

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ОКСИДОВ МЕДИ, АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА Cu–Zn СПЛАВАХ

© 2017 М. Ю. Нестерова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию 04.07.2017 г.

**Аннотация.** Анодное окисление Cu,Zn-сплавов ( $\alpha$ -фаза) в деаэрированном водном растворе 0.1 М КОН при потенциалах формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) исследовано методами хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока, а также измерения фотопотенциала в режиме открытой цепи. Обнаружено, что оксиды меди на сплавах системы Cu–Zn характеризуются  $p$ -типом проводимости вследствие преобладания акцепторных дефектов. Предварительное селективное растворение сплавов, приводящее к появлению сверхравновесных вакансий в их поверхностной зоне, вызывает увеличение концентрации акцепторных дефектов и уменьшение ширины области пространственного заряда в оксидах.

**Ключевые слова:** медно-цинковые сплавы, оксиды меди, селективное растворение, анодное оксидообразование, фототок, фотопотенциал.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов играют определяющую роль в анодных и коррозионных процессах, а также находят широкое применение в современных полупроводниковых технологиях. Перспективными материалами в технологиях фотолитического разложения воды, электрокатализа, создания различного рода сенсоров и преобразователей энергии представляются оксиды меди благодаря оптимальному сочетанию таких характеристик, как ширина запрещенной зоны, нетоксичность, низкая стоимость и простота получения.

Потенциостатическое анодное окисление металлов позволяет получать оксидные фазы с контролируемым составом и прогнозируемыми свойствами. Интересная перспектива по модификации свойств оксидных нанопленок открывается при использовании гомогенных сплавов, в частности, сплавов меди с цинком, для которых характерно явление селективного растворения (СР) цинка при контакте со средой [1–3]. Результатом СР является формирование химически измененного поверхностного слоя, представляющего практически чистую, но структурно-разупорядоченную медь. В таком слое концентрация вакансий, образовавшихся за счет преимущественного растворения цинка, заметно превышает равновесную. Степень вакансионной разупорядоченности подложки мо-

жет повлиять на кинетику анодного оксидообразования и структурно-зависимые свойства тонких оксидных пленок.

Одними из достаточно доступных и информативных структурно-чувствительных *in situ* методов исследования полупроводниковых фаз являются фотоэлектрохимические измерения. Теория фотопотенциала  $E_{ph}$  и фототока  $i_{ph}$  развита для объемных полупроводниковых материалов [4–6], при этом размер фазы не влияет на ее фотоэлектрохимические параметры. Однако в [7–10] показано, что в тонких полупроводниковых пленках, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда (ОПЗ), оба параметра уже зависят от толщины оксида:

$$E_{ph} \approx -\frac{2kT}{e} \frac{\eta \Phi_0 (1-R) \alpha L^2}{N_D D_n} e^{\frac{e(E-E_{ph})}{kT}}, \quad (1)$$

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

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $T$  – температура (298 К);  $e$  – заряд электрона ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $\eta$  – внутренний квантовый выход;  $\Phi_0$  – плотность падающего светового потока;  $R$  – коэффициент отражения светового потока от границы оксид/раствор;  $\alpha$  – показатель поглощения света;  $L$  – толщина оксидной пленки;  $N_D$  –

объемная концентрация донорных дефектов;  $D_n$  – коэффициент диффузии электронов;  $E$  – потенциал формирования оксида;  $E_{fb}$  – потенциал плоских зон;  $i_{ph}^{max}$  – плотность максимального фототока.

Численная обработка зависимости фототока от толщины оксидной пленки обеспечивает получение ряда ее оптических и структурных параметров. Характер зависимости фотопотенциала от  $L$  позволяет сделать определенные заключения о коррозионном поведении металлического электрода, покрытого тонким слоем оксида. Так, увеличение фотопотенциала во времени указывает на коррозионное доокисление материала электрода с утолщением оксидной пленки, тогда как снижение  $E_{ph}$  свидетельствует о преобладании процесса ее коррозионного растворения. Особенно интересен случай, сочетающий отсутствие фотопотенциала в начальный момент после отключения поляризации, его появление и постепенное нарастание с увеличением времени выдержки электрода в растворе. Такое поведение характерно для ситуации, в которой анодное окисление не приводит к образованию оксида, либо его толщина недостаточна для регистрации фотопотенциала. Формирование оксидной тонкопленочной структуры осуществляется лишь после отключения анодной поляризации, по коррозионному механизму.

Цель работы – определить характер влияния уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя Cu–Zn сплавов на кинетические закономерности анодного формирования тонких пленок оксидов Cu(I) и Cu(II), а также их фотоэлектрохимические характеристики.

Выявление такого влияния позволит управлять свойствами оксидных пленок, регулируя концентрацию сверхравновесных вакансий в поверхностной зоне селективно растворяющегося сплава. Кроме того, возможно решение принципиального вопроса о преобладающем механизме образования оксида. Так, само наличие подобной зависимости позволяет сделать выбор в пользу прямого электрохимического окисления металла. В случае преобладания механизма растворения-осаждения появление такой зависимости гораздо менее ожидаемо.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Рабочие электроды с горизонтально ориентированной рабочей поверхностью получены сплавлением меди (99.99 мас.%) и цинка (99.99 мас.%) в вакуумированных кварцевых ампулах. Концент-

рация цинка  $N_{Zn}$  в исследуемых гомогенных сплавах ( $\alpha$ -фаза) составляла 10, 15, 20 и 30 ат.%; соответствующие электроды обозначены как Cu10Zn, Cu15Zn, Cu20Zn и Cu30Zn. Химический состав поликристаллических электродов подтвержден в [11] методом РФЭС, площадь их поверхности составляла  $0.53 \div 0.95$  см<sup>2</sup>. Плотности тока поляризации и фототока рассчитаны на единицу геометрической поверхности; потенциалы приведены в шкале ст.в.э. Подготовка поверхности рабочих электродов, составы растворов и конструкция электрохимических ячеек более детально описаны в [11].

