

# 钝化时间对 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金钝化膜半导体特性影响

朱雪梅, 解 雪, 张 琳, 张彦生

(大连交通大学, 辽宁 大连 116028)

**摘 要:** 运用电化学阳极钝化技术对 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行不同时间的表面钝化处理; 利用俄歇电子能谱(AES)、X 射线光电子能谱(XPS)表面分析技术及 Mott-Schottky 曲线测试技术研究钝化时间对 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金钝化膜的组成结构与半导体特性的影响。结果表明: Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中钝化 15 min 所得钝化膜分为内外 2 层, 外层具有 n 型半导体特征, 由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH 和 AlOOH 组成, 内层具有 p 型半导体特征, 由 MnO 组成。随着钝化时间由 15 min 增至 5 h, 钝化膜中的 MnO 溶解, Mn 含量降低, Fe、Al 填充 Mn 留下的空位在膜内富集, Fe、Al 氧化物转变为 Fe、Al 氢氧化物, 钝化膜由 FeOOH、AlOOH 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 具有 n 型半导体特征。与钝化 15 min 所得钝化膜相比, 钝化 5 h 所得钝化膜的施主浓度  $N_D$  由  $2.58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  降至  $1.96 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 平带电位  $E_{fb}$  由 -283 mV 降至 -366 mV, 钝化膜的保护性能提高。

**关键词:** Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金; 钝化膜; AES/XPS 分析; Mott-Schottky 曲线; 半导体特性

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1972-05

合金钝化膜具有半导体性质, 钝化膜生长过程及其破坏因素与其电子迁移和缺陷信息密切相关, 钝化膜对离子的阻挡作用表现在半导体内缺陷浓度的变化上<sup>[1,2]</sup>。对合金钝化膜半导体特性表征是研究合金抗蚀性和抗蚀机制的一种有效手段, 通过测量 Mott-Schottky 曲线可以获得钝化膜的电子特性, 如平带电位  $E_{fb}$ 、施主浓度  $N_D$ 、受主浓度  $N_A$  等电子迁移及缺陷信息<sup>[3-5]</sup>。以 Mn 代 Ni、以 Al 代 Cr 的 FeMnAl 系奥氏体合金在 4K 具有优越的韧性、组织结构稳定性和无磁性, 因此可替代 Fe-Cr-Ni 奥氏体钢用于各种低温工程上, 作为无磁钢用于制造大型变压器与磁选机隔磁部件, 也有良好的效果<sup>[6,7]</sup>。但 FeMnAl 系低温无磁钢含有大量低耐蚀性元素 Mn, 其耐蚀性能低于耐候钢<sup>[8,9]</sup>, 通过电化学阳极钝化技术在合金表面形成了保护性的钝化膜, 耐候性能满足了使用要求<sup>[10,11]</sup>。为了进一步改善这类合金的服役性能, 合金钝化膜的特性和形成机制亟待探索。FeMnAl 系低温无磁钢钝化膜半导体特性的研究有助于深入电化学阳极钝化处理工艺原理的认识, 本研究利用电化学阳极钝化技术结合 AES 和 XPS 能谱分析技术, 以及 Mott-Schottky 曲线测试技术研究 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中经不同时间钝化处理后钝化膜的组成、结构及其半导体特性, 通过研究钝化时间对

Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金钝化膜半导体特性的影响, 掌握 FeMnAl 系合金钝化处理工艺原理, 确定钝化工艺影响因素。

## 1 实 验

实验合金为 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 奥氏体合金, 化学成分(质量分数, %)为 0.9 C, 30.18 Mn, 9.22 Al, 其余为 Fe。实验合金在中频真空感应炉中冶炼, 冶炼原料为低碳纯铁、电解锰、工业纯铝, 铸锭约重 10 kg, 经高温扩散均匀化后在 850~1150 °C 温度范围内锻成 18 mm × 18 mm 方棒。合金棒材在 1050 °C 固溶处理 1 h 后水冷。试样表面经 1000#砂纸水磨, 金刚石研磨膏抛光, 丙酮清洗吹干待用。

