

## 一. CER (Contact Electric Resistance) 技术

接触电阻 (CER) 技术是通过测量表面膜的电导去研究表面膜的电性能。



### 一. CER 技术的基本用途:

- 1) 用于研究表面膜的稳定性 (例如: 氧化膜和吸附膜), 跟踪膜的成长或者破坏的动力学过程。
- 2) 用于研究表面膜的电性能例如: 半导体性能。
- 3) 测量结果提供的信息用于解释电化学测量结果, 例如: 电化学阻抗。
- 4) 结果展示表面膜的欧姆电阻和电导率。
- 5) 用于应力腐蚀开裂, 电镀工艺, 贵金属的预氧化膜, 阳极极化, 氧化膜的特性以及缓蚀剂研究。

良好的置换分辨率和 CER 试验件精度也可以用于传统电化学测量。CER 可以把工作电极和参比电极相互非常接近。由于电极之间的距离很接近 (1 $\mu$ m - 100 $\mu$ m) 高溶液电阻欧姆降可以被忽略。利用薄膜电化学技术 (TLEC) 人们可以在低电导溶液中进行电化学实验, 例如: 纯水或者有机溶液。

传统 CER 技术采用直流电测量电阻, 而接触阻抗法 (CEI) 是测量氧化膜的固态阻抗, 采用频率响应分析仪 (FRA) 而不是直流电源。CEI 提供的信息是固体

氧化膜的电性能和反应。它适合于研究钝化膜内的物质迁移。

最新的应用是联合 SSRT 载荷技术和 CER 技术。CER 测量在载荷下拉力试验件表面的膜电阻。SSRT-CER 仪器是用于研究应力对裂纹初期和氧化膜结构的影响。CER 仪器有多种形式，有常温、高温水和极端液体环境。

## 二. CER 测量机理

CER 技术测量原理如图二。CER 技术将两块试验片表面在指定频率下接近 - 分开过程。当实验片分开过程中，试验片表面暴露于试验环境中，它表面的氧化以及其他过程会造成表面膜性能的改变；当实验片表面接触在一起时直流电流经接触的表面。

可以用欧姆定律测量接触表面的电压降，从而获得固体膜电阻的改变。

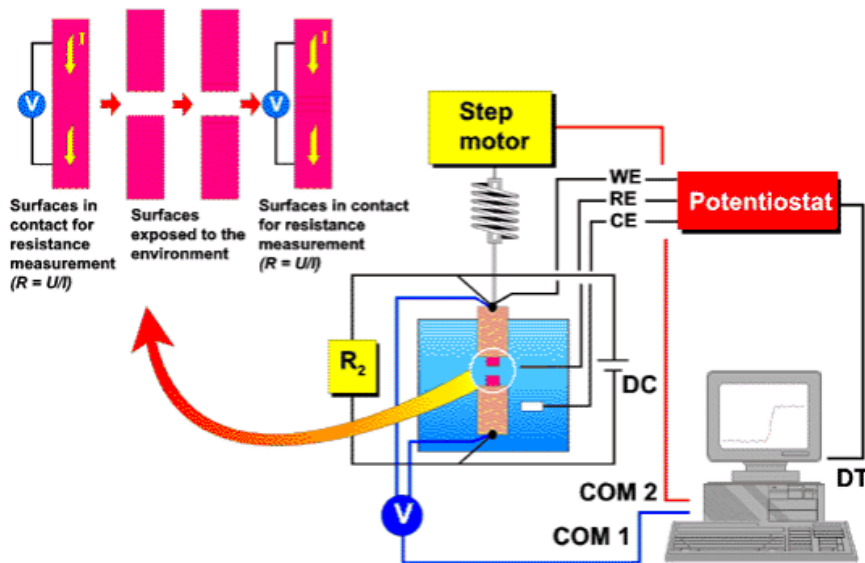


Figure 1 Principle of the CER-technique.