Особенностью ячейки, использованной для измерения фотопотенциала и фототока, является наличие дополнительного вспомогательного платинового электрода. Оксидсеребряный электрод сравнения ( $E = 0.410$  В) приготовлен путем электрохимического окисления серебра в азрированном 0.1 М КОН в течение 20 мин при  $I = 5$  мА. В дно ячейки вклеена кварцевая пластинка толщиной 1 мм, через которую проводится импульсное освещение рабочего электрода сверхярким квазимонохроматическим светодиодом «LIGITEK» с длиной волны  $\lambda = 400$  нм. Ячейка защищена от электромагнитных помех заземленным внешним экраном.

Электрохимические исследования проведены на компьютеризированном потенциостатическом комплексе IPC-Comract производства Института физической химии и электрохимии РАН. После механической и 5-минутной катодной подготовки поверхности сплавов ( $E = -0.8$  В) проводили потенциостатическую поляризацию в деазрированном 0.1 М КОН при потенциалах образования оксидов Cu(I) ( $E = -0.17; 0.00$  В) и Cu(II) ( $E = 0.10; 0.20$  В) [11]. В ряде экспериментов перед оксидообразованием сплавы подвергались предварительному СР в деазрированном 0.01 М HCl + 0.09 М KCl при  $E = 0.1$  В для создания вакансионно-дефектного поверхностного слоя по процедуре, изложенной в [11]. Хотя концентрация сверхравновесных вакансий  $N_{\square}$  в поверхностной зоне таких сплавов достигает 1.3 ат.%, (табл. 1), это практически не влияет

**Таблица 1.** Концентрация сверхравновесных вакансий  $N_{\square}$  в сплавах Cu–Zn после 60-секундного СР в 0.01 М HCl + 0.09 М KCl при  $E = 0.1$  В

**Table 1.** Concentration of superequilibrium vacancies  $N_{\square}$  in Cu–Zn alloys after 60 s selective dissolution in 0.01 М HCl + 0.09 М KCl at  $E = 0.1$  V]

Alloy	Cu10Zn	Cu15Zn	Cu20Zn	Cu30Zn
$N_{\square}$ , at.%	0.08	0.82	1.32	0.20

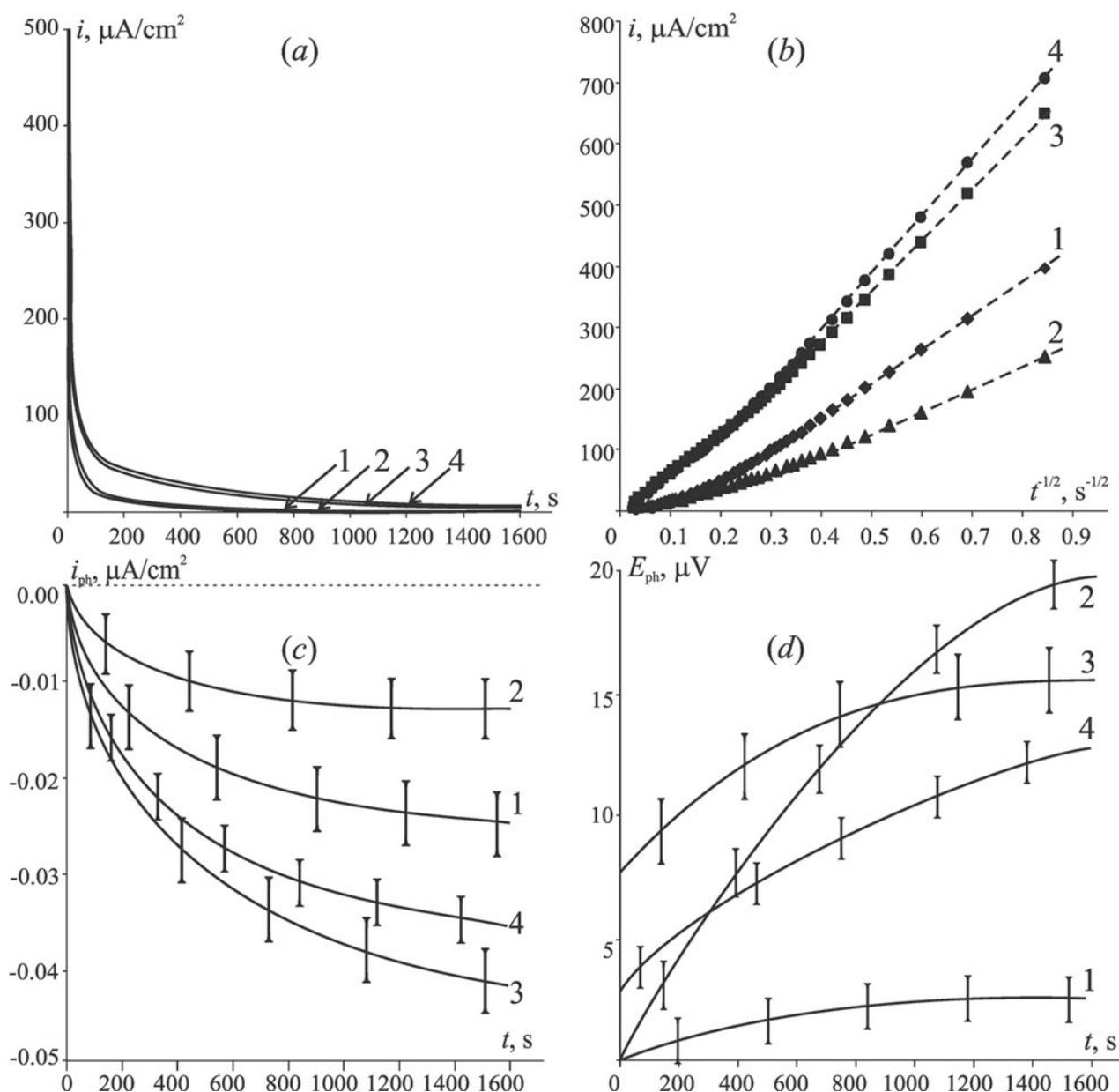
на потенциалы образования обоих оксидов меди в щелочной среде [11].

