

УДК 543.25:539.216:621.315:592:538.312.62

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ В ДИАГНОСТИКЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2010 Н.Ф. Захарчук*, Т.П. Смирнова, В.Е. Федоров

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Метод вольтамперометрии твердых фаз применен для фазового анализа пленок собственных оксидов на полупроводниках типа $A^{III}B^V$. Показано, что пленки собственных оксидов на полупроводниках типа $A^{III}B^V$, как анодные, так и термические, не являются гомогенными, а представляют собой смесь различных фаз и их структурных модификаций. Установлены причины нестабильного состояния собственных оксидных слоев на полупроводниках типа $A^{III}B^V$, обусловленные образованием в процессе окисления их поверхности неравновесного набора фаз, их аморфных и нестабильных кристаллических форм. Разработана методика экспрессной идентификации характеристик сверхпроводящих фаз. Все электрохимические характеристики обнаруженного сигнала свидетельствуют о присутствии в сверхпроводящих фазах кислорода, способного принимать электроны и таким образом обеспечивать электронейтральность молекулы.

Ключевые слова: вольтамперометрия твердых фаз, оксидные слои, сверхпроводники.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно электрохимические методы используются для исследования растворов [1, 2]. Однако непосредственное электрохимическое исследование твердых материалов, к которым относятся практически все функциональные материалы, очень заманчиво, поскольку оно позволяет получить доступ к богатству информации об элементном и фазовом составех, термодинамических и кинетических данных, структуре и реакционной способности, новых способах синтеза.

В настоящем сообщении внимание сфокусировано на использовании довольно нового и перспективного метода, который называется инверсионной вольтамперометрией твердых фаз [3] или вольтамперометрией иммобилизованных микрочастиц [4, 5]. Метод основан на иммобилизации ансамбля твердых микрокристаллических частиц на поверхности подходящего электрода и последующей регистрации вольтамперных сигналов электрохимических превращений. Источником информации служат как процессы собственных электрохимических превращений веществ, так и хемосорбированных слоев, которые образуются в результате электрохимических реакций. При этом возникают возможности идентификации как отдельных кристаллических или аморфных фаз, так и их структурных модификаций, определения степени окисления элементов в соединениях, исследования редокс-состояний сложных комплексов, например, различных кластеров и супрамолекул. Их природа идентифицируется сравнением со стандартными образцами. Поскольку метод обладает очень высокой чувствительностью (достаточно поместить на поверхность рабочего электрода 10^{11} – 10^{13} ат/см² [6]), возможно анализировать микрограммовые количества веществ или тонкие до 2 нм слои и, таким образом решать выше-

* E-mail: nzak@niic.nsc.ru

перечисленные проблемы, по тем или иным причинам недоступные другим физико-химическим методам.

В данной работе обсуждаются возможности вольтамперометрии твердых фаз (ВАТ) в исследовании фазового и структурного состава собственных диэлектрических слоев на полупроводниках $A^{III}B^V$ и в изучении механизма сверхпроводимости медьсодержащих керамик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Техника и методика исследования описаны в работах [5—10]. Использовали полярограф ОН-105 (RADELKIS Electrochemicals Instruments, Венгрия). Вольтамперные кривые регистрировали в дифференциальном постоянно-токовом режиме со скоростью развертки потенциала $16,7 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналитическим сигналом служила амплитуда изменения производной. Применяли трехэлектродную электрохимическую ячейку объемом 5 мл. В качестве вспомогательного электрода использовали стеклоуглеродный стержень диаметром 2,5 мм и длиной 10 мм. Электродом сравнения служил хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Рабочий электрод, именуемый как графито-пастовый (ГПЭ), — импрегнированный смесью полиэтилена и парафина графитовый стержень с видимой поверхностью $0,56 \text{ см}^2$ и насадкой из тефлона для заполнения рабочей поверхности электрода пастой, содержащий исследуемое вещество. При исследовании контрольных образцов паста всегда содержала $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ молей исследуемого вещества или $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ атомов меди в 1 г пасты при исследовании фазового и структурного состава оксидных слоев и валентных состояний элементов в медьсодержащих керамиках соответственно. Методика послойного препарирования оксидных слоев и подготовка проб для анализа описаны в [11]. Для определения кислородной стехиометрии ВТСП материалов с доверительным интервалом $\pm 0,01$ ($P = 0,95$) использовали метод йодометрического титрования [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование состава собственных оксидных слоев на полупроводниках типа $A^{III}B^V$. К моменту начала нашей работы большинство зарубежных исследователей полагали, что состав слоев, прилегающих к границе раздела $A^{III}B^V$, описывается гомогенной совокупностью полупрозрачных оксидов A_2O_3 и B_2O_3 , а накопление элемента пятой группы рассматривается только как результат вторичного процесса $2AB + B_2O_3 = A_2O_3 + 4B$, протекающего при повышенных температурах. При низкотемпературном ($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$) или анодном окислении полупроводников $A^{III}B^V$ элемент пятой группы непосредственно не образуется. Ответ на вопрос о наличии элемента пятой группы в переходной области структур (от собственно оксида к $A^{III}B^V$) имеет принципиальное значение для объяснения особенностей изменения электрофизических свойств структур металл—диэлектрик—полупроводник (МОП) на основе этих полупроводников.

