

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

ITO 在 NaOH 溶液中阳极与阴极极化过程的电化学行为

王浩 钟澄 蒋程捷 顾雄 李劲 蒋益明*

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 通过循环伏安法等方法研究了氧化铟锡(ITO)透明导电薄膜的电化学行为. 获得了 ITO 薄膜在 NaOH 溶液中阴极和阳极极化处理前后的循环伏安曲线. 采用透射光谱, 方块电阻测试, 扫描电子显微镜(SEM), 能量色散 X 射线荧光光谱(EDS)与 X 射线衍射(XRD)表征 ITO 薄膜经电化学处理后的反应产物. 结果表明, ITO 薄膜在阳极处理后(约为+1.5 V(*vs* SCE))保持了稳定的成分和结构. 但经阴极处理后(约为-1.5 V(*vs* SCE))发生了严重的电化学腐蚀, 可见光透射率大幅下降, 方块电阻增加一个数量级. 经 SEM、EDS 和 XRD 表征分析, 证明阴极处理过程使 ITO 薄膜中的 In^{3+} 还原成了 In 单质.

关键词: ITO 薄膜; 循环伏安; 阴极极化; 电化学腐蚀

中图分类号: O646

Electrochemical Behavior of ITO Films during Anodic and Cathodic Polarization in Sodium Hydroxide Solutions

WANG Hao ZHONG Cheng JIANG Cheng-Jie GU Xiong LI Jin JIANG Yi-Ming*

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: The electrochemical corrosion behaviors of indium tin oxide (ITO) films were investigated by electrochemical methods in sodium hydroxide solutions. A cyclic voltammetric study of ITO films using both anodic and cathodic polarization was undertaken. Transmittance spectra, sheet resistance, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis were used to characterize the severity of corrosion, the corrosion morphology and to identify the corrosion product. The ITO films remained stable after anodic polarization (approximately 1.5 V *vs* saturated calomel electrode (SCE)). In contrast, serious corrosion occurred during cathodic polarization (approximately -1.5 V *vs* SCE). Optical transmittance decreased greatly and sheet resistance increased by an order of magnitude. Some In^{3+} ions in the ITO electrode are reduced to metallic In attached to the surface.

Key Words: ITO Film; Cyclic voltammetry; Cathodic polarization; Electrochemical corrosion

氧化铟锡(ITO)薄膜作为透明电极, 近年来被广泛应用于电化学活性物质的研究, 例如半导体^[1], 导电共聚物^[2]、金属^[3]及生物色素^[4]的电化学沉积制备及其光电性质等研究领域. 同时, 沉积有导电共聚物和半导体的 ITO 薄膜基板也是光电器件如太阳能电池的重要组成部分^[5-7]. 在这些应用中, ITO 薄膜以溅射的方法制备在玻璃基板上, 之后作为电极在相

应的溶液体系中, 经极化反应电化学沉积需要进行光谱分析和电化学分析的反应物. 因此, ITO 薄膜在以上体系中的电化学稳定性就是一个非常值得关心的问题. 一方面, ITO 薄膜在溶液中的电化学特性直接影响被研究体系的电化学稳定性; 另一方面, ITO 薄膜基板在透射率和电阻率的部分失效会直接影响对反应物光谱电化学研究的结果或者直接使光电器

Received: December 1, 2008; Revised: January 15, 2009; Published on Web: March 3, 2009.

*Corresponding author. Email: ymjiang@fudan.edu.cn; Tel: +8621-65643648.

国家自然科学基金(50701010, 10621063), 上海市重点学科基金(B113)及上海市科委基金(08DZ1140802)资助

件效率降低^[8]. 然而对ITO相关研究大多集中在ITO薄膜的生长动力学与机制^[9], 各种制备方法及其对性能的影响^[10-14], 以及制备过程中ITO的改性和热稳定性^[15,16], 较少关注ITO薄膜的电化学稳定性, 因为金属最高价氧化物普遍被认为处于较稳定的化学态. 仅有Kraft等人^[17]研究了ITO薄膜在中性的NaClO₄溶液中阳极极化过程并提出了一种可能的机理, 但阴极极化过程未有涉足; Senthilkumar等人^[18]探讨了不同pH值的溶液对ITO阴极腐蚀程度的影响, 但对反应机理未作研究.

