

СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВАХ Cu-Au

© 2013 С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2013 г.

Аннотация. Методами хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока, хронопотенциометрии с синхронной регистрацией фотопотенциала в режиме открытой цепи, УФ-спектроскопии фототока, а также сканирующей электронной микроскопии исследовано анодное и коррозионное формирование оксидов меди на поликристаллических Cu, Au-сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0.1 М КОН.

Обнаружено, что оксиды Cu (I) и Cu (II) на сплавах Cu-Au характеризуются р-типом проводимости вследствие преобладания акцепторных дефектов, концентрация которых снижена по сравнению с оксидами, сформированными на меди. Протяженность области пространственного заряда и потенциал плоских зон практически не зависят от химического состава электрода. Ширина запрещенной зоны оксида Cu (I) составляет 2.2 эВ для непрямых оптических переходов независимо от концентрации золота в сплаве.

Ключевые слова: медно-золотые сплавы, анодное оксидообразование, коррозия, фотопотенциал, фототок, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд свойств анодно сформированных тонких оксидных пленок (структура, морфология, нестехиометрия, тип проводимости, пористость и т. д.) зависит не только от потенциала электрода и состава раствора, но и от химического состава подложки. Важным фактором, влияющим на полупроводниковые свойства пленки, является и ее толщина, однако лишь в том случае, если она не превышает ширины области пространственного заряда [1—3].

Подобные закономерности выявлены в [4—7] при изучении наноразмерных пленок оксида Ag (I), анодно сформированных в щелочной среде на серебре и его сплавах с золотом. С привлечением *in situ* УФ-спектроскопии фототока и фотопотенциала установлен n-тип проводимости оксида серебра, определены его структурно-зависимые параметры (коэффициент оптического поглощения α , концентрация донорных дефектов N_D , ширина области пространственного заряда W) и обнаружена их зависимость от потенциала формирования пленки и ее толщины, а также концентрации золота в сплаве.

Исследования анодного оксидообразования на меди, в сравнении с серебром, дополнительно

осложнены рядом факторов. Так, близость потенциалов формирования различных продуктов окисления меди затрудняет их идентификацию. Ионы Cu^+ заметно легче доокисляются до Cu^{2+} , чем Ag^+ до Ag^{2+} , тогда как метастабильный гидроксид CuOH, по всей видимости, более устойчив в сравнении с AgOH, поскольку произведение растворимости для Cu_2O равно $1.2 \cdot 10^{-15}$, а для Ag_2O заметно выше — $2.0 \cdot 10^{-8}$ [8]. Считается, что при достаточно высоких анодных потенциалах формируется оксидная пленка смешанного состава, состоящая из оксидов Cu (I) и Cu (II) [9—12]. Наконец, не исключено и коррозионное окисление меди из сплавов следами растворенного кислорода. Возможность протекания такого процесса на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе показана в [11, 12].

Физические свойства компактных оксидов меди надежно определены, но тонкие оксидные слои, полученные различными способами, могут несколько отличаться по структурным и полупроводниковым характеристикам. К примеру, оксид Cu_2O (кубическая кристаллическая решетка; $a = 0.4270$ нм [8]), как правило, характеризуется

p-типом проводимости [3, 9—13]. Однако в условиях коррозии в присутствии ионов Cu^{2+} формируется оксид Cu (I) с электронной проводимостью [14, 15]; то же относится и к очень тонким слоям Cu_2O [12, 13, 16]. Оксид CuO (моноклинная кристаллическая решетка; $a = 0.46837$ нм [8]) в зависимости от условий получения также может обладать как p- [11—13, 17], так и n-типом проводимости [18].

Для тонких (~ 4 нм) анодных пленок Cu_2O концентрация носителей меняется от $2.7 \cdot 10^{18}$ до $8.4 \cdot 10^{20}$ см^{-3} в зависимости от потенциала формирования [19]; значения того же порядка характерны и для CuO [20]. В более толстых электрохимически осажденных слоях Cu_2O концентрация носителей в зависимости от кислотности среды варьируется от 10^{13} см^{-3} (pH = 9.5) до 10^{14} см^{-3} (pH = 12.5) [21]. Потенциал плоских зон тоже меняется, отражая сложный состав анодных пленок. Если в состав пленки входят оба оксида, то $E_{\text{fb}} = -0.28$ В [9], тогда как в условиях преобладания Cu_2O или CuO это значение составляет -0.23 и -0.05 В соответственно [3].

В том случае, если введение золота в кристаллическую решетку меди будет влиять на дефектность образующегося оксида, следует ожидать и изменения его структурно-чувствительных свойств; соответствующие данные в литературе практически отсутствуют.

Цель работы — определение ряда структурно-зависимых параметров тонких полупроводниковых оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах меди с золотом, которое не окисляется в щелочной среде при потенциалах формирования Cu_2O и CuO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении электродов использовали Cu (99.99 мас.%) и Au (99.99 мас.%). Поликристаллические гомогенные сплавы системы Cu-Au, содержащие 4 и 15 ат.% Au, получали в вакуумированных кварцевых ампулах в резистивной печи, с последующим гомогенизирующим отжигом и закачиванием в воду. Образцы армировали в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы; рабочие поверхности электродов ориентированы горизонтально. В дно стеклянной ячейки вклеена кварцевая пластинка, сквозь которую осуществляли УФ-освещение образца. Использовали два вспомогательных Pt-электрода — для поляризационных измерений и регистрации фотопотенциала. Хлоридсеребряный электрод сравнения с равновесным

потенциалом 0.202 В¹ располагался отдельно и соединялся с ячейкой капилляром Луггина.

Перед опытом поверхность электрода зачищали на шлифовальной бумаге, полировали водной суспензией MgO на замше и промывали бидистиллятом, затем катодно поляризовали для восстановления следов оксидов. Раствор 0.1 М КОН готовили на бидистилляте из х. ч. реактива и деаэрировали пропусканием х. ч. аргона. Состояние поверхности электродов до и после экспериментов контролировали при помощи сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 6380LV, Oxford Instruments).

В электрохимических измерениях применяли потенциостат IPC—Compact. Оксиды меди формировали при постоянном потенциале E , фиксируя зависимость тока от времени. Плотности тока i приведены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода S . Чтобы кулонометрически определить среднюю толщину оксидной пленки L , после окончания анодной поляризации производили смену раствора в ячейке (в атмосфере аргона) для удаления растворимых продуктов окисления меди и осуществляли катодное восстановление оксида. Выход по току процесса оксидообразования при данном E рассчитывали по формуле:

$$\psi_E = \frac{Q_c(\tau) - Q_c(0)}{Q_a(\tau)}. \quad (1)$$

Здесь $Q_a(\tau)$ и $Q_c(\tau)$ — заряды, затраченные соответственно на образование (за время τ) и восстановление пленки оксида, $Q_c(0)$ — фоновый заряд, полученный в аналогичных условиях, но при $\tau = 0$.

Циклические $i — E(t)$ зависимости с синхронной регистрацией фототока получали при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с. В отдельных экспериментах параллельно с вольтамперметрическими исследованиями измеряли импеданс границы электрод/раствор, используя частотный анализатор FRA-1.