Но в отличие от элементарных полупроводников, например Si, на поверхности которого существует только диоксид кремния, собственные оксидные слои на сложных полупроводниках должны иметь более сложный состав. Предварительные сведения о возможном фазовом составе оксидных слоев, полученные нами на основании термодинамического анализа систем $A^{III}-B^V-O$ [13], подтвердили аксиому о сложности состава собственных диэлектрических слоев на $A^{III}B^V$. Для примера диаграмма состояния системы Ga—As—O приводится на рис. 1, а.

Однако реально, когда слои получаются в неравновесных условиях, их фазовый состав может отличаться от равновесного, предсказываемого диаграммами состояния. Поэтому окончательный вывод о фазовом составе слоев был получен на основании их экспериментального исследования. На рис. 1, б показаны вольтамперные сигналы оксидов, выращенных анодным окислением в водно-гликолевом электролите в гальваностатическом режиме на подложке из арсенида галлия. Как видно из данных рисунка, при анодном формировании собственного диэлектрического слоя на арсениде галлия методом твердофазной вольтамперометрии обнаруживаются не только фазы, предсказанные диаграммой состояния, но и их структурные модифика-

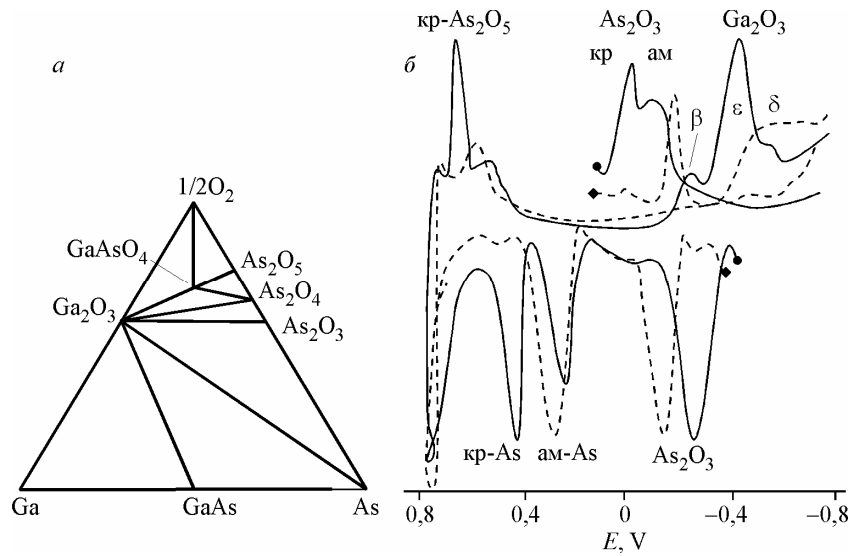


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ga—As—O (а) и вольтамперные кривые электрохимических превращений оксидных слоев, полученных анодным окислением в водно-гликолевом электролите при плотности тока 3 мА·см² (б).

Толщина слоев: 20 (---) и 60 нм (—). Точкой отмечено начало поляризации электрода

ции. В более тонкой пленке (~20 нм) As⁰ и As₂O₃ находятся в аморфном состоянии, а оксид галлия в виде δ-Ga₂O₃. Обнаруживается также кристаллический As₂O₅. Для пленок с толщиной 60 нм дополнительно к аморфным формам появляются кристаллические As⁰ и As₂O₃, увеличивается содержание As₂O₅ и вместо δ-Ga₂O₃ появляется ε-Ga₂O₃. Иногда обнаруживается β-Ga₂O₃. Таким образом, даже при комнатной температуре происходит окисление мышьяка до пятивалентного состояния и переход аморфных As⁰ и As₂O₃ в устойчивые кристаллические, а менее устойчивая структурная модификация δ-Ga₂O₃ переходит в более устойчивую ε-форму. Ниже представлено послойное распределение фаз, образующих пленку собственного оксида (~100 нм), полученную анодным окислением GaAs [8] и InSb [9]. Пятый слой граничит с поверхностью подложки.