本文详细研究了ITO薄膜在NaOH溶液中的阴极与阳极极化过程中的电化学行为. 采用循环伏安法研究了ITO在阴极和阳极处理前后发生的电化学行为变化. 进一步地, 透射光谱和薄膜方块电阻用来表征样品的电化学腐蚀程度, X射线衍射(XRD)谱、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线荧光光谱(EDS)等用来表征腐蚀产物, 揭示反应过程以及机理, 从而了解ITO薄膜在该体系中的电化学稳定性, 为其在透明电极领域更广阔的应用提供信息.

1 实验

本实验所用的ITO薄膜厚度为(180±20) nm(深圳南方玻璃有限公司, 型号A-STN-S1-10). ITO在阳极和阴极极化处理过程中的循环伏安曲线是采用传统的三电极体系进行测量. 以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂片作为对电极, ITO薄膜作为工作电极, 面积为1 cm×1 cm. 所有电化学实验均在电化学工作站CHI660C上进行, 扫描速率为10 mV·s⁻¹. 腐蚀介质为0.1 mol·L⁻¹的NaOH溶液, 温度30℃. ITO薄膜的透射光谱用CVI240光谱仪测量. 其方块电阻用BD-86A半导体电阻率测试仪测定. 薄膜

在经循环伏安处理后的结构变化用X射线衍射仪(Rigaku D/max-rB X-ray diffractometer)进行观察. 采用CuK_α射线作为辐射源, 扫描速率为1.2 (°)·min⁻¹. 样品的表面形貌用扫描电子显微镜(FE-SEM, Philips-XL30)进行观察, 同时辅以该SEM上能量色散X射线荧光光谱(EDS)组件来分析成分. 每个电化学实验均取五个样品重复实验.

2 结果与讨论

2.1 溶液中电化学极化过程

图1(a)为ITO以1.5 V的电位阳极极化300 s的电流密度-时间(*J-t*)曲线. 在此过程中, 电流密度随时间迅速下降, 直至曲线尾端(约为200 s)几乎达到稳定的数值. 反应过程中溶液中阳极和阴极都不间断有少量气泡生成并脱附. 考虑到电压和溶液成分, 此过程为水的电解. ITO反应前后并无明显变化. 可以看出该*J-t*曲线基本上反映的是在电解水的过程中, ITO与溶液界面双电层充电的过程, ITO没有明显的化学反应产生.

图1(b)所示为ITO阴极极化过程, 初期阴极电流密度迅速下降(AB段), 同样表示是ITO薄膜表面与溶液双电层充电过程; 之后随着阴极处理时间的增长电流密度增加(BC段). 从加电压开始, ITO表面迅速从透明开始变灰. 阴极电流在25 s达到最高值(C点)之后开始缓慢下降, 直到180 s左右(D点)趋近于一个稳定值, ITO的颜色也不再加深.

2.2 循环伏安

为考察阳极和阴极处理后ITO电化学稳定性的变化, 对处理后的样品进行循环伏安扫描. 图2(a)所示, 在1.5 V的阳极极化处理5 min下, ITO的循环伏安曲线没有任何明显的变化. 图2(b)所示, ITO在-1.5 V的电压阴极极化处理5 min后, 其电化学

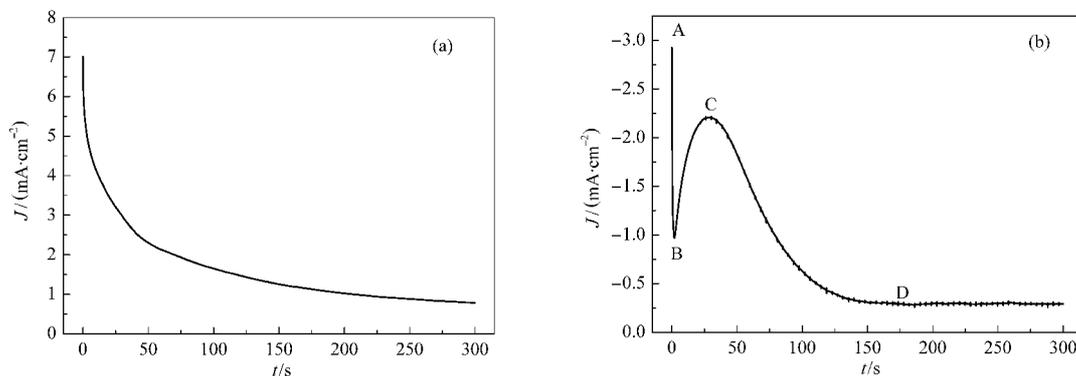


图1 ITO在1.5 V电位, 0.1 mol·L⁻¹NaOH溶液中阳极(a)和阴极(b)极化的电流密度-时间曲线

Fig.1 Current density-time curves of ITO in 0.1 mol·L⁻¹ NaOH at 1.5 V during anodic (a) and cathodic (b) polarization

