

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ Cu(I) И Cu(II), АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕДИ

© 2016 А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, С. В. Ганжа

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1
394018 Воронеж, Россия
e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2016 г.

Аннотация. Свойства оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на монокристаллической меди в деаэрированном растворе 0.1 М КОН, исследованы с привлечением фотоэлектрохимических и импедансных измерений. Переход от поли- к монокристаллической поверхности, а также предварительное анодное окисление меди существенно замедляют ее коррозионное окисление следами растворенного молекулярного кислорода. Независимо от маршрута образования (коррозия или анодное окисление) оксиды Cu(I) и Cu(II), сформированные на монокристаллах меди, являются полупроводниками p-типа. Коэффициент оптического поглощения и ширина запрещенной зоны в оксидах Cu(I) и Cu(II) практически не зависят от кристаллографической ориентации медной подложки. Потенциал плоских зон слегка смещается в отрицательном направлении, а концентрация носителей заряда уменьшается при переходе от поли- к монокристаллической подложке.

Ключевые слова: медь, монокристаллы, анодное оксидообразование, коррозия, фотопотенциал, фототок, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды меди относятся к полупроводниковым материалам и широко используются в технологиях фотолитического получения водорода, электрокатализа, оптоэлектроники, а также при создании токогенерирующих устройств, УФ- и ИК-сенсоров. Электронные характеристики оксидов меди, обеспечивающие их применимость в той или иной области, являются структурно-зависимыми и определяются условиями синтеза оксидных фаз. Анодное окисление позволяет более точно по сравнению, например, с термическим окислением, контролировать состав и структуру растущих оксидов. Таким образом, потенциально появляется нетривиальная возможность управления электронными характеристиками оксидов, к которым относят ширину запрещенной зоны, тип проводимости, концентрацию преобладающих дефектов, ширину области пространственного заряда, оптическую плотность.

Многие электронные свойства тонких оксидных пленок, а также кинетика их анодного формирования меняются в процессе роста и обычно зависят не только от потенциала электрода, состава

раствора, но и от кристаллического строения и химического состава поверхности подложки; последнее установлено в [1—3] для наноразмерных пленок оксида Ag(I) на Ag и Ag-Au сплавах. В [4, 5] показано влияние химического состава поликристаллических Cu-Au сплавов на кинетику анодного образования оксидов меди и их полупроводниковые свойства. В [6] отмечено определенное влияние кристаллографической ориентации медной подложки на кинетику и морфологию анодно синтезируемых оксидных пленок. Закономерно ожидать наличие подобного влияния и на электронные характеристики оксидов Cu(I) и Cu(II), особенно на начальном этапе их анодного роста, пока толщина пленки относится к нанометровому диапазону.

Для определения структурно-зависимых характеристик полупроводниковых фаз особо удобны фотоэлектрохимические *in situ* методы, в частности, измерение фотопотенциала и фототока. Теория фотопотенциала E_{ph} и фототока i_{ph} развита для объемных полупроводниковых материалов [7], при этом размер фазы не влияет на ее фотоэлектрохимические параметры. Однако в [1—3] показано,

что в тонких полупроводниковых пленках, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда, оба параметра уже зависят от толщины оксида: $E_{ph} \sim L^2$; $i_{ph} \sim L$.

Цель данной работы — выявить влияние кристаллографического строения меди на электронные характеристики анодно синтезированных наноразмерных оксидов Cu(I) и Cu(II).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы Cu(100), Cu(110) и Cu(111) изготовлены фирмой «Materials Technology & Crystals for Research, Development and Production» (Juelich, Германия) с точностью 2°. Рабочая площадь электродов 0.2 см². Подготовка поверхности электродов включала механическую зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO, а также химическую полировку в смеси равных объемов концентрированных азотной, ортофосфорной и уксусной кислот [8] с последующей промывкой бидистиллированной водой.

Трехэлектродная ячейка, выполненная из оргстекла, снабжена вспомогательным Pt-электродом для поляризации, дополнительным отсеком для хлоридсеребряного электрода сравнения, вспомогательным электродом из платинированной платины, используемым при измерении фотопотенциала и кварцевым окошком для облучения рабочего электрода $h\nu$ -импульсами. Для облучения применяли прямоугольные импульсы света с частотой повторения 5 Гц и длительностью 2 мс. Источником света служили квазимонохроматические светодиоды, охватывающие диапазон длин волн $\lambda = 385\div 875$ нм. Постоянство плотности светового потока $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$ фотон см⁻² с⁻¹ на образце обеспечивалось стабилизацией тока питания светодиода.

В электрохимических измерениях использован потенциостат IPC—Compart. Потенциалы даны в шкале стандартного водородного электрода, плотности тока i и фототока i_{ph} приведены в расчете на единицу видимой поверхности электрода S . В ряде экспериментов параллельно с получением циклических вольтамперограмм измеряли емкость и сопротивление межфазной границы при помощи частотного анализатора FRA-1, совмещенного с IPC-Compart.

Перед каждым опытом в течение 10 мин проводили катодную поляризацию при $E_c = -0.9$ В для стандартизации состояния поверхности электрода. В потенциодинамическом режиме осуществляли

сканирование потенциала со скоростью 2 мВ/с от значения E_c до потенциала реверса $E_a = 0.5$ В, синхронно регистрируя ток поляризации i и фототок i_{ph} . В потенциостатическом режиме электроды выдерживали при потенциалах от -0.7 до 0.2 В в течение периода времени τ от 10 до 30 мин, фиксируя транзистенты i и i_{ph} . По завершении поляризации в режиме открытой цепи регистрировали изменение во времени коррозионного потенциала E_{cor} и фотопотенциала E_{ph} электрода. Чувствительность регистрации фототока ~ 10 нА, фотопотенциала ~ 1 мкВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение фототока в потенциодинамическом режиме поляризации. Как показано в [5], в анодном периоде сканирования потенциала после формирования оксида Cu(I) на поликристаллической меди регистрируется небольшой отрицательный фототок, амплитуда которого значительно возрастает после образования оксида или гидроксида Cu(II). При переходе от поликристаллической меди к ее монокристаллам форма циклических вольтамперограмм практически не меняется [6], однако фототок во время анодного периода сканирования зарегистрировать не удастся. Столь резкое снижение фоточувствительности оксидных фаз, формирующихся в ходе потенциодинамической анодной поляризации на монокристаллических подложках, нельзя объяснить только уменьшением толщины оксидной пленки, поскольку снижение токов и зарядов по сравнению с Cu(poly) не превышает 50 %, а выход по току остается близким к 100 % [6]. Очевидно, определяющую роль в резком изменении фоточувствительности оксидов на монокристаллах меди играют структурные особенности, а также изменения в морфологии оксидной фазы, отмеченные в [6].

Фототок на поверхности монокристаллов возникает лишь во время катодного периода сканирования потенциала от 0.5 до -0.9 В при потенциалах около -0.2 В (рис. 1), что, по данным [6], отвечает началу пика C_{22} , характеризующего восстановление оксида CuO. Отрицательный знак фототока свидетельствует о р-типе проводимости оксидной пленки, что согласуется с результатами многочисленных работ по массивным [9—11] и пленочным [12—19] оксидам Cu(I) и Cu(II). Амплитуда фототока повышается по мере увеличения катодного потенциала, достигая максимума при $-0.5\div -0.6$ В. При всех потенциалах значения i_{ph} на монокристаллах ниже, чем на поликристаллической меди и снижаются в ряду: Cu(111) > Cu(110) > Cu(100), совпадающем

с последовательностью уменьшения степени заполнения поверхности монокристаллов меди адсорбированными ОН-ионами [6].

