

• 研究论文 •

电沉积 Bi_2Te_3 基薄膜的电化学阻抗谱研究

林青含^a 邱丽琴^a 程璇^{*,a,b} 周健^{*,a}

(^a 厦门大学材料学院材料科学与工程系 厦门 361005)

(^b 福建省特种先进材料重点实验室 厦门 361005)

摘要 以不锈钢为基底, 利用电化学沉积方法制备 Bi_2Te_3 基薄膜材料, 并采用 X 射线衍射技术、电子探针微观分析等方法对薄膜进行结构和成分表征, 通过电化学阻抗谱技术对不锈钢表面 Bi_2Te_3 的电化学沉积机理进行了初步探讨. 结果表明 Bi-Te 和 Bi-Te-Se 体系具有相似的电化学沉积机理, 即 Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 或 H_2SeO_3 首先被还原为 Bi 单质和 Te 或 Se 单质, 然后 Bi 单质与 Te 或 Se 单质反应生成 Bi_2Te_3 基化合物, 而 Bi-Sb-Te 体系中, HTeO_2^+ 首先被还原为 Te 单质, 生成的 Te 再与 Bi^{3+} 和 Sb(III) 反应生成 Bi_2Te_3 基化合物, 三种体系的沉积都受电化学极化控制.

关键词 Bi_2Te_3 ; 电化学交流阻抗; 电沉积

Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Electrodeposited Bi_2Te_3 -based Thin Films

Lin, Qinghan^a Qiu, Liqin^a Cheng, Xuan^{*,a,b} Zhou, Jian^{*,a}

(^a Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^b Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The Bi_2Te_3 -based thin films have been prepared by electrochemical deposition on stainless-steel substrates. The microstructure and composition of the films were studied by X-ray diffraction (XRD) and electron probe microanalysis (EPMA). The deposition mechanisms of Bi_2Te_3 thin films on stainless-steel substrates were preliminary investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the similar deposition mechanisms were obtained for Bi-Te binary and Bi-Te-Se ternary systems, *i.e.*, the Bi^{3+} , HTeO_2^+ and H_2SeO_3 were electrochemically reduced to form simple substances Bi(0), Te(0) and Se(0), respectively, then the Bi_2Te_3 -based compounds were formed by reacting Te(0) or Se(0) with Bi(0). For Bi-Sb-Te ternary system, the HTeO_2^+ was first electrochemically reduced to form simple substance Te(0), and then the Bi_2Te_3 -based compounds were formed by reacting Te(0) with Bi^{3+} and Sb(III). The deposition processes were controlled by electrochemical polarization.

Keywords Bi_2Te_3 ; electrochemical impedance spectroscopy; electrodeposition

碲化铋(Bi_2Te_3)基合金是室温附近性能最好的热电材料^[1]. 微电子技术的发展促进了 Bi_2Te_3 基薄膜材料的研究. 电沉积法以成本低、设备简单、易于控制、生产率高和在常温常压下进行等优点, 在 Bi_2Te_3 基薄膜材料

的研究中引起了广泛重视^[2~19]. p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 因其优异的热电性能成为目前室温下最适合的热电制冷材料^[7,8]. 了解并研究 Bi_2Te_3 基合金的电沉积机理对进一步提高热电薄膜的质量具有重要意义,

* E-mail: xcheng@xmu.edu.cn

Received October 10, 2011; accepted March 7, 2012.

Project supported by the Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, China (No. 2006L2003).

福建省特种先进材料重点实验室基金(No. 2006L2003).

然而,关于 Bi_2Te_3 的电沉积机理目前还存在争议. Takahashi 等^[12]研究了钛基 Bi_2Te_3 薄膜的电沉积机制,认为在外电场的作用下,离子首先从溶液中扩散到电极表面,然后吸附在电极上的 Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 分别被还原为 $\text{Bi}(0)$ 和 $\text{Te}(0)$ 单质,两者直接反应生成 Bi_2Te_3 化合物. Golia^[13] 和 Jin^[14] 等发现 Bi_2Te_3 化合物在导电玻璃和金基片上也有相似的沉积步骤. 但是, Miyazaki 和 Kajitani^[5] 却提出了钛基 Bi_2Te_3 化合物的另一种电沉积机理: 即只有吸附在电极表面上的 HTeO_2^+ 被还原为 $\text{Te}(0)$, 然后与 Bi^{3+} 反应生成 Bi_2Te_3 . 李菲辉^[15] 和 Martin-Gonzalez^[16] 等通过制备金基片上 Bi_2Te_3 薄膜也支持这种沉积机理. 由于 Bi_2Te_3 基薄膜的电沉积机理至今尚不清楚, 因此, 有必要进一步阐明电沉积机理. 本文利用简单的电化学沉积方法在廉价的不锈钢基体上制备 Bi_2Te_3 基薄膜材料, 对其进行结构和组成的分析, 并利用电化学阻抗谱技术对酸性介质中不锈钢基表面 Bi_2Te_3 的电化学沉积机理进行了初步探讨.

