

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Пермский государственный национальный исследовательский университет»

На правах рукописи

Пантелеева Виктория Вячеславовна

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА МОНОСИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА
В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Шеин Анатолий Борисович

Пермь – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Анодные процессы на металлах триады железа в кислых средах	8
1.1.1. Железо	8
1.1.2. Кобальт	15
1.1.3. Никель	18
1.2. Электрохимическое поведение кремния в кислых средах	23
1.3. Электрохимическое поведение сплавов металл-кремний	28
1.4. Спектроскопия электрохимического импеданса металлоподобных соединений	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1. Объекты исследования	34
2.2. Методика электрохимических измерений	34
2.3. Физические методы исследования	36
ГЛАВА 3. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	37
3.1. Потенциостатические поляризационные измерения	37
3.2. Импеданс NiSi-электрода в области активного растворения	38
3.3. Импеданс NiSi-электрода в области активно-пассивного перехода	51
3.4. Импеданс NiSi, FeSi и CoSi в области пассивного и транспассивного состояния	60
3.5. Циклическая вольтамперометрия FeSi, CoSi и NiSi	75
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ NaF НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	80
4.1. Поляризационные измерения	80
4.2. Импеданс NiSi-электрода	84
4.2.1. Импеданс NiSi-электрода в области активного растворения	86
4.2.2. Импеданс NiSi-электрода в области активно-пассивного перехода	95
4.2.3. Импеданс NiSi-электрода в области пассивного состояния	102
4.2.4. Импеданс NiSi-электрода в области транспассивного состояния	110
4.3. Импеданс FeSi-электрода	112
4.3.1. Импеданс FeSi-электрода в области потенциалов первого и второго анодных процессов	113
4.3.1.1. Первый анодный процесс	117

4.3.1.2. Второй анодный процесс	125
4.3.2. Импеданс FeSi-электрода в области пассивного состояния.....	129
4.3.3. Импеданс FeSi-электрода в области транспассивного состояния	134
4.4. Импеданс CoSi-электрода.....	135
4.4.1. Импеданс CoSi-электрода в области потенциалов первого и второго анодных процессов.....	137
4.4.1.1. Первый анодный процесс.....	140
4.4.1.2. Участок слабой зависимости i от E	144
4.4.1.3. Второй анодный процесс	149
4.4.2. Импеданс CoSi-электрода в области транспассивного состояния.....	153
4.5. Исследование морфологии поверхности FeSi, CoSi и NiSi.....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$

d – толщина оксидной пленки, нм

$E_{кор}$ – потенциал коррозии

E_{nn} – потенциал начала пассивации

E_{nn} – потенциал перепассивации

f – частота переменного тока, Гц

K – константа анодирования, нм/В

Z' – действительная составляющая импеданса, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$

Z'' – мнимая составляющая импеданса, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$

$|Z|$ – модуль импеданса, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$

δ – толщина диффузионной зоны, нм

v – скорость развертки потенциала, мВ/с

ρ – удельное электросопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}$

φ – фазовый угол, град.

ω – круговая частота переменного тока, $\omega = 2\pi f$

Второй график Боде – график зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока

ВЧ – высокие частоты

НЧ – низкие частоты

СЭИ – спектроскопия электрохимического импеданса

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Установление кинетических закономерностей анодного растворения сплавов является одним из центральных вопросов в электрохимии. В рамках данного направления достаточно широко изучено поведение металлических систем; металлоподобные соединения исследованы в меньшей степени. Электрохимическое поведение металлоподобных соединений неоднозначно. Роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов изменяется в зависимости от природы и концентрации металла и неметалла в соединении, pH и состава среды и других факторов. В полной мере это относится к силицидам переходных металлов – важному и обширному классу соединений, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости, устойчивости к резким многократным теплосменам) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, энергетике, полупроводниковой технике. Представляет значительный интерес исследование электрохимических характеристик ряда силицидов переходных металлов с одинаковой концентрацией кремния, например, моносилицидов металлов триады железа (FeSi – CoSi – NiSi) в электролитах различного состава (в зависимости от воздействия его компонентов на составляющие сплавов). Заметное различие электрохимических свойств входящих в состав указанных силицидов металлов и кремния, их равное мольное соотношение, обуславливающее высокое содержание связей металл-кремний, делает эти соединения удобными объектами для исследования кинетики и механизма анодных процессов на силицидах. Для решения обозначенной научной задачи целесообразно привлечение используемого во всех современных и актуальных направлениях электрохимии метода спектроскопии электрохимического импеданса: применение данного метода позволяет выявить многие детали механизма сложных процессов, протекающих в системах электрод-электролит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_a).

Цель работы: установление кинетических закономерностей анодного поведения моносилицидов железа, кобальта и никеля в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицидов, определение роли металла и кремния в кинетике анодных процессов.

Задачи работы:

1) Исследовать анодное поведение моносилицидов металлов триады железа в растворе серной кислоты методами поляризационных и импедансных измерений. Установить кинетику и

механизмы процессов, протекающих на FeSi, CoSi и NiSi при потенциалах характерных участков их анодных кривых.

2) Определить влияние фторида натрия на электрохимическое поведение силицидов железа, кобальта и никеля в сернокислой среде. Выяснить механизмы воздействия фтороводородной кислоты на анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в зависимости от величины электродной поляризации и концентрации фторида.

3) Изучить морфологию и состав поверхности FeSi, CoSi и NiSi после их анодного травления в растворе серной кислоты и растворе, содержащем NaF.

Научная новизна работы.

1) Впервые изучен электрохимический импеданс моносилицидов металлов триады железа в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах в широкой области анодных потенциалов.

2) Установлены механизмы парциальных процессов окисления металла и кремния в составе силицидов в зависимости от величины электродной поляризации и содержания в растворе NaF. Выяснена роль металлической и неметаллической составляющих сплавов в кинетике анодных процессов.

3) Показано и объяснено активирующее влияние фторида натрия на анодное растворение FeSi, CoSi и NiSi в сернокислом электролите. Выяснены причины выделения водорода на силицидах при невысоких анодных поляризациях при содержании в растворе фторида.

4) Определены толщина, удельное сопротивление, постоянные роста и, в некоторых случаях, состав и строение оксидных пленок на FeSi, CoSi и NiSi в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах.

Практическая значимость работы. Результаты работы являются вкладом в развитие электрохимии сплавов, расширение сферы применения метода спектроскопии электрохимического импеданса для исследования анодного поведения сплавов, могут служить основой для прогнозирования коррозионной и анодной стойкости силицидов переходных металлов в кислых средах в зависимости от воздействия различных внешних и внутренних факторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Активное анодное растворение NiSi в растворе серной кислоты связано с реакциями ионизации никеля до Ni^{2+} и окисления кремния до SiO_2 . Активно-пассивный переход силицида обусловлен процессами окисления кремния при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и окисления кремния и никеля при $E > 0,2$ В.

2. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия

кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металлов. Активное анодное растворение FeSi и CoSi во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода.

3. Пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты состоят преимущественно из SiO₂ (с небольшими включениями оксидов металлов); толщина, удельное сопротивление, импеданс и однородность пленок имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области. Во фторидсодержащем растворе пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi имеют двухслойное строение (внутренний барьерный и внешний пористый слой) и состоят преимущественно из оксидов металлов (с небольшим содержанием SiO₂).

Благодарность. Автор диссертации выражает глубокую благодарность к.х.н. Кичигину В.И. (Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь) за консультационную помощь, Каменчикову О.Ю. (Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований и микрорентгеноспектрального анализа.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

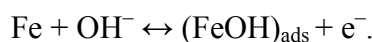
Раскрытие механизма и кинетики анодных процессов на сплавах невозможно без знания соответствующих электрохимических реакций на их отдельных компонентах. Рассмотрим основные закономерности анодного поведения составных компонентов исследуемых в настоящей работе силицидов металлов триады железа в кислых средах.

1.1. Анодные процессы на металлах триады железа в кислых средах

1.1.1. Железо

Анодная поляризационная кривая Fe-электрода в кислых средах имеет классический вид, хорошо известный из литературы [1 – 3], и включает области активного растворения, переходного состояния, пассивации и перепассивации.

Общепринятыми механизмами описания активного анодного растворения Fe-электрода в кислых средах являются механизмы Банхоффера-Хойслера [4] и Бокриса-Дражича-Деспича [5], имеющие общей первую стадию:



В связи с тем, что концентрация OH^- -ионов в кислых электролитах крайне мала, было высказано предположение [6], что поверхностное содержание ионов OH^- может быть значительно выше объемного за счет диссоциативной адсорбции молекул воды.

Дальнейшие стадии превращения продукта $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ рассматриваются различно.

Схема Банхоффера-Хойслера:

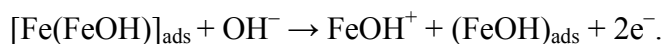
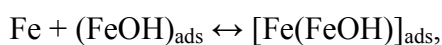
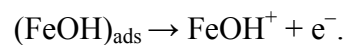
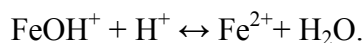


Схема Бокриса-Дражича-Деспича:



Процесс растворения заканчивается превращением FeOH^+ в гидратированный ион железа:



Хойслер принимает, что стадией, определяющей скорость суммарного электрохимического процесса растворения железа, является стадия образования FeOH^+ , так что скорость всего процесса i передается уравнением [4]:

$$i = k_1 [\text{OH}^-]^2 e^{(2\alpha+1)\Delta EF/RT}.$$

Данное уравнение требует, чтобы порядок реакции растворения Fe по OH^- -ионам (n_{OH^-}) был равен 2, а константа Тафеля поляризационной кривой (b) составляла ~ 30 мВ (при $\alpha = 0,5$).

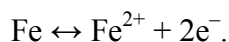
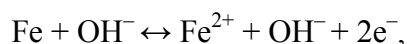
В механизме Бокриса-Дражича-Деспича замедленной стадией также считается стадия образования FeOH^+ , однако порядок реакции по ионам OH^- равен 1, наклон b составляет ~ 40 мВ (при $\alpha = 0,5$), а скорость всего процесса i описывается уравнением [5]:

$$i = k_2[\text{OH}^-]e^{(\alpha+1)\Delta EF/RT}.$$

Большинство экспериментальных параметров анодного растворения железа (n_{OH^-} и b), получаемых разными авторами, входят либо в одну [4, 7, 8], либо в другую группу [5, 9]. Однако были найдены и иные количественные данные по активному анодному растворению железа [10 – 12]. Так, для объяснения $n_{\text{OH}^-} = 1$ и $b = 29$ мВ Харлен [10] предположил, что растворение железа протекает по суммарной каталитической реакции:



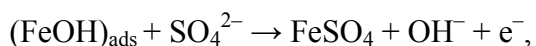
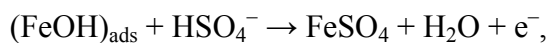
т.е. на каждые два атома железа приходится один ион OH^- , который взаимодействует с одним из этих атомов Fe, облегчая ионизацию соседнего атома:



Многообразие получаемых экспериментальных данных исследователи пытались объяснить с разных позиций. Эйхкорн и Лоренц [13] предположили, что механизм процесса определяется исходя из состояния поверхности железа, его микроструктуры, наличия дефектов и т.д. По их мнению, в зависимости от числа активных центров на поверхности металла и их вида может реализоваться либо механизм Хойслера, либо механизм Бокриса.

Применение изотермы Темкина для описания механизма анодного растворения железа (условием выполнения изотермы является предположение, что на поверхности металла имеются энергетически неоднородные по своей адсорбционной способности места) позволило авторам [14] установить взаимосвязь константы Тафеля и n_{OH^-} по компонентам раствора, а также объяснить дробные величины порядков реакций. Показано, что переход от одной группы кинетических параметров анодного растворения железа ($n_{\text{OH}^-} = 1$, $b = 40$ мВ) к другой ($n_{\text{OH}^-} = 2$, $b = 30$ мВ) может быть обусловлен разной адсорбцией промежуточных соединений, образующихся при ионизации Fe.

По данным Зытнера и Ротиняна [15] порядок реакции растворения железа по OH^- -ионам может меняться в зависимости от pH электролита. Согласно Колотыркину [16] в анодном растворении металлов существенную роль могут играть анионы раствора. Авторами [17, 18] предложены схемы анодного растворения железа для исследуемых в настоящей работе кислых сульфатных сред, где наряду с OH^- -ионами в анодном процессе участвуют и анионы электролита. В этом случае заключительные стадии ионизации железа могут быть описаны следующими параллельно протекающими реакциями:



с последующей диссоциацией



Если в растворе присутствуют несколько типов различных анионов, механизм активного растворения железа может измениться. В работах [17, 19] рассмотрено активное растворение железа в кислых сульфатно-хлоридных средах. Показано активирующее действие ионов SO_4^{2-} и Cl^- на растворение Fe-электрода в кислой среде, а также ингибирующее действие Cl^- -ионов на процесс анодного растворения железа в сернокислом электролите, что объясняется вытеснением с поверхности металла галогенид-ионами более активных сульфат-ионов. В то же время отмечено, что ингибирующее действие Cl^- -ионов проявляется лишь при их концентрации ниже некоторой критической величины, превышение которой сопровождается усилением растворения по сравнению с раствором чистой серной кислоты.

При интерпретации опытных данных следует учитывать и условия проведения эксперимента. Установлено, что схема Хойслера выполняется при снятии поляризационных кривых в потенциостатическом режиме, когда успевает установиться адсорбционное равновесие на первых 2-х стадиях. Однако, согласно Хойслеру [4], с предлагаемым им механизмом согласуются также результаты потенциодинамических измерений, для которых были найдены значения $n_{\text{OH}^-} = 0,73$ и $b = 63$ мВ, что, по его мнению, и следовало ожидать, если принять постоянство концентрации $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ в условиях быстрых измерений.

Для изучения активного анодного растворения металлов исследователями широко используется метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Авторами [2], исследовавшими растворение Fe-электрода в сернокислой среде, отмечен индуктивный характер импеданса в области низких частот, при этом установлено, что индуктивность не зависит от скорости вращения используемого в измерениях дискового электрода. На основании полученных закономерностей сделан вывод о том, что индуктивный характер импеданса обусловлен протеканием электрохимической реакции растворения железа. Согласно [20] подобные диаграммы Найквиста указывают на одновременное протекание на аноде двух реакций, при этом продукты одной из этих реакций потребляются при протекании второй, после чего процесс возобновляется.

В работе [21] установлено, что при потенциалах области активного растворения при невысоких анодных поляризациях годограф импеданса Fe-электрода в сернокислой среде (рН 1,3) представляет собой сочетание емкостной дуги и индуктивной петли. По мере увеличения поляризации электрода появляется вторая индуктивная петля, при этом характеристическая частота первой дуги увеличивается. Предпассивационный процесс описывается спектрами

импеданса, имеющими уже три индуктивные петли: высокочастотная индуктивная дуга разделяется на две. При описании процесса активного растворения железного электрода в кислых средах используется модель, предложенная в работах [22, 23]. Авторами [21] приведена эквивалентная электрическая схема, описывающая активное анодное растворение железа, определены зависимости значений параметров схемы от потенциала электрода, рассчитаны степени заполнения поверхности электрода интермедиатами и константы скоростей элементарных стадий.

Исследование влияния потенциала, pH и анионного состава раствора на анодное растворение Fe-электрода позволило установить [22 – 24], что причиной наблюдаемых на импедансных спектрах железа постоянных времени (кроме временной константы, относящейся к высокочастотной емкостной полуокружности) является релаксация степеней заполнения поверхности промежуточными реакционными частицами. Из работы [24] также следует, что в первой стадии растворения Fe образуются адсорбированные комплексы $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, а анионы электролитов входят в состав комплексов, образующихся в последующих стадиях процесса.

За область активного растворения следует активно-пассивный переход, где процесс растворения Fe-электрода сопровождается его частичной пассивацией. Известно [25], что пассивация металла может начаться уже в области активного анодного растворения, однако ввиду неодинаковой зависимости скорости его растворения и скорости образования оксидной пассивирующей фазы от потенциала доминирование какого-либо одного из процессов наблюдается в той или иной области E : при малых анодных поляризациях плотность тока определяется скоростью растворения металла, при повышении потенциала скорость образования оксида увеличивается и при некотором значении E она уравнивается со скоростью активного растворения, а далее превышает ее. К концу участка активно-пассивного перехода возникает сплошной монослой двумерного пассивирующего оксида, и процесс растворения металла завершается.

Подтверждение тому, что в области активно-пассивного перехода на поверхности железа в растворах H_2SO_4 следует различать три типа участков: без покрытия, с покрытием промежуточным продуктом растворения железа и с покрытием пассивирующими частицами, дано в работе [26] при использовании метода СЭИ. Область активно-пассивного перехода исследована также авторами [27], которые получили схожие результаты.

В работе [2] показано, что на спадающей ветви анодной поляризационной кривой (переходная область) годографы импеданса Fe-электрода в области низких частот имеют отрицательные значения сопротивления. Согласно [28] подобное поведение является характерным для пассивирующихся электродов на данном участке $\lg i, E$ -зависимости. При этом

авторы [2] предполагают, что отрицательные значения сопротивления появляются при возникновении пассивации, которая может иметь место уже в области активного растворения.

В области токов, лимитируемых конвективной диффузией, диаграммы импеданса имеют достаточно сложный вид [2]. Микроскопические исследования показали, что на данном участке электрод покрывается монокристаллическим слоем $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, высокое омическое сопротивление которого легко обнаруживается при измерениях импеданса в области высоких частот. При потенциалах, соответствующих горизонтальному участку кривой («диффузионной» площадке), данные кристаллы исчезают, но омическое сопротивление не возвращается к исходному значению (к величине сопротивления электролита).

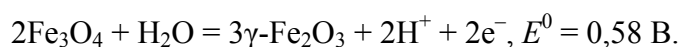
В работе [29] обнаружено, что переход железа из активного состояния в пассивное в определенной области E почти всегда сопровождается осцилляциями тока, наблюдаемыми как в серной, так и в соляной кислоте. Появление осцилляций связывается с быстрым ростом и разрушением солевых пленок $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ или пористых пленок хлоридов железа.

В области пассивного состояния Fe-электрод характеризуется низкими скоростями растворения, что обусловлено формированием на его поверхности оксидной пленки, обладающей высокими барьерными свойствами.

Природа пассивирующей пленки, сформированной на железе в кислых средах, ее состав и строение являлись объектом многочисленных исследований, в результате которых предложены различные модели оксидных слоев на его поверхности. В настоящее время исследователи придерживаются модели, учитывающей двухслойное строение пленки:



К выводу о том, что пассивирующая пленка на железе состоит из Fe_3O_4 со стороны металла и из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со стороны электролита, авторы [30, 31] пришли путем сопоставления Фладе-потенциала Fe-электрода со стандартным потенциалом реакции:



В работах [32 – 34] методом фазового моделирования оксидных слоев на железе установлена аналогия в электрохимическом поведении пассивного железа и пассивного магнетита, что также служит весомым доводом в пользу двухслойного строения пленки. Кроме того, авторами [35] обнаружено совпадение спектров электроотражения электродов, изготовленных из $\text{FeO}_{1,1}$ и Fe_3O_4 и запассивированных в 0,5 М H_2SO_4 , свидетельствующих об образовании на их поверхности одинаковой пленки, представляющей собой высший оксид Fe_2O_3 . Найдено, что спектр электроотражения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ резко отличается от спектров пассивных $\text{FeO}_{1,1}$ и Fe_3O_4 . Подобное явление согласуется с предположением о том, что пассивирующей пленкой на этих оксидах является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. О формировании на поверхности железа в кислых средах пассивирующего оксида состава $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ говорит также близость вольтамперных

характеристик Fe- и γ -Fe₂O₃-электродов в области перепассивации [36]. В той же области потенциалов поведение Fe- и α -Fe₂O₃-электродов значительно различается [36].

Доказательства двухслойной структуры пассивирующего оксида на поверхности Fe-электрода были получены при изучении процесса катодного восстановления оксидных слоев, полученных при пассивации железа [37]. На кривых заряжения были обнаружены две задержки потенциала: первая задержка связывается авторами с восстановлением Fe₂O₃, а вторая – с восстановлением Fe₃O₄. В то же время Сато с сотрудниками [38] показано, что обнаружение при кулонометрических измерениях двух остановок потенциала может быть обусловлено восстановлением высшего оксида до оксида более низкой валентности с последующим восстановлением до металла и не обязательно свидетельствует о двухслойном строении пленки.

Для изучения поверхности пассивного железного электрода использовался эллипсометрический метод. В работах [39 – 41] исследованы характеристики пассивных пленок на железе, сформированных в кислых фосфатных и сульфатных средах. Так, для фосфатных растворов указано, что толщины внутреннего и внешнего слоев пассивирующей пленки на железе составляют 1,2 нм и 1,1 нм соответственно [40]; согласно [39] общая толщина пленки в пассивной области изменяется от 1,0 до 3,0 нм. В кислых сульфатных средах толщина пленки несколько больше и варьирует в диапазоне (2,93 – 3,49) нм [41].

Дополнительную информацию о строении пассивной пленки на железе дают измерения емкости и импеданса. В большинстве работ интерпретация результатов осуществляется в соответствии с концепцией о двухслойном строении пассивирующей пленки. При этом принимается, что внутренний электропроводящий слой, в котором нет падения потенциала, близок по составу к Fe₃O₄, а внешний, обедненный носителями пассивирующий оксид, приближающийся по стехиометрии к γ -Fe₂O₃, проявляет свойства *n*-полупроводника, изолятора или *p*-полупроводника [42 – 44]. В работе [45] показано, что резкое падение тока при пассивации железа в растворе 0,5 М H₂SO₄ приводит к быстрому уменьшению емкости от исходного значения (20 – 40) мкФ/см² до (2 – 5) мкФ/см², после чего происходит плавное возрастание емкости до постоянного значения, слабо зависящего от потенциала. Резкое падение емкости авторы связывают с образованием пассивирующей пленки Fe₂O₃, а последующий рост емкости – с ее утоньшением вследствие перехода в Fe₃O₄. Слой магнетита, обладающего металлической проводимостью, не дает вклада в измеряемую емкость.

В соответствии с [46] смещение потенциала Fe-электрода в область пассивного состояния сопровождается уменьшением дифференциальной емкости (для отожженного железа спад с 40 до 20 мкФ/см²). Данное явление авторы связывают с удалением с поверхности железа продукта FeOH, образующегося при потенциале коррозии и повышающего емкость с увеличением времени экспозиции электрода в электролите, или с превращением FeOH в пассивную пленку.

При изучении кривых спада потенциала в зависимости от времени отмечено, что выключение потенциостатической поляризации, соответствующей пассивной области, приводит к самопроизвольной активации Fe-электрода и плавному увеличению емкости по мере приближения к Фладе-потенциалу. Затем при резком падении потенциала в активную область емкость сильно возрастает (до значения 35 мкФ/см^2), однако оказывается меньше, чем ее первоначальное значение при тех же значениях E .

Исследование природы процессов, протекающих в системе железо/пассивирующая пленка, методом импедансной спектроскопии проведено в работе [47]. Для интерпретации полученных данных авторами использована эквивалентная электрическая схема границы раздела электрод/электролит, состоящая из двух последовательно соединенных RC -цепочек, отвечающих самой пленке и протекающим в двойном электрическом слое процессам, и сопротивления электролита.

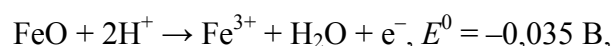
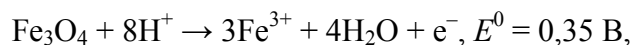
В работе [48] методами фотоэлектрохимической спектроскопии и электрохимической импедансной спектроскопии показано, что основные характеристики полупроводниковых свойств (концентрация доноров Fe^{2+} , потенциал плоских зон, энергия запрещенной зоны) оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ согласуются с характеристиками пассивного железа. В то же время, основываясь на сравнительном анализе полученных фотоадмитансных и импедансных данных, авторы пришли к выводу, что пассивная пленка на железе может быть смоделирована оксидом Fe_3O_4 , обедненным ионами Fe^{2+} , или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащем небольшое количество Fe^{2+} . С такой моделью согласуются результаты и других работ [49].

Согласно [2] диаграммы импеданса при потенциалах, отвечающих области пассивного состояния Fe-электрода, представляют собой прямую линию, расположенную под некоторым углом к действительной оси. Подобный вид графиков Найквиста позволяет авторам работы идентифицировать импеданс Fe-электрода как емкость двойного электрического слоя.

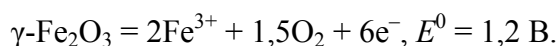
Представление о пассивирующей пленке как о двухслойной структуре стехиометрических оксидов успешно используется при изучении пассивации железа. Однако имеется ряд вопросов, связанных с переносом зарядов в пленке, где такой упрощенный подход недостаточен. В этом случае существенными становятся сведения об отклонении от стехиометрического состава. Основные данные по изучению степени отклонения от стехиометрии пассивирующих пленок на поверхности железа относятся к исследованиям, проведенным в растворах со значениями pH, близкими к нейтральным [50 – 52]. Однако справедливым будет распространить данные сведения и на оксидные пленки, формирующиеся на железе в кислых средах. Так, нестехиометричность пассивирующей пленки на железе была показана авторами [50, 51] при исследовании состава пленки по глубине методом электронной Оже-спектроскопии. Установлено, что на границе между внутренним и внешним слоями пассивирующей пленки на

железе существует область, отвечающая оксиду, по составу промежуточному между $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Экспериментальные данные [52] отчетливо отражают плавное изменение на границе между оксидами отношения Fe/O по мере стравливания пленки.

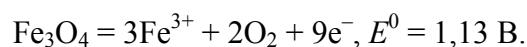
В области потенциалов $E > 1,7$ В наряду с реакцией выделения кислорода происходит растворение пассивного Fe [53]. Аналогичная картина наблюдается при анодной поляризации электродов, изготовленных из синтетического магнетита Fe_3O_4 и вюстита $\text{FeO}_{1,1}$ [32, 54]. При этом на оксидах не протекают термодинамически допустимые при $E < 1,7$ В реакции их ионизации:



что авторы связывают с присутствием на поверхности Fe_3O_4 и $\text{FeO}_{1,1}$ электрохимически стабильного в данной области потенциалов оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, перепассивация Fe-электрода в области $E > 1,7$ В должна быть связана с анодными превращениями поверхностного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно [32, 55] эти превращения обусловлены реакцией:



В области перепассивации вследствие частичного растворения пассивирующего оксида, увеличения степени его дефектности становится возможным обнажение внутреннего слоя пленки [56], о чем свидетельствуют электронографические исследования [57], в которых показано, что на поверхности железа в пассивной области присутствует $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а в транспассивной – Fe_3O_4 . Ввиду того, что оксид Fe_3O_4 обладает слабыми пассивирующими свойствами, вероятнее предположить, что на поверхности Fe-электрода все же остается тонкий дефектный слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, препятствующий прямому контакту внутреннего слоя с раствором. При этом через данную пленку все же может происходить частичное растворение слоя магнетита по реакции [32]:



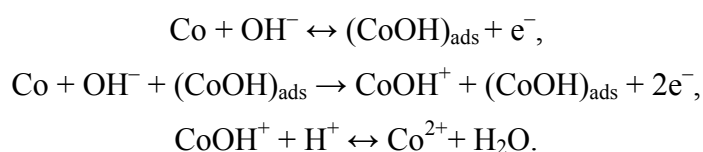
Известно [1, 58], что потенциал перепассивации железа в кислых растворах очень слабо зависит от pH. Этот факт становится понятным, если учесть, что анодное растворение Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекает без участия ионов водорода.

1.1.2. Кобальт

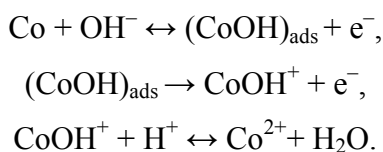
Анодное поведение Co-электрода в кислых электролитах во многом воспроизводит анодное поведение Fe-электрода [3, 59], но не тождественно ему. Анодная поляризационная кривая кобальта в растворе серной кислоты [59, 60] имеет ярко выраженную область активного растворения, характеризуется небольшим спадом плотности тока на участке потенциалов

перехода металла из активного состояния в пассивное и относительно высокими i в области пассивного состояния: пассивация кобальта по сравнению с железом протекает со значительно большим трудом [3, 59, 60].

В области потенциалов активного растворения для описания процесса ионизации Со-электрода так же, как и в случае Fe-электрода, в зависимости от действия различных внутренних и внешних факторов могут быть использованы механизмы Банхоффера-Хойслера [4] и Бокриса-Дражича-Деспича [5]. Авторами [61] показано, что реакция растворения кобальта на данном участке E имеет второй порядок по OH^- -ионам и характеризуется тафелевской константой $b = 30$ мВ. В связи с этим принят каталитический механизм растворения металла с образованием на его поверхности адсорбированных промежуточных соединений [61]:



По данным работ [59, 62] активное растворение Со-электрода в кислых средах происходит в соответствии с механизмом Бокриса [5] и имеет следующие кинетические параметры: $n_{\text{OH}^-} = 1$, $b = 40$ мВ. Этот механизм предполагает, что процесс ионизации кобальта протекает через стадии:



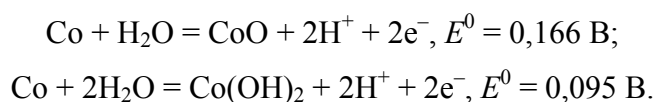
Авторами [63] установлено, что процесс растворения Со в сернокислом электролите при $0,6 < \text{pH} < 4,7$ протекает на положительно заряженной поверхности электрода, подчиняясь тафелевской зависимости с $b = (40 - 45)$ мВ, а $n_{\text{OH}^-} = 1$.

Активирующее влияние на реакцию растворения Со-электрода в кислых средах оказывают присутствующие в растворе SO_4^{2-} -ионы [64]. В работе отмечено, что при $\text{pH} \leq 3$ порядок реакции по сульфат-ионам равен 1, это же соблюдается при $\text{pH} > 3$, если концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе меньше 0,5 моль/л. При $\text{pH} > 3$ и концентрации $\text{SO}_4^{2-} > 0,5$ моль/л дальнейшее стимулирующее влияние сульфат-ионов практически исчезает.

При повышении потенциала Со-электрода до значений, при которых отмечается замедление увеличения плотности тока с ростом E , поверхность металла покрывается, хотя и в небольшой степени, пассивирующими соединениями, обуславливающими уменьшение тока растворения. Согласно [59] первичная пассивация кобальта в сернокислом электролите наступает при анодном потенциале, зависящем от величины pH раствора, равном:

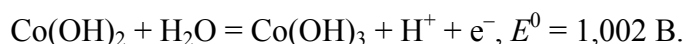
$$E = 0,270 - 0,060\text{pH},$$

и связана с образованием на его поверхности оксида и/или гидроксида кобальта в соответствии с возможными реакциями:

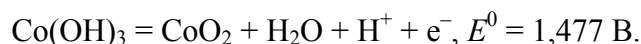


Авторы [59], руководствуясь термодинамическими данными и сведениями о растворимости Co(OH)_2 в зависимости от pH электролита, предположили, что пассивация кобальта обусловлена образованием гидроксида кобальта, а оксид кобальта представляет первичное соединение. Также отмечено, что в зависимости от условий формирования, анодная пленка может включать оба эти соединения. При переходе от области активного растворения Со-электрода к области пассивного состояния общее уменьшение плотности тока по сравнению с i максимума на поляризационной кривой незначительно: растворимость CoO и Co(OH)_2 достаточно велика и они не могут вызвать глубокую пассивацию электрода.

Перепассивация Со-электрода в кислых средах обусловлена протеканием реакции [59]:



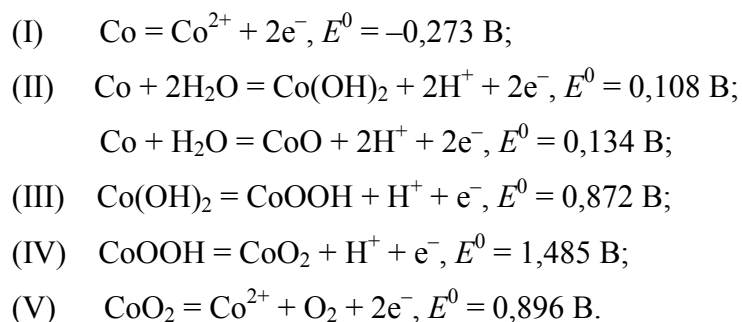
За областью вторичной пассивации следует область выделения кислорода [59], которое имеет место при равновесном потенциале реакции:



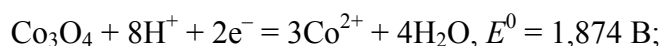
Константа Тафеля на данном участке $E, \lg i$ -зависимости равна (60 – 70) мВ [59].

Согласно [65] в кислых фосфатных средах в зависимости от концентрации кислоты константа b в области потенциалов активного растворения составляет (40 – 60) мВ, а в области потенциалов выделения кислорода ~ 95 мВ. Авторами показано, что во всем изученном интервале E растворение кобальта происходит с образованием ионов Co^{2+} .

Авторами [66], исследовавшими анодное поведение Со-электрода в ацетатном растворе с pH 3,5 в диапазоне от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода включительно, обнаружены следующие закономерности. Поляризационная кривая кобальта имеет выраженную область активного растворения с наклоном $b = 40$ мВ, за которой следует участок слабой зависимости плотности тока от величины поляризации, сменяющийся резким спадом i . После небольшого плато на $\lg i, E$ -кривой наблюдается подъем тока, обусловленный выделением кислорода. Согласно [66] отмеченные области потенциалов связаны с протеканием реакций:



Так как при данной кислотности соединения $\text{Co}(\text{OH})_2$ и Co_3O_4 не устойчивы, первый из-за растворения в форме Co^{2+} , второй – ввиду восстановления в виде тех же ионов Co^{2+} по реакции:



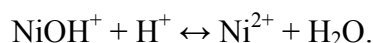
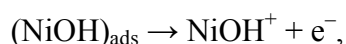
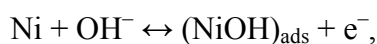
они не могут привести к глубокой пассивации Co-электрода. Тем не менее, данные формы соединений кобальта присутствуют на поверхности электрода, а их количество определяется соотношением скоростей реакций их образования и растворения.

Обратный ход поляризационной кривой в области высоких и низких поляризаций практически совпадает с прямым ходом, гистерезис имеется лишь в средней части кривой [66].

1.1.3. Никель

Из литературных данных [67 – 73] хорошо известно, что специфической чертой анодной поляризационной кривой никеля в кислых сульфатных средах является наличие двух участков активного растворения.

В области потенциалов первой ветви активного растворения закономерности электрохимического поведения Ni-электрода во многом повторяют закономерности поведения Fe-электрода [69, 74]. Так, в работах отмечено, что с повышением pH раствора (pH 1,75 – 3,25 [69], pH 0 – 5,8 [74]) скорость ионизации никеля возрастает, $n_{\text{OH}^-} = 1$, а константа Тафеля равна 39 мВ. В соответствии с этими данными предполагается [69], что анодное растворение никеля протекает с образованием на его поверхности промежуточного соединения $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$, претерпевающего последующие превращения:

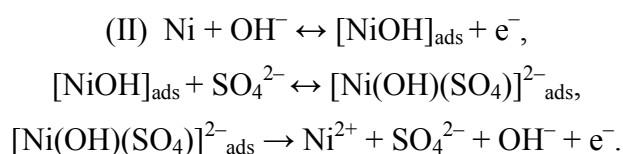
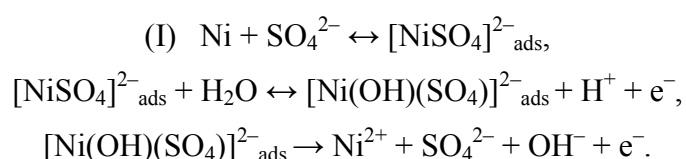


Данный механизм растворения никеля аналогичен механизму ионизации железа, предложенному Бокрисом, Драйчем, Деспичем [5].

В работе [75] показано, что реакция анодного растворения никеля при $\text{pH} > 2$ имеет дробный порядок по ионам гидроксила ($n_{\text{OH}^-} = 1,38$), для объяснения последнего авторами принят четырехстадийный механизм ионизации Ni. В растворах серной кислоты с меньшим значением pH варьирование кислотности раствора не оказывает существенного влияния на скорость анодного процесса ионизации никеля [69, 76, 77]. Однако отмечается, что независимо от pH растворов характерные для них величины угловых коэффициентов нестационарных и стационарных анодных кривых имеют одинаковые значения [69]. На основании последнего сделан вывод [69] о близости механизмов анодного растворения никеля в сильно кислых и менее кислых сульфатных электролитах и выдвинуто предположение, что в более кислых

электролитах, в которых поверхностные группы $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ неустойчивы, роль гидроксильных групп могут выполнять анионы серной кислоты.

Появление второго анодного пика на поляризационной кривой Ni-электрода согласно [67] связано с активирующим влиянием ионов SO_4^{2-} , вытесняющих пассивирующий кислород с поверхности металла. Такое предположение хорошо согласуется с данными об отсутствии второго участка при растворении никеля в растворе хлорной кислоты [67] и с данными об увеличении скорости ионизации Ni в этой области потенциалов с ростом концентрации серной кислоты [70]. Исследование кинетики растворения никеля в зависимости от концентрации SO_4^{2-} и pH раствора проведено авторами [71]. Отмечено, что в сернокислых средах с $\text{pH} < 2$, как и в первой области активного растворения, скорость анодного процесса не зависит от кислотности раствора, а механизм ионизации никеля может быть представлен схемами [71]:



Лимитирующей стадией в обоих случаях считается отрыв второго электрона.

В менее кислых сульфатных средах (при $\text{pH} > 2$) учитывается высокая активность ионов OH^- по сравнению с активностью ионов SO_4^{2-} .

Для сернокислых сред с $\text{pH} < 2$ были найдены следующие параметры процесса растворения никеля: $\frac{dE}{digi} = 0,083 \text{ В}$, $\frac{digi}{dpH} = 0,2$, $\frac{digi}{d[\text{SO}_4^{2-}]} = 1$; для растворов с $\text{pH} > 2$: $\frac{dE}{digi} = 0,041 \text{ В}$,

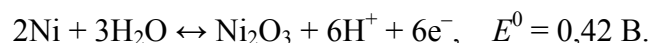
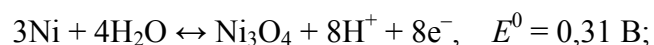
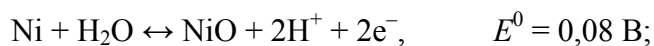
$\frac{digi}{dpH} = 1$, $\frac{digi}{d[\text{SO}_4^{2-}]} = 0,1$. Указанные значения параметров [71] согласуются с вышеприведенными

данными об увеличении скорости растворения Ni с ростом pH и с повышением концентрации SO_4^{2-} -ионов в растворе.

Тем не менее, другими авторами было обнаружено, что поляризационная кривая никеля в кислых фосфатных растворах также характеризуется двумя пиками активного растворения [78], а адсорбция SO_4^{2-} на Ni имеет место при всех анодных потенциалах и увеличивается с повышением E [79].

Исходя из пленочной теории пассивности переход металла из активного в пассивное состояние обусловлен образованием на его поверхности фазовой оксидной пленки. Авторами [80, 81] показано, что анодные пленки на никеле в кислом сульфатном электролите при

потенциалах активно-пассивного перехода представляют собой нестехиометрические полупроводниковые соединения переменного состава, в которых отклонение от стехиометрии изменяется в зависимости от потенциала электрода. Согласно [82, 83] первый максимум тока отвечает образованию NiO, а критический потенциал пассивации связан с образованием Ni₃O₄ [82] или Ni₂O₃ [80, 84], при этом считается, что анодное растворение никеля протекает не путем окисления низших оксидов в высшие, а окислением непосредственно металлического никеля:



Два максимума тока на анодной кривой никеля в соответствии с [72] могут быть объяснены на основе субоксидной теории окисления Корнилова [85], согласно которой при анодной поляризации в активной области наряду с растворением происходят сложные многоступенчатые процессы формирования субоксидов. В случае Ni-электрода [72] первый перегиб на $\lg i, E$ -кривой связан с образованием соединений Ni₉O – Ni₃O и небольших количеств оксида NiO. Дальнейшее повышение потенциала сопровождается усложнением состава поверхностной пленки: увеличивается количество NiO и субоксидов с высоким содержанием кислорода. Данная пленка обладает пассивирующими свойствами и обуславливает второй перегиб на поляризационной кривой никеля.

При изучении электрохимического поведения никеля и его оксидов состава NiO_{1,04}, NiO_{1,12} и NiO_{1,18} в растворе 0,5 М H₂SO₄ методом потенциостатических кривых [86] установлено, что первый перегиб на анодной кривой Ni-электрода обусловлен образованием на его поверхности оксида NiO. Дальнейшее повышение потенциала приводит к окислению NiO до NiO_{1,04}. При потенциалах второго снижения плотности тока происходит окисление NiO_{1,04} до NiO_{1,12}.

Авторами [87], исследовавшими пассивное состояние никеля микрокулонометрическим методом, сделан вывод, что первая пассивационная ветвь на поляризационной кривой обусловлена окислением Ni до Ni(OH)₂, а потенциалу начала второй ветви пассивации отвечает образование оксида никеля нестехиометрического состава NiO_{1,08}. Дальнейшее повышение анодной поляризации сопровождается увеличением кислорода в оксиде.

Согласно [73] вторая область активного растворения обусловлена анодным инициированием субмикроскопических ступеней и выступов, служащих подвижными реакционными центрами взаимодействия металла со средой. Исходя из данного предположения становится ясным, почему предварительная анодная активация (генерация поверхностных дефектов) Ni-электрода приводит к появлению двух пиков растворения на поляризационной кривой никеля, а длительная выдержка при потенциале коррозии (стравливание поверхностных дефектов) приводит к исчезновению первого максимума тока.

Следует также отметить, что соотношение высот максимумов на поляризационной кривой Ni-электрода меняется в зависимости от степени деформации металла [72], предварительной катодной поляризации [88], кристаллографической ориентации поверхности [6].

При исследовании электрохимического поведения никеля в области потенциалов, соответствующих максимумам тока, методом импедансной спектроскопии [89] были отмечены следующие изменения спектров импеданса в зависимости от потенциала Ni-электрода: вблизи потенциала коррозии графики Найквиста состоят из растянутой вдоль действительной оси емкостной дуги; при развертке потенциала в анодном направлении на комплексной Z -плоскости появляются две очерченные полуокружности емкостного типа; выход из первой области активного растворения сопровождается появлением дополнительной индуктивной петли в области низких частот; на нисходящем участке поляризационной кривой годографы импеданса состоят из двух полуокружностей емкостного типа, при этом вторая емкостная петля заходит в область отрицательных значений Z' ; на участке независимости тока от E (плато между максимумами тока) диаграммы Найквиста состоят из двух емкостных полуокружностей в III и IV квадрантах и одной индуктивной петли во II квадранте комплексной Z -плоскости; качественное изменение спектров импеданса с E в области второго пика активного растворения никеля (на восходящей и нисходящей ветвях анодной кривой) аналогично первому участку. Авторами, основываясь на зависимости спектров импеданса от электродного потенциала, проанализирована схема ионизации никеля на разных участках $\lg i, E$ -кривых.

В работе [90] по результатам импедансных измерений был сделан вывод об одностадийном двухэлектронном протекании процесса ионизации никеля.

Согласно [2] поляризационная кривая Ni-электрода в растворе серной кислоты характеризуется одним пиком активного растворения. На восходящей ветви данной кривой спектры импеданса состоят из высокочастотной полуокружности емкостного типа и низкочастотной индуктивной петли, что, как и в случае Fe-электрода, свидетельствует о двухстадийном протекании процесса ионизации никеля, сопровождающегося адсорбцией интермедиата на поверхности электрода. Показано, что на спадающей ветви $\lg i, E$ -кривой (переходная область) годографы импеданса Ni-электрода в области низких частот имеют емкостную дугу в III квадранте.

В соответствии с [86] высокое химическое сопротивление Ni-электрода в пассивной области обусловлено формированием на его поверхности защитной пленки нестехиометрического оксида $NiO_{1,12}$, обладающего высокими барьерными свойствами. Повышение потенциала приводит к окислению $NiO_{1,12}$ до $NiO_{1,18}$. Приближение состава пассивирующей фазы к Ni_3O_4 в конце области пассивации делает возможным дальнейшее анодное активирование металла.

Авторами [87] установлено, что пассивация никеля связана с образованием поверхностного оксида нестехиометрического состава, включающего как Ni^{2+} , так и Ni^{3+} , и обозначаемого условной формулой $[(\text{NiO})_y(\text{Ni}_2\text{O}_3)_z]$, содержание кислорода в котором увеличивается при повышении поляризации электрода, так что к концу области пассивации оксид имеет состав Ni_3O_4 . Данный оксид хуже защищает металл, чем оксид никеля нестехиометрического состава, что приводит к началу перепассивации, проявляющейся в возрастании тока на поляризационной кривой.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектров электроотражения показано [91, 92], что в растворе 0,5 М H_2SO_4 в пассивной области на никеле присутствуют $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiO , при этом количество NiO примерно в 2 раза больше, чем $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

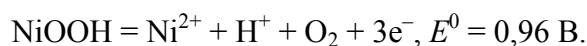
В работе [46] с целью исследования характеристик пассивирующего оксида изучены кривые спада потенциала Ni -электрода после выключения потенциостатической поляризации, соответствующей области пассивного состояния. Установлено, что выключение поляризации приводит к самопроизвольной активации Ni , при этом емкость электрода по мере приближения к Фладе-потенциалу проходит через два экстремума: сразу после выключения поляризующего напряжения наблюдается резкий рост емкости, после достижения максимального значения, соответствующего ~ 30 мкФ/см², происходит резкий спад и вблизи Фладе-потенциала емкость Ni -электрода составляет 18 мкФ/см². Впоследствии емкость электрода достигает стационарного значения, равного приблизительно 28 мкФ/см². Толщина оксидной пленки, рассчитанная по данным емкости никеля в области пассивного состояния, составляет ~ 3 нм.

На основе анодных гальваностатических кривых заряжения авторами [93] определена зависимость толщины образующейся на поверхности никеля оксидной пленки от потенциала электрода. Показано, что смещение потенциала в положительную сторону, начиная от E пассивации, приводит к росту пассивирующей оксидной пленки от мономолекулярного слоя до 4,5 нм (в пересчете на NiO и при факторе шероховатости, равном 3).

Эллипсометрические измерения подтвердили наличие на пассивном никеле поверхностной оксидной пленки, толщина которой составляет (2 – 4) нм и увеличивается при повышении анодной поляризации [94].

Спектры импеданса Ni -электрода при потенциалах, отвечающих области пассивного состояния, согласно [2] представляют собой прямую линию, расположенную под некоторым углом к действительной оси. Подобный вид графиков Найквиста позволяет авторам работы идентифицировать импеданс пассивного никеля как емкость двойного электрического слоя.

Сильное увеличение тока при потенциалах более положительных, чем 1,2 В, обусловлено окислением оксида никеля нестехиометрического состава, содержащего как $\text{Ni}(\text{II})$, так и $\text{Ni}(\text{III})$ в $\beta\text{-NiOOH}$, который электрохимически разлагается с выделением кислорода по реакции [87]:



Авторами [95], исходившими из предположения о том, что пассивное состояние никеля связано с присутствующим на его поверхности оксидом Ni_2O_3 , предложена схема его превращений, приводящих к перепассивации электрода. Согласно этой схеме никель переходит в раствор в виде ионов Ni^{2+} , процесс сопровождается выделением кислорода тем большим, чем выше потенциал поляризации. Показано, что с повышением концентрации серной кислоты и с увеличением температуры электролита плотность тока в данной области потенциалов возрастает.

Диаграммы Найквиста Ni-электрода в транспассивной области [2] состоят из двух полуокружностей емкостного типа, при этом вторая емкостная петля расположена в области отрицательных значений действительной оси, и индуктивной петли, расположенной в I и во II квадрантах комплексной Z-плоскости.

1.2. Электрохимическое поведение кремния в кислых средах

Исследованию электрохимического поведения кремния по сравнению с изучением его электрофизических параметров посвящено небольшое количество работ [96 – 103]. В развитии электрохимии кремния можно выделить три основных направления: 1) выяснение влияния полупроводниковой природы материала на механизм электродных процессов [96 – 98]; 2) изучение кинетики анодного окисления Si и свойств формирующегося на его поверхности SiO_2 [99, 100]; 3) исследование электрохимических аспектов анодного растворения кремния в растворах фтороводородной кислоты, ее солей и в щелочных электролитах [97, 101 – 103].

Электрохимический механизм растворения, разработанный для металлов [104], может быть использован для объяснения ионизации полупроводников. Основные особенности электрохимического поведения полупроводников связаны с двумя обстоятельствами: низкой (по сравнению с металлами) и меняющейся под влиянием введенных примесей концентрацией свободных носителей тока и наличием двух типов носителей заряда – электронов и дырок [105]. Первое из указанных обстоятельств является причиной того, что электрическое поле, возникающее на границе электрод/электролит, глубоко проникает в полупроводник, что приводит к возникновению в полупроводнике вблизи границы раздела фаз слоя объемного заряда, имеющего диффузное строение [104, 105].

Общий скачок потенциала между точкой внутри полупроводника (находящейся за пределами объемного заряда) и точкой в глубине раствора распределяется между областями пространственного заряда в полупроводнике и растворе и разделяющей их плотной частью двойного слоя (областью Гельмгольца). Падение потенциала на границе фаз сосредоточено

преимущественно в области пространственного заряда в полупроводнике. Этим полупроводниковые электроды существенно отличаются от металлических электродов, где скачок потенциала локализован в области Гельмгольца [105].

Изложенные выше представления справедливы в простейшем случае, когда двойной слой составлен избыточными свободными носителями в полупроводнике и электростатически адсорбированными ионами раствора. Обычно картина сложнее: на полупроводниковом электроде, кроме объемного заряда, имеется еще и собственно поверхностный заряд, составленный электронами (или дырками), локализованными в так называемых поверхностных состояниях. Если поверхностный заряд значительно больше объемного, т.е. почти весь заряд сосредоточен на границах плотной части двойного слоя, то напряженность поля в этой области велика и в ней сосредоточен весь межфазный скачок потенциала. В этом случае полупроводниковый электрод по своим свойствам приближается к металлическому электроду.

Известно, что на электрохимическую стадию реакции оказывает ускоряющее действие лишь скачок потенциала в слое Гельмгольца. Поэтому скорость процессов на полупроводниковых электродах должна, на первый взгляд, мало меняться с изменением потенциала. Однако скорость процесса зависит не только от перенапряжения в гельмгольцевой области, но и от поверхностной концентрации частиц, участвующих в процессе. В отличие от металлов здесь необходимо учитывать концентрацию не только реагирующих ионов или молекул, но и свободных электронов (в реакциях восстановления) или дырок (в окислительных процессах), так как их концентрация в полупроводниках невелика и не может быть включена в константу реакции. Таким образом, на скорость электрохимического процесса в случае полупроводниковых электродов оказывают влияние обе составляющие потенциала на границе раздела: скачок потенциала в слое Гельмгольца определяет скорость собственно электрохимической стадии, а скачок потенциала в области пространственного заряда определяет концентрацию свободных носителей на поверхности, где происходит реакция. Описанные закономерности нарушаются, если в реакции участвуют неосновные носители тока (дырки в полупроводнике *n*-типа, свободные электроны в полупроводнике *p*-типа) [105]. Концентрация их обычно на несколько порядков меньше концентрации основных носителей, поэтому при достаточно большом перенапряжении скорость процесса достигает предельного значения, которое лимитируется доставкой неосновных носителей из глубины электрода к поверхности. Возникает своеобразная концентрационная поляризация, напоминающая аналогичное явление в растворах.

Электрохимическое поведение кремния по сравнению с другими полупроводниковыми электродами (наряду с их общими трудностями достижения равновесного потенциала за счет

малых токов обмена на границе полупроводник/электролит, обусловленных высоким сопротивлением материалов), осложнено его пассивацией, протекающей по реакции [105, 106]:



Равновесный потенциал данной реакции согласно термодинамическим расчетам Латимера [106] составляет $E^0 = -0,86$ В. Однако, обычно в растворе устанавливается так называемый стационарный потенциал, величина которого из-за присутствия на поверхности кремния оксидной пленки смещена в положительную сторону относительно равновесного значения и близка к величине $-0,1$ В [106].

Высокое сродство поверхности кремния к кислороду и связанная с этим склонность к формированию тонких оксидных пассивирующих покрытий [107] позволяют при определенных условиях сместить процесс, протекающий на границе кремний/электролит в сторону образования более толстого слоя оксида, что обычно достигается подачей на кремниевый электрод высокого положительного потенциала. Процесс анодного оксидирования может быть осуществлен в трех режимах: гальваностатическом ($i = \text{const}$), потенциостатическом ($E = \text{const}$), комбинированном (совокупность первых двух) [105, 107].

Процесс анодного окисления кремния независимо от способа анодирования имеет общие две первые стадии [105, 107]. На первой стадии протекает процесс зарождения анодного оксида, и кинетика роста здесь существенно зависит от свойств кремниевой подложки. Так, при анодной поляризации n -Si в результате вытягивания электронов во внешнюю цепь на границе раздела с электролитом возникает обедненный основными носителями слой объемного заряда. Поскольку дырки являются неосновными носителями, их дефицит препятствует образованию ионов кремния и лимитирует процесс анодного окисления. В случае анодного окисления кремния p -типа отмеченные особенности отсутствуют, так как дырки являются основными носителями заряда. Лимитирующей стадией на данном этапе является электрохимическая реакция окисления кремния, включающая в качестве определяющей стадии разрыв ковалентных связей поверхностных атомов кремния с основой-матрицей (генерация катионов кремния). Далее, когда преобладающим становится вклад оксида, зависимость толщины оксидной пленки от потенциала электрода линейна. В данной области потенциалов независимо от типа проводимости кремния и состояния поверхности электрода, кремний очень сильно поляризуется и является практически нерастворимым анодом, на котором осуществляется послойный рост оксида, имеющего большое омическое сопротивление, с инкрементом (0,4 – 0,7) нм/В и почти 100%-ным выходом по току [96, 108]. Результаты исследований по установлению влияния оксидной пленки на анодную поляризуемость кремния p -типа [96] показали, что при механической зачистке его поверхности под раствором поляризуемость кремниевого электрода резко снижается. Лимитирующей стадией окисления на данном этапе

роста оксидного слоя является дрейф одного или обоих заряженных компонентов реакции через тонкий слой оксида [105, 107]. Согласно [99] рост SiO_2 в основном обусловлен реакциями на границе оксид/электролит за счет движения катионов окисляемого материала через оксид (отношение чисел переноса катионов t^+ и анионов t^- следующее: $t^+ \gg t^-$). При этом катионы кремния перемещаются в реакционную зону, не меняя последовательности, то есть эстафетным способом [99]. Именно в силу исключительно ионного механизма проводимости на данном этапе образования оксидной пленки в потенциостатическом режиме имеет место гиперболический закон уменьшения тока со временем [107].

В условиях высоких поляризации Si-электрода (при $E > 20$ В [105, 107]) доминирующую роль в токопереносе играет электронно-дырочный ток, обусловленный окислением молекул или ионов на границе оксид/электролит в поле двойного электрического слоя (разложение электролита, выделение кислорода и т.п.). Вследствие этого, в каком бы режиме ни осуществлялось анодное оксидирование кремния в данной области потенциалов, выход по току неизменно остается очень малым и не превышает (1 – 2) %.

При анодировании кремния в гальваностатическом режиме рост толщины оксида продолжается до некоторого предельного значения, ограничиваемого его электрической прочностью или возникновением диффузионных ограничений.

По своим электрическим свойствам оксидная пленка на кремнии подобна оксидным слоям на вентильных металлах. В частности, система кремний/оксид/раствор обладает выпрямляющими свойствами. Запирающее направление тока – анодное: пока напряжение остается меньше напряжения формовки пленки, ток через границу очень мал. При катодной поляризации в случае кремния n -типа система обладает низким сопротивлением. На кремнии p -типа и катодное направление является запирающим, но здесь уже играет роль барьер на границе кремний/оксид: для пропускания катодного тока необходимы свободные электроны, которые в кремнии p -типа являются неосновными носителями.

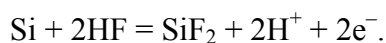
Таким образом, в кислых электролитах высокая анодная поляризуемость кремния как с дырочной, так и электронной проводимостью является следствием пассивирования электрода. Поэтому эффект влияния типа проводимости на анодное поведение кремния может проявиться лишь в условиях, когда эта анодная пленка на Si-электроде не образуется (или в электролитах, легко растворяющих диоксид кремния) и когда процесс растворения кремния является основной анодной реакцией.

