

1995-05-28

Laser Scanning In-situ Photoelectrochemical Microscopic Technique and Its Applications

Zugeng Lin

Jinkua You

Xiangdong Zhuo

Chun Zhang

Yong Yang

Recommended Citation

Zugeng Lin, Jinkua You, Xiangdong Zhuo, Chun Zhang, Yong Yang. Laser Scanning In-situ Photoelectrochemical Microscopic Technique and Its Applications[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(2): 166-172.

DOI: 10.61558/2993-074X.1278

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

激光扫描电化学现场微区光电流图谱技术^①

林祖赓 尤金跨* 卓向东 张春 杨勇

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

摘要 讨论了所建立的激光扫描微区光电流图谱测试系统的若干问题及其应用研究实例. 实验结果表明: 该测试技术是现场研究半导体及具有半导体性质的金属氧化物微区光电化学性质的有力工具, 它可以在微米水平上提供许多有关半导体/电解质溶液界面的结构和电子性质方面的重要信息.

关键词 激光扫描, 微区光电流图谱, 光电化学, 半导体电极

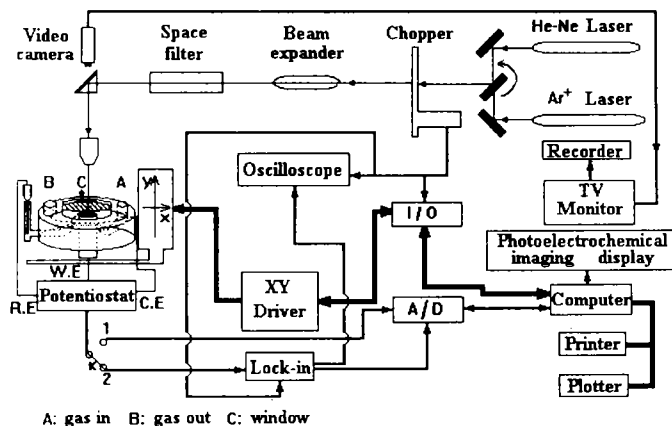
从80年代起, 人们开始从事激光点扫描技术及其在电化学中的应用研究^[1-5]. 目前, 激光点扫描技术已广泛应用于半导体电极, 具半导体性质的金属氧化物、金属钝化层的点蚀、半导体表面化学修饰等方面的研究, 它在许多方面已取得一些其他电化学检测方法难于获得的结果^[2,6]. 该技术在光刻^[7]、光诱导电极过程^[8]、微电子学^[9]、生物技术^[10]等领域也得到广泛的应用. 由于它可用于现场的研究, 这对于固/液界面的电化学系统更为有利.

本实验室于1984年开始建立了以微机控制的激光扫描微区光电流谱测试系统, 将其应用于半导体电极及具有半导体性质的金属氧化物电化学氧化还原过程等的研究, 并在应用过程中不断改进完善系统. 本文着重讨论所建立的激光扫描微区光电流谱测试系统的技术问题及其在电化学中的应用实例.

1 测试系统的建立

本系统主要包含四个部分: 激光扫描系统(激光光源、光点聚焦系统、X-Y扫描系统)、微区光电流信号的检测、现场电化学控制和数据采集处理及微区光电流的显示与打印系统, 如图1所示.

采用3 mW He-Ne激光器($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)及3 W 氩离子激光器($\lambda = 488.0, 514.5, 476.5, 496.5 \text{ nm}$). 可根据所研究半导体禁带宽度的不同



A: gas in B: gas out C: window

图1 激光扫描微区光电流谱测试系统方框图
Fig. 1 Block diagram of the measurement system

① 本文1994-09-16收到; 国家自然科学基金资助项目

选用相应的激光光源。

1.1 提高聚焦特性的途径

激光束聚焦系统是获得高分辨率的关键,聚焦光斑的大小由于受到衍射极限的限制,理论上得出在透镜焦面上的Airy斑直径为:

$$S=2\lambda F/D\pi$$

式中 F 为聚焦透镜的焦距, D 为激光束的直径, λ 为光波长。为了提高图谱分辨率,由上式可知,光束聚焦前需扩大光束直径和采用短聚焦物镜。

一般采用的短聚焦物镜,需将物镜紧靠电极表面(如40X物镜与样品距离只 ~ 1 mm),对于电化学体系将造成测量的困难与不便;另外,由于焦距很短,就要求扫描台水平精度及电极表面平整度较高,否则将影响测量精度。