В фотоэлектрохимических измерениях источником прямоугольных световых импульсов (длительность 2 мс, частота повторений 5 Гц) служили монохроматические светодиоды, охватывающие диапазон длин волн $\lambda = 385 \div 875$ нм. Фототок измеряли непосредственно в ходе поляризации, фотопотенциал — в режиме открытой цепи после от-

¹ Все потенциалы в работе даны по шкале стандартного водородного электрода.

ключения поляризации, не прекращая импульсного освещения электрода. Чувствительность регистрации фототока ~ 10 нА, фотопотенциала ~ 2 мкВ; детальное описание установок для фотоэлектрохимических измерений представлено в [6, 7, 11—13].

Все потенциостатические измерения проводили в трех характерных областях потенциалов:

— область I (-0.9 — -0.3 В), где значения потенциала не превышают равновесного потенциала образования Cu_2O на меди в 0.1 М КОН ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, оксидообразование термодинамически исключено;

— область II (-0.2 — -0.1 В), где превышено значение равновесного потенциала образования Cu_2O на меди в 0.1 М КОН, но не достигнуто значение равновесного потенциала образования CuO из Cu_2O ($E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e < E < E_{\text{CuO,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, термодинамически возможно образование только оксида Cu_2O ;

— область III (0.0 — 0.2 В), где значения потенциала превышают равновесное значение образования CuO из Cu_2O ($E > E_{\text{CuO,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, термодинамически возможно образование оксидов Cu_2O и CuO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотопотенциал. В [11, 12] выявлена специфика поведения меди в деаэрированном щелочном растворе, связанная с возможностью ее коррозионного окисления в присутствии следов кислорода. Положительные значения фотопотенциала E_{ph} свидетельствуют, что в результате такого окисления образуется полупроводниковый оксид с р-типом проводимости. На сплавах наблюдается аналогичная ситуация (рис. 1), однако амплитуда фотопотенциала заметно снижена. Учитывая соотношение $E_{\text{ph}} \sim L^2$ [5, 7, 11, 12], можно полагать, что коррозионный рост оксидной пленки на сплавах замедлен в сравнении с медью. Тем не менее, для сплава Cu4Au сохраняется тенденция линейного увеличения фотопотенциала со временем $E_{\text{ph}} \sim t$, что указывает на параболический рост толщины оксидной пленки $L \sim t^{1/2}$. На поверхности сплава Cu15Au оксидный слой столь тонок, что фотопотенциал начинает регистрироваться лишь спустя 30—40 минут после введения электрода в раствор. Характерно, что значения E_{ph} отличны от нуля при $t \rightarrow 0$, а значит, на поверхности электродов изначально присутствует оксидная пленка, толщина которой снижается с ростом X_{Au} .

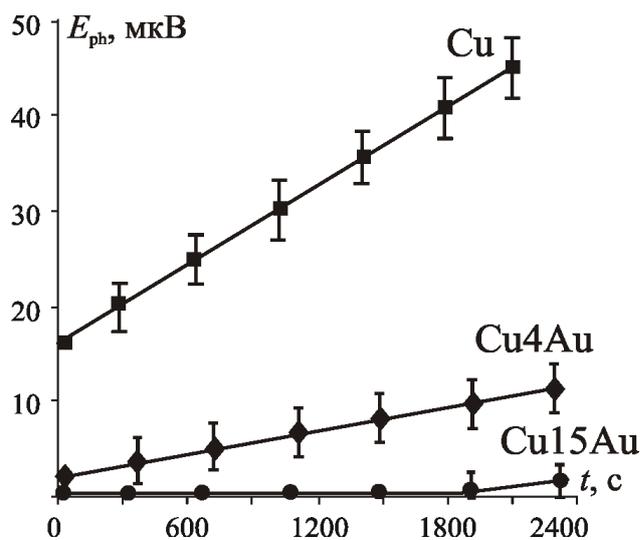


Рис. 1. Фотопотенциал Cu-, Cu4Au- и Cu15Au-электродов, не подвергнутых предварительной поляризации, сразу после погружения в деаэрированный раствор 0.1 М КОН; $\lambda = 400$ нм; $\Phi_0 = 7.12 \times 10^{15}$ фотон / $\text{cm}^2 \text{c}$

Поляризация сплавов в области потенциалов I, где оксидообразование термодинамически исключено, приводит к освобождению поверхности от имеющейся изначально оксидной пленки. Поэтому после отключения поляризации фотопотенциал остается практически равным нулю в течение более полутора часов (рис. 2а), а достигаемые к концу периода регистрации значения E_{ph} не превышают 1 — 2 мкВ. Такая ситуация радикально отличается от наблюдаемой на меди, где уже спустя 15 — 20 минут после прекращения поляризации возникает положительный фотопотенциал. Он линейно увеличивается во времени, достигая довольно высоких значений, что указывает на формирование по коррозионному маршруту довольно толстого слоя оксида. Возникновение оксида на поверхности меди в этих условиях связывается в [11, 12] с резким смещением коррозионного потенциала E_{cor} в область II, где уже выполняются термодинамические условия для электрохимического образования Cu_2O в щелочном растворе.

То же, по всей видимости, происходит и на сплаве Cu4Au , где моменты стабилизации E_{cor} и появления E_{ph} примерно согласованы (рис. 2б). Однако на сплаве Cu15Au коррозионный потенциал почти сразу после отключения поляризации устанавливается в области пассивного состояния меди, соответственно коррозионное окисление медной компоненты практически подавлено, и значения E_{ph} крайне малы. Судя по значениям E_{ph} , изначально

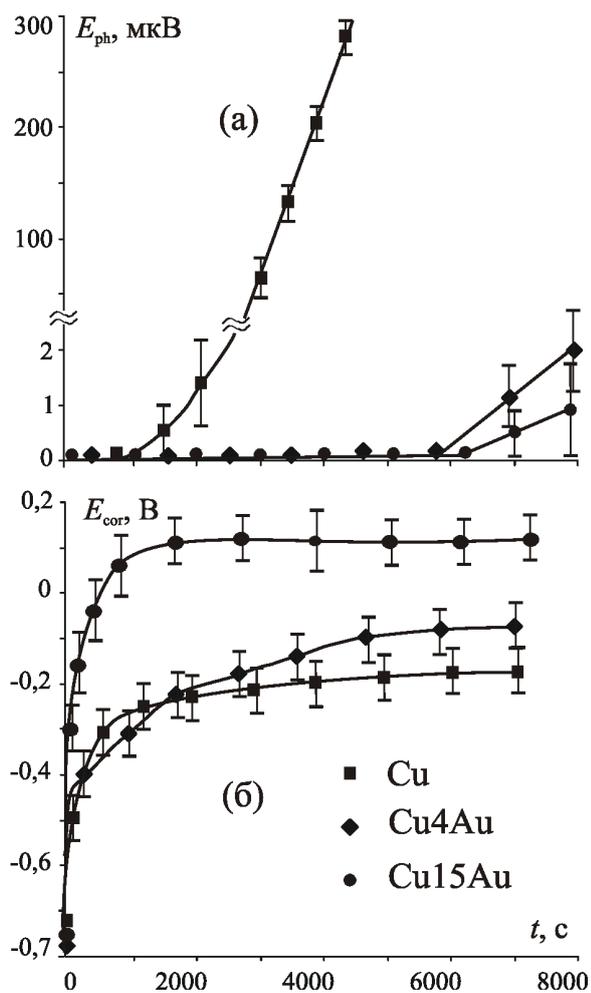


Рис 2. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu, Cu4Au и Cu15Au в 0.1 М КОН при $E = -0.9$; -0.8 и -0.7 В соответственно

имеющаяся оксидная пленка по-разному влияет на кинетику последующего коррозионного роста Cu_2O : на Cu он заметно тормозится, тогда как на сплавах Cu-Au, напротив, ускоряется.

