

На правах рукописи



Муртазин Максим Мансурович

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВО "ВГУ")

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Грушевская Светлана Николаевна

Официальные оппоненты: **Гамбург Юлий Давидович**
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория
строения поверхностных слоев, ведущий
научный сотрудник

Гапанович Михаил Вячеславович

кандидат химических наук,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской академии наук
(ИПХФ РАН), группа полупроводниковых и
композиционных наноматериалов отдела
нанофотоники, руководитель группы, старший
научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования Южный федеральный
университет, г. Ростов-на-Дону.**

Защита состоится 23 июня 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 по химическим наукам в Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан 26 апреля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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.

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.

Практическая значимость работы. Предложен электрохимический способ получения наноразмерного оксида Ag(I) с контролируемыми структурными, оптическими и морфологическими параметрами путем анодного окисления сплавов системы 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.

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 Ag(I) на гомогенных сплавах системы 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 Zn-Ag приводит к росту концентрации донорных дефектов в структуре анодно сформированного оксида Ag(I), сопровождающегося уменьшением максимального фототока и протяженности области пространственного заряда.

Степень достоверности и апробация результатов работы.

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).

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.

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.

Соответствие диссертации научной специальности. Научные положения диссертации соответствуют научной специальности 1.4.6 – электрохимия.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность работы, приведены цели и задачи работы, методология и методы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы

В первой главе приводятся сведения о свойствах объектов исследования и областях их практического применения. Анализируются закономерности электрохимического поведения металлов и сплавов в условиях анодного оксидообразования. Рассматривается возможность применения фотоэлектрохимических исследований для определения структурно-зависимых свойств анодно формируемых оксидов. Подчеркивается роль химического состава и энергетического состояния поверхностной зоны сплава, измененного за счет СР электроотрицательного компонента. Данные факторы способны значительно повлиять как на кинетику оксидообразования на сплавах, так и на структурно-морфологические свойства анодно формируемых оксидных слоев. Предполагается, что выявление подобного рода зависимостей позволит сделать заключение о преобладающем маршруте анодного формирования оксида.

Глава 2. Методика эксперимента

Рабочие электроды с горизонтально ориентированной поверхностью изготовлены из поликристаллического серебра, а также поликристаллических сплавов системы Zn-Ag с концентрацией цинка до 30 ат.%. Для получения сплавов серебро и цинк (99,99 масс.%) выдерживались в вакуумированных кварцевых ампулах в течение двух часов при температуре 1000 °С с последующим отжигом и быстрым охлаждением. Рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Empyrean B.V.)¹ позволили определить фазовый состав сплавов (α -фаза), параметр решетки и размеры кристаллитов (табл. 1).

¹ Центр коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Таблица 1.

Концентрация цинка в сплаве N_{Zn} , обозначения электродов, параметр решетки сплавов a и размеры кристаллитов d по данным рентгеновской дифрактометрии

N_{Zn} , ат. %	5	10	15	20	30
Обозначение	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
a , Å	4,08	4,07	4,06	4,05	4,03
d , Å	328	276	247	222	204

Морфология поверхности образцов и элементный состав до и после электрохимических измерений контролировались с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, совмещенного с системой микроанализа INCA Energy 250 (Oxford Instruments)¹. Микрошероховатость поверхности контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47PRO¹ в полуконтактном режиме сканирования (кантилевер HA_NC).

Растворы с pH 2,16 (0,01 М HNO₃ + 0,09 М KNO₃) и pH 12,89 (0,1 М KOH) приготовлены из химически чистых реактивов на бидистиллированной воде и деаэрированы барботажем химически чистого аргона.

В растворе с pH 2,16 проводили предварительную модификацию поверхности сплава путем СР цинка при заданном потенциале в течение 60 с для создания определенного уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя, повышенного по сравнению с равновесным.

В растворе с pH 12,89 исследовали процесс анодного оксидообразования на сплавах без предварительной модификации (с равновесной концентрацией вакансий), а также после анодной модификации (с повышенным уровнем структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя).

Электрохимические исследования выполнены с помощью потенциостата IPC-Compact (изготовлен в Институте физической химии и электрохимии РАН, Москва) в трехэлектродной ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами. Все потенциалы в работе даны в шкале стандартного водородного электрода. Плотности тока и заряда рассчитаны на единицу геометрической поверхности электрода.

Измерения полного импеданса границы электрод/раствор осуществлялись при помощи комплекса FRA, совмещенного с потенциостатом IPC-Compact. Измерение фототока и фотопотенциала проведены с использованием потенциостата Compact-2015 PhotoEdition (изготовлен в Санкт-Петербургском национальном исследовательском академическом университете им. Ж.И. Алферова РАН). Для освещения электрода в импульсном режиме использованы свержяркие квазимонохроматические светодиоды. Плотность потока светового излучения Φ_0 поддерживалась постоянной и равной $1,65 \cdot 10^{14}$ фотон $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$.

Экспериментальные результаты статистически обрабатывали, используя методику малых выборок на доверительном уровне 0,95.

¹ Центр коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

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

Для описания кристаллической структуры селективно растворяющегося бинарного сплава привлечен графо-теоретический метод. Предполагается, что применение теории графов к процессу селективного растворения сплава позволит, на уровне первого приближения, выявить зависимость стабильности кристаллической решетки от количества и характера распределения вакансий по ее поверхности и объему. Согласно основным положениям для построения графической модели атомы в узлах кристаллической решетки сплава представляются дискретными точками (вершины графа), а связи между ними – линиями (ребра графа). Начальными условиями считается бездефектная кристаллическая решетка сплава, причем атомы электроотрицательного А и электроположительного В компонентов неразличимы. Процесс СР моделируется путем исключения некоторого числа вершин, отвечающего атомной доле компонента А в сплаве N_A . Вместе с вершиной удаляются прилегающие к ней ребра графа.