阳极钝化处理使用 EG&G PARSTAT 2273 电化学工作站, 采用典型的三电极系统, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极有效面积为 1 cm<sup>2</sup>。钝化电位为阳极极化曲线钝化中区电位 580 mV(SCE), 钝化时间为 15 min、1 和 5 h。所用溶液 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 由去离子水和分析纯 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配制。

采用 RIBER LAS-3000 表面分析系统进行俄歇电子能谱和 X 射线光电子谱分析, 确定钝化膜沿深度方向的化学组成和键合状态。AES 利用能量为 3 keV,

收稿日期: 2016-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(59901003)

作者简介: 朱雪梅, 女, 1964 年生, 硕士, 教授, 大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028, 电话: 0411-84107642, E-mail: xzmzhu@djtu.edu.cn

电流密度为 1 A 电子束以导数模式获取, Ar<sup>+</sup>溅射能量为 2.5 keV, 真空度高于 6×10<sup>-5</sup> Pa, 利用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 标定的参考溅射速率为 0.25 nm/min, 原子浓度依据 Sanz 和 Hoffmann 的顺序溅射模型定量计算<sup>[12]</sup>。XPS 利用 Al Kα 辐射, 键能通过 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Cu 2p<sub>3/2</sub> 标定, 测定的元素键能相对于石墨 C 1s (284.6 eV) 确定, 获得的 XPS 利用移除 Shirley 背底的卷积 Gaussian-Lorentzian 线形拟合<sup>[13]</sup>。

Mott-Schottky 曲线测试采用 EG&G PAR2273 电化学工作站在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中室温下进行, 测试信号是幅值为 10 mV 的正弦波, 测试频率为 1 kHz。实验从正电位向负电位扫描, 扫描起始电位为 -2000 mV, 终止电位为 1000 mV, 步长为 20 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化膜的 AES 分析

图 1 为 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中施加电位 580 mV(SCE)、分别钝化 15 min 和 5 h 钝化膜的 AES 元素浓度-深度分析结果。从图 1a 中可以看出, 钝化 15 min 后的钝化膜表面存在 O 元素和 Al 元素的富集, Mn 元素在钝化膜表面含量为 1% (原子分数), Fe 元素的含量为 28% (原子分数), 均远远低于

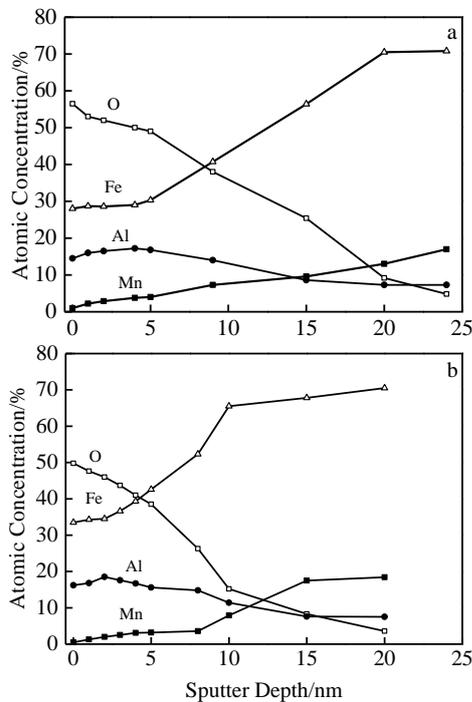


图 1 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中钝化 15 min 和 5 h 钝化膜 AES 深度剖面分析

Fig.1 ASE depth profiles of anodically passivated layers formed on Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for anodic aging time of 15 min (a) and 5 h solution (b)