Различное поведение кремния с электронной и дырочной проводимостью при анодной поляризации имеет место в растворе фтороводородной кислоты. Вследствие хорошей растворимости диоксида кремния в HF, кремний p -типа при анодной поляризации вплоть до $i \approx 30$ mA/cm^2 не пассивируется [96]. Для кремния n -типа уже при плотности тока около 1 mA/cm^2

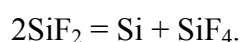
анодный процесс начинает сильно тормозиться, что связано с достижением предельного тока по дыркам, участвующим в электродной реакции растворения кремния [96].

В работе [101] показано, что в растворе HF анодное поведение кремния *n*- и *p*-типов на начальных этапах поляризации идентично. Различие в поведении имеется только при $E > 0,1$ В, при которых для электронного кремния на $\lg i, E$ -кривых наблюдается предельный ток насыщения по дыркам. Найденная авторами [101] величина тока насыщения ($i = 10^{-4}$ А/см²) свидетельствует о том, что дырки, потребляемые при анодной реакции, генерируются, главным образом, в области пространственного заряда, а не в массе полупроводника. Обнаружено, что величина дифференциальной емкости для кремния *n*-типа проводимости почти на порядок меньше емкости кремния *p*-типа. Данное явление авторы объясняют различием ширины обедненной зоны. Сделан вывод о механизме окисления кремния в растворах плавиковой кислоты: на первом этапе происходит электрохимическое окисление поверхности кремния, которое впоследствии сменяется стадией перехода в раствор образовавшихся поверхностных кремнефтористоокислородных соединений. Подобный механизм позволяет объяснить преобладание в составе фазовых оксидов на кремнии *n*-типа четырехвалентных, а на кремнии *p*-типа – двухвалентных соединений Si.

Анодная поляризационная кривая Si-электрода *p*-типа проводимости в растворах HF различной концентрации согласно [102] характеризуется наличием двух максимумов тока. Первый максимум тока авторы связывают с протеканием реакции:



Образующийся дифторид кремния является нестабильным и переходит в стабильную четырехвалентную форму путем реакции диспропорционирования:



Осадок аморфного кремния относительно медленно реагирует с водой, превращаясь в диоксид кремния, который затем растворяется в плавиковой кислоте. Второй максимум тока обусловлен реакцией окисления Si до SiO₂ с последующим растворением диоксида кремния в HF. Для кремния *n*-типа проводимости максимумы тока на анодной кривой обнаруживаются только при освещении рабочей поверхности электрода. При достаточно больших интенсивностях освещения ток ограничивается величиной, соответствующей току растворения кремния *p*-типа проводимости [102]. На циклической вольтамперной кривой, полученной для *p*-кремния в проточном электролите, прямой и обратный ход полностью совпадают. В непроточном электролите с увеличением номера цикла поляризации токи уменьшаются, обратный ход кривой имеет ту же форму, что и прямой ход [102].

В работах [109, 110] детально рассмотрены механизмы анодного растворения кремния *p*- и *n*-типов во фторидсодержащих средах в зависимости от концентрации HF, объяснено явление

выделения водорода при растворении кремния в области небольших анодных поляризаций, приведены составы электролитов химического и электрохимического полирования кремния.

1.3. Электрохимическое поведение сплавов металл-кремний

Образование химических связей металл-кремний (Me-Si) в соединениях переходных металлов с кремнием, а также возможность формирования на их поверхности пленки смешанного оксида, включающего оксиды металла и кремния, приводит к значительному изменению химических и электрохимических свойств этих материалов по сравнению с исходными компонентами [3, 111].

Авторами [111] показано, что кремний при малом содержании (~ 3%) в сплавах Me-Si оказывает слабое влияние на их электрохимическое поведение и на стойкость этих материалов против коррозии. Однако повышение содержания Si до ~ 14% и более приводит к существенному увеличению их химического сопротивления, обусловленному преимущественно за счет образования поверхностной пассивирующей пленки SiO₂. Отмечено, что прежде чем успеет образоваться оксидный слой SiO₂, неизбежно происходит селективная ионизация атомов металла: скорость коррозионного разрушения сплава на данном этапе определяется прочностью связей Me-Si, значительно превышающей энергию взаимодействия Me-Me и Si-Si.

В связи с тем, что образование пленки диоксида кремния не зависит от каких-либо конкретных условий, высококремнистые сплавы обладают высокой коррозионной и анодной стойкостью в широком диапазоне агрессивных сред. Вместе с тем растворы, хотя бы в небольшой степени растворяющие диоксид кремния (фтороводородная кислота и ее соли [101, 102, 109]), агрессивны по отношению к сплавам Me-Si. Кроме того, некоторые ионы (Cl⁻, Br⁻), способные проникать через пленку диоксида кремния, могут также вызвать сравнительно серьезную коррозию сплавов [111].

Исследование электрохимического поведения сплавов Fe-Si с (8 – 20)% Si позволило авторам работы [112] установить, что коррозионная стойкость сплавов, содержащих 16% кремния и более, обусловлена образованием на их поверхности пассивной пленки SiO₂, в то время как на сплавах с меньшим содержанием кремния пленка состоит в основном из оксидов железа. Отмечено, что резкое возрастание коррозионной стойкости данных сплавов происходит при содержании Si, равном 14,5%. При изучении состава пленок методом Оже-спектроскопии обнаружено, что содержание кремния в пленках, образующихся при коррозии сплавов Fe-Si, пропорционально его содержанию в сплаве.

Согласно [113] толщина пленок, образующихся на поверхности сплавов Fe-Si, содержащих переменное количество кремния, уменьшается с увеличением содержания Si в сплавах. На поверхности сплава Fe с 20% Si образуется толстая пассивная пленка, содержащая окисленные Fe и Si, количество окисленного Fe превосходит количество окисленного Si. При содержании кремния ~ 50% пленка состоит только из окисленного Si. Скорость коррозии сплава Fe с 50% Si меньше, чем сплавов Fe с более низкой концентрацией кремния.

Авторы [114], изучавшие коррозию сплавов Fe-Si с содержанием кремния от 1,5 до 14,5%, установили, что поверхностные пленки сплавов, содержащих (1,5 – 11,5)% Si, характеризуются слабыми защитными свойствами. Лишь сплав с содержанием кремния 14,5% обладает высокой коррозионной стойкостью. Поверхностная пленка на таком сплаве имеет небольшую толщину и обладает хорошей адгезией к поверхности. Отмечено, что в начальный период испытаний скорость коррозии сплава достаточно высока, а пленка состоит из смешанного железо-кремниевого оксида $FeSi_xO_y$. После нескольких часов выдержки сплава внешняя поверхность слоя продуктов коррозии полностью покрывается защитной пленкой SiO_2 .

В работе [115] приведены результаты детального изучения электрохимического поведения сплавов Fe-Si и Co-Si. На основании полученных данных авторы заключили, что сплавы Fe-Si обладают более высокой коррозионной и анодной стойкостью по сравнению со сплавами Co-Si.

Авторами [116] обнаружено, что в растворе серной кислоты $TiSi_2$ по сравнению с Ti обладает более высокой анодной стойкостью. Показано, что на поверхности $TiSi_2$ -электрода формируется пленка смешанного оксида – оксисилицида $TiSi_xO_y$, возможно также образование SiO_2 . Толщина пассивирующей пленки слабо зависит от величины поляризации электрода.

С увеличением содержания кремния в сплавах Ni-Si потенциал коррозии смещается в катодную область, в соответствии с этим скорость растворения сплавов в активном состоянии возрастает. Однако значение критической плотности тока снижается. Повышение количества силицидной фазы (Ni_3Si) в составе сплава значительно уменьшает токи в пассивной области. Установлено, что коррозия сплавов носит избирательный характер: на поперечных шлифах прокорродировавших образцов выявляется протравленный слой [117].

Переход кремния из силицидов в раствор согласно [118] не наблюдается вдоль всей анодной поляризационной кривой. При невысоком содержании неметаллического компонента соединение приближается по своему поведению к соответствующему металлу. Показано, что усиление ковалентного взаимодействия атомов металла со своими ближайшими соседями в металлоподобном соединении по сравнению с чистым металлом приводит к уменьшению вероятности отрыва поверхностных атомов от матрицы при контакте с агрессивной средой и, следовательно, к снижению скорости ионизации сплава [118].

Авторами [119] установлено, что на поверхности сплавов Fe-Si формируется оксидная пленка, основу которой составляет SiO₂. Толщина и состав пленки зависят от состава сплава.

В работе [120], посвященной исследованию взаимодействия сплавов Ni-Si с азотной кислотой, показано, что кинетические кривые растворения Ni-Si можно разделить на три участка, первый из которых характеризуется максимальной скоростью взаимодействия образцов с кислотой, второй описывается логарифмической зависимостью удельной убыли массы от времени и третий соответствует практически полному прекращению взаимодействия. На поверхности образцов обнаружен протравленный слой, глубина которого увеличивается со временем. Когда протравленные слои смыкаются, взаимодействие с кислотой практически прекращается [120].

В соответствии с [3] роль металлического и неметаллического компонентов сплавов металл-кремний, силицидов металлов в их влиянии на электрохимическое поведение данных материалов определяется совокупным действием внешних и внутренних факторов. Значительное влияние оказывает состав коррозионной среды. Показано, что в кислых средах при анодной поляризации происходит преимущественная ионизация металлической составляющей сплава Me-Si, в то время как неметаллический компонент сплава Si, накапливаясь на поверхности электрода, окисляется и образует защитную пленку SiO₂. Пленка диоксида кремния, не растворяющегося практически во всех кислотах, за исключением фтороводородной кислоты, надежно защищает сплав от действия агрессивной среды.

В работе [121], посвященной изучению коррозионно-электрохимического поведения марганца, кремния, силицидов марганца (Mn₅Si₃ и MnSi) в сернокислом электролите, обнаружено, что анодная стойкость силицидов марганца выше, чем соответствующих индивидуальных компонентов, и возрастает с ростом содержания Si в сплаве. Высокое химическое сопротивление обусловлено прочностью ковалентных связей Mn-Si и защитными свойствами поверхностного SiO₂. Показано, что начальные анодные токи Mn₅Si₃ выше, чем MnSi, но по истечении некоторого времени происходит их сближение. Механизм анодного растворения силицидов марганца подчиняется кинетике смешанного типа, при этом с увеличением содержания Si в сплаве растет вклад диффузионных процессов, последнее связано с образованием более плотных и компактных поверхностных пленок SiO₂. Установлено, что коррозия силицидов марганца существенно усиливается во фторидсодержащих средах, в которых происходит разрушение защитной пленки SiO₂ и электрохимическое растворение неокисленного Si до SiF₆²⁻. Присутствие в растворе фтороводородной кислоты облегчает выход Mn из сплава в раствор и тем самым увеличивает скорость растворения силицидов.

1.4. Спектроскопия электрохимического импеданса металлоподобных соединений

Для исследования процессов, протекающих на межфазных границах в электролитах, электрохимии используют разнообразные электрохимические и неэлектрохимические методы. Среди электрохимических методов заметную роль играет метод спектроскопии электрохимического импеданса [122]. В последние десятилетия данный метод утвердился в качестве одного из основных методов исследования электрохимических объектов. В сравнении с другими электрохимическими методами, этот метод обеспечивает высокую точность для исключительно широкого диапазона частот воздействующего сигнала и дает обширную информацию, как о кинетике электрохимических процессов, так и о свойствах поверхности и объема исследуемых объектов [122 – 124].

Метод СЭИ основан на изучении отклика электрохимической системы на синусоидальное возмущение малой амплитуды в широком диапазоне частот (от $\sim 10^7$ до 10^{-4} Гц). Отношение возмущения (напряжения, потенциала) к сигналу отклика (току) определяет электрохимический импеданс. Импеданс является комплексной величиной, характеризуемой действительной Z' и мнимой Z'' составляющими или же модулем импеданса $|Z|$ и разностью фаз ϕ между переменными напряжением и током. Если импеданс измерен в бесконечном диапазоне частот (практически – между предельными значениями действительной составляющей), он содержит всю информацию, которую можно собрать о системе с помощью малоамплитудных методов. Эффективность метода СЭИ связана с его уникальной способностью разделения кинетики различных стадий, составляющих суммарный электрохимический процесс, благодаря тому, что релаксация, обусловленная различными элементарными стадиями, проявляется на разных участках частотного диапазона в соответствии с характерными временами этих стадий [122].

Спектры импеданса, получаемые в виде отклика системы на возбуждающий сигнал малой амплитуды, часто интерпретируются в терминах эквивалентных электрических схем – линейных электрических цепей, имеющих тот же спектр импеданса, что и исследуемая система (или максимально близкий к нему). Схема состоит из определенным образом соединенных элементов электрохимических цепей переменного тока (сопротивлений, емкостей, элементов постоянной фазы и т.д.), которые отвечают различным стадиям суммарного электродного процесса. В эквивалентных схемах, используемых для моделирования электрохимических систем, могут присутствовать как обычные нераспределенные элементы (сопротивление, емкость, индуктивность), так и специфические для электрохимических систем элементы, которые, как правило, являются распределенными (импеданс диффузии, элемент постоянной фазы и др.) [122]. Природа элементов в эквивалентной схеме и порядок их соединения отражают физическую сущность процессов, протекающих в электрохимической системе [122,

124]. Схема служит для предсказания поведения исследуемой системы в зависимости от действия различных факторов [124].

Импедансная спектроскопия играет все более значительную роль в фундаментальных и прикладных исследованиях. Ее можно использовать для исследования любого типа твердых и жидких материалов: ионных, смешанных, полупроводниковых и даже изоляторов [125]. Особенно важен метод для исследования кинетики и механизма катодных и анодных электродных процессов, изучения свойств двойного электрического слоя, кинетики адсорбции ионов и органических веществ на электродах [122, 124]. Во всех современных и наиболее актуальных направлениях электрохимии исследователи активно привлекают метод импедансной спектроскопии для решения различных задач [122 – 129].

Метод СЭИ нашел широкое применение при изучении механизма и кинетики электрохимического поведения металлоподобных соединений [130 – 136]. Так, в работах [130, 131] исследованы свойства однослойных TiN-, CrN-, TiAlN- и многослойных TiAlN/CrN-покрытий на электродах, изготовленных из аустенитной стали. Изучено влияние состава и толщины покрытий, включения промежуточных слоев на коррозионные свойства стального электрода. На основе импедансных данных показано, что коррозия материала происходит вследствие наличия дефектов в покрытиях (микротрещины, поры и др.). Предложены эквивалентные схемы, моделирующие поведение исследованных авторами [130, 131] систем. Установлено, что стойкость образцов возрастает в следующем порядке: сталь без покрытия, сталь с TiN-, с CrN-, с TiAlN- и с многослойным TiAlN/CrN-покрытиями.

Авторами [132] методом СЭИ изучено коррозионно-электрохимическое поведение NiB-покрытий на стали. В работе приведена эквивалентная схема межфазной границы покрытие/электролит, рассчитаны поляризационное сопротивление и двойнослойная емкость, проанализированы параметры схемы, предложен механизм коррозии NiB-покрытий. Показано, что данные покрытия обладают высокой стойкостью к коррозии, повышающейся с ростом содержания в них бора.

Согласно [133, 134] увеличение стойкости к коррозии NiB- и NiP-покрытий с течением времени обусловлено селективной ионизацией никеля и обогащением поверхностных слоев бором, фосфором и продуктами их окисления. Двойные покрытия NiB/NiP оказываются более стойкими к действию агрессивной среды по сравнению с покрытиями NiP/NiB.

Применение метода импедансной спектроскопии к исследованию анодного поведения силицидов кобальта, содержащих переменное количество кремния (Co_2Si и CoSi_2), в сернокислых электролитах в широком диапазоне потенциалов позволило авторам [135, 136] детально рассмотреть механизмы протекающих на их поверхности электродных процессов и получить ряд новых результатов, касающихся процессов селективного растворения

металлической составляющей сплава (определение толщины диффузионной зоны, коэффициента твердофазной диффузии атомов металла в силициде, поверхностную концентрацию атомов металла и их изменение с потенциалом электрода) и закономерностей формирования пассивных пленок на силицидах (определение механизмов роста пленок, их состава, толщины). Показано закономерное изменение спектров импеданса Co_2Si - и CoSi_2 -электродов с повышением E .

Рассмотрение общей характеристики метода СЭИ и некоторых его возможностей при изучении металлоподобных соединений позволяет сделать вывод, что при использовании данного метода выявляются многие детали механизма сложных процессов, протекающих в системах электрод-электролит. В то же время в научной литературе практически отсутствуют данные систематических исследований импеданса силицидов переходных металлов, несмотря на то, что эти материалы широко используются и имеют перспективу дальнейшего расширения области своего практического применения. В электрохимическом отношении силициды переходных металлов интересны тем, что роль металлического и неметаллического компонентов этих материалов в кинетике электродных процессов зависит от pH и состава среды, концентрации кремния и природы металла в силициде. В связи с этим представляет интерес исследование электрохимических характеристик ряда силицидов переходных металлов с одинаковой концентрацией кремния (например, FeSi – CoSi – NiSi) в электролитах различного состава. Измерение импеданса данных систем при потенциалах различных участков $\lg i, E$ -кривых совместно с варьированием состава электролита (в зависимости от воздействия его компонентов на металлическую и неметаллическую составляющую сплавов) позволит более полно охарактеризовать межфазную границу силицид/электролит при каждом значении E поляризационных кривых и в значительной степени детализировать роль металла и неметалла в электрохимическом поведении силицидов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Материалами для исследования служили моносилициды железа, кобальта и никеля, которые были получены из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si), карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe), электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8») с использованием монокристаллических затравок и вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Для обеспечения осевой симметрии теплового поля в расплаве в течение всего процесса выращивания тигель и затравка вращались в противоположных направлениях с частотами, лежащими в диапазонах 0-15 и 0-60 об./мин, соответственно. Структурная аттестация образцов осуществлялась методом рентгеновской дифракции. Образцы предоставлены лабораторией «Кристалл» УГТУ г. Екатеринбург.

Для проведения электрохимических исследований образцы помещали в специально изготовленные фторопластовые держатели и заливали полимеризованной эпоксидной смолой, оставляя неизолированной только рабочую поверхность электродов, которая составляла (0,2 – 0,6) см². Контакт между электродом и медным проводником обеспечивали нанесением специального токопроводящего клея на основе порошкового серебра (удельное объемное электросопротивление клея ~ 0,01 Ом·см³).

Исследования проводили в растворах 0,5 М H₂SO₄, 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H₂SO₄ марки «х.ч.» и NaF марки «ч.д.а.».

2.2. Методика электрохимических измерений

Электрохимические измерения проводили при комнатной температуре ~ (20 – 22) °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical (Великобритания). В связи с возможным взаимодействием фтороводородной кислоты, которая образуется при введении NaF в раствор серной кислоты, со стеклом измерения во фторидсодержащем электролите осуществляли во фторопластовой

ячейке. Электрохимическую ячейку перед измерениями промывали горячей смесью серной кислоты с перекисью водорода, ополаскивали дистиллированной, деионизованной водой, затем рабочим раствором. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При осуществлении измерений в растворе серной кислоты электроды предварительно катодно поляризовали при плотности тока $i = 1 \text{ мА/см}^2$ в течение 20 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электродов до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах электрода, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Исследование области пассивного и транспассивного состояния NiSi-электрода в растворе серной кислоты осуществляли в двух вариантах: 1) после подготовки рабочего электрода (включая предварительную катодную активацию) сразу задавали потенциал, соответствующий началу области пассивного состояния ($E \approx 0,5 \text{ В}$), и после установления постоянного тока начинали измерения спектров импеданса при данном E и более высоких потенциалах электрода; 2) измерения начинали от потенциала коррозии, последовательно проходили области активного растворения, активно-пассивного перехода и затем – области пассивации и перепассивации. При погружении электродов в растворы серной кислоты, содержащие NaF, предварительную катодную активацию образцов не проводили. Такая методика подготовки рабочей поверхности электродов обеспечивала получение воспроизводимых результатов.

Диапазон используемых в импедансных измерениях частот $f (\omega/2\pi)$ – от 20 кГц до (0,02 – 0,002) Гц, амплитуда переменного сигнала (2 – 20) мВ. Обработку результатов измерений импеданса осуществляли в программе ZView2, которая позволяет выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20 на основе изменения комплексного сопротивления электрохимической системы с частотой. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяли многократно с различными начальными значениями элементов схемы. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при

использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Циклические вольтамперные кривые снимали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $v = 10$ мВ/с. Потенциалы реверса варьировали в зависимости от характерных участков на поляризационных кривых FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в исследуемых электролитах.

Потенциалы электродов, для которых описываются результаты, охватывают область от стационарного потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода включительно.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, CView2, ZView2.

2.3. Физические методы исследования

Морфологию и состав поверхности образцов до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker (Германия). Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

Подготовка образцов для микроскопических исследований и энергодисперсионного анализа заключалась в предварительном механическом шлифовании на тонких шкурках и последующем анодном травлении в растворах 0,5 М H₂SO₄, 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при потенциалах характерных участков поляризационных кривых.

ГЛАВА 3. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

3.1. Потенциостатические поляризационные измерения

Анодные потенциостатические кривые моносилицидов железа, кобальта и никеля в растворе 0,5 М H_2SO_4 [137] представлены на рис.3.1.

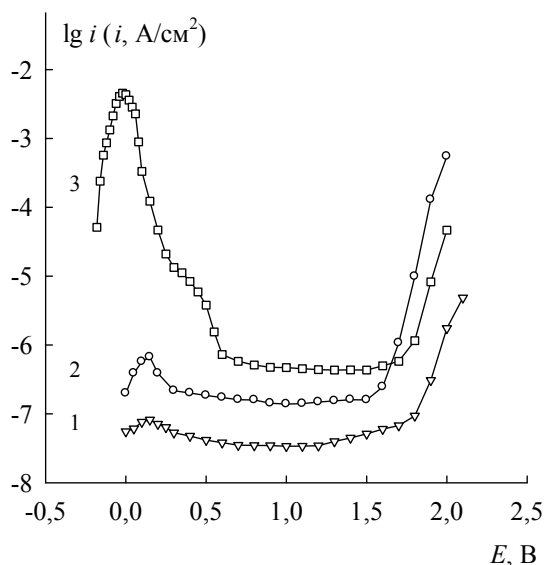


Рис.3.1. Анодные потенциостатические кривые в 0,5 М H_2SO_4 :

1 – FeSi, 2 – CoSi, 3 – NiSi

Поляризационная кривая NiSi в отличие от $\lg i, E$ -кривых FeSi и CoSi имеет ярко выраженные области активного растворения и активно-пассивного перехода и характеризуется тафелевским участком с наклоном 90 мВ, соответствующим интервалу E от -0,14 до -0,06 В. В области пассивации вольтамперные характеристики исследуемых моносилицидов сближаются, однако в области транспассивного состояния вновь усиливается расхождение в величинах плотности тока (рис.3.1). Перепассивация CoSi-электрода начинается на (150 – 200) мВ раньше перепассивации FeSi- и NiSi-электродов, а линейные участки анодных кривых в данном диапазоне E в тафелевских координатах имеют угловые коэффициенты 130, 95 и 120 мВ для FeSi, CoSi и NiSi соответственно.

Одним из наиболее эффективных способов определения механизма и кинетических параметров исследуемых электрохимических процессов является изучение зависимости спектров импеданса от электродного потенциала [122]. Рассмотрим последовательно участки потенциалов анодных кривых FeSi, CoSi и NiSi, в каждом из которых импедансные характеристики данных материалов имеют свои особенности.

3.2. Импеданс NiSi-электрода в области активного растворения

Спектры импеданса, описывающие поведение NiSi при потенциалах области активного растворения, состоят из двух хорошо очерченных полуокружностей емкостного типа в области высоких (ВЧ) и низких (НЧ) частот и индуктивной дуги в области промежуточных частот (рис.3.2); таким образом, импеданс характеризуется не менее чем тремя постоянными времени τ_1 , τ_2 и τ_3 (в порядке возрастания), постоянная времени τ_2 соответствует индуктивной дуге [138].

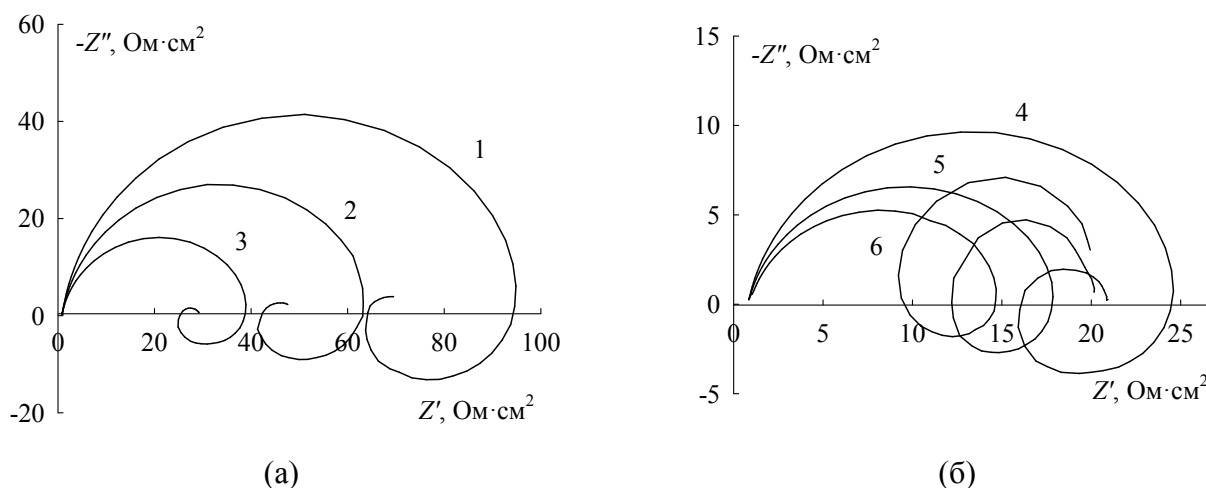


Рис.3.2. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E , В:
1 – -0,14; 2 – -0,12; 3 – -0,10; 4 – -0,08; 5 – -0,06; 6 – -0,04

В этой области при повышении потенциала импеданс уменьшается. При этом радиус ВЧ-полуокружности с потенциалом уменьшается, а НЧ-полуокружности сначала уменьшается, затем возрастает. Радиус индуктивной дуги закономерно уменьшается. При повышении потенциала характеристические частоты емкостных и индуктивной дуг смещаются в область высоких частот.

Появление трех полуокружностей на комплексной Z -плоскости говорит о том, что процесс, протекающий на поверхности NiSi в рассматриваемой среде, состоит не менее чем из трех стадий. Известно, что годографы импеданса Ni-электрода в области активного растворения в сернокислых растворах содержат одну емкостную дугу при высоких частотах и одну индуктивную дугу при низких частотах [2, 139]. Проведенные нами измерения импеданса Ni-электрода в 0,5 М H₂SO₄ в области потенциалов активного растворения согласуются с этими результатами. Таким образом, спектр импеданса NiSi-электрода сложнее спектра импеданса Ni-электрода, и анодный процесс на силициде никеля включает, по меньшей мере, одну дополнительную стадию. Закономерное уменьшение диаметров ВЧ-полуокружности и индуктивной дуги при повышении E говорит о том, что эти элементы графика импеданса, вероятно, связаны с двумя стадиями переноса заряда (растворение двухвалентного металла).

Можно предположить, что растворение никеля из NiSi протекает через те же стадии, что и растворение чистого никеля. Более вероятно, что ионизация атомов никеля из силицида никеля будет связана с изменением констант скорости стадий (вследствие изменения потенциальных барьеров при разрыве связей Ni-Si), чем с изменением механизма процесса (по сравнению с ионизацией атомов никеля из металлического Ni-электрода).

Для объяснения полученных импедансных данных можно предположить два механизма анодных процессов на NiSi в области активного растворения.

Механизм А. Никель селективно растворяется из силицида никеля и стадиям ионизации атомов никеля предшествует твердофазная диффузия селективно растворяющегося никеля в силициде.

Механизм Б. На поверхности NiSi-электрода параллельно протекают два процесса – ионизация атомов никеля с образованием растворимой соли Ni^{2+} и окисление атомов кремния до SiO_2 . В этом случае при анодной поляризации поверхность электрода перемещается, так как оба компонента силицида непрерывно участвуют в электрохимических превращениях.

Оба механизма содержат стадии, которые отсутствуют при растворении чистого никеля, и, таким образом, потенциально пригодны для объяснения различий спектров импеданса Ni- и NiSi-электродов. Рассмотрим подробнее механизмы А и Б.

В рамках механизма А для моделирования поведения NiSi-электрода в сернокислом электролите при потенциалах области активного растворения может быть использована эквивалентная электрическая схема (рис.3.3а), описывающая возможное влияние диффузии селективно растворяющегося металла в поверхностном слое силицида [135, 140]. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда, Z_d – импеданс, описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi к границе раздела электрод/раствор, сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию промежуточного соединения процесса ионизации Ni, C_1 – емкость двойного электрического слоя. Учитывая неоднородность электродной поверхности и отличие индуктивной дуги от полуокружности с центром на оси абсцисс, двойнослойная емкость и индуктивность были заменены на элементы постоянной фазы (рис.3.3б), импеданс которых равен:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}. \quad (3.1)$$

В соотношении (3.1) при $p = 1 - \gamma$ элемент постоянной фазы представляет собой неидеальную емкость, при $p = - (1 - \gamma)$ – неидеальную индуктивность; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0,2$).

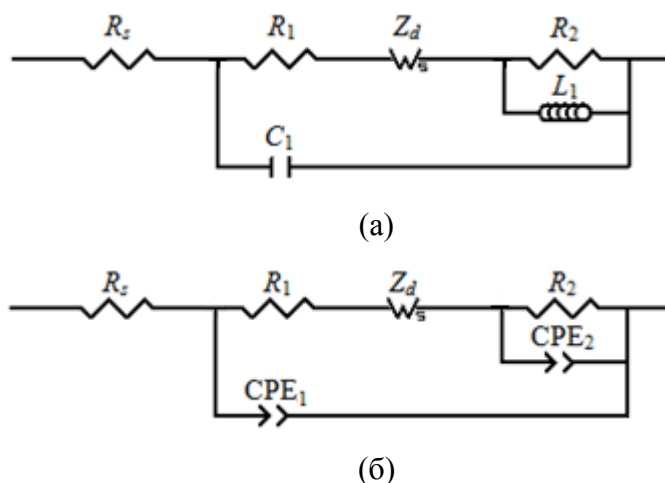


Рис.3.3. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0,5 М Н₂SO₄ в области потенциалов от -0,14 до -0,04 В (для механизма А)

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис.3.3б хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса во всем изученном диапазоне частот (рис.3.4). Значения параметра χ^2 , вычисленного в ZView2, находятся в интервале $(4 - 60) \cdot 10^{-5}$. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.3.1.

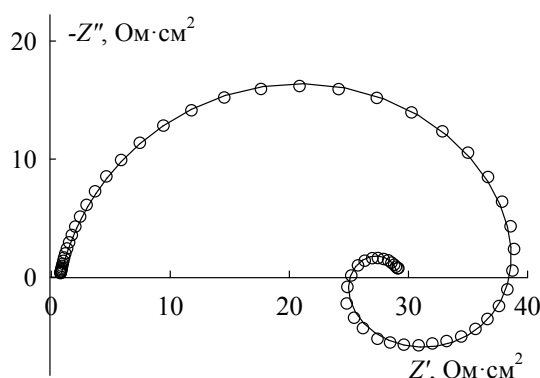


Рис.3.4. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.3.3б (линия) спектры импеданса NiSi в 0,5 М Н₂SO₄ при $E = -0,10$ В

Таблица 3.1. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.3.3б для NiSi в 0,5 М Н₂SO₄

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{ Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p+1)}$	p_2	$R_d, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_d, \text{ с}$	p_d	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1
-0,14	49,9	49,3	0,0417	-0,786	22,7	21,1	0,422	1,34	0,893
-0,12	29,8	36,9	0,0647	-0,763	17,4	10,1	0,471	1,62	0,879
-0,10	16,9	24,1	0,124	-0,755	10,8	6,1	0,507	2,11	0,864
-0,08	8,5	17,1	0,204	-0,749	10,9	3,8	0,519	2,71	0,845
-0,06	4,5	13,8	0,277	-0,762	14,4	3,2	0,539	3,28	0,823
-0,04	3,1	12,6	0,292	-0,784	24,5	3,2	0,618	3,86	0,794

Выражение диффузионного импеданса в эквивалентной схеме на рис.3.3б можно записать следующим образом [141]:

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}}, \quad (3.2)$$

где R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии, p_d – показатель, характеризующий неоднородность диффузионного слоя. Величины R_d и τ_d определяются соотношениями:

$$R_d = \frac{RT\delta}{(nF)^2 cD}, \quad (3.3)$$

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{D}, \quad (3.4)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, c – поверхностная концентрация диффундирующих частиц.

Поток частиц в твердой фазе $D(dc/dx)$ должен обеспечивать протекание наблюдаемого тока i (в механизме А предполагается, что ток, обусловленный ионизацией никеля, значительно превосходит ток окисления кремния). При линейном изменении концентрации в диффузионной зоне

$$i = nFD \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = nFD \frac{c_0 - c}{\delta}, \quad (3.5)$$

где c_0 – объемная концентрация диффундирующих частиц (атомов никеля).

По данным соотношениям можно оценить c , D и δ . Произведение $R_d i$ равно

$$R_d i = \frac{RT}{nF} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right). \quad (3.6)$$

Из этого произведения находится поверхностная концентрация.

Затем из отношения:

$$\frac{R_d}{\tau_d} = \frac{RT}{[(nF)^2 cD]}, \quad (3.7)$$

определяется толщина диффузионной зоны и далее – коэффициент диффузии. Рассчитанные коэффициент диффузии D никеля в твердой фазе и толщина δ диффузионной зоны приведены в табл.3.2, из которой следует, что при повышении потенциала электрода величина D увеличивается, а величина δ проходит через минимум, но в целом толщина диффузионной зоны изменяется с потенциалом в довольно узком интервале. Увеличение D с ростом E качественно согласуется с экспериментальными результатами для многих других бинарных систем, один из компонентов которых подвергается преимущественному растворению, и это явление

объясняется усилением процесса генерации неравновесных вакансий на поверхности электрода при повышении E и плотности тока [140].

Величина p_d в табл.3.1 довольно близка к 0,5. Отметим, что если использовать фиксированное значение $p_d = 0,5$, то значения параметров эквивалентной схемы и рассчитанные значения D и δ несколько изменяются, но характер их зависимости от потенциала электрода остается неизменным.

Таблица 3.2. Значения D и δ для NiSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{В}$	$D \cdot 10^{13}, \text{см}^2/\text{с}$	$\delta, \text{нм}$
-0,14	1,21	16,0
-0,12	1,18	10,9
-0,10	1,96	10,9
-0,08	2,23	9,2
-0,06	2,95	9,7
-0,04	3,77	11,0

Интерпретация низкочастотных временных констант в случае многостадийных процессов обычно основывается на кинетических моделях, которые включают в себя релаксацию параметров, зависящих от потенциала и связанных с адсорбированными интермедиатами.

Простейшей моделью анодного растворения никеля может служить процесс, состоящий из двух стадий:



Этот механизм является обратным по отношению к механизму электрокристаллизации никеля [142]. При записи уравнений реакций не конкретизируется природа промежуточной частицы; в общем случае в ее состав могут входить некоторые компоненты раствора, что будет определять зависимость кинетики анодного растворения от pH и состава электролита. Например, согласно [143], $\text{Ni(I)}_{\text{ads}} \equiv \text{Ni(OH)}_{\text{ads}}$. В соответствии с вышесказанным, по такому же механизму (I)-(II), вероятно, происходит растворение никеля из силицида никеля.

Импеданс процесса, состоящего из двух одноэлектронных стадий и включающего одно адсорбированное промежуточное соединение, рассматривался в ряде работ [144-149]. При отсутствии диффузионных ограничений фарадеевский адмиттанс Y_F может быть выражен уравнением [145]:

$$Y_F / F = \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\Gamma + \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\Gamma \right] + \frac{\tau}{1 + j\omega\tau} \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_E + \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_E \right] \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\Gamma - \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\Gamma \right], \quad (3.8)$$

где v_1 и v_2 – скорости первой и второй стадий, E – потенциал электрода, Γ – величина адсорбции интермедиата, τ – время релаксации заполнения поверхности интермедиатом, равное [145]

$$\tau = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_E - \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_E \right]^{-1}. \quad (3.9)$$

Двухстадийный механизм, состоящий из двух последовательных стадий переноса заряда, может объяснить появление индуктивной дуги при низких частотах [144-149]. Чтобы проанализировать факторы, с которыми связана индуктивная составляющая импеданса, рассчитаем углы сдвига фаз между малыми синусоидальными колебаниями потенциала и колебаниями общего тока (φ) или фарадеевского тока (φ_F), между колебаниями потенциала и колебаниями скорости первой (φ_1) или второй стадии процесса (φ_2), между колебаниями потенциала и колебаниями заполнения поверхности интермедиатом (φ_Γ). Введем обозначения $a_i = (\partial v_i / \partial E)_\Gamma$, $b_i = (\partial v_i / \partial \Gamma)_E$. Согласно [145],

$$\frac{\Delta \Gamma}{\Delta E} = \frac{a_1 - a_2}{j\omega - b_1 + b_2}, \quad (3.10)$$

где ω - круговая частота переменного тока. Следовательно, величина φ_Γ составит:

$$\varphi_\Gamma = \arctg \frac{\text{Im}(\Delta E / \Delta \Gamma)}{\text{Re}(\Delta E / \Delta \Gamma)} = \arctg \frac{\omega}{b_2 - b_1} = \arctg \omega \tau. \quad (3.11)$$

Выражения для малых изменений скорости стадий Δv_1 и Δv_2 записываются в виде [145]:

$$\Delta v_1 = a_1 \Delta E + b_1 \Delta \Gamma, \quad (3.12)$$

$$\Delta v_2 = a_2 \Delta E + b_2 \Delta \Gamma. \quad (3.13)$$

Отсюда можно получить:

$$\varphi_1 = \arctg \frac{\omega b_1 (a_1 - a_2)}{\omega^2 a_1 + (b_2 - b_1)(a_1 b_2 - a_2 b_1)}, \quad (3.14)$$

$$\varphi_2 = \arctg \frac{\omega b_2 (a_1 - a_2)}{\omega^2 a_2 + (b_2 - b_1)(a_1 b_2 - a_2 b_1)}, \quad (3.15)$$

$$\varphi_F = \arctg \frac{\omega (a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{\omega^2 (a_1 + a_2) + 2(b_2 - b_1)(a_1 b_2 - a_2 b_1)}, \quad (3.16)$$

$$\varphi = \arctg \frac{\omega [(a_1 - a_2)(b_1 + b_2) - C_{dl}(b_2 - b_1)^2 - \omega^2 C_{dl}]}{\omega^2 (a_1 + a_2) + 2(b_2 - b_1)(a_1 b_2 - a_2 b_1)}. \quad (3.17)$$

Здесь C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, подключенная параллельно фарадеевскому импедансу.

Положительные значения углов φ , φ_F , φ_1 , φ_2 , φ_Γ означают, что колебания потенциала по фазе опережают колебания i , i_F , i_1 , i_2 и Γ соответственно.

Из (3.17) можно получить условие, при котором углы φ положительны, т.е. на графике Найквиста наблюдается индуктивная дуга:

$$\omega^2 < \frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{C_{dl}} - (b_2 - b_1)^2. \quad (3.18)$$

В случае необратимых стадий и ленгмюровской адсорбции промежуточных частиц условие (3.18) запишется в виде:

$$\omega^2 < \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)F}{C_{dl}RT} \frac{k_1 k_2 (k_2 - k_1)}{k_1 + k_2} - (k_1 + k_2)^2, \quad (3.19)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости стадий (I) и (II), соответственно, при данном потенциале электрода, α_1 и α_2 – коэффициенты переноса этих стадий. Принимается тафелевская зависимость констант скорости от потенциала электрода:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{\alpha_i F \Delta E}{RT}\right), \quad (3.20)$$

где k_i^0 – константы скорости при равновесном потенциале электрода, ΔE – поляризация.

На рис.3.5 приведен пример графика импеданса, рассчитанного по (3.8) в предположении необратимых стадий, а на рис.3.6 – графики зависимости фазовых углов, рассчитанные по соотношениям (3.11), (3.14)-(3.17) при тех же кинетических параметрах.

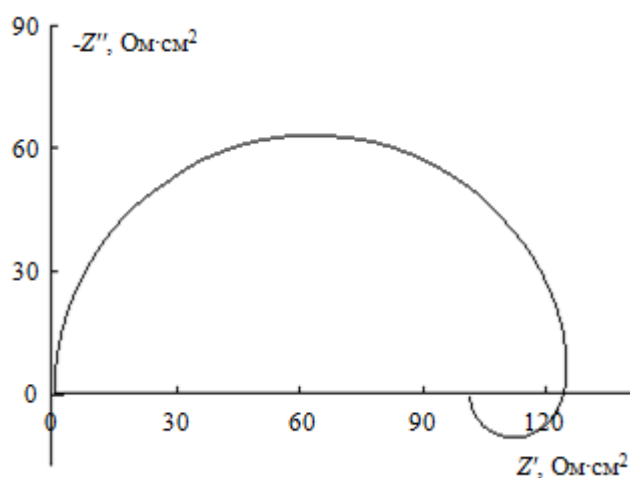


Рис.3.5. Расчетный график электродного импеданса для двухстадийного процесса при $k_1^0 = 10^{-11}$ моль/(см²·с), $k_2^0 = 10^{-9}$ моль/(см²·с), $\alpha_1 = 0,7$, $\alpha_2 = 0,3$, $C_{dl} = 2 \cdot 10^{-5}$ Ф/см², $\Delta E = 0,2$ В

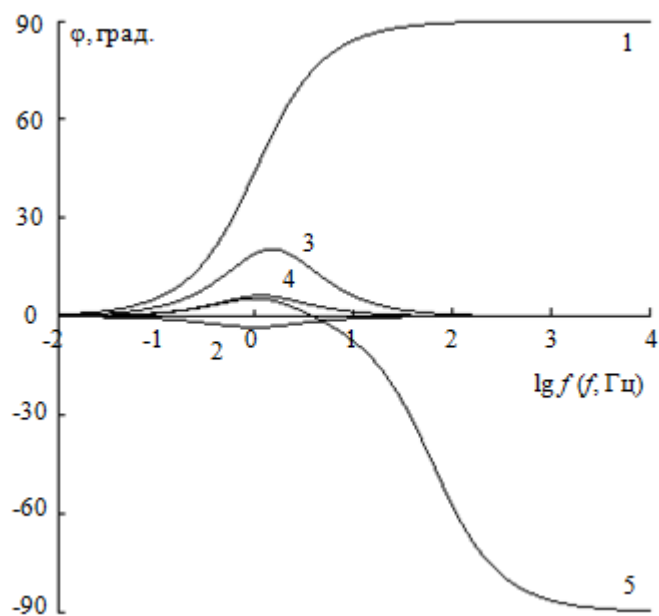


Рис.3.6. Расчетные графики зависимости фазовых углов от $\lg f$.

1 – φ_{Γ} ; 2 – φ_1 ; 3 – φ_2 ; 4 – φ_F ; 5 – φ

Значения φ при повышении частоты стремятся не к нулю, а к -90° в связи с тем, что при расчетах общего импеданса не учитывали сопротивление раствора.

Значения φ_{Γ} положительны при всех частотах, т.е. колебания степени заполнения поверхности электрода интермедиатом всегда отстают по фазе от колебаний потенциала. Лишь при частоте $\sim 0,01$ Гц (при выбранных значениях кинетических параметров) величина φ_{Γ} приближается к нулю, и тогда колебания E и Γ происходят синфазно.

Значения φ_1 отрицательны и малы в рассмотренном диапазоне частот. Значения φ_2 заметно больше, чем φ_1 , и положительны, т.е. сдвиг фаз между E и i_2 такой же, как на импедансе с преобладанием индуктивной составляющей. Максимальное положительное значение φ соответствует точке перегиба на $\varphi_{\Gamma}, \lg f$ -кривой, т.е. индуктивную дугу на графике импеданса можно связать с релаксацией адсорбции интермедиата.

Таким образом, механизм (I)-(II) объясняет происхождение емкостной дуги в области высоких частот и индуктивной дуги при промежуточных частотах. Емкостная дуга при наиболее низких частотах, вероятно, связана с твердофазной диффузией селективно растворяющегося никеля.

Если стадии (I) предшествует диффузионная стадия $\text{Ni}(v) \rightarrow \text{Ni}(s)$, где $\text{Ni}(v)$ и $\text{Ni}(s)$ – атомы никеля в объеме и на поверхности электрода соответственно, то уравнение (3.8) усложняется до [145]:

$$Y_F/F = \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_{\Gamma,c} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_{\Gamma,c} + \frac{\left[\frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_{E,c} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_{E,c} \right] \left[\frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_{\Gamma,c} - \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_{\Gamma,c} \right]}{\left[j\omega - \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_{E,c} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_{E,c} \right]}, \quad (3.21)$$

где

$$\mu_1 = \left[1 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial c} \right)_{E,\Gamma} \frac{1}{(j\omega D)^{1/2}} \right], \quad (3.22)$$

c и D – поверхностная концентрация и коэффициент диффузии атомов никеля. В отличие от [145], в уравнении (3.21) учтена диффузия только одного вещества и в соотношении между Δv_1 и Δc был изменен знак, поскольку поток диффузии атомов никеля направлен в другую сторону по сравнению с потоком реагента в механизме процесса, рассмотренном в работе [145].

Пример расчета по (3.21) приведен на рис.3.7. Отличие от экспериментальных графиков импеданса заключается только в том, что при наиболее низких частотах наблюдается прямолинейный участок с наклоном 45° , а не дуга. Это обусловлено тем, что уравнения (3.21), (3.22) основаны на предположении о полубесконечной диффузии. Если рассматривать диффузию в слое конечной толщины δ , то на расчетных графиках импеданса, как и на экспериментальных (рис.3.2), при $\omega \rightarrow 0$ мнимая составляющая импеданса будет стремиться к нулю.

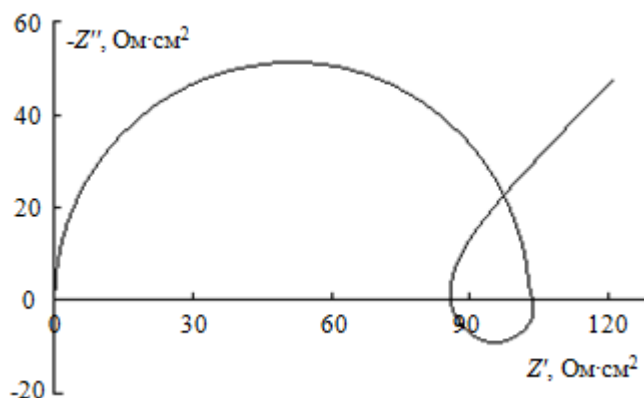


Рис.3.7. Расчетный график электродного импеданса для двухстадийного процесса с учетом диффузии при $k_1^0 = 10^{-11}$ моль/(см²·с), $k_2^0 = 10^{-7}$ моль/(см²·с), $\alpha_1 = 0,7$, $\alpha_2 = 0,3$, $C_{dl} = 2 \cdot 10^{-5}$ Ф/см², $D = 10^{-11}$ см²/с, $\Delta E = 0,2$ В

Таким образом, предполагаемый механизм А анодного процесса на моносилциде никеля – селективное растворение никеля через две последовательные одноэлектронные стадии переноса заряда с адсорбцией промежуточного вещества, сопровождаемое твердофазной диффузией никеля – позволяет качественно описать спектры импеданса NiSi-электрода в 0,5 М Н₂SO₄ во всем исследованном диапазоне частот. В рамках модели, основанной на механизме А,

получаются разумные значения D , δ , зависимость $D(E)$. В частности, значения коэффициента твердофазной диффузии D укладываются в интервал $10^{-15} - 10^{-12}$ см²/с, в котором должны находиться значения D для наблюдаемых токов $10^{-4} - 10^{-1}$ А/см² [150].

Однако следует отметить, что эквивалентные схемы на рис.3.3а,б отражают лишь те стадии электрохимического процесса, которые протекают с участием металлической составляющей сплава, в предположении, что неметаллический компонент (кремний) сохраняет свою инертность. В то же время, учитывая низкое значение стандартного потенциала для реакции $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = -0,857$ В [151]), можно полагать, что в данной области потенциалов кремний электрохимически неустойчив и подвергается окислению с образованием малорастворимого в кислой среде оксида – SiO_2 . Параллельное окисление кремния в первом приближении можно учесть включением $R_{ox}C_{ox}$ -цепочки в эквивалентную схему на рис.3.3б. При этом получается эквивалентная схема, приведенная на рис.3.8.

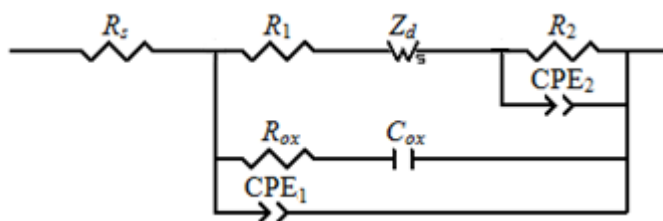


Рис.3.8. Эквивалентная схема с дополнительной $R_{ox}C_{ox}$ -цепочкой, учитывающая протекание процесса электрохимического окисления кремния с образованием нерастворимого оксида

Было установлено, что использование эквивалентной схемы на рис.3.8 не дает существенного улучшения точности описания экспериментальных спектров импеданса NiSi-электрода в области потенциалов активного растворения по сравнению с эквивалентной схемой на рис.3.3б (значения параметра χ^2 для схемы на рис.3.8 составляют $(2 - 60) \cdot 10^{-5}$), т.е. введение двух дополнительных параметров не является статистически-оправданным. Кроме того, включение $R_{ox}C_{ox}$ -цепочки в схему, представленную на рис.3.3б, приводит к трудно объяснимым изменениям некоторых параметров эквивалентной схемы (например, к значительному снижению параметров p_1 и p_2).

При длительной (2 ч) анодной поляризации NiSi в 0,5 М H_2SO_4 при потенциале $E = -0,05$ В, соответствующем концу области активного растворения, наблюдали образование рыхлой пленки аморфного диоксида кремния (рис.3.9, табл.3.3). После извлечения электрода из раствора, промывки и высушивания эта пленка легко отделялась от силицида. При $E = -0,10$ В, соответствующем середине рассматриваемой области, также наблюдали образование пленки SiO_2 , но ее количество было несколько меньше.

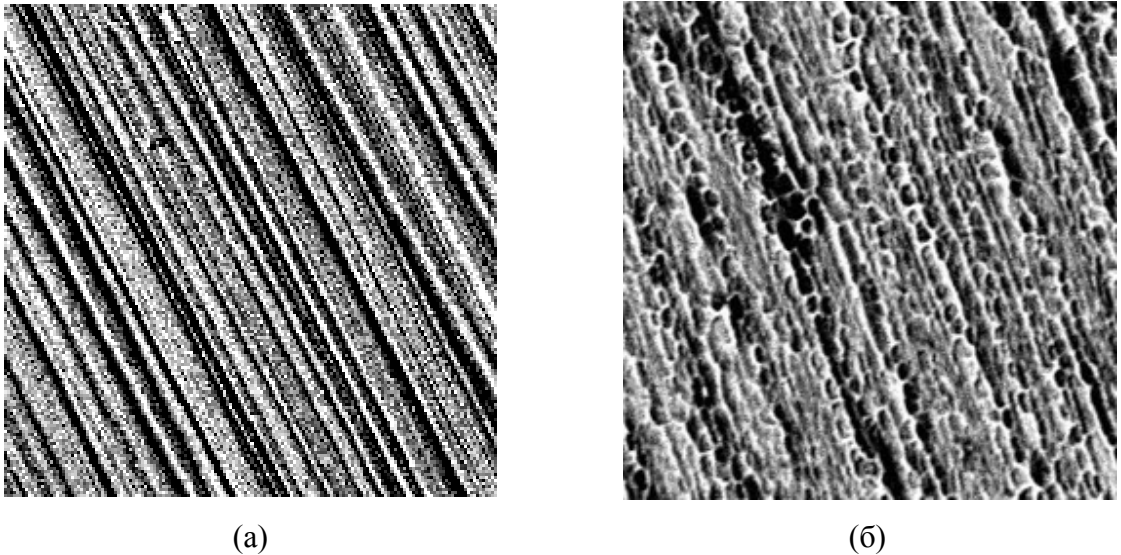


Рис.3.9. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 1500$) до (а) и после анодного травления в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,05$ В (б)

Таблица 3.3. Элементный состав поверхности NiSi после анодного травления при $E = -0,05$ В в 0,5 М H_2SO_4

Элемент	Атомный %	
	Исходный образец	Анодное травление
Ni	48,3	2,9
Si	47,6	30,2
O	4,1	66,9

В связи с этим теперь рассмотрим механизм Б. Общая эквивалентная схема для данного механизма будет представлять параллельное соединение импеданса анодного растворения никеля Z_{Ni} и импеданса окисления кремния Z_{Si} (рис.3.10а). В схеме на рис.3.10б вместо емкости двойного электрического слоя C_1 используется элемент постоянной фазы CPE_1 , который точнее описывает процесс зарядки двойного слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

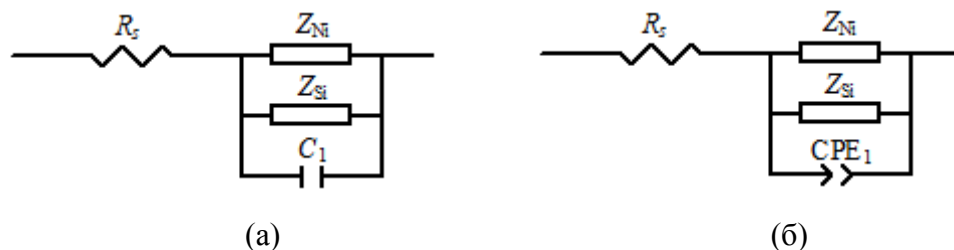
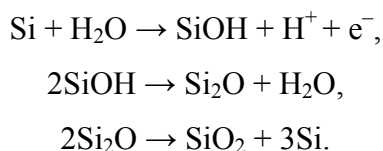


Рис.3.10. Общий вид эквивалентных электрических схем для двух параллельных фарадеевских процессов

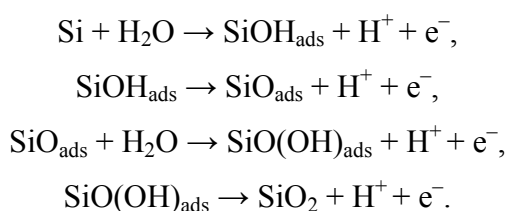
Импеданс активного растворения никеля Z_{Ni} , в соответствии с вышесказанным, будем представлять цепочкой, в которой последовательно с сопротивлением переноса заряда

включено параллельное соединение сопротивления и индуктивности (тождественным этой цепочке является параллельное соединение сопротивления и последовательной RL -цепочки). Как и ранее, вместо индуктивности будет использоваться распределенный элемент – СРЕ.

Механизм электрохимического окисления кремния до SiO_2 полностью не выяснен. Согласно [110], процесс на Si-электроде включает одну электрохимическую стадию и две химические стадии:



Отмечается, что в качестве промежуточных частиц возможно участие кремния не только в степени окисления +1, но и +2 и +3 [110], т.е., по-видимому, возможен механизм



Последний механизм вполне вероятен для образования диоксида кремния на силицидах, так как в этом случае в поверхностном слое электрода нет сплошной сетки связей Si-Si.

В процессе роста пленки диоксида кремния через пленку должны мигрировать катионы или анионы. При анодировании кремния ионную проводимость пленки обеспечивает миграция кислородсодержащих частиц (OH^- или O^{2-}) к границе раздела кремний/оксид [110]. В случае NiSi, как указано выше, образуется рыхлая, пористая, плохо сцепленная с подложкой пленка SiO_2 , почти не препятствующая протеканию электрохимических реакций на электроде под пленкой. Поэтому в случае NiSi-электрода в области активного растворения нет необходимости рассматривать влияние процессов миграции ионов в пленке.

Фарадеевский импеданс для двухстадийного процесса образования SiO_{ads} рассматривался в работе [152]. Он может быть представлен параллельным соединением двух последовательных RC -цепочек (разомкнутая для постоянного тока схема). Аналогично, для четырехстадийного процесса образования нерастворимого SiO_2 эквивалентная схема (без учета двойнослойного импеданса) будет представлять собой параллельное соединение четырех последовательных RC -цепочек. Если в последовательности стадий имеются двухэлектронные стадии или электрохимическая и химические стадии, число RC -цепочек может уменьшиться. Таким образом, в общем случае эквивалентная схема для механизма Б может иметь вид, как на рис.3.11а. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 , R_2 и L_1 – элементы, отвечающие реакции растворения никеля, R_i , C_i ($i = 3-6$) – элементы, отвечающие реакции образования SiO_2 . Если постоянные времени R_iC_i различаются незначительно, четыре RC -цепочки приближенно

можно заменить одной (рис.3.11б). Эквивалентная схема на рис.3.11б является простейшей схемой, которая может описать две емкостные дуги и одну индуктивную дугу на графиках импеданса NiSi-электрода (рис.3.2).