Измерение фототока и фотопотенциала осуществляли с использованием потенциостата Compact-2015 Photo Edition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Академического университета РАН. Потенциостат характеризуется диапазоном 5–1200 нА по фототоку и 0.5–1500 мкВ по фотопотенциалу. Анодная поляризация с одновременной регистрацией тока поляризации и фо-

тотока проводилась в течение 30 мин. Измерение фотопотенциала начинали непосредственно после отключения потенциостатической поляризации и проводили в течение 30 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Кинетика анодного формирования  $\text{Cu}_2\text{O}$  на сплавах  $\text{Cu-Zn}$ . Анодный ток на хроноамперограммах, полученных при потенциалах формирования оксида  $\text{Cu(I)}$  на  $\text{Cu,Zn}$ -сплавах (рис. 1а), снижается во времени вначале резко, затем более медлен-*



**Рис. 1.** Хроноамперограммы в обычных (а) и коттрелевских координатах (б), фототок (с) и фотопотенциал (d) на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4) в 0.1 М КОН при  $E = -0.17$  В

**[Fig. 1.** Current transients in origin (a) and Cottrell coordinates (b), photocurrent (c) and photopotential (d) on Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) and Cu30Zn (4) in 0.1 M KOH at  $E = -0.17$  V]

но. Плотность тока увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве. В коттрелевских координатах (рис. 1b) удается выделить линейные участки, свидетельствующие о наличии значительного вклада диффузионных стадий в кинетике процесса. Опираясь на имеющиеся данные по кинетике анодного формирования оксида Cu(I) на меди [8-10], а также учитывая отсутствие влияния гидродинамического режима на плотность тока, можно сделать вывод о преобладающей роли твердофазного массопереноса в анодном оксидообразовании на всех изученных Cu<sub>2</sub>Zn-сплавах. Установление природы диффундирующих частиц и градиента их концентрации требует привлечения сложного комплекса дополнительных исследований, а потому в рамках данной работы определена лишь эффективная константа диффузионного переноса  $k_{diff}$ :

$$k_{diff} = di/d(t^{1/2}) = zF\Delta cD^{1/2}/\pi^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь  $z$  – число электронов,  $F$  – число Фарадея,  $\Delta c$  и  $D$  – разница концентраций диффузанта на границах оксидной пленки и его коэффициент диффузии.

Полученные значения  $k_{diff}$  представлены в табл. 2. При потенциалах поляризации  $E = -0.17$  и  $0.00$  В, отвечающих формированию оксида Cu(I), данный параметр несколько увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве, указывая на некоторое облегчение диффузионного переноса, что предположительно можно связать с увеличением пористости оксидной фазы [12].

При переходе к сплавам, подвергнутым предварительному СР, форма хроноамперограмм при  $E = -0.17$  В не меняется, тем не менее, плотность анодного тока и, как следствие, значения  $k_{diff}$  значительно уменьшаются (табл. 2). Фактически, это свидетельствует о появлении дополнительных затруднений твердофазного массопереноса в оксиде, скорее всего, связанных со снижением дефектности оксидной пленки Cu<sub>2</sub>O.

**Таблица 2.** Эффективные константы диффузионного переноса ( $\text{mA s}^{1/2} \text{cm}^{-2}$ ) формирования оксидов на Cu-Zn сплавах в 0.1 М КОН без предварительного СР (–) и после него (+)

[Table 2. Effective constants of diffusion transfer ( $\text{mA s}^{1/2} \text{cm}^{-2}$ ) during oxide formation on Cu-Zn alloys in 0.1 М КОН without preliminary selective dissolution (–) and after selective dissolution (+)]

Alloy	E, V		0.00	0.10		0.20
	–	+		–	+	
Cu10Zn	0.50	0.10	0.80	1.00	0.80	1.50
Cu15Zn	0.30	0.40	0.90	0.70	1.00	0.80
Cu20Zn	0.90	0.70	1.30	1.70	3.50	2.50
Cu30Zn	1.10	0.55	0.90	1.60	1.80	2.00

*Фотоэлектрохимические характеристики Cu<sub>2</sub>O на сплавах.* Почти сразу после начала анодной поляризации сплавов Cu-Zn при  $E = -0.17$  В регистрируется катодный фототок (рис. 1c), что указывает, согласно [4–6], на появление оксидной фазы  $p$ -типа на поверхности электрода. Абсолютное значение фототока увеличивается во времени, то есть по мере утолщения анодной пленки в соответствии с (2). Такая форма зависимости, по [8–10], характерна для оксидных слоев с толщиной, не превышающей ширины ОПЗ полупроводника.

