

А. Г. АКИМОВ, И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА В СИСТЕМЕ
МЕТАЛЛ/ОКИСЕЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XII 1969)

До сих пор не существует надежного метода измерений степени локализации потенциала в окисле для системы металл/окисел/электролит. В то же время напряженность поля в окисле (или степень локализации потенциала) с точки зрения общих представлений электрохимической кинетики является важной характеристикой, определяющей механизм электродных реакций⁽¹⁻³⁾.

Недавно Серафином с сотрудниками был предложен новый метод исследования зонной структуры полупроводников⁽⁴⁻⁷⁾, основанный на эффекте Франца — Келдыша⁽⁸⁻⁹⁾*. В этом методе переменное электрическое поле, прикладываемое к поверхности полупроводника, модулирует отраженный от поверхности свет. Переменная составляющая отраженного света вместе с постоянной попадает на фотоприемник, после чего усиливается селективным фазочувствительным усилителем. Далее строится кривая зависимости $\Delta R/R = f(E)$, где ΔR — переменная, а R — постоянная составляющие отраженного от поверхности луча света, E — энергия падающего кванта света. Как показали проведенные исследования⁽⁴⁻⁷⁾, кривая $\Delta R/R = f(E)$ с высокой точностью определяется зонной структурой полупроводника. Кардона⁽¹⁰⁾ расширил возможности метода электроотражения, предложив использовать границу полупроводник/электролит для приложения модулирующего поля.

В настоящей работе нами предложено использовать методы электромодуляции оптических констант для исследования распределения потенциала в системе металл/окисел/электролит, поскольку наличие полупроводниковых свойств у большинства окисных пленок на металлах не вызывает сомнений.

Измерительная установка, использованная в нашей работе, была в общих чертах подобна установке, приведенной на рис. 1⁽¹¹⁾. В качестве исследуемого объекта был выбран титановый электрод, окисленный в 0,1 N NaOH. Все эксперименты проводились в том же растворе. Титан нами был выбран потому, что свойства рутила, возникающего на поверхности металла при анодном окислении титана в щелочи, достаточно хорошо изучены⁽¹²⁾.

На рис. 1 приведена кривая спектрального распределения величины $\Delta I/I$, где ΔI — переменная, а I — постоянная составляющие интенсивности

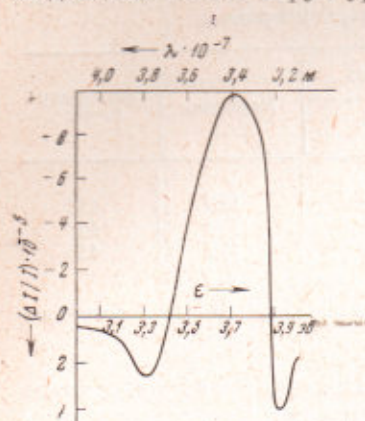


Рис. 1. Спектральное распределение электропоглощения ($\Delta I/I$) окисленного титанового электрода в 0,1 N NaOH

* Заключается он в том, что при наложении электрического поля на изолирующий кристалл должен наблюдаться сдвиг края фундаментального поглощения.

отраженного от поверхности электрода света. Кривая $\Delta I / I = f(\epsilon)$ в своих основных характеристических точках (экстремальные точки) с достаточной точностью ($\sim 0,05$ эв) совпадает с кривой спектрального распределения электропоглощения, полученной авторами работы⁽¹²⁾ на поликристаллической двуокиси титана (TiO_2). Таким образом, полученная кривая $\Delta I / I = f(\epsilon)$ обусловлена эффектом электропоглощения при прохождении света через окисел до и после отражения от поверхности металла.

На рис. 2 приведена зависимость электропоглощения — ΔI от величины модулирующего напряжения — V_M . Как видно из рисунка, зависимость

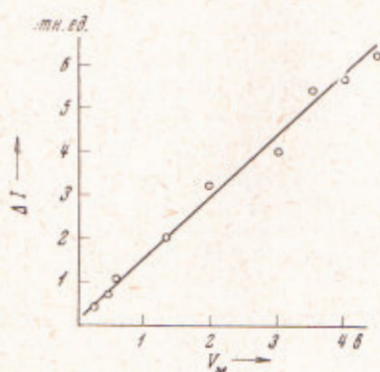


Рис. 2. Зависимость величин электропоглощения (длина волны света — 340μ) от величины модулирующего напряжения

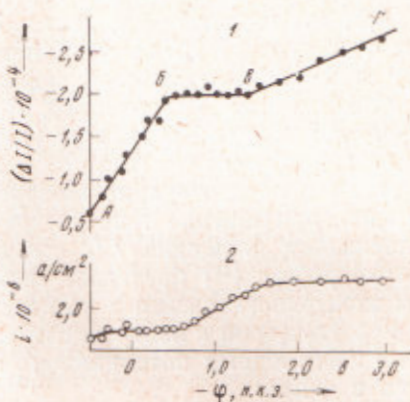


Рис. 3. Зависимость величины электропоглощения (1) (длина волны света 340μ) и плотности анодного тока (2) от величины электродного потенциала

$\Delta I = f(V_M)$ представляет собой прямую. Аналогичную зависимость электроотражения от величины модулирующего напряжения обнаружили для GaAs *n*-типа Вавилов с сотрудниками⁽¹¹⁾. Поскольку приращение модулирующего напряжения должно вызвать пропорциональное приращение напряженности поля в твердой фазе, то согласно приведенной на рис. 2 зависимости $\Delta I = f(v_M)$, эффект электропоглощения линейно зависит от степени локализации потенциала в окисле. Таким образом, изменение величины электропоглощения системы металл/окисел/электролит при неизменной величине модулирующего напряжения должно² соответствовать пропорциональному изменению степени локализации потенциала в окисле*.

