

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II) НА МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ. ЧАСТЬ III. ФОТОТОК

© 2010 С. В. Ганжа, С. Н. Максимова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006, Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 11.02.2010 г.

Аннотация. С использованием методики синхронного получения транзиев тока и фототока (режим потенциостатической и потенциодинамической поляризации), а также спектроскопии фототока исследовано анодное формирование и некоторые полупроводниковые свойства оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе. Подтверждено, что оксиды меди Cu_2O и CuO , возникающие на меди при анодной поляризации, являются полупроводниками *p*-типа. Начальный этап окисления меди характеризуется возникновением промежуточного соединения Cu(I), возможно $CuOH$, обладающего *n*-типом проводимости. Пленка оксида Cu(I) является тонкой (ее толщина не превышает протяженность области пространственного заряда полупроводника) и характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ для непрямых оптических переходов. Анодная поляризация в области потенциалов формирования CuO приводит к образованию более толстой оксидной пленки, представляющей смесь оксидов Cu(I) и Cu(II).

Ключевые слова: медь, анодное окисление, фототок, спектроскопия фототока.

ВВЕДЕНИЕ

Основные данные о кинетике анодного формирования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в деаэрированном щелочном растворе представлены в [1]. Обнаружено, что медь склонна к коррозионному окислению следами растворенного кислорода с образованием оксида Cu(I), однако формирование даже очень тонкого подслоя анодного оксида Cu(I) затрудняет дальнейшее коррозионное окисление меди [2]. Согласно знаку фотопотенциала, оксиды меди Cu_2O и CuO , возникающие на меди как при анодной поляризации, так и при коррозии, являются полупроводниками *p*-типа.

В отличие от фотопотенциала, измерение фототока i_{ph} происходит непосредственно в режиме поляризации Cu-электрода, что может дать дополнительную информацию о составе и структурных особенностях оксидной пленки, а также о механизме ее формирования — прямое электрохимическое окисление меди или переосаждение из пересыщенного раствора.

Известно [3, 4], что анодное окисление меди в щелочных средах без добавок посторонних ионов,

как правило, приводит к формированию оксида Cu(I) с *p*-типом проводимости. Получающиеся оксидные пленки Cu_2O очень тонкие [3, 5], поэтому их дополнительно наращивали катодным осаждением из раствора 5 М КОН + 0.002 М $[CuO_2]^{2-}$, доводя до толщины ~ 30 нм. Ширина запрещенной зоны ϵ_{bg} в исходном оксиде Cu(I) составляла 2,9 и 2,3 эВ для прямых и непрямых оптических переходов соответственно [3], но с ростом толщины пленки (после катодного доосаждения) значения ϵ_{bg} снижались до 2,4 и 2,0 эВ соответственно. Потенциал плоских зон E_{fb} в пленке сложного состава, представляющей смесь оксидов Cu_2O и CuO составлял –0,28 В. В пленке, состоящей преимущественно из Cu_2O или CuO , значения E_{fb} равны –0,23 или –0,05 В соответственно.

В условиях коррозии меди (в присутствии ионов Cu^{2+}) можно получить пленки оксида Cu_2O уже с *n*-типом проводимости [6, 7], причем утолщение пленок от 10 нм до 1 мкм приводит к росту фототоков [7]. Ширина запрещенной зоны при этом практически не меняется, составляя около 2,1 эВ — для прямых и 1,9 эВ — для преобладающих непрямых переходов. В [7] установлено соответствие

между типом проводимости оксидной пленки на меди и pH раствора: при pH = 4—6 обычно образуется оксид *n*-типа, а при pH > 6 становится возможным формирование оксидов *p*-типа.

Полупроводниковый оксид Cu(II) может характеризоваться как *p*- [8, 9], так и *n*-типом проводимости [10]. Однако анодное формирование обычно приводит к образованию CuO с *p*-типом проводимости. $\varepsilon_{bg} \sim 0,6$ эВ [10, 11], из-за чего оксид Cu(II) обладает заметно меньшей фоточувствительностью по сравнению с Cu₂O.

Цель данной работы: выявить дополнительные особенности анодного образования и найти ряд полупроводниковых характеристик оксидов Cu(I) и Cu(II), используя методику синхронного получения транзиев тока и фототока, а также спектроскопию фототока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочий электрод, раствор и ячейку для фотоэлектрохимических измерений готовили по методике, описанной в [1, 2]. Фототок измеряли в ре-

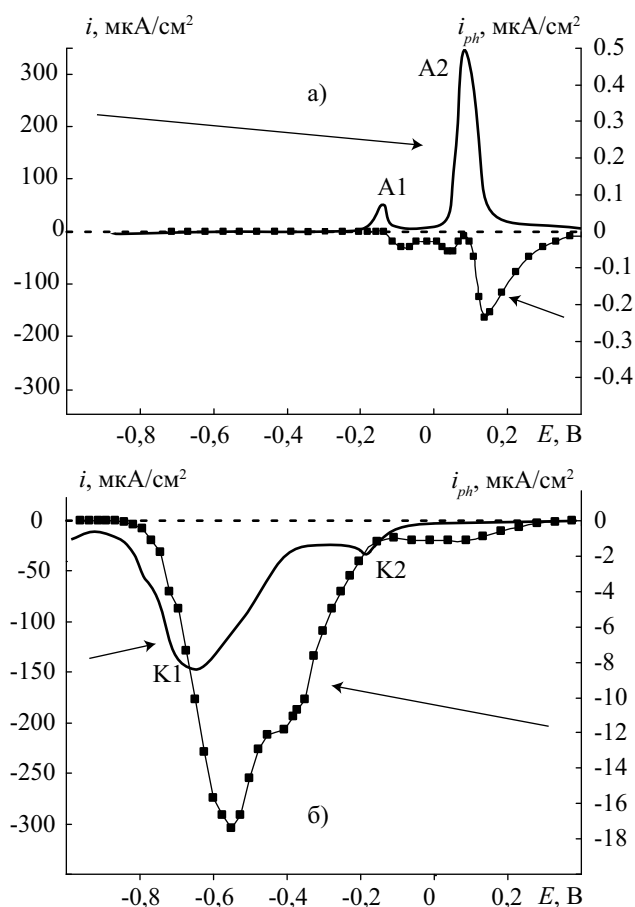


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма с синхронной регистрацией фототока: анодный (а) и катодный (б) полупериод ($dE/dt = 2$ мВ/с)

жиме потенциодинамической или потенциостатической поляризации, в условиях непрерывающегося импульсного освещения электрода при помощи оригинальной установки [12]. Источником прямоугольных световых импульсов (длительность 50 мс, частота повторений 2 Гц) служили сверхъяркие светодиоды фирм «NICHIA» и «LIGITEK» ($\lambda = 385\text{—}875$ нм). За счет регулировки напряжения питания плотность светового потока на электроде при всех значениях λ поддерживалась постоянной, равной $3,04 \cdot 10^{15}$ фотон/с·см².

Регистрируемый ток складывается из постоянной составляющей i и импульсной — i_{ph} , возникающей при освещении рабочего электрода импульсами света. Для измерения фототока использовали потенциостат, отделяющий импульсную составляющую тока и преобразующий ее в напряжение. С выхода потенциостата фотосигнал поступал на усилитель и затем на АЦП USB DiSCO digital scope, сопряженный с ПК. Регистрация и обработка данных производилась с помощью программы USB Oscillograph 2.85. Чувствительность регистрации фототока ~ 10 нА.

