

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)

На правах рукописи



**Муртазин Максим Мансурович**

АНОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ СЕРЕБРА НА ГОМОГЕННЫХ  
СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Zn-Ag

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
доцент С. Н. Грушевская

Воронеж – 2022

## Оглавление

Список сокращений и обозначений .....	5
Введение.....	7
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Физико-химические свойства объектов исследования .....	14
1.1.1. Цинк, серебро и их сплавы.....	14
1.1.2. Оксиды серебра и цинка.....	15
1.1.3. Применение сплавов Zn-Ag и оксидов серебра и цинка.....	16
1.2. Селективное растворение бинарных сплавов .....	18
1.3. Анодное формирование оксидов и гидроксидов на серебре, цинке и их сплавах.....	21
1.3.1. Серебро.....	21
1.3.2. Цинк.....	25
1.3.3. Сплавы системы цинк-серебро .....	29
1.4. Фотоэлектрохимические методы исследования в применении к оксидным пленкам.....	32
1.4.1. Теоретические основы измерения фототока .....	32
1.4.2. Теоретические основы измерения фотопотенциала.....	34
1.4.3. Фотоэлектрохимические характеристики оксидных пленок .....	36
Заключение к обзору литературы.....	37
Глава 2. Методика эксперимента.....	38
2.1. Электроды, растворы, ячейки .....	38
2.2. Электрохимические эксперименты .....	40
2.2.1. Анодная модификация сплавов в кислой среде.....	40
2.2.2. Циклическая вольтамперометрия.....	42
2.2.3. Потенциостатическое оксидообразование .....	42
2.2.4. Хронопотенциометрия.....	43
2.2.5. Кулонометрия.....	43
2.2.6. Импедансометрия.....	44
2.3. Фотоэлектрохимические методы.....	44

2.3.1. Измерения фототока и фотопотенциала .....	44
2.3.2. Спектроскопия фототока .....	45
2.4. Физические исследования .....	46
2.4.1. Рентгеноструктурный анализ образцов .....	46
2.4.2. Сканирующая электронная спектроскопия с энергодисперсионным анализом .....	48
2.4.3. Атомно-силовая микроскопия .....	48
2.5. Статистическая обработка результатов .....	50
Глава 3. Теория графов в моделировании структурно-вакансионной дефектности сплава .....	51
3.1. Топологическое описание химических соединений .....	51
3.2. Основные положения теории графов при моделировании CP сплава .....	52
3.3. Факторы, влияющие на стабильность кристаллических структур .....	60
3.4. Формирование кластеров в кристаллической структуре сплава .....	66
Глава 4. Анодное образование оксидов на сплавах системы Zn-Ag .....	70
4.1. Сплавы с заданным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя .....	70
4.2. Оксидообразование на сплавах с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя .....	74
4.2.1. Электрохимическое поведение сплавов Zn-Ag в щелочной среде .....	75
4.2.2. Потенциостатическое формирование оксида Ag(I) .....	78
4.2.3. Потенциостатическое восстановление оксидных пленок .....	82
4.3. Мониторинг морфологии поверхности сплавов .....	84
4.4. Определение шероховатости поверхности сплавов .....	90
4.4.1. Электрическая емкость границы раздела сплав/раствор .....	90
4.4.2. Локальные и интегральные параметры шероховатости .....	91
Глава 5. Фотоэлектрохимия оксидов серебра, сформированных на сплавах системы Zn-Ag с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя .....	98
5.1. Фототок и фотопотенциал в оксиде Ag(I) на сплавах Zn-Ag,	

характеризуемых равновесной концентрацией вакансий .....	98
5.2. Фототок и фотопотенциал в оксиде Ag(I), анодно сформированном на сплавах системы Zn-Ag, характеризующихся повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя.....	100
5.2.1. Фототок .....	100
5.2.2. Фотопотенциал .....	102
5.3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки Ag <sub>2</sub> O .....	106
5.3.1. Сплавы системы Zn-Ag с равновесной концентрацией вакансий в поверхностном слое .....	106
5.3.2. Сплавы с повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя .....	108
5.4. Электрические свойства границы раздела электрод/раствор.....	110
5.4.1. Измерения потенциала плоских зон и концентрации носителей заряда.....	110
5.4.2. Спектроскопия фототока.....	113
Заключение .....	116
Список литературы .....	121

### Список сокращений и обозначений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ОПЗ – область пространственного заряда
- СР – селективное растворение
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- $A$  – молярная масса вещества
- $a$  – параметр решетки
- $a_i$  – термодинамическая активность  $i$ -го компонента
- $c$  – молярная концентрация
- $d$  – диаметр частиц
- $D_{\square}, D_A$  – коэффициенты диффузии вакансий, атомов компонента  $A$
- $E$  – потенциал электрода
- $E_{fb}$  – потенциал плоских зон
- $E_{ph}$  – фотопотенциал
- $E_{СР}$  – потенциал селективного растворения
- $F$  – постоянная Фарадея
- $g_n, g_p$  – скорость фотогенерации электронов и дырок
- $h$  – постоянная Планка
- $I$  – ток
- $i$  – плотность тока
- $i_{ph}$  – фототок
- $k$  – постоянная Больцмана
- $L$  – толщина оксидного слоя
- $L_D$  – дебаевская длина
- $n, p$  – концентрация электронов и дырок
- $n_0, p_0$  – равновесная концентрация электронов и дырок
- $n_i$  – концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике
- $N_{\square}^{eq}$  – концентрация равновесных вакансий
- $N_{\square}$  – концентрация сверхравновесных вакансий
- $N_{Ag}, N_{Zn}$  – концентрация серебра и цинка в объеме сплаве

$N_D, N_A$  – концентрация донорных и акцепторных примесей

$P$  – мощность светового потока

$p$  – плотность упаковки

$p_c$  – порог перколяции

$q$  – вероятность связности графа

$k$  – координационное число

$S$  – геометрическая площадь поверхности электрода

$T$  – температура

$t$  – время

$U$  – напряжение питания светодиода

$V_m$  – молярный объем

$W$  – ширина области пространственного заряда

$W$  – индекс Винера

$\alpha$  – линейный коэффициент поглощения света

$\beta$  – критическая перколяционная плотность

$\delta$  – эффективная толщина диффузионной зоны

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная

$\eta$  – квантовый выход

$\lambda$  – длина волны излучения

$\Phi_0$  – плотность светового потока

## Введение

**Актуальность.** Создание металлоксидных материалов с контролируемыми свойствами является одной из важнейших задач современного электрохимического материаловедения. Индивидуальные, смешанные и допированные оксиды металлов применяются в качестве фото- и электрокаталитически активных материалов для фотовольтаических преобразователей солнечной энергии и твердооксидных топливных элементов, в микроэлектронике и полупроводниковых технологиях. Область применения оксидных структур определяется набором таких физико-химических и структурно-зависимых свойств как морфология поверхности, коррозионная стойкость, коэффициент поглощения света, ширина запрещенной зоны, тип и концентрация преобладающих дефектов.

Преимуществом использования анодного окисления сплавов при создании металлоксидных структур является возможность получения оксидов нанометровой толщины и сложного химического состава и, как следствие, направленного изменения свойств синтезируемых функциональных материалов. При этом в случае гомогенных сплавов необходимо принимать во внимание их склонность к селективному растворению. В ходе данного процесса существенно меняется химический состав и концентрация структурных дефектов, прежде всего, вакансий, в поверхностной зоне сплава, которая переходит в особое морфологическое и энергетическое состояние. Это находит отражение как в кинетике анодного оксидообразования, так и в физико-химических свойствах образованных оксидов.

В качестве *in situ* методов мониторинга свойств полупроводниковых оксидов успешно применяется измерение фототока или фотопотенциала. В качестве *ex situ* методов контроля морфологии поверхности применяются атомно-силовая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия.

Основная научная задача, решаемая в данной работе, заключается в определении характера влияния химического состава и уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенного бинарного

сплава на кинетику анодного образования оксидов компонентов сплава и их параметры. Решение этой задачи позволит не только разработать новые способы получения функциональных материалов с заданными свойствами, но и высказать суждение о преобладающем маршруте анодного оксидообразования: прямое электрохимическое окисление или растворение/обратное осаждение.

Актуальность научной задачи определяется необходимостью детализации механизма анодного оксидообразования на сплавах и разработки способов получения наноразмерных оксидных пленок с контролируемыми свойствами путем электрохимического окисления сплавов с различным содержанием компонентов в объеме сплава и вакансий в его поверхностном слое.

**Степень разработанности темы.** Для решения научной задачи выбрана модельная система, представленная серией гомогенных сплавов серебра с цинком, атомная доля которого не превышает 0,3. Анодное поведение таких сплавов в области потенциалов активного растворения довольно хорошо изучено. Установлено, что их растворение, как правило, протекает селективно и сопровождается образованием поверхностного структурно-разупорядоченного слоя, обогащенного серебром и содержащего сверхравновесное количество вакансий. Кроме того, известны закономерности анодного оксидообразования на отдельных компонентах данной системы, а именно – на серебре и цинке. Тем не менее, данные о возможном взаимовлиянии процессов селективного растворения сплавов и анодного оксидообразования на их поверхности практически отсутствуют.

В данной работе применяется комплексный подход к изучению анодного образования оксидов серебра на цинк-серебряных сплавах в деаэрированной щелочной среде, сочетающий методы математического моделирования с физическими, электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами измерений.

**Цель работы:** установить роль объемного химического состава и вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенных сплавов системы Zn-Ag в кинетике анодного образования оксида Ag(I) и его свойствах.

**Задачи работы:**

1. Провести математическое моделирование кристаллической решетки бинарных сплавов с различной концентрацией вакансий и разработать критерии оценки ее стабильности.

2. Получить сплавы системы Zn-Ag с различной концентрацией вакансий в поверхностном слое путем селективного растворения цинка, контролируемого по потенциалу и заряду.

3. Определить кинетику анодного образования оксида Ag(I) на Zn-Ag сплавах, характеризующихся не только различной концентрацией цинка в объеме металлической фазы, но и вакансий в поверхностном слое сплава.

4. Получить комплекс морфологических, оптических и структурных характеристик оксида Ag(I), сформированного на гомогенных сплавах серебра с цинком различного химического состава и структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя.

5. Установить и детализировать взаимосвязь между структурно-химическим состоянием сплавов, кинетическими закономерностями образования оксида Ag(I) и его свойствами.

**Научная новизна основных результатов:**

1. Установлены концентрационные границы стабильности вакансионно-дефектных кубической примитивной и кубической гранцентрированной кристаллических решеток.

2. Определены кинетические закономерности оксидообразования на сплавах системы Zn-Ag, характеризующихся различной концентрацией цинка – в объеме и вакансий – в его поверхностном слое.

3. Получены экспериментальные данные о морфологических, структурных и оптических свойствах оксидов Ag(I), сформированных на

гомогенных сплавах системы Zn-Ag с различной концентрацией цинка в объеме и вакансий в поверхностном слое.

4. Установлено влияние химического состава бинарного сплава, а также уровня вакансионной дефектности его поверхностного слоя на кинетические параметры анодного оксидообразования и свойства формирующихся оксидов.

5. Предложена модель анодного растворения гомогенных сплавов системы Zn-Ag в области потенциалов образования труднорастворимых продуктов окисления.

### **Методология и методы исследования**

Для выявления взаимосвязи между характеристиками металлической подложки и закономерностями образования оксида Ag(I) проведены электрохимические, фотоэлектрохимические и физические исследования на сплавах Zn-Ag с различной объемной концентрацией цинка, не превышающей 30 ат.%. Важно, что в этом диапазоне концентраций серебро и цинк образуют непрерывный ряд твердых растворов. Различный уровень структурно-вакансионной дефектности, то есть, различная концентрация вакансий в поверхностном слое, создается путем предварительного селективного растворения цинка в деаэрированной кислой водной среде, тогда как последующее оксидообразование осуществляется в деаэрированной щелочной водной среде. Как до, так и после экспериментов по селективному растворению или оксидообразованию осуществляется контроль морфологии поверхности сплава при помощи физических методов. Электрохимические эксперименты выполнены методами циклической вольтамперометрии, потенциостатической хроноамперометрии и импедансной спектроскопии. Фотоэлектрохимические исследования включают измерение фототока непосредственно в ходе поляризации и регистрацию фотопотенциала после отключения поляризации электрода, а также спектроскопию фототока.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Анодное растворение цинка из гомогенных сплавов системы Zn-Ag с исходной концентрацией цинка до 30 ат.% позволяет получить поверхностный

слой, концентрация вакансий структуры в котором значительно превышает равновесную, но не достигает концентрационной границы стабильности кристаллической решетки сплава.

2. Анодное образование оксида  $\text{Ag(I)}$  на гомогенных сплавах системы  $\text{Zn-Ag}$  с концентрацией цинка в объеме до 30 ат.% и различной концентрацией вакансий в поверхностном слое, не превышающей концентрационную границу стабильности кристаллической решетки сплава, лимитируется твердофазным массопереносом, эффективная константа которого увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве.

3. Повышение концентрации вакансий в поверхностном слое сплавов системы  $\text{Zn-Ag}$  приводит к росту концентрации донорных дефектов в структуре анодно сформированного оксида  $\text{Ag(I)}$ , сопровождающегося уменьшением максимального фототока и протяженности области пространственного заряда.

### **Теоретическая значимость работы**

Найденные кинетические закономерности анодного оксидообразования расширяют имеющиеся фундаментальные научные представления о селективном растворении сплавов в активном состоянии на область потенциалов образования оксидной пленки на поверхности. Предложена модель анодного оксидообразования на сплавах системы  $\text{Zn-Ag}$ , включающая стадии активного растворения компонентов, анодного формирования оксидов цинка и серебра, их химического растворения и обратного осаждения. Получен комплекс экспериментальных данных о морфологических, структурных и оптических свойствах оксидов серебра, сформированных на сплавах с различной концентрацией компонентов в объеме, а также различным энергетическим состоянием поверхностного слоя, определяемым концентрацией сверхравновесных вакансий. Установление влияния химического состава и энергетического состояния поверхности как на кинетику роста оксидов, так и их свойства позволяет сделать вывод о преобладающем прямом маршруте оксидообразования.

### **Практическая значимость работы**

Предложен электрохимический способ получения наноразмерного оксида  $\text{Ag(I)}$  с контролируемыми структурными, оптическими и морфологическими параметрами путем анодного окисления сплавов системы  $\text{Zn-Ag}$  с концентрацией цинка, не превышающей 30 ат.% (альфа-фаза). Данный способ основан на выявленной в работе взаимосвязи между химическим составом, уровнем структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенного бинарного сплава, кинетикой анодного оксидообразования и свойствами сформированной оксидной пленки. Предлагаемый способ анодного синтеза оксида серебра(I) может быть положен в основу технологии получения функциональных материалов с заданными свойствами, применяемых в области фотокатализа, в микроэлектронных и полупроводниковых технологиях.

### **Личный вклад автора**

Математическое моделирование, экспериментальные исследования и обработка полученных данных выполнены автором лично. Постановка целей и задач, трактовка полученных результатов и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем.

### **Публикации**

Основная часть результатов представлена в семнадцати печатных работах, три из которых опубликованы в рецензируемых и реферируемых журналах из перечня ВАК, а четырнадцать являются материалами или тезисами Международных и Всероссийских конференций.

**Достоверность** результатов доказана статистической обработкой, сходимостью между собой данных, полученных в работе разными методами с применением сертифицированного оборудования, а также согласованием с результатами аналогичных исследований, имеющихся в литературе.

**Апробация результатов** диссертационной работы выполнена на конференциях: II Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов»

(Саратов, 2014); III и IV Международные молодежные научные школы-семинары «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2014, 2017); Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016); Всероссийская юбилейная конференция с международным участием, посвященная 100-летию Пермского университета «Современные достижения химических наук» (Пермь, 2016); VIII и IX Всероссийские конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН – 2018, ФАГРАН – 2021» (Воронеж, 2018, 2021); XIII Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2018); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2019); I и II Международные научно-практические конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященные памяти Заслуженного деятеля науки и техники РФ, профессора Вигдоровича В.И. (Тамбов, 2019, 2021).

#### **Соответствие диссертации научной специальности**

Научные положения диссертации соответствуют научной специальности 1.4.6 – электрохимия.

#### **Структура работы**

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 167 наименований. Работа изложена на 140 страницах, содержит 59 рисунков и 22 таблицы.

#### **Благодарности**

Автор выражает благодарность профессору кафедры физической химии, доктору химических наук Александру Викторовичу Введенскому за всестороннюю поддержку на всех этапах работы и неоценимую помощь при подготовке диссертации.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Физико-химические свойства объектов исследования

#### 1.1.1. Цинк, серебро и их сплавы

**Цинк** – голубовато-серебристый блестящий металл средней твердости с плотностью  $7,13 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $693 \text{ К}$ . Кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решетке с параметрами  $a = 0,26595 \text{ нм}$ ;  $c = 0,49368 \text{ нм}$ ,  $z = 2$ ; пространственная группа  $P 6_3/mmc$  [1]. Радиус атома цинка составляет  $0,138 \text{ нм}$ .

**Серебро** – блестящий металл с плотностью  $10,49 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1235 \text{ К}$ . Кристаллизуется в гранцентрированную кубическую решетку;  $a = 0,4086 \text{ нм}$ ;  $z = 4$ ; пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  [1]. Радиус атома серебра составляет  $0,144 \text{ нм}$ .

**Сплавы системы Zn-Ag.** Металлы неограниченно растворяются в жидком состоянии (рис. 1.1). В твердом состоянии возможно образование ограниченных областей твердых растворов на основе серебра ( $\alpha$ -фаза) и цинка, а также трех промежуточных фаз –  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$  [2, 3].

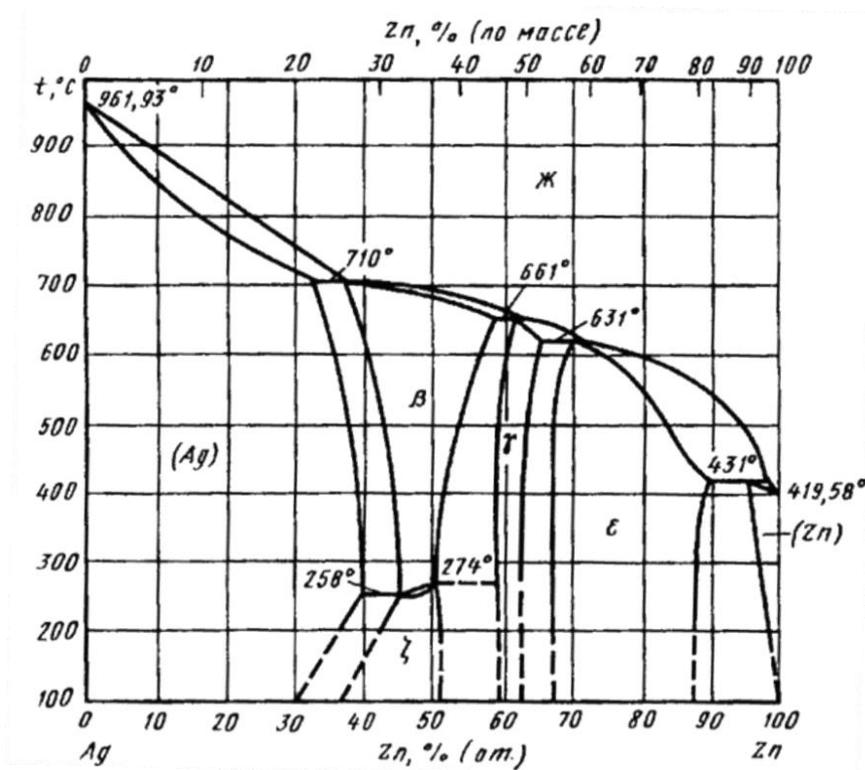


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Zn-Ag [2]

### 1.1.2. Оксиды серебра и цинка

Оксиды серебра – соединения серебра с кислородом, из которых устойчивы  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; оба проявляют диамагнитные и полупроводниковые свойства [1].

Оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  – твердое вещество бурого цвета, имеет кубическую кристаллическую решетку ( $a = 0,43$  нм;  $z = 2$ ;  $d_{\text{Ag-O}} = 0,18$  нм;  $d_{\text{Ag-Ag}} = 0,30$  нм;  $d_{\text{O-O}} = 0,37$  нм; пространственная группа –  $\text{Pn}3\text{m}$ ) [4]. Плотность  $7,14$  г/см<sup>3</sup>, растворимость в воде  $0,0174$  г/л.

Длина связи Ag-Ag в структуре оксида ( $0,30$  нм [4]) больше, чем длина связи в решетке металла ( $0,23$  нм [4]), поэтому  $\text{Ag}_2\text{O}$  не способен сформировать стабильное покрытие с атомной связностью с поверхностью металла [5].

Оксид  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , или диоксид дисеребра  $\text{Ag(I)Ag(III)}$ , кристаллизуется в моноклинной решетке с параметрами  $a = 0,58$  нм,  $b = 0,35$  нм,  $c = 0,55$  нм, пространственная группа  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Иногда для обозначения данного оксида используется сокращенная формула  $\text{AgO}$ . Хотя такая запись не отражает корректно характер связи, далее в работе для упрощения будет использоваться именно она. Плотность оксида  $\text{AgO}$   $7,44$  г/см<sup>3</sup>. При нагревании до  $373$  К  $\text{AgO}$  разлагается на элементы, а при  $383$  К взрывается. Растворим в минеральных кислотах.

Оксид  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  разлагается при комнатной температуре, медленно теряя кислород.

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  – соединение цинка с кислородом, практически нерастворимое в воде, плотность  $5,61$  г/см<sup>3</sup> [6]. Самой распространенной кристаллической структурой  $\text{ZnO}$  является кристаллическая решетка типа вюрцит ( $a = 0,33$  нм,  $c = 0,52$  нм). Кроме того, оксид цинка может существовать в структуре сфалерита и галита. Оксид цинка амфотерен, легко растворяется в кислотах – с образованием соответствующих солей  $\text{Zn}^{2+}$ , а также в избытке щелочей – с образованием цинкатов.

### 1.1.3. Применение сплавов Zn-Ag и оксидов серебра и цинка

Сплавы в сравнении с индивидуальными металлами обладают более широким спектром свойств, а потому характеризуются более широкой областью применения. Например, биметаллические катализаторы на основе сплавов Zn-Ag широко используются в технологиях фотоиндуцированной очистки воды при селективном восстановлении нитратов до азота [7]. Полученные электроосаждением сплавы Zn-Ag используются в качестве сенсора при определении вируса герпеса человека [8]. Благодаря оптимальному сочетанию электропроводности, твердости и коррозионной стойкости сплавы системы Zn-Ag являются перспективными материалами для создания гибких бумажных батарей в сфере портативной электроники [9]. Антибактериальная и остеогенная активность серебряно-цинковых сплавов обуславливает возможность их использования как материалов для изготовления имплантов в ортопедии и стоматологии [10-12].

Оксиды серебра и цинка находят широкое применение в каталитических процессах, в технологиях изготовления электронных и сенсорных устройств. Например, оксид Ag(I) в виде наночастиц может использоваться в качестве катализатора для органических реакций [13]. Оксид серебра в виде квантовых точек используется для сенсоров монокислотаулиенов [14]. Наночастицы оксида серебра успешно применяют при антираковой и антивирусной терапии [15], а оксид серебра в композиции с оксидом графена используется в качестве электрохимического сенсора глюкозы [16]. Тонкие оксидные пленки серебра, полученные магнетронным распылением, используются для изготовления суперконденсаторов [17-18]. Все больший интерес привлекают структуры на основе оксида серебра из-за их значительной фотокаталитической активности [18-22]. Оксид  $Ag_2O$ , зачастую в композиции с другими полупроводниковыми оксидами, используется как катализатор для фотоэлектрохимического разложения воды [23]. Оксиды  $Ag_2O$  и  $AgO$  привлекают внимание и как материалы для создания оптических запоминающих устройств высокой емкости и флуоресцентной визуализации, для изготовления солнечных

элементов и фотовольтаических устройств благодаря их нетоксичности и оптимальным значениям ширины запрещенной зоны.

В зависимости от способа и условий получения оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$  их ширина запрещенной зоны может принимать значения в диапазоне 1,0-2,8 эВ [24-26]. Такой широкий диапазон обусловлен возможностью изменения стехиометрического соотношения  $\text{Ag}:\text{O}$  в широких пределах. В связи с этим и тип проводимости в оксидах серебра не остается постоянным. Для оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  наиболее характерен n-тип проводимости и ширина запрещенной зоны 2,2–2,3 эВ. Для оксида  $\text{AgO}$  это значение, как правило, меньше (~ 1,2 эВ).

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  – широкозонный полупроводник с n-типом проводимости и шириной запрещенной зоны 3,37 эВ [27-28]. Несмотря на большую ширину запрещенной зоны, является перспективным электродным материалом для фотоэлектрохимического разложения воды [29]. Электронная подвижность в  $\text{ZnO}$  значительно выше, чем у  $\text{TiO}_2$ , что можно использовать при создании оптоэлектронных устройств, работающих в УФ диапазоне. Для расширения области поглощения света рассматривается возможность допирования оксида цинка или создания гетероструктур на его основе, в частности, именно с серебром или его оксидами. Так,  $\text{Ag-ZnO}$  структуры в виде наностержней используют в качестве катализаторов и фотокатализаторов [30-31] или как фотодетекторы в виде нанопроволок  $\text{Ag-ZnO}$  [32]. Структуры  $\text{ZnO/Ag}$  в виде тонких слоев (~100 нм), полученных атомно-слоевым осаждением, используются как диоды Шоттки [33].

В этой связи перспективным способом создания оксидных структур представляется анодное окисление сплавов серебра с цинком. В зависимости от химического состава, энергетического состояния поверхности сплава и условий анодного окисления, формирующийся на нем оксидный слой может представлять комбинацию оксидов обоих компонентов. Энергетическое состояние и состав поверхности сплава могут заметно отличаться от объемных вследствие процессов сегрегации и селективного растворения, что также найдет отражение в составе и свойствах анодно сформированных оксидов.

## 1.2. Селективное растворение бинарных сплавов

Надежно установлено [34-36], что главной особенностью электрохимического поведения сплавов является растворение компонентов с различными скоростями, непропорциональными их объемной концентрации. В раствор электролита преимущественно переходит электроотрицательный компонент сплава, а более благородный остается устойчивым [37-38]. Такое явление называют селективным растворением (СР) сплава [39].

На поляризационных кривых непассивирующихся бинарных сплавов, содержащих по крайней мере один благородный компонент, наблюдаются две характерные области потенциалов [40-43]. В первой области плотность тока относительно низка (обычно меньше  $1 \text{ мкА/см}^2$ ) и практически не зависит от потенциала, но зависит от скорости сканирования потенциала и определяется процессом СР электроотрицательного компонента. Его концентрация на поверхности сплава уменьшается, а концентрация благородного компонента увеличивается со временем и с ростом потенциала. Вместе с тем, в поверхностном слое накапливаются точечные дефекты – прежде всего, вакансии. Кристаллическая структура данного слоя сохраняется, но из-за повышенной дефектности является нестабильной. Процесс СР существенно подавляется при накоплении благородного металла в поверхностном слое толщиной 5-20 нм, или 25-100 атомных слоев [44].

Во второй области потенциалов ток резко возрастает с потенциалом, что связывают с формированием шероховатого и пористого поверхностного слоя, почти полностью состоящего из благородного компонента [45]. Потенциал, определяющий переход от первой ко второй области, называют критическим [46]. В термодинамической трактовке он определяется предельным состоянием поверхностного слоя сплава с критической концентрацией вакансий (атомная доля около  $10^{-2}$ ), выше которой происходят необратимые изменения структуры и морфологии поверхности сплавов. Чрезвычайно высокая концентрация вакансий в поверхностном слое серебра, меди и их сплавов, близкая по величине к их концентрации в поверхностном слое

металлов в предплавильном состоянии, ассоциируется с состоянием «холодного плавления» поверхностного слоя этих металлов и их сплавов при анодном растворении [47].

Термодинамический расчет для сплавов золота с серебром или медью показал [48], что уровень обогащения поверхности золотом зависит от его исходной концентрации: чем она больше, тем более обогащается поверхность. Это обогащение возрастает со временем, но имеет предельное значение, которое можно рассматривать как равновесную концентрацию золота на поверхности сплава.

Селективное растворение протекает по механизму твердофазной объемной диффузии [49-52], локализованной в поверхностном слое. Толщина диффузионного слоя возрастает во времени, что приводит к уменьшению скорости диффузии компонентов [53]. Тем не менее, селективное растворение не прекращается полностью, а коэффициенты диффузии компонентов сплава остаются высокими, на много порядков превышая значения, полученные экстраполяцией данных из высокотемпературной области. Объяснение такому факту может быть получено из фундаментальных представлений о диффузии в металлах, согласно которым после удаления слабо связанного атома с поверхности сплава в его кристаллической решетке генерируется вакансия, которая диффундирует вглубь сплава. Если по соседству находится вакантный узел, то всегда можно ожидать увеличения подвижности такого атома [54].

Концентрация вакансий, генерируемых в процессе СР, оказывается на несколько порядков больше равновесной при комнатной температуре. Поэтому коэффициент диффузии электроотрицательного компонента в пределах дефектной матрицы благородного металла, обогащенной вакансиями, может быть значительно выше, чем в пределах бездефектного объема сплава [55].

В [38] повышенную диффузионную подвижность компонентов в поверхностном слое сплава объясняют тем, что сверхравновесные вакансии,

генерированные в ходе СР, образуют бивакансионные комплексы, а атомарная взаимодиффузия в сплаве идет преимущественно по бивакансиям.

Для количественного описания процессов СР при потенциалах ниже так называемого критического в рамках достаточно простой модели, предложенной в [38], принимаются во внимание кинетические затруднения процесса СР, которые имеют смешанный электрохимически-диффузионный характер. Массопотоки на границе раздела фаз сплав/раствор считаются непрерывными. При этом не учитываются адсорбционные процессы, а также роль шероховатости и взаимодиффузии компонентов сплава. Решение диффузионно-кинетической задачи в таком случае приводит к следующему соотношению [38]:

$$I(t) = \frac{z_A F N_A D_A^{1/2} S}{V_m \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[ 1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right]. \quad (1.1)$$

Здесь  $I$  – ток,  $z_A$  – количество электронов, участвующих в процессе окисления электроотрицательного компонента А,  $F = 96485$  Кл/моль – число Фарадея,  $N_A$  – объемная концентрация атомов компонента А в сплаве,  $D_A$  – коэффициент диффузии атомов компонента А,  $S$  – геометрическая площадь поверхности электрода,  $V_m$  – молярный объем сплава,  $R = 8,31$  Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная,  $T = 298$  К – температура,  $\eta$  – перенапряжение,  $t$  – время.

Предлагаемый в [38] смешанный электрохимически-диффузионный механизм может быть подтвержден линеаризацией экспериментальных хроноамперограмм в координатах  $I - t^{1/2}$ . Наклон линейной зависимости позволяет определить коэффициент диффузии атомов компонента А в поверхностной зоне сплава, а также найти эффективную толщину диффузионной зоны  $\delta$  и концентрацию вакансий в сплаве  $N_{\square}$ :

$$\delta(t) = \pi^{1/2} D_A^{1/2} t^{1/2}, \quad (1.2)$$

$$D_A = D_{\square} N_{\square}, \quad (1.3)$$

где  $D_{\square}$  – коэффициент диффузий вакансий.

Традиционно считается, что поверхность сплава, анодно растворяющегося при потенциалах ниже критического, остается плоской. Однако результаты *in situ* измерений методом СТМ [46] поверхности сплавов систем Cu-Au и Ag-Au, проведенных после СР при потенциалах ниже критического указывают, что имеет место как увеличение шероховатости, так и формирование островков более благородного компонента – золота. Например, при СР монокристалла  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$  при потенциалах ниже критического методом сканирующей электронной оже-микроскопии обнаружены островки золота длиной 25 нм и толщиной 3 нм [56].

Растворение сплавов при потенциалах выше критического широко используют для получения нанопористых материалов. Интерес к ним обусловлен тем, что высокая удельная поверхность и уникальные структурные особенности приводят к значительному повышению каталитической активности по отношению к электроокислению органических молекул, например метанола и муравьиной кислоты [57]. Параметры шероховатости можно менять, варьируя условия селективного растворения. Например, в процессе получения нанопористого золота в условиях свободной коррозии сплава  $\text{Cu}_{16}\text{Au}$  в азотной кислоте установлено [57], что размер пор, а также размер и количество сформированных кристаллитов золота, возрастают с увеличением длительности процесса СР.

### **1.3. Анодное формирование оксидов и гидроксидов на серебре, цинке и их сплавах**

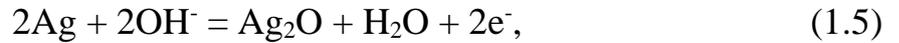
#### **1.3.1. Серебро**

Термодинамически устойчивые формы существования продуктов окисления серебра, возникающих при различных значениях электродного потенциала  $E$  и водородного показателя рН, представлены на диаграмме Пурбе (рис. 1.2). Согласно рис. 1.2, серебро в кислых средах окисляется, главным образом, до ионов:



$$E = 0,799 + 0,059 \lg (a_{\text{Ag}^+} / a_{\text{Ag}}),$$

но в щелочных средах необходимо учитывать появление гидроксидных комплексов [58]. Кроме того, возможно появление труднорастворимых оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ . Анодное формирование оксида  $\text{Ag(I)}$  на серебре описывается брутто-реакцией:



$$E = 0,345 - 0,059 \lg (a_{\text{Ag}}a_{\text{OH}^-}).$$

Равновесные электродные потенциалы для реакции (1.5), протекающей в 0,1 М КОН на серебре и сплавах на его основе (не менее 70 ат.% Ag), рассчитаны в предположении, что объемная концентрация серебра совпадает с его активностью. По мере уменьшения содержания серебра в сплаве равновесный потенциал образования оксида  $\text{Ag(I)}$  незначительно облагораживается (табл. 1.1).

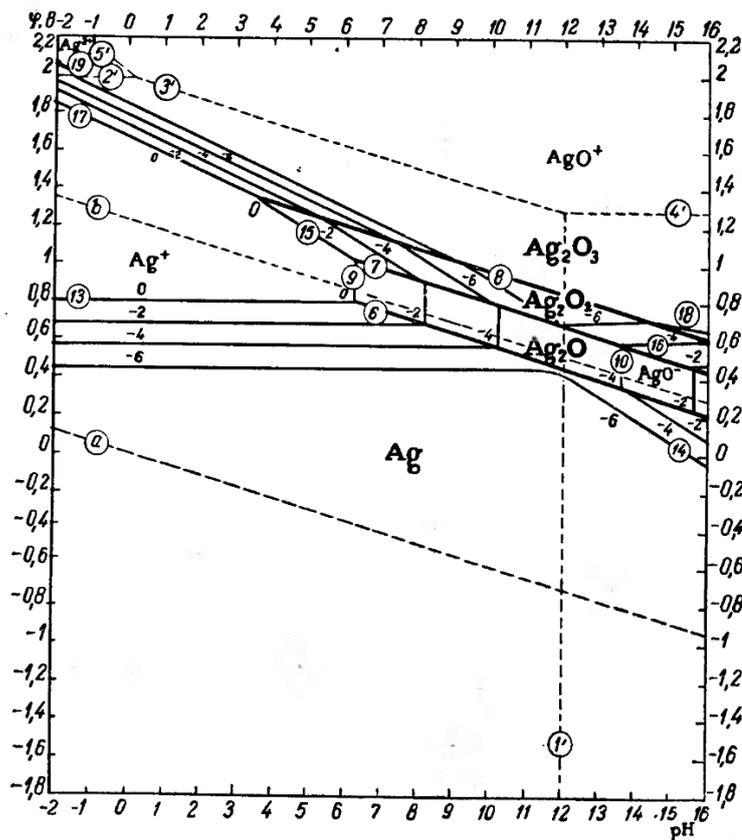


Рис. 1.2. Диаграмма  $E$ - $pH$  для системы серебро-вода [59]

Таблица 1.1.

Равновесный электродный потенциал образования оксида Ag(I) на серебре и его сплавах

$a_{Ag}$	1	0,95	0,90	0,85	0,8	0,7
$E_{Ag_2O, Ag/OH^-}$ , В	0,410	0,412	0,413	0,415	0,416	0,420

Оксид Ag(I) окисляется до оксида AgO [58, 60] по брутто-реакции:



$$E = 0,607 - 0,059 \lg a_{OH^-}.$$

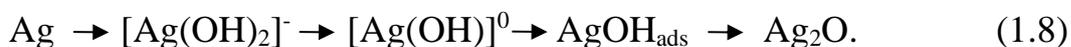
Равновесные потенциалы образования оксида AgO не зависят от активности серебра, поэтому не меняются при переходе от чистого серебра к его сплавам.

Не исключено и дальнейшее окисление оксида AgO до Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58]:



$$E = 0,743 - 0,059 \lg a_{OH^-}.$$

В отношении механизма образования оксидов серебра нет однозначного мнения. В [61] указано, что образование Ag<sub>2</sub>O «является вторичным процессом, протекающим через стадии растворения/обратного осаждения» и включающим формирование «гидроксокомплекса [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, его десорбцию, распад и пересыщение приэлектродного слоя раствора по [Ag(OH)]<sup>0</sup> с последующим обратным осаждением в виде монослоя AgOH, преобразованием его в адсорбционный подслой Ag<sub>2</sub>O и дальнейшим ростом фазы оксида Ag(I)»:



По данным [62], Ag<sub>2</sub>O образуется непосредственно на поверхности подложки, путем прямого окисления, а не переосаждения из раствора. В пользу данного вывода свидетельствуют экспериментальные данные, полученные в [63-66]. Согласно этим данным, уже в области потенциалов активного растворения серебра на его поверхности возникает адсорбционный слой AgOH, впоследствии трансформирующийся в оксид Ag(I).

Согласно [67], даже при весьма отрицательных потенциалах ( $\sim -1,2$  В) на Ag-электродe, погруженном в водный щелочной раствор, адсорбируются гидроксид-ионы. При увеличении потенциала они взаимодействуют с металлом и образуют поверхностные комплексы  $\text{AgOH}_{\text{ad}}$ , которые впоследствии частично гидратируются и переходят в приэлектродный слой s:



Как основание средней силы (константа диссоциации  $1,1 \cdot 10^{-4}$ ), гидроксид AgOH создает довольно высокую концентрацию ионов серебра, часть которых диффундирует в объем раствора, а другая часть образует фазу  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Определенная часть комплексов  $\text{AgOH}_{\text{ad}}$  в результате дегидратации переходит в оксид:



Относительно кинетики анодного оксидообразования также существуют различные точки зрения. В [68] указано, что замедлена стадия переноса заряда, а в [69] отмечен определенный вклад кристаллизационных затруднений. Авторы [70] полагают, что начальной стадией анодного окисления является образование гидроксокомплексов  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ , диффузионный отвод которых от поверхности контролирует процесс. После образования довольно толстого слоя оксида Ag(I) контролирующей стадией становится твердофазная диффузия через этот слой [71]. Диффузия участников реакции осуществляется в порах оксидного слоя, либо в самом оксиде. Дефектный барьерный слой, непосредственно прилегающий к металлу, обычно нестабилен и обладает повышенной концентрацией структурных дефектов, поэтому коэффициент диффузии компонентов в нем значительно выше, чем в компактных фазах [71].

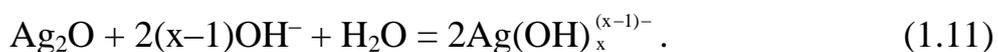
По данным [58, 72], образование  $\text{Ag}_2\text{O}$  включает три этапа:

1. Адсорбция гидроксид-ионов на поверхности электрода, образование  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  и его растворение в щелочах с концентрацией более 3 моль/л. При меньших концентрациях образуются ионы  $\text{Ag}^+$ , которые при пересыщении раствора осаждаются и формируют однородный, плотный и гидратированный кристаллический монослой  $\text{Ag}_2\text{O}$  на поверхности [58].

2. Медленная диффузия  $\text{Ag}^+$  или  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  через первичный слой  $\text{Ag}_2\text{O}$  способствует образованию внешнего пористого слоя  $\text{Ag}_2\text{O}$ , содержащего мелкие кристаллы и трещины. Толщина данного слоя увеличивается с ростом потенциала и продолжительности формирования.

3. Начальные стадии образования оксида  $\text{AgO}$  контролируются зародышеобразованием и трехмерным ростом через промежуточное соединение  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Низкие перенапряжения способствуют наработке большего количества  $\text{AgO}$ , тогда как при высоких перенапряжениях только небольшая часть  $\text{Ag}_2\text{O}$  переходит в  $\text{AgO}$  [58].

Неоднозначности в имеющихся экспериментальных данных по механизму и кинетике роста оксида серебра могут быть связаны со сложностью этого процесса. Действительно, для корректного описания кинетики окисления серебра необходимо учитывать парциальные процессы активного растворения серебра и анодного оксидообразования. Кроме того, не следует забывать, что оксид  $\text{Ag}(\text{I})$  склонен к химическому растворению в щелочной среде на всех этапах фазообразования [61, 73]:



Особенно ярко этот процесс выражен на начальных стадиях формирования пленки, когда толщина оксида не велика, или пока пленка не полностью покрывает поверхность электрода [74].

### 1.3.2. Цинк

Области потенциалов и рН термодинамической стабильности цинка и продуктов его окисления отражены на диаграмме Пурбе (рис. 1.3). В кислых растворах с  $\text{pH} < 5$  окисление цинка протекает до растворимых продуктов:



$$E = -0,763 + 0,0295 \lg (a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Zn}}),$$

В области значений  $\text{pH} > 5$  возможно образование оксида или гидроксида цинка по реакциям:

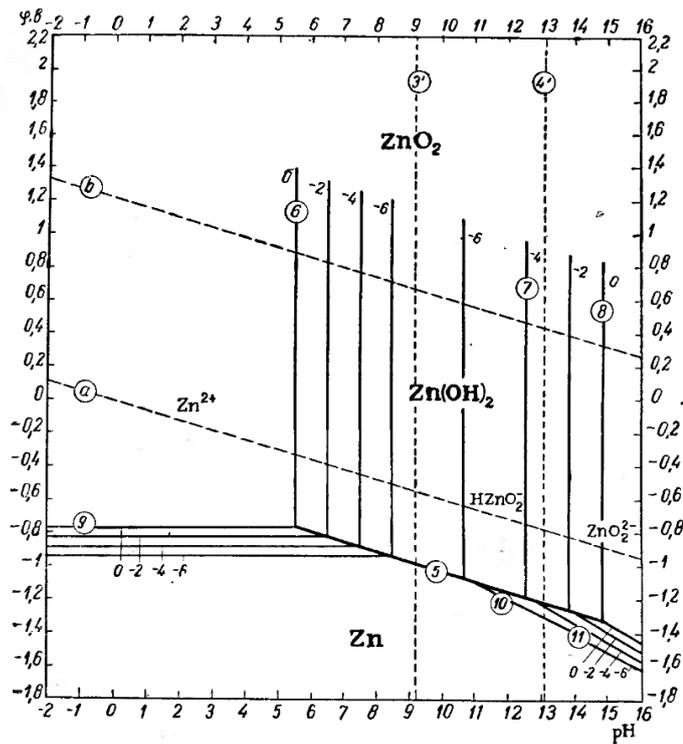


Рис. 1.3. Диаграмма  $E$ - $pH$  для системы цинк-вода [59]



$$E = -1,265 - 0,059 \lg(a^{1/2}_{\text{Zn}} a_{\text{OH}^-})$$



$$E = -1,245 - 0,059 \lg(a^{1/2}_{\text{Zn}} a_{\text{OH}^-}).$$

Гидроксид цинка может дегидратироваться до оксида:



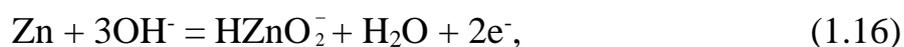
Равновесные электродные потенциалы реакции (1.14), протекающей в 0,1 М КОН на цинке и его сплавах, рассчитаны в предположении, что объемная концентрация цинка совпадает с его активностью (табл. 1.2). С уменьшением активности цинка равновесный потенциал образования гидроксида увеличивается. Следует отметить, что поверхностная концентрация цинка в сплавах системы Zn-Ag может значительно отличаться от объемной, в том числе из-за процесса селективного растворения. В этом случае термодинамический расчет равновесных потенциалов не может быть проведен корректно.

Таблица 1.2.

Равновесный электродный потенциал образования гидроксида цинка на цинке и его сплавах

$a_{Zn}$	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,15	0,1	0,05
$E_{Zn(OH)_2, Zn/OH^-}$ , В	-1,200	-1,199	-1,198	-1,197	-1,195	-1,193	-1,188	-1,184	-1,179	-1,175	-1,170	-1,161

Окисление цинка в щелочных растворах приводит к образованию растворимых комплексов:



$$E = 0,040 - 0,0885pH + 0,0295 \lg a_{HZnO_2^-}$$



$$E = 0,436 - 0,118pH + 0,0295 \lg a_{ZnO_2^{2-}} .$$

Область пассивности цинка ограничена значениями pH 8,5-10,5. В зависимости от состава раствора меняется и состав пассивных пленок – от оксидов до гидроксидов цинка.

Многочисленные исследования анодного поведения цинка в щелочных растворах указывают на сложную кинетику данного процесса, которая обусловлена стадийностью электродной реакции [28, 75, 76], затруднениями стадий диффузионного отвода продуктов от поверхности электрода [28, 77], фазообразования [28, 78], а также массопереноса в твердой фазе [28]. При этом pH раствора и его анионный состав определяют природу электрохимически активных частиц [79-81].

Кроме того, цинк и образующиеся на его поверхности  $Zn(OH)_2$  и  $ZnO$  способны химически растворяться в щелочах с образованием гидроксидных комплексов. Парциальные токи этих процессов получены авторами [82] в растворах 0,2-2,0 М NaOH. Показано, что анодный процесс на цинке в щелочном растворе представляет собой совокупность парциальных реакций, закономерности протекания которых зависят от состава раствора и потенциала

поляризации. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что причиной сложного характера анодных зависимостей на цинке в растворах щелочей является изменение соотношения скоростей парциальных реакций анодного окисления цинка с потенциалом поляризации. Последнее, в свою очередь, связано с изменением состояния электрохимически активной поверхности электрода.

Пассивные пленки, которые образуются на большинстве металлов, включая цинк, как правило, считаются двухслойными. Они включают внутренний компактный (нативный) оксид и внешний осажденный слой. Этот слой образуется в результате гидролиза катионов, вышедших с поверхности цинка в раствор через нативный оксид. Образование или присутствие пассивных пленок проявляется в стационарных токах, наблюдаемых во время потенциостатической анодной поляризации, обычно в «пассивном режиме» соответствующего металла, заданного диаграммами  $E$ - $pH$ . Для цинка эти «пассивные» токи наблюдаются в диапазоне  $pH$  10-13 [83].

Авторы [83] исследовали анодное поведение цинка в растворах с  $pH$  от 12 до 13. При  $pH$  12 потенциал открытой цепи близок к потенциалу плоских зон ( $E_{fb} = -0,576$  В н.в.э.) При повышении  $pH$  потенциал открытой цепи смещается в положительную сторону и устанавливается в области потенциалов, соответствующей окислению цинка до  $Zn(OH)_4^{2-}$ . После потенциодинамических измерений поверхность цинка оказалась покрыта окисной пленкой узелковой структуры с размером зерна  $\sim 10$ -50 нм. Более детальное наблюдение показало, что непосредственно на поверхности цинка присутствует тонкий слой  $ZnO$ , покрытый более толстым рыхлым слоем  $ZnO/Zn(OH)_2$ , сформированным по механизму растворения/обратного осаждения.

Пока перенапряжения образования оксида цинка составляют 0,4-1,5 В, образующийся оксидно/гидроксидный слой постепенно растворяется, время его существования не превышает трех секунд [84]. Таким образом, цинк не

остаётся в пассивном состоянии, а продолжает растворяться через стадию формирования оксида или гидроксида:



или



Лишь при перенапряжениях более 1,5 В анодный ток резко уменьшается до стационарного значения, характеризуя стабильность оксидной пленки и устойчивость пассивного состояния цинка [28].

### 1.3.3. Сплавы системы цинк-серебро

Согласно [85], при анодном окислении бинарных металлических сплавов возможны два варианта участия компонентов в построении оксидной пленки:

а) только один компонент входит в состав оксидной пленки, а второй компонент накапливается на поверхности сплава;

б) оба элемента участвуют в образовании оксидной пленки, но с разными скоростями.

Проблема может осложняться тем, что бинарный или более сложный сплав может иметь иную концентрацию компонентов на поверхности, чем в объеме. Прежде всего, следует учитывать эффект сегрегации, возникающий из-за различия в размерах атомов компонентов или энергии связи между ними, приводящий к накоплению одного их компонентов сплава на поверхности [86]. Кроме того, один из компонентов сплава может растворяться с поверхности самой оксидной пленки (в условиях СР), таким образом вызывая обогащение оксидной пленки более благородным компонентом [85].

Все эти факторы приводят к тому, что состав оксидных пленок, формирующихся на сплавах, весьма сложен. В целом, при окислении А-В сплава обычно образуется оксидная пленка, состоящая из твердого раствора типа (АВ)О [87]. Однако соотношение компонентов А и В в оксидной пленке, как правило, отличается от их исходного соотношения в сплаве и зависит от многих факторов: сродства металлов к кислороду, коррозионной

устойчивости и взаимной растворимости их оксидов, скорости диффузии в системе металл-оксид, а также способности к сегрегации компонентов А и В на определенной глубине, причем как в фазе самого сплава, так и в оксидной пленке.

Одной из модельных систем, удобных для установления закономерностей оксидообразования на сплавах, склонных к СР, являются гомогенные сплавы серебра с цинком, содержащие до 30 ат.% цинка и представляющие  $\alpha$ -фазу твердого раствора. Закономерности селективного анодного растворения подобных сплавов достаточно детально изучены [37-39, 49-51]. Много работ посвящено и вопросам анодного формирования оксидных слоев на индивидуальных металлах – компонентах сплавов [18, 60-84, 88-89].

Данных по анодному оксидообразованию на сплавах системы Zn-Ag не обнаружено, однако имеются сведения по их термическому окислению. Экспериментальные результаты для расплавов Zn-Ag при 1173 К [90] показывают, что при концентрациях 20, 40, 60 и 80 ат.% Zn реализуются два последовательных линейных закона роста оксида. Согласно [91], окисление контролируется поверхностной реакцией или диффузией цинка через газовую фазу. Пленка оксида ZnO, полученная на расплавах Zn-Ag, имеет желтоватый цвет, что связывают с избытком катионов. По данным [92], основными дефектами в ZnO являются быстро диффундирующие междуузельные ионы, обозначаемые как  $Zn_i^\bullet$ . Массоперенос осуществляется металлическим цинком, растворяющимся в ZnO в виде  $Zn_i^\bullet$  (с отщеплением электрона), и их диффузией к поверхности раздела оксид-газ. В результате оксид формируется именно на этой границе раздела [93]. Скорость роста слоя ZnO определяется скоростью перемещения междуузельных ионов  $Zn_i^\bullet$  через оксид. Коэффициент диффузии ионов цинка в ZnO, в зависимости от температуры (973...1643 К), описывается уравнением [94-95]:

$$D_{Zn} = 1,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{308070}{RT}\right) \quad (1.20)$$

$$D_o = 1,05 \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{395010}{RT}\right) \quad (1.21)$$

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [96] подтверждают наличие на поверхности термически окисленного при 650°C сплава Zn-Ag не только оксида цинка ZnO, но и сферических частиц неокисленного серебра. Появление серебра можно объяснить его поверхностной диффузией из сплава. Каждый сплав имеет критическую концентрацию менее благородного металла, с превышением которой образуется слой оксида, обогащенный именно этим металлом. Для сплавов системы Zn-Ag критическая концентрация цинка составляет ~ 10,05 ат. % [96].

Закономерности электрохимического поведения сплавов можно проанализировать на примере системы Zn-Cu, аналогичной системе Zn-Ag. Как показано в [97], добавление цинка к меди существенно не меняет механизм ее окисления. При анодном окислении одновременно реализуются процессы образования оксида и активного растворения меди, скорость которого зависит только от потенциала. Градиенты по химическому составу всегда направлены на обогащение поверхности и пленки медью [97].

В [98] предположили, что ни растворение меди, ни растворение цинка не замедляются из-за присутствия пленки Cu<sub>2</sub>O. Переход ионов цинка в раствор осуществляется пропорционально содержанию цинка в сплаве. Однако по данным [99], растворение цинка затрудняется и смещается в область более положительных потенциалов из-за присутствия пленки Cu<sup>0</sup> на поверхности. Установлено, что преимущественное анодное растворение цинка из латуни в кислой среде лимитируется объемной диффузией [98, 100]. По данным [101, 102], содержание цинка в сплаве отражается на свойствах анодно сформированных оксидных пленок, определяя концентрацию акцепторных дефектов в пленке оксида Cu(I).

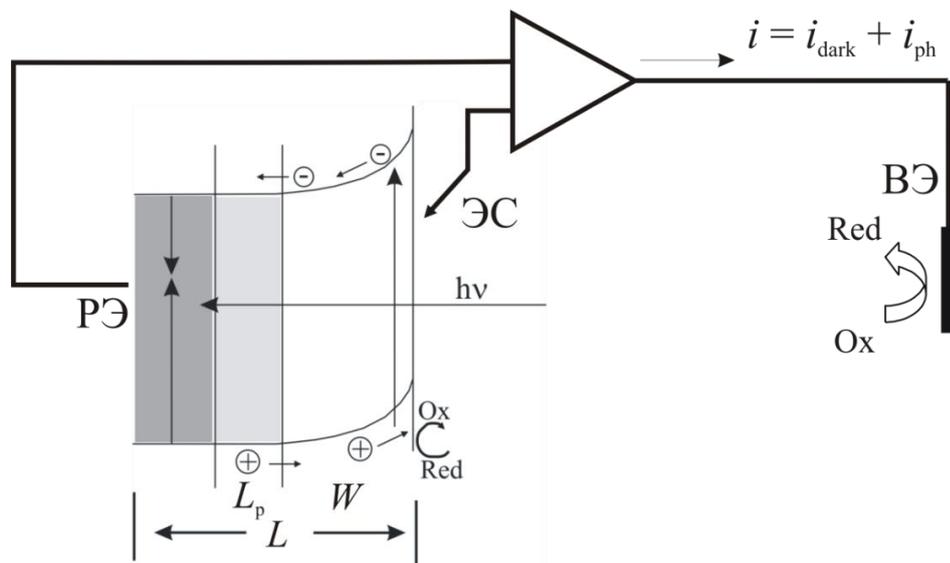
## 1.4. Фотоэлектрохимические методы исследования в применении к оксидным пленкам

### 1.4.1. Теоретические основы измерения фототока

Так как оксиды металлов являются полупроводниковыми структурами, то их свойства можно контролировать при помощи структурно-чувствительных фотоэлектрохимических *in situ* методов. Одним из таких методов является измерение фототока. По [103] фототок  $i_{ph}$  – это разница между током, регистрируемым в системе на свету  $i$  и в темноте  $i_{dark}$ :

$$i_{ph} = i - i_{dark}. \quad (1.22)$$

Он возникает из-за генерации избыточного, в сравнении с равновесным, количества носителей заряда в полупроводнике. Процесс возникновения фототока можно рассмотреть на примере полупроводника *n*-типа (рис. 1.4). При погружении в раствор такого полупроводника, например оксида, на межфазной границе формируется слой с пониженным содержанием (в сравнении с объемным) основных носителей заряда. Этот «обедненный» слой, характеризующийся градиентом концентрации носителей заряда и, как следствие, изгибом энергетических зон, называется областью пространственного заряда (ОПЗ) [104-105].



**Рис. 1.4.** Схема генерации неравновесных носителей заряда и регистрации фототока в полупроводнике *n*-типа

При освещении оксида светом с энергией  $h\nu$ , превышающей ширину запрещенной зоны, генерируются неравновесные носители заряда. В результате концентрация неосновных носителей увеличивается гораздо в большей степени, чем концентрация основных носителей. Поэтому неосновные носители вносят определяющий вклад в регистрируемый фототок. Неравновесные дырки, образованные светом в пределах ОПЗ шириной  $W$  (рис. 1.4), переносятся электрическим полем к границе раздела, где вступают в электродную реакцию. Неравновесные дырки, образованные светом в области за пределами ОПЗ, переносятся диффузией. За время жизни они проходят расстояние, равное диффузионной длине  $L_p$ . Таким образом дырки, генерированные на расстоянии от границы, превышающем  $(W + L_p)$ , не дают вклад в фототок, так как рекомбинируют, не доходя до поверхности.

При относительно высоком значении коэффициента поглощения света  $\alpha$  дырки генерируются только внутри обедненного слоя, и фототок не зависит от потенциала. Если имеет место быстрая электродная реакция, то все фотогенерированные дырки дают вклад в фототок, и это значение дырочного фототока является максимально возможным.

В общем случае, при низкой диффузионной подвижности носителей заряда ( $\alpha^{-1} \gg L_p$ ), если толщина оксида  $L$  превышает ширину области пространственного заряда  $W$  ( $L \gg W$ ), а поверхностные состояния отсутствуют, фототок определяется выражением [104]:

$$i_{ph} = e\Phi_0\eta(1 - e^{-\alpha W}). \quad (1.23)$$

Здесь  $e$  – заряд электрона,  $\eta$  – квантовый выход,  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения света,  $W$  – ширина области пространственного заряда, а  $\Phi_0$  – плотность светового потока, рассчитываемая по формуле:

$$\Phi_0 = P / (S h\nu), \quad (1.24)$$

где  $P$  – мощность освещения,  $S$  – площадь освещаемой поверхности,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота освещения.

Математическое выражение для фототока, который возникает в тонких пленках с толщиной  $L$ , не превышающей ширины ОПЗ  $W$ , получено и обосновано в [106]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1 - R)(1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{\max} (1 - e^{-2\alpha L}) \approx 2\alpha i_{ph}^{\max} L. \quad (1.25)$$

Здесь  $R$  – коэффициент отражения света от внешней границы оксида,  $f$  – коэффициент, учитывающий различие констант скоростей процесса рекомбинации дырок и реакции с их участием на границе раздела фаз,  $i_{ph}^{\max}$  – максимально возможный фототок, регистрируемый при достижении пленкой оксида толщины, равной протяженности области пространственного заряда. При низких значениях коэффициента поглощения света и толщины пленки, а значит, пока  $2\alpha L \ll 1$  (или  $L \ll \alpha^{-1}/2$ ), фототок линейно растет с  $L$ . По мере утолщения пленки ( $L \gg \alpha^{-1}/2$ ) возможен выход на предельное значение фототока  $i_{ph}^{\max}$ .

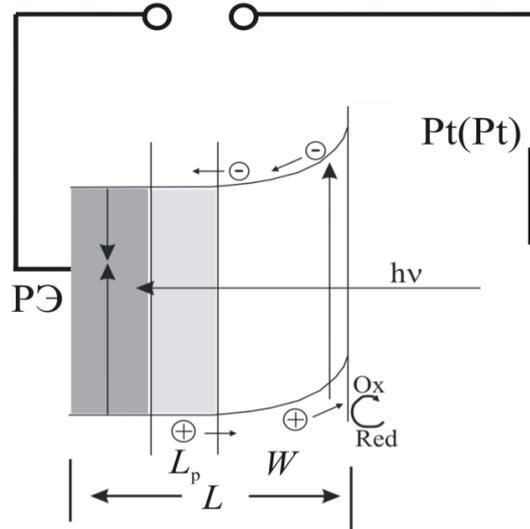
#### 1.4.2. Теоретические основы измерения фотопотенциала

Измерение фотопотенциала в режиме открытой цепи – еще один, довольно простой и экспрессный метод исследования полупроводниковых структур. Фотопотенциалом называют разницу между потенциалом освещенного электрода  $E$  и его значением, измеренным в темноте  $E_{\text{dark}}$  [107]:

$$E_{ph} = E - E_{\text{dark}}. \quad (1.26)$$

Схема генерации и регистрации фотопотенциала (рис. 1.5) в целом аналогична приведенной на рис 1.4 для фототока. Различия заключаются в том, что измерения фотопотенциала обычно проводят в режиме гальваностатической поляризации электрода или в режиме открытой цепи, т.е. при постоянном внешнем токе, равном нулю.

Согласно концепции квазиуровней Ферми для дырок и электронов, в [108] получено выражение для фотопотенциала полупроводника с толщиной, превышающей ширину ОПЗ и со сравнительно высокой концентрацией примесей ( $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ):



**Рис. 1.5.** Схема регистрации фотопотенциала в режиме открытой цепи

$$E_{\text{ph}} = -\frac{kT}{e} \ln \left( \frac{\Delta p}{p_0} \right) \quad (n\text{-тип}) \quad (1.27)$$

$$E_{\text{ph}} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{\Delta n}{n_0} \right) \quad (p\text{-тип}). \quad (1.28)$$

Здесь  $p_0$  и  $n_0$  – равновесные концентрации электронов и дырок, а  $\Delta n$  и  $\Delta p$  – изменение их концентрации при освещении. Из (1.27) и (1.28) следует, что для полупроводника  $n$ -типа значение  $E_{\text{ph}} < 0$ , а для  $p$ -типа  $E_{\text{ph}} > 0$ .

Количественное определение фотопотенциала, с точки зрения общего кинетического подхода для полупроводника  $n$ -типа, получено в [104]:

$$E_{\text{ph}} = -\frac{kT}{e} \ln \left( 1 + b \Phi_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right] \right). \quad (1.29)$$

Здесь  $L_p$  – диффузионная длина пробега дырок; параметр  $b = (D_n N_D / A^0 + D_p p_0 / L_p)^{-1}$ . Здесь  $D_p$  и  $D_n$  – коэффициенты диффузии дырок и электронов;  $N_D$  – концентрация дефектов донорного типа. Учитывая, что в (1.29) аргумент логарифма всегда больше нуля, фотопотенциал при любых параметрах полупроводника  $n$ -типа принимает отрицательные значения. Иными словами, потенциал такого электрода понижается при освещении, а абсолютная величина скачка потенциала в ОПЗ уменьшается.

В тонких полупроводниковых пленках, толщина которых заметно меньше протяженности ОПЗ, т.е.  $L \ll W$ , величина фотопотенциала определяется более простым выражением [109]:

$$E_{\text{ph}} \approx -\frac{2kT}{e} \frac{\eta \Phi_0 (1-R) \alpha L^2}{N_D D_n} e^{\frac{E - E_{\text{fb}}}{kT}} \quad (1.30)$$

Здесь  $E$  – потенциал формирования оксида;  $E_{\text{fb}}$  – потенциал плоских зон;  $N_D$  – концентрация дефектов донорного типа;  $D_n$  – коэффициент диффузии электронов. Уравнение (1.30) показывает квадратичную зависимость фотопотенциала от толщины пленки, не превышающей толщину ОПЗ.

#### 1.4.3. Фотоэлектрохимические характеристики оксидных пленок

Фотоэлектрохимические свойства полупроводниковых оксидов, в частности оксидов серебра и цинка, интенсивно изучаются в связи с развитием технологий получения новых материалов с заданным набором функциональных свойств.

В [106] изучены фотоэлектрохимические свойства оксидных пленок, выращенных на поликристаллическом серебре, монокристаллах серебра и Ag-Au сплавах в щелочной среде. В области потенциалов, где термодинамически возможно формирование оксида Ag(I), регистрируется положительный фототок с максимальной величиной  $\sim 4 \text{ mA/cm}^2$ . При переходе к сплавам Ag-Au фототок, генерируемый в анодно сформированном оксиде серебра, снижается. На всех исследованных электродах фототок возрастает во времени с увеличением толщины оксидной пленки, подтверждая выполнение зависимости (1.25), полученной для тонких пленок, толщина которых не превышает протяженность ОПЗ.

Оксид серебра рассматривается и как один из материалов для модификации свойств оксида цинка путем создания наноструктур или гетеросоединений на его основе [110]. Например, в [111] проводится сравнение интенсивности процесса фотодиссоциации диазокрасителей в присутствии чистого оксида цинка и оксида цинка с добавлением оксида серебра (около 14%  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Показано, что в присутствии оксида серебра полоса

поглощения смещается в коротковолновую область, а интенсивность поглощения немного увеличивается в сравнении с чистым ZnO.

В работе [112] при помощи электроосаждения синтезированы тонкие нанометровые пленки состава  $Zn_{1-x}Ag_xO_y$  *n*-типа. Значения фототока, зарегистрированные в таких пленках, увеличиваются с ростом содержания серебра и достигают максимума при  $x = 1$  ат.%. Это связывают с улучшением оптического поглощения, плотности и подвижности носителей заряда в оксиде Ag(I). Пленки такого состава наиболее светочувствительны, позволяют регистрировать почти стабильные фототоки в течение 3-х часов освещения и могут эффективно использоваться для фоторазложения воды.

Аналогично ведут себя нанопроволоки состава  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , фотоэффективность которых в два раза выше по сравнению с чистым ZnO [113], из-за сужения ширины запрещенной зоны при добавлении к нему CuO.

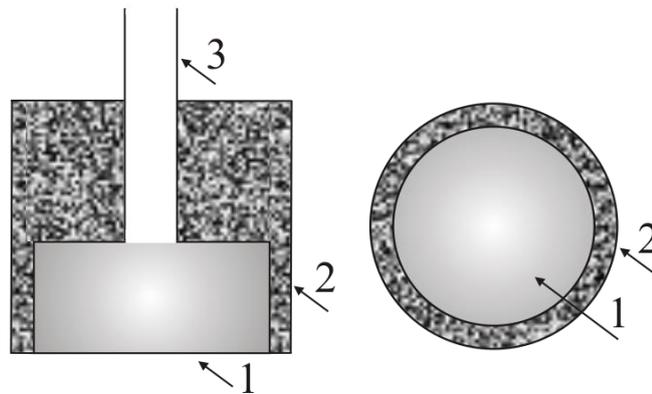
### **Заключение к обзору литературы**

Основные объекты исследований – оксиды серебра и цинка – довольно хорошо изучены, поскольку представляют интерес как полупроводниковые материалы для современных технологий катализа и фотоэлектрокатализа. Вместе с тем активно развиваются направления исследований по созданию различных гетероструктур на основе этих оксидов для оптимизации функциональных характеристик. Практически не исследованной, в этой связи, остается проблема электрохимического синтеза индивидуальных или смешанных оксидов на сплавах, содержащих серебро и цинк в различных концентрациях. Кроме того, совершенно не рассматривается возможность изменения химического состава и энергетического состояния поверхностной зоны сплава за счет явления селективного растворения электроотрицательного компонента. Тем не менее, данное обстоятельство способно значительно повлиять как на кинетику последующего оксидообразования на сплавах, так и на структурно-морфологические свойства анодно формируемых оксидных слоев. Решению указанных проблем и посвящены экспериментальные исследования, представленные в данной работе.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1. Электроды, растворы, ячейки

Рабочие электроды с горизонтально ориентированной поверхностью (рис. 2.1) изготовлены из поликристаллического серебра, а также поликристаллических сплавов системы Zn-Ag. Для получения сплавов серебро и цинк (чистота обоих металлов – 99,99 масс.%) выдерживались в вакуумированных кварцевых ампулах в течение двух часов при температуре 1000 °С, отвечающей, согласно диаграмме состояния (рис. 1.1), существованию жидкой фазы в системе, после чего следовал двухчасовой отжиг и быстрое охлаждение. Полученные образцы снабжались медным токоподводом (3) и армировались в оправку из эпоксидной смолы (2) таким образом, чтобы рабочая поверхность (1) оставалась свободной для доступа раствора (рис. 2.1). Геометрическая площадь рабочей поверхности сплавов с различной концентрацией цинка не превышает 0,5 см<sup>2</sup> (табл. 2.1).



**Рис. 2.1.** Схема рабочего электрода: 1 – рабочая поверхность, 2 – изолирующая оправка из эпоксидной смолы, 3 – медный токоподвод

**Таблица 2.1.**

Концентрация цинка в сплавах, обозначения электродов и площадь их рабочей поверхности

$N_{\text{Zn}}$ , ат.%	5	10	15	20	30
Обозначение	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
$S$ , см <sup>2</sup>	0,40	0,44	0,43	0,42	0,48

Подготовка поверхности электрода к эксперименту включает несколько этапов:

- обработка на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью, при этом размер зерна абразива менее 10 мкм;
- механическая полировка на замше до зеркального блеска;
- обезжиривание изопропиловым спиртом.

Доступ воды к поверхности электрода на всех этапах подготовки запрещен, чтобы исключить неконтролируемое химическое растворение цинка из сплавов.

Рабочие растворы 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$  (рН 2,16) и 0,1 М КОН (рН 12,89) готовили из химически чистых реактивов на бидистиллированной воде и деаэрировали, не менее двух часов, путем барботажа химически чистого аргона.

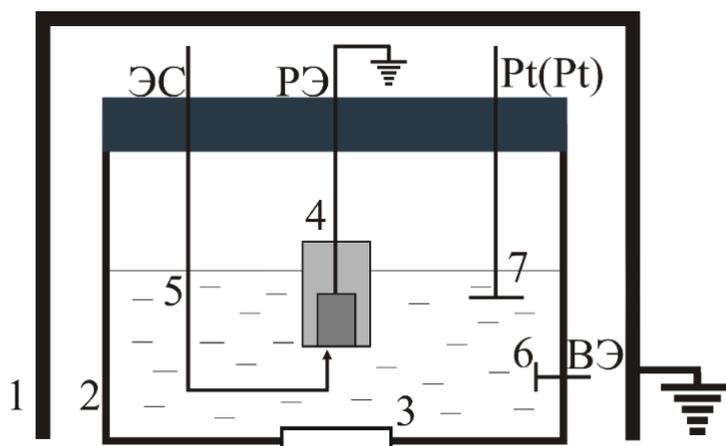
Электрохимические исследования в кислых растворах проведены в стеклянной трехэлектродной ячейке с совмещенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электрод сравнения – оксидсеребряный, с равновесным потенциалом 0,380 В\*.

Электрохимические и фотоэлектрохимические исследования в щелочных растворах проведены в трехэлектродной ячейке из оргстекла с совмещенными анодным и катодным пространствами (рис. 2.2). Вспомогательный электрод (6) – платиновая проволока, электрод сравнения (5) – хлоридсеребряный с равновесным потенциалом 0,20 В, расположенный в отдельном отсеке и соединенный с ячейкой капилляром. Для измерения фотопотенциала ячейка оснащена дополнительным вспомогательным электродом из платинированной платины (7). В дно ячейки клеена кварцевая пластинка толщиной 1 мм, через которую проводилось облучение

---

\*Здесь и далее потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

поверхности рабочего электрода. От электромагнитных помех ячейка защищена заземленным металлическим экраном (1).



**Рис. 2.2.** Ячейка для фотоэлектрохимических исследований: 1 – металлический экран, 2 – ячейка, 3 – кварцевая пластинка, 4 – рабочий электрод (РЭ), 5 – электрод сравнения (ЭС), 6 – вспомогательный электрод (ВЭ), 7 – дополнительный Pt (Pt) электрод

## 2.2. Электрохимические эксперименты

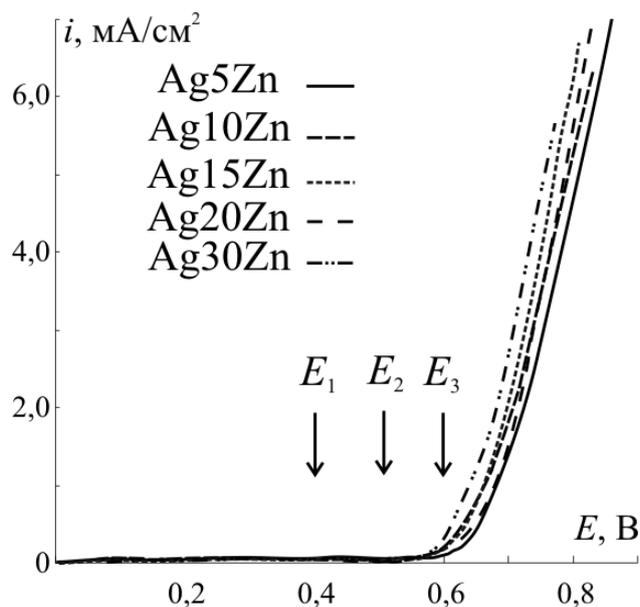
Вольтамперо-, хронопотенцио-, хроноамперо- и кулонометрические исследования выполнены с использованием потенциостата IPC-Compact, совмещенного с ПК. Потенциостат изготовлен в Институте физической химии и электрохимии РАН, г. Москва.

### 2.2.1. Анодная модификация сплавов в кислой среде

Сплавы системы Zn-Ag перед оксидообразованием подвергали предварительному селективному растворению цинка в 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$  для создания структурно-разупорядоченного поверхностного слоя из практически чистого серебра. На первом этапе рабочий электрод погружали в раствор под защитным катодным потенциалом  $E_c = -0,90$  В. Значение  $E_c$  выбрано таким образом, чтобы исключить неконтролируемое растворение цинка и одновременно свести к минимуму наводороживание электрода. Продолжительность катодной подготовки составляет 240 с.

Затем регистрировались анодные вольтамперограммы (скорость сканирования потенциала 1 мВ/с) от  $E_c$  до потенциала, при котором начинается резкое увеличение токов (рис. 2.3), связанное, в первую очередь, с

началом электрохимического окисления серебра по (1.4) и возможностью значительного развития поверхности [37-39].



**Рис. 2.3.** Анодные вольтамперограммы сплавов Zn-Ag, полученные при скорости сканирования потенциала 1 мВ/с в 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$

По результатам вольтамперометрии для каждого сплава найдены значения потенциалов  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  (табл. 2.2), при которых реализуется активное анодное растворение цинка по (1.12), но исключено растворение серебра, и значительное развитие поверхности.

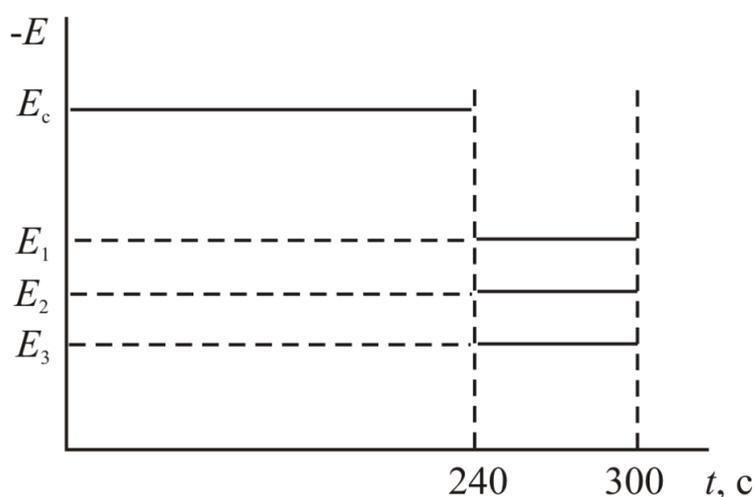
**Таблица 2.2.** Потенциалы предварительного селективного растворения цинка из Zn-Ag сплавов в 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$

$N_{\text{Zn}}$ , ат.%	$E_1$ , В	$E_2$ , В	$E_3$ , В
5	0,42	0,52	0,62
10	0,41	0,51	0,61
15	0,40	0,50	0,60
20			
30			

Для осуществления процесса СР сплавов по окончании катодной поляризации переключали потенциал электрода с  $E_c$  на исследуемое значение  $E_1$ ,  $E_2$  или  $E_3$  (рис. 2.4). В течение 60 секунд регистрировали зависимости тока

и заряда от времени. Плотности тока  $i$  и плотности заряда  $q$  рассчитаны на единицу геометрической поверхности  $S$  электрода.

Сплавы, подготовленные таким образом, переносили в щелочной раствор для осуществления анодного оксидообразования. В ряде случаев оксид формировали на сплавах, не подвергнутых предварительному СР.



**Рис. 2.4.** Схема изменения потенциала электродов в деаэрированном кислом растворе

### 2.2.2. Циклическая вольтамперометрия

Перед каждым опытом электрод поляризовали катодно в 0,1 М КОН, в течение 300 с при  $E_c = -1,1$  В, для восстановления следов оксидов. В потенциодинамических исследованиях потенциал менялся со скоростью 1 или 10 мВ/с от катодного  $E_c$  до анодного  $E_a$ , с последующим изменением направления сканирования. Значение  $E_a$  составляло 0,80 и 1,00 В при определении закономерностей анодного роста оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$  соответственно.

### 2.2.3. Потенциостатическое оксидообразование

После катодной подготовки в течение 300 с при  $E_c = -1,1$  В электрод подвергали анодной поляризации при фиксированном потенциале, отвечающем области образования оксида  $\text{Ag(I)}$  на сплавах Zn-Ag. Выбор нужного значения потенциала осуществлялся в соответствии с диаграммой  $E$ - $\text{pH}$  (рис. 1.2) и литературными данными об электрохимическом поведении

серебра в щелочной водной среде (п. 1.3.1). Анодный заряд задавали таким образом, чтобы вырастить на всех электродах пленку оксида Ag(I) примерно одинаковой толщины в предположении, что выход по току близок к 100%. После окончания формирования оксидной пленки меняли раствор в ячейке в атмосфере аргона, чтобы удалить растворимые продукты окисления. Затем, поддерживая постоянный потенциал  $E = -1,1$  В, в течение 600 с проводили катодное восстановление сформированной оксидной пленки, одновременно регистрируя катодный ток и заряд.

#### 2.2.4. Хронопотенциометрия

Для получения зависимости потенциала электрода от времени подготовленный к опыту образец погружали в рабочий раствор и регистрировали бестоковый потенциал в течение 30 минут.

#### 2.2.5. Кулонометрия

В ходе анодной поляризации фиксировали анодный заряд  $Q_a$ . В течение последующей катодной поляризации, но уже в обновленном растворе, фиксировали катодный заряд восстановления оксидных пленок  $Q_c$ . Следует учесть, что последняя величина включает и фоновый ток восстановления остаточного кислорода, присутствовавшего в деарированном растворе. Токовую эффективность оксидообразования, или, что то же самое, выход по току, рассчитывали, разделив катодный заряд, за вычетом фонового  $Q_{\text{фон}}$ , на анодный заряд:

$$\Psi = \frac{Q_c - Q_{\text{фон}}}{Q_a}. \quad (2.1)$$

Учет токовой эффективности позволяет скорректировать толщину оксидной пленки  $L$ , используя закон Фарадея:

$$L = \Psi \frac{AQ_a}{zFS\rho} = \Psi \frac{Aq_a}{zF\rho}. \quad (2.2)$$

Здесь  $A = 232$  г/моль – молярная масса  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\rho = 7,14$  г/см<sup>3</sup> – плотность  $\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $q_a$  – плотность пропущенного анодного заряда;  $F = 96485$  Кл/моль – постоянная Фарадея;  $S$  – геометрическая площадь электрода, а значение  $z = 2$ .

### 2.2.6. Импедансометрия

Полный импеданс границы раздела между электродом и раствором измеряли с помощью комплекса FRA, совмещенного с потенциостатом IPC-Compact и ПК. Один из используемых способов измерения импеданса – потенциодинамический режим поляризации в области потенциалов формирования оксида  $\text{Ag(I)}$ , при постоянной частоте сигнала, равной 331 Гц. Второй способ предполагает применение потенциостатического режима поляризации образца при потенциалах, отвечающих области оксидообразования, но при изменении частоты сигнала в достаточно широком диапазоне, от 0,1 до 15000 Гц. Математическая обработка полученных данных проводилась в программе DCS, которая предназначена для анализа частотных зависимостей импеданса и подбора эквивалентных электрических схем, описывающих их наилучшим образом.

## 2.3. Фотоэлектрохимические методы

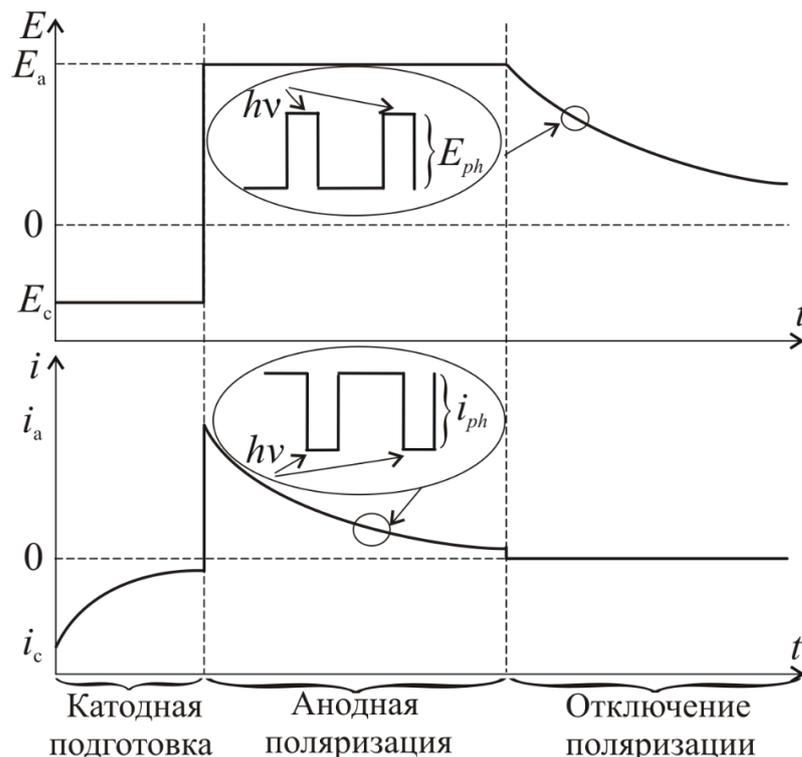
### 2.3.1. Измерения фототока и фотопотенциала

Фотоэлектрохимические измерения, а именно, измерение фототока и фотопотенциала, выполняли с использованием потенциостата Compact-2015 PhotoEdition. Прибор изготовлен в Санкт-Петербургском национальном исследовательском академическом университете им. Ж.И. Алферова РАН и характеризуется диапазоном чувствительности 5-1200 нА по фототоку, и 0,5-1500 мкВ по фотопотенциалу.

В качестве источника импульсного освещения частотой 5 Гц использовали сверхъяркий квазимонохроматический светодиод фирмы «LIGITEK» с длиной волны  $\lambda = 470$  нм. Важно отметить, что период освещения (5 мс) всегда короче периода затемнения (195 мс), что обеспечивает отсутствие влияния предыдущего периода освещения на последующий. Напряжение питания светодиода поддерживалось на таком

уровне, чтобы обеспечить постоянную плотность потока светового излучения  $\Phi_0 = 1,65 \cdot 10^{14}$  фотон  $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ .

Анодная поляризация, сопровождаемая синхронной регистрацией тока поляризации и фототока, генерируемого в импульсном режиме освещения поверхности электрода, проводилась в течение 1800 с. По окончании этого этапа осуществлялась регистрация фотопотенциала в режиме разомкнутой цепи с применением дополнительного Pt(Pt)-электрода (рис. 2.5).



**Рис. 2.5.** Схема изменения потенциала и тока в ходе фотоэлектрохимических измерений

### 2.3.2. Спектроскопия фототока

Отдельная серия экспериментов по измерению фототока при потенциалах анодного формирования оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  на серебре и сплавах проведена при различных энергиях электромагнитного облучения. Для этого использован набор квазимонохроматических сверхъярких светодиодов фирм «NICHIA» и «LIGITEK» с различными длинами волн  $\lambda$  (табл. 2.3). Значения мощности светового потока  $P$  в плоскости рабочего электрода, измеренные в

[106] с помощью болометра ИМО-2Н при различных значениях напряжения питания светодиода  $U$  и силе тока 20 мА, приведены в табл. 2.3.

Во всех экспериментах с изменением  $\lambda$  неизменной поддерживалась постоянная мощность излучения  $P$  светодиода, чтобы обеспечить постоянство интенсивности облучения образца  $\Phi_0 = 1,65 \cdot 10^{14}$  фотон/с·см<sup>2</sup>. С этой целью для каждого светодиода задавали определенное напряжение  $U$  (табл. 2.3).

**Таблица. 2.3.** Характеристики светодиодов

Параметр	LDUV53393	LSBI3333	NSPB300A	NSPE590S	NSPG500S	LUG3333	HLMP-EL08-VY000	LUE2043	HLMP-ED16-UX000	LUR12243
$\lambda$ , нм	385	430	470	505	525	574	592	620	629	660
$P$ , мВт	0,5	0,6	1,2	1,2	0,8	1,8	0,8	0,65	1,5	0,4
$U$ , В	3,10	3,05	2,60	2,95	2,90	2,00	1,87	1,55	1,73	1,82

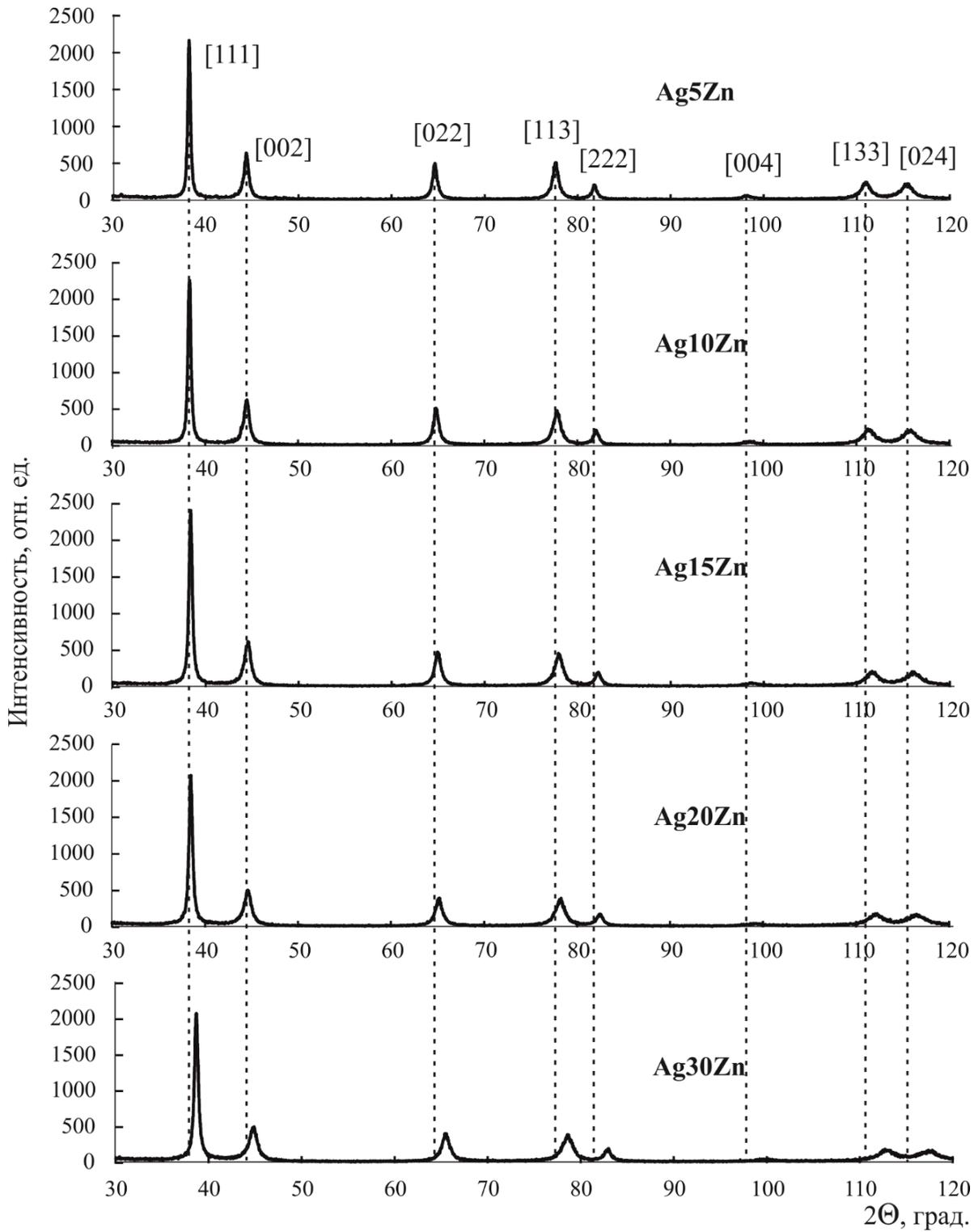
## 2.4. Физические исследования

### 2.4.1. Рентгеноструктурный анализ образцов

Фазовый состав полученных сплавов, кристаллизующихся в альфа-фазе, подтвержден при помощи рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean B.V.\* с медным анодом; длина волны  $K_{\alpha 1}$ -излучения составляет 1,54060 Å. Измерения проводили в режиме отражения,  $\theta/2\theta$  сканирование – в непрерывном режиме с шагом 0.013° по  $2\theta$ . По положению максимумов на рис. 2.6 определено, что все образцы характеризуются наличием одной фазы – твердые растворы на основе серебра ( $\alpha$ -фаза).

Расчет межплоскостных расстояний и интегральных интенсивностей, используемых для уточнения параметров решетки, проводился по данным профильного анализа экспериментальных дифрактограмм (метод Паули). Размер кристаллитов определялся по ширине пиков (метод Дебая – Шерера).

\* Использовано оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.



**Рис. 2.6.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов Zn-Ag

**Таблица 2.4.**

Параметр решетки сплавов  $a$  и размеры кристаллитов  $d$   
по данным рентгеновской дифрактометрии

Сплав	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
$a$ , Å [114]	4,076919	-	4,058381	-	4,029623
$a$ , Å	4,08	4,07	4,06	4,05	4,03
$d$ , Å	328	276	247	222	204

Параметр решетки сплавов ( $a$ ) и средний размер кристаллитов ( $d$ ), по данным рентгеновской дифрактометрии, указаны в табл. 2.4. Отметим, что найденные значения параметра решетки уменьшаются с ростом концентрации цинка в сплаве, что согласуется с данными [114]. Диаметр кристаллитов снижается с ростом концентрации цинка.

#### **2.4.2. Сканирующая электронная спектроскопия с энергодисперсионным анализом**

Морфологию поверхности и химический состав образцов контролировали с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV, совмещенного с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 (Oxford Instruments)\*. Комплекс данных устройств позволяет провести контроль состава и структуры поверхности исследуемых электродов до и после электрохимических экспериментов, в режиме вторичных электронов; при ускоряющем напряжении 20 кВ.

#### **2.4.3. Атомно-силовая микроскопия**

Атомно-силовая микроскопия проведена на образцах из серебра, а также сплавов Ag15Zn и Ag30Zn. Подготовка поверхности образцов к АСМ включала три последовательных этапа:

1. Механическая подготовка поверхности рабочего электрода.
2. Катодная поляризация сплава в течение 300 с при  $E = -1,1$  В и последующее СР цинка в течение 60 с при  $E_a = 0,60$  В в деаэрированном растворе 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$ .
3. Катодная поляризация серебра и сплавов в течение 300 с при  $E = -1,1$  В и последующая анодная поляризация для формирования оксида Ag(I) заданной оценочной толщины в деаэрированном растворе 0,1 М КОН. Средняя толщина оксидной пленки оценивалась по величине заряда  $q_a$  (с учетом выхода по току) и сохранялась постоянной на всех образцах.

После каждого из перечисленных этапов осуществляли контроль состояния поверхности образцов при помощи атомно-силового микроскопа Solver P47PRO\* в полуконтактном режиме сканирования, с использованием

кантилевера НА\_НС. Размер сканируемых участков составлял 1x1, 3x3 и 5x5 мкм<sup>2</sup>.

Для численной обработки полученных данных использовалось программное обеспечение Gwyddion 2.49. Из полученного комплекса данных выбраны несколько значений, характеризующие как локальные, так и интегральные морфологические параметры поверхности.

К локальным параметрам согласно [115-117] относятся:

– среднее арифметическое абсолютных значений отклонений  $r_j$  от средней линии профиля поверхности:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|; \quad (2.3)$$

– среднеквадратичное значение отклонений от средней линии:

$$R_q = \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2 \right)^{1/2}; \quad (2.4)$$

– наибольшая высота неровностей поверхности, определяемая как расстояние между линиями выступов и впадин профиля:

$$R_t = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right| + \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right|; \quad (2.5)$$

– глубина самой глубокой впадины, определяемая как расстояние от низшей точки профиля до средней линии:

$$R_v = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right|. \quad (2.6)$$

Интегральные параметры морфологии поверхности – площадь проекции ( $S_g$ ) и истинная площадь сканируемого участка ( $S_r$ ). Их отношение представляет т.н. фактор шероховатости поверхности [117-118]:

$$f_r = S_r / S_g. \quad (2.7)$$

## 2.5. Статистическая обработка результатов

Экспериментальные результаты статистически обрабатывали, используя методику малых выборок на доверительном уровне 0,95 и привлекая критерий Стьюдента  $t$  по следующему алгоритму действий:

1. Определение средних значений  $\bar{x}$  по экспериментально полученным значениям  $x_i$ :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad (2.8)$$

где  $n$  – число независимых повторов эксперимента.

2. Расчет стандартных отклонений  $S(x)$ :

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}. \quad (2.9)$$

3. Расчет доверительного интервала величины  $x$ :

$$\Delta x = \frac{t_{0,95}(n) \cdot S(x)}{\sqrt{n}}. \quad (2.10)$$

## Глава 3. Теория графов в моделировании структурно-вакансионной дефектности сплава

### 3.1. Топологическое описание химических соединений

Идеи о применении алгебраических и математических соотношений для описания свойств химических веществ начали появляться более 100 лет назад. Так, в [119] предложено описание структуры химических соединений с помощью математических инвариантов\*. Кроме того, соединения характеризовались, например, с помощью алгебраических символов [120], математических матриц [121] и графов [122]. Основное понятие в последнем подходе – граф  $G$  – упорядоченная пара, выражаемая обычно в виде функционала  $G = f(V, E)$ , где  $V$  – непустое множество вершин, или узлов,  $E$  – множество пар ребер, соединяющую каждую пару вершин.

Графо-теоретический подход является одним из способов описания различных структур. Такой подход использовался Гарри Винером [123] и Миланом Рандичем [124] для описания структуры органических веществ. Эдвард Маккаферти [125] применил этот подход для характеристики устойчивости пассивных оксидных пленок на бинарных сплавах. В несколько модифицированном виде, с учетом процессов упорядочения и кластеризации, данный подход применяется и в настоящее время для разработки способов получения коррозионностойких материалов [126].

В данной работе графо-теоретический метод привлечен для описания кристаллической структуры селективно растворяющегося бинарного сплава. Предполагается, что применение теории графов к процессу селективного растворения сплава позволит выявить зависимость стабильности кристаллической решетки не только от количества, но и от характера распределения вакансий по ее поверхности и объему.

---

\* Инвариант – это свойство, остающееся неизменным при каких-либо преобразованиях.

### 3.2. Основные положения теории графов при моделировании СР сплава

Основные положения для построения графической модели селективно растворяющегося А-В сплава таковы:

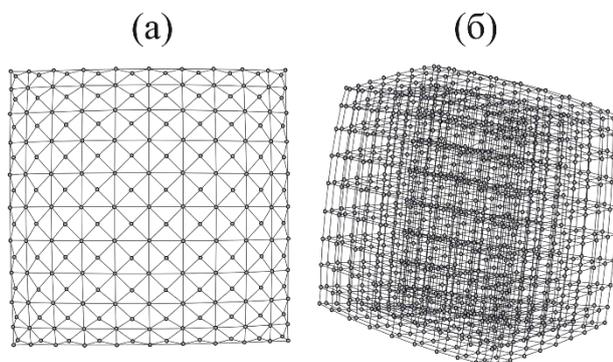
1. Атомы в узлах кристаллической решетки сплава представляются дискретными точками (вершины графа), а связи между ними – линиями (ребра графа).

2. Начальные условия – бездефектная кристаллическая решетка сплава, причем атомы электроотрицательного А и электроположительного В компонентов неразличимы.

3. Расположение атомов электроотрицательного компонента А в кристаллической решетке определяется методом равномерного случайного выбора.

4. Процесс селективного растворения моделируется путем исключения некоторого числа вершин, отвечающего атомной доле электроотрицательного компонента в сплаве  $N_A$ . Вместе с вершиной удаляются прилегающие к ней ребра графа.

Компьютерные расчеты ведутся в программе Wolfram Mathematica. Для обеспечения необходимой статистической устойчивости граф должен содержать не менее 100 вершин. Построены двумерные (2D) графы, представляющие поверхность бездефектных кристаллов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Количество элементарных ячеек в таком графе составляет 100, и граф содержит 221 вершину (рис. 3.1 а).



**Рис. 3.1.** Исходные 2D- (а) и 3D- (б) графы

Кроме того, построены трехмерные (3D) графы, представляющие объем кристалла с примитивной кубической (рис. 3.1 б) и ГЦК решеткой из 729 ячеек (на рис. не показан). Количество вершин в таких графах равно 1000 и 10000 соответственно.

Для описания физическо-химических параметров органических соединений, в частности, в подходе QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship), применяются количественные соотношения между структурой и свойствами [127-128]. Для количественной характеристики стабильности химических структур можно использовать индекс Винера  $W$  [123]. Данный параметр рассматривается в химии как мера подобия молекулярных графов и применяется для создания химических соединений с заданными свойствами [129-132]. В настоящее время этот параметр остается самым распространенным, хотя на данный момент известно более 200 топологических индексов, применяемых в химии [132].

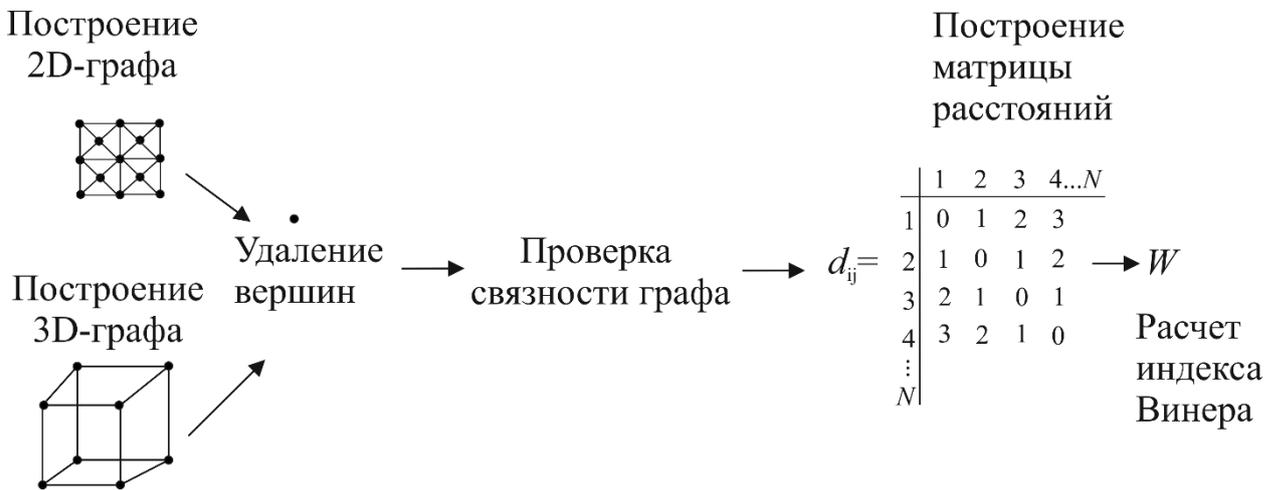
Индекс Винера  $W$  трактуется как топологический инвариант, характеризующий структурные свойства графа. Среди этих свойств – разветвленность, цикличность и компактность. Как и большинство топологических индексов, индекс Винера рассчитывается на основе двух специальных матриц – матрицы расстояний и матрицы смежности [133]. Остановимся на первом способе расчета. Каждый элемент в квадратной матрице расстояний – это число ребер  $d_{ij}$ , соединяющих кратчайшим путем вершины  $i$  и  $j$ . При этом  $d_{ij}$  принимает значения 0, 1, 2 и т. д., отвечающие числу связей между каждой из пар атомов. Половина суммы всех связей называется индексом или числом Винера:

$$W = \frac{1}{2} \sum d_{ij}. \quad (3.1)$$

Принципиально, что способ нумерации вершин графа не влияет на индекс Винера [123]. Минимальное значение  $W$  характерно для наиболее компактных графов [134] с кратчайшими расстояниями между вершинами в условиях постоянства количества вершин, но изменяющейся структуры (типа решетки).

При исследовании индекса Винера внимание уделяется двум основным вопросам: как инвариант зависит от структуры графов, и может ли он быть эффективно вычислен без использования компьютера. В некоторых работах исследуется изменение индекса при удалении или добавлении вершин графа. Например, в [135] рассчитан индекс Винера для графа типа «дерево» при добавлении новой вершины и одного ребра, соединяющего его с одной из вершин дерева. Публикаций, посвященных изменению числа Винера при случайном удалении вершин графа, не обнаружено.

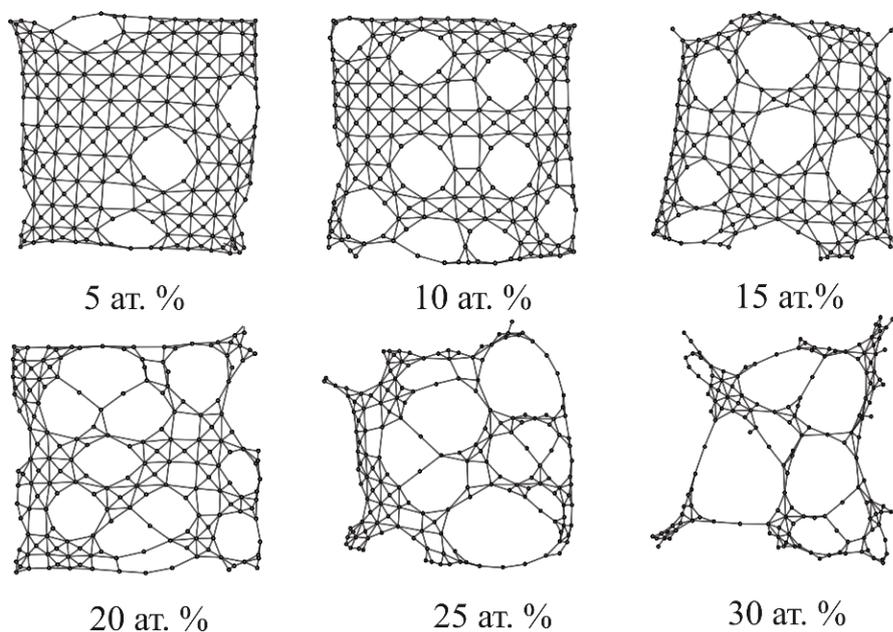
Алгоритм действий при определении индекса Винера показан на рис. 3.2. Сначала строится 2D-граф, представляющий поверхность ГЦК решетки или 3D-графы, представляющие объем ГЦК и примитивной кубической решетки. Затем происходит удаление определенного количества вершин, соответствующего исходной концентрации электроотрицательного компонента А в сплаве ( $N_A$ ), после чего осуществляется проверка связности графа. Далее для связных графов\* [136] строится матрица расстояний и рассчитывается индекс Винера.



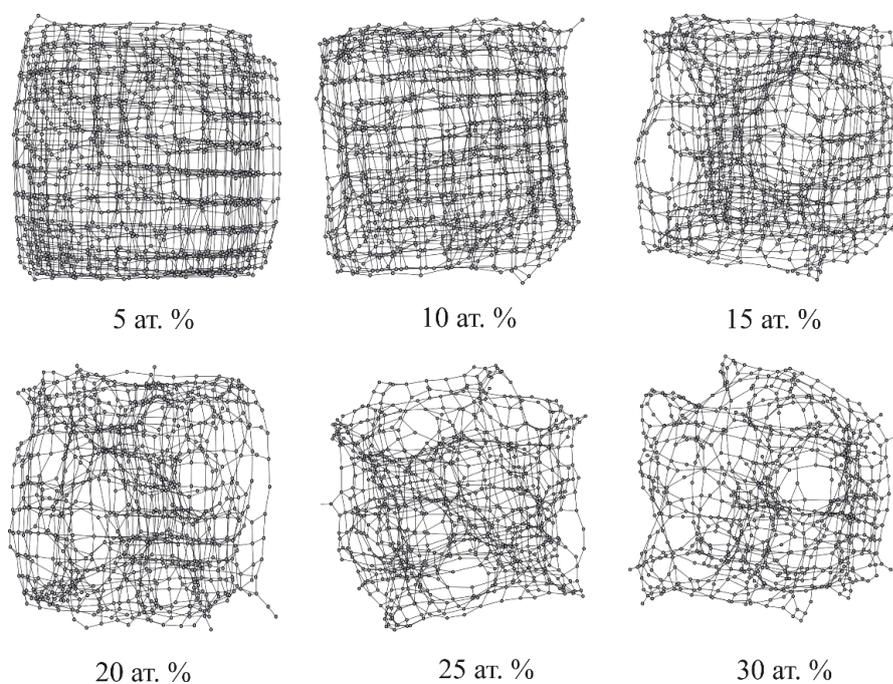
**Рис. 3.2.** Алгоритм действий по расчету индекса Винера

\* Связным называют граф, в котором между любой парой вершин существует как минимум один путь [136].

После удаления определенного количества вершин (атомов), отвечающего  $N_A$ , вместе с прилегающими к ней ребрами (связями), структура графа заметно меняется. При этом как в 2D- (рис. 3.3), так и в 3D-графе (рис. 3.4.) образуются довольно обширные области дефектности.



**Рис. 3.3.** Изображения 2D-графа после удаления различного количества вершин, отвечающего атомной доле  $N_A$



**Рис. 3.4.** Изображения 3D-графа после удаления различного количества вершин, отвечающего атомной доле  $N_A$

Рассчитанные с шагом  $N_A = 5$  ат. % индексы Винера  $W$ , а также величина  $\Delta W$ , равная разнице предыдущего и последующего значения  $W$ , представлены в табл. 3.1. Для всех рассматриваемых графов индекс Винера линейно снижается с ростом числа удаленных атомов (рис. 3.5 а), что указывает на уменьшение суммарного числа связей, а значит и на уменьшение как разветвленности, так и стабильности структуры.

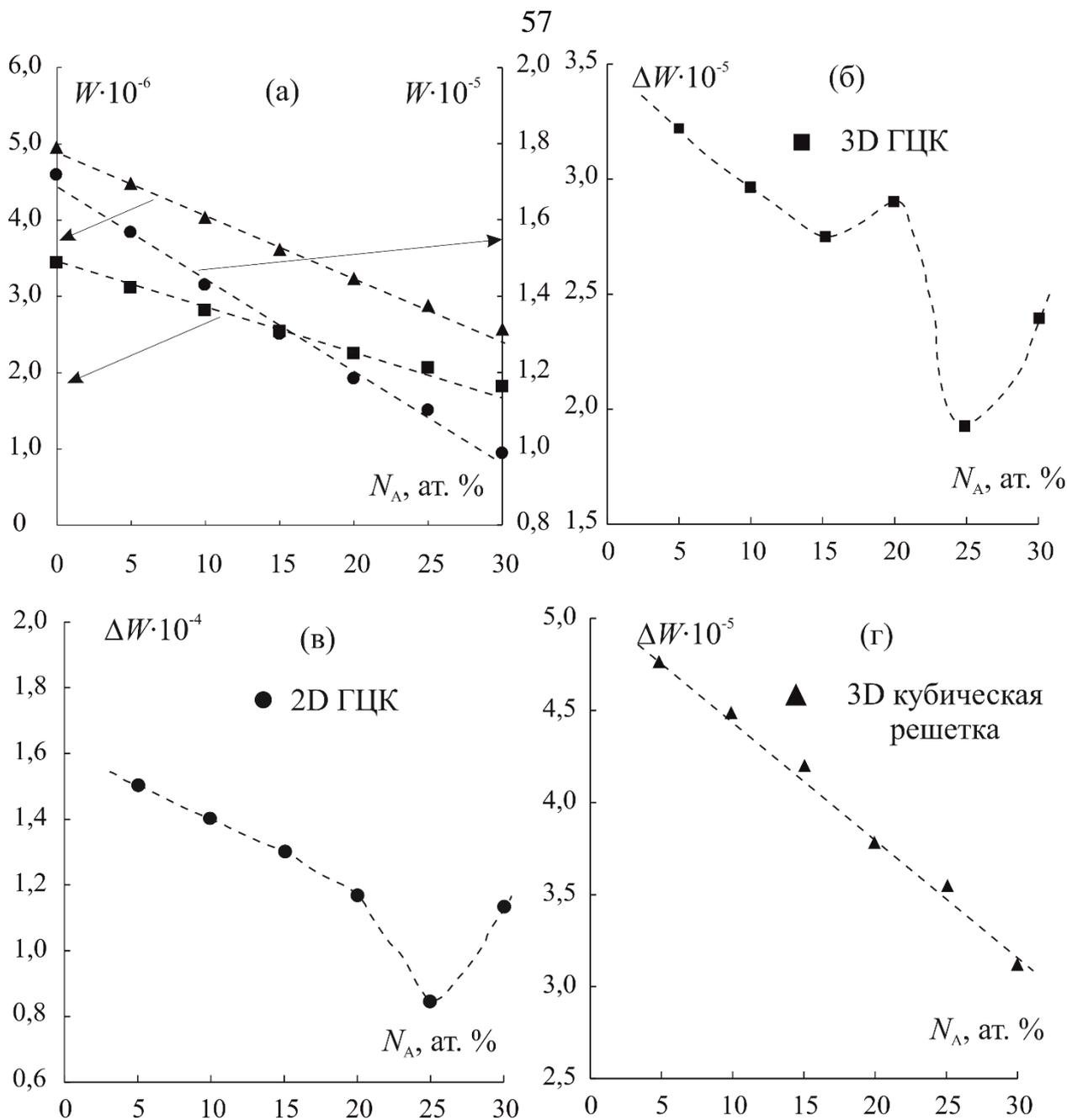
Для величин  $\Delta W$  отчетливо визуализируется изменение характера их зависимости от  $N_A$ . При относительно малых значениях  $N_A$  зависимость является линейной. Для 3D-графа ГЦК-структуры линейный характер нарушается при  $N_A \geq 20$  ат. % (рис. 3.5 б). Аналогичные отклонения в случае 2D-графа наблюдаются при  $N_A \geq 25$  ат. % (рис. 3.5 в).

**Таблица 3.1.**

Индекс Винера  $W$  и его изменение  $\Delta W$  в 2D- и 3D-графах после удаления различного количества вершин, отвечающих атомной доле  $N_A$

$N_A$ , ат. %	2D		3D			
	ГЦК		Кубическая		ГЦК	
	$W \cdot 10^{-5}$	$\Delta W \cdot 10^{-5}$	$W \cdot 10^{-5}$	$\Delta W \cdot 10^{-5}$	$W \cdot 10^{-5}$	$\Delta W \cdot 10^{-5}$
0	1,72	-	49,50	-	34,36	-
5	1,57	0,15	44,74	4,76	31,14	3,22
10	1,43	0,14	40,27	4,47	28,17	2,97
15	1,30	0,13	36,08	4,20	25,42	2,75
20	1,18	0,12	32,30	3,77	22,52	2,90
25	1,10	0,08	28,76	3,55	20,59	1,93
30	0,98	0,12	25,65	3,11	18,20	2,39

Для 3D-графа кубической структуры линейный характер сохраняется вплоть до  $N_A = 30$  ат. % (рис. 3.5 г). Отклонения от линейности можно пояснить, привлекая данные о перколяционных явлениях в кристаллических решетках [137-138].



**Рис. 3.5.** Зависимость индекса Винера (а) и его изменения для 3D ГЦК (б), 2D ГЦК (в) и 3D кубической решетки (г) от атомной доли удаленных вершин

Порог перколяции  $p_c$  определяется в [137] как наименьшее значение  $x$  в структуре  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , при котором образуется единый кластер из атомов Mn, охватывающий бесконечную систему. В общем случае порогом перколяции можно считать наименьшую концентрацию дефектов (или заселенность узлов решетки дефектами), при которой эти дефекты формируют единый кластер. Для 3D ГЦК-структур  $p_c = 0,1980$  [137], что близко к значению  $N_A = 20$  ат.%, при котором наблюдается резкое изменение характера зависимости  $\Delta W$  от  $N_A$

(рис. 3.5б). Можно предположить, что при данных условиях сформировался единый перколяционный кластер из незанятых узлов (вакансий), вызывающий резкое снижение разветвленности, а значит и стабильности структуры. Для 2D ГЦК-структуры данные литературы о численном значении  $p_c$  отсутствуют. Порог перколяции  $p_c$  объемной кубической структуры составляет 0,3116 [138], таким образом, в изменении характера зависимости  $\Delta W$  от  $N_A$  в пределах до 30 ат. % он не выявляется (рис. 3.5 г).

Еще одна характеристика стабильности структуры – вероятность связности  $q$ , представляющая отношение количества комбинаций  $N^{св}$ , приводящих к построению связных графов, к общему количеству комбинаций  $N^{общ}$ :

$$q = \frac{N^{св}}{N^{общ}} . \quad (3.2)$$

Если  $q > 50\%$ , то говорят, что граф «скорее связан»; если же  $q < 50\%$ , то граф «скорее несвязан» [136].

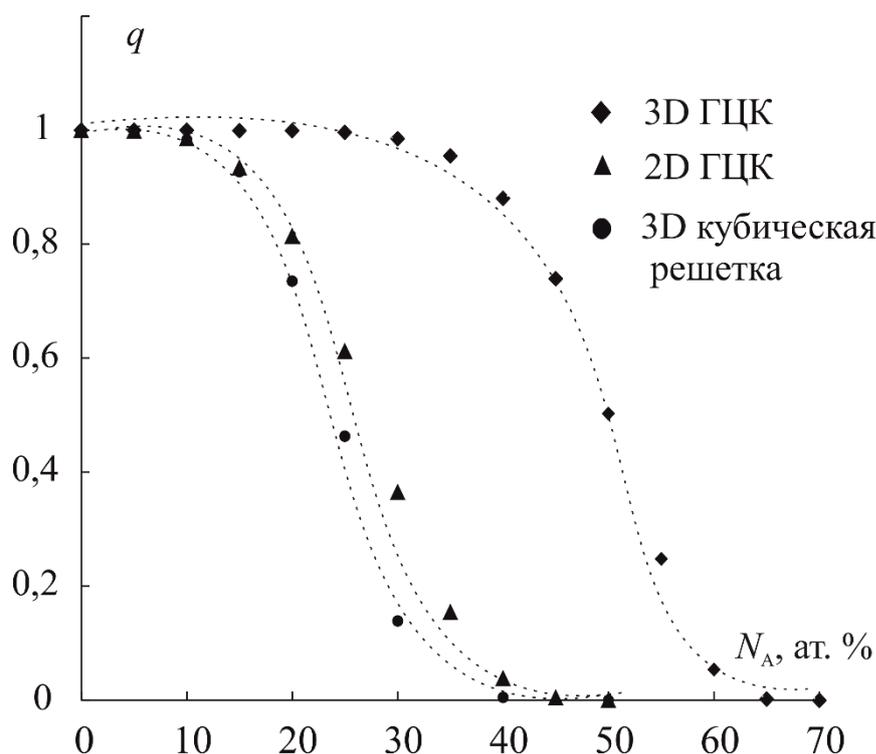
Значения  $q$ , полученные для различных графов после удаления определенного количества вершин, представлены в табл. 3.2. Уже при удалении 5 ат.% вершин появляется некоторое незначительное количество «скорее несвязных» 2D- и 3D- графов, моделирующих поверхность ГЦК и объем кубической структур. Данное обстоятельство приводит к небольшому снижению  $q$ , по сравнению с единицей. Такого снижения не наблюдается для 3D- графов, моделирующих объем ГЦК структуры, вплоть до концентрации удаленных вершин, равной 15 ат.%.

Для всех моделируемых структур наблюдается S-образный характер снижения вероятности связности с ростом количества удаленных вершин (рис. 3.6). Для 2D-графа ГЦК структуры и 3D-графа кубической структуры зависимости схожи: вероятность связности почти не меняется, пока мольная доля удаленных вершин не превышает 10 ат.%, затем резко снижается, достигая практически нулевого значения при  $N_A = 50$  ат.% (рис. 3.6).

**Таблица 3.2.**

Вероятность связности 2D- и 3D- структур для различного количества удаленных вершин  $N_A$

$N_A$ , ат. %	Тип графа и решетки		
	2D граф	3D граф	
	ГЦК	Кубическая	ГЦК
0	1,000	1,000	1,0000
5	0,999	0,998	1,0000
10	0,985	0,983	1,0000
15	0,934	0,927	0,9999
20	0,814	0,735	0,9992
25	0,612	0,463	0,9959
30	0,365	0,139	0,9850
35	0,155	-	0,9550
40	0,038	0,005	0,8803
45	0,004	-	0,7392
50	0	0	0,5030



**Рис. 3.6.** Вероятность связности 2D- и 3D- структур

Для 3D-графа ГЦК-структуры вероятность связности начинает резко снижаться лишь при  $N_A \geq 40$  ат.%, достигая практически нулевых значений при  $N_A \approx 65$  ат.%. Очевидно, решающим фактором в вопросе о преобладании

«скорее связных» графов над «скорее несвязными», является степень вершин, или координационное число  $k$  рассматриваемых структур. В моделях 2D-ГЦК структуры и 3D-кубической структуры  $k = 6$ , тогда как в трехмерной ГЦК-структуре  $k = 12$ . Таким образом, вероятность связности, скорее всего, зависит не сколько от геометрии структуры, а главным образом, определяется координационным числом.

### 3.3. Факторы, влияющие на стабильность кристаллических структур

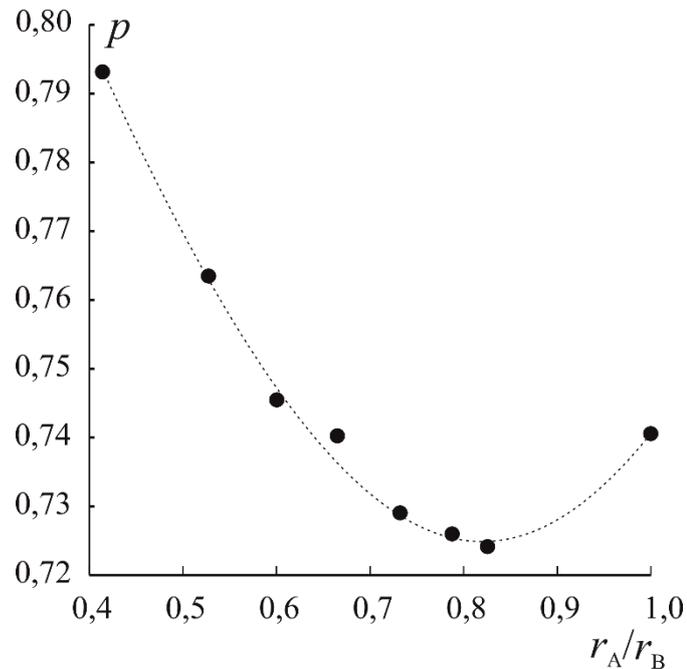
Поскольку определяющее влияние на параметры связности оказывает координационное число, то при оценке стабильности кристаллической структуры необходим учет взаимного расположения атомов в пространстве и их размеров. Для учета этих факторов предполагается решить следующие задачи:

1. Найти зависимость плотности упорядоченной упаковки сфер от соотношения радиусов атомов и координационного числа.

2. Оценить характер влияния количества дефектов на плотность случайной упаковки сфер как модели неупорядоченной структуры.

По данным [139], плотность упорядоченной упаковки ГЦК структуры индивидуального компонента составляет  $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,74048$ . Если структура представлена разнородными атомами (А и В), то плотность упорядоченной упаковки  $\rho$  может отличаться от этого значения. По мере увеличения различий в радиусах атомов компонентов  $r_A$  и  $r_B$  плотность упаковки незначительно уменьшается, затем начинает возрастать (рис. 3.7). Согласно [139], при эквимолярном соотношении А:В и  $r_A/r_B < 0,62$ , плотность упаковки превышает 0,74. Соотношения размеров сфер заметно влияет и на перколяционный порог: при увеличении размеров одного типа сфер порог перколяции уменьшается [140].

Установим теперь соответствие между плотностью упаковки и координационным числом. Согласно [141], экспериментально определенное значение плотности  $\rho$  хаотически плотно упакованных шаров равно  $0,636 \pm 0,001$ . Неплотная упаковка шаров характеризуется плотностью 0,601 [141].

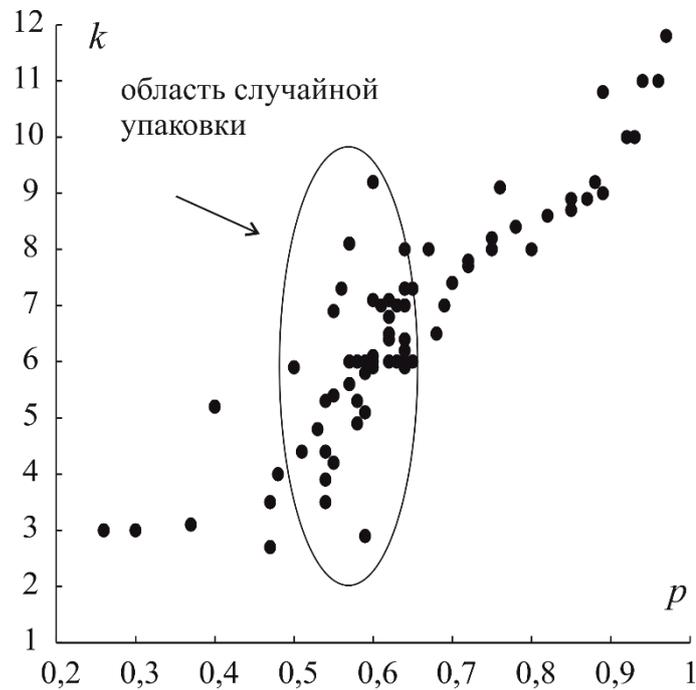


**Рис. 3.7.** Зависимость плотности упаковки сфер от соотношения радиусов компонентов А и В при их эквимольном соотношении [140]

Статистическая оценка плотности случайной упаковки в рамках компьютерного моделирования [142] приводит к значениям  $p = 0,623 \pm 0,005$  – для плотной, и  $p = 0,581 \pm 0,005$  – для неплотной упаковки; соответствующие значения координационного числа:  $k = 8,3 \pm 0,3$  и  $7,6 \pm 0,3$ . По данным [143], в неплотных случайных упаковках с плотностью от 0,58 до 0,64 координационное число составляет от 6 до 7. В работе [144] в предположении, что  $k = 6$ , рассчитаны минимальные значения плотности, равные 0,6357 и 0,6099 соответственно для плотно и неплотно упакованных сфер.

В [145] приводятся данные и для более низких значений  $k$ . Так, обнаружено, что при  $k = 2$  устойчивая структура представляет собой одномерную цепочку, в которой  $p < 0,3$ . При  $k = 3$  формируются двумерные треугольники и выполняется соотношение  $0,3 < p < 0,4$ . При  $k = 5-6$  структура с плотностью упаковки  $0,40 < p < 0,66$  представлена трехмерными тетраэдрами. Комплекс данных о различных значениях плотности упаковки и координационных чисел представлен на рис. 3.8. Упаковки, характеризующиеся параметром  $p \approx 0,5 \div 0,65$  и  $k \approx 3 \div 9$ , принято называть

случайными. При  $p > 0,7$  как правило формируются упорядоченные плотные упаковки с  $k$ , достигающими 12.



**Рис. 3.8.** Соответствие координационных чисел и плотности упаковки различных структур [143]

Обратимся теперь к определению характера влияния  $k$  и  $p$  на порог перколяции  $p_c$  в различных структурах. В [146] найдено среднее координационное число  $k = 6$  системы случайно упакованных шаров с плотностью 0,59, а также порог перколяции данной решетки, равный 0,310. Последнее значение согласуется с данными [138, 147] о величине порога перколяции, равной 0,3116 для простой кубической решетки с  $k = 6$ .

Следует отметить, однако, что значения порога перколяции не универсальны. Они зависят от структуры решетки и размерности пространства [148]. Целесообразно использовать параметр, зависящий лишь от геометрии, но не зависящий от структуры решетки. Такой параметр  $\beta$ , который называется критический индекс, рассчитывается как произведение плотности упаковки на значение порога перколяции [149]:

$$\beta = p \cdot p_c. \quad (3.3)$$

Рассчитанные значения критического индекса приведены в табл. 3.3 вместе с другими параметрами, позволяющими сделать определенные заключения о стабильности некоторых двумерных и трехмерных решеток.

**Таблица. 3.3.** Параметры некоторых 2D- и 3D-решеток

Геометрия	Тип решетки	$k$ [138]	$p_c$ [138]	$p$ [138]	$\beta$
2D	шестиугольная	3	0,6962	0,6046	0,4209
	квадратная	4	0,5928	0,785	0,4653
	треугольная	6	0,5	0,9069	0,4535
	Решетка Кагоме	4	0,6528	0,6802	0,4440
3D	алмазоподобная	4	0,43	0,3401	0,1462
	кубическая	6	0,3116	0,5235	0,1631
	ОЦК	8	0,246	0,6802	0,1673
	ГЦК	12	0,198	0,7405	0,1466
	ГПУ	12	0,204	0,7405	0,1511

Наиболее плотноупакованные решетки характеризуются высокими координационными числами и относительно низкими значениями порога перколяции. В целом, из рассмотрения данных табл. 3.3, можно заключить, что чем больше координационное число и плотность упаковки, тем меньше порог перколяции и критический индекс, причем как для двумерных, так и для трехмерных решеток.

Порог перколяции для любых структур можно рассчитать при помощи универсальной формулы, предложенной в [138]:

$$p_c = p_0 \cdot ((d-1)(k-1))^{-a} d^b, \quad (3.4)$$

где  $d$  – размерность пространства;  $k$  – координационное число;  $a$ ,  $b$ ,  $p_0$  – некоторые параметры. Для размерности  $d \leq 7$  и расчета порога перколяции по узлам решетки параметр  $b$  принимается равным нулю. Для двумерной решетки Кагоме и остальных регулярных решеток ( $d \geq 3$ )  $p_0 = 1,2868$ ;  $a = 0,6160$ .

По (3.4) проведена оценка порога перколяции для неупорядоченных структур, содержащих различное количество удаленных узлов решетки, т.е. вакансий. На первом этапе рассчитана плотность упаковки  $p$  для ГЦК и кубической 3D-решеток. Для этого плотность бездефектной упорядоченной

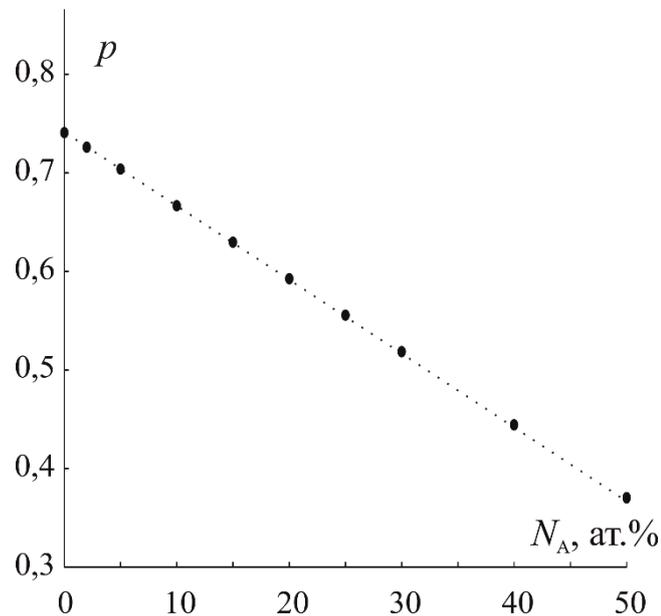
структуры умножена на мольную долю узлов, не занятых вакансиями, т.е. занятых оставшимися атомами. Результаты представлены в табл. 3.4. Рассчитанная плотность упаковки линейно снижается с ростом количества удаленных из графа вершин (рис. 3.9).

**Таблица 3.4.**

Плотность упаковки, порог перколяции и координационное число в ГЦК и кубической 3D-структурах с различным количеством удаленных узлов  $N_A$

$N_A$ , ат.%	ГЦК; $\beta = 0,1466$			Кубическая решетка; $\beta = 0,1631$		
	$p$	$p_c$	$k$	$p$	$p_c$	$k$
0	0,7405*	0,1980*	12*	0,5235*	0,3116*	6*
5	0,7035	0,2084	10,60	0,4981	0,3274	5,61
10	0,6664	0,2200	9,79	0,4719	0,3457	5,22
15	0,6294	0,2329	9,02	0,4457	0,3660	4,85
20	0,5924	0,2475	8,26	0,4195	0,3889	4,49
25	0,5557	0,2640	7,54	0,3933	0,4148	4,14
30	0,5183	0,2829	6,85	0,3670	0,4444	3,81
40	0,4442	0,3300	5,55	0,3146	0,5185	3,19
50	0,3702	0,3960	4,39	0,2622	0,6222	2,63

\* Результаты по [138].

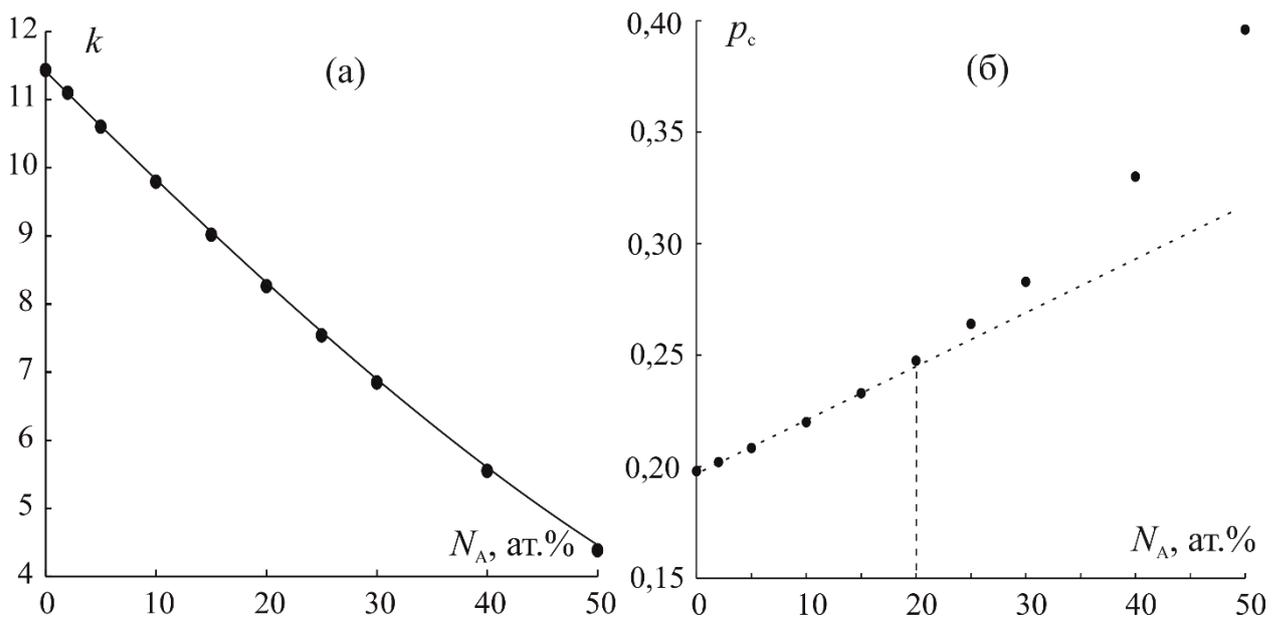


**Рис. 3.9.** Зависимость плотности упаковки в ГЦК 3D-структуре от количества удаленных узлов

Далее, с учетом независимости критического индекса от структуры решетки, по (3.3) рассчитан порог перколяции, а по (3.4) – координационное

число (табл. 3.4) для неупорядоченных структур с концентрацией вакансий от 0 до 50 ат.%. Оказалось, что координационное число в ГЦК-структуре снижается примерно от 12 до 6 с ростом  $N_A$  от 0 до 30 ат.% (рис. 3.10а), что формально соответствует переходу от упорядоченной к случайной упаковке.

Известно [150], что при уменьшении координационного числа  $k$  порог перколяции увеличивается. Аналогичная ситуация обнаружена и при моделировании неупорядоченных структур: с ростом количества удаленных атомов  $N_A$  снижается  $k$  (рис. 3.10 а) и растет порог перколяции  $p_c$  (рис. 3.10 б). Характер роста  $p_c$  меняется при  $N_A = 20$  ат.%, что согласуется с данными об изменении характера зависимости  $\Delta W$  от  $N_A$  в ГЦК 3D- структуре при этом же значении  $N_A$  (рис. 3.5б).



**Рис. 3.10.** Зависимость координационного числа (а) и порога перколяции (б) от количества удаленных узлов в ГЦК-структуре

Значение порога перколяции, отвечающее точке  $N_A = 20$  ат.%, равно 0,2475 и соответствует диапазону  $p_c$  случайно упакованных шаров от 0,2460 до 0,3116 согласно [143]. Гипотеза о формировании единого кластера из вакансий, вызывающего резкое снижение стабильности кристаллической структуры, приводит к необходимости более детального рассмотрения

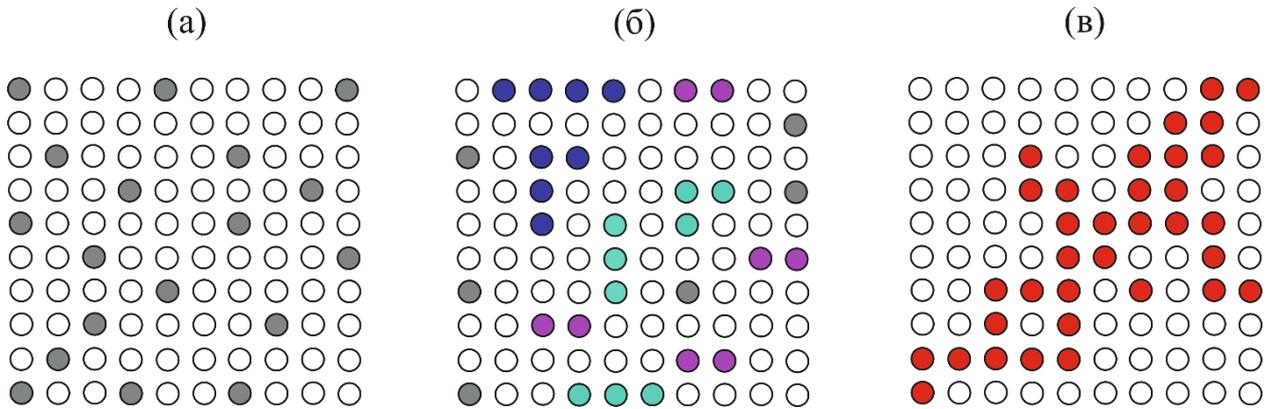
вопроса о характере распределения вакансий по объему сплава и возможности их кластеризации.

### **3.4. Формирование кластеров в кристаллической структуре сплава**

Согласно [151], в реальном сплаве могут проявляться тенденции как к упорядочению (последовательность АВАВАВ...), так и к сегрегации (например, АААВВВ...). По данным [152], в твердых растворах (причем и замещения, и внедрения) можно наблюдать предпочтительные расположения атомов одного сорта по отношению к атомам другого сорта. Кроме того, атомы одного сорта могут проявлять тенденцию к соседству друг с другом, что приводит к образованию кластеров в твердом растворе. Эти кластеры, в свою очередь, могут быть распределены либо беспорядочно, либо в виде упорядоченных (или ориентированных различным образом) структур [153]. Согласно [153], кластеры, состоящие из нескольких атомов, рассматриваются как атомные неоднородности, и их образование оказывается энергетически выгодным.

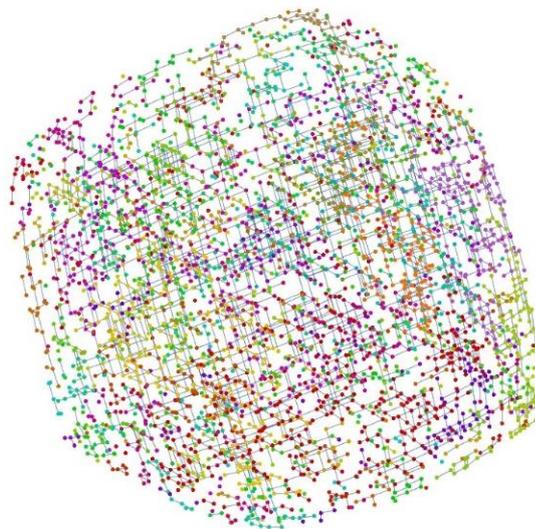
Моделирование процессов кластерообразования в применении к вакансиям проведено в программе Wolfram Mathematica. Узлы ГЦК 3D-решетки размером  $100 \times 100 \times 100$  ячеек заполнялись случайным образом точками, характеризующими в данном случае вакансии. Степень заполнения узлов решетки вакансиями менялась от 0,05 до 0,3 с шагом 0,05. Это соответствует атомным долям от 5 до 30 ат.% электроотрицательного компонента  $N_A$ , покинувшего кристаллическую решетку А-В сплава в результате процесса селективного растворения. Результаты моделирования, приведенные на рис. 3.11 для поверхности ГЦК решетки, показывают, что в зависимости от  $N_A$  преобладают кластеры различных размеров. При малых степенях заполнения образуются в основном единичные кластеры (рис. 3.11а). При повышении степени заселенности узлов решетки возникают кластеры, содержащие более одной вакансии (рис. 3.11б). С превышением некоторого значения степени заселенности (порога перколяции) возможно образование единого перколяционного кластера, охватывающего всю структуру

(рис. 3.11в). Считается, что ниже порога перколяции не существует такого кластера, а выше порога перколяции существует только один [148].



**Рис. 3.11.** Случайное распределение одиночных кластеров (а), формирование кластеров различного размера (б) и единый перколяционный кластер (в) в ГЦК решетке

В объемных графах описанные ситуации изображаются не столь наглядно. Например, на рис. 3.12 для кубической 3D-структуры показана вероятность образования кластеров при некотором значении  $N_A$ , не превышающем  $p_c$ , т.е. когда единый кластер еще не образовался, но имеется определенное количество кластеров различного размера.



**Рис. 3.12.** Формирование кластеров различного размера в кубической 3D-решетке

Количественные результаты программной обработки построенных моделей представлены парой параметров – количество вакансий в кластере, т.е. размер кластера  $S_i$  и количество кластеров такого размера  $N_{S_i}$ . По этим параметрам рассчитаны:

1. Численная доля кластерообразования:

$$\varphi = \frac{N_{S_i}}{\sum_{i..n} N_{S_i}}, \quad (3.5)$$

где  $N_{S_i}$  – число кластеров определенного размера.

2. Объемная доля кластерообразования:

$$\omega = \frac{K_i}{\sum_{i..n} K_i}, \quad (3.6)$$

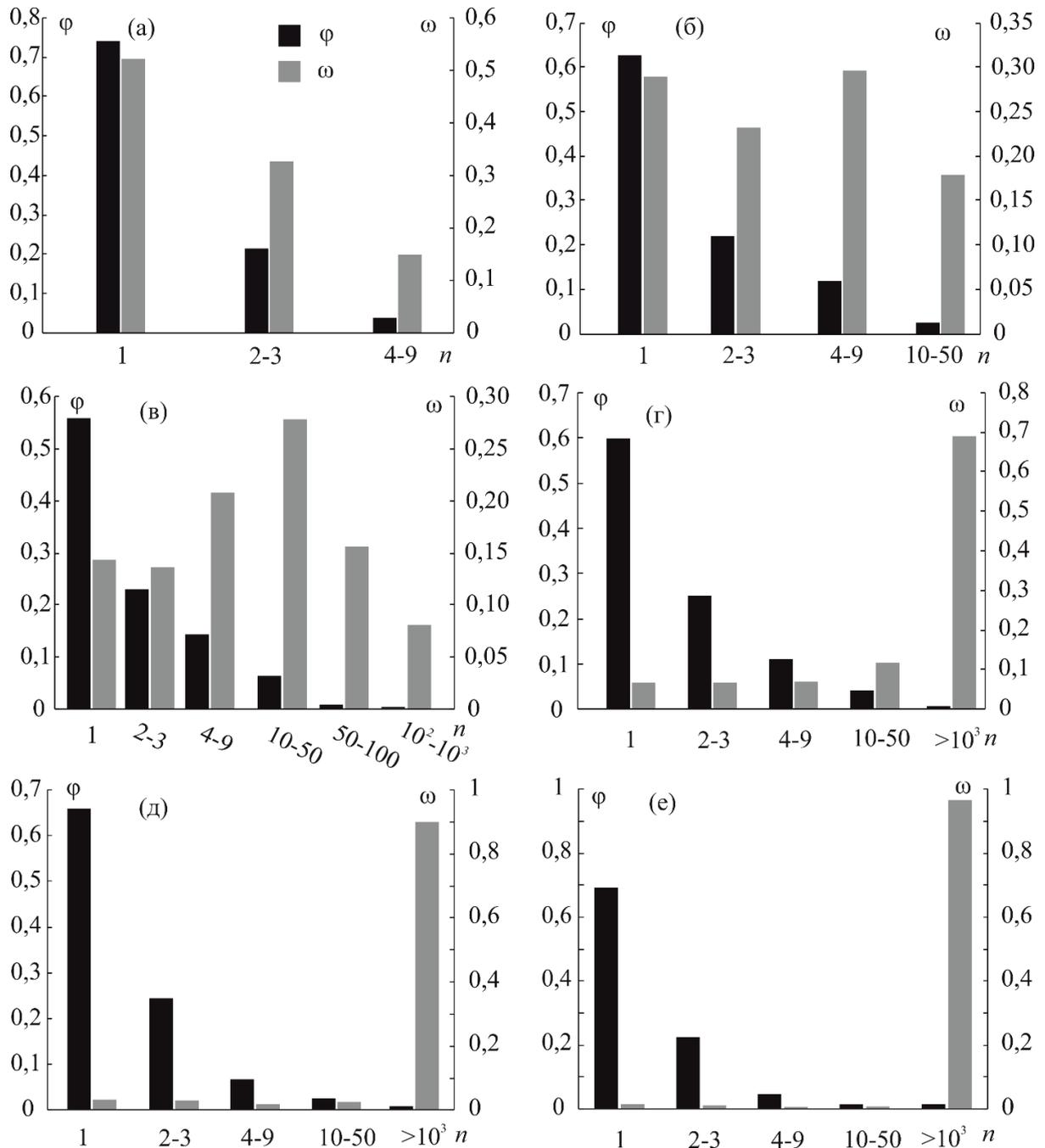
где  $K_i = N_{S_i} \cdot S_i$  – часть пространства решетки, занимаемая кластерами определенного размера.

По результатам расчетов обнаружено, что с ростом размера кластера их численная доля уменьшается при всех значениях  $N_A$  (рис. 3.13). При увеличении  $N_A$  увеличиваются размеры самых больших кластеров.

Объемная доля одиночных кластеров закономерно снижается с ростом  $N_A$ . Ее снижение с ростом размера кластеров наблюдается только при  $N_A = 5$  ат.%. При  $N_A = 15$  ат.% максимальное значение  $\omega$  характерно для объемной доли кластеров с размерами от 10 до 50. При более высоких значениях  $N_A$  очевидно формируется единый кластер, поскольку наблюдается увеличение доли кластеров с размером более 1000 вакансий вплоть до  $\sim 1$  при  $N_A = 30$  ат.%.

При  $N_A = 20$  ат.% происходит резкий рост объемной доли кластеров, содержащих более  $10^3$  частиц, при одновременном снижении их численной доли, что указывает на формирование единого кластера и достижение порога перколяции. Значение порога перколяции, равное 0,2, совпадает с выводами пп. 3.3 и 3.4 и согласуется с результатами [154]. Следует полагать, что дальнейшее повышение концентрации вакансий приведет к потере

стабильности кристаллической ГЦК-структуры из-за формирования единого перколяционного кластера, занимающего практически все пространство кристаллической решетки (рис. 3.13 е).



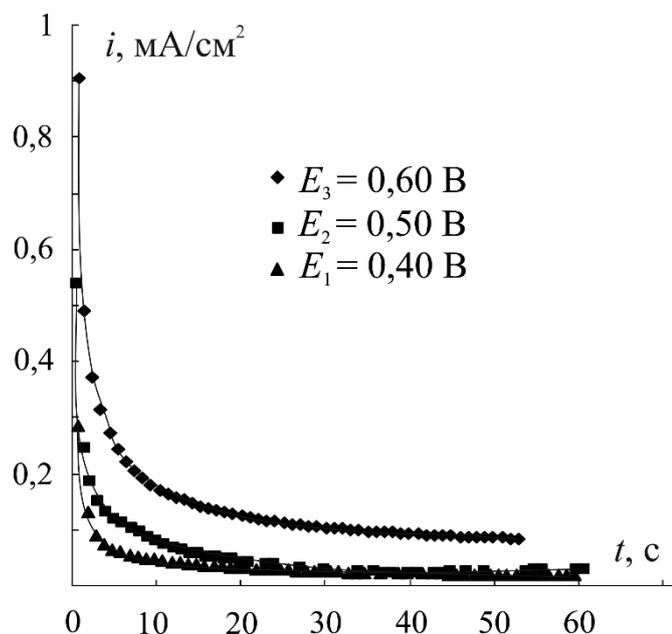
**Рис. 3.13.** Численная  $\varphi$  и объемная  $\omega$  доли кластерообразования при  $N_A = 5$  (а), 10 (б), 15 (в), 20 (г), 25 (д) и 30 ат.% (е)

Таким образом, сплавы Zn-Ag, кристаллизующиеся в ГЦК-решетке, содержащие до 30 ат.% цинка, могут сохранять стабильность поверхностного слоя, если не обедняются по цинку полностью.

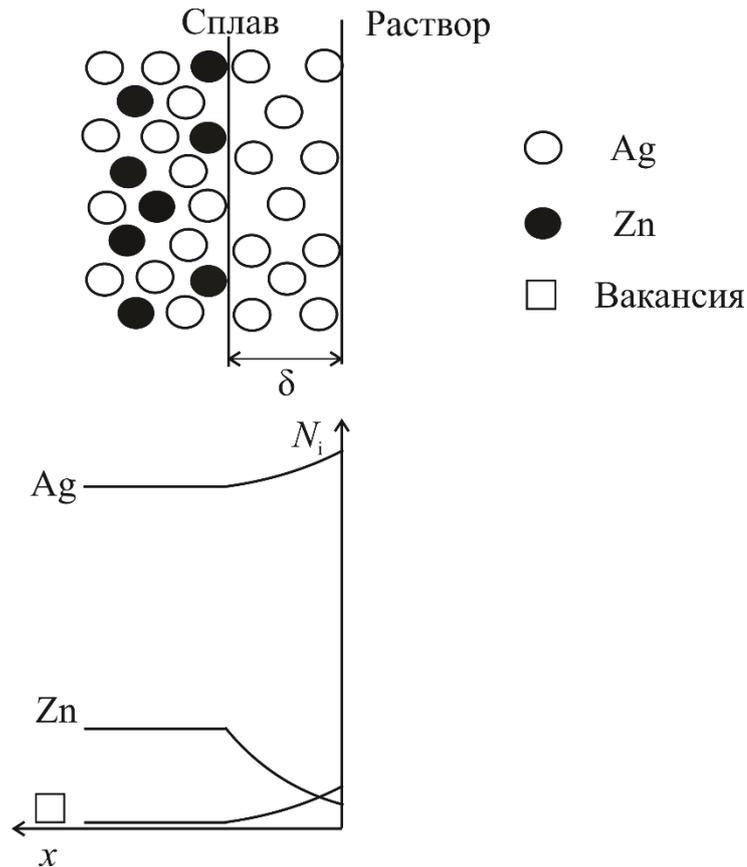
## Глава 4. Анодное образование оксидов на сплавах системы Zn-Ag

### 4.1. Сплавы с заданным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя

Для создания определенного уровня вакансионной дефектности проводилась анодная модификация поверхностного слоя сплавов Zn-Ag, заключающаяся в потенциостатическом селективном растворении цинка в кислой среде при различных значениях потенциала  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , представленных в табл. 2.2. Хроноамперограммы, полученные на всех сплавах, имеют схожую форму (рис. 4.1): за первые секунды анодной поляризации ток снижается до весьма низких значений из-за резкого уменьшения поверхностной концентрации цинка по сравнению с объемной. В то же время концентрация серебра и вакансий, образованных в ходе селективного растворения цинка, увеличивается. Таким образом, поверхность сплава после анодной модификации представлена практически чистым, но структурно-разупорядоченным серебром с повышенным содержанием сверхравновесных вакансий (рис. 4.2).



**Рис. 4.1.** Хроноамперограммы, полученные при различных потенциалах на сплаве Ag15Zn в 0,01 М HNO<sub>3</sub> + 0,09 М KNO<sub>3</sub>

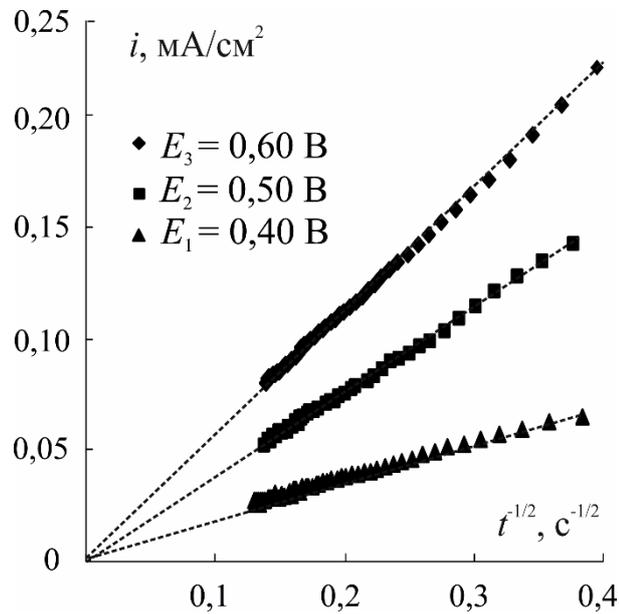


**Рис. 4.2.** Схема строения поверхностного слоя сплава Zn-Ag после селективного растворения и распределение в нем серебра, цинка и вакансий

При этом лимитирующей стадией анодного процесса становится диффузионный подвод атомов цинка из объема сплава [50-51, 98, 100]. Действительно, хроноамперограммы, полученные на всех изученных сплавах при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , спрямляются в коттрелевских координатах, что подтверждает выполнение стационарного диффузионного режима анодного селективного растворения. Пример соответствующих перестроений показан на рис. 4.3 для сплава Ag15Zn.

В соответствии с теоретическими аспектами, изложенными в разделе 1.2, по наклону линейных участков коттрелевских зависимостей, с привлечением уравнения (1.1), можно определить коэффициент диффузии цинка, а по (1.3) – концентрацию сверхравновесных вакансий, т. е. степень структурной разупорядоченности серебра в поверхностном слое сплавов. Кроме того, по (1.2) можно оценить и толщину зоны, в которой локализован

скоростью определяющий массоперенос. Результаты соответствующих расчетов для сплавов Zn-Ag представлены в табл. 4.1.



**Рис. 4.3.** Хроноамперограммы сплава Ag15Zn в 0,01 М HNO<sub>3</sub> + 0,09 М KNO<sub>3</sub>, перестроенные в коттрелевских координатах

**Таблица 4.1.**

Плотность заряда  $q_{\text{CP}}$ , коэффициенты диффузии  $D_{\text{Zn}}$ , концентрация сверхравновесных вакансий  $N_{\square}$  и эффективная толщина  $\delta$  диффузионной зоны на анодно модифицированных сплавах Zn-Ag в 0,01 М HNO<sub>3</sub> + 0,09 М KNO<sub>3</sub> при различных потенциалах  $E_{\text{CP}}$

Электрод	$E_{\text{CP}}$	$q_{\text{CP}}$ , мКл см <sup>-2</sup>	$D_{\text{Zn}} \cdot 10^{18}$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$N_{\square} \cdot 10^4$ , ат. %	$\delta$ , нм
Ag5Zn	$E_1$	0,6	22	17	0,6
	$E_2$	0,7	28	22	0,7
	$E_3$	2,4	85	65	1,3
Ag10Zn	$E_1$	3,7	13	4	0,5
	$E_2$	6,0	17	6	0,5
	$E_3$	8,1	21	8	0,6
Ag15Zn	$E_1$	1,5	4	1	0,3
	$E_2$	2,5	8	2	0,4
	$E_3$	6,0	12	3	0,5
Ag20Zn	$E_1$	1,4	2	0,3	0,2
	$E_2$	2,2	2	0,4	0,2
	$E_3$	5,2	5	0,9	0,3
Ag30Zn	$E_1$	1,7	1	0,1	0,1
	$E_2$	2,8	1	0,1	0,1
	$E_3$	8,0	3	0,4	0,2

В целом концентрации вакансий на два порядка ниже по сравнению с концентрациями в предплавленном состоянии (п. 1.2). Рост потенциала СР приводит к увеличению пропущенного заряда  $q_{\text{CP}}$ , коэффициента диффузии цинка  $D_{\text{Zn}}$  в поверхностной зоне сплава и концентрации сверхравновесных вакансий  $N_{\square}$ . Последнее обстоятельство, по сути, обозначает увеличение структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя Zn-Ag сплавов, а значит, согласно [37-39], и увеличение энергонасыщенности системы в целом. Толщина диффузионной зоны  $\delta$  при этом тоже возрастает. Однако с ростом концентрации цинка в сплаве перечисленные параметры уменьшаются, что указывает на снижение структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя.

На первый взгляд, такая ситуация противоречит данным, полученным в Главе 3, согласно которым по мере увеличения концентрации электроотрицательного компонента снижается критерий связности, а значит, и степень упорядоченности структуры. Согласно этому выводу, концентрация сверхравновесных вакансий должна не снижаться, а увеличиваться с ростом содержания цинка в сплаве. Именно такая ситуация наблюдалась экспериментально для сплавов системы Zn-Cu, но для модели, учитывающей коэффициент взаимодиффузии  $\tilde{D}$  компонентов в сплаве [38]. В сплавах Zn-Cu увеличение содержания цинка от 10 до 20 ат.% приводит к росту плотности заряда СР, коэффициента взаимодиффузии, концентрации сверхравновесных вакансий и толщины диффузионной зоны (табл. 4.2).

Скорее всего, принципиальное различие в характере изменения величины  $N_{\square}$  с  $N_{\text{Zn}}$  для Zn-Cu и Zn-Ag сплавов связано с разным характером зависимости межатомных расстояний  $a$  в этих сплавах от состава. Если для сплавов системы Zn-Cu характерно увеличение  $a$  с ростом объемной концентрации цинка, то для сплавов системы Zn-Ag – напротив, ее снижение (рис. 4.4). Очевидно, снижение межатомных расстояний с ростом содержания цинка в сплавах Zn-Ag приводит к дополнительному упорядочиванию в системе, что не учитывается в рамках топологического подхода.

Таблица 4.2.

Плотность заряда  $q_{CP}$ , коэффициент взаимодиффузии компонентов  $\tilde{D}$ ; концентрация сверхравновесных вакансий  $N_{\square}$  и протяженность диффузионной зоны  $\delta$  на момент окончания этапа CP сплавов Zn-Cu при различных потенциалах  $E_{CP}$  в 0,01 М HCl + 0,09 М KCl

Электрод	$E_{CP}^*$	$q_{CP}$ , мКл см <sup>-2</sup>	$\tilde{D} \cdot 10^{14}$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$N_{\square} \cdot 10^3$	$\delta$ , нм
Cu10Zn	$E_1$	2,5	0,1	0,3	1,2
	$E_2$	2,9	0,1	0,5	2,6
	$E_3$	3,3	0,2	0,8	4,8
Cu15Zn	$E_1$	3,1	0,7	1,9	13,8
	$E_2$	5,6	1,6	4,3	46,8
	$E_3$	7,3	3,1	8,2	125,5
Cu20Zn	$E_1$	7,9	1,4	2,8	19,7
	$E_2$	10,3	3,5	6,8	75,4
	$E_3$	17,7	6,7	13,2	203,7

\* $E_1 = -0,1$  В;  $E_2 = 0,0$  В;  $E_3 = 0,1$  В

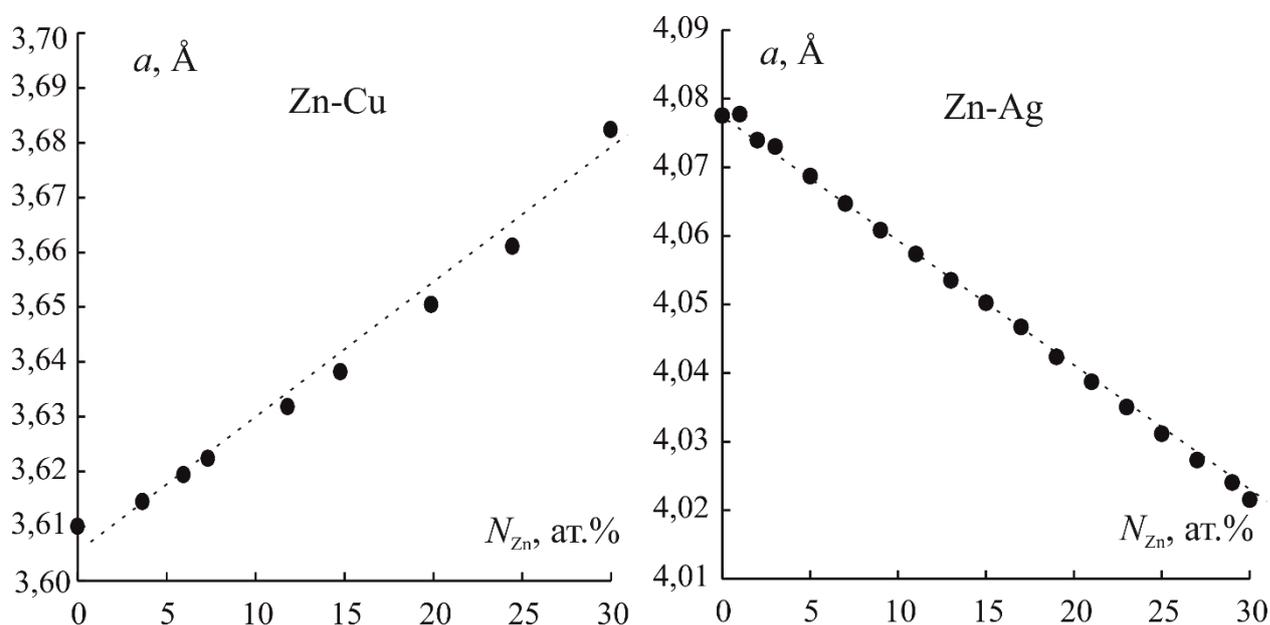


Рис. 4.4. Постоянная решетки сплавов Zn-Cu и Zn-Ag по данным [114]

#### 4.2. Оксидообразование на сплавах с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя

Анодное формирование оксидов осуществлялось в щелочных растворах на сплавах Zn-Ag как с равновесным содержанием вакансий (без предварительного CP), так и с повышенной концентрацией сверхравновесных

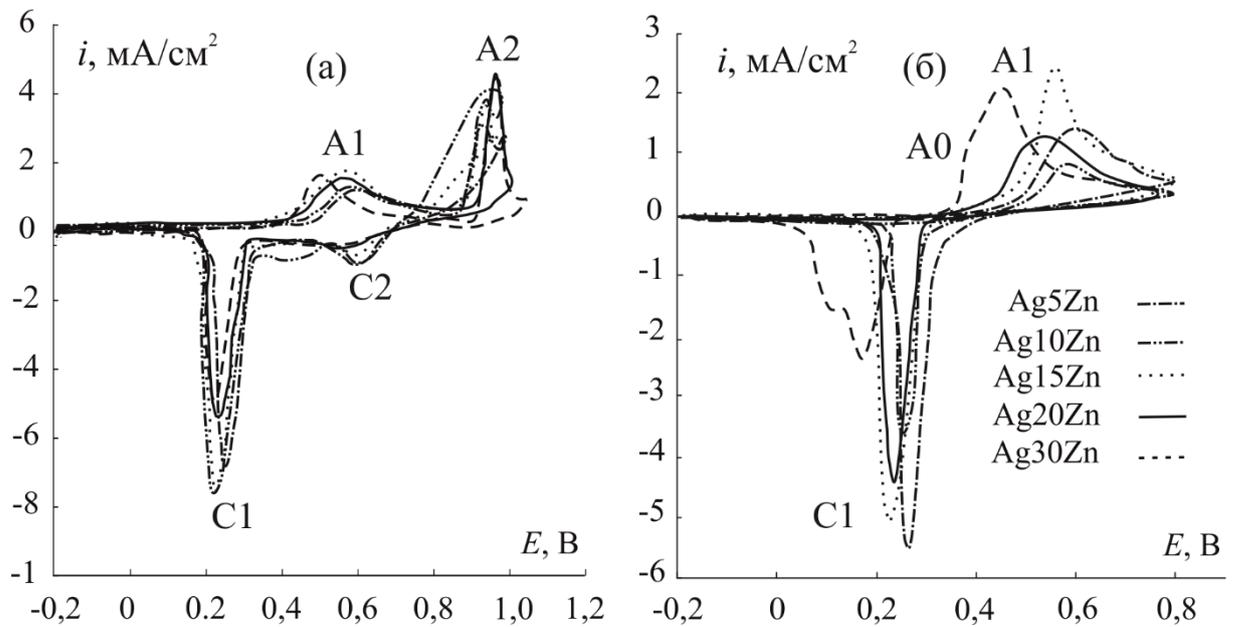
вакансий, определяемой потенциалом предварительной анодной поляризации в кислом растворе. Для количественной характеристики вакансионной дефектности поверхностного слоя таких сплавов далее, для краткости, будут использованы именно потенциалы  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , а не концентрации вакансий из табл. 4.1.

#### 4.2.1. Электрохимическое поведение сплавов Zn-Ag в щелочной среде

На начальном этапе рассмотрим электрохимическое поведение сплавов Zn-Ag без предварительного СР. Формы зависимостей плотности тока от потенциала электрода, полученных в щелочных растворах в широкой области потенциалов при скорости сканирования 10 мВ/с, характеризуются наличием двух анодных ( $A_1$ ,  $A_2$ ) и двух отвечающих им катодных ( $C_1$ ,  $C_2$ ) максимумов (рис. 4.5 а). Сопоставляя значения максимумов тока с равновесными потенциалами процессов (1.5-1.6) и опираясь на данные литературы [58, 60-71], можно полагать, что пик  $A_1$  отвечает формированию оксида  $Ag_2O$ , а пик  $C_1$  – его восстановлению. Аналогично пики  $A_2$  и  $C_2$  характеризуют соответственно процессы формирования и восстановления оксида  $AgO$ .

Ограничивая область получения циклических вольтамперограмм более низкими значениями потенциалов, удастся выявить некоторые особенности электрохимического поведения сплавов системы Zn-Ag, связанные с анодным образованием и катодным восстановлением именно оксида  $Ag(I)$ . Так, по рис. 4.5 б видно, что анодному максимуму  $A_1$  предшествует небольшая ступенька  $A_0$ , связанная, по данным [63, 71], с образованием гидроксидного подслоя  $AgOH$ , при дальнейшем увеличении потенциала переходящего в оксид  $Ag(I)$ .

Значение потенциала максимума  $A_1$  уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве. Такая же тенденция наблюдается и при более низкой скорости сканирования (табл. 4.3). Однако, все потенциалы анодных максимумов при скорости сканирования 1 мВ/с смещены влево (табл. 4.3) по сравнению с максимумами на вольтамперограмме, полученной при 10 мВ/с (рис. 4.5 б).



**Рис. 4.5.** Циклические вольтамперограммы Zn-Ag сплавов, полученные при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с в 0,1 М КОН в области потенциалов образования и восстановления (а) оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ ; (б) только оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$

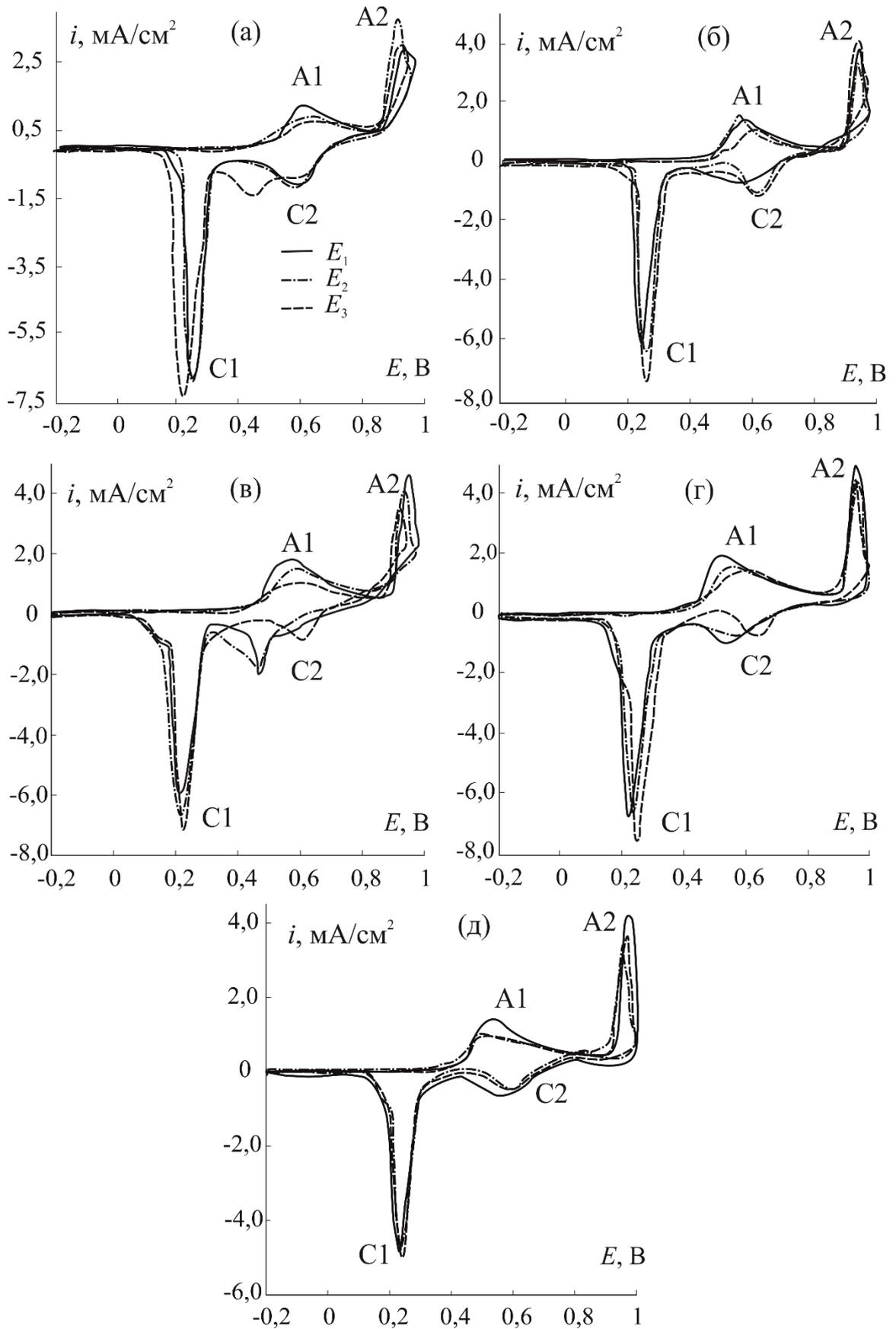
**Таблица 4.3.**

Потенциалы максимумов  $E_{A1}$  на вольтамперограммах серебра и его сплавах с цинком в 0,1 М КОН при скорости сканирования 1 мВ/с

Электрод	Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
$E_{A1}$ , В	0,56	0,55	0,53	0,51	0,49	0,47

На катодной ветви "короткой" циклической вольтамперограммы выявляется один резкий максимум C1, характеризующий восстановление оксида  $\text{Ag(I)}$  (рис. 4.5 б). Для сплава с наибольшим содержанием цинка ( $\text{Ag30Zn}$ ) наблюдается раздвоение этого максимума. Оно сопровождается снижением пикового тока, а также значительным смещением в отрицательном направлении относительно максимумов, регистрируемых на других сплавах.

Для выявления особенностей оксидообразования, связанных с повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя, в 0,1 М КОН получена серия вольтамперограмм на сплавах, подвергнутых предварительной анодной модификации при разных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  в растворе 0,01 М  $\text{HNO}_3$  + 0,09 М  $\text{KNO}_3$  (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Вольтамперограммы сплавов Ag5Zn (а), Ag10Zn (б), Ag15Zn (в), Ag20Zn (г) и Ag30Zn (д), полученные в 0,1 М KOH при 10 мВ/с после анодной модификации в кислом растворе при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

В целом форма вольтамперограмм не меняется, если сплавы подвергаются предварительному СР. Однако для каждого сплава по мере роста потенциала СР, потенциал максимума А1 смещается вправо, а плотность тока в максимуме уменьшается.

Рост потенциала оксидообразования, отвечающий увеличению потенциала предварительного СР, можно объяснить все более глубоким обесцинкованием. В результате поверхность сплава по электрохимическим свойствам все более приближается к чистому серебру, соответственно и потенциал пика А1 смещается к значениям, характерным для чистого серебра.

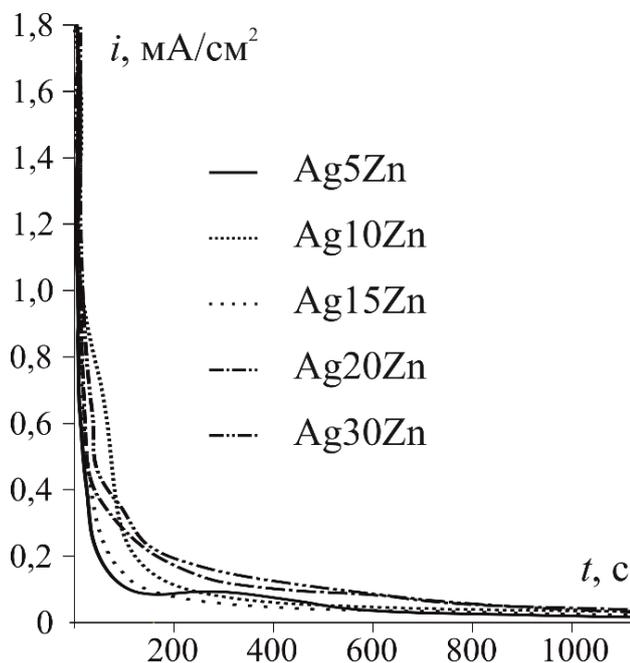
#### **4.2.2. Потенциостатическое формирование оксида Ag(I)**

Рост оксида Ag(I) осуществлялся в щелочном растворе на сплавах с различной степенью вакансионной дефектности при потенциалах максимума А1, представленных в табл. 4.3. Анодный заряд задавали таким образом, чтобы вырастить на всех электродах пленку оксида Ag(I) одинаковой толщины, составляющей 34 нм в предположении 100%-го выхода по току. На самом деле, скорее всего, выход по току едва ли достигает 100%, так как помимо оксидообразования может протекать и активное растворение серебра с незанятых участков поверхности. Кроме того, сам оксид вряд ли остается стабильным в щелочной среде, как отмечено в п. 1.3.1.

При потенциостатической поляризации сплавов Zn-Ag в области потенциалов образования оксида Ag(I), различных для всех сплавов и отвечающих потенциалам максимумов А1 (табл. 4.3), наблюдается вначале резкое (рис. 4.7), а затем более медленное уменьшение анодного тока во времени. На хроноамперограмме сплава Ag5Zn удается зарегистрировать невысокий максимум, скорее всего нуклеационной природы. Возможно, он присутствует и на хроноамперограммах сплавов Ag10Zn Ag30Zn, но в другом временном интервале, а потому не выявляется.

Обратимся теперь к сплавам, подвергнутым предварительному СР. Поверхностный слой таких сплавов представлен практически чистым, но структурно-разупорядоченным серебром (рис. 4.2). Поэтому анодный рост

оксида на сплавах после СР осуществлялся при потенциале максимума А1, регистрируемого на вольтамперограмме серебра (0,56 В).



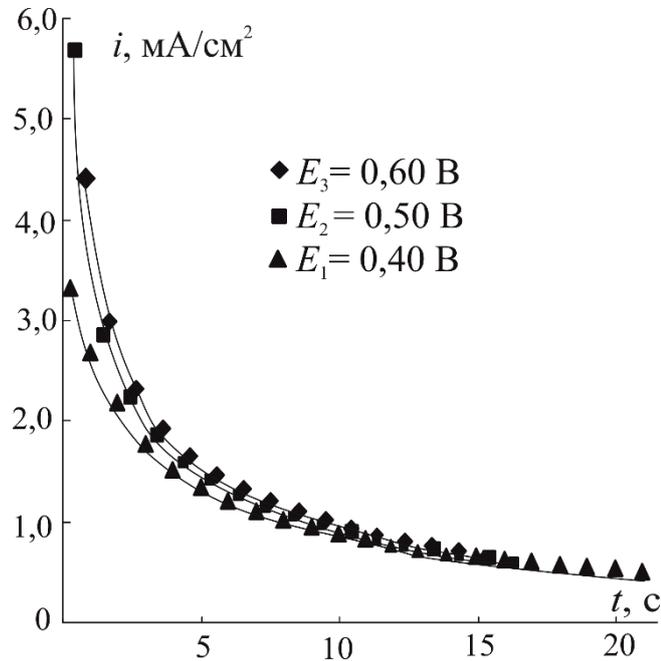
**Рис. 4.7.** Хроноамперограммы, полученные в области потенциалов образования оксида Ag(I) в 0,1 М КОН на сплавах Zn-Ag без СР

Поскольку концентрация цинка в поверхностной зоне сплава после его предварительного СР крайне мала, то при анодном окислении такого сплава скорее всего сформируется только оксид серебра. Если оксид цинка и присутствует на поверхности электрода, то в пренебрежимо малых количествах.

Хроноамперограммы, полученные на сплавах с различной концентрацией вакансий в поверхностном слое, характеризуются быстрым спадом тока до стационарных значений (рис. 4.8). В целом время формирования оксида оценочной толщины 34 нм не превышает 40 с. Из-за увеличения плотности тока с ростом объемной концентрации цинка в сплаве, закономерно снижается время анодной поляризации, необходимое для формирования пленки оксида заданной толщины.

Характерно, что полученные хроноамперограммы удовлетворительно линеаризуются в коттрелевских координатах (рис. 4.9), отвечающих диффузионному механизму анодного процесса. Независимость токов от

гидродинамического режима позволяет сделать вывод о твердофазной природе диффузионных затруднений, локализованных в фазе растущего оксида.



**Рис. 4.8.** Хроноамперограммы Ag30Zn сплава в 0,1 М КОН после анодной модификации при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

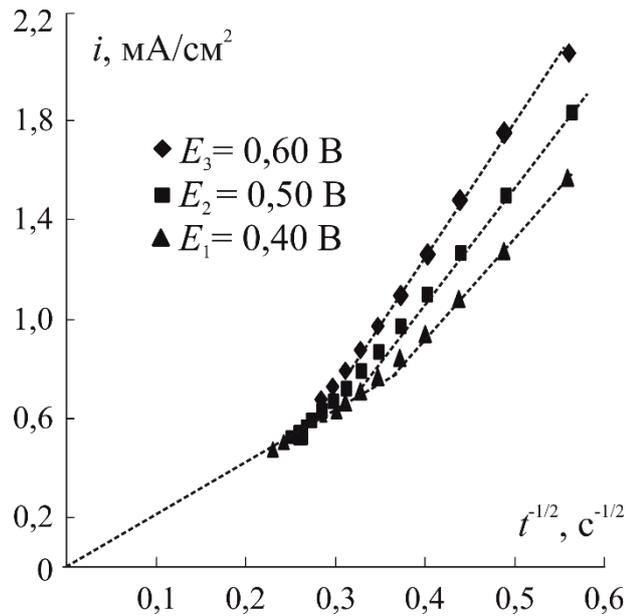
По токовым транзиентам, линеаризованным в критерияльных координатах, можно оценить эффективную константу массопереноса  $k$  в оксидной пленке:

$$k = di/d(t^{-1/2}) = zF\Delta cD^{1/2}/\pi^{1/2}. \quad (4.1)$$

Здесь  $z$  – заряд диффундирующих частиц,  $\Delta c$  – разность их концентраций на внешней и внутренней границах пленки,  $D$  – коэффициент диффузии. Установив эффективную константу массопереноса, можно рассчитать электропроводность  $\sigma$  оксидной пленки [155]:

$$k = \left( \frac{zF\rho}{2M} \right)^{1/2} \sigma^{1/2} \eta^{1/2}, \quad (4.2)$$

где  $z$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции,  $\eta$  – перенапряжение процесса анодного роста оксида.



**Рис. 4.9.** Хроноамперограммы, полученные в 0,1 М КОН на сплаве Ag30Zn после анодной модификации при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

Практически на всех хроноамперограммах, представленных в коттрелевских координатах, удается выделить два линейных участка, первый из которых (при малых временах), предположительно характеризует рост подслоя AgOH, а второй (при больших временах) – рост Ag<sub>2</sub>O. Для серебра и сплавов, содержащих до 15 ат.% Zn включительно, наклон второго участка выше, чем наклон первого.

Эффективные константы массопереноса и значения электропроводности, рассчитанные по (4.1) и (4.2) соответственно, оказались выше (табл. 4.4), чем для AgOH и Ag<sub>2</sub>O, сформированных при  $E = 0,525$  В на серебре в 0,1 М КОН + 0,1 М KNO<sub>3</sub> [156]. В целом, с ростом концентрации цинка в сплаве наблюдается увеличение как эффективной константы массопереноса и электропроводности и для AgOH, и для Ag<sub>2</sub>O. Такой же эффект оказывает и повышение потенциала предварительной анодной модификации на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn. Рост указанных параметров может быть обусловлен увеличением дефектности (или пористости) оксидных пленок с ростом исходной концентрации цинка в объеме сплава и концентрации вакансий в его поверхностном слое, что ведет к некоторому облегчению диффузионного массопереноса по фазе оксида. Аналогичный

эффект отмечен в [157] для оксидов меди, анодно сформированных на сплавах системы Zn-Cu в слабо щелочных растворах.

**Таблица 4.4.**

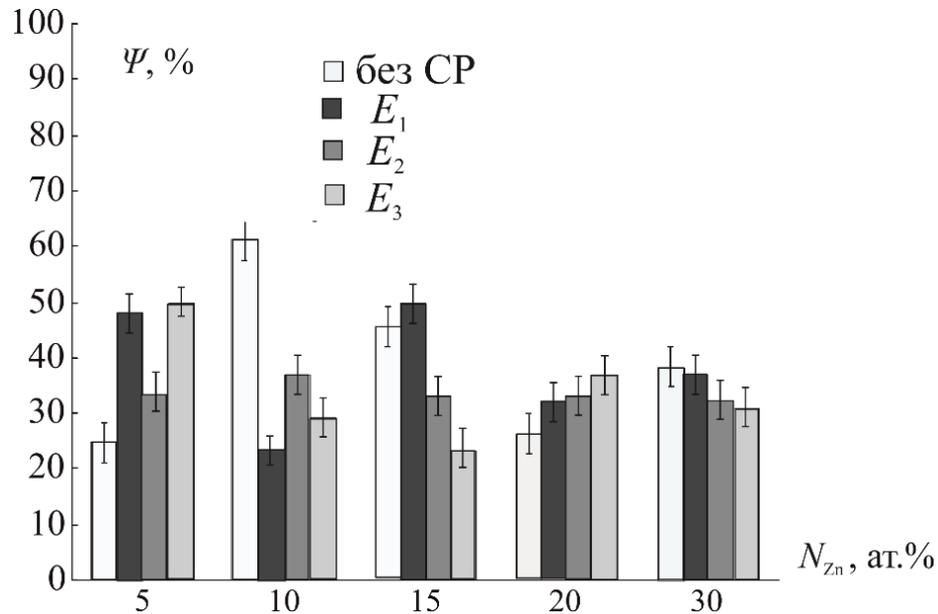
Эффективные константы массопереноса  $k$  и электропроводность  $\sigma$  в пленках AgOH и Ag<sub>2</sub>O, анодно сформированных на серебре и Zn-Ag сплавах после СР

Сплав	$E_{CP}$	AgOH		Ag <sub>2</sub> O	
		$k$ , мА с <sup>1/2</sup> см <sup>-2</sup>	$\sigma \cdot 10^8$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$k$ , мА с <sup>1/2</sup> см <sup>-2</sup>	$\sigma \cdot 10^8$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
Ag [156]	-	0,9	0,1	1,2	0,1
Ag5Zn	$E_1$	1,5	0,3	2,5	1,4
	$E_2$	1,3	0,2	2,0	0,9
	$E_3$	1,5	0,3	2,4	1,3
Ag10Zn	$E_1$	1,8	0,4	2,0	0,9
	$E_2$	2,8	0,9	3,6	2,9
	$E_3$	2,4	0,7	2,8	1,8
Ag15Zn	$E_1$	2,6	0,8	3,1	2,1
	$E_2$	3,3	1,3	4,1	3,8
	$E_3$	4,3	2,2	5,1	5,9
Ag20Zn	$E_1$	4,0	1,9	3,0	2,0
	$E_2$	3,1	1,2	2,6	1,5
	$E_3$	3,2	1,2	2,4	1,3
Ag30Zn	$E_1$	3,7	1,7	2,3	1,2
	$E_2$	4,4	2,3	3,3	2,4
	$E_3$	5,3	3,7	4,5	4,6

#### 4.2.3. Потенциостатическое восстановление оксидных пленок

В данном блоке исследований после окончания анодного роста оксида Ag(I) заданной оценочной толщины производилась смена раствора для удаления растворимых продуктов анодного окисления материала электрода. Затем в атмосфере аргона осуществлялось замена раствора и катодное потенциостатическое восстановление сформированного оксида с регистрацией заряда.

Зарегистрированные катодные заряды на сплавах оказались меньше, чем анодные. Таким образом, выходы по току оказываются меньше 100% , едва достигая 50-60 % (рис. 4.10).



**Рис. 4.10.** Выход по току процессов образования оксида Ag(I) на Zn-Ag сплавах без CP и после CP при потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

Данный результат кардинально отличается от данных, полученных в [158] для анодного оксидообразования на компактном серебре, где выход по току составлял около 90%, при этом поверхность электрода практически полностью покрывалась оксидной пленкой. Более низкие значения токовой эффективности, в совокупности с данными о более высокой электропроводности, позволяют предположить: на сплавах Zn-Ag формируются более пористые оксидные структуры, по сравнению с оксидами на серебряной подложке, а значит, остается возможность растворения материала электрода с незанятой оксидом поверхности. Сколь-либо систематической зависимости выхода по току от состава сплава, а также от уровня вакансионной дефектности не наблюдается.

С учетом полученных значений выхода по току процесса анодного образования оксида Ag(I) рассчитана толщина оксидной пленки (табл. 4.5) в предположении, что она равномерно покрывает площадь электрода и представлена только оксидом Ag(I). Из-за довольно низких выходов по току скорректированная

толщина оксида на сплавах оказалась много меньше заданной (34 нм), ее среднее значение на сплавах равно ~ 10-15 нм.

**Таблица 4.5.**

Скорректированная на токовую эффективность толщина оксидного слоя, сформированного на сплавах без СР и после СР при потенциалах  $E_1, E_2, E_3$

Электрод	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Подготовка	$L, \text{ нм}$				
Без СР	8,5	20,1	15,3	8,8	12,9
$E_1$	10,8	18,7	19,7	12,0	12,6
$E_2$	14,0	20,4	17,3	16,3	11,6
$E_3$	16,6	21,4	19,3	21,4	10,0

### 4.3. Мониторинг морфологии поверхности сплавов

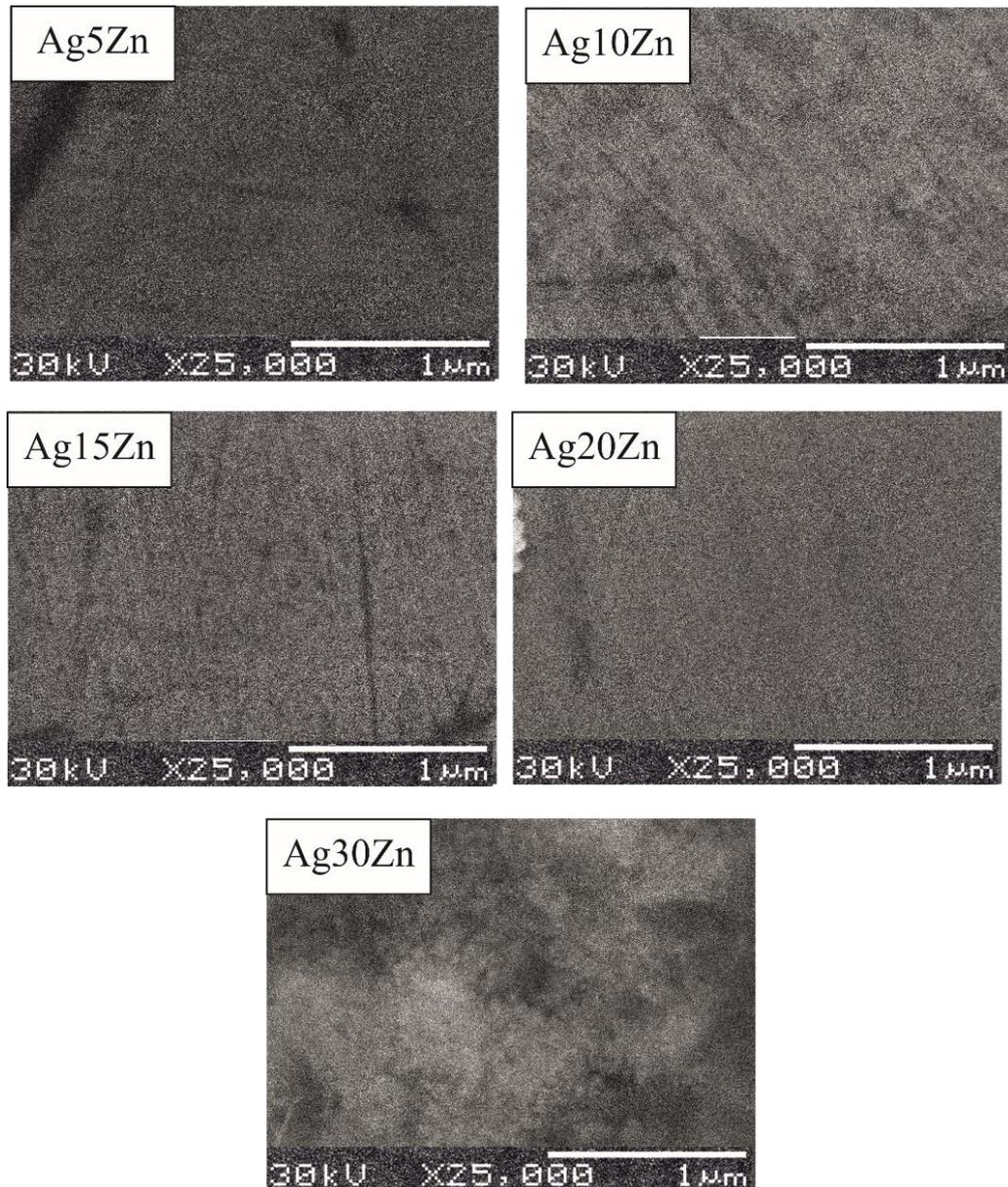
Информацию о морфологии анодно формирующихся оксидных пленок можно получить из результатов сканирующей электронной микроскопии. Сопутствующий микроскопии энергодисперсионный анализ предоставляет сведения о составе изучаемых образцов. Для получения интегральной характеристики составов соответствующие исследования проводились на максимально доступной площади образца (67x67 мкм<sup>2</sup>).

В первой серии СЭМ-экспериментов исследованы сплавы системы Zn-Ag после механической обработки. При увеличении в 25000 раз на поверхности обнаруживаются лишь шероховатости, связанные с обработкой образцов (рис. 4.11). Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа подтверждают заданные концентрации элементов в сплаве (табл. 4.6).

**Таблица 4.6.**

Концентрация элементов (в атомных процентах) компонентов в сплавах системы Zn-Ag по результатам энергодисперсионного анализа

Элемент	Сплав				
	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Ag	94,93±0,69	89,77±0,89	85,03±0,69	79,45±1,29	70,60±1,42
Zn	5,07±0,62	10,23±0,66	14,97±0,72	20,54±0,75	29,40±0,82

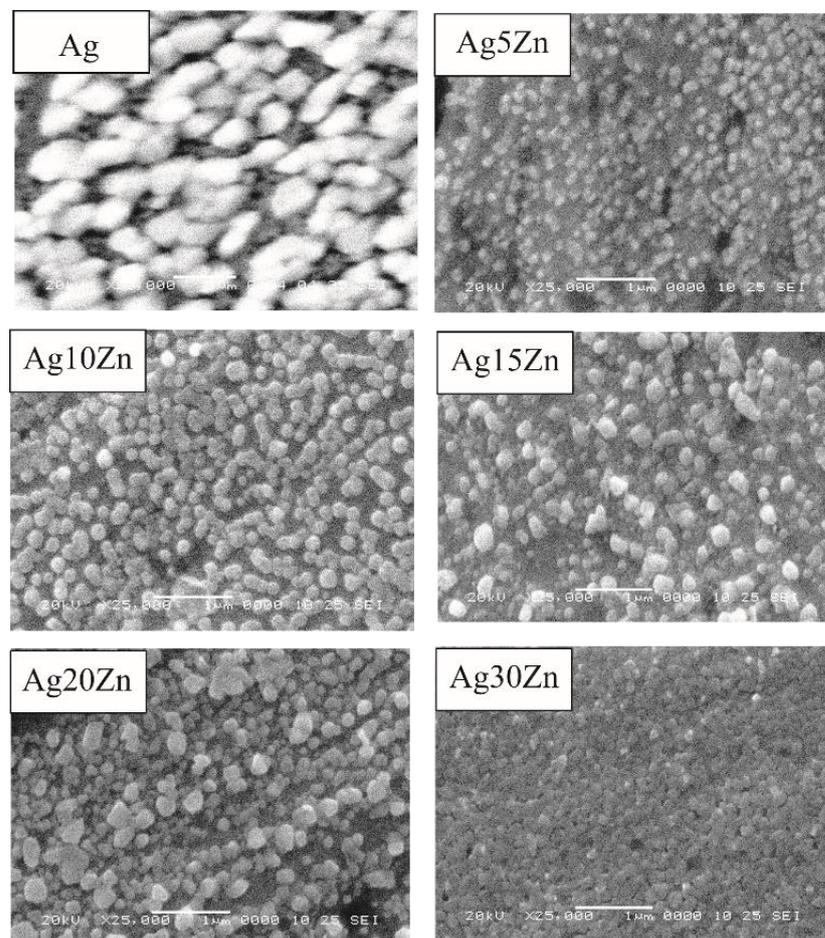


**Рис. 4.11.** СЭМ-изображения поверхности после механической подготовки

Следующий блок измерений проведен после анодного образования оксида на серебре и сплавах без предварительной анодной модификации. Рост оксида контролировался по заряду в целях достижения примерно одинаковой для всех сплавов толщины оксидной пленки, равной  $\sim 120$  нм. Сразу следует отметить, что теперь энергодисперсионный анализ указывает на присутствие в поверхностном слое кислорода, помимо серебра и цинка, что подтверждает сам факт наличия оксида на поверхности. Однако количественно содержание

кислорода в оксидной пленке не может быть достоверно определено вследствие ограничений используемого метода.

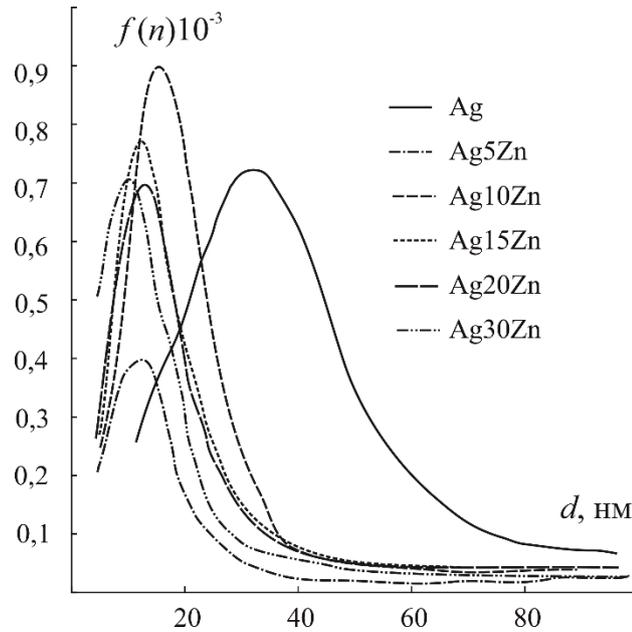
Действительно, на поверхности всех исследованных сплавов имеются частицы новой фазы, скорее всего, оксидной (рис. 4.12), с формой, близкой к сферической. Сколь-либо принципиальных различий в строении и форме кристаллитов оксидных фаз, формирующихся на разных электродах, отсутствуют. Поверхность электрода покрыта не полностью, на ней просматриваются свободные участки.



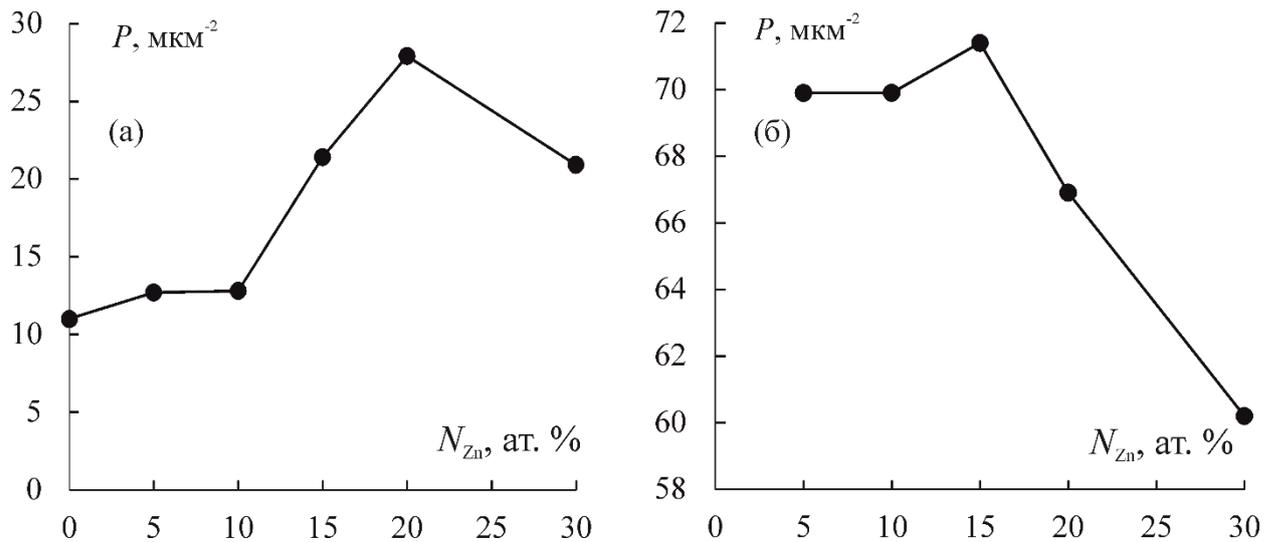
**Рис. 4.12.** СЭМ-изображения оксида  $\text{Ag(I)}$ , анодно сформированного на сплавах  $\text{Zn-Ag}$ ; средняя толщина оксида 120 нм

Количественная обработка полученных изображений позволяет получить сведения о преобладающем размере сформированных частиц. Обнаружено, что зависимость количества частиц от их диаметра имеет одномодальный характер (рис. 4.13). Диаметр частиц на сплавах составляет

10-25 нм, что заметно меньше по сравнению с частицами, сформированными на чистом серебре (35 нм). Вместе с тем количество кристаллитов оксида Ag(I) в расчете на единицу геометрической поверхности электрода, т.е. плотность распределения частиц по поверхности  $P$ , в целом увеличивается с ростом объемной концентрации цинка в сплаве Zn-Ag (рис. 4.14 а).



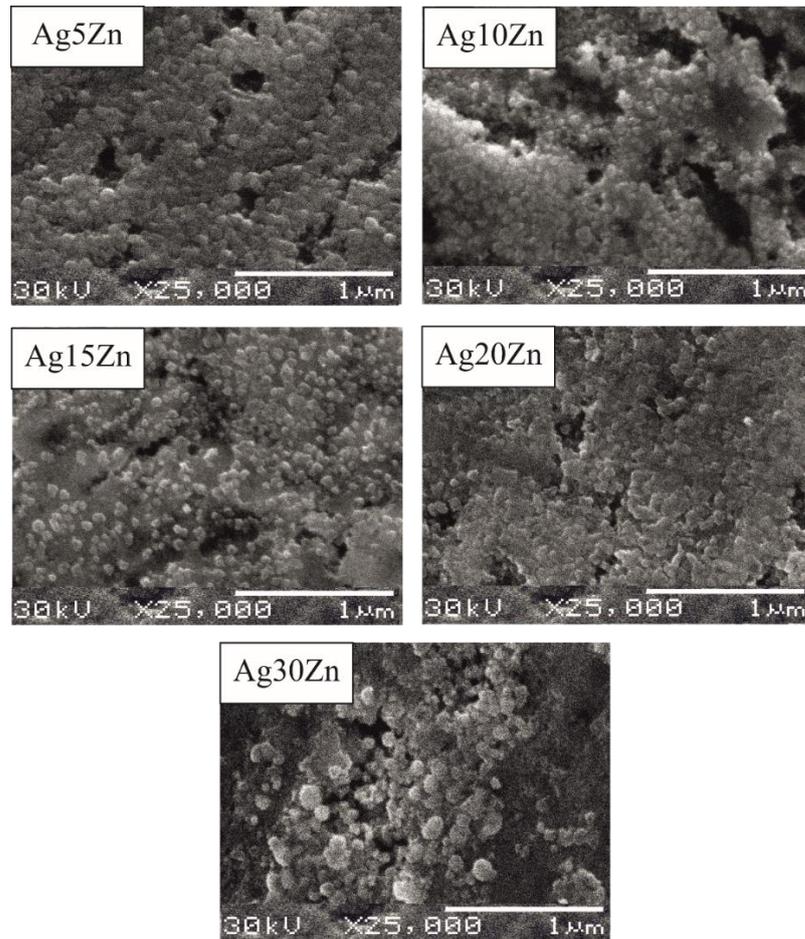
**Рис. 4.13.** Функция распределения по размерам частиц оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах без предварительного СП



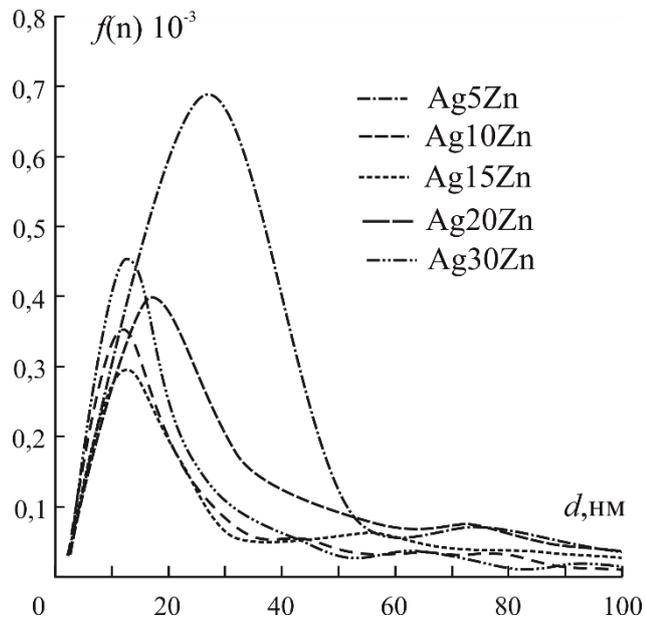
**Рис. 4.14.** Плотность распределения по поверхности частиц оксида Ag(I), анодно сформированного в 0,1 М КОН на сплавах без СП (а) и после СП (б) при  $E_3$

Помимо того, получены СЭМ-изображения поверхности сплавов Zn-Ag, подвергнутых предварительному СР в кислом растворе при потенциале  $E_3$ , и последующей анодной поляризации в щелочной среде при потенциале образования оксида Ag(I), составляющем 0,56 В (рис. 4.15). На поверхности всех исследованных сплавов визуализируются частицы оксида серебра. Под относительно крупными частицами просматриваются более мелкие элементы морфологии, перекрывающиеся между собой и образующие однородный слой. Можно предположить, что данный слой представлен оксидом, сформированным по прямому механизму электрохимического окисления поверхности подложки. Верхний слой состоит из отдельных относительно крупных частиц с формой, близкой к сферической, что, скорее всего, отражает вторичный механизм оксидообразования через стадии растворения/обратного осаждения. Вследствие проведения предварительного СР под частицами оксида видны дефекты, отвечающие каналам выхода цинка из решетки сплава.

Двухмодальный характер распределения частиц по размерам отражен на рис. 4.16. Диаметр более крупных частиц оксида, предположительно сформированного по механизму растворения/обратного осаждения, составляет  $\sim 70-80$  нм. Диаметр более мелких кристаллитов оксида, сформированного, скорее всего, по механизму прямого электрохимического окисления, варьируется от 10 до 30 нм в зависимости от объемного состава сплава (рис. 4.16). С ростом исходной объемной концентрации цинка в сплаве диаметр отдельных кристаллитов оксида в целом уменьшается (рис. 4.16), а количество частиц оксида на единице видимой поверхности электрода меняется незначительно (рис. 4.14 б).



**Рис. 4.15.** СЭМ-изображения оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах Ag-Zn после СР в 0,01 М HNO<sub>3</sub> + 0,09 М KNO<sub>3</sub> при  $E_3$



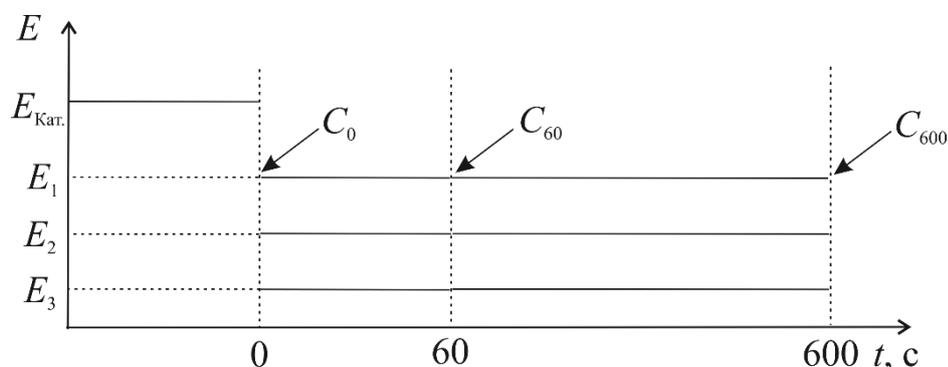
**Рис. 4.16.** Функция распределения по размерам частиц оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах после предварительного СР при  $E_3$

#### 4.4. Определение шероховатости поверхности сплавов

##### 4.4.1. Электрическая емкость границы раздела сплав/раствор

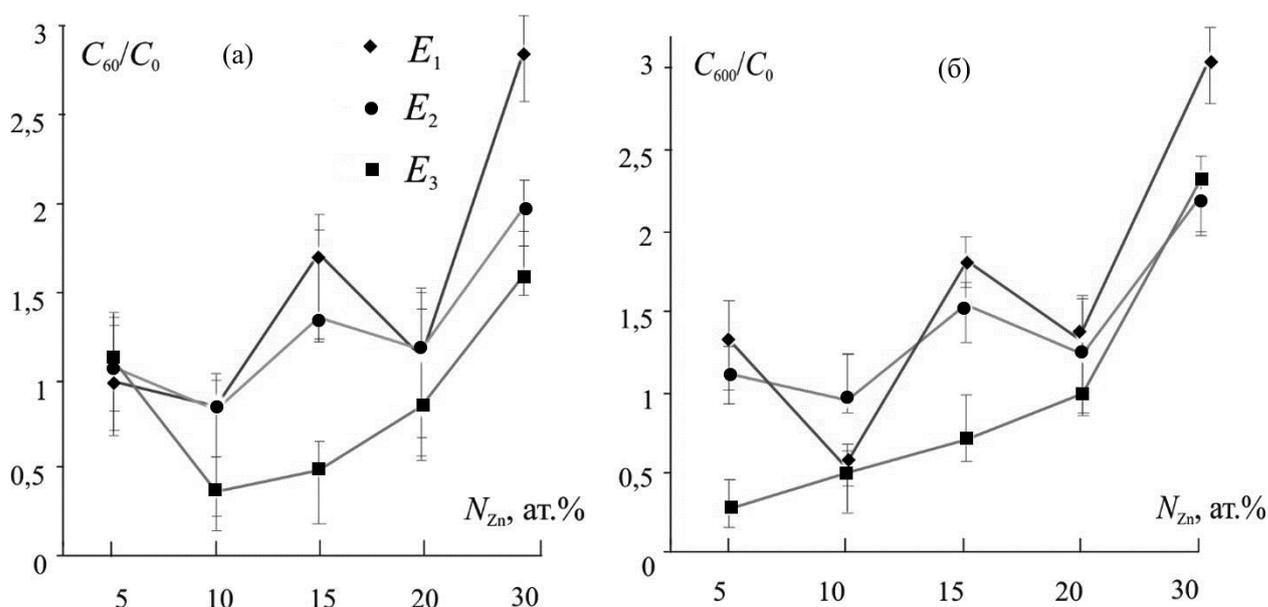
Для корректного расчета плотностей тока, а также толщины сформированных оксидных пленок, необходимо контролировать изменение шероховатости поверхности электрода в течение предварительной анодной модификации за счет СР цинка и последующего оксидообразования. В качестве одного из способов наблюдения за изменением шероховатости поверхности используется переменноточковая импедансометрия. Емкость измеряется на границе электрод / кислый раствор после окончания этапа катодной подготовки Zn-Ag сплавов ( $C_0$ ), а затем после этапа СР различной продолжительности (в течение 60 ( $C_{60}$ ) и 600 секунд ( $C_{600}$ )) при различных потенциалах (рис. 4.17). Отношение емкостей  $C_{60}/C_0$  или  $C_{600}/C_0$  совпадает с отношением истинных площадей электрода в соответствующие моменты измерений.

Пока содержание цинка в сплаве невелико (5 ат.%), короткий этап СР практически не меняет емкость, а значит и шероховатость поверхности (рис. 4.18). Увеличение длительности процесса СР сплава Ag5Zn позволяет выявить следующие тенденции: при относительно низких потенциалах СР емкость на границе раздела сплав/раствор увеличивается, а при самом высоком из изученных потенциалов СР – уменьшается.



**Рис. 4.17.** Схема изменения потенциала во времени при измерении емкости границы сплав/раствор в ходе 60- и 600-секундного СР

Такой же характер изменения емкости наблюдается и на сплавах со средним содержанием цинка (15 и 20 ат.%), причем как для короткого, так и для более длительного этапа СР. Для сплава, содержащего 10 ат.% цинка, наблюдается снижение емкости, причем при любой длительности СР и при всех изученных потенциалах.



**Рис. 4.18.** Отношение емкостей  $C_{60}/C_0$  (а) и  $C_{600}/C_0$  (б) границы сплав/раствор в ходе 60- и 600-секундного СР при потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

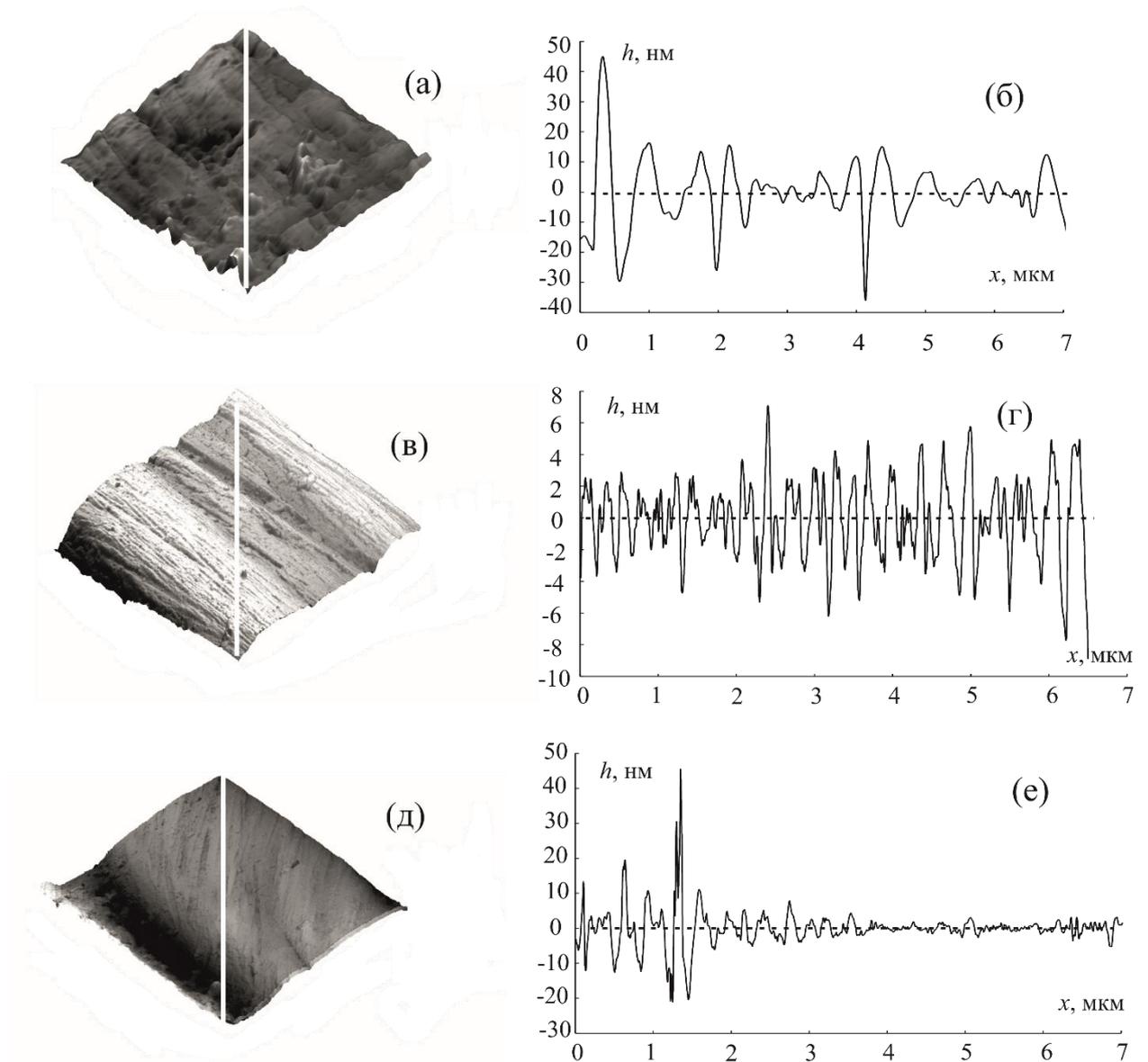
На сплаве Ag30Zn, вне зависимости от длительности СР, при всех изученных потенциалах емкость значительно, в 1,5-3 раза, увеличивается. Отметим, что как геометрическая площадь, так и исходная емкость  $C_0$  разных сплавов близки. Следует отметить, что *in situ* измерение емкости предоставляет лишь косвенные данные о шероховатости поверхности электрода. К прямому, но уже *ex situ* методу относится АСМ-измерения истинной площади поверхности образца.

#### 4.4.2. Локальные и интегральные параметры шероховатости

Объемные изображения поверхности серебра и его сплавов после механической полировки площадью  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> приведены на рис. 4.19 а, в, д. На 3D-изображениях можно наблюдать наличие незначительных шероховатостей. Количественная обработка, реализованная для профилей, отражающих среднестатистические морфологические параметры,

демонстрирует, что максимальная высота неровностей полированной поверхности чистого серебра составляет  $\sim 40$  нм (рис. 4.19, б). Для сплавов это значение оказывается ниже (рис. 4.19 г, е), вместе с тем количество неровностей заметно увеличивается.

Для всех исследуемых образцов и участков поверхности различного размера рассчитан комплекс локальных и интегральных параметров поверхности электрода после этапа 1 – механической полировки, а также после этапа 2 – анодной модификации за счет СР (табл. 4.7). Обнаружено уменьшение локальных морфологических параметров полированной поверхности с ростом  $N_{Zn}$  при неизменном размере области сканирования.



**Рис. 4.19.** 3D-изображения (а, в, д) и профили полированной поверхности на участке  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> (б, г, е) для Ag (а, б), Ag15Zn (в, г) и Ag30Zn (д, е)

Таблица 4.7.

Локальные и интегральные морфологические параметры поверхности электродов после полировки (этап 1) и последующего СР при  $E_3$  (этап 2)

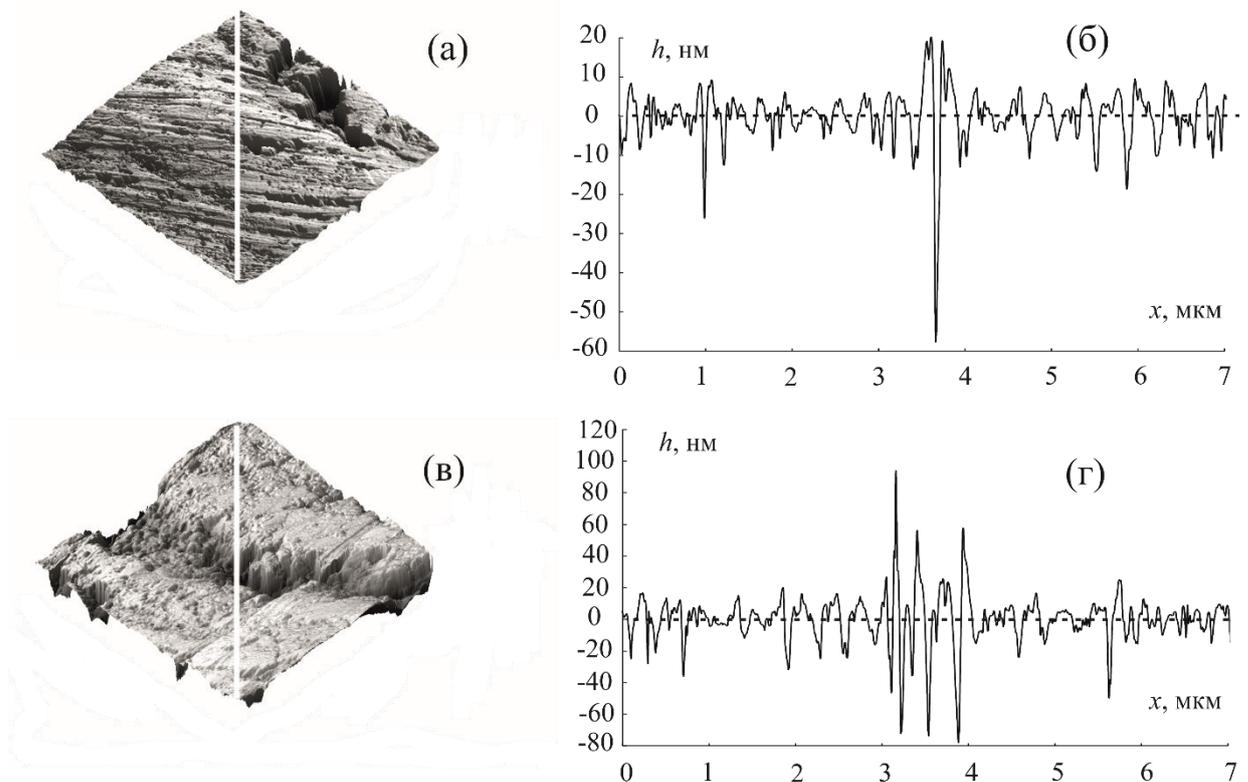
Этап	Электрод	Площадь сканирования, мкм <sup>2</sup>	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$R_t$ , нм	$R_v$ , нм	$f_r$
1	Ag	1x1	0,7	0,9	4,2	2,0	1,0
		3x3	2,3	3,5	26,2	13,4	1,0
		5x5	6,7	9,5	67,9	28,9	1,0
	Ag15Zn	1x1	0,6	0,7	4,5	2,6	1,0
		3x3	1,1	1,5	9,3	4,6	1,0
		5x5	1,8	2,4	16,4	7,1	1,0
	Ag30Zn	1x1	0,4	0,6	3,6	1,9	1,1
		3x3	0,8	1,0	8,4	3,5	1,1
		5x5	1,0	1,4	13,0	6,0	1,0
2	Ag15Zn	1x1	0,5	0,6	3,5	1,9	1,0
		3x3	1,8	2,8	23,4	12,9	1,1
		5x5	4,1	6,5	69,5	37,5	1,1
	Ag30Zn	1x1	3,1	4,0	25,4	14,1	1,7
		3x3	6,1	9,3	80,6	45,1	1,3
		5x5	9,2	14,3	124,0	73,1	1,4

С ростом площади сканирования (табл. 4.7) значения локальных и интегральных морфологических параметров повышаются. Такая тенденция довольно типична для АСМ-измерений, что отмечено, например в [159]. Минимальная площадь сканирования (1x1 мкм<sup>2</sup>) не позволяет выявить изменения локальных параметров, вызванные анодной модификацией поверхности сплавов. Однако уже на участках 3x3 и 5x5 мкм<sup>2</sup> удается проследить возрастание локальных параметров по сравнению с исходной поверхностью (табл. 4.7). Очевидно, что для получения корректных величин интегральных характеристик шероховатости целесообразно работать на максимальной площади сканирования. В данном цикле исследований таковой является область 5x5 мкм<sup>2</sup>. Определенный на этой области фактор шероховатости поверхности  $f_r$  для полированных сплавов оказался выше, чем для чистого серебра\*.

\* Аналогичное поведение зафиксировано для Zn-Cu сплавов [160].

В ходе селективного растворения цинка шероховатость поверхности сплавов увеличивается. Действительно, если для полированной поверхности сплавов Ag15Zn и Ag30Zn значения  $f_r$  равны 1,04 и 1,03 (табл. 4.7), то после СР они составили 1,1 и 1,4 соответственно. Таким образом, с увеличением концентрации цинка изменения в морфологии поверхности сплавов, вызванные анодной модификацией, становятся все более значимыми.

Подобные изменения в шероховатости можно визуализировать на 3D-изображениях, полученных методом АСМ (рис. 4.20 а, в). В результате выхода атомов цинка из кристаллической решетки сплава на его поверхности появляются довольно глубокие впадины, приводящие к росту параметра  $R_v$ , рассчитанного по (2.6). Глубину впадин, достигающую 60 и 80 нм соответственно для Ag15Zn и Ag30Zn сплавов (рис. 4.20 б, г), можно отождествить с толщиной поверхностного слоя сплава, формирующегося в процессе СР и отличающегося повышенной концентрацией вакансий по сравнению с объемной. В целом эти значения превышают толщину  $\sim 5-20$  нм, определенную в [55] для селективно растворяющихся сплавов Ag-Pd и Cu-Pd.



**Рис. 4.20.** 3D-изображения (а, в) и профили поверхности (б, г) на участке  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> для сплавов Ag15Zn (а, б) и Ag30Zn (в, г), подвергнутых СР при  $E_3$

Значения шероховатости поверхности, полученные по результатам импедансометрии и атомно-силовой микроскопии, в целом сопоставимы. Поскольку фактор шероховатости лишь незначительно отличается от единицы, в дальнейшем его учет не производили.

Методом АСМ дополнительно исследовали особенности морфологии оксида Ag(I), образованного в потенциостатическом режиме на серебре и сплавах. Для всех участков сканирования локальные морфологические параметры поверхности образцов (табл. 4.8) теперь оказываются больше, чем аналогичные параметры для исходной, механически полированной поверхности (табл. 4.7, этап 1).

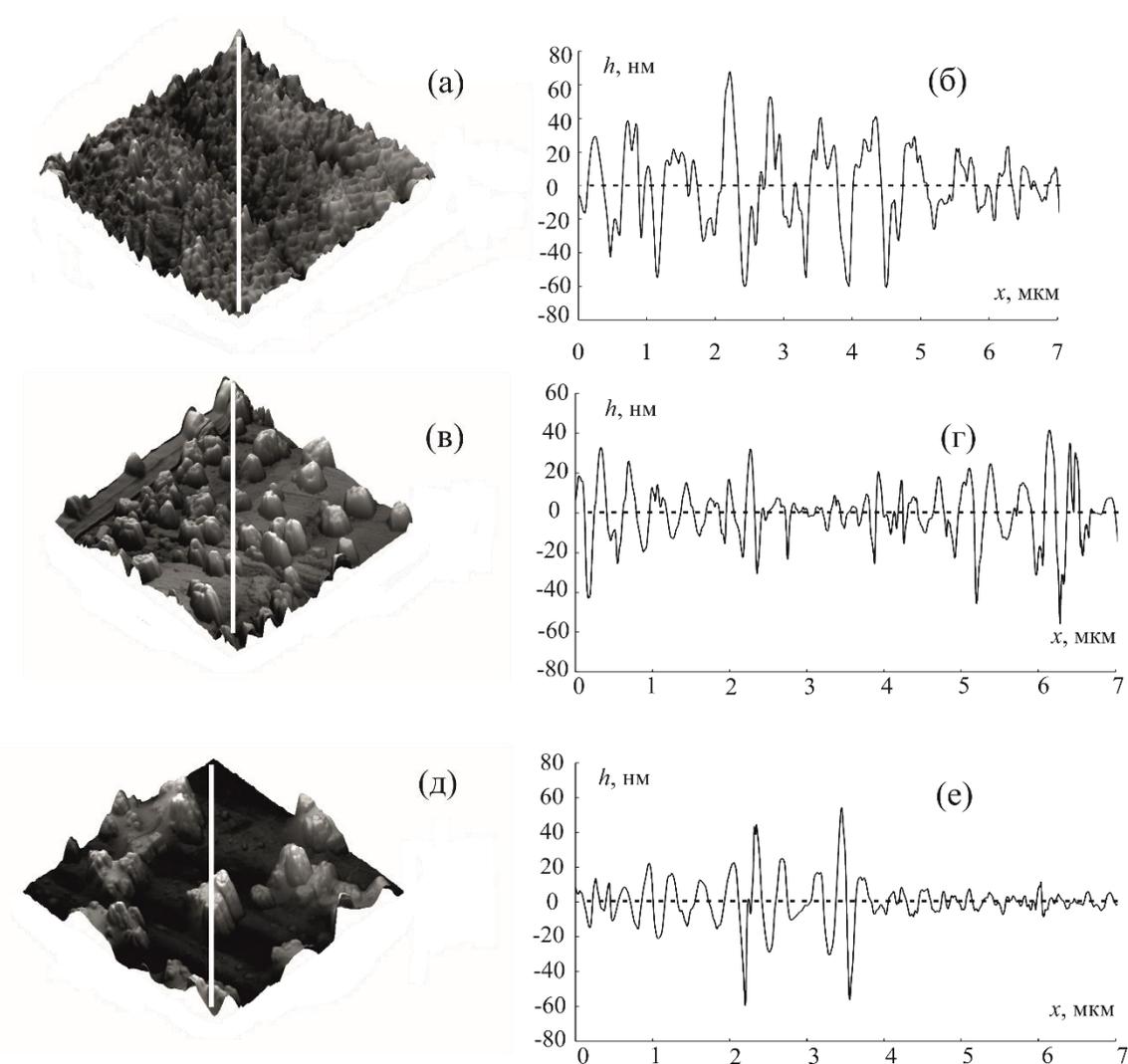
**Таблица 4.8.**

Локальные и интегральные морфологические параметры поверхности электродов после анодного образования Ag<sub>2</sub>O на сплавах, подвергнутых предварительному СР при E<sub>3</sub>

Электрод	Площадь сканирования, мкм <sup>2</sup>	R <sub>a</sub> , нм	R <sub>q</sub> , нм	R <sub>t</sub> , нм	R <sub>v</sub> , нм	f <sub>r</sub>
Ag	1x1	4,0	4,9	25,0	13,2	1,9
	3x3	14,2	17,8	96,3	46,5	1,4
	5x5	18,0	22,9	131	66,9	1,2
Ag15Zn	1x1	0,7	1,1	9,3	6,8	1,2
	3x3	7,4	10,7	92,8	37,1	1,3
	5x5	13,8	17,2	109,4	60,2	1,3
Ag30Zn	1x1	0,6	0,8	6,8	4,1	1,1
	3x3	5,1	7,1	64,0	33,7	1,2
	5x5	8,7	13,0	114	62,0	1,2

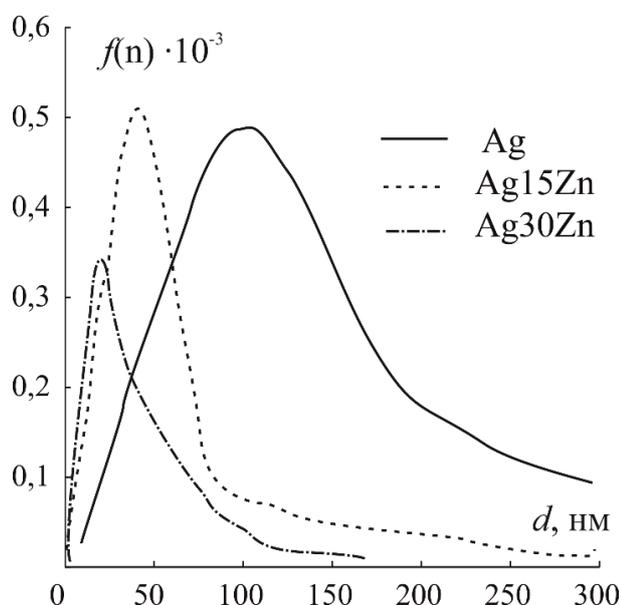
Процесс анодного оксидообразования неоднозначно влияет на интегральные характеристики морфологии поверхности. Так, на сплаве с относительно невысоким содержанием цинка (Ag15Zn) при переходе от этапа 2 (анодная модификация за счет СР цинка) к этапу 3 (формирование оксида Ag<sub>2</sub>O) фактор шероховатости f<sub>r</sub> увеличивается. Однако на сплаве с большей концентрацией цинка (Ag30Zn) наблюдается противоположная тенденция, т.е. некоторое уменьшение фактора шероховатости при переходе от этапа 2 к 3.

Проведенная для 3D-изображений всех образцов (рис. 4.21 а, в, д) количественная обработка с получением наиболее типичных профилей (рис. 4.21 б, г, е) отражает сопоставимые отклонения от средней линии рельефа. Четко фиксируется присутствие повторяющегося паттерна в форме пиков, что отвечает наличию отдельных кристаллитов оксида на сплавах. Фактор шероховатости практически не зависит от концентрации цинка и остается близким к единице. На основании этого можно полагать, что учет  $f_r$  не внесет сколь-либо заметных изменений в значения кинетических параметров анодных процессов на серебре и его гомогенных сплавах с цинком.



**Рис. 4.21.** 3D-изображения (а, в, д) и профили поверхности (б, г, е) на участке  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  для Ag (а, б), Ag15Zn (в, г) и Ag30Zn (д, е) после анодного формирования оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$

Функции распределения по размерам (рис. 4.22) демонстрируют снижение среднего диаметра  $d$  кристаллитов анодно сформированного оксида Ag(I) при переходе от серебра к сплавам Zn-Ag. На первый взгляд, данное обстоятельство противоречит ситуации, наблюдаемой на рис. 4.21 а, в, д для трехмерных изображений поверхности сплавов. Тем не менее, количественная программная обработка этих изображений показывает, что в состав крупных кристаллитов включены более мелкие субзерна. В соответствии с теорией нуклеации [161], образование довольно крупных фрагментов растущей оксидной фазы приводит к появлению зон исключения роста зародышей и, как следствие, к уменьшению плотности распределения частиц оксида по поверхности электрода. Плотность распределения кристаллитов  $Ag_2O$  составляет  $12,0 \text{ мкм}^{-2}$  на поверхности серебра, тогда как на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn после СР –  $7,56$  и  $5,84 \text{ мкм}^{-2}$  соответственно. Одним из возможных объяснений данному факту может служить перераспределение активных центров зародышеобразования по поверхности [162], связанное с наличием в сплавах дополнительных (в сравнении с чистым серебром) электронных возмущений, обусловленных взаимодействием разнородных металлов.

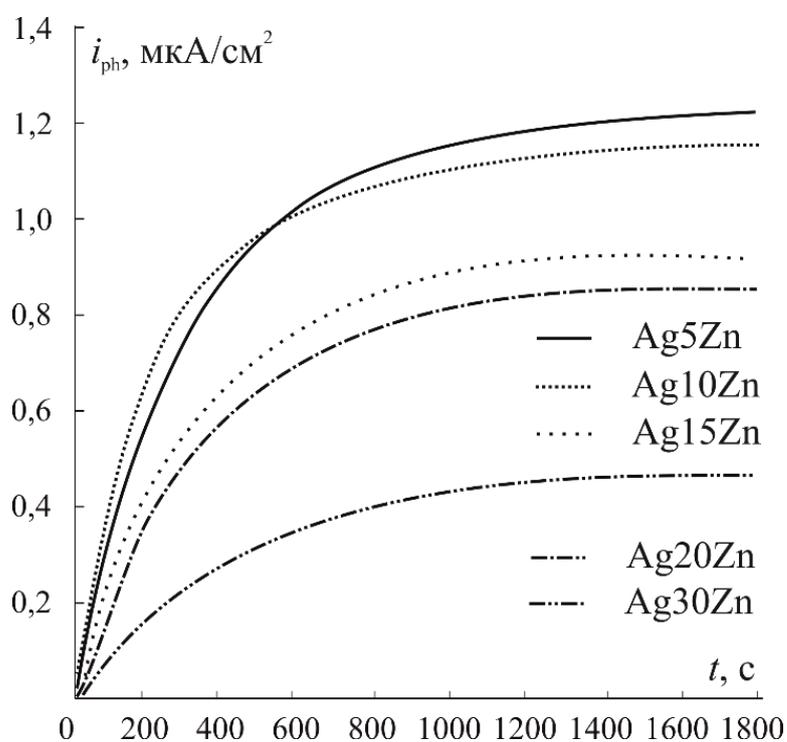


**Рис. 4.22.** Распределение по размерам кристаллитов оксида Ag(I), анодно сформированного на Ag и Zn-Ag сплавах после предварительного СР

## Глава 5. Фотоэлектрохимия оксидов серебра, сформированных на сплавах системы Zn-Ag с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя

### 5.1. Фототок и фотопотенциал в оксиде Ag(I) на сплавах Zn-Ag, характеризующихся равновесной концентрацией вакансий

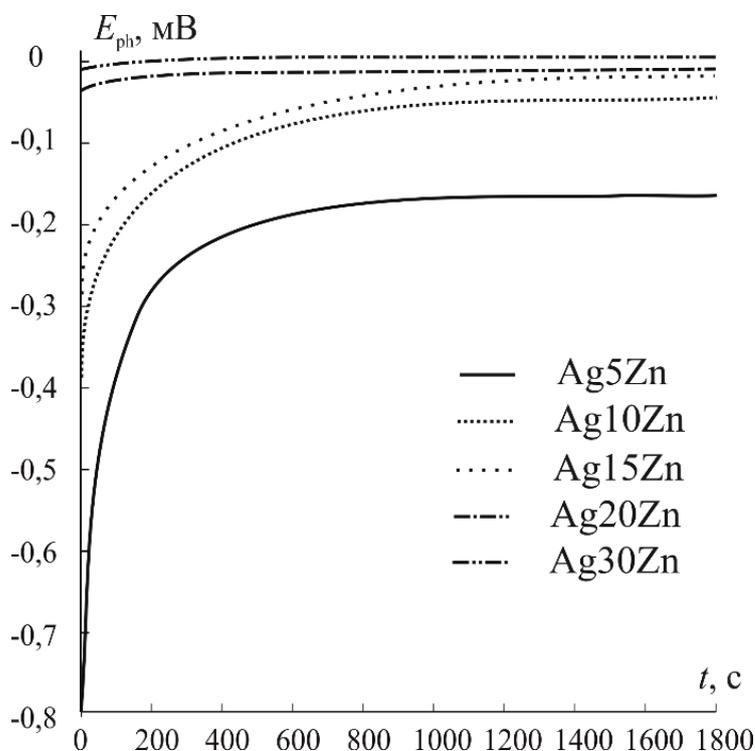
Практически сразу после включения поляризации при потенциалах, отвечающих потенциалам максимума  $E_{A1}$  на вольтамперограммах сплавов, при их импульсном освещении генерируется положительный фототок (рис. 5.1). Сам факт появления фототока свидетельствует о наличии полупроводниковой фазы на поверхности металлической подложки, а его знак указывает на n-тип проводимости, обусловленный, в соответствии с [103-104, 107-108], преобладанием донорных дефектов в структуре данной фазы. Причиной появления донорных дефектов могут быть как междоузельные атомы серебра, так и вакансии по кислороду.



**Рис. 5.1.** Фототок на сплавах системы Zn-Ag в 0,1 М КОН при потенциалах  $E_{A1}$

Со временем, т.е. по мере накопления заряда и утолщения анодной пленки, положительный фототок начинает увеличиваться, приближаясь к некоторому стационарному значению. Именно такой характер зависимости фототока от времени наблюдается для тонких пленок, толщина которых меньше ширины области пространственного заряда [106, 163]. В целом фототок уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве.

Сразу после отключения поляризации в оксиде  $\text{Ag(I)}$ , анодно сформированном на сплавах  $\text{Zn-Ag}$  при различных потенциалах  $E_{A1}$ , указанных в табл. 4.3, в импульсном режиме освещения регистрируется отрицательный фотопотенциал  $E_{ph}$  (рис. 5.2). Знак  $E_{ph}$  указывает на n-тип проводимости формируемой оксидной фазы, что согласуется с результатами, полученными при измерении фототока. Абсолютное значение фотопотенциала снижается как с течением времени, так и с ростом объемной концентрации цинка в сплаве.



**Рис. 5.2.** Фотопотенциал в оксиде  $\text{Ag(I)}$ , анодно сформированном на сплавах  $\text{Zn-Ag}$  в 0,1 М  $\text{KOH}$ , измеренный после отключения анодной поляризации

Опираясь на литературные данные о том, что фотопотенциал и фототок являются размерно-зависимыми величинами, если толщина оксидной пленки остается меньше, чем ширина ОПЗ [106, 109], можно сделать определенное заключение о химической стойкости сформированного оксида. Уменьшение фотопотенциала со временем, скорее всего связанное со снижением толщины оксидной пленки, косвенно указывает на возможность ее химического растворения в щелочном растворе по (1.11). Экспериментально реализация такого рода процессов на чистом серебре и его сплавах с золотом показана в [106, 109, 164, 165].

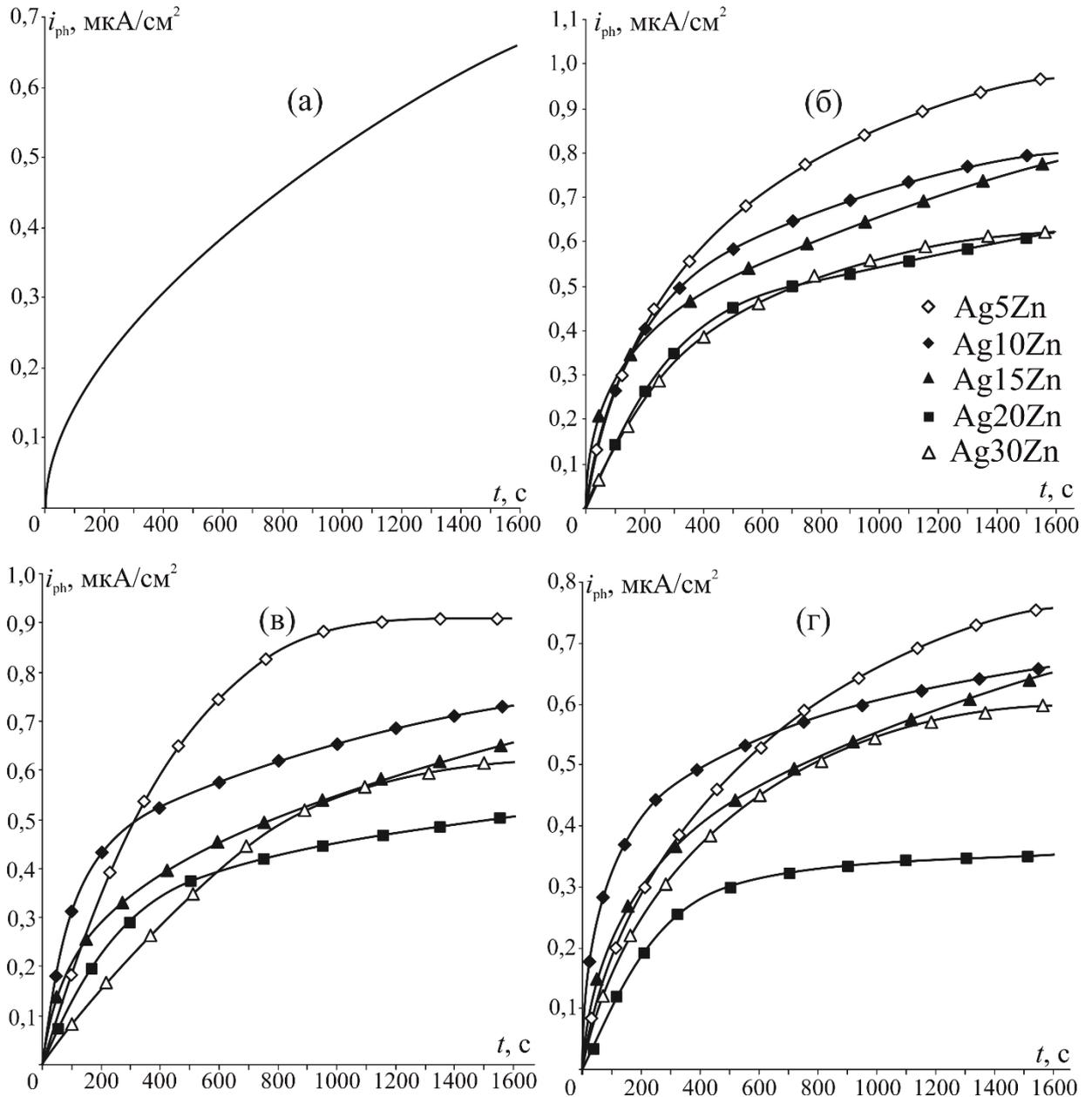
## **5.2. Фототок и фотопотенциал в оксиде Ag(I), анодно сформированном на сплавах системы Zn-Ag, характеризующихся повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя**

### **5.2.1. Фототок**

Для выявления особенностей анодного оксидообразования, связанных с повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя, фотоэлектрохимические измерения выполнены на сплавах системы Zn-Ag, подвергнутых предварительной анодной модификации за счет СР цинка. Учитывая, что поверхность анодно модифицированных сплавов представлена практически чистым, но структурно-разупорядоченным серебром (рис. 4.2), их поляризация в щелочном растворе проведена при потенциале формирования оксида Ag(I) на серебре, равном 0,56 В.

В целом ситуация схожа с наблюдаемой на сплавах, не подвергнутых процедуре СР. Почти сразу после включения поляризации регистрируется положительный фототок, указывающий на n-тип проводимости оксида и преобладание в нем донорных дефектов. Зависимости фототока от продолжительности поляризации сплавов Zn-Ag с различным уровнем вакансионной дефектности, заданным потенциалом их предварительного СР, представлены на рис. 5.3 б, в, г, причем в сравнении с аналогичными зависимостями, полученными для поликристаллического серебра (рис. 5.3 а).

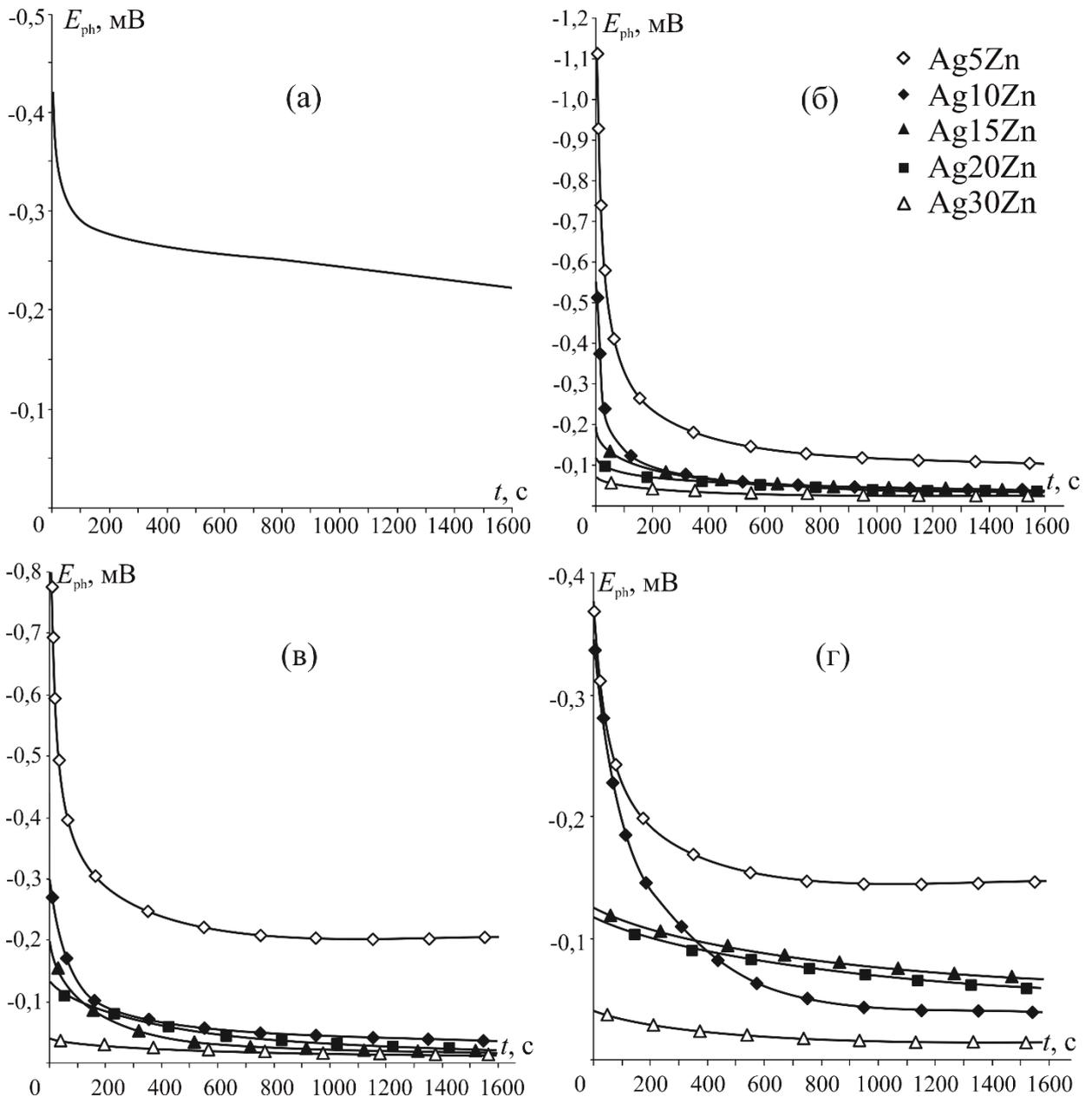
Наблюдаемая форма зависимости фототока от времени свойственна полупроводниковым пленкам, толщина которых меньше ширины ОПЗ (п.1.4.1): фототок возрастает, стремясь достичь некоторого стационарного значения. При всех изученных потенциалах предварительного СР наблюдается снижение этого стационарного значения с ростом исходной объемной концентрации цинка в сплаве.



**Рис. 5.3.** Фототок в оксиде Ag(I), анодно сформированном на серебре (а), а также сплавах системы Zn-Ag после их предварительного СР при  $E_1$  (б),  $E_2$  (в) и  $E_3$  (г)

### 5.2.2. Фотопотенциал

После отключения анодной поляризации в оксиде  $\text{Ag(I)}$ , сформированном на серебре и его анодно-модифицированных сплавах с цинком, в импульсном режиме освещения регистрируется отрицательный фотопотенциал (рис. 5.4). В полном соответствии с результатами измерения фототока, это подтверждает  $n$ -тип проводимости в сформированной оксидной фазе.



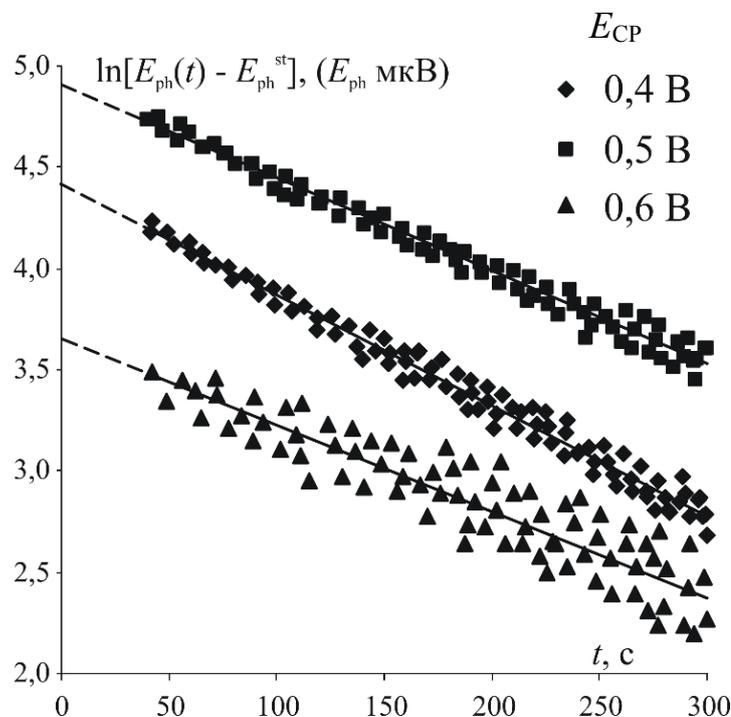
**Рис. 5.4.** Фотопотенциал в оксиде  $\text{Ag(I)}$ , анодно сформированном в 0,1 М КОН на серебре (а) и сплавах системы  $\text{Zn-Ag}$  после их анодной модификации в кислом растворе при различных потенциалах  $E_1$  (б),  $E_2$  (в) и  $E_3$  (г)

Во всех изученных системах форма зависимости фотопотенциала от времени в целом одинакова. В течение первых 3-5 минут наблюдается довольно резкий спад фотопотенциала, но спустя 7-10 минут после отключения поляризации он достигает почти стационарного уровня  $E_{\text{ph}}^{\text{st}}$ . Уменьшение абсолютной величины фотопотенциала со временем выдержки электрода в 0,1 М КОН указывает на химическое растворение оксида Ag(I), протекающее по (1.11).

Следуя [109, 164], перестроим  $E_{\text{ph}};t$  – зависимость в координатах  $\ln[E_{\text{ph}}(t) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}]-t$  (рис. 5.5), критериальных для кинетического уравнения необратимой реакции первого порядка:

$$\ln[E_{\text{ph}}(t) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] = \ln[E_{\text{ph}}(0) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] - \bar{k}t . \quad (5.1)$$

Здесь  $E_{\text{ph}}(0)$  – начальный фотопотенциал, фиксируемый в момент отключения анодной поляризации,  $E_{\text{ph}}^{\text{st}}$  – стационарный фотопотенциал, а  $\bar{k}$  – формально-кинетическая константа скорости, связанная с характеристическим временем  $\tau$  процесса (1.11) соотношением:  $\tau = \bar{k}^{-1}$ .



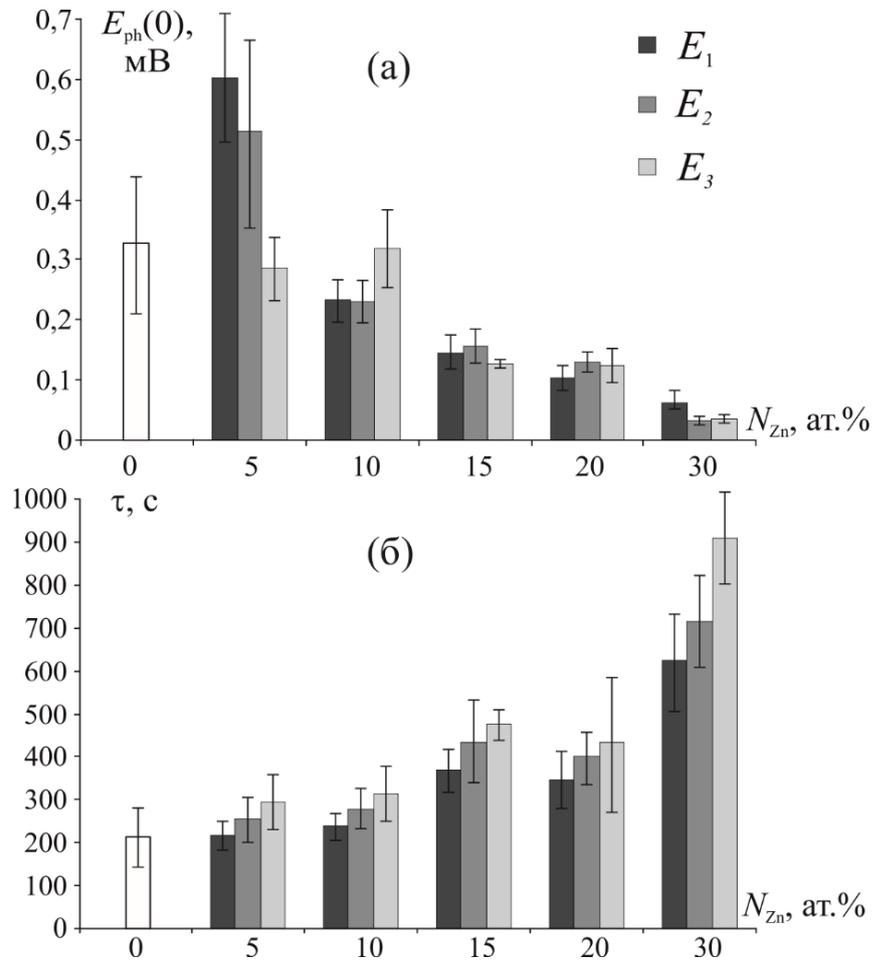
**Рис. 5.5.** Фотопотенциал в оксиде Ag(I), анодно сформированном в 0,1 М КОН на сплаве Ag15Zn после его анодной модификации в кислом растворе при различных потенциалах  $E_{\text{CP}}$

В данных координатах удается выявить линейные участки при временах до пяти минут. Исходя из линейной зависимости  $\ln[E_{\text{ph}}(t) - E_{\text{ph}}^{\text{st}}] - t$ , определено начальное значение фотопотенциала в оксиде Ag(I) на момент отключения анодной поляризации  $E_{\text{ph}}(0)$ , а также характеристичное время  $\tau$  процесса растворения оксидной пленки (табл. 5.1).

**Таблица 5.1.**  
Начальный фотопотенциал  $E_{\text{ph}}(0)$  и характеристичное время  $\tau$  процесса растворения пленки оксида Ag (I)

	$E_{\text{CP}}$	$\tau$ , с	$E_{\text{ph}}(0)$ , мкВ
Ag	–	213±50	327±100
Ag5Zn	$E_1$	217±25	602±100
	$E_2$	256±50	513±200
	$E_3$	294±50	285±50
Ag10Zn	$E_1$	238±30	232±25
	$E_2$	278±50	230±25
	$E_3$	313±50	319±90
Ag15Zn	$E_1$	370±50	146±50
	$E_2$	435±100	155±75
	$E_3$	476±25	127±25
Ag20Zn	$E_1$	345±50	102±25
	$E_2$	400±110	130±20
	$E_3$	435±20	123±30
Ag30Zn	$E_1$	625±100	63±10
	$E_2$	714±100	31±5
	$E_3$	909±100	35±5

Амплитуда начального фотопотенциала  $E_{\text{ph}}(0)$  в целом снижается с ростом концентрации цинка, но его зависимость от  $E_{\text{CP}}$  несистематична. Характеристичное время процесса химического растворения оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , анодно сформированного на любом из исследованных сплавов, увеличивается с ростом потенциала CP, т.е. с ростом уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава (рис. 5.6).



**Рис. 5.6.** Начальный фотопотенциал в оксиде Ag(I) (а) и характеристичное время процесса растворения  $Ag_2O$  (б) на сплавах Zn-Ag после анодной модификации в кислом растворе при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

Следует заметить, что и с ростом объемной концентрации цинка в сплаве значение  $\tau$  повышается, оставаясь минимальным для оксида, выращенного на чистом поликристаллическом серебре. Повышение величины характеристичного времени косвенно указывает на рост коррозионной устойчивости анодно сформированного оксида Ag(I) в щелочной среде, причем, по мере увеличения как концентрации цинка в сплаве, так и уровня его обесцинкования.

### 5.3. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки $\text{Ag}_2\text{O}$

#### 5.3.1. Сплавы системы Zn-Ag с равновесной концентрацией вакансий в поверхностном слое

Численная обработка зависимости фототока от толщины оксида, в соответствии с (1.25), позволяет получить ряд структурно-оптических параметров тонких полупроводниковых пленок. В первую очередь, можно определить ширину области пространственного заряда  $W$  как толщину, при которой достигается максимальный фототок. Далее, по уравнению (1.25), рассчитывают коэффициент поглощения  $\alpha$ . Наконец, по известной взаимосвязи ширины ОПЗ  $W$ , концентрации донорных дефектов  $N_D$  и дебаевской длины экранирования  $L_D$  определяют значения всех перечисленных параметров:

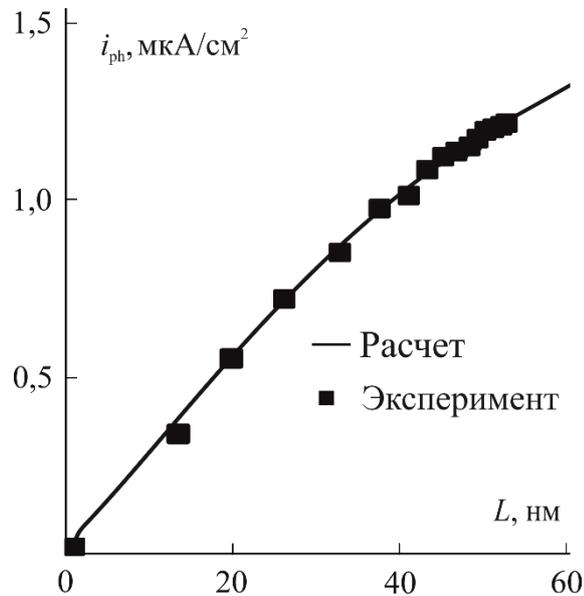
$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0|E - E_{fb}|}{eN_D}}, \quad (5.2)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{e^2N_D}}. \quad (5.3)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $\varepsilon = 8,8$  – диэлектрическая проницаемость  $\text{Ag}_2\text{O}$  [166];  $E$  – потенциал поляризации рабочего электрода;  $E_{fb} = 0,33$  В – потенциал плоских зон  $\text{Ag}_2\text{O}$  [167];  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $e$  – заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $T$  – температура (298 К).

Подобное перестроение показано на примере сплава  $\text{Ag}_5\text{Zn}$  (рис. 5.7). Экспериментальные значения удовлетворительно совпадают с теоретической зависимостью (сплошная линия), рассчитанной по (1.25). Подобные перестроения выполнены для всех сплавов, причем при всех потенциалах. Полученные критериальные зависимости отражают увеличение фототока с ростом толщины пленки. Следует отметить, что стационарный уровень фототока, отвечающий толщине оксидной пленки, которая совпадает с шириной области пространственного заряда, достижим далеко не на всех

экспериментальных зависимостях. Как правило, данные о ширине ОПЗ получают по аппроксимирующей кривой на уровне надежности 0,99.



**Рис. 5.7.** Зависимость фототока от толщины  $\text{Ag}_2\text{O}$ , анодно сформированного в 0,1 М КОН на Ag5Zn при  $E = 0,55$  В

Комплекс параметров, полученных по (1.25), (5.2) и (5.3) для пленок  $\text{Ag}_2\text{O}$ , потенциостатически сформированных на сплавах, представлен в таблице 5.2. Значения максимального фототока  $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$  уменьшаются с ростом концентрации цинка в сплаве. Скорее всего, это связано, в первую очередь, со снижением комплексного параметра  $nf(1-R)$ .

**Таблица 5.2.**

Структурные и оптические параметры оксида Ag(I), сформированного при разных потенциалах на сплавах без предварительного СР;  
 $\lambda = 470$  нм;  $\Phi_0 = 1,65 \cdot 10^{-14}$  фотон  $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$

Сплав	$E$ , В	$i_{\text{ph}}^{\text{max}}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$nf(1-R) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-5}$ см <sup>-1</sup>	$W$ , нм	$N_D \cdot 10^{-15}$ см <sup>-3</sup>	$L_D$ , нм
Ag5Zn	0,55	2,29	806,89	0,72	321,82	2,07	77,78
Ag10Zn	0,53	2,14	828,41	1,23	186,68	5,59	47,32
Ag15Zn	0,51	1,67	633,11	1,69	135,53	9,54	36,21
Ag20Zn	0,49	0,98	363,32	1,78	129,07	9,35	36,58
Ag30Zn	0,47	0,45	190,97	2,48	92,70	15,87	28,09

Показатель поглощения света оксида Ag(I) и концентрация донорных дефектов в его структуре увеличиваются с ростом концентрации цинка в сплаве, а ширина ОПЗ и дебаевская длина экранирования, напротив, уменьшаются. Иными словами, чем выше концентрация цинка в сплаве, тем более разупорядоченные оксидные пленки формируются на его поверхности.

### 5.3.2. Сплавы с повышенной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

Форма зависимостей фототока от толщины оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах после их предварительного СР, аналогична форме зависимостей, полученных для сплавов без СР. Характер изменения экспериментальных значений  $i_{ph}$  с толщиной оксида удовлетворяет рассчитанной по (1.25) теоретической зависимости.

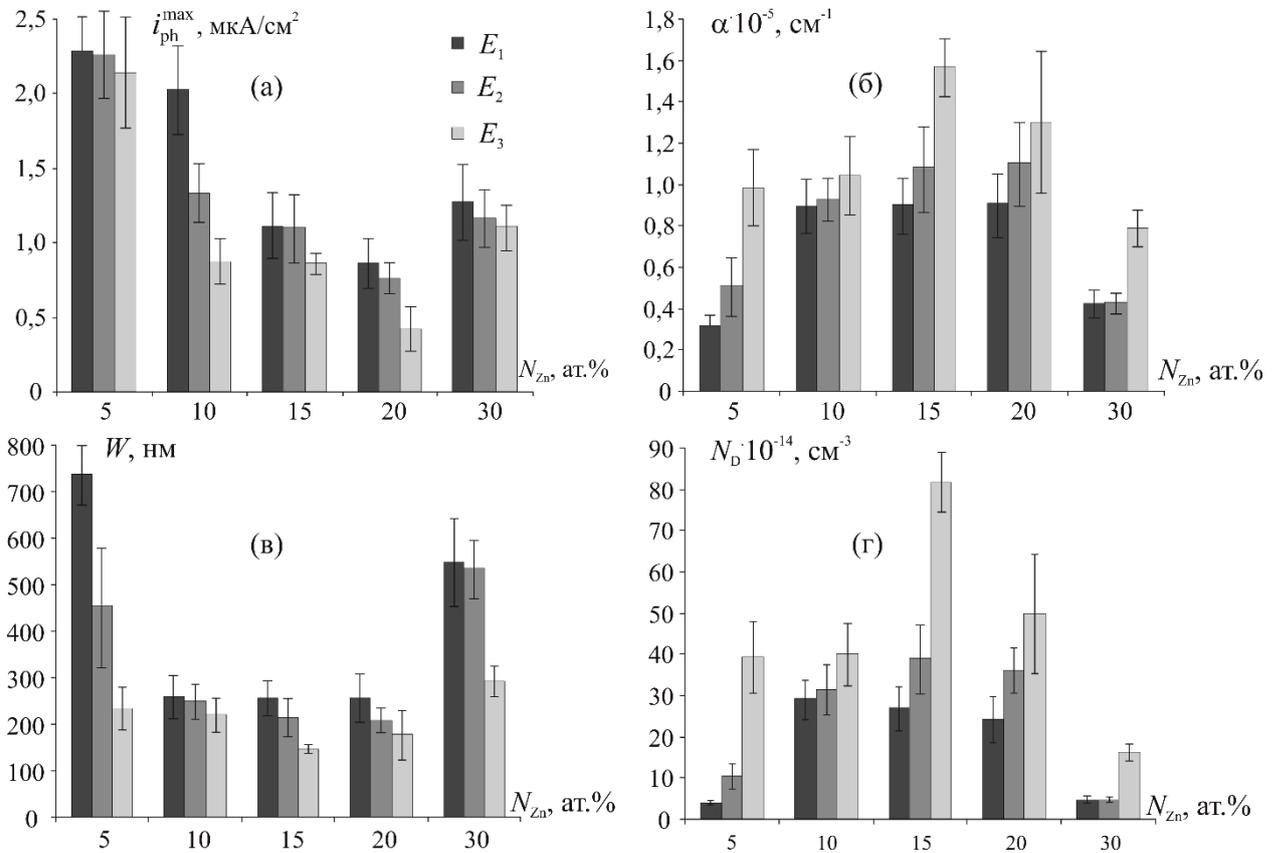
Комплекс параметров оксидов Ag<sub>2</sub>O, сформированных на поликристаллическом серебре и его сплавах после СР, представлен в табл. 5.3.

**Таблица 5.3.**

Структурные характеристики оксида Ag(I), сформированного на серебре и сплавах системы Zn-Ag после СР;  $\lambda = 470$  нм;  $\Phi_0 = 1,64 \cdot 10^{14}$  фотон/с·см<sup>2</sup>

Сплав	$E_{CP}$	$i_{ph}^{max}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\alpha \cdot 10^{-5}$ , см <sup>-1</sup>	$W$ , нм	$N_D \cdot 10^{-14}$ , см <sup>-3</sup>	$L_D$ , нм
Ag	—	2,89	0,10	2204	0,46	521
Ag5Zn	$E_1$	2,29	0,32	731	4,01	177
	$E_2$	2,26	0,51	451	10,5	109
	$E_3$	2,14	0,99	233	39,3	56,4
Ag10Zn	$E_1$	2,03	0,90	257	29,4	65,2
	$E_2$	1,33	0,93	248	31,6	63,0
	$E_3$	0,87	1,04	221	40,0	55,9
Ag15Zn	$E_1$	1,12	0,90	255	27,0	68,1
	$E_2$	1,10	1,09	212	39,0	56,6
	$E_3$	0,87	1,57	147	81,7	39,1
Ag20Zn	$E_1$	0,86	0,91	253	24,3	71,8
	$E_2$	0,77	1,11	208	36,1	58,9
	$E_3$	0,43	1,30	177	50,0	50,0
Ag30Zn	$E_1$	1,28	0,42	544	4,61	165
	$E_2$	1,17	0,43	532	4,83	161
	$E_3$	1,11	0,79	291	16,1	88,1

Максимальный фототок, рассчитанный для оксида Ag(I) на серебре, превышает значения  $i_{ph}^{max}$  для оксида Ag(I) на сплавах. Такая же ситуация наблюдалась в [158] для серебра и его сплавов с золотом.



**Рис. 5.8.** Максимальный фототок (а), коэффициент поглощения (б), ширина ОПЗ (в), концентрация донорных дефектов (г) в оксиде Ag(I) на сплавах после анодной модификации при различных потенциалах  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

В целом, можно отметить снижение  $i_{ph}^{max}$  с увеличением как исходной объемной концентрации цинка в сплаве, так и потенциала предварительного СР (рис. 5.8а). Для каждого сплава наблюдается зависимость: чем выше уровень структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя, тем меньше ширина ОПЗ (рис. 5.8в). Характер изменения дебаевской длины экранирования аналогичен изменению ширины ОПЗ. Коэффициент поглощения  $\alpha$  в оксидах Ag(I), наоборот, увеличивается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава (рис. 5.8б).

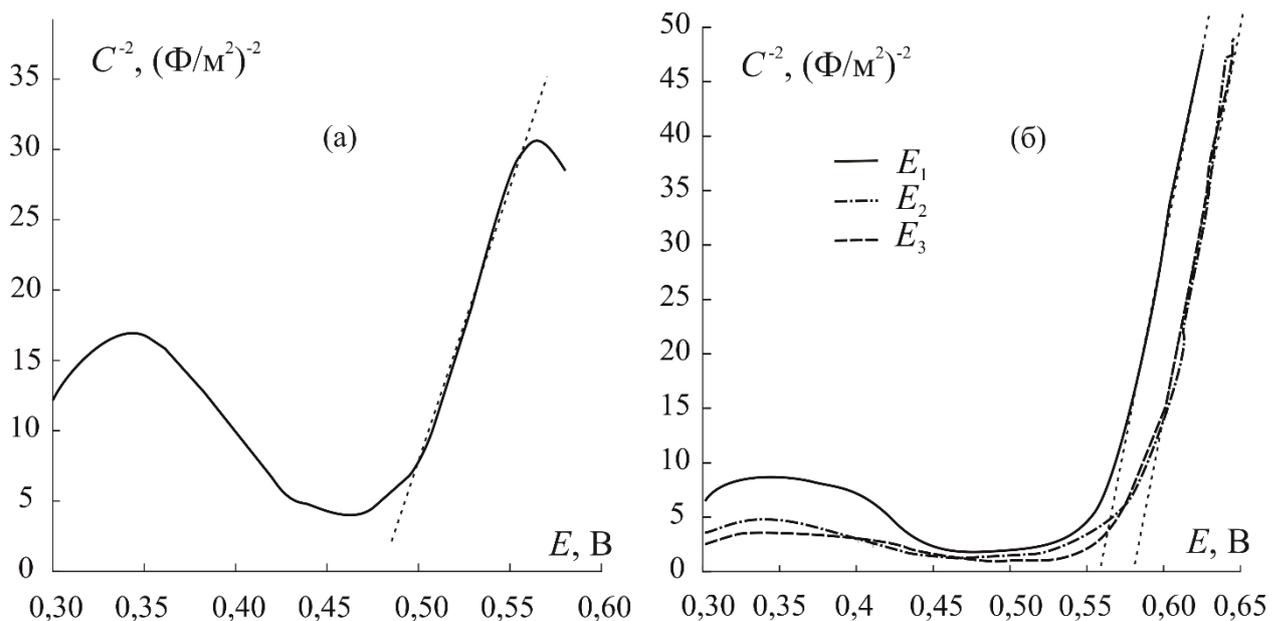
Концентрация донорных дефектов в оксиде Ag(I), сформированном на серебре, составляет  $0,46 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> [158]. Данный параметр значительно,

примерно на 1-2 порядка, повышается при переходе к сплавам и с ростом потенциала СР (рис. 5.8 г), а следовательно, с ростом структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя. Интересно отметить, что для оксида, анодно выращенного на сплаве Ag15Zn после СР при  $E = 0,60$  В, рассчитано наибольшее значение коэффициента поглощения, а также максимальное значение  $N_D$ . Тем не менее, оно остается гораздо меньше по сравнению с  $N_D = 2,39 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, найденным в [112] по результатам импедансометрии для электроосажденного оксида цинка.

#### 5.4. Электрические свойства границы раздела электрод/раствор

##### 5.4.1. Измерения потенциала плоских зон и концентрации носителей заряда

В данном разделе представлены результаты измерения полного импеданса границы раздела между сплавом и щелочным раствором. Типичные примеры зависимостей емкости от потенциала, полученных при постоянной частоте переменного тока для серебра и сплава Ag30Zn, представлены в координатах Мотта-Шоттки (рис. 5.9). Удастся выделить линейные участки, положительный наклон которых говорит об n-типе проводимости оксида Ag(I), подтверждая результаты фотоэлектрохимических измерений.



**Рис. 5.9.** Зависимость емкости от потенциала в координатах Мотта-Шоттки для серебра (а) и сплава Ag30Zn (б) после анодной модификации в кислом растворе при различных потенциалах  $E_1, E_2, E_3$

По наклону линейных этих линейных участков рассчитаны концентрации донорных дефектов  $N_D$ , а по отрезку, отсекаемому на оси абсцисс при  $C^2 \rightarrow 0$  – потенциал плоских зон  $E_{fb}$  в оксиде Ag(I) в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.4)$$

Полный набор полученных данных представлен в табл. 5.4.

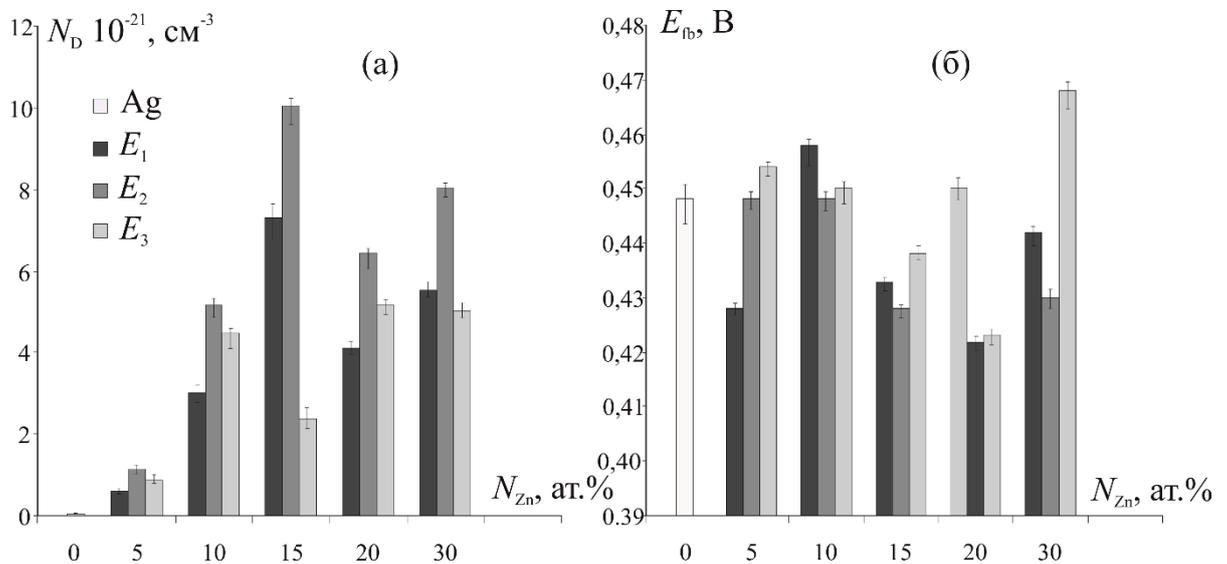
**Таблица 5.4.**

Потенциал плоских зон  $E_{fb}$  и концентрация донорных дефектов  $N_D$  в оксидах  $Ag_2O$  на серебре и сплавах системы Zn-Ag с различной вакансионной дефектностью

Сплав	$E_{CP}$	$N_{\square} \cdot 10^4$ , ат.%	$E_{fb}$ , В	$N_D \cdot 10^{-21}$ , см <sup>-3</sup>
Ag	-	-	0,448	0,026
Ag5Zn	без CP	0,84	0,463	0,266
	$E_1$	17,1	0,428	0,601
	$E_2$	22,0	0,448	1,163
	$E_3$	65,3	0,454	0,868
Ag10Zn	без CP	0,40	0,448	2,972
	$E_1$	3,5	0,458	3,028
	$E_2$	6,4	0,448	5,178
	$E_3$	8,0	0,450	4,458
Ag15Zn	без CP	0,25	0,463	4,586
	$E_1$	1,0	0,433	7,296
	$E_2$	2,1	0,428	10,031
	$E_3$	3,2	0,438	2,360
Ag20Zn	без CP	0,18	0,468	1,982
	$E_1$	0,3	0,450	4,115
	$E_2$	0,4	0,422	6,420
	$E_3$	0,9	0,423	5,158
Ag30Zn	без CP	0,10	0,493	2,261
	$E_1$	0,09	0,442	5,535
	$E_2$	0,1	0,430	8,025
	$E_3$	0,4	0,468	5,016

Теперь значения  $N_D$  по порядку согласуются с полученными в [112]. Концентрация донорных дефектов  $N_D$  в оксиде Ag(I), сформированном на

сплавах, оказалась заметно выше, чем на серебре. Рост вакансионной дефектности, зависящей от потенциала СР, приводит к увеличению концентрации донорных дефектов на всех сплавах, за исключением самого высокого потенциала  $E_3$ , при котором наблюдается некоторое снижение  $N_D$  (рис. 5.10а). Значение  $E_{fb}$  с ростом вакансионной дефектности поверхности сплава меняется несистематично и практически не зависит от объемной концентрации цинка (рис. 5.10б). Для сплава с минимальным содержанием цинка (Ag5Zn) удается зафиксировать небольшой рост потенциала плоских зон с увеличением  $E_{CP}$ .



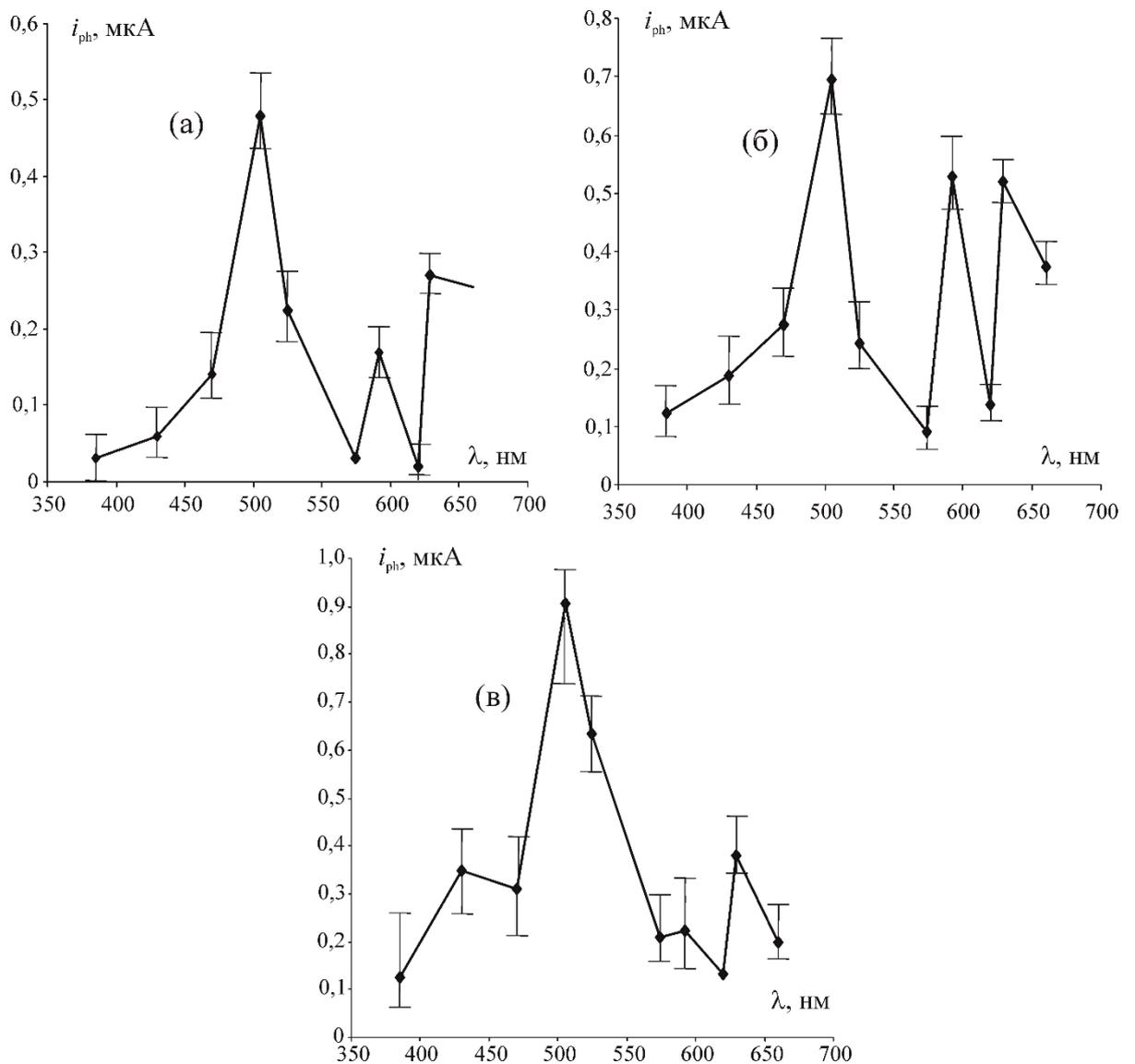
**Рис. 5.10.** Концентрация донорных дефектов (а) и потенциал плоских зон (б) в оксидах на серебре и сплавах Zn-Ag после СР при различных  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$

Отметим, что значения  $N_D$ , рассчитанные по фотоэлектрохимическим измерениям в потенциостатическом режиме, на шесть порядков ниже, чем те же значения, но рассчитанные по результатам импедансометрии в потенциодинамическом режиме поляризации. Таким образом, в потенциостатическом режиме формируются более упорядоченные оксидные пленки, дефектность которых растет с ростом концентрации сверхравновесных вакансий в сплаве. По совокупности полученных данных можно сделать заключение о наличии влияния как концентрации цинка в сплаве, так и уровня структурно-вакансионной разупорядоченности его поверхностного слоя на свойства формирующихся оксидов.

### 5.4.2. Спектроскопия фототока

Зависимость фототока от длины волны используемых светодиодов при всех изученных  $\lambda = 385\text{--}660$  нм имеет немонотонный характер (рис. 5.11).

В целом форма зависимости аналогична полученной на поликристаллическом серебре в 0,1 М КОН при более высоких интенсивностях освещения  $\Phi_0 = 3,56 \cdot 10^{15}$  фотон/с·см<sup>2</sup> [106]. Однако сами значения фототока закономерно снижены, поскольку в данных экспериментах  $\Phi_0 = 1,64 \cdot 10^{14}$  фотон/с·см<sup>2</sup>. При переходе от серебра к серебряно-цинковым сплавам форма зависимости  $i_{ph}\text{-}\lambda$  практически не меняется.



**Рис. 5.11.** Зависимость фототока в оксиде Ag(I), анодно сформированном на Ag (а), Ag15Zn (б) и Ag30Zn (в), от длины волны облучения при  $\Phi_0 = 1,64 \cdot 10^{14}$  фотон/с·см<sup>2</sup>

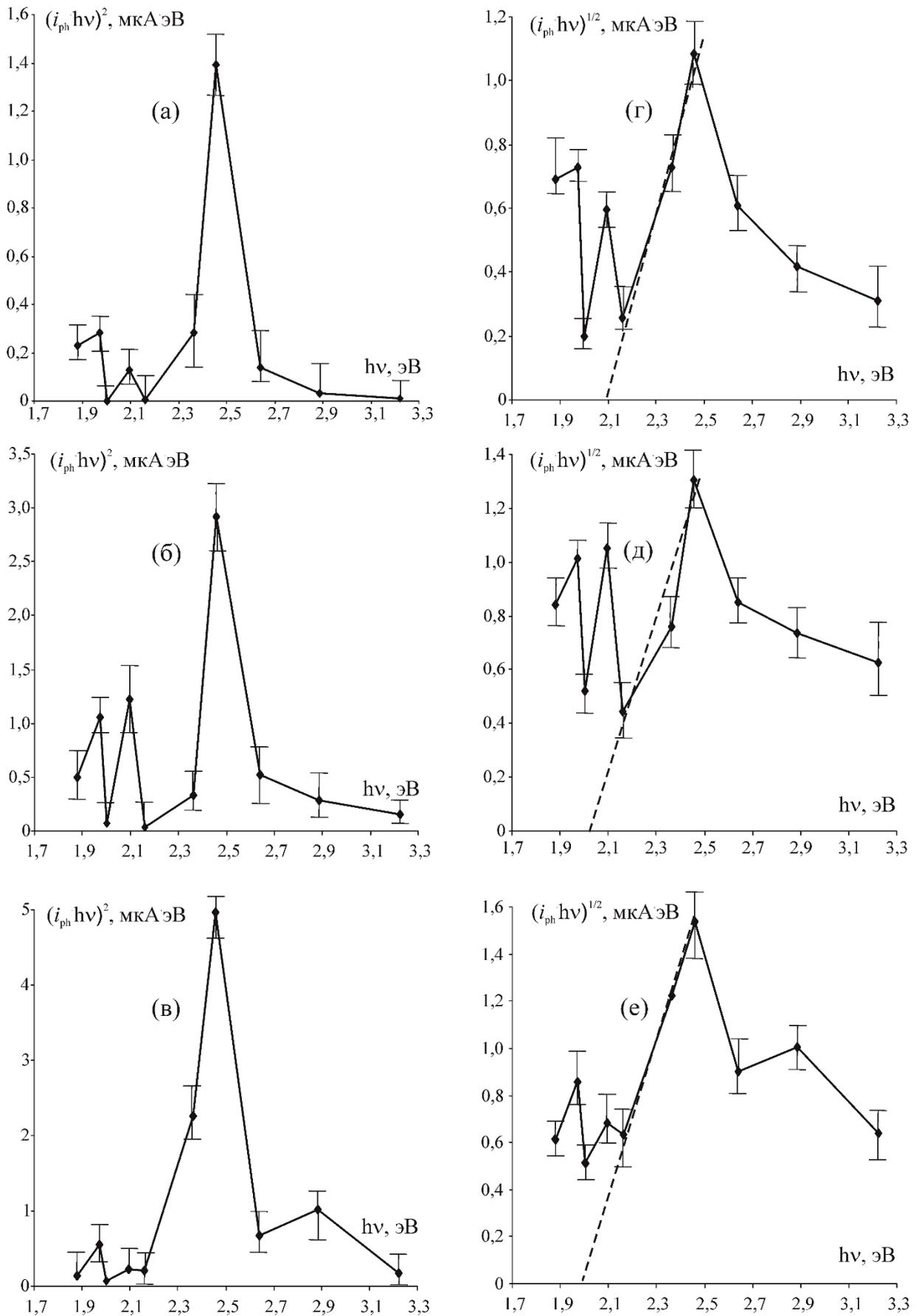
Основной пик с максимальной амплитудой, скорее всего, отвечает области собственного поглощения ( $\lambda = 505$  нм), которое сопровождается переходом электронов в зону проводимости из валентной зоны. Природа остальных пиков менее ясна. Следуя [106], можно предположить, что длинноволновые пики ( $\lambda = 592$  и  $629$  нм) связаны с переходом электронов с примесных донорных уровней в зону проводимости. Однако однозначные выводы как о наличии этих пиков, так и о их природе, сделать нельзя из-за ограниченного количества экспериментальных точек и достаточно широкого коридора ошибок.