Заметим, что постепенное смещение потенциала в катодном направлении приводит к восстановлению оксида, то есть снижению средней толщины L оксидной пленки. В то же время для тонких пленок $i_{ph} \sim L$ [1—3], поэтому наблюдаемый рост амплитуды фототока может быть связан только с преобладающим влиянием структурной разупорядоченности оксидной фазы. Однако последую-

щее снижение i_{ph} , наблюдаемое при $E < -0.6$ В, по-видимому, обусловлено доминирующим вкладом именно размерного фактора, отвечающего завершению процесса $Cu_2O \rightarrow Cu$. Показательно, что максимум фототока на всех $Cu(hkl)$ -электродах приходится на участок подъема тока поляризации в доминирующем катодном пике C_1 [6]. Это позволяет говорить о наибольшей фотоактивности восстанавливающегося оксида $Cu(I)$, вероятно, содержащего наибольшее количество дефектов структуры.

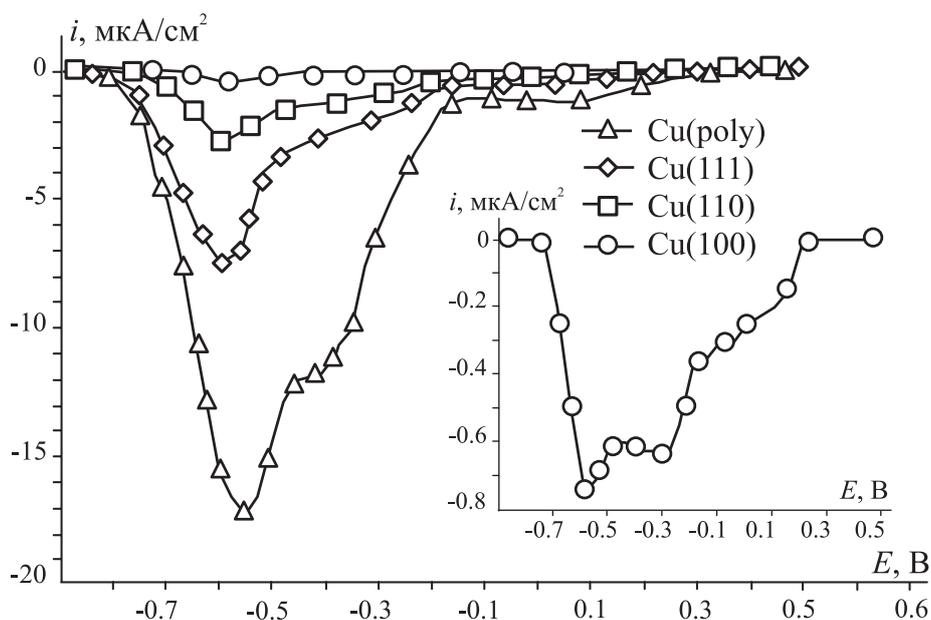


Рис. 1. Фототок на катодных участках вольтамперограмм поли- и монокристаллической меди в 0.1 М КОН

Синхронное измерение фототока и тока поляризации. В потенциостатическом режиме поляризации, при потенциалах в области от -0.20 до 0.20 В, на монокристаллах меди удается зарегистрировать катодный ток с увеличивающейся во времени амплитудой.

При -0.20 В для всех Cu -электродов анодные хроноамперограммы поли- и монокристаллической меди практически совпадают и отражают быстрое снижение тока во времени (рис. 2а). Тем не менее, различия в значениях толщины пленки [6] и фототока довольно заметны. Амплитуда катодного фототока на $Cu(100)$ даже немного выше, чем на $Cu(poly)$ (рис. 2б), несмотря на обратное соотношение толщин оксидов Cu_2O [6]. Данный факт еще раз подтверждает преобладающее влияние структурных и морфологических различий в оксидных пленках, анодно сформированных на разных подложках.

Отметим, что на $Cu(111)$ и $Cu(110)$ амплитуда катодного фототока крайне мала (рис. 2в). Следует

учесть, что изменение механизма формирования пленки — от 3D-множественной нуклеации на $Cu(poly)$ к 2D-нуклеации и послойному росту на $Cu(110)$ и $Cu(111)$ — приводит к образованию пространственно однородной пленки оксида $Cu(I)$ [6]. Соответственно, становится понятным отсутствие фототоков, или их очень малая величина, на окисленных монокристаллах $Cu(110)$ и $Cu(111)$.

В области потенциалов от 0.1 до 0.2 В, где возможно формирование оксидных соединений $Cu(II)$, отрицательный фототок возникает уже через 3—5 минут после начала поляризации. Этот период отвечает моменту появления нуклеационного максимума на хроноамперограмме (рис. 2б). Значения фототока на монокристаллах близки для различных граней (рис. 2г), и приблизительно втрое превышают i_{ph} на $Cu(poly)$. Отметим, что максимальная амплитуда i_{ph} характерна для монокристалла $Cu(111)$, на котором, согласно данным [6], формируется наиболее тонкая оксидная пленка.

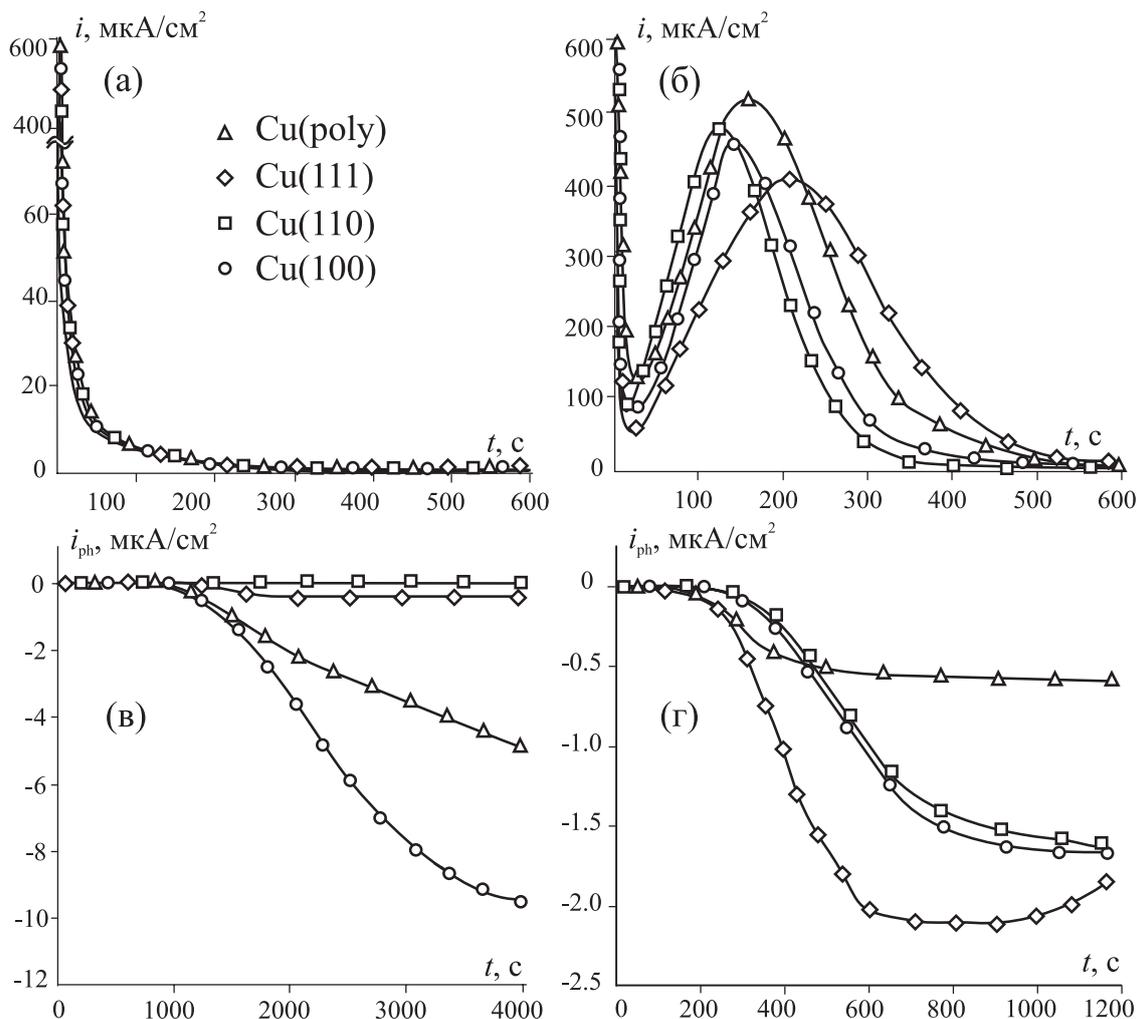


Рис. 2. Транзиенты тока поляризации (а, б) и фототока (в, г) на Cu-электродах при $E = -0.20$ (а, в) и 0.10 В (б, г)

