

电沉积金铟硒半导体薄膜上的 电化学振荡现象^①

徐群杰

(上海电力学院电化学研究室, 上海 200090)

云大陆

邓薰南

(上海大学电化学研究室, 上海 201800)

尤金跨

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘 要 采用现场动态阻 (容) 抗法对不同支持电解质溶液中电沉积金铟硒薄膜电极上阴极还原 H_2O_2 时产生的电化学振荡行为进行了研究。通过 AES 能谱和激光扫描电化学测试对振荡前后的电极表面组成及状况的分析发现, 电化学振荡能使金铟硒半导体薄膜的光电效应减弱乃至消失, 其原因是由于随着振荡的进行破坏了金铟硒的半导体结构和半导体溶液界面结构。对振荡机理的研究发现, 在以 KCl 为支持电解质的电化学振荡体系中, 由于 Cl^- 的特性吸附和活化作用, 并且在振荡过程中 Cl^- 参与了薄膜的组成, 其阴极向扫描过程中振荡产生的极化电位区域与阳极向过程相吻合; 而在以 KNO_3 为支持电解质的振荡体系中, 由于没有 Cl^- 的特性吸附, 其阴极向过程与阳极向过程中振荡产生的极化电位区域表现出一定的差异。

关键词 金铟硒 动态阻 (容) 抗法 电化学振荡 电沉积

中图法分类号 O649. 4

电化学振荡需要有特殊的界面机理, 如自催化、交叉催化等, 需要有远离平衡的体系, 以及体系内部的动力学过程必须有适当的非线性反馈阶段^[1]。对半导体电极—电解液界面的研究对于探讨电化学振荡机理是极为重要的。Tributsch 等人研究了铜的多种半导体氧化物在阴极还原过氧化氢时产生的电流的振荡现象^[2-5], 提出了振荡机理。我们在采用电沉积法制得 CuInSe_2 , AgInSe_2 时也发现了电化学振荡现象^[6-8]。最近, 我们在电沉积金铟硒薄膜上也发现了类似的振荡现象, 这种电化学振荡现象无论在理论上还是在实践应用方面都具有重要的意义, 特别是为金铟硒半导体薄膜发展成为光电传感器件提供了一定的理论与实践基础^[9]。本文在前文^[9]的基础上继续探讨不同支

持电解质的振荡体系中振荡行为的差异, 并对其振荡机理作了一定的分析与讨论。

1 实验

1. 1 薄膜电极的制备

金铟硒薄膜是在组成为 3. 0 mmol/L AuCl_3 + 3. 5 mmol/L InCl_3 + 4. 0 mmol/L SeO_2 + 100 mmol/L KCl , pH= 2. 0 的溶液中, 于电位为 - 0. 85 V (vs SCE)、电流密度为 5~ 6 mA/ cm^2 的条件下, 在高纯度钛片上沉积 45 min 制得, 然后在 350 °C 氮气气氛下退火 30 min。

1. 2 薄膜电极的组分测试

采用美国 PE 公司的 PHI 550ESCA/SAM 多功能电子能谱仪对薄膜进行 AES 分析, 并

① 国家自然科学基金资助项目 29170126 及厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

收稿日期: 1998- 03- 30; 修回日期: 1998- 07- 30 徐群杰, 男, 29 岁, 讲师, 在职博士生

对其表面在振荡前后的变化进行表征。其参数为: $E_p = 3 \text{ keV}$, $I_p = 1 \mu\text{A}$, $I_v = 3 \text{ kV}$, Ar^+ 电流密度 $I = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

1. 3 振荡曲线及动态阻 (容) 抗的测定

电解池采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 研究电极为金钢硒半导体电极, 振荡溶液为:

(1) $0.1 \text{ mol/L KCl} + 0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.4 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH} = 9.5$

(2) $0.1 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.4 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH} = 9.5$