合金基体中 Mn、Fe 的含量。随着溅射深度的增加, 距表面 4 nm 处出现 Al 元素富集峰, 峰值含量为 17.2%, 高于合金基体中的 Al 含量, Al 的富集峰的出现范围和 O 的富集峰基本对应。距表面 20 nm 处, Fe、Mn 和 Al 的含量和基体含量接近, 说明钝化膜厚度约为 20 nm。当钝化时间延长至 5 h 时, 如图 1b 所示, 和钝化 15 min 的相比, 钝化膜表面的 Mn 元素含量由 1% 下降至 0.5%, Fe 元素的含量由 28% 上升至 33%, Al 元素的含量由 14.5% 增至 16.2%。Al 元素的富集峰出现在 2 nm 处, 含量为 18.5%, 比钝化 15 min 深度为 4 nm 处的钝化膜高 1.3%。距表面 15 nm 处, Fe、Mn 和 Al 的含量和基体含量接近, 钝化膜厚度约为 15 nm。随着钝化时间的延长, 钝化膜中 Fe 元素和 Al 元素的含量增加, 而 Mn 元素的含量降低。

### 2.2 钝化膜的 XPS 分析

图 2 为 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中钝化 15 min 钝化膜的 XPS 分析结果。钝化 15 min 获得的钝化膜表层 (0 nm) 和次表层 (1 nm) 处的 O 1s 峰均拟合为 3 个峰, 结合能位于 530.43~530.58 eV 之间对应的是 Fe、Mn 氧化物中的 O, 结合能位于 531.58~532.00 eV 之间对应的是 Al 的氧化物或氢氧化物中的 O, 结合能位于 532.74~533.28 eV 对应的是结合水中的 O。由于 Fe、Mn 和 Al 氢氧化物是由水和氢键交叉链接形成, 因此说明结合水不仅存在于钝化膜表面, 也存在于其内部, 这种无定型结构的结合水, 可以增强钝化膜的防护作用<sup>[14]</sup>, 提高表面的抗蚀性能。钝化膜中 Fe2p<sub>3/2</sub> 峰拟合为结合能 711.20 eV 的 Fe<sup>3+</sup>-hy 和 710.35 eV 的 Fe<sup>3+</sup>-ox (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Fe<sup>3+</sup>-hy 仅存在于钝化膜最外层, 当溅射深度为 1 nm 时, Fe<sup>3+</sup>-hy 转变为 Fe<sup>3+</sup>-ox (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。Mn2p<sub>3/2</sub> 峰拟合为 640.78~640.96 eV 的 Mn<sup>2+</sup>-ox (MnO) 和 642.40~643.00 eV 的 Mn<sup>3+</sup>-ox (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。Al2p 峰拟合为 73.98~74.18 eV 的 Al<sup>3+</sup>-ox (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和 74.88~75.28 eV 的 Al<sup>3+</sup>-hy。钝化膜由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、FeOOH、AlOOH 和结合水组成。

图 3 为 Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中钝化 5 h 钝化膜的 XPS 分析结果。钝化 5 h 获得的钝化膜表层 (0 nm) 和次表层 (1.25 nm) 处的 O 1s 峰也拟合为 3 个峰, 结合能为 529.90~530.40 eV 对应的是 Mn 氧化物中的 O, 结合能位于 531.31~531.91 eV 之间对应的是 (Al、Fe)<sup>3+</sup>-hy 中的 O, 结合能为 532.82 和 533.91 eV 对应的是结合水。Fe<sup>3+</sup>-hy、Mn<sup>3+</sup>-ox 和 Al<sup>3+</sup>-hy 分别对应结合能为 711.31~711.33 eV、641.80~641.83 eV 和 74.94~75.23 eV 的拟合峰, 形成相应的氧化物或氢氧化物。钝化膜由 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH、AlOOH 和结合水组成。

