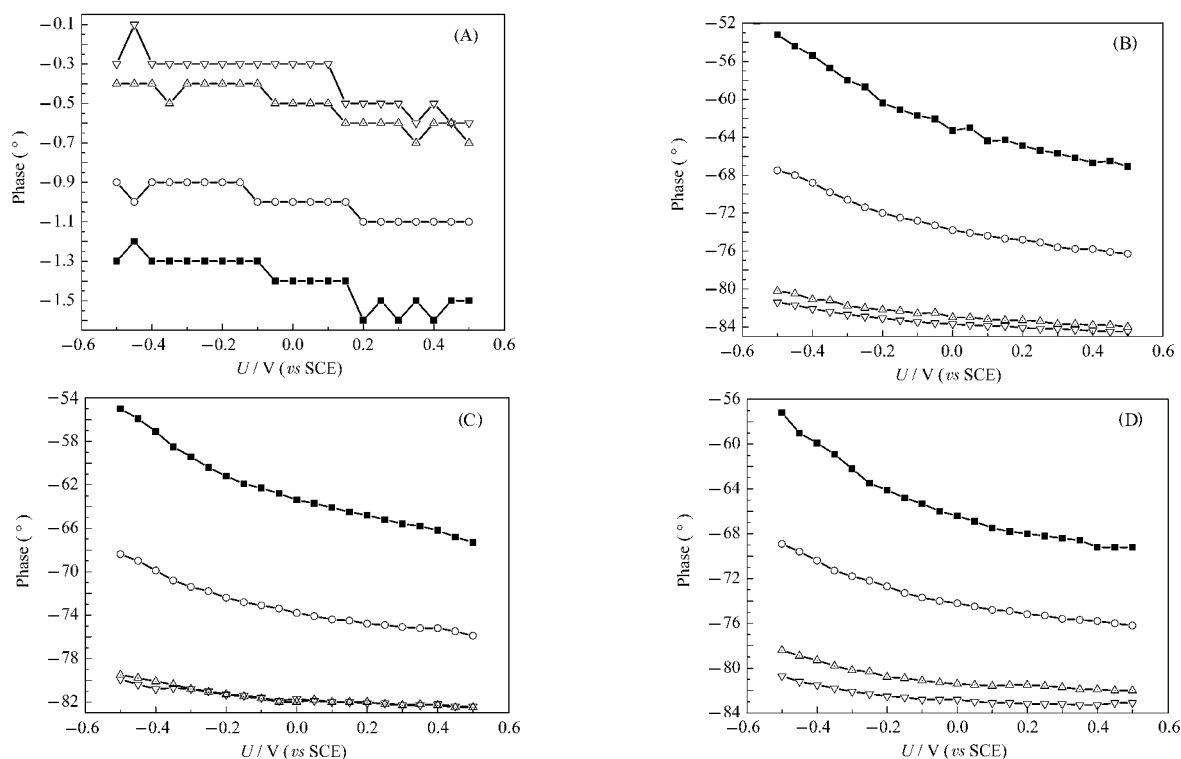


图2 两种电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中中频区测得的相角-电位关系

Fig.2 Relationship of phase angle and potential measured in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution at medium frequency region

(A) naked carbon steel immersed for 10 h; (B) coated carbon steel immersed for 7 h; (C) coated carbon steel immersed for 24 h; (D) coated carbon steel immersed for 48 h in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution. —■— 500 Hz; —○— 1000 Hz; —△— 3000 Hz; —▽— 5000 Hz

