

На правах рукописи



Кудряшов Дмитрий Александрович

**АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПЛЕНКИ ОКСИДА
Ag(I) НА ПОЛИ-, МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА И Ag,Au-СПЛАВАХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж-2008

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Введенский Александр Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Вигдорович Владимир Ильич

доктор физико-математических наук,
профессор
Безрядин Николай Николаевич

Ведущая организация: **Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**

Защита состоится 13 марта 2008 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам в Воронежском государственном университете по адресу: 394006 г. Воронеж, Университетская пл.1, ауд. 290.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета

Автореферат разослан « 5 » февраля 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Электродные процессы крайне чувствительны к состоянию границы раздела металл/раствор электролита, в частности к появлению на поверхности металла даже тонкой пленки оксида (гидроксида), как правило являющегося полупроводниковой фазой. Ряд процессов ускоряется под влиянием оксидов, но чаще их появление подавляет целевую электродную реакцию. Общеизвестно влияние оксидов на коррозию металлов и сплавов. Для установления роли оксида в кинетике электродных процессов необходимо знать его свойства, прежде всего полупроводниковые, которые в значительной степени определяются подложкой и условиями формирования; эти вопросы все еще слабо изучены. Имеются разные точки зрения, является ли оксид первичным продуктом анодной реакции или возникает по механизму "растворение/осаждение" в результате пересыщения приэлектродного слоя (термодинамически эти процессы неразличимы), какова кинетика анодного процесса при потенциалах оксидообразования. Крайне ограничены сведения о роли кристаллической структуры и химической неоднородности подложки, а также потенциала образования оксидной пленки в формировании ее характеристик, в частности степени отклонения от стехиометрии. В значительной степени это связано с трудностями в определении парциальных скоростей процессов, одновременно текущих при потенциалах образования оксида. Ситуация еще более усложняется, если требуется учесть стадийность окисления металла, приводящую к изменению фазового состава пленки оксида уже в процессе ее роста. Невелик и перечень структурно-чувствительных методов *in situ* изучения свойств оксидных слоев; важное место среди них занимают спектроскопия фототока (ФТ) и фотопотенциала (ФП). Некоторые аспекты проведения подобного рода исследований, связанные с учетом роли размерного фактора, в частности - соотношением между толщиной пленки оксида L и шириной области пространственного заряда (ОПЗ) W , корректной оценкой толщины наноразмерной пленки, а также интерпретацией эффекта релаксации ФП после прекращения поляризации, зачастую остаются вне поля зрения.

Для изучения кинетики анодного оксидообразования и определения параметров оксида весьма удобной является система $Ag|OH^-(H_2O)$. Основным устойчивым продуктом первой одноэлектронной ступени окисления серебра является Ag_2O , при этом потенциалы образования оксидов $Ag(I)$ и $Ag(II)$ достаточно разнесены. Немаловажно, что при потенциалах формирования оксида $Ag(I)$ золото термодинамически устойчиво, а атомные радиусы Ag и Au очень близки.

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом РФФИ "Селективное анодное растворение гомогенных сплавов в условиях оксидо- и солеобразования", проект 06-03-32274а; АВНП Рособразования РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" по теме: "Нелинейная взаимосвязь между селективным анодным растворением гомогенных сплавов на основе меди или серебра и структурно-зависимыми свойствами образующихся оксидов" (№ ГР 0120.0610705).

Цель работы: определение кинетических закономерностей анодного формирования наноразмерных пленок оксида $Ag(I)$ на поли- и монокристаллическом серебре, а также Ag, Au -сплавах в водном щелочном растворе; установление характера влияния ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на характеристики пленок по данным фотоэлектрохимических измерений.

Задачи работы:

- установление кинетики процесса анодного оксидообразования на электродах из Ag_{poly} , Ag_{100} , Ag_{110} , Ag_{111} , а также Ag, Au -сплавах ($X_{Au}=1, 4$ и 15 ат.%)

- создание методики разделения тока поляризации серебра на парциальные токи активного растворения, образования оксида Ag(I) и его химического растворения, определение толщин нанопленок оксида;
- разработка светодиодного комплекса с цифровым управлением для фотоэлектрохимических исследований методами *in situ* спектроскопии ФТ и ФП; адаптация теории этих методов применительно к тонкопленочным структурам;
- выявление роли ориентации кристаллической грани серебра, наличия в его решетке атомов золота и потенциала анодного формирования в свойствах полупроводникового оксида Ag(I) .

Практическая значимость результатов работы. Исследования носят фундаментальный характер. Однако полученные данные по кинетике роста и растворения пленки оксида Ag(I) и его полупроводниковым характеристикам могут быть полезны для развития оптоэлектроники, а также в электрохимических технологиях и коррозионных исследованиях серебра. Разработанная методика определения парциальных токов анодной реакции в области потенциалов оксидообразования может быть использована для изучения иных металл-оксидных структур; то же относится и к аппаратным решениям для реализации методов спектроскопии ФП и ФТ.

Научная новизна основных результатов:

- Доказано, что анодный процесс роста полупроводникового оксида Ag(I) n-типа на Ag_{poly} - и Ag_{hkl} -электродах лимитируется массопереносом в пленке.
- Дана теоретическая интерпретация и экспериментально подтверждена роль размерных эффектов в формировании фотоотклика в нанопленках оксида Ag(I) .
- Установлена взаимосвязь между кристаллическим, химическим и микроструктурным состоянием поверхности Ag и характеристиками оксида Ag(I) ; доказан однотипный характер влияния ориентации кристаллической грани на его структурно-зависимые характеристики.
- Выявлено снижение отклонения от стехиометрии анодно формирующегося оксида Ag_2O по мере перехода $\text{Ag}_{\text{poly}} \rightarrow \text{Ag}_{\text{hkl}} \rightarrow \text{Ag-Au}$ (≤ 4 ат.%) и нарастание структурного разупорядочивания оксидной фазы с ростом потенциала.
- Предложен новый метод многоциклового хроновольтамперометрии ВДЭСК раздельного определения скоростей процессов анодного роста оксида, растворения подложки и оксидной фазы.

Положения, выносимые на защиту:

- Оксид Ag(I) , анодно формируемый на серебре, преимущественно возникает в ходе прямой электрохимической реакции, а не путем переосаждения.
- Ориентация кристаллической грани серебра, химический состав поверхности сплава Ag-Au и толщина пленки полупроводникового оксида Ag(I) n-типа определяют параметры фотоотклика, генерируемого в объеме оксида, а не на его поверхности.
- Переход от поли- к монокристаллическим Ag -электродам, а также введение атомов Au в решетку серебра в количестве, не превышающем 4 ат.%, приводят к снижению степени отклонения от стехиометричного состава Ag_2O .

Апробация работы. Результаты работы докладывались на IV, V и VI Всеросс. конф. молодых ученых "Совр. пробл. теорет. и эксп. химии" (Саратов - 2003, 2005, 2007); X Межрегион. конф. "Пробл. химии и хим. технологии" (Тамбов – 2003); II и III Всеросс. конф. "Физ.-хим. процессы в конд. состоянии и на межфазных границах" (Воронеж - 2004, 2006); 56th, 57th и 58th Ann. Meet. of the Int. Soc. of Electrochemistry (Busan - 2005, Edinburg – 2006, Bunff - 2007); 4th Baltic Conf. on Electrochemistry (Greifswald - 2005); VI Межд. конф. "Фунд. пробл. электрохимич. энергетики" (Саратов -

2005); 8th Int. Frumkin Symp. "Kinetics of Electrode Processes" (Moscow - 2005); 4th Croatian Symp. on Electrochemistry (Primošten - 2006); IV Межд. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново - 2006); V Межд. конф. «Аморфные и микрокрист. полупроводники» (Санкт-Петербург - 2006); 12th Europ. Conf. on Applic. of Surf. and Interface Analysis (Brussels-Flagey - 2007); Europ. Corros. Congress (Freiburg - 2007).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 работы, из них одна в перечне ВАК, и два патента РФ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (138 наим.). Работа изложена на 193 стр., включая приложения (15 стр.), содержит 81 рисунок и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована научная актуальность темы и практическая значимость диссертационной работы, очерчены цели и задачи, а также сформулированы основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы. Дан анализ физико-химических свойств Ag_2O и электрохимического поведения Ag и Ag, Au -сплавов в щелочном растворе. Рассмотрены особенности фазообразования Ag_2O ; оксиды металлов обсуждаются с позиции физики и электрохимии полупроводников.

Глава 2. Объекты и методы исследования. При изготовлении ВДЭ с графитовым кольцом и стационарных электродов из Ag и Ag, Au -сплавов (0,1÷15 ат.% Au) использованы металлы с чистотой 99,99 мас.%. Состав сплавов контролировали рентгенофлуоресцентным анализом, структуру - металлографически. Монокристаллы серебра выращивали в горизонтально движущейся (2 мм/час) печи с перепадом T от 1273 до 873 К в течение 48 часов и последующим охлаждением. Поверхность электродов зачищали на шлифовальной бумаге, полировали водной суспензией MgO на замше и промывали бидистиллятом. Монокристаллы дополнительно травили 20 с в растворе хромовой кислоты с добавлением HCl . Перед опытом электроды катодно активировали при -0,2 В. Растворы: 0,1 М KOH ; 0,1 М KNO_3 + 0,01М HNO_3 и 0,1 М KOH + x М $AgNO_3$ ($x=10^{-5} \div 10^{-4}$) готовили на бидистилляте из х.ч. реактивов и деаэрировали пропусканьем х.ч. аргона.

В фотоэлектрохимических экспериментах использовалась ячейка из оргстекла с вклеенной в дно кварцевой пластинкой (1 мм). Ячейка для измерений с ВДЭСК содержит два вспомогательных Pt -электрода и два электрода сравнения: внешний хлоридсеребряный и внутренний оксидсеребряный. В электрохимических измерениях применяли потенциостат IPC-Compass, кулонометр ИПТ-1 и мост переменного тока Р-5021. Потенциалы приведены в шкале ст.в.э. Состояние поверхности электродов контролировали при помощи СЭМ (JSM-6380LV).

Источником освещения служили сверхяркие светодиоды фирм «NICHIA» и «LIGITEK» ($\lambda=385\div875$ нм). Генератор прямоугольных световых импульсов (длительность - 2 мс, частота повторений - 5 Гц) собран на логической микросхеме К561ЛН2 и запитан через стабилизатор постоянного напряжения. Усилитель для фотоэлектрохимических измерений, собранный на низкошумящих микросхемах и содержащий активный фильтр частот V порядка, размещался в корпусе из пермалоя непосредственно на крышке ячейки. Для оцифровки аналогового сигнала применяли 12-битный АЦП ЛА-70, а также звуковую карту на базе аудиокодека АС'97. Потенциостат, собранный на базе микросхемы КР140УД608, дополнительно преобразует малую переменную составляющую тока (фототок) в напряжение, которое за-

тем поступает на усилитель и тракт регистрации. Фотопотенциал измеряли в режиме "открытой цепи" через 20 с после отключения поляризации, не прекращая освещения электрода. Рабочий электрод заземлен для уменьшения уровня шума, основные частотные составляющие которого выявлены путем Фурье-анализа.