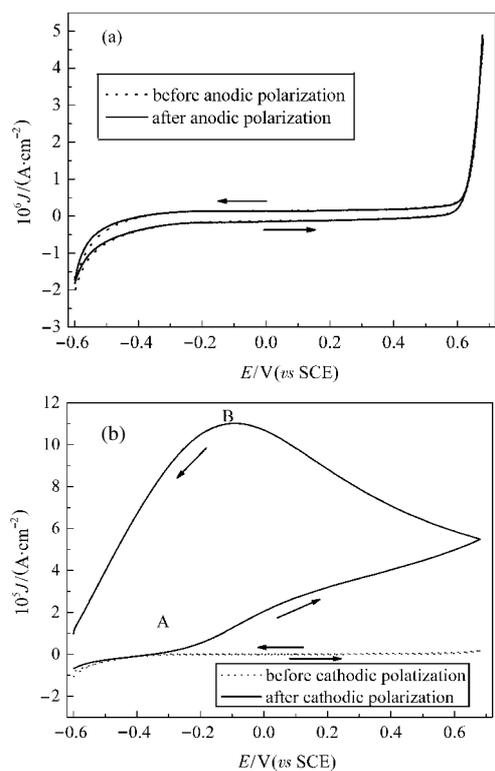


图2 ITO在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中阳极(a)和阴极(b)极化处理前后的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of ITO in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ before and after anodic (a) and cathodic (b) polarization

行为发生了显著的变化. 伴随水的电解($0.6 \text{ V}(vs \text{ SCE})$)而出现的阳极电流消失了, 取而代之的是 -0.2 V 左右即产生了一个缓慢上升的阳极电流, 直到回扫至该电位电流达到最大值. 此外, 还可以发现在阴极极化之后, 样品表面双电层电容有非常显著的增大. 原因可能是由于在阴极处理后, ITO表面粗糙度增加所导致的样品表面积增大. 该结果说明 ITO 样品在 -1.5 V 的阴极处理过程中发生了显著的变化. 在样品表面所沉积的反应产物导致了循环伏安曲线中的谱峰以及循环伏安回扫与正扫曲线较大的偏离, 在 CV 图谱上形成了一个“窗口”. 经循环伏安扫描后的样品, 透明度比其刚刚阴极极化后有所增加.

2.3 透射光谱和方块电阻

图3显示了样品在阳极和阴极处理前后其透射光谱变化. 未经处理的样品和阳极以及阴极处理后样品方块电阻的测试结果分别为 8.39 、 8.45 和 $50.2 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. 由此可见, 经阳极处理之后, 透射光谱和方块电阻几乎保持不变, 与之前的阳极处理前后的循环伏安行为结果一致, 验证了 ITO 薄膜经阳极极化过程后保持稳定. 而经阴极处理后, 透射率曲线发生

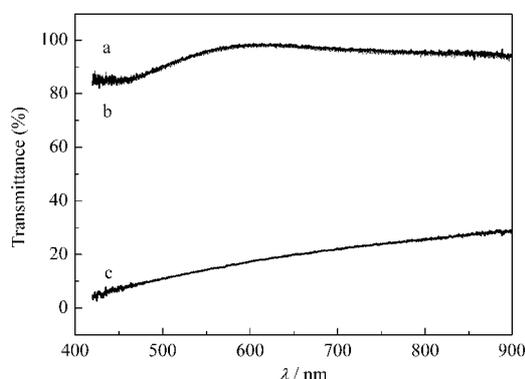


图3 ITO 阳极和阴极极化前后的透射光谱曲线
Fig.3 Transmission spectra of ITO before and after anodic and cathodic polarization
(a) as received; (b) after anodic polarization;
(c) after cathodic polarization

了急剧的变化. 例如, 在波长 500 nm 处, 透射率从 90% 下降到 12% . 而方块电阻也大幅增长了约一个数量级. 这与我们先前所观察到的在阴极极化之后样品表面出现灰色不透明产物的现象有关, 均表明 ITO 薄膜在阴极处理过程中发生了电化学反应.