仪器为 DHZ-1 型电化学综合测试仪。

1. 4 激光扫描光电化学显微测试

在激光扫描光电化学显微技术中使用氩离子激光束和 He-Ne 激光束, 聚焦后光点直径为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$, 扫描步长为 $20 \sim 100 \mu\text{m}$, 聚焦光束的功率为 $50 \mu\text{W}$, 通过步进马达移动安装了光电化学电解池的 X-Y 平台, 使激光点在试样电极表面进行扫描, 光电流信号则由锁相放大器 (M 5208)、斩光器 (PARC 94) 及恒电位仪 (PARC 273) 分离。

2 结果与讨论

2. 1 金钢硒动态阻 (容) 抗的测定

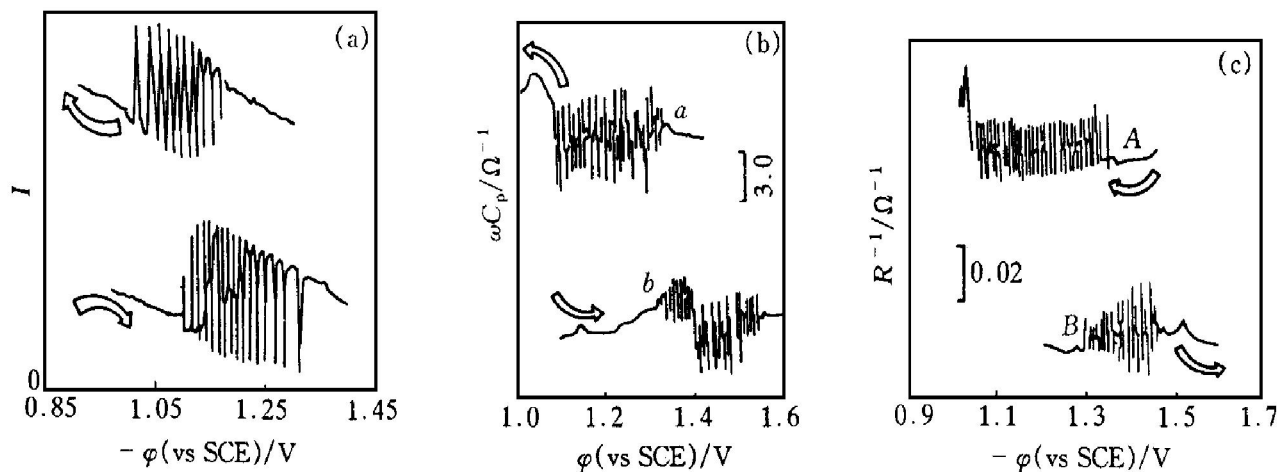


图 1 H_2O_2 在金钢硒薄膜电极上阴极还原的动态阻 (容) 抗谱及其循环伏安曲线

Fig. 1 Dynamic impedance, condensance and CV curves of H_2O_2 reduction on AuInSe_2 electrode (Solution: $0.1 \text{ mol/L KNO}_3 + 0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.4 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, $\text{pH} = 9.5$; scanning rate: 10 mV/s)

(a) —CV curves; (b) —Condensance curves; (c) —Impedance curves

2. 1. 1 以 KNO_3 为支持电解质的振荡体系中的动态阻 (容) 抗测定

从图 1 可看出金钢硒薄膜在振荡溶液中无论是阴极向扫描还是阳极向扫描时均发现阻 (容) 抗振荡现象。只是阴极向扫描过程中阻 (容) 抗振荡的起始电位 (图 1 (b) 中的 b 点、图 1 (c) 中的 B 点) 与阳极向扫描过程中阻 (容) 抗振荡的起始电位 (图 1 (b) 中的 a 点、图 1 (c) 中的 A 点) 相近或相差无几。

2. 1. 2 以 KCl 为支持电解质的振荡体系中的动态阻 (容) 抗测定

如图 2, 在此溶液中, 其阴极向扫描和阳极向扫描过程中均出现电流振荡现象, 其对应阻 (容) 抗也发生振荡, 与含 KNO_3 支持电解质的振荡液中的情况不同。在 KCl 体系中, 起振电位比较正, 阴极极化过程中出现振荡的起振电位、振荡结束电位与阳极向扫描过程中的起振电位、振荡结束电位相差不大。这说明在不同的支持电解质的振荡体系中, 其振荡机理略有不同。