В главе 3 "Расчет фототока и фотопотенциала в полупроводниковых пленках разной толщины" решена стационарная диффузионно-миграционная задача по поиску концентраций основных и неосновных носителей - $n(x)$ и $p(x)$. Допущения и ограничения: доноры, предположительно сверхстехиометричные атомы серебра в междоузлиях решетки оксида, полностью ионизированы, из-за чего $N_D^+ \approx N_D$; зона полупроводника вне ОПЗ квазинейтральна; распределение n и p по ОПЗ в равновесных условиях носит бальцмановский характер; рекомбинации носителей в ОПЗ за период освещения не происходит.

Для случая толстой пленки ($L \geq W$) n -типа исходная система уравнений такова¹:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{dp(x)}{dx} + p(x) \frac{d\psi(x)}{dx} \right] = -\alpha a_1 e^{-\alpha x} \quad (0 \leq x \leq W), \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{dn(x)}{dx} + n(x) \frac{d\psi(x)}{dx} \right] = -\alpha a_2 e^{-\alpha x} \quad (0 \leq x \leq W), \quad (2)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \left[p_0 e^{-\psi(x)} + N_D - n_0 e^{\psi(x)} - N_A \right] \quad (0 \leq x \leq W), \quad (3)$$

$$\frac{d^2p(x)}{dx^2} = -\alpha a_1 e^{-\alpha x} + \frac{p(x) - p_0}{L_p^2} \quad (W \leq x \leq L). \quad (4)$$

Здесь α - коэффициент поглощения света; $a_1 = \bar{\eta} \Phi_0 / D_p$, $a_2 = \bar{\eta} \Phi_0 / D_n$, где D_p и D_n - коэффициенты диффузии; $\bar{\eta} = \eta f (1 - R_{отр}^{внеш}) (1 + R_{отр}^{внутр} e^{-\alpha L})$; η - внутренний квантовый выход; Φ_0 - плотность светового потока; $R_{отр}^{внеш}$ и $R_{отр}^{внутр}$ - коэффициенты отражения света на границах оксид/раствор и оксид/металл, $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ - диффузионная длина, а τ_p - среднее время рекомбинации дырок. Коэффициент $f = \frac{k_{ex}}{k_{ex} + \tau^{-1}}$ учитывает различие в скоростях рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор² с константой скорости k_{ex} ; при $k_{ex} \gg \tau^{-1}$ значение $f \approx 1$.

В случае тонкой пленки ($L < W$) уравнение (4) исключается, и решение (1)-(3) находится на интервале $0 \leq x \leq L$.

Безразмерный электрический потенциал задается выражением:

$$\psi(x) = \frac{e\phi(x)}{kT} = -\frac{1}{2L_D^2} \begin{cases} (x - W)^2 \\ (x - L)^2 + (W^2 - L^2) \end{cases} \quad (5)$$

где $L_D = (\epsilon\epsilon_0 kT / e^2 N_D)^{1/2}$ - дебаевская длина, а ϵ - диэлектрическая постоянная оксида.

Фототок i_{ph} связан с потоками носителей j_p и j_n соотношением³:

$$i_{ph} = i - i_r = e \left[j_n(x) \Big|_{x=0} - j_p(x) \Big|_{x=0} \right], \quad (6)$$

а фотопотенциал E_{ph} находится из (6) при условии $i_{ph} = 0$.

¹ Аналогичная система уравнений приведена в [Reiss H. // J. Electrochem. Soc. - 1978. - V. 125, № 6. - P. 937-949].

² Подобным образом коэффициент f вводится в [Wilson R.H. // J. Appl. Phys. - 1977. - V. 48, № 10. - P. 4292-4297].

³ Форма записи отвечает рекомендациям IUPAC [Bard A.J. [et. al.] // Pure Appl. Chem. - 1991. - V. 63, № 4. - P. 569-596].

Приведем итоговые выражения для ФТ и ФП лишь для случая тонкой пленки с достаточно высоким уровнем светопоглощения, когда $\alpha L_D \geq 1$:

$$i_{ph} = \eta f \Phi_0 (1 - R_{отр}^{внеш}) (1 + R_{отр}^{внутр} e^{-\alpha L}) (1 - e^{-\alpha L}) + \frac{e N_D D_n \left(1 - e^{-\frac{e E_{ph}}{kT}}\right)}{\sqrt{2} L_D F \left(\frac{L}{\sqrt{2} L_D}\right)} e^{-\frac{e(E - E_{fb})}{kT}}, \quad (7)$$

$$E_{ph} = -\frac{kT}{e} \ln \left[1 + \frac{\eta f \Phi_0 (1 - R_{отр}^{внеш}) (1 - R_{отр}^{внеш} e^{-\alpha L}) (1 - e^{-\alpha L})}{N_D D_n} L_D \sqrt{2} F \left(\frac{L}{\sqrt{2} L_D}\right) e^{-\frac{e(E - E_{fb})}{kT}} \right]. \quad (8)$$

Здесь E - потенциал формирования оксида, E_{fb} - потенциал плоских зон, а $F(u)$ - интеграл Досона. При условии, что основной вклад в ФТ дает генерация электронно-дырочных пар, а не появление ФП, полагая $R_{отр}^{внутр} \approx 1$, считая второе слагаемое в скобке под логарифмом малым в сравнении с единицей, а также учитывая, что при $L/\sqrt{2}L_D < 1$ $F(u) \approx u$, получим:

$$i_{ph} = \eta f \Phi_0 (1 - R_{отр}^{внеш}) (1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max} (1 - e^{-2\alpha L}) \approx 2\alpha i_{ph}^{max} L, \quad (9)$$

$$E_{ph} = -\frac{2kT}{e} \cdot \frac{\eta f \Phi_0 \alpha L^2}{N_D D_n} e^{-\frac{e(E - E_{fb})}{kT}}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует, что зависимость ФТ и ФП от Φ_0 при не очень высокой интенсивности облучения является линейной, но влияние L на параметры фотоотклика в случае тонкой пленки разное: $i_{ph} \sim L$, а $E_{ph} \sim L^2$; для толстых оксидных пленок оно должно отсутствовать. Поскольку не только ФТ, но и ФП пропорциональны α , приходим к схожему характеру их спектральной зависимости, полученной при $L = \text{Const}$, $E = \text{Const}$ и $\Phi_0 = \text{Const}$:

$$(i_{ph} h\nu)^{2/m} = C_1 L^{2/m} (h\nu - E_{bg}), \quad (11) \quad (E_{ph} h\nu)^{2/m} = C_2 L^{4/m} (h\nu - E_{bg}). \quad (12)$$

Здесь C_1 и C_2 - коэффициенты, $m=1$ или 4 для прямых или непрямых оптических переходов, а E_{bg} - ширина запрещенной зоны. Выражение (12) представляет, по сути, теоретическую основу метода спектроскопии ФП.

Глава 4. Кинетика анодного формирования и толщина пленки оксида Ag(I). Форма вольтамперограмм Ag_{poly} указывает на заметное перенапряжение процессов образования и восстановления Ag_2O (рис. 1а). На II цикле

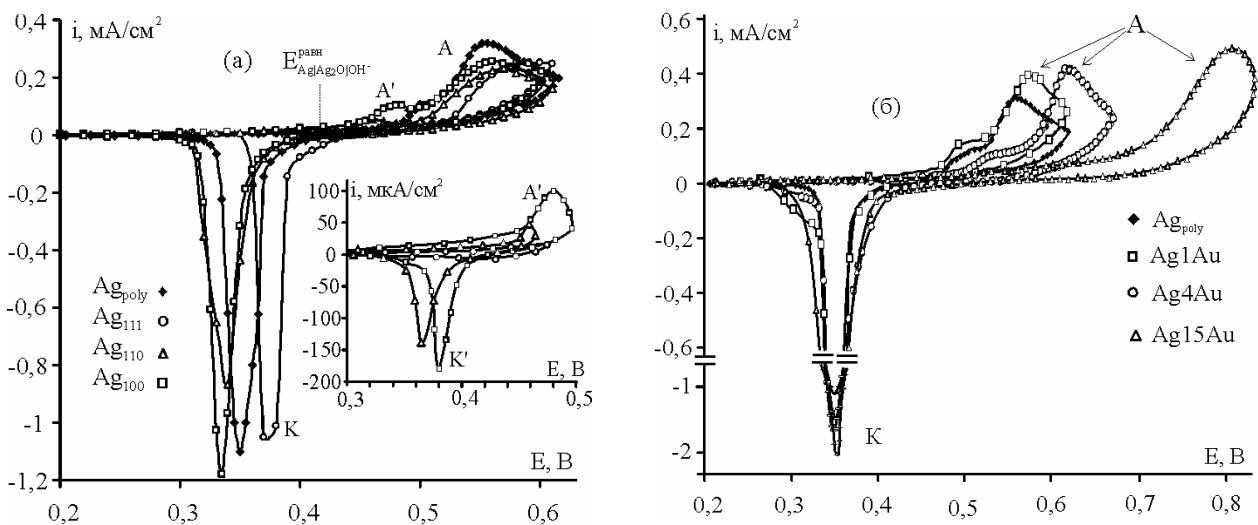


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для серебра-(а) и Ag,Au-сплавов-(б).

получения вольтамперограмм анодные и катодные токи растут, что связано, судя по данным импедансометрии, с увеличением площади поверхности электрода из-за восстановления оксида с образованием мелкодисперсного серебра Ag^* .

При переходе к монокристаллам характер циклограмм меняется: пик А формирования оксида $Ag(I)$ смещается в положительную сторону на $10 \div 30$ мВ, а токи в максимуме немного снижаются. Кроме того, на монокристаллах серебра ярче, чем на Ag_{poly} , проявляется анодный предпик A' , которому отвечает катодный K' . Из величины анодного заряда, прошедшего к моменту достижения потенциала $E_{A'}$ и скорректированного с учетом выхода по току ψ процесса оксидообразования, следует формирование как минимум нескольких монослоев оксида (или гидроксида) $Ag(I)$ (табл. 1). Поскольку адсорбционные пики в системе Ag/OH^- расположены при более отрицательных потенциалах⁴, то можно полагать, что пленка оксида $Ag(I)$ является двухлойной, а потому анодный процесс формирования Ag_2O следует представить в виде:

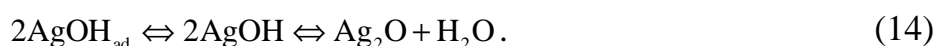
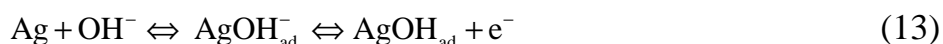


Таблица 1.

Плотность заряда и эффективное число $m_{\text{эф}}$ монослоев оксида $Ag(I)$ при $E_{A'}$.

Параметр	Ag_{100}	Ag_{110}	Ag_{111}
q , мКл/см ²	6,1	5,4	3,0
$m_{\text{эф}}$	20	13	7

Стадия (14) объединяет этапы 2D- и (или) 3D-нуклеации, разрастания зародышей и образование фазы $AgOH$ с ее последующей дегидратацией до Ag_2O . Островковый характер пленки оксида $Ag(I)$ проявляется и на СЭМ-фотографиях (рис. 2).