Для контроля состояния поверхности электрода использовали сканирующую электронную микроскопию СЭМ (JEOL JSM-6380LV) в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 20 кВ и рентгеноспектральный микроанализ (INCAx — sight 250).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Особенностью данной серии экспериментов является синхронная регистрация тока поляризации (i) и фототока (i_{ph}) в условиях медленного сканирования потенциала. Типичная циклическая вольтамперограмма Cu-электрода, полученная в 0,1 М КОН после катодной предподготовки и сопоставленная с соответствующими изменениями фототока, приведена на рис. 1.

При потенциалах, расположенных отрицательнее потенциала первого максимума A_1 на анодной вольтамперограмме, фототок отсутствует (рис. 1а). Поскольку образование оксидов меди при этих потенциалах термодинамически исключено, можно полагать, что в исследуемой системе Cu/ОН-такой механизм генерации фототока, как фотоэмиссия, не реализуется в принципе. Исключены и фотовольтаические эффекты с участием компонентов раствора, находящихся в приэлектродной области или в адсорбированном состоянии; в про-

тивном случае фотоотклик возникал бы сразу же в момент контакта электрода с раствором.

Формирование оксидной пленки, как известно, начинается при потенциалах, заметно отрицательнее соответствующего пика на вольтамперограмме. Тем не менее, фототок в исследуемой системе не регистрируется, пока потенциал не превысит значение, отвечающее максимуму тока A_1 . По-видимому, для генерации фототока необходимо определенное количество оксидной фазы, формирование которого занимает некоторое время. Отрицательный фототок с очень маленькой амплитудой возникает к моменту, когда ток поляризации снижается практически до нуля после прохождения потенциала первого максимума A_1 . При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается незначительное увеличение амплитуды фототока.

Отрицательный знак фототока указывает на p -тип проводимости формирующегося оксида Cu(I). Амплитуда фототока невелика, что может свидетельствовать как о малой толщине оксидной пленки (в соответствии с известным из теории тонких пленок [13] пропорциональным соотношением между толщиной пленки и амплитудой фототока), так и о малой степени отклонения состава оксида Cu_2O от стехиометрического [13, 14].

По мере последующего увеличения потенциала фототок остается отрицательным, и его амплитуда меняется незначительно. Интересно отметить некоторый спад абсолютной величины фототока в области потенциалов, отвечающих минимальным значениям тока поляризации (между максимумами A_1 и A_2), сменяющийся слабым подъемом при потенциале, отвечающем началу возрастания тока поляризации. Тем не менее, потенциалу максимума A_2 тока поляризации отвечает практически нулевое значение фототока. Скорее всего, эти изменения фототока можно связать с изменениями толщины, но главным образом — с некоторой структурной реконструкцией оксидной фазы Cu(I) в ходе ее роста и трансформации в оксид Cu(II).

Спад тока поляризации при потенциалах, превышающих потенциал E_{A_2} формирования CuO , вызывает резкое увеличение амплитуды фототока, остающегося отрицательным. Если предположить, что это резкое возрастание фотоотклика обусловлено формированием CuO , то следовало бы ожидать таких же высоких значений фототока и при дальнейшем увеличении анодного потенциала. В действительности же наблюдается постепенный спад фототока практически до нуля по мере увеличения потенциала до 0,4 В и более.

Возможно, возрастание фототока связано с тем, что при потенциалах второго пика A_2 формируется оксидная пленка смешанного состава [3,15], содержащая, наряду с оксидом Cu(II), значительное количество оксида Cu(I) со значительной степенью отклонения от стехиометрического состава. Поэтому регистрируемый фототок складывается как из отрицательного фототока с достаточно высокой амплитудой, генерируемого в сильно разупорядоченном оксиде Cu(I), так и из отрицательного фототока, генерируемого в оксиде Cu(II). По мере дальнейшего повышения потенциала оксид Cu(I) доокисляется до оксида Cu(II), обладающего, судя по [9, 11], низкой фоточувствительностью, в итоге i_{ph} резко снижается.

Изменение направления сканирования потенциала с анодного на катодное (рис. 1б) приводит к повторной генерации отрицательного фототока в области потенциалов $E < 0,38$ В. Амплитуда фототока слегка увеличивается по мере сдвига потенциала в область более отрицательных значений, затем некоторое время остается на стационарном уровне (около -1 мкА/см²). Пика катодного восстановления K_2 , который следует отнести к процессу $CuO \rightarrow Cu_2O$, отвечает едва заметный минимум фототока, однако при потенциалах отрицательнее K_2 наблюдается резкое увеличение амплитуды фототока, достигающего сравнительно высоких значений. Отметим, что амплитуда фототока в ходе катодного сканирования потенциала достигает значений, в сто раз превышающих таковые, полученные при анодном сканировании. По-видимому, именно по этой причине в первых исследованиях по фотоэлектрохимии поведения меди в 0,1 М NaOH [16] фототок при анодной поляризации надежно не фиксировался, однако отчетливо фиксировался катодный фототок в ходе восстановления оксида меди. По мере дальнейшего смещения потенциала в катодную область и спада тока поляризации, имеющему место после прохождения пика K_1 восстановления Cu_2O , фототок также спадает, достигая нулевого значения при $E = -0,80$ В. Такая ситуация позволяет заключить, что основная часть фотоотклика генерируется именно в Cu_2O . Характерно, что наибольшие значения i_{ph} фиксируются в восстанавливающейся фазе, находящейся в некотором переходном состоянии, скорее всего характеризуемом весьма значительным отклонением состава оксида от стехиометричного. В целом же все формы существования оксидных фаз меди как в ходе анодного, так и в ходе катодного сканирования потенциала, проявляют свойства полупроводника p -типа.

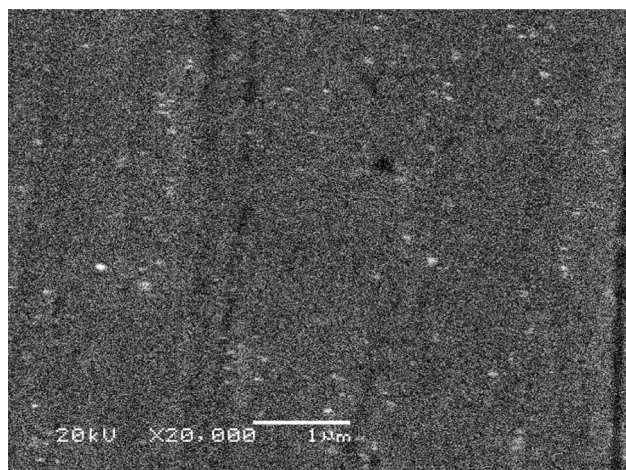
ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Потенциостатические исследования проводили, поддерживая значение потенциала Cu-электрода в одной из трех областей: I ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{eq}}$), II ($E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}}^{\text{eq}} < E < E_{\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{eq}}$) и III ($E > E_{\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{eq}}$). Величина фототока, а иногда и его полярность, прежде всего определяются потенциалом формирования оксида меди.

