

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. БАРДИНА и П. Д. ЛУКОВЦЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
НА ОКИСЛЕННОМ ЦИРКОНИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 V 1961)

В настоящее время выпрямляющее действие окисных пленок на вентиляльных металлах связывается или с существованием $p-n$ перехода в пленке (^{1, 2}), или с наличием объемного заряда в окисной пленке и процессами, происходящими на границе окисел — электролит (³⁻⁹).

Предположение о существовании $p-n$ перехода в окисной пленке опровергается опытами Смита (¹⁰), Вермилья (¹¹) и Л. Юнга (⁶). Однако последние не учитывают влияния электролита на это явление. Шмидт (^{12, 13}) появление проводимости в окисной пленке при катодной поляризации связывает с проникновением протонов из электролита в пленку и образованием в ней таким путем достаточной концентрации носителей. Из представления о существовании объемного заряда в пленке и барьера на границе окись — электролит следует, что изменение потенциала на этой границе должно существенно влиять на электрофизические свойства пленки в целом. Несмотря на большое значение сведений о зависимости сопротивления пленок от потенциала на границе окись — электролит для выяснения механизма выпрямляющего действия, таких данных до настоящего времени получить не удалось.

Обычно применяемый метод изучения влияния изменения потенциала на свойства границы электрод — раствор путем наложения поляризации на электрод здесь применить нельзя, так как при прохождении тока через пленку нельзя разделить изменение потенциала на границе окись — раствор от омического падения напряжения в пленке. При этом нужно также учитывать, что в общем изменении разности потенциалов электрод — раствор, достигающем сотен вольт при анодной поляризации, удельный вес изменения потенциала на границе окись — раствор мал и не может быть измерен с достаточной точностью.

Для выделения интересующей нас составляющей общего падения потенциала электрод — раствор, относящейся к границе окись — раствор, в настоящей работе исследовалась зависимость сопротивления R и емкости C окисленного циркониевого электрода от потенциала окислительно-восстановительной среды. В этом случае можно предполагать, что изменение потенциала электрод — раствор будет соответствовать изменению потенциала окись — раствор, так как омическим падением напряжения в пленке iR при измерении потенциала прибором с малым потреблением тока можно пренебречь.

Электрод в виде проволоки ϕ 1 мм длиной 2,5 мм из йодидного циркония (99,8 Zr, 0,02% Si, Al и Fe, 0,01% Be) подвергался анодированию при 0° током 260 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ в 0,2 N растворе H_2SO_4 . Толщина пленок δ рассчитывалась из значений емкости C , измеренной в 0,2 N H_2SO_4 при частоте 400 гц, по формуле

$$\delta = \frac{\epsilon}{4\pi C}.$$

Диэлектрическая постоянная ϵ была принята равной 20^(14,15) Воспроизводимость толщины пленки, измеренной этим методом, 5—10%. Для изменения потенциала электрод — раствор были использованы системы: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при pH 1,4, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ при pH 8,4 и J^-/J_3^- при pH 1,5. При выборе систем мы руководствовались тем, что они являются высокообратимыми⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, и переход от окисленной формы к восстановленной сопровождается только переходом электронов. Изменяя соотношения концентраций окисленной и восстановительной форм от 1 : 0,001 до 0,001 : 1 при сохранении общей концентрации солей, равной 0,5 N, удавалось изменить потенциал системы на 0,3 в.

Сопротивление и емкость электрода измерялись мостом переменного тока при амплитуде 10 мв и частотах от 400 до 5000 гц на пленках толщиной 500, 1000 и 1500 Å. Результаты, полученные из схемы последовательного соединения R и C, пересчитывались на схему с их параллельным соединением, что в большей степени соответствует эквивалентной схеме окисленного циркониевого электрода. Пленка не сразу приходит в равновесие с раствором, поэтому измерения емкости и сопротивления начались после 5-часового термостатирования при +30°. При этом потенциал окисленного циркониевого электрода был равен потенциалу платинового электрода, погруженного в тот же раствор. Потенциалы измерялись электрометром типа pH—Э—М с током потребления $5 \cdot 10^{-15}$ а/дел по отношению к $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ электроду в 0,2 N H_2SO_4 .