1 实验

1.1 电解质溶液的配制

制备 Bi_2Te_3 基薄膜的电解液为含 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TeO_2 , Sb_2O_3 和 SeO_2 的 HNO_3 溶液, 浓度按表 1 配制. 由于 Sb_2O_3 难溶于水, 故添加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸作为络合剂.

1.2 薄膜的制备及表征

采用三电极体系, 工作电极为不锈钢薄片, 辅助电

极为铂网, 参比电极为饱和甘汞电极. 不锈钢片先用丙酮超声清洗以除去油污, 再用无水乙醇超声清洗后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸浸泡, 最后用超纯水超声清洗, 晾干使用. 采用荷兰 Eco Chemie 公司的 Autolab PGSTAT30 电化学工作站, 通过控电位法在表 1 所示溶液中分别制备 Bi-Te , Bi-Sb-Te 和 Bi-Te-Se 薄膜. 交流阻抗谱的采集频率范围为 $10^4 \sim 0.1 \text{ Hz}$, 交流激励信号为 $\pm 10 \text{ mV}$. 测试溶液的温度为室温, 无强制搅拌. 阻抗谱采用分析软件 ZSimpWin 进行拟合. 采用荷兰 Philips 公司的 XL30 型环境扫描电子显微镜和 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪对电沉积薄膜进行微观形貌和物相分析. 采用日本电子生产的 JXA-8100 电子探针显微分析仪对薄膜的成分进行分析.

2 结果与讨论

2.1 一元体系的阻抗谱分析

图 1 给出的是各一元体系在其还原电位^[19]下的 Nyquist 阻抗谱图, 其等效电路见图 2, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻, 用恒相位元(CPE)替代纯电容, 与 CPE 相关的阻抗可表示为:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (1)$$

其中 $j = \sqrt{-1}$, ω 为角频率, Q 的量纲为 $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. 当 $n=1$ 时即为纯电容. R_L 和 L 分别为与不锈钢电极表面吸附相关的电阻和感抗. 拟合图 1 阻抗谱得到各参数列于表 2 中.

表 1 电解液的组成及浓度

Table 1 Composition and concentration of the electrolytes

Solution	$[\text{Bi}^{3+}]/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{HTeO}_2^+]/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Sb(III)}]/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{H}_2\text{SeO}_3]/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{HNO}_3]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Bi	8	—	—	—	1
Te	—	10	—	—	1
Sb	—	—	9.75	—	1
Se	—	—	—	5	1
Bi-Te	8	10	—	—	1
Bi-Sb-Te	2.6	10	10.4	—	1
Bi-Te-Se	8	9	—	1	1

表 2 四种一元体系溶液在对应还原电位下得到的拟合参数

Table 2 The simulated results measured at reduction peak potentials in single element solutions

System	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$
Bi	0.38	1.01×10^{-3}	0.705	440	—	—
Te	0.50	7.00×10^{-4}	0.800	26.80	24.57	24.01
Sb	0.86	6.00×10^{-4}	0.889	54.50	37.50	9.10
Se	0.71	4.37×10^{-4}	0.871	9.202	—	—