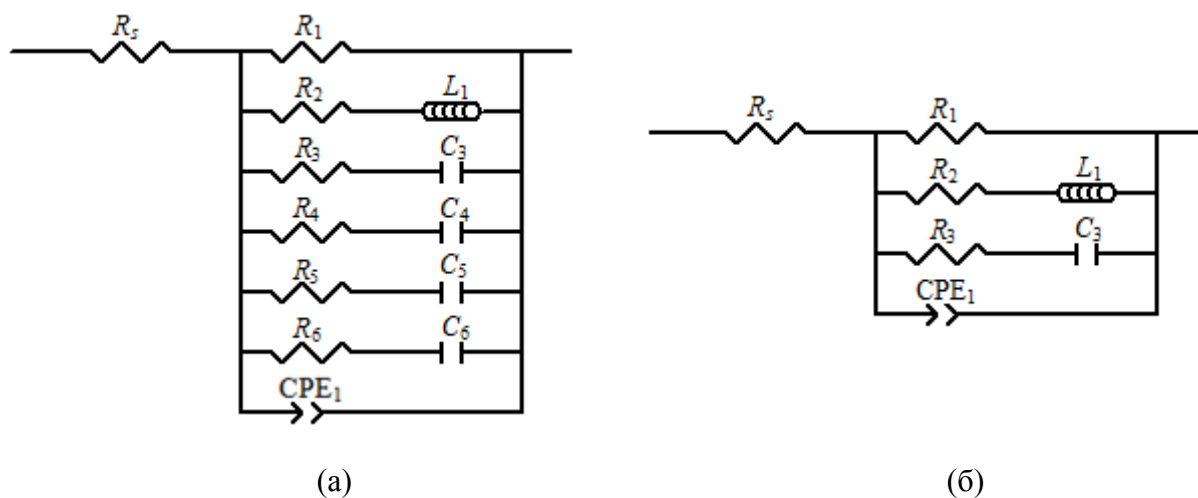


Рис.3.11. Возможные эквивалентные электрические схемы для механизма Б

Пример сопоставления экспериментального и рассчитанного по эквивалентной схеме на рис.3.11б спектров импеданса приведен на рис.3.12 (вместо индуктивности используется элемент CPE). Значения χ^2 , как и при использовании эквивалентной схемы на рис.3.3б, составляют $(4 - 60) \cdot 10^{-5}$. Величины параметров эквивалентной схемы приведены в табл.3.4.

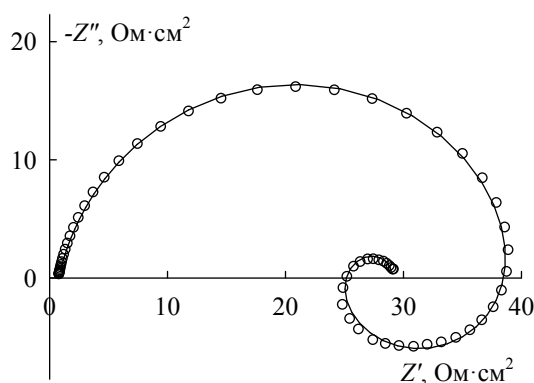


Рис.3.12. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.3.11б (линия) спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E = -0,10 В

Таблица 3.4. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.3.11б для NiSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_2, \text{Гн}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p+1)}$	p_2	$R_3, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_3, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$Q_1\cdot 10^4, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1
-0,14	150,4	134,4	0,0098	-0,836	294,5	0,0236	1,34	0,893
-0,12	133,9	72,4	0,0195	-0,812	132,9	0,0283	1,61	0,881
-0,10	107,1	38,5	0,0456	-0,809	67,3	0,0355	2,18	0,858
-0,08	79,2	26,9	0,119	-0,851	38,1	0,0352	2,78	0,841
-0,06	71,8	26,7	0,211	-0,937	24,2	0,0458	3,17	0,826
-0,04	69,5	26,2	0,436	-0,958	19,2	0,0465	3,67	0,809

Анализ $E, \lg(1/R_i)$ -кривых, где R_i – поляризационные сопротивления процессов окисления никеля $R_p = (R_1 \cdot R_2)/(R_1 + R_2)$ и кремния R_3 (табл.3.4), показывает, что для R_p и R_3 в диапазоне потенциалов от -0,14 до -0,06 В получается тафельская зависимость с наклонами 107 и 67 мВ соответственно (т.е. близко к наклону стационарной поляризационной кривой, равному 90 мВ); кроме того, значения $1/R_p$ больше значений $1/R_3$. Следовательно, в рамках механизма Б, как и при механизме А, кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi-электрода в области потенциалов активного растворения определяется реакцией окисления никеля.

Таким образом, с формальной точки зрения эквивалентные электрические схемы, отвечающие механизмам А и Б, практически с одинаковой точностью описывают экспериментальные спектры импеданса NiSi-электрода в области активного растворения. Отмеченные выше экспериментальные факты, по-видимому, лучше согласуются с механизмом Б. Механизм А, возможно, также реализуется в некотором временном интервале. Этому способствует отсутствие компактной, обладающей хорошей адгезией к подложке пленки SiO₂ на поверхности NiSi в области активного растворения в растворе серной кислоты.

3.3. Импеданс NiSi-электрода в области активно-пассивного перехода

При $E > -0,02$ В на анодной потенциостатической кривой силицида никеля (рис.3.1) начинается область активно-пассивного перехода, в пределах которой имеется небольшая задержка при потенциалах $\sim (0,2 - 0,3)$ В [153].

Спектры импеданса NiSi-электрода в области активно-пассивного перехода при E от 0 до 0,04 В, так же как и в области активного растворения состоят из двух емкостных полуокружностей и одной индуктивной дуги (рис.3.13). Однако если в области активного растворения индуктивная дуга располагалась в I квадранте, то в области активно-пассивного перехода эта дуга находится во II квадранте комплексной плоскости. Кроме того, в области активного растворения индуктивная дуга находилась при промежуточных частотах, т.е. характеризовалась средней по величине временной константой τ_2 , а емкостным

полуокружностям соответствовали меньшая τ_1 и большая τ_3 постоянные времени; в области активно-пассивного перехода индуктивная дуга находится при наиболее низких частотах и ей соответствует наибольшая постоянная времени τ_3 . Отметим, что при трех различных амплитудах переменного сигнала – 10, 5 и 2 мВ – графики импеданса, показанные на рис.3.13, совпадали, т.е. такая форма графиков импеданса не связана с нелинейными эффектами.

В области потенциалов от 0,06 до 0,08 В (рис.3.13) поведение NiSi-электрода описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' . Подобное поведение является характерным для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви поляризационной кривой [141]. Такое изменение годографов импеданса с потенциалом говорит о пассивирующем действии интермедиата, образующегося в результате реакции. При дальнейшем повышении потенциала электрода спектры импеданса имеют вид емкостной дуги с почти прямолинейным участком при низких частотах (рис.3.14). В конце области активно-пассивного перехода (при $E = 0,40$ В) график Найквиста представляет собой две перекрывающиеся дуги, что хорошо отражается на втором графике Боде (графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока), на котором имеются два максимума (рис.3.14, кривая б).

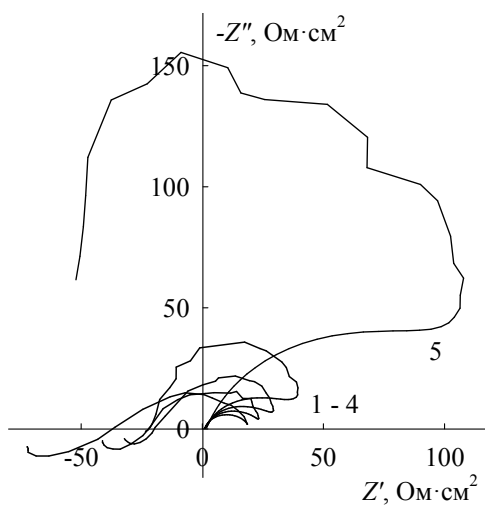


Рис.3.13. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E , В: 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,06; 5 – 0,08

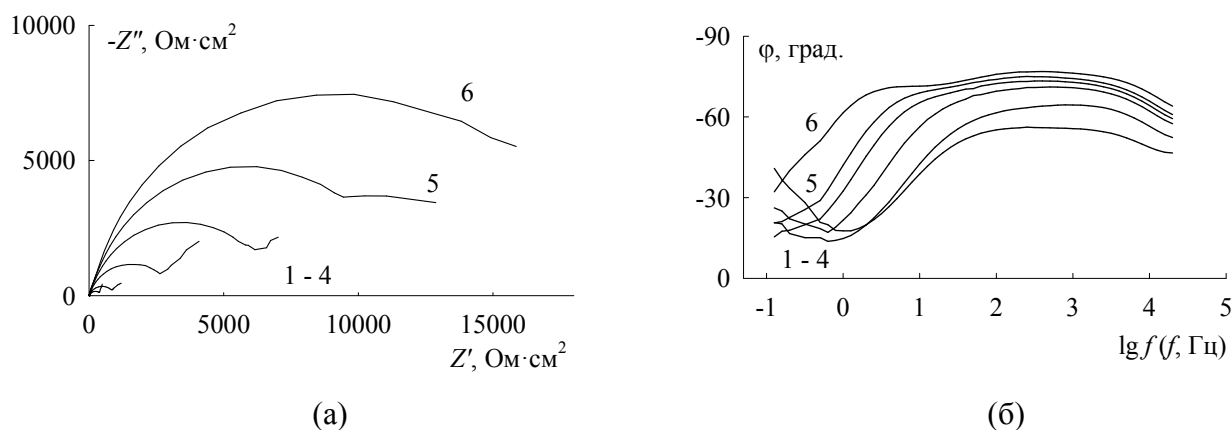


Рис.3.14. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E , В:
1 – 0,10; 2 – 0,15; 3 – 0,25; 4 – 0,30; 5 – 0,35; 6 – 0,40

Активно-пассивный переход связывают с образованием монослоя (субмонослоя) адсорбированного кислорода или с формированием пленки оксидов на поверхности электрода. Одной из импедансных моделей активно-пассивного перехода является модель Армстронга [154]. Согласно этой модели, пассивация обусловлена зависимой от потенциала адсорбцией кислорода на поверхности электрода. Учитывается конечная скорость адсорбции кислорода. Поведение системы определяется двумя временами релаксации, и годограф импеданса в соответствии с моделью Армстронга представляет собой две полуокружности с центрами на действительной оси, причем низкочастотная полуокружность располагается в IV и III квадрантах комплексной плоскости, т.е. при $\omega \rightarrow 0$ импеданс представляет собой отрицательное сопротивление. Данная модель не может объяснить появление дуги во II квадранте, которая наблюдалась для NiSi-электрода (рис.3.13).

График Найквиста с индуктивной дугой во II четверти может быть связан с электрохимическим NDR-осциллятором (NDR – отрицательное дифференциальное сопротивление) [155 – 157]. Его возникновение может быть обусловлено адсорбцией и десорбцией катализатора, конкурентной адсорбцией [155]. Однако при отсутствии IR-компенсации на нисходящей ветви поляризационной кривой в этом случае должны наблюдаться колебания тока, которые отсутствовали при измерениях на NiSi-электроде.

Другой возможной причиной импедансных характеристик, приведенных на рис.3.13, может быть электродный процесс, скорость которого зависит от потенциала E и двух других переменных состояния X_1 и X_2 , изменяющихся с E [158]. Фарадеевский адмиттанс Y_F такого процесса определяется уравнением [158]:

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T}, \quad (3.23)$$

где $1/R_t = (\partial I_F / \partial E)_{ss}$; $A = m_1 b_2 J_{12} + m_2 b_1 J_{21} - m_1 b_1 J_{22} - m_2 b_2 J_{11}$; $B = m_1 b_1 + m_2 b_2$;
 $D = J_{11} J_{22} - J_{12} J_{21}$; $T = -(J_{11} + J_{22})$; $m_i = (\partial I_F / \partial X_i)_{ss}$; $b_i = (\partial \dot{X}_i / \partial E)_{ss}$; $J_{ik} = (\partial \dot{X}_i / \partial X_k)_{ss}$;
 $\dot{X}_i = dX_i / dt = g_i(E, X_i)$; $i, k = 1, 2$; I_F – фарадеевский ток; индекс ss обозначает стационарное состояние.

Согласно [158], график Найквиста с индуктивной дугой во II четверти, как на рис.3.13, получается только при определенных соотношениях параметров: $A < 0$, $B < 0$, $|A|T - |B|D < 0$, $T - R_t|B| < 0$, $D - R_t|A| < 0$.

Покажем, что имеются еще механизмы, вероятные для силицида никеля, которые приводят к графикам импеданса, представленным на рис.3.13.

Поскольку поведение Ni-электрода при потенциалах нисходящей ветви анодной поляризационной кривой описывается годографами импеданса, расположенными в III и IV квадрантах комплексной плоскости [2, 89], то низкочастотный участок графика импеданса NiSi-электрода, расположенный во II квадранте, вероятно, можно связать с влиянием Si на анодное поведение электрода. С учетом результатов, приведенных в разделе 3.2, здесь также рассмотрим два подхода.

Ранее было показано, что в области потенциалов активного растворения NiSi спектры импеданса могут быть описаны в предположении селективного растворения никеля, сопровождаемого твердофазной диффузией (механизм А). Можно предположить, что селективное растворение никеля и твердофазная диффузия оказывают влияние на импеданс также в начале области активно-пассивного перехода. Для активно-пассивного перехода на NiSi-электроде можно представить три случая: 1) пассивация обуславливается анодным окислением кремния, а никель растворяется без образования оксидов никеля; 2) пассивация обуславливается анодным окислением никеля, а кремний ведет себя как инертный компонент силицида; 3) при пассивации одновременно происходит окисление кремния и растворение и окисление никеля. В любом из выше перечисленных случаев будет происходить твердофазная диффузия никеля из объема силицида к границе раздела электрод/раствор.

Потенциал начала пассивации силицида никеля в 0,5 М H₂SO₄ составляет -0,02 В и он не совпадает с потенциалом пассивации чистого никеля, равным (0,20 – 0,22) В [151]. Однако при $E = (0,20 - 0,25)$ В на поляризационной кривой NiSi-электрода имеется небольшая задержка в изменении плотности тока (рис.3.1). Вероятно, активно-пассивный переход на NiSi связан с процессами окисления, в которых участвуют и никель, и кремний, но роль этих процессов в различных интервалах потенциала различна: при $E > 0,2$ В окислению подвергаются оба элемента, а до $E \approx 0,2$ В преобладает окисление кремния [153].

Процесс диффузии никеля в твердой фазе в области активного растворения описывается емкостной дугой в IV квадранте Z -плоскости и характеризуется положительной временной константой. Для индуктивной дуги во II квадранте (рис.3.13) одновременно изменяется знак действительной и мнимой составляющих импеданса, этой дуге также соответствует положительная временная константа и ее предположительно можно связать с твердофазной диффузией селективно растворяющегося никеля на пассивирующемся электроде. При таком предположении величина диффузионного сопротивления (импеданса) будет отрицательной.

В работе [159] отмечается существование тесной связи между диффузионным импедансом и импедансом процесса на межфазной границе. Для простой электрохимической реакции соотношение между сопротивлением переноса заряда R_{ct} и импедансом Варбурга имеет вид [159]

$$Z_w = \xi R_{ct} (1 - j), \quad (3.24)$$

где Z_w – импеданс Варбурга, $\xi = \bar{k}/(2\omega D_R)^{1/2} + \bar{k}/(2\omega D_O)^{1/2}$ – безразмерный параметр скорости, \bar{k}, \bar{k} – константы скорости окисления и восстановления соответственно, D_O и D_R – коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм. Как видно, знаки сопротивления R_{ct} и диффузионного импеданса совпадают (величина ξ всегда положительна), и сопротивление переноса заряда появляется как множитель в выражении для импеданса Варбурга. В общем случае импеданс диффузии может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Отрицательный импеданс Варбурга наблюдался, например, для реакции восстановления In(III) в растворе NaSCN при потенциалах вблизи экстремума на поляризационной кривой [159].

Из общего выражения для диффузионного сопротивления R_d [141]:

$$R_d = \frac{dE}{dc} \frac{\delta}{nFD} \quad (3.25)$$

следует связь между наклоном вольтамперной характеристики и знаком R_d , если записать $dE/dc = (dE/di)(di/dc)$. Таким образом, в области активно-пассивного перехода, где наклон поляризационной кривой является отрицательным, должно быть $R_d < 0$ и это согласуется с видом годографов импеданса на рис.3.13.

Для описания спектров импеданса в начале области активно-пассивного перехода использована эквивалентная электрическая схема на рис.3.15. Наличие R_1, R_2, C_2 в эквивалентной схеме (рис.3.15) описывает первые две дуги в емкостной полуплоскости. При $R_2 < 0$ и $R_d < 0$ расчет графиков Найквиста дает результат, который качественно согласуется с экспериментом. Обработка по программе $ZView$ показывает, что можно получить и полуколичественное согласие (рис.3.16, табл.3.5). При аппроксимации спектра импеданса

диффузионной моделью ошибки определения значений параметров не превышали 6%. В корреляционных матрицах рассчитанных параметров эквивалентной схемы нет ни одного коэффициента, по величине превышающего 0,9 (за исключением коэффициента корреляции между Q_1 и p_1 , который отрицателен и по величине больше 0,9, однако это свойство параметров СРЕ характерно для всех эквивалентных схем). Достаточно малые суммы квадратичных отклонений расчетных значений импеданса от экспериментальных, малые погрешности в оценках значений параметров и слабая корреляция между параметрами указывают на пригодность [160] эквивалентной схемы на рис.3.15 для описания поведения NiSi-электрода в начале области активно-пассивного перехода. При фиксированном значении $p_d = 0,5$ степень близости экспериментального и расчетного графиков Найквиста ухудшается ненамного по сравнению со случаем свободных значений p_d , как в табл.3.5.

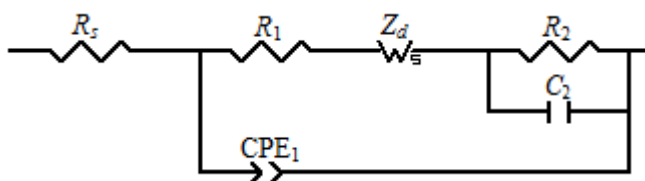


Рис.3.15. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ в области потенциалов от 0 до 0,04 В

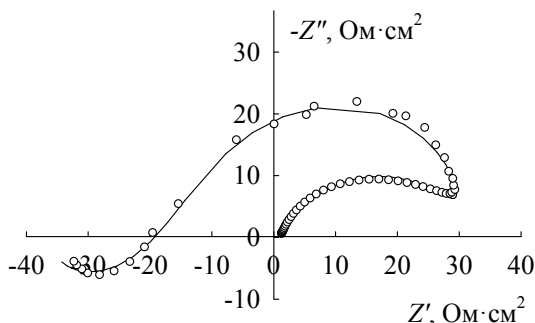


Рис.3.16. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.3.15 (линия) графики Найквиста для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0,04$ В

Эквивалентная схема на рис.3.15 соответствует процессу из двух стадий (если не считать твердофазную диффузию). Действительная модель, по-видимому, сложнее, на что указывают, например, низкие значения параметра p_1 (табл.3.5), т.е. высокочастотная дуга, вероятно, представляет собой наложение нескольких полуокружностей. Однако добавление RC-цепочек в эквивалентную схему на рис.3.15, улучшая точность описания экспериментального спектра импеданса, мало влияет на величины R_d и τ_d .

Сравнение величин R_d и τ_d , приведенных в табл.3.1 и 3.5, показывает, что параметры диффузионного импеданса R_d и τ_d при потенциалах начала пассивации NiSi-электрода имеют

тот же порядок величины, что и соответствующие параметры при потенциалах области активного растворения, но некоторые различия имеются. Например, в активной области при $E = -0,06$ В, при котором плотность тока близка к плотности тока при $E = 0,04$ В в области активно-пассивного перехода, $R_d = 15,9$ Ом·см², $\tau_d = 3,3$ с. Таким образом, при сравнимых значениях суммарной скорости анодного процесса характеристическое время диффузии в активно-пассивной области заметно больше, что, как показывают расчеты, связано с увеличением толщины диффузионной зоны (табл.3.6).

Отметим, что диффузионный импеданс, связанный с селективным растворением никеля, в области активно-пассивного перехода обнаруживается в более узком интервале плотностей тока (от $\lg i \approx -2,7$ до $\lg i \approx -2,4$) по сравнению с областью активного растворения (от $\lg i \approx -3,4$ до $\lg i \approx -2,4$). Вероятно, при снижении плотности тока в активно-пассивной области, связанном с формированием оксидной пленки, селективное растворение Ni подавляется быстрее, чем при снижении i в активной области, в которой оксидный слой на поверхности электрода не образуется [153].

По мере уменьшения плотности тока в области активно-пассивного перехода градиент концентрации никеля в поверхностном слое силицида уменьшается, и заметное влияние твердофазной диффузии на импеданс перестает проявляться, дуга во II четверти исчезает. В данной области потенциалов можно было бы ожидать выполнения модели, приведенной на рис.3.15, без диффузионного импеданса (параметры схемы приведены в табл.3.5). Действительно, при $E = (0,06 - 0,08)$ В графики Найквиста представляют собой две дуги в IV и III квадрантах (рис.3.14).

Таблица 3.5. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.3.1.10 для NiSi в 0,5 М Н₂SO₄

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_2, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_d, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_d, \text{ с}$	p_d	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1
0	20,3	-52,8	0,0232	-42,3	6,2	0,623	5,90	0,728
0,02	25,1	-42,9	0,0176	-26,6	7,4	0,602	5,58	0,718
0,04	32,7	-47,7	0,0125	-18,6	9,4	0,606	5,67	0,699
0,06	47,2	-68,3	0,00769	–	–	–	5,92	0,676
0,08	146,1	-265,5	0,00522	–	–	–	4,22	0,679

Таблица 3.6. Значения D и δ для NiSi в 0,5 М Н₂SO₄

$E, \text{ В}$	$D \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{с}$	$\delta, \text{ нм}$
0	6,73	20,4
0,02	6,49	21,9
0,04	6,05	23,8

Появление индуктивной дуги во II квадранте можно объяснить и на основе механизма Б (см. раздел 3.2). Максимуму тока при потенциале начала пассивации E_{np} отвечает высокое заполнение поверхности электрода пассивирующими частицами, но некоторая доля поверхности остается еще свободной. На этой доле может протекать растворение никеля. Так как пассивация NiSi-электрода на рассматриваемом участке $\lg i, E$ -кривой достигается за счет окисления неметаллического компонента сплава, вероятно, механизм растворения никеля не изменяется. Таким образом, вблизи E_{np} на нисходящей ветви поляризационной кривой для описания поведения силицида никеля также можно воспользоваться эквивалентной схемой, представленной на рис.3.11б. Но на нисходящем участке анодной кривой, где $di/dE < 0$, поляризационное сопротивление исследуемой системы будет отрицательным. В соответствии со схемой на рис.3.11б отрицательным является сопротивление R_1 , сопротивления R_2 и R_3 – положительные.

Расчет по эквивалентной схеме на рис.3.11б при $R_1 < 0$ дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Экспериментальный и рассчитанный графики импеданса силицида никеля представлены на рис.3.17. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.3.7.

По мере повышения потенциала в переходной области степень заполнения поверхности NiSi-электрода кластерами оксида возрастает, что приводит к затруднению процесса растворения никеля и, соответственно, уменьшению количества адсорбированного интермедиата на поверхности электрода (релаксацией можно пренебречь). На графиках импеданса последнее проявляется в исчезновении индуктивной дуги во II четверти комплексной Z -плоскости. В этой области потенциалов выполняется модель, приведенная на рис.3.11б, без R_2L_1 -цепочки (параметры схемы приведены в табл.3.7).

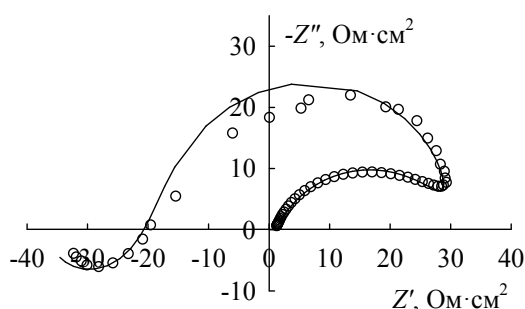


Рис.3.17. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.3.11б (линия) спектры импеданса NiSi при $E = 0,04$ В в $0,5$ М H_2SO_4

Таблица 3.7. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.3.11б для NiSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$L_1, \text{ Гн} \cdot \text{см}^2$	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_3, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1
0	-13,5	15,9	32,6	7,1	0,094	2,79	0,812
0,02	-12,3	16,1	44,1	7,7	0,104	3,29	0,784
0,04	-13,2	19,7	78,5	9,1	0,106	4,07	0,739
0,06	-21,3	–	–	14,7	0,079	5,92	0,676
0,08	-119,2	–	–	65,7	0,026	4,22	0,679

При $E = (0,1 - 0,4) \text{ В}$ не наблюдаются отрицательные значения действительной составляющей импеданса, хотя эти потенциалы также соответствуют нисходящей ветви поляризационной кривой. Вероятно, при этих потенциалах одна отрицательная временная константа сохраняется, но в исследованном диапазоне частот $Z' > 0$. Это можно объяснить тем, что в эквивалентных схемах, приведенных на рис.3.11б и рис.3.15, появляется дополнительная RC -цепочка с положительной временной константой, связанная с дополнительной стадией процесса пассивации, при этом в области низких частот эта цепочка дает наибольший вклад в импеданс. Так как спад плотности тока на анодной кривой NiSi при $E > -0,02 \text{ В}$ связывается с формированием поверхностной пассивирующей пленки, вероятно, цепочка, определяющая поляризационное сопротивление при $E = (0,1 - 0,4) \text{ В}$, отвечает оксидному слою. Таким образом, для моделирования спектров импеданса NiSi в данной области потенциалов может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис.3.18а, в которой цепочка $R_{ox}C_{ox}$ соответствует поверхностной оксидной пленке. Тожественной этой схеме является схема на рис.3.18б. В соответствии со схемами на рис.3.18а,б часть поверхности электрода покрыта кластерами оксидной фазы, а на свободной от оксида части поверхности протекают процессы окисления никеля и кремния. Эквивалентная схема с тремя временными константами (одна из которых отрицательная) для активно-пассивной области также предлагалась в работе [161].

С повышением потенциала степень заполнения поверхности электрода кластерами оксида возрастает и, соответственно, увеличивается их вклад в полный импеданс системы. К концу участка активно-пассивного перехода возникает сплошной монослой двумерного пассивирующего оксида. Следовательно, для интерпретации спектров импеданса в области $E \geq 0,4 \text{ В}$ необходимо использовать эквивалентную схему, в которой $R_{ox}C_{ox}$ -цепочка подключена последовательно к цепочке, описывающей электрохимическое превращение компонентов сплава, и которая отражает присутствие на межфазной границе барьерной оксидной пленки (рис.3.18в). В схеме на рис.3.18в Z_F – фарадеевский импеданс процессов окисления никеля и кремния. Наличие двух максимумов на втором графике Бодэ при $E = 0,40 \text{ В}$ (рис.3.14) позволяет предположить, что при этом потенциале уже сформировалась оксидная пленка.

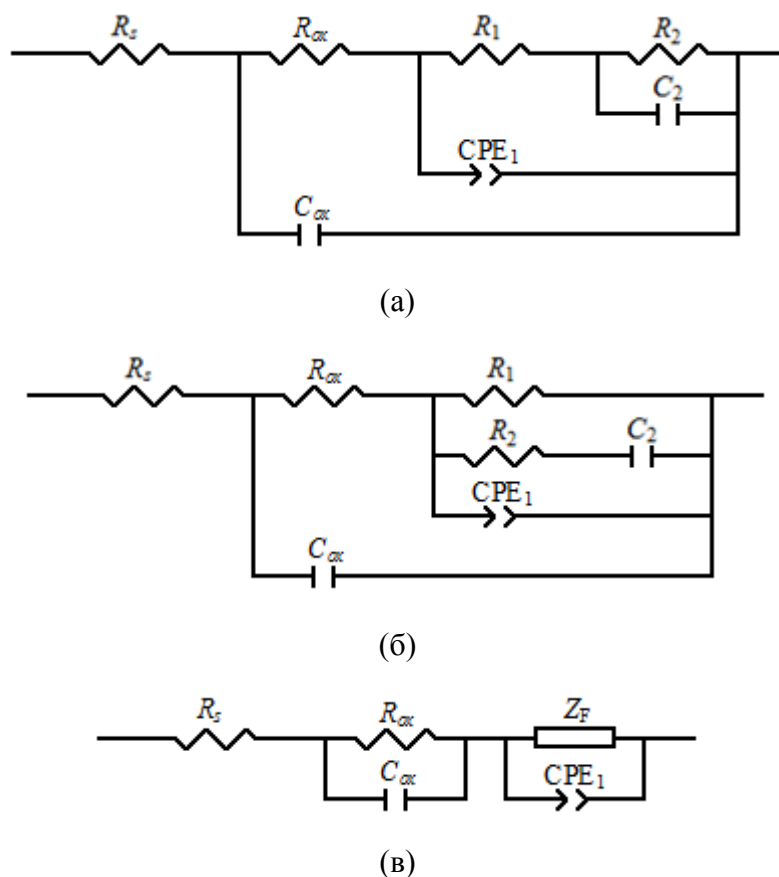
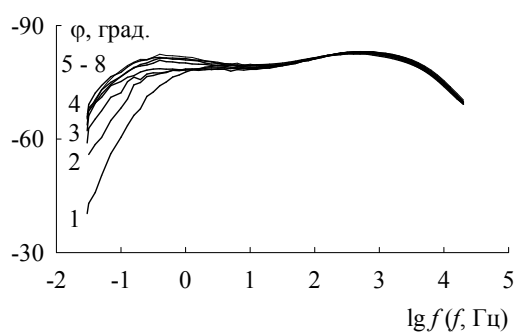
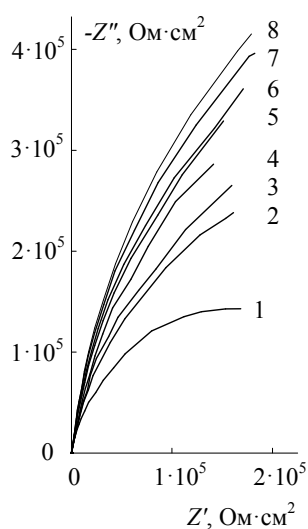


Рис.3.18. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ в области потенциалов от 0,1 до 0,4 В

3.4. Импеданс NiSi, FeSi и CoSi в области пассивного и транспассивного состояния

Спектры импеданса, измеренные на NiSi-электроде в области потенциалов пассивного и транспассивного состояний (рис.3.19 – 3.20) [137, 162], имеют тот же вид, что и спектры импеданса FeSi- и CoSi-электродов при E активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивации и перепассивации (рис.3.21 – 3.22) [162-165], и состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей, которым на втором графике Боде соответствуют два слабо разделенных максимума. Так как на поляризационной кривой NiSi в отличие от FeSi и CoSi пассивному состоянию электрода предшествует ярко выраженная область активного растворения, присутствие которой, вероятно, сказывается на барьерных свойствах формирующейся на его поверхности пассивирующей оксидной пленки, поведение силицида никеля на данном участке E было исследовано двумя способами: 1) начиная с потенциала, соответствующего пассивной области электрода ($E = 0,50$ В, рис.3.19) и 2) после проведения измерений в области активного растворения и активно-пассивного перехода (рис.3.20).

При потенциалах от 0 до 1,10 В для FeSi, от 0,05 до 1,10 В для CoSi и от 0,50 до 1,10 В для NiSi импеданс монотонно возрастает, достигая при $E \approx 1,1$ В максимального значения. Начиная с $E = 1,20$ В величина импеданса исследуемых силицидов уменьшается, что коррелирует с ходом поляризационных кривых в области пассивного состояния. В середине пассивной области ($E \sim 1,1$ В) на стационарных поляризационных кривых в растворе серной кислоты для FeSi наблюдается нерезкий минимум, для CoSi – также нерезкий минимум, но правая ветвь более пологая (по сравнению с FeSi), для NiSi – до $E \sim 1,1$ В медленный спад плотности тока, далее область очень слабой зависимости плотности тока от потенциала (до начала транспассивной области). В области перепассивации модуль импеданса $|Z|$ с ростом потенциала уменьшается, низкочастотный максимум на графике Бодэ постепенно исчезает (рис.3.19 – 3.22). Спектры импеданса, полученные для NiSi-электрода по двум методикам измерений, имеют одинаковые закономерности изменения с потенциалом. Однако отмечаются и некоторые различия: на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока во II варианте измерений наблюдается уширение низкочастотного пика и максимумы перекрываются сильнее (рис.3.20), чем в I варианте методики измерений (рис.3.19). Кроме того, импеданс системы в данном случае в $\sim 1,5$ раза меньше (соответственно, плотности тока на $\lg i, E$ -кривых больше).



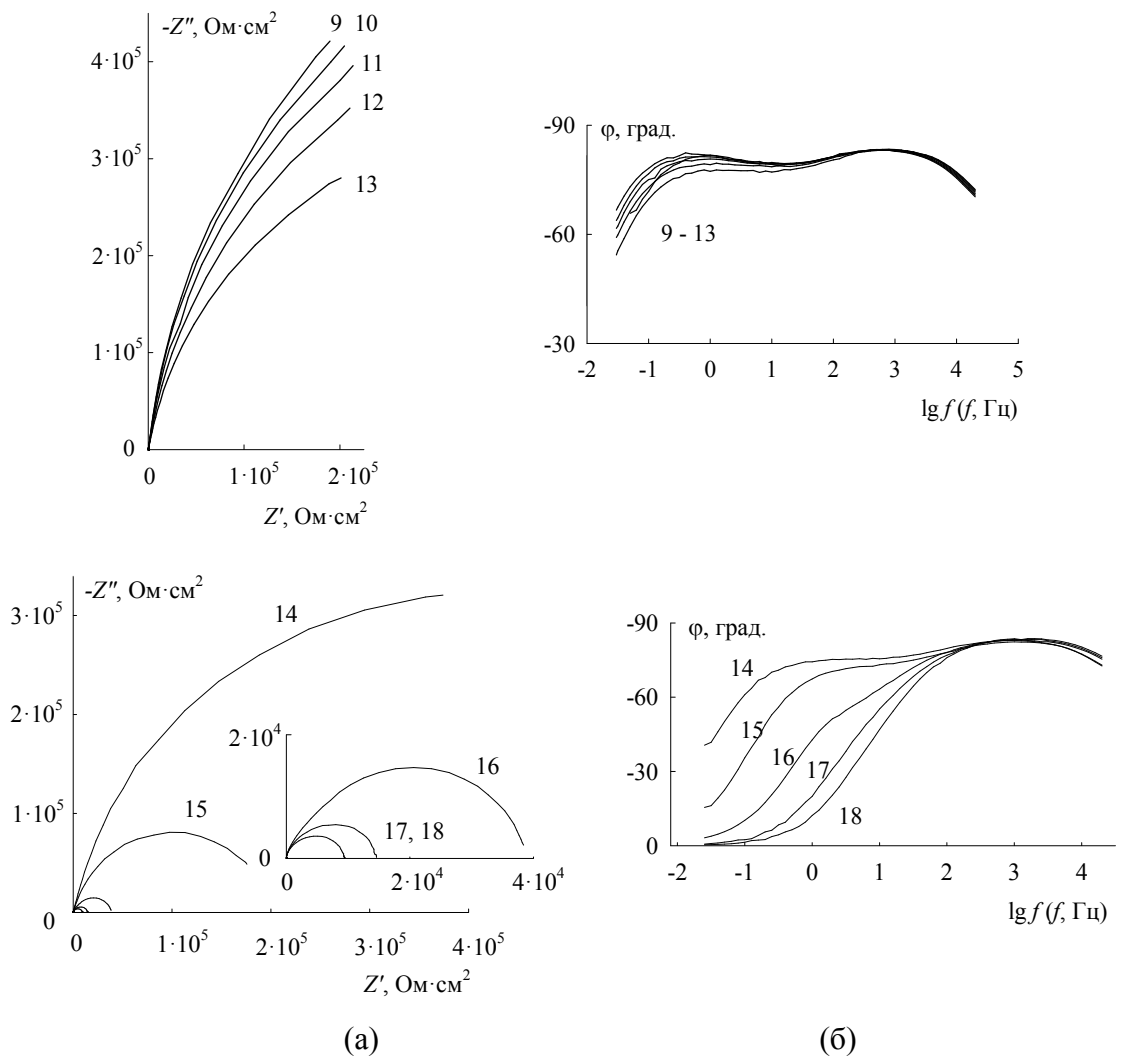


Рис.3.19. Графики Найквиста (а) и Бode (б) для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E, В: 1 – 0,50; 2 – 0,55; 3 – 0,60; 4 – 0,70; 5 – 0,80; 6 – 0,90; 7 – 1,00; 8 – 1,10; 9 – 1,20; 10 – 1,30; 11 – 1,40; 12 – 1,50; 13 – 1,60; 14 – 1,70; 15 – 1,80; 16 – 1,90; 17 – 2,00; 18 – 2,10 (I вариант измерений)

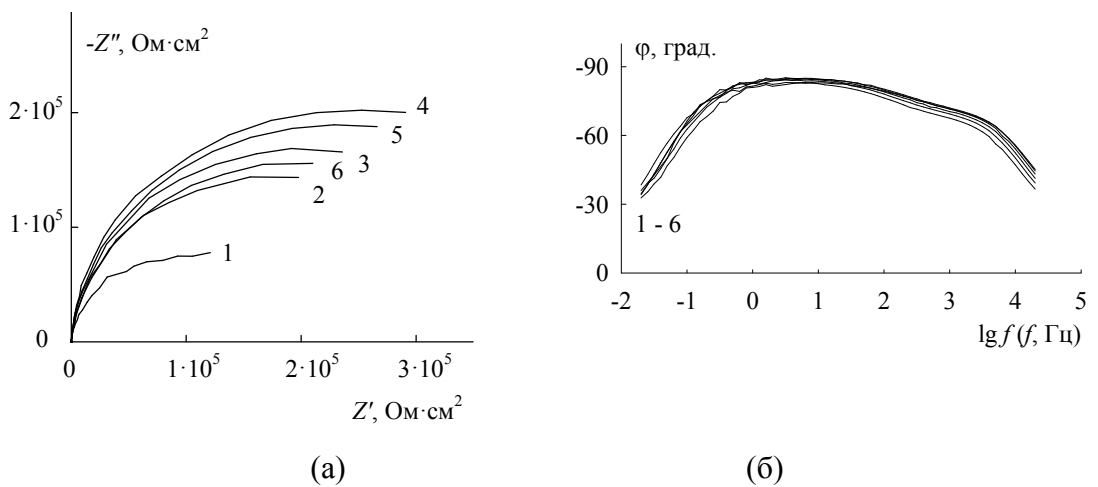


Рис.3.20. Графики Найквиста (а) и Бode (б) для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ при E, В: 1 – 0,50; 2 – 0,70; 3 – 0,90; 4 – 1,10; 5 – 1,30; 6 – 1,50 (II вариант измерений)

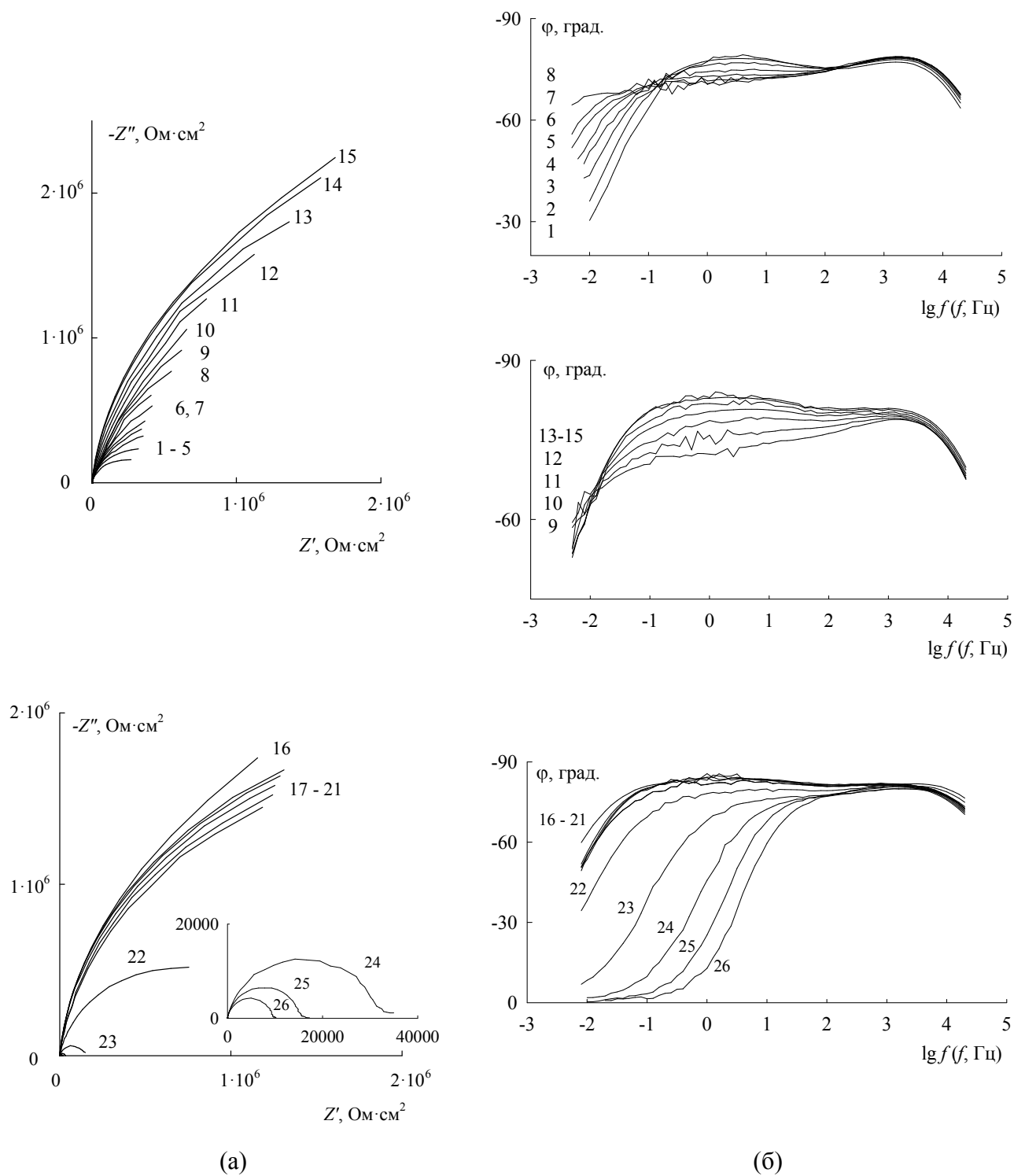


Рис.3.21. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для FeSi в 0,5 М Н₂SO₄ при E , В: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,20; 6 – 0,25; 7 – 0,30; 8 – 0,40; 9 – 0,50; 10 – 0,60; 11 – 0,70; 12 – 0,80; 13 – 0,90; 14 – 1,00; 15 – 1,10; 16 – 1,20; 17 – 1,30; 18 – 1,40; 19 – 1,50; 20 – 1,60; 21 – 1,70; 22 – 1,80; 23 – 1,90; 24 – 2,00; 25 – 2,10; 26 – 2,20

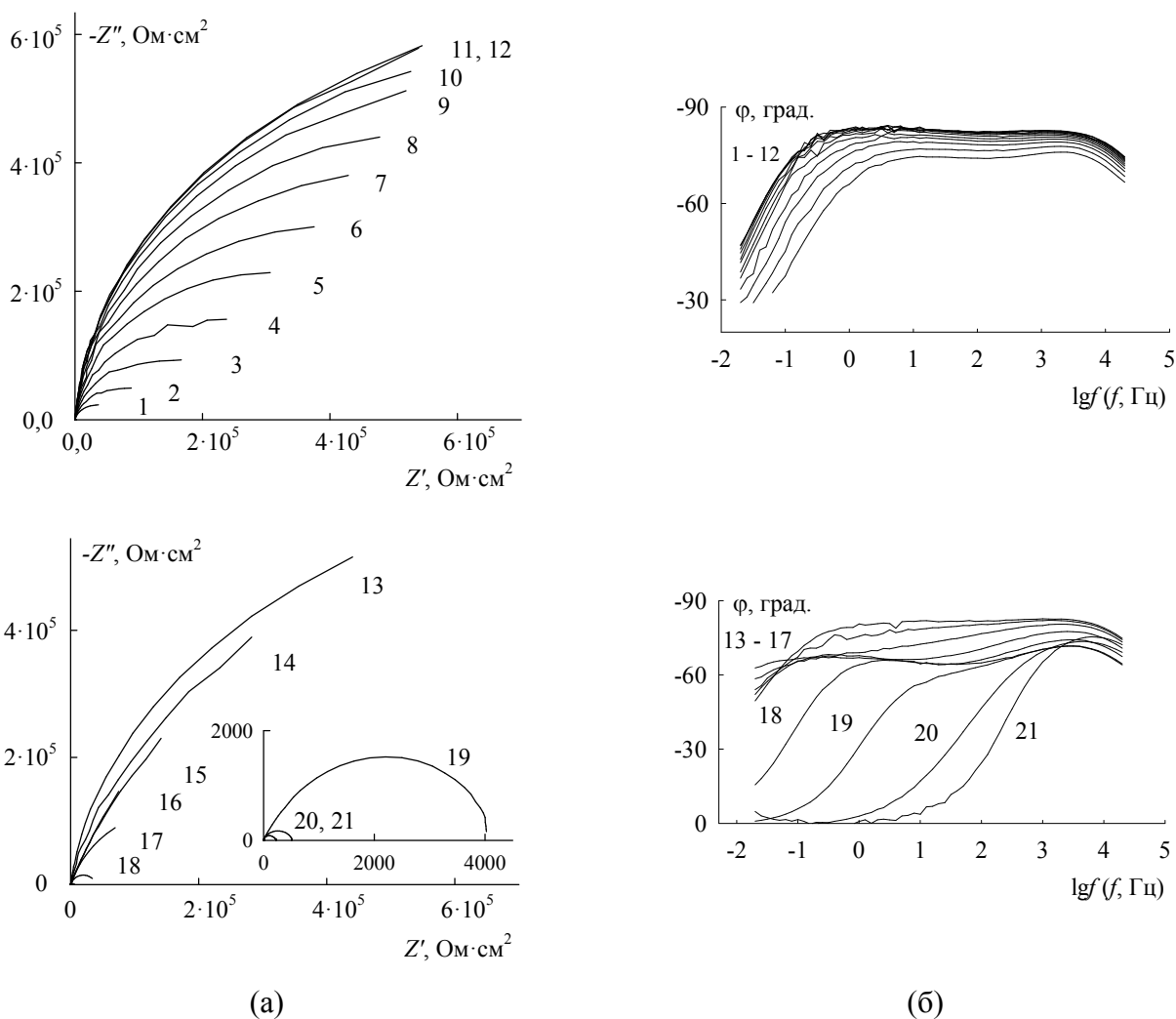


Рис.3.22. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ при E, В: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,20; 4 – 0,30; 5 – 0,40; 6 – 0,50; 7 – 0,60; 8 – 0,70; 9 – 0,80; 10 – 0,90; 11 – 1,00; 12 – 1,10; 13 – 1,20; 14 – 1,30; 15 – 1,40; 16 – 1,50; 17 – 1,60; 18 – 1,70; 19 – 1,80; 20 – 1,90; 21 – 2,00

Из рис.3.19 – 3.22 следует, что изучаемые системы во всем исследованном диапазоне потенциалов характеризуются не менее чем двумя постоянными времени τ .

Согласно [141, 166] импеданс Z системы металл/оксидная пленка/раствор определяется тремя слагаемыми (без учета сопротивления раствора):

$$Z = Z_{m/f} + Z_f + Z_{f/s}, \quad (3.26)$$

где $Z_{m/f}$, Z_f и $Z_{f/s}$ – импеданс границы металл/пленка, импеданс пленки и импеданс границы оксидная пленка/раствор соответственно.

Импеданс границы металл/оксидная пленка в большинстве случаев отвечает малому по величине сопротивлению [141]. Это же, вероятно, можно сказать о границе раздела металлоподобное соединение (FeSi, CoSi, NiSi)/оксидная пленка. Работа выхода электрона моносилцидов (CoSi, NiSi) [167, 168] несколько меньше работы выхода SiO₂ [169], что создает предпосылки для образования омического контакта на границе силицид/оксидная пленка и

возможности моделирования данной границы сопротивлением. Сопротивление границы раздела m/f объединяется с сопротивлением раствора в одно сопротивление. Импеданс пассивной пленки Z_f может отвечать параллельному соединению емкости и сопротивления при низкой концентрации подвижных зарядов в пленке [166]. Последнее условие выполняется для диэлектрической пленки SiO_2 . Согласно [166], импеданс границы раздела оксид/раствор $Z_{f/s}$ можно моделировать параллельным соединением сопротивления и емкости, когда время релаксации поверхностного избытка катионов и анионов мало.

В работе [170] для границы раздела $\text{SiO}_2/\text{электролит}$ предложена эквивалентная схема, аналогичная схеме, которая описывает специфическую адсорбцию ионов и молекул на идеально поляризуемом электроде, т.е. данная эквивалентная схема представляет собой параллельное соединение частотно-независимой емкости и импеданса Фрумкина – Мелик-Гайказяна (с нулевым сопротивлением). В пределе $\omega \rightarrow 0$ импеданс этой схемы проявляет чисто емкостное поведение, что не согласуется с экспериментальными данными для FeSi -, CoSi - и NiSi -электродов. Поэтому в качестве электрической модели границы оксидной пленки на FeSi , CoSi и NiSi с раствором принимаем параллельное соединение сопротивления и емкости.

Таким образом, для моделирования поведения силицидов железа, кобальта и никеля в сернокислом растворе при потенциалах пассивной области можно использовать эквивалентную электрическую схему, состоящую из последовательно соединенных двух RC -цепочек и сопротивления раствора R_s (рис.3.23а). В схеме на рис.3.23а: R_s – сопротивление электролита, R_1 и C_1 – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе оксидная пленка/электролит, R_{ox} и C_{ox} – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку и емкость оксидной пленки. Замена двойнослойной емкости и емкости оксидной пленки элементами постоянной фазы CPE (рис.3.23б), учитывающими неоднородность электродной поверхности и оксидной пленки (вследствие гидратации, включения в состав пленки оксидов соответствующих металлов, структурной неоднородности), приводит к более точному описанию экспериментальных данных. Схема на рис.3.23б также была использована в работе [136] для описания спектров импеданса дисилицида кобальта в области анодных потенциалов.

Спектры импеданса силицидов железа, кобальта и никеля в транспассивном состоянии, как и в области пассивации, могут быть удовлетворительно описаны схемой на рис.3.23б. В транспассивной области происходят существенные изменения пассивирующей пленки (частичное разрушение, уменьшение толщины пленки [141]; возрастание дефектности оксида [150], следствием чего может быть возрастание проводимости оксида и др.), на что указывает постепенное исчезновение низкочастотного пика на графике Боде. На основании рис.3.19 – 3.22 можно предположить, что разрушение оксидной пленки происходит не при определенном потенциале электрода, а в некотором интервале потенциалов.

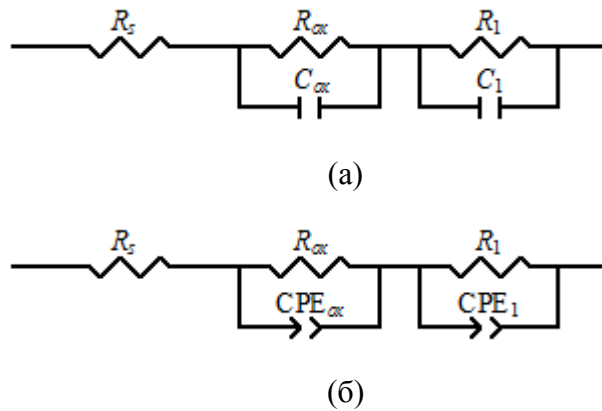


Рис.3.23. Эквивалентные электрические схемы для FeSi, CoSi и NiSi в 0,5 М H₂SO₄ в области пассивного состояния

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов подтверждается значениями χ^2 , которые для схемы на рис.3.23б составляют $(1-4) \cdot 10^{-4}$. Экспериментальные и рассчитанные (согласно схеме на рис.3.23б) спектры импеданса FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 1,10$ В представлены на рис.3.24.

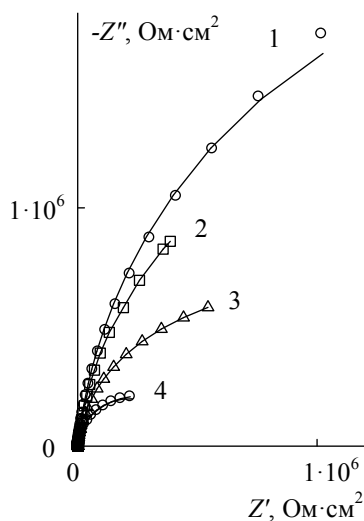


Рис.3.24. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентной схеме на рис.3.23б (линия) графики Найквиста при $E = 1,10$ В в 0,5 М H₂SO₄: 1 – FeSi, 2 – NiSi (I вариант измерений), 3 – CoSi, 4 – NiSi (II вариант измерений)

При аппроксимации экспериментальных данных с помощью эквивалентной схемы (рис.3.23б) одно из сопротивлений получается намного больше другого. Необходимо обоснование того, какое из сопротивлений (большее или меньшее) поставить в соответствие оксидной пленке, а какое – границе раздела оксид/раствор. В литературе имеются две противоположные точки зрения. Например, в работе [47] для пассивного Fe-электрода в боратном и фосфатном буферных растворах цепочка R_H-C_H в области высоких частот (с меньшим сопротивлением) рассматривается как импеданс границы раздела пленка/раствор, а цепочка R_L-C_L в области низких частот – как импеданс пассивной пленки. Можно также отметить, что для пассивного растворения никеля в фосфатном буфере (рН 10) график импеданса представляет собой сочетание полуокружности при высоких частотах и прямой

линии (с наклоном $\sim 45^\circ$) при низких частотах. Прямолинейный участок отвечает диффузии точечных дефектов в оксидной пленке, а ВЧ-полуокружность связывается с релаксацией на границе пленка/раствор [141]. В то же время в ряде работ (например [171]) указывается, что высокочастотные параметры отражают вклад пассивной пленки в импеданс, а низкочастотные параметры соответствуют сопротивлению переноса заряда и емкости двойного слоя. Во многих случаях подобные выводы делаются без какой-либо аргументации.

В случае силицидов в сернокислых растворах можно назвать некоторые аргументы в пользу 1-й точки зрения, согласно которой большее сопротивление в RC -цепочке с большей постоянной времени связано с оксидной пленкой (здесь перечислим аргументы, а подробности, связанные с данной аргументацией, будут приводиться ниже при изложении экспериментальных результатов):

1) Эволюция спектров импеданса при переходе от активной области к пассивной области. При повышении потенциала электрода (при приближении к концу области активного растворения, при переходе в пассивную область) наиболее существенно увеличивается размер второй, низкочастотной дуги.

2) Емкость из низкочастотной дуги меньше емкости из высокочастотной дуги. Это довольно показательно, так как если НЧ-дуга обусловлена кинетикой стадийной реакции на границе раздела электрод/раствор, то НЧ-емкость обычно значительно больше ВЧ-емкости. Если рассчитывать толщину оксидной пленки по большей емкости (из ВЧ-дуги), то получатся крайне малые толщины (которые малы даже при использовании меньшей емкости). Отмечается [136], что ВЧ-емкость сопоставима с литературными данными по емкости плотного двойного слоя на границе SiO_2 /электролит.

3) Наблюдаемая слабая зависимость R_1 от E для силицидов железа, кобальта, никеля лучше согласуется с предположением, что меньшее сопротивление R_1 отвечает границе оксид/раствор. Величина скачка потенциала в плотной части двойного слоя на границе оксид/раствор очень мала [172], что может быть причиной слабого влияния потенциала электрода на адсорбцию и др.