Таким образом, измерение фотопотенциала может служить простым и надежным методом обнаружения наноразмерной оксидной фазы на поверхности меди в водной среде, весьма чувствительным, например, к ее легированию золотом. Ранее измерение фотопотенциала было использовано для обнаружения оксида Cu (II), полученного химическим осаждением из медьсодержащих растворов [16] и оксида Ag (I), полученного окислением серебра, оставшегося на поверхности после селективного растворения Ag, Au-сплавов [22]. Полученные нами данные позволяют, опираясь на характер изменения E_{ph} во времени, выявить кинетику начального этапа коррозионного роста оксида Cu (I) и установить особенности влияния начального оксидного слоя на этот процесс, что принципиально для решения многих коррозионных проблем.

Поляризация сплавов Cu-Au при потенциалах из области II приводит к анодному формированию только оксида Cu (I). Однако плотность пропущенного заряда, а соответственно, и средняя толщина анодного оксида крайне низка (табл. 1). В связи с этим, фотопотенциал на сплавах после отключения поляризации какое-то время зарегистрировать не удастся (рис. 3а), несмотря на то, что значения E_{cor} быстро достигают значений, отвечающих устойчивому существованию оксида Cu (I) (рис. 3б). И лишь спустя достаточно заметное время после отключения поляризации возникает слабый положительный фотоотклик, свидетельствующий о начале образования и роста оксидной фазы с р-типом проводимости. С ростом концентрации золота коррозионный потенциал постепенно повышается (рис. 3б) до значений, превышающих $E_{\text{CuO,Cu}_2\text{O/OH}^-}^c$, смещаясь в область III, а амплитуда фотопотенциала уменьшается (рис. 3а). Тем не менее, значения E_{ph} в 2—3 раза выше, чем при

Таблица 1. Анодный заряд q и толщина L оксидов, сформированных в течение 10-минутной поляризации на меди и сплавах Cu-Au при определенном потенциале E

Оксид	Параметры	Cu	Cu4Au	Cu15Au
Cu_2O	E , В	-0.17	-0.16	-0.16
	q , мКл/см ²	3.4	2.6	1.8
	L , нм	3.8	2.9	2.0
CuO	E , В	0.10	0.10	0.20
	q , мКл/см ²	127.9	42.0	8.0
	L , нм	57.4	24.1	3.0

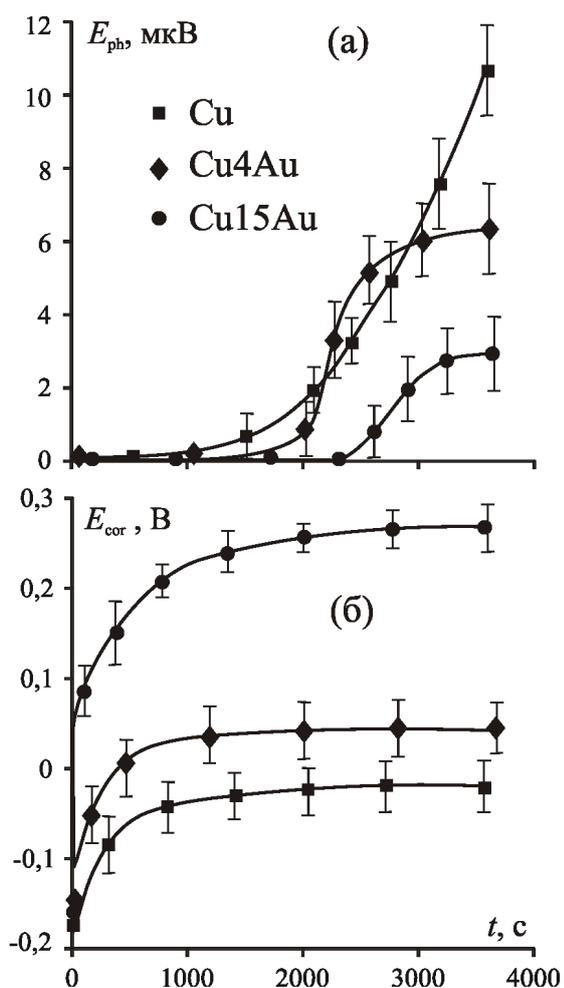


Рис. 3. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu при $E = -0.15$ В; сплавов Cu4Au и Cu15Au при $E = -0.16$ В в 0.1 М КОН

оксидообразовании в условиях коррозии без наличия подслоя анодного оксида, соответственно фотопотенциал фиксируется раньше.

Заметим, что анодный оксид оказывает то же, что и воздушно-окисная пленка, влияние на рост Cu_2O — замедляет его на меди и ускоряет на Cu, Au-сплавах. Учитывая четкие различия в фотоэлектрохимическом и коррозионном поведении меди и ее сплавов с золотом, связанные с наличием на поверхности воздушно-окисной или анодной оксидной пленки, можно полагать, что строение и структура пленки также неодинаковы. Соответствующие исследования удобнее провести именно с анодным оксидом, поскольку его природу и толщину гораздо легче контролировать.

На меди анодно формируется оксидная пленка, представленная довольно крупными кристаллами с характерным размером около 100 нм (рис. 4а), на фоне которых видны гораздо более мелкие элементы, по-видимому, неразвившиеся зародыши фазы Cu_2O ². Однако соотношение атомных процентов Cu: O = 92 : 8 не соответствует оксиду Cu (I) из-за того, что рентгеновскому микроанализу подвергается достаточно толстый поверхностный слой образца.

На сплаве Cu4Au при той же продолжительности анодной поляризации не удается сформировать пленку такой же толщины, как на меди, даже при некотором увеличении потенциала. СЭМ-изображения этой пленки отражают резкое уменьшение размера кристаллов Cu_2O (рис. 4б); их количество на единице поверхности возрастает. Со-

² Аналогичные микрофотографии более толстого оксида Cu (I), полученного электрохимическим осаждением из растворов различного состава, приводятся в [22—24].