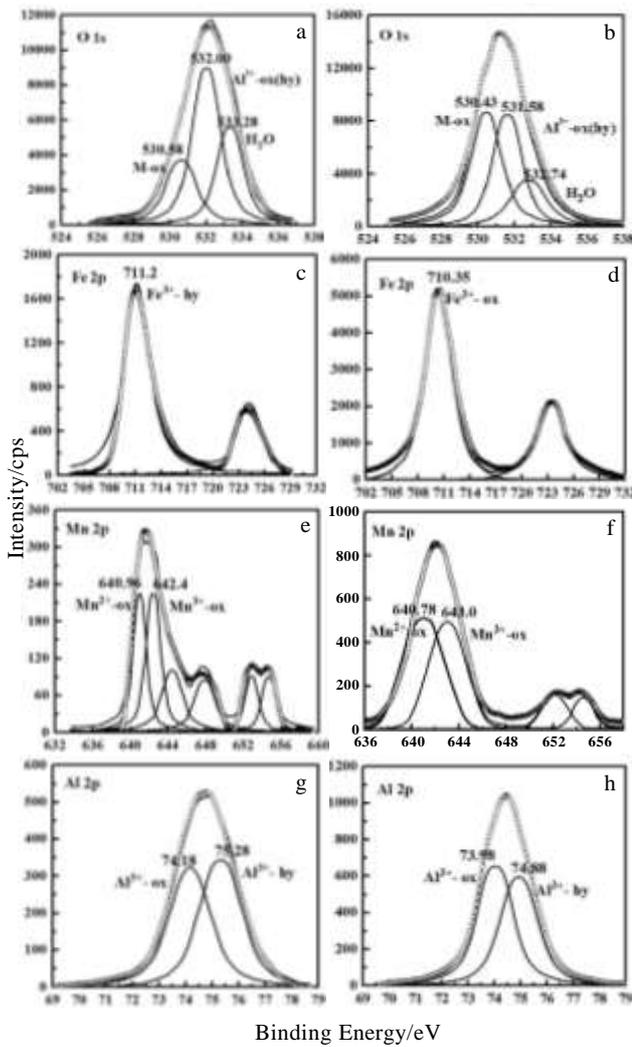


图 2 Fe30Mn9Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中阳极钝化 15 min 钝化膜的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of anodically passivated layers formed on Fe30Mn9Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for anodic aging time of 15 min: (a, c, e, g) 0 nm; (b, d, f, h) 1 nm; (a, b) O 1s; (c, d) Fe 2p; (e, f) Mn 2p; (g, h) Al 2p

综上所述，因为 Fe30Mn9Al 合金的钝化过程是一个钝化膜不断溶解与生长的过程，在钝化膜溶解过程中，钝化膜薄弱处 Mn 氧化物优先溶解，使得钝化膜中低耐腐蚀性元素 Mn 所占据的位置由内部向外迁移的高耐腐蚀性元素 Fe、Al 取代，在生长过程中，富集的耐腐蚀性元素 Fe、Al 以 FeOOH 和 AlOOH 的形式存在。

### 2.3 钝化膜的 Mott-Schottky 分析

当钝化膜空间电荷层为耗尽层时，空间电荷电容 ( $C_{SC}$ ) 与外加电位 ( $E$ ) 的关系可以用 Mott-Schottky 方程描述<sup>[15]</sup>。对于 n 型半导体膜，空间电荷电容 ( $C_{SC}$ ) 与电位 ( $E$ ) 的关系如下：