2. 2 金钢硒半导体薄膜的定态阻 (容) 抗测定

如图 3 所示, 在定电位金钢硒振荡时, 在这两种不同支持电解质的振荡溶液中所产生的电流振荡波形相差不大。但其阻 (容) 抗的振荡波形却有差别, 以 KCl 为支持电解质的振荡

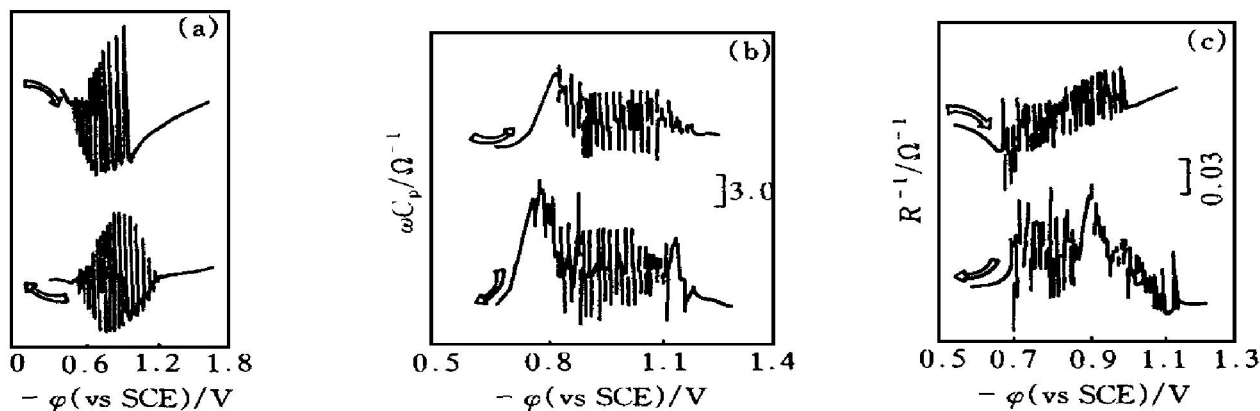


图2 H_2O_2 在金钢硒薄膜电极上阴极还原的动态阻 (容) 抗谱及其循环伏安曲线

Fig. 2 Dynamic impedance, condensance and CV curves of H_2O_2 reduction on AuInSe_2 electrode

(Solution: 0.1 mol/L KCl + 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.4 mol/L H_2O_2 , pH = 9.5; scanning rate: 10 mV/s)