Зависимость фототока от толщины оксидной пленки. В соответствии с теорией фототока в тонких пленках [1—3] амплитуда фототока возрастает с увеличением толщины L оксида и достигает предельного значения, когда толщина становится равной ширине области пространственного заряда W :

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1 - R^{out})(1 - e^{-2\alpha L}) \approx i_{ph}^{max}(1 - e^{-2\alpha L}). \quad (1)$$

Здесь η — внутренний квантовый выход; f — коэффициент, учитывающий различие в константах скоростей процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор, R^{out} — коэффициент отражения светового потока от внешней (по отношению к подложке) границы оксида; α — коэффициент поглощения света.

Подобную форму зависимости с выходом на почти постоянный уровень фототока можно наблюдать при некоторых потенциалах формирования

оксида Cu(I) на Cu(111) и Cu(100) (рис. 3). Начальный участок, во время которого фототок не фиксируется, отвечает толщине пленки от 5 до 15 нм. Достижение почти постоянного уровня происходит при значениях толщины пленки, близких к ширине области пространственного заряда (ОПЗ) W . Считали, что это происходит при выполнении условия $i_{ph}(L) = 0.99 i_{ph}^{max}$.

Далее, по W , можно оценить концентрацию носителей зарядов N_A , роль которых в анодно сформированном Cu_2O р-типа, скорее всего, выполняют акцепторные дефекты:

$$N_A = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{eW^2}(E_{fb} - E). \quad (2)$$

Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 6.3$ — диэлектрическая проницаемость Cu_2O [16], E_{fb} — потенциал плоских зон, равный -0.23 В для Cu_2O [12].

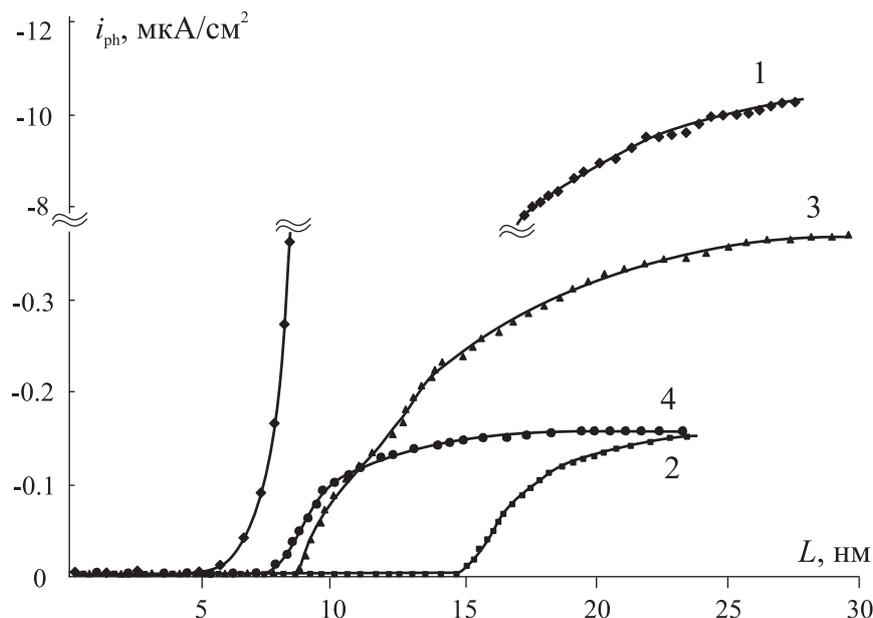


Рис. 3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на Cu(100) (1, 2) и Cu(111) (3, 4) при $E = -0.20$ (1, 4) и -0.18 В (2, 3)

Расчет по (1) показывает, что на Cu(100) и Cu(111) образуется оксидная фаза, для которой значения оптической плотности α , ширины области пространственного заряда W и концентрации акцепторных дефектов N_A совпадают по порядку с аналогичными параметрами, полученными на поликристаллической меди (табл. 1). В то же время,

значения максимального фототока i_{ph}^{max} и связанного с ним комплексного параметра $\eta f(1-R^{out})$ возрастают на порядок в последовательности Cu(111) < Cu(poly) < Cu(100), отражая существенную разницу в морфологии соответствующих оксидных слоев и механизме их роста [6].

Таблица 1. Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Cu(I) на монокристаллах меди при $E = -0.20$ В, а также на поликристаллической меди [5] при $E = -0.16$ В; $\lambda = 400$ нм; $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$ фотон $c^{-1} cm^{-2}$

Электрод	$-i_{ph}^{max}$, мкА/см ²	$\eta f(1-R^{out}) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_A \cdot 10^{-17}$, см ⁻³
Cu(111)	0.35	7.2	19.2	21.5	2.04
Cu(100)	11.9	240.3	11.1	28.9	1.13
Cu(poly)	2.2	45.2	7.6	40.7	0.48

Спектроскопия фототока. При постоянных значениях толщины пленки L , потенциала ее формирования E и интенсивности освещения Φ_0 зависимость фототока от энергии светового потока $h\nu$ выражается уравнением [7]:

$$(i_{ph} h\nu)^{2/m} = CL^{2/m} (h\nu - E_{bg}). \quad (3)$$

Здесь C — константа, E_{bg} — ширина запрещенной зоны, m — численный параметр, равный 1 или 4 соответственно для прямых или непрямых оптических переходов.

Экспериментальная зависимость фототока от длины волны λ для пленок оксида Cu(I) характе-

ризуется одним раздвоенным пиком в коротковолновой области (рис. 4а). Надежное спрямление наблюдается только для монокристалла Cu(100) в критериальных координатах для непрямых оптических переходов (рис. 4б). Полученное значение ширины запрещенной зоны $E_{bg} = 2.2$ эВ; то же значение было найдено нами ранее для оксида Cu(I) на Cu(poly) [1, 3]. Эта величина согласуется и с литературными данными для оксидов Cu(I), выращенных как электрохимически, так и термически [12—19].

При формировании оксидной пленки, состоящей из смеси оксидов Cu₂O и CuO, в спектре

фототока появляется еще один небольшой размытый пик (рис. 4б). Основной раздвоенный пик находится в той же коротковолновой области, что и на спектральной зависимости пленки Cu₂O, причем значение E_{bg} сохраняется неизменным, равным 2.2 эВ (рис. 4г). Дополнительный пик,

который, скорее всего, отвечает оксиду Cu(II), фиксируется при существенно меньших энергиях облучения. Действительно, красная граница появления третьего, дополнительного пика отвечает $h\nu = 1.5$ эВ, что близко к ширине запрещенной зоны в CuO [18, 19].