После отключения поляризации в оксиде Cu(I), сформированном на Cu,Zn-сплавах при  $E = -0.17$  В, регистрируется положительный фотопотенциал, нарастающий во времени (рис. 1d); знак фотопотенциала указывает на  $p$ -тип проводимости оксидной фазы. Последнее согласуется с результатами измерения фототока, а также с данными [8–10]. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов, в качестве которых могут выступать как избыточные атомы кислорода в решетке Cu<sub>2</sub>O, так и вакансии в позициях атомов меди. Увеличение фотопотенциала во времени, как правило, связывают с утолщением оксидной пленки за счет термодинамически возможного (и экспериментально подтвержденного в [8–10]) коррозионного доокисления меди следами растворенного кислорода. Поскольку толщина оксидной пленки остается при этом меньше ширины ОПЗ, фотопотенциал оказывается размерно-зависимой характеристикой в соответствии с (1).

Увеличение потенциала образования оксида Cu(I) до  $E = 0.00$  В приводит к повышению плотности тока поляризации, фототока и фотопотенциала (на рисунках не отражено).

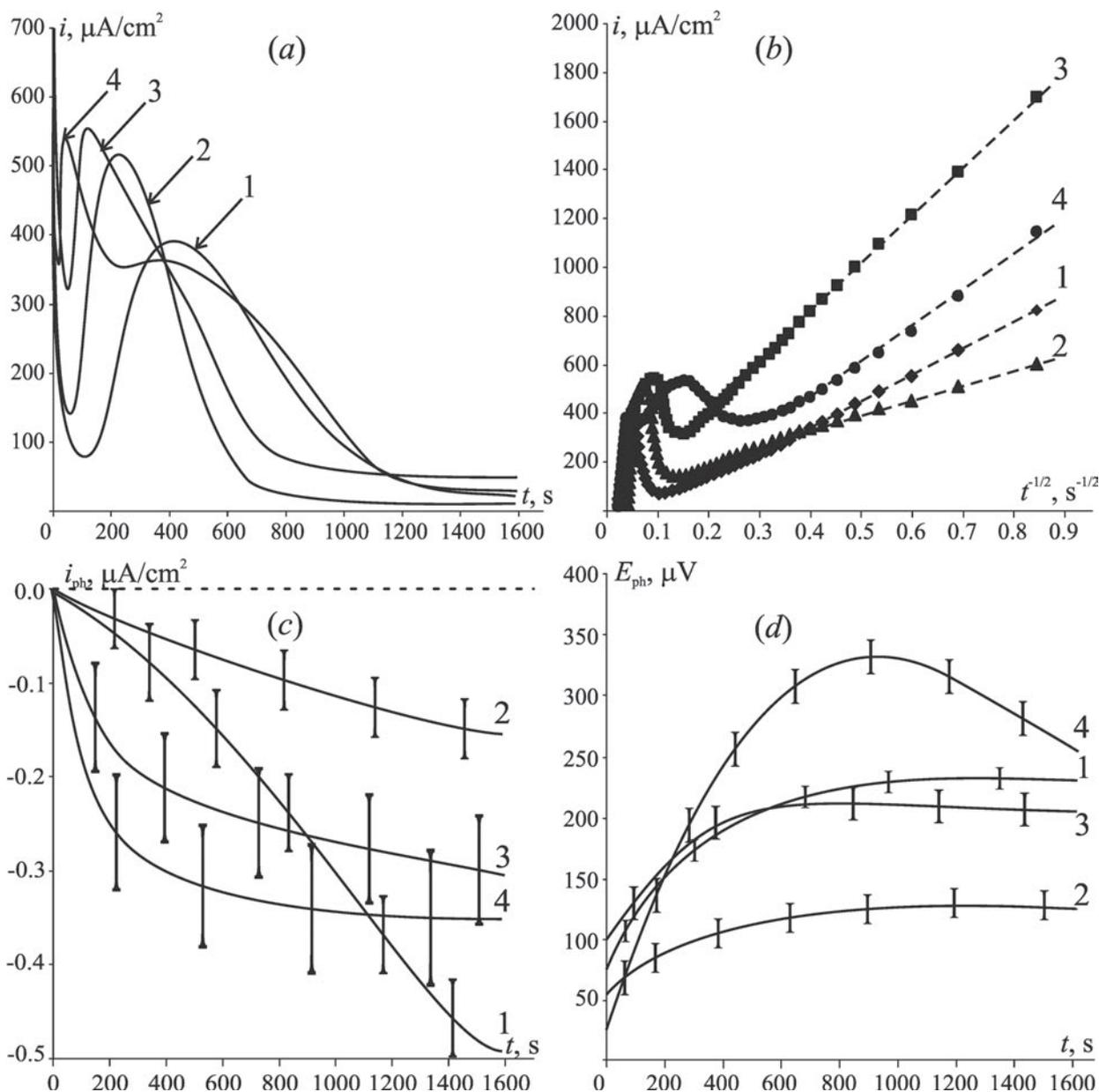
При переходе к сплавам, подвергнутым предварительному СР, наблюдается небольшое увеличение амплитуды фототока во всем временном ин-

тервале; абсолютные значения фотопотенциала и характер его зависимости от времени практически не меняются.