2.4 腐蚀产物分析

为进一步确定 ITO 薄膜经阴极处理后的腐蚀产物, 我们对处理前后的样品进行了 SEM、EDS 和 XRD 分析.

图4给出了阴极处理前后的 ITO 表面形貌图. 根据图4(b)可见, 经阴极极化处理 5 min 后, ITO 的

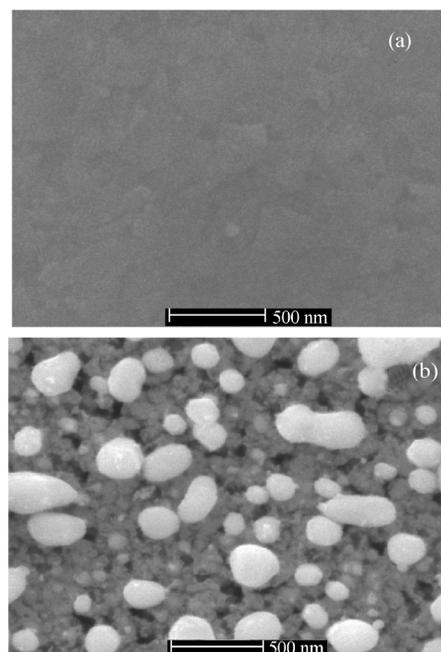


图4 ITO 阴极处理前(a)后(b)的 SEM 图
Fig.4 SEM images for ITO before (a) and after (b) cathodic polarization

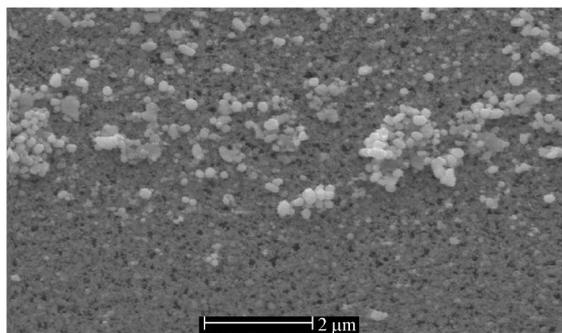


图5 部分表面被擦拭的阴极极化处理后样品的 SEM 图
Fig.5 SEM image of part-wiped sample after cathodic polarization

表面出现了一些白色颗粒状的产物. 为了确认颗粒产物的成分, 通过擦拭的方法获得颗粒产物富集和颗粒产物较少的区域, 用 EDS 表征两区域的成分, 图 5 所示为阴极极化 ITO 部分擦拭后, 未擦拭区与擦拭区界限的 SEM 图像, 可以观察到擦拭区部分白色的颗粒状产物已经脱附.

上述两区域 EDS 图谱如图 6 所示. 由该图可以看出擦拭前后主要成分的变化为 In 含量的大幅减少, 据此推断白色颗粒状产物主要成分为 In. 又由

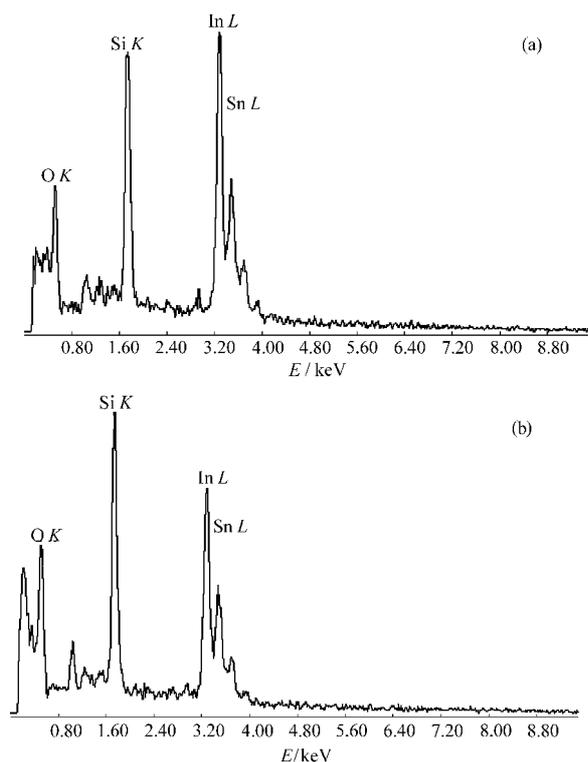


图6 阴极极化后未擦拭区(a)和擦拭区(b) ITO 薄膜的 EDS 图谱
Fig.6 EDS spectra of no-wiped (a) and wiped (b) area of ITO films after cathodic polarization