从光斑小的要求,聚焦物镜焦点要小;从电化学体系测量方便和减少对扫描台和电极表面水平精度的要求,聚焦物镜与被测样品表面距离要远。一般的物镜不能满足要求。为此,我们采用了特制的耦合聚焦物镜组。它同时具有等效的短焦距(等同于40X)和较长工作距离(15.6 mm)。此外,这种物镜有较长的焦深(20 μm),也可能减少电极粗糙度对聚焦的影响。

扩大聚焦前激光束的直径可使高斯径向分布的激光束变为均匀分布激光束,同时使激光截面大于聚焦物镜的直径以期聚焦后形成Airy分布(而不是高斯分布)并获得良好的聚焦特性和小的聚焦光斑。为此,我们采用了在聚焦物镜之前配置具一定扩束倍率 β (系统中 β 采用2)的空间滤波器,既达到扩束目的又可利用空间滤波器提高激光的空间频率特性。

采用以上措施后,我们在可见光范围内可获得径向强度分布较为均匀的 ~ 3 μm 的光斑。

另外该聚焦系统还设有观察系统,它包括显微瞄准装置、目视装置和显微摄影及摄相装置,以便准确聚焦位置、测量聚焦光斑大小、直接观察电极表面的微观变化。

1.2 电化学体系用扫描系统的要求与选择

激光点扫描一般采用两种方式:

一是样品固定在样品台,光束射入振荡镜(oscillating mirrors),反射光斑聚焦后在 X 方向移动^[5],实现微光点在电极表面上扫描。这种扫描方式的优点是可快速扫描,较适于固体结半导体电极的研究。然而,对于光电化学测量体系而言,一方面当微光点在固/液界面扫描时,光束是以变换不同的入射角照射到电极表面,由于受到两种介质不同折射率的影响,其聚焦效果差,不易获得均匀高质量的聚焦光点。另一方面,只能将暗电流视为常数无法在扫描过程同时测出各微区的暗电流。

另一种方式则是固定光点位置,样品在二维 X - Y 扫描台(scanning table)上移动^[3,11],这种扫描方式由于光总是保持垂直入射到电极表面,因而可获得较高质量的聚焦光点,且可以在扫描过程逐点测量暗电流并加以扣除,从而获得每一微区的真实光响应信息。这种扫描方法对扫描台有较高的要求。一方面要求扫描速度高,以使光点停留时间短,防止光腐蚀,同时也有利于现场动态测量;另一方面要求扫描步长短以提高测量精度。

考虑到现场电化学体系对聚焦的特殊要求及逐点扣除暗电流的必要,本系统采用高精度、快速步进电机带动的 X - Y 扫描台(Oriel16929型),其扫描精度为1 μm ,扫描速率高达1 000 $\mu\text{m}/$

S.

扫描台在微机控制下,按预先设置的实验条件,通过I/O控制接口和步进电机驱动电路,驱动X-Y两方向的步进电机并带动扫描平台.为了便于进行光电化学动态过程研究,我们自行设计和开发了多功能的软件包,它可通过预先设置一些参数,如扫描范围、扫描循环次数、使激光点在原扫描区域按一定的时间间隔反复进行扫描,实现时间分辨的微区光电流谱的检测.同时,在实验过程中也可进行线性扫描(即只沿X方向作往返扫描)或任意改变扫描区域去追踪最感兴趣区域的光电化学的变化过程.

1.3 光电流检测与逐点暗电流的扣除

光电流的检测通常可采用与光斩波器调制同步的电信号(图2a和b)配合锁相放大器测得(如图1中当开头处于2位置时的情况).由于锁相放大器响应速度的限制,这种检测方法虽然信噪比高,但响应速度不快,不利于动态研究.同时,对于电化学体系,光电流往往要经过一个响应过程,如图2(c)中的A→B段,采用锁相放大器也无法将这段光电流响应过程区别出来.因而,这种检测技术只适用于稳态或变化较慢的动态过程.