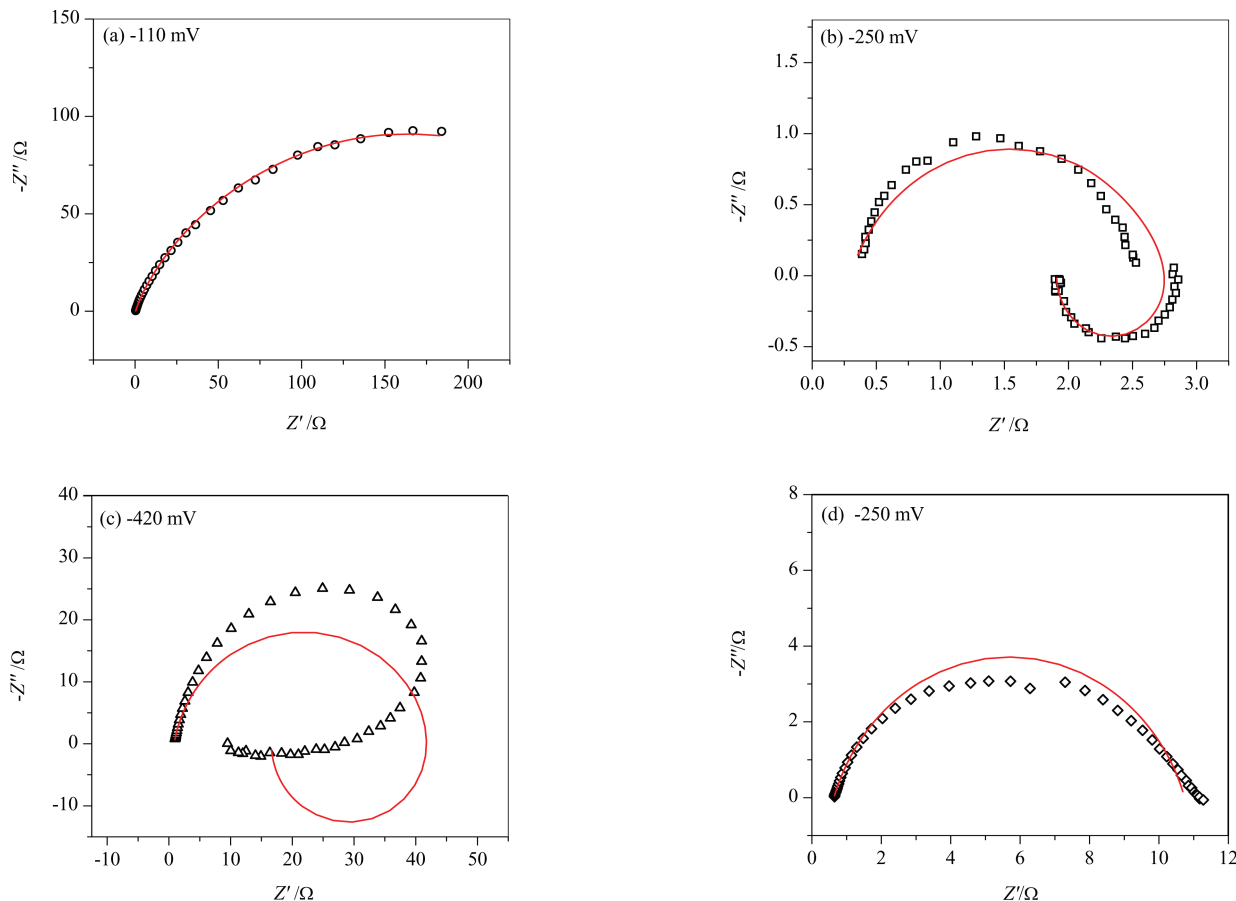


图 1 在还原峰电位下不同溶液中含(a) 8 mmol·L⁻¹ Bi³⁺, (b) 10 mmol·L⁻¹ HTeO₂⁺, (c) 9.75 mmol·L⁻¹ SbO⁺+0.5 mol·L⁻¹ 酒石酸和(d) 5 mmol·L⁻¹ H₂SeO₃ 的 Nyquist 阻抗谱图

Figure 1 Nyquist plots measured at reduction peak potentials in solutions containing (a) 8 mmol·L⁻¹ Bi³⁺, (b) 10 mmol·L⁻¹ HTeO₂⁺, (c) 9.75 mmol·L⁻¹ SbO⁺+0.5 mol·L⁻¹ tartaric acid and (d) 5 mmol·L⁻¹ H₂SeO₃