На рис. 3 приведена зависимость величины электропоглощения $\Delta I / I$ и тока поляризации (i) от электродного потенциала — ϕ при анодной поляризации окисленного титанового электрода в $0,1 N \text{ NaOH}$. Потенциал задавался потенциостатом ЦЛА, амплитуда модулирующего напряжения — $0,3$ в. Как видно из рисунка, величина электропоглощения имеет тенденцию увеличиваться с ростом анодного потенциала. Кривую $\Delta I / I = f(\phi)$ можно разбить на три участка: *AB* — участок линейного роста $\Delta I / I$ от потенциала, *BC* — участок независимости величины $\Delta I / I$ от потенциала и, наконец, участок *CD*, где величина $\Delta I / I$ вновь зависит от электродного потенциала, хотя и слабее, чем на участке *AB*. Считая, что для одной и той же поверхностной фазы величина электропоглощения зависит только

* Очевидно, это так, поскольку изменение электропроводности окисла не может непосредственно влиять на величину электропоглощения через введение каких-либо уровней в запрещенной зоне, так как измеряется электропоглощение, соответствующее электронным переходам из глубины валентной зоны. Изменения толщины окисла и микрорельефа поверхности электрода, меняя величины ΔI и I не меняют величины $\Delta I / I$, так как числитель и знаменатель изменяются в одинаковой степени.

от степени локализации потенциала в этой фазе, можно сделать вывод о том, что при анодной поляризации окисленного титанового электрода степень локализации потенциала в окисле меняется, возрастая на участках AB и $BГ$, и оставаясь неизменной на участке BB кривой $\Delta I/I = f(\varphi)$. Другими словами, напряженность поля в окисле увеличивается на участке AB . Величина поля в окисле достигает максимального значения в точке B и далее остается неизменной на всем участке BB . На это указывает неизменность величины электропоглощения. На участке $BГ$ поле в окисле снова начинает расти, но с меньшей скоростью, чем на участке AB (меньший наклон кривой $\Delta I/I = f(\varphi)$). Сопоставив кривые $\Delta I/I = f(\varphi)$ и $i = f(\varphi)$, мы видим, что в диапазоне электродных потенциалов, соответствующих участку AB , ток поляризации практически не меняется, т. е. росту напряженности поля в окисле соответствует неизменность падения потенциала в слое Гельмгольца. Как только поле в окисле достигает некоторой критической величины (точка B), величина тока начинает увеличиваться, т. е. поле достигло такой величины, когда оно может снизить ограничения на протекание электронно-ионного переноса в твердой фазе. Очевидно, приращение тока расходуется на реакцию выделения кислорода, поскольку площадка BB соответствует диапазону потенциалов, где согласно работе (14) протекает реакция выделения кислорода. Рост величины электропоглощения и независимость тока от потенциала на участке $BГ$, в соответствии с изложенным выше, указывают на то, что в этом диапазоне электродных потенциалов часть приращения потенциала локализуется в окисле.

Из изложенного следует, что измеряя эффект электропоглощения в области фундаментального поглощения поверхностного окисла в зависимости от потенциала окисленного электрода, можно судить об изменении локализации потенциала в системе металл/окисел/электролит.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. J. Vetter, Zs. Electrochem., 58, 230 (1954). ² Р. В. Цветнова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, 34, в. 1 (1965). ³ Е. Г. Кузнецова, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, Электрохимия, 4, в. 2, 167 (1968). ⁴ В. О. Seraphin, R. V. Hess, Phys. Rev. Lett., 14, 138 (1965). ⁵ В. О. Seraphin, R. V. Hess, N. Bottka, J. Appl. Phys., 36, 2242 (1965). ⁶ J. C. Phillips, В. О. Seraphin, Phys. Rev. Lett., 15, 107 (1965). ⁷ В. О. Seraphin, N. Bottka, Phys. Rev., 145, 628 (1966). ⁸ W. Franz, Zs. Naturforsch., 13, 484 (1958). ⁹ Л. В. Келдыш, ЖЭТФ, 7, 778 (1958). ¹⁰ K. L. Shaklee, F. H. Pollak, M. Cardona, Phys. Rev. Lett., 15, 883 (1965). ¹¹ В. С. Вавилов, С. Г. Джигоева, В. Б. Стопачинский, Физ. и техн. полупроводников, 3, 3, 384 (1969). ¹² И. Л. Розенфельд, А. Г. Акимов, Е. К. Оше, Защита металлов, в. 2, 217 (1969). ¹³ A. Frova, R. J. Boddy, Y. S. Chen, Phys. Rev., 157, № 3, 700 (1967). ¹⁴ Chiba Hiroshi, J. Electrochem. Soc. Japan, 27, № 1-3, E6 (1959).