4) Прохождение импеданса через максимум при $E \approx 1,1$ В лучше согласуется с тем, что НЧ-дуга (которая определяет величину полного импеданса в пассивной области) соответствует оксидной пленке. Начало снижения Z (за счет снижения диаметра НЧ-дуги) при $E > 1,1$ В можно объяснить, например, увеличением степени окисления ионов металла, переносимых через пассивирующую пленку. Потенциал 1,1 В в кислом растворе близок к потенциалам реакций $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$. В случае NiSi через оксидную пленку начинают переноситься ионы Ni^{3+} . Движущая сила переноса этих ионов

выше, чем для ионов Ni^{2+} , поток миграции ионов в электрическом поле пропорционален заряду ионов. Кроме того, радиус трехзарядных ионов несколько меньше радиуса двухзарядных ионов.

5) Максимум большей по величине временной константы τ вблизи потенциала перепассивации $E_{пп}$ [135, 136] лучше объясняется, если предположить, что низкочастотная RC-цепочка связана с оксидной пленкой. Этот рост τ может быть связан с увеличением емкости оксидного слоя, обусловленным ростом дефектности структуры оксида, т.е. ростом концентрации неравновесных вакансий, с чем и связан переход в транспассивное состояние [150]. Максимум зависит от природы силицида. Высокий максимум большей τ вблизи $E_{пп}$ наблюдается для Co_2Si -электрода [135]. Для $NiSi$ этот максимум выражен слабее, чем для силицидов кобальта. Меньшая постоянная времени при прохождении через $E_{пп}$ изменяется монотонно, и это согласуется с тем, что она связана с процессами на границе оксид/раствор.

В таблицах 3.8 – 3.11 приведены значения параметров эквивалентной электрической схемы (рис.3.23б) в зависимости от потенциала $FeSi$ -, $CoSi$ - и $NiSi$ -электродов.

Таблица 3.8. Значения параметров схемы на рис.3.23б для $NiSi$ в 0,5 М H_2SO_4
(I вариант измерений)

E, V	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_{ox}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_{ox} \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_{ox}
0,50	172	4,48	1,0	292800	1,18	0,904
0,55	205	4,26	1,0	648970	1,23	0,902
0,60	292	4,51	0,998	748100	1,24	0,902
0,70	395	5,19	0,977	$1,04 \cdot 10^6$	1,22	0,907
0,80	412	5,26	0,939	$1,19 \cdot 10^6$	1,12	0,919
0,90	463	5,55	0,899	$1,07 \cdot 10^6$	1,05	0,931
1,00	468	5,23	0,891	$1,36 \cdot 10^6$	1,01	0,933
1,10	411	5,11	0,905	$1,54 \cdot 10^6$	0,98	0,933
1,20	380	4,67	0,911	$1,48 \cdot 10^6$	0,95	0,932
1,30	367	4,55	0,924	$1,36 \cdot 10^6$	0,93	0,929
1,40	284	3,94	0,963	$1,22 \cdot 10^6$	0,92	0,921
1,50	231	2,92	0,994	978100	0,95	0,913
1,60	448	2,91	0,992	671420	1,03	0,905
1,70	554	2,54	0,995	345200	1,15	0,893
1,80	489	2,28	0,984	94196	1,27	0,885
1,90	1540	1,32	0,942	17100	1,66	0,898
2,00	1180	1,15	0,944	5920	1,47	0,913
2,10	1065	0,95	0,953	3528	1,40	0,921

Таблица 3.9. Значения параметров схемы на рис.3.23б для NiSi в 0,5 М H₂SO₄

(II вариант измерений)

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_{ox}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_{ox} \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_{ox}
0,5	24,3	1,69	0,731	194000	1,69	0,933
0,7	28,1	1,59	0,727	292000	1,34	0,946
0,9	29,4	1,53	0,727	352000	1,15	0,952
1,1	28,2	1,52	0,726	418000	1,04	0,954
1,3	22,3	1,63	0,731	390000	1,01	0,950
1,5	12,1	2,16	0,741	326000	1,63	0,928

Таблица 3.10. Значения параметров схемы на рис.3.23б для FeSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_{ox}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_{ox} \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_{ox}
0	22,5	6,31	0,934	344160	1,72	0,877
0,05	21,8	4,86	0,983	489680	1,68	0,876
0,10	34,9	4,69	0,979	675820	1,64	0,868
0,15	66,9	4,45	0,979	833890	1,81	0,850
0,20	146,3	4,96	0,897	933910	1,91	0,842
0,25	185,9	4,65	0,885	$1,22 \cdot 10^6$	1,99	0,833
0,30	215,4	4,62	0,882	$1,82 \cdot 10^6$	2,08	0,821
0,40	174,2	5,43	0,879	$2,10 \cdot 10^6$	1,93	0,831
0,50	149,6	6,21	0,871	$2,43 \cdot 10^6$	1,80	0,826
0,60	95,3	8,71	0,898	$2,66 \cdot 10^6$	1,50	0,845
0,70	28,7	11,6	0,905	$2,83 \cdot 10^6$	1,15	0,878
0,80	15,9	15,7	0,906	$3,24 \cdot 10^6$	0,97	0,899
0,90	31,1	17,6	0,819	$3,64 \cdot 10^6$	0,84	0,916
1,00	41,9	16,8	0,804	$4,24 \cdot 10^6$	0,76	0,926
1,10	49,7	14,7	0,804	$4,29 \cdot 10^6$	0,71	0,931
1,20	60,9	13,2	0,802	$3,87 \cdot 10^6$	0,67	0,936
1,30	64,1	13,1	0,799	$3,62 \cdot 10^6$	0,63	0,939
1,40	74,2	11,1	0,809	$3,54 \cdot 10^6$	0,61	0,942
1,50	67,7	10,6	0,816	$3,43 \cdot 10^6$	0,59	0,941
1,60	52,3	9,80	0,828	$3,19 \cdot 10^6$	0,62	0,932
1,70	47,9	9,46	0,853	$3,03 \cdot 10^6$	0,63	0,924
1,80	41,3	6,53	0,933	$1,09 \cdot 10^6$	0,81	0,894
1,90	91,9	5,89	0,889	135470	0,96	0,883
2,00	63,2	5,18	0,923	30939	0,83	0,892
2,10	31,1	3,71	0,983	15335	0,65	0,905
2,20	104,2	4,35	0,862	9467	0,49	0,934

Таблица 3.11. Значения параметров схемы на рис.3.23б для CoSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^5, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_{ox}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_{ox} \cdot 10^5, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_{ox}
0,05	11,3	8,89	0,962	46641	2,40	0,854
0,10	10,4	8,72	0,975	92406	1,73	0,873
0,20	15,9	13,8	0,889	305660	1,09	0,906
0,30	13,6	14,0	0,889	484710	0,96	0,914
0,40	23,7	15,3	0,843	613190	0,83	0,926
0,50	37,4	15,4	0,823	759620	0,75	0,934
0,60	43,5	14,9	0,818	890140	0,69	0,938
0,70	53,6	15,1	0,816	$1,02 \cdot 10^6$	0,66	0,939
0,80	47,8	13,9	0,824	$1,09 \cdot 10^6$	0,62	0,941
0,90	43,8	14,3	0,827	$1,14 \cdot 10^6$	0,59	0,940
1,00	40,3	14,3	0,842	$1,16 \cdot 10^6$	0,59	0,937
1,10	18,6	11,9	0,935	$1,14 \cdot 10^6$	0,61	0,927
1,20	25,6	7,67	0,978	$1,04 \cdot 10^6$	0,66	0,916
1,30	107,6	6,68	0,875	710990	0,85	0,898
1,40	313,1	3,52	0,872	415290	1,43	0,864
1,50	407,1	3,26	0,861	403720	2,63	0,828
1,60	156,7	3,99	0,896	325870	3,84	0,792
1,70	104,5	7,87	0,817	40828	4,37	0,800
1,80	82,8	6,56	0,846	4168	4,43	0,796
1,90	160,9	2,01	0,865	356,2	4,65	0,820
2,00	180,8	7,39	0,895	42,5	1,34	0,887

При увеличении анодной поляризации сопротивление R_{ox} и параметр p_{ox} элемента постоянной фазы CPE_{ox} , характеризующего неоднородность оксидных пленок [173 – 175] на поверхности исследуемых силицидов, возрастают и достигают максимального значения примерно в середине области пассивного состояния (табл.3.8 – 3.11). Подобная закономерность может быть обусловлена повышением однородности оксидных слоев с увеличением поляризации электродов в данной области потенциалов, что соответственно сопровождается затруднением процесса ионного транспорта через пленку. Дальнейшее увеличение анодной поляризации приводит к уменьшению R_{ox} и p_{ox} . Необходимо отметить, что для FeSi, CoSi и NiSi (I вариант измерений), с одной стороны, и NiSi (II вариант измерений), с другой стороны, имеется значительное различие в значении параметра p_1 , характеризующего однородность границы раздела оксидная пленка/электролит. Данный параметр для силицида никеля во II варианте измерений существенно ниже. Подобное явление может быть объяснено растравом поверхности NiSi-электрода в области потенциалов $E < 0,5 \text{ В}$, соответствующих активному растворению силицида никеля и переходу его в пассивное состояние (рис.3.1).

Сопrotивление R_1 и параметр p_1 характеризуются слабой зависимостью от E (табл.3.8 – 3.11). При этом значения данных величин, а также характер их изменения при повышении потенциала для FeSi, CoSi и NiSi различается. Последнее свидетельствует о том, что оксидная пленка на поверхности исследуемых FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов представляет не чистый диоксид кремния. Небольшие включения оксидов металлов, содержащихся в пленке SiO₂ на силицидах, влияют на строение и свойства границы оксид/электролит, и, следовательно, на сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на этой границе.

На рис.3.25 – 3.28 представлены графики зависимости плотности тока, постоянных времени и сопротивлений от потенциала FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в полулогарифмических координатах. Постоянные времени τ_i при наличии элемента CPE рассчитывали по уравнению:

$$\tau_i = (R_i Q_i)^{1/p_i}. \quad (3.27)$$

Из этих графиков следует, что в исследованном диапазоне потенциалов $\lg R_{ox}, E$ - и $\lg \tau_{ox}, E$ -кривые изменяются почти зеркально по отношению к потенциостатическим $\lg i, E$ -кривым. Таким образом, учитывая также малый вклад $R_1 Q_1$ -цепочки в полный импеданс систем (рис.3.25 – 3.28, табл.3.8 – 3.11), можно заключить, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление FeSi, CoSi и NiSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ в области пассивного состояния, является поверхностная оксидная пленка, состоящая преимущественно из SiO₂.

На зависимостях $\lg \tau_{ox}$ от E наблюдаются небольшие максимумы при $E \approx E_{пп}$, о которых шла речь выше. Эти максимумы хорошо заметны для CoSi (рис.3.28) и NiSi (II вариант измерений) (рис.3.26), в других случаях они выражены слабее.

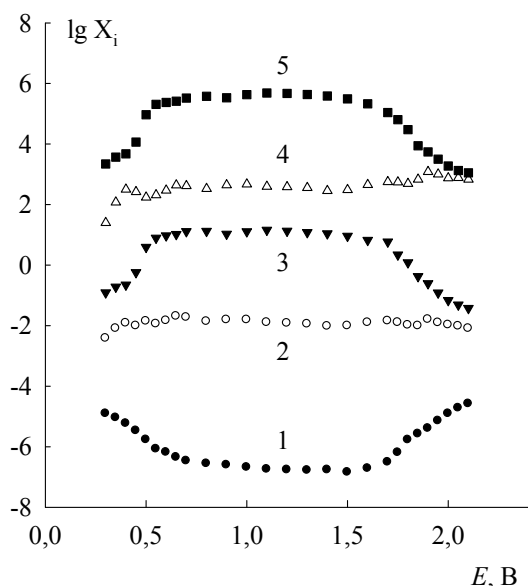


Рис.3.25. Зависимости 1 - $\lg i$ (i , А/см²), 2 - $\lg \tau_1$ (τ_1 , с), 3 - $\lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 - $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 5 - $\lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²) от потенциала NiSi (I вариант измерений)

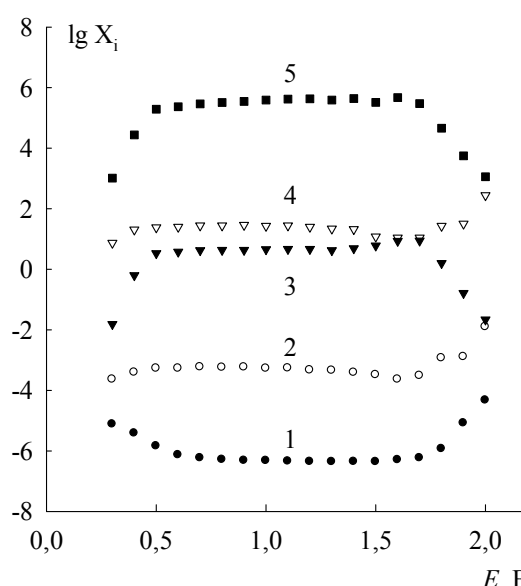


Рис.3.26. Зависимости 1 - $\lg i$ (i , А/см²), 2 - $\lg \tau_1$ (τ_1 , с), 3 - $\lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 - $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 5 - $\lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²) от потенциала NiSi (II вариант измерений)

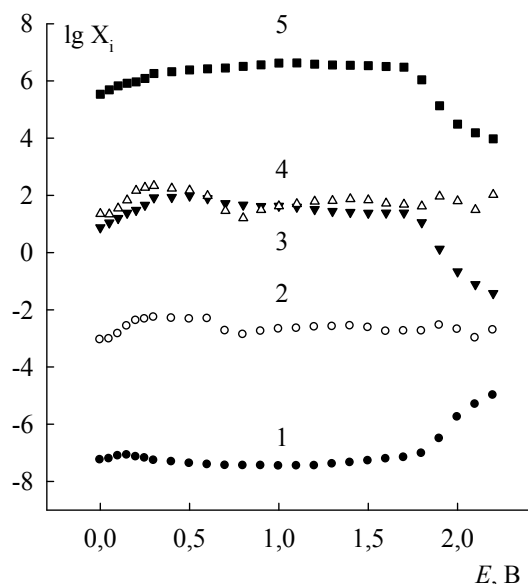


Рис.3.27. Зависимости 1 - $\lg i$ (i , А/см²), 2 - $\lg \tau_1$ (τ_1 , с), 3 - $\lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 - $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 5 - $\lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²) от потенциала FeSi

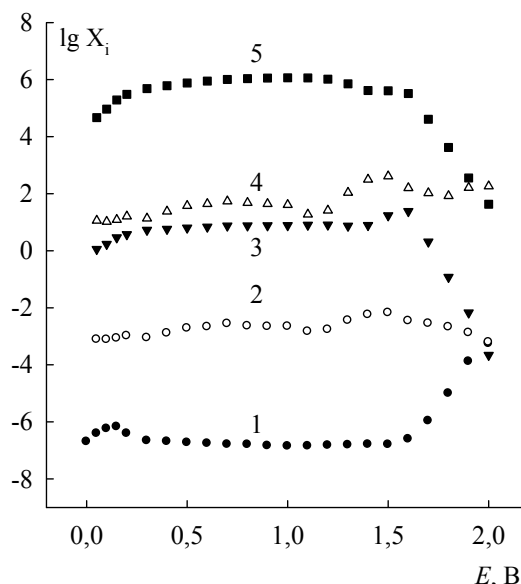


Рис.3.28. Зависимости 1 - $\lg i$ (i , А/см²), 2 - $\lg \tau_1$ (τ_1 , с), 3 - $\lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 - $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 5 - $\lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²) от потенциала CoSi

По формуле для емкости пленки диэлектрика, которым является анодный оксид на поверхности исследуемых силицидов,

$$C = \frac{f_r \epsilon \epsilon_0}{d} \quad (3.28)$$

были определены значения толщины d оксидных пленок на FeSi, CoSi и NiSi в зависимости от E . В формуле: ϵ_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см); ϵ – диэлектрическая проницаемость материала оксидных пленок на поверхности исследуемых электродов (для расчета d использовали значение ϵ (SiO₂) = 3,8 [107]); f_r – фактор шероховатости поверхности электродов (принимали равным единице).

Емкость оксидных пленок C_{ox} определяли из значения мнимой составляющей импеданса при частоте 10 кГц [141]:

$$C_{ox} = -\frac{1}{\omega Z''} \quad (3.29)$$

При достаточно высокой частоте (10 кГц) дисперсия измеренной емкости мала, общая емкость определяется меньшей из двух емкостей в эквивалентной схеме на рис.3.23а, т.е. емкостью C_{ox} . Полученные значения C_{ox} подставляли в формулу для емкости пленки диэлектрика и рассчитывали d .

Зависимость толщины оксидных пленок на поверхности FeSi- и CoSi-электродов от потенциала имеет два прямолинейных участка (рис.3.29): в диапазоне потенциалов $\sim (0 - 0,3)$ В, константы анодирования (постоянные роста оксидных пленок), определенные как наклоны

данных прямых $K = dd/dE$, составляют 0,63 нм/В для FeSi и 0,77 нм/В для CoSi; в области пассивации $E \sim (0,5 - 1,1)$ В константы K для FeSi, CoSi, NiSi (I вариант измерений) и NiSi (II вариант измерений) равны соответственно 0,33, 0,28, 0,23 и 0,24 нм/В.

Наличие двух прямолинейных участков на d, E -кривых силицидов железа и кобальта можно объяснить влиянием подложки на формирование оксидной пленки. На исходной, свободной от оксидов поверхности происходит массовое образование зародышей оксидной фазы, увеличивающееся с ростом E , которое впоследствии сменяется их перекрытием и образованием тонкой (несколько монослоев) оксидной пленки. На втором линейном участке d, E -зависимости реализуется процесс послойного роста оксидного слоя.

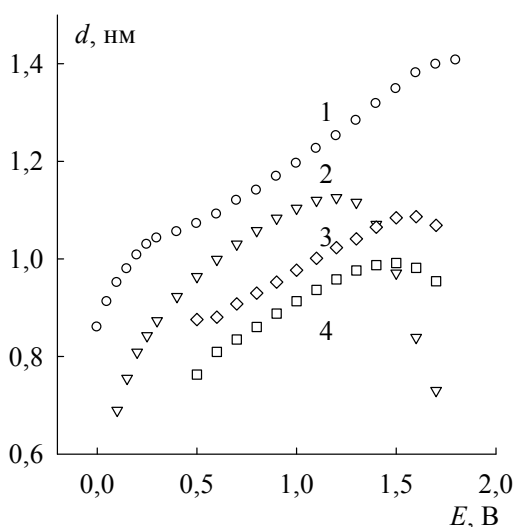


Рис.3.29. Зависимость толщины оксидных пленок на 1 – FeSi, 2 – CoSi, 3 – NiSi (I вариант измерений), 4 – NiSi (II вариант измерений) от потенциала электродов

Полученные значения K для FeSi, CoSi и NiSi значительно меньше констант анодирования для соответствующих металлов в пассивной области (железа – 1,3 нм/В для двухслойной пленки в 0,5 М H_2SO_4 [176]) и никеля – 1,7 нм/В для внутреннего кристаллического слоя оксидной пленки в 0,05 М H_2SO_4 [177]) и близки к K для кремния (0,4 – 0,7 нм/В [178]). Сопоставляя постоянные роста оксида для исследуемых силицидов и их составных компонентов, а также учитывая высокое сродство кремния к кислороду [106] можно предположить, что оксидные слои на FeSi, CoSi и NiSi состоят преимущественно из SiO_2 , который, однако, содержит небольшие количества оксидов металлической составляющей сплавов. Некоторое уменьшение постоянной роста оксида SiO_2 на силицидах по сравнению с кремнием можно связать с влиянием материала подложки на кинетику и механизм процесса окисления кремния до диоксида кремния. Так, авторами [179], изучавшими состав и толщину оксидных пленок на Ti- и $TiSi_2$ -электродах в зависимости от E в растворах в 2,5 М H_2SO_4 и 5 М HCl на основе рентгеноэлектронных спектров, показано, что на $TiSi_2$ в пассивной области

образуется смешанный оксид – оксисилицид титана $TiSi_xO_y$ (или $TiSi_xO_y(OH)$), толщина которого слабо изменяется с увеличением поляризации электрода, в то время как константа анодирования Ti-электрода составляет $\sim 2,8$ нм/В [179]. Необходимо принять во внимание также то, что при расчетах использовали значение диэлектрической постоянной для чистого SiO_2 . В то же время некоторые результаты указывают на формирование на силицидах железа, кобальта и никеля дефектного диоксида кремния, содержащего примеси, что сказывается на его электрических и диэлектрических свойствах.

Удельное сопротивление ρ материала оксидных пленок на поверхности FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов, рассчитанное по формуле:

$$\rho = \frac{R_{ox}}{d} \quad (3.30)$$

составляет $\rho \sim (10^{12} - 10^{13})$ Ом·см и принимает максимальные значения примерно в середине пассивной области (рис.3.30). Рост удельного сопротивления в интервале потенциалов от 0,5 до 1,1 В свидетельствует о повышении барьерных свойств оксидных пленок, формирующихся на поверхности исследуемых силицидов.

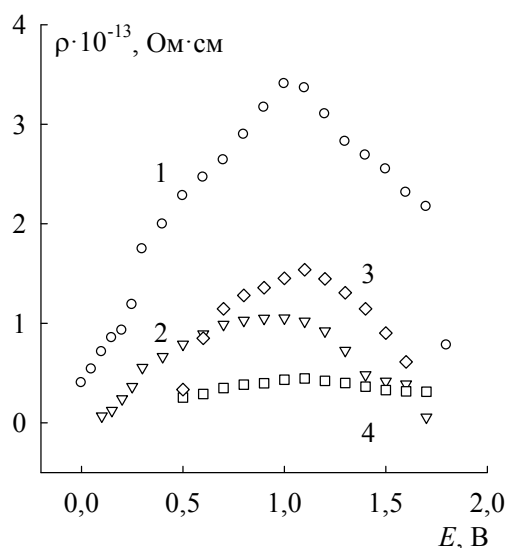


Рис.3.30. Зависимость удельного сопротивления оксидных пленок на 1 – FeSi, 2 – CoSi, 3 – NiSi (I вариант измерений), 4 – NiSi (II вариант измерений) от потенциала электродов

Предполагается, что оксидные пленки, образующиеся на поверхности силицидов железа, кобальта и никеля при их анодировании в 0,5 М H_2SO_4 , состоят преимущественно из SiO_2 . Удельное сопротивление диоксида кремния в зависимости от способа его получения варьирует в интервале $(10^{12} - 10^{17})$ Ом·см [107, 180]. Для оксидов, образующихся на FeSi, CoSi и NiSi, эксперимент дает величины, сопоставимые с нижней границей указанного интервала и характерные для анодного диоксида кремния, для которого ρ составляет $(10^{12} - 10^{16})$ Ом·см [107]. Сравнительно невысокие значения удельного сопротивления (характерные для весьма

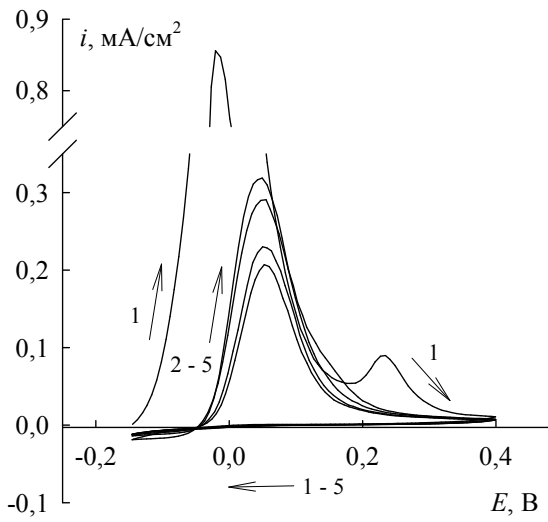
дефектного диоксида кремния) материала оксидных пленок на силицидах металлов группы железа связаны, прежде всего, с иными условиями их формирования. Хорошо известно, что анодные оксидные пленки, сформированные в водных растворах электролитов, являются аморфными, нестехиометрическими и в значительной степени гидратированными [181, 182]. Уменьшение ρ в данном случае может быть также вызвано включением в состав SiO_2 оксидов металлов, повышающих его проводимость. В работе [183] было показано, что проводимость смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ значительно выше проводимости SiO_2 и возрастает с увеличением содержания диоксида титана. По-видимому, аналогичное поведение будет проявляться для других смешанных оксидов $\text{SiO}_2 + \text{MeO}_x$, где Me – переходный металл. Отметим, что удельное сопротивление оксидов металлов группы железа, входящих в состав оксидных пленок на FeSi, CoSi и NiSi, в зависимости от способа их получения изменяется в широких пределах, однако ρ реальных анодных оксидных слоев на железе ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), кобальте (CoO) и никеле (NiO) в пассивной области не превышает значения $\sim 10^8$ Ом·см [184, 185]. Следует также учесть, что на ρ влияет не только состав, но и дефектность пленок. Так, удельное сопротивление оксидной пленки на NiSi-электроде, анодная кривая которого характеризуется выраженной областью активного растворения, принимает наименьшие значения (для II варианта измерений), хотя в области пассивации из металлов группы железа никель обладает наибольшей анодной стойкостью [151].

При сравнении вышеприведенных данных по величине удельного сопротивления необходимо принять во внимание малые значения полученных толщин оксидных слоев на FeSi, CoSi и NiSi, что делает прямое сопоставление рассчитанных значений ρ с литературными данными, приведенными для фазового SiO_2 , вряд ли возможным, однако позволяет оценить электрическое сопротивление материала оксидных пленок, формирующихся на поверхности исследуемых силицидов.

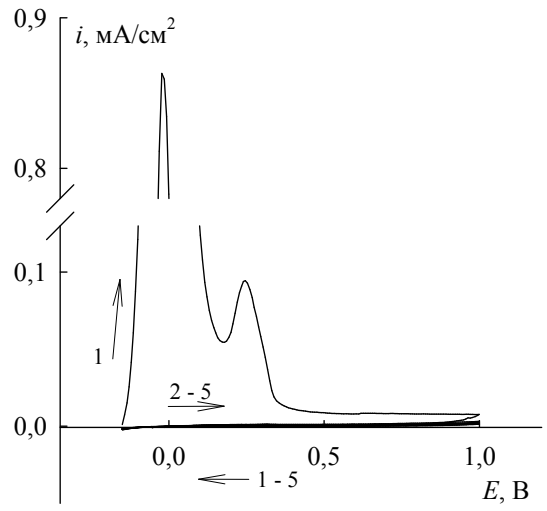
Изменения в оксидной пленке, которые в дальнейшем вызовут переход в транспассивное состояние, начинаются, по-видимому, уже при $E \approx 1,1$ В (на что указывают прохождение величины импеданса и удельного сопротивления через максимум при данном E).

3.5. Циклическая вольтамперометрия FeSi, CoSi и NiSi

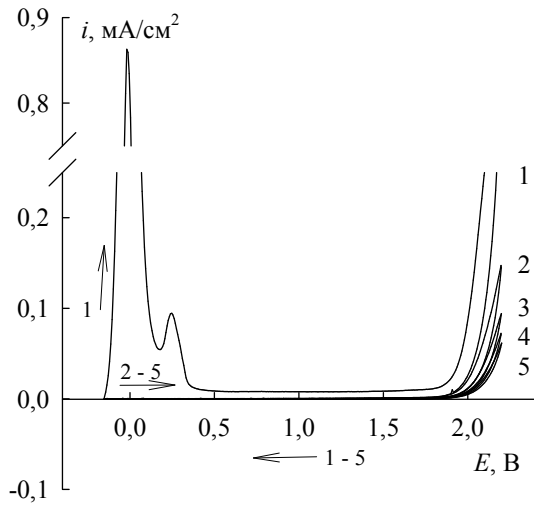
Высокие барьерные свойства анодных оксидных пленок, формирующихся на поверхности исследуемых моносилицидов металлов триады железа в сернокислом электролите, подтверждаются данными многоциклового вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА-кривые FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в растворе 0,5 М H_2SO_4 [137] приведены на рис.3.31-3.33.



(a)

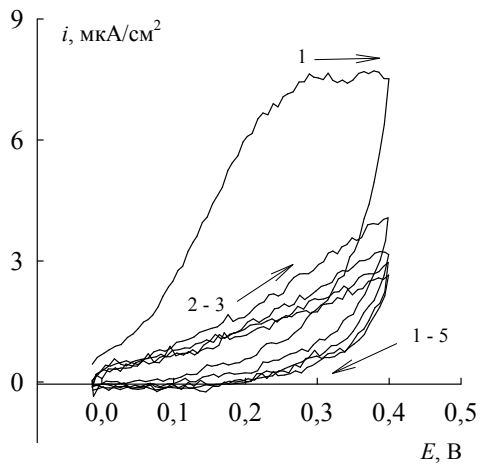


(б)

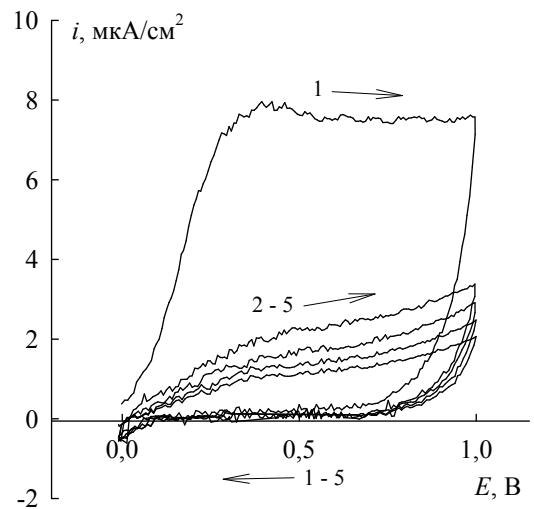


(B)

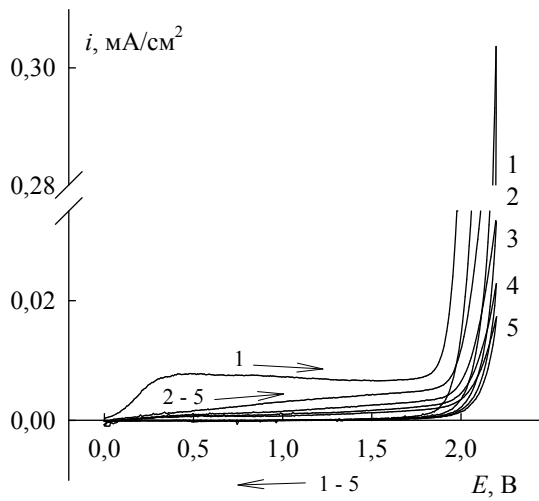
Рис.3.31. Циклические вольтамперограммы NiSi в 0,5 М H₂SO₄. Цифры у кривых – номера циклов поляризации



(a)

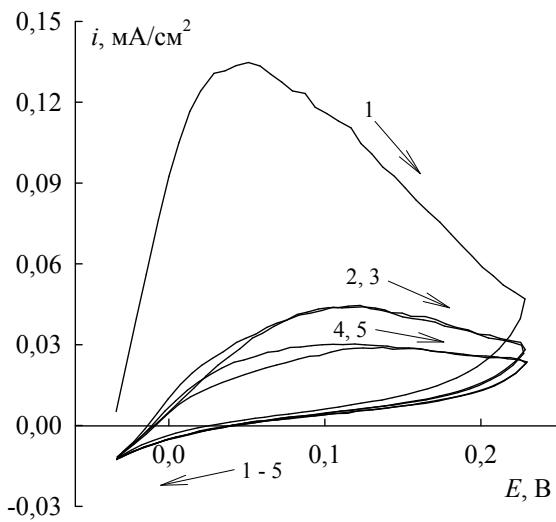


(б)

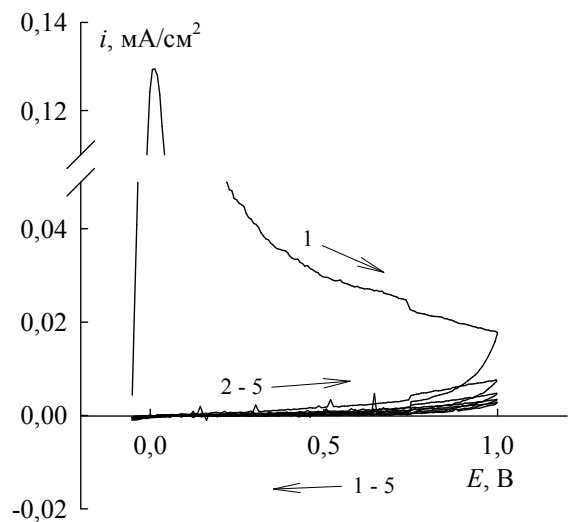


(B)

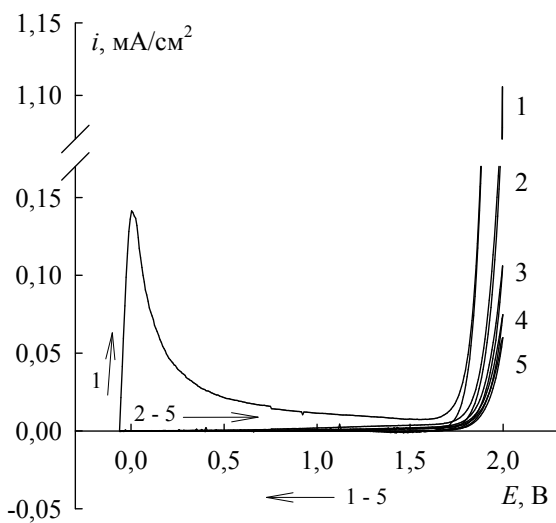
Рис.3.32. Циклические вольтамперограммы FeSi в 0,5 М H₂SO₄. Цифры у кривых – номера циклов поляризации



(a)



(б)



(B)

Рис.3.33. Циклические вольтамперограммы CoSi в 0,5 М H₂SO₄. Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Характерной особенностью циклических вольтамперограмм FeSi, CoSi и NiSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ (независимо от значения потенциала реверса) является наличие выраженной области активного растворения лишь в первом цикле поляризации; с переходом ко второму и последующим циклам пик на кривых вырождается и далее плотность тока при увеличении номера цикла изменяется слабо. Исключение составляет NiSi-электрод, на ЦВА-кривой которого при небольших анодных поляризациях (рис.3.31а) во всех циклах фиксируется пик селективной ионизации никеля, постепенно затухающий с увеличением номера цикла. Смещение потенциала, характеризующего данный пик, в анодном направлении, вероятно, связано с перенапряжением указанного процесса вследствие формирования на его поверхности тонкой пленки диоксида кремния. Второй участок повышения *i*, связанный с пассивацией NiSi-электрода за счет окисления металлической составляющей сплава, появляется только в первом цикле. При поляризации электродов до потенциалов, соответствующих примерно середине пассивной области (рис.3.31б, рис.3.32б, рис.3.33б), токи на втором и последующих циклах оказываются заметно меньше, что свидетельствует о высоких барьерных свойствах формирующейся на их поверхности оксидной пленки. Поляризация электродов до транспассивной области включительно не приводит к полному удалению оксидной пленки с поверхности FeSi, CoSi и NiSi, о чем свидетельствуют низкие значения плотности тока на обратном ходе ЦВА-кривых (рис.3.31в, рис.3.32в, рис.3.33в). Последнее позволяет сделать вывод о том, что достижение области перепассивации сопровождается лишь частичным разрушением пассивной пленки, ослаблением ее изоляционных свойств, как это было показано ранее на основе импедансных данных – уменьшением удельного электросопротивления пленки.

Анодные процессы, протекающие на поверхности FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в сернокислом электролите, не являются обратимыми, о чем свидетельствует значительный гистерезис между прямым и обратным ходом кривых, а также отсутствие катодных пиков на кривых обратного хода (небольшие катодные токи при потенциалах, близких к потенциалу коррозии, вероятно, обусловлены облагораживанием последнего).

Подобные закономерности изменения циклических вольтамперограмм FeSi, CoSi и NiSi в зависимости от величины поляризации согласуются с предположением о том, что в первом цикле поляризации электродов происходит селективная ионизация атомов металлов из решетки силицидов, сопровождающаяся обеднением поверхностных слоев по металлической составляющей, в то время как неметаллический компонент сплавов – Si, накапливаясь на поверхности электродов, окисляется и образует защитную пленку диоксида кремния. Впоследствии процесс контролируется твердофазной диффузией атомов металлов в сплавах, затухающей по мере утолщения и повышения компактности пленки SiO₂ на поверхности

электродов. При понижении анодной поляризации данная пленка не восстанавливается и препятствует дальнейшей ионизации силицидов.

Различие по i вольтамперных кривых на рис.3.1 и рис.3.31 – 3.32, полученных соответственно в потенциостатических и потенциодинамических режимах, связано с изменением скорости развертки потенциала v . При достаточно низких v (рис.3.1) за счет более длительного пребывания электродов в анодной области на их поверхности формируется значительное количество SiO_2 в соответствии с данным значением E .

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ NaF НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При изучении анодных процессов на моносилицидах металлов триады железа в растворе серной кислоты было установлено, что электрохимическое поведение FeSi, CoSi и NiSi (в области пассивного и транспассивного состояния) определяется присутствующей на их поверхности барьерной малорастворимой в кислых средах пленкой SiO₂, содержащей небольшие включения оксидов соответствующих металлов [137, 162-165]. Показано, что наличие на поляризационной кривой NiSi-электрода ярко выраженного участка активного растворения связано с реакциями ионизации никеля из подрешетки в силициде и окисления кремния [138]; процесс окисления кремния приводит к пассивации электрода [153]. Таким образом, в результате проведенных исследований было обнаружено, что на анодное поведение силицидов железа, кобальта и никеля в сернокислом электролите значительное влияние оказывает неметаллический компонент сплавов Si, который окисляясь до SiO₂, проявляет пассивирующие свойства.

С целью выяснения влияния пленки диоксида кремния на кинетику анодных процессов на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах изучено их поведение в сернокислом электролите, содержащем переменное количество NaF. Согласно [3, 109] в присутствии фтороводородной кислоты или ее солей пассивационное влияние диоксида кремния ослабляется: при взаимодействии SiO₂ с F⁻-ионами или HF образуются растворимые фторосиликаты или кремнефтористоводородная кислота [186].

4.1. Поляризационные измерения

Анодные потенциостатические кривые моносилицидов железа, кобальта и никеля в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0 – 0,05) М NaF приведены на рис.4.1.

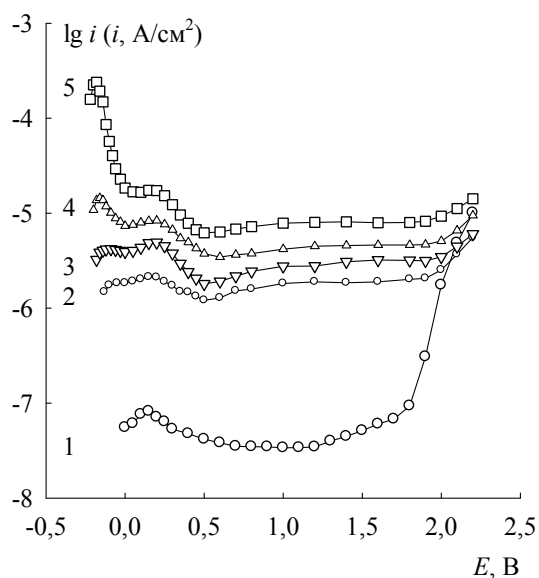
Анодные кривые FeSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем переменное количество NaF, характеризуются наличием двух пиков (рис.4.1а) [187]. Потенциал коррозии $E_{кор}$ (табл.4.1) и потенциал, которым характеризуется первый анодный пик, с увеличением концентрации NaF смещаются в катодную область, в то время как потенциал второго анодного пика практически совпадает с потенциалом пассивации на анодной кривой Fe-электрода в растворе серной кислоты [3, 151] и с варьированием концентрации NaF изменяется слабо. Плотность тока второго анодного пика монотонно возрастает с увеличением содержания в растворе HF, рост плотности тока первого пика с концентрацией NaF происходит значительно быстрее. Таким образом, можно предположить, что пассивация FeSi-электрода на первом

участке спада тока с потенциалом связана с окислением кремния, а при более высоких потенциалах пассивация происходит за счет окисления металлической составляющей сплава. С потенциала $\sim 0,6$ В на анодных кривых начинается область слабой зависимости i от E . В транспассивной области плотность тока медленно возрастает с потенциалом и в присутствии NaF оказывается несколько ниже, чем в растворе серной кислоты.

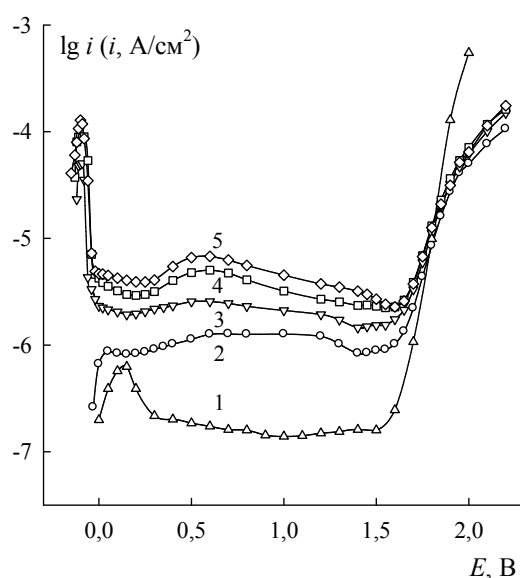
Поляризационные кривые CoSi-электрода в растворах $0,5$ М H_2SO_4 + $(0,005 - 0,05)$ М NaF имеют три участка повышения плотности тока с потенциалом (рис.4.1б). После первого пика на анодных кривых следует участок слабой зависимости i от E , соответствующий интервалу потенциалов примерно от 0 до $0,3$ В. Второй участок повышения плотности тока сменяется при $E > 0,5$ В областью небольшого снижения i (второй пик). В области потенциалов $\sim(1,3 - 1,6)$ В отмечается более выраженный спад тока (третий участок снижения i с E). С потенциала $1,7$ В на поляризационных кривых наблюдается третье повышение плотности тока, обусловленное перепассивацией силицида и выделением кислорода. Во всем исследованном диапазоне потенциалов, за исключением области транспассивного состояния, плотность тока на CoSi-электроде в присутствии NaF оказывается значительно выше по сравнению с раствором серной кислоты.

В случае FeSi- и CoSi-электродов участок поляризационных кривых, соответствующий первому анодному пику, будем также именовать областью потенциалов первого анодного процесса; участок, отвечающий второму анодному пику (для CoSi выражен слабо) – областью потенциалов второго анодного процесса.

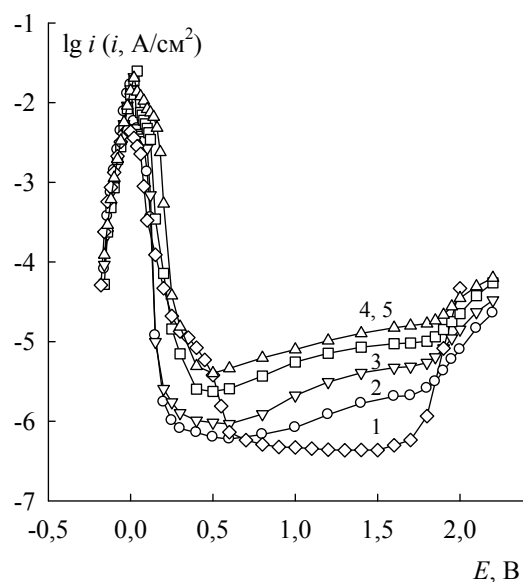
В области потенциалов активного растворения анодной кривой NiSi-электрода добавление NaF к раствору серной кислоты вызывает небольшое увеличение плотности тока (при $E = \text{const}$) и приводит к смещению потенциала пассивации силицида в анодную область (рис.4.1в): в растворе серной кислоты, содержащем $0,05$ М NaF, область активного растворения силицида никеля простирается до $\sim 0,04$ В, в то время как в растворе без NaF пассивация достигается при $E \sim -0,02$ В. В области потенциалов $(0,20 - 0,25)$ В, при которых на поляризационной кривой NiSi в растворе серной кислоты наблюдается задержка в изменении i с E [153], плотность тока в присутствии NaF оказывается ниже, чем в бесфторидном электролите. При потенциалах пассивной области наблюдается заметный рост i с повышением концентрации HF.



(a)



(б)



(в)

Рис.4.1. Анодные потенциостатические кривые FeSi (а), CoSi (б) и NiSi (в) в 0,5 М H₂SO₄ + NaF, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05

Таблица 4.1. Потенциал коррозии FeSi, CoSi и NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

C _{NaF} , М		0,005	0,01	0,02	0,05
E _{корр} , В	FeSi	-0,16	-0,20	-0,22	-0,24
	CoSi	-0,05	-0,16	-0,17	-0,19
	NiSi	-0,17	-0,18	-0,18	-0,19

Циклическая вольтамперограмма силицида железа в присутствии NaF характеризуется совпадением форм кривых прямого и обратного хода (рис.4.2а). На ЦВА-кривой CoSi-электрода отмечается три анодных пика в прямом и обратном направлениях, при этом плотность тока и потенциалы пиков на кривых прямого и обратного хода несколько различаются (рис.4.2б). Циклическая вольтамперограмма NiSi характеризуется наличием

гистерезиса между прямым и обратным ходом кривой только при потенциалах области активного растворения (рис.4.2в). С увеличением номера цикла поляризации плотность тока на i, E -кривых FeSi, CoSi и NiSi незначительно снижается.

Слабое уменьшение плотности тока растворения исследуемых силицидов с увеличением номера цикла поляризации, совпадение форм кривых прямого и обратного хода, сравнительно высокие значения i во всей области исследованных потенциалов свидетельствуют о частичном удалении с поверхности FeSi, CoSi и NiSi в присутствии фтороводородной кислоты пассивирующих продуктов их анодного окисления, об ослаблении их барьерных свойств.

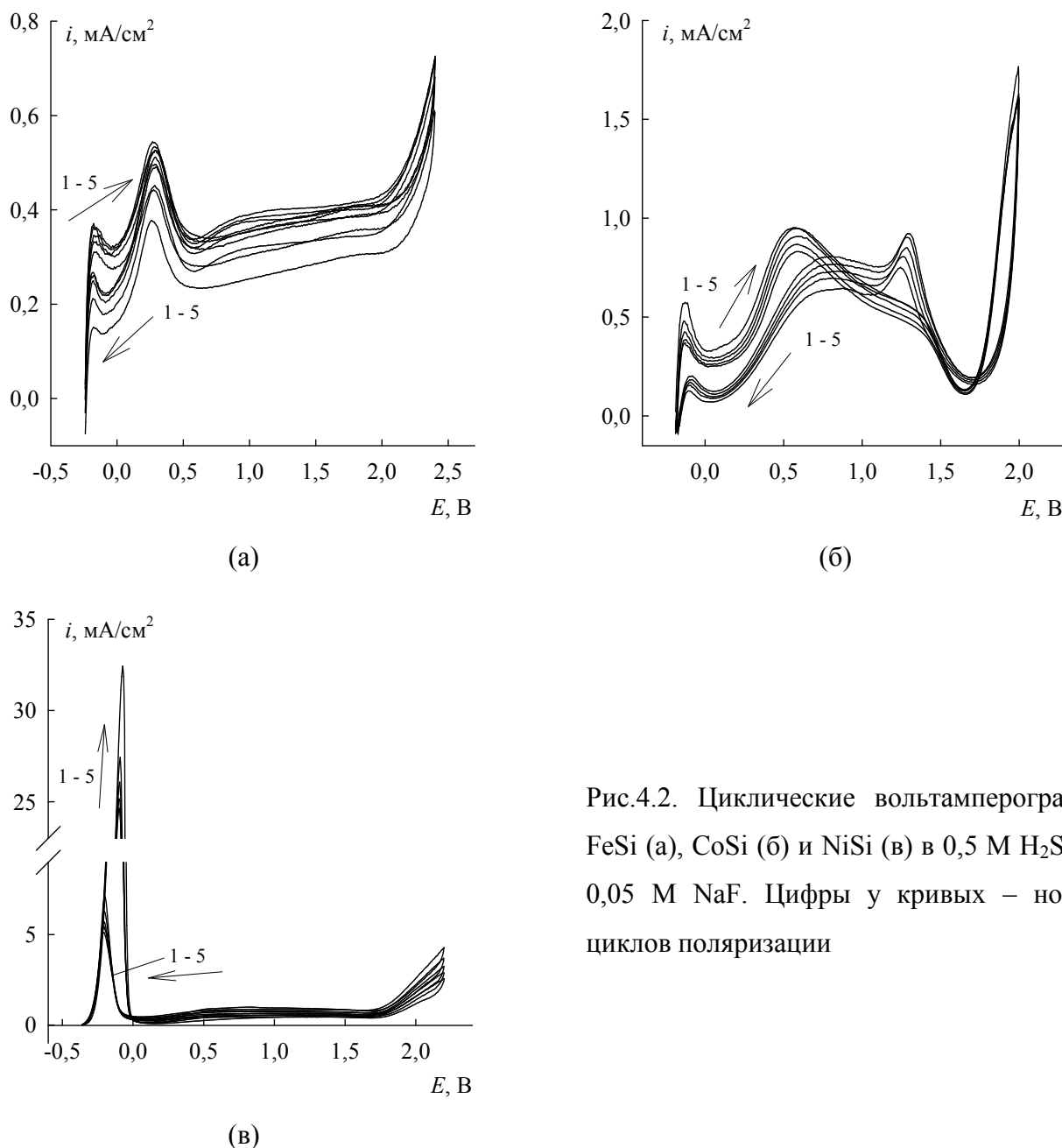


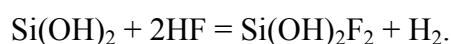
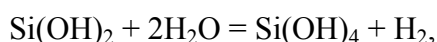
Рис.4.2. Циклические вольтамперограммы FeSi (а), CoSi (б) и NiSi (в) в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF. Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Рассмотрим последовательно особенности электрохимического поведения FeSi, CoSi и NiSi в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF.

4.2. Импеданс NiSi-электрода

Как следует из рис.4.1 и 4.2 наибольший прирост плотности тока на поляризационных кривых FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0 – 0,05) М NaF наблюдается уже при самой маленькой (из используемых) концентрации NaF – 0,005 М. Введение в раствор фторидов вызывает растворение SiO₂, являющегося основой оксидных пленок на силицидах в сернокислом электролите. Ослабление пассивирующего действия диоксида кремния приводит к повышению скорости растворения FeSi, CoSi и NiSi. Одновременно облегчается протекание обоих процессов – окисление металла и кремния. Кроме того, возможно прямое участие фтороводородной кислоты в процессах растворения компонентов сплавов.

Для реакции растворения Si-электрода в разбавленных растворах HF при невысоких анодных поляризациях авторами [188] предложен механизм:



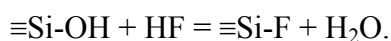
В соответствии с этим механизмом на поверхности кремниевого анода возможно выделение водорода, а при недостаточной скорости подвода HF – формирование пленки SiO·xH₂O и/или SiO₂ (образуется при дегидратации Si(OH)₄) [188]. При таком механизме следует ожидать второй порядок реакции растворения кремния по фториду.

При более высоких поляризациях кремний окисляется до SiO₂ [188]:

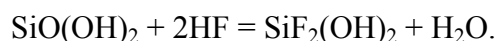


Плотность анодного тока в этой области потенциалов определяется скоростью химического растворения диоксида кремния при взаимодействии с фтороводородной кислотой.

По данным работы [189] процесс травления диоксида кремния в растворах HF ограничивается скоростью поверхностной химической реакции. Согласно [190] стадией, определяющей скорость реакции травления SiO₂ в растворах HF, является замещение поверхностных групп ≡Si-OH на группы ≡Si-F (первый порядок по фториду):



Авторами [191] для реакции растворения диоксида кремния при взаимодействии с фтороводородной кислотой предложен механизм, в соответствии с которым анодный процесс характеризуется вторым порядком по HF:



Вероятно, при такой схеме травления SiO₂ также возможно образование адсорбированного интермедиата ≡Si-F.

Согласно [192, 193] добавление KF к раствору 1 М HClO₄ приводит к смещению поляризационной кривой Ni-электрода в анодную область (в работах [192, 193] отмечено, что закономерности поведения никеля в растворах хлорной и серной кислот, содержащих HF, совпадают). Кроме того, $\lg i, E$ -зависимость никеля во фторидсодержащем электролите имеет два максимума тока: первый анодный пик обусловлен пассивацией электрода за счет образования оксида NiO, второй анодный пик связан с формированием пассивирующего солевого слоя NiF₂ [193, 194]. ЦВА-кривая никеля в 1 М HClO₄ + 0,1 М KF характеризуется совпадением форм прямого и обратного хода, гистерезис имеется лишь при потенциалах области активного растворения: данный участок на обратном ходе циклической вольтамперограммы в присутствии HF совпадает с областью активного растворения в бесфторидном электролите. Повышение плотности тока с ростом содержания фтороводородной кислоты в растворе в первой пассивной области характеризуется величиной $d\lg i/d\lg C_{\text{HF}} \sim 1,63$ [193]. Однако, принимая во внимание увеличение истинной площади поверхности Ni-электрода при проводимых в работе [193] измерениях, данная величина, окажется меньше.

Порядок реакции растворения NiSi-электрода по HF при потенциалах области активного растворения близок к нулю. На поверхности электрода на данном участке поляризационной кривой наблюдается слабое газовыделение (вероятно, выделение водорода), прекращающееся в области активно-пассивного перехода. Повышение содержания фторида в растворе приводит к ускорению данного процесса. Выделение водорода на силициде никеля, по-видимому, обусловлено действием фтороводородной кислоты на неметаллический компонент сплава и происходит в результате протекания химических реакций. В области пассивного состояния отмечается более значительное повышение плотности тока на анодных кривых NiSi-электрода с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты. Порядок реакции растворения NiSi по HF при $E = 1,20$ В составляет 1,18. Учитывая увеличение истинной площади поверхности электрода в присутствии фторида, действительный порядок реакции будет близок к 1.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие предположения. На участке активного растворения введение NaF в раствор, вероятно, оказывает двойственное влияние на анодное поведение NiSi: с одной стороны, добавление фторидов вызывает смещение потенциала коррозии Ni-электрода в анодную область и уменьшает ток растворения металла при одних и тех же значениях величины поляризации электрода [193]; с другой стороны, при содержании в растворе фтороводородной кислоты значительно снижается пассивирующее действие диоксида кремния [3, 109], что приводит к росту тока окисления кремния и растворения никеля. В области пассивного состояния скорость растворения NiSi-электрода во фторидсодержащем электролите определяется скоростью химического растворения образующихся при анодном окислении силицида оксидов SiO₂ и NiO (пассивирующий оксид на

Ni-электроде [195]) при их взаимодействии с HF. В связи с тем, что растворение диоксида кремния характеризуется первым [190] или вторым [191] порядком по HF, а растворение пассивного никеля имеет первый порядок [193], основная роль в пассивации NiSi-электрода, по-видимому, принадлежит оксиду NiO. Образование солевой пленки NiF₂ на NiSi в области пассивации при наблюдаемых плотностях тока (рис.4.1в, 4.2в), вероятно, не происходит.

Несмотря на то, что реакции растворения SiO₂ и NiO в присутствии HF являются химическими, их протекание приводит к росту анодного тока, так как для восстановления стационарной соответствующей данному значению E толщины пассивирующего слоя протекают электрохимические реакции окисления кремния и никеля. Величина стационарного тока в области пассивного состояния NiSi-электрода определяется, по-видимому, преимущественно скоростью химического растворения оксида NiO.

Более детальная информация о влиянии фтороводородной кислоты на анодное поведение силицида никеля в растворе серной кислоты получена при использовании метода СЭИ.

4.2.1. Импеданс NiSi-электрода в области активного растворения

Спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF при невысоких анодных поляризациях (до $E \approx -0,08$ В) состоят из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной индуктивной дуги (рис.4.3а) и, таким образом, характеризуются не менее чем двумя постоянными времени τ [196]. При дальнейшем повышении потенциала до E начала пассивации на графиках импеданса дополнительно к двум отмеченным полуокружностям появляется третья емкостная дуга, расположенная в области наиболее низких частот (рис.4.3б) [196]. На данном отрезке $\lg i, E$ -кривой импеданс NiSi-электрода характеризуется не менее чем тремя постоянными времени.