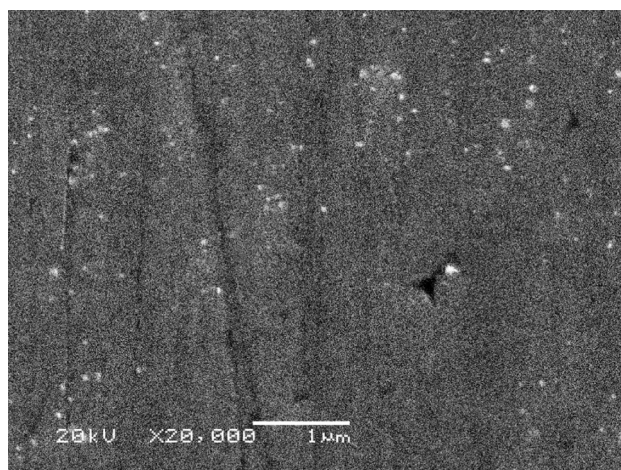
Область I. При потенциалах, отвечающих этой области, фототок отсутствует. Это свидетельствует об отсутствии следов оксидов на поверхности меди после ее катодной предполяризации и подтверждает, что фоточувствительность Cu-электрода связана именно с наличием оксидной фазы, а не УФ-стимулируемым Ox,Red-процессом на границе электрод/раствор. Действительно, результаты СЭМ и рентгено-спектрального анализа показывают, что поверхность меди после катодной подготовки, а также после потенциостатической поляризации при $E = -0,30$ В свободна от оксида (рис. 2а, б).

Область II. Если E составляет $-0,22$ В (начало области II), то уже спустя несколько минут после начала поляризации возникает положительный фототок, свидетельствующий о появлении на поверхности меди оксидной фазы n -типа (рис. 3а). Действительно, время появления фототока примерно соответствует моменту появления на $i-t$ зависимости слабо выраженного, но характерного нуклеационного максимума. Амплитуда фототока монотонно увеличивается во времени, отражая, согласно теории тонких пленок [13], рост толщины оксида.

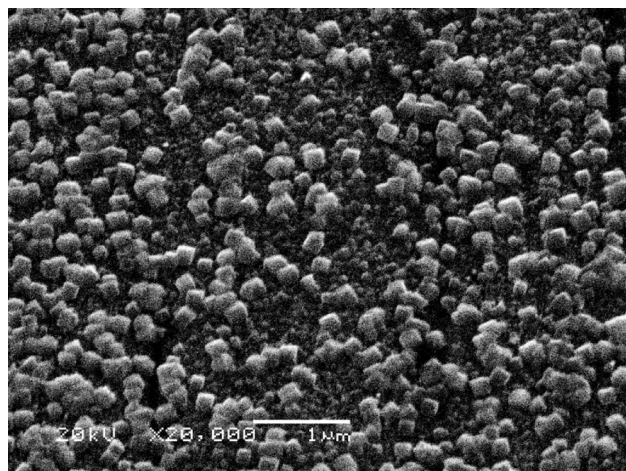
Такая ситуация согласуется с данными потенциодинамических измерений, поскольку на анодной вольтамперограмме появление фототока смещено в область более положительных потенциалов. Таким образом, для генерации фототока необходимо достичь определенной толщины оксидной фазы, что требует некоторого времени.



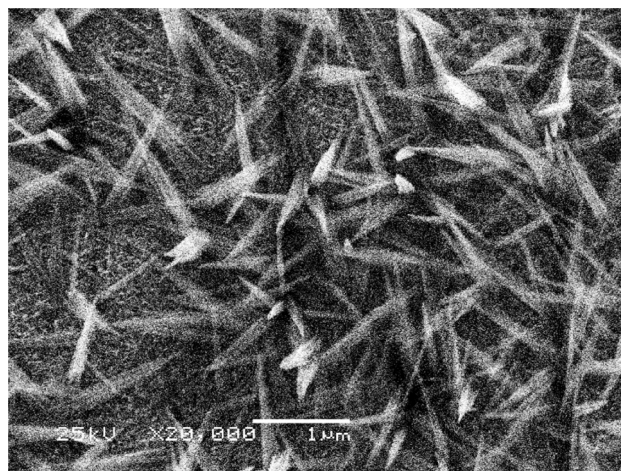
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности медного электрода после стандартной подготовки к эксперименту (а), после поляризации в течение 60 мин. при $E = -0,3$ (б) и $-0,19$ В (в), а также в течение 15 мин. при $E = 0,1$ В (г)

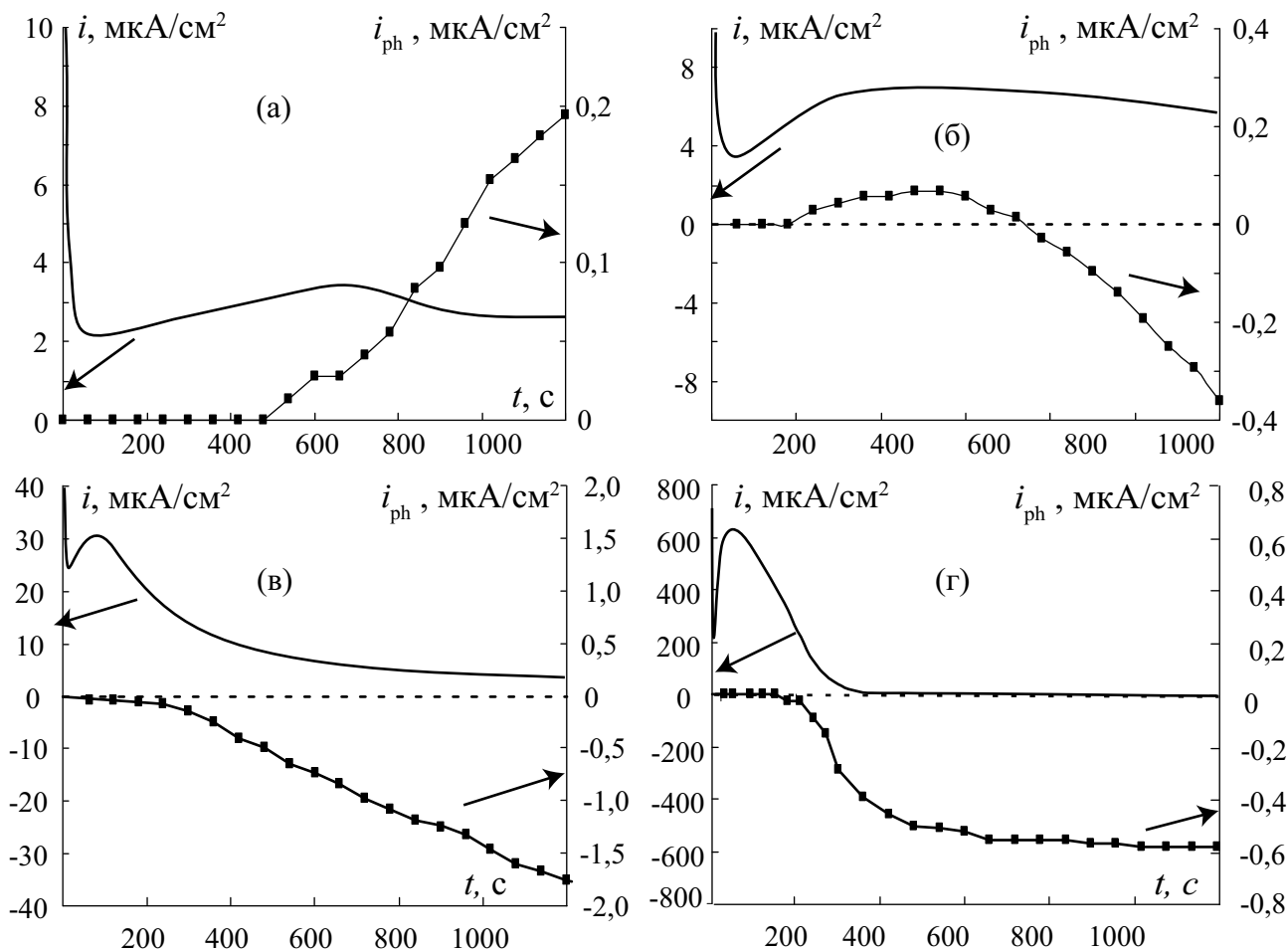
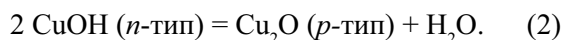
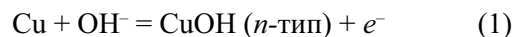