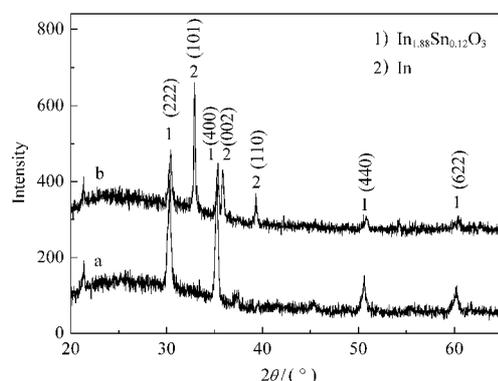


图7 ITO经阴极极化处理(-1.5 V)前(a)后(b)的XRD图谱
Fig.7 XRD patterns of ITO before (a) and after (b) cathodic polarization at -1.5 V

于 SEM 图像上颜色的明暗表明的是该物质的导电率高低, 猜测该产物即单质 In.

为进一步确定颗粒产物的成分和相, 分析 ITO 薄膜在阴极处理前后的 XRD 结果(如图 7 所示). 标 1 的衍射峰分别对应 ITO 薄膜典型成分 $\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$ 的(222)、(400)、(440)和(622)晶面. 阴极极化处理后新生的标 2 的三个峰分别对应体心立方结构 In 单质(101)、(002)和(110)晶面. 至此可以确定 SEM 图像上的白色颗粒状产物为体心立方结构 In 单质.

2.5 讨论

根据不同的极化处理方式, ITO 薄膜呈现了两种不同的电化学行为. 阳极处理过程中(1.5 V(vs SCE)), ITO 薄膜的电化学行为、透射光谱和方块电阻在处理前后未发生明显的变化, 说明 ITO 薄膜在这一过程中未发生电化学反应. 原因在于 ITO 中 In 和 Sn 已经是最高价态了, 所以很难进一步发生氧化反应. 在阳极处理后期, ITO 表面有气泡不断产生. 这时 ITO 薄膜纯粹作为阳极电极将 H_2O 中的 O^{2-} 氧化成 O_2 . 这个结论与采取最高阳极电位同为 1.5 V(vs SCE), NaClO_4 溶液 pH 值中性体系的 Kraft 等人^[17]的 ITO 阳极过程会发生电化学反应的结论有差异. 差异的两个原因在于, 一是具有一定的氧化性的 ClO_4^- 酸根离子的影响, 二是 pH 值的不同.

阴极处理过程中(-1.5 V(vs SCE)), ITO 薄膜发生了严重的电化学腐蚀反应. ITO 薄膜可见光透射率发生了严重的下降, 方块电阻阻值也增大了一个数量级. SEM、EDS 和 XRD 等谱图确证了该腐蚀反应的本质是 In_2O_3 中的 In^{3+} 被还原成 In 单质. 此时 ITO 表面颗粒状和附着于 ITO 晶粒晶间表面的 In 单质在 NaOH 溶液中下稳定存在. 但是, 在循环伏安扫描的阳极电压段, In 单质的氧化形成阳极电流,

造成了循环伏安往复扫描中的同电位下电流的不一致,即图2(b)中A段和B段组成的“窗口”。此时,ITO薄膜表面In单质颗粒的氧化溶解使得经过循环伏安处理的反应样品透明度比其刚刚阴极极化后有所增加。

图1(b)给出了完整的电化学反应电流响应过程,最起始的阴极电流急速下降对应为双电层充电。随后,反应开始阶段ITO表面与溶液接触面积增大,电流随时间逐步增加;电流至最高点C(25 s)。还未参与反应的ITO与溶液的电极接触面积最大,反应速率达到最大。在反应过程中,由于In单质的生成,ITO表面完整晶体结构的破坏,未参与反应的ITO与溶液的接触面积逐渐减小,反应速率逐步减小,至D点(180 s)电流开始达到稳定值,反应基本结束。此时,ITO的方块电阻阻值由两方面决定:一是反应后减薄,并且表面结构被破坏的ITO薄膜,使方块电阻增大;二是附着在ITO薄膜表面的反应产物,非连续的晶态以及非晶态的单质金属In,在一定程度上减小方块电阻。由反应后方块电阻测量值增加一个数量级来看,可知前者占主导地位。