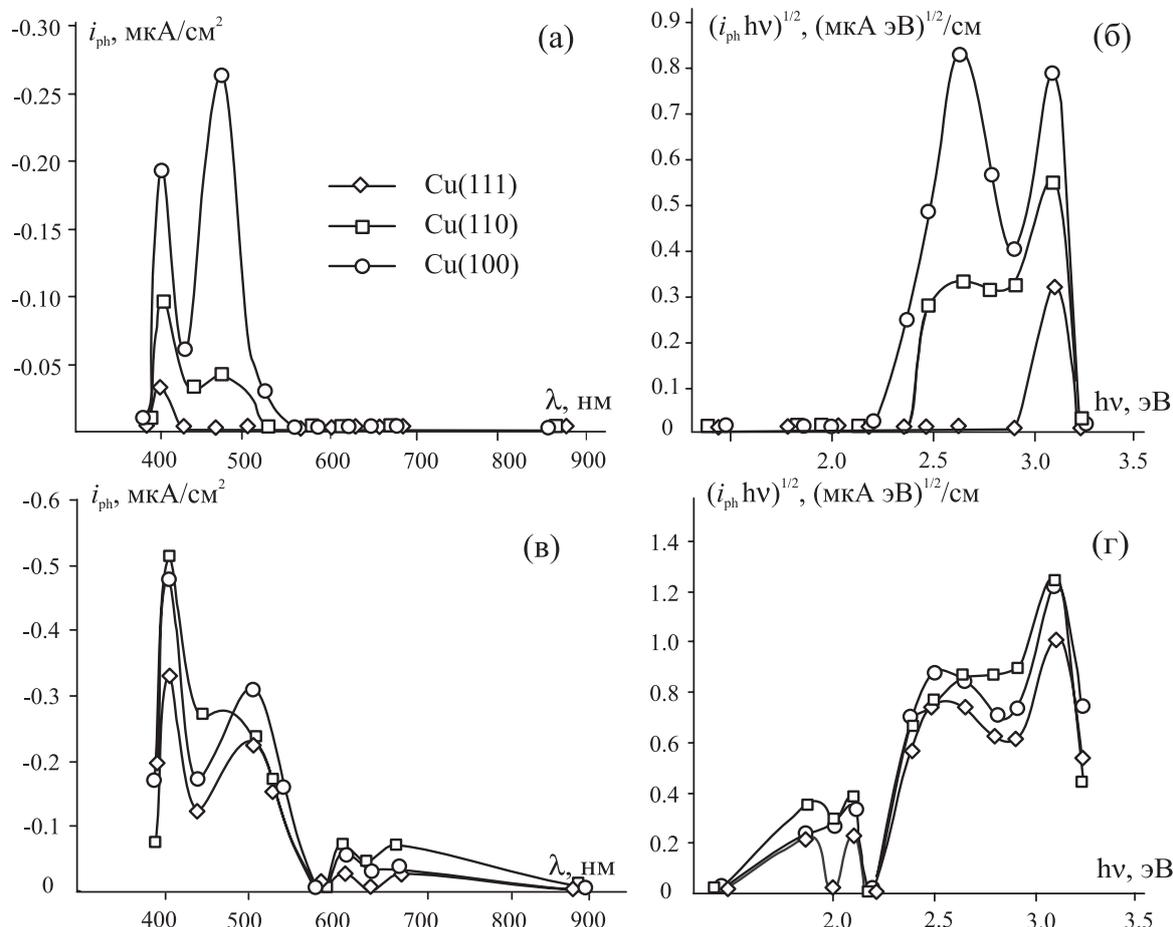


Рис. 4. Спектральная зависимость фототока на монокристаллической меди (а, б), представленная в координатах для непрямых оптических переходов (б, г) при $E = -0.17$ (а, б) и 0.10 В (в, г)

Таким образом, спектральные зависимости фототока на монокристаллических медных электродах схожи с полученными на поликристаллической меди. В целом можно сказать, что зонная структура формирующихся оксидов Cu(I) и Cu(II) практически инвариантна по отношению к кристаллическому строению подложки.

Потенциал плоских зон. В отдельной серии экспериментов синхронно с вольтамперометрическими исследованиями измеряли емкость границы электрод/раствор, используя последовательно-параллельную схему замещения.

Обработку анодных участков зависимости емкости C от потенциала поляризации E проводили в координатах Мотта-Шоттки (рис. 5). Найдено,

что потенциал плоских зон оксида Cu(I), сформированного на монокристаллах меди, согласуется с величиной -0.23 В, приведенной в [12], но немного смещается в отрицательную сторону относительно значения, характерного для поликристаллической медной подложки (табл. 2). Наибольшее смещение, составляющее 40 мВ, наблюдается для грани Cu(110), характеризующейся максимальными значениями ретикулярной плотности, плотности тока в пике A_1 и токовой эффективности [6]. Измеренный потенциал плоских зон оксида Cu(II) согласуется с величиной -0.05 В [12] и смещается на 0.01 В в отрицательную сторону при переходе от поликристаллической меди к любому из монокристаллов.

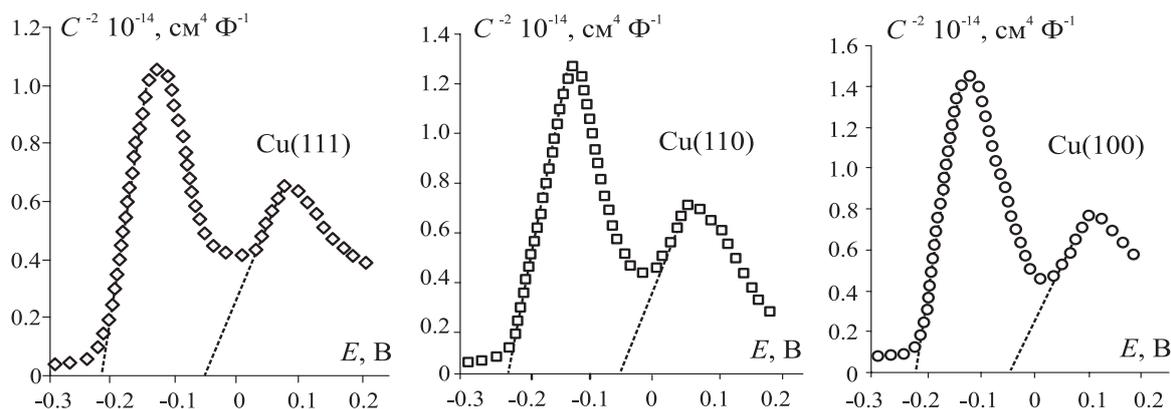


Рис. 5. Зависимость емкости двойного слоя на границе Cu(111)/ОН⁻, Cu(110)/ОН⁻ и Cu(100)/ОН⁻ в координатах Мотта-Шоттки

Концентрацию акцепторных дефектов N_A , выполняющих роль носителей заряда в выращенных на меди оксидах Cu(I) и Cu(II), определяли по наклону зависимости $C^{-2}-E$ (рис. 5):

$$C^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right]. \quad (4)$$

Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 6.3$ и 10 — диэлектрическая проницаемость пленок Cu₂O и CuO [16].

В оксиде Cu(II) отклонения от стехиометрии в целом немного больше, чем в оксиде Cu(I)

(табл. 2). Максимальные значения N_A для обоих оксидов получены на грани Cu(111), для которой энергия адсорбции ОН⁻ минимальна, а степень заполнения адсорбированными ОН-ионами, соответственно, максимальна [6]. В целом концентрация носителей заряда в оксидах Cu(I) и Cu(II) заметно снижается при переходе от поликристаллической меди к монокристаллам, отражая уменьшение степени отклонения от стехиометрического состава. Полученные по (4) результаты определения N_A представляются более систематичными по сравнению с данными в табл. 1, рассчитанными через ширину ОПЗ по (2).