*Кинетика анодного формирования CuO на сплавах Cu–Zn.* В области потенциалов формирования CuO ( $E = 0.10$  В) на хроноамперограммах сплавных электродов (рис. 2а) выявляется четкий максимум, отвечающий процессам зародышеобразования; плотности тока при этом весьма высоки. С ростом концентрации цинка в сплаве амплитуда максимума увеличивается, а сам он смещается

в область меньших времен. Начальные участки хроноамперограмм спрямляются в коттрелевских координатах (рис. 2б), указывая на диффузионный контроль процесса. Аналогичная ситуация наблюдается и при  $E = 0.20$  В, но плотности токов немного снижаются, а максимумы становятся более размытыми.

Эффективные константы диффузионного массопереноса при  $E = 0.10$  и  $0.20$  В для сплавов с относительно высоким содержанием цинка (Cu20Zn и Cu30Zn) выше, чем для сплавов Cu10Zn и Cu15Zn



**Рис. 2.** Хроноамперограммы в обычных (а) и коттрелевских координатах (б), фототок (с) и фотопотенциал (д) в 0.1 М КОН при  $E = 0.10$  В на сплавах Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) и Cu30Zn (4)

**[Fig. 2.** Current transients in origin (a) and Cottrel coordinates (b), photocurrent (c) and photopotential (d) in 0.1 M KOH at  $E = 0.10$  V on Cu10Zn (1), Cu15Zn (2), Cu20Zn (3) and Cu30Zn (4)]

(табл. 2). Следует отметить некоторое увеличение  $k_{diff}$  с ростом потенциала в широком интервале значений  $E$  – от области формирования  $Cu_2O$  до области формирования  $CuO$ ; эта тенденция особенно ярко проявляется для сплава  $Cu_{10}Zn$ . Рост  $k_{diff}$  отражает облегчение твердофазного массопереноса, косвенно указывая на повышение дефектности растущего оксида. Данное заключение согласуется с выводами, сделанными в [11] по значениям токовой эффективности, которые снижаются от 100 до ~70 % при переходе от оксида  $Cu(I)$  к оксиду  $Cu(II)$ , что отражает возможность растворения материала электрода через поры оксидной пленки.

На хроноамперограммах сплавов  $Cu-Zn$  после СР наблюдается увеличение ширины максимумов и их смещение в область больших времен по сравнению с неполяризованными сплавами. В коттрелевских координатах сохраняются линейные участки при малых временах, пока анодный процесс не осложнен зародышеобразованием.

Повышение константы массопереноса  $k_{diff}$  в оксиде  $Cu(II)$  при переходе к сплавам с вакансионно-дефектным поверхностным слоем наблюдается при всех  $N_{Zn}$ , за исключением  $N_{Zn} = 10$  ат.%. Систематичной зависимости эффективной константы массопереноса от состава сплава выявить не удастся. Однако, почти при всех потенциалах, как в отсутствии предварительного СР, так и после него, максимальные значения  $k_{diff}$  характерны для сплава  $Cu_{20}Zn$ . Данная ситуация в какой-то степени подтверждает тенденции, ранее выявленные в [11] для зависимостей ряда характеристик (заряда, накопленного в ходе предварительного СР, коэффициента взаимодиффузии компонентов сплава, концентрации сверхравновесных вакансий в его поверхностной зоне и акцепторных дефектов в оксидах меди) от концентрации цинка в объеме сплава. Отмечено, в частности, резкое снижение всех этих величин при переходе от  $Cu_{20}Zn$  к сплаву  $Cu_{30}Zn$ , обладающему, по данным [13, 14], повышенной стабильностью.

*Фотоэлектрохимические характеристики  $CuO$  на сплавах.* Амплитуда катодного фототока, генерируемого при освещении поляризуемых при  $E = 0.10$  В сплавов  $Cu-Zn$ , довольно быстро возрастает, после чего стабилизируется (рис. 2с). Исключение составляет сплав  $Cu_{10}Zn$ , для которого наблюдается резкий рост фототока. При  $E = 0.20$  В максимальный фототок характерен для сплава  $Cu_{15}Zn$ .

Положительный фотопотенциал, который регистрируется сразу после отключения потенцио-

статической поляризации (рис. 2d), быстро растёт, а затем принимает стационарное значение или даже немного снижается, как в случае сплава  $Cu_{30}Zn$ . Можно предположить, что коррозионное доокисление меди следами молекулярного кислорода сменяется преобладающим растворением оксида в щелочной среде; возможность протекания последнего процесса ранее подтверждена в [15–17].

Заметное увеличение амплитуды фототока, вызванное предварительным СР, регистрируется лишь на сплаве  $Cu_{10}Zn$ . Для остальных сплавов характер зависимости фототока от времени, а также его абсолютные значения почти не меняются. Аналогичная ситуация наблюдается и для фотопотенциала.

*Зависимость фототока от толщины оксидной пленки.* Поскольку фототок и фотопотенциал зависят как от толщины пленки, так и от ее структурных особенностей, то по форме зависимости  $i_{ph}$  и  $E_{ph}$  от времени нельзя судить о влиянии структуры подложки на свойства оксидной пленки. Тем не менее, используя результаты кулонометрии с учетом найденных в [11] значений выходов по току, можно получить зависимости фототока от толщины оксидного слоя  $L$ . Их численная обработка по (2) позволяет оценить некоторые структурно-чувствительные свойства оксидных пленок.