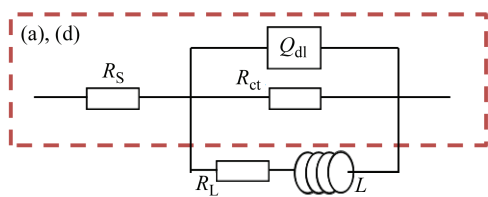


图 2 等效电路模型
Figure 2 Equivalent circuit

从图 1a 中可看出, Bi³⁺在 -110 mV 的还原电位下得到的阻抗谱由一个不完全且压缩的半圆组成. 由表 2 看出, Bi³⁺在不锈钢表面沉积的 R_{ct} (440 Ω·cm²)较大, n = 0.705, 小于 1, 表明不锈钢表面较粗糙. 由图 1b 可见, HTeO₂⁺在 -250 mV 下得到的阻抗谱由中高频区的电容环和中低频的感抗环两部分组成. 拟合得到的 R_{ct} (26.80 Ω·cm²)较 Bi³⁺的沉积小很多, 但出现感抗行为, 表明 HTeO₂⁺强烈地吸附在不锈钢电极表面, 其吸附电阻 R_L (24.57 Ω·cm²)与 R_{ct} 大小相当, 表面也很粗糙(n = 0.800). 图 1c 的 Sb(III)溶液在 -420 mV 下的阻抗图谱与

图 1b 相似, 也由高频区的电容环和低频区的感抗环两部分组成, 但出现明显变形. 由于 Sb₂O₃ 难溶于水, 添加了络合剂酒石酸, 使得 Sb 络合离子在不锈钢表面的吸附比 HTeO₂⁺ 的吸附更难、吸附行为更复杂, 导致 R_{ct} (54.50 Ω·cm²)和 R_L (37.50 Ω·cm²)变大, 表面仍然粗糙, 但较接近电容行为(n = 0.889). 图 1d 的 H₂SeO₃ 溶液在 -250 mV 下的阻抗图谱与图 1a 类似, 表现为一个略微压缩的半圆. H₂SeO₃ 还原为 Se(0)的反应明显较容易 (R_{ct} = 9.201 Ω·cm²), 界面更接近电容行为.

2.2 多元体系的阻抗谱分析

根据图 3 中 Bi-Te, Bi-Sb-Te 和 Bi-Te-Se 的循环伏安曲线中可知, 峰位 R 和 O 分别对应 Bi₂Te₃ 及其合金的还原和氧化, 图 3 的左上放大图显示三者还原峰 R 的形状相似, 且还原电位都在 -60 mV 附近, 选择其还原峰电位附近的电位, 采用控电位沉积得到 Bi₂Te₃ 基薄膜, 其结构及元素分析结果如图 4 和表 3 所示, 对应的薄膜表面形貌如图 5 所示.