Как видно, у границы с полупроводником образуются фазы A₂O₃, B₂O₃ и B⁰, что полностью согласуется с фазовой диаграммой системы A^{III}—B^V—O. Элемент пятой группы образуется при окислении поверхности полупроводника A^{III}B^V как при повышенных (пример состава тонкой оксидной пленки, полученной термическим окислением антимонида индия), так и при комнатной температуре. Его образование является следствием прямого, термодинамически выгодного

Послойное распределение оксидов, полученных анодным окислением GaAs и InSb и состав оксида на поверхности InSb

№ слоя	Состав	
	Ga—As—O (<i>j</i> = 5 мА·см ⁻² , <i>t</i> = 30 мин)	In—Sb—O (<i>j</i> = 5 мА·см ⁻² , <i>t</i> = 20 мин)
1	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₃ , GaAsO ₄ , ε-Ga ₂ O ₃	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₃ , InSbO ₄ , куб-In ₂ O ₃
2	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ , As ₂ O ₄ (следы), ε-Ga ₂ O ₃	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ , куб-In ₂ O ₃
3	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ (следы), ε-Ga ₂ O ₃ , α-Ga ₂ O ₃	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ (следы), куб-In ₂ O ₃
4	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ (следы), α-Ga ₂ O ₃	ам-As ₂ O ₃ , кр-As ₂ O ₅ (следы), куб-In ₂ O ₃ , гекс-In ₂ O ₃
5	ам-As ₂ O ₃ , кр-As, ам-As, ε-Ga ₂ O ₃	ам-As ₂ O ₃ , кр-As, ам-As, куб-In ₂ O ₃ , гекс-In ₂ O ₃

Состав оксида на поверхности InSb (*T*_{ок} = 600°C, *t* = 30 мин, *d* = 2 нм) Sb₂O₃, куб-In₂O₃, ам-Sb, кр-Sb [10]

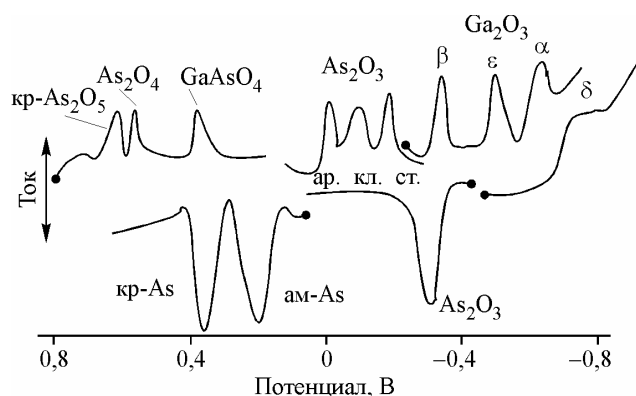


Рис. 2. Спектр вольтамперных сигналов соединений системы Ga—As—O и их структурных модификаций на фоне водных растворов соляной кислоты.

C_{HCl} (моль · дм⁻³) = 3,0 для As, GaAsO₄, As₂O₅ и As₂O₄; 1,0 для As₂O₃ и 0,5 оксидов галлия. Точками отмечено начало поляризации ГПЭ

ления. Это указывает на то, что в условиях формирования состава оксидных слоев определенную роль играют кинетические факторы. Со временем или при термообработке это приведет к твердофазным превращениям, например $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{V}_2\text{O}_4$ или $\text{A}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{AVO}_4$. Другой тип нестабильности оксидных пленок создается за счет структурных превращений. Так, аморфные фазы элемента В и его полуторный оксид при соответствующих воздействиях (отжиге, при токовых нагрузках) или с течением времени кристаллизуются. Достоверность результатов подтверждена с помощью калибровки метода в каждом случае по модельным образцам соединений, полученных по соответствующим методикам и охарактеризованных независимыми методами, в том числе рентгенографическими для идентификации структурных модификаций. Каждое из веществ системы $\text{A}^{\text{III}}\text{—B}^{\text{V}}\text{—O}$ по отдельности и в смеси с другими вводили в состав графитового пастового электрода и исследовали их электрохимические превращения в различных условиях эксперимента. В качестве примера на рис. 2 представлены результаты калибровки по соединениям в системе Ga—As—O.