Пример подобного перестроения приведен для сплава  $Cu_{20}Zn$  (рис. 3). С ростом  $L$  фототок увеличивается, достигая стационарного уровня, причем

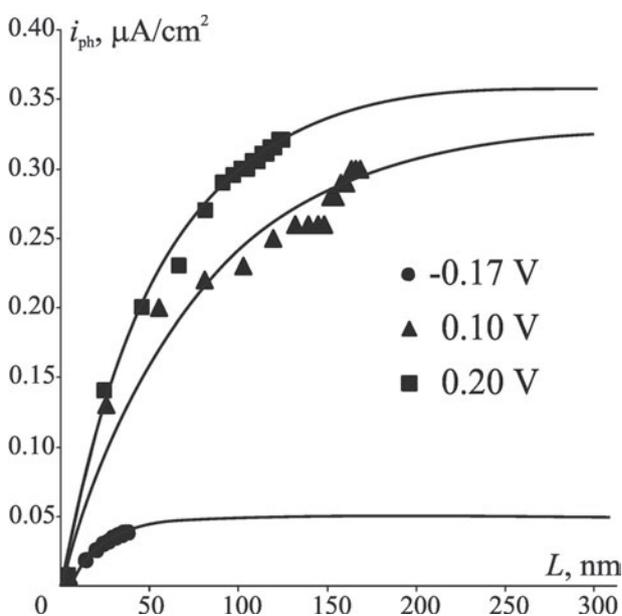


Рис. 3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на  $Cu_{20}Zn$

[Fig. 3. Photocurrent vs. thickness of the oxide film anodically formed on  $Cu_{20}Zn$ ]

экспериментальные значения удовлетворительно согласуются с теоретической зависимостью (2).

Комплекс расчетных данных для оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах системы Cu–Zn, не подвергнутых предварительному СР, представлен в табл. 3. В оксиде Cu(II) максимальный фототок и определяющий его параметр  $\eta f(1-R)$  больше, чем в оксиде Cu(I), сформированном при  $E = -0.17$  В. Значения максимальных фототоков согласуются с полученными ранее [18] данными для оксида Cu(I), выращенного на поли-, монокристаллической меди и сплаве Cu4Au.

Толщина оксида, при которой достигается максимальное значение фототока, характеризует ширину области пространственного заряда  $W$ :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eN_A}}. \quad (4)$$

Отсюда можно рассчитать концентрацию акцепторных дефектов  $N_A$ , а через них и дебаевскую длину экранирования  $L_D$ :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_A}}. \quad (5)$$

Здесь  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость оксида (10.26 для Cu<sub>2</sub>O и 10.68 для CuO [19]);

$E$  – потенциал поляризации электрода;  $E_{fb}$  – потенциал плоских зон, составляющий  $-0.23$  и  $-0.05$  В для Cu<sub>2</sub>O и CuO соответственно [20].

Показатель поглощения света  $\alpha$  и концентрация акцепторных дефектов  $N_A$  в оксидах на Cu,Zn-сплавах (табл. 3) в целом меньше, чем на меди [18], а ширина области пространственного заряда  $W$ , наоборот, больше. При  $E = -0.17$  В наблюдается увеличение значений  $\alpha$  и  $N_A$  с ростом концентрации цинка в сплаве, что указывает на повышение степени отклонения от стехиометрии в оксиде Cu(I). Ширина области пространственного заряда и дебаевская длина экранирования при этом снижаются. При более высоких потенциалах четкой зависимости этих величин от состава сплава не прослеживается, очевидно, из-за того, что на подслое Cu(I) начинается формирование оксида Cu(II).

Аналогичный комплекс расчетных данных получен для оксидов, выращенных на сплавах после предварительного этапа СР (табл. 4). В этом случае максимальный фототок  $i_{ph}^{max}$  и параметр  $\eta f(1-R)$ , как правило, больше, чем на сплавах без СР. С ростом концентрации цинка в сплаве показатель поглощения света  $\alpha$  и концентрация акцепторных дефектов  $N_A$  в Cu<sub>2</sub>O немного увеличиваются, а ширина ОПЗ  $W$  и дебаевской области  $L_D$  уменьшаются. Повышение показателя поглощения и концен-

**Таблица 3.** Структурные и оптические характеристики оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на сплавах;  $\lambda = 400$  нм и  $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$  фотон с см<sup>-2</sup>

**[Table 3.** Structural and optic parameters of Cu(I) and Cu(II) oxides anodically formed on alloys;  $\lambda = 400$  nm and  $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$  photon s cm<sup>-2</sup>]

Alloy	$E, V$	$i_{ph}^{max}, \mu A/cm^2$	$\eta f(1-R) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}, cm^{-1}$	$W, nm$	$N_A \cdot 10^{-16}, cm^{-3}$	$L_D, nm$
Cu10Zn	-0.17	0.05	1.33	1.70	135.45	0.37	63.41
	0.00	0.02	0.59	1.40	164.47	0.97	39.33
	0.10	0.08	1.97	1.90	121.19	1.21	34.77
	0.20	0.58	14.31	2.30	100.06	2.95	22.23
Cu15Zn	-0.17	0.04	0.90	2.08	110.70	0.56	51.83
	0.00	0.05	1.19	1.70	135.45	1.42	32.39
	0.10	0.08	1.87	1.39	165.65	0.65	47.52
	0.20	0.80	17.62	3.96	58.15	8.74	12.92
Cu20Zn	-0.17	0.05	0.80	2.31	99.68	0.69	46.67
	0.00	0.66	10.63	2.60	88.56	3.33	21.18
	0.10	0.33	5.32	0.66	348.88	0.15	100.09
	0.20	0.36	5.76	0.91	253.03	0.46	56.23
Cu30Zn	-0.17	0.04	0.59	3.60	63.96	1.67	29.95
	0.00	1.64	22.50	0.46	500.57	0.10	119.70
	0.10	0.50	6.88	0.36	639.61	0.04	183.50
	0.20	0.20	2.68	1.20	191.88	0.80	42.64