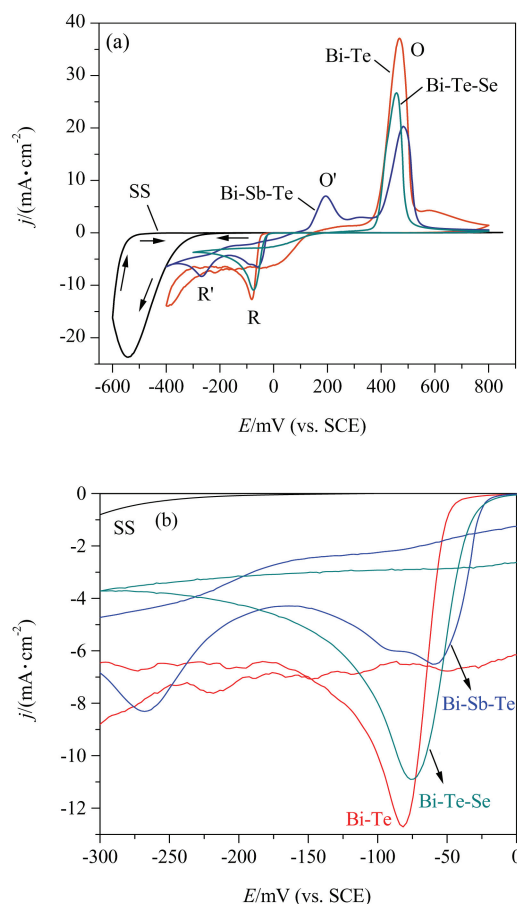


图3 不锈钢在含 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液和含 $\text{Bi}:\text{Te}=8:10$, $\text{Bi}:\text{Sb}:\text{Te}=2.6:10.4:10$ 和 $\text{Bi}:\text{Te}:\text{Se}=8:9:1$ 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液中的循环伏安曲线, 扫速为 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Figure 3 Cyclic voltammograms of stainless steel (SS) electrode in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 solutions and in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 solutions containing $\text{Bi}:\text{Te}=8:10$, $\text{Bi}:\text{Sb}:\text{Te}=2.6:10.4:10$ and $\text{Bi}:\text{Te}:\text{Se}=8:9:1$ at $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

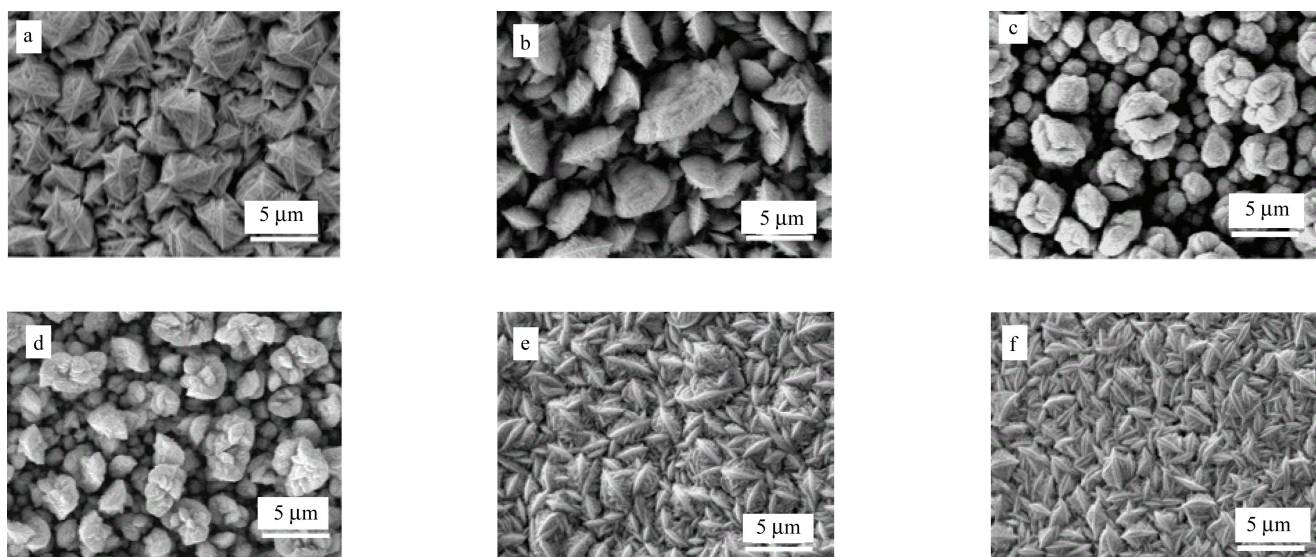


图5 不同沉积电位下薄膜的表面形貌

Figure 5 SEM images of thin films deposited at various potentials
 (a, b) Bi-Te, (c, d) Bi-Sb-Te, (e, f) Bi-Te-Se

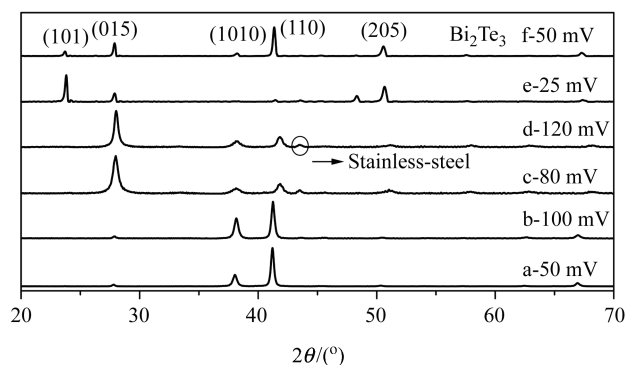


图4 溶液中不同电势下沉积薄膜的 XRD 图谱: Bi-Te (a, b); Bi-Sb-Te (c, d); Bi-Te-Se (e, f)