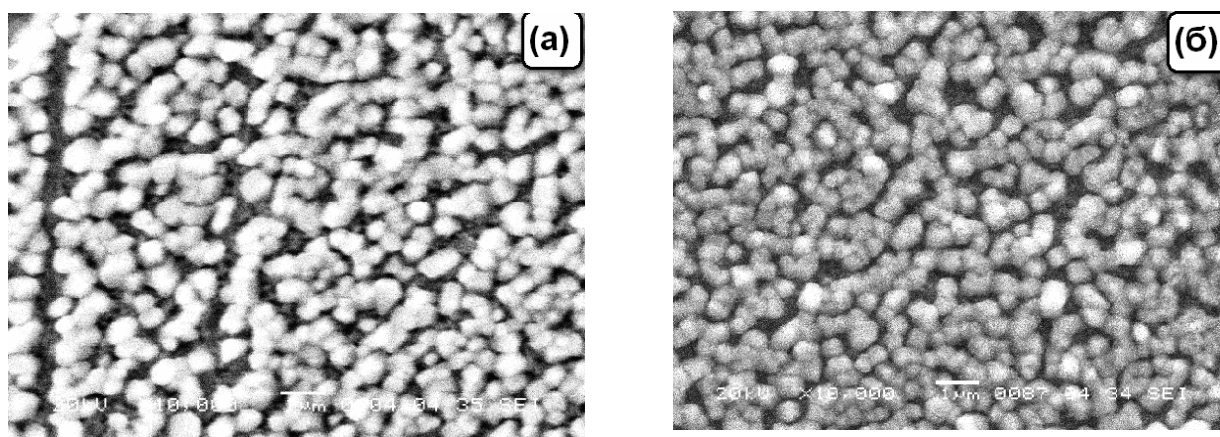


Рис. 2. СЭМ-фотографии ($\times 10^4$) поверхности Ag_{poly} - (а) и Ag_{110} - (б), покрытой оксидом $Ag(I)$ с $L=120$ нм, полученным при $E=0,56$ В.

Введение Au в кристаллическую решетку Ag приводит к облагораживанию потенциала E_A , нарастающему с X_{Au} (рис. 1б). Сдвиг E_A нельзя объяснить уменьшением термодинамической активности серебра в сплаве. Скорее формированию оксида предшествует короткий этап селективного растворения (СР) Ag,Au -сплава, в ходе которого его поверхность заметно обедняется серебром. Характерно, что потенциал пика А на вольтамперограммах, снятых во II и III циклах поляризации сплавов, тот же, что и для серебра, ибо относится к Ag^* .

⁴ Савинова Е.Р. // Автореф. дисс... докт. хим. наук, Новосибирск, 2006. - 32 с.

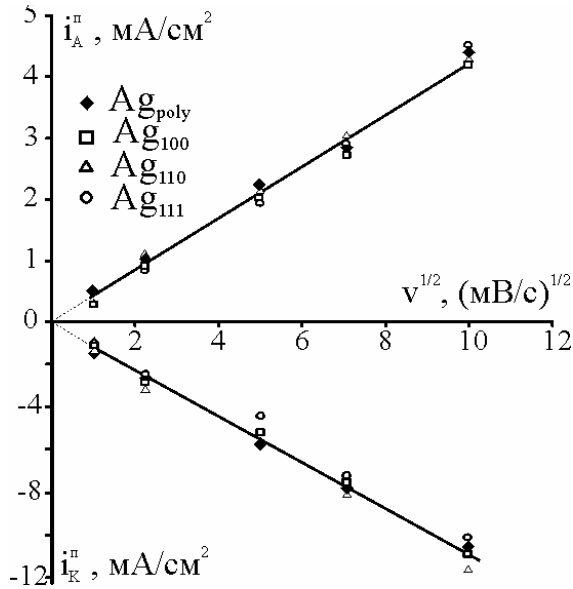


Рис. 3. Пиковые токи в координатах Рэндлса-Шевчика (1 цикл поляризации).

рах пленки оксида Ag(I), заполненных раствором электролита. На то же косвенно указывает и совпадение участков хроноамперограмм, полученных к моменту формирования достаточно протяженной пленки оксида Ag(I) на различных монокристаллах (рис. 4а), как и независимость i_A от состава Ag,Au-сплава (рис. 4б); сами i_A, t -кривые линейны в коттрелевских координатах и экстраполируются в ноль при $t^{-1/2} \rightarrow 0$ в соответствии с критериями нестационарной диффузионной кинетики.

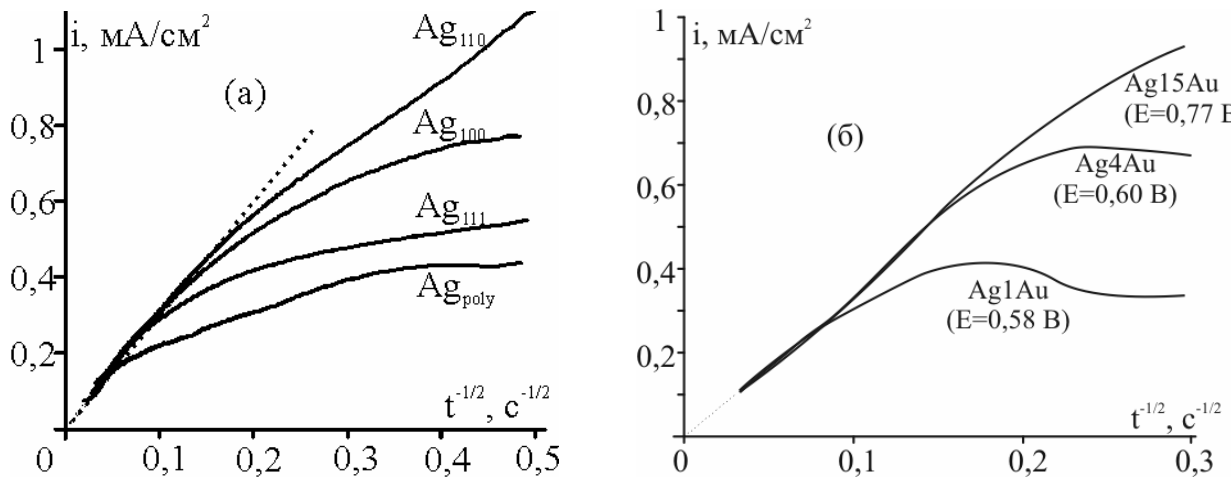


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы серебра и Ag,Au-сплавов в 0,1 М КОН.

Возможность саморастворения оксида Ag(I) в щелочной среде, как и вероятность растворения серебра сквозь дефекты пленки не позволяют оценивать ее толщину кулонометрически, требуя определения выхода по току ψ процесса оксидообразования. Для определения ψ на стационарном Ag-электроде после анодной поляризации проводили катодное восстановление оксида в "свежем" растворе, не содержащем Ag^+ . Найдено, что с ростом продолжительности поляризации Ag_{poly} -электрода, а следовательно величины q и толщины пленки, выход по

Для процессов формирования, а также восстановления оксида Ag(I) характерно наличие твердофазно-диффузионных ограничений, причем не только для Ag_{poly} и Ag,Au-сплавов⁵, но и различных монокристаллических граней серебра: зависимости i_A и i_K от $v^{1/2}$ линейны и экстраполируются в начало координат, а влияние гидродинамического режима в растворе на токи практически отсутствует (рис. 3).

Характерно, что роль природы подложки в пиковых токах i_A и i_K не проявляется. Поскольку $i_A \sim D_{Ag^+}^{1/2} \cdot c_{Ag^+}$ (то же и для i_K), электронное строение и структура оксида Ag(I), как будет показано далее, различны на разных монокристаллических гранях, то резонно предположить: массоперенос иона Ag^+ локализован в микропорах

⁵ Кузнецова Т.А. // Автореф. дисс... канд. хим. наук, Воронеж, 2002. - 24 с.

току увеличивается (рис. 5а), стабилизируясь на уровне ~ 90% независимо от потенциала формирования оксида. Неравномерное увеличение ψ с q , особенно в области $q \leq 5$ мКл/см², служит причиной искривления начального участка L, q -зависимости (рис. 5б).

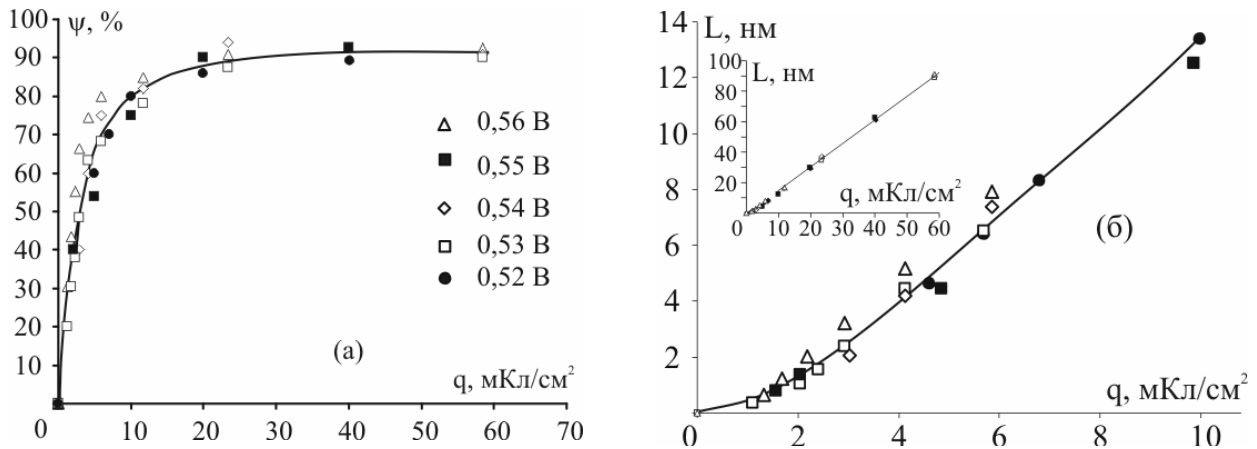


Рис. 5. Влияние анодного заряда на выход по току на Ag_{poly} процесса образования оксида $Ag(I)$ - (а) и толщину оксидной пленки - (б).

Переход к монокристаллическим электродам не приводит к существенным изменениям в форме ψ, q - и L, q -зависимостей, хотя в целом значения ψ и L несколько снижаются (табл. 2). На сплавах ψ в целом также меньше, чем на серебре. Тем не менее сохраняется постепенное возрастание выхода по току с величиной q , что указывает на понижение пористости пленки с толщиной.

Таблица 2.