另一方面,由于半导体/电解质溶液体系的电化学测量存在着暗电流,而且半导体电极表面各处的暗电流不是均匀分布的.因此,逐点扣除暗电流是必要的.为了区别出光响应过程(图2c中的AB段)又有逐点自动扣除暗电流,又有较好动态检测性能,我们采用了延迟、光通与光遮断分别同步高速采样、平均的方法,如图2中c所示.选定延长时间 t 后才开始采集光照下的数据(B→C).当光信号转入C'时,重新采集暗态数据(C'→D).在电极表面的每一个测量点,采集的光电流数据及暗电流数据分别进行平均,作为光电流值和暗电流值,并从光电流值中扣除暗电流,作为该被测点的光电流响应存储在指定地址单元上.等待光点移到下一个取样点时,重复上述过程直到扫描结束.以上光电流检测过程,由于采用延迟采样和逐点扣除暗电流的检测技术,从而能更加如实地反映被测点的光电化学信息.

1.4 高信噪比与电化学反应电流的补偿

显然,BC段C'D段采样次数越多,平均后信噪比就越高.为此,实验过程中,恒电位仪输出的电流信号送给高速A/D转换器(12位AD574),A/D转换器再将采样电压值转换成数字量输

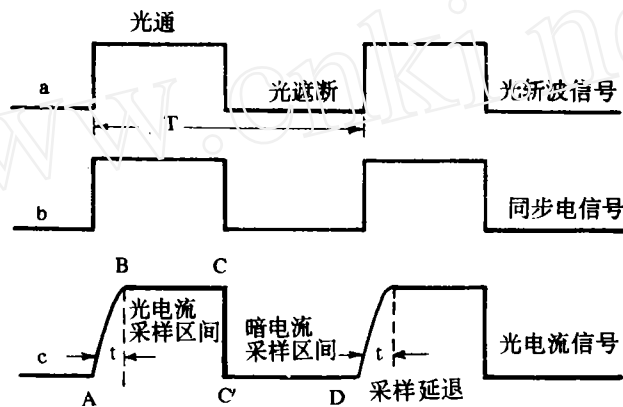


图2 光斩波信号、同步电信号和光电流信号与采样延迟、光电流采样、暗电流采样之间的关系

Fig. 2 The relation between light chopped wave signal, synchronous electric signal, photocurrent signal and sampling time delay, sampling photocurrent, sampling dark current

送给微机. 为了能够实现数据快速采集处理, 全部采用C语言编制源程序. 采取以上措施后, 光点停留在被测点的时间只需640 μs .

另外, 由于外界的突然干扰, 也会引起信号的脉冲输入, 使采集到的数据出现突然变化. 因此, 本系统采用了数据滤波技术中的防脉冲干扰平均值法.

电化学体系中微弱光信号常包含在强的电化学反应电流之中, 因而极大地抑制了微弱光信号的检测. 为此, 本文采用了具有高稳定性、低噪音的AD642, AD521集成块, 另行设计具有补偿电路专用恒电位仪, 对电化学反应电流进行补偿, 突出微弱光电流进行放大, 从而显著地提高了系统在研究电化学动态过程的检测灵敏度和信噪比.

计算机将采集到的数据可根据需要绘制出二维或三维以及等高线光电流谱图, 也可采用视频扫描发生器配合同步采样存储器, 将光电流信号以不同灰度或微彩色光电流图像显示, 最后将结果打印输出或绘制成光电流分布图.

2 应用实例

以下选几个应用实例表明本系统的功能, 详细研究将另文发表.

2.1 热处理对电沉积CdSe电极光电化学的影响^[12]

采用激光扫描技术对电沉积CdSe镀层热处理前后进行研究, 结果如图3所示. 由图可以看出, 退火前的CdSe电极的光电流信号较小, 而且光电流分布不均匀. 经退火处理后, CdSe电极的光电信号显著地增强, 而且在整个表面光响应分布均匀. 经XPS谱和微电极实验分析的结果表明, 沉积层中Se和SeO₂的存在可能是使CdSe光电流降低的主要原因, 而热处理过程Se与Cd的进一步合金化和SeO₂的消失, 使体系光电流均匀且显著增大.