Рис. 3. Хроноамперограммы Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,22$ (а), $-0,20$ (б), $-0,17$ (в) и $0,10$ В (г) с одновременной регистрацией фототока; $\lambda = 400$ нм

Когда $E = -0,20$ В, нуклеационный максимум на анодной хроноамперограмме возникает раньше и становится немного выше по амплитуде (рис. 3б). Соответственно, раньше начинает фиксироваться положительный фотоотклик. Однако с течением времени первоначальное возрастание фототока сменяется его стабилизацией, а затем снижением и сменой знака. Далее отрицательный фототок монотонно увеличивается, достигая значительных величин.

Следует отметить, что типичным для электрохимически сформированного Cu_2O является именно отрицательный фототок, отвечающий p -типу проводимости оксидной пленки [3—5]. Заметим, что в соответствующих фотоэлектрохимических экспериментах обычно регистрируется стационарный фототок, причем от достаточно толстой оксидной фазы. В наших же опытах, по-видимому, удастся наблюдать начальную стадию окисления меди с образованием какой-то оксидной фазы Cu(I). Не

исключено, что таковой может быть Cu_2O с нестехиометрией, отвечающей преобладанию донорных дефектов структуры, прежде всего атомов меди. Однако, на наш взгляд, более вероятным является наличие гидроксида Cu(I), который в ходе дегидратации постепенно превращается в оксид Cu(I):



Смена знака фототока может служить доказательством прямого электрохимического формирования оксида меди (I), а не по механизму растворения-обратного осаждения из пересыщенного приэлектродного слоя. В последнем случае вряд ли бы имело место постепенное превращение одного фазового продукта окисления меди в другой.

При потенциале первого максимума на вольтамперограмме, отвечающего формированию Cu_2O , нуклеационный максимум на i, t -кривой на-

блюдается в первые 50—70 с (рис. 3в). В результате почти сразу после включения поляризации появляется отрицательный фототок, свидетельствующий о *p*-типе проводимости в оксидной фазе. Амплитуда фототока увеличивается по мере накопления заряда и утолщения анодной пленки и стабилизируется приблизительно через час, при этом поверхность оказывается покрытой оксидом Cu(I) (рис. 2в). Результаты рентгеноспектрального микроанализа показывают, помимо меди, наличие кислорода в поверхностном слое в количестве ~8 ат. %. Провести количественную оценку химического состава оксидной пленки не представляется возможным, поскольку данный метод анализа охватывает приповерхностный слой электрода, значительно превышающий толщину сформированного оксида.

При значениях $E = -0,15 \div 0,05$ В амплитуда отрицательного фототока снижается примерно на порядок. Возможно, это связано с формированием оксида Cu(I) более стехиометричного состава, поскольку общий анодный заряд, а значит, и толщина пленки Cu₂O уменьшаются не столь значительно.

Область III. На хроноамперограммах меди, полученных при потенциалах формирования оксида Cu(II), вновь наблюдается четкий нуклеационный максимум (рис. 3з), однако значения токов поляризации теперь гораздо выше. Отрицательный фототок по-прежнему появляется только после пика нуклеации на хроноамперограмме, довольно быстро возрастает, после чего стабилизируется. СЭМ-изображения поверхности после поляризации при $E = 0,1$ В (рис. 2з) отражают существование совершенно другой оксидной структуры. Кристаллы имеют игольчатую форму, поскольку CuO принадлежит к моноклинной сингонии. Интересно, что на открытых участках поверхности видны элементы кубической кристаллической структуры, по-видимому оксида Cu(I). Элементный анализ свидетельствует о достаточно высоком содержании кислорода (~30 ат. %), хотя из-за влияния металлической подложки оно все же не отвечает стехиометрии даже оксида Cu₂O.

Поскольку при данном потенциале скорее всего образуется смесь оксидов Cu(I) и Cu(II) с неизвестным, причем меняющимся во времени соотношением компонентов, то корректное определение толщины пленки по величине анодного заряда не представляется возможным. Если все же допустить, что образуется только CuO, то среднее значение $L(\text{CuO})$ составляет около 50 нм (хотя длина отдельных клиновидных кристаллов CuO достига-

ет 1 мкм), что заметно больше, чем средняя толщина $L(\text{Cu}_2\text{O})$ оксида, формирующегося при $E = -0,17$ В. В то же время, амплитуда фототока гораздо более низкая, что можно считать дополнительным подтверждением слабой фотоактивности CuO в сравнении с Cu₂O.

При потенциале $E = 0,20$ В, который расположен положительнее обоих пиков на анодной вольтамперограмме, фототок во время анодного окисления очень мал, а при $E = 0,40$ В вообще отсутствует.

Обобщая результаты данного раздела, интересно рассмотреть зависимость фототока от потенциала оксидообразования, полученную для оксидных фаз Cu(I) одинаковой толщины (рис. 4), т.е. при одном и том же значении пропущенного анодного заряда (5 мКл/см²). Это позволяет исключить зависимость i_{ph} от толщины пленки и выявить закономерности, обусловленные структурными различиями формирующихся оксидных фаз.

Видно, что при потенциалах $E = -(0,22 \div 0,20)$ В, т.е. до появления максимумов тока поляризации на анодной вольтамперограмме (рис. 1а), формируется фаза оксида Cu(I), обладающая *n*-типом проводимости, в которой генерируется небольшой положительный фототок. Поляризация медного электрода при более положительных потенциалах приводит к формированию оксидной фазы Cu(I), в которой генерируется только отрицательный фототок, величина которого максимальна при потенциале первого максимума на анодной вольтамперограмме $E = -0,17$ В. По-видимому, в этих условиях формируется оксид Cu(I) с наибольшей степенью отклонения от стехиометрии. При более положительных потенциалах, отвечающих области образования CuO, значения зарядов резко возрастают, что исключает возможность их включения в рассматриваемую зависимость.

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ

Дополнительную информацию качественного характера относительно состава и структуры оксидных пленок можно получить из рассмотрения катодных вольтамперограмм их восстановления с синхронной регистрацией фототока (рис. 5).