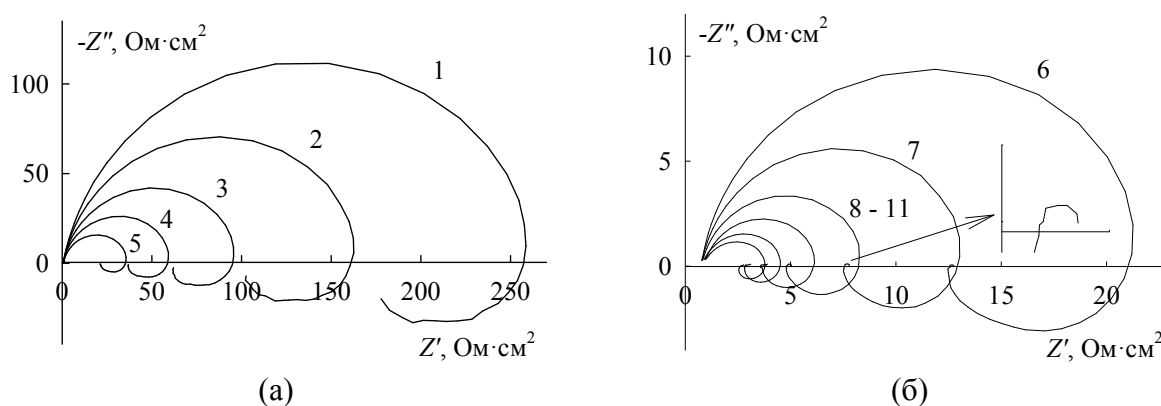


Рис.4.3. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF при E , В: 1 – -0,16; 2 – -0,14; 3 – -0,12; 4 – -0,10; 5 – -0,08; 6 – -0,06; 7 – -0,04; 8 – -0,02; 9 – 0; 10 – 0,02; 11 – 0,04

Графики импеданса NiSi в растворе серной кислоты в области активного растворения состоят из двух хорошо очерченных емкостных полуокружностей в области высоких и низких частот и индуктивной дуги в области промежуточных частот [138]. Для объяснения полученных импедансных данных было предложено два механизма. В соответствии с механизмом А никель селективно растворяется из силицида никеля и стадиям ионизации атомов никеля (емкостная ВЧ-полуокружность и индуктивная дуга) предшествует твердофазная диффузия селективно растворяющегося никеля в силициде (емкостная НЧ-полуокружность). Согласно механизму Б на поверхности NiSi параллельно протекают два процесса – ионизация атомов никеля с образованием растворимой соли Ni^{2+} (емкостная ВЧ-полуокружность и индуктивная дуга) и окисление атомов кремния до SiO_2 (емкостная НЧ-полуокружность). Рассмотрим эти механизмы для описания анодных процессов на NiSi-электроде при потенциалах области активного растворения во фторидсодержащем электролите.

В рамках механизма А для моделирования поведения NiSi-электрода в серноокислом фторидсодержащем электролите в области потенциалов от -0,16 до -0,08 В использована эквивалентная электрическая схема, отражающая протекание на поверхности NiSi реакции ионизации металлической составляющей сплава с адсорбцией интермедиата на поверхности электрода (рис.4.4а). В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию промежуточного соединения процесса ионизации Ni, C_1 – емкость двойного электрического слоя. Учитывая неоднородность электродной поверхности и отличие индуктивной дуги от полуокружности с центром на оси абсцисс, двойнослойная емкость и индуктивность были заменены на элементы постоянной фазы CPE_1 и CPE_2 (рис.4.4б).

Для описания поведения NiSi-электрода в диапазоне потенциалов от -0,06 до 0,04 В использована схема, отражающая возможное влияние диффузии селективно растворяющегося металла в поверхностном слое силицида на кинетику его окисления (рис.4.4в). В этой схеме элементы R_s , R_1 , R_2 , CPE_1 и CPE_2 имеют тот же физический смысл, что и в схеме на рис.4.4б, Z_d – импеданс, описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi к границе раздела электрод/раствор.

Отсутствие НЧ-полуокружности емкостного типа на графиках импеданса NiSi во фторидсодержащем электролите при потенциалах от -0,16 до -0,08 В, вероятно, связано с растворением SiO_2 и Si (через образование $Si(OH)_2$) при взаимодействии с HF. Стравливание продуктов анодного окисления кремния, слабое отличие поверхностной концентрации атомов никеля от их объемной концентрации приводят к тому, что диффузионный элемент в спектрах импеданса NiSi-электрода при $E \leq -0,08$ В не проявляется. Повышение потенциала NiSi-электрода приводит к увеличению скорости ионизации металлической составляющей сплава.

Одновременно с ростом E усиливается окисление кремния. Следовательно, с некоторого значения потенциала на процесс растворения никеля из силицида никеля начинает оказывать влияние диффузия его атомов из объема силицида к межфазной границе: на графиках импеданса NiSi в области активного растворения при $E \geq -0,06$ В появляется дополнительная полуокружность (рис.4.3б).

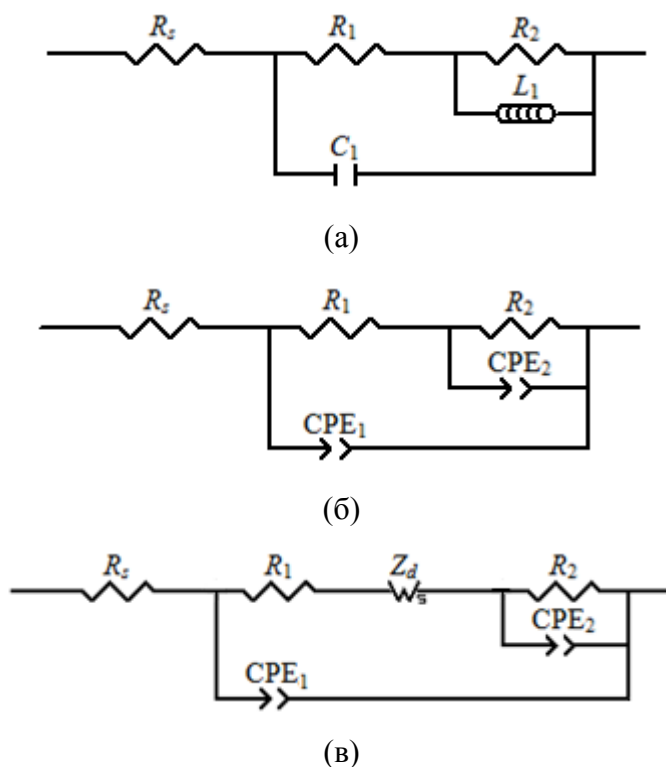


Рис.4.4. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов активного растворения (для механизма А)

Схемы на рис.4.4б, в удовлетворительно описывают спектры импеданса NiSi в изученном интервале потенциалов. Значения переменной χ^2 составляют $(2 - 10) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные и рассчитанные графики импеданса силицида никеля (в соответствии со схемами на рис.4.4б при $-0,16 < E < -0,08$ В и на рис.4.4в при $-0,06 < E < 0,04$ В) представлены на рис.4.5. Значения параметров эквивалентных схем приведены в табл.4.2. В связи с небольшим диаметром емкостной НЧ-полуокружности на графиках импеданса в интервале потенциалов от $-0,06$ до $0,04$ В при обработке импедансных данных для диффузионного импеданса Z_d использовали фиксированное значение параметра p_d , равное 0,5.

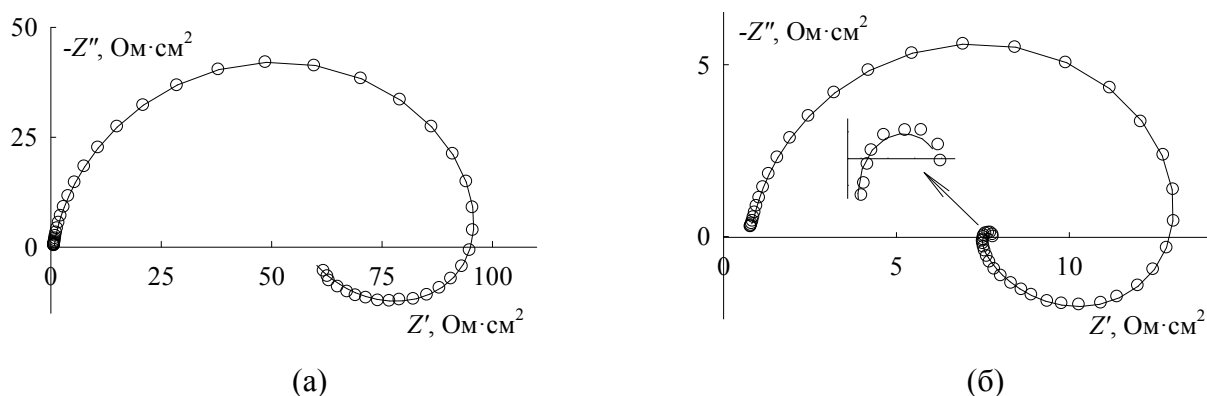


Рис.4.5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентным схемам на рис.4.4б, в (линия) спектры импеданса NiSi при $E = -0,12$ В (а) и $E = -0,04$ В (б) в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,02$ М NaF

Таблица 4.2. Значения параметров эквивалентных схем на рис.4.4б, в для NiSi в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,02$ М NaF

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_2, \text{Гн}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p+1)}$	p_2	$R_d, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\tau_d, \text{с}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1
-0,16	158,2	115,2	0,0048	-0,697	—	—	1,26	0,887
-0,14	95,1	77,1	0,0115	-0,698	—	—	1,29	0,889
-0,12	57,4	44,2	0,0334	-0,709	—	—	1,37	0,896
-0,10	34,8	28,2	0,0875	-0,722	—	—	1,44	0,899
-0,08	20,1	18,1	0,237	-0,716	—	—	1,53	0,899
-0,06	10,9	12,1	0,585	-0,698	0,932	13,2	1,69	0,895
-0,04	6,39	7,48	1,65	-0,728	0,604	10,9	1,96	0,886
-0,02	3,83	4,59	4,57	-0,777	0,429	7,6	2,29	0,873
0	2,58	3,32	8,92	-0,792	0,294	6,5	2,71	0,844
0,02	1,95	2,12	28,8	-0,889	0,164	2,8	2,83	0,824

По способу, который описан в разделе 3.2, для диапазона E от -0,06 до 0,02 В были определены значения коэффициента твердофазной диффузии никеля и толщины диффузионной зоны в зависимости от потенциала NiSi-электрода и концентрации NaF. Полученные результаты представлены в табл.4.3 – 4.4.

Таблица 4.3. Значения D для NiSi в растворах $0,5$ М $H_2SO_4 + (0,005 - 0,05)$ М NaF

$E, \text{В}$	$D \cdot 10^{11}, \text{см}^2/\text{с}$ при концентрации NaF, М			
	0,005	0,01	0,02	0,05
-0,04	3,32	3,38	3,59	1,48
-0,02	1,38	4,86	6,37	4,40

Таблица 4.4. Значения δ для NiSi в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

E , В	δ , нм при концентрации NaF, М			
	0,005	0,01	0,02	0,05
-0,04	187	174	191	82,1
-0,02	90,8	204	219	137

Из данных таблиц следует, что во всех исследованных растворах при повышении потенциала электрода коэффициент диффузии никеля и толщина диффузионной зоны увеличиваются. Данные закономерности изменения величин D и δ с ростом потенциала были также получены для NiSi в растворе серной кислоты, не содержащем NaF, при $E \geq -0,06$ В. С ростом концентрации NaF коэффициент диффузии увеличивается, толщина диффузионной зоны уменьшается (при $E = \text{const}$). Повышение D с увеличением содержания фтороводородной кислоты в растворе можно объяснить ростом подвижности атомов никеля в диффузионной зоне, обогащенной неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления, которые растворимы в HF [197]. Уменьшение δ с ростом концентрации NaF, вероятно, связано с растворением продуктов анодного окисления кремния: стравливание диффузионной зоны со стороны электролита, сопровождающееся повышением граничной концентрации атомов никеля (по-видимому, возможно при условии электрохимического перенапряжения процесса окисления NiSi-электрода, о чем, например, свидетельствует наличие тафелевского участка на его поляризационных кривых (рис.4.1в, 4.2в)), приводит к снижению градиента концентрации атомов никеля в поверхностном слое силицида и, следовательно, уменьшению проникновения фронта диффузии вглубь электрода.

Авторами [197] при исследовании активного анодного растворения Co₂Si-электрода в растворе серной кислоты установлено, что добавление фторида натрия к раствору приводит к увеличению коэффициента диффузии кобальта в поверхностном слое силицида и уменьшению толщины диффузионной зоны (при $E = \text{const}$). Повышение D с увеличением концентрации фтороводородной кислоты объяснено ростом подвижности атомов кобальта в диффузионной зоне, обогащенной неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления, которые растворимы в HF. Отмечено, что при концентрации NaF, равной 0,05 М, коэффициент диффузии кобальта примерно в 2 раза больше, чем в чистом растворе серной кислоты, а величина δ – в (2 – 2,5) раза меньше. Для NiSi-электрода при переходе от бесфторидного (раздел 3.2, табл.3.2) к фторидсодержащему раствору коэффициент диффузии и толщина диффузионной зоны возрастают более чем на два порядка величины. Такое резкое изменение значений D и δ объяснить сложно.

Эквивалентные схемы на рис.4.4б, в не содержат элементов, отвечающих реакции окисления кремния. Для полного отражения природы процессов, протекающих на NiSi при его

анодной поляризации, в схемы на рис.4.4б, в необходимо включить элементы, описывающие эту реакцию. Окисление кремния в первом приближении можно моделировать $R_{ox}C_{ox}$ -цепочкой, подключенной параллельно импедансу ионизации металлического компонента сплава в схемах на рис.4.4б, в. Однако при обработке экспериментальных данных в исследованной области потенциалов было установлено, что подобная операция, как и в растворе серной кислоты (см. раздел 3.2), не является статистически-оправданной.

В рамках механизма Б для моделирования поведения NiSi-электрода в диапазоне потенциалов от -0,16 до -0,08 В может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.6а (эта схема является тождественной схеме на рис.4.4б). В схеме на рис.4.6а: R_s – сопротивление раствора, R_1 , R_2 и CPE₂ (индуктивного типа) – элементы, соответствующие реакции растворения никеля, элемент постоянной фазы CPE₁ моделирует двойнослойную емкость на растворяющейся поверхности твердого электрода. Для описания поведения NiSi в области более высоких E использована схема, отражающая протекание на поверхности электрода двух параллельных процессов – реакции ионизации никеля, осложненной адсорбцией интермедиата, и реакции окисления кремния (рис.4.6б). Элементы R_s , R_1 , R_2 , CPE₁ и CPE₂ этой схемы имеют тот же физический смысл, что и в схеме на рис.4.6а, сопротивление R_3 и емкость C_3 отвечают реакции окисления кремния.

Вероятно, при невысоких анодных поляризациях (при $E \leq -0,08$ В) НЧ-полуокружность емкостного типа на графиках импеданса NiSi также имеется, но она не обнаруживается в измеряемом диапазоне частот и могла бы проявиться при более низких частотах ($f < 0,005$ Гц). Таким образом, для моделирования активного анодного растворения силицида никеля в области E от -0,16 до -0,08 В можно было бы также использовать эквивалентную схему на рис.4.6б.

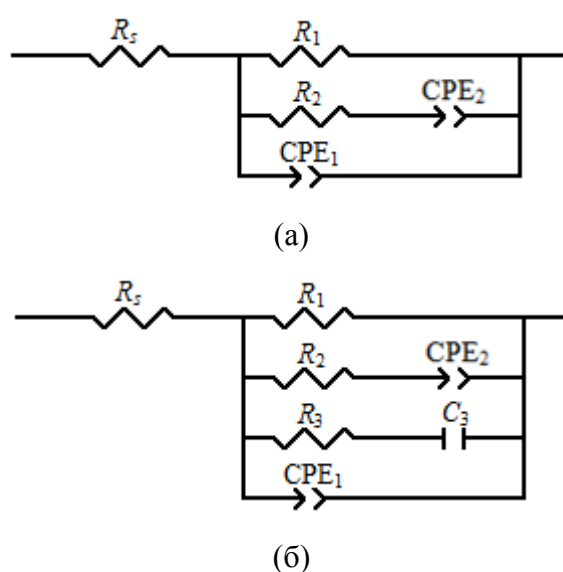


Рис.4.6. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов активного растворения (для механизма Б)

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов подтверждается значениями χ^2 , которые для схем на рис.4.6а, б составляют $(1 - 9) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные и рассчитанные графики импеданса силицида никеля (в соответствии со схемами на рис.4.6а при $-0,16 < E < -0,08$ В и на рис.4.6б при $-0,06 < E < 0,04$ В) представлены на рис.4.7. Значения параметров эквивалентных схем приведены в табл.4.5.

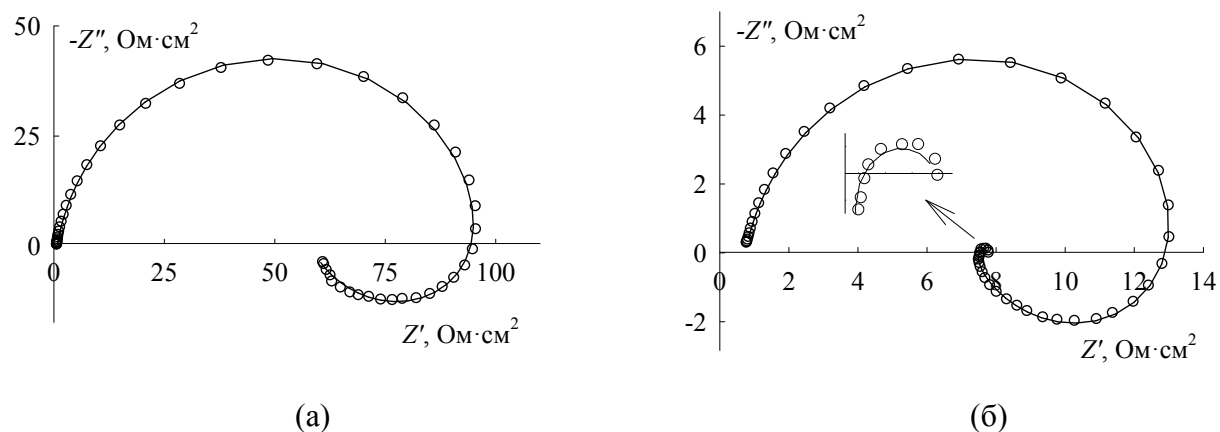


Рис.4.7. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентным схемам на рис.4.6а, б (линия) спектры импеданса NiSi при $E = -0,12$ В (а) и $E = -0,04$ В (б) в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,02$ М NaF

Таблица 4.5. Значения параметров эквивалентных схем на рис.4.6а, б для NiSi в $0,5$ М $H_2SO_4 + (0,005 - 0,05)$ М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	Q_2 , Гн ⁻¹ ·см ⁻² ·с ^(p+1)	p_2	R_3 , Ом·см ²	C_3 , Ф·см ⁻²	$Q_1 \cdot 10^4$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1
0,005	-0,04	15,4	11,3	0,557	-0,766	80,8	0,0499	1,73	0,883
0,01	-0,04	15,2	10,9	0,562	-0,746	73,3	0,0476	2,06	0,879
0,02	-0,16	273,4	375,2	0,00084	-0,697	—	—	1,26	0,887
	-0,14	172,1	212,1	0,0023	-0,698	—	—	1,29	0,889
	-0,12	101,4	135,5	0,0063	-0,719	—	—	1,37	0,897
	-0,10	62,9	78,6	0,0177	-0,729	—	—	1,44	0,900
	-0,08	38,2	42,2	0,0533	-0,716	—	—	1,53	0,899
	-0,06	26,7	21,3	0,162	-0,698	166,8	0,0311	1,71	0,894
	-0,04	15,3	11,1	0,524	-0,727	79,8	0,0486	2,16	0,884
	-0,02	10,4	7,2	1,39	-0,781	45,4	0,0595	2,34	0,870
	0	7,2	4,9	3,24	-0,832	29,9	0,119	2,52	0,853
0,02	5,2	4,0	8,79	-0,922	18,1	0,198	2,69	0,829	
0,05	-0,04	14,4	10,9	0,536	-0,699	69,8	0,0283	1,80	0,862

Табелевские наклоны $E, \lg(1/R_i)$ -кривых, где R_i – поляризационные сопротивления процессов окисления никеля R_p и кремния R_3 (для области потенциалов от $-0,06$ до $0,02$ В), в растворе, содержащем $0,02$ М NaF, составляют 89 и 84 мВ соответственно (табелевская константа стационарной поляризационной кривой NiSi-электрода равна 84 мВ); значения $1/R_p$

больше значений $1/R_3$. Следовательно, в рамках механизма Б, несмотря на активирующее действие фтороводородной кислоты на процесс окисления кремния, кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi-электрода в области потенциалов активного растворения определяется реакцией растворения никеля.

Сопротивления R_1 и R_2 с варьированием концентрации фторида натрия изменяются слабо (табл.4.5). Более заметное изменение наблюдается для сопротивления R_3 , величина которого с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты снижается. Однако следует отметить, что значения R_3 в присутствии NaF оказываются выше по сравнению с бесфторидным раствором (табл.3.4 и 4.5).

Согласно [188] растворение диоксида кремния при взаимодействии с HF происходит через образование поверхностных комплексов $\equiv\text{Si-F}$. Присутствие на поверхности электрода групп $\equiv\text{Si-F}$ может ингибировать окисление кремния, так как эти группы препятствуют протеканию первой стадии его окисления:



Заключительной стадией растворения диоксида кремния в присутствии фторидов является взаимодействие промежуточных поверхностных групп $\equiv\text{Si-F}$ с частицами HF, HF_2^- или $(\text{HF})_2$ (состав атакующих частиц зависит от концентрации фторида и кислотности среды) [110].

Таким образом, фториды в зависимости от их содержания в растворе, по-видимому, могут оказывать как ингибирующее, так и стимулирующее действие на процесс окисления кремния. При невысокой концентрации фториды замедляют протекание процесса окисления кремния (вследствие конкурентной с гидроксогруппами адсорбции), при высоком их содержании в растворе – ускоряют (увеличение скорости удаления поверхностных групп $\equiv\text{Si-F}$, лимитирующих процесс окисления кремния, приводит к повышению скорости его окисления (уменьшение R_3)).

Анодное травление NiSi-электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при $E = -0,05$ В приводит к значительному развитию электродной поверхности (рис.4.8). При этом если в растворе серной кислоты поверхностный слой электрода имел пористое строение и состоял преимущественно из диоксида кремния (см. раздел 3.2, рис.3.9, табл.3.3), то во фторидсодержащем электролите на поверхности силицида наблюдаются небольшие язвы (рис.4.8) и в его составе не обнаруживается значительных количеств кислородсодержащих соединений кремния (поверхностный слой NiSi после анодного травления в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при $E = -0,05$ В имеет состав: 49,1 ат.% Ni, 45,9 ат.% Si и 5,0 ат.% O). Невысокое содержание оксидов кремния объясняется их растворением при взаимодействии с HF.

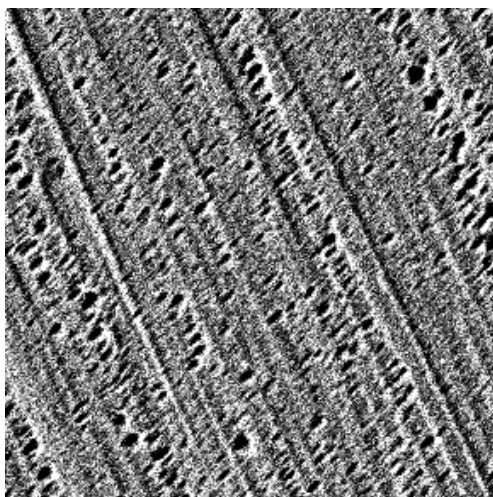
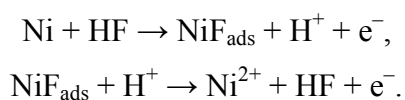


Рис.4.8. Микрофотография поверхности NiSi ($\times 1500$) после анодного травления в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при $E = -0,05$ В

Общим для механизмов А и Б является то, что при обработке экспериментальных данных для фторидсодержащего раствора по сравнению с бесфторидным раствором наблюдаются существенно меньшие значения параметра p_2 элемента CPE_2 , соответствующего индуктивной дуге. Индуктивная петля на спектрах импеданса NiSi-электрода во фторидсодержащей среде, по-видимому, представляет две-три перекрывающиеся полуокружности, отражающие влияние HF на кинетику и механизм окисления силицида никеля.

При содержании в растворе фтороводородной кислоты в процессе ионизации металлического компонента сплава могут принимать участие молекулы HF, например, в соответствии со схемой:



При этом растворение никеля через образование поверхностных фторидных комплексов вследствие конкуренции с OH^- -ионами за более выгодные в энергетическом отношении участки поверхности электрода может как стимулировать, так и ингибировать анодный процесс. Присутствие в растворе фторидов вызывает снижение токов ионизации Ni-электрода [191, 192].

Растворение диоксида кремния при взаимодействии с HF происходит через образование поверхностных комплексов $\equiv\text{Si-F}$ [188]. Авторами [198] для объяснения появления индуктивной дуги на спектрах импеданса пассивного Ti-электрода в кислом фторидсодержащем электролите предложена модель, в соответствии с которой индуктивная петля описывает присутствие на поверхности электрода групп $\equiv\text{Ti-F}$, образующихся при травлении пассивирующей пленки на титане. Спектры импеданса Si-электрода во фторидсодержащем электролите при невысоких анодных поляризациях также содержат НЧ-

полуокружность индуктивного типа, однако ее появление связывается с образованием пор на поверхности электрода [199].

Присутствие на поверхности NiSi-электрода во фторидсодержащем электролите при потенциалах активного растворения нескольких видов анодных интермедиатов (NiOH_{ads} , NiF_{ads} , SiF_{ads}) может обуславливать появление в области промежуточных частот нескольких времен релаксации (рис.4.3).

Следует отметить, что при переходе от бесфторидного к фторидсодержащему раствору наблюдается значительное уменьшение поляризационного сопротивления окисления никеля (табл.3.4 и 4.5). Несмотря на ингибирующий эффект комплексов NiF_{ads} при ионизации металлического компонента сплава, ослабление пассивирующего действия со стороны кислородсодержащих соединений кремния, по-видимому, приводит к значительному ускорению процесса окисления никеля.

Таким образом, во фторидсодержащем электролите, как и в бесфторидной среде (см. раздел 3.2) эквивалентные электрические схемы, отвечающие механизмам А и Б, практически с одинаковой точностью описывают экспериментальные спектры импеданса NiSi-электрода при потенциалах области активного растворения. Однако при интерпретации экспериментальных данных в соответствии с механизмом А в присутствии фторидов получаются весьма высокие значения D и δ , значительно превышающие эти величины, рассчитанные для бесфторидного раствора. Кроме того, в рамках механизма А предполагается, что ток окисления кремния мал. Однако наблюдаемое в присутствии фтороводородной кислоты при потенциалах области активного растворения выделение водорода, характерное для реакции электрохимического окисления кремния с последующим химическим взаимодействием с HF, и значительное растравливание поверхности электрода говорят об обратном. Следовательно, отмеченные выше экспериментальные факты (см. также раздел 3.2), по-видимому, лучше согласуются с механизмом Б, хотя в некотором временном интервале также возможна реализация механизма А, о чем, например, свидетельствует соотношение $1/R_p > 1/R_3$ (табл.4.5).

4.2.2. Импеданс NiSi-электрода в области активно-пассивного перехода

На поляризационных кривых NiSi-электрода во фторидсодержащем электролите при потенциалах области активно-пассивного перехода можно выделить два характерных участка: при $E \sim (0,04 - 0,10)$ В и при $E \sim (0,12 - 0,20)$ В (рис.4.1в). В растворе серной кислоты [153] эти участки выражены менее отчетливо. Кроме того, на $\lg i, E$ -кривой силицида никеля в сернокислой среде при $E = (0,20 - 0,25)$ В наблюдалась небольшая задержка в изменении плотности тока, которая была объяснена пассивацией NiSi за счет окисления металлической

составляющей сплава. Во фторидсодержащем электролите в данной области потенциалов отмечается более глубокая пассивация электрода. Вероятно, повышение импеданса силицида никеля при содержании в растворе фторида натрия при этих E связано с присутствием на его поверхности пассивирующего оксида никеля. В бесфторидном растворе из-за присутствия на поверхности электрода пассивной пленки диоксида кремния образование оксида металлического компонента сплава происходит с некоторым перенапряжением. Во фторидсодержащем электролите вследствие растворения SiO_2 образование оксида никеля протекает при менее высоких E ; следовательно, в области потенциалов, при которых на анодной кривой NiSi в бесфторидном растворе наблюдалась задержка в изменении плотности тока с E , на поверхности электрода уже присутствует пассивирующий оксид NiO. Повышение концентрации HF вызывает увеличение плотности тока, что обусловлено растворением оксидов никеля и кремния.

Вышеизложенное, а также то, что на первом участке отмечается более существенное увеличение i с повышением содержания в растворе фторида натрия, чем на втором участке, подтверждают ранее сделанное предположение (см. также раздел 3.3) о пассивации силицида никеля на первом участке в результате окисления неметалла, на втором участке – в результате окисления металла.

Годографы импеданса, описывающие поведение NiSi-электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,005 - 0,02) \text{ M NaF}$ при потенциалах начала области активно-пассивного перехода, так же как и в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [153], состоят из двух емкостных полуокружностей при высоких и средних частотах и одной индуктивной дуги при низких частотах (рис.4.9). В растворе, содержащем $0,05 \text{ M NaF}$, при данных значениях E на хроноамперограммах наблюдаются значительные осцилляции тока, а на поверхности электрода отмечается образование рыхлой пленки. Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава поверхностного слоя электрода показал, что основу пленки составляют кислородсодержащие соединения кремния: 1,3 ат.% Ni, 33,8 ат.% Si и 64,9 ат.% O. Спектры импеданса силицида никеля в растворе с $0,05 \text{ M NaF}$ были получены только для ВЧ-области, в которой фиксировалась полуокружность, обусловленная зарядением двойнослойной емкости и переносом заряда через межфазную границу.

В диапазоне потенциалов от 0,12 до 0,15 В (рис.4.10) поведение NiSi-электрода описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' . При дальнейшем повышении потенциала электрода спектры импеданса имеют вид емкостной дуги с наклонным линейным НЧ-участком (рис.4.11).

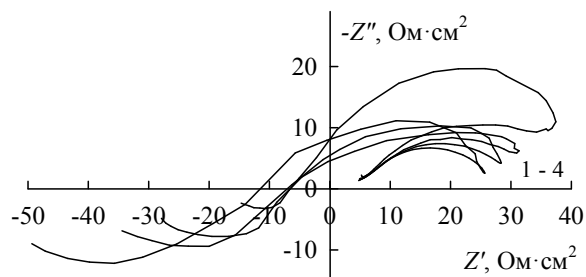


Рис.4.9. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF при E, В:
1 – 0,06; 2 – 0,07; 3 – 0,08; 4 – 0,10

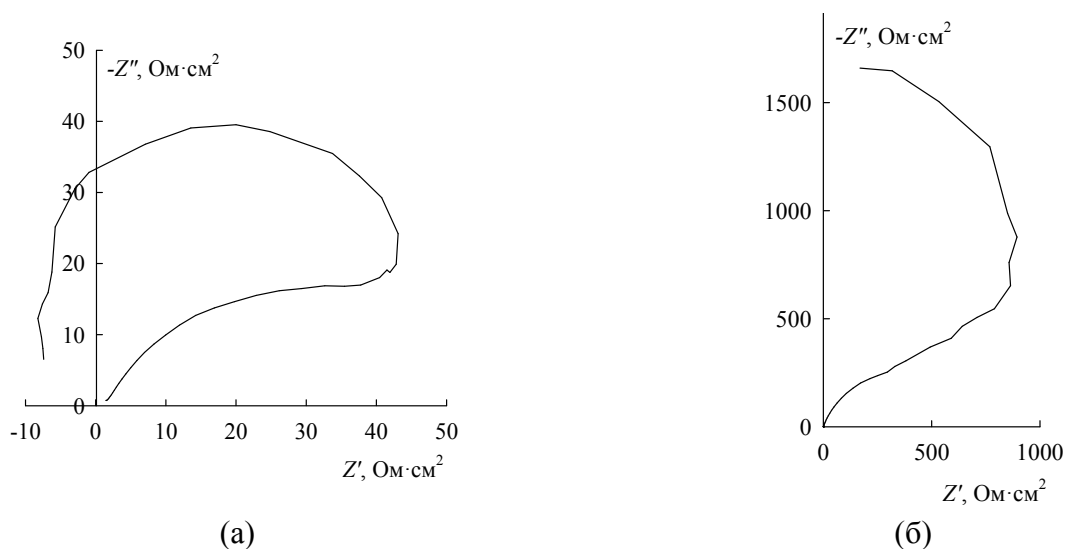


Рис.4.10. Спектры импеданса NiSi при E = 0,12 В (а) и E = 0,15 В (б)
в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF

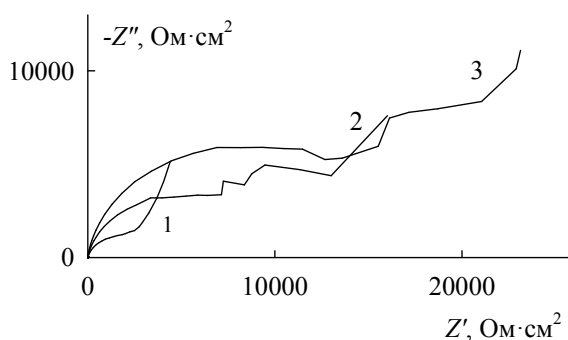


Рис.4.11. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF при E, В:
1 – 0,20; 2 – 0,25; 3 – 0,30

Для моделирования спектров импеданса NiSi в растворе серной кислоты при потенциалах начала области активно-пассивного перехода в рамках механизма А (раздел.3.3) была предложена модель, отражающая влияние твердофазной диффузии селективно

растворяющегося металла на ход процесса пассивации силицида. Данная модель может быть использована и для описания поведения NiSi при потенциалах начала области активно-пассивного перехода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем переменное количество NaF (рис.4.12). В схеме на рис.4.12 параметры R_1 , R_2 , C_2 отвечают модели Армстронга и $R_2 < 0$ [151], Z_d – импеданс, описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi, элемент постоянной фазы CPE_1 моделирует двойнослойную емкость.

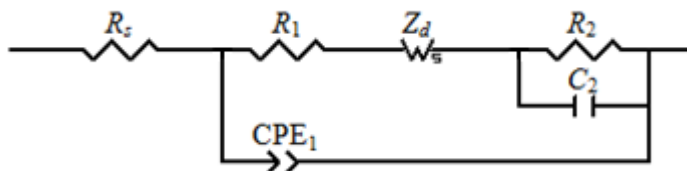


Рис.4.12. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF в области потенциалов от 0,06 до 0,10 В

Использование схемы на рис.4.12 для описания спектров импеданса NiSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем (0,005 – 0,02) М NaF, при E от 0,06 до 0,10 В дает удовлетворительное согласие с экспериментом (переменная χ^2 принимает значения $\sim (1 - 4) \cdot 10^{-4}$). Экспериментальный и рассчитанный графики импеданса силицида никеля приведены на рис.4.13, значения параметров эквивалентной схемы – в табл.4.6.

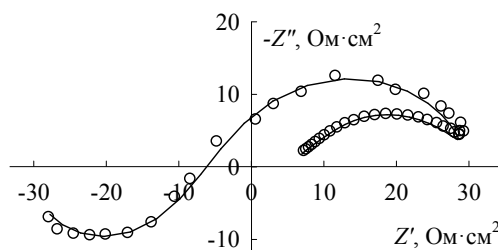


Рис.4.13. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.12 (линия) спектры импеданса NiSi при $E = 0,08$ В в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF

При потенциалах (0,12 – 0,15) В вследствие пассивации электрода заметное влияние твердофазной диффузии на импеданс перестает проявляться, индуктивная петля при низких частотах исчезает (рис.4.10а,б). В данной области потенциалов выполняется модель, приведенная на рис.4.12, без диффузионного импеданса (параметры схемы приведены в табл.4.6).

Таблица 4.6. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.12 для NiSi
в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_2, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_d, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_d, \text{ с}$	p_d	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1
0,06	26,7	-36,7	0,0133	-44,9	6,5	0,514	8,16	0,611
0,07	31,3	-35,6	0,0114	-35,5	6,5	0,509	9,89	0,601
0,08	33,9	-38,1	0,00774	-27,9	7,3	0,502	9,97	0,605
0,10	42,9	-50,6	0,00429	-13,1	12,1	0,501	8,84	0,576
0,12	44,4	-58,5	0,00213	–	–	–	2,47	0,697

Для области потенциалов от 0,06 до 0,10 В были оценены коэффициент диффузии атомов селективно растворяющегося никеля и толщина диффузионной зоны в зависимости от потенциала NiSi-электрода и концентрации NaF в растворе (табл.4.7 – 4.8).

Таблица 4.7. Значения D для NiSi в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF

$E, \text{ В}$	$D \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{с}$ при концентрации NaF, М		
	0,005	0,01	0,02
0,06	6,35	6,74	11,2
0,08	4,44	4,66	9,57

Таблица 4.8. Значения δ для NiSi в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF

$E, \text{ В}$	$\delta, \text{ нм}$ при концентрации NaF, М		
	0,005	0,01	0,02
0,06	20,1	20,9	27,8
0,08	17,9	15,9	25,2

Из таблиц 4.7 – 4.8 следует, что в области потенциалов активно-пассивного перехода коэффициент диффузии никеля и толщина диффузионной зоны при повышении потенциала электрода уменьшаются. Снижение величины D с ростом E также отмечено при исследовании NiSi в растворе 0,5 М H₂SO₄. Данное явление объяснено уменьшением подвижности атомов никеля в поверхностном слое силицида вследствие пассивирующего действия диоксида кремния. В присутствии фтороводородной кислоты пассивационное влияние последнего ослабляется, что приводит к увеличению плотности тока и к повышению подвижности атомов никеля в диффузионной зоне: значения D и δ с увеличением содержания в растворе HF возрастают (при $E = \text{const}$). Отметим, что при использовании фиксированного значения параметра $p_d = 0,5$ для диффузионного импеданса при обработке экспериментальных спектров импеданса рассчитанные значения D и δ несколько изменяются, но характер их зависимости от E остается неизменным. Определенные для фторидсодержащего электролита значения D и δ

сопоставимы с этими величинами, полученными для бесфторидной среды, и закономерно изменяются при переходе от одного раствора к другому (табл.3.6 и 4.7-4.8).

В рамках механизма Б для интерпретации спектров импеданса NiSi-электрода, полученных во фторидсодержащем электролите в области потенциалов активно-пассивного перехода (при E от 0,06 до 0,10 В), как и в растворе серной кислоты, может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.6б (при $R_1 < 0$). Так как на данном участке $\lg i, E$ -кривой пассивация NiSi достигается за счет пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния, а не за счет продуктов окисления никеля, процесс ионизации никеля продолжается, хотя и протекает с большими затруднениями по сравнению с областью активного растворения.

Расчет по эквивалентной схеме на рис.4.6б при $R_1 < 0$ дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (рис.4.14). Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.9.

Увеличение анодной поляризации при потенциалах области активно-пассивного перехода приводит к затруднению реакции растворения никеля и, соответственно, уменьшению количества адсорбированного интермедиата на поверхности электрода – индуктивная НЧ-дуга на графиках импеданса силицида никеля, отвечающая данному процессу, постепенно исчезает (рис.4.10). В этой области потенциалов выполняется модель, приведенная на рис.4.6б, без R_2L_1 -цепочки (параметры схемы приведены в табл.4.9).

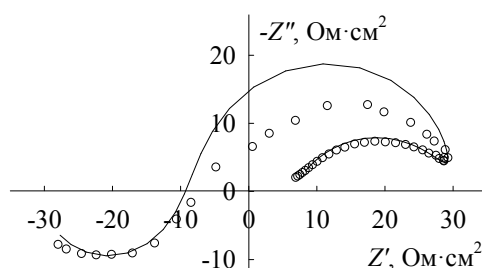


Рис.4.14. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.6б (линия) спектры импеданса NiSi при $E = 0,08$ В в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,02$ М NaF

Таблица 4.9. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.6б для NiSi
в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF

C _{NaF} , моль/л	E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	L ₁ , Гн·см ²	R ₃ , Ом·см ²	C ₃ , Ф·см ⁻²	Q ₁ ·10 ⁴ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₁
0,005	0,08	-9,0	14,6	68,1	7,2	0,105	7,18	0,635
0,01	0,08	-8,3	11,2	30,2	6,5	0,0721	4,45	0,679
0,02	0,06	-8,4	9,8	10,8	5,6	0,0659	2,56	0,791
	0,07	-8,8	11,3	13,1	6,4	0,0445	2,29	0,785
	0,08	-8,7	11,9	25,6	6,1	0,0567	4,01	0,691
	0,10	-9,7	17,9	79,5	7,7	0,0786	3,19	0,715
	0,12	-14,1	–	–	10,7	0,0367	2,47	0,698

Повышение содержания фторида натрия в растворе вызывает небольшое снижение сопротивлений R_1 , R_2 и R_3 , что, вероятно, обусловлено ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния в присутствии HF (табл.4.9). Последнее облегчает протекание процессов окисления никеля и кремния и, таким образом, объясняет образование на поверхности NiSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при начальных потенциалах переходной области рыхлой, плохо сцепленной с поверхностью электрода пленки диоксида кремния (скорость реакций окисления Ni и Si превышает скорость травления SiO₂).

Таким образом, исследование электрохимического поведения NiSi-электрода при потенциалах области активного растворения и начала области активно-пассивного перехода в бесфторидном и фторидсодержащем электролитах (разделы 3.2-3.3 и 4.2.1-4.2.2) показывает, что полученные экспериментальные результаты, по-видимому, лучше согласуются с механизмом Б, согласно которому на поверхности NiSi при его анодной поляризации параллельно протекают два процесса – ионизация атомов никеля с образованием растворимой соли Ni²⁺ и окисление атомов кремния до SiO₂. Однако полностью исключать механизм А, в соответствии с которым происходит селективное растворение никеля из силицида никеля, сопровождаемое твердофазной диффузией атомов никеля в силициде (этот процесс также оказывает влияние на ход пассивации NiSi), нельзя. С учетом того, что 1) в обоих исследованных растворах поляризационное сопротивление окисления никеля меньше, чем кремния; 2) в растворе серной кислоты при потенциалах области активного растворения на поверхности NiSi-электрода образуется рыхлая пленка продукта анодного окисления кремния – SiO₂, и с учетом ряда других ранее отмеченных фактов можно предполагать, что в некотором временном интервале вполне возможна реализация механизма А.

В области потенциалов от 0,2 до 0,3 В на графиках импеданса не наблюдаются отрицательные значения действительной составляющей импеданса, хотя эти потенциалы также соответствуют нисходящей ветви поляризационной кривой (рис.4.11). Следует отметить, что

при $E \sim (0,20 - 0,30)$ В происходит резкое увеличение импеданса NiSi-электрода. При этих E на втором графике Боде в ВЧ-области отмечается постепенное формирование двух перекрывающихся максимумов. Следовательно, учитывая наклонную НЧ-прямую, для моделирования процессов, протекающих на поверхности электрода в предпассивной области, необходимо использовать не менее трех временных констант. Для описания спектров импеданса NiSi в данной области потенциалов могут быть удовлетворительно использованы эквивалентные электрические схемы на рис.3.18 (глава 3), в которых цепочка $R_{ox}C_{ox}$ соответствует поверхностной оксидной пленке.

4.2.3. Импеданс NiSi-электрода в области пассивного состояния

При потенциалах от 0,40 до 1,70 В, соответствующих области пассивного состояния, годографы импеданса NiSi-электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,005 – 0,05) М NaF состоят из полуокружности емкостного типа при высоких частотах и наклонной прямой при низких частотах (рис.4.15). На втором графике Боде при $f \sim (10^3 - 10^4)$ Гц имеется небольшое возвышение (слабо выраженный пик). С повышением потенциала электрода радиус ВЧ-полуокружности и наклон НЧ-прямой уменьшаются.

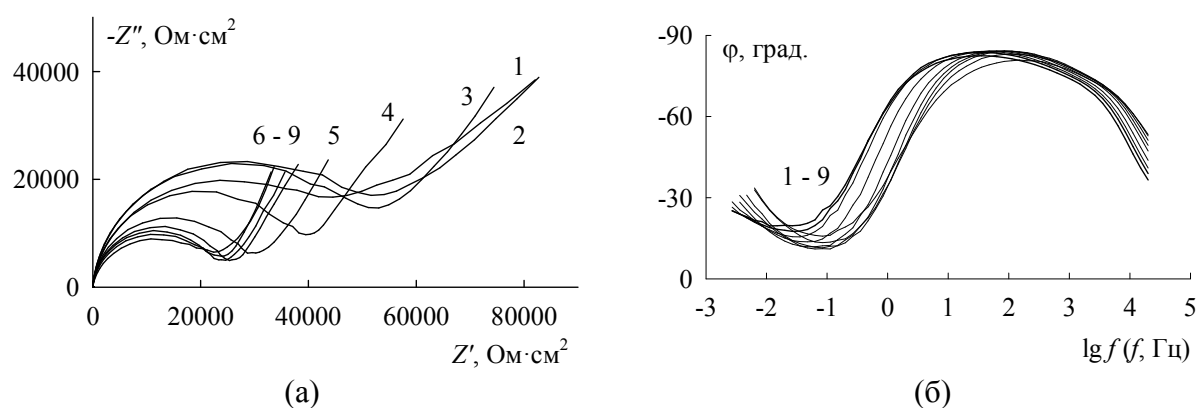


Рис.4.15. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при E , В:
1 – 0,40; 2 – 0,50; 3 – 0,60; 4 – 0,80; 5 – 1,00; 6 – 1,20; 7 – 1,40; 8 – 1,60; 9 – 1,70

Спектры импеданса пассивного Ni-электрода в фосфатных буферных растворах (рН 7-12) состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой и описываются эквивалентной схемой Эршлера – Рэндлса [200]. Импеданс Варбурга в эквивалентной схеме описывает движение (под действием градиентов концентрации и потенциала) кислородных вакансий от границы металл/пленка к границе оксидная пленка/раствор. В работе [170] для границы раздела SiO_2 /электролит предложена эквивалентная схема, аналогичная схеме, которая описывает специфическую адсорбцию ионов и молекул на идеально поляризуемом электроде,

то есть данная эквивалентная схема представляет собой параллельное соединение частотно-независимой емкости и импеданса Фрумкина – Мелик-Гайказяна (с нулевым сопротивлением). В пределе $\omega \rightarrow 0$ импеданс этой схемы проявляет чисто емкостное поведение. В растворах, содержащих фтороводородную кислоту, при потенциалах электрополировки (образования и последующего растворения диоксида кремния при взаимодействии с HF) графики импеданса Si-электрода представляют две хорошо очерченные емкостные полуокружности [199, 201].

Таким образом, спектры импеданса NiSi-электрода в кислом фторидсодержащем электролите в области пассивного состояния имеют вид, несколько отличающийся от графиков импеданса Ni- и Si-электродов. Вероятно, пассивирующая пленка на силициде никеля отличается от оксидных слоев на Ni и Si, имеет более сложное строение и/или представляет смешанный оксид, включающий оксиды никеля и кремния.

В соответствии с [181, 202] пассивная пленка на поверхности многих металлов и сплавов, как в кислых, так и в щелочных средах имеет двухслойное (состоит из плотного внутреннего слоя и рыхлого, гидратированного внешнего слоя) или многослойное строение. По данным работ [192 – 194] пассивирующая пленка на Ni-электроде в растворе HClO₄, содержащем HF, в первой пассивной области имеет двухслойное строение: NiO|Ni(OH)₂. В хлоридных растворах при pH 2,7-12,0 на поверхности пассивного никеля согласно [203] также образуется двухслойная пленка, состоящая из внутреннего слоя NiO и внешнего слоя Ni(OH)₂. О сложном строении пассивной пленки на силициде никеля можно заключить на основании графиков импеданса, имеющих в ВЧ-области полуокружность со смещенным под действительную ось центром. Данная полуокружность, вероятно, состоит из двух перекрывающихся дуг, о чем свидетельствуют два нерезких ВЧ-максимума на графиках зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока (рис.4.15б).

Полный импеданс Z металлического электрода, содержащего на поверхности двухслойную пассивирующую оксидную пленку, определяется соотношением (без учета сопротивления раствора):

$$Z = Z_{m/f_1} + Z_{f_1} + Z_{f_1/f_2} + Z_{f_2} + Z_{f_2/s},$$

где Z_{m/f_1} – импеданс границы металл/внутренний слой пленки, Z_{f_1} – импеданс внутреннего слоя пленки, Z_{f_1/f_2} – импеданс границы внутренний слой пленки/внешний слой пленки, Z_{f_2} – импеданс внешнего слоя пленки, $Z_{f_2/s}$ – импеданс границы внешний слой пленки/раствор.

Импеданс Z_{m/f_1} для границы силицид никеля/оксидная пленка, как показано в разделе 3.4, отвечает малому по величине сопротивлению и может быть объединен с сопротивлением электролита в одно сопротивление. Перенос заряда через оксидную пленку (Z_{f_1}) согласно [166, 181, 202] может осуществляться за счет транспорта электронов, электронных дырок, катионных

и анионных вакансий, междоузельных катионов и компонентов электролита. В процессе роста пленки через нее должны мигрировать катионы или анионы. При анодировании кремния ионную проводимость пленки обеспечивает миграция кислородсодержащих частиц к границе раздела кремний/оксид [110]. В случае Ni-электрода рост пленки осуществляется также в результате движения кислородсодержащих частиц [200]. Кроме того, известно [198], что во фторидсодержащих средах возможно внедрение F⁻-ионов в оксидную пленку путем занятия мест кислородных вакансий и их движение к металлической подложке. По-видимому, импеданс барьерной пленки на NiSi-электроде будет включать элементы, описывающие диффузию точечных дефектов или миграцию ионов внутри пленки. Принимая во внимание отличие графиков импеданса NiSi-электрода при потенциалах области пассивного состояния во фторидсодержащем растворе (рис.4.15) от графиков импеданса в растворе серной кислоты [137, 153] (рис.3.19 и рис.3.20), где поведение силицида никеля определяется присутствующей на его поверхности оксидной пленкой, состоящей преимущественно из SiO₂, можно предположить, что пассивная пленка на NiSi в присутствии фторидов, по-видимому, обеднена диоксидом кремния по сравнению с бесфторидным раствором, и основная роль в пассивации силицида принадлежит оксиду NiO. Следовательно, поведение NiSi в пассивной области может быть довольно близким к поведению пассивного Ni, которое хорошо описывается в рамках модели точечных дефектов [200]. Поэтому для внутреннего слоя пассивной пленки можно принять эквивалентную схему Эршлера – Рэндлса, использованную авторами [200] для описания пассивного Ni-электрода. Граница между внутренним и внешним слоями пленки (Z_{f_1/f_2}) вследствие пористого строения последнего (внешний слой пассивирующей пленки на NiSi во фторидсодержащем электролите, вероятно, имеет рыхлое строение), по-видимому, является границей барьерного слоя пленки с раствором ($Z_{f_1/s}$). Согласно [166], импеданс границы раздела оксид/раствор можно моделировать параллельным соединением сопротивления и емкости, когда время релаксации поверхностного избытка катионов и анионов мало. Импеданс внешнего пористого слоя (Z_{f_2}) может быть описан согласно [202, 204, 205] соединенными параллельно сопротивлением электролита в порах и емкостью оксидного слоя.

На основании вышеизложенного, для моделирования спектров импеданса силицида никеля в сернокислом фторидсодержащем растворе при потенциалах пассивной области может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.16а. Эта схема описывает присутствие на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев. Рост пленки сопряжен с переносом дефектов внутри барьерного слоя, к которому через поры внешнего слоя осуществляется доступ электролита. На границе раздела барьерный слой/электролит в результате взаимодействия вещества оксидной пленки с фтороводородной кислотой

происходит его частичный переход в раствор и формирование пор. В схеме на рис.4.16а: R_s – сопротивление электролита, R_1 и C_1 – сопротивление электролита в порах внешнего слоя и емкость внешнего слоя, R_2 и C_2 – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе барьерный слой/электролит, Z_d – импеданс Варбурга, описывающий перенос дефектов внутри барьерного слоя. Учитывая неоднородность пористого слоя оксидной пленки и границы раздела барьерный слой/электролит, вместо емкостей в эквивалентной схеме (рис.4.16а) использованы элементы постоянной фазы CPE (рис.4.16б). Использование элемента CPE для моделирования неоднородных оксидных пленок и двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердых электродов неоднократно отмечалось в литературе [173-175].

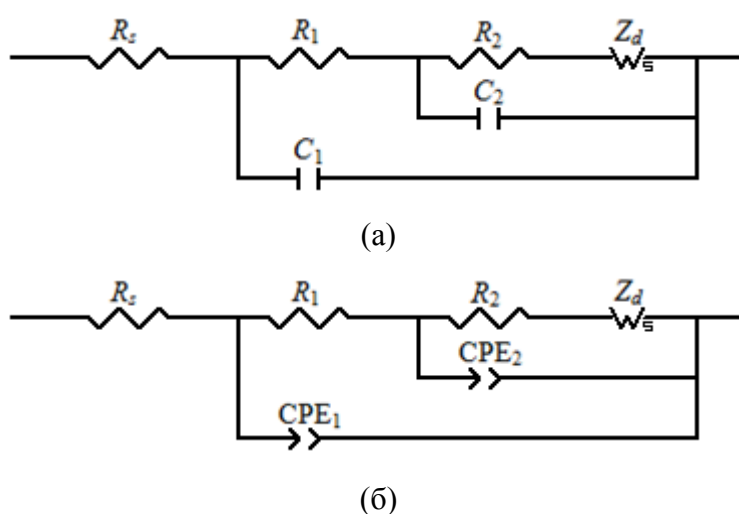


Рис.4.16. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области пассивного состояния

Расчет по эквивалентной схеме на рис.4.16б дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (переменная χ^2 принимает значения $(8-20) \cdot 10^{-5}$). Экспериментальный и рассчитанный графики импеданса NiSi-электрода представлены на рис.4.17; значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.10.

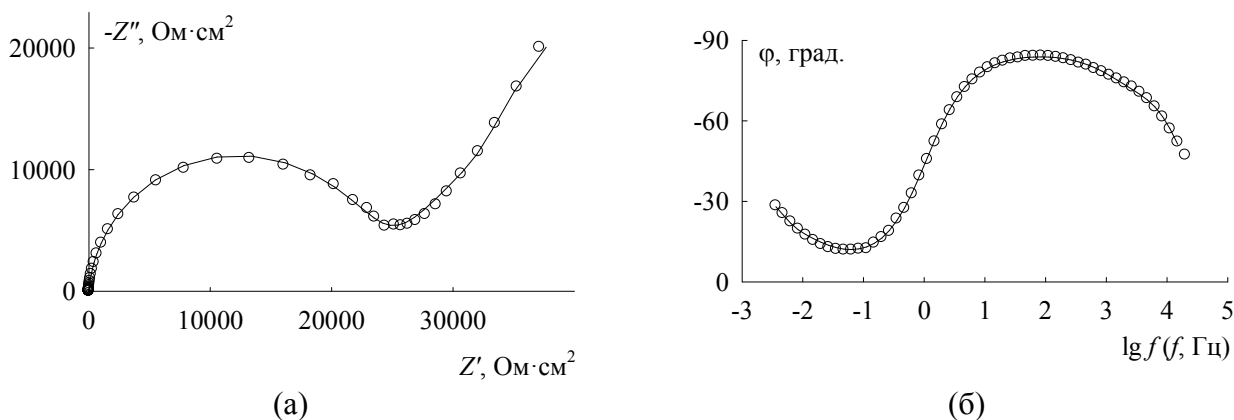


Рис.4.17. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.16б (линия) графики Найквиста и Бode для NiSi при $E = 1,20$ В в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,02$ М NaF

Таблица 4.10. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.16б для NiSi в $0,5$ М $H_2SO_4 + (0,005 - 0,05)$ М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	R_1 , Ом·см ²	$Q_1 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1	R_2 , Ом·см ²	$Q_2 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_2	R_d , Ом·см ²	τ_d , с	p_d
0,005	1,20	35,6	2,44	1,0	151760	2,51	0,896	202760	258	0,578
0,01	1,20	35,3	2,46	1,0	55220	2,63	0,893	117800	239	0,596
0,02	0,50	52,6	4,01	1,0	48220	5,66	0,871	200400	764	0,507
	0,60	52,5	3,65	1,0	48690	4,97	0,873	150500	459	0,557
	0,80	48,5	3,12	1,0	38080	4,17	0,880	107200	322	0,617
	1,00	49,2	2,81	1,0	27790	3,52	0,887	65530	212	0,569
	1,20	46,5	2,54	1,0	24150	3,13	0,888	64290	205	0,599
	1,40	45,2	2,29	1,0	22450	2,99	0,886	53520	143	0,586
0,05	1,20	31,3	2,38	1,0	16320	4,47	0,864	22970	102	0,576

Из таблицы 4.10 следует, что при повышении потенциала NiSi-электрода сопротивление R_1 сначала изменяется слабо, а при более высоких E начинает заметно уменьшаться (рост пористости, разрыхление внешнего слоя пассивной пленки). Величина Q_1 снижается с увеличением E , что говорит об увеличении толщины пористого слоя. Одновременное уменьшение R_1 указывает на то, что рост пористости опережает рост толщины внешнего слоя. С повышением E сопротивление переноса заряда R_2 и параметр Q_2 уменьшаются. Снижение величины R_2 с потенциалом находится в соответствии с ходом lgi, E -кривой (рис.4.1в), уменьшение величины Q_2 , вероятно, обусловлено ростом толщины барьерного слоя пленки. Следует отметить, что сопротивление R_2 для NiSi во фторидсодержащем электролите значительно больше, чем R_1 (сопротивление переноса заряда на границе оксид/электролит) в растворе серной кислоты (раздел 3.3, табл.3.8 и 3.9). Последнее, по-видимому, связано с тем, что при наличии внешнего пористого слоя граница барьерный слой/раствор доступна для

раствора через поры внешнего слоя, а также с различным составом раствора. Сопротивление диффузии R_d с повышением анодной поляризации снижается, что говорит об увеличении массопереноса внутри пленки с ростом E . Параметр p_d , характеризующий однородность диффузионного слоя (диффузия кислородных вакансий через барьерный слой), превышает значение 0,5 (свойственно для однородного диффузионного слоя [122, 173]) и несколько возрастает с увеличением потенциала электрода. Отметим, что если использовать фиксированное значение $p_d = 0,5$ при обработке экспериментальных данных, то значения параметров эквивалентной схемы несколько изменяются, но характер их зависимости от потенциала электрода остается неизменным. При этом степень близости экспериментального и расчетного графиков импеданса ухудшается ненамного по сравнению со случаем свободных значений p_d .