Таблица 2. Потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда для оксидов Cu₂O и CuO, сформированных на поли- [5] и монокристаллических Cu-электродах

Электрод	Cu(poly)	Cu(111)	Cu(110)	Cu(100)
E_{fb} (Cu ₂ O), В	-0.22	-0.23	-0.26	-0.24
$N_A \cdot 10^{-19}$ (Cu ₂ O), см ⁻³	14	6.4	5.6	4.2
E_{fb} (CuO), В	-0.08	-0.09	-0.09	-0.09
$N_A \cdot 10^{-19}$ (CuO), см ⁻³	56	12.7	9.2	9.9

Синхронное измерение фотопотенциала и потенциала коррозии. Фотопотенциал, представляющий разность между потенциалом электрода при освещении и в темноте, измеряется только в отсутствие внешней поляризации. В [2, 3, 20] показано, что появление фотопотенциала служит четким индикатором наличия полупроводниковой оксидной фазы на поверхности металла. Основную роль в формировании величины фотопотенциала E_{ph} играют средняя толщина тонкой оксидной пленки L , а также особенности ее микроструктурного состояния и электронного строения, которые, прежде всего, определяются потенциалом предвари-

тельной поляризации. Рассмотрим несколько возможных вариантов.

а) Предварительная поляризация электрода отсутствует. Непосредственно после контакта подготовленной поверхности монокристаллической меди с деаэрированным раствором 0.1 М КОН и включения импульсного УФ-освещения начинает регистрироваться положительный фотопотенциал (рис. 6а). Спустя 15—20 минут его амплитуда стабилизируется; за этот же период времени устанавливается и практически постоянное значение потенциала коррозии E_{cor} (рис. 6б), причем в области потенциалов, отвечающих образованию Cu₂O.

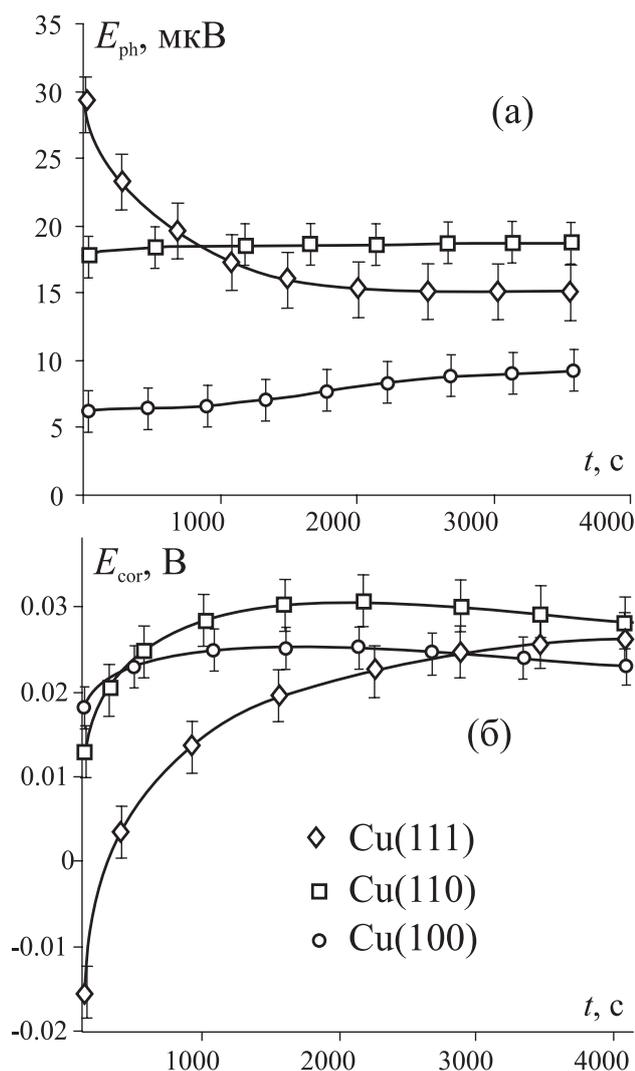


Рис. 6. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) неполяризованных монокристаллических Cu-электродов в деаэрированном 0.1 М КОН; $\lambda = 400$ нм, $\Phi_0 = 7.12 \cdot 10^{15}$ фотон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$

Сопоставление графиков зависимости E_{ph} и E_{cor} от времени с аналогичными результатами, полученными на поликристаллической меди [20], показывает, что значения потенциалов коррозии и фотопотенциалов для Cu(hkl) и Cu(poly) в целом близки. Поскольку фотопотенциал положителен, имеющийся на поверхности Cu(hkl)-электродов

оксид обладает р-типом проводимости, а значит, характеризуется преобладанием акцепторных структурных дефектов. Пленка оксида может быть воздушно-окисной, либо она возникает в процессе химической полировки поверхности электродов перед опытом и последующей промывки в воде; более детально этот вопрос не изучался. Можно лишь отметить, судя по установившимся значениям E_{ph} , что наиболее активной, в коррозионном плане, при данном режиме подготовки поверхности, является грань Cu(110), а наименее — Cu(100).

Действительно, значения катодного заряда q_c , полученные после смены раствора и совпадающие в данном случае с q_{cor} , а значит, и рассчитанное из этих данных значение толщины коррозионно сформированного оксида L_{cor} , максимальны именно для Cu(110), а минимальны — для Cu(100) (табл. 3).

б) Катодная область потенциалов. После поляризации монокристаллических электродов в области потенциалов, где анодное формирование оксида Cu(I) исключено, наблюдаются две противоположные по физическому смыслу ситуации, касающиеся коррозионного взаимодействия меди со средой. В отдельных экспериментах, характерных лишь для Cu(110) и Cu(111), поверхность электрода в течение некоторого время после отключения катодной поляризации остается свободной от оксида, соответственно фотоотклик отсутствует (рис. 7а, ситуация А). Лишь спустя какое-то время начинается интенсивное формирование оксидной пленки, о чем свидетельствует быстрый, почти линейный, рост фотопотенциала до весьма высоких значений с последующей его стабилизацией. При этом коррозионный потенциал E_{cor} очень быстро, в течение нескольких секунд, устанавливается вблизи -0.20 В, после чего медленно разлагается еще на 15—20 мВ (рис. 7б). Напомним, что эти потенциалы находятся вблизи первого максимума A_1 на анодной вольтамперограмме, положительнее равновесного потенциала формирования Cu_2O в 0.1 М КОН. Резонно полагать, что в данном случае монокристаллы, как и поликристаллическая медь, подвергаются весьма интен-

Таблица 3. Катодный заряд восстановления q_{cor} и средняя толщина пленки Cu_2O L_{cor} , сформированной в течение 60-минутной выдержки Cu(hkl)-электродов в режиме открытой цепи в деаэрированном 0.1 М КОН

Электрод	Cu(100)	Cu(110)	Cu(111)
q_{cor} , МКл	2.0	5.0	3.0
L_{cor} , нм	2.3	6.1	3.6

сивной электрохимической коррозии в присутствии даже следов кислорода, причем образующаяся фаза оксида Cu(I) оказывается достаточно для генерации в ней при освещении фотопотенциала. Показательно, что значения E_{ph} , которые устанавливаются за один час коррозионного взаимодействия Cu(110) и Cu(111) со средой, примерно в 10—13 раз больше, чем для Cu(poly) в аналогичных условиях и при близких значениях толщины [20]. По всей видимости, коррозионно образующаяся фаза оксида Cu(I) на монокристаллах меди гораздо сильнее структурно разупорядочена.