Выход по току (%) процесса образования оксида $Ag(I)$

q , мКл/см ²	E=0,56 В				Ag1Au _{poly} (E=0,57 В)	Ag4Au _{poly} (E=0,60 В)	Ag15Au _{poly} (E=0,77 В)
	Ag _{poly}	Ag ₁₀₀	Ag ₁₁₀	Ag ₁₁₁			
2	71	50	47	60	33	45	40
3	73	58	56	70	41	64	47
4	79	76	63	76	60	65	46
5	83	89	69	82	65	66	58
7	85	90	77	83	72	70	64

Для более детального выявления кинетики процессов активного растворения серебра, собственно анодного фазообразования, а также химического растворения оксида (токи $I_{акт}$, $I_{фаз}$ и $I_{хим}$ соответственно) разработан метод многоциклового хроноамперометрии ВДЭСК. Токи Ag -диска и кольцевого электрода, на котором поддерживается потенциал E_R восстановления растворимых продуктов ионизации $Ag(I)$, можно представить так:

$$I_D(t) = I_{акт}(t) + I_{фаз}(t) \quad (15)$$

$$I_R(t)/N = I_{акт}(t) + I_{хим}(t) + I_{фон}(t). \quad (16)$$

Здесь N - коэффициент улавливания кольца, а $I_{фон}(t)$ - фоновый ток. Если прерывать поляризацию диска в момент времени t_D , то (16) принимает вид:

$$I_R(t > t_D)/N = I_{хим}(t > t_D) + I_{фон}(t > t_D), \quad (17)$$

поскольку $I_{акт}$ практически мгновенно снижается до нуля. Зная $I_{фон}(t)$ и $I_R(t)$, т.е. определив $I_{хим}(t_D)$ на момент отключения поляризации диска, по (16) можно рас-

считать $I_{акт}(t_D)$, а затем, используя (15), и ток фазообразования $I_{фаз}(t_D)$. Последовательно, от опыта к опыту, увеличивая t_D , можно найти зависимости $I_{акт}$, $I_{фаз}$ и $I_{хим}$ от времени.

Хроноамперограммы диска и кольца, снятые в разных диапазонах E_D , представлены на рис. 6. Изменение тока диска во времени носит монотонный характер

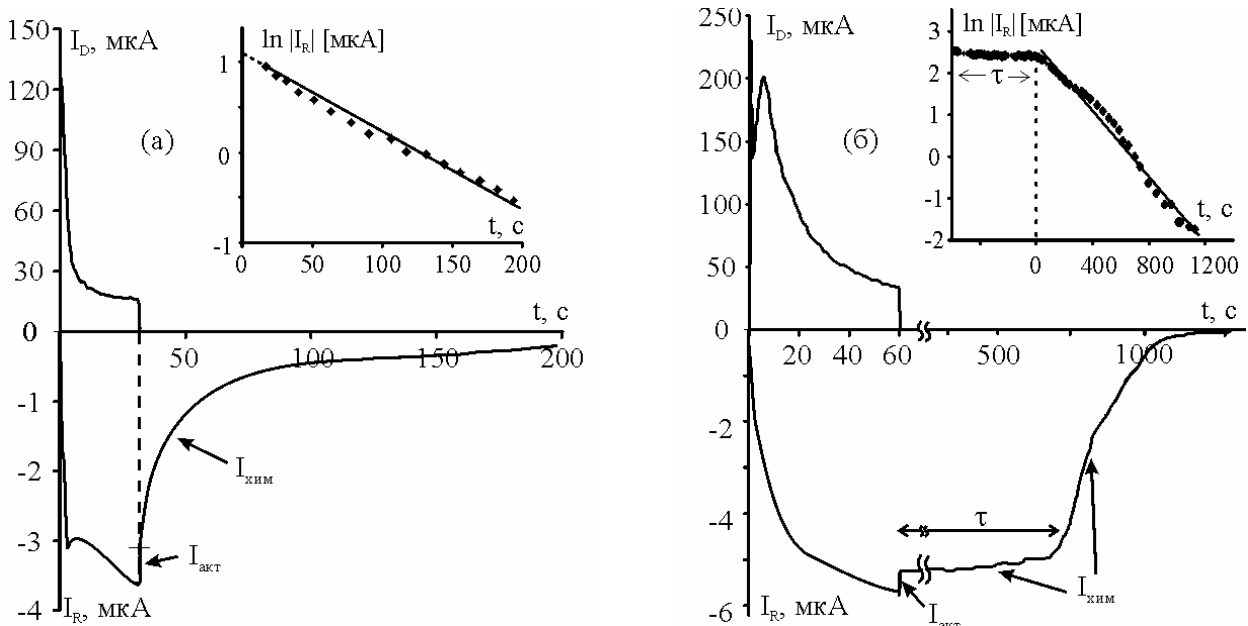


Рис. 6. Типичные хроноамперограммы дискового и кольцевого электродов, полученные при $E_D = 0,54$ (а) и $0,56$ В (б), $n=10$ с⁻¹.

при $E_D = 0,51 \div 0,54$ В; для $E_D = 0,55 \div 0,56$ В характерно наличие нуклеационного пика. После резкого спада значения I_D устанавливаются на некоем квазистационарном уровне, причем во всем временном интервале токи Ag-диска увеличиваются с ростом E_D , соответственно возрастают и токи кольца. После прекращения поляризации диска характер изменения тока кольца I_R , теперь отражающего лишь скорость растворения оксида, совершенно разный в зависимости от того, при каком потенциале и сколько времени осуществлялась поляризация Ag-диска.

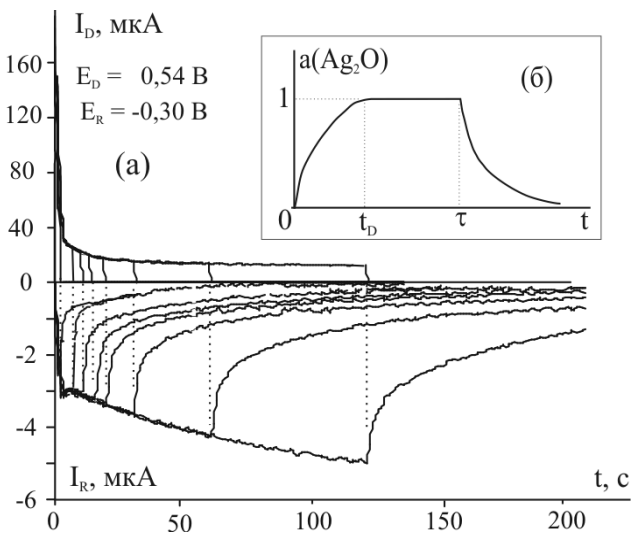


Рис. 7. Многоциклическая хроноамперограмма диска и кольца при разных t_D

каком потенциале и сколько времени осуществлялась поляризация Ag-диска.

На рис. 7 приведена типичная многоциклическая хроноамперограмма диска и кольца, в данном случае состоящая из 8 циклов. В каждом из них последовательно менялась длительность поляризации диска t_D , а соответственно было разным и время выхода тока кольцевого электрода на уровень фонового, что указывало на полное растворение оксида.

Из рассмотрения рассчитанных по (15)-(17) парциальных токов видно, что скорость фазообразования $i_{фаз}$ увеличивается с ростом E (рис. 8а), проходя через типичный нуклеационный максимум, который на I_D, t -зависимости не всегда выявлялся. При невысоких потенциалах диска ($0,53 \div 0,54$ В) $i_{фаз}$ быстро спадает,

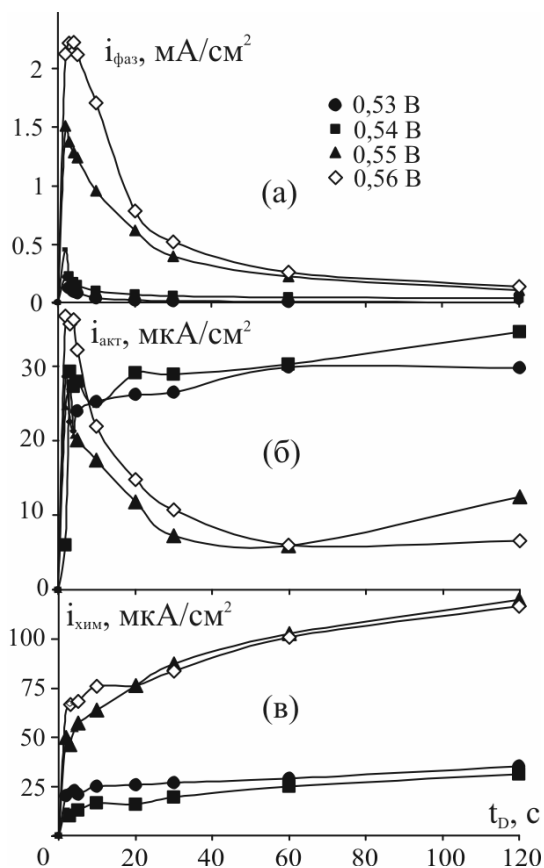


Рис. 8. Изменение во времени скоростей процессов фазообразования (а), активного растворения серебра (б) и растворения оксида Ag(I) (в) при разных E_D .

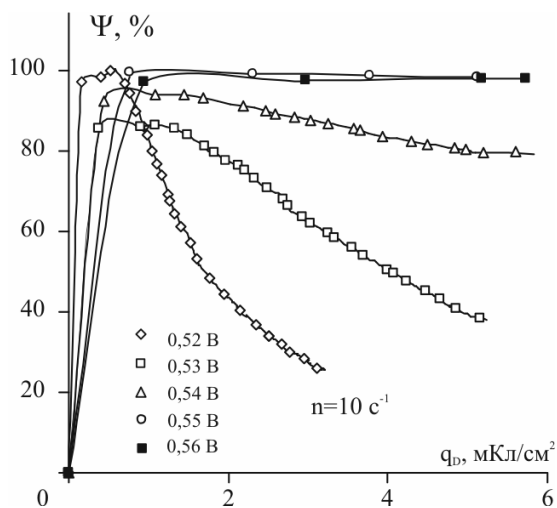


Рис. 9. Выходы по току процесса формирования оксида Ag(I) на поликристаллическом Ag-ВДЭ при различных потенциалах диска.

при этом ток диска почти полностью определяется активным растворением серебра, скорость которого относительно высока (рис. 8б). Эта ситуация, на наш взгляд, отвечает формированию очень тонкой микропористой или островковой пленки оксида, не препятствующей доступу растворимых продуктов ионизации диска к кольцу. Скорость химического растворения оксидной пленки при этих потенциалах остается практически неизменной (рис. 8в).

Качественно иная картина наблюдается при повышении E_D до значений $0,55 \div 0,56$ В, отвечающих достижению пика на вольтамперограмме. Скорость фазообразования теперь значительно выше, в то время как растворение серебра резко замедляется. В этих условиях фиксируемый кольцом ток определяется, в основном, растворением пленки.

Сопоставление заряда $q_{\text{фаз}}$, пошедшего на фазообразование, с общим зарядом q_D , протекающим через дисковый электрод, позволяет оценить выход по току реакции оксидообразования $\psi = q_{\text{фаз}}/q_D$ (рис. 9). При невысоких E_D имеется область зарядов, в которой $\psi \sim 100\%$, т.к. при малых временах $i_{\text{фаз}} \gg i_{\text{акт}} + i_{\text{хим}}$. Однако с ростом t_D , а значит и q_D , величина ψ начинает снижаться из-за резкого спада $i_{\text{фаз}}$ и продолжающегося активного растворения серебра сквозь поры пленки. И только по мере увеличения E_D до $0,55 \div 0,56$ В картина меняется: выход по току, достигнув 100%, далее не меняется, ибо активное растворение серебра фактически исключено.

