

Б. В. АВДЕЕВ, С. Н. ЗЕЛЕНИН,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛЯЦИИ ПАРАМЕТРОВ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ

Решение многих перспективных проблем молекулярной и квантовой электроники требует информации об электронных свойствах реальной поверхности твердых тел и особенно границы раздела электрически неоднородных поверхностей или границы раздела фаз (^{1, 2}). Наряду с обычными диагностическими средствами, для исследования границы раздела фаз целесообразно применение методов модуляционной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (м.н.п.в.о.), а также электроотражения в у.-ф., видимом и и.-к. диапазонах электромагнитного спектра (^{3, 5}). Возможность применения модуляционной спектроскопии для изучения границы раздела фаз обусловлена известной зависимостью от потенциала электрода концентрации зарядов на границе раздела и структуры двойного электрического слоя (д.э.с.) (^{6, 7}). В у.-ф., видимом и и.-к. диапазонах регистрируются, например, электронные и колебательные переходы молекул и частиц, находящихся на границе раздела фаз, под воздействием диагностирующего излучения. В диапазоне с.в.ч. у большинства полярных и неполярных растворителей имеются области дисперсии диэлектрической проницаемости, в связи с чем представляется разумным применение модуляционной спектроскопии с.в.ч. и для диагностики д.э.с. Теоретические и экспериментальные оценки возможностей модуляционной спектроскопии с.в.ч. для исследования приэлектродного слоя и, в частности, электрохимических реакций нам не известны.

Целью настоящей работы являлась разработка метода модуляционной спектроскопии с.в.ч. миллиметрового и сантиметрового диапазонов длин волн и выяснения возможностей ее применения для изучения границы раздела фаз. Для сопоставления полученных результатов привлечена лазерная модуляционная спектроскопия м.н.п.в.о. в видимом диапазоне спектра. Экспериментальная установка состояла из трактов с.в.ч. 4 мм, 8 мм и 3 см диапазонов, а также лазерного источника излучения. Тракт с.в.ч. включал в себя генератор с.в.ч. с модулятором с.в.ч. мощности на частоте 1 кГц и волномером, двойной волноводный тройник, в одно плечо которого помещен аттенюатор и подвижной закорачивающий поршень, а через другое подается мощность с.в.ч. для облучения рабочего электрода электрохимической ячейки. Такая конструкция с.в.ч. тракта аналогична принципиальной схеме двухлучевого спектрометра и служит для компенсации постоянной составляющей, отраженной от рабочего электрода мощности с.в.ч. В диапазоне с.в.ч. использовалась электрохимическая ячейка, включающая рабочий и вспомогательный электроды и электрод сравнения. Рабочий электрод располагался в непосредственной близости от излучателя с.в.ч., который одновременно являлся и приемником отраженной мощности с.в.ч. В случае лазерной диагностики электрохимическая ячейка содержала элемент м.н.п.в.о., на поверхность которого напылен рабочий электрод из SnO_2 , толщиной ~ 1000 Å. При измерениях посредством с.в.ч. модуляционной спектроскопии применялись электрод из стекла с напыленной пленкой SnO_2 той же толщины и массивные электроды в остальных случаях.

В установке осуществлялась линейная развертка потенциала рабочего электрода с одновременной его модуляцией звуковой частотой. Система регистрации включала в себя узкополосный усилитель и синхронный детектор. На установке возможно проведение полного комплекса классических электрохимических и с.в.ч. измерений, а также измерений м.п.п.в.о. на частоте излучения ОКГ.

Эксперименты проводились с электродами из Ni, Pt, Si и SnO_2 . Переменная составляющая отраженного сигнала с.в.ч., обусловленная модуляцией параметров электрода, была обнаружена лишь для электродов из Si и SnO_2 .