Так, катодная вольтамперограмма, полученная на Cu-электроде после его поляризации при потенциалах области I, характеризуется отсутствием как тока восстановления, так и фототока.

При потенциодинамическом катодном восстановлении оксидной фазы *n*-типа, сформированной

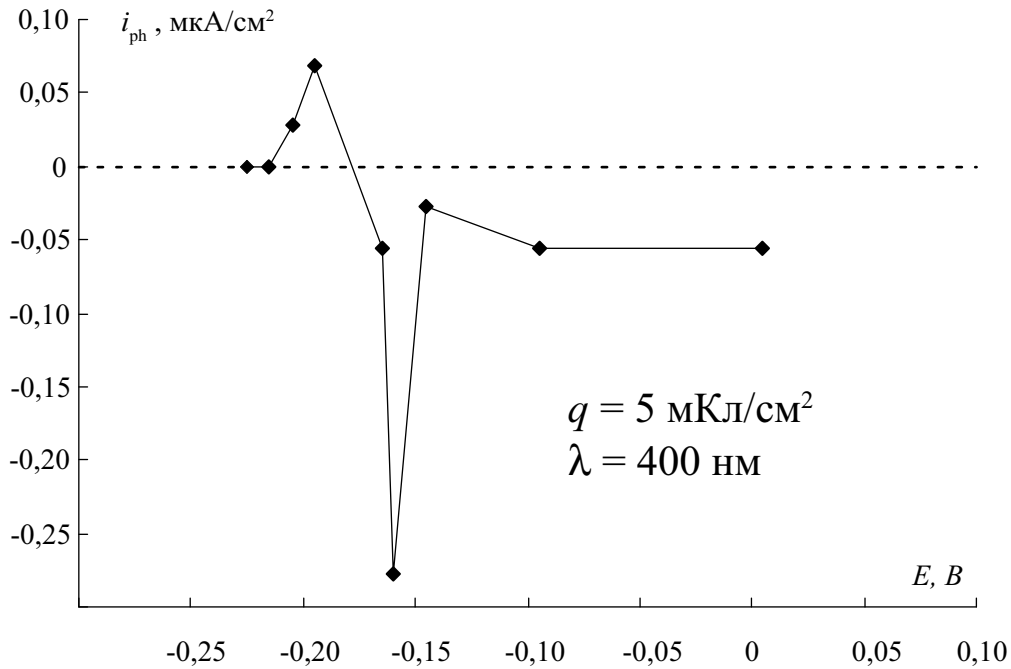


Рис. 4. Фототок в оксидных пленках Cu(I) одинаковой толщины ($q_a = 5 \text{ мКл}/\text{см}^2$), сформированных при различных потенциалах

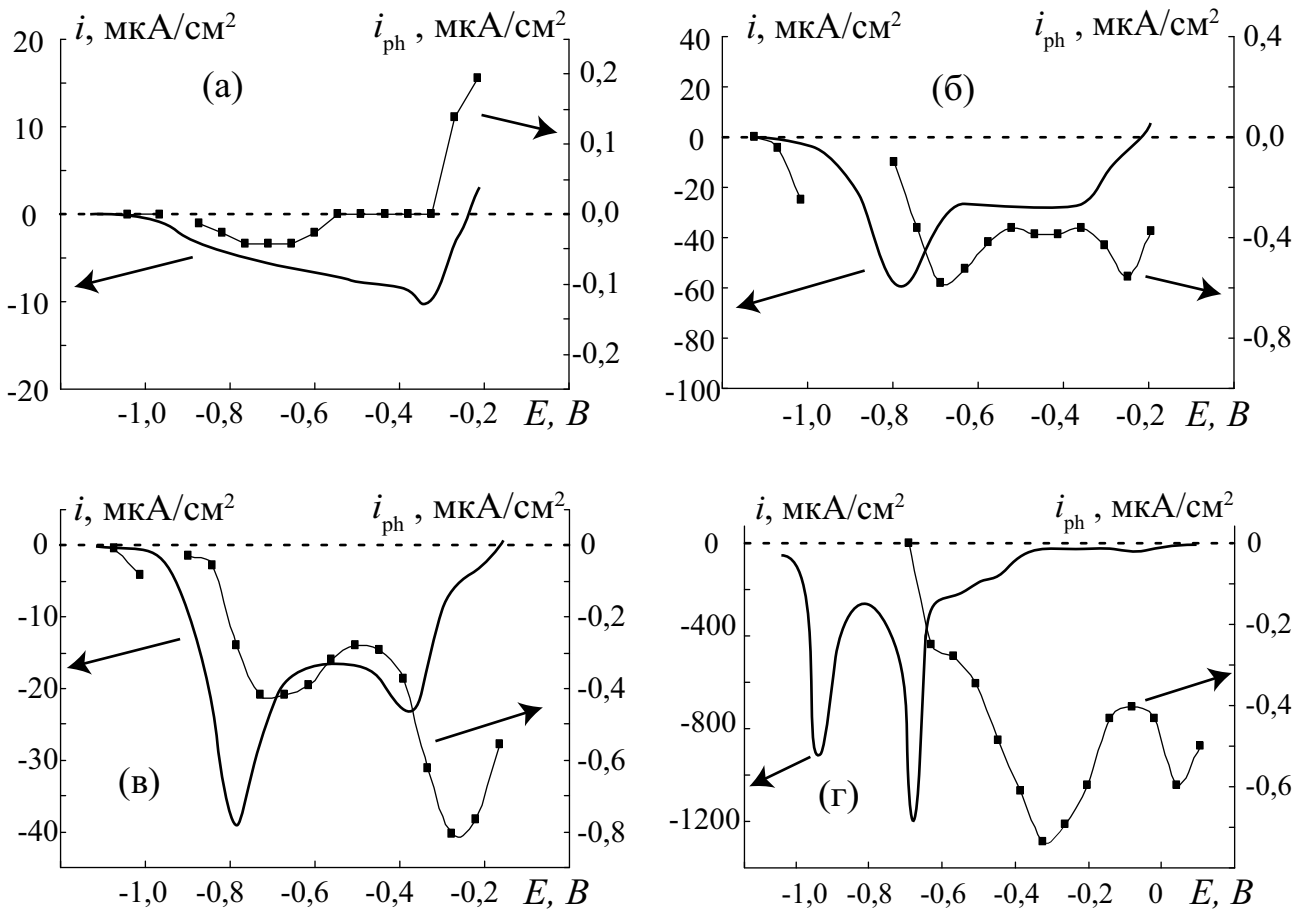


Рис. 5. Катодные вольтамперограммы с одновременной регистрацией фототока после потенциостатического окисления Cu-электрода в 0,1 М КОН при $E = -0,22$ (а), $-0,20$ (б), $-0,17$ (в) и $0,10 \text{ В}$ (г); $\lambda = 400 \text{ нм}$

при $E = -0,22$ В, наблюдается один размытый пик восстановления (рис. 5а). Положительный фототок быстро падает до нуля, некоторое время находится на нулевом уровне, но при потенциалах $E = -(0,60 \div 0,80)$ В, отвечающих полувысоте катодного максимума тока, достигает небольших отрицательных значений. Можно предположить, что оксидная пленка, полученная при анодном окислении, состоит из двух полупроводниковых фаз Cu(I) с различными типами проводимости. Общий положительный фототок является суперпозицией фотооткликов от этих фаз. При катодном сканировании потенциала вначале происходит восстановление фазы Cu(I) с *n*-типом проводимости. Однако исчезновение положительного фототока может отвечать не только полному восстановлению данной фазы, но и компенсации фотооткликов от двух фаз с разными типами проводимости. При дальнейшем сдвиге электродного потенциала в область отрицательных значений происходит довосстановление оксидной фазы с *n*-типом проводимости, в результате чего положительная компонента фототока уменьшается, что позволяет зафиксировать отрицательный фототок от оксидной фазы с *p*-типом проводимости. Далее, очевидно, становится возможным и ее восстановление. Когда слой оксидов Cu(I) полностью восстановлен при $E = -(0,80 \div 0,90)$ В, фототок исчезает.