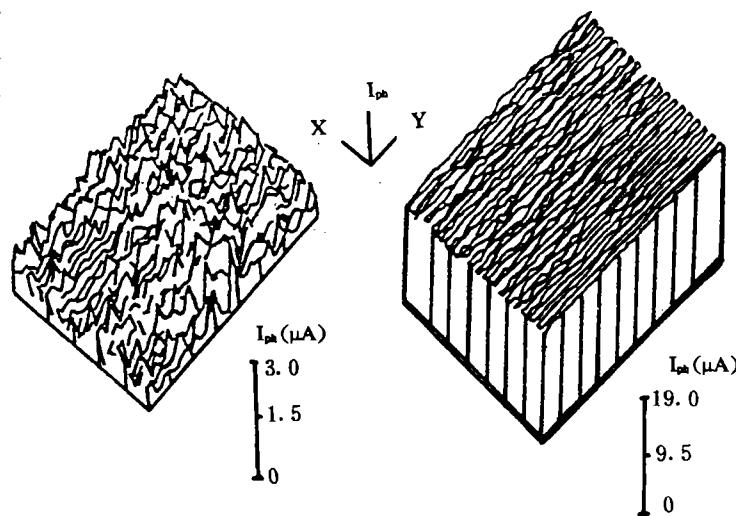


图3 CdSe电极热处理前(a)后(b)微区光电流的变化

Fig. 3 Localized photocurrent of CdTe before (a) and after (b) heat treatment

2.2 观察CdTe和HgCdTe电沉积过程中晶核的形成与消长过程^[13]

图4为CdTe在-0.1 V(vs. SCE)电位下电沉积过程中的微区光电流图谱. 实验表明, 在该电位下极化一段时间后才开始出现CdTe的光电流响应, 这可能是由于Te⁺需先还原成某种中间物并积累到一定浓度后, Cd才与Te共沉积形成CdTe, 过电位越大, 这段“诱导”时间就越短. 由图中的微区光电流分布的变化可用来研究半导体材料电沉积时晶核的形成与消长过程.

2.3 铅电极上PbO 分布的显微 图像和激光诱导氧化^[14-16]

图5为铅电极在控制电位或利用激光诱导氧化时PbO形成及分布形态的变化过程.由图可以看出PbO在电极上是均匀成长的,但氧化较长时间之后,PbO的分布变得不均匀(图5a,b).铅电极经激光诱导氧化后,由图可以看出光照点的光电流远远大于未受光照部分,表明具有光活性PbO_n的生长是由激光诱导产生的(图5c);实验还表明,当电位正移至+1.2V时,PbO_n易进一步氧化形成PbO₂,因而光照点处的光电流下降得更快(图5d).

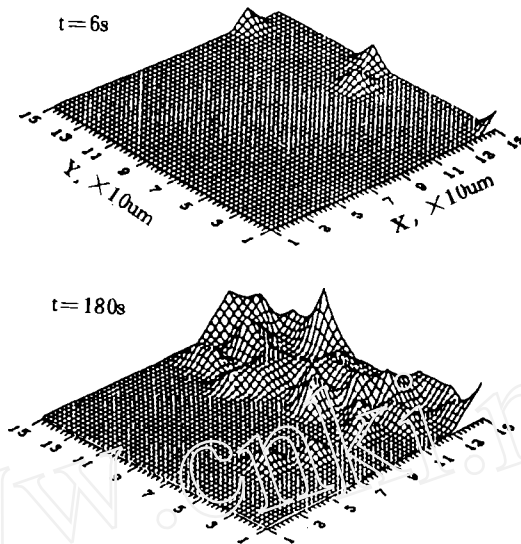


图4 CdTe电沉积过程的现场微区光电流谱
Fig. 4 Localized photocurrent spectroscopy of the electrodeposited process of CdTe

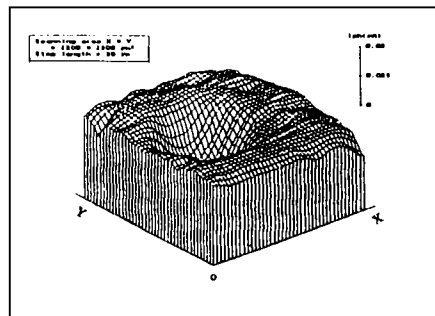
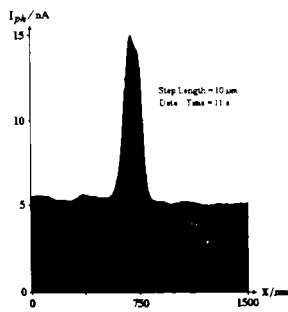
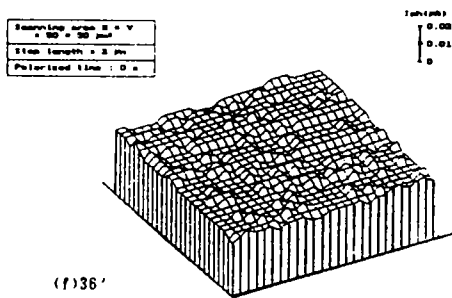
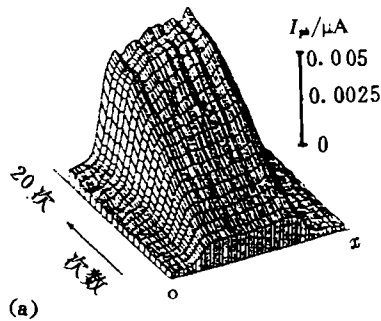