Figure 4 XRD patterns of the films deposited at various cathodic potentials in solution containing Bi-Te (a, b), Bi-Sb-Te (c, d) and Bi-Te-Se (e, f)

图4的XRD结果表明,得到的薄膜都具有斜方六面体的 Bi_2Te_3 晶体结构且均为单相组织,由表3的EPMA分析结果得知, Bi-Te在不同的电势下沉积都能得到 Bi_2Te_3 薄膜; Bi-Sb-Te沉积得到的薄膜为 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 薄膜,且在 -120 mV 下得到接近于化学计量比 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的薄膜;而 Bi-Te-Se在不同电势下沉积可得到 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜,在 -25 mV 下得到接近化学计量比 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的薄膜。图5a~5b中 Bi-Te二元体系薄膜呈树叶状分布,薄膜致密、平整,但颗粒大小不均匀;图5c~5d中 Bi-Sb-Te三元体系薄膜呈菜花状,颗粒分布比较疏松,大小均匀;图5e~5f中 Bi-Te-Se三元体系薄膜虽然与 Bi_2Te_3 薄膜表面形貌相似,也呈树枝状分布,致密度和平整度比较相似,但颗粒较小,分布较均匀。

表 3 不同沉积电位下的薄膜成分
Table 3 The chemical compositions of the films deposited at various potentials

Deposition potential/mV (vs. SCE)		Elemental composition/%				Stoichiometry
		Bi	Te	Sb	Se	
a: -50	Bi-Te	40.18	59.82	—	—	Bi ₂ Te ₃
b: -100		40.00	60.00	—	—	Bi ₂ Te ₃
c: -80	Bi-Sb-Te	13.96	63.54	22.70	—	Bi _{0.7} Sb _{1.13} Te _{3.17}
d: -120		11.92	60.15	27.93	—	Bi _{0.6} Sb _{1.4} Te ₃
e: -25	Bi-Te-Se	40.35	53.27	—	6.39	Bi _{2.02} Te _{2.66} Se _{0.32}
f: -50		41.63	53.01	—	5.35	Bi _{2.08} Te _{2.65} Se _{0.27}

在还原电位 -60 mV 下分别对 Bi-Te, Bi-Sb-Te 和 Bi-Te-Se 三个体系进行了交流阻抗测试, 阻抗结果和等效电路如图 6 所示, 拟合参数列于表 4. 图 6b 中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 和 Q_{dl} (n_{dl}) 分别表示电化学反应电阻和与反应有关的双电层充电电容. 由图 6a 和表 4 可知, 三个体系的 R_s 均很小(对应阻抗谱高频区数据, 见图 6a 插图), Bi-Sb-Te 三元体系中, 由于添加了酒石酸作为络合剂来增加 Sb₂O₃ 在水溶液中的溶解, 导致 R_s 稍有增加. Bi-Te 二元体系的阻抗最大, Bi-Te-Se 三元体系的阻抗最小. Bi-Te 二元体系中 R_{ct}^1 (927 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 较大, 与表 2 比较, R_{ct}^1 与单元体系 Bi³⁺ 在不锈钢表面还原为 Bi 单质的电阻 (440 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 较接近, 而 HTeO_2^+ 的还原反应电阻较小 (26.80 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), 故反应较 Bi³⁺ 的迅速, 因此, 虽然 Bi³⁺ 和 HTeO_2^+ 分别还原为 Bi 和 Te 单质, 但 R_{ct}^1 主要体现的是反应速率较慢的 Bi³⁺ 的还原, Q_{dl}^1 (83 $\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), $n_{dl}^1 = 0.879$, 接近双电层电容行为, 表面较平整、致密(与图 5a 观察到的形貌一致); R_{ct}^2 (3614 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 非常大, 表明 Bi 单质与 Te 单质反应生成 Bi_{2-x}Te_{3-x} 化合物的速率较慢, Q_{dl}^2 (0.71 $\text{mF} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 也比一般双电层充电电容值大几个数量级, 说明不锈钢表面有其他物质形成, 可能是 Bi_{2-x}Te_{3-x} 固溶体^[12]. 与 Bi-Te 二元体系的阻抗谱相比, Bi-Sb-Te 三元体系的阻抗相对较小, R_{ct}^1 (12.61 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 比 Bi-Te 减小近 2 个数量级, 与 HTeO_2^+ 的还原电阻 (26.80 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 接近, 表明 Sb 的引入导致吸附在不锈钢电极表面的 HTeO_2^+ 更容易还原形成 Te; R_{ct}^1 对应 HTeO_2^+ 还原为 Te 单质的反应; R_{ct}^2 (39.87 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 也降低了 2 个数量级, 表明生成的 Te 与 Bi³⁺ 和 Sb(III) 反应生成 Bi_{2-x}Sb_xTe₃ 固溶体更易进行, 其表面性质明显不同于 Bi-Te 二元体系(图 5c), 因此, Q_{dl}^1 (352 $\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 Q_{dl}^2 (19 $\text{mF} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 迅速变大, 特别是 $n_{dl}^2 = 0.5945$, 显著减小, Bi-Sb-Te 体系的沉积机理与 Miyazaki 和 Kajitani^[5] 的结论相似. 与前两个体系不同, Bi-Te-Se 三元体系的阻抗谱可明显区分为高频区的容抗和低频区的容抗(图 6a 插图), 其阻抗值也远小于 Bi-Te 二元体系