(a) —CV curves; (b) —Condensance curves; (c) —Impedance curves

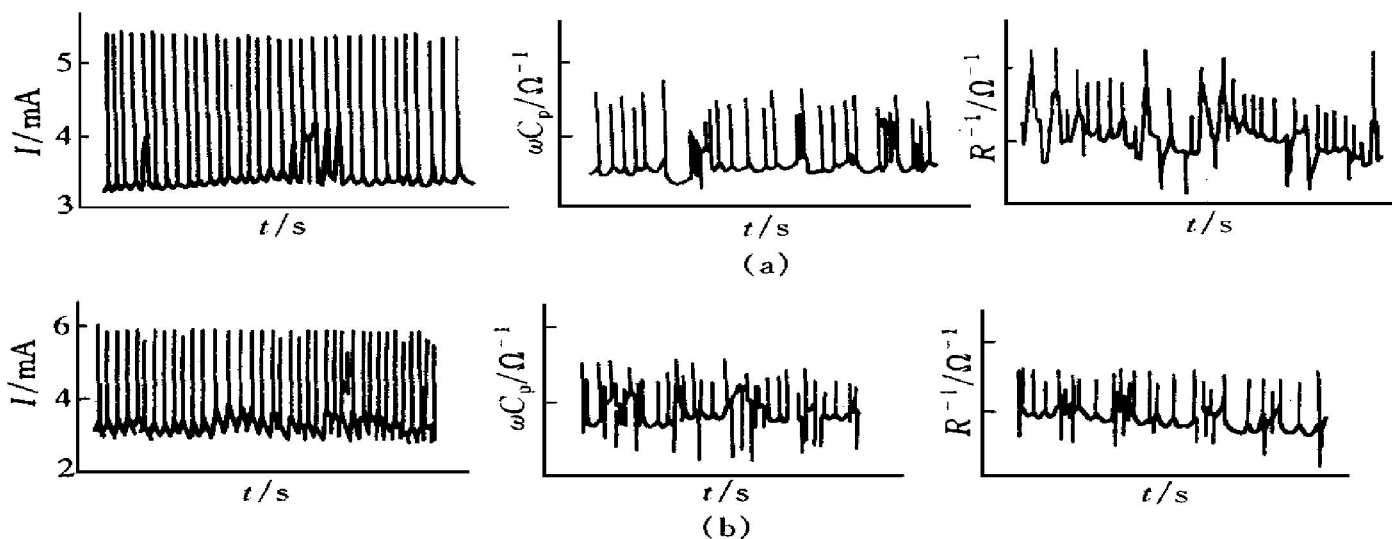


图3 金钢硒薄膜定态阻 (容) 抗的谱图

Fig. 3 Impedance and condensance of fixed potential oscillation

(a) —Solution: 0.1 mol/L KCl + 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.4 mol/L H_2O_2 , pH = 9.5;

polarized potential: $E = -0.90$ V (vs SCE)

(b) —Solution: 0.1 mol/L KNO_3 + 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.4 mol/L H_2O_2 , pH = 9.5;

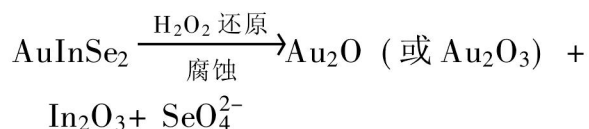
polarized potential: $E = -1.20$ V (vs SCE)

液中其阻抗与容抗的振荡波形差别较大, 如图3 (a) 中 $R^{-1}-t$ 曲线及 ωC_p-t 曲线所示; 而以 KNO_3 为支持电解质的振荡液中其阻抗与容抗的振荡波形则相似, 见图3 (b)。

2. 3 电振荡的结束以及对半导体薄膜光电效应的阻滞作用

2. 3. 1 电振荡中的腐蚀现象

电沉积制得的金钢硒在阴极还原 H_2O_2 的长期振荡试验后, 其表面会发生腐蚀, 电极表面的颜色由黑转灰。由于 H_2O_2 的氧化性, 金钢硒中的各种元素都会发生氧化反应。由于振荡溶液呈碱性 (pH = 9~10), 产生的氧化物一般都不会溶解, 而沉积在半导体表面。这种腐蚀过程为:



2. 3. 2 电化学振荡过程对金钢硒光电效应的阻滞作用

从上面的分析中可以看到, 随着电化学振荡的自催化反应的进行, 金钢硒薄膜中的元素全参与了自催化反应, 生成了各价态氧化物以及 $\text{Au}(\text{OH})_3$, AuOH 等, 从而破坏了金钢硒半导体薄膜的结构。我们通过实验发现: 金钢硒半导体薄膜在氧化还原偶中有光电效应, 而由于电化学振荡对半导体表面的破坏作用, 使其光电效应减弱; 随着振荡的进一步进行, 反应从表面深入内部, 从而进一步破坏了金钢硒的半导体结构, 使光电效应变弱直至消失 (见图 4)。

2. 3. 3 AES 谱的测量与分析

从图 5 和表 1 可看出, 随着振荡反应的进行, 薄膜中氧的含量逐渐升高, 而金的含量逐渐减少, 钢的含量也逐渐有所减少, 从而破坏了金钢硒的结构, 这正是电化学振荡致使金钢硒的半导体薄膜光电效应减弱乃至消失的原因所在。半导体结构的破坏以及表面溶液界面结构的变化使光电效应减弱。同时发现氯原子也进入了薄膜的结构。

2. 4 金钢硒半导体薄膜电化学振荡机理初探

2. 4. 1 基本机理解释

我们对振荡机理的认识源自于 Tributsh 提出的 Lotka-Volterra 振荡模型^[3], 它能顺利地解释 H_2O_2 阴极还原过程中出现振荡的现象。亦即, 导致 H_2O_2 阴极还原电流振荡发生的必要前提是: 当 H_2O_2 在阴极上进行稳态还原时, 应同时发生包含自催化反应在内的一连串振荡反应, 主要为