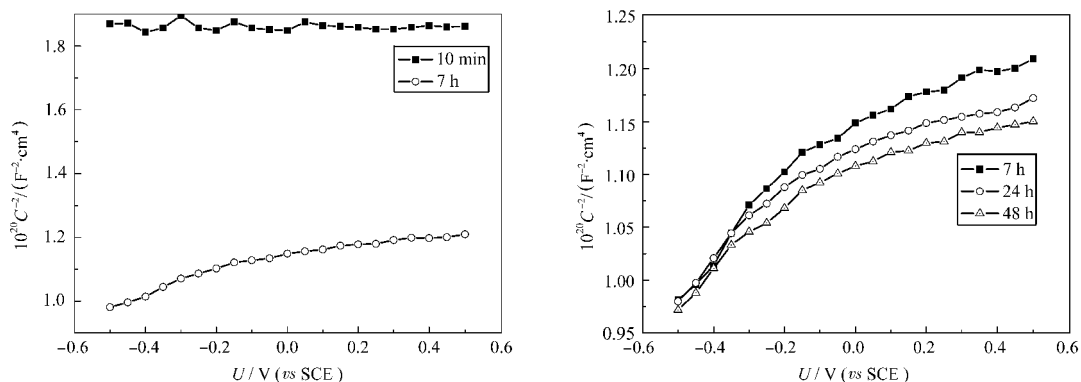


图3 涂膜电极浸泡在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中 1000 Hz 下不同时间的 Mott-Schottky 图
 Fig.3 Mott-Schottky plot of coated carbon steel electrode obtained at 1000 Hz at different immersion times in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution

体,而且供体密度随着浸泡时间的延长而逐渐增加,这必然导致涂层的绝缘能力下降,涂层电容随浸泡时间的延长而增加证明了这一点.涂层中掺杂供体后便由绝缘体变成半导体,产生了空间电荷层,于是在浸泡 7 h 以后的 Mott-Schottky 曲线中可以观察到,随着电位的升高电容值逐渐下降,这一现象主要是由于电位的升高导致空间电荷层的增厚.浸泡 7 h 以后可以观察到曲线的斜率为正,说明在涂层浸泡

失效过程中形成了 n 型半导体层,非本征半导体的载流子密度与供/受体密度大体相等.经过计算,涂层中的载流子密度浸泡 7 h 时约为 10^{10} cm^{-3} 数量级;浸泡 48 h 时,增加到约 10^{12} cm^{-3} 数量级,但仍远低于金属导体(约 10^{22} cm^{-3})^[15].