图5 Pb电极在1 mol/LH₂SO₄+800 mV(VS. Hg/HgSO₄)下氧化(a,b)及激光诱导氧化(c,d)PbO及PbO_n形成过程的激光扫描微区光电流谱图 a,c---线性扫描图线,b,d---三维立体图谱
Fig. 5 Localized photocurrent spectroscopy of the PbO and PbO_n formation process by using electrooxidation (a,b) and laser induced oxidation(c,d)

Laser Scanning *In-situ* Photoelectrochemical Microscopic Technique and Its Applications

Lin Zugeng You Jinkua Zhuo Xiangdong Zhang Chun Yang Yong
(State Key Lab. for Phy. Chem. of the Solid Surface, Dept. of Chem., Xiamen Univ. 361005)

Abstract The main factors of the laser scanning *in-situ* photoelectrochemical microscopic measurement system which is set up in our lab have been discussed in this paper. Some applications of this technique for *in-situ* study of modification and processing of semiconductor electrodes, monitoring of electrodeposition process of semiconducting material and redox reaction occurring at metal oxide electrodes have also been presented. The results have shown that the technique is very powerful that for studying local photoelectrochemical properties of semiconductors and metal oxide electrodes. These provide important information on the micro structural and electronic properties in the solid/electrolyte interface.

Key words Laser scanning, Local photocurrent spectroscopy, Photoelectrochemical, Semiconductor electrode

References

- 1 Butler M A. Localied photoelectrochemical measurements of passive films on titanium. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130:2 358~2 362
- 2 Miller B., et al. Light-generated electroics-rotating dual electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:2 621~2 626
- 3 Lin Z G, You J K et al. Laser scanning microprobe photoelectrochemical technique. I. P. S. -9, D44, Beijing
- 4 Micheels R H et al. An IR sensitive, real-time imaging technique based on a photoelectrochemical cell. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40:433~435
- 5 Peat R et al. In situ photocurrent imaging of surface heterogeneities during the photocorrosion of n-GaAs at the electrolyte interface. *J. electrochem. Soc.*, 1989, 136:3 352~3 355
- 6 Kozlowski M R et al. Photoelectrochemical Microscopy of oxide films on metals: Ti/TiO₂ interface. *Surface Science*, 1988, 194:505~530
- 7 Rauh R D et al. Microphotoelectrochemical etching of n-GaAs using a scanned focused laser. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:2 811~2 812
- 8 Micheels R H et al. Photoelectrochemical deposition of microscopic metal film patters on Si and GaAs. *Appl. Phys.*

- Lett.*, 1981, 39:418~420
- 9 Osgood R M et al. Localized laser etching of compound semiconductors in aqueous solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40:391~393
- 10 Peters R et al. Application of laser microscopy to nucleocytoplasmic transport in single living cells. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, 92:991~993
- 11 Furtak T E et al. Scanning light-spot analysis of the carrier collection in liquid-junction solar energy converters. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51:6 018~6 021
- 12 张继明. 激光微光点扫描微区光电流方法及其应用的研究[硕士论文]. 厦门大学, 1988
- 13 游少勇. 激光扫描微探针光电化学技术及其应用[硕士论文]. 厦门大学, 1989
- 14 Yang Y, Chem X G, Lin Z G. In-situ photoelectrochemical microscopic study of Pb/PbO/PbSO₄ multi-interface system. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 367:255~258
- 15 翟和生. 铅电极在硫酸溶液中电化学行为的研究[博士论文]. 厦门大学, 1994
- 16 陈旭光. 激光诱导铅氧化物膜及其应用的研究[硕士论文]. 厦门大学, 1994