The order of magnitude of the film resistance, the thickness of the film and other film properties determine the mechanism of electronic conduction through the film. When this is known, material properties such as specific resistivity can be determined on the basis of the CER results. In the simplest case, assuming Ohm's law to be valid, the specific resistivity  $\rho$  can be obtained using the equation:

电阻值的数量级，膜的厚度和膜的其他性能决定了表面膜的电导率。材料性能，例如：电阻，可以基于 CER 结果获得。例如：假设欧姆定律在这里成立，它的电阻率  $\rho$  可以从以下公式计算获得：

$$R_F = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

in which

$R_F$  = the surface film resistance determined using the CER technique,

$A$  = the cross sectional area of the samples and

$l$  = the thickness of the film.

During the measurement the film resistance is calculated according to

$$R_F = \frac{R_{ext} \cdot V_{min}}{V_{max} - V_{min}} - R_3$$

in which

$R_F$  = film resistance [Ohm]

$R_{ext}$  = external resistance [Ohm]

$V_{max}$  = voltage measured as the specimens are apart [V]

$V_{min}$  = voltage signal as the specimens are in contact [V]

$R_3$  = offset resistance due to wires and specimen holders [Ohm]

A vast amount of applications have been found in the field of electrochemistry. The specimens can either be left at open circuit, or they can be under potentiostatic control. This offers the possibility to combine versatile electrochemical experiments with the measurement of the surface film resistance of the electrode.

本技术在电化学领域有广泛地应用。试验件可以是在敞开回路左侧或者由恒电位仪控制。或者综合多功能电化学实验件，并测量电极的表面膜电阻。

### 三. CER 仪器结构

典型 CER 仪器的机械设计如图三。两个弹簧（7）和（11）共同控制接触表面的移动在  $10^{-9}$ m 精确度范围。步进马达的移动重现性为 1% 一步进。仪器可以提供重复实验条件好于  $10^{-10}$ m。

样品支架可以根据需要调整的。典型试验件是采用 0.5 – 3 mm 杆状。试验件还有薄皮或者管状等形状，以便于观测。CER 技术已经用于液体试验环境，温度范围为：从室温到 360°C，压力从常压到 20 MPa。我们已经就不同的实验环境设计了对应的传感器。

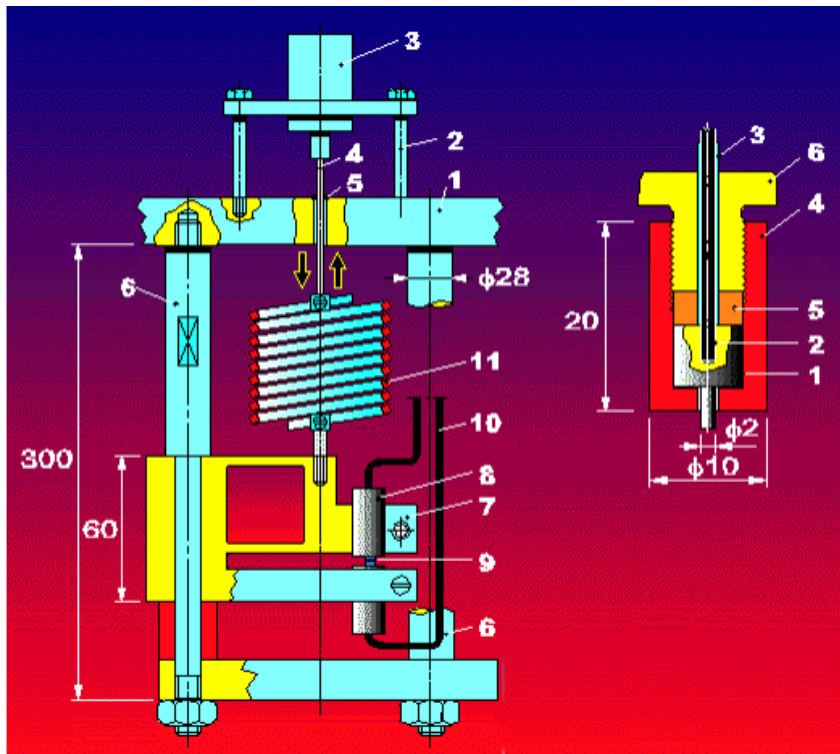


Figure 2 Scheme for measurement of the CER at high temperatures and pressures (a). (1) autoclave head, (2) supporting frame, (3) step motor, (4) pull rod, (5) seal, (6) supporting frame, (7) stiff spring, (8) specimen holder, (9) specimen, (10) connecting wires, (11) soft spring. Specimen holder with fixed specimen (b). (1) socket, (2) connecting wire, (3) insulation, (4) Zr holder, (5) Zr-ring, (6) Zr-screw and (7) specimen.