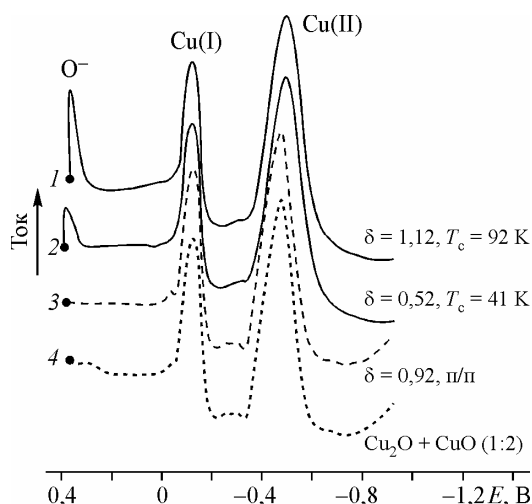
Проведенные исследования дают основания заключить, что пленки собственных оксидов на полупроводниках типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, как анодные, так и термические, не являются гомогенными, а представляют собой смесь различных фаз и их структурных модификаций. Во всех рассматриваемых случаях даже в тонких (~2 нм) слоях оксида, прилегающих к поверхности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, экспериментально наблюдается образование следующего набора фаз: A_2O_3 , B_2O_3 и B^0 . Это находится в качественном соответствии с тройными диаграммами состояния $\text{A}^{\text{III}}\text{—B}^{\text{V}}\text{—O}$.

В результате впервые были установлены причины нестабильного состояния собственных оксидных слоев на полупроводниках типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, обусловленные в процессе окисления образованием на их поверхности неравновесного набора фаз, их аморфных и нестабильных кристаллических форм, что позволило разработать подходы к корректировке процесса анодного окисления и получать структуры с требуемыми параметрами и стабильностью. Процесс анодного окисления InAs и в настоящее время используется в ИФП в технологии изготовления уникальных фотоприемных устройств.

Исследование механизма сверхпроводимости медьсодержащих керамик типа 123.

С момента открытия высокотемпературных сверхпроводящих купратов продолжительное время не стихали споры о зарядовом состоянии атомов меди и кислорода. Вопрос о том, на каком из этих двух атомов локализуются дырки, совсем не праздный, так как к настоящему времени совершенно ясно, что именно их электронные особенности самым тесным образом связаны с явлением высокотемпературной сверхпроводимости. Из известных сверхпроводящих материалов наиболее исследованными являются иттрий-бариевые купраты. Являясь аниондефицитными по структуре, они в сверхпроводящей орторомбической форме содержат значительно больше кислорода, чем требуется стехиометрией для двухвалентной меди. Это привело к распространенному представлению о ключевой роли ионов Cu^{3+} в формировании сверхпроводимости. Исходя из соображений электронейтральности решетки и неизменности степеней окисления Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-} , считают [14], что формальная степень окисления меди в керамиках типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ равна $2+$ при $\delta = 0,5$, меньше двух при $\delta > 0,5$ (т.е. сосуществуют ионы Cu^{2+} и Cu^+) и больше двух, когда δ становится меньше 0,5 (сосуществуют ионы Cu^{2+} и Cu^{3+}). В идеальном

Рис. 3. Катодные вольтамперные кривые электрохимических превращений фаз состава $YBa_2Cu_3O_{6,88}$ (1), $YBa_2Cu_3O_{6,48}$ (2), $YBa_2Cu_3O_{6,08}$ (3) и смеси оксидов $Cu_2O + CuO$ (4) на ГПЭ в растворе 0,15 М НСl



окисленном состоянии все ионы меди, занимающие в структуре позиции Cu(I), формально имеют зарядовое состояние $3+$ и образуют протяженную цепочку $Cu^{3+}-O^{2-}-Cu^{3+}$ вдоль оси b . Отсюда стехиометричную формулу представляют в виде $YBa_2Cu_{1-\delta}^{3+}Cu_{2+\delta}^{2+}O_{7-\delta}^{2-}$. Очевидно, что эти соображения сильно формализованы, формула справедлива только для $\delta = 0$, и реальное распределение заряда в связях $Cu-O$ явно не соответствует этой схеме. Многочисленные исследования электронных свойств этих материалов не подтвердили такого простого взгляда на зарядовые состояния атомов меди в ВТСП материалах*. Наиболее неожиданным результатом этих исследований явилось родившееся сомнение в существовании состояния Cu^{3+} в сверхпроводящей ромбической фазе $YBa_2Cu_3O_7$ [16—20]. И хотя результаты многих работ зачастую противоречат друг другу, это сомнение на сегодняшний день вполне обоснованно. Реальное распределение зарядов в связях не соответствует схеме, предполагающей неизменное зарядовое состояние кислорода. Участвуя в обмене электронами с ионами меди различной валентности, он может приобретать такие формы, которым можно приписать пероксидоподобное состояние (O_2^{2-}) вследствие димеризации O^- [17—19] либо в составе пар $[Cu^{2+}-O^-]^+$ [20]. Существование в структуре ВТСП атомов кислорода непростого оксидного типа с неизбежностью требует пересмотра зарядовых состояний и атомов меди.