По полученным спектральным характеристикам можно попробовать оценить тип преобладающих оптических переходов – прямых или непрямых, путем перестроения в соответствующих критериальных координатах [103, 104]:

$$(i_{\text{ph}} h\nu)^{2/m} = C_1 L^{2/m} (h\nu - E_{\text{bg}}), \quad (5.5)$$

где  $E_{\text{bg}}$  – ширина запрещенной зоны,  $C_1$  – коэффициент пропорциональности,  $m = 1$  или  $4$  соответственно в случае прямых или непрямых оптических переходов. Результаты такого перестроения показаны на рис. 5.12 для прямых (а, б, в) и непрямых (г, д, е) оптических переходов. Заметно лучшее спрямление опытных данных наблюдается в случае непрямых переходов.

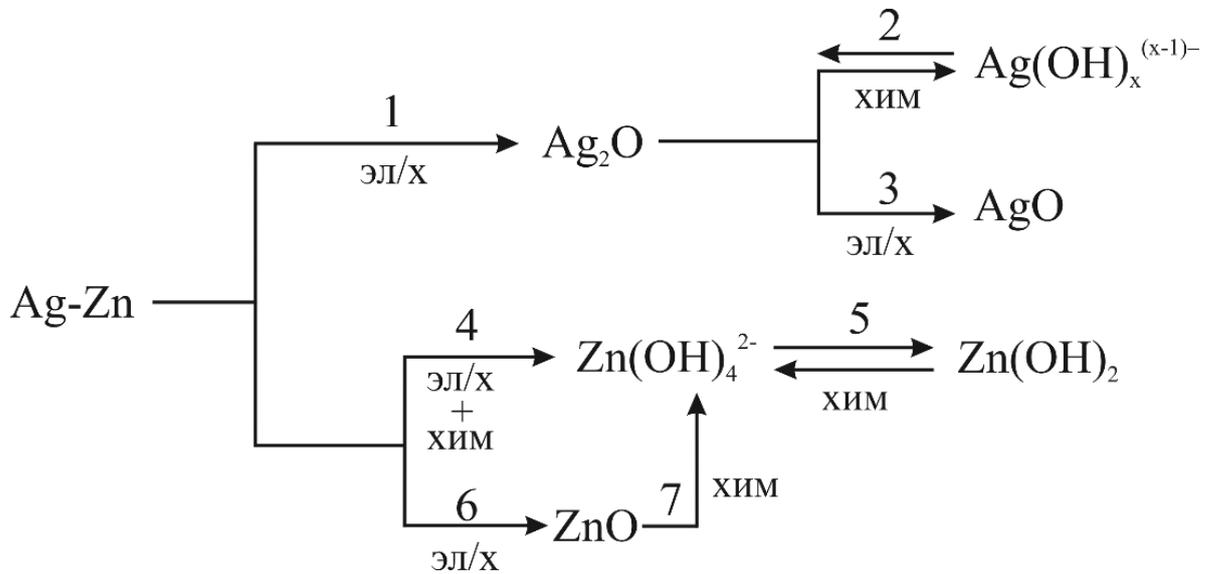
По отрезку, отсекаемому на оси энергий, можно приблизительно определить ширину запрещенной зоны оксида Ag(I), сформированного на серебре и его сплавах с цинком. Для оксида на поликристаллическом серебре найдено значение  $E_{\text{bg}} \approx 2,1$  эВ, а для оксидов на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn оно близко к 2,0 эВ. Аналогичное снижение ширины запрещенной зоны оксида Ag(I) наблюдалось и в [106] при переходе от серебра к сплавам Ag-Au.



**Рис. 5.12.** Спектральная зависимость фототока в оксиде Ag(I), анодно сформированном на Ag (а, г), Ag15Zn (б, д) и Ag30Zn (в, е) для прямых (а, б, в) и непрямых оптических переходов (г, д, е)

### Заключение

На основании полученных экспериментальных результатов можно предложить общую схему процессов формирования труднорастворимых продуктов окисления на сплавах системы Zn-Ag в деаэрированном водном щелочном растворе (рис. 5.13):



**Рис. 5.13.** Схема процессов формирования труднорастворимых продуктов окисления Ag-Zn сплавов в щелочной среде

При погружении сплава в раствор 0,1 М КОН возможен выход цинка из кристаллической решетки за счет его низкой химической стойкости в щелочной среде. Для цинка в 0,1 М КОН характерно преимущественное формирование растворимых комплексов  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , причем как по химическому, так и по электрохимическому маршруту (стадия 4). По мере увеличения концентрации комплексов в растворе становится возможным их обратное осаждение на поверхность электрода в виде труднорастворимого гидроксида  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (стадия 5). Между обеими формами окисленного цинка устанавливается равновесие. Помимо того, анодное окисление сплава может включать образование тонкого компактного слоя оксида  $\text{ZnO}$  (стадия 6), способного к химическому растворению в виде комплексов  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  (стадия 7).

Поскольку  $N_{Zn}$  в сплавах не превышает 30 ат. %, эти процессы не являются преобладающими. Основная роль принадлежит процессам с участием серебра.

Электрохимическое окисление серебра как компонента сплавов Zn-Ag начинается с электрохимического образования оксида  $Ag_2O$  (стадия 1). Данный оксид при повышении потенциала электрохимически окисляется до  $AgO$  (стадия 3), но в определенной степени он подвержен и химическому растворению в виде комплекса  $Ag(OH)_x^{(x-1)-}$  (стадия 2). При повышении концентрации растворимых комплексов серебра в растворе возможно их обратное осаждение.

Комплекс полученных экспериментальных данных о зависимости кинетических особенностей анодного формирования и фотоэлектрохимических характеристик оксида  $Ag(I)$  от структурно-химического состояния сплава позволяет сделать заключение о преобладании прямого маршрута электроокисления при формировании оксида  $Ag(I)$  над двухстадийным маршрутом растворения с последующим осаждением, по крайней мере, на начальных стадиях оксидообразования, пока толщина оксидного слоя не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника.

По основным итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Согласно данным математического моделирования, концентрационные границы стабильности кристаллических 3D-решеток составляют 30 ат.% вакансий – для кубической примитивной и 20 ат.% вакансий – для гранцентрированной. При превышении данных границ формируется единый перколяционный кластер из вакансий, что приводит к нарушению стабильности кристаллической решетки.

2. Анодное растворение гомогенных сплавов системы Zn-Ag с атомной долей цинка до 30 ат.% включительно ( $\alpha$ -фаза) в кислой деаэрированной водной среде протекает селективно. С ростом потенциала анодного растворения цинка из сплава концентрация вакансий в его поверхностном слое увеличивается, но не превышает концентрационной границы стабильности кристаллической решетки. Фактор шероховатости полированной поверхности близок к единице, однако немного увеличивается при переходе от серебра к его сплавам с цинком. Селективное растворение цинка вызывает увеличение шероховатости поверхности, причем тем более значительное, чем выше исходная объемная концентрация цинка в сплаве Zn-Ag.

3. Анодное растворение гомогенных сплавов системы Zn-Ag с атомной долей цинка до 30 ат.% включительно ( $\alpha$ -фаза) в деаэрированном водном щелочном растворе сопровождается преимущественным образованием на адсорбционном подслое AgOH оксидов  $Ag_2O$  и AgO. Кинетика анодного оксидообразования остается твердофазно-диффузионной независимо от исходной концентрации цинка в объеме сплава и вакансий в его поверхностном слое. Эффективная константа массопереноса в целом увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве. Шероховатость поверхности серебра и его сплавов с цинком, покрытой оксидом Ag(I), выше по сравнению с полированной поверхностью. Размер кристаллитов анодно сформированного оксида Ag(I) уменьшается при переходе от серебра к сплавам. Вместе с тем снижается выход по току процесса анодного

оксидообразования, но повышается стойкость анодно сформированного оксида Ag(I) к химическому растворению.

4. С ростом концентрации цинка в сплаве потенциалы формирования оксида Ag(I) уменьшаются, а плотность тока при этих потенциалах увеличивается, косвенно указывая на наличие короткого начального этапа селективного растворения цинка, приводящего к повышению термодинамической активности серебра на поверхности. С ростом концентрации вакансий в поверхностном слое сплавов потенциалы формирования оксида Ag<sub>2</sub>O увеличиваются, а плотность тока в максимуме уменьшается. Для оксида AgO зависимость потенциалов его формирования, а также плотности тока от состава сплава и уровня структурно-вакансионной дефектности его поверхностного слоя не характерна.

5. Оксид Ag(I), анодно сформированный на серебре и сплавах системы Zn-Ag, обладает *n*-типом проводимости из-за преобладания донорных дефектов структуры. На сплавах без предварительного CP с ростом концентрации цинка концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде Ag(I) повышаются, тогда как значения максимального фототока и фотопотенциала, а также ширины области пространственного заряда снижаются. На сплавах после CP с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава проявляются те же закономерности: концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде Ag(I) повышаются, а значения максимального фототока, фотопотенциала и ширины области пространственного заряда снижаются.

6. Наличие зависимости кинетических параметров процесса анодного оксидообразования, морфологических, структурных и оптических свойств анодно сформированного оксида Ag(I) от концентрации цинка в сплавах системы Zn-Ag, а также уровня вакансионной дефектности его поверхностного слоя позволяет сделать вывод о преобладании прямого

маршрута оксидообразования, по крайней мере, на его начальных стадиях, пока толщина оксидной пленки невелика.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с детализацией механизма анодного оксидообразования на сплавах и поиском сфер эффективного практического применения полученных металлоксидных структур.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия: Т. 4 / Н.С. Зефирова. – Москва : Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
3. М. Хансен Структуры двойных сплавов Т.1 / М. Хансен, К. Андерко. — М.: Металлургиздат, 1962. — 608 с.
4. Lide D.R. CRC handbook of chemistry and physics (77th edn) / D.R. Lide. – Boca Raton Florida: CRC Press, 1996. – 3000 p.
5. Moleman B. Surface structures of silver nanoparticles as a model for understanding the oxidative dissolution of silver ions / B. Moleman, T. Niemstra // Langmuir. – 2015. – V. 31, № 49. – P. 13361-13372.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. – Москва: Сов.энцикл. – 1990. – Т. 5. – 671 с.
7. Nitrate reduction via micro-electrolysis on Zn-Ag bimetal combined with photo-assistance / X. Gong, Y. Lui, B. Wang [et. al.] // Sci. Tot. Envir. – 2019. – V. 683. – P. 89-97.
8. Portable bioactive paper based genosensor incorporated with Zn-Ag nanoblooms for herpes detection at the point-of-care / J. Narang, C. Singhal, A. Mathur [et. al.] // Int. J. Bio. Macromol. Part B. – 2018. – V. 107. – P. 2559-2565.

9. Large-area paper batteries with Ag and Zn /Ag screen-printed electrodes / D. M. E. Garcia, A. S. T. M. Pereira, A. C. Almeida [et. al.] // ACS Omega. – 2019. – V. 4, № 16. – P. 16781-16788.
10. Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium / G. Jin, H. Qin, H. Cao [et. al.] // Biomaterials. – 2018. – V. 35, № 27. – P. 7699-7713.
11. Effects of Zn and Ag ratio on cell adhesion and antibacterial properties of Zn/Ag coimplanted TiN / L. Li, Q. Li, M. Zhao [et. al.] // ACS Biomater. Sci. Eng. – 2019. – V. 5, №7. – P. 3303-3310.
12. Fabrication and properties of porous Zn-Ag alloy scaffolds as biodegradable materials / Y. Xie, L. Zhao, Z. Zhang [et. al.] // Mat. Chem. Phys. – 2018. – V. 219. – P. 433-443.
13. Ferretti A.M. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide–alkyne cycloaddition / A.M. Ferretti, A. Ponti, G. Molteni // Tetr. Lett. – 2015. – V. 56, № 42. – P. 5727-5730.
14. Novel electrochemical sensor for mononitrotoluenes using silver oxide quantum dots / G. Bhanjana, G.R. Chaudhary [et.al.] // Electrochim. Acta. – 2019. – V. 293. – P. 283-289.
15. Application of silver oxide nanoparticles for the treatment of cancer / S. Iqbal, M. Fakhar-e-Alam, F. Akbar [et.al.] // J. Mol. Str. – 2019. – V. 1189. – P. 203-209.
16. Shahriary L. Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing / L. Shahriary, A.A. Athawale // J. Solid State Electrochem. – 2015. – V. 19. – P. 2255-2263.

17. Surface characteristics of silver oxide thin film electrodes for supercapacitor applications / M. Mirzaeian, A.A. Ogwu, H.F. Jirandehi [et. al.] // Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp. – 2017. – V. 519. – P. 223-230.
18. Controlled in situ fabrication of Ag<sub>2</sub>O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells / J. Wei, Y. Lei, H. Jia [et. al.] // Dalt. Trans. – 2014. – V.43, N. 29. – P. 11333-11338.
19. Three dimensional Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Type-II (p–n) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity / D. Sarkar, C.K. Ghosh, S. Mukherjee [et. al.] // ACS Appl. Mater. Inter. – 2013. – V. 5, № 2. – P. 331-337.
20. Enhanced ultraviolet photocatalytic activity of Ag/ZnO nanoparticles synthesized by modified polymer-network gel method / Y.H. Lu, M. Xu, L. X. Xu [et al.]// J. Nanopart. Res. – 2015. – V. 17. – P. 350-345.
21. Photochemical synthesis of ZnO/Ag<sub>2</sub>O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity // S. Ma, J. Xue, Y. Zhou [et. al.] / J. Mater. Chem. A. – 2014. – V.2, № 20. – P.7272-7280.
22. Facile synthesis and fine morphological tuning of Ag<sub>2</sub>O / M-J. Kim, Y-S. Chou, S.-H. Park [at. al.] // Cryst. Growth Des. – 2012. – V. 12, № 8. – P. 4180-4185.
23. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting / W. Wang, Q. Zhao, J. Dong, J. Li [et. al.] // Int. J. Hydr. Energy. – 2011. – V. 36, № 13. – P. 7374-7380.
24. Controlled oxidation state of silver oxide thin films deposited by an integrated anode layer ion source ion beam sputter module / C.-H. Chen, Y.L. Huang, K. Huang [et. al.] // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B. – 2017. – V. 412, № 1. – P. 41-45.

25. Structural and optical properties of chemical bath deposited silver oxide thin films: role of deposition time / A. C. Nwanya, P. E. Ugwuoke, B. A. Ezekoye [et. al.] // *Adv. in Mat. Sci. and Eng.* – 2013. – P. 450820.
26. Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver(I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid / Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa // *Chem. Mater.* — 2008. — V. 20, № 4 — P. 1254–1256.
27. Influence of high quality zinc oxide film and their photoelectrochemical performance / S.S. Shinde, P. S. Patil, R. S. Gaikwad [et al.] // *J. All. Compd.* – 2010. – V. 503. – P. 416-421.
28. Zhang X.G. Corrosion and electrochemistry of zinc / G.X. Zhang. – New York: Springer US, 1996. – 474 p.
29. Preparation and characterization of nanostructured ZnO thin film for photoelectrochemical splitting for water / M. Gupta, V. Sharma, J. Shrivastava [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – V. 32, №1. – P. 23-30.
30. Mahanti M. Ag-ZnO nanorods having enhanced emission and photocurrent properties/ M. Mahanti, D. Basak // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – P. 713-714.
31. Li Y. Structural, electronic, and optical properties of Ag-doped ZnO nanowires: first principles study / Y. Li, X. Zhao, W. Fan // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, № 9. – P. 3552–3557.
32. Enhanced UV photoresponse from heterostructured Ag-ZnO nanowires / D. Lin, H. Wu, W. Zhang [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 172103.
33. Hafnium dioxide as a passivating layer and diffusive barrier in ZnO/Ag Schottky junctions obtained by atomic layer deposition / T.A. Krajewski, G. Luka, S. Gierltowska [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 263502.

34. Gerischer H. Über das elektrochemische Verhalten von Kupfer-Gold-Legierungen und den Mechanismus der Spannungskorrosion / H. Gerischer, H. Rickert // Z. Metallkd. – 1955. – Bd. 46. – S. 681-689.
35. Tamman G. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung / G. Tamman // Z. Anorg. Chem. – 1919. – Bd. 107, №1. – S. 289-308.
36. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – М. : Metallurgiya, 1984. – 400 с.
37. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов / И.К. Маршаков – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1983. – 167 с.
38. Козадеров О.А. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов : монография / О.А. Козадеров, А.В. Введенский. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр « Научная книга », 2014. – 288 с.
39. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин [и др.] – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.
40. Forty A.J. A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid / A.J. Forty, P. Durkin // Phil. Mag. A. – 1980. – V. 42, №3. – P. 295-318.
41. Laurent J. Anodic dissolution of binary single phase alloys at subcritical potential / J. Laurent, D. Landolt // Electrochim. Acta. – 1991. – V. 36, №1. – P. 49-58.

42. Kolotyркин Y.M. The electrochemistry of alloys / Y.M. Kolotyркин // *Electrochim. Acta.* – 1980. – V. 25, №1. – P. 89-96.
43. A study of the kinetics and mechanism of brass dezincification by radiotracer and electrochemical methods / A.P. Pchel'nikov, A.D. Sitnikov, I.K. Marshakov [et. al.] // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26, №5. – P. 591-600.
44. Маршаков И.К. Селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков // *Соровский образовательный журнал.* – Т. 6, №4. – 2000. – С. 57-62.
45. Heusler K.E. Fundamental aspects of the corrosion of alloys / K.E. Heusler // *Corr. Sci.* – 1997. – V. 39, №7. – P. 1177-1191.
46. Wagner K. Dealloying below critical potential / K. Wagner, S.R. Brankovic, N. Dimitrov [et. al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144, №10. – P. 3545-3555.
47. Кутырев А.Е. Термодинамический расчет критических потенциалов селективного растворения сплавов в системах Ag-Au, Cu-Au / А.Е. Кутырев, Ю.Я. Андреев / *Защита металлов.* – 2007. – Т. 43, №2. – С. 152-159.
48. Андреев Ю.Я. Термодинамический расчет обогащения поверхности Cu,Au- и Ag,Au-сплавов золотом применительно к их селективному растворению / Ю.Я. Андреев, А.Е. Кутырев // *Защита металлов.* – 2004. – Т. 40, №3. – С. 272-276.
49. Pickering H.W. Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal / H.W. Pickering, C.Wagner // *J. Electrochem. Soc.* – 1967. – V. 114, №7. – P. 698-706.

50. Pickering H.W. Volume diffusion during anodic dissolution of a binary alloy / H.W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1968. – V. 115, №2. – P. 143-147.
51. Pickering H.W. On Preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential / H.W. Pickering, P.J. Byrne // J. Electrochem. Soc.– 1971. – V. 118, №2. – P. 209-215.
52. Козадеров О.А. Гетерогенное фазообразование и развитие поверхности при селективном растворении сплавов / О.А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 4. – С. 444-459.
53. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, №2. – С. 139-145.
54. Зайт В. Диффузия в металлах. Процессы обмена мест / В. Зайт. — М.: Издательство иностранной литературы, 1958. — 381 с.
55. Ateya B.G. The effects of potential and kinetic parameters on the formation of passivating noble metal rich surface layers during the selective dissolution of binary alloys / B.G. Ateya, H.W. Pickering // Corr. Sci. – 1996. – V. 38, №8. – P. 1245-1267.
56. Initiation and inhibition of dealloying of single crystalline Cu<sub>3</sub>Au (111) surfaces / A. Pareek, S. Borodin, A. Bashir [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 45. – P. 18264-18271.
57. Vajtai R. Springer handbook of nanomaterials / R. Vajtai. – New York : Springer, 2013. – 1234 p.

58. Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of  $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$  in alkaline media / I.R. Zamora-Garcia, A. Alatorre-Ordaz, J. G. Ibanez [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 111. – P. 268-274.
59. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б. П. Никольский и др. – 2-е изд., испр. – Москва-Ленинград : Химия, 1966. – Т. 3. – 1072 с.
60. Thedfort P.D. A potentiodynamic study of the electrolytic formation of AgO / P.D. Thedfort // *Electrochim. Acta.* – 1989. – V. 34. – P. 647-650.
61. Ambrose J. The electrochemical formation of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in KOH electrolyte / J. Ambrose, R.G. Barradas // *Electrochim. Acta.* – 1974. – V. 19, № 11. – P. 781-786.
62. Oxidation involving silver. VI. A study of the system  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-$  by potential sweep methods / T.G. Clarke, N.A. Hampson, J.B. Lee [et. al.] // *Ber. Buns. Phys. Chem.* – 1969. – V. 73, № 3. – P. 279-283.
63. Hampson N.A. The electrochemistry of oxides of silver – a short review / N.A. Hampson, J.B. Lee, J.R. Morley // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16, № 5. – P. 637-642.
64. The mechanism of silver(I) oxide formation on polycrystalline silver in alkaline solution. Determination of nucleation and growth rates / C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara [et. al.] // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35, № 2. – P. 489-496.
65. Jovic B.M. Electrochemical formation and characterization of  $\text{Ag}_2\text{O}$  / B.M. Jovic, V.D. Jovic // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2004. – V. 69, № 2. – P. 153-166.

66. Burstein G.T. Anodic behaviour of scratched silver electrodes in alkaline solution / G.T. Burstein, R.C. Newman // *Electrochim. Acta.* – 1980. – V. 25, № 8. – P. 1009-1013.
67. In situ Raman spectroscopy studies of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes / E.R. Savinova, P. Kraft, B. Pettinger // *J. Electroanal. Chem.* — 1997. — V. 430, №1-2. — P. 47-56.
68. Оше Е.К. Исследование анодного окисления и пассивации серебра в растворе методом фотоэлектрической поляризации / Е.К. Оше, И.Л. Розенфельд // *Электрохимия.* – 1968. – Т. 4, № 5. – С. 610-613.
69. Hepel M. Study of the initial stages of anodic oxidation of polycrystalline silver in KOH solutions / M. Hepel, M. Tomkievich // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 31, № 6. – P. 1288-1294.
70. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides — II. / R.S. Perkins, B.V. Tilak, B.E. Conway [et. al.] // *Electrochim. Acta.* – 1972. – V. 17, № 8. – P. 1471-1489.
71. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides — I / B.V. Tilak, R.S. Perkins, H.A. Kozłowska [et. al.] // *Electrochim. Acta.* – 1972. – V. 17, № 8. – P. 1447-1469.
72. Cheng Y. Electrochemical behavior and reduction mechanism of high valence silver oxide in alkaline solution / Y. Cheng, Y. Manning, Z. Jiang // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2007. – V. 10. – P. 5-8.
73. Волькенштейн Ф.Ф. О фотоэлектрической поляризации окисной пленки на металле. II. Случай «толстой пленки» / Ф.Ф. Волькенштейн, В.В. Малахов // *Ж. физич. химии.* – 1975. – № 12. – С. 3161-3164.

74. Hecht D. An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver / D. Hecht, P. Borthen, H. Strehblow // Surf. Sci. – 1996. – V. 365. – P. 263-277.
75. Wang T. Investigation of in-situ polymerization synthesized carbon-coated zinc oxide as anode material for Zn/ Ni secondary battery / T. Wang, Z. Zhang, H. Cheng, Z. Tian // Int. J. Hydr. Energy. – 2021. – V. 46, № 51. – P. 25790-25799.
76. Abd El Aal E.E. Limits determination of toleration of aggressive anions by a certain passivator on zinc surface / E.E. Abd El Aal // Corr. Sci. – 2008. – V. 50, № 1. – P. 47-54.
77. Hull M.N. The Anodic behavior of zinc electrodes in potassium hydroxide electrolytes / M.N. Hull, J.E. Ellison, J.E. Toni // J. Electrochem. Soc. – 1970. – V. 117, № 2. – P. 192-198.
78. Aurian-Blajeni B. Passive zinc electrodes: application of the effective medium theory / B. Aurian-Blajeni, M. Tomkiewicz // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132, № 4. – P. 869-870.
79. Подгорнова Л.П. О растворении меди и цинка в фосфатных растворах / Л.П. Подгорнова, Ю.И. Кузнецов, С.В. Гаврилова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – 217 с.
80. Кузнецов Ю.И. Ингибирование растворения меди и цинка в 5(6)-нитробензимидазолами в фосфатных растворах / Ю.И. Кузнецов, Л.П. Подгорнова // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 76-82.
81. Резайте В. Природа потенциала неполяризованного цинкового электрода в цинкатных растворах / В. Резайте, Л. Дереш // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 368-372.

82. Протасова И.В. Особенности растворения цинка при анодной поляризации в растворах гидроксида натрия / И.В. Протасова, Л.А. Недобежкина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 91-100.
83. Revisiting zinc passivation in alkaline solutions / S. Thomas, I.S. Cole, M. Sridhar [et. al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 97. – P. 192-201.
84. Dirkse T.P. The anodic behavior of zinc in aqueous KOH solution – II. Passivation experiments using linear sweep voltammetry / T.P. Dirkse, N.A. Hampson // *Electrochim. Acta.* – 1972. – V. 17, № 3. – P. 387-394.
85. Strehblow H.-H. Passivity of metals studied by surface analytical methods, a review / H.-H. Strehblow // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 212. – P. 630-648.
86. Праттон М. Введение в физику поверхности. / М. Праттон. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика» – 2000. – 256 с.
87. Окисление металлов: в 2 т. / под ред. Бенара Ж., перевод с франц. – Т. 1. Теоретические основы. – Москва: Металлургия, 1968. – 499 с.
88. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотоэлектрохимические свойства : монография / А.В. Введенский, С.Н. Грушевская, Д.А. Кудряшов [и др.]. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга». – 2016. – 296 с.
89. Vaugh L.M. Passivation of zinc in concentrated alkaline solution – II. / L.M. Vaugh, A.R. Baikie // *Electrochim. Acta.* – 1985. – V.30, № 9. — P. 1173-1183.
90. Серебро и его сплавы / В.М. Денисов [и др.]. – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – 184 с.

91. Биркс Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – Москва : Металлургия, 1987. – 187 с.
92. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. – Москва : Металлургия, 1968. — 314 с.
93. Мень А.Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. – Ленинград : Химия, 1973. – 224 с.
94. Лепинских Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – Москва : Наука, 1979. – 116 с.
95. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках / Б.И. Болтакс. – Москва : Физматгиз, 1961. – 462 с.
96. Influence of ball milling on the oxidation behavior of Ag-Zn alloy powders / D.Q. Yi, C.P. Wu, S. Goto // *Materials and corrosion*. — 2010. — V. 61, №7. — P. 590-598.
97. Zhou P. Interactions between elemental components during the dealloying of Cu-Zn alloys / P. Zhou, J.W. Erning, K. Ogle // *Electrochim. Acta*. – 2019. – V. 293. – P. 290-298.
98. Pickering H.W. Formation of new phases during anodic dissolution of Zn-rich Cu-Zn alloys / H.W. Pickering // *J. Electrochem. Soc.* – 1970. – V. 117. – P. 8-15.
99. The anodic dissolution of copper alloys: pure copper in synthetic tap water / P. Zhou, M.J. Hutchison, J.R. Scully [et. al.] // *Electrochim. Acta*. – 2016. – V. 191. – P. 548-557.

100. Pickering H.W. Partial currents during anodic dissolution of Cu-Zn alloys at constant potential / H.W. Pickering, P.J. Byrne // J. Electrochem. Soc. – 1969. – V. 116. – P. 1492-1496.
101. Chao C.Y. A point defect model for anodic passive films I. Film growth kinetics / C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald / J. Electrochem. Soc. – 1981. — V. 128, №6. — P. 1187-1194.
102. Lin L.F. A point defect model for anodic passive films II. Chemical breakdown and pit initiation / L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald / J. Electrochem. Soc. — 1981. — V. 128, №6. — P. 1194-1198.
103. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
104. Гуревич Ю.Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. – М. : Наука, 1983. – 312 с.
105. Gartner W.W. Depletion-layer photoeffects in semiconductors / W.W. Gartner // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 116, № 1. – P. 84-87.
106. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Ч. I. Фототок / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, О. Олалекан [и др.] // Физикохимия поверхности и защита. материалов – 2009. – Т. 45, №5. – С. 451-460.
107. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников / В.А. Батенков. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.
108. Мямлин В.А. Электрохимия полупроводников / В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. – М.: Наука, 1965. – 388 с.

109. Кудряшов Д.А. Определение некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag(I) по данным спектроскопии фотопотенциала / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, №6. – С. 652-661.
110. Klingshirn C.F Zinc oxide. From fundamental properties towards novel applications / C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag [et. al.] – Berlin: Springer, 2010. – 374 p.
111. Photolysis of diazo dye in solutions and films containing zinc and silver oxides / O. V. Istomina, S. K. Evstropiev, E. V. Kolobkova [et. al.] // Optics and Spectroscopy. – 2018, V. 124, №6.– P. 774-778.
112. Nirupama S. Nanocrystalline  $Zn_{1-x}Ag_xO_y$  thin films evolved through electrodeposition for photoelectrochemical splitting of water / S. Nirupama, S. Choudhary, S. Upadhyay // J. Solid State Electrochem. – 2014. – V. 18, № 2. – P. 523-533.
113. Hsu Y. Enhanced photoelectrochemical properties of ternary  $Zn_{1-x}Cu_xO$  nanorods with tunable band gaps for solar water splitting / Y. Hsu, C. Lin // Electrochim. Acta. – 2012. – V. 74. – P. 73-77.
114. Pearson W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. — London: Pergamon Press, 1958. – 1044 p.
115. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 22 с.
116. Forty A.J. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys / A.J. Forty // Gold. Bull. – 1981. – V. 14, № 1. – P. 25-35.

117. Козадеров О.А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов / О.А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 6-21.
118. Roughness parameters / E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud [et. al.] // J. Mater. Process. Technol. – 2002. – V. 123, № 1. – P. 133-145.
119. Brodie B. Calculus of chemical operation / B. Brodie // Phil. Trans. Roy. Soc.— 1866. — V. 156. – P. 781.
120. Gordon P. Übereinstimmung der formeln der chemie und der invariantentheorie / P. Gordon, W. Alexejeff // Zeit Phys. Chem. — 1900. — Bd. 35. – S. 610.
121. Balandin A. Directions of reactions of decomposition and condensation / A. Balandin // Acta Physicochimica U.R.S.S. — 1935. — V. 2. – P. 345.
122. Sylvester J. On an application of the new atomic theory to the graphical representation of the invariants and covariants of binary quantics, with three appendices/ J. Sylvester // Amer. J. Math. — 1878. — V. 1. – P. 64-104.
123. Wiener H. Structural determination of paraffin boiling points / H. Wiener // J. Am. Chem. Soc.— 1947. — V. 69, №1. — P. 17-20.
124. Randic M. Characterization of molecular branching / M. Randic // J. Am. Chem. Soc.— 1975. — V. 97, №1. – P. 6609-6615.
125. McCafferty E. Graph theory and binary alloys passivated by nickel / E. McCafferty // Corr. Sci. – 2005. – V. 47, № 7. – P. 1765-1777.
126. A percolation theory for designing corrosion-resistant alloys / Y. Xie, D.M. Artymowicz, P.P. Lopes [et. al.] // Nat. Mat. – 2021. – V. 20. – P. 789-793.

127. Balaban A. Topological indices based on topological distances in molecular graphs / A. Balaban // *Pure and Applied Chemistry*. – 2009. – V.55, №2. – P. 199-206.
128. Devillers J. Topological indices and related descriptors in QSAR and QSPAR // J. Devillers, A.T. Balaban. – CRC Press, 2000. – 811 p.
129. Dobrynin A. A. Wiener index of trees: theory and applications / A. A. Dobrynin, R. C. Entringer, I. Gutman // *Acta Appl. Math.* — 2001. — V. 66, №3. – P. 211-249.
130. Wiener numbers of dendrimer / I. Gutman, Y.N. Yeh, S. L. Lee [et. al.] // *Comm. Math. Chem.* – 1984. – V. 30, № 1. – P. 103-115.
131. Носов Ю.Л. Индекс Винера максимальных внешнеплоских графов / Ю.Л. Носов // *ПДМ*. – 2014. – Т. 26, № 4. – С. 112-122.
132. Knor M. Mathematical aspects of Wiener index / M. Knor, R. Škrekovski, A. Tepuh // *Ars. Math. Cont.* – 2016. – V. 11, № 2. – С. 327-352.
133. Кинг Р. Химические приложения топологии и теории графов / Р. Кинг. — М.: Мир, 1987. — 560 с.
134. Bonchev D. An approach to the topological modelling of crystal growth / D. Bonchev, O. Mekenyan, H. Fritsche // *J. Cryst. Growth*. – 1980. – V. 49, № 1. – P. 90-96.
135. Soltes L. Transmission in graphs: a bound and vertex removing / L. Soltes // *Math. Slovaca*. – 1991. – V. 41, №1. – P. 11-16.
136. Уилсон Р. Введение в теорию графов / Р. Уилсон. — М-СПб.: Диалектика, 2019. — 239 с.

137. Gawron T.R. Site percolation threshold of FCC lattice / T.R. Gawron, M. Cieplak // *Acta Physica Polonica A*. – 1991. – V. 80, №3. – P. 461-464.
138. Galam S. Universal formulas for percolation thresholds / S. Galam, A. Mauger // *Phys. Rev. E*. – 1996. – V. 53, № 3. – P. 2177-2181.
139. Kummerfeld J.K. The densest packing of AB binary hard-sphere homogeneous compounds across all size ratios // J.K. Kummerfeld, T.S. Hudson, P. Harrowell // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – V.112, № 35. – P. 10773-10776.
140. He D. Two-dimensional percolation and cluster structure of the random packing of binary disks / D. He, N.N. Ekere, L. Cai // *Phys. Rev. E*. 2002. – V. 65, №6. – P. 061304.
141. Scott G.D. The density of random close packing of spheres / G.D. Scott, D.M. Kilgour // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1969. – V.2. – P. 863-866.
142. Бондарева Т.П. Компьютерное моделирование структуры случайной упаковки систем сферических частиц / Т.П. Бондарева // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: экономика, информатика*. – 2013. – Т. 25, № 1-1. – С. 78-85.
143. German R.M. Coordination number changes during powder densification / R.M. German // *Powder Tech.* – 2014. – V. 253. – P. 368-376.
144. Gotoh K. Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres / K. Gotoh, J.L. Finney // *Nature*. – 1974. – V. 252. – P. 202-205.
145. Critical states and phase diagram in the packing of uniform spheres/ K.J. Dong, R.Y. Yang, R.P. Zou [et. al.] // *Europhysic. Lett.* – 2009. – V. 86, №4. – P. 46003.

146. Powell M.J. Site percolation in randomly packed spheres / M.J. Powell // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 20, №10. – P. 4194-4198.
147. Ziff R.M. Percolation of disordered jammed sphere packings / R.M. Ziff, S. Torquato / *J. Phys. A: Math. Theor.* – 2017. – V. 50, №8. – P. 085001.
148. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю.Ю. Тарасевич. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 112 с.
149. Scher H. Critical density in percolation processes / H. Scher, R. Zallen // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53. – P. 3759-3761.
150. Marck S.C. Percolation threshold and universal formulas / S.C. Marck // *Phys. Rev. E.* — 1997. — V.55, №2. — P. 1514-1517.
151. Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. Атомно-кристаллическое строение, свойства и методы рентгенографического исследования / А. Гинье. — М.: Иностранная литература, 1962. — 158 с.
152. Кан Р.У. Физическое металловедение. Том 1. Атомное строение металлов и сплавов / Р. У. Кан, П. Хаазен. — М.: Металлургия, 1987. — 640 с.
153. Крапошин В.С. Первопринципные расчеты электронного строения спиновых стекол Pd-Mn и Cu-Mn: кластеры марганца и гигантский магнитный момент / В.С. Крапошин, Д.И. Сажанов, П.В. Бочаров // *Наука и образование: МГТУ им. Н.Э. Баумана.* – 2012. № 3. – P. 1-4.
154. The relationship between dealloying and transgranular stress-corrosion cracking of Cu-Zn and Cu-Al Alloys / K. Sieradzki, J.S. Kim, A.T. Cole [et. al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134, № 7. – P. 1635-1635.

155. Birss V.I. The kinetics of anodic formation and reduction of phase silver film on silver in aqueous sulphide solutions / V.I. Birss, G.A. Wright // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26, № 12. – P. 1809-1817.
156. Кузнецова Т.А. Анодное растворение Ag, Au-сплавов на основе серебра при потенциалах образования  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$ : дис. ... канд. хим. наук / Т.А. Кузнецова. – Воронеж, 2002. – 214 с.
157. Procaccini R. Copper and brass aged at open circuit potential in slightly alkaline solutions / R. Procaccini, M. Vazquez, S. Cere // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54, № 28. – P. 7324-7329.
158. Кудряшов Д.А. Анодное формирование и свойства нанопленок оксида  $\text{Ag(I)}$  на поли-, монокристаллах серебра и  $\text{Ag,Au}$ -сплавах: дис. ... канд. хим. наук / Д.А. Кудряшов. – Воронеж, 2008. – 193 с.
159. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V.I. Vasil'eva, N.A. Kranina, M.D. Malykhin [et. al.] // *J. Surf. Invest. X-ray. Synchr. and Neutr. Tech.* – 2013. – V. 7, № 1. – P. 144-153.
160. Dies K. Kupfer und kupferlegierungen in der technik / K. Dies – Berlin : Springer, 1967. – 858 s.
161. Staikov G. Electrocrystallization in nanotechnology / G. Staikov – Darmstadt: Wiley, 2007. – P. 279.
162. Rodriguez J.A. Interaction of zinc with transition-metal surfaces: electronic and chemical perturbation induced by bimetallic bonding / J.A. Rodriguez, M. Kuhn // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 381-389.
163. Формирование оксидов на меди в щелочном растворе и их фотоэлектрохимические свойства / С.В. Ганжа, С.Н. Максимова,

С.Н. Грушевская [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 164-175.

164. Кудряшов Д.А. Фотополяризация в анодном оксиде  $\text{Ag}_2\text{O}$  на серебре при УФ-облучении / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 2. – С. 141-149.
165. Кудряшов Д.А. Разделение парциальных токов ионизации серебра, анодного образования и химического растворения оксида  $\text{Ag(I)}$  методом многоциклической хроноамперометрии ВДЭсК / Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский // Защита металлов. – 2008. – Т.44.– С. 321-329.
166. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б. П. Никольский и др. – 2-е изд., испр. – Москва-Ленинград : Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с.
167. Jiang Z. Y. Semiconductor properties of  $\text{Ag}_2\text{O}$  film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution / Z. Y. Jiang, S. Y. Huang, B. Qian // Electrochim. Acta. – 1994. – V. 39, № 16. – P. 2465-2470.