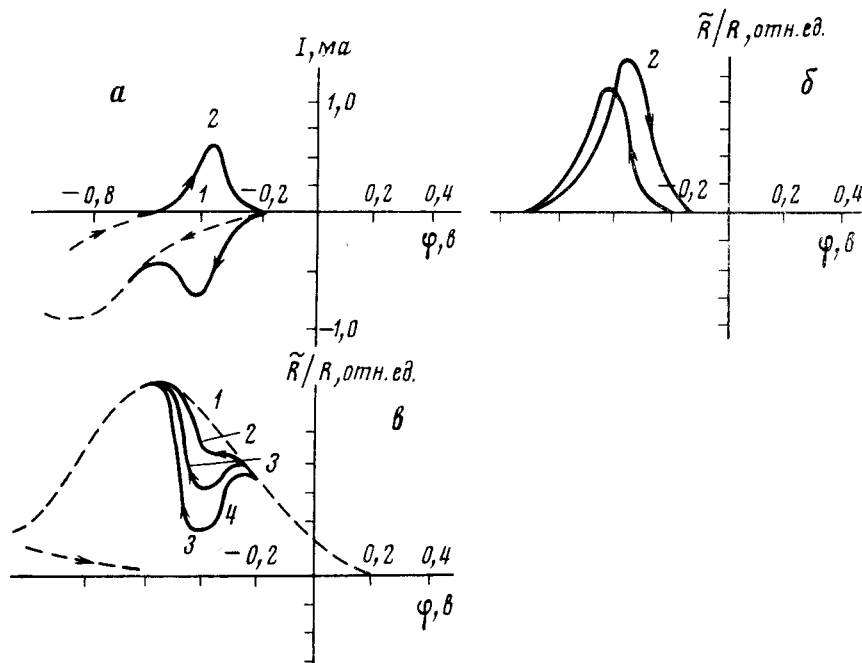


Рис. 1. Зависимость тока электрохимической ячейки (а), переменной составляющей лазерного (б) и с.в.ч. (в) излучений от потенциала электрода SnO_2 (относительно Ag/AgCl). Электролит $0,1 \text{ N KOH}$, противозлектрод Pt, концентрация красителя (мол/л): 1 — 0; 2 — 10^{-4} ; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$; 4 — $4 \cdot 10^{-4}$. Амплитуда и частота модуляции параметров электрода SnO_2 100 мВ и 73 Гц, длина волны ОКГ — 6328 Å, температура 23°C .

Относительная величина переменной составляющей сигнала с.в.ч. ($\tilde{R}/R$) составляла $\sim 10^{-4}$, что близко к чувствительности установки (10^{-5}). Измеряемая величина переменного сигнала с.в.ч. прямо пропорциональна мощности излучения с.в.ч. и амплитуде модуляции потенциала электрода и зависит от величины потенциала электрода. Без диагностирующего излучения и модуляции потенциала электрода переменный сигнал отсутствовал.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты, полученные для рабочего электрода SnO_2 в присутствии редокс-системы — красителя метиленового синего. Рис. 1а представляет зависимость тока электрохимической ячейки от потенциала рабочего электрода, рис. 1б — переменный сигнал лазерного излучения от электрохимической ячейки с элементом м.п.п.в.о. при изменении потенциала для той же системы, рис. 1в — зависимость переменного сигнала с.в.ч. от потенциала электрода при различных концентрациях красителя. Из рис. 1а и 1б видно, что сигнал лазерного модуляционного м.п.п.в.о. (рис. 1б) появляется в области потенциалов, где происходит восстановление красителя до его восстановленной формы. Максимум сигнала лазерного модуляционного м.п.п.в.о. (рис. 1б) соответ-

ствует точке перегиба на зависимости (рис. 1а). Переменный сигнал с.в.ч. (рис. 1б) имеет максимальную величину в той же области потенциалов, однако он регистрировался и при тех потенциалах, где не наблюдалось протекания электрохимической реакции. При обратной развертке модуляционный с.в.ч. сигнал отсутствовал в случае, если развертка начиналась с потенциалов более отрицательных, чем $-0,8$ в (рис. 1в, кривая 1). В остальных случаях модуляционный сигнал с.в.ч. регистрировался (обратный ход развертки потенциала на рис. 1б не показан), причем в присутствии красителя метиленового синего зависимость от концентрации красителя выражалась увеличением провала на фоновой кривой 1 (рис. 1в). При обратной развертке происходил сдвиг всей кривой по оси потенциалов в положительную сторону аналогично рис. 1б. Механизмы возникновения переменного сигнала в с.в.ч. и видимом диапазоне спектра имеют различную природу. В видимом диапазоне происхождение сигнала обязано поглощению света молекулами красителя в приэлектродной области (максимум поглощения метиленового синего соответствует области 650 нм), в с.в.ч. диапазоне электронные и колебательные переходы отсутствуют. Плазменный резонанс для SnO_2 соответствует длине волны $1,8$ мкм⁽⁸⁾, поэтому модуляция оптических констант электрода за счет плазменного резонанса не может иметь место в диапазоне с.в.ч.