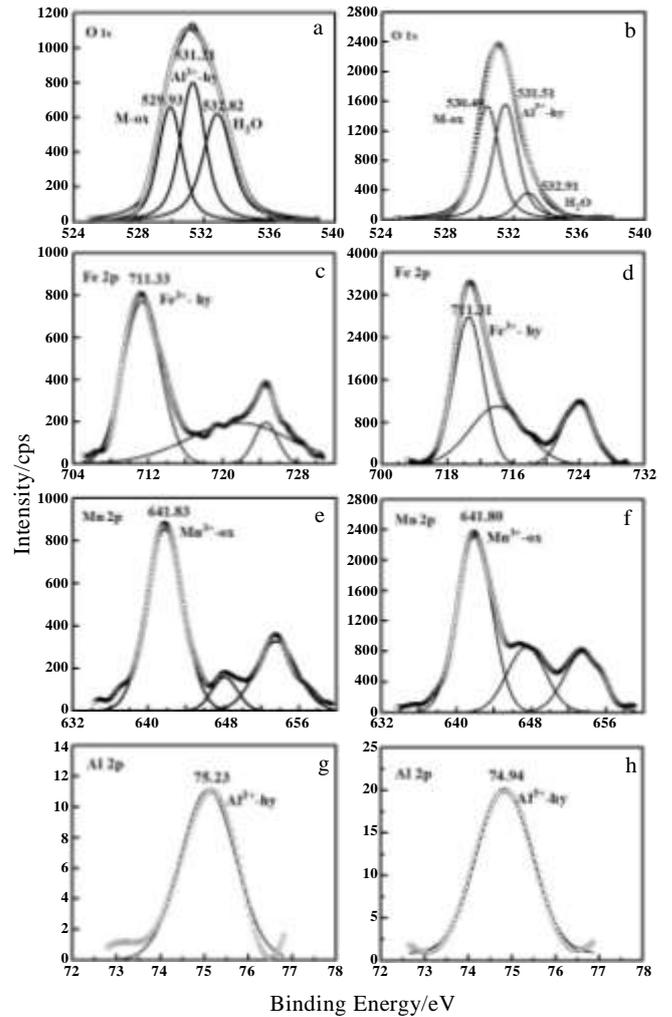


图 3 Fe30Mn9Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中阳极钝化 5 h 钝化膜的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of anodically passivated layers formed on Fe30Mn9Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for anodic aging time of 5 h: (a, c, e, g) 0 nm; (b, d, f, h) 1.25 nm; (a, b) O 1s; (c, d) Fe 2p; (e, f) Mn 2p; (g, h) Al 2p

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (1)$$

对于 p 型半导体膜，空间电荷电容 ( $C_{SC}$ ) 与电位 ( $E$ ) 的关系如下：

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (2)$$

式中， $\epsilon_0$  为真空中的电容率， $\epsilon$  为室温下钝化膜的相对介电常数，取值 12， $e$  为电子电荷， $N_D$ 、 $N_A$  为施主浓度和受主浓度， $E$  是外加电位， $E_{fb}$  为平带电位， $k$  为 Boltzman 常数， $T$  为热力学温度，室温下  $kT/e$  约为 25 mV，可以忽略不计。

图 4 为 Fe30Mn9Al 合金在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中不同成膜时间所得钝化膜的 Mott-Schottky 曲线。如图

4 所示, 依据 Mott-Schottky 直线部分的斜率不同可以将钝化 15 min 和 1 h 钝化膜的 Mott-Schottky 曲线分为 I、II、III 3 个区域, 在 I 区内, 把 Mott-Schottky 曲线近似地看作一条直线, 其斜率为正, 说明在这个电位区间内钝化膜显示的是 n 型半导体的特征; 在 III 区内, 直线部分斜率为负, 钝化膜呈现的是 p 型半导体的特征; 在 II 区范围内, Mott-Schottky 曲线不是线性关系, 此区域内的电压变化对空间电荷层的电容值影响较小, 其电容值主要由紧密层电容  $C_H$  所控制。图 4 说明钝化 15 min 和 1 h 形成的钝化膜分为内外 2 层, 外层具有 n 型半导体特征, 结合图 2 的分析结果可知由  $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $FeOOH$  和  $AlOOH$  组成, 内层具有 p 型半导体特征, 由  $MnO$  组成。从图 4 中还可以看出, 随着成膜时间的延长, 钝化膜内的 p 型半导体特征减弱, 当钝化时间增至 5 h, III 区内的曲线近似水平直线, 说明钝化膜只具有 n 型半导体特征, 结合图 3 的分析结果可知由  $FeOOH$ 、 $AlOOH$  和  $Mn_2O_3$  组成, 这说明在钝化过程中, 不断发生  $MnO$  的溶解直至消失, 这与钝化膜 AES/XPS 的分析结果相一致, 进一步说明成膜时间的改变可以影响钝化膜的内部组成。