Для обоснования характера изменения во времени тока кольца обратимся к представлениям о величине термодинамической активности пленочной фазы, находящейся на инородной подложке⁶. Применительно к оксиду Ag_2O , анодно сформированному на поверхности серебра к моменту времени t_D , можно записать:

⁶ Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии // М. : Химия, 1982. - 264с.

$$a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t_D) = a_{\text{Ag}_2\text{O}}^\infty \left\{ 1 - \exp \left[-\gamma(q_{\text{фаз}}(t_D) - q_{\text{хим}}(t_D)) \right] \right\}. \quad (18)$$

Здесь $q_{\text{хим}}$ - заряд, не превышающий $q_{\text{фаз}}$ и эквивалентный количеству (в моль) растворившегося оксида $n_{\text{Ag}_2\text{O}}(t_D)$, а γ - коэффициент. Если $\gamma(q_{\text{фаз}} - q_{\text{хим}}) \gg 1$, то $a_{\text{Ag}_2\text{O}} \approx a_{\text{Ag}_2\text{O}}^\infty = 1$. Напротив, когда $\gamma(q_{\text{фаз}} - q_{\text{хим}}) \ll 1$, то $a_{\text{Ag}_2\text{O}} \sim \gamma(q_{\text{фаз}} - q_{\text{хим}})$ и может быть весьма малой.

После завершения поляризации диска химическое растворение оксида способно привести, на определенном этапе, к спаду активности Ag_2O :

$$a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t) = a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t_D) \exp \left[-\gamma q_{\text{хим}}(t) \right]. \quad (19)$$

Здесь $t \geq t_D + \tau$, где τ - период времени, в течении которого $a_{\text{Ag}_2\text{O}}$ остается близким к единице; если на момент t_D значение $a_{\text{Ag}_2\text{O}} < 1$, то $\tau=0$. Характер возможных изменений в активности оксида Ag(I) отражен на рис. 7б. Поскольку растворение Ag_2O идет с образованием $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, то $I_{\text{хим}} = 2FS_D v_{\text{хим}} = 2FS_D k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\rightarrow} c_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t)$. С учетом (17) и (19) ток кольца на участке спада определяется выражением:

$$I_R(t) = 2FNS_D k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\rightarrow} c_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t_D) \exp \left[-\gamma q_{\text{хим}}(t) \right], \quad (20)$$

где $k_{\text{Ag}_2\text{O}}$ - константа скорости реакции растворения Ag_2O , а S_D - площадь диска.

После ряда преобразований и в приближении $k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}} t \ll 1$:

$$\ln I_R(t) \approx \ln I_R(0) - k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}} \cdot t. \quad (21)$$

Графический анализ I_R, t -зависимости по (21) подтвердил ее линейность (врезки на рис. 6а и 6б), а также позволил найти $k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}} = 2\gamma F k_{\text{Ag}_2\text{O}} c_{\text{OH}^-}^2 a_{\text{Ag}_2\text{O}}(t_D)$. Этот коэффициент практически не зависит от E_D (табл. 3), что прямо указывает на постоянство $k_{\text{Ag}_2\text{O}}$ в соответствии с предположением о химической природе растворения оксида. Показательно, что значения $k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}}$, а значит и $k_{\text{Ag}_2\text{O}}$, найденные при малых и повышенных t_D , существенно разные, что косвенно подтверждает вывод о двухслойной природе пленки оксида Ag(I) .

Таблица 3.

Зависимость $I_R(t_D)$, мкА и $k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}}$, с^{-1} от потенциала и длительности формирования Ag_2O

$t_D, \text{с}$	$E_D, \text{В}$					
	0,52		0,53		0,54	
	$I_R(t_D)$	$k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}}$	$I_R(t_D)$	$k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}}$	$I_R(t_D)$	$k_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{эф}}$
10	-2,1	0,0103	-3,9	0,0102	-3,0	0,0101
20	-2,3	0,0114	-4,4	0,0098	-3,3	0,0086
30	-3,3	0,0137	-4,6	0,0068	-3,7	0,0073
60	-2,9	0,0049	-5,6	0,0063	-4,4	0,0058
120	-4,1	0,0037	-6,9	0,0052	-5,9	0,0064

Глава 5. Характеристики полупроводникового оксида Ag_2O : данные фотоэлектрохимических исследований.

Фототок. Его положительный знак указывает, что Ag_2O , сформированный на всех изученных подложках характеризуется n-типом проводимости. По мере роста q и утолщения пленки оксида на Ag_{poly} , амплитуда ФТ увеличивается (рис. 10а). Исходя из допущения, что $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$ и α не меняются с толщиной пленки, оба параметра получены численным расчетом по (9) (табл. 4). Здесь же приведены

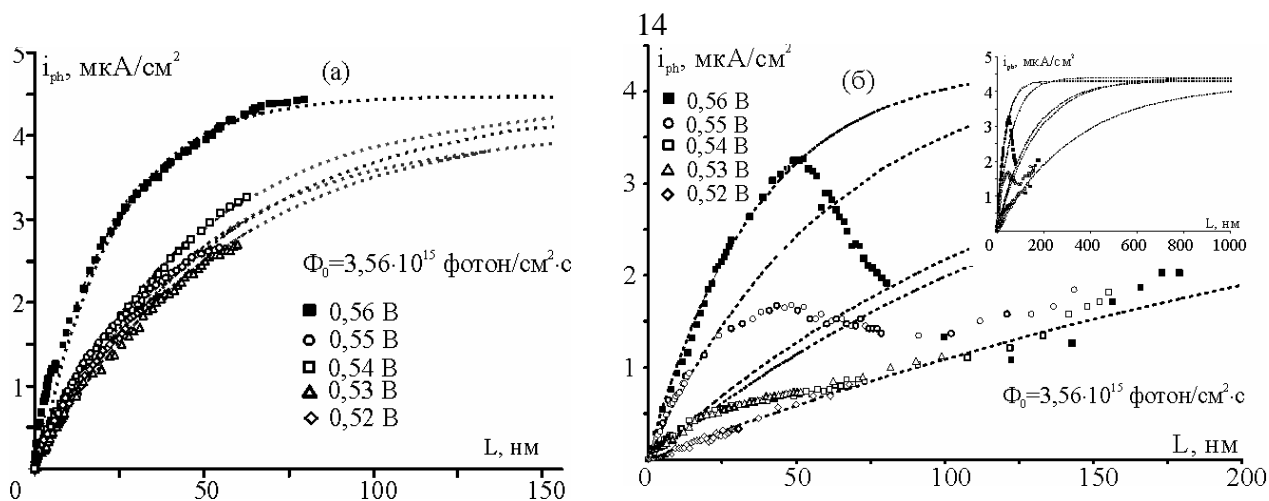


Рис. 10. Изменение фототока с толщиной оксида Ag(I) на Ag_{poly}- (а) и Ag₁₀₀- (б).

значения W , найденные экстраполяцией $i_{ph,t}$ -зависимости к величине i_{ph}^{max} , отвечающей исчезновению влияния L на ФТ. Полагали, что W отвечает такой толщине оксидной пленки, при которой отношение $i_{ph}(L) / i_{ph}^{max} = 0,99$. Принимая, что $\epsilon_{Ag_2O} = 11^7$, а $E_{fb}(Ag_2O) = 0,33 \text{ В}^8$, из формулы $W = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}| / eN_D}$ рассчитывали N_D , а зная i_{ph}^{max} , оценивали параметр $\eta f(1 - R_{отр}^{внеш})$.

Таблица 4.

Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Ag₂O на Ag_{poly} от потенциала его формирования при $\lambda = 470 \text{ нм}$ и $\Phi_0 = 3,56 \cdot 10^{15} \text{ фотон/с}\cdot\text{см}^2$

Параметр	0,52 В	0,53 В	0,54 В	0,55 В	0,56 В
i_{ph}^{max} , мкА/см ²	4,4	4,2	4,3	4,0	4,4
$\eta f(1 - R_{отр}^{внеш}) \cdot 10^4$	77	73	75	70	77
$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	0,90	0,90	1,08	1,10	2,30
α^{-1} , нм	111	111	93	91	43,5
W , нм	256	256	213	209	100
$N_D \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	2,83	2,98	4,51	4,90	22,4
L_D , нм	74,3	72,5	58,9	56,5	26,4
αL_D	0,67	0,65	0,63	0,62	0,61

Значение i_{ph}^{max} практически не зависит от потенциала формирования Ag₂O (табл. 4), что указывает на отсутствие влияния E на параметр $\eta f(1 - R_{отр}^{внеш})$. Если принять $\eta = 1$, а $f = 1$, то формально приходим к очень высокому значению $R_{отр}^{внеш} \sim 0,9926$, что весьма маловероятно. Скорее $f \ll 1$ из-за малой скорости электрохимического процесса ассимиляции дырок на границе Ag₂O с раствором в сравнении со скоростью их объемной или поверхностной рекомбинации.

Из рис. 10 и табл. 4 следует, что $L < W$. Однако т.к. L_D в 3÷4 раза меньше, чем ширина ОПЗ, то соотношение между L и L_D может быть как больше, так и меньше единицы, в зависимости от толщины пленки. Последняя сопоставима с глубиной оптического поглощения α^{-1} , что означает: оптически активной является вся фаза оксида Ag(I).

⁷ Chatterjee K., Banerjee S., Chakravorty D. // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66, № 8. - P. 854211-854287

⁸ Jiang Z.Y., Huang S.Y., Qian B. // Electrochimica Acta. - 1994. - V. 39, № 16. - P. 2465-2470

Переход от Ag_{poly} к Ag_{100} сохраняет зависимость i_{ph} от L (рис. 10б), позволяя считать пленку тонкой; для остальных граней картина схожа. Однако характер этой зависимости довольно резко меняется с потенциалом формирования пленки. При малых E ($0,52 \div 0,54$ В) фототок монотонно растет с увеличением толщины Ag_2O . Но при более высоких потенциалах ($0,55-0,56$ В) начальное увеличение ФТ с толщиной Ag_2O сменяется его спадом, причем максимум фототока смещается в сторону больших толщин в ряду $Ag_{100} \rightarrow Ag_{111} \rightarrow Ag_{110}$.

Основой для проведения численных расчетов по (9) величин α и i_{ph}^{max} служил начальный участок i_{ph}, L -зависимости. Коэффициент оптического поглощения α для оксида $Ag(I)$, сформированного на монокристаллической подложке, заметно меньше по сравнению с поликристаллом (табл. 5). Рост E в диапазоне $0,52 \div 0,54$ В слабо влияет на α , однако дальнейшее увеличение потенциала на 10 мВ вызывает резкое увеличение коэффициента поглощения, свидетельствуя об изменении структуры формирующегося оксида.

Таблица 5.