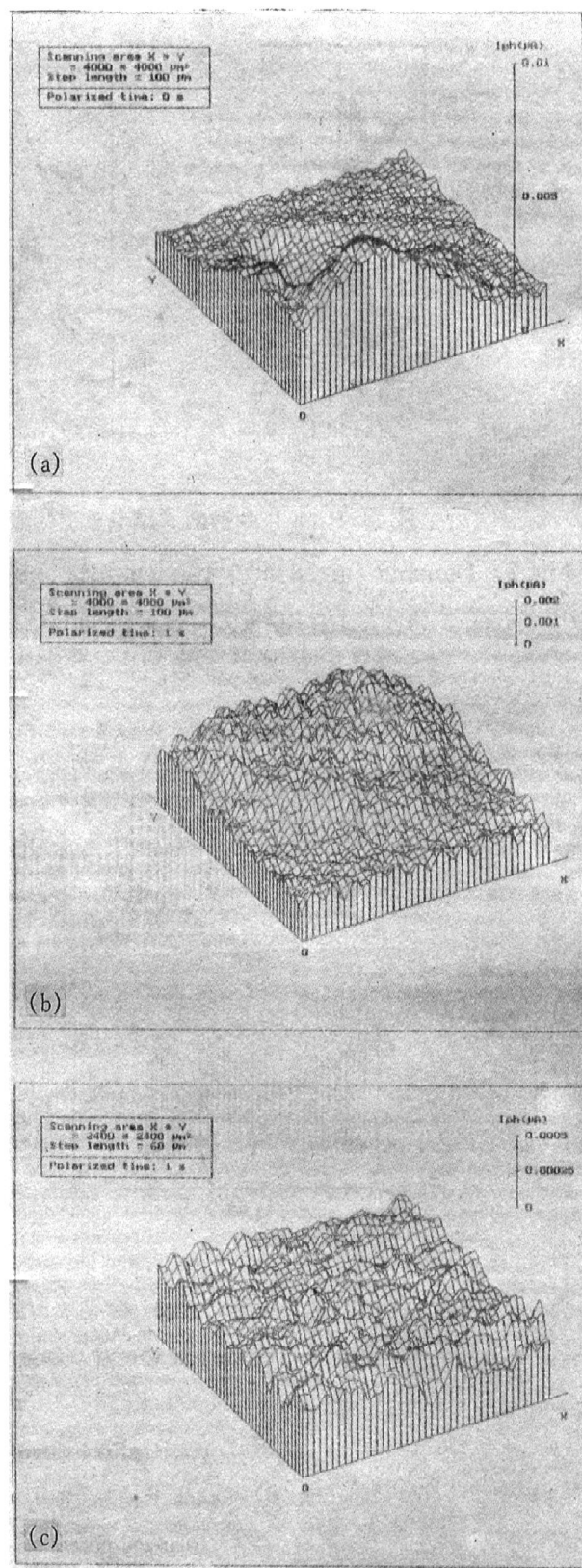
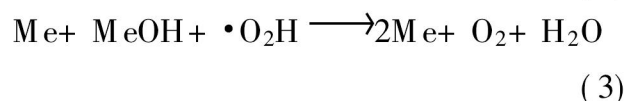
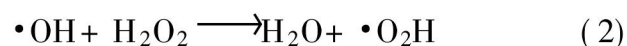
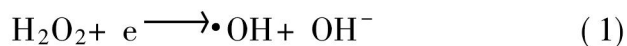


图 4 金钢硒薄膜电极的激光微区扫描光电流谱

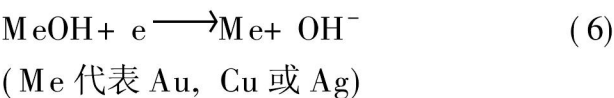
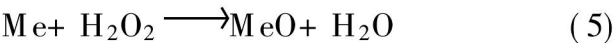
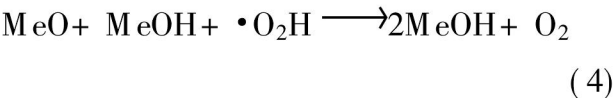
Fig. 4 Laser micro-zone scanning photocurrent of AuInSe_2 films