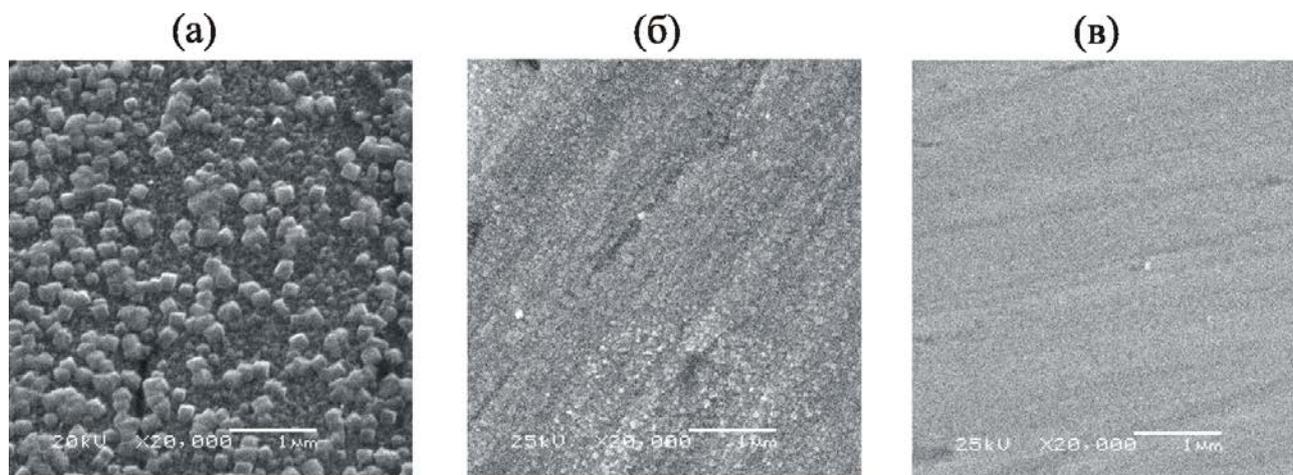


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности Cu (а), Cu4Au (б) и Cu15Au (в) после поляризации в 0.1 М КОН при $E = -0.19$ (а), -0.18 (б) и -0.10 В (в). Время поляризации $\tau = 60$ (а, б) и 100 мин (в); средняя толщина $L = 21$ (а), 5 (б) и 10 нм (в)

гласно элементному анализу, содержание кислорода в поверхностном слое на сплаве Cu4Au достигает лишь 4 ат. %.

Поскольку анодные токи на сплаве Cu15Au еще более снижены, поляризация продолжалась 100 мин при $E = -0.10$ В, что позволило сформировать уже более толстую пленку, чем на Cu4Au, хотя и в два раза тоньше, чем на меди. Теперь на СЭМ-изображениях даже при увеличении в $2 \cdot 10^4$ не удается различить отдельных кристаллов оксида; исходная поверхность сплава практически равномерно покрыта пленкой.

Результаты СЭМ позволяют предположить, что введение золота в решетку меди меняет сам механизм анодного роста оксида Cu (I). На Cu, скорее всего, вначале происходит двумерная нуклеация с образованием одного или нескольких слоев фазы Cu₂O, после чего на них образуются гораздо более крупные 3D-зародыши (модель Странского-Крастанова [25]). На Cu, Au-сплавах, по-видимому, реализуется модель Франка-Ван-дер-Мерве 2D-нуклеации с последовательным послойным образованием оксидной пленки [25]. Ясно, что возможная смена механизма формирования анодной (и скорее всего, воздушно-окисной) пленки при переходе от меди к ее сплавам с золотом вполне может служить причиной наблюдаемых отличий в кинетике последующего коррозионного роста пленки Cu₂O; более детально этот вопрос не был изучен.

Повышение потенциала поляризации меди до значений, отвечающих области III, в которой имеет место образование CuO, приводит к резкому увеличению амплитуды фотопотенциала, возникающего сразу же в момент отключения поляризации (рис. 5а). В течение всего периода регистрации E_{ph} коррозионный потенциал составляет около 0,0 В (рис. 5б). Коррозионного окисления меди при этом наблюдать не удается. Если этот процесс и имеет место, то он замаскирован преобладающим вкладом в E_{ph} от анодно окисленной меди [11, 12].

Подобно меди, на сплаве Cu4Au сразу после прекращения анодной поляризации фиксируется положительный фотопотенциал, довольно быстро стабилизирующийся во времени (рис. 5а), однако его амплитуда гораздо ниже, чем в случае медной подложки. При этом коррозионный потенциал после быстрого начального спада немного возрастает, оставаясь в области значений, отвечающих пассивному состоянию меди (рис. 5б).

Значения E_{cor} на сплаве Cu15Au наиболее положительны и практически постоянны уже через 1—2 минуты после отключения поляризации.

Фотопотенциал с крайне низкой амплитудой появляется лишь спустя 40—50 минут, указывая на начало формирования оксидного слоя по коррозионному маршруту окисления медной компоненты.

СЭМ-изображения поверхности сплавов Cu4Au и Cu15Au, покрытых пленкой оксида CuO со средней толщиной 35 и 42 нм соответственно (рис. 6), в целом схожи с полученными на меди, покрытой оксидом CuO толщиной 90 нм, однако теперь в составе оксидной пленки преобладают мелкие кристаллы. Если на поверхности сплава Cu4Au еще присутствуют отдельные крупные клиновидные кристаллы, то на сплаве Cu15Au они отсутствуют, хотя продолжительность поляризации была увеличена, а значения L сопоставимы. Элементный анализ, проведенный для пленки на поверхности сплава Cu15Au, дает соотношение атомных процентов Cu: O = 76:24, что ожидаемо меньше требуемого для CuO из-за искажающего влияния подложки.

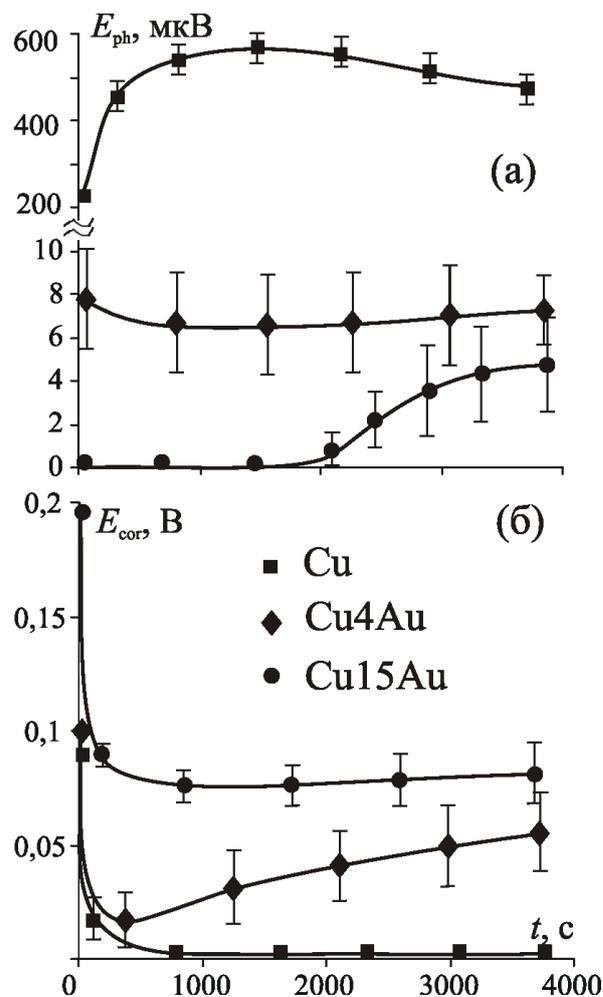


Рис. 5. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu, Cu4Au при $E = 0,10$ В и Cu15Au при $E = 0,20$ В в 0.1М КОН