**Таблица 4.** Структурные и оптические характеристики оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на сплавах после предварительного СР;  $\lambda = 400$  нм и  $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$  фотон/с·см<sup>2</sup>

[Table 4. Structural and optic parameters of Cu(I) and Cu(II) oxides anodically formed on alloys after preliminary selective dissolution;  $\lambda = 400$  nm and  $\Phi_0 = 3.04 \cdot 10^{15}$  photon/s·cm<sup>2</sup>]

Alloy	<i>E</i> , V	$i_{ph}^{max}$ , $\mu A/cm^2$	$\eta(1 - R) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}$ , $cm^{-1}$	<i>W</i> , nm	$N_A \cdot 10^{-16}$ , $cm^{-3}$	<i>L<sub>D</sub></i> , nm
Cu10Zn	-0.17	0.09	2.29	6.5	35.42	5.43	16.59
	0.10	1.20	29.52	2.2	104.66	1.62	30.03
Cu15Zn	-0.17	0.04	0.74	7.5	30.70	7.23	14.37
	0.10	0.10	1.99	1.4	164.47	0.66	47.19
Cu20Zn	-0.17	0.11	1.77	7.5	30.70	7.23	14.37
	0.10	0.20	3.25	0.7	328.94	0.16	94.37
Cu30Zn	-0.17	0.01	0.15	7.9	29.15	8.02	13.65
	0.10	0.24	3.33	0.6	383.77	0.12	110.10

трации акцепторных дефектов указывает на увеличение нестехиометрии анодно сформированного оксида Cu(I).

Таким образом, с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя  $\alpha$ -латуни, представляющего после СР цинка практически чистую медь, увеличивается и уровень структурной разупорядоченности анодно сформированного оксида Cu(I). Наличие такого влияния позволяет сделать вывод о доминировании прямого механизма окисления в процессе анодного формирования оксида Cu(I). Показательно, что для оксида Cu(II) четкой зависимости структурных параметров от концентрации цинка в латуни и уровня вакансионной дефектности ее поверхностного слоя сплава выявить не удастся. Следовательно, в процессе анодного формирования оксида Cu(II) скорее преобладает механизм растворения и последующего осаждения из пересыщенного по катионам Cu<sup>+</sup> приэлектродного слоя.

### ВЫВОДЫ

1. Анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) в деаэрированной щелочной среде на сплавах системы Cu–Zn с концентрацией цинка 10; 15; 20 и 30 ат.% контролируется твердофазным массопереносом. Эффективная константа диффузионного переноса  $k_{diff}$  увеличивается с ростом потенциала поляризации и концентрации цинка в сплаве. Повышение вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава в результате предварительного селективного растворения цинка ведет к снижению константы  $k_{diff}$  в оксиде Cu(I), но ее росту в оксиде Cu(II).

2. В оксидах Cu(I) и Cu(II) на сплавах при импульсном УФ-освещении генерируется катодный

фототок и положительный фотопотенциал, что подтверждает *p*-тип проводимости оксидных пленок. Наличие зависимости фототока от времени указывает на малые толщины оксидных пленок, не превышающие ширины области пространственного заряда полупроводниковой фазы. Максимальный фототок в целом увеличивается с ростом потенциала поляризации и концентрации цинка в сплаве.

3. Рост абсолютных значений фотопотенциала во времени после отключения поляризации отражает возможность протекания коррозионного доокисления меди следами молекулярного кислорода, присутствующего в щелочной среде. По достижении определенного значения (~300 мкВ) рост фотопотенциала сменяется его спадом. Последнее, по-видимому, обусловлено преобладанием процесса растворения оксидной пленки над ее формированием.

4. Для анодно сформированного оксида Cu(I) показатель поглощения света  $\alpha$ , а также концентрация акцепторных дефектов  $N_A$ , полученные по зависимостям фототока от толщины пленки, увеличиваются с ростом концентрации цинка в Cu,Zn-сплаве, тогда как ширина области пространственного заряда *W* и дебаевская длина экранирования  $L_D$  при этом снижаются. Для оксида Cu(II) четкой зависимости данных параметров от состава сплавов Cu–Zn не выявлено.

5. Оксиды Cu(I) и Cu(II), образованные на сплавах с вакансионно-разупорядоченным поверхностным слоем, характеризуются меньшими значениями ширины области пространственного заряда и дебаевской длины экранирования, но более высокими значениями показателя поглощения света и концентрации акцепторных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W. // *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, № 2, pp. 143–147.
2. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж, Издательство ВГУ, 1988, 208 с.
3. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж, Научная книга, 2014, 288 с.
4. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1983, 312 с.
5. Bard A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry. V. 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Weinheim: Wiley – VCH, 2002, 51 p.
6. Bockris J. O'M., Khan S. U. M. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York, 1993, 1014 p.
7. Gerischer H. // *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, № 2–3, pp. 257–266.
8. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2009, т. 45, № 5, с. 451–460.
9. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2010, т. 46, № 1, с. 28–35.
10. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Kudryashov D. A., Ganzha S. V. // *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, № 8, pp. 1401–1413.
11. Муртазин М. М., Елисеев Д. С., Китаева Т. М., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 1, с. 98–111.
12. Procaccini R., Vazquez M., Cere. S. // *Electrochim. Acta.*, 2009, vol. 54, № 28, pp. 7324–7329.
13. Komura S., Furakawa H. *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter*, New-York, 1988, 574 p.
14. Clarebrough L. M., Loretto M. H. // *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1960, vol. 257, pp. 326–327.
15. Елисеев Д. С., Грушевская С. Н., Абакумова Л. И. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2014, № 1, с. 23–33.
16. Елисеев Д. С., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Вестник Тамбовского университета*, 2013, т. 18, № 5, с. 2196–2200.
17. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2017, т. 53, № 2, с. 141–147.
18. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 3, с. 253–265.
19. Самсонов Г. В. *Физико-химические свойства окислов*. М.: Металлургия, 1978, 472 с.
20. Collisi U., Strehblow H.-H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 210, p. 213–227.