施主浓度  $N_D$ 、受主浓度  $N_A$  及平带电位  $E_{fb}$  是半导体的 3 个重要参数,  $N_D$ 、 $N_A$  可根据 I 区、III 区中 Mott-Schottky 图中  $C^2 \sim E$  所成直线斜率求得, 平带电位  $E_{fb}$  可对 I 区中 Mott-Schottky 图中  $C^2 \sim E$  的直线进行拟合, 延长线交与横轴得出, 所得结果见表 1。

从表 1 中可以看出, 随着钝化处理时间的延长, Fe30Mn9Al 合金钝化膜的施主浓度  $N_D$  及平带电位  $E_{fb}$  均降低。钝化 5 h 所得钝化膜的施主浓度  $N_D$  比钝化 15 min 的降低了  $0.62 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 膜内的缺陷密度减小, 结合 2 种钝化膜的 AES/XPS 数据说明, 以 Fe、Al 氢

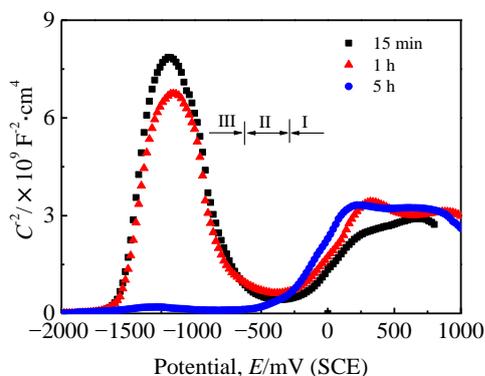


图 4 Fe30Mn9Al 合金钝化膜在 1 mol/L  $Na_2SO_4$  溶液中的 Mott-Schottky 曲线

Fig.4 Mott-Schottky plots of the passive films formed on Fe30Mn9Al alloy in 1 mol/L  $Na_2SO_4$  solution

表 1 Fe30Mn9Al 合金在 1 mol/L  $Na_2SO_4$  溶液中不同成膜时间所得钝化膜的载流子浓度及平带电位

Table 1 Carrier density and flat band potentials of the passive films formed on Fe30Mn9Al alloy in 1 mol/L  $Na_2SO_4$  solution for different formation time

Time/h	$N_D / \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$N_A / \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$E_{fb} / \text{mV (SCE)}$
0.25	2.58	7.13	-283
1	2.27	7.35	-335
5	1.96	-	-366

氧化物为主的钝化 5 h 所得钝化膜结构更加均匀, 致密性更高。

从能带角度可知, 钝化膜的平带电位  $E_{fb}$  和费米能级  $E_f$  的关系为:

$$E_{fb} = -eE_f \quad (3)$$

即平带电位  $E_{fb}$  和费米能级  $E_f$  成反比, 随着钝化 5 h 钝化膜的平带电位  $E_{fb}$  由钝化 15 min 的 -283 mV 降至 -366 mV, 其费米能级升高, 在受到激发时可以越过能级势垒的载流子数目减少, 因此钝化膜的导电性能降低, 耐蚀性能增强。

### 3 结 论

1) 随着钝化时间由 15 min 增至 5 h, Fe30Mn9Al 合金在 1 mol/L  $Na_2SO_4$  溶液中形成的钝化膜中低耐腐蚀性元素 Mn 含量降低, Fe、Al 填充 Mn 留下的空位在膜内富集, 钝化膜表面的 Mn 元素含量由 1% 下降至 0.5%, Fe 元素的含量由 28% 上升至 33%, Al 元素的含量由 14.5% 增至 16.2%。