综上所述,ITO薄膜在阴极极化过程中,

阴极反应: $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{In} + 6\text{OH}^-$

阳极反应: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

该反应实质也能很好地解释 Senthilkumar 等人^[18]在研究酸性条件下pH值越小,ITO薄膜阴极极化反应越容易越剧烈的结论。因为上述阴极反应方程在酸性条件下的形式为 $\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{In} + 3\text{H}_2\text{O}$, pH值越小, H^+ 在溶液中的浓度越高,阴极反应的平衡向正方向偏移,正向反应发生更容易,其他条件相同时反应更加剧烈。结合 Senthilkumar 等人^[18]给出的反应后ITO宏观照片和AFM表面形貌图,我们有理由认为ITO薄膜阴极极化反应机制在碱性条件下与在酸性条件下是一致的。

3 结论

ITO薄膜在NaOH溶液中,经阳极处理后(1.5 V(vs SCE)),仍然保持稳定。由于ITO中In和Sn已经处于最高的金属价态,所以不再发生进一步的氧化。与此相反,经阴极极化处理后(-1.5 V(vs SCE)),ITO

薄膜的循环伏安曲线特性发生了显著的变化。循环伏安曲线、SEM、XRD谱图结果说明,ITO表面 In_2O_3 中的 In^{3+} 被还原成In单质。经阴极电化学腐蚀之后,ITO薄膜可见光波长透射率大幅下降,其中500 nm处透射率从90%下降到12%,方块电阻阻值增加一个数量级。

References

- Fiedler, D. A.; Fritz, H. P. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*: 1595
- Zhang, G. R.; Xu, C. T.; Zhang, A. J.; Chen, L.; Lu, J. X. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, *66*: 376 [张贵荣, 徐承天, 张爱建, 陈丽, 陆嘉星. 化学学报, **2008**, *66*: 376]
- Avellaneda, C. O.; Napolitano, M. A.; Kaibara, E. K.; Bulhoes, L. O. S. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*: 1317
- Yan, J.; Li, J. J.; Zhang, B.; Cai, S. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*: 1126 [严捷, 李经建, 张波, 蔡生民. 物理化学学报, **2001**, *17*: 1126]
- Qiao, Q. Q.; Beck, J.; Lumpkin, R.; Pretko, J.; McLeskey, J. T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*: 1034
- Marottia, R. E.; Guerraa, D. N.; Bellob, C.; Machadoa, G.; Dalchielea, E. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**, *82*: 85
- Georgieva, V.; Ristovb, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2002**, *73*: 67
- Gardonio, S.; Gregoratti, L.; Scaini, D.; Castellarin-Cudia, C.; Dudin, P.; Melpignano, P.; Biondo, V.; Zamboni, R.; Caria, S.; Kiskinova, M. *Org. Electron.*, **2008**, *9*: 253
- Sato, Y.; Taketomo, M.; Ito, N.; Miyamura, A.; Shigesato, Y. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*: 4598
- You, Y. Z.; Kim, Y. S.; Choi, D. H.; Jang, H. S.; Lee, J. H.; Kim, D. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *107*: 444
- Boycheva, S.; Sytchkova, A. K.; Piegari, A. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*: 8474
- Bhagat, S. K.; Han, H.; Zoo, Y.; Lewis, J.; Grego, S.; Lee, K.; Iyer, S.; Alford, T. L. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*: 4064
- Zhou, Y.; Kelly, P. J. *Thin Solid Films*, **2004**, *469-470*: 18
- Stanimirova, T. J.; Atanasov, P. A.; Stankova, M.; Dimitrov, I. G.; Stoyanchov, T. R. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *253*: 8206
- Prodi-Schwab, A.; Luthge, T.; Jahn, R.; Herbig, B.; Lobmann, P. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **2008**, *47*: 68
- Guillén, C.; Herrero, J. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, *201*: 309
- Kraft, A.; Hennig, H.; Herbst, A.; Heckner, K. H. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *365*: 191
- Senthilkumar, M.; Mathiyarasu, J.; Joseph, J.; Phani, K. L. N.; Yegnaraman, V. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *108*: 403