На рис. 1 дана зависимость сопротивления и емкости от потенциала, заданного системой $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при частотах 400, 1000, 2500 и 5000 гц для электрода с окисной пленкой в 1090 Å. Из рис. 1 следует, что при сдвиге потенциала от +0,85 до +0,57 в к н.в.э. сопротивление пленки при 400 гц падает в два раза, а емкость возрастает на 10%. Кроме того, кривые C — φ при частотах 400 и 1000 гц имеют максимум, а кривые R — φ минимум при $\varphi = 0,69$ в, что соответствует равным концентрациям окислителя и восстановителя (0,25 N).

На рис. 2 приведена зависимость сопротивления и емкости того же электрода от потенциала, заданного системой $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ для пленки 1090 Å при частотах 400, 1000, 2500 и 5000 гц. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону на 0,4 в при 400 гц емкость пленки вначале увеличивается на 10% и, пройдя через максимум, достигает первоначального значения; сопротивление при этом падает в два раза, проходя через минимум при $\varphi = 0,47$ в, т. е. в точке равных концентраций окисленной и восстановленной формы.

При увеличении частоты, амплитуды экстремумов на кривых C — φ и R — φ уменьшаются и при 5000 гц они практически исчезают как в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, так и в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. На пленках толщиной 500 и 1500 Å получены зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1 и 2.

Приведенные на рис. 1 и 2 кривые R — φ и C — φ имеют две характерные особенности: рост емкости и уменьшение сопротивления при переходе

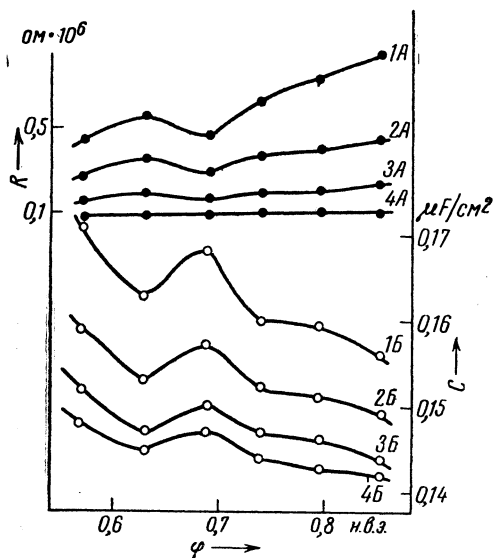


Рис. 1. Зависимость сопротивления (кривые A) и емкости (кривые B) от окислительно-восстановительного потенциала среды в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: 1 — при частоте 400 гц, 2 — при частоте 1000 гц, 3 — при частоте 2500 гц, 4 — при частоте 5000 гц

к менее положительным значениям потенциала и наличие экстремумов в точках, соответствующих равным концентрациям в растворе окислителя и восстановителя. Наличие экстремумов на кривых рис. 1 и 2, по-видимому, обусловлено тем, что системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, обратимые на металлах, утрачивают свою обратимость при проведении электрохимического процесса на полупроводнике, что может быть связано с затруднением в передаче от электрода к ионам электронов, концентрация которых в полупроводнике мала.

С ростом концентрации окислителя и восстановителя сопротивление, обусловленное замедленностью электрохимического процесса, уменьшается.

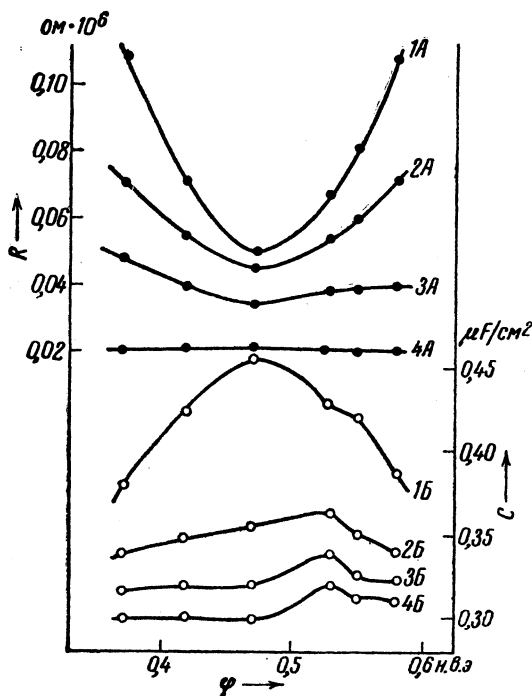


Рис. 2. Зависимость сопротивления (кривые А) и емкости (кривые В) от окислительно-восстановительного потенциала среды в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 1 — при частоте 400 гц, 2 — при частоте 1000 гц, 3 — при частоте 2500 гц, 4 — при частоте 5000 гц

Это приводит к появлению минимумов на кривых $R-\varphi$ в точках с равной концентрацией окислителя и восстановителя. Максимумы на кривых $C-\varphi$, вероятно, обусловлены наличием псевдоемкости, связанной с течением электрохимического процесса. Исчезновение экстремумов на кривых $C-\varphi$ и $R-\varphi$ при высоких частотах подтверждает сделанный выше вывод об их природе.