Возможными механизмами появления переменного сигнала с.в.ч. в результате модуляции потенциала электрода являются, во-первых, модуляция оптических констант д.э.с., во-вторых, изменение проводимости граничных слоев электрода вследствие модуляции в них концентрации свободных носителей^(4, 9) и, в третьих, зависимость поверхностного времени релаксации свободных носителей от потенциала электрода⁽¹⁰⁾.

В рамках пленочной модели^(4, 9) можно провести ряд качественных оценок при следующих предположениях: а) в отраженном от границ воздух — стекло, стекло — полупроводник излучении с.в.ч. отсутствует переменная составляющая; б) затухание с.в.ч. волны при прохождении тонкого электрода SnO_2 мало; в) рассматривается упрощенная модель границы раздела фаз, состоящая из поверхностного слоя полупроводника и электролита или д.э.с. — электролит. Используя выведенную в работе⁽⁹⁾ формулу

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi d n_1}{\gamma} \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_2^* - \varepsilon_3^*}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3^*} \right),$$

где $\Delta R/R$ — относительная разность коэффициента отражения электромагнитной волны от электрода с приповерхностным слоем электрода и без него, d — толщина пленки, n_1 и ε_1 — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость среды, из которой распространяется с.в.ч. излучение (воздух), ε_2^* и ε_3^* — комплексные диэлектрические проницаемости приповерхностного слоя электрода и электролита соответственно, можно получить $\Delta R/R \sim 10^{-3}$. Для оценки были использованы следующие величины: $d \sim 1$ Å — длина экранирования низкочастотных электромагнитных колебаний; $\varepsilon_3' \sim 60$ и $\varepsilon_3'' \sim 30$ для $0,1$ N КОН⁽¹¹⁾, $\varepsilon_2' \sim 10$, $\varepsilon_2'' = 4\pi\sigma/\omega \sim 10^6$ при емкости д.э.с. ~ 1 мкф/см², амплитуды модуляции ~ 100 мв, n — концентрация носителей в $\text{SnO}_2 \sim 10^{20}$ см⁻³⁽⁸⁾ и $\Delta n \sim n \sim 10^{20}$ см³. Здесь σ — удельная электропроводность, а ω — диагностирующая частота.

Подобные оценки для механизма модуляции оптических констант д.э.с. приводят к величине $\Delta R/R \sim 10^{-6}$.

Модуляция времени релаксации электронов металла⁽¹⁰⁾ вследствие изменения с потенциалом характера рассеяния электронов металла ионами двойного слоя в нашем случае может, по-видимому, давать свой вклад в обнаружение переменного излучения с.в.ч.

Поступило
14 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Н. С. Лидоренко*, Вестн. АН СССР, № 6 (1969); № 11 (1970). ² *Н. С. Лидоренко*, ДАН, т. 216, № 6, 1261 (1974).
- ³ *Ю. В. Плесков*, Сб.: Итоги науки и техники, сер. Электрохимия, т. 8, стр. 5, М., 1972.
- ⁴ *Р. М. Лазоренко-Маневич*, Сб.: Итоги науки и техники, сер. Электрохимия, т. 8, стр. 85, М., 1972.
- ⁵ *R. Mering, F. Möller*, Symp. Farad. Soc., № 4, 91 (1970).
- ⁶ *А. П. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др.*, Кинетика электродных процессов, М., Изд-во МГУ, 1952.
- ⁷ *П. Делагей*, Двойной слой и кинетика электродных процессов, М., «Мир», 1967.
- ⁸ *R. A. Ostergong, W. W. Hansen, J. Kuwana*, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 1062 (1966).
- ⁹ *J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes*, Surface Sci., v. 24, 447 (1971).
- ¹⁰ *Р. М. Лазоренко-Маневич, Е. Б. Брик*, Электрохимия, т. 11, 750 (1975).
- ¹¹ *В. К. Бензарь*, Техника СВЧ-влажнострии, Минск, «Вышэйшая школа», 1974.