Более типична, однако, ситуация B, когда фотопотенциал с относительно невысокой амплитудой регистрируется сразу после прекращения катодной поляризации (рис. 7в), причем уже на всех монокристаллических электродах; для поликри-

сталлической меди такой характер изменения E_{ph} во времени нетипичен. Важно, что бестоковый потенциал E_{cor} быстро устанавливается в области пассивного состояния меди, когда поверхность монокристаллов уже покрыта оксидной пленкой (рис. 7г). Заметим, что обсуждаемая ситуация аналогична отраженной на рис. 6 для исходно неполяризуемых монокристаллических электродов, а потому может указывать лишь на то, что в ходе катодной поляризации Cu(hkl)-электродов их поверхность не полностью освобождается от воздушно-окисной пленки. Иная, не менее вероятная причина: образование оксида Cu(I) путем прямого химического взаимодействия катодно поляризуемой меди со следами растворенного молекулярного кислорода; данный эффект надежно установлен в работе [21] для Cu(poly)-электрода.

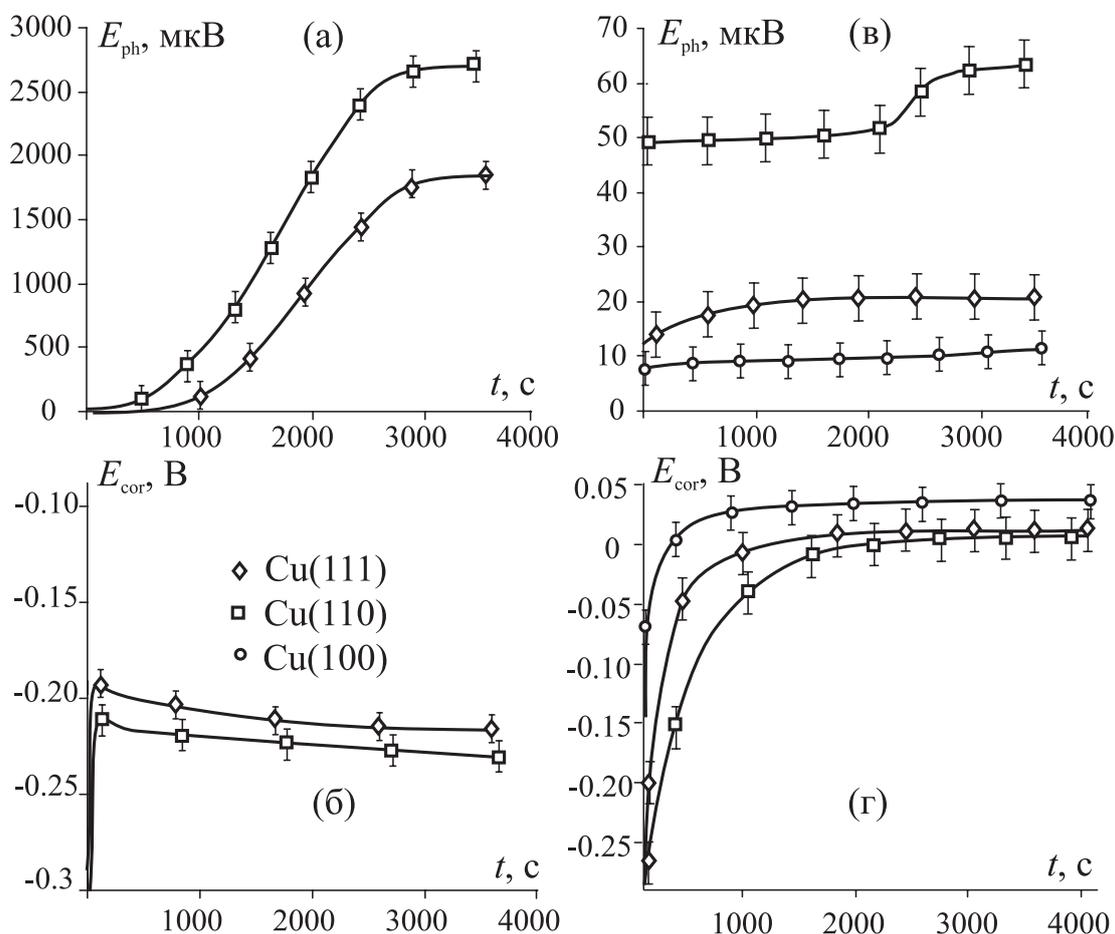


Рис. 7. Фотопотенциал (а, в) и потенциал коррозии (б, г) Cu-электродов после 10-минутной поляризации при $E = -0.7$ В в 0.1 М КОН для ситуации A (а, б) и B (в, г)

В табл. 4 приведены значения анодного q_a , катодного q_c и коррозионного зарядов $q_{cor} = q_c - q_a$, а также рассчитанные по q_{cor} средние толщины пленки оксида, отвечающие обеим наблюдаемым

ситуациям A и B: оксидообразование при $E_{cor} = -0.20... -0.22$ В (данные в числителе) и переход Cu(hkl) в пассивное состояние при $E_{cor} = 0.00... 0.05$ В (данные в знаменателе). В последнем случае зна-

чения L_{cor} , сопоставленные с полученными в результате коррозии монокристаллов меди без предварительной поляризации (табл. 3), в целом заметно меньше. Это означает, что окисная пленка, изначально присутствующая на поверхности монокристаллов меди на момент завершения катодной поляризации, заметно тормозит последующий рост коррозионного оксида при нахождении обесточенного образца в растворе. Толщины коррозионных пленок, сформированных на Cu(110) и Cu(poly) после отключения поляризации, примерно одинаковы, а на Cu(111) почти вдвое больше.

в) Область потенциалов роста оксида Cu(I). На всех Cu(hkl)-электродах в ходе предварительной

поляризации происходит анодное формирование оксида Cu(I), а потому на момент замыкания цепи поляризации сразу фиксируется невысокий положительный фотопотенциал (рис. 8а). Величина E_{ph} мало изменяется в ходе последующей выдержки электрода в растворе, а значит, дальнейшее коррозионное доокисление меди заметно подавлено. Показательно, что значения E_{cor} устанавливаются в той же области потенциалов пассивации меди (рис. 8б), которая была характерна для экспериментов как с исходно неполяризованной, так и с катодно предполяризованной медью. Последнее еще раз, хотя и косвенно, подтверждает наличие Cu_2O на поверхности монокристаллов.