Помимо общих особенностей наблюдаются некоторые отличия в поведении окисленного циркониевого электрода в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. На кривых $C-\varphi$ и $R-\varphi$ в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ экстремумы имеют большую амплитуду и исчезают при более низких частотах, чем в системе $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Это указывает на большую обратимость системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Кроме того, при высоких частотах

сопротивление и емкость электрода в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ практически не зависят от потенциала, в отличие от системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, где сопротивление электрода падает и емкость возрастает при переходе к менее положительным значениям потенциала.

Уменьшение сопротивления пленки в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в два раза и возрастание емкости на 10%, эквивалентное уменьшению толщины пленки на ту же величину, при сдвиге потенциала в отрицательную сторону на 0,25 в указывают на то, что основное сопротивление пленки сосредоточено в слое, соприкасающемся с электролитом.

Вывод о существенной зависимости сопротивления пленки от потенциала находит еще большее подтверждение при сравнении значений сопротивления окисленного циркониевого электрода при разных потенциалах, заданных различными окислительно-восстановительными системами, в условиях, наиболее благоприятных для протекания электрохимического процесса, т. е. в растворах с концентрацией окисленной и восстановленной формы, равной 0,25 N.

Найдено, что при потенциалах 0,72, 0,54 и 0,77 в, заданных системами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, J_3^-/J^- , сопротивление пленки в 1000 Å

равно соответственно $4,7 \cdot 10^5$ и $0,5 \cdot 10^5$, $0,2 \cdot 10^5$ ома, т. е. сопротивление пленки уменьшается в 9 раз при уменьшении потенциала на 0,25 в.

Экспериментальные результаты, приведенные в настоящей работе, подтверждают вывод о наличии неравномерного распределения носителей в пленке и о существенном влиянии границы окисел — электролит на электрофизические свойства пленки в целом, а также указывают на то, что выпрямляющее действие окисной пленки связано с ростом концентрации носителей тока в слое пленки, соприкасающемся с электролитом, при сдвиге потенциала в отрицательную сторону.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. Sasaki, J. Phys. Chem. Solids, **13**, № 3/4, 177 (1960). ² M. Kabayashi, Extended Abstract, Inst. Rad. Eng. Convention, Philadelphia, May, 1959. ³ H. E. Haring, J. Electrochem. Soc., № 1, 30 (1952). ⁴ A. Decker, H. Urquhart, J. Appl. Phys., **21**, 708 (1950). ⁵ A. Smith, Canad. J. Phys., **35**, 1154 (1957). ⁶ L. Young, Trans. Farad. Soc., **55**, 842 (1959). ⁷ а) K. Boer, H. Hansch, U. Kummel, Zs. Phys., **155**, 170 (1959); б) K. Boer, Zs. Phys., **155**, 184 (1959). ⁸ E. Adirovich, Zs. Phys., **155**, 195 (1959). ⁹ P. Winkel, B. Verkerk, Philips Res. Rep., **13**, № 6, 501 (1958). ¹⁰ A. W. Smith, Canad. J. Phys., № 5, 591 (1959). ¹¹ D. Vermilyea, J. Appl. Phys., **27**, № 8, 963 (1956). ¹² P. F. Schmidt, J. Appl. Phys., **28**, 278 (1957). ¹³ P. F. Schmidt, F. Huker, R. F. Schwarz, J. Phys. Chem. Solids, **15**, № 3/4, 270 (1960). ¹⁴ L. Young, Trans. Farad. Soc., **55**, 632 (1959). ¹⁵ A. Charlesby, Acta Met., **1**, 340 (1953). ¹⁶ H. Gerischer, Zs. Electrochem., **54**, 366 (1950). ¹⁷ K. Vetter, Zs. Electrochem., **55**, 121 (1951). ¹⁸ J. Jordan, R. A. Javick, Доклад на 12 совещ. С. И. Т. С. Е., Брюссель, апрель, 1961.