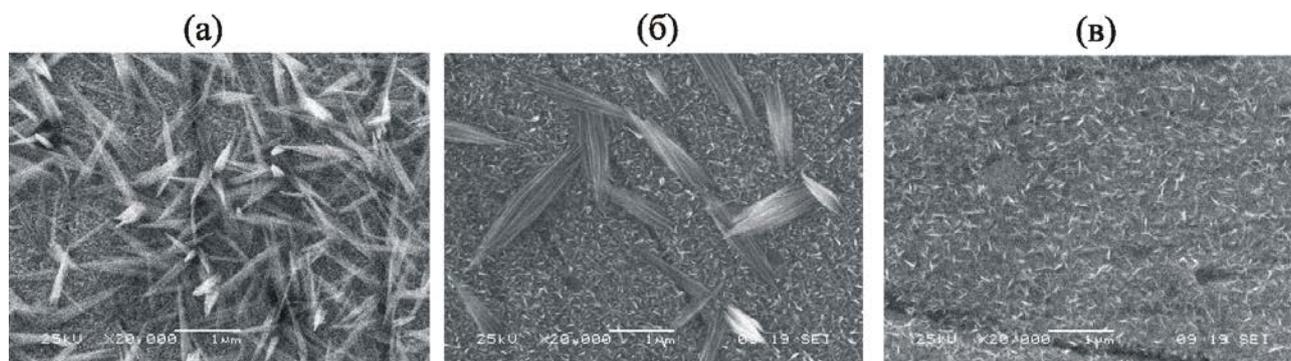


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности меди (а), Cu4Au (б) и Cu15Au сплавов (в) после поляризации в 0.1 М КОН при $E = 0.10$ В в течение 15 (а), 60 (б) и 90 мин (в)

Образование игольчатых кристаллов CuO поверх слоя мелких кристаллических зародышей, предположительно Cu_2O , позволяет заключить, что фаза оксида Cu (II) скорее возникает по механизму растворения/осаждения, по крайней мере, на конечном этапе формирования. На то же косвенно указывает и форма кристаллов CuO, типичная именно для гомогенного зародышеобразования.

Фототок. Величина фототока i_{ph} , а иногда и его полярность, главным образом определяются по-

тенциалом формирования оксида меди. Потенциодинамические исследования показывают, что в отличие от меди [12, 13], на сплаве Cu4Au фототок отсутствует на протяжении почти всего анодного полупериода вольтамперограммы. Только при потенциалах, превышающих потенциал второго максимума A_2 , появляется очень слабый отрицательный фототок, увеличивающийся по амплитуде с ростом потенциала (рис. 7а). Отрицательные значения фототока свидетельствуют о формирова-

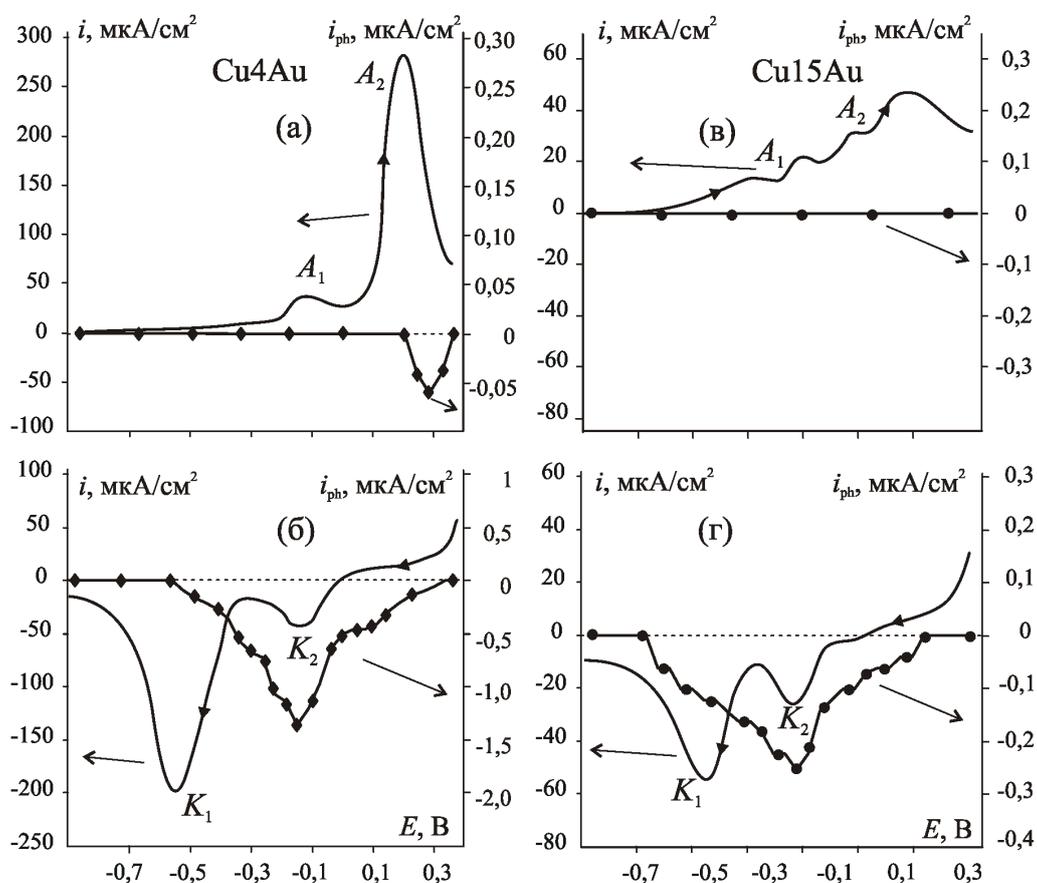


Рис. 7. Анодные (а, в) и катодные (б, г) вольтамперограммы с синхронной регистрацией фототока на Cu4Au (а, б) и Cu15Au (в, г) в 0.1 М КОН

нии на поверхности Cu, Au-сплава, как и на чистой меди, оксида с р-типом проводимости. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область значения i_{ph} уменьшаются, и вскоре регистрация фототока вновь становится невозможной. Скорее всего, амплитуда фототока в оксидах, сформированных на сплаве Cu4Au, столь мала, что оказывается ниже предела чувствительности метода. В результате фототок в оксидах, сформированных на сплаве Cu4Au, удается наблюдать лишь в узкой области потенциалов, причем именно в той ее части, в которой на чистой меди наблюдаются максимальные фототоки.