На катодной вольтамперограмме восстановления оксида Cu(I), сформированного при $E = -0,20$ В, появляется дополнительный отчетливый пик при потенциале около $E = -0,80$ В (рис. 5б). Фототок изначально отрицателен, т.е. преобладает оксидная фаза Cu(I) с *p*-типом проводимости. Характерно, что зависимость фототока от потенциала также имеет два максимума, причем их положение не совпадает с максимумами тока поляризации, а приходится примерно на половину подъема катодного тока, когда оксид находится в переходном состоянии, наиболее удаленном от стехиометрического состава. Полное восстановление оксидного слоя также отвечает исчезновению фототока.

Аналогичная ситуация наблюдается для оксида, сформированного при потенциале $E = -0,17$ В первого максимума A_1 на вольтамперограмме (рис. 5в) и при $E = -0,15 \div 0,05$ В. Однако первый пик восстановления теперь проявляется гораздо отчетливее, соответственно амплитуда фототоков при $E = -(0,20 \div 0,30)$ В становится заметно выше, а при $E = -0,70$ В, напротив, — ниже.

Наличие двух максимумов на катодных вольтамперограммах, которым соответствуют два от-

четливых пика фототока, явно указывает на существование на поверхности медного электрода двух различных полупроводниковых оксидных фаз. Напомним, что в данном диапазоне потенциалов (область II) термодинамически возможно существование только соединений Cu(I). Скорее всего обе фазы отвечают одному и тому же оксиду Cu_2O , но одна из них восстанавливается с заметно меньшим перенапряжением, чем другая; различна и стехиометрия этих полупроводниковых фаз.

Положение обоих максимумов фототока приходится на участок наиболее быстрого увеличения катодного тока поляризации. Такая же ситуация имела место при получении циклической вольтамперограммы изучаемой системы (рис. 1б), что еще раз подтверждает вывод о высокой степени отклонения от стехиометрии в переходной форме оксидной фазы.

Катодное потенциодинамическое восстановление оксида меди, полученного при $E = 0,1$ В, характеризуется уже четырьмя максимумами тока поляризации (рис. 5г), что подтверждает образование на поверхности электрода оксидной пленки сложного состава. Фототок принимает только отрицательные значения, причем его максимум при потенциалах около $-0,30$ В сохраняется. Кроме того, появляется дополнительный пик фототока при $E > 0$ В, скорее всего характеризующий оксидную фазу смешанного состава Cu(I) + Cu(II), но исчезает пик фототока при отрицательных значениях потенциала. Теперь при потенциалах около $-0,70$ В, когда катодный ток поляризации достигает максимальных значений, и, казалось бы, только начинается восстановление основной массы оксида, фототок вообще не регистрируется, оставаясь равным нулю до окончания катодного сканирования потенциала.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОТОКА ОТ ТОЛЩИНЫ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

Фототок, возникающий в тонких полупроводниковых оксидах, толщина L которых не превышает ширины W области пространственного заряда (ОПЗ), зависит от L [13]:

$$i_{ph} = e\eta f \Phi_0 (1 - R_{отр}^{внеш}) (1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{\max} (1 - e^{-2\alpha L}) \approx -2\alpha i_{ph}^{\max} L \quad (3)$$

Здесь η — внутренний квантовый выход; $f = \bar{k}_{эx} / (\bar{k}_{эx} + \tau^{-1})$ — коэффициент, учитывающий различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор, характеризуемой

константой скорости \vec{k}_{ex} ; Φ_0 — плотность светового потока; $R_{отр}^{внеш}$ — коэффициент отражения светового потока от внешней (по отношению к подложке) границы оксида; α — коэффициент поглощения света. Анализ (3) показывает, что пока $2\alpha L \ll 1$ (т.е. $L \ll \alpha^{-1/2}$), фототок должен линейно возрастать с L . Выход на предельное значение i_{ph}^{max} возможен лишь для достаточно толстых оксидных пленок, у которых $L \gg \alpha^{-1/2}$.

При рассмотрении экспериментально полученных зависимостей i_{ph} от средней толщины оксидной пленки при потенциалах из области формирования Cu_2O , обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, на всех i_{ph} , L -зависимостях (рис. 6) имеется начальная область, в которой фототок не фиксируется, либо он крайне мал. Протяженность этой области слабо зависит от потенциала формирования оксида, составляя 2—6 нм, а возможные причины появления обсуждались ранее, применительно к рис. 3. Во-вторых, почти при всех E на графике изменения i_{ph} с L имеется характерная точка перегиба, отвечающая переходу от резкого увеличения фототока к более медленному росту, описываемому формулой (3). На наш взгляд, именно здесь проявляются особенности формирования

оксидной пленки, предположительно состоящей из $CuOH$, относительно медленно превращающейся в Cu_2O в соответствии со схемой реакций (1) и (2). В этом случае $i_{ph} = i_{ph}(CuOH) + i_{ph}(Cu_2O)$, причем вклад первого слагаемого в ходе роста оксида $Cu(I)$ снижается, а второго, напротив увеличивается. Хотя каждая из парциальных составляющих фототока скорее всего изменяется в соответствии с формулой (3), их разный знак и изменяющийся относительный вклад служат причиной появления точки перегиба на графике i_{ph} , L -зависимости. Отметим, что на аналогичных графиках, полученных на оксиде $Ag(I)$, обе отмеченные выше особенности не выявлялись [13], несмотря на то, что рост Ag_2O также, скорее всего, осуществляется через стадию образования $AgOH$ [17]. По всей видимости, стадия дегидратации гидроксида серебра, в отличие от гидроксида меди, более быстрая, или же обе фазы $AgOH$ и Ag_2O , обладают одним и тем же типом проводимости.