Коэффициент поглощения (при $\lambda=470$ нм), ширина ОПЗ и концентрация донорных дефектов в оксиде $Ag(I)$

E, В	$\alpha \cdot 10^{-5}$, 1/см			W, нм			$N_D \cdot 10^{-14}$, см ⁻³		
	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}
0,52	0,08	0,12	0,13	2875	1917	1769	0,224	0,50	0,591
0,53	0,11	0,30	0,13	2091	767	1769	0,445	3,31	0,622
0,54	0,06	0,35	0,18	3833	657	1278	0,139	4,73	1,25
0,55	0,38	0,8	0,8	605	288	288	5,85	25,9	25,9
0,56	0,7	1,4	1,0	329	164	230	20,7	83,0	42,3

Ширина ОПЗ в оксиде $Ag(I)$, полученном на монокристаллах Ag при небольших потенциалах, значительно, почти на порядок больше, чем на Ag_{poly} , а тенденция снижения W , как и L_D , с потенциалом (табл. 6) гораздо более четкая. Отметим, что концентрация донорных дефектов в оксиде $Ag(I)$ почти в 10 раз меньше, чем в оксидной пленке на поликристалле, т.е. на Ag_{poly} формируются пленки Ag_2O более упорядоченной структуры.

Таблица 6.

Дебаевская длина экранирования и параметры $\eta f(1 - R_{отр}^{внеш})$ и αL_D для оксида $Ag(I)$

E, В	$\eta f(1 - R_{отр}^{внеш}) \cdot 10^4$			L_D , нм			αL_D		
	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}	Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}
0,52	70	74	72	837	559	515	0,67	0,67	0,67
0,53	77	77	75	593	217	502	0,65	0,65	0,65
0,54	72	75	74	1061	182	354	0,64	0,64	0,64
0,55	75	77	75	163	78	78	0,62	0,60	0,62
0,56	77	75	79	87	43	61	0,61	0,60	0,61

Показательно, что произведение αL_D , почти не меняющееся с потенциалом, то же, что и для оксида $Ag(I)$ на Ag_{poly} , т.к. снижение α компенсируется ростом L_D . Параметр $\eta f(1 - R_{отр}^{внеш})$ почти не меняется при смене грани и изменении E , а значит останется неизменным и произведение множителя f на $(1 - R_{отр}^{внеш})$.

Пленки оксида $Ag(I)$, сформированные на Ag, Au -сплавах при потенциалах пика $i, E(t)$ -кривой, в целом характеризуются меньшими значениями фототоков, которые к тому же снижаются с ростом содержания золота в сплаве, оставаясь положительными. Увеличение X_{Au} приводит к резкому уменьшению коэффициента

α , ширина ОПЗ существенно возрастает, а концентрация донорных дефектов в пленке оксида заметно падает (табл. 7), т.е. на сплавах Ag-Au пленка Ag_2O более стехиометрична, чем на чистом серебре, что достаточно неожиданно.

Таблица 7.

Оптические и структурные характеристики Ag_2O на Ag,Au-сплавах

X_{Au} , ат.%	E, В	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см^{-1}	W, нм	$N_D \cdot 10^{-12}$, см^{-3}	$\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}}) \cdot 10^4$	L_D , нм	αL_D
1	0,58	0,3	767	414	70	194	0,58
4	0,6	0,1	2300	49,7	72	570	0,57
15	0,77	0,009	25556	0,66	72	4870	0,44

В то же время характеристики отражения света на границе оксид/раствор и параметр f электрохимической реакции потребления дырок, входящий в произведение $\eta f(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внеш}})$, практически те же, что у пленок Ag_2O , полученном на поли- и монокристаллах серебра. Дебаевская длина L_D , оставаясь заметно меньше W , тем не менее также заметно увеличивается с ростом X_{Au} , а поглощение света с $\lambda=470$ нм достаточно сильное, поскольку произведение αL_D остается близким к единице.

Спектроскопия фототока на Ag и Ag,Au-сплавах. Зависимости ФТ от толщины пленки при $\lambda=385 \div 875$ нм, $E=0,56$ В и $\Phi_0=3,56 \cdot 10^{15}$ фотон/с· см^2 схожи, что позволяет оценить значение α и построить спектральную зависимость (рис. 11). Средний пик ($\lambda=470$ нм) отвечает, как можно предположить, области собственного поглощения; природа побочных пиков в настоящее время неясна.

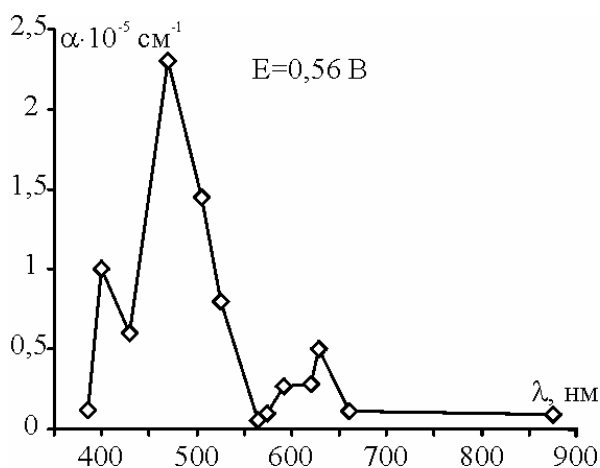


Рис. 11. Зависимость коэффициента поглощения в пленке Ag_2O на Ag_{poly} от длины волны.

По известной связи коэффициента α с ν определена ширина запрещенной зоны E_{bg} , равная 2,32 эВ - для прямых и 2,13 эВ - для непрямых оптических переходов. Спектральные зависимости фототока, генерируемого в системах $\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{\text{hkl}}$ и $\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag-Au}$ также характеризуются наличием трех максимумов. Будучи перестроенными в координатах, критериальных для прямых и непрямых переходов, они иллюстрируют лучшую линейность в случае прямых; соответствующие данные отражены на рис. 12.

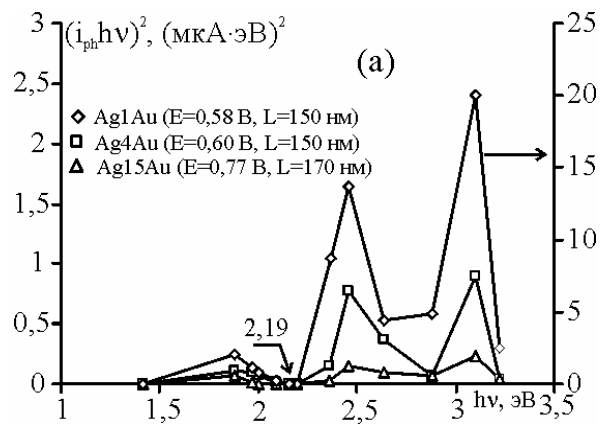
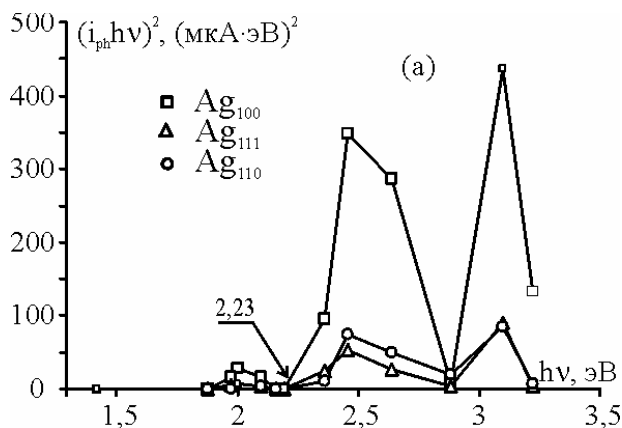


Рис. 12. Спектральная зависимость фототока в оксиде Ag(I) на монокристаллах-(а) и сплавах серебра-(б).

Ширина запрещенной зоны для прямых оптических переходов в Ag_2O , сформированном на Ag_{hkl} составляет 2,23 эВ, при этом роль кристаллической грани не выявляется. Значение E_{bg} для Ag, Au -сплавов не зависит от X_{Au} и равно 2,19 эВ.

Фотопотенциал. При освещении оксидных пленок Ag_2O различной толщины, потенциостатически сформированных на Ag_{poly} -электроде, после отключения поляризации фиксируется снижающийся во времени отрицательный ФП, причем вне зависимости от E , интенсивности излучения и величины анодного заряда, отвечающего интервалу $L=2\div 200$ нм (рис. 13). Значительная часть зависимости ФП от t вполне удовлетворительно, с коэффициентом корреляции $\sim 0,99$, линеаризуется в координатах (рис. 14), отвечающих формально-кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка:

$$\ln [E_{\text{ph}}(t) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] = \ln [E_{\text{ph}}(0) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] - kt. \quad (22)$$

Здесь $E_{\text{ph}}(0)$ и $E_{\text{ph}}^{\text{st}}$ - амплитуда ФП на момент отключения поляризации и при достижении квазистационарного уровня, k - константа скорости, связанная с характеристическим временем процесса τ_{ph} соотношением: $\tau_{\text{ph}} = k^{-1}$.

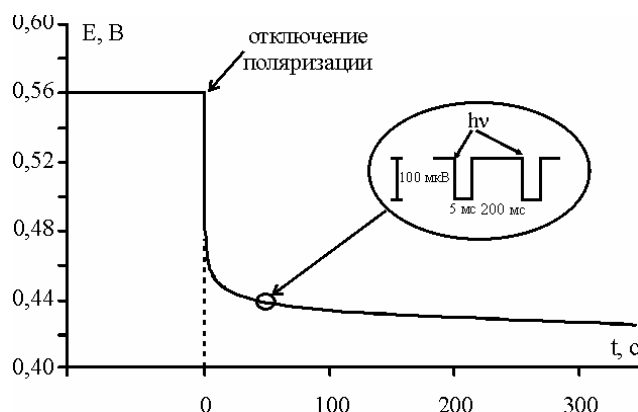


Рис. 13. Хронопотенциограмма Ag_{poly} -электрода в 0,1 М КОН при $q=7$ мКл/см², $\lambda=470$ нм, $\Phi_0=3,56 \cdot 10^{15}$ фотон/см²·с.

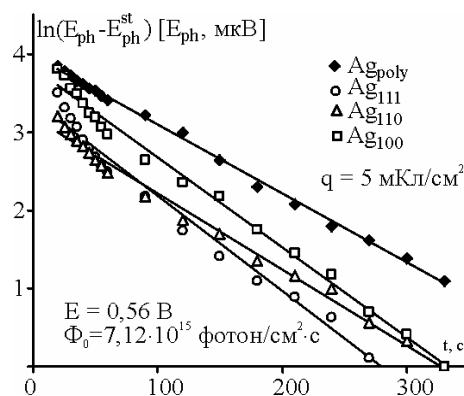


Рис. 14. Спад фотопотенциала во времени после отключения поляризации.

Важно, что в том же интервале времени, снижение электродного потенциала E описывается иным законом:

$$E(t) = E|_{t=1c} - \text{const} \cdot \ln(t/\tau_E), \quad (23)$$

где τ_E - характеристическое время спада электродного потенциала, т.к. $\tau_E \ll \tau_{\text{ph}}$, то можно считать, что нестационарность E_{ph} и E обусловлена разными физико-химическими процессами.

Поскольку амплитуда ФП сильно зависит от толщины анодной пленки, а также учитывая результаты, полученные с ВДЭСК, можно с уверенностью полагать, что снижение E_{ph} во времени обусловлено утончением пленки оксида в ходе его химического растворения в соответствии с кинетическим уравнением $dL/dt = -kL$.