Моделирование и расчеты проведены с помощью системы компьютерной алгебры Wolfram Mathematica. В качестве исходного используется 2D-граф, представляющий поверхность ГЦК решетки или 3D-графы, представляющие объем ГЦК и примитивной кубической решетки. После удаления определенного количества вершин, отвечающего N_A , как в 2D-, так и в 3D-графе образуются довольно обширные области дефектности (рис. 1).

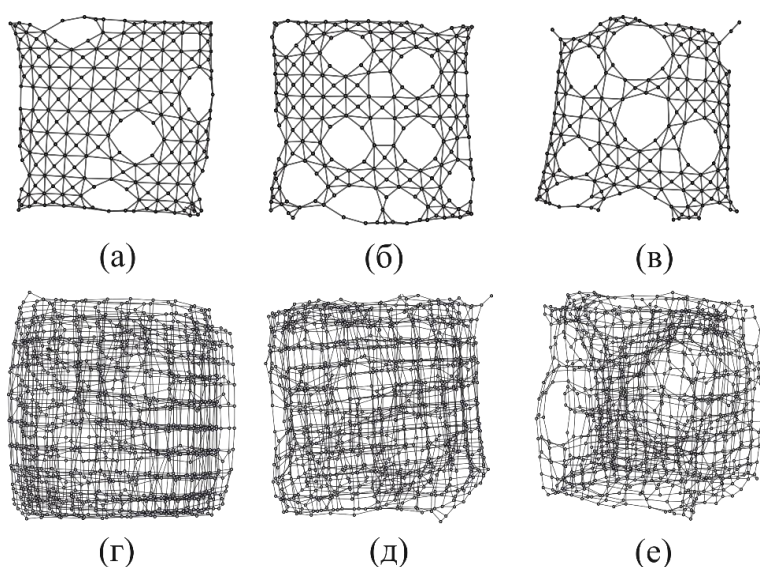


Рис. 1. Изображения 2D- (а, б, в) и 3D-графа (г, д, е) после удаления количества вершин, отвечающего атомной доле $N_A = 5$ (а, г), 10 (б, д) и 15 ат.% (в, е)

Для количественной характеристики стабильности химических структур рассчитывается индекс Винера на основе матрицы расстояний: $W = 0,5 \sum d_{ij}$, где d_{ij} – число ребер, кратчайшим путем соединяющих вершины i и j . Для всех рассматриваемых графов W линейно снижается с ростом N_A , что указывает на уменьшение суммарного числа связей, а значит, на уменьшение разветвленности и стабильности структуры.

Еще одна характеристика стабильности структуры – вероятность связности q , представляющая отношение количества комбинаций, приводящих к построению связных графов, к общему количеству возможных комбинаций. Для всех моделируемых структур наблюдается S-образный характер снижения вероятности связности с ростом количества удаленных вершин (рис. 2).

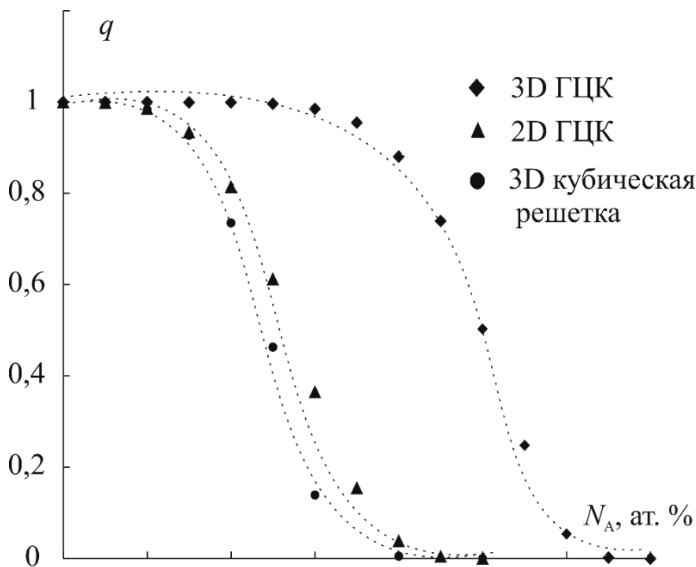


Рис. 2. Вероятность связности в 2D- и 3D-графах

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.%. 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.%.

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 характере зависимости вероятности связности от N_A является именно степень вершин, или координационное число, которое в примитивной кубической и ГЦК-решетке принимает значения $k = 6$ и $k = 12$. В таком случае при оценке стабильности кристаллической структуры необходим учет взаимного расположения атомов в пространстве и их размеров. Основным параметром при этом является плотность упаковки p , составляющая 0,74 для ГЦК-структуры индивидуального компонента. Значения порядка $p > 0,7$ характерны для упорядоченных упаковок с высокими координационными числами, достигающими 12. Упаковки с параметрами $p \approx 0,5 \div 0,65$ и $k \approx 3 \div 9$ относят к случайным. Плотность упаковки определяет предел стабильности кристаллической структуры, или порог перколяции p_c^1 :

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

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

Для оценки по (1) порога перколяции неупорядоченных структур, содержащих различное количество удаленных узлов решетки, вначале рассчитана плотность упаковки p для примитивной кубической и ГЦК решеток. Для этого плотность бездефектной упорядоченной структуры умножена на мольную долю узлов, не занятых вакансиями. Рассчитанная плотность упаковки линейно снижается с ростом количества удаленных из графа вершин (табл. 2). Далее, с учетом независимости критического индекса $\beta = p \cdot p_c$ от структуры решетки, рассчитан порог перколяции, и по (1) – координационное число для неупорядоченных структур с концентрацией вакансий N_A от 0 до 50 ат.%.