После смены направления сканирования потенциала вновь начинает регистрироваться катодный фототок (рис. 7б). Резкое возрастание его амплитуды начинается при достижении на вольтамперограмме катодного пика K_2 . Этот рост, скорее всего, связан с началом стадийного процесса восстановления оксида Cu (II), сопровождающегося существенной перестройкой решетки оксида и, соответственно, высокой степенью отклонения от стехиометрического состава. В области потенциалов пика K_1 , который соответствует Cu_2O , фототок начинает быстро снижаться и окончательно исчезает вместе с завершением процесса восстановления оксидной пленки.

В анодном полупериоде вольтамперограммы сплава Cu15Au фототок не регистрируется (рис. 7в), хотя оксидные фазы, судя по наличию характерных пиков на $i-E$ зависимости, возникают. Лишь после изменения направления сканирования потенциала на катодное появляется небольшой отрицательный фототок (рис. 7г), амплитуда которого постепенно возрастает с уменьшением по-

тенциала. Как и на сплаве Cu4Au, при потенциалах между первым и вторым катодными пиками, скорее всего, происходит основная перестройка кристаллической решетки CuO до Cu_2O , в результате фототок характеризуется максимальной амплитудой. По завершению процесса восстановления оксидов на поверхности сплава фототок исчезает.

В отличие от вольтамперометрических измерений, в условиях потенциостатического режима анодного окисления удается наблюдать отрицательный фототок, хотя и с очень малой амплитудой, причем лишь на Cu4Au сплаве (рис. 8а) и только в узком интервале потенциалов от -0.19 до -0.17 В. При $E = 0.10$ В, когда имеет место совместное анодное формирование Cu_2O и CuO, ситуация на сплавах схожа с наблюдаемой ранее на меди [12, 13]. На анодной хроноамперограмме сплава Cu4Au наблюдается характерный нуклеационный пик, после которого начинает фиксироваться отрицательный фототок (рис. 8б). На сплаве Cu15Au амплитуда нуклеационного пика гораздо ниже, а сам пик размыт и смещен в область больших времен, соответственно фототок заметно меньше.

В целом, абсолютные значения фототока, регистрируемые в оксидных пленках, сформированных на сплавах, гораздо ниже по сравнению с пленками на меди. Причин тому несколько. Здесь и влияние размерного фактора, т. е. толщины пленки на амплитуду фототока, и некоторые различия в морфологии поверхности электродов, не учитываемые при расчете плотности фототока, и возможные изменения в стехиометрии оксидной фазы на меди и сплавах. Тем не менее, сам факт наличия зависимости амплитуды фототока от химического состава подложки свидетельствует, на наш взгляд,

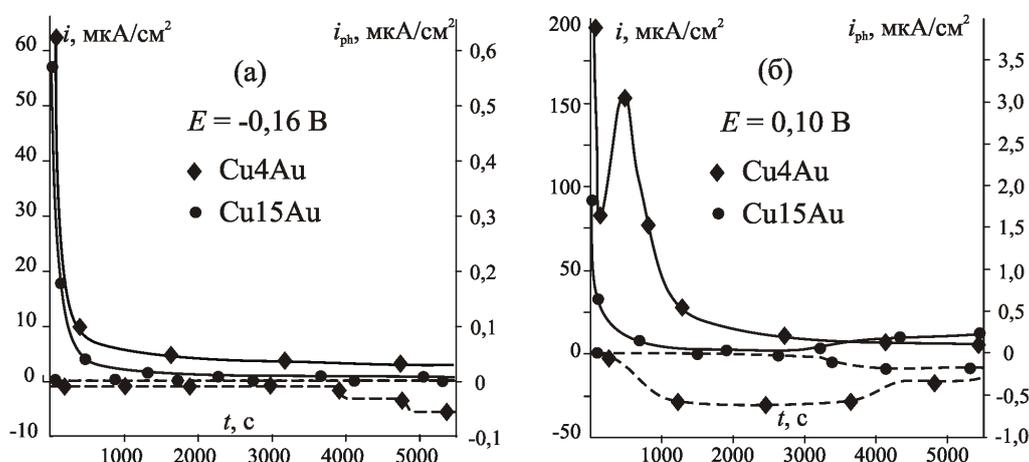


Рис. 8. Анодные хроноамперограммы (сплошные линии) потенциостатического окисления Cu4Au и Cu15Au в 0.1M KOH при $E = -0.16$ и 0.10 В с синхронной регистрацией фототока (пунктир)

о прямом электрохимическом механизме формирования оксида Cu (I), а также о генерации фототоклика в объеме оксидной фазы, а не на границе раздела оксид/раствор.

Зависимость фототока от толщины оксидной пленки. Фототок, возникающий в тонких полупроводниковых оксидах, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряд W , зависит от L [5, 6]:

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

Здесь η — внутренний квантовый выход; f — коэффициент, учитывающий различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор; Φ_0 — плотность светового потока; R_{ref}^{out} — коэффициент отражения светового потока от внешней, по отношению к подложке, границы оксида. Из (2) следует, что пока $2\alpha L \ll 1$, фототок должен линейно возрастать с L ; выход на предельное значение i_{ph}^{max} возможен лишь для достаточно толстых оксидных пленок, когда $L \approx W$. Из этого условия можно рассчитать протяженность области пространственного заряд и концентрацию акцепторных дефектов N_A в оксидной пленке.

На начальных участках i_{ph} , L -зависимостей, полученных в области формирования Cu_2O , фототок не регистрируется (рис. 9). Протяженность этой области зависит от потенциала формирования оксида и химического состава подложки, составляя 2—8 нм. По-видимому, для генерации фототока необходимо определенное количество оксидной

фазы, формирование которого занимает некоторое время. После своего появления фототок возрастает с увеличением толщины оксидной пленки. Численная обработка экспериментальных зависимостей по (2) возможна, если наблюдается выход на предельный уровень i_{ph}^{max} . При одинаковых значениях средней толщины оксидной пленки значения фототока в Cu_2O на сплаве Cu4Au значительно снижены по сравнению с медной подложкой (рис. 9). На сплаве Cu15Au при потенциалах формирования Cu_2O фототок зафиксировать не удается.

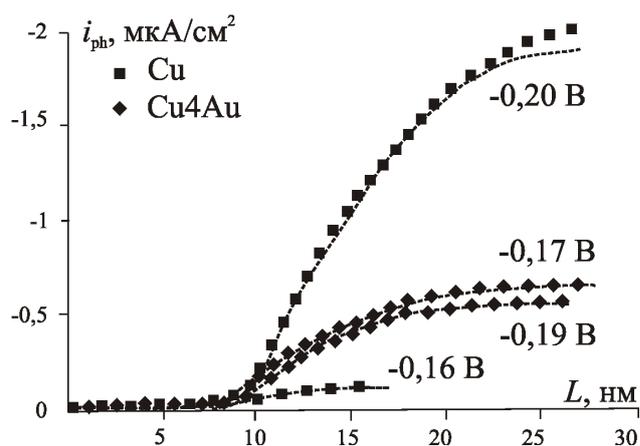


Рис. 9. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на поликристаллической меди и сплаве Cu4Au при различных потенциалах; пунктир — аппроксимирующие кривые, соответствующие уравнению (2)