2) 钝化 15 min 和 1 h 所得钝化膜分为内外 2 层, 外层具有 n 型半导体特征, 由  $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $FeOOH$  和  $AlOOH$  组成, 内层具有 p 型半导体特征, 由  $MnO$  组成; 钝化 5 h 所得钝化膜由 n 型半导体  $FeOOH$ 、 $AlOOH$  和  $Mn_2O_3$  组成, p 型半导体  $MnO$  消失。

3) 与钝化 15 min 所得钝化膜相比, 钝化 5 h 所得钝化膜的施主浓度  $N_D$  由  $2.58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  降至  $1.96 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 平带电位  $E_{fb}$  由 -283 mV 降至 -366 mV, 钝化膜的保护性能提高。

### 参考文献 References

- [1] Sikora E, Macdonald D D. *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147: 4087
- [2] Schultze J W, Lohrengel M M. *Electrochim Acta*[J], 2000, 45: 2499
- [3] Harrington S P, Devine T M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156: C154
- [4] Zhu X M, Guo Y, Xing Z Q et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159: c319

- [5] Wang K S, Tong S, Lei M K. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2015, 162: c601
- [6] Zhang Yansheng(张彦生). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)* [J], 1983, 19(4): 142
- [7] Gebhardt T, Music D, Kossmann D *et al. Acta Mater*[J], 2011, 59: 3145
- [8] Zhu X M, Zhang Y S. *Corrosion*[J], 1998, 54: 3
- [9] Tuan Y H, Wang C S, Tsai C Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 114: 595
- [10] Zhang Y S, Zhu X M, Liu M *et al. Applied Surface Science*[J], 2004, 222: 89
- [11] Zhu X M, Liu M, Zhang Y S. *Corro Eng Sci Technol*[J], 2007, 42: 22
- [12] Sanz J M, Hofmann S. *Surface & Interface Analysis*[J], 1986, 8(4): 147
- [13] Zhu X M, Zhang Y S. *Applied Surface Science*[J], 1998, 125: 11
- [14] Trompette J L, Massot L. *Corro Sci*[J], 2012, 57: 174
- [15] Sikora J, Sikora E, MacDonald D D. *Electrochim Acta*[J], 2000, 45(12): 1875

## Effects of Passivating Time on the Semiconductor Properties of Passive Film Formed on an Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al Alloy

Zhu Xuemei, Xie Xue, Zhang Lin, Zhang Yansheng

(Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**Abstract:** The effects of anodic aging time on the constitution, structure and semiconductor properties of passive films formed on an Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution were studied by Auger electron spectroscopy (AES)/X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and the measurement of Mott-Schottky curves. The results show that the passive film formed on Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 15 min has two layers of inside and outside; the outside layer has the characteristics of n-type semiconductor, which is composed of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH and AlOOH, while the inside layer has the characteristics of p-type semiconductor, which is composed of MnO. The passive film formed on Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al alloy in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 5 h has the characteristics of n-type semiconductor, which is composed of FeOOH, AlOOH and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As the anodic aging time increases from 15 min to 5 h, the Mn is depleted with MnO dissolved, the Al and Fe are enriched, and the Al and Fe oxides are changed to the Al and Fe hydroxides. The donor densities  $N_D$  of the passive film decrease from  $2.58 \times 10^{21}$  to  $1.96 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, and the flat band potential  $E_{fb}$  decreases from -283 to -366 mV.

**Key words:** Fe<sub>30</sub>Mn<sub>9</sub>Al alloy; passive film; AES/XPS analysis; Mott-Schottky curves; semiconductor properties

---

Corresponding author: Zhu Xuemei, Master, Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, P. R. China, Tel: 0086-411-84107642, E-mail: xmzhu@djtu.edu.cn