2.4 形成的 MIS 结构现象与半导体物理解释

从图 4 可以看出,涂膜电极在不同频率下得到的 C^2-U 关系是不同的,浸泡 10 min 时由于涂层近

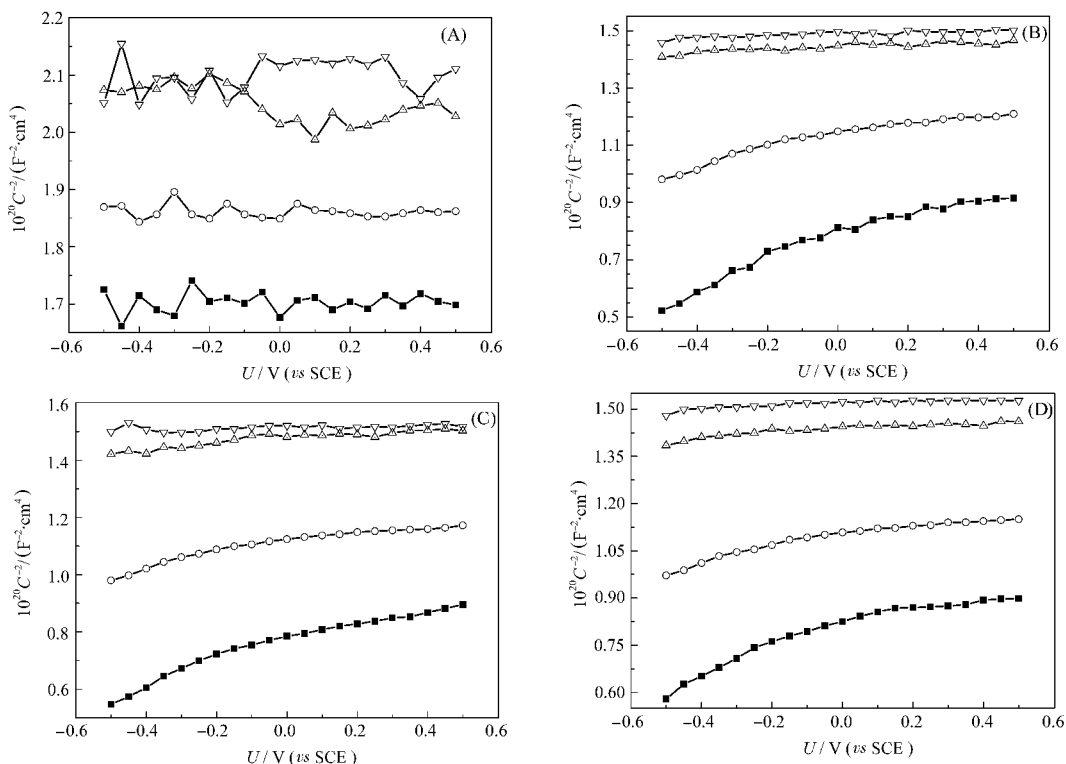


图4 涂膜电极在硫酸溶液中中频区的 Mott-Schottky 图
 Fig.4 Mott-Schottky plots of coated carbon steel electrode obtained at medium frequency region at different immersion times in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution

(A) 10 min , (B) 7 h , (C) 24 h , (D) 48 h ; —■— 500 Hz , —○— 1000 Hz , —△— 3000 Hz , —▽— 5000 Hz

似绝缘体,故其在各个频率下的电容均不随极化电位的改变而明显改变,但随着浸泡时间的延长,载流子密度增大,涂层逐渐转变为半导体,其在不同频率下的 C^2-U 关系便产生了分化. 浸泡 7、24、48 h 时的 Mott-Schottky 图表明,在 500 Hz 和 1000 Hz,电容随极化电位的升高而降低,拟合直线斜率为正值,说明在这两种频率下空间电荷层的多数载流子为电子. 在相对高的 3000 Hz 和 5000 Hz 频率下, Mott-Schottky 曲线与电位轴基本平行,也就是说,在较高频率下测得电容不再随电位而发生变化,而且电容低于较低频率下的测量值.

以上现象可从半导体物理理论得以解释.

由于涂膜电极在浸泡 7 h 时的中频区相角在 -90° 附近,说明涂膜电极有绝缘体的性质,根据曹楚南^[6]多年来对有机涂层的 EIS 研究表明,在涂层浸泡初期,溶液中的水和离子未进入到金属和涂层界面. 碳钢表面没有锈蚀,说明水和离子还没有完全渗透涂层,也就是说,涂层靠近金属一侧存在一层绝缘层. 由前面分析,涂层靠近溶液的一侧由于电解质的渗透和侵蚀发生了半导体变化,即涂膜电极在溶液中浸泡失效过程中碳钢和涂层形成了一个 MIS (metal-insulator-semiconductor) 结构. MIS 结构示意图如图 5 所示.

根据经典的半导体物理理论,理想的 MIS 结构实际上是一个电容器,因此在金属和半导体之间施加电压后,金属和半导体的绝缘体两侧界面上就要产生符号相反的电荷,金属的自由电子密度高,电荷分布在一个原子厚度范围内,而在半导体内,由于自由载流子密度低,电荷分布在空间电荷区,空间电荷区内从表面至内部电场逐渐减弱,能带也发生弯曲. 当 MIS 结构的外加电压变化时,空间电荷层的表面势和电荷的分布情况便发生变化,从而 MIS 结构的 $C-U$ 表现随着金属和半导体之间所加电位的变化而变化,绝缘体-半导体界面区有积累、耗尽、反型三种状态. 三种状态下绝缘体-半导体界面的空间电荷

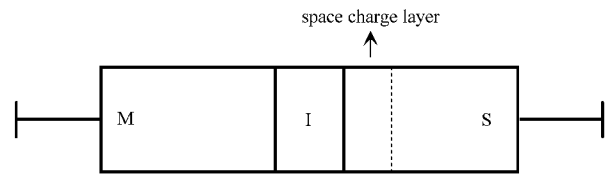


图 5 MIS 结构示意图

Fig.5 Diagrammatic sketch of MIS structure

分布及能带状况如图 6 所示.