## PHOTOELECTROCHEMISTRY OF COPPER OXIDES ANODICALLY FORMED ON Cu–Zn ALLOYS

© 2017 M. Yu. Nesterova, S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: sg@chem.vsu.ru

Received 04.07.2017

**Abstract.** This paper is aimed at revealing the influence of the vacancy defectiveness of the Cu–Zn alloys surface layer on the kinetics of oxide formation and structure-sensitive properties of thin oxide films. Selective dissolution is used to generate superequilibrium vacancies in the alloys surface layer.

Preliminary selective dissolution with a monitored potential, charge, and concentration of vacancies was carried out in deoxygenated 0.01 M HCl + 0.09 M KCl. Subsequent anodic oxidation of Cu–Zn alloys was carried out in deoxygenated 0.1 M KOH at the potentials of formation of Cu(I) and Cu(II) oxides. Chronoamperometry with synchronous registration of photocurrent and photopotential measurements in the open circuit were applied. The kinetics of anodic oxide formation is solid phase diffusion. The effective diffusion coefficient slightly increases with the potential of oxide formation and zinc concentration in the alloy.

It was established p-type conductivity for Cu(I) and Cu(II) oxides on Cu–Zn alloys caused by prevalence of acceptor defects. Cathodic photocurrent increases in the course of polarization, reflecting

the thickening of oxide film. Positive photopotential increases over time after polarization is switched off, indicating the corrosion oxidation of copper from oxide-free electrode surface. The dependence of photocurrent and photopotential over time proves that the thickness of oxide films is less than the space charge region.

Quantitative processing of photocurrent vs. film thickness curves provides a set of structural-sensitive parameters, among which the light absorption coefficient  $\alpha$ , the concentration of acceptor defects  $N_A$ , space charge region  $W$  and Debye length  $L_D$ . Preliminary selective dissolution as well as the growth of zinc concentration in Cu–Zn alloys results in an increase of  $\alpha$  and  $N_A$  supplied with a decrease of  $W$  and  $L_D$ .

**Keywords:** copper-zinc alloys, copper oxides, selective dissolution, anodic oxide formation, photocurrent, photopotential.

#### REFERENCES

- Pickering H. W. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, no. 2, pp. 143–147. DOI: 10.1149/1.2411048 Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/115/2/143.full.pdf+html>
- Marshakov I. K., Vvedenskii A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodic Dissolution and Selective Corrosion of Alloys*. Voronezh, Voronezh State University Publ., 1988, 208 p. (in Russian)
- Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. *Mass Transfer and Phase Formation During Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Alloys*, Voronezh, Nauchnaya Kniga Publ., 2014, 288 p. (in Russian)
- Gurevich Yu. Ya., Pleskov Yu. V. *Fotoehlektrokhimiya Poluprovodnikov*. Moscow, Nauka Publ., 1983, 312 p. (in Russian)
- Bard A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry. V. 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Weinheim, Wiley – VCH, 2002, 51 p.
- Bockris J. O'M., Khan S. U. M. *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York, 1993, 1014 p.
- Gerischer H. *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 2–3, pp. 257–266. DOI: 10.1016/0010-938X(89)90034-6 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X89900346>
- 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 Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15309505>
- 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 Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15313507>
- 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 Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-009-0952-9/fulltext.html>
- Murtazin M. M., Eliseev D. S., Kitaeva T. M., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 98–111. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_19\\_1\\_2017\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_19_1_2017_011.pdf) (in Russian)
- Procaccini R., Vazquez M., Cere. S. *Electrochim. Acta.*, 2009, vol. 54, no. 28, pp. 7324–7329. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.07.058 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609009815>
- Komura S., Furakawa H. *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter*. New-York, 1988, 574 p.
- Clarebrough L. M., Loretto M. H. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1960, vol. 257, pp. 326–327. DOI: 10.1098/rspa.1960.0155 Available at: [rspa.royalsocietypublishing.org](http://rspa.royalsocietypublishing.org)
- Eliseev D. S., Grushevskaya S. N., Abakumova L. I. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, no. 1, pp. 23–33. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2014/01/2014-01-05.pdf>
- Eliseev D. S., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. *Vestnik Tambov State University*, 2013, vol. 18, no. 5, pp. 2196–2200. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20141615> (in Russian)
- Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 2, pp. 141–147 Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28918437>
- Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 253–265. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_3\\_2013\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_006.pdf) (in Russian)
- Samsonov G. V. *Physico-Chemical Properties of Oxides*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p. (in Russian)
- Collisi U., Strehblow H.-H. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 210, p. 213–227. DOI: 10.1016/0022-0728(86)80573-3 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072886805733>

*Нестерова Мария Юрьевна* – магистрант второго года обучения химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208538, e-mail: nesterovamarija18@gmail.com

*Грушевская Светлана Николаевна* – к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(920) 4067144, e-mail: sg@chem.vsu.ru

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

*Nesterova Marija Yu.* – Second-year Student of Master Program on Chemistry Faculty, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208538, e-mail: nesterovamarija18@gmail.com

*Grushevskaya Svetlana N.* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(920) 4067144, e-mail: sg@chem.vsu.ru

*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