#### 四. CER 技术的应用

CER 技术被用于几个工业行业和基础研究。图五根据表面膜和材料类型将 CER 用途进行分类:

CER 的最主要用途是:

- 1) 测量表面膜的稳定性
- 2) 观察表面膜的形成和破坏
- 3) 描述表面膜的电性能
- 4) 测量沉积厚度
- 5) CER 和电化学阻抗 (EIS)
- 6) 膜阻抗-极化曲线

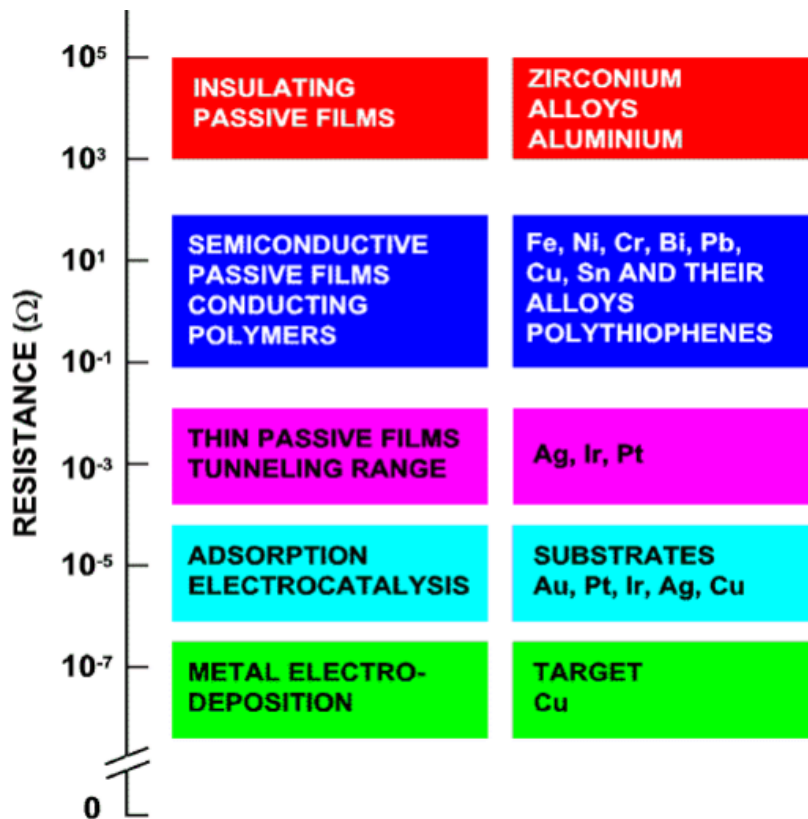


Figure 3 A compilation of results gained by the CER technique in investigations of different materials in different applications.

#### 4.1. 评估表面膜的稳定性

CER 技术用于定性地评估表面膜的稳定性，甚至可以在复杂的环境中进行。图五是用 CER 技术监测  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的形成过程。最初铜电极表面是用阳极还原反应进行清洁，恒电位仪是被关闭的。蓝线展示电极电位增加时，表面膜电阻（红线）一直停留在约  $0.2\text{m}\Omega$ 。当电极电位达到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定区，表面膜开始成长，膜电阻增加了 7 个数量级。

E – pH 图或者 PourBaix 图被用于评估化合物的热力学稳定性。这个图可以定性地判断水溶液中的氧化物（如图 5）。用 CER 技术进行 pH 测量，有颜色的点展示了各表面膜的形成电位。图 5 的结果显示，理论结果和定性结果有良好的匹配。由于缺乏热力学数据，在比较复杂的溶液中，氧化膜的稳定性仅可以进行定性评估。