(Solution: 0. 01 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0. 01 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; phase: 162° ; polarized potential: $E = +0. 2 \text{ V}$ (vs SCE)) (a) —Before oscillating; (b) —30 min after oscillating; (c) —60 min after oscillating

表 1 金铜硒薄膜电极 AES 谱数据定量分析结果

Table 1 Data of AES of AuInSe₂ films

Electrode number	Sputter depth/ Å	x (Au) / %	x (In) / %	x (Se) / %	x (O) / %	x (Cl) / %	x (C) / %
Before oscillating	0	12. 85	25. 67	48. 55	2. 73	0	10. 20
	0. 5	14. 97	20. 11	49. 77	5. 22	0	9. 66
	1	16. 80	21. 70	50. 20	2. 70	0	8. 60
	3	20. 57	21. 80	48. 75	1. 39	0	7. 49
	5	20. 21	22. 89	50. 12	2. 18	0	9. 20
	7	19. 48	23. 56	50. 28	1. 11	0	5. 57
15 min after oscillating	0	8. 99	12. 93	47. 50	14. 88	4. 25	11. 45
	0. 5	9. 25	21. 25	43. 39	12. 75	3. 47	9. 89
	1	7. 66	19. 10	50. 60	9. 19	2. 79	10. 66
	3	12. 08	19. 36	45. 89	10. 28	2. 95	9. 44
	5	15. 21	21. 05	47. 67	7. 97	1. 97	6. 12
	7	11. 17	22. 01	51. 22	8. 46	1. 28	5. 86
45 min after oscillating	0	1. 01	8. 59	38. 27	35. 60	5. 12	11. 41
	0. 5	2. 15	12. 16	45. 86	25. 85	4. 29	8. 69
	1	4. 20	9. 45	41. 30	33. 52	3. 66	7. 87
	3	2. 20	14. 21	48. 23	24. 57	3. 81	6. 98
	5	1. 96	11. 17	49. 08	28. 07	2. 35	5. 41
	7	2. 85	11. 41	45. 25	32. 25	2. 29	6. 22



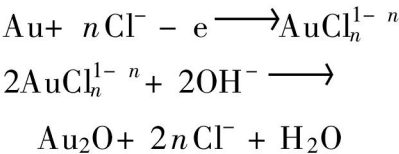
以上反应中, (3), (4) 是自催化反应, 前者令 MeOH 减少, 后者令 MeOH 增加; MeO 由反应 (5) 生成, 而 MeOH 可被电极上的电子还原为 Me。可以认为, Me, MeO 和 MeOH 三者共存为振荡的必要条件。从图 1、图 2 可以看到在发生电化学振荡的同时其阻 (容) 抗均有较大的波动, 这正表现了金铜硒半导体薄膜的表面交替进行着氧化和还原反应。

2. 4. 2 金铜硒半导体薄膜振荡的基本机理

铜铜硒的电化学振荡均出现在循环伏安曲线的阳极向扫描过程中, 不论支持电解质是 KCl 还是 KNO₃, 其振荡机理基本上就是上述的分析结果。而银铜硒在以 KNO₃ 为支持电解质的振荡液中只在阳极向伏安扫描过程中出现电流振荡, 与铜铜硒一样, 阴极向扫描过程中不出现振荡现象; 而在以 KCl 为支持电解质的振荡液中阴极向、阳极向扫描过程中均出现

振荡, 这与 Cl⁻ 离子具有强特性吸附, 对阴极反应、阳极反应均有活化作用有关^[8, 10]。金铜硒薄膜的振荡情况与上述铜铜硒、银铜硒薄膜的振荡情况有所区别, 那就是无论是在阳极向扫描过程还是在阴极向扫描过程中, 其循环伏安曲线中都出现电流振荡现象, 且这种现象在以 KNO₃ 或以 KCl 为支持电解质的振荡液中均会出现。其阳极向扫描过程中出现的振荡机理我们认为与上述 2. 4. 1 中分析的机理基本相同, 而阴极向扫描过程中出现的电流振荡的机理则复杂些。