¹Galam S. Universal formulas for percolation thresholds / S. Galam, A. Mauger // Phys. Rev. E. – 1996. – V. 53, № 3. – P. 2177-2181.

Таблица 2.

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 ¹	0,1980 ¹	12 ¹	0,5235 ¹	0,3116 ¹	6 ¹
10	0,6664	0,2200	9,79	0,4719	0,3457	5,22
20	0,5924	0,2475	8,26	0,4195	0,3889	4,49
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

Оказалось, что координационное число в ГЦК-структуре снижается примерно от 12 до 6 с ростом N_A от 0 до 30 ат.% (табл. 2), что формально соответствует переходу от упорядоченной к случайной упаковке и потере стабильности. Дополнительным тому подтверждением служит кластерный подход к описанию 3D-структур. Обнаружено, что при концентрации вакансий $N_A = 20$ ат.% в ГЦК-структуре формируется единый перколяционный кластер, занимающий практически все пространство кристаллической решетки.

В целом, топологический подход прогнозирует потерю стабильности при концентрации вакансий 20-30 ат.% в зависимости от типа решетки. Сплавы системы Zn-Ag, кристаллизующиеся в ГЦК-решетке и 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

Анодное оксидообразование осуществлялось в щелочных растворах на сплавах Zn-Ag с различной концентрацией структурно-вакансионных дефектов в поверхностном слое. Для создания определенной концентрации сверхравновесных вакансий проводилась предварительная анодная модификация сплавов Zn-Ag за счет контролируемого по потенциалу и заряду СР цинка в кислой среде. Рост потенциала СР $E_{СР}$ приводит к увеличению коэффициента диффузии цинка D_{Zn} и концентрации сверхравновесных вакансий N_{\square} , то есть к увеличению структурной дефектности поверхностного слоя сплава (табл. 3). Однако с ростом исходной концентрации цинка в сплаве наблюдается снижение D_{Zn} и N_{\square} . В целом концентрация вакансий не превышает границы стабильности ГЦК-структуры $N_A = 20$ ат.%, определенной в главе 3.

Циклические вольтамперограммы, полученные в 0,1 М КОН на сплавах без предварительной анодной модификации, характеризуются наличием двух анодных (А1, А2) и двух отвечающих им катодных (С1, С2) максимумов (рис. 3а). Согласно термодинамическим оценкам и данным литературы, пики А1 и К1 отвечают процессам образования и восстановления оксида Ag(I), пики А2 и К2 – процессам образования и восстановления оксида Ag(I). С ростом N_{Zn} потенциал

¹Galam S. Universal formulas for percolation thresholds / S. Galam, A. Mauger // Phys. Rev. E. – 1996. – V. 53, № 3. – P. 2177-2181.

пика А1 уменьшается; потенциал пика формирования А2 не меняется. В более узком диапазоне потенциалов (рис. 3б) на сплаве Ag30Zn удается наблюдать небольшой предпик А0, характеризующий формирование адсорбционного слоя AgOH. Роль структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава проявляется в том, что с ростом E_{CP} потенциал максимума А1 увеличивается, а плотность тока в максимуме уменьшается (на рисунках не представлено).

Сплав	$E_{CP}, \text{В}$		$D_{Zn} \cdot 10^{18}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$N_{\square} \cdot 10^4, \text{ат.}\%$
	E_1	E_2		
Ag10Zn	E_1	0,41	13	4
	E_2	0,51	17	6
	E_3	0,61	21	8
Ag20Zn	E_1	0,40	2	0,3
	E_2	0,50	2	0,4
	E_3	0,60	5	0,9
Ag30Zn	E_1	0,40	1	0,1
	E_2	0,50	1	0,1
	E_3	0,60	3	0,4

Таблица 3.
Коэффициенты диффузии D_{Zn} ,
и концентрация
сверхравновесных вакансий N_{\square}
на сплавах Zn-Ag,
подвергнутых анодному
растворению в 0,01 М HNO_3 +
0,09 М KNO_3 при различных
потенциалах E_{CP}

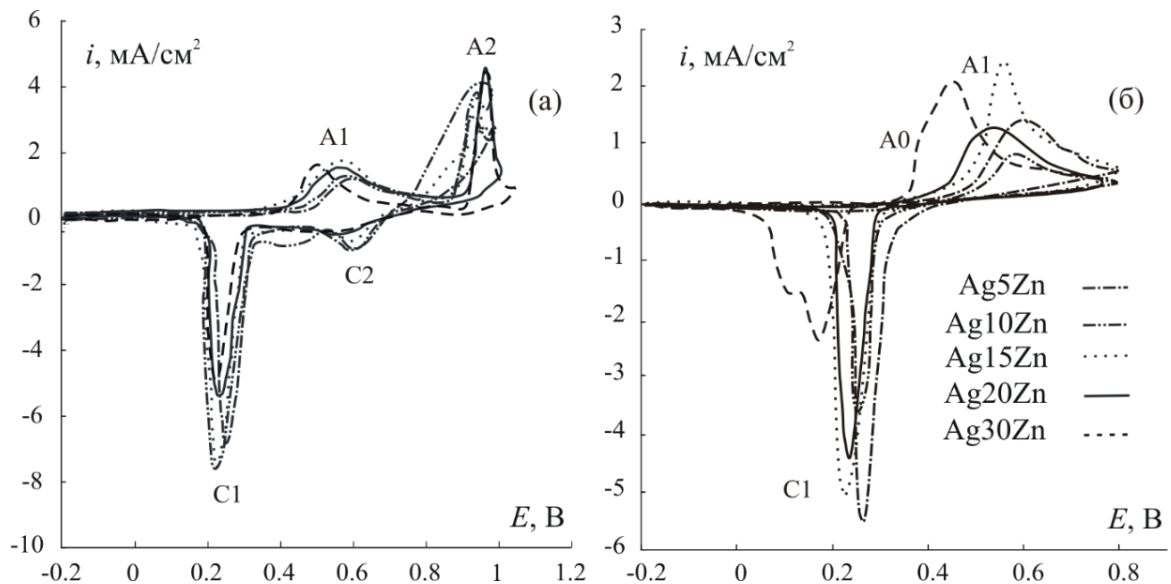


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Zn-Ag сплавов в 0,1 М КОН в широкой области потенциалов (а) и в области потенциалов образования и восстановления оксида Ag(I) (б)

Потенциостатическое формирование оксидов Ag(I) осуществлялось в щелочном растворе при потенциалах, отвечающих максимуму А1 на анодной вольтамперограмме каждого сплава (рис. 4а). На хроноамперограммах всех исследованных сплавов, как без предварительного СР, так и после СР (рис. 4б), удается выделить линейные участки в коттрелевых координатах, свидетельствующих о диффузионных ограничениях анодного процесса.

Независимость токов от гидродинамического режима позволяет сделать вывод о том, что контролирующий массоперенос локализован в твердой фазе растущего оксида. Наличие двух линейных участков позволяет предположить наличие подслоя AgOH, поверх которого формируется оксид Ag(I).

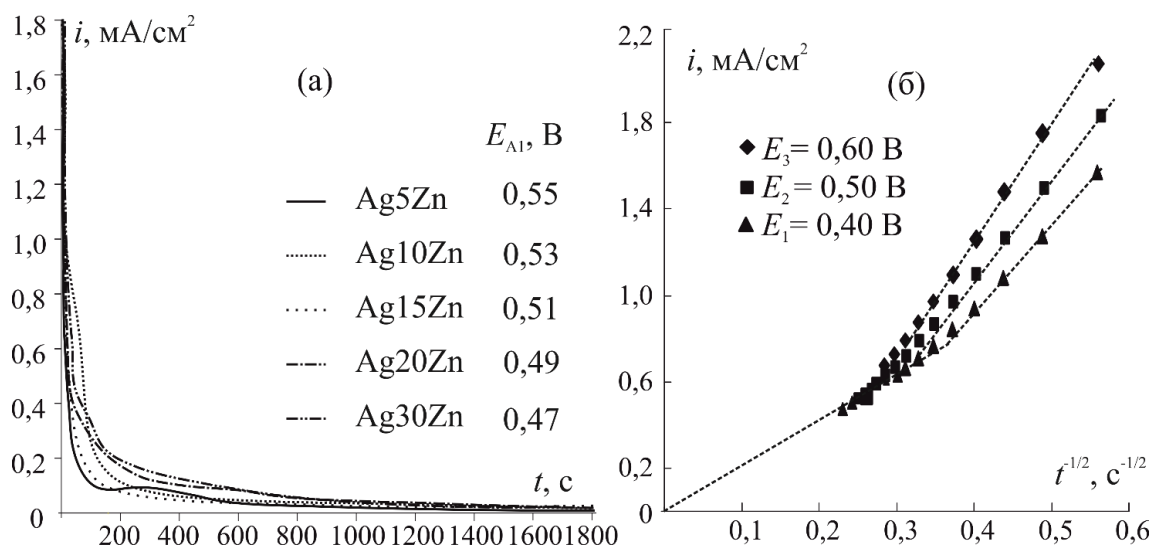


Рис. 4. Хроноамперограммы сплавов Zn-Ag в 0,1 М КОН без предварительного СР (а) и сплава Ag30Zn после СР в коттрелевых координатах (б)

Эффективные константы массопереноса, рассчитанные как углы наклона линейных участков, увеличиваются с ростом концентрации цинка в сплаве (табл. 4). Наиболее четко эта тенденция проявляется для первого линейного участка, характеризующего подслоем AgOH. Увеличение эффективной константы свидетельствует о некотором облегчении массопереноса, что может быть связано с увеличением дефектности (или пористости) оксидных пленок.

Сплав	E_{CP} , В		AgOH	Ag ₂ O
	E_1	E_2		
Ag10Zn	E_1	0,41	1,8	2,0
	E_2	0,51	2,8	3,6
	E_3	0,61	2,4	2,8
Ag20Zn	E_1	0,40	4,0	3,0
	E_2	0,50	3,1	2,6
	E_3	0,60	3,2	2,4
Ag30Zn	E_1	0,40	3,7	2,3
	E_2	0,50	4,4	3,3
	E_3	0,60	5,3	4,5

Таблица 4.

Эффективные константы массопереноса k (mA c^{1/2}cm⁻²) в пленках AgOH и Ag₂O, анодно сформированных на Zn-Ag сплавах после СР

Информация о морфологических особенностях формирующихся анодных пленок получена из результатов сканирующей электронной микроскопии (рис. 5а). Оксид серебра представлен частицами сферической формы. Диаметр частиц на сплавах составляет 10-25 нм (рис. 5б), что заметно меньше по сравнению с частицами, сформированными на серебре (~35 нм).

Дополнительная информация о микрошероховатости поверхности сплавов после процесса СР и дальнейшего оксидообразования получена по результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ). Математическая обработка 3D-изображений (рис. 6) показывает, что фактор шероховатости, составляющий 1,04 и 1,03 для полированных поверхностей сплавов Ag15Zn и Ag30Zn, после СР увеличивается до 1,1 и 1,4 соответственно.

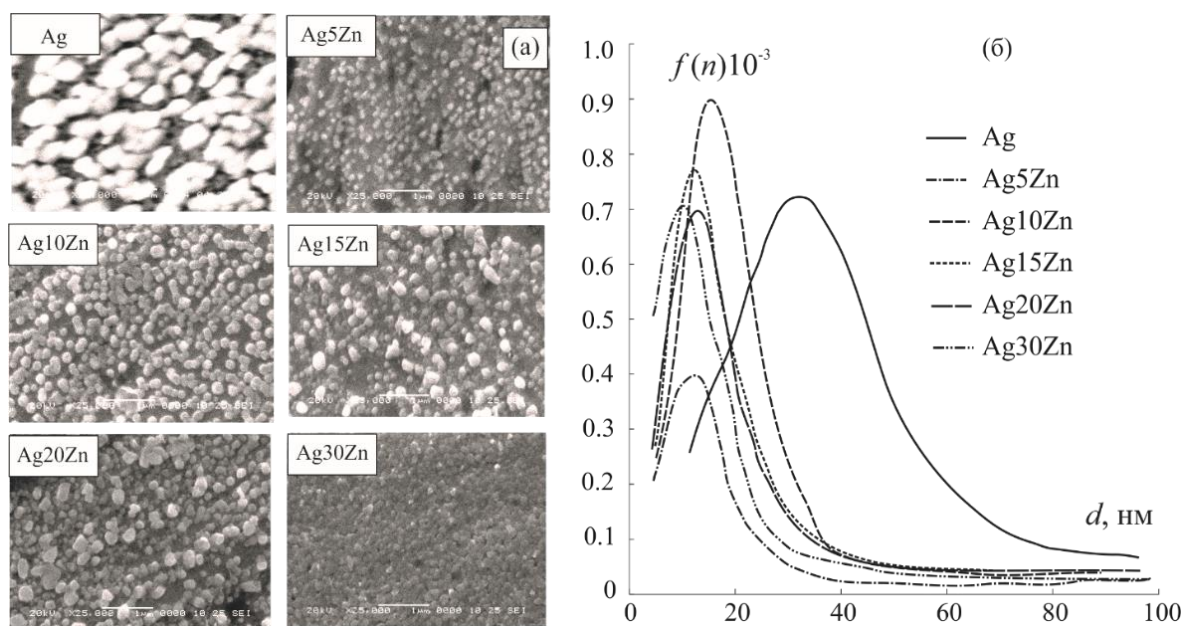


Рис. 5. СЭМ-изображения оксида Ag(I), сформированного на серебре и сплавах Zn-Ag (а), функция распределения частиц оксида Ag(I) по размерам (б)

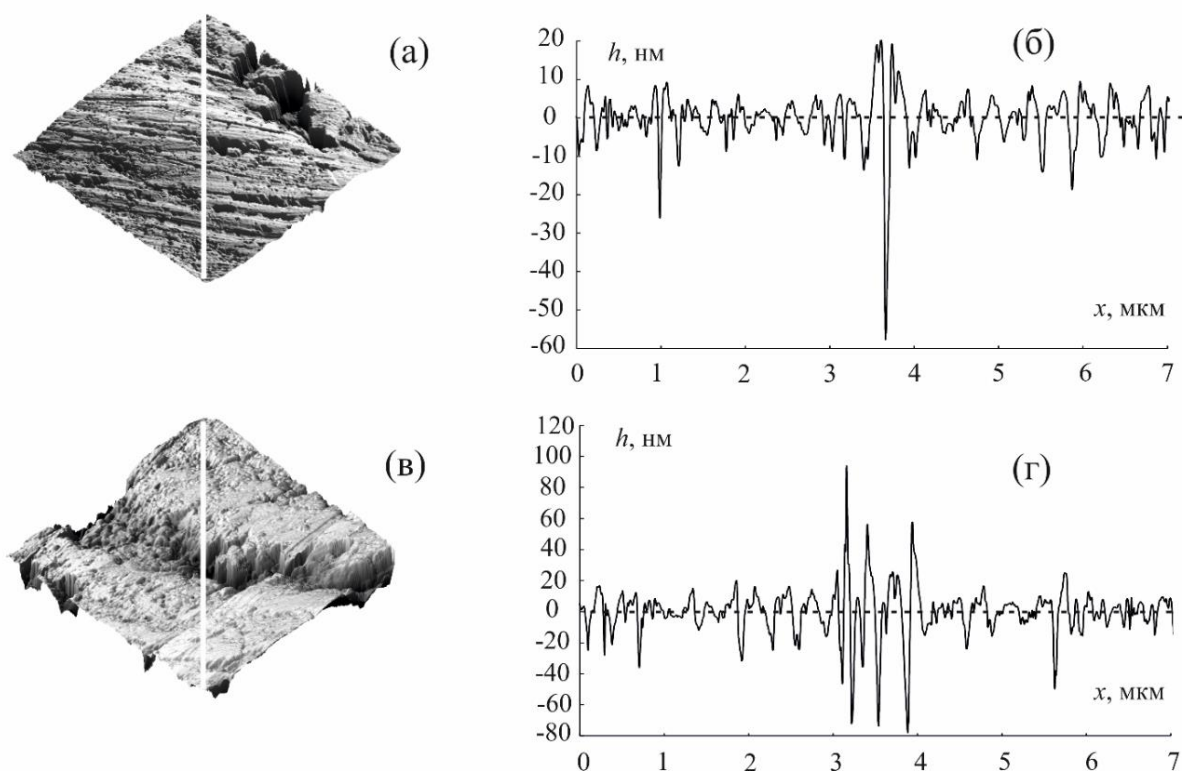


Рис. 6. 3D АСМ-изображения (а, в) и профили поверхности (5×5 мкм²) сплавов (б, г) Ag15Zn (а, б) и Ag30Zn (в, г), подвергнутых СР при E_3

Для поверхности сплавов Ag15Zn и Ag30Zn, покрытой оксидом (рис. 7), фактор шероховатости составляет 1,3 и 1,2. Плотность распределения кристаллитов Ag_2O составляет $12,0 \text{ мкм}^{-2}$ на поверхности серебра, но лишь $7,56$ и $5,84 \text{ мкм}^{-2}$ на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn после СР.

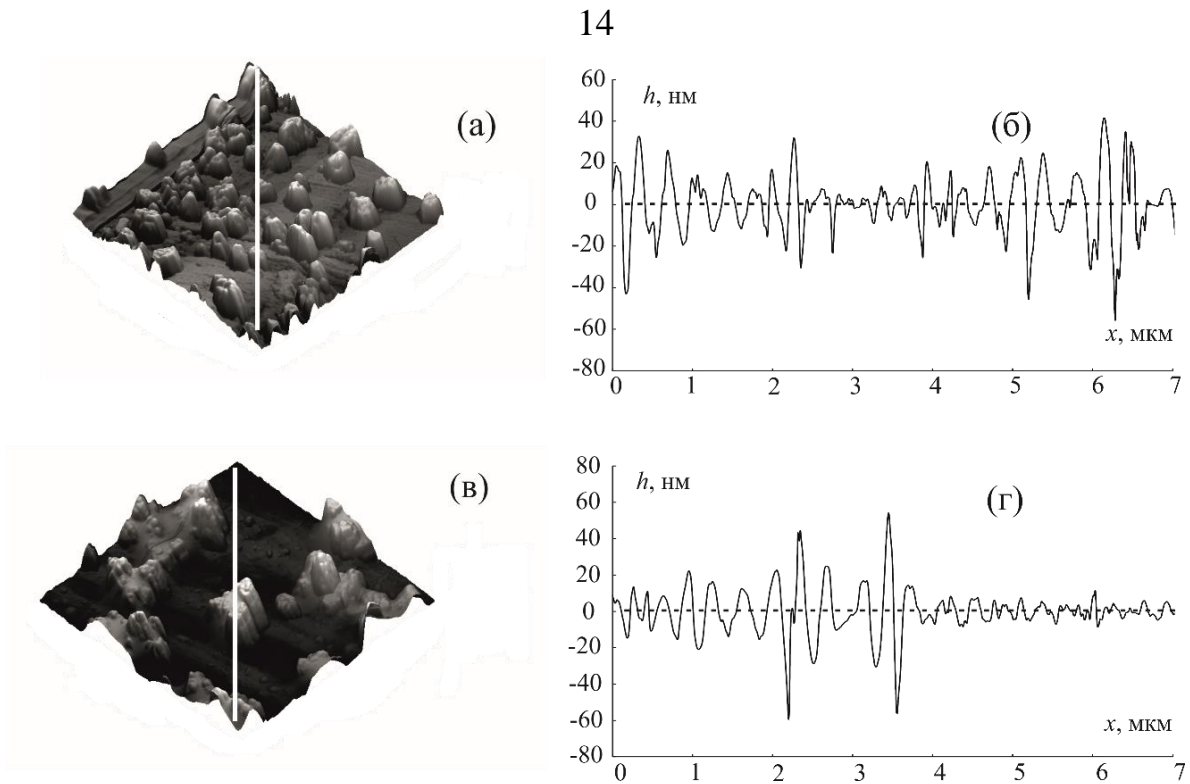


Рис. 7. 3D АСМ-изображения ($5 \times 5 \text{ мкм}^2$) (а, в) и профили поверхности (б, г) образцов Ag_{15}Zn (а, б) и Ag_{30}Zn (в, г) после роста оксида Ag_2O

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

Почти сразу после включения поляризации при потенциалах, отвечающих потенциалам максимума E_{A1} на вольтамперограммах, при импульсном освещении Zn-Ag сплавов генерируется положительный фототок (рис. 8). Фототок в целом снижается с ростом концентрации цинка в сплаве, но увеличивается во времени, то есть по мере утолщения оксидной пленки.

Форма зависимости фототока от времени характерна для тонких полупроводниковых пленок:

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

Здесь e – заряд электрона; η – квантовый выход; Φ_0 – плотность светового потока; f – коэффициент, учитывающий различие констант скоростей процесса рекомбинации дырок и реакции с их участием на границе раздела фаз; R – коэффициент отражения света от внешней границы оксида; α – коэффициент поглощения света; L – толщина оксидной пленки; i_{ph}^{\max} – максимальный фототок при $L = W$, где W – протяженность области пространственного заряда:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eN_D}}. \quad (3)$$

Здесь ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; $\epsilon = 8,8$ – диэлектрическая проницаемость Ag_2O ; $E_{fb} = 0,33 \text{ В}$ – потенциал плоских зон Ag_2O ; N_D – концентрация донорных дефектов в структуре оксида Ag(I) .

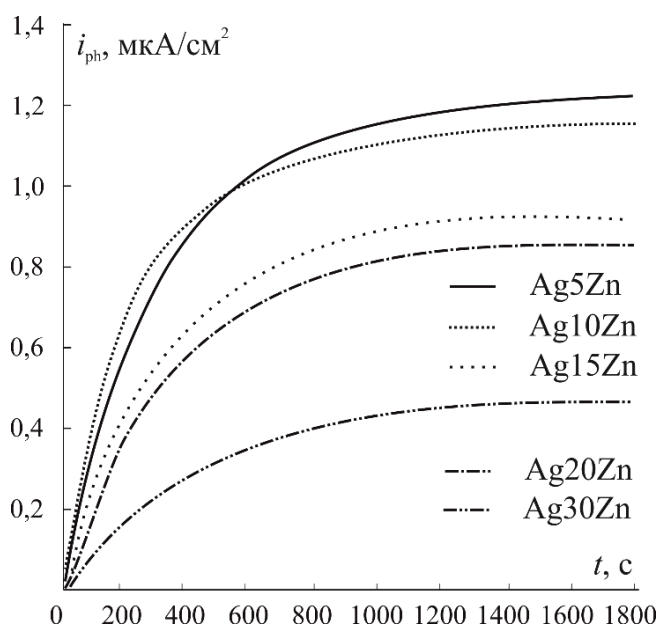


Рис. 8. Фототок на сплавах Zn-Ag в 0,1 М КОН при потенциалах E_{A1}

Рассчитанные по (2) и (3) параметры представлены в табл. 5. С ростом N_{Zn} в сплавах без предварительного СР концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде Ag(I) повышаются, тогда как значения максимального фототока и ширины области пространственного заряда снижаются. Увеличение E_{CP} , то есть рост структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава, приводит к увеличению N_D и α , но снижению i_{ph}^{max} и W в анодно образованном оксиде Ag(I).

Таблица 5.

Параметры оксида Ag(I), сформированного на серебре и сплавах Zn-Ag без и после СР

Сплав	E_{CP}	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \cdot 10^{-14}$, см ⁻³
Ag	—	2,89	0,10	2204	0,46
Ag10Zn	Без СР	2,14	1,23	187	5,59
	E_1	2,03	0,90	257	29,4
	E_2	1,33	0,93	248	31,6
	E_3	0,87	1,04	221	40,0
Ag20Zn	Без СР	0,98	1,78	129	9,35
	E_1	0,86	0,91	253	24,3
	E_2	0,77	1,11	208	36,1
	E_3	0,43	1,30	177	50,0
Ag30Zn	Без СР	0,45	2,48	93	15,87
	E_1	1,28	0,42	544	4,61
	E_2	1,17	0,43	532	4,83
	E_3	1,11	0,79	291	16,1

После отключения поляризации в оксиде Ag(I), сформированном на сплавах Zn-Ag при различных потенциалах E_{A1} , регистрируется отрицательный фотопотенциал E_{ph} (рис. 9). Знак E_{ph} указывает на n-тип проводимости формируемой оксидной фазы, что согласуется с результатами, полученными при измерении фототока. Абсолютное значение фотопотенциала снижается с течением времени и с ростом объемной концентрации цинка в сплаве.

Уменьшение фотопотенциала со временем косвенно указывает на возможность химического растворения оксидной пленки в щелочном растворе. Увеличение переходного времени с ростом концентрации цинка в сплаве

указывает на повышение стойкости анодно сформированного оксида Ag(I) к химическому растворению.

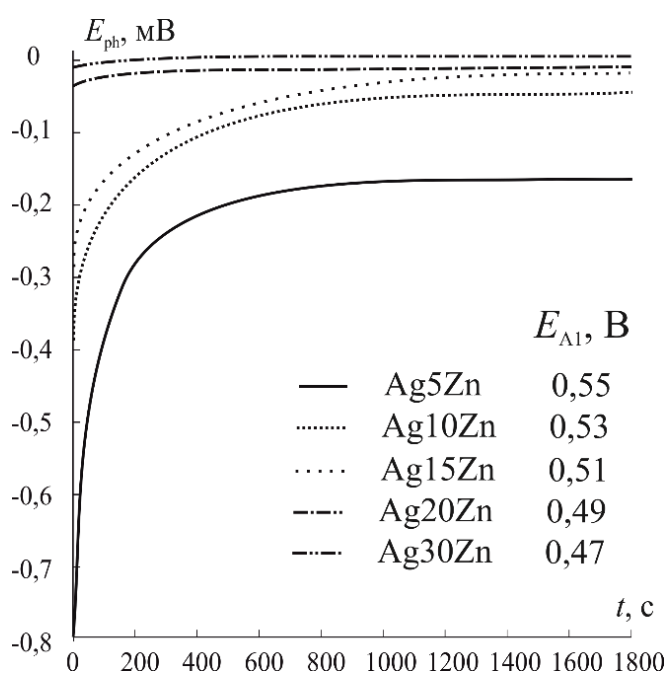


Рис. 9. Фотопотенциал на сплавах Zn-Ag в 0,1 М КОН после отключения анодной поляризации при потенциалах E_{A1}

Комплекс полученных экспериментальных данных о зависимости кинетических особенностей анодного формирования и свойств оксида Ag(I) от структурно-химического состояния сплава позволяет сделать заключение о преобладании прямого маршрута электроокисления материала электрода при формировании оксида Ag(I) над двухстадийным маршрутом растворения с последующим осаждением, по крайней мере, на начальных стадиях оксидообразования, пока пленка оксида не превышает ширины ОПЗ полупроводника.

Заключение

Основные итоги проведенных исследований:

1. Согласно данным математического моделирования, концентрационные границы стабильности кристаллических 3D-решеток составляют 30 ат.% вакансий – для кубической примитивной и 20 ат.% вакансий – для гранецентрированной. 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 (α -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 (α -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 сплаве 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_2O 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 СР 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 СР 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.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Муртазин М. М.** Оксид серебра(I) на сплавах серебра с цинком: анодное формирование и свойства / **М. М. Муртазин**, М. Ю. Нестерова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55, № 7. – С. 873-884.
2. **Муртазин М. М.** Анодное формирование и свойства оксидов меди на Cu,Zn(α)-сплавах со структурно-разупорядоченным поверхностным слоем / **М. М. Муртазин**, Д. С. Елисеев, Т. М. Китаева, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 98-111.
3. **Муртазин М. М.** Изменения в морфологии поверхности Ag,Zn-сплавов, обусловленные анодным селективным растворением и последующим оксидообразованием / **М. М. Муртазин**, И. В. Ерина, М. В. Гречкина, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация*. – Воронеж, 2018. – № 2. – С. 19-27.
4. **Муртазин М. М.** Свойства оксидов меди, анодно сформированных на Zn-Cu сплавах в щелочной среде / **М. М. Муртазин**, Д. С. Елисеев, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: II Международная конференция молодых ученых : сборник статей молодых ученых, 21-24 апреля. 2014 г.* – Саратов, 2014. – Т. 1. – С. 266-270.
5. **Муртазин М. М.** Свойства оксидов Cu (I), анодно сформированных на структурно-разупорядоченной меди / **М. М. Муртазин**, Д. С. Елисеев, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия : сборник статей по материалам третьей международной молодежной научной школы-семинара, Петрозаводск-Урзозеро, 5-8 июля. 2014 г.* – Петрозаводск, 2014.– С. 63.
6. **Муртазин М. М.** Свойства оксидов меди, анодно сформированных на Zn-Cu сплавах в щелочной среде / **М. М. Муртазин**, Д. С. Елисеев, С. Н. Грушевская // *Нанотехнологии. Наука и производство*. – 2014. – №4. – С. 68-71.
7. **Муртазин М. М.** Формирование оксидов меди на вакансионно-дефектных Cu-Zn сплавах / **М. М. Муртазин**, А. В. Введенский, М. Ю. Нестерова, Т. М. Китаева. // *Теория и практика современных электрохимических производств: тезисы докладов 4-й Международной научно-практической конференции*. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 148-149.
8. Китаева Т. М. Токовая эффективность анодного оксидообразования на вакансионно-дефектных Cu-Zn сплавах / Т. М. Китаева, **М. М. Муртазин**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвящённой 100-летию Пермского университета*. – Пермь, 2016 – С. 118-121.
9. **Муртазин М. М.** Анодное оксидообразование на Ag-Zn сплавах с вакансионно-дефектным поверхностным слоем / **М. М. Муртазин**, М. Ю. Нестерова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // *Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам 4-й международной молодежной научной школы-семинара*. – Петрозаводск, 2017. – С. 199-209.
10. Грушевская С. Н. Роль селективного растворения в изменении импеданса на границе Ag, Zn-сплав/раствор / И. В. Ерина, С. Н. Грушевская, **М. М. Муртазин** // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2018 : материалы 8-й Всероссийской конференции, с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета*. – Воронеж, 2018. – С. 99-101.

11. **Муртазин М. М.** Топологический подход при моделировании структурной разупорядоченности бинарных сплавов / **М. М. Муртазин**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2018 : материалы 8-й Всероссийской конференции, с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. – Воронеж, 2018. – С. 143-145.

12. **Муртазин М. М.** Импедансометрические исследования оксидов серебра, анодно сформированных на вакансионно-дефектных Ag-Zn сплавах / **М. М. Муртазин**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. Сборник науч. Трудов. XIII Всероссийск. Конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: «Саратовский источник», 2018. – С. 167-169.

13. Нестерова М. Ю. Фотоэлектрохимия оксидов серебра, анодно сформированных на вакансионно-дефектных Ag-Zn сплавах / С.Н. Грушевская С.Н., М. Ю. Нестерова, **М. М. Муртазин** // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. Сборник науч. Трудов. XIII Всероссийск. Конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: «Саратовский источник», 2018. – С. 170-172.

14. **Муртазин М. М.** Исследование анодного формирования оксида серебра (I) на Ag-Zn сплавах методом электрохимического импеданса / **М. М. Муртазин**, Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2019. – С.356-359.

15. А. В. Введенский Наноразмерные оксидные пленки на сплавах Ag-Zn / А. В. Введенский, С. Н. Грушевская, **М. М. Муртазин**, М. Ю. Нестерова // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: материалы Международной конференции, посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки техники РФ В. И. Вигдоровича. – Тамбов, 2019. – С. 60-64.

16. М. Ю. Бочарникова Анодное окисление гомогенных бинарных сплавов с образованием тонких оксидных пленок / М. Ю. Бочарникова, **М. М. Муртазин**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: материалы Международной конференции, посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки техники РФ В. И. Вигдоровича. – Тамбов, 2021. – С. 95-98.

17. **Муртазин М. М.** Теория графов при моделировании структурно-вакансионной дефектности Ag-Zn и Cu-Zn сплавов / **М. М. Муртазин**, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2021 : материалы 9-й Всероссийской конференции, с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая – Воронеж, 2021. – С. 107-109.

Работы № 1 – 3 опубликованы в журналах, отвечающих перечню ВАК.

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