При увеличении концентрации фтороводородной кислоты сопротивления R_1 , R_2 и R_d уменьшаются; емкость пористого слоя и двойнослойная емкость возрастают; параметр p_d повышается (табл.4.10). Одновременное уменьшение R_2 и R_d с потенциалом и концентрацией фтороводородной кислоты, вероятно, свидетельствует о существовании связи между процессами на межфазной границе барьерный слой/раствор и в объеме барьерного слоя (увеличение скорости переноса заряда приводит к повышению скорости массопереноса внутри оксида).

В соответствии с моделью точечных дефектов роста оксидных пленок [202] произведение $i \cdot \sigma$ (σ – постоянная Варбурга [122]):

$$\sigma = \frac{R_d}{\sqrt{2\tau_d}},$$

где R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии (табл.4.10)) для пассивного Ni-электрода определяется выражением [200, 206]:

$$i \cdot \sigma = \sqrt{D/2} \frac{e}{1 - \alpha},$$

где D – коэффициент диффузии кислородных вакансий внутри пленки, e – напряженность электрического поля в оксидном слое, α – поляризуемость границы пленка/раствор. Так как в модели точечных дефектов предполагается, что параметры D , e и α слабо зависят от потенциала, pH раствора и толщины пассивной пленки, следовательно, произведение $i \cdot \sigma$ также является постоянной величиной [141, 200, 206, 207].

Анализ произведения $i \cdot \sigma$ для пассивного NiSi-электрода во фторидсодержащем электролите показывает, что с ростом E произведение $i \cdot \sigma$ несколько увеличивается, а при повышении содержания фтороводородной кислоты в растворе проходит через небольшой максимум. Однако в целом величина этого произведения изменяется в довольно узком интервале (табл.4.11).

Таблица 4.11. Значения произведения $i \cdot \sigma$ для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	$i \cdot \sigma$, В/с ^{1/2}
0,005	1,20	0,089
0,01	1,20	0,137
0,02	0,50	0,100
	0,60	0,104
	0,80	0,128
	1,00	0,145
	1,20	0,186
	1,40	0,221
0,05	1,60	0,299
	1,20	0,136

Из произведения $i \cdot \sigma$ можно оценить величину коэффициента диффузии кислородных вакансий внутри барьерного слоя пассивирующей пленки на NiSi. Для пассивного никеля величины α и e составляют 0,878 и $1,1 \cdot 10^6$ В/см соответственно [200, 206]). Так как ранее было показано, что поведение NiSi при потенциалах области пассивного состояния может быть довольно близким к поведению пассивного Ni, которое хорошо описывается в рамках модели точечных дефектов [200, 206], для приближенной оценки D для силицида никеля можно использовать значения α и e для никеля. Величина D для NiSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF при $E = 1,2$ В составляет $8,5 \cdot 10^{-16}$ см²/с. По данным работы [200] коэффициент диффузии кислородных вакансий в пленке NiO на пассивном Ni-электроде равен $2,2 \cdot 10^{-20}$ см²/с. Несколько более высокое значение коэффициента диффузии для NiSi, вероятно, обусловлено влиянием диоксида кремния, входящего в небольшом количестве в состав барьерного слоя оксидной пленки (коэффициент диффузии кислородсодержащих частиц в пленке SiO₂, сформированной на Si-электроде в воде, составляет $4,3 \cdot 10^{-17}$ см²/с [110]), а также различным составом электролита. Так, авторами [208] отмечено, что при введении фторидов в раствор ток растворения пассивного Fe-электрода повышается, и это обусловлено не только уменьшением толщины оксидного слоя, но и увеличением коэффициента диффузии кислородсодержащих частиц в оксиде; последнее связано со значительно более дефектной структурой и/или большей степенью гидратации барьерного оксида, образуемого в присутствии фторида. Небольшое увеличение коэффициента диффузии с концентрацией NaF, по-видимому, и объясняет некоторую, однако весьма слабую, зависимость произведения $i \cdot \sigma$ для NiSi от содержания фторида в растворе (табл.4.11).

С ростом поляризации электрода параметр Q_1 элемента постоянной фазы CPE₁, моделирующего емкость внешнего пористого слоя пассивирующей пленки, уменьшается, с

повышением концентрации NaF – увеличивается (табл.4.10). На основе формулы для емкости пленки диэлектрика (см. раздел 3.4), из которой следует, что обратная величина емкости оксидного слоя служит мерой толщины этого слоя, можно сделать качественный вывод о законе роста пористого слоя оксидной пленки на NiSi-электроде в зависимости от величины поляризации электрода и содержания NaF в растворе. При оценке толщины пористого слоя необходимо принимать во внимание, что емкость этого слоя зависит не только от его толщины, но и от пористости. Но как показывают рассчитанные данные (табл.4.10), пористость слоя и ее изменения с потенциалом и содержанием фторида в растворе, по-видимому, невелики. Емкость пористого слоя определяли из значения параметра Q_1 (значения этого параметра при $p_1 = 1$ совпадают со значениями емкости [122]) элемента постоянной фазы CPE_1 .

В области потенциалов от 0,8 до 1,6 В для растворов, содержащих (0,005 – 0,05) М NaF, зависимость C^{-1}, E является линейной, т.е. толщина оксида увеличивается с ростом потенциала электрода примерно по линейному закону (рис.4.18). Повышение концентрации фторида приводит к небольшому снижению толщины пористого слоя оксидной пленки, что, по-видимому, связано с частичным растворением вещества пленки в присутствии HF.

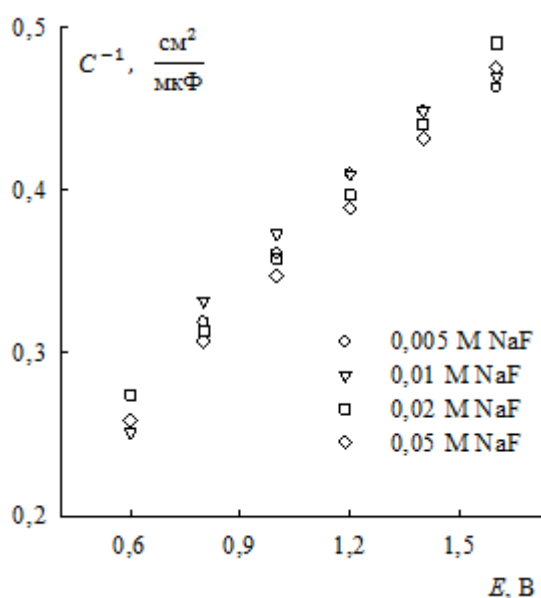


Рис.4.18. Зависимость обратной емкости пористого слоя оксидной пленки на NiSi от потенциала и концентрации NaF

Так как предполагается, что основу оксидной пленки на поверхности силицида никеля во фторидсодержащем электролите составляет NiO (или гидратированный оксид Ni(OH)₂), для оценки толщины d пористого слоя оксидной пленки использовали значение диэлектрической проницаемости $\epsilon(\text{NiO}) = 11,8$ [209]. Если расчет проводить в предположении образования только NiO, то постоянная роста ($K = dd/dE$) пористого слоя оксидной пленки будет равна 2,2 нм/В (толщина пористого слоя при этом изменяется от 3,2 до 5,0 нм для растворов с разным

содержанием NaF). Если допустить, что пассивная пленка представляет смешанный оксид и наряду с оксидом никеля также содержит некоторое количество диоксида кремния ($\epsilon(\text{SiO}_2) = 3,8$ [107]), то константа анодирования окажется несколько меньше (в предположении образования только SiO_2 величина K составляет 0,72 нм/В). Следует отметить, что полученное для силицида никеля значение константы анодирования близко к K для никеля (1,7 нм/В для внутреннего кристаллического слоя оксидной пленки в 0,05 М H_2SO_4 [177]).

4.2.4. Импеданс NiSi-электрода в области транспассивного состояния

В области перепассивации спектры импеданса NiSi-электрода состоят из полуокружности емкостного типа со смещенным под действительную ось центром (рис.4.19). При более высоких потенциалах ($E > 2,0$ В) в НЧ-области на графиках импеданса появляется дополнительный участок. В растворах, содержащих (0,005 – 0,02) М NaF, этот участок представляет почти прямую линию с наклоном, превышающим 45° (рис.4.19); при концентрации NaF, равной 0,05 М NaF, – емкостную полуокружность (рис.4.20).

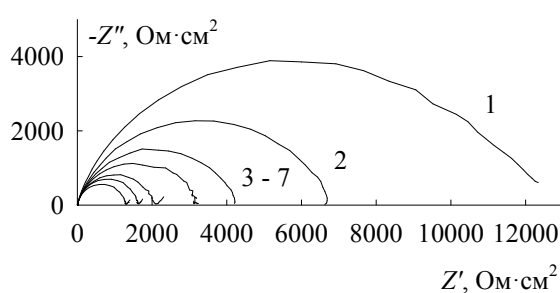


Рис.4.19. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при E , В: 1 – 1,85; 2 – 1,90; 3 – 1,95; 4 – 2,00; 5 – 2,10; 6 – 2,20; 7 – 2,30

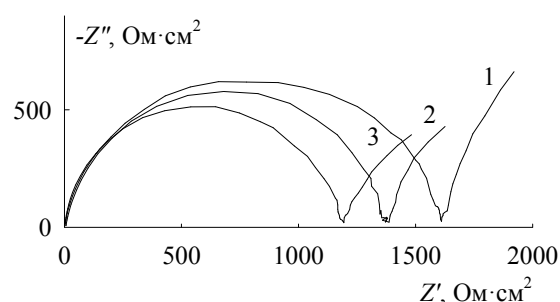


Рис.4.20. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF при E , В: 1 – 2,10; 2 – 2,20; 3 – 2,30

Во фторидсодержащем электролите при потенциалах области транспассивного состояния наблюдается слабое газовыделение (вероятно, выделение кислорода); в бесфторидной среде выделение кислорода при этих E не отмечалось. На поляризационной кривой Si-электрода в растворе серной кислоты участок повышения i в данной области потенциалов отсутствует [96, 121]; в растворе, содержащем фторид натрия, наблюдается монотонное повышение плотности тока с E [121]. Введение в раствор кислоты KF снижает ток окисления Ni-электрода в транспассивной области и уменьшает скорость реакции выделения кислорода [193]. Отмечено, что прямой и обратный ход на ЦВА-кривой Ni при данных значениях E совпадают и в поверхностном слое электрода не обнаруживается присутствие соединений никеля (III) [193, 194]. Однако авторы [194] не исключают образования Ni_2O_3 и допускают его невысокое

содержание. В работе [104] утверждается, что введение фторидов в электролит приводит к увеличению кислородного перенапряжения.

Основным препятствием для выделения кислорода на NiSi-электроре в растворе серной кислоты, по-видимому, является наличие на его поверхности кислородсодержащих соединений кремния. Их растворение при взаимодействии с HF и образование преимущественно оксидов никеля на поверхности NiSi делает возможным выделение кислорода. Перепассивация Ni-электрода в кислом электролите обусловлена растворением пассивирующей барьерной пленки NiO в результате воздействия анионов электролита, вторичная пассивация – образованием Ni₂O₃ [210, 211]. Согласно [210-212] графики импеданса никеля в области транспассивного состояния состоят из двух емкостных полуокружностей при высоких и средних частотах и одной индуктивной дуги при низких частотах. Авторы [2] сообщают, что процессу перепассивации на Ni соответствуют две емкостные полуокружности, находящиеся в IV и III квадрантах, и индуктивная петля, расположенная во II и I квадрантах комплексной Z-плоскости. Выделение кислорода на Ni-электроре описывается спектрами импеданса, представляющими емкостную полуокружность со смещенным под действительную ось центром, которая, вероятно, представляет две перекрывающиеся полуокружности [2, 211, 212].

При потенциалах визуально наблюдаемого выделения кислорода ($E > 2,0$ В) спектры импеданса NiSi-электрода могут быть удовлетворительно описаны эквивалентной схемой, представленной на рис.4.21. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 моделируют адсорбцию образующегося при выделении кислорода интермедиата на поверхности электрода, элемент CPE₁ соответствует двойнослойной емкости. Схема на рис.4.22 может быть использована и при интерпретации графиков импеданса NiSi в растворах с меньшей концентрацией фтороводородной кислоты, где почти прямолинейный низкочастотный участок представляет часть полуокружности (рис.4.19).

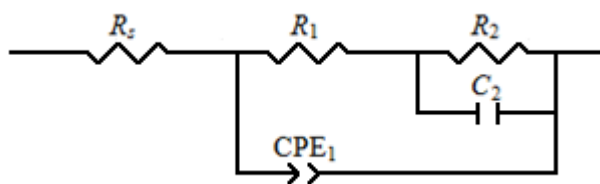


Рис.4.21. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF при потенциалах выделения кислорода

Переменная χ^2 для схемы на рис.4.21 в рассматриваемой области потенциалов принимает значения $(1-2) \cdot 10^{-4}$. На рис.4.22 представлены экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса NiSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем 0,05 М NaF. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.12.

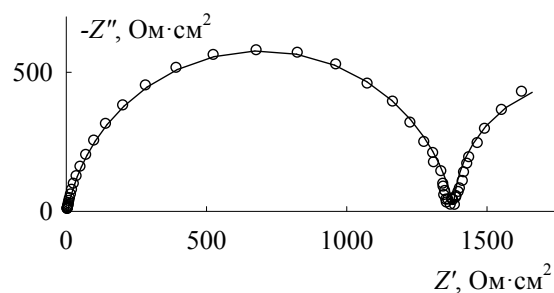


Рис.4.22. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.21 (линия) спектры импеданса NiSi при $E = 2,20$ В в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,05$ М NaF

Таблица 4.12. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.21 для NiSi в $0,5$ М $H_2SO_4 + 0,05$ М NaF

E , В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	C_2 , Ф·см ⁻²	$Q_1 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1
2,10	1525	1053	0,0889	8,99	0,857
2,20	1377	935,3	0,0726	6,18	0,888
2,30	1240	832,2	0,0571	6,02	0,892

Таким образом, исследование анодного поведения NiSi-электрода в сернокислом электролите, содержащем переменное количество фтороводородной кислоты, показывает, что присутствие HF в растворе оказывает достаточно сильное влияние на вольтамперные и импедансные характеристики силицида. Последнее проявляется в существенном ослаблении пассивирующего действия кислородсодержащих соединений компонентов сплава и активации растворения NiSi.

4.3. Импеданс FeSi-электрода

На поверхности FeSi-электрода при потенциалах первого участка повышения i с E (рис.4.1а) в растворах, содержащих (0,02 – 0,05) М NaF, наблюдается слабое газовыделение (вероятно, выделение водорода), затухающее уже при потенциалах первого спада тока. Повышение содержания фторида натрия в растворе приводит к ускорению этого процесса. В разделе 4.2 было показано, что выделение водорода на силицидах при невысоких анодных поляризациях в присутствии фторидов возможно в результате протекания химических реакций взаимодействия кислородсодержащих соединений кремния (II) с H_2O и HF. Ускорение выделения водорода на силициде железа с ростом содержания в растворе фторида натрия, по-видимому, означает, что данный процесс осуществляется, главным образом, за счет реакции взаимодействия соединений кремния (II) с HF. Постепенное прекращение выделения водорода

при повышении потенциала и пассивация силицида в данной области E обусловлены накоплением на поверхности электрода диоксида кремния, пассивирующее действие которого с ростом содержания в растворе фторида ослабляется. Порядок реакции растворения FeSi при $E = -0,18$ В (первый участок повышения i с E) по NaF, рассчитанный для растворов 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF, составляет 2,31. Порядок реакции растворения кремния по фториду (через образование Si(OH)₂ или SiO, см. раздел 4.2) равен 2. Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что увеличение скорости растворения FeSi-электрода с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты при потенциалах первого анодного максимума происходит, главным образом, за счет действия фторида на неметаллический компонент сплава. Согласно [208, 213] фториды оказывают слабое влияние на скорость коррозии Fe в сернокислом электролите.

В области пассивации увеличение скорости анодных процессов на FeSi-электроде во фторидсодержащем электролите связано как с растворением SiO₂, так и с растворением Fe₂O₃ (пассивирующий оксид на Fe-электроде [30, 32]). По данным работ [192, 208, 213, 214] фтороводородная кислота вызывает рост стационарного тока растворения пассивного железа в кислых сульфатных (порядок реакции по HF составляет $n_{\text{HF}} \sim 1,4$) и перхлоратных средах ($n_{\text{HF}} \sim 1$). Отмечено [192, 208, 213, 214], что в результате химического взаимодействия ионов Fe³⁺, входящих в состав пассивирующей пленки Fe₂O₃ на Fe-электроде, с фтороводородной кислотой толщина оксидного слоя на железе значительно снижается, но полного его удаления с поверхности электрода не происходит. Порядок реакции растворения FeSi по NaF в области пассивного состояния (при $E = 1,20$ В) составляет 0,67. Подобное значение величины $d\lg i/d\lg C_{\text{NaF}}$ для FeSi-электрода удовлетворительно согласуется с реакциями растворения SiO₂ (порядок реакции растворения SiO₂ по HF равен 1 [190] или 2 [191], см. также раздел 4.2) и Fe₂O₃ при взаимодействии с HF. В связи с тем, что растворение диоксида кремния при взаимодействии с фтороводородной кислотой характеризуется первым [190] или вторым [191] порядком, а растворение пассивного железа имеет первый порядок [192, 208, 213, 214], основная роль в пассивации FeSi-электрода ($n_{\text{HF}} \sim 1$), по-видимому, принадлежит оксиду Fe₂O₃.

4.3.1. Импеданс FeSi-электрода в области потенциалов первого и второго анодных процессов

Спектры импеданса FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,01) М NaF при потенциалах от E коррозии до $\sim 0,2$ В (максимум второго анодного пика) состоят из растянутой вдоль действительной составляющей импеданса емкостной полуокружности, радиус которой с ростом поляризации увеличивается, и наклонной прямой [187]. При выходе из рассматриваемой

области потенциалов наблюдается заметное отклонение емкостной дуги от полуокружности (на рис.4.23 показаны спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF).

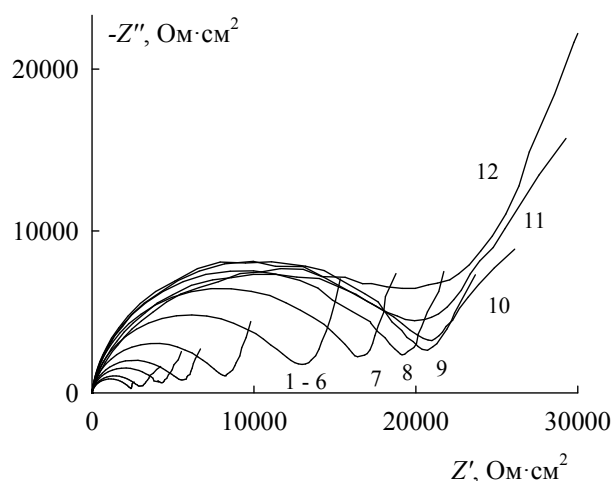


Рис.4.23. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF при $E, В$: 1 – -0,18; 2 – -0,16; 3 – -0,14; 4 – -0,12; 5 – -0,09; 6 – -0,06; 7 – -0,03; 8 – 0; 9 – 0,05; 10 – 0,10; 11 – 0,15; 12 – 0,20

При содержании в растворе F⁻-ионов или HF анодное поведение силицидов не может определяться присутствующим на их поверхности барьерным слоем диоксида кремния, который обуславливает пассивное состояние силицидов в бесфторидном электролите, вследствие его химического растворения [3, 109]. В то же время не следует ожидать полного удаления пленки SiO₂ в присутствии фторидов, особенно в растворах с их невысоким содержанием, так как часть общего количества электричества, обуславливающего наблюдаемую плотность тока при каждом значении E на поляризационных кривых, расходуется на окисление кремния. Вероятно, наклонная НЧ-прямая, появляющаяся в дополнение к двум перекрывающимся полуокружностям, наблюдаемым на графиках импеданса силицида железа в растворе серной кислоты (см. раздел 3.4) [137, 163], отражает влияние фтороводородной кислоты на процесс окисления силицида.

В растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем (0,02 – 0,05) М NaF, при потенциалах активного растворения спектры импеданса FeSi состоят из двух хорошо разделенных полуокружностей емкостного типа (рис.4.24а) [187]. При повышении поляризации электрода отношение радиусов НЧ- и ВЧ-полуокружностей возрастает. Несмотря на то, что в данной области ток несколько увеличивается с E , импеданс системы повышается. Последнее указывает на заметную роль пассивационных процессов даже в присутствии (0,02 – 0,05) М NaF. О значительной роли пассивирующих соединений в кинетике анодных процессов на FeSi при потенциалах области активного растворения также говорит отсутствие выраженного участка активного растворения на его поляризационных кривых (рис.4.1а).

В растворе серной кислоты с 0,02 М NaF в области потенциалов активно-пассивного перехода вид спектров импеданса и характер их изменения с потенциалом качественно не отличаются от поведения силицида в растворе с меньшим содержанием NaF. Однако следует отметить, что при этих E наклон НЧ-прямой на графиках импеданса существенно меньше. Вероятно, при экстраполяции до весьма низких частот спектры импеданса FeSi-электрода на рассматриваемом участке $\lg i, E$ -кривой будут характеризоваться отрицательными значениями Z' , что является свойственным для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви поляризационной кривой, на которой $di/dE < 0$ [28, 154].

При концентрации NaF, равной 0,05 М, годографы импеданса FeSi на участке активно-пассивного перехода имеют емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' (рис.4.24б).

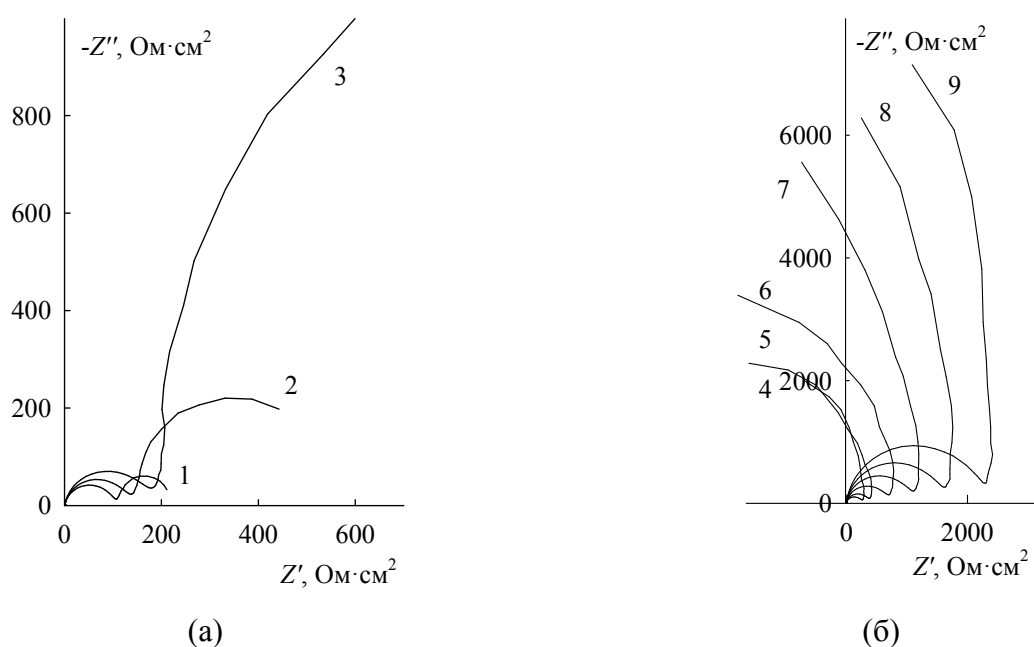


Рис.4.24. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:

1 – -0,22; 2 – -0,20; 3 – -0,18; 4 – -0,16; 5 – -0,14; 6 – -0,12; 7 – -0,10; 8 – -0,08; 9 – -0,06

В области потенциалов второго повышения i с E в растворе, содержащем 0,05 М NaF, графики импеданса силицида железа состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и НЧ-участка, который, вероятно, представляет собой вторую емкостную полуокружность (рис.4.25). С ростом поляризации электрода радиус ВЧ-дуги увеличивается, радиус НЧ-дуги, по-видимому, уменьшается. В растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF в данной области потенциалов графики импеданса FeSi имеют вид как на рис.4.23.

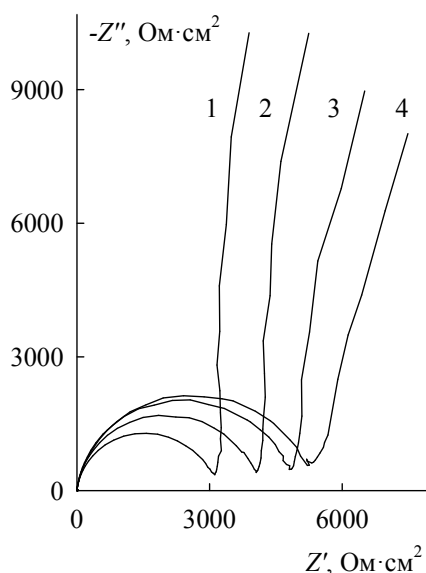


Рис.4.25. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:
1 – -0,03; 2 – 0; 3 – 0,05; 4 – 0,10

При E от 0,25 до 0,60 В (второй участок снижения i с E) поведение FeSi-электрода во всех исследуемых растворах описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу в области отрицательных значений действительной составляющей импеданса (рис.4.26а). При потенциалах начала пассивации на втором графике Боде отмечается значительное нарушение симметричности ВЧ-максимума (рис.4.26б).

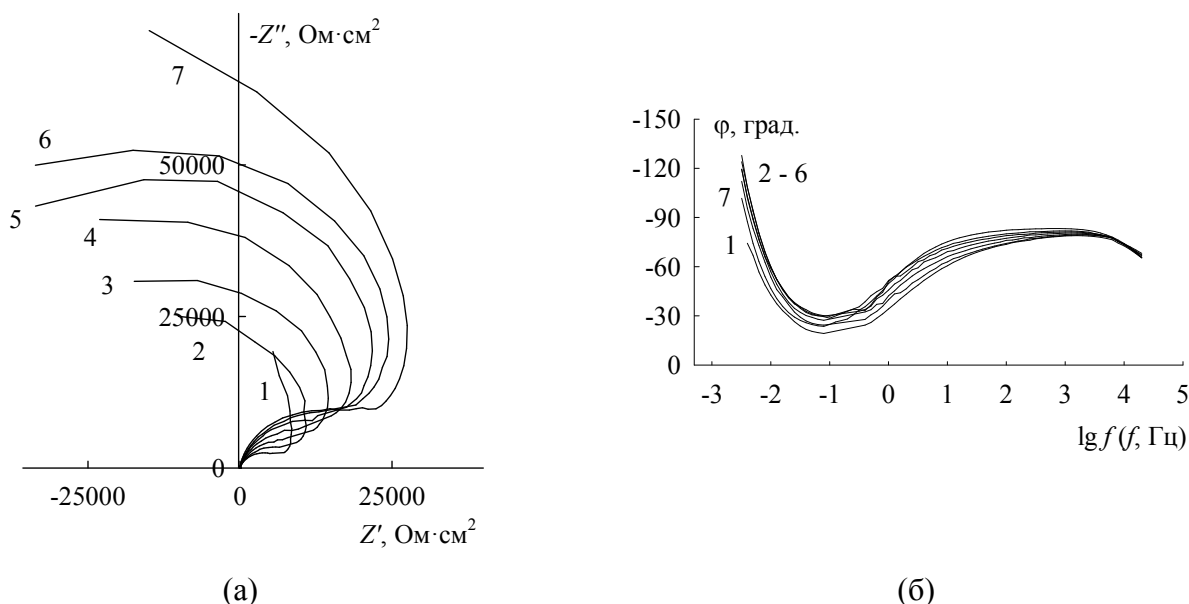


Рис.4.26. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:
1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40; 5 – 0,45; 6 – 0,50; 7 – 0,60

Рассмотрим более детально закономерности поведения FeSi-электрода при потенциалах первого и второго анодных процессов.

4.3.1.1. Первый анодный процесс

При потенциалах первого анодного максимума на $lg i, E$ -кривых FeSi-электрода добавление фторида натрия к раствору вызывает значительное уменьшение импеданса системы, что, по-видимому, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния, которые растворимы в HF. Однако при невысоком содержании NaF в растворе $\sim (0,005 - 0,01)$ М пассивирующее действие последних, по-видимому, еще сохраняется, хотя и проявляется в значительно меньшей степени по сравнению с чистым раствором серной кислоты. Увеличение концентрации фторида до $(0,02 - 0,05)$ М приводит к более существенному ослаблению пассивирующих свойств соединений кремния.

Появление двух полуокружностей на спектрах импеданса FeSi-электрода при потенциалах активного растворения в растворах, содержащих $(0,02 - 0,05)$ М NaF, говорит о том, что процесс, протекающий на его поверхности в рассматриваемой среде, состоит не менее чем из двух стадий. Для моделирования двухстадийного процесса может быть использована эквивалентная электрическая схема, в которой параллельно соединены сопротивление переноса заряда, двойнослойная емкость и последовательная RC-цепочка (или тождественная ей схема, состоящая из параллельно соединенных двойнослойной емкости и цепочки, в которой последовательно с сопротивлением включена параллельная RC-цепочка). Однако использование подобных не очень сложных эквивалентных схем для моделирования активного анодного растворения силицида железа во фторидсодержащем электролите не дает требуемой точности (параметр χ^2 принимает значения $(5 - 12) \cdot 10^{-4}$).

Более детальный анализ экспериментальных данных позволяет выделить на спектрах импеданса FeSi-электрода при потенциалах первого анодного процесса четыре участка: ab, bc, cd и de, которые, вероятно, представляют части четырех перекрывающихся полуокружностей (рис.4.27), описывающих парциальные процессы окисления компонентов сплава Fe и Si.

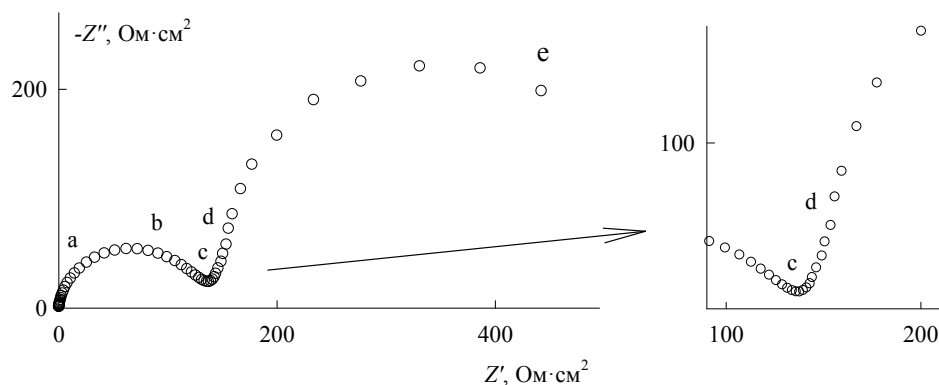


Рис.4.27. Нодограф импеданса FeSi в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaF}$ при $E = -0,20 \text{ В}$.

На вставке – участок cd

Активное анодное растворение Fe-электрода в сернокислом растворе описывается годографами импеданса, которые состоят из одной емкостной дуги при высоких частотах и от одной до трех индуктивных петель при низких частотах [2, 21]. ВЧ-полуокружность связывается с процессами заряжения двойнослойной емкости и переносом заряда через межфазную границу, индуктивные петли – с релаксацией степени заполнения поверхности электрода промежуточными реакционными частицами. Спектры импеданса кремния *p*-типа проводимости и высоколегированного *n*-Si при невысоких анодных поляризациях (при *E* тафелевской области) во фторидсодержащем электролите состоят из одной емкостной ВЧ-полуокружности и одной индуктивной НЧ-петли [190, 206], низколегированного *n*-Si – из одной емкостной полуокружности [206]. Таким образом, спектры импеданса силицида железа отличаются от спектров импеданса его индивидуальных компонентов при сравнимых значениях *E*, что, по-видимому, связано с их взаимным влиянием при образовании силицида (частичный перенос электронной плотности от металла к кремнию, изменение потенциальных барьеров при разрыве связей металл-кремний и др.), а также пассивирующим действием продуктов окисления кремния.

Растворение железа из силицида железа вследствие высокой степени заполнения поверхности электрода кислородсодержащими соединениями кремния (SiOH_{ads} , $\text{Si}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , см. разделы 3.2 и 4.2), вероятно, затруднено. Следовательно, количество интермедиата процесса ионизации железа невелико, и релаксацией степени заполнения им поверхности можно пренебречь. По-видимому, реакцию окисления железа можно моделировать сопротивлением. Процесс электрохимического окисления кремния до $\text{Si}(\text{OH})_2$ (или SiO) может быть представлен параллельным соединением двух последовательных *RC*-цепочек [188]. Однако при описании реакции окисления кремния необходимо также учесть химическую реакцию взаимодействия $\text{Si}(\text{OH})_2$ с водой, в результате которой происходит образование кластеров диоксида кремния, частично блокирующих поверхность электрода. Эта реакция может быть моделирована последовательной *RC*-цепочкой. Таким образом, для описания поведения моносилицида железа в растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем (0,02 – 0,05) М NaF, при потенциалах активного растворения может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.28а. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, сопротивление R_1 соответствует реакции окисления железа, сопротивления R_2 , R_3 , R_4 и емкости C_2 , C_3 , C_4 отвечают реакции окисления кремния, C_1 – двойнослойная емкость. В схеме на рис.4.28б вместо емкости двойного электрического слоя используется элемент постоянной фазы CPE.

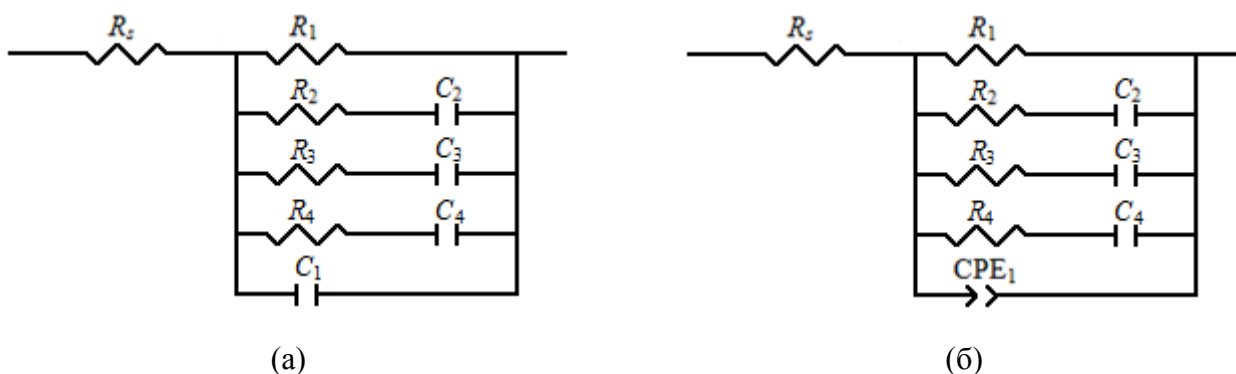


Рис.4.28. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,02 – 0,05) М NaF в области активного растворения

На графиках импеданса FeSi-электрода при потенциалах активно-пассивного перехода в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF также можно выделить четыре участка: ab, bc, cd и de (рис.4.29).

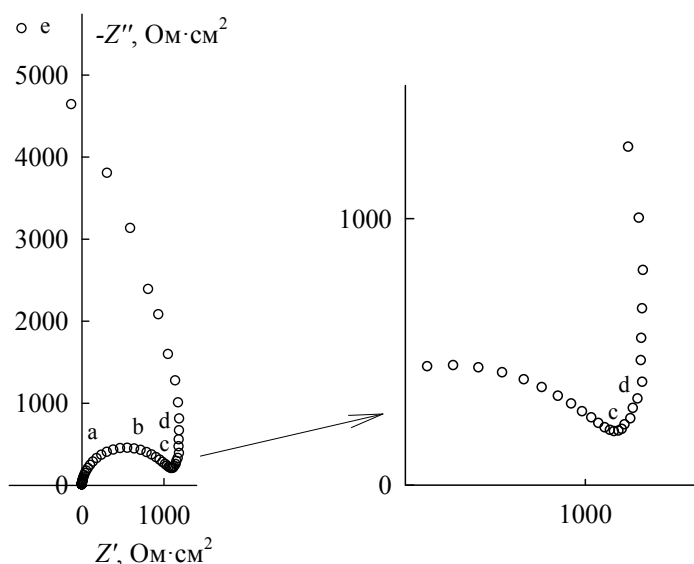


Рис.4.29. Нодограф импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = -0,10 В.

На вставке – участок cd

При повышении потенциала степень заполнения поверхности электрода продуктами окисления кремния, которые оказывают пассивирующее действие, возрастает. Следовательно, при некотором значении E, когда степень покрытия поверхности кислородсодержащими соединениями кремния (преимущественно диоксидом кремния) становится достаточно высокой, происходит пассивация электрода: на поляризационной кривой отмечается спад тока. Дальнейшее повышение E сопровождается формированием на поверхности силицида пассивирующей пленки диоксида кремния, препятствующей протеканию процессов окисления кремния и железа. Однако во фторидсодержащем электролите вследствие частичного растворения SiO₂ компоненты сплава подвергаются дальнейшему непрерывному окислению,

хотя скорость протекания этих процессов и уменьшается с ростом E . По-видимому, для описания спектров импеданса FeSi-электрода, полученных в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF при потенциалах активно-пассивного перехода, также может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.28б. Однако на нисходящем участке анодной кривой, где $di/dE < 0$, поляризационное сопротивление системы будет отрицательным. В соответствии со схемой на рис.4.28б поляризационное сопротивление определяется сопротивлением R_1 . Следовательно, при потенциалах переходной области в схеме на рис.4.28б сопротивление R_1 принимает отрицательные значения, сопротивления R_2 , R_3 и R_4 – положительные.

Схема на рис.4.28б удовлетворительно описывает спектры импеданса FeSi во всем исследованном диапазоне потенциалов (переменная χ^2 принимает значения $(2-8) \cdot 10^{-5}$). На рис.4.30 представлены экспериментальный и рассчитанный графики импеданса FeSi-электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем 0,05 М NaF. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.13.

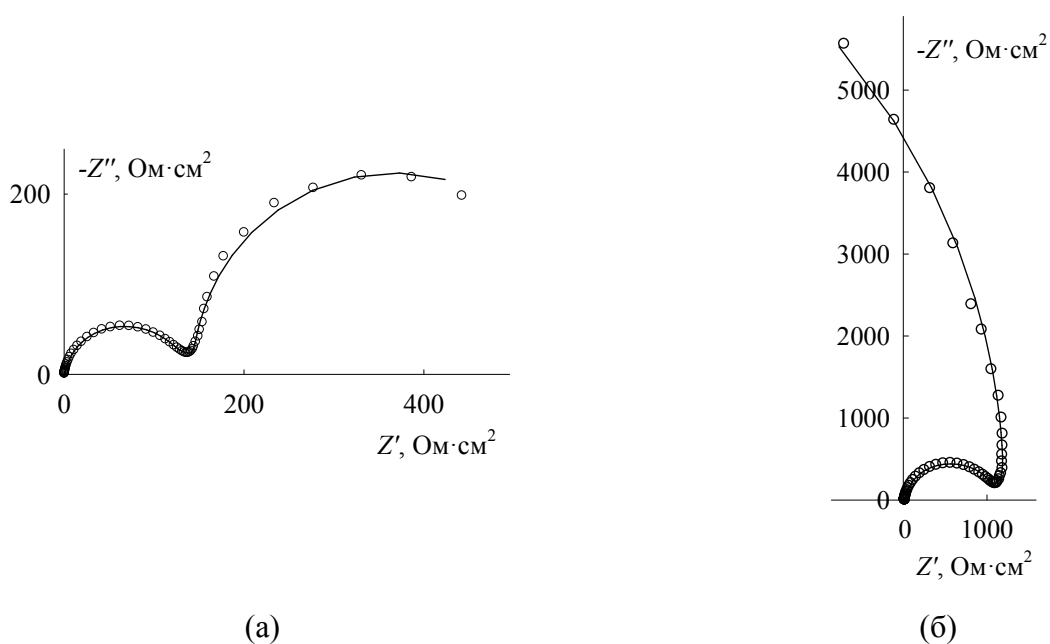


Рис.4.30. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентной схеме на рис.4.28б (линия) спектры импеданса FeSi при $E = -0,20$ В (а) и $E = -0,10$ В (б) в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF

Таблица 4.13. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.28б для FeSi
в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_2, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_3 \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_4, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_4 \cdot 10^6, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1
-0,22	225,8	213,5	0,00681	1499	4,45	988,1	6,47	6,47	0,909
-0,20	596,9	194,6	0,00783	1372	5,84	977,7	7,79	6,15	0,909
-0,18	1310	215,1	0,00849	1471	7,62	1115	8,16	5,72	0,909
-0,16	-5383	286,5	0,00891	1870	9,79	1509	8,98	5,14	0,911
-0,14	-3729	399,4	0,00933	2654	12,2	2185	9,01	4,55	0,913
-0,12	-5956	747,1	0,00976	4287	20,7	3874	10,1	3,89	0,916
-0,10	-14727	1162	0,00915	9140	10,1	6317	6,78	3,34	0,921
-0,08	-33595	1666	0,00854	17989	3,98	9644	4,49	2,92	0,924
-0,06	-88677	2339	0,00873	32780	2,04	14209	3,34	2,58	0,927

Из таблицы 4.13 следует, что параметр Q_1 элемента постоянной фазы CPE_1 , описывающего процесс заряжения двойнослойной емкости на неоднородной поверхности твердого электрода, при повышении анодного потенциала уменьшается. Последнее, вероятно, обусловлено формированием на поверхности электрода пассивирующей пленки (кластеры, островки оксидной фазы), которое имеет место уже при E области активного растворения. Емкости C_2 , C_3 и C_4 с ростом поляризации электрода сначала увеличиваются, затем уменьшаются (экстремальные значения емкостей наблюдаются при потенциалах, соответствующих примерно середине области активно-пассивного перехода). Сопротивления R_1 , R_2 , R_3 и R_4 с ростом E возрастают. Величина $\lg(1/|R_1|)$ линейно зависит от E во всем исследованном диапазоне потенциалов: производная $dE/d\lg(1/|R_1|)$ составляет -0,065 В. Кривые $\lg(1/R_2), E$, $\lg(1/R_3), E$ и $\lg(1/R_4), E$ изменяются симбатно по отношению к потенциостатической $\lg i, E$ -кривой и в переходной области имеют угловые коэффициенты: $dE/d\lg(1/R_2) = -0,104$ В, $dE/d\lg(1/R_3) = -0,071$ В, $dE/d\lg(1/R_4) = -0,098$ В. Наклон поляризационной кривой при потенциалах области активно-пассивного перехода составляет $dE/d\lg i = -0,112$ В.

Таким образом, анализ $E, \lg(1/R_i)$ -кривых ($i = 1-4$) показывает, что при потенциалах области активно-пассивного перехода для R_2 получается тафелевская зависимость с наклоном, близким к наклону стационарной поляризационной кривой при этих E . Для сопротивлений R_1 , R_3 и R_4 данная зависимость также линейна, однако ее наклон несколько меньше. Кроме того, значения R_i соотносятся между собой как: $1/R_2 > 1/R_4 > 1/R_3 > 1/R_1$. По-видимому, это означает, что сопротивление R_2 в схеме на рис.4.28б связано со скоростьюопределяющей стадией реакции окисления кремния, и эта реакция определяет кинетику суммарного анодного процесса окисления FeSi-электрода при потенциалах первого анодного максимума (рис.4.1а). Последнее вполне справедливо, так как пассивирующий слой диоксида кремния, образующегося при

анодном окислении кремния, вследствие химического растворения при взаимодействии с фтороводородной кислотой частично удаляется с поверхности электрода и не полностью блокирует протекание процессов окисления железа и кремния.

Ранее при исследовании активного анодного растворения NiSi-электрода в бесфторидном и фторидсодержащем растворах (разделы 3.2 и 4.2.1) было обнаружено, что на спектрах импеданса NiSi процессу окисления кремния соответствует емкостная полуокружность, расположенная в области наиболее низких частот. Кроме того, известно [125], что если НЧ-дуга обусловлена кинетикой стадийной реакции на границе раздела электрод/раствор, то НЧ-емкость обычно значительно больше ВЧ-емкости. Следовательно, цепочки R_2C_2 и R_3C_3 , которым на рис.4.27 отвечают участки de и cd соответственно, в схеме на рис.4.28б, по-видимому, описывают стадии окисления кремния до SiOH_{ads} и SiO_{ads} . Так как при повышении поляризации электрода количество электричества, расходуемого в первой стадии окисления кремния больше, чем во второй стадии (например, вследствие частичного удаления с поверхности электрода групп SiOH_{ads} при взаимодействии с фтороводородной кислотой), вероятно, цепочка R_2C_2 , которая характеризуется более высокими значениями емкости, в схеме на рис.4.28б соответствует реакции $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$. Анализ эволюции спектров импеданса FeSi в рассматриваемой области потенциалов при переходе от раствора серной кислоты к фторидсодержащему раствору (переход от раствора с меньшей концентрацией NaF к раствору с большей концентрацией) показывает, что при повышении содержания фтороводородной кислоты постоянная времени полуокружности, отвечающей оксиду SiO_2 , постепенно смещается в высокочастотную область и в растворе, содержащем 0,05 М NaF, ей соответствует участок bc на рис.4.27. Таким образом, на графиках импеданса FeSi образование кластеров диоксида кремния, по-видимому, отражает R_4C_4 -цепочка.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в схеме на рис.4.28б сопротивление R_1 соответствует реакции окисления железа; цепочка R_2C_2 отвечает первой стадии реакции окисления кремния (реакция $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$), которая определяет кинетику окисления силицида железа в данной области потенциалов; цепочка R_3C_3 описывает образование $\text{Si}(\text{OH})_2$ (реакция $\text{SiOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2$); цепочка R_4C_4 отражает химическое превращение $\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$.

Вследствие того, что пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния на поверхности силицида железа при потенциалах первого анодного максимума в растворах, содержащих (0,005 – 0,01) М NaF, проявляется еще достаточно сильно, ионизация металлической составляющей сплава затруднена, и импеданс FeSi-электрода определяется кинетикой окисления неметаллического компонента сплава. Вероятно, поведение силицида железа при невысоком содержании фторида в растворе определяется образованием оксидов

кремния SiO и SiO_2 , которые при взаимодействии с фтороводородной кислотой частично удаляются с поверхности электрода. Таким образом, для описания поведения FeSi в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,005 - 0,01) \text{ M NaF}$ при потенциалах первого анодного максимума может быть использована эквивалентная схема, представленная на рис.4.31а. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, элемент CPE_1 моделирует емкость двойного электрического слоя, цепочки R_1C_2 и R_2C_3 описывают образование и накопление продуктов окисления кремния на поверхности электрода. Цепочка R_1C_2 (или R_2C_3) в схеме на рис.4.31а совпадает с RC -цепочкой, которая в соответствии с [216] моделирует процесс электросорбции. Однако в схеме на рис.4.31а емкости C_2 и C_3 отражают накопление вещества не в адсорбционном слое, а в слое оксидов, которые при взаимодействии с компонентами электролита частично переходят в раствор. Следовательно, учитывая неоднородность формирующихся оксидов, вместо емкостей в эквивалентной схеме (рис.4.31а) могут быть использованы элементы постоянной фазы CPE (рис.4.31б). Необходимо отметить, что схемы на рис.4.31 имеют бесконечно большое сопротивление для постоянного тока (область низких частот).

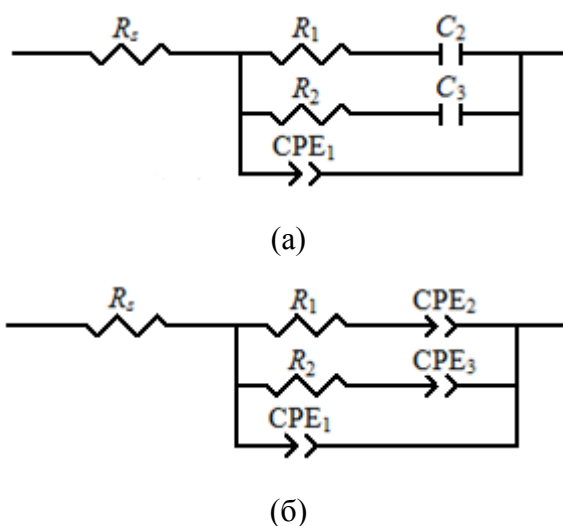


Рис.4.31. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,005 - 0,01) \text{ M NaF}$ в области потенциалов первого анодного максимума

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов подтверждается значениями χ^2 , которые для схемы на рис.4.31б составляют $(6-40) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса FeSi -электрода в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, содержащем $0,01 \text{ M NaF}$, при $E = -0,06 \text{ В}$ представлены на рис.4.32. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.14.

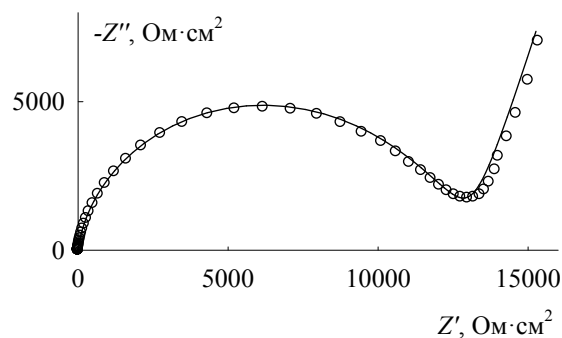


Рис.4.32. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по схеме на рис.4.31б (линия) спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF при E = -0,06 В

Таблица 4.14. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.31б для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF

E, В	$Q_1 \cdot 10^5$, $\Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	R_1 , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	Q_2 , $\Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_2	R_2 , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_3 \cdot 10^5$, $\Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_3
-0,18	4,35	0,897	2520	0,0430	0,899	3006	5,22	0,535
-0,16	4,11	0,901	3090	0,0114	0,691	4090	4,36	0,567
-0,14	3,68	0,905	4370	0,0089	0,722	7540	3,04	0,622
-0,12	3,31	0,910	5660	0,0078	0,735	9160	2,62	0,646
-0,09	2,82	0,915	8320	0,0053	0,713	18210	1,73	0,632
-0,06	2,41	0,921	12960	0,0037	0,726	26370	1,22	0,658
-0,03	2,09	0,924	17030	0,0049	0,819	32200	0,89	0,655
0	1,86	0,925	19350	0,0043	0,785	49560	0,64	0,648

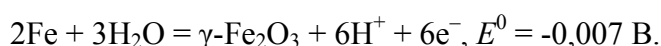
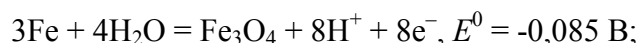
Из таблицы 4.14 следует, что с ростом поляризации электрода сопротивления R_1 и R_2 увеличиваются, параметры Q_1 , Q_2 и Q_3 уменьшаются. Несмотря на то, что в рассматриваемой области потенциалов на $\lg i, E$ -кривой присутствует небольшой экстремум, отмеченные величины с повышением E изменяются монотонно. Параметры p_1 и p_2 элементов постоянной фазы CPE₁ и CPE₂ имеют значения, близкие для элемента CPE емкостного типа [122]; для параметра p_3 отмечаются более низкие значения. Так как цепочка $R_1\text{CPE}_2$, по-видимому, соответствует образованию SiO, а цепочка $R_2\text{CPE}_3$ – образованию SiO₂, вероятно, невысокие значения p_3 отражают высокую неоднородность слоя диоксида кремния, что может быть обусловлено его химическим растворением при взаимодействии с HF.

В растворе с меньшим содержанием фтороводородной кислоты (0,5 М H₂SO₄ + 0,005 М NaF) сопротивления R_1 и R_2 увеличиваются; параметры Q_1 , Q_2 и Q_3 элементов CPE₁, CPE₂ и CPE₃ снижаются (при $E = \text{const}$). Подобное изменение этих величин подтверждает ранее сделанное предположение о том, что пассивация силицида в данной области потенциалов

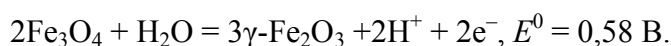
связана с окислением кремния до диоксида кремния, пассивирующее действие которого с ростом концентрации NaF ослабляется.

4.3.1.2. Второй анодный процесс

Потенциал, с которого отмечается второе повышение плотности тока на $\lg i, E$ -кривых FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF (рис.4.1а), близок к E протекания реакций [149]:



Кроме того, область пассивного состояния силицида железа в исследуемых растворах достигается при тех же значениях E , при которых наблюдается пассивация Fe-электрода в растворе серной кислоты [3, 151], обусловленная в соответствии с [30, 32] протеканием реакции:



Таким образом, можно заключить, что повышение i с ростом E и последующая пассивация FeSi-электрода при потенциалах второго анодного максимума во фторидсодержащем электролите (рис.4.1а), по-видимому, связаны с окислением металлического компонента сплава (при наличии на поверхности кислородсодержащих соединений кремния).

Графики импеданса FeSi-электрода в области второго анодного процесса при потенциалах восходящей ветви поляризационной кривой отличны для растворов, содержащих (0,005 – 0,02) М и 0,05 М NaF (рис.4.23 и 4.25). В растворах с невысоким содержанием фторида ~ (0,005 – 0,02) М на анодное поведение силицида железа в данной области потенциалов, по-видимому, значительное влияние оказывают кислородсодержащие соединения кремния, которые проявляют пассивирующие свойства, что, вероятно, и обуславливает высокие значения $|Z|$ при этих E . Последнее косвенно подтверждается монотонным количественным изменением спектров импеданса FeSi, которые при этом не претерпевают существенных качественных изменений, в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,01) М NaF при переходе от первого участка повышения плотности тока с потенциалом ко второму участку (рис.4.23).

При невысоких анодных поляризациях в области потенциалов второго анодного процесса при всех исследованных концентрациях фторида плотность тока несколько повышается с ростом E . Импеданс FeSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем 0,05 М NaF, при увеличении потенциала уменьшается (рис.4.25). Вероятно, НЧ-прямая на спектрах импеданса силицида при содержании в растворе (0,005 – 0,02) М NaF, как и в растворе с 0,05 М NaF, представляет полуокружность (которая может быть обнаружена при экстраполяции спектров

импеданса FeSi до весьма низких частот (при $f \rightarrow 0$), и величина импеданса в этих растворах также уменьшается с ростом E .

Для описания поведения FeSi-электрода при потенциалах второго участка повышения i с E в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF может быть использована эквивалентная электрическая схема, описывающая протекание на поверхности электрода двух параллельных процессов: реакции ионизации железа и реакции окисления кремния (рис.4.33а). В схеме на рис.4.33а: R_s – сопротивление электролита, сопротивление R_1 соответствует реакции окисления железа, сопротивления R_2 , R_3 и емкости C_2 , C_3 отвечают реакции окисления кремния, элемент CPE₁ моделирует двойнослойную емкость.

Использование схемы на рис.4.33а для моделирования анодного окисления FeSi-электрода при потенциалах восходящей ветви поляризационной кривой в области второго анодного процесса, по-видимому, возможно вследствие того, что на поверхности электрода при этих E еще не присутствует фазовая, обладающая барьерными свойствами пленка диоксида кремния, которая формируется на поверхности электрода при потенциалах переходной области. Вероятно, на участке второго повышения i с E (рис.4.1а) на процесс пассивации электрода, протекающий за счет окисления неметаллического компонента сплава, накладывается процесс окисления металлического компонента сплава, и далее эти процессы протекают параллельно.