Вольтамперометрия образцов состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В отличие от других физико-химических методов, используемых для исследования механизма возникновения ВТСП в керамиках типа 123 [14, 16—19], вольтамперометрия твердых фаз позволяет одновременно следить за изменениями, происходящими как с ионами меди, так и кислорода [20]. На рис. 3 изображены вольтамперные кривые образцов со стехиометрией по кислороду, близкой к 6,0, 6,5 и 7,0. Для сравнения показана также вольтамперная кривая смеси оксидов одно- и двухвалентной меди, соотношение между которыми повторяет соотношение меди, находящейся в структурной позиции Cu(I) и Cu(II) иттрий-бариевых купратов. Легко заметить, что зарядовое состояние атомов меди для любых структур фаз Y-123 практически не отличаются от зарядового состояния атомов меди в смеси ее оксидов. Независимо от стехиометрии по кислороду в структурных позициях Cu(I) и Cu(II) состояния ионов меди не отличаются от состояний в оксидах Cu_2O и CuO соответственно. Никаких признаков присутствия трехвалентного зарядового состояния меди [21] не наблюдается даже для образцов с кислородной стехиометрией, близкой к 7,0. Мало того, как только дельта становится меньше единицы, на вольтамперной кривой появляется катодный сигнал в области потенциалов разряда кислорода. Величина этого сигнала пропорционально растет с увеличением общего кислорода в образце (см. рис. 4, а). Наблюдается прямая связь между интенсивностью этого сигнала и температурой перехода образца в сверхпроводящее состояние, причем не только для Y-123, но и для других соединений группы лантаноидов (см. рис. 4, б).

Таким образом, с помощью вольтамперометрии твердых фаз появилась возможность экспрессной (в течение 10—20 мин) идентификации сверхпроводящих характеристик исследуемого материала. Все электрохимические характеристики обнаруженного сигнала свидетельствуют

* Здесь нет возможности привести достаточно подробный обзор литературы по электронным свойствам ВТСП материалов. Некоторый анализ важнейших исследований в этой области сделан нами в [15].

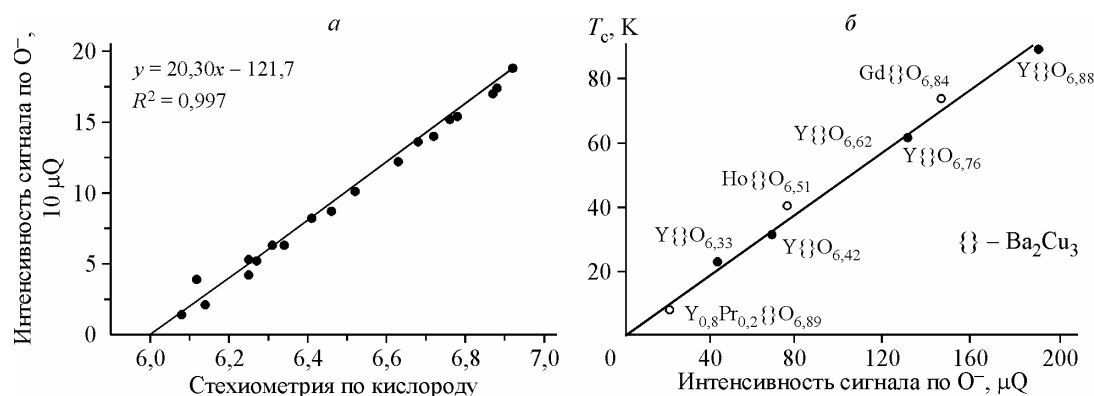


Рис. 4. Взаимоотношения интенсивности вольтамперометрического O^- -сигнала между стехиометрией по кислороду (а) и температурой перехода в сверхпроводящее состояние (б) фаз типа $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $La = Y, Pr, Ho, Er, Gd$