Для оксида Ag(I) , сформированного на монокристаллах Ag_{100} , Ag_{110} и Ag_{111} , также характерен отрицательный ФП; сохраняется и форма зависимости E_{ph} от t (рис. 14), однако амплитуда фотопотенциала снижена во всем временном интервале в сравнении с поликристаллической подложкой.

Независимо от ориентации грани, потенциала формирования, мощности светового потока и длины волны, обнаружено значительное влияние толщины пленки оксида Ag_2O на амплитуду фотоотклика, генерируемого при освещении. При этом

экспериментальная зависимость $E_{ph}(0)$ от L^2 , в полном соответствии с (10), оказалась линейной (рис. 15а) как и от Φ_0 (рис. 15б).

Представив (10) в несколько ином виде:

$$E_{ph} \approx - \frac{2e\Phi_0\eta f (1 - R_{отр}^{внеш}) \alpha L^2}{\sigma_n} e^{\frac{e(E-E_{fb})}{kT}} \quad (24)$$

и используя оптические характеристики оксидной пленки, полученные в измерениях ФТ, по наклону данной зависимости определена парциальная электронная фотопроводимость σ_n в пленке Ag_2O (табл. 8). Там же приведены данные о подвижности электронов μ_n , полученные с учетом найденных ранее значений N_D .

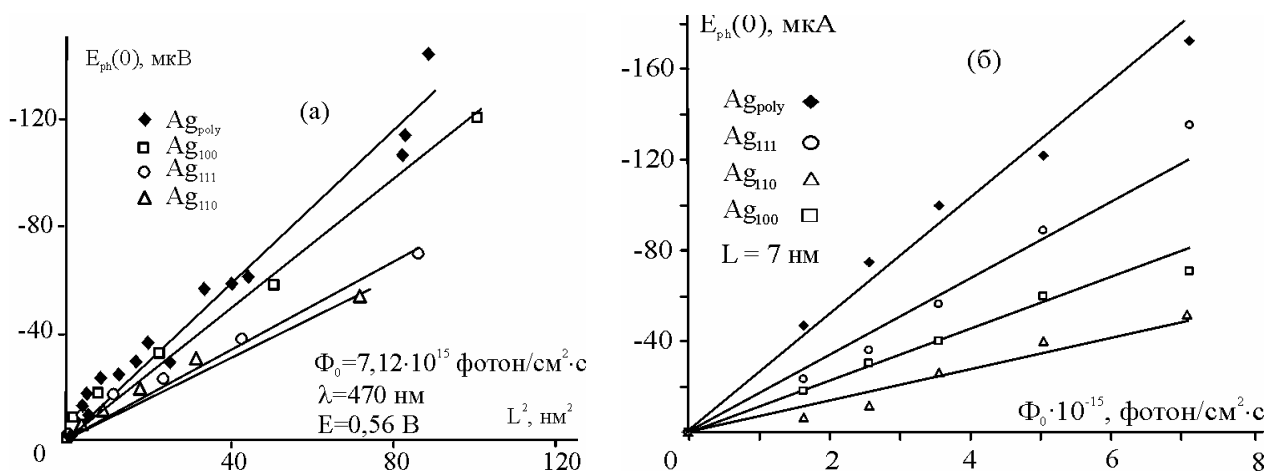


Рис. 15. Зависимость ФП от толщины пленки Ag_2O и величины светового потока.

Таблица 8.

Парциальная электронная фотопроводимость σ_n и подвижность электронов μ_n

Электрод	Ag_{poly}			Ag_{110}	Ag_{100}	Ag_{111}	Ag_{1Au}	Ag_{4Au}	Ag_{15Au}
E, V	0,54	0,55	0,56	0,56	0,58	0,60	0,58	0,60	0,77
$\sigma_n \cdot 10^5, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	2,3	3,1	9,8	4,8	2,19	0,43	2,19	0,43	222
$\mu_n \cdot 10^2, \text{cm}^2/\text{c} \cdot V$	3,21	3,96	2,73	14,5	33,1	53,7	33,1	53,7	-

Видно, что в оксиде постоянной толщины, сформированном на поликристаллическом серебре, парциальная электронная фотопроводимость несколько увеличивается с ростом потенциала формирования оксидной пленки. Поскольку μ_n меняется в гораздо меньшей степени, причем не систематично, то можно полагать, что некоторый рост σ_n с E связан именно с увеличением концентрации донорных дефектов. Заметим, в этой связи, что при биполярной, в целом, фотопроводимости оксида n-типа, когда $\sigma = \sigma_p + \sigma_n$, доминирующий вклад в суммарный миграционный поток в ОПЗ, возникающий при освещении оксида, вносят неосновные носители. Расчет же по (24) приводит к значениям σ_n , которые в принципе не могут быть сопоставлены с объемной электропроводностью оксида $Ag(I)$, определяемой основными носителями.

Переход от оксидов $Ag(I)$, сформированных при $E=0,56 V$ на поликристаллической подложки к монокристаллам той же толщины показывает, что σ_n , несколько снижается, но при этом растет подвижность электронов μ_n в ОПЗ оксида.

Формирование оксида серебра на Ag, Au -сплавах для измерений ФП проводили при потенциалах основного пика на вольтамперограммах, который облагораживался с увеличением концентрации золота. Во всех случаях ФП отрицателен. Сохраняется и экспоненциальный характер зависимости ФП от t после отключения поляризации. Из линейной E_{ph}, L^2 -зависимости определены значения σ_n и μ_n

(табл. 8). Увеличение концентрации золота в решетке серебра до 4 ат.% приводит к снижению парциальной электронной фотопроводимости σ_n в оксиде более чем в 20 раз, причем главным образом из-за резкого снижения подвижности электронов. Резкий рост σ_n и, особенно μ_n , на Ag15Au едва ли показателен, ибо при $E=0,77$ В уже нельзя исключить формирования AgO.

Спектральная зависимость ФП в Ag_2O , сформированном на поли- и монокристаллах серебра, характеризуется наличием трех пиков; их положение то же, как и на спектрах ФТ. Графическая обработка E_{ph}, hv -зависимости в координатах (12) (рис. 16), дает $E_{bg} = 2,09$ - для прямых и $1,80 \div 1,87$ - для непрямых переходов, при этом форма спектральных характеристик ФП указывает, что доминирующими являются именно прямые межзонные переходы.

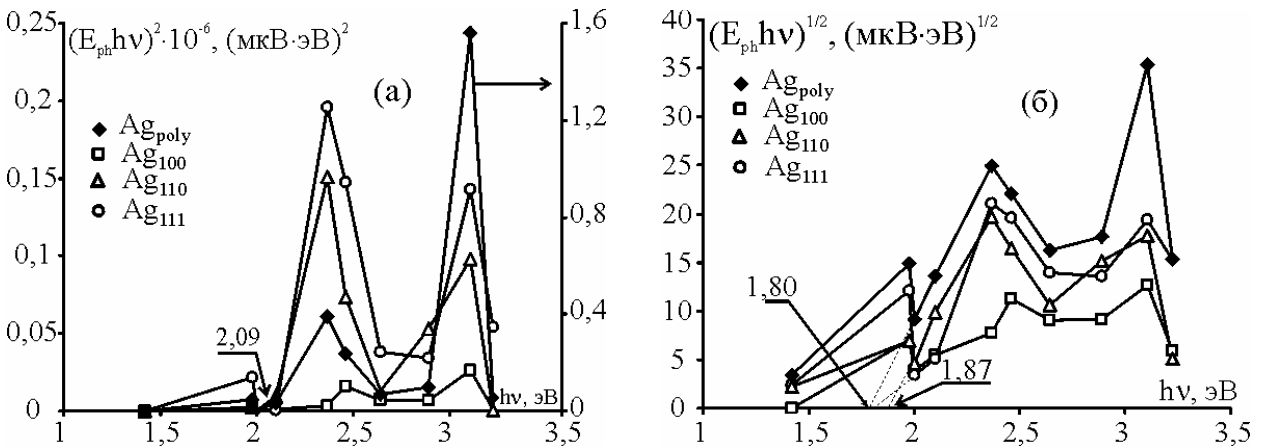


Рис. 16. Спектральная зависимость фотопотенциала в оксиде Ag_2O для прямых-(а) и непрямых-(б) переходов.

Таким образом, судя по характеру изменения структурно-зависимых параметров оксида Ag(I), переход от поли- к монокристаллической Ag-подложке, как и введение в решетку серебра небольшого количества атомов золота ($X_{Au} \leq 4$ ат.%) приводит к заметному структурному упорядочиванию оксидной фазы типа $(Ag_{Ag})_2(Ag_i)_\delta O$ вследствие снижения степени ее отклонения от стехиометричного состава Ag_2O : $\delta = 120 \cdot 10^{-8}$; $1 \div 45 \cdot 10^{-8}$; $0,3 \div 2,2 \cdot 10^{-8}$ для систем $Ag_2O|Ag_{poly}$, $Ag_2O|Ag_{hkl}$ и $Ag_2O|Ag-Au$ соответственно. Вызванное этим уменьшение концентрации донорных дефектов приводит к росту ширины ОПЗ, дебаевской длины, спаду коэффициента оптического поглощения, снижению вклада электронной составляющей фотопроводимости в нанопленке оксида с толщиной $L < W$, а также достаточно заметному росту подвижности основных носителей.

Ориентация кристаллической грани Ag влияет на параметры оксида Ag(I) не только через ретикулярную плотность, но и потенциал формирования. Лишь при $E=0,52$ В, отвечающем наименьшему, среди изученных, сдвигу от $E_{Ag|Ag_2O|OH^-}^{равн}$, можно построить ряды:

$$\alpha(Ag_2O/Ag_{110}) < \alpha(Ag_2O/Ag_{100}) < \alpha(Ag_2O/Ag_{111}) \quad (25a)$$

$$N_D(Ag_2O/Ag_{110}) < N_D(Ag_2O/Ag_{100}) < N_D(Ag_2O/Ag_{111}) \quad (25б)$$

$$W(Ag_2O/Ag_{110}) > W(Ag_2O/Ag_{100}) > W(Ag_2O/Ag_{111}) \quad (25в)$$

$$L_D(Ag_2O/Ag_{110}) > L_D(Ag_2O/Ag_{100}) > L_D(Ag_2O/Ag_{111}), \quad (25г)$$

которые коррелируют с изменением ретикулярной плотности: $[110] < [100] < [111]$. Рост E нарушает данные последовательности, однако теперь ряды по α , N_D , W и L_D совпадают с порядком изменения σ_n и μ_n :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{100}) &< \alpha(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{111}) < \alpha(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{110}) & (26a) \\ N_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{100}) &< N_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{111}) < N_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{110}) & (26б) \\ W(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{100}) &> W(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{111}) > W(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{110}) & (26в) \\ L_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{100}) &> L_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{111}) > L_D(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_{110}), & (26г) \\ \sigma_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{100}) &> \sigma_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{111}) > \sigma_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{110}) & (26д) \\ \mu_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{100}) &< \mu_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{111}) < \mu_n(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_{110}). & (26е) \end{aligned}$$

Точность определения ширины запрещенной зоны в оксиде Ag_2O ($\pm 0,1$ эВ) не столь высока, чтобы надежно судить о влиянии структурного состояния оксида, которое, скорее всего, крайне слабое. Параметры $\eta(1 - R_{\text{отр}}^{\text{внешн}})$ и αL_D не зависят от структуры оксида, задаваемой природой подложки.