Установлено, что параметры α , W и N_A слабо зависят от потенциала формирования оксида Cu (I) и химического состава подложки (табл. 2). Однако

Таблица 2. Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Cu (I) от потенциала его формирования E на меди и сплаве Cu4Au при $\lambda=400$ нм и $\Phi_0=3.04 \times 10^{15}$ фотон/с \times см 2

E , В	i_{ph}^{max} , мкА/см 2	$\eta f(1 - R_{отр}^{внеш}) \times 10^4$	$\alpha \times 10^{-5}$, см $^{-1}$	W , нм	$N_A \times 10^{-17}$, см $^{-3}$
Cu					
-0.20	2.20	45.2	7.6	40.7	0.48
-0.16	0.25	5.2	9.8	28.7	1.69
Cu4Au					
-0.19	0.62	12.75	9.69	33.9	0.91
-0.17	0.69	14.35	7.91	37.8	0.89

комплексный параметр $hf(1 - R_{\text{ref}}^{\text{out}})$, получаемый как $i_{\text{ph}}^{\text{max}} / e\Phi_0$, 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 $\sim 75 \cdot 10^{-4}$ [5, 6]) могут быть обусловлены как увеличением $R_{\text{ref}}^{\text{out}}$, так и более заметной заторможенностью электрохимической реакции ассимиляции фотогенерированных электронов, либо их частичной рекомбинацией внутри полупроводниковой фазы, что приводит к спаду f .

Среднее значение концентрации акцепторных дефектов $N_A \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что в оксиде Ag_2O n-типа, сформированном в аналогичных условиях на серебряном электроде, концентрация донорных дефектов N_D гораздо ниже, составляя $(2 \div 5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [5, 6]. Таким образом, формирующийся оксид Cu (I) характеризуется более высокой степенью структурной разупорядоченности по сравнению с оксидом Ag (I).

Ширина запрещенной зоны. На спектральной зависимости, полученной после поляризации Cu4Au сплава при $E = -0,17 \text{ В}$, имеются два отчетливых пика при длинах волн 400 нм и 470 нм (рис. 10а). Обработка этой зависимости в критериальных координатах позволяет заключить, что преимущественными для оксида Cu (I) являются не прямые оптические переходы, и ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ, как и для оксида Cu (I), сформированного на медной подложке [12, 13].

Следует подчеркнуть, что спектр фототока в оксиде, полученном при $E = 0,10 \text{ В}$ (область III), в целом аналогичен по форме спектру, полученному при $E = -0,17 \text{ В}$ (область II), несмотря на различие в природе оксидной фазы. Характер зависимости фототока в оксидной пленке на чистой меди

и сплаве Cu4Au , одинаков, но амплитуда фототоков для сплавного электрода снижена. Помимо двух основных пиков при $\lambda = 400$ и 470 нм , появляется небольшой третий пик в области длин волн $\sim 600 \text{ нм}$ (рис. 10б). Значение ширины запрещенной зоны, найденное по основному пику, составляет 2,2 эВ, что отвечает оксиду Cu_2O . Дополнительный, длинноволновый пик, вероятно, отвечает присутствию в пленке гораздо более узкозонного CuO . Значения E_{bg} для CuO оценить не удалось, однако можно заметить, что красная граница fotocувствительности расположена в области энергий $\sim 1,8 \text{ эВ}$, как и в случае медной подложки [12, 13].

Таким образом, оксидная пленка, выращенная на Cu , Au -сплаве при потенциалах области III, как и на чистой меди, представляет смесь оксидов, причем уменьшение доли Cu_2O в пленке приводит к спаду суммарного фототока. Оксид CuO , по-видимому, обладает слабой fotocувствительностью.

Потенциал плоских зон. Обработка анодных участков зависимости емкости C от потенциала роста оксидов на Cu , Au - и Cu -электродах в координатах Мотта-Шоттки (рис. 11) позволяет оценить потенциал плоских зон по соотношению:

$$C^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right], \quad (3)$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 10$ — диэлектрическая проницаемость пленок Cu_2O и CuO .

Для оксида Cu (I), сформированного на меди, потенциал плоских зон составляет $-0,22 \text{ В}$ (табл. 3) и немного снижается при переходе к сплаву Cu4Au . Найденная нами величина E_{fb} для окси-

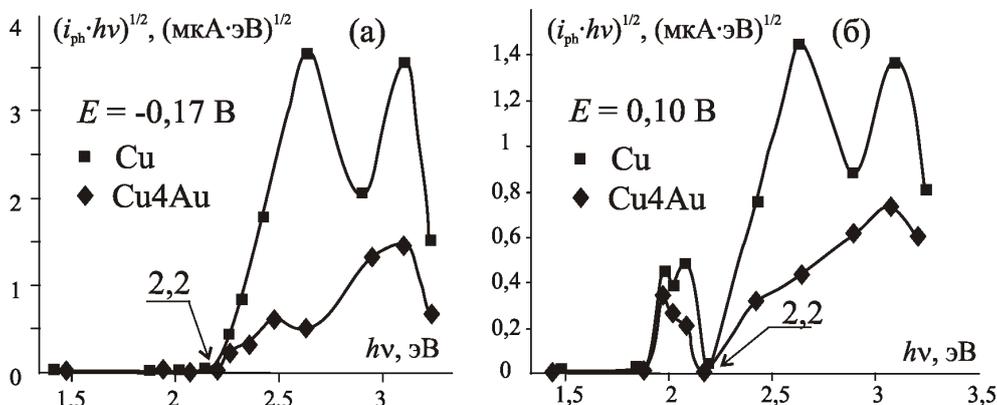


Рис. 10. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu (I) и Cu (II) на меди и Cu4Au сплаве при $E = -0,17$ (а) и $0,10 \text{ В}$ (б) в координатах, критериальных для не прямых оптических переходов

Таблица 3. Потенциал плоских зон E_{fb} и концентрация носителей заряда N_A для оксидов Cu_2O и CuO , сформированных на меди и медно-золотых сплавах

Параметр	Cu	Cu4Au	Cu15Au
$E_{fb}(Cu_2O)$, В	-0.22	-0.27	-
$N_A \cdot 10^{-19}(Cu_2O)$, см ⁻³	14	7	-
$E_{fb}(CuO)$, В	-0.08	-0.08	-0.09
$N_A \cdot 10^{-19}(CuO)$, см ⁻³	56	1.4	5.7

да Cu (II), сформированного на меди, согласуется с результатами [17, 26]. В целом значения потенциала плоских зон CuO , анодно сформированных на сплавах, слабо меняются с X_{Au} (табл. 3).

Концентрация N_A доминирующих носителей заряда, определенная по наклону C^{-2}, E — зависимости, составляет $1.4 \cdot 10^{20}$ и $5.6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для оксидов, сформированных на медной подложке (табл. 3). Эти значения примерно на порядок отличаются от результатов фототоковых измерений (табл. 2), однако неплохо согласуются со значениями N_A , найденными в [19, 20]. В то же время методом измерения эффекта Холла в более толстой (2 мкм) пленке Cu_2O , химически осажденной на оксид титана, установлено, что концентрация носителей заряда гораздо ниже — от 10^{12} до 10^{14} см⁻³ в зависимости от соотношения Cu: O [27]. Столь сильное различие в значениях N_A для оксидов разной толщины, скорее всего, является следствием существенных изменений в их структуре и стехиометрии, происходящих в процессе роста.