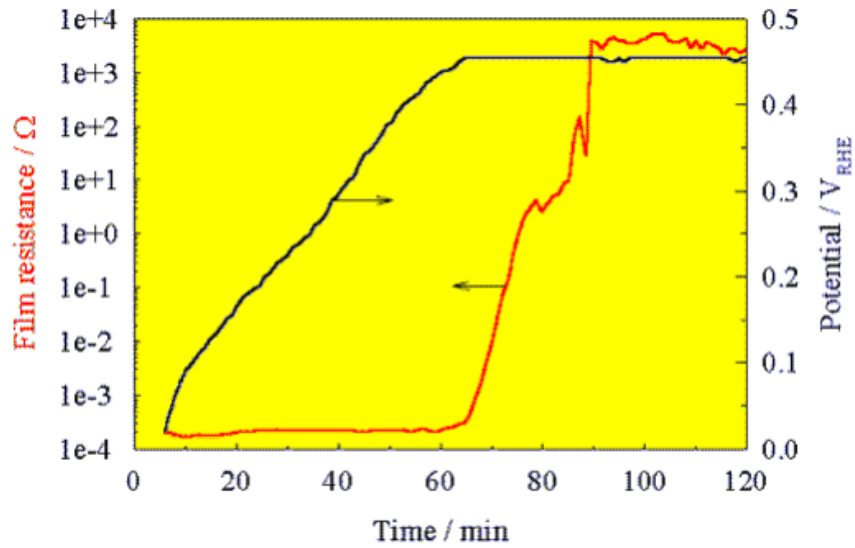


Figure 4 Film resistance and corrosion potential of Cu OFP as a function of time after a cathodic reduction at 0  $V_{RHE}$ . Borate buffer solution, pH = 8.9, T = 80 °C. (ref. 11/1996)

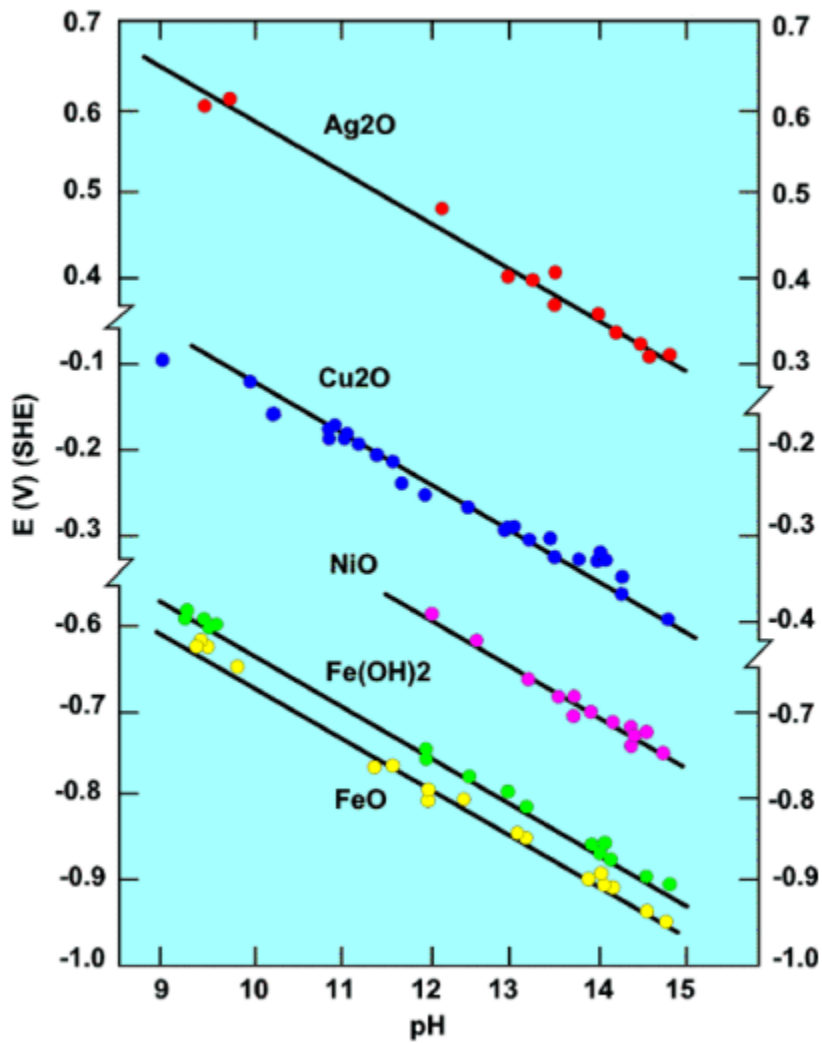


Figure 5 Empirically and theoretically determined stability areas of some compounds.