Тот факт, что практически все структурно-зависимые характеристики наноразмерной фазы Ag_2O четко связаны с состоянием границы раздела оксид/металл, в частности ее кристаллическим строением и химической неоднородностью, приводит к двум важным заключениям:

- анодное образование оксида Ag(I) в щелочной среде на серебре является результатом первичной реакции, а не итогом двухэтапного процесса “растворение/осаждение”;
- фототок и фотопотенциал, генерируемые в оксиде Ag(I) , главным образом связаны с объемными, а не поверхностными энергетическими уровнями.

Основные выводы:

- Оксид Ag(I) , образующийся в I цикле анодной поляризации на монокристаллических гранях серебра, как и Ag,Au -сплавах ($X_{\text{Au}} \leq 15$ ат.%), является бислойным. Кинетика роста наноразмерных пленок оксида Ag(I) на всех изученных электродных системах является твердофазно-диффузионной; скорость-определяющий массоперенос связан с фазой оксида, предположительно протекая по микропорам. Зависимость выхода по току ψ процесса анодного образования оксида Ag(I) на статичном электроде от величины пропущенного заряда q характеризуется резким ростом ψ с постепенным выходом на стационарный уровень. Различия в ψ для Ag_{poly} и Ag_{hkl} незначительны, но при переходе к Ag,Au -сплавам величина ψ несколько падает.
- Токи активного растворения серебра и образования оксида Ag(I) не чувствительны к скорости вращения дискового электрода. Эффективная константа скорости процесса растворения пленки Ag_2O не зависит от потенциала, что указывает на его химическую природу.
- Теоретически показано, что если оксидная пленка характеризуется достаточно высоким уровнем оптического поглощения ($\alpha L_D \sim 1$), а ее толщина L меньше ширины ОПЗ, то фототок i_{ph} и фотопотенциал E_{ph} должны увеличиваться с толщиной, причем по-разному: $i_{\text{ph}} \sim L$, а $E_{\text{ph}} \sim L^2$. Учет возможности рекомбинации неосновных носителей, как и ограничений по скорости процессов их ассимиляции на границе оксид|раствор не меняет вида этих зависимостей.
- Использование набора монохроматических ($\Delta\lambda/\lambda < 0,01$) светодиодов, возможностей полосовой фильтрации и цифровой обработки сигнала фотоотклика, а также Фурье-анализ структуры его шумовой компоненты позволяет реализовать методы *in situ* спектроскопии ФТ и ФП (в дискретном варианте перестройки длины волны) с чувствительностью по $i_{\text{ph}} \sim 20$ нА, а по $E_{\text{ph}} \sim 3 \div 5$ мкВ. По знаку i_{ph} и E_{ph} установлен n-тип проводимости оксида Ag(I) , анодно сформированного на Ag_{poly} , Ag_{100} , Ag_{110} , Ag_{111} и Ag-Au ($1 \div 15$ ат.% Au), характеризуемого различной концентрацией

цией донорных дефектов, предположительно атомов Ag в междоузлиях решетки. Фотогенерация электронно-дырочной пары в оксиде Ag₂O скорее происходит по механизму прямого, чем непрямого межзонного перехода.

- Эффект снижения фотопотенциала в системе Ag₂O|Ag после прекращения поляризации обусловлен химическим растворением пленки оксида, что подтверждено совпадением констант скоростей этого процесса ($\sim 3\div 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), полученных в опытах по спаду ФП и экспериментах с многоциклового хроноамперометрией ВДЭСК.

- Переход от поли- к монокристаллическому серебру, как и введение в его решетку небольшого количества атомов золота ($X_{\text{Au}} \leq 4 \text{ ат.}\%$) приводят к заметному структурному упорядочиванию оксидной фазы из-за снижения степени ее отклонения от стехиометричного состава Ag₂O. Последнее служит причиной уменьшения концентрации донорных дефектов N_D и коэффициента оптического поглощения α , роста ширины ОПЗ W и дебаевской длины L_D , снижения вклада электронной составляющей фотопроводимости σ_n в нанопленке оксида при одновременном росте μ_n - подвижности основных носителей, а также слабого снижения ширины запрещенной зоны E_{bg} . Рост анодного потенциала формирования оксида Ag(I) приводит к увеличению степени структурного разупорядочивания оксидной фазы.

- Структурно-зависимые параметры оксида Ag(I) (α , N_D , W и L_D) дополнительно зависят не только от ориентации кристаллической грани серебра, но и от потенциала формирования пленки. Тем не менее, при $E=0,52 \text{ В}$, отвечающем наименьшему, среди изученных, сдвигу от $E_{\text{Ag|Ag}_2\text{O|Ag}}^{\text{равн}}$, можно выстроить ряды изменения данных характеристик, коррелирующие с рядом ретикулярной плотности: $[110] < [100] < [111]$. При более высоких потенциалах увеличение (или спад) значений α , N_D , W и L_D , а также σ_n и μ_n остается связанным с типом кристаллической грани, но в иной последовательности: $[100] > [111] > [110]$.

- Экспериментально установленное влияние ориентации кристаллической грани, химического состава и микрокристаллического состояния поверхности Ag-электрода, а также толщины пленки на характеристики фотоотклика в оксиде Ag(I) свидетельствуют, что значения ФТ и ФП связаны с объемными, а не поверхностными энергетическими уровнями. Кроме того, наличие четкой взаимосвязи между состоянием границы раздела оксид/металл и значениями всех структурно-зависимых характеристик полупроводниковой фазы Ag₂O позволяет считать, что анодное образование оксида Ag(I) в основном является результатом первичной электрохимической реакции.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation / ... D. Kudryashov [et al.] // Corrosion Science. - 2007. - V. 49, № 12. - P. 4523-4541.

2. Кудряшов Д.А. Определение некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag(I) по данным спектроскопии фотопотенциала / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Защита металлов. – 2007. - Т. 43, № 6. - С. 652-661.

3. Пат. 55988 РФ, МПК G01N 21/27. Устройство для измерения фотоэлектрического потенциала / ... Д.А. Кудряшов [и др.] ; № 2005124924 ; заявл. 04.08.2005 ; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24. - 3 с.

4. Пат. 66052 Российская Федерация, МПК G01N 21/27, G01N 21/63. Устройство для измерения фототока /... Д.А. Кудряшов [и др.]; № 2007114326/22 ; заявл. 16.04.2007 ; опублик. 27.08.2007, Бюл. № 24. 3 с.

5. Кудряшов Д.А. Фотополяризация в анодном оксиде Ag_2O на серебре при УФ облучении / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2005. - Т. 7, № 2. - С. 141-149.

6. Кудряшов Д.А. Анодное формирование и свойства полупроводниковых нанопленок Ag_2O на монокристаллах серебра / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2007. - Т. 9, № 1. - С. 53-60.

7. Kudryashov D. Photoelectrochemical spectroscopy of Ag(I) anodic oxide / D. Kudryashov, A. Vvedenskii, S. Grushevskaya // 4th Baltic Conf. on Electrochemistry: Book of Abstr., Greifswald, 2005. - P. 74.

8. Кудряшов Д.А. Применение излучающих светодиодов для исследования оксидных структур методом фотоэлектрохимической спектроскопии / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Фунд. пробл. электрохим. энергетики: Материалы VI Межд. конф., Саратов, 2005 г. - С. 199-202.

9. Фототок в системе $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ / Д.А. Кудряшов [и др.] // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : VI Всерос. конф. молодых ученых : межвуз. сб. науч. тр., Саратов, 2007. - С. 305-308.

10. Анодное формирование и свойства нанопленки Ag_2O на монокристаллах серебра / Д.А. Кудряшов [и др.] // Сб. трудов VI Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 2007. - С. 308-310.

11. Kudryashov D. The role of anodic oxide growth parameters in the photoelectrical polarization / D. Kudryashov, A. Vvedenskii, S. Grushevskaya // The 56th Annual Meet. of the Int. Soc. of Electrochemistry: Book of Abstr. - Busan, 2005. - P. 635.

12. Vvedenskii A. Photo-potential in $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ system / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov // 57th Ann. Meet. of the Int. Soc. of Electrochemistry : Book of Abstr.- Edinburgh, 2006. - P.86.

13. Investigation of thin oxide films by combination of RRDE and photopotential spectroscopy / ...Kudryashov [et al.] // 58th Meet. of Int. Soc. of Electrochemistry: Book of Abstr. - Bunff, 2007. - P.305.

14. Kudryashov D.A. Photoelectrochemical in situ spectroscopy of Ag(I) anodic formed oxide / D.A. Kudryashov, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedenskii // Kinetics of Electrode Processes : 8th Intrn. Frumkin Symp. : Abstr. - M., 2005. - P. 37.

15. Vvedenskii A. Anodic formation of Ag(I) oxide on Ag-Au alloys / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov // 4th Croatian Symp. on Electrochemistry : Proceed., Primosten, 2006. - P. 274-280.

16. Кудряшов Д.А. Фотоэлектрические свойства анодно сформированного на серебре оксида Ag_2O / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : Сб. Трудов. V Межд. конф.- СПб., 2006. - С. 349-350.

17. Vvedenskii A.V. Photo-potential arising in Ag(I) oxide under pulse illumination / A.V. Vvedenskii, S.N. Grushevskaya, D.A. Kudryashov // EUROCORR -2006: Book of Abstr., Maastricht, 2006. - P. 423.

18. RRDE - Photopotential spectroscopy combined method for investigation of thin oxide films / ...D. Kudryashov [et al.] // EUROCORR 2007: Proc. - Freiburg, 2007. - P. 1-12. (CD).

19. Кудряшов Д.А. Фотопотенциал в системе $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Физ.-хим. процессы в конд. состоянии и на межфазных границах: Материалы III Всерос. конф. - Воронеж, 2006. - Т. 1. - С. 140-142.

20. Кудряшов Д.А. Фотопотенциал и нестехиометрия кристаллических нанопленок оксида Ag_2O / Д.А. Кудряшов, Т.А. Асеева, С.Н. Грушевская // Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация : Тез. докл. IV Межд. науч. конф. - Иваново, 2006. - С. 180.

21. Vvedenskii A. Anodic Formation of Thin Cu(I) and Ag(I) Oxide Films on Cu-Au and Ag-Au Alloys / A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov // 12th Europ. Conf. on Applications of Surf. and Interface Analysis : Book of Abstr. - Brussels, 2007. - P. 305.

22. Investigation of Ag(I) oxide films by combination of RRDE and photopotential spectroscopy / ... D. Kudryashov [et al.] // 12th Europ. Conf. on Applications of Surf. and Interface Analysis : Book of Abstr. - Brussels, 2007. - P. 305.

Работа под № 2 опубликована в журнале, отвечающем перечню ВАК РФ.

Благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность канд. хим. наук, доценту А.В. Наумову - за полезные консультации при обсуждении результатов, а также инж. Б.Ш. Беренштейну - за изготовление и наладку части аппаратуры.

Особая благодарность канд. хим. наук, асс. С.Н. Грушевской - за постоянную помощь и творческое сотрудничество на всех этапах работы.