图 6 中 V_G 为偏压值, $V_G > 0$ 表示金属侧电位高于半导体侧电位. 当在金属侧施加正电压时,表面势为正值,表面处能带向下弯曲,为热平衡状态,半导体内费米能级保持定值,故在绝缘体-半导体交界处越接近表面,费米能级离导带底越近,甚至导带底低于费米能级,导带中的电子密度也随之增加,故表面层内出现电子的积累; 当在金属侧施加负电压时,表面势为负值,表面处能带向上弯曲,故离表面越近费米能级离导带底越远,导带中的电子密度随之降低,靠近表面的一定区域内,导带底位置比费米能级高得多,表面电子密度将比体内低得多,表面层的这种状态称为耗尽态; 当金属侧施加的负电压进一步增大,表面处能带相对于体内将进一步向上弯曲,表面处费米能级可能低于禁带中央能量 E_i , 也就是说表面处费米能级离价带比离导带更近一些,故表面处空穴密度将超过电子密度,即形成了与半导体导电类型相反的反型层,反型层发生在近表面处,反型层与半导体内部还夹杂了一层耗尽层,此种情况下,半导体空间电荷层中的正电荷有两部分,一部分是耗尽层中已电离的施主正电荷,另一部分是反型层中的空穴.

在 MIS 结构上加的电压,一部分分担在绝缘层上,另一部分分担在半导体表面层上,故 MIS 结构的电容 C 相当于绝缘层电容和半导体空间电荷层电容串联,于是:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_s} \tag{3}$$

其中 C_0 、 C_s 分别为绝缘层电容和半导体空间电荷层

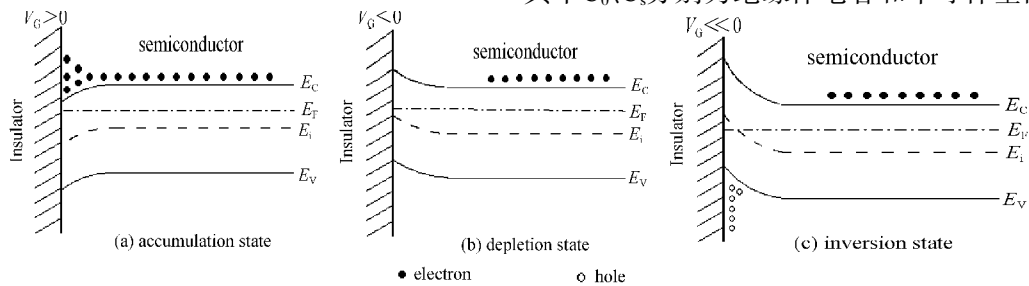


图 6 由 n 型半导体构成的理想 MIS 结构绝缘体/半导体界面在不同偏压下空间电荷分布及能带状态图

Fig.6 Distribution of space charge and band model of interface between insulator and semiconductor in an ideal MIS structure composed of n type semiconductor

电容. 当在金属侧施加正偏压, 半导体表面处于积累状态时, 因为半导体内部到表面可以看成是导通的, 电荷聚集在绝缘层两边, 所以MIS结构的电容为绝缘体电容 C_0 , 不随外加电压变化; 施加负偏压, 半导体表面处于耗尽状态时, MIS结构的电荷层厚度随着外加偏压绝对值的增大而增大, 而空间电荷层电容却随之减小; 当外加偏压绝对值继续增大, 半导体表面逐渐出现反型层时, 电容又随着电位升高而升高, 这个增加的电容是由反型层的少数载流子造成的, 即小信号交流电压使表面势发生变化, 致使少数载流子密度发生变化而形成的电容, 因此这一电容分量与少数载流子发生的时间常数有关, 当用低频交流电信号去测量时, 少数载流子的产生-复合速率跟不上电压的变化, 故所测电容为反型层电容和耗尽层电容两者的贡献, 耗尽层电容在出现反型状态时已不随电位发生变化, 而反型层电容却随着电位绝对值的增大而增大, 或者说在随着极化电位升高而减小, 故在反型区, 用低频交流信号测量, MIS电容随极化电位升高而减小; 而用高频交流电信号测量时, 反型层中的空穴产生和复合跟不上电压的变化, 即反型层中空穴的数量不能随电压信号而变化, 故用高频交流电测量时, 反型层对所测MIS电容没有贡献, 测得的电容仅为耗尽层电容, 在反型区耗尽层已达到最小值, 而且不再随着外加电位而变化, 故高频下测量的MIS电容值比低频测量的值低, 而且高频测得的MIS电容不随外加电位变化.