Абсолютное значение фототока при одной и той же толщине пленки сильно зависит от потенциала ее формирования (рис. 6), что говорит о резкой зависимости характеристик оксида $Cu(I)$ от этого параметра. Наибольшие значения фототока фикси-

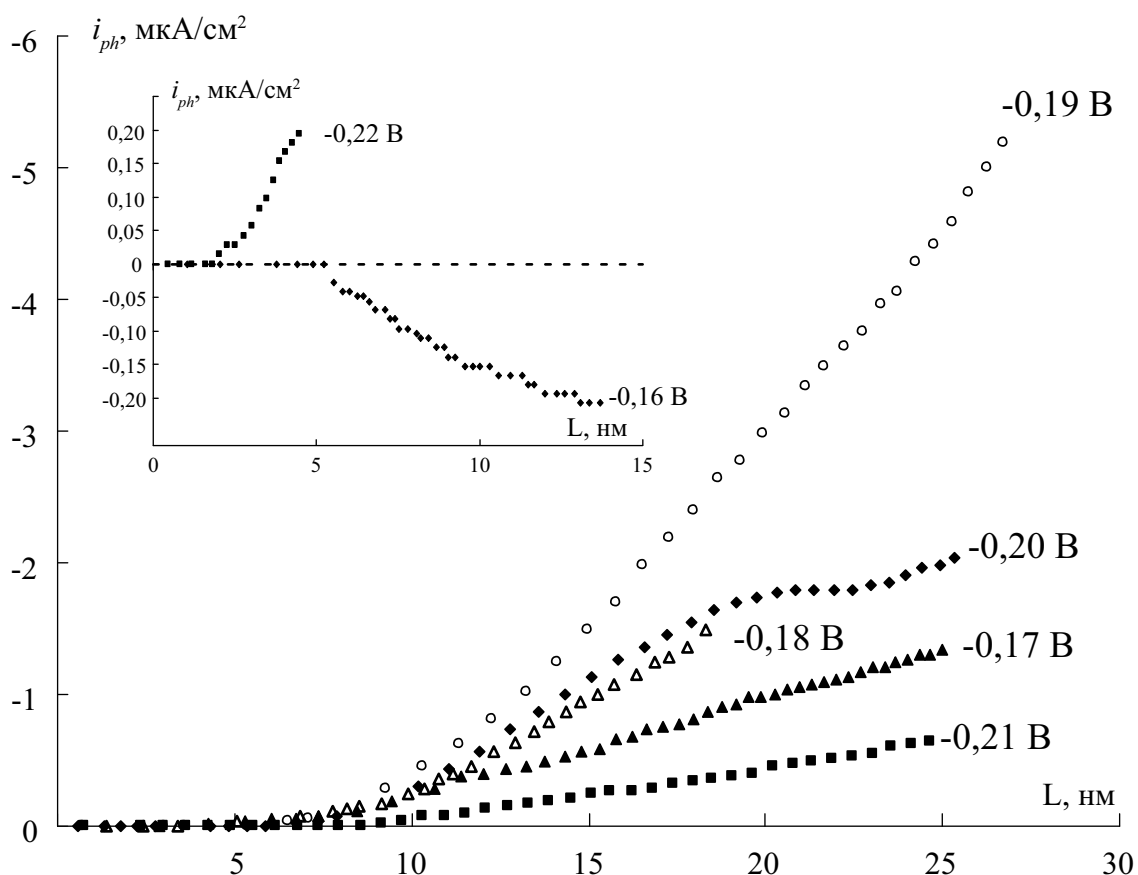


Рис. 6. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на меди при различных потенциалах

Таблица. Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Cu(I) от потенциала его формирования при $\lambda = 400$ нм и $\Phi_0 = 3,04 \times 10^{15}$ фотон/с \times см²

$E, \text{ В}$	$i_{ph}^{\max}, \text{ мкА/см}^2$	$\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}}) \times 10^4$	$\alpha \times 10^{-5}, \text{ см}^{-1}$	$W, \text{ нм}$	$N_D, N_A \times 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$	$L_D, \text{ нм}$
-0,22	0,43	8,8	16,7	16,4	2,59	7,53
-0,20	2,20	45,2	7,6	40,7	0,48	17,49
-0,16	0,25	5,2	9,8	28,7	1,69	9,32

руются при потенциале $-0,19$ В, что на $0,02$ В отрицательнее потенциала пика формирования Cu_2O . При более отрицательных или более положительных потенциалах фототок заметно ниже, и при потенциалах выше $-0,17$ В находится на очень низком уровне, не превышая $0,2$ мкА/см².

Как правило, после появления фототок практически линейно возрастает с увеличением толщины оксидной пленки. Выход на предельный уровень фототока намечается лишь при $E = -0,20$ и $-0,16$ В, для которых и проведен полный расчет параметров полупроводниковой фазы в соответствии с (3). Методика соответствующего полного расчета значений этих параметров приведена в [13]. Установлено, что α относительно слабо зависит от потенциала формирования оксида (табл.). Однако комплексный параметр $\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}})$ изменяется гораздо значительнее, т.е. именно он в первую очередь ответственен за разницу в значениях фототока. Более низкие значения данного параметра по сравнению с оксидом Ag_2O (для которого он составляет $\sim 75 \cdot 10^{-4}$ [13]) могут быть обусловлены как увеличением $R_{\text{отр}}^{\text{внеш}}$, так и более заметной заторможенностью электрохимической реакции ассимиляции фотогенерированных электронов, либо их частичной рекомбинацией внутри полупроводниковой фазы.

Среднее значение концентрации акцепторных дефектов $N_A \sim 10^{17}$ см⁻³. Следует отметить, что в оксиде Ag_2O n -типа, сформированном в аналогичных условиях на серебряном электроде, концентрация донорных дефектов гораздо ниже, составляя $2,5 \times 10^{15}$ см⁻³ [13]. Таким образом, формирующийся оксид Cu(I) характеризуется более высокой степенью структурной разупорядоченности по сравнению с оксидом Ag(I).

СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОТОКА

По спектральной зависимости фототока (при $L = \text{const}$, $E = \text{const}$ и $\Phi_0 = \text{const}$) можно оценить ширину запрещенной зоны ε_{bg} полупроводникового оксида, используя соотношение [14]:

$$(i_{ph} h\nu)^{2/m} = C_i L^{2/m} (h\nu - \varepsilon_{bg}). \quad (4)$$

Здесь λ — частота оптического излучения, C_i — коэффициент; параметр m равен 1 или 4 для прямых или непрямых оптических переходов.

На спектральной зависимости, полученной при $E = -0,17$ В (область потенциалов I), имеются два отчетливых пика фототока при $\lambda = 400$ и 470 нм. Обработка этой зависимости в критериальных координатах (4) позволяет заключить, что преимущественными для данной фазы являются непрямые оптические переходы, а $\varepsilon_{bg} = 2,2$ эВ (рис. 7а).

Несмотря на кардинальное различие в природе оксидной фазы, образующейся при $E = 0,1$ В (область III), спектральная характеристика фототока в целом аналогична по форме. Тем не менее, помимо основных пиков при $\lambda = 400$ и 470 нм, появляется третий пик в области $\lambda \sim 600$ нм с невысокой амплитудой. Обработка i_{ph} - λ зависимости в координатах (4) для непрямых оптических переходов (рис. 7б) приводит к тому же значению ширины запрещенной зоны. Таким образом можно заключить, что центральный пик в спектре, наблюдаемый при $\lambda = 470$ нм, отвечает полосе оптического поглощения в оксиде Cu_2O . Дополнительный длинноволновый пик (при $\lambda = 600$ нм), вероятно, отражает присутствие в оксидной пленке определенного количества оксида Cu(II). Значения ε_{bg} для CuO оценить не удалось, однако видно, что красная граница расположена в области энергий $\sim 1,8$ эВ.