## 4.2. 评估表面膜的形成动力学

表面膜的膜电阻测量取决于电荷载体的浓度、它的迁移性和表面膜厚度。在绝大部分氧化物中，当温度比较高时电子和电子空穴的迁移性理论上高于离子和离子空穴的迁移性。当电子或者电子空穴浓度足够高表面膜电阻的成长性可以描述为表面的成长，例如：厚度成长。最常见的动力学是研究某表面膜电阻增长速度。

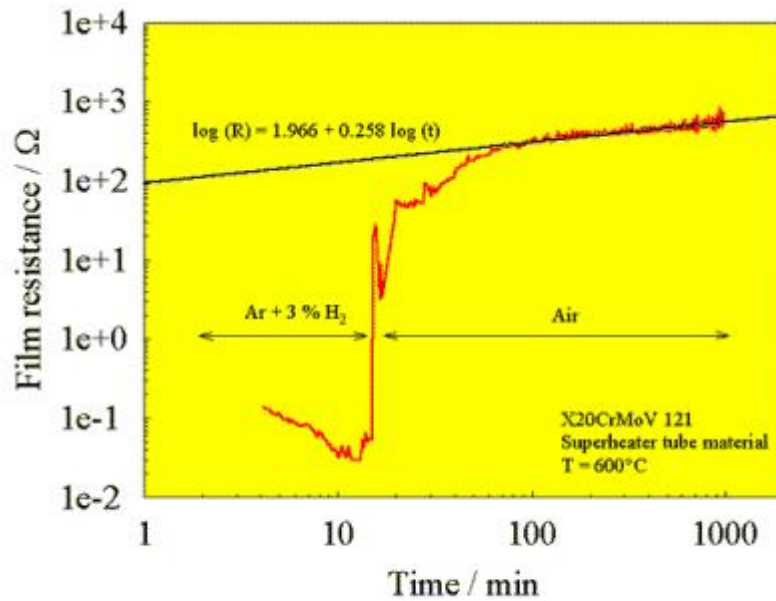


Figure 6 Electric resistance of steel X20CrMoV 121 in air as a function of time.

## 4.3. 表面膜的电性能描述

绝大部分金属材料的钝化膜是半导电性的。表面膜的电性能的评估直接确定它的化学性能。CER 技术可以用于确定半导体类型、平带电位和坏损密度。

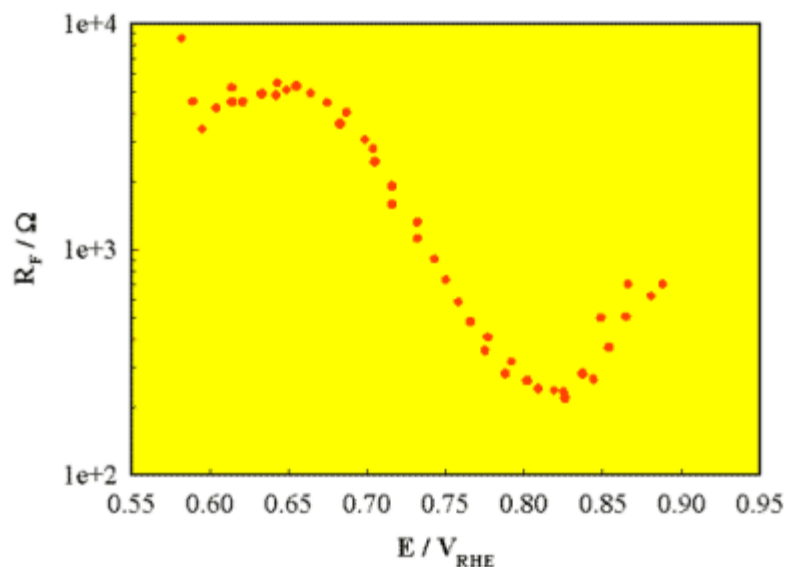


Figure 7 Film resistance as a function of electrode potential of a  $\text{Cu}_2\text{O}$  film grown on Cu OFP at 0.1 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  at 80 °C (ref. 5/1997).