о присутствии в сверхпроводящих фазах кислорода, способного принимать электроны и таким образом обеспечивать электронейтральность молекулы. На наш взгляд, такое состояние ионов кислорода может быть приписано экситонам типа O^- [17, 18]. Тогда в отличие от ионного состава фаз 123, рассчитанного в предположении, что сверхпроводимость определяется необычным валентным состоянием ионов меди (Cu^{3+}) в цепочке, очевидна корреляция между возникновением сверхпроводимости и O^- -ионов, которая обуславливает это явление. Именно наличие необычного валентного состояния кислорода создает условия для реализации моделей сверхпроводимости типа модели Андерсона (модель резонирующей валентности [22]). Все ионы меди, занимающие в структурной позиции $Cu(I)$, формально имеют зарядовое состояние $1+$, а в идеально окисленном состоянии протяженная цепочка, ответственная за сверхпроводимость, возникает за счет появления дырок на атомах кислорода $[Cu^+(O^-)_2O^{2-}]^{3-}$, резервуар которого расположен в барьерных слоях. В таком случае ионный состав фазы 123 можно представить единой формулой



что ранее не позволяла сделать версия о составе цепочки $[Cu^{3+}O_3^{2-}]^{3-}$. Такое представление механизма появления сверхпроводящих свойств керамик 123 полностью согласуется с электрофизическими характеристиками, которые изменяются не дискретно, как это предусматривает версия об ответственности за сверхпроводимость необычного трехвалентного состояния меди, а плавно по мере увеличения общего кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. 2nd ed. – N. Y. – L.—Toronto—Sydney—Tokyo—Singapore: Ellis Horwood, 1994.
2. Шольц Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
3. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1972.
4. Scholz F., Meyer B. Voltammetry of Solid Microparticles Immobilized on Electrode Surfaces. In: Electroanalytical Chemistry, a Series of Advances / Eds. A.J. Bard, I. Rubinstein. – New York: Dekker, 1998. – P. 1 – 86.
5. Zakcharchuk N.F., Meyer B., Henning H. et al. // J. Electroanal. Chem. – 1995. – 398. – P. 23.
6. Смирнова Т.П., Белый В.И., Захарчук Н.Ф. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 2. – С. 94.
7. Smirnova T.P., Golubenko A.N., Zakcharchuk N.F. et al. // Thin Solid Films. – 1981. – 76. – P. 11.
8. Смирнова Т.П., Захарчук Н.Ф., Белый В.И. // Неорган. материалы. – 1990. – 26, № 3. – С. 492.
9. Захарчук Н.Ф., Валишева Н.А., Лелькин К.П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1980. – Вып. 2. – С. 39.

10. Захарчук Н.Ф., Смирнова Т.П., Белый В.И. // В кн. Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Часть 2 / Ред. Ф.А. Кузнецов. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 143.
11. Белый В.И., Смирнова Т.П. // Материалы электронной техники. Часть 2. Состав, структура и электрофизические свойства. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 15.
12. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – 4, № 7. – С. 1391
13. Смирнова Т.П., Захарчук Н.Ф., Голубенко А.Н., Белый В.И. // Новые материалы электронной техники. Сб. научн. трудов. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 62.
14. Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела. – М.: ВИНТИ, 1988. – 6. – С. 143.
15. Захарчук Н.Ф., Кравченко В.С., Федоров В.Е. и др. // Вольтамперометрия твердых фаз в исследовании зарядовых состояний меди и кислорода в некоторых соединениях системы Y—Ba—Cu—O / Препринт 89-17. – Новосибирск, 1989. – 66 с.
16. Sarma D.D., Rao C.N.R. // J. Phys.: Solid State Phys. – 1987. – 20, N 26. – P. L659.
17. Kachel T., Sen P., Danth B., Campagna M. // J. Phys. – 1988. – B70, N 2. – P. 488.
18. Yanaka J., Kamiya K., Shimada M. et. al. // Physica. – 1987. – BC148, N 1. – P. 121.
19. Bachtler M., Lorenz W.J., Schindler W., Seeman-Ishenko G. // Mod. Phys. Lett. B. – 1988. – 2, N 6. – P. 819.
20. Захарчук Н.Ф., Кравченко В.С., Романенко А.И. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 1. – С. 50.
21. Трушников Л.Н., Захарчук Н.Ф., Камарзин А.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – Вып. 1. – С. 129.
22. Anderson P.W., Abrahams E. // Nature. – 1987. – 237. – P. 363.