В целом при переходе от меди к сплавам концентрация носителей в оксидах Cu (I) и Cu (II) уменьшается, свидетельствуя о снижении степени отклонения от стехиометрического состава. Повидимому, данное обстоятельство и является опре-

деляющим в наблюдаемом уменьшении амплитуды фототока и фотопотенциала с ростом концентрации золота, что наблюдалось ранее и для Ag, Au-сплавов [4—7].

ВЫВОДЫ

1. В отсутствие внешней поляризации сплавов в деаэрированных щелочных растворах сохраняется возможность коррозионного окисления меди следами кислорода с образованием пленок Cu_2O р-типа, рост которых происходит по параболическому закону. При этом толщина оксида, а значит, и склонность к коррозии значительно снижаются с ростом концентрации золота в сплаве.

2. Наличие подслоя в виде очень тонкого анодного (или воздушно-окисного) оксида Cu (I) по-разному влияет на последующий коррозионный рост пленки Cu_2O : замедляет его на меди и ускоряет на Cu, Au-сплавах, что предположительно связано с различием в моделях формирования и роста оксидной фазы.

3. Оксиды Cu (I) и Cu (II), анодно сформированные на Cu, Au-сплавах, как и на меди, также обладают р-типом проводимости. Толщина анодных оксидных пленок и амплитуда фотопотенциала уменьшается, а морфология и структура пленок заметно меняются при переходе от меди к сплавам.

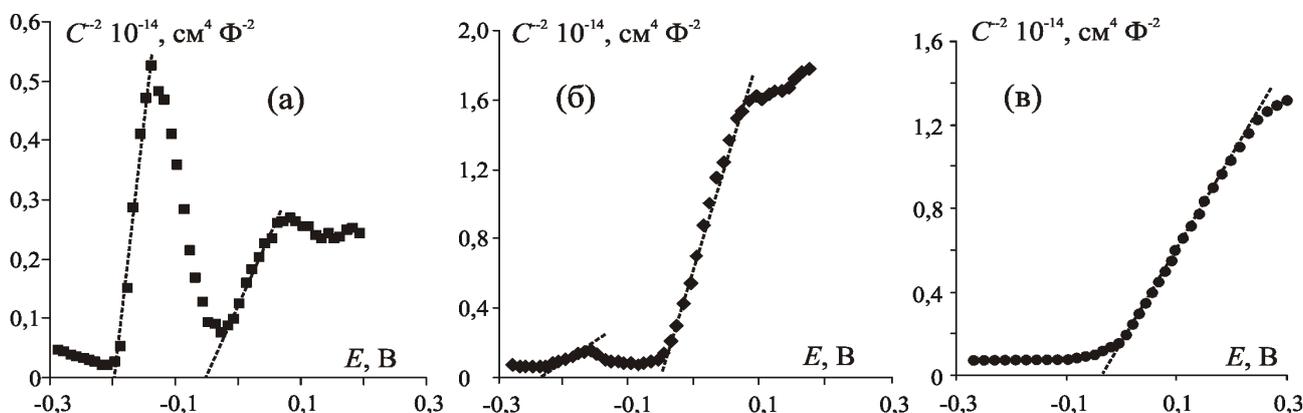


Рис. 11. Зависимость емкости двойного слоя на границе Cu/OH^- (а), $Cu4Au/OH^-$ (б) и $Cu15Au/OH^-$ (в) в координатах Мотта-Шоттки

4. Амплитуда фототока увеличивается с ростом толщины оксидной фазы Cu (I), однако снижается при переходе от Cu к Cu₂O, Au-сплавам. Поскольку оптическая плотность, ширина области пространственного заряда и концентрация акцепторных дефектов слабо зависят от химического состава подложки, основной причиной снижения, скорее всего, является уменьшение комплексного параметра, включающего квантовый выход, коэффициент отражения света от границы пленка / раствор и скорость реакции ассимиляции дырок на этой границе.

5. Введение золота в медь практически не меняет ширину запрещенной зоны в Cu₂O (2.2 эВ) и потенциал плоских зон, который составляет –0.22 и –0.08 В для систем Cu₂O/Cu и CuO/Cu соответственно. Концентрация акцепторных дефектов структуры в обоих оксидах меди близка и схожим образом снижается по мере роста X_{Au}.

6. Спектры фототока в оксиде меди, анодно выращенном на Cu, Au-сплавах при потенциалах образования CuO, главным образом определяются подслоем Cu₂O; собственная фотоактивность CuO, по-видимому, невелика.

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

СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6380LV (Oxford Instruments) ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kapusta S., Hackerman N. // *Electrochim. Acta*. 1980. V. 25. № 8. P. 1001.
2. McAleer J.F., Peter L. M. // *Farad. Discuss. Chem. Soc.* 1980. V. 70. P. 67.
3. Collisi U., Strehblow H. — H. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 284, № 2. P. 385.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D. *et al.* // *Corr. Sci.* 2007. V. 49. № 12. P. 4523.
5. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D. *et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. № 8. P. 1401.
6. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451.
7. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Олалекан О. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 1. С. 28.
8. Волков А. И., Жарский А. И. *Большой химический справочник*. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
9. Collisi U., Strehblow H.-H. // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 210. № 2. P. 213.
10. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 24—25. P. 3755.
11. Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н. *и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 1. С. 42.
12. Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 2. С. 164.
13. Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н. *и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 2. С. 101.
14. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // *Electrochim. Acta*. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
15. Aruchamy A., Fujishima A. // *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 1989. V. 272. № 1—2. P. 125.
16. Survila A., Surviliene A., Kanapeckaitė S. *et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2005. V. 582. № 1—2. P. 221.
17. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi L. *et al.* // *Corr. Sci.* 1982. № 8. V. 22. P. 791.
18. Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R. *et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. V. 29. № 2. P. 131.
19. Babic R., Metikos-Hukovic M., Jukic A. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 4. P. B146.
20. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. // *J. Elchem. Soc.* 2004. V. 151. № 10. P. C661.
21. Mizuno K., Izaki M., Murase K. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 4. P. C179.
22. Введенский А. В., Стекольников Ю. А., Бондаренко Г. Н. *и др.* // *Защита металлов*. 1984. Т. 20. № 2. С. 232.
23. De Jongh P. E., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 2. P. 486.
24. Joseph S., Kamath P. V. // *J. Electrochem. Soc.* 2009. № 10. V. 156. P. E143.
25. Гамбург Ю. Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
26. Engel C. J., Polson T. A., Spado J. R. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 3. P. F37.
27. Park Y.— W., Seong N.— J., Jung H.— J. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. K119.

Грушевская Светлана Николаевна — к.х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Grushevskaya Svetlana N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Елисеев Дмитрий Сергеевич — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Ганжа Сергей Владимирович — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Eliseev Dmitry S. — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Ganzha Sergey V. — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru