

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag_2O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

© 2007 Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Анодное растворение в 0,1 М КОН поликристаллического серебра и монокристаллов, ориентированных гранями (111), (110) и (100) при потенциалах формирования оксида Ag(I) , исследовано методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии фотопотенциала и фототока. Оксид Ag(I) обладает n -типом проводимости, ширина запрещенной зоны составляет 3,1 эВ. Оксидная пленка является тонкой (не превышает ширину области пространственного заряда) и подвергается химическому растворению, что приводит к спаду фотопотенциала во времени по логарифмическому закону после прекращения поляризации. Объемная концентрация сверхстехиометрических атомов серебра меньше в оксиде Ag_2O , сформированном на монокристаллах, чем на поликристаллическом серебре. Спектральная зависимость фотопотенциала в оксиде Ag(I) характеризуется наличием трех максимумов.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение металлов и сплавов, сопровождающееся формированием на поверхности электрода труднорастворимых продуктов окисления, остается малоизученной проблемой электрохимии. Это связано, прежде всего, с трудностью разделения общего анодного тока на парциальные токи компонентов сплава, с выявлением из них токов активного растворения, фазообразования и др.

В [1-5] показано, что накопление на поверхности электрода пленки нерастворимых продуктов анодного окисления способно заметно повлиять на кинетику дальнейшего анодного процесса. Так, при растворении Cu , Ag и их сплавов с золотом ($X_{\text{Au}} \approx 30$ ат. %) в щелочной среде после образования оксида Cu_2O или Ag_2O скоростьопределяющей стадией становится миграция в оксидной пленке. Растворение тех же электродов в кислой хлоридсодержащей среде в условиях образования более толстых, но и более пористых пленок CuCl или AgCl , контролируется взаимодиффузией в сплаве (при $X_{\text{Au}} = 4 \div 30$ ат. %), как и в случае их активного растворения [6-9]. Таким образом, характер анодного растворения во многом зависит от толщины и физико-химических свойств, а также структурных особенностей формирующейся пленки. Перечисленные факторы, в свою очередь, зависят от наличия химической, структурно-ва-

кансионной или кристаллографической неоднородностей границы раздела электрод/раствор. В [10-12] отмечено, что при переходе от поликристаллических к монокристаллическим электродам кинетика анодного формирования оксида Ag(I) несколько меняется. Следовательно, можно ожидать и изменения некоторых его свойств.

Интерес к процессам образования Ag_2O и AgO обусловлен не только использованием серебра в серебряных и серебряно-цинковых батареях. Серебро, окисляющееся в щелочных растворах, привлекает внимание еще и как удобная модельная система для изучения кинетики и механизма электрохимического формирования поверхностных оксидов.

Анодно сформированные оксиды проявляют, как правило, полупроводниковые свойства, позволяя в полной мере использовать возможности таких структурно-чувствительных *in situ* методов, как измерение фототока и фотопотенциала. Знак фотопотенциала и фототока однозначно определяет тип проводимости и характер преобладающих дефектов в оксиде [13-15]. Амплитуда фотопотенциала позволяет рассчитать концентрацию этих дефектов [15-18]. Спектроскопические исследования дают основную информацию о зонной структуре (ширину запрещенной зоны, потенциал плоских зон, глубину залегания примесных уровней и т.п.) [15, 19-21].

Цель данной работы – выявление особенностей анодного формирования оксида Ag(I) на монокристаллах серебра, а также установление характера влияния кристаллографической неоднородности серебра на полупроводниковые свойства анодной пленки оксида.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводили на стационарном поликристаллическом серебряном электроде (Ср 999,9), а также на монокристаллах Ag(111) , Ag(110) и Ag(100) . Обработка поверхности электродов перед каждым опытом включала обезжиривание водной суспензией MgO ; полировку на замше до зеркального блеска; химическую полировку раствором насыщенной хромовой кислоты с добавлением HCl [22] (только для монокристаллических электродов); тщательное промывание бидистиллированной водой.

Рабочим раствором во всех опытах служил 0,1 М KOH , приготовленный из реактива марки чда на бидистиллированной воде. Исследования вели при комнатной температуре, ячейка не термостатировалась. Электрод сравнения – хлоридсеребряный с равновесным потенциалом 0,205 В – располагался в отдельном сосуде и соединялся с электрохимической ячейкой посредством мостика со шлифом и капилляра Лuggина. Вспомогательный электрод – Pt . Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Эксперименты проводили в атмосфере химически чистого аргона, в ячейке из оргстекла с неразделенными пространствами исследуемого и вспомогательного электродов. Поверхность исследуемого электрода ориентирована горизонтально. В дно ячейки из оргстекла вклеено кварцевое окошко толщиной 1 мм, прозрачное для УФ-излучения. Для измерения сигнала ФЭП использовался дополнительный Pt(Pt) -электрод сравнения в тефлоновом экране, предотвращающем прямое попадание света на платину.

Поляризацию проводили с помощью потенциостата IPC-Compact. Перед опытом электрод подвергали катодной поляризации при $E_{\text{кат}} = -0,2$ В в течение 5 минут для восстановления следов оксидов и стандартизации состояния поверхности. Значение $E_{\text{кат}}$ находится в той области потенциалов, где нет интенсивного выделения водорода. Циклирование потенциала проводили со скоростью $dE/dt = 1$ мВ/с от -0,2 до 0,6 В, что предотвращает образование оксида Ag(II) .

Оксид Ag(I) , предназначенный для измерения ФЭП, получали потенциостатически, накладывая на электрод какой-либо из потенциалов, отвечающих области образования Ag_2O ($E = 0,52 \pm 0,056$ В). Время анодной поляризации определялось величиной заряда, который необходимо пропустить через электрод. Плотность анодного заряда меняли от 2 до 7 мКл/см², что соответствовало образованию пленки оксида толщиной 3-25 нм.

Сформированный таким образом оксид подвергали импульсному УФ-излучению с помощью установки, подробно описанной в [23, 24]. Длина волны облучающего света составляла от 385 до 875 нм, частота повторения импульсов освещения – 5 Гц, длительностью светового импульса – 2 мс. Удельную мощность светового потока на электроде варьировали от 0,75 до 3,00 мВт/см². Измерение фотопотенциала начинали через 20 секунд после прекращения анодной поляризации. Измерение фототока осуществляли непосредственно в режиме потенциостатической или потенциодинамической поляризации, используя специально сконструированные преобразующий потенциостат и низкошумящий усилитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы поликристаллического серебра и его монокристаллов представлены на рис. 1. Форма циклограмм в целом остается неизменной при переходе от поликристалла к монокристаллам. При-

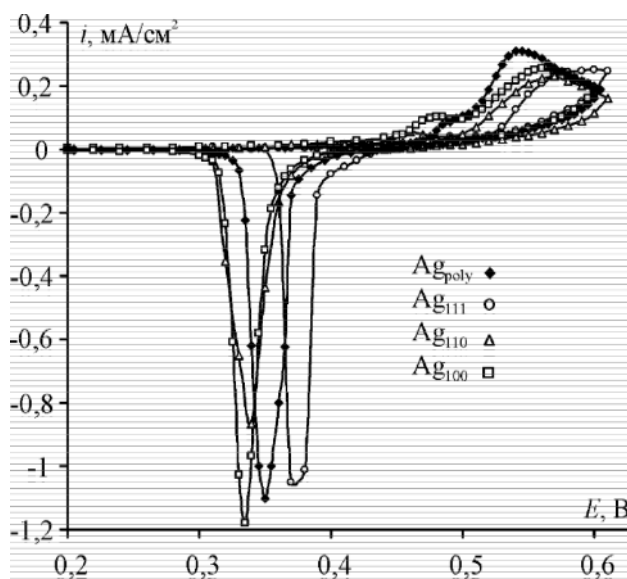


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Ag , Ag(111) , Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М KOH при $dE/dt = 1$ мВ/с.

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag_2O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

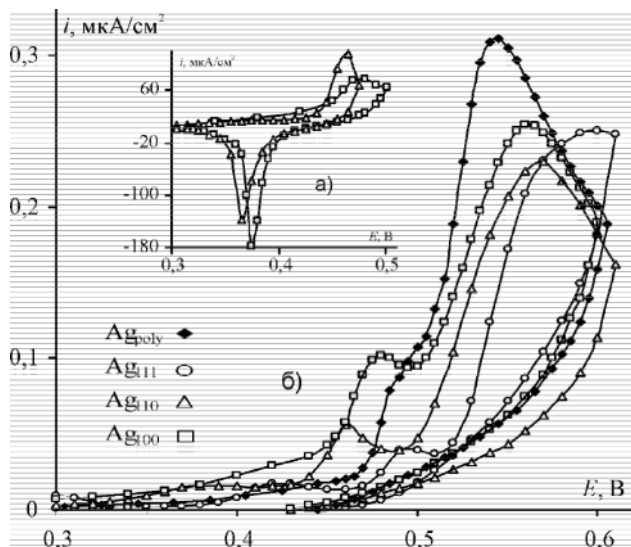


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы Ag , $\text{Ag}(111)$, $\text{Ag}(100)$ и $\text{Ag}(110)$ в 0,1 М КОН при $dE/dt = 1$ мВ/с; (б) Циклические «короткие» вольтамперограммы $\text{Ag}(100)$ и $\text{Ag}(110)$.

существует один ярко выраженный максимум тока на анодной ветви кривой, отвечающий образованию оксида Ag_2O , и один острый максимум его восстановления на катодной ветви. Однако на монокристаллах пик формирования оксида $\text{Ag}(\text{I})$ становится менее четким и смещается в положительную сторону, указывая на некоторое затруднение процесса окисления. Положение катодного максимума практически не изменяется, свидетельствуя о том, что восстановление определяется транспортными процессами в самой пленке и не зависит от кристаллографической структуры поверхности.

Еще одна особенность анодного окисления монокристаллов серебра – появление дополнительного анодного предпика при потенциале 0,45 В (рис. 2). На поликристаллическом электроде в этой области потенциалов присутствует лишь слабый подъем тока. Циклическая вольтамперограмма, полученная при меньших конечных потенциалах сканирования и представленная на рис. 2а, обнаруживает катодный пик восстановления, отвечающий анодному предпику. На наш взгляд, это доказывает фазовую, а не адсорбционную природу продукта, сформированного в области этого пика.

Появление предпика, по-видимому, связано с двухслойной структурой анодного оксида серебра в соответствии с [25–27]. Предполагается, что анодный предпик отвечает образованию внутреннего, тонкого слоя оксида Ag_2O или же гидроксида AgOH , а основной пик – формированию более толстого слоя Ag_2O . Подтверждения этому факту от-

ражены и в [5], где двойнослойная природа оксидной пленки проявляется не только в дополнительном максимуме на вольтамперограммах, но и в появлении двух линейных участков с разными наклонами на анодных хроноамперограммах, перестроенных в координатах коттрелевских.

Как показано в [3, 5, 28–30], анодное растворение серебра, сопровождающееся формированием оксида $\text{Ag}(\text{I})$, контролируется миграционным переносом в оксидной пленке. Поскольку при переходе от поликристаллического серебра к монокристаллам заметных различий в основных параметрах циклической вольтамперометрии не происходит, можно заключить, что кинетические закономерности анодного растворения не изменяются.

Фотопотенциал. Фотоэлектрохимические измерения проводили на оксиде серебра, выращенном в потенциостатическом режиме при нескольких анодных потенциалах, отвечающих формированию Ag_2O . Регистрирование фотопотенциала начинали после отключения анодной поляризации, но продолжая импульсное освещение электрода. Обнаружено, что на монокристаллах, как и на поликристаллическом серебре, фотопотенциал отрицателен. Следовательно, пленка оксида серебра является полупроводником с n -типом проводимости с преобладанием донорных дефектов. Учитывая катионный характер окисления серебра, установленный в [3, 5], роль донорных дефектов, скорее всего, выполняют сверхстехиометричные атомы серебра в структуре оксида.

При всех изученных потенциалах формирования пленки, а также независимо от ее толщины зависимость фотопотенциала E_{ph} от времени имеет одинаковую форму для различных серебряных электродов. Вначале наблюдается довольно быстрый, постепенно замедляющийся спад фотопотенциала, а примерно через 400–500 с – выход на стационарный уровень. Амплитуда фотопотенциала при различных условиях эксперимента всегда заметно ниже для монокристаллических электродов, чем для поликристалла. Скорее всего, на монокристаллах образуется менее дефектный оксид.

Для оксида $\text{Ag}(\text{I})$, анодно сформированного как на поликристаллическом электроде, так и на монокристаллах, зависимость $E_{\text{ph}} \sim t$ линеаризуется в координатах (рис. 3), отвечающих формально-кинетическому уравнению необратимой реакции I порядка:

$$\ln [E_{\text{ph}}(t) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] \sim \ln [E_{\text{ph}}(0) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] - kt. \quad (1)$$

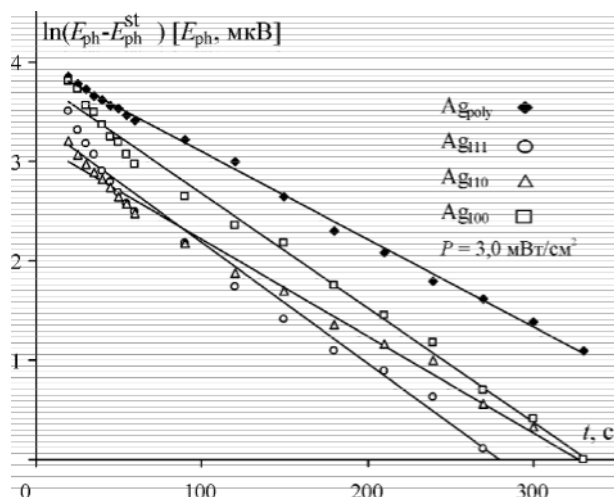


Рис. 3. Зависимость фотопотенциала от времени импульсного освещения оксида Ag_2O , анодно сформированного на Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) при $E = 0,54 \text{ В}$ и $q = 5 \text{ мКл/см}^2$ в координатах, критериальных для необратимой реакции I порядка.

Здесь $E_{\text{ph}}(0)$ – амплитуда сигнала на момент отключения поляризации, $E_{\text{ph}}^{\text{st}}$ – амплитуда сигнала при достижении стационарного уровня, k – константа скорости, отражающая характеристичное время реакции $w = k^{-1}$. В специальных экспериментах с использованием ВДЭСК показано, что пленка Ag_2O растворяется в 0,1 М КОН, причем зависимость скорости растворения от времени также подчиняется кинетическому закону (1).

Дополнительным доказательством справедливости предположения о причинах спада фотопотенциала во времени является серия экспериментов, выявляющих влияние толщины пленки на амплитуду фотопотенциала. Обнаружено, что с ростом плотности пропущенного анодного заряда, т.е. толщины оксида, фотопотенциал увеличивается. Само наличие такой зависимости свидетельствует о том, что сформировавшаяся пленка является «тонкой», т.е. ее толщина намного меньше области пространственного заряда полупроводникового оксида l_D . Для данного случая выполняется соотношение [17, 18, 31]:

$$E_{\text{ph}} = - \frac{eL}{\varepsilon\varepsilon_0} n_{\text{D}}^{\text{нов}} @ 0 \frac{eL^2}{\varepsilon\varepsilon_0} n_{\text{D}}^{\text{об}}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, L – толщина пленки, h – диэлектрическая проницаемость Ag_2O , h_0 – диэлектрическая постоянная, $n_{\text{D}}^{\text{нов}}$ и $n_{\text{D}}^{\text{об}}$ – поверхностная и объемная концентрации ионизированных донорных дефектов решетки.

При расчете толщины оксида учитывали не только растворение электрода сквозь пленку, но и

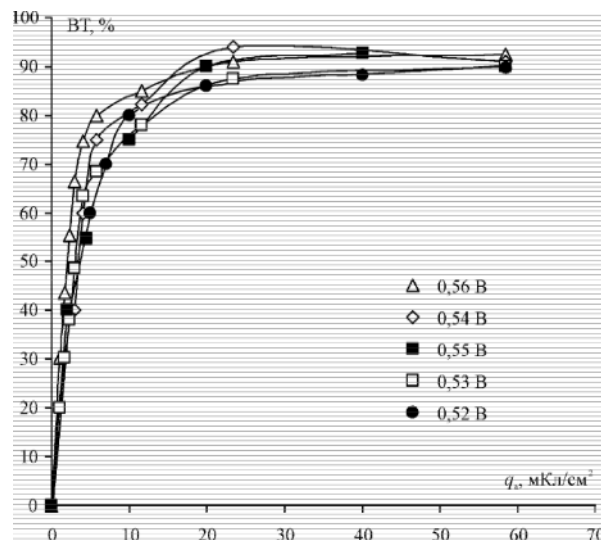


Рис. 4. Выходы по току процесса фазообразования Ag_2O на Ag_{poly} в 0,1 М КОН.

растворение самой пленки. Для этого после анодной поляризации проводили катодное восстановление оксида в «свежем» растворе, не содержащем растворимых продуктов. Отношение катодного заряда к анодному определяет выход по току (ВТ) процесса оксидообразования. Для поликристаллического электрода установлено, что потенциал формирования не оказывает заметного влияния на величину ВТ. Но чем больше продолжительность поляризации, а следовательно, величина анодного заряда и толщина сформированной пленки, тем больше выход по току (рис. 4). По достижении определенной толщины (порядка 50 нм) ВТ остается постоянным и практически равным 100%. Аналогичная ситуация сохраняется для монокристаллов. В целом значения ВТ, представленные в табл. 1 для нескольких зарядов, немного ниже, чем для поликристаллической подложки (табл. 1).

Таблица 1

Значения ВТ, % процесса оксидообразования на Ag, Ag(111), Ag(110) и Ag(100) в 0,1 М КОН при $E = 0,54 \text{ В}$

$q, \text{ мКл/см}^2$	Ag	Ag(111)	Ag(110)	Ag(100)
2	71	60	47	50
3	73	70	56	55
4	79	76	63	76
5	83	82	69	89
7	85	83	77	90

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag₂O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

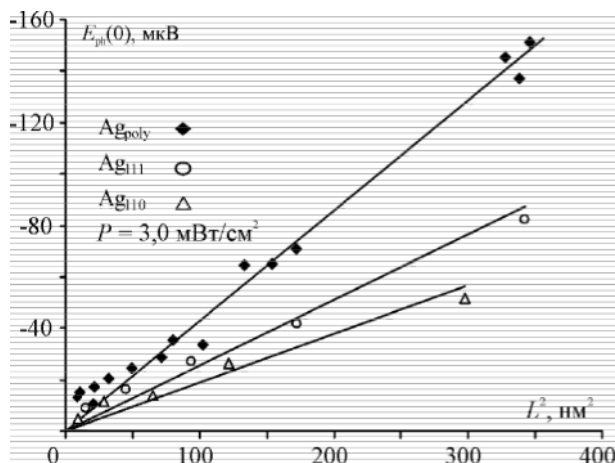


Рис. 5. Зависимость фотопотенциала от толщины пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111) и Ag(100) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

Выполнение прямолинейной зависимости фотопотенциала от толщины оксида в квадратичных координатах (рис. 5), в соответствии с (2), подтверждает справедливость предположения о малой толщине сформированных пленок.

Расчет по (2) вели, принимая $h(\text{Ag}_2\text{O}) = 8,8$ [32]. Полученные концентрации донорных примесей, роль которых выполняют избыточные атомы серебра, приведенные в табл. 2, показывают, что степень отклонения от стехиометрии заметно меньше в оксиде Ag(I), сформированном на монокристаллах.

Таблица 2

Объемная концентрация донорных дефектов и значение коэффициента b для пленки Ag₂O, сформированной на Ag, Ag(111), Ag(110) и Ag(100) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В

	Ag	Ag(111)	Ag(110)	Ag(100)
$n_{D+} \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-3}$	1,75	1,02	0,92	1,51
$b \cdot 10^{18}, \text{см}^2 \text{с}$	2,52	1,68	0,82	0,60

В экспериментах с постоянной толщиной пленки, сформированной на поли- и монокристаллическом серебре, показано, что с ростом интенсивности освещения P амплитуда фотопотенциала линейно увеличивается (рис. 6), что согласуется с теорией фотопотенциала, [20, 33]. При низких значениях интенсивности, какими и характеризуются используемые в работе светодиоды, эта зависимость оказывается прямолинейной:

$$E_{ph} \approx 0 b \frac{kT}{e} \frac{P}{h\nu}, \quad (3)$$

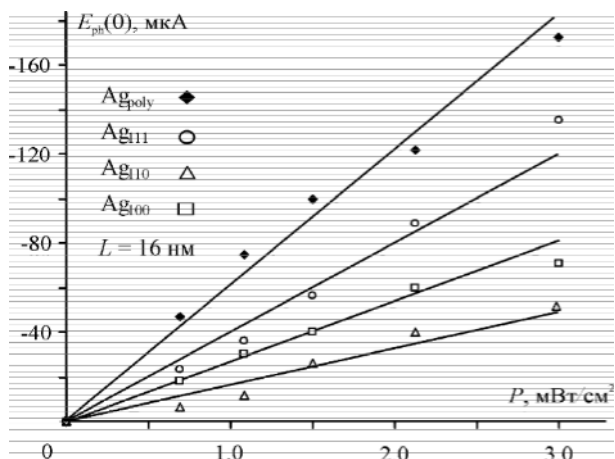


Рис. 6. Зависимость фотопотенциала от интенсивности освещения пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

где b – коэффициент, включающий концентрацию дефектов, дебаевскую длину экранирования, энергию зоны проводимости, коэффициент диффузии и диффузионную длину носителей. Значение коэффициента b незначительно снижается при переходе от поликристаллической к монокристаллической подложке (табл. 2).

Спектральные зависимости фотопотенциала получали при постоянном значении интенсивности освещения. На всем протяжении спектроскопической зависимости (рис. 7) амплитуда максимумов, следовательно, и концентрация дефектов, заметно меньше для Ag₂O, сформированного на монокристаллах, чем на поликристаллическом электроде.

Спектральные зависимости имеют три максимума поглощения. Максимум, расположенный при

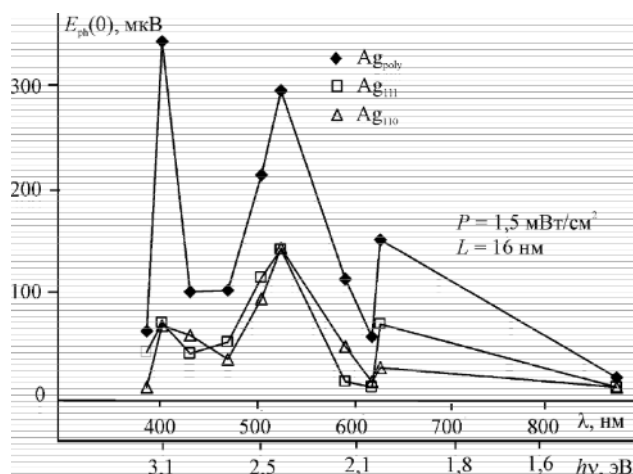


Рис. 7. Спектроскопия фотопотенциала пленки Ag₂O, анодно сформированной на Ag, Ag(111), Ag(100) и Ag(110) в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

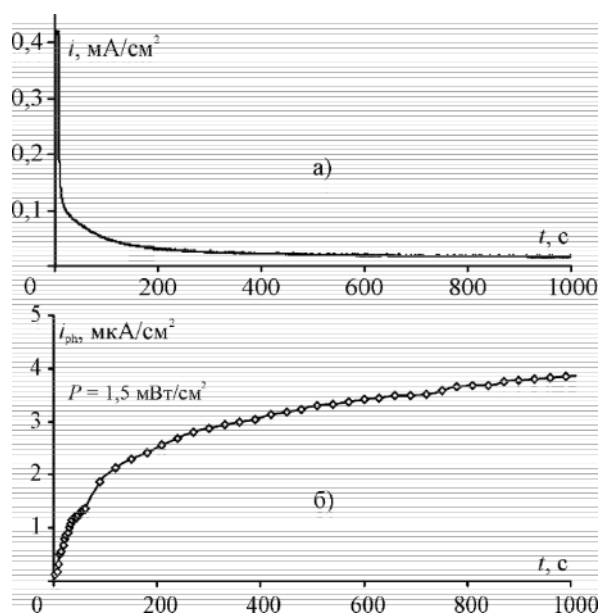


Рис. 8. Фототок в оксиде Ag_2O , анодно сформированном на Ag_{poly} в 0,1 М КОН при $E = 0,54$ В.

больших значениях энергии кванта света (3,11 эВ), скорее всего, отвечает собственному поглощению оксида и определяет ширину запрещенной зоны. Данный вывод в определенной степени подтверждается сопоставлением $V_{\text{ph}}(0)$, $h\nu$ - и $d, h\nu$ -зависимостей, где d - коэффициент поглощения света в микрокристаллах оксида серебра, выращенных из газовой фазы на кремниевой подложке [34]. Обработка приведенных в этой работе данных в координатах, критериальных для прямых и непрямых оптических переходов, приводит к значениям ширины запрещенной зоны $E_g = 2,9$ и 1,9 эВ соответственно¹. Пик при 2,37 эВ, судя по расположению, связан с активацией донорных дефектов, вероятно избыточных атомов серебра. Природа третьего, небольшого по амплитуде, пика (1,97 эВ) пока неясна.

Фототок. Вывод о типе проводимости в оксиде Ag_2O , анодно сформированном на серебре, подтвержден измерениями фототока. В начальный период потенциостатической поляризации, пока слой оксида тонок, фототок не регистрируется, фиксируется лишь анодный ток поляризации, спадающий во времени (рис. 8а). Начиная с определенного времени, отвечающего формированию пленки оксида достаточной толщины, включение освещения вызывает увеличение общего тока, т.е.

¹ Отметим, что разброс представленных в литературе значений E_g для прямых и непрямых оптических переходов в Ag_2O весьма велик (2,25 и 1,20 эВ [35]; 1,5 и 0,98 эВ [36]), что скорее всего, связано с различием в условиях получения оксида и его чистотой.

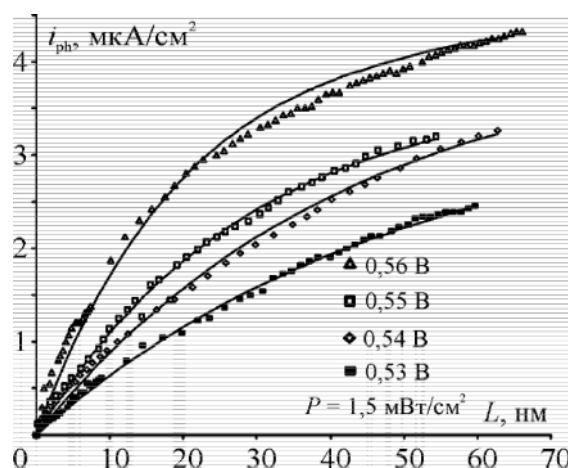


Рис. 9. Зависимость фототока от толщины оксида Ag (I), сформированного на поликристаллическом серебре.

наблюдается анодный фототок (рис. 8б). Положительный знак фототока подтверждает, что полупроводниковый оксид имеет n -тип проводимости. Со временем, т.е. с утолщением пленки, а также по мере роста потенциала формирования амплитуда фототока увеличивается.

Фототок возрастает с толщиной оксидной пленки, приближаясь к определенному предельному значению (рис. 9). Такой характер зависимости описан в [19, 33] для пленок, толщина которых меньше, чем область пространственного заряда (ОПЗ):

$$i_{\text{ph}} = e\Phi_0 [1 - \exp(-dL)]. \quad (4)$$

Здесь i_{ph} - фототок, e - заряд электрона, Φ_0 - плотность светового потока, d - коэффициент поглощения света, L - толщина пленки. Экспериментально полученная зависимость, как показано на рис. 9, хорошо согласуется с теоретическим расчетом, проведенным по (4) (сплошные линии). По наклону начального линейного участка i_{ph}, L -зависимости определен коэффициент поглощения d оксида Ag_2O . Отметим, что в пленках, толщина которых достигает и превышает размер области пространственного заряда W , зависимость фототока от толщины должна отсутствовать. Действительно, при увели-

Таблица 3

Зависимость коэффициента поглощения и ширины области пространственного заряда в оксиде Ag_2O от потенциала его формирования на Ag_{poly} .

Параметр	E, В			
	0,53	0,54	0,55	0,56
$d \cdot 10^5, \text{см}^{-1}$	1,99	2,36	3,45	3,34
W, нм	230	200	135	140

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛЕНОК Ag_2O НА МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕРЕБРА

чении толщины оксида наблюдается замедление роста фототока. Предположив, что данное замедление связано с приближением толщины формирующегося оксида к ширине области пространственного заряда, по данным из рис. 9 путем численного моделирования определили W . В табл. 3 представлены некоторые характеристики оксида Ag_2O , рассчитанные по (4). Видно, что с ростом потенциала оксидообразования W несколько снижается, тогда как d , напротив, слегка возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Основные кинетические закономерности анодного формирования оксида Ag(I) не изменяются при переходе от поликристаллического серебра к монокристаллическим граням Ag(100) , Ag(110) и Ag(111) .

2. Оксид Ag(I) , анодно сформированный на поликристаллическом серебре и его монокристаллах (111), (110) и (100) является полупроводником с n -типом проводимости и преобладанием донорных дефектов, скорее всего сверхстехиометричных атомов серебра. Их объемная концентрация меньше в оксиде Ag_2O , сформированном на монокристаллах, чем на поликристаллическом серебре.

3. Толщина оксидной пленки заметно меньше ширины дебаевской области в полупроводниковом оксиде. Пленка оксида Ag_2O подвергается химическому растворению, вызывая спад фотопотенциала во времени по логарифмическому закону.

4. Спектральная зависимость фотопотенциала в оксиде Ag(I) характеризуется наличием трех максимумов. Ширина запрещенной зоны составляет 3,1 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-03-32274-а), а также Минобрнауки РФ (проект РНП 2.2.2.3.3128) и CRDF (USA) (грант RUXO-000010-VZ-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346.
2. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // Corros. Sci. 2003. V. 45. № 10. P. 2391.
3. Кузнецова Т. А., Флегель Е. В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379.
4. Кузнецова Т.А., Воронина Л.Н. // Труды молодых ученых. 2002. № 1. С. 67.
5. Кузнецова Т.А. // Дисс. к.х.н. Воронеж. 2002. С. 214.
6. Маршаков И. К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. // Воронеж: Изд-во

ВГУ. 1988. С. 208.

7. Введенский А.В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 1. С. 79.

8. Введенский А.В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298.

9. Liss L., Varsanyi M.L. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1975. V. 85. P. 399.

10. Савинова Е.Р. // Автореф. дисс. д-ра хим. наук. Новосибирск. 2006. С. 32.

11. Kunze J., Strehblow H.-H., Staikov G. // Electrochem. Commun. 2004. V. 6. № 2. P. 132.

12. Jovic B.M., Jovic V.D. // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. № 2. P. 153.

13. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2002. С. 162.

14. Encyclopedia of Electrochemistry. V.6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry / Ed. by Bard A.J., Stratmann M., Licht S. Weinheim: Wiley-VCH. 2002. P. 608.

15. Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 410.

16. Sato N. Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes. // Amsterdam: Elsevier. 1998. P. 412.

17. Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В. // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3157.

18. Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В. // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3161.

19. Stimming U. // Electrochimica Acta. 1986. V. 31. № 4. P. 415.

20. Арутюнян В.М. // Успехи физических наук. 1989. Т. 158. № 2. С. 255.

21. Мазин В.М., Евстеева Ю.В., Плесков Ю.В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 6. С. 655.

22. Справочник. Металлографическое травление металлов и сплавов / Под ред. Баранова Л.В., Демина Э.Л. // М.: Металлургия. 1986. С. 256.

23. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 2. С. 141.

24. Пат. 55988 РФ, МПК G 01 N 21/27. Устройство для измерения фотоэлектрического потенциала / Лукьянчиков А.Н., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Введенский А.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. №2005124924/22; заявл. 04.08.2005; опубл. 27.08.2006. Бюл. № 24. С. 3.

25. Dignam M.J., Barret H.M., Nagy G.D. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 22. P. 4253.

26. Teijelo M. L., Vilche J.R., Arvia A.J. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 162. № 1-2. P. 207.

27. *Becerra J.G., Salvarezza R.C., Arvia A.J.* // *Electrochim. Acta*. 1990. V. 35. № 3. P. 595.
28. *Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R.* // *Electrochim. Acta*. 1971. V. 16. № 5. P. 637.
29. *Tilak B.V., Perkins R.S., Kozlovskaya H.A., Conway B.E.* // *Electrochim. Acta*. 1972. V. 17. № 8. P. 1447.
30. *Ambrose J., Barradas R.G.* // *Electrochim. Acta*. 1974. V. 19. № 11. P. 781.
31. *Губанов А.И., Давыдов С.Ю.* // *ФТТ*. 1971. Т. 5. № 2. С. 369.
32. Справочник химика / Под ред. Никольского Б. П. Л. Химия. 1966. Т. 1. 1072 с.
33. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. // М. Наука. 1983. 312 с
34. *Zhang X.Y., Pan X.Y.* // *Acta Phys.-Chim. Sinica*. 2003. V. 19. № 3. P. 203.
35. *Hodes G.* Chemical solution deposition of semiconductor films. // N.-Y. Marcel Dekker. 2003. 388 p.
36. *Jiang Z., Huang S., Qian B.* // *Electrochim. Acta*. 1994. V. 39. № 16. P. 2465.