图 8 展示了当  $\text{Cu}_2\text{O}$  的膜在  $+0.60 \text{ V}_{\text{RHE}}$  电极电位下形成 2 小时，膜电阻对电位变化的响应。随着电极电位的增长膜电阻下降，这表明电子空穴作为电荷载体，例如：表面膜具有 p-type 半导体特性。如果膜电阻增长，表面膜具有 n-type 半导体特性。

膜电阻的测量在平带电位处有它的最低值，因为在平带电位处离子价和导电带在空间电荷层是不弯曲的。坏损密度是由膜电阻 VS 电极电位曲线斜率获得。

#### 4.4. 沉积膜厚度测量

在 CER 测量初期，电极的最初接触位置被设置为参比位置。接触位置是指进行测量的位置，断开位置是电极分开并暴露到环境中的位置。接触位置相对于参比位置进行调整

由于表面膜的成长或者温度浮动都可能改变接触压力，我们采用一个专业软件去调整测量时的参比位置。计算程序将电极靠拢直至达到刚刚接触到，这个位置被设置为新的参比位置。接触点的确定理论上可以在  $0.2 \text{ \AA}$  分辨率。但是在一般的 CER 测量中常常使用较大分辨率。

这一功能也可以用于实时在线测量电镀或者沉积过程中沉积层厚度。随着沉积层增厚它也可以监测参比位置的移动。沉积层的电阻率可以被一并监测。



#### 4.5. CER 和电化学阻抗 (EIS)

CER 和 EIS 技术可以同时使用去描述表面膜的状态。CER 可以协助 EIS 测量，但是共同使用给 EIS 和 CER 用户打开了新的窗口。二者的合用提供以下功能：

- 1) 用 CER 进行膜电阻测量，通过  $R_0$  解释 EIS 结果。
- 2) EIS 基本上是测量表面膜中离子和电子的导通，而 CER 只测量电子导通。因此 CER 可以用于区别电阻和离子对 EIS 结果的响应。
- 3) 一般的 EIS 测量结果包括质量在电极表面和电解质溶液间传播现象，电荷在电极表面以及表面膜中离子和电阻抗迁移过程。CEI 描述的仅仅是表面膜中的固体状态，联合使用将 EIS 测量结果的解释给出新的方向。

#### 4.6. 膜电阻-极化曲线

材料的电化学反应可以通过测量电流密度进行观察，例如：极化曲线。极化曲线给出的信息包括：金属腐蚀/损耗率、表面膜的稳定性。CER 技术提供研究表面膜的电性能的可能性如图 9，电流密度和膜电阻是表现为电极电位功能（材质：AISI 316L，溶液为 0.1M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  温度 200 °C）

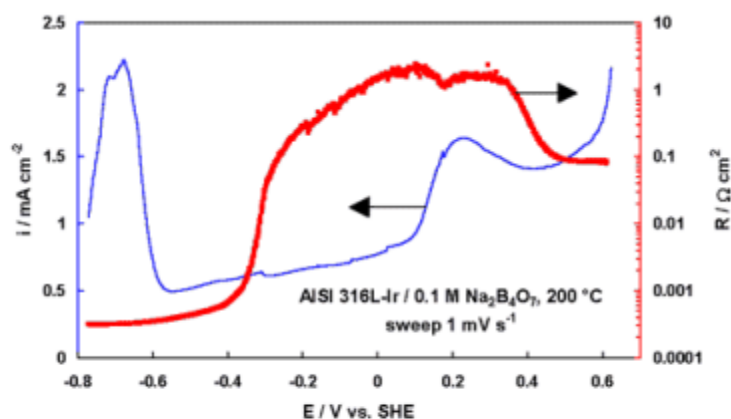


Figure 8. Polarisation curve of AISI 316L stainless steel, together with the resistance vs. potential curve.