和 Bi-Sb-Te 三元体系, R_{ct}^1 (630.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 和 Q_{dl}^1 (113 $\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 与 Bi-Te 二元体系的数值接近, 而由表 2 可知 Bi³⁺ 还原为 Bi 单质的反应较慢, 电阻较大, 而吸附在不锈钢电极表面的 HTeO_2^+ 还原为 Te 的反应电阻 (26.80 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 及溶液中 H₂SeO₃ 还原为 Se 的反应电阻 (9.202 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 均较小, 表明该体系的第一步反应与 Bi-Te 体系相似, R_{ct}^1 指代的反应为 Bi³⁺, HTeO_2^+ 和 H₂SeO₃ 分别还原为单质的反应, 主要体现为 Bi³⁺ 的还原反应; R_{ct}^2 (13.03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 显著减小, 表明 Te 和 Se 与 Bi

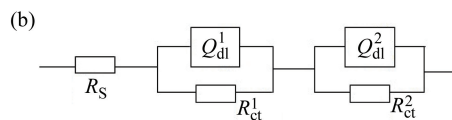
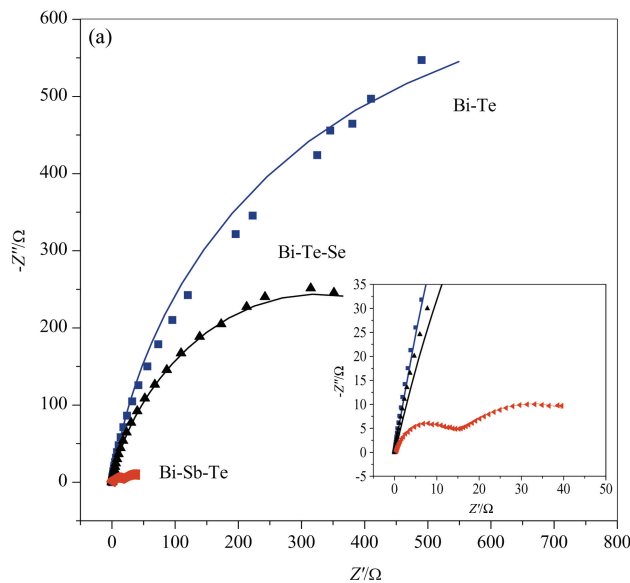


图 6 (a) Bi-Te, Bi-Sb-Te 和 Bi-Te-Se 体系在 -60 mV 下得到的阻抗图比较, 溶液配比 Bi : Te = 8 : 10; Bi : Sb : Te = 2.6 : 10.4 : 10; Bi : Te : Se = 8 : 9 : 1; (b) 等效电路图
Figure 6 (a) Comparison of Nyquist plots measured at -60 mV in Bi-Te, Bi-Sb-Te and Bi-Te-Se systems, the ratios: Bi : Te = 8 : 10; Bi : Sb : Te = 2.6 : 10.4 : 10; Bi : Te : Se = 8 : 9 : 1; (b) equivalent circuit