以上所述是理想 MIS 结构的情况, 实际的 MIS 结构常由于金属与半导体的功函数不一致等因素, 与理想状态存在一些偏差, 故实际 MIS 结构的 $C-U$ 特性曲线, 在电位轴上总是整体发生或正或负的偏移, 但其各个区域的 $C-U$ 关系和趋势不会变化, 这就为利用 MIS 结构的半导体理论解释实际现象提供了可能性. 根据对数据的 Mott-Schottky 分析可以看出, 本实验条件下得到的电容-电位数据符合 n 型半导体在反型区的电容-电位特征, 并且其在相对高频(3000/5000 Hz)和相对低频(500/1000 Hz)信号下测量的数据也能够用此模型进行解释, 说明在本实验条件下电极表面确实是一个 MIS 结构.

3 结 论

(1) 涂膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡期间, 随着浸泡时间延长, 涂层表面由绝缘体(10 min)转变成 n 型半导体(7-48 h), 涂层载流子密度随着浸泡

时间的延长而增加, 由浸泡 7 h 的 10^{10} cm^{-3} 数量级增加到 48 h 的大约 10^{12} cm^{-3} 数量级.

(2) 在浸泡7-48 h期间, 水和离子没有穿透涂层, 涂层金属侧在此期间仍旧是一层绝缘层, 碳钢和涂层形成了一个MIS结构. 在-0.5 - 0.5 V电位区间内该MIS结构的电荷层处于反型状态, 反型层内的载流子为空穴, 反型层为 n 型半导体的 p 反型. 在较低频率下测得该MIS结构电荷层电容为反型层电容与耗尽层电容的串联电容, 随极化电位升高而减小; 较高频率下测得空间电荷层电容仅为耗尽层电容, 在反型区已达极小值, 不随极化电位而变化.

(3) 此 MIS 结构的 $C-U$ 特性曲线与理想 MIS 结构相比发生了阳极漂移.

References

- 1 Sun, Q. X.; Zhang, J. Q.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(11): 1297 [孙秋霞, 张鉴清, 林昌健. 物理化学学报, **2004**, **20**(11): 1297]
- 2 Song, H. J.; Ma, J.; He, Y. D. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **2004**, **26**(3): 272 [宋洪建, 马 静, 何业东. 北京科技大学学报, **2004**, **26**(3): 272]
- 3 Sun, J. B.; Wang, Y.; Lu, M. X.; Dong, L. X.; Liu, W. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **2006**, **28**(11): 1029 [孙建波, 王 勇, 路民旭, 董立先, 柳 伟. 北京科技大学学报, **2006**, **28**(11): 1029]
- 4 Lobnig, R. E.; Bonitz, V.; Goll, K.; Villalba, W.; Schmidt, R.; Zanger, P.; Vogelsang, J.; Winkels, I. *Prog. Org. Coat.*, **2007**, **60**(2): 77
- 5 Hang, T. T. X.; Truc, T. A.; Nam, T. H.; Oanh, V. K.; Jorcin, J.; Pébère, N. *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, **201**(16-17): 7408
- 6 Marchebois, H.; Savall, C.; Bernard, J.; Touzain, S. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**(17-18): 2945
- 7 Xu, Y. X.; Yan, C. W.; Gao, Y. M.; Cao, C. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(7): 649 [徐永祥, 严川伟, 高延敏, 曹楚南. 物理化学学报, **2002**, **18**(7): 649]
- 8 Hamada, T.; Nomura, H. *Prog. Org. Coat.*, **1999**, **37**(3-4): 141
- 9 Zhong, Q. D.; Michael, R.; Zhang, Z.; Zheng, J. J. *Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(7): 446
- 10 Peterson, M. W.; Parkinson, B. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(12): 2538
- 11 Cheng, Y. F.; Luo, J. L. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **167**(1-2): 113
- 12 Sánchez, M.; Gregori, J.; Alonso, M. C.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**(1): 47
- 13 Hamadou, L.; Kadri, A.; Benbrahim, N. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **252**(5): 1510
- 14 Alves, V. A.; Brett, C. M. A. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**(13-14): 2081
- 15 Nakajima, K. *Semiconductor engineering*. Trans. Xiong, Y. Beijing: Science Press, 2001: 29-30 [半导体工程学. 熊纓译. 北京: 科学出版社, 2001: 29-30]
- 16 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. *Introduction to electrochemical impedance spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002: 154-167 [曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 154-167]