Полученные спектроскопические данные подтверждают гипотезу о том, что при потенциалах области III формируется оксидная пленка, представляющая смесь оксидов Cu(I) и Cu(II), причем уменьшение доли более фоточувствительного Cu_2O в пленке приводит к спаду суммарного фототока.

ВЫВОДЫ

1. На примере системы Cu/OH⁻ показана возможность использования методики синхронного получения транзистентов тока поляризации и фототока, а также потенциала коррозии и фотопотен-

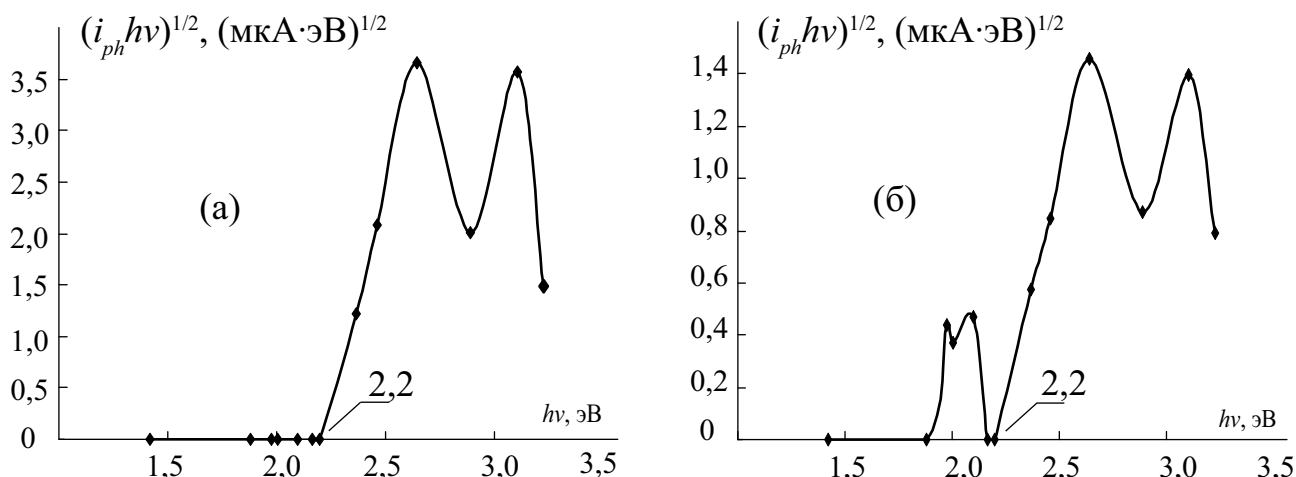


Рис. 7. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu(I) и Cu(II) на меди при $E = -0,17$ (а) и $E = 0,1$ В (б) в координатах, критерияльных для непрямых оптических переходов

циала для выявления особенностей начального этапа формирования оксидных пленок и определения некоторых их полупроводниковых свойств.

2. В исследуемой системе Cu/OH⁻ фотовольтаические эффекты с участием компонентов раствора, находящихся в приэлектродной области или в адсорбированном состоянии, исключены. Фототок в исследуемой системе не регистрируется, пока потенциал не превысит значение, отвечающее максимуму тока на вольтамперограмме. Отрицательный знак фототока показывает, что оксиды Cu₂O и CuO, возникающие на меди в деаэрированном щелочном растворе, являются полупроводниками *p*-типа.

3. В потенциостатических условиях при потенциалах, отвечающих формированию Cu₂O, амплитуда фототока увеличивается по мере роста оксидной пленки, что в совокупности с низкими значениями анодного заряда свидетельствует о формировании тонкой пленки. Абсолютные значения фототока сильно зависят от потенциала формирования оксида.

4. При наиболее низких потенциалах этой области ($E = -(0,23 \pm 0,20)$ В) удается наблюдать начальный этап анодного окисления меди, который характеризуется возникновением промежуточного соединения Cu(I) с *n*-типом проводимости. В качестве такого соединения может выступать Cu₂O с преобладанием донорных дефектов стехиометрии, либо CuOH. В процессе утолщения пленки происходит трансформация оксида Cu(I) *n*-типа в оксид Cu(I) *p*-типа, которая завершается тем быстрее, чем выше анодный потенциал.

5. Анодная поляризация в области потенциалов формирования приводит к образованию более тол-

стой оксидной пленки, скорее всего представляющей собой смесь оксидов Cu(I) и Cu(II). Результаты потенциодинамического катодного восстановления, отличающиеся наличием нескольких пиков тока поляризации и фототока, подтверждают сложный состав оксидной пленки, меняющийся в зависимости от потенциала ее анодного формирования.

6. Спектральная зависимость фототока характеризуется наличием двух основных максимумов, отвечающих оптическому поглощению в пленке оксидов меди. В Cu₂O преобладают непрямые оптические переходы, ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ, а концентрация дефектов $\sim 10^{17}$ см⁻³. В максимуме, отвечающем оптическому поглощению в фазе оксида Cu(II), амплитуда фототока гораздо более низкая, что не позволяет оценить ширину запрещенной зоны, но подтверждает данные о более слабой фотоактивности CuO в сравнении с Cu₂O.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физики ВГТА Б. Л. Агапову за помощь в получении и интерпретации результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Исследования поддержаны грантом РФФИ, проект 09-03-00554а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, № 4. С. 298.
2. Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 42—52.

3. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 3755.
4. *Modestov A. D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B. H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 380. № 1—2. P. 63.
5. *Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., Kosmowski B. B.* // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Published online. DOI 10.1007/s10008-008-0650-z.
6. *Aruchamy A., Fujishima A.* // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 272. № 1—2. P. 125.
7. *Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C.* // *Electrochim. Acta.* 1985. V. 30. № 3. P. 315.
8. *Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi Liu, Hackerman N.* // *Corr. Sci.* 1982. V. 22. № 8. P. 791.
9. *Камкин А. Н., Гуо Дунг-Цу, Давыдов А. Д.* // *Защита металлов.* 2001. Т. 37. № 1. С. 72.
10. *Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R., Sat-sangi V. R., Dass S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2004. № 29. P. 131.
11. *Kublanovsky V. S., Kolbasov G. Ya., Belinskii V. N.* // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 415. P. 161.
12. *Лукьянчиков А. Н., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Введенский А. В.* пат. 66052 РФ // Б.И. 2007. № 24.
13. *Кудряшов Д. А.* Анодное формирование и свойства нанопленки оксида Ag(I) на поли-, монокристаллах серебра и Ag,Au-сплавах. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2008. 193 с.
14. *Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.* Фотоэлектрохимия полупроводников М.: Наука, 1983. 312 с.
15. *Abrantes L. M., Castillo L. M., Norman C., Peter L. M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 163. P. 209.
16. *W. Paatsch* // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 645.
17. *Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009. Т. 45. № 5. С. 451.

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: serganzha@gmail.com

Максимова Светлана Николаевна — магистрант I курса кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: knopkams@gmail.com

Грушевская Светлана Николаевна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Ganzha Sergey V. — post graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: serganzha@gmail.com

Maksimova Svetlana N. — student of the magistrates, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: knopkams@gmail.com

Grushevskaya Svetlana N. — assistant of the Department of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — professor, chief of the Department of physical chemistry, Chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208546; e-mail: alvved@chem.vsu.ru