在以 KCl 为支持电解质的电化学振荡溶液中, 在阳极向扫描时, 由于 Cl⁻ 离子的特性吸附及活化作用, Cl⁻ 参与了薄膜的组成。我们从 AES 谱 (图 5) 中看到 Cl⁻ 也渗进了薄膜组分之中。由于在溶液中 Cl⁻ 是大量的, Au 形成离子后的价态也是多样的。当金为一价时, 有以下反应:



这些反应将使极化电流增加, 促进振荡的进

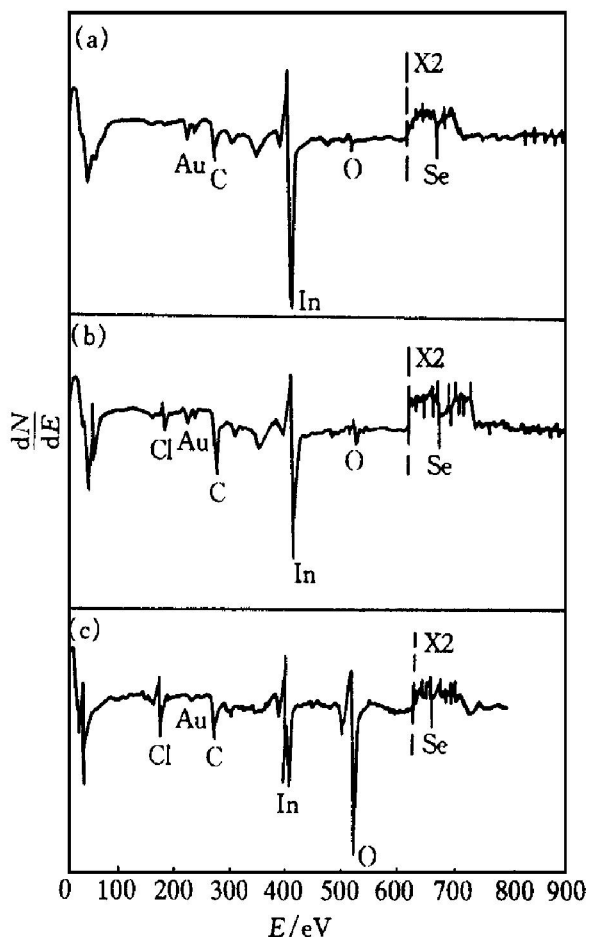


图5 金钢硒薄膜的 AES 谱图

Fig. 5 AES of AuInSe₂ films(Sputter depth: 0.5 Å; $E_p = 3$ eV;

solution: 0.1 mol/L KCl + 0.01 mol/L

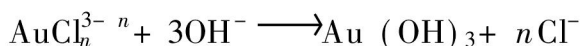
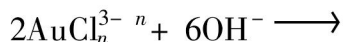
Na₂B₄O₇ + 0.4 mol/L H₂O₂, pH = 9.5)

(a) —Before oscillating;

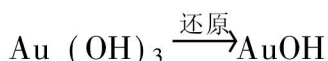
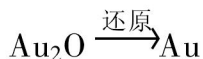
(b) —15 min after oscillating;

(c) —45 min after oscillating

行。而当 Au 为三价时, 则有另外一些反应:



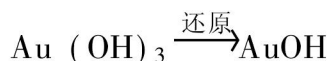
当阴极向扫描时, 上述阳极向扫描过程中的产物被还原:



达到了振荡发生的基本条件, 这样便产生了阴

极向振荡。由于过程是可逆的, 因此阴极向扫描过程中振荡产生的极化电位区域与阳极向过程相吻合。

而在以 KNO₃ 为支持电解质的电化学振荡溶液中, 当阳极向扫描进行时, 由于反应式 (3)、(4)、(5) 的作用, Au₂O₃, Au(OH)₃ 在阳极极化过程中不断生成, 这样破坏了振荡产生的基本条件, 振荡逐渐消失。当阴极极化时, 以上过程产生的 Au₂O₃, Au(OH)₃ 又发生了还原反应:



振荡又产生; 当 Au₂O₃, Au(OH)₃ 还原完后, 振荡产生的基本条件消失了, 振荡便终止。由于没有 Cl⁻ 的特性吸附, 阳极极化时 AuCl_n¹⁻ⁿ 不会生成, 过程不可逆, 这样便产生了图 1 的情况。

我们还要指出的是由于金价态的多样性, 特别是金的三价态化合物的稳定存在, 才会产生以上的作用; 又由于 AuO 极不稳定, 振荡反应较快, 变化也较多。因此不存在 CuInSe₂, AgInSe₂ 电化学过程中的双重峰或三重峰现象^[11, 12], 波形较少。

REFERENCES

- 1 Wojtowicy J. Mondem Aspect of Electrochem, Vol. 8. New York: Plenum Press, 1972: 47-120.
- 2 Cattarin S and Tributsch H. Ber Bunsenges Phys Chem, 1988, 92: 1345.
- 3 Tributsch H. Ber Bunsenges Phys Chem, 1975, 79: 570, .
- 4 Cattarin S and Tributsch H. J Electrochem Soc, 1990, 137: 3475.
- 5 Cattarin S and Tributsch H. J Electrochem Soc, 1992, 139: 1321.
- 6 Xu Qunjie (徐群杰) and Deng Xunnan (邓薰南). Acta Chimica Sinica (化学学报), 1995, 53 (11): 1076.
- 7 Xu Qunjie (徐群杰) and Deng Xunnan (邓薰南).

- Acta Chimica Sinica (化学学报), 1996, 54 (2): 105.
- 8 Xie Shaoai (谢少艾), Deng Xunnan (邓薰南) and You Jinkua (尤金跨). Electrochemistry (电化学), 1995, 1 (3): 283.
- 9 Xu Qunjie (徐群杰), Yun Dalu (云大陆), Wang Zhí'en (汪知恩) *et al.* Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1998, 15 (3): 26.
- 10 Xie Shaoai (谢少艾). Master Thesis. Shanghai: Shanghai University, 1995.
- 11 Xu Qunjie (徐群杰), Gao Yongfeng (高永丰) and Deng Xunnan (邓薰南). Journal of Shanghai Institute of Electric Power (上海电力学院学报), 1995, 11 (2): 10.
- 12 Xu Qunjie (徐群杰), Wang Zhí'en (汪知恩), Yun Dalu (云大陆) *et al.* Journal of Shanghai Institute of Electric Power (上海电力学院学报), 1997, 13 (4): 17.

OSCILLATING BEHAVIOUR ON ELECTRODEPOSITED AuInSe₂ THIN FILMS DURING H₂O₂ CATHODIC REDUCTION

Xu Qunjie

Electrochemistry Research Center,

Shanghai Institute of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China

Yun Dalu and Deng Xunnan

Electrochemistry Research Center,

Shanghai University, Shanghai 201800, P. R. China

You Jinkua

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China

ABSTRACT The electrochemical oscillation behaviour of hydrogen peroxide cathodic reduction process on the electrodeposited gold indium selenide electrode has been studied by using *in situ* dynamic impedance and condensance measurement technique in different supporting electrolyte solutions. The surface composition of AuInSe₂ electrodes (before and after oscillating) was also given by AES and *in situ* photoelectrochemical methods. It was discovered that the electrochemistry oscillation could decrease the photoelectric effects of AuInSe₂ films and the reason was that the structure of AuInSe₂ films and the interface structure between AuInSe₂ and the solution had been destroyed with the proceeding of oscillating. Last, the mechanism of oscillation on AuInSe₂ electrodes was analyzed and discussed. Because of the specific adsorption and active action of Cl⁻, the mechanism of oscillation in the system which KCl is the supporting electrolyte is different from the mechanism of oscillation in the system which KNO₃ is the supporting electrolyte.

Key words gold indium selenide dynamic impedance and condensance method electrochemistry oscillation electrodeposition

(编辑 袁赛前)