Вследствие того, что пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF проявляется еще достаточно сильно, ионизация металлической составляющей сплава затруднена. Вероятно, на импеданс FeSi-электрода при потенциалах второго анодного процесса в этих растворах значительное влияние оказывают образующиеся при анодном окислении кремния оксиды SiO и SiO₂. Для моделирования поведения силицида железа в данной области потенциалов может быть использована схема на рис.4.33а, в которой отсутствует сопротивление R_1 , а вместо емкостей C_2 и C_3 стоят элементы постоянной фазы CPE₂ и CPE₃ (рис.4.33б). В схеме на рис.4.33б цепочка R_2 CPE₂ отражает процесс электрохимического окисления Si → SiO, цепочка R_3 CPE₃ – процесс химического превращения SiO → SiO₂.

Переменная χ^2 для эквивалентных схем на рис.4.33 в рассматриваемой области потенциалов принимает значения (3-9)·10⁻⁵. Экспериментальный и рассчитанный графики импеданса FeSi-электрода для раствора 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF представлены на рис.4.34. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.15 – 4.16.

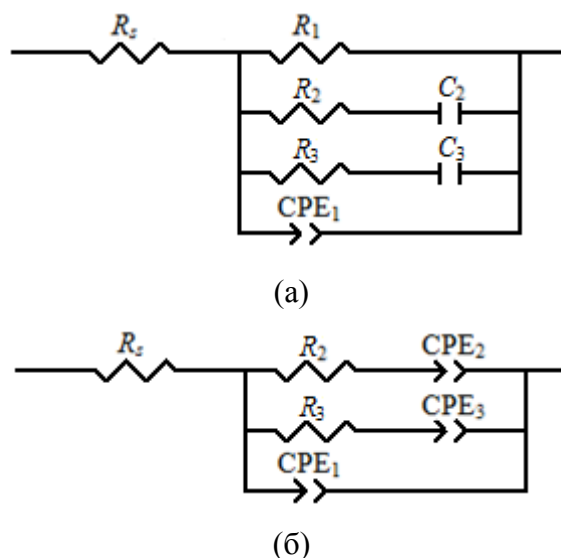


Рис.4.33. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов второго анодного процесса

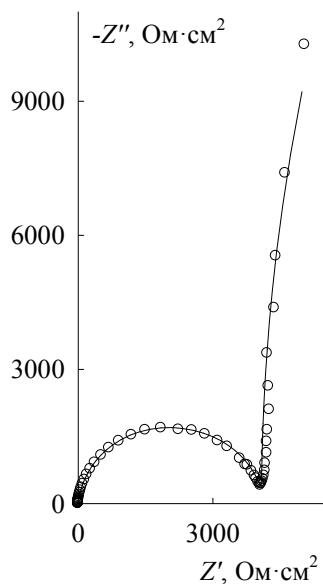


Рис.4.34. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по схеме на рис.4.33а (линия) спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 0 В

Таблица 4.15. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.33а для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF

E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	C ₂ , Ф·см ⁻²	R ₃ , Ом·см ²	C ₃ ·10 ⁶ , Ф·см ⁻²	Q ₁ ·10 ⁵ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₁
-0,03	181650	3240	0,00818	23060	5,86	2,26	0,928
0	77530	4360	0,00794	33240	3,39	1,97	0,931
0,05	44680	5580	0,00772	48270	4,42	1,72	0,927
0,10	32070	6480	0,00629	43330	2,75	1,62	0,915

Таблица 4.16. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.33б
для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	R_2 , Ом·см ²	Q_2 , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_2	R_3 , Ом·см ²	$Q_3 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_3	$Q_1 \cdot 10^5$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1
0,005	0	44430	0,00211	0,679	113700	12,6	0,646	1,69	0,911
0,01	0	19350	0,00428	0,785	49560	6,40	0,648	1,86	0,925
0,02	-0,03	8780	0,00599	0,864	27480	7,75	0,734	2,01	0,929
	0	10220	0,00639	0,868	35500	6,08	0,737	1,99	0,931
	0,05	11200	0,00631	0,857	27570	7,67	0,669	1,57	0,928

Из таблицы 4.15 следует, что сопротивление R_1 , определяющее поляризационное сопротивление системы в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF, при повышении потенциала электрода уменьшается, сопротивления R_2 и R_3 – возрастают. Параметр Q_1 элемента постоянной фазы CPE₁, описывающего двойнослойную емкость, при повышении потенциала электрода уменьшается. Снижение величины R_1 с потенциалом находится в соответствии с ходом $\lg i, E$ -кривой (рис.4.1а), рост сопротивлений R_2 , R_3 и уменьшение параметра Q_1 , вероятно, обусловлены присутствием и накоплением на поверхности электрода пассивирующих соединений кремния.

При увеличении концентрации фтороводородной кислоты в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF сопротивления R_2 и R_3 уменьшаются; двойнослойная емкость возрастает (табл.4.16). Подобное изменение указанных величин подтверждает предположение, что на поведение силицида в данной области потенциалов значительное влияние оказывают образующиеся на поверхности электрода кислородсодержащие соединения кремния. Повышение содержания фторида в растворе приводит к ослаблению пассивирующего действия оксидов кремния, что, соответственно, вызывает активацию процесса растворения силицида.

Спектры импеданса FeSi-электрода при потенциалах нисходящей ветви поляризационной кривой на данном участке совпадают со спектрами импеданса Fe-электрода, которые также состоят из двух емкостных полуокружностей, расположенных в III и IV квадрантах комплексной Z -плоскости [2, 217]. Однако графики импеданса FeSi имеют немного более сложный вид, и для их описания необходимо использовать не менее трех-четырёх временных констант (рис.4.26). Так как пассивное состояние железа в кислых средах связывается с формированием на его поверхности двухслойной пассивирующей пленки Fe₃O₄|γ-Fe₂O₃, вероятно, пассивация FeSi на данном участке анодной кривой также обусловлена формированием на его поверхности пассивирующего слоя Fe₂O₃.

При потенциалах второго спада тока на втором графике Боде в области частот (5 – 100) Гц отмечается снижение фазового угла и уширение нерезкого максимума. Данный максимум на спектрах импеданса FeSi при потенциалах второго повышения i с E связывался с образованием

кислородсодержащих соединений кремния. Отмеченные изменения на спектрах импеданса, по-видимому, связаны с образованием оксида Fe_2O_3 : присутствие на поверхности электрода нескольких видов пассивирующих соединений (оксиды SiO , SiO_2 и Fe_2O_3) обуславливает появление в области промежуточных частот нескольких времен релаксации.

4.3.2. Импеданс FeSi-электрода в области пассивного состояния

При потенциалах от 0,80 до 1,80 В, соответствующих области пассивного состояния, годографы импеданса FeSi-электрода состоят из высокочастотной емкостной полуокружности, радиус которой с ростом поляризации возрастает, и низкочастотной наклонной прямой; наклон прямой слабо зависит от потенциала электрода (рис.4.35).

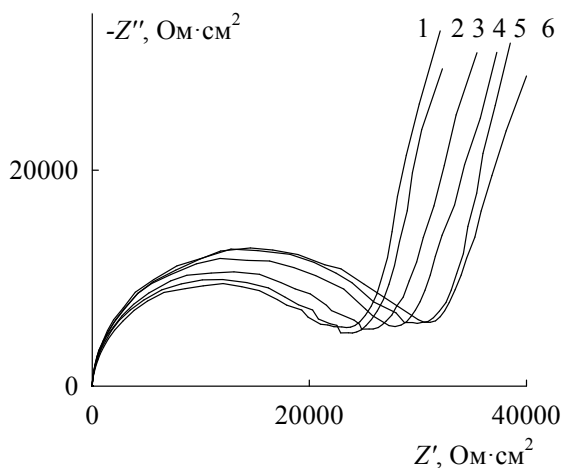


Рис.4.35. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF при E , В:
1 – 0,80; 2 – 1,00; 3 – 1,20; 4 – 1,40; 5 – 1,60; 6 – 1,80

Спектры импеданса пассивного Fe-электрода в боратном и фосфатном буферных растворах согласно [47] представляют две перекрывающиеся емкостные полуокружности. Высокочастотная полуокружность связывается с процессами релаксации на границе оксидная пленка/раствор, низкочастотная полуокружность – с импедансом пленки. По данным работ [218, 219] пассивное состояние железа в кислых серном и фосфатном электролитах описывается годографами импеданса, состоящими из емкостной ВЧ-полуокружности, индуктивной дуги при средних частотах и вертикального НЧ-участка. Емкостная петля отвечает миграции точечных дефектов в пленке, индуктивная дуга описывает процессы релаксации на границе пленка/раствор, линейный НЧ-участок связан с ростом пленки. Анализ графиков импеданса пассивного Si-электрода в бесфторидном [170] и фторидсодержащем растворах [199, 201] проведен в разделе 4.2.3.

Сопоставление спектров импеданса пассивного FeSi-электрода в кислом фторидсодержащем электролите со спектрами импеданса пассивного Fe-электрода [47, 218, 219], пассивного Si-электрода [170, 199, 201], спектрами импеданса в растворе серной кислоты (рис.3.21), где поведение силицида определяется присутствующей на его поверхности оксидной пленкой, состоящей преимущественно из SiO₂ [163], позволяет заключить, что пассивирующая пленка на FeSi при содержании в растворе фторида обеднена диоксидом кремния, отличается по составу и строению от оксидных слоев на отдельных компонентах сплава и, по-видимому, представляет смешанный оксид, включающий оксиды железа и кремния. Однако основная роль в пассивации силицида железа, вероятно, принадлежит оксиду Fe₂O₃.

В разделе 4.2.3 показано, что пассивная пленка на поверхности многих металлов и сплавов в различных средах характеризуется сложным строением и состоит из двух или нескольких слоев [181, 202]. Пассивная пленка на Fe-электроде в кислом электролите имеет двухслойное строение и состоит, по данным [32, 33, 36], из внутреннего слоя Fe₃O₄ и внешнего барьерного оксида γ-Fe₂O₃, а по данным [39], – из внутреннего барьерного слоя Fe₂O₃ и внешнего пористого слоя гидратированного оксида Fe₂O₃·H₂O. Во фторидсодержащем электролите согласно [214] пассивирующая пленка на железе также имеет двухслойное строение Fe₂O₃|FeOOH. О сложном строении пассивной пленки на силициде железа можно заключить на основании спектров импеданса, имеющих в высокочастотной области емкостную полуокружность со смещенным центром, которая, вероятно, состоит из двух перекрывающихся полуокружностей.

Полный импеданс металлического электрода, содержащего на поверхности двухслойную пассивирующую оксидную пленку, складывается из импеданса внутреннего и внешнего слоев пленки и импеданса границ металл/внутренний слой пленки, внутренний слой пленки/внешний слой пленки и внешний слой пленки/раствор (см. раздел 4.2.3). Учитывая пористое строение внешнего слоя пассивирующей пленки на силициде железа во фторидсодержащем электролите и растворение составляющих оксидной пленки при взаимодействии с компонентами электролита, для моделирования спектров импеданса пассивного FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.36а. Эта схема отражает присутствие на поверхности электрода пористой пассивирующей пленки, через поры которой осуществляется доступ электролита к подложке. На границе раздела силицид/электролит протекают реакции окисления железа и кремния с образованием нового слоя пассивирующих оксидов Fe₂O₃ и SiO₂. Взаимодействие последних с фтороводородной кислотой приводит к их частичному переходу в раствор и формированию пор в поверхностной пленке. В схеме на рис.4.36а: R_s – сопротивление электролита, R₁ и C₁ – сопротивление электролита в порах оксидного слоя и емкость оксидного

слоя, R_2 и C_2 – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе электрод/электролит, C_3 – емкость формирующегося слоя оксидной пленки. Учитывая неоднородность электродной поверхности, пористого и формирующегося слоев оксидной пленки, вместо емкостей в эквивалентной схеме (рис.4.36а) могут быть использованы элементы постоянной фазы CPE (рис.4.36б).

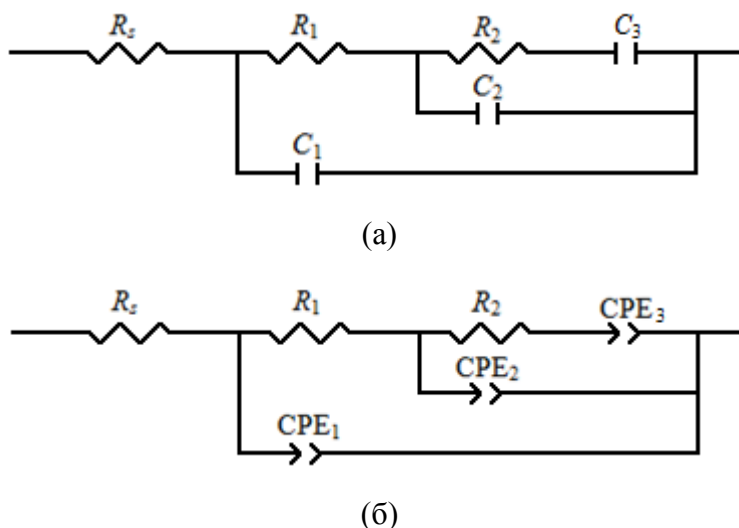


Рис.4.36. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области пассивного состояния

Значения переменной χ^2 для схемы на рис.4.36б находятся в интервале $(1 - 3) \cdot 10^{-4}$, что говорит о хорошей корреляции между предложенной моделью и экспериментальными данными. На рис.4.37 представлены экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса FeSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при $E = 1,20$ В. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.17.

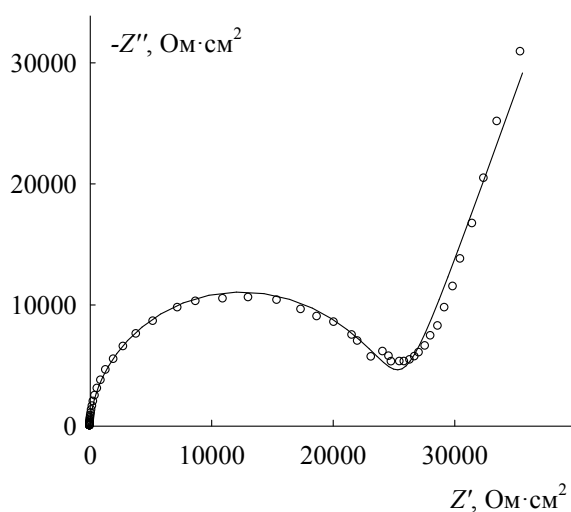


Рис.4.37. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.36б (линия) спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при $E = 1,20$ В

Таблица 4.17. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.36б
для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	R_1 , Ом·см ²	$Q_1 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1	R_2 , Ом·см ²	$Q_2 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_2	$Q_3 \cdot 10^4$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_3
0,005	1,20	113,3	3,86	1,0	115170	3,22	0,814	3,21	0,699
0,01	1,20	107,1	3,91	1,0	71900	2,49	0,799	3,91	0,701
0,02	1,20	77,1	3,89	1,0	45810	2,63	0,795	5,07	0,734
0,05	0,80	32,7	4,46	1,0	23190	5,33	0,761	6,78	0,782
	1,00	40,8	4,19	1,0	23460	3,41	0,779	6,94	0,773
	1,20	57,5	3,97	1,0	24910	3,09	0,778	6,59	0,777
	1,40	63,6	3,76	1,0	26770	2,61	0,782	6,55	0,775
	1,60	77,8	3,56	1,0	29370	2,44	0,784	6,42	0,776
	1,80	60,9	3,47	1,0	30540	3,52	0,727	6,64	0,763

Из таблицы 4.17 следует, что при повышении потенциала FeSi-электрода сопротивление R_1 увеличивается, параметр Q_1 уменьшается. Подобное изменение величин R_1 и Q_1 означает, что с ростом E толщина пористого слоя повышается, при этом пористость слоя, по-видимому, остается примерно постоянной. Увеличение анодной поляризации приводит к повышению сопротивления переноса заряда R_2 и снижению параметра Q_2 . Последнее, вероятно, связано с тем, что при наличии пористого оксидного слоя на поверхности электрода граница электрод/раствор доступна для раствора через поры оксидного слоя, толщина которого при повышении E увеличивается, а, следовательно, при постоянной пористости слоя возрастают и его пассивирующие свойства. Невысокие значения параметра p_2 элемента CPE₂, моделирующего двойнослойную емкость на растворяющейся поверхности твердого электрода свидетельствуют о растравленности электродной поверхности. Для параметра p_3 элемента CPE₃, моделирующего емкость формирующегося слоя оксидной пленки, отмечаются значения, которые являются промежуточными между значениями, характерными для импеданса диффузии ($p = 0,5$ [122]) и импеданса емкости ($p = 1$ [122]). Вероятно, элемент постоянной фазы CPE₃ в схеме на рис.4.36б отражает наличие смешанного «диффузионно-адсорбционного» контроля процесса роста пассивирующей пленки у границы силицид/оксид, т.е. наличие затруднений встраивания диффундирующих кислородных частиц в решетку оксида, например, из-за наличия внедрившихся в оксид ионов фтора.

При увеличении концентрации фтороводородной кислоты сопротивления R_1 и R_2 уменьшаются; емкость пористого слоя и двойнослойная емкость возрастают (табл.4.17). Таким образом, повышение содержания фторида в растворе приводит к ослаблению пассивирующего действия оксидов железа и кремния, что, соответственно, вызывает активацию процесса растворения силицида.

На основе формулы для емкости пленки диэлектрика (см. раздел 3.4) сделан качественный вывод о законе роста пористого оксидного слоя на FeSi в зависимости от величины поляризации электрода и содержания фторида натрия в растворе. Емкость пористого слоя определяли из значения параметра Q_1 , который принимали равным емкости оксидного слоя, так как $p_1 = 1,0$ [122]. Поскольку пористость слоя и ее изменения с потенциалом и концентрацией NaF невелики (табл.4.17), считали, что емкость оксидного слоя как функция его пористости является величиной постоянной.

В области потенциалов от 0,8 до 1,8 В для растворов, содержащих (0,005 – 0,05) М NaF, зависимость C^{-1}, E является линейной, следовательно, толщина оксидного слоя на FeSi с ростом поляризации увеличивается примерно по линейному закону (рис.4.38). Повышение содержания фторида натрия в растворе сопровождается небольшим снижением толщины оксидной пленки. Последнее обусловлено растворением составляющих пленки при взаимодействии с HF.

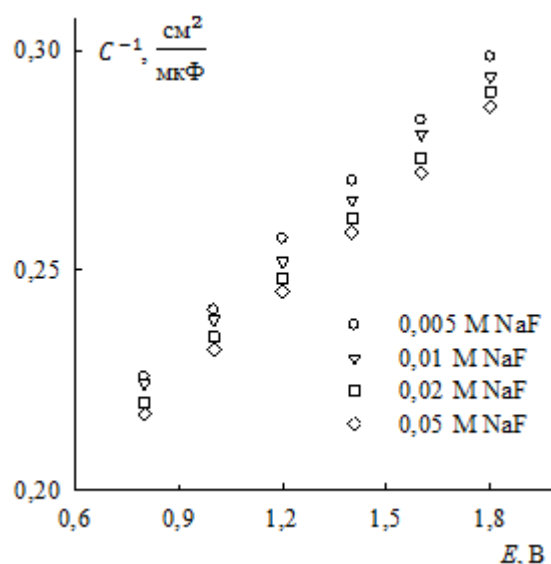


Рис.4.38. Зависимость обратной емкости оксидной пленки на FeSi от потенциала и концентрации NaF

Оксидная пленка на FeSi-электроде во фторидсодержащем электролите, по-видимому, представляет смешанный оксид, содержащий оксиды железа и кремния. Следовательно, для оценки толщины d пористой оксидной пленки могут быть использованы величины диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10$ [220] и $\varepsilon(\text{SiO}_2) = 3,8$ [107]. Если расчет проводить в предположении образования только Fe_2O_3 , то величина $K = dd/dE$ составляет 0,62 нм/В, при этом толщина оксидного слоя в рассматриваемом интервале потенциалов варьирует от 1,9 до 2,6 нм для растворов с разным содержанием NaF. Если допустить, что пассивная пленка состоит только из SiO_2 , то $K = 0,24$ нм/В и толщина слоя изменяется от 0,7 до 1,0 нм. Сопоставление полученных значений K для силицида железа со значениями K для железа (1,3

нм/В [169]) и кремния (0,4 – 0,7 нм/В [171]) подтверждает предположение, что основу пассивирующей пленки на FeSi-электроде во фторидсодержащем электролите составляет оксид Fe₂O₃. Несколько заниженные значения K , по-видимому, обусловлены содержанием в составе пассивной пленки некоторого количества диоксида кремния.

4.3.3. Импеданс FeSi-электрода в области транспассивного состояния

В области перепассивации (при E от 1,90 до 2,20 В) спектры импеданса FeSi-электрода, как и в области пассивации, состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой (рис.4.39). С повышением потенциала электрода радиус емкостной дуги уменьшается, наклонная прямая постепенно вырождается, при этом во всем исследованном интервале потенциалов НЧ-прямая располагается в том же частотном диапазоне, что и в области пассивного состояния.

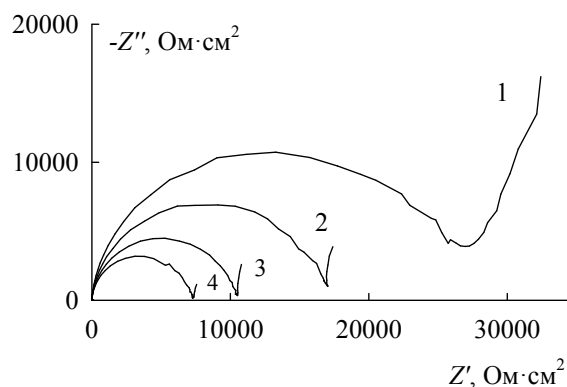
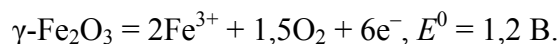


Рис.4.39. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:

1 – 1,90; 2 – 2,00; 3 – 2,10; 4 – 2,20

В растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF на поверхности FeSi-электрода в транспассивной области наблюдается слабое выделение кислорода, в растворе без NaF выделение кислорода при этих E не отмечалось (глава 3.4). Вероятно, в присутствии фторидов выделение кислорода становится возможным вследствие образования на поверхности электрода преимущественно оксидов железа (кислородсодержащие соединения кремния в результате взаимодействия с фтороводородной кислотой переходят в раствор). Угловые коэффициенты $E, \lg i$ -кривых при потенциалах области перепассивации FeSi во фторидсодержащем растворе больше, чем в бесфторидном растворе, а плотности тока меньше. Однако это же отмечается при сопоставлении поляризационных кривых FeSi-электрода во фторидсодержащем электролите и Fe-электрода в бесфторидном электролите. Последнее, по-видимому, связано с повышением кислородного перенапряжения в присутствии фторидов, что неоднократно отмечалось в литературе [104, 192].

На пассивном железном электроде при $E > 1,7$ В согласно [53] наряду с растворением железа происходит выделение кислорода. По данным [32] эти превращения обусловлены протеканием реакции:



Следовательно, перепассивация Fe-электрода сопровождается выделением кислорода, который при невысоких анодных поляризациях образуется в результате разложения пассивирующей пленки Fe_2O_3 . При более высоких E выделение кислорода происходит также за счет окисления молекул воды.

Для реакции выделения кислорода на пассивном стальном электроде характерны годографы импеданса, состоящие из емкостной полуокружности в области высоких частот и низкочастотной индуктивной дуги [221]. Емкостная полуокружность описывает перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит и зарядку двойнослойной емкости, индуктивная петля отражает изменение степени заполнения поверхности электрода интермедиатом, образующимся при реакции выделения кислорода, с ростом E . В случае силицида железа спектры импеданса в данной области E имеют иной вид (рис.4.39). Вероятно, вследствие небольшого содержания диоксида кремния в составе пассивирующей пленки, а также повышения кислородного перенапряжения в присутствии фторидов термодинамически возможное при рассматриваемых потенциалах выделение кислорода, протекающее в результате окисления молекул воды, затруднено, и этот процесс на силициде железа в области перепассивации осуществляется, главным образом, за счет разложения пассивирующего оксида Fe_2O_3 . Уменьшение импеданса системы и постепенное вырождение наклонной прямой на графиках Найквиста при повышении E , по-видимому, обусловлены ослаблением пассивирующего действия оксида Fe_2O_3 вследствие его растворения при взаимодействии с фтороводородной кислотой и разложения при выделении кислорода.

Таким образом, исследование анодного поведения FeSi-электрода в сернокислом фторидсодержащем электролите показывает, что при содержании в растворе фторидов скорость растворения силицида существенно повышается. При этом активирующее влияние фтороводородной кислоты связано с ее действием как на металлический, так и на неметаллический компоненты сплава.

4.4. Импеданс CoSi-электрода

Область потенциалов, при которых наблюдается первый анодный максимум на поляризационных кривых CoSi-электрода в растворах $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + (0,01 - 0,05) \text{ М NaF}$ (рис.4.1б), совпадает с областью потенциалов активного растворения и активно-пассивного

перехода на анодных кривых Co₂Si-электрода в растворе серной кислоты [3, 135] и растворе, содержащем NaF [3, 197]. При потенциалах области активного растворения на поверхности CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF наблюдается слабое выделение водорода. Закономерности протекания этого процесса при изменении E и концентрации NaF те же, что и в случае FeSi-электрода (раздел 4.3). Однако выделение водорода на силициде кобальта протекает более интенсивно по сравнению с силицидом железа. Порядок реакции растворения CoSi при $E = -0,14$ В по NaF, рассчитанный для растворов 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF, составляет 0,38. Несмотря на невысокое значение производной $dI_{gi}/dI_{gC_{NaF}}$ для этих растворов, при повышении концентрации фторида от 0,005 М до 0,01 М на поляризационных кривых отмечается значительный рост плотности тока (рис.4.1б). Таким образом, можно заключить, что увеличение скорости растворения CoSi-электрода с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты при потенциалах первого анодного максимума, как и в случае FeSi-электрода, происходит, главным образом, за счет действия фторида на неметаллический компонент сплава.

Второй участок повышения и последующего спада (при $E > 1,2$ В) тока с ростом поляризации на анодных кривых CoSi-электрода во фторидсодержащем растворе наблюдаются при потенциалах, близких к E областей активного растворения и пассивации Co-электрода в сернокислом электролите [3, 59]. Согласно [59, 60] область потенциалов, разделяющая участки активного растворения и пассивации Co-электрода в кислых средах, характеризуется сравнительно высокими значениями плотности тока: растворимость образующихся в данной области E при анодном окислении кобальта соединений CoO и/или Co(OH)₂ достаточно велика, и они не могут вызвать глубокую пассивацию электрода. По данным работы [66] обратный ход ЦВА-кривой кобальта в кислом электролите воспроизводит прямой ход, гистерезис имеется лишь в средней части кривой, отвечающей пассивации за счет соединений Co (II). Вероятно, добавление NaF к раствору серной кислоты приводит к растворению соединений Co (III), что обуславливает наличие на обратном ходе циклической вольтамперограммы CoSi-электрода трех анодных пиков, корреспондирующих с максимумами, наблюдаемыми на ЦВА-кривой при прямом ходе (рис.4.2б). Результаты поляризационных измерений показывают, что порядок реакции растворения CoSi по NaF при $E = 0,80$ В составляет 0,74, а при $E = 1,20$ В равен 0,62. Подобное значение величины $dI_{gi}/dI_{gC_{NaF}}$ для CoSi при этих E согласуется с ранее предложенной реакцией растворения SiO₂ в присутствии HF (раздел 4.2). Однако соизмеримость вольтамперных характеристик CoSi- и Co-электродов (на кобальте отмечаются более высокие значения плотности тока) в рассматриваемой области потенциалов свидетельствует о том, что поведение силицида кобальта на данном участке поляризационной кривой, по-видимому, определяется преимущественно металлическим компонентом сплава.

В области перепассивации увеличение концентрации фторида натрия не вызывает существенного повышения плотности тока, при этом по сравнению с бесфторидным раствором во фторидсодержащем электролите тафелевский наклон данного участка $\lg i, E$ -кривой увеличивается, а плотности тока становятся более низкими.

4.4.1. Импеданс CoSi-электрода в области потенциалов первого и второго анодных процессов

Спектры импеданса CoSi-электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF в области потенциалов от $E_{кор}$ до E третьего спада тока на поляризационной кривой состоят из емкостной ВЧ-полуокружности со смещенным центром и наклонного почти прямолинейного НЧ-участка (рис.4.40). С ростом анодной поляризации электрода разделение емкостной дуги и НЧ-участка усиливается, радиус емкостной дуги увеличивается (небольшая задержка в изменении радиуса с E наблюдается лишь при потенциалах второго участка повышения плотности тока).

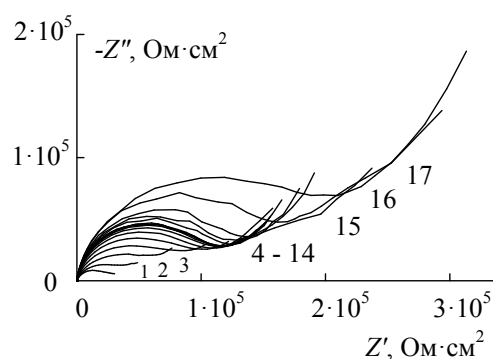


Рис.4.40. Спектры импеданса CoSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF при $E, В$: 1 – -0,03; 2 – 0; 3 – 0,05; 4 – 0,10; 5 – 0,15; 6 – 0,20; 7 – 0,25; 8 – 0,30; 9 – 0,35; 10 – 0,40; 11 – 0,50; 12 – 0,60; 13 – 0,70; 14 – 0,80; 15 – 1,00; 16 – 1,20; 17 – 1,30

В растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем (0,01 – 0,05) М NaF, при потенциалах первого участка повышения i с E спектры импеданса силицида кобальта состоят из двух хорошо разделенных полуокружностей емкостного типа (рис.4.41а). При потенциалах активно-пассивного перехода в 0,5 М H_2SO_4 + (0,02 – 0,05) М NaF годографы импеданса CoSi имеют емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' (рис.4.41б). В растворе, содержащем 0,01 М NaF, в данной области потенциалов графики импеданса CoSi состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой. С ростом поляризации электрода в интервале потенциалов первого анодного максимума на втором графике Боде отмечается нарушение симметричности ВЧ-максимума.

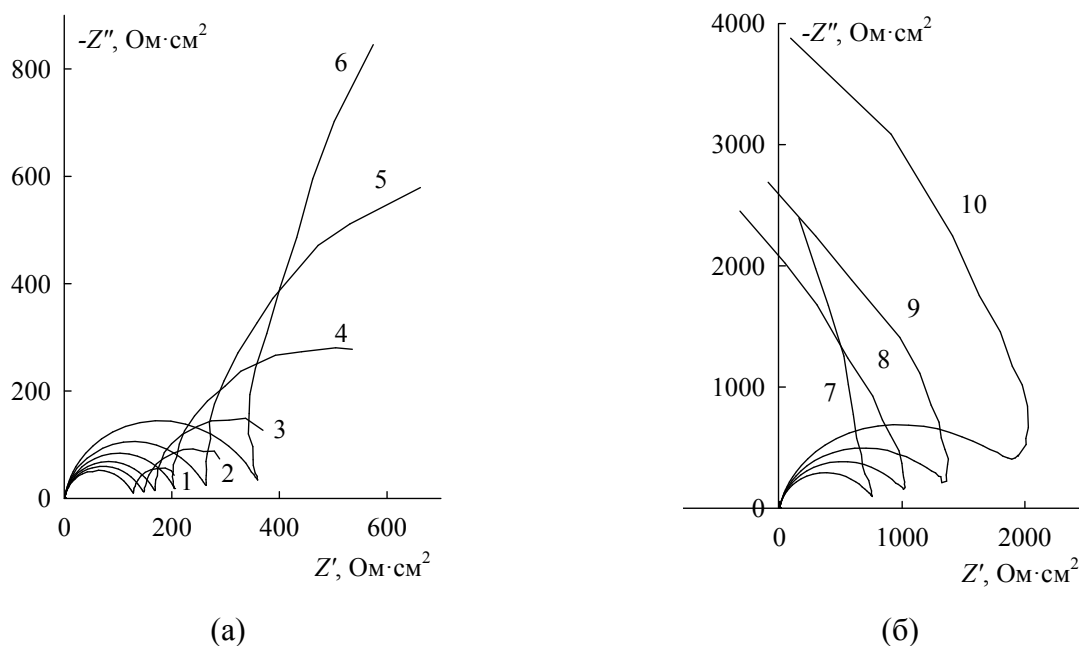


Рис.4.41. Спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:

1 – -0,18; 2 – -0,17; 3 – -0,16; 4 – -0,15; 5 – -0,14; 6 – -0,13; 7 – -0,10; 8 – -0,08; 9 – -0,06; 10 – -0,04

В области потенциалов слабой зависимости i от E графики импеданса CoSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF состоят из емкостной ВЧ-полуокружности со смещенным центром и НЧ-прямой, наклон которой близок к 45° (рис.4.42а). В начале области на втором графике Боде отмечается значительное уширение ВЧ-максимума: происходит его разделение на два слабовыраженных пика. С ростом поляризации электрода разделение пиков постепенно исчезает.

При потенциалах второго анодного процесса на участке повышения плотности тока с потенциалом в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF графики импеданса силицида кобальта представляют собой сочетание ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой. НЧ-участок в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF, вероятно, представляет собой вторую емкостную полуокружность (рис.4.42б). На графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока наблюдается разделение ВЧ-максимума на два слабовыраженных пика.

В области слабого снижения i с E годографы импеданса CoSi состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой, которая при потенциалах, предшествующих третьему участку спада тока, в области низких частот плавно переходит в вертикальную прямую. Так как на рассматриваемом участке поляризационных кривых CoSi-электрода производная di/dE имеет отрицательные значения, вероятно, спектры импеданса силицида кобальта в данной области при весьма низких частотах будут характеризоваться отрицательными значениями Z' . Последнее является свойственным для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви анодной кривой [28, 154].

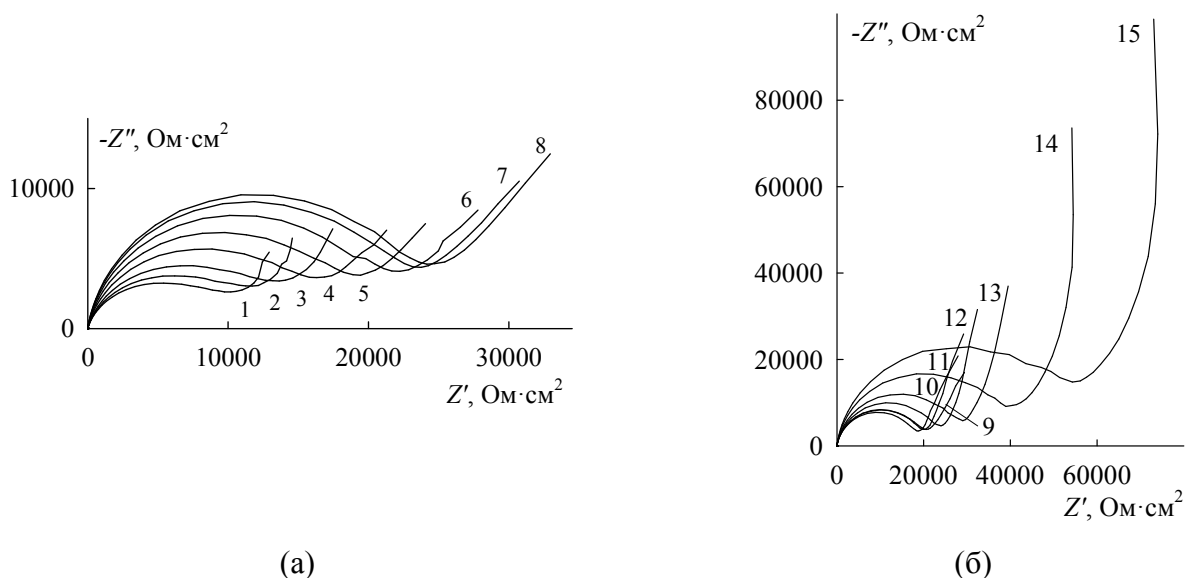


Рис.4.42. Спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E, В:

1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,10; 5 – 0,15; 6 – 0,20; 7 – 0,25; 8 – 0,30;

9 – 0,40; 10 – 0,50; 11 – 0,60; 12 – 0,70; 13 – 0,80; 14 – 1,00; 15 – 1,20

В области потенциалов третьего спада тока на поляризационных кривых поведение CoSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF описывается годографами импеданса, которые состоят из двух емкостных полуокружностей, при этом НЧ-полуокружность заходит в область отрицательных значений Z' (рис.4.43а). С ростом поляризации электрода ВЧ-полуокружность вырождается в прямую линию. На втором графике Боде отмечается заметное изменение спектров импеданса с потенциалом: в ВЧ-области формируются два нерезких максимума (рис.4.43б).

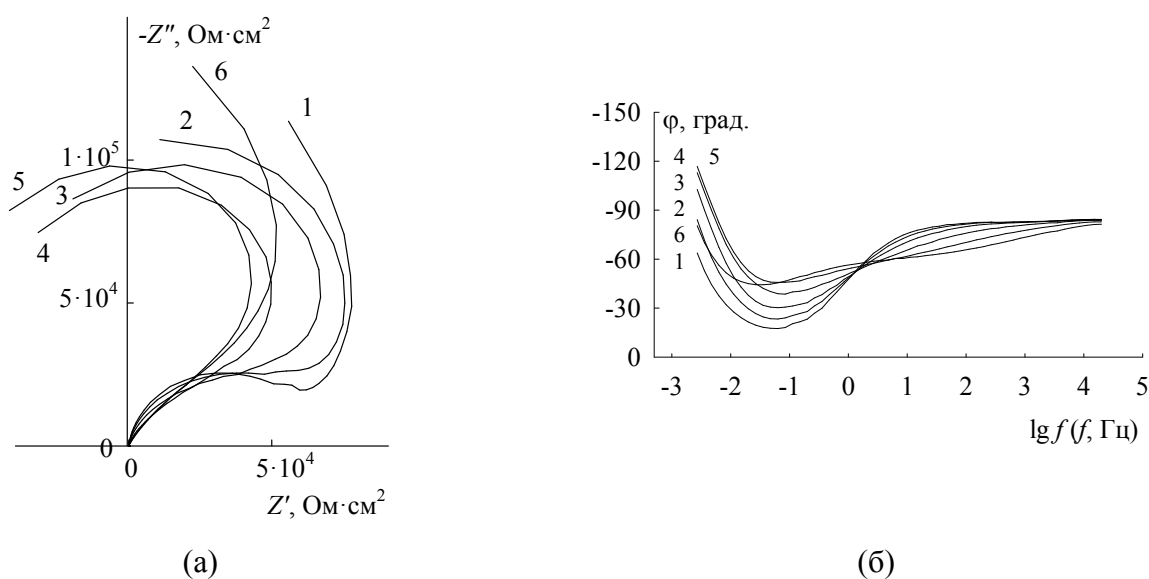


Рис.4.43. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E, В:

1 – 1,30; 2 – 1,40; 3 – 1,45; 4 – 1,50; 5 – 1,55; 6 – 1,60

4.4.1.1. Первый анодный процесс

В области потенциалов первого анодного максимума на $\lg i, E$ -кривых CoSi-электрода во фторидсодержащем электролите при введении в раствор (0,01 – 0,05) М NaF отмечается значительное уменьшение импеданса системы. Активация анодного растворения FeSi-электрода в растворе серной кислоты, как показано в разделе 4.3.1.1, требует более высокого содержания фторида $\sim (0,02 - 0,05)$ М. Вероятно, более высокая анодная стойкость моносилцида железа при потенциалах первого анодного максимума связана с большей толщиной поверхностной пассивирующей пленки SiO₂ на FeSi (раздел 3.4), а также более высокой прочностью связей Fe-Si по сравнению со связями Co-Si, что в соответствии с [222] обусловлено большей донорной способностью атомов Fe. Последнее также отмечено авторами [118], установившими, что при переходе от силицидов металлов IV группы Периодической системы элементов к силицидам металлов VI группы коррозионная стойкость этих соединений уменьшается. При содержании в растворе $\sim 0,005$ М NaF пассивирующее действие соединений кремния, обуславливающих пассивацию CoSi-электрода в данной области потенциалов, по-видимому, сохраняется, что обеспечивает сравнительно невысокие значения плотности тока при этих E (рис.4.1б).

Активное анодное растворение Co-электрода в сернокислом электролите описывается годографами импеданса, которые состоят из емкостной ВЧ-полуокружности и индуктивной НЧ-дуги. ВЧ-полуокружность связывается с процессами заряжения двойнослойной емкости и переносом заряда через межфазную границу, индуктивная дуга – с релаксацией степени заполнения поверхности электрода промежуточным соединением реакции ионизации кобальта. Спектры импеданса Co₂Si-электрода в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем растворах при потенциалах области активного растворения представляют две хорошо разделенные полуокружности с центрами, расположенными ниже действительной оси; при низких частотах наблюдаются значительные отклонения от полуокружности [135, 197]. Для моделирования спектров импеданса силицида дикобальта авторами [135, 197] использована эквивалентная схема, описывающая протекание на поверхности электрода последовательной двухстадийной реакции селективной ионизации кобальта, сопровождаемой твердофазной диффузией атомов кобальта в силициде. Реакции ионизации металла на спектрах импеданса соответствуют две полуокружности в области высоких и промежуточных частот, процессу твердофазной диффузии – НЧ-дуга. Спектры импеданса FeSi-электрода в сернокислом электролите, содержащем (0,02 – 0,05) М NaF, при потенциалах области активного растворения состоят из четырех емкостных полуокружностей (рис.4.27). Для описания поведения силицида железа в разделе 4.3.1.1 предложена схема, отражающая протекание на поверхности электрода

двух параллельных процессов: реакции ионизации металлической составляющей сплава и реакции окисления кремния. Эта схема состоит из параллельно соединенных сопротивления, трех последовательных RC -цепочек и импеданса двойнослойной емкости. Сопротивление связывается с реакцией окисления металла, последовательные RC -цепочки – со стадиями процесса окисления кремния, включающего две электрохимические и одну химическую стадии. При этом электрохимическим стадиям (реакции $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$ и $\text{SiOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2$) на спектрах импеданса соответствуют две перекрывающиеся НЧ-полуокружности, химической стадии (реакция $\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) – полуокружность в области промежуточных частот.

Из-за более высокого содержания кремния в составе моносилицида кобальта (следовательно, более высокого содержания прочных связей Co-Si и более высокого пассивирующего действия продуктов анодного окисления кремния) по сравнению с силицидом дикобальта ионизация кобальта из моносилицида, по-видимому, затруднена. Последнее отражается в менее высоких значениях плотности тока на поляризационных кривых CoSi (рис.4.1б). Вероятно, поведение CoSi -электрода во фторидсодержащем электролите при потенциалах первого анодного процесса может быть удовлетворительно описано в рамках механизма, предложенного для интерпретации поведения FeSi -электрода в этих же условиях (раздел 4.3.1.1).

На спектрах импеданса CoSi -электрода в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,01 - 0,05) \text{ M NaF}$ в области потенциалов активного растворения можно выделить три характерных участка: две перекрывающиеся полуокружности в ВЧ-области и одну НЧ-полуокружность. Заключение о том, что ВЧ-полуокружность состоит из двух полуокружностей, можно сделать на основании спектров импеданса, имеющих в ВЧ-области полуокружность со смещенным под действительную ось центром, которой на втором графике Боде соответствует несимметричный максимум. Постоянные времени электрохимических стадий окисления кремния (образование SiOH_{ads} и SiO_{ads} , см. разделы 4.2-4.3) в составе CoSi -электрода, по-видимому, различаются незначительно, что обуславливает появление в НЧ-области одной полуокружности (рис.4.41).

Таким образом, для описания поведения моносилицида кобальта в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,01 - 0,05) \text{ M NaF}$ при потенциалах активного растворения может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.44. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, сопротивление R_1 соответствует реакции окисления кобальта, сопротивления R_2 , R_3 и емкости C_2 , C_3 отвечают реакции окисления кремния, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость.

На графиках импеданса CoSi -электрода при потенциалах активно-пассивного перехода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,02 - 0,05) \text{ M NaF}$, как и при потенциалах активного растворения, можно выделить три участка. Вероятно, вследствие частичного растворения диоксида кремния,

который вызывает пассивацию электрода в данной области потенциалов, в присутствии HF его пассивирующее действие значительно ослабляется и не препятствует дальнейшему непрерывному окислению компонентов сплава, хотя скорость протекания этих процессов уменьшается с ростом E . Следовательно, для описания спектров импеданса CoSi в области потенциалов активно-пассивного перехода также может быть использована схема на рис.4.44. Однако на нисходящем участке анодной кривой, где $di/dE < 0$, сопротивление R_1 в схеме на рис.4.44, определяющее поляризационное сопротивление системы при этих E , будет отрицательным.

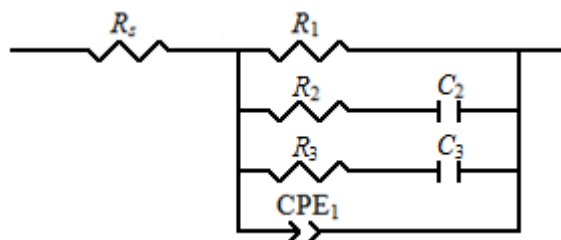


Рис.4.44. Эквивалентная электрическая схема для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF в области потенциалов активного растворения

Схема на рис.4.44 удовлетворительно описывает спектры импеданса CoSi во всем исследованном диапазоне потенциалов (переменная χ^2 принимает значения $(6-20) \cdot 10^{-5}$). На рис.4.45 приведен пример сопоставления экспериментальных и рассчитанных спектров импеданса CoSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем 0,05 М NaF. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.18.

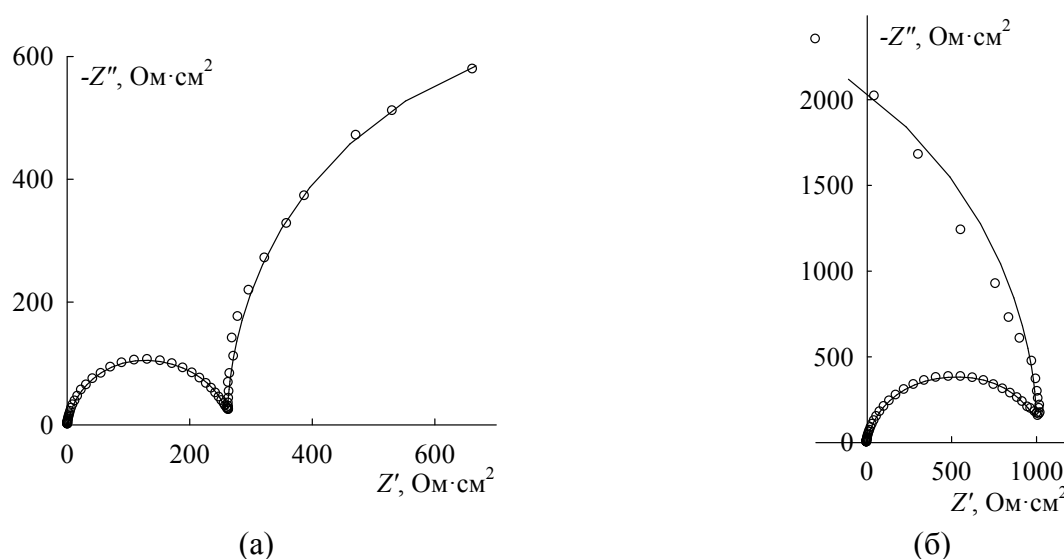


Рис.4.45. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентной схеме на рис.4.44 (линия) спектры импеданса CoSi при $E = -0,14$ В (а) и $E = -0,08$ В (б) в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF

Таблица 4.18. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.44 для CoSi
в 0,5 М H₂SO₄ + (0,01 – 0,05) М NaF

C_{NaF} , моль/л	E , В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	C_2 , Ф·см ⁻²	R_3 , Ом·см ²	$C_3 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻²	$Q_1 \cdot 10^5$, Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p_1
0,01	-0,14	6760	1130	0,0172	9200	7,09	3,97	0,885
0,02	-0,14	2230	870,4	0,0149	5250	9,07	4,02	0,901
0,05	-0,18	236,1	275,1	0,00728	1641	7,76	4,89	0,916
	-0,17	331,8	265,1	0,00849	1737	8,61	4,84	0,914
	-0,16	471,3	259,5	0,00951	1944	6,49	4,63	0,915
	-0,15	781,5	274,2	0,0109	2109	4,76	4,45	0,915
	-0,14	1517	317,7	0,0125	2266	7,01	4,32	0,913
	-0,13	3877	390,8	0,0137	2886	5,34	4,22	0,911
	-0,10	-6749	671,6	0,0123	4453	6,46	4,28	0,897
	-0,08	-4124	819,6	0,0113	4818	9,34	4,33	0,888
-0,06	-4425	1055	0,0105	5569	13,2	4,28	0,880	

Из таблицы 4.18 следует, что параметр Q_1 элемента постоянной фазы CPE_1 , описывающего процесс заряжения двойнослойной емкости на неоднородной поверхности твердого электрода, при повышении анодного потенциала уменьшается. Последнее, вероятно, обусловлено формированием на поверхности электрода пассивирующей пленки, которое имеет место уже при E области активного растворения. Емкость C_2 с ростом поляризации электрода при E активного растворения увеличивается, при E активно-пассивного перехода уменьшается; емкость C_3 слабо зависит от потенциала электрода. Сопротивления R_1 , R_2 и R_3 с повышением E возрастают. Значения R_i соотносятся между собой как: $1/R_2 > 1/R_1 > 1/R_3$ во всем исследованном диапазоне потенциалов. По-видимому, это означает, что сопротивление R_2 в схеме на рис.4.44 связано со скоростьюопределяющей стадией реакции окисления кремния, и эта реакция определяет кинетику суммарного анодного процесса окисления CoSi-электрода при потенциалах первого анодного максимума (рис.4.1б). В разделе 4.3.1.1 для процесса окисления FeSi-электрода во фторидсодержащем электролите при потенциалах первого анодного максимума также был сделан вывод о том, что скоростьюопределяющей реакцией окисления силицида при этих E является реакция окисления кремния.

Применяя для идентификации элементов схемы на рис.4.44 и выяснения их физического смысла подход, который был использован при интерпретации поведения силицида железа (раздел 4.3.1.1), можно заключить, что в схеме на рис.4.44 сопротивление R_1 соответствует реакции окисления кобальта; цепочка R_2C_2 описывает электрохимический процесс окисления кремния $\text{Si} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2$, который определяет кинетику окисления силицида кобальта в данной области потенциалов; цепочка R_3C_3 отражает химическое превращение $\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$.

В растворе с меньшим содержанием фтороводородной кислоты ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,01 - 0,02) \text{ M NaF}$) сопротивления R_1 , R_2 и R_3 увеличиваются; емкость C_2 возрастает, емкость C_3 слабо зависит от концентрации NaF; параметр Q_1 снижается (при $E = \text{const}$). Подобное изменение величин R_1 , R_2 , R_3 и Q_1 с концентрацией NaF подтверждает ранее сделанное предположение о том, что пассивация CoSi в данной области потенциалов связана с окислением кремния до диоксида кремния, пассивирующее действие которого с ростом содержания в растворе фторида ослабляется.

Для моделирования поведения силицида кобальта при потенциалах первого участка повышения i с E в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,005 \text{ M NaF}$, по-видимому, может быть также использована схема на рис.4.44. Однако вследствие того, что пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния в этом растворе проявляется еще достаточно сильно, ионизация металлической составляющей сплава затруднена, и импеданс CoSi-электрода определяется кинетикой окисления неметаллического компонента сплава. Вероятно, поведение силицида кобальта при невысоком содержании фторида в растворе определяется образованием оксидов кремния SiO и SiO₂, которые при взаимодействии с HF частично удаляются с поверхности электрода. Таким образом, при условии, что $R_1 \gg R_2$ и R_3 и кинетика окисления силицида кобальта определяется образованием на его поверхности пассивирующих соединений кремния, для описания поведения CoSi в рассматриваемой области потенциалов может быть использована эквивалентная схема на рис.4.44, из которой исключено сопротивление R_1 .

4.4.1.2. Участок слабой зависимости i от E

На участке слабой зависимости плотности тока от потенциала на поверхности CoSi-электрода параллельно протекают два процесса – ионизация атомов кобальта с образованием растворимой соли Co^{2+} (окисление кобальта в этой области происходит без образования оксидов) и окисление атомов кремния до SiO₂. Окисление кремния приводит к росту толщины пленки диоксида кремния, которая обуславливает пассивное состояние силицида в данной области потенциалов. Пассивирующее действие пленки SiO₂ при увеличении содержания в растворе фтороводородной кислоты ослабляется: порядок реакции растворения CoSi по фториду при $E = 0,20 \text{ В}$ составляет 0,45.

Анализ эволюции спектров импеданса CoSi в рассматриваемой области потенциалов при переходе от раствора серной кислоты, где поведение силицида определяется оксидной пленкой, состоящей преимущественно из SiO₂, к фторидсодержащему раствору (переход от раствора с меньшей концентрацией NaF к раствору с большей концентрацией) показывает, что две перекрывающиеся полуокружности, наблюдаемые для силицида кобальта в растворе серной

кислоты (рис.3.22), во фторидсодержащем электролите сохраняются. Отмечается лишь значительное уменьшение радиуса второй (отвечающей оксидной пленке) полуокружности с ростом концентрации фторида. Последнее подтверждает предположение, что во фторидсодержащем растворе на поверхности CoSi-электрода в первой пассивной области присутствует пленка диоксида кремния, однако, ее пассивирующие свойства снижены.

Для интерпретации спектров импеданса CoSi-электрода в растворе серной кислоты предложена эквивалентная схема, состоящая из последовательно соединенных двух RCPE-цепочек и сопротивления раствора R_s (рис.3.23б). Этой схеме на графиках Найквиста соответствуют две перекрывающиеся емкостные полуокружности со смещенным центром. Во фторидсодержащем электролите спектры импеданса CoSi имеют иной вид (рис.4.42а). Наличие на графиках импеданса силицида кобальта в НЧ-области прямой с наклоном, близким к 45° , вероятно, свидетельствует о том, что на данном участке поляризационной кривой в присутствии фторида окисление CoSi-электрода сопряжено с диффузионными процессами.

Растворение диоксида кремния при взаимодействии с фтороводородной кислотой приводит к уменьшению толщины пассивирующего слоя. Для восстановления стационарной соответствующей данному значению E толщины пленки на границе силицид/оксид протекает электрохимическая реакция окисления кремния. В этом случае при анодной поляризации граница силицид/оксид непрерывно перемещается вглубь электрода. При этом рост оксидной фазы, вероятно, сопровождается захватом атомов кобальта. Так как рост пленки SiO_2 на силициде кобальта не сопровождается диффузионными процессами (раздел 3.4), а единственной реакцией, протекающей с участием металла, является его растворение (реакция $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+}$), вероятно, НЧ-участок на спектрах импеданса CoSi во фторидсодержащем электролите (рис.4.42а) связан с диффузией атомов кобальта через поверхностную пассивирующую пленку диоксида кремния.

Таким образом, для моделирования спектров импеданса силицида кобальта в сернокислом фторидсодержащем растворе при потенциалах слабой зависимости i от E может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис.4.46. Эта схема отражает присутствие на поверхности электрода пассивной пленки диоксида кремния, через которую осуществляется диффузия атомов кобальта к межфазной границе оксид/электролит, где происходит их ионизация. В схеме на рис.4.46: R_s – сопротивление электролита, R_{ox} – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку, R_1 – сопротивление переноса заряда на границе оксид/электролит, элемент CPE_{ox} моделирует емкость оксидной пленки, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на границе оксид/электролит, Z_d – импеданс, описывающий диффузию атомов кобальта через оксидную пленку к границе раздела оксид/электролит. Подключение диффузионного импеданса последовательно к сопротивлению

переноса заряда в эквивалентной схеме (рис.4.46) соответствует физической картине процесса растворения кобальта из силицида кобальта, содержащего на поверхности оксидную пленку: атомы кобальта последовательно проходят диффузионную зону, образованную в данном случае оксидной пленкой, и подвергаются ионизации на границе раздела оксид/электролит.

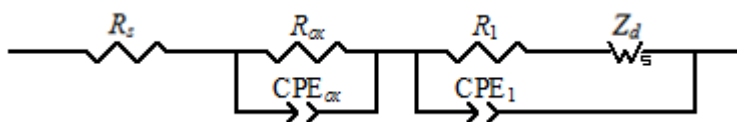


Рис.4.46. Эквивалентная электрическая схема для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов от 0 до 0,30 В

Значения χ^2 для схемы на рис.4.46 в изученной области потенциалов составляют (8 – 50)·10⁻⁵. Экспериментальный и рассчитанный графики импеданса CoSi-электрода представлены на рис.4.47, значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.19.