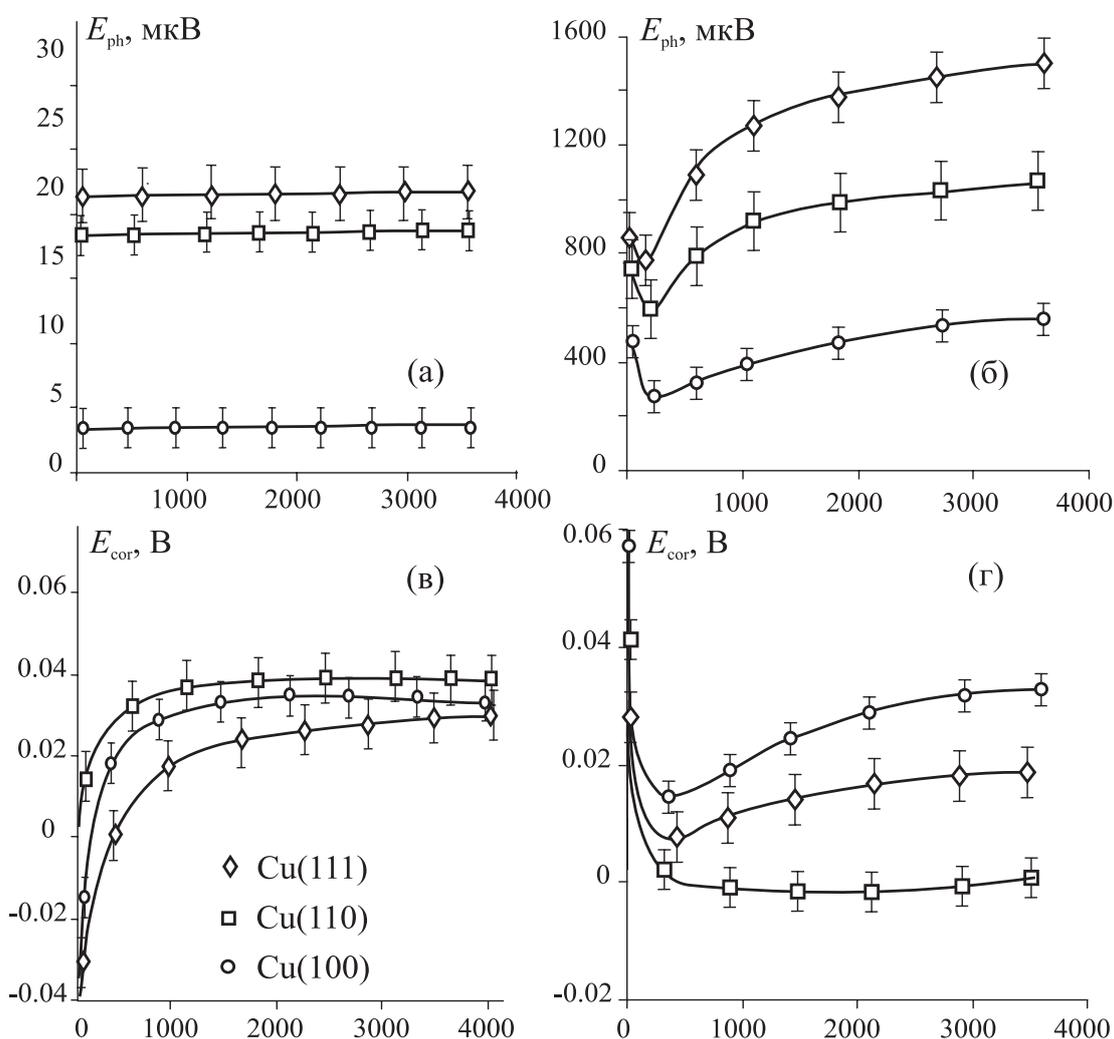


Рис. 8. Фотопотенциал (а, в) и потенциал коррозии (б, г) монокристаллических Cu-электродов после 10-минутной поляризации при $E = -0.15$ (а, б) и 0.10 В (в, г)

Толщина пленки коррозионного оксида Cu(I), образующегося после поляризации при $E = -0.15$ В, минимальна для Cu(100), коррелируя с полученным значением E_{ph} . В целом значения L_{cor} немного

ниже, чем на поликристаллической меди (около 8 нм). По мере увеличения потенциала предварительной поляризации различие увеличивается: при $E = 0.0$ В максимальное значение L_{cor} составляет

4.9 нм, тогда как для Cu(poly) оно составляет 10.1 нм [20].

з) *Область потенциалов роста Cu(II)*. Повышение потенциала поляризации монокристаллов меди до значений, отвечающих формированию CuO, приводит к резкому увеличению значений фотопотенциала (рис. 8е) уже в момент отключения поляризации, последнее характерно и в случае поликристаллического Cu-электрода. Коррозионный потенциал, как и во всех предыдущих случаях, устанавливается в области положительных значений (рис. 8з), отвечающих области пассивного состояния меди.

Поскольку токи анодной поляризации Cu(hkl)-электродов снижены по сравнению с Cu(poly)-электродом, то и заряды q_a , отвечающие анодному формированию CuO, оказались втрое ниже

(табл. 4). Тем не менее, значения E_{ph} , регистрируемые в момент размыкания цепи, примерно того же порядка, или даже выше, чем на Cu(poly) при соответствующих потенциалах. Эти данные еще раз указывают, что в тонких оксидных слоях меди значения E_{ph} определяются не только толщиной пленки, но и степенью ее структурной разупорядоченности. Последняя, как следует из анализа результатов, существенно больше в оксидной пленке сложного состава, анодно формирующейся на Cu(hkl), чем в аналогичной пленке на Cu(poly).

Оксиды, электрохимически полученные при $E \geq 0.05$ В, доминируют над коррозионными. Анодный заряд значительно превышает катодный (табл. 4). Кулонометрическая оценка толщины коррозионного оксида в такой ситуации уже невозможна.

Таблица 4. Заряды, отвечающие формированию и восстановлению оксидной пленки после коррозии, их разность $q_{cor} = q_a - q_c$, а также средняя толщина L_{cor} коррозионно сформированного оксида Cu(I)

Электрод	$E, В$	-0.70	-0.17	-0.15	0	0.05	0.10	0.20
Cu(100)	q_a , МКл	0	2.5	2.5	2.5	60.5	80.0	26.0
Cu(110)		0	2.0	1.5	4.5	48.5	76.0	25.5
Cu(111)		0	1.5	1.5	3.0	16.5	86.5	26.0
Cu(100)	q_c , МКл	- / 6.0	4.0	3.5	6.5	11.0	27.0	7.5
Cu(110)		16.0 / 6.0	3.5	4.5	8.0	25.0	65.0	20.0
Cu(111)		36.0 / 2.0	2.0	3.0	4.5	10.0	66.5	20.5
Cu(100)	q_{cor} , МКл	- / 6.0	1.5	1.0	4.0	-	-	-
Cu(110)		16.0 / 6.0	1.5	3.0	3.5	-	-	-
Cu(111)		36.0 / 2.0	0.5	1.5	1.5	-	-	-
Cu(100)	L_{cor} , нм	- / 7.3	1.8	1.2	4.9	-	-	-
Cu(110)		19.5 / 7.3	1.8	3.7	4.3	-	-	-
Cu(111)		43.9 / 2.4	0.6	1.8	1.8	-	-	-

Таким образом, уже сам факт влияния ориентации монокристаллической грани меди, как и легирования поликристаллической меди золотом [5], а также средней толщины пленки и потенциала ее формирования на характеристики фотоотклика в оксидах Cu(I) и Cu(II) свидетельствуют, что появление фототока и фотопотенциала обусловлено объемными, а не поверхностными энергетическими уровнями. Кроме того, наличие четкой взаимосвязи между состоянием границы раздела оксид/ме-

талл и значениями структурно-зависимых характеристик полупроводниковой фазы Cu_2O позволяет считать, что анодное образование оксида Cu(I) в основном является результатом первичной электрохимической реакции. В то же время отсутствие такой взаимосвязи для анодно сформированного оксида Cu(II) свидетельствует о вторичном механизме его формирования — через стадии растворения меди, пересыщения приэлектродного слоя и осаждения продуктов окисления.

ВЫВОДЫ

1. По знаку фототока и фотопотенциала установлен р-тип проводимости оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно или коррозионно сформированных на Cu(100), Cu(110) и Cu(111) в 0.1 М КОН. Коррозионное окисление монокристаллов молекулярным кислородом, в следовых количествах присутствующим в деаэрированном щелочном водном растворе, существенно замедлено по сравнению с поликристаллической медью.

2. Вне зависимости от маршрута образования оксида (коррозия или анодное окисление), а также кристаллического состояния медной подложки, амплитуда катодного фототока, генерируемого в оксидной пленке Cu(I) при облучении, заметно увеличивается по мере роста ее толщины. Однако снижение fotocувствительности оксида Cu(I), выращенного на монокристаллах меди по сравнению с оксидом, выращенным на поликристаллической меди, не связано с уменьшением его толщины, а скорее определяется особенностями микроструктурного состояния, морфологического и электронного строения пленки Cu₂O. Для оксида Cu(II) на монокристаллах характерно повышение амплитуды катодного фототока по сравнению с поликристаллической подложкой.