表4 Bi-Te, Bi-Sb-Te 和 Bi-Te-Se 体系在-60 mV 控电位下得到的拟合参数

Table 4 The simulated results measured at -60 mV in Bi-Te, Bi-Sb-Te and Bi-Te-Se systems

System	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}^1/(F \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}^1	$R_{ct}^1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}^2/(F \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}^2	$R_{ct}^2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Bi-Te	0.11	0.83×10^{-4}	0.879	927	0.71×10^{-3}	0.978	3614
Bi-Sb-Te	0.40	3.52×10^{-4}	0.855	12.61	0.19×10^{-1}	0.5945	39.87
Bi-Te-Se	0.14	1.13×10^{-4}	0.833	630.8	0.12×10^{-2}	1	13.03

单质生成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 固溶体的电化学反应电阻较小, Q_{dl}^2 ($1.20 \text{ mF} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 与 Bi-Te 二元体系的数值接近, $n_{dl}^2 = 1$, 表现出纯电容行为, 表面致密均匀, 与图 5f 观察到的表面形貌吻合。

3 结论

采用电化学控电位沉积模式可分别实现 Bi-Te, Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se 的共沉积, 其中 Bi-Te 和 Bi-Te-Se 体系在还原峰附近的电沉积机理相似, 即 Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 或 H_2SeO_3 首先被还原为 Bi 单质和 Te 或 Se 单质, 然后 Bi 与 Te 或 Se 单质反应生成 Bi_2Te_3 基化合物; 而 Bi-Sb-Te 体系中 HTeO_2^+ 首先被还原为 Te 单质, 生成的 Te 单质再与 Bi^{3+} 和 Sb(III) 反应生成 Bi_2Te_3 基化合物。纯 Bi^{3+} 和 H_2SeO_3 体系的还原反应速率由电化学极化控制。 HTeO_2^+ 和 Sb(III) 在低频出现感抗环, 说明这两种离子能够吸附在不锈钢电极表面。 Bi-Te, Bi-Te-Se 和 Bi-Sb-Te 的沉积都受电化学极化控制。

References

- Tritt, T. M.; Subramanian, M. A. *MRS Bull.* **2006**, *31*, 188.
- Yoo, B. Y.; Huang, C. K.; Lim, J. R.; Herman, J.; Ryan, M. A.; Fleurial, J. P.; Myung, N. V. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4371.
- Michel, S.; Diliberto, S.; Boulanger, C.; Bolle, B. *J. Cryst. Growth* **2006**, *296*, 227.
- Michel, S.; Diliberto, S.; Boulanger, C.; Stein, N.; Lecuire, J. M. *J. Cryst. Growth* **2005**, *277*, 274.
- Miyazaki, Y.; Kajitani, T. *J. Cryst. Growth* **2001**, *229*, 542.
- Del Frari, D.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J. M. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 449.
- Martín-González, M.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1003.
- Del Frari, D.; Diliberto, S. b. D.; Stein, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J.-M. *Thin Solid Films* **2005**, *483*, 44.
- Bu, L.; Wang, W.; Wang, H. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3360.
- Bu, L.; Wang, W.; Wang, H. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1808.
- Montiel Santillan, T.; Solorza Feria, O.; Sanchez Soriano, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 461.
- Takahashi, M.; Oda, Y.; Ogino, T.; Furuta, S. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2550.
- Golia, S.; Arora, M.; Sharma, R. K.; Rastogi, A. C. *Curr. Appl. Phys.* **2003**, *3*, 195.
- Jin, C. G.; Xiang, X. Q.; Jia, C.; Liu, W. F.; Cai, W. L.; Yao, L. Z.; Li, X. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1844.
- Li, F. H.; Jia, F. L.; Wang, W. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7394.
- Martin-Gonzalez, M.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C546.
- Li, S. H.; Toprak, M. S.; Soliman, H. M. A.; Zhou, J.; Muhammed, M.; Platzek, D.; Muller, E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3627.
- Li, S. H.; Soliman, H. M. A.; Zhou, J.; Toprak, M. S.; Muhammed, M.; Platzek, D.; Ziolkowski, P.; Muller, E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4403.
- Qiu, L. Q.; Zhou, J. A.; Cheng, X. A.; Ahuja, R. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 1131.

(A1110103 Cheng, B.; Fan, Y.)