3. Спектральная зависимость фототока в оксиде Cu(I) характеризуется наличием двух основных максимумов; в оксиде смешанного состава Cu(I)/Cu(II) возникает дополнительный максимум в длинноволновой области, отвечающий оптическому поглощению в фазе оксида Cu(II). Коэффициент оптического поглощения Cu₂O составляет около 10⁻⁴ см⁻¹, а ширина запрещенной зоны равна 2.2 ± 0.1 эВ для непрямых оптических переходов независимо от кристаллографической ориентации подложки.

4. Потенциалы плоских зон оксидов Cu(I) и Cu(II) незначительно смещаются в отрицательную сторону, а концентрация носителей заряда снижается при переходе от поли- к монокристаллической медной подложке. Эти величины слегка варьируются для оксидов, выращенных на различных гранях монокристаллов меди. В оксиде Cu(II) степень отклонения от стехиометрии немного больше, чем в оксиде Cu(I); влияние кристаллографической ориентации подложки на E_{ph} и N_A заметно ослаблено.

5. Наличие влияния ориентации монокристаллической грани меди, средней толщины пленки и потенциала ее формирования на амплитуду фо-

тотока и фотопотенциала в оксидах Cu(I) и Cu(II) свидетельствуют, что их появление обусловлено объемными, а не поверхностными энергетическими уровнями.

6. Наличие зависимости электронных параметров оксида Cu(I) от условий роста указывает на прямой механизм его формирования. Отсутствие такой взаимосвязи для оксида Cu(II) свидетельствует о вторичном механизме его формирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания вузам на 2014—2016 гг.; проект № 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2009, т. 45, № 5, с. 451—460.
2. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2010, т. 46, № 1, с. 28—35.
3. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Kudryashov D. A., Ganzha S. V. // *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, № 8, p. 1401—1413.
4. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В., Чернышёв А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 106—115.
5. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 3, с. 253—265.
6. Грушевская С. Н., Введенский А. В., Ганжа С. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 2, с. 185—197.
7. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. Москва, Наука, 1983, 312 с.
8. *Металлографическое травление металлов и сплавов* / Под ред. Л. В. Баранова, Э. Л. Демина, Москва, Металлургия, 1986, 256 с.
9. Meyer V. K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P. J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Blasing J., Krost A., Shokovets S., Muller C., Ronning C. // *Phys. Status Solidi B*, 2012, vol. 249, № 8, pp. 1487—1509.
10. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. Москва, Наука, 1979, 168 с.
11. Khan K. A. // *Appl. Energy*, 2000, vol. 65, № 1—4, pp. 59—66.
12. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, № 24—25, pp. 3755—3766.
13. Briskman R. N. // *Solar Energy Mater and Solar Cells*, 1992, vol. 27, № 4, pp. 361—368.
14. Sutter E. M.M., Millet B., Fiaud C., Lincot D. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 386, № 1—2, pp. 101—109.

15. Modestov A. D., Zhou G. — D., Ge H. — H., Loo B. H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 380, № 1—2, pp. 63—68.
16. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. // *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, № 10, pp. C661-C665.
17. Grdeń M. // *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, № 1, pp. 47—57.
18. Камкин А. Н., Гуо Динг-Цу, Давыдов А. Д. // *Защита металлов*, 2001, т. 37, № 1, с. 72—78.
19. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi L., Hackerman N. // *Corr. Sci.*, 1982, vol. 22, № 8, pp. 791—805.
20. Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 1, с. 42—52.
21. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д., *Защита металлов*, 2003, т. 39, № 1, с. 35—39.

ELECTRONIC PARAMETERS OF Cu(I) AND Cu(II) OXIDES ANODICALLY FORMED ON COPPER SINGLE CRYSTALS

©2016 A. V. Vvedenskii, S. N. Grushevskaya, S. V. Ganzha

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: sg@chem.vsu.ru

Received 02.03.2016

Abstract. Photoelectrochemical and impedance measurements were used to investigate the electronic properties of Cu(I) and Cu(II) oxides anodically formed on Cu(100), Cu(110) and Cu(111) in deoxygenated 0.1 M KOH. The corrosion stability increases at transition from polycrystalline copper to single crystals. Preliminary anodic oxidation inhibits the copper corrosion by the traces of dissolved oxygen. Corrosion oxides as well as anodic Cu(I) и Cu(II) oxides on copper single crystals are p-type semiconductors. The optical absorption coefficient and band gap in Cu(I) and Cu(II) oxides do not depend on the crystallographic orientation of copper substrate. At transition from polycrystalline copper to single crystals the flat band potential in Cu(I) and Cu(II) oxides slightly shifts negative, the concentration of charge carriers decreases.

Keywords: copper, single crystals, anodic oxide formation, corrosion, photopotential, photocurrent, spectroscopy.

REFERENCES

1. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 5, pp. 501—511. doi: 10.1134/S2070205109050013
2. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, vol. 46, no. 1, pp. 32—39. doi: 10.1134/S2070205110010041
3. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Kudryashov D. A., Ganzha S. V. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, no 8, pp. 1401—1413. doi:10.1007/s10008—009—0952—9
4. Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V., Chernyshev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 106—115. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_003.pdf
5. Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 253—265. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_006.pdf
6. Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V., Ganzha S. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2016, vol. 18, no. 2, pp. 185—197. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_2_2016_002.pdf
7. Gurevich Yu. Ya., Pleskov Yu. V. *Fotoelektrokhemiya poluprovodnikov*, Moscow, Nauka Publ., 1983, 312 p.
8. *Metallograficheskoe travlenie metallov i splavov* / Eds. L. V. Baranova, E. L. Demina, Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 256 p.
9. Meyer B. K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P. J., Sander T., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Heinemann M., Blasing J., Krost A., Shokovets S., Muller C., Ronning C. *Phys. Status Solidi B*, 2012, vol. 249, no. 8, pp. 1487—1509. doi:10.1002/pssb.201248128
10. Lazarev V. B., Krasov V. G., Shaplygin I. S. *Elektroprovodnost Okisnykh System i Plenochnykh Struktur*. Moscow, Nauka Publ., 1979, 168 p.
11. Khan K. A. *Appl. Energy*, 2000, vol. 65, no. 1—4, pp. 59—66. doi:10.1016/S0306—2619(99)00060—4
12. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, no. 24—25, pp. 3755—3766. doi:10.1016/S0013—4686(01)00657—0

13. Briskman R. N. *Solar Energy Mater and Solar Cells*, 1992, vol. 27, no. 4, pp. 361—368. doi:10.1016/0927—0248(92)90097—9
14. Sutter E. M. M., Millet B., Fiaud C., Lincot D. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 386, no. 1—2, pp. 101—109. doi:10.1016/0022—0728(95)03811-T
15. Modestov A. D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B. H. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 380, no. 1—2, pp. 63—68. doi:10.1016/0022—0728(94)03577-P
16. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 10, pp. C661-C665. doi:10.1149/1.1789155
17. Grdeń M. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, no. 1, pp. 47—57. doi:10.1016/j.jelechem.2013.11.025
18. Kamkin A. N., Guo-Ding Z., Davydov A. D. *Prot. Met.*, 2001, vol. 37, no. 1, pp. 64—70. doi: 10.1023/A:1004845920425
19. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi L., Hackerman N. *Corr. Sci.*, 1982, vol. 22, no. 8, pp. 791—805. doi:10.1016/0010—938X(82)90014—2
20. Ganzha S. V., Kukhareva N. V., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 1, pp. 42—52. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_1_2010_007.pdf
21. Kreizer I. V., Marshakov I. K., Tutukina N. M., Zartsyn I. D. *Prot. Met.*, 2003, vol. 39, no. 1, pp. 30—33. doi: 10.1023/A:1021935023079

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Грушевская Светлана Николаевна — к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: serganzha@gmail.com

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Grushevskaya Svetlana N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Ganzha Sergei V. — Post-graduate Student of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: serganzha@gmail.com