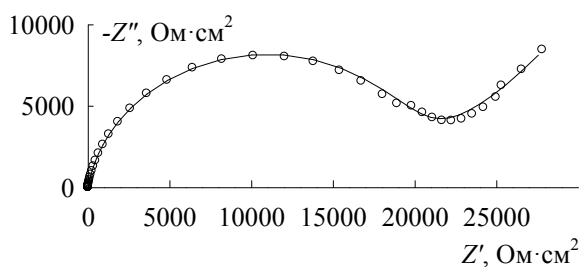


Рис.4.47. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.46 (линия) спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 0,20 В

Таблица 4.19. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.46 для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

C _{NaF} , моль/л	E, В	R _{ox} , Ом·см ²	Q _{ox} ·10 ⁵ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p _{ox}	R ₁ , Ом·см ²	R _d , Ом·см ²	τ _d , с	p _d	Q ₁ ·10 ⁵ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₁
0,005	0,20	73490	1,22	0,936	861,8	251080	2150	0,369	2,11	0,937
0,01	0,20	35500	1,37	0,898	326,7	97460	1153	0,463	6,66	0,906
0,02	0,20	24390	1,49	0,895	312,7	46860	525	0,458	5,59	0,908
0,05	0,02	9310	4,51	0,833	106,1	33920	764	0,519	20,8	0,846
	0,05	10890	3,56	0,849	111,6	42590	1100	0,504	15,4	0,865
	0,10	12900	2,55	0,874	146,7	43000	1127	0,445	9,08	0,883
	0,15	15860	1,85	0,887	158,9	40500	605	0,478	8,83	0,896
	0,20	18340	1,47	0,895	204,4	39870	521	0,464	7,84	0,904
	0,25	20210	1,22	0,899	235,4	43550	440	0,475	8,08	0,905
0,30	21400	1,05	0,901	218,5	39740	273	0,494	9,11	0,904	

Из таблицы 4.19 следует, что при повышении потенциала CoSi-электрода сопротивление R_{ox} возрастает, параметр Q_{ox} снижается. Подобное изменение этих величин с потенциалом свидетельствует об увеличении толщины оксидной пленки на поверхности электрода и росте ее барьерных свойств. Сопротивление R_1 с увеличением E повышается и во фторидсодержащем электролите оказывается несколько больше, чем в растворе серной кислоты (табл.3.11). Последнее, по-видимому, связано с различным характером процессов на этой границе в растворе, содержащем (перенос заряда в процессах ионизации металла и роста оксидной пленки) и не содержащем (перенос заряда в процессе роста оксидной пленки) NaF, и различным составом раствора (например, вследствие конкурентной с гидроксогруппами адсорбции фторидов). Уменьшение величины Q_1 с повышением поляризации электрода, вероятно, обусловлено ростом толщины оксидной пленки. Диффузионное сопротивление R_d с увеличением потенциала изменяется слабо, характеристическое время диффузии τ_d сначала возрастает с E , затем уменьшается. Параметр p_d , характеризующий однородность диффузионного слоя (диффузия атомов кобальта через оксидный слой), близок к 0,5 и слабо изменяется с увеличением потенциала электрода. Отметим, что если использовать фиксированное значение $p_d = 0,5$ при обработке экспериментальных данных, то значения параметров эквивалентной схемы несколько изменяются, но характер их зависимости от потенциала электрода остается неизменным.

При увеличении концентрации фтороводородной кислоты сопротивления R_{ox} и R_1 уменьшаются; параметры Q_{ox} и Q_1 возрастают; величины R_d и τ_d снижаются (табл.4.19). Таким образом, повышение содержания фторида в растворе приводит к ослаблению пассивирующего действия диоксида кремния и увеличению массопереноса внутри пленки, что, соответственно, вызывает активацию процесса растворения силицида.

По формуле для емкости пленки диэлектрика для данной области потенциалов определены значения толщины d оксидной пленки на поверхности CoSi-электрода в зависимости от E и концентрации NaF. Емкость оксидной пленки определяли из значения мнимой составляющей импеданса при частоте 10 кГц (раздел 3.4).

Во всем исследованном диапазоне потенциалов для растворов, содержащих (0,005 – 0,05) М NaF, зависимость d, E для оксидного слоя на CoSi является линейной: константа анодирования для растворов с (0,01 – 0,05) М NaF составляет 1,85 нм/В и для раствора с 0,005 М NaF – 1,50 нм/В (рис.4.48а). Повышение содержания фторида натрия в растворе сопровождается небольшим снижением толщины оксидной пленки. Последнее, вероятно, обусловлено растворением вещества пленки при взаимодействии с HF.

Следует отметить, что во фторидсодержащем растворе толщина оксидной пленки на поверхности силицида кобальта несколько больше, чем в бесфторидном растворе (при $E =$

const). Постоянная роста оксида в присутствии фторида также оказывается больше. Однако удельное сопротивление ρ материала оксидной пленки на поверхности CoSi-электрода при содержании в растворе фтороводородной кислоты примерно на два порядка величины меньше ($\rho \sim 10^{11}$ Ом·см) и снижается с ростом концентрации NaF (рис.4.48б).

Более низкое удельное сопротивление пленки диоксида кремния на CoSi во фторидсодержащем электролите обуславливает более низкую напряженность электрического поля в ней (напряженность электрического поля в оксидной пленке прямо пропорциональна удельному сопротивлению материала оксидной пленки [181]). Следовательно, для обеспечения необходимого падения потенциала в пленке при том же значении E , что и в бесфторидном растворе, во фторидсодержащем электролите требуется большая толщина пленки. Последнее объясняет более высокие значения толщины и постоянной роста оксидной пленки на CoSi в растворах с NaF.

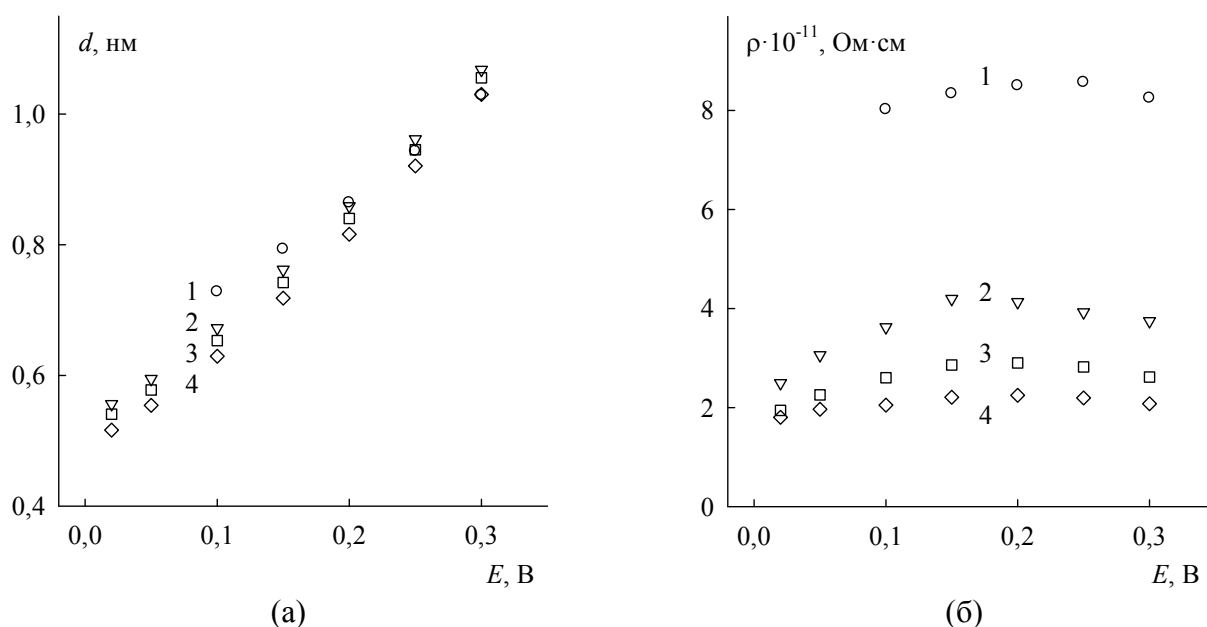


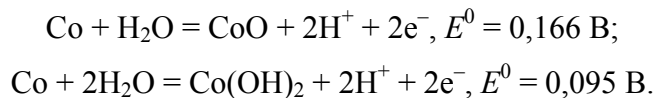
Рис.4.48. Зависимость толщины и удельного сопротивления оксидной пленки на CoSi от потенциала и концентрации NaF, М: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,05

Вероятно, повышение плотности тока в рассматриваемой области потенциалов с ростом содержания NaF в растворе обусловлено не столько уменьшением толщины пленки диоксида кремния, сколько ослаблением ее барьерных свойств, что может быть связано с более рыхлым строением пленки, большей степенью ее гидратации, большей дефектности в присутствии HF.

Удельное сопротивление уменьшается примерно на два порядка величины, толщина пленки изменяется в гораздо меньшей степени. Таким образом, во фторидсодержащих растворах также меняется соотношение скачков потенциала в оксидной пленке и на границе оксид/раствор по сравнению с этим соотношением в бесфторидном растворе.

4.4.1.3. Второй анодный процесс

Потенциал, с которого отмечается второе повышение плотности тока на анодных кривых CoSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF (рис.4.1б), близок к *E* протекания реакций [151]:



Последнее позволяет заключить, что рост плотности тока на силициде кобальта в данной области потенциалов связан с окислением металлического компонента сплава (при содержании на поверхности кислородсодержащих соединений кремния). Более высокие значения *E*, при которых осуществляются данные реакции на силициде кобальта, вероятно, обусловлены некоторым перенапряжением образования оксида и/или гидроксида металла вследствие присутствия на поверхности электрода пассивной пленки диоксида кремния, а также более высокой прочностью связей металл-кремний по сравнению со связями металл-металл. Образование CoO и/или Co(OH)₂ наряду с образованием SiO₂, по-видимому, определяет последующий спад тока на анодной кривой (область слабого уменьшения *i* с *E*).

Вероятно, для описания поведения CoSi на участке второго повышения плотности тока с потенциалом, как и FeSi в области второго анодного процесса при потенциалах восходящей ветви поляризационной кривой (раздел 4.3.1.2), может быть использована эквивалентная схема, отражающая протекание на поверхности электрода двух параллельных процессов: реакции ионизации кобальта и реакции окисления кремния (рис.4.44). В схеме на рис.4.44: *R*₅ – сопротивление электролита, сопротивление *R*₁ соответствует реакции окисления кобальта, сопротивления *R*₂, *R*₃ и емкости *C*₂, *C*₃ отвечают реакции окисления кремния (образование SiO и SiO₂), элемент CPE₁ моделирует двойнослойную емкость.

Вследствие того, что пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF проявляется еще достаточно сильно, ионизация металлической составляющей сплава затруднена. Вероятно, на импеданс CoSi-электрода при потенциалах второго анодного процесса в этих растворах значительное влияние оказывают образующиеся при анодном окислении кремния оксиды SiO и SiO₂. Для растворов с (0,005 – 0,02) М NaF сопротивление *R*₁ принимает весьма большие значения и, по-видимому, может быть исключено из схемы на рис.4.44.

Схема на рис.4.44 удовлетворительно описывает спектры импеданса CoSi в изученном интервале потенциалов (переменная χ^2 принимает значения (1-3)·10⁻⁴). На рис.4.49 приведены экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса CoSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF. Значения параметров эквивалентной схемы представлены в табл.4.20.

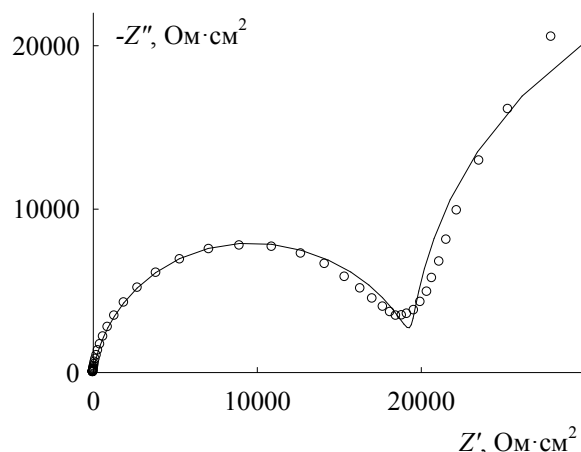


Рис.4.49. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.44 (линия) спектры импеданса CoSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 0,50 В

Таблица 4.20. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.44 для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF

E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	C ₂ ·10 ⁴ , Ф·см ⁻²	R ₃ , Ом·см ²	C ₃ ·10 ⁶ , Ф·см ⁻²	Q ₁ ·10 ⁵ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₁
0,40	56900	34690	7,55	200730	1,76	8,33	0,897
0,50	72890	27390	9,31	206260	2,09	7,31	0,898
0,60	98510	27790	9,19	210760	2,56	6,46	0,901

Из таблицы 4.20 следует, что с ростом поляризации электрода сопротивления R₁ и R₃ увеличиваются, сопротивление R₂ сначала уменьшается, затем возрастает, емкость C₂ изменяется антибатно по отношению к сопротивлению R₂, емкость C₃ повышается, параметр Q₁ снижается. Подобное изменение величин R₁, R₃ и Q₁ с повышением потенциала, по-видимому, свидетельствует о накоплении на поверхности электрода пассивирующих соединений кремния.

В растворе с меньшим содержанием фтороводородной кислоты (0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,02) М NaF) сопротивления R₂ и R₃ увеличиваются; емкости C₂ и C₃ и параметр Q₁ снижаются (при E = const). Повышение содержания фторида в растворе приводит к ослаблению пассивирующего действия соединений кремния, что, соответственно, вызывает активацию процесса растворения силицида.

Спектры импеданса CoSi-электрода в сернокислом фторидсодержащем электролите в области слабого уменьшения плотности тока с потенциалом отличаются от спектров импеданса в растворе серной кислоты (при сопоставимых E, рис.3.22), где поведение силицида кобальта определяется присутствующей на его поверхности оксидной пленкой, состоящей преимущественно из SiO₂. По-видимому, это означает, что пассивирующая пленка на CoSi при содержании в растворе фторида в рассматриваемой области потенциалов обеднена диоксидом

кремния, и состоит преимущественно из оксида кобальта или представляет смешанный оксид, включающий оксиды кобальта и кремния. Вероятно, оксидная пленка на поверхности CoSi-электрода, как и в случае FeSi- и NiSi-электродов в подобных условиях, имеет сложное строение и состоит из двух слоев: внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев. О сложном строении пассивной пленки на силициде кобальта можно заключить на основании спектров импеданса, имеющих в ВЧ-области полуокружность со смещенным центром, которой на втором графике Боде соответствуют два нерезких максимума. Учитывая небольшой наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса (рис.4.42б), для описания поведения CoSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF на участке слабого уменьшения i с E , вероятно, может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис.4.50, которая ранее была использована для моделирования пассивного FeSi-электрода во фторидсодержащем электролите (раздел 4.3.2). На границе раздела силицид/электролит протекают реакции окисления кобальта и кремния с образованием нового слоя пассивирующих оксидов CoO и SiO₂. Взаимодействие последних с фтороводородной кислотой приводит к их частичному переходу в раствор и формированию пор в поверхностной пленке. В схеме на рис.4.50: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление электролита в порах оксидного слоя, R_2 – сопротивление переноса заряда, элементы CPE₁, CPE₂ и CPE₃ моделируют емкость пористого слоя оксидной пленки, двойнослойную емкость и емкость формирующегося слоя оксидной пленки соответственно.

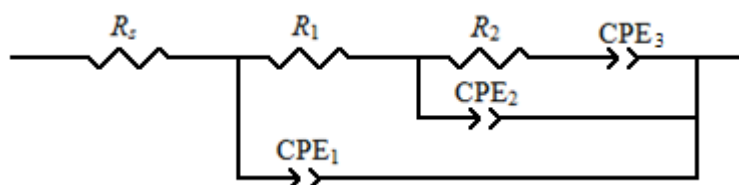


Рис.4.50. Эквивалентные электрические схемы для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов от 0,70 до 1,00 В

Значения переменной χ^2 для схемы на рис.4.50 находятся в интервале $(8 - 30) \cdot 10^{-5}$, что говорит о хорошей корреляции между предложенной моделью и экспериментальными данными. На рис.4.51 представлены экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при $E = 0,80$ В. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл.4.21.

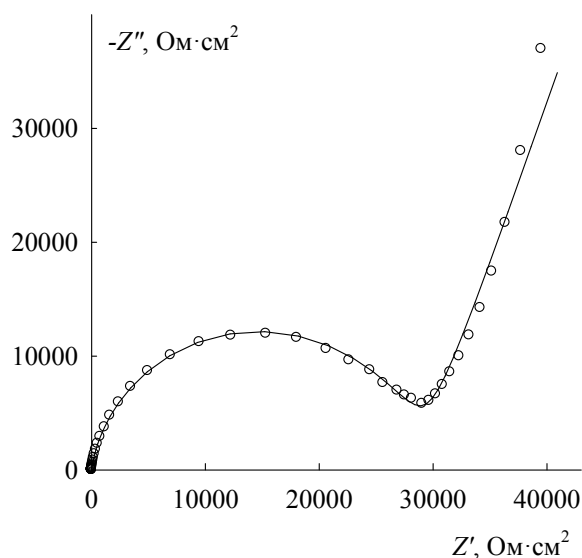


Рис.4.51. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис.4.50 (линия) спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 0,80 В

Таблица 4.21. Значения параметров эквивалентной схемы на рис.4.50 для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF

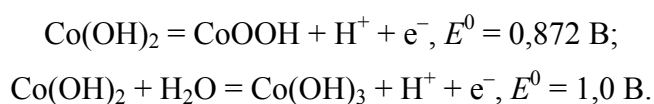
C _{NaF} , моль/л	E, В	R ₁ , Ом·см ²	Q ₁ ·10 ⁶ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₁	R ₂ , Ом·см ²	Q ₂ ·10 ⁶ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₂	Q ₃ ·10 ⁴ , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	p ₃
0,005	0,80	189,4	1,85	1,0	127620	2,72	0,778	1,41	0,621
0,01	0,80	174,9	1,86	1,0	73930	3,95	0,791	2,94	0,717
0,02	0,80	129,4	1,90	1,0	41400	4,78	0,774	4,88	0,806
0,05	0,70	70,5	1,97	1,0	24370	4,64	0,793	6,71	0,807
	0,80	75,3	1,94	1,0	29400	4,20	0,791	5,33	0,787
	1,00	91,5	1,68	1,0	41320	3,49	0,790	3,45	0,771

Из таблицы 4.21 следует, что при повышении потенциала CoSi-электрода сопротивления R₁ и R₂ увеличиваются, параметры Q₁ и Q₂ уменьшаются. Последнее, по-видимому, означает, что с ростом E толщина пористого слоя повышается, при этом пористость слоя остается примерно постоянной. Увеличение пассивирующих свойств внешнего слоя одновременно приводит к росту сопротивления переноса заряда и снижению двойнослойной емкости. Элемент постоянной фазы CPE₃ в схеме на рис.4.50, по-видимому, как и в случае FeSi-электрода, отражает наличие смешанного «диффузионно-адсорбционного» контроля процесса роста пассивирующей пленки у границы силицид/оксид.

При увеличении концентрации NaF сопротивления R₁ и R₂ уменьшаются; емкость пористого слоя и двойнослойная емкость возрастают (табл.4.21). Таким образом, повышение содержания фторида в растворе приводит к ослаблению пассивирующего действия оксидов кобальта и кремния, что, соответственно, вызывает активацию процесса растворения силицида.

Для рассматриваемой области потенциалов оценена толщина пористого слоя оксидной пленки на поверхности CoSi-электрода. Если расчет проводить в предположении образования только CoO ($\epsilon(\text{CoO}) = 12,9$ [223]), то толщина пористого слоя на поверхности силицида в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при $E = 0,80$ В составляет 5,88 нм; если допустить, что пассивная пленка состоит только из SiO₂ ($\epsilon(\text{SiO}_2) = 3,8$ [107]), то величина d равна 1,73 нм. Как следует из таблицы 4.21, повышение содержания фторида натрия в растворе сопровождается небольшим снижением толщины оксидной пленки. Последнее, по-видимому, обусловлено растворением составляющих пленки при взаимодействии с HF.

Спад плотности тока в области E от 1,3 до 1,6 В на анодных кривых CoSi-электрода в исследуемых растворах достигается при тех же значениях E , при которых наблюдается пассивация Co-электрода в растворе серной кислоты [59, 66, 151], обусловленная в соответствии с [59, 66, 151] протеканием реакций:



Вероятно, пассивация CoSi на данном участке анодной кривой также обусловлена формированием на его поверхности пассивирующего слоя CoOOH или Co(OH)₃ (наряду с образованием SiO₂).

В рассматриваемой области потенциалов с ростом поляризации электрода на втором графике Бode в ВЧ-области отмечается формирование двух нерезких максимумов, сопровождаемое снижением фазового угла и смещением в область низких частот. По-видимому, отмеченные изменения на спектрах импеданса силицида связаны с образованием оксида Co(III): присутствие на поверхности электрода нескольких видов пассивирующих соединений (оксиды Co(II), Co(III) и SiO₂) обуславливает появление на графиках импеданса нескольких времен релаксации.

4.4.2. Импеданс CoSi-электрода в области транспассивного состояния

В области перепассивации спектры импеданса CoSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF состоят из полуокружности емкостного типа со смещенным центром, которой на втором графике Бode соответствуют два нерезких максимума, и отклонениями при низких частотах (рис.4.52а), переходящими при более высоких потенциалах ($E \geq 1,85$ В) в прямолинейный участок с наклоном, близким к 45° (рис.4.52б). С ростом потенциала максимум в области промежуточных частот на втором графике Бode постепенно исчезает, так что при $E \geq 1,85$ В в области высоких частот наблюдается один пик. Диапазон потенциалов, с которого на графиках импеданса при низких частотах отмечается появление наклонной прямой, совпадает

со значениями E , при которых на поляризационной кривой наблюдаются отклонения от линейной $E, \lg i$ -зависимости. Радиус ВЧ-полуокружности на графиках импеданса с ростом поляризации электрода и содержанием NaF в растворе уменьшается.

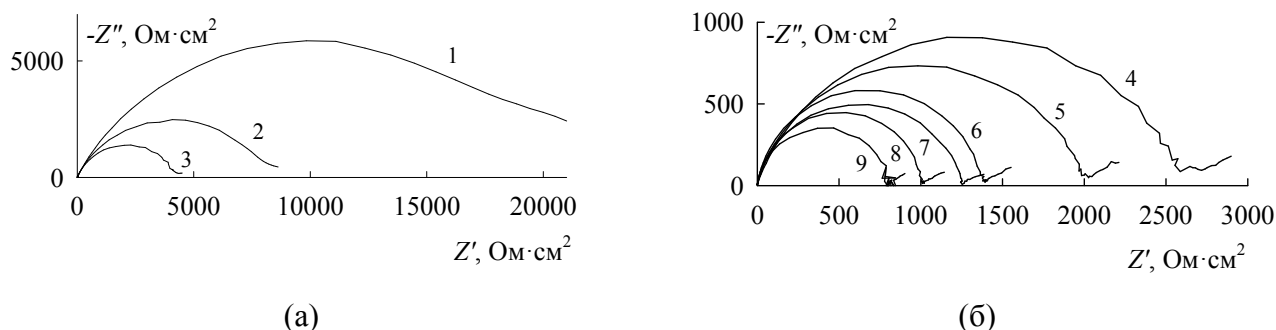
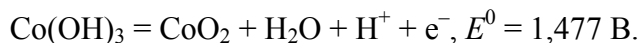


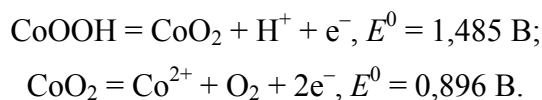
Рис.4.52. Спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E , В:
1 – 1,70; 2 – 1,75; 3 – 1,80; 4 – 1,85; 5 – 1,90; 6 – 1,95; 7 – 2,00; 8 – 2,10; 9 – 2,20

Во фторидсодержащем электролите в области перепассивации при потенциалах участка линейной зависимости $\lg i$ от E на CoSi-электроде наблюдается слабое выделение кислорода, на участке небольшого повышения $\lg i$ с E выделение кислорода происходит более интенсивно. В растворе без NaF выделение кислорода при этих E не отмечалось (раздел 3.4). Так как на кремнии во фторидсодержащем [121] и бесфторидном растворах [96, 121] выделение O₂ в данной области потенциалов не происходит, вероятно, основным препятствием для выделения кислорода на CoSi, как и в случае FeSi (раздел 4.3.3) и NiSi (раздел 4.2.4), в растворе серной кислоты в данной области потенциалов является содержание на его поверхности кислородсодержащих соединений кремния. Их растворение при взаимодействии с HF и образование преимущественно оксидов кобальта на поверхности CoSi делает возможным выделение кислорода. Однако, если для FeSi- и NiSi-электродов в области перепассивации отмечается некоторое повышение скорости анодного процесса с ростом содержания в растворе фторида натрия, то для CoSi-электрода значения i с концентрацией NaF почти не изменяются (рис.4.1б).

Перепассивация Co-электрода согласно [59] обусловлена протеканием реакции:



По данным работы [66], повышение i с E на кобальте в данной области потенциалов связано с реакциями:



Таким образом, в соответствии с [59, 66] перепассивация Co-электрода в кислых средах сопровождается выделением кислорода, который при невысоких анодных поляризациях образуется в результате разложения оксида CoO_2 , а при более высоких E – за счет разложения CoO_2 и окисления молекул воды.

Вероятно, перепассивация CoSi-электрода на данном участке анодной кривой также обусловлена образованием на его поверхности оксида CoO_2 , который впоследствии электрохимически разлагается с выделением кислорода. Постепенное исчезновение максимума в области промежуточных частот с ростом E при потенциалах от 1,70 до 1,80 В на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока, по-видимому, говорит о том, что на участке слабого повышения тока с увеличением поляризации электрода (при $E \geq 1,85$ В) выделение кислорода осуществляется преимущественно в результате окисления молекул воды.

Авторы [59] сообщают, что константа Тафеля для области перепассивации Co-электрода составляет (60 – 70) мВ. Линейные участки анодных кривых силицида кобальта в данной области потенциалов в тафелевских координатах имеют угловые коэффициенты (180 – 190) мВ для растворов с разным содержанием NaF. Сравнительно высокие значения тафелевских констант для CoSi-электрода, по-видимому, обусловлены повышением кислородного перенапряжения в присутствии фторида [104, 192].

Для реакции выделения кислорода на оксиде кобальта Co_3O_4 в соответствии с [224] характерны годографы импеданса, состоящие из двух хорошо разделенных емкостных полуокружностей. ВЧ-полуокружность описывает перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит и заряджение двойнослойной емкости, НЧ-полуокружность отражает изменение степени заполнения поверхности электрода интермедиатом, образующимся при реакции выделения кислорода, с ростом E . В случае силицида кобальта спектры импеданса в данной области E имеют иной вид (рис.4.52). Однако нельзя исключать, что прямолинейный НЧ-участок на графиках импеданса CoSi-электрода во фторидсодержащем электролите представляет часть полуокружности, которая может быть обнаружена в области более низких частот (при $f < 0,005$ Гц).

Таким образом, исследование анодного поведения CoSi-электрода в сернокислом фторидсодержащем электролите показывает, что при содержании в растворе фторидов скорость растворения силицида существенно повышается. Последнее связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и кобальта, что приводит к активации растворения CoSi, протекающего с участием как металлического, так и неметаллического компонентов сплава.

4.5. Исследование морфологии поверхности FeSi, CoSi и NiSi

Дополнительную информацию о характере процессов, протекающих на межфазной границе электрод/электролит, можно получить при исследовании морфологии поверхности электрода после соответствующего электрохимического воздействия.

Микроскопическое исследование FeSi, CoSi и NiSi до и после электрохимических испытаний показывает, что анодное травление силицидов при E области пассивного состояния в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaF}$ приводит к значительному развитию электродной поверхности (на рис.4.53-4.55 для сравнения представлены микрофотографии поверхности электродов до и после анодного травления в сернокислом бесфторидном и фторидсодержащем растворах). Следует отметить, что для NiSi в растворе серной кислоты по I варианту методики измерений наблюдается менее развитый рельеф поверхности электрода (рис.4.53а), чем по II варианту измерений (рис.4.53б). Развитие поверхности электрода, подготовленного по II варианту, может быть обусловлено растравом при потенциалах области активного растворения и активно-пассивного перехода. Введение в раствор фторида натрия приводит к еще более существенному растравливанию электродной поверхности: в присутствии фторида происходит растворение образующихся при анодном окислении NiSi в области пассивного состояния оксидов NiO и SiO₂ (рис.4.53в).

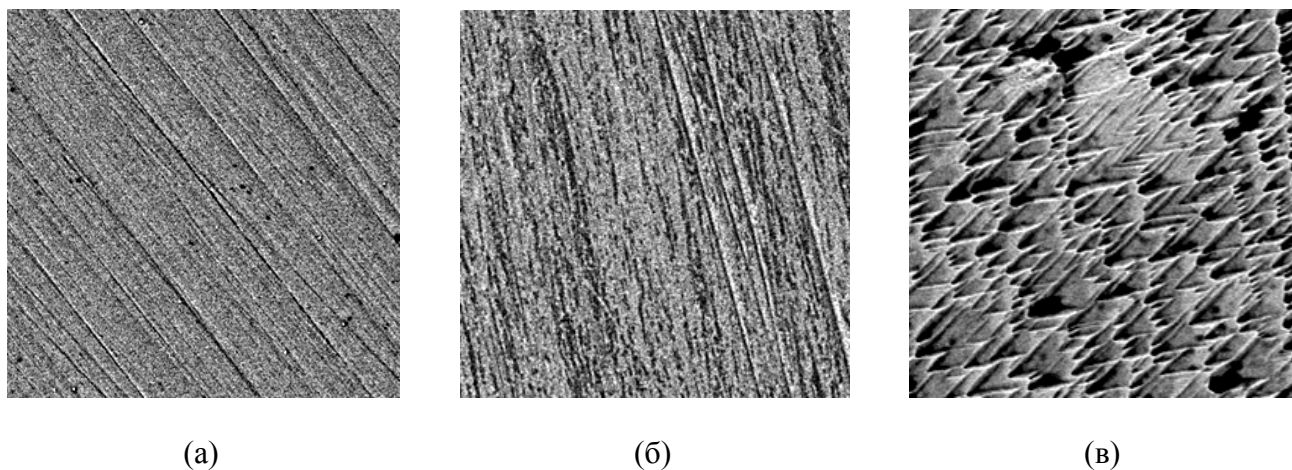


Рис.4.53. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 700$) после травления в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (а, б) и $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaF}$ (в) при $E = 1,0 \text{ В}$: а – I вариант измерений; б, в – II вариант измерений

Микроскопическое исследование FeSi и CoSi показывает, что анодная поляризация электродов в растворе серной кислоты в области пассивного состояния оказывает слабое влияние на морфологию их поверхности (рис.4.54а,б, рис.4.55а,б). Вследствие небольшой толщины $\sim (1,0 - 1,2) \text{ нм}$ образующегося на силицидах железа и кобальта в растворе серной кислоты при потенциалах пассивной области оксидного слоя, рельеф поверхности FeSi и CoSi

после анодирования повторяет строение исходной поверхности электродов. Для области активного растворения, которая на поляризационных кривых силицидов железа и кобальта выражена слабо, получены аналогичные результаты. Введение в раствор NaF приводит к небольшому растравливанию поверхности FeSi (рис.4.54в) и более существенному в случае CoSi (рис.4.55в). Развитие поверхности FeSi- и CoSi-электродов во фторидсодержащем электролите обусловлено растворением пассивирующих оксидов (Fe_2O_3 и SiO_2) и (CoO и SiO_2) при взаимодействии с фтороводородной кислотой.

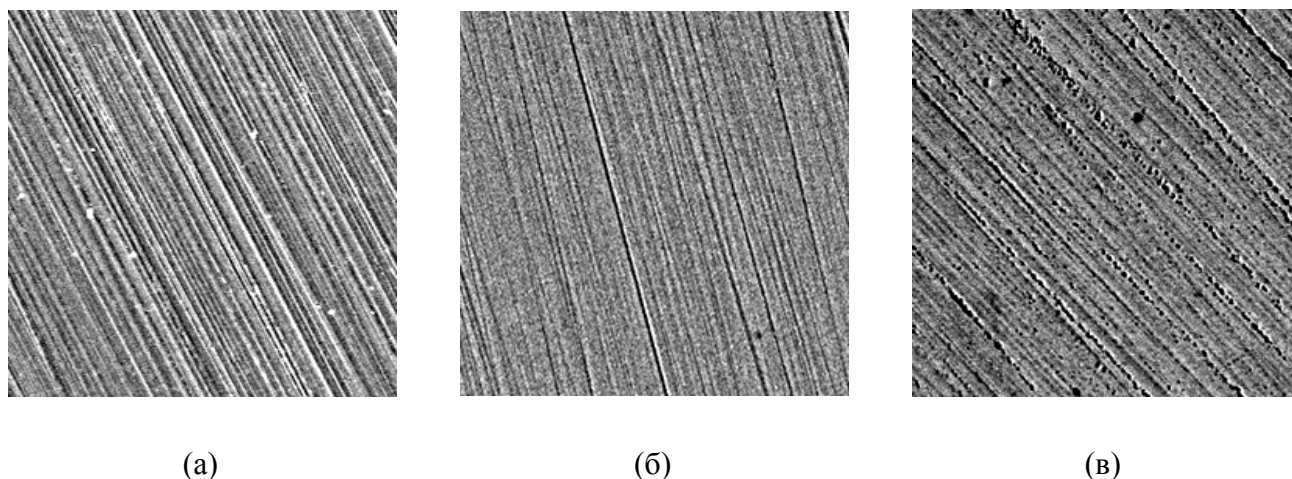


Рис.4.54. Микрофотографии поверхности FeSi ($\times 700$) до (а) и после травления в 0,5 М H_2SO_4 (б) и 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF (в) при $E = 1,0$ В

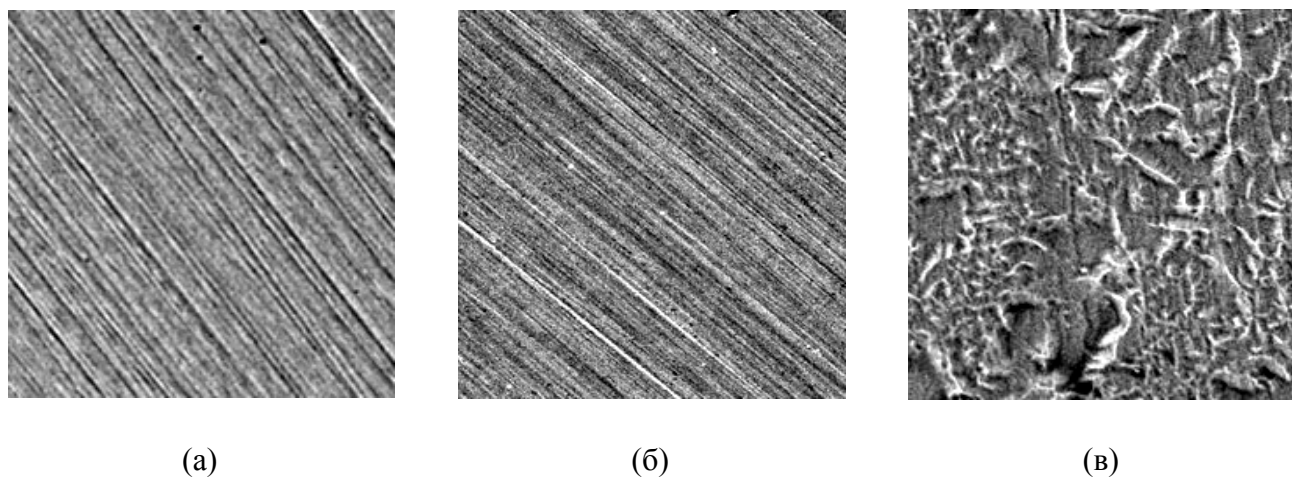


Рис.4.55. Микрофотографии поверхности CoSi ($\times 700$) до (а) и после травления в 0,5 М H_2SO_4 (б) и 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF (в) при $E = 1,0$ В

Таким образом, электронно-микроскопические исследования подтверждают высокую агрессивность фторидов по отношению к силицидам.

ВЫВОДЫ

1. Активное анодное растворение NiSi в растворе серной кислоты связано с реакциями ионизации никеля до Ni^{2+} и окисления кремния до SiO_2 . При содержании в растворе NaF процесс окисления кремния предположительно протекает с участием HF; присутствие на поверхности электрода кремниево-фторидных комплексов замедляет данный процесс. Кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi в бесфторидном и фторидсодержащем растворах определяется реакцией окисления никеля.

2. Активно-пассивный переход NiSi связан с процессами окисления кремния до SiO_2 (никель подвергается растворению) при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и окисления кремния и никеля (вероятно, образуется смешанный оксид $\text{NiO} + \text{SiO}_2$) при $E > 0,2$ В. Введение в раствор NaF приводит к активации растворения NiSi при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и к более глубокой пассивации при $E > 0,2$ В (на поверхности электрода формируется пленка NiO или пленка смешанного оксида $\text{NiO} + \text{SiO}_2$, по-видимому, с более высокими барьерными свойствами, чем в растворе серной кислоты).

3. Анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в области пассивного и транспассивного состояний в растворе серной кислоты определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки предположительно составляет SiO_2 с небольшими включениями оксидов металлов. Толщина, удельное сопротивление, импеданс и однородность пленок имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области. Перепассивация FeSi, CoSi и NiSi сопровождается частичным разрушением пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

4. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металлов. Активное анодное растворение FeSi и CoSi во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния, по-видимому, включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода. Кинетика окисления FeSi и CoSi определяется реакцией окисления кремния.

5. Пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi во фторидсодержащем растворе имеют двухслойное строение (внутренний барьерный и внешний пористый слой). Основу пассивных пленок предположительно составляют оксиды металлов с небольшими включениями диоксида кремния. Рост пленки на NiSi протекает с диффузионным контролем; на FeSi и CoSi – по-видимому, с контролем диффузией и встраиванием ионов в кристаллическую решетку оксида у

границы силицид/оксид. Пористость внешнего слоя на силицидах невелика и слабо зависит от потенциала и состава раствора.

6. Основным препятствием для выделения кислорода на силицидах в растворе серной кислоты предположительно является наличие на их поверхности пленки диоксида кремния. Растворение диоксида кремния при содержании в растворе NaF и образование на поверхности электродов преимущественно оксидов металлов делает возможным выделение кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кашеев В.Д., Кабанов Б.Н., Лейкис Д.И. Анодная активация железа // ДАН СССР. 1962. Т.147. №1. С.143-145.
2. Эпельбойн И., Кеддам М., Морель Ф. Демонстрация стадийного протекания реакций на железном, никелевом и хромовом электродах в сернокислых растворах // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т.1. С.110-118.
3. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
4. Heusler K.E. Der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des activen Eisens in sauren Lösungen. Der Mechanismus der Reaction $Fe = Fe^{2+} + 2e^{-}$ // Z. Elektrochem. 1958. Bd.62. №5. S.582-587.
5. Bockris J.O'M., Drasic D., Despic A.R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron // Electrochim. Acta. 1961. V.4. №2. P. 325-361.
6. Bonhoeffer K.F., Heusler K. E. Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen // Z. Electrochem. 1957. Bd.61. №1. S.122-123.
7. Kaesche H. Electrodenverhalten von Eisen in perchlorsauren Lösungen von Pheniltoiharnstoff // Z. Elektrochem. 1959. Bd.63. №4. S.492-500.
8. Lorenz W.J., Yamaoka H., Fischer H. Zum electrochemischen Verhalten des Eisen in salzsauren Lösungen // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1963. Bd.67. №9. S.932-943.
9. Kelly E.J. The active iron electrode // J. Electrochem. Soc. 1965. V.112. №2. P.124-131.
10. Hurlen T. Electrochemical behaviour of iron // Acta chem. Scand. 1960. V.14. №7. P.1533-1554.
11. Christiansen K. A., Heg H., Michelsen K., Bech G., Nielsen S., Nord H. Anodic dissolution of iron. I. General mechanism // Acta chem. Scand. 1961. V.15. P.300-320.
12. Bignold G.J., Fleischmann M. Identification of transient phenomena during the anodic polarisation in dilute sulphuric acid // Electrochim. Acta. 1974. V.19. № 7. P.363-373.
13. Эйхкорн Г., Лоренц В. Влияние границ субзерен и дефектов кристаллической решетки на механизм анодного растворения железа // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.184-189.
14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Использование изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа // Электрохимия. 1976. Т.12. №9. С.1430-1436.
15. Зытнер Я.Д., Ротинян А.Л. Электрохимическое поведение железа в кислых растворах // Электрохимия. 1966. Т.2. №12. С.1371-1382.
16. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. 1962. Т.31. №3. С.322-335.

17. Головина Г.В., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. О причинах ингибирующего действия галоидных ионов на растворение железа и сталей в серной кислоте // Защита металлов. 1966. Т.2. №1. С.41-45.
18. Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. О механизмах анодного растворения железа в кислых средах // Электрохимия. 1967. Т.3. №9. С.1027-1033.
19. Михеева Ф.М., Флорианович Г.М. О механизме активного растворения железа в кислых сульфатно-хлоридных растворах // Защита металлов. 1987. Т.23. №1. С.41-45.
20. Armstrong R.D., Henderson M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate // J. Electroanal. Chem. 1972. V.39. №1. P.81-90.
21. Малеева М.А., Рыбкина А.А., Маршаков А.И., Елкин В.В. Изучение влияния атомарного водорода на анодное растворение железа в сернокислом электролите методом импедансной спектроскопии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т.44. №6. С.587-595.
22. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. I. Experimental results and reaction model // J. Electrochem. Soc. 1981. V.128. №2. P.257-266.
23. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. II. Determination of the reaction model // J. Electrochem. Soc. 1981. V.128. №2. P.266-274.
24. Barcia O.E., Mattos O.R. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements // Electrochim. Acta. 1990. V.35. №6. P.1003-1009.
25. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Саха С. О закономерностях пассивации металлов. I. Допассивная область // Защита металлов. 1997. Т.33. №3. С.229-233.
26. Epelboin J., Gabrielli C., Keddam M., Takenouti H. A model of the anodic behavior of iron in sulphuric acid medium // Electrochim. Acta. 1975. V.20. №11. P.913-916.
27. Руденко Н.П., Малышева Т.В. Анодное поведение железа и углеродистых сталей в области перехода от активного к пассивному состоянию // ЖПХ. 1987. Т.60. №1. С.21-26.
28. Новосельский И.М. К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. X. Импедансметрия. Фарадеевская проводимость и приближенные эквивалентные схемы замещения // Электрохимия. 1973. Т.9. № 3. С.334-340.
29. Russel P., Newman J. Current oscillations observed within the limiting current plateau for iron in sulfuric acid // J. Electrochem. Soc. 1986. V.133. №10. P.2093-2097.
30. Vetter K.J. Dicke und Aufbau von passivierenden Oxydschichten auf Eisen // Z. Electrochem. 1958. Bd.62. №6/7. S. 642-648.
31. Gohr H., Lange E. Der innere elektrisch Potentialabfall in der Passivitätsschicht des Eisens und die Flade-Bezugsspannung // Naturwiss. 1956. Bd.43. №1. S.12-13.

32. Сухотин А.М., Ганкин Е.А., Хентов А.И. Анодное поведение пассивного железа и Fe_3O_4 в растворах $HClO_4$ и H_2SO_4 // В сб.: Пассивность и коррозия металлов, Л.: Химия, 1975. С.4-15.
33. Hickling A. The cathodic reduction potential of Fe_3O_4 and the Flade-potential of iron // *Electrochim.Acta.* 1973. V.18. № 9. P.635-637.
34. Hickling A., Ives D.J.G. The electrochemical behaviour of iron oxides in dilute sulphuric acid and the interpretation of the Flade-potential of iron // *Electrochim. Acta.* 1975. V.20. №1. P.63-69.
35. Хентов А.И., Сухотин А.М., Акимов А.Г., Астафьев М.Г. Спектроскопическое исследование анодного поведения окислов железа в кислых растворах // *Электрохимия.* 1982. Т.18. №3. С.411-414.
36. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989.162 с.
37. Nagajama M., Cohen M. The anodic oxidation of iron in a neutral solution // *J. Electrochem. Soc.* 1962. V.109. №9. P.781-795.
38. Sato N., Kudo K., Noda T. The anodic oxide film on iron in neutral solution // *Electrochim. Acta.* 1971. V.16. №11. P.1909-1921.
39. Sato N., Kudo K., Noda T. Anodic passivating films on iron in phosphate and borate solutions // *Z. phys. Chem. N.F.* 1975. Bd.98. S.271-284.
40. Nishimura R., Kudo K., Sato N. Intensity-following ellipsometry of passive films on iron // *Surf. Sci.* 1980. V.96. №1-3. P.413-425.
41. Vetter K.J., Gorn F. Ellipsometrisch bestimmte Dicken und optische Konstanten von Passivschichten auf Eisen in Abhängigkeit vom Electrodenpotential // *Z.phys.Chem. N.F.* 1973. Bd.98. S.113-129.
42. Stimming U., Schultze J.W. A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions // *Electrochim. Acta.* 1979. V. 24. №8. P. 859-869.
43. Epelboin J., Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. The dissolution and passivation of Fe and Fe-Cr alloys in acidified sulphate medium: Influences of pH and Cr content // *Corros. Sci.* 1979. V. 19. №12. P.1105-1112.
44. Olsson C.-O.A., Landolt D. Passive films on stainless steels, chemistry, structure and growth // *Electrochim. Acta.* 2003. V.48. P.1093-1104.
45. Грилихес М.С., Самигуллина Т.А., Соколов М.А., Сухотин А.М. Изменение емкости пассивного железа в ходе его самопроизвольной депассивации // *Электрохимия.* 1987. Т.23. №7. С. 979-986.
46. Сайяно Р., Ноуб К. Емкость пассивных железа и никеля // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.381-388.
47. Azumi K., Ohtsuka T., Sato N. Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions // *Trans. Japan Institute Metals.* 1986. V.27. №5. P.382-392.

48. Schmuki P., Bücher M., Virtanen S., Böhni H. Bulk metal oxides as a model for the electronic properties of passive films // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. №10. P.3336-3342.
49. Оше Е.К., Васильев В.Ю., Яковлев В.Б. и др. Локальное нарушение стехиометрии поверхностного оксида на стали при деформации // Защита металлов. 1979. Т.15. №4. С.421-427.
50. Seo M., Lumsdem J.B., Staehle R.W. An ASE analysis of oxide films of iron // Surf. Sci. 1975. V.50. P.541-552.
51. Seo M., Lumsdem J.B., Staehle R.W. Auger analysis of the anodic oxide film on iron in neutral solution // Corros. Sci. 1977. V.17. P.209-217.
52. Nishimura R., Sato N. Passive films on iron in neutral boric-borate and phosphate solutions // Corros. Eng. Jap. 1977. V.26. №6. P.305-311.
53. Frank U.F., Weil K. Zur Corrosion des passiven Eisens in Schwefelsaure // Z. Electrochem. 1952. Bd.56. №8. P.814-822.
54. Сухотин А.М., Ганкин Е.А., Хентов А.И. Электрохимическое поведение магнетита в кислых растворах // Защита металлов. 1975. Т.11. №2. С.165-169.
55. Новаковский В.М. Обоснование и начальные элементы электрохимической теории растворения окислов и пассивных металлов. Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. Т.2. С.5-26.
56. Сухотин А.М., Хентов А.И. Анодное поведение окислов железа и перепассивация железа в кислых растворах // Электрохимия. 1980. Т.16. №7. С.1037-1040.
57. Foley C.L., Kruger J., Bechtold C.J. Electron diffraction studies of active, passive and transpassive oxide films formed on iron // J. Electrochem. Soc. 1967. T.114. №10. P.994-1001.
58. Sato N., Kudo K., Nishimura R. Depth analysis of passive films on iron in neutral borate solution // J. Electrochem. Soc. 1976. T.123. №10. P.1419-1423.
59. Тикканен М., Туоминен Т. Анодное поведение кобальта // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.492-503.
60. Кроу У., Майер Дж. Поведение никелькобальтовых сплавов при анодной поляризации в растворах серной кислоты // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.504-512.
61. Иофа З.А., Бао-Мин В. Влияние рН среды на скорость коррозии и анодное растворение кобальта // ЖФХ. 1962. Т.36. №11. С.2558-2560.
62. Кравцов В.И., Локштанова О.Г. Кинетика электродных процессов, протекающих на твердых электродах // ЖФХ. 1962. Т.36. № 11. С.2362-2367.
63. Ротинян А.Л., Симонова М.В. О катодно-анодном поведении кобальтового электрода при различных температурах в растворах сульфата кобальта // Электрохимия. 1965. Т.1. №12. С.1407-1415.

64. Решетников С.М., Макарова Л.Л. Кинетика и механизм катодных и анодных процессов, определяющих кислотную коррозию металлов в области активного состояния // Окислительно-восстановительные процессы на поверхности металлов: Сборник статей, Ижевск, 1979. С.25-50.
65. Шаповалов Э.Т. Электрохимическое поведение кобальта в фосфорной кислоте // Защита металлов. 1975. Т.11. №2. С.181-183.
66. Питленко В.И., Сухотин А.М. Пассивность кобальта в ацетатных растворах // ЖПХ. 1982. Т.55. №4. С.794-803.
67. Бунэ Н.Я. К вопросу об электрохимическом и коррозионном поведении никеля в растворах серной и хлорной кислот // Защита металлов. 1965. Т.1. № 2. С. 168-172.
68. Колотыркин Я.М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов // Защита металлов. 1967. Т.3. №2. С. 131-142.
69. Кравцов В.И., Пиэнь-чжао Я. Исследование кинетики анодного растворения никеля в кислых сульфатных растворах с переменным рН // Вестник ЛГУ. 1962. №2. №10. С.107-116.
70. Лоповок Г.Г., Колотыркин Я.М., Медведева Л.А. Влияние сульфат-ионов на анодное поведение никеля // Защита металлов. 1966. Т.2. №5. С.527-532.
71. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Механизм влияния анионов на процесс растворения никеля в кислых растворах электролитов // Электрохимия. 1973. Т.9. №5. С.629-634.
72. Ягупольская Л.Н. О природе максимумов токов на анодной поляризационной кривой Ni в 1 н. H₂SO₄ // Защита металлов. 1975. Т.11. №3. С.338-341.
73. Новаковский В.М., Трусов Г.Н., Фандеева М.Ф. Об особенностях и природе анодного поведения никеля до второй пассивации // Защита металлов. 1969. Т.5. № 5. С.503-510.
74. Hollnagel M., Landsberg R. Nichtstationare anodische Stromspannungskurven am Nickel // Zs. für phys. Chem. 1959. Bd. 212. №1/2. S.94-104.
75. Колотыркин Я.М., Лоповок Г.Г., Медведева Л.А. Влияние ионов йода на кинетику растворения никеля в кислых растворах электролитов // Защита металлов. 1969. Т.5. №1. С.3-9.
76. Чжи-бин Чж., Кравцов В.И., Дурдин Я.В. Кинетика электродных процессов, протекающих на твердых электродах. I. Анодные поляризационные на никеле в серной кислоте // ЖФХ. 1960. Т.34. №9. С.2040-2054.
77. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Растворение никеля в кислотах // ДАН СССР. 1941. Т.33. №7-8. С.446-451.
78. Дворкина Р.М., Ильина Л.К., Львов А.Л. и др. Исследование кинетики анодного растворения никеля в кислых фосфатных растворах // Электрохимия. 1983. Т.19. №7. С.957-960.
79. Балашова Н.А., Горохова Н.Т., Лилин С.А., Бекетаева Л.А. Адсорбция ионов электролитов на никеле // В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Гарту, 1972. С.40-45.

80. Ловачев В.А., Оше А.И., Кабанов Б.М. О стехиометрическом составе окисла на пассивном никеле // Электрохимия. 1969. Т.5. №10. С.1206-1210.
81. Трусов Г.М., Гочалиева Е.П., Новаковский В.М. Количество кислорода на поверхности никеля при потенциалах начала пассивации // Электрохимия. 1968. Т.4. №3. С.366-372.
82. Sato N., Okamoto G. Kinetics of the anodic dissolution of nickel in sulphuric acid solutions // Electrochem. Soc. 1964. V.3. №8. P.897-903.
83. Sayano R.R., Nobe K. Electrochemical and corrosion behavior of Ni alloys in sulphuric acid // Corrosion. 1969. V.25. №6. P.260-266.
84. Бунэ Н.Я. К вопросу о пассивации никеля в растворах серной кислоты // Защита металлов. 1967. Т.3. №1. С.50-54.
85. Корнилов В.В. О субоксидной теории окисления переходных металлов // ДАН СССР. 1968. Т.183. №5. С.1087-1090.
86. Сухотин А.М., Станишевский П.П. О природе пассивирующей пленки на никеле в кислых растворах // В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т. 1. С.374-380.
87. Борщевский А.М., Сухотин А.М. Исследование пассивного состояния никеля в кислых и щелочных средах микрокулонометрическим методом // ЖПХ. 1992. Т.65. №9. С.1942-1946.
88. Скуратник Я.Б., Козачинский А.Э., Пчельников А.П., Лосев В.В. Влияние предварительной катодной поляризации на анодное растворение никеля в кислых растворах // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 11. С.1448-1452.
89. Новосельский И.М., Хакимов М.Г. Низкочастотный импеданс стадийного процесса пассивации никелевого электрода // Электрохимия. 1981. Т.17. №7. С.1061-1066.
90. Turner M., Thompson G.E. Brook P.A. The anodic behaviour of nickel in sulphuric acid solutions // Corros.Sci. 1973. V.13. №12. P.985-991.
91. Dickinson T., Povey A., Sherwood P. Dissolution and passivation of nickel. An X-Ray photoelectron spectroscopic study // J. of Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V.73. P. 327-343.
92. Hara N., Sugimoto K. In situ Analysis of Passive and Transpassive Films on Nickel by Modulated UV-Visible Reflection Spectroscopy // Trans. Japan Inst. Metals. 1983. V.24. № 4. P. 236-245.
93. Arnold K., Vetter K.J. Zum Fladepotential des passiven Nickels // Z. Electrochem. 1960. Bd.64. № 3. S.407-413.
94. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии // М.: Наука, 1965. 208 с.
95. Ковтун В.Н., Могиленко В.Ф., Галушко В.П. Электрохимические процессы при анодном растворении никеля в области высоких поляризаций // Электрохимия. 1974. Т.10. №6. С.934-938.

96. Палеолог Е.Н., Короткова К.С., Томашов Н.Д. Кинетика электродных процессов на кремниевом электроде в кислых и щелочных растворах // ДАН СССР. 1960. Т.133. №1. С.170-173.
97. Мамина С.П., Одынец Л.Л. Электрохимическое окисление кремния в этиленгликоле // Электрохимия. 1966. Т.2. №3. С.346-350.
98. Дубровский Л.А., Мельник В.Г., Одынец Л.Л. Анодное окисление кремния в чистой воде // ЖФХ. 1962. Т.36. №10. С.2199-2204.
99. Щелпакова И.Р., Аюпов Б.М., Орлов П.Б., Щербакова О.И., Юделевич И.Г. О механизме роста анодного оксида на полупроводниках // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук. 1982. №7(3). С.40-44.
100. Изидинов С.О. Состояние поверхности и строение двойного слоя на кремниевом электроде в серной кислоте // Электрохимия. 1968. Т.4. №9. С.1027-1033.
101. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное растворение кремния в плавиковой кислоте // ЖФХ. 1961. Т.35. №2. С.384-388.
102. Гершинский А.Е., Миронова Л.В. Исследование поведения кремния в водных растворах HF // Электрохимия. 1989. Т.25. №10. С.1374-1380.
103. Изидинов С.О. Исследование свойств поверхности кремния в процессе анодной пассивации в щелочных растворах // Электрохимия. 1968. Т.4. №10. С.1157-1163.
104. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
105. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
106. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
107. Анохин В.З., Гончаров Е.Г., Кострюкова Е.П., Пшестанчик В.Р., Маршакова Т.А. Практикум по химии и технологии полупроводников: Учеб. пособие для студентов вузов. М.: Высш. школа, 1978. 191 с.
108. Schultze J.W., Lohrengel M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research // Electrochim. Acta. 2000. V.45. №15-16. P.2499-2513.
109. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
110. Zhang X.G. Electrochemistry of silicon and its oxide. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001. 510 p.
111. Коррозия. Справ. изд. под ред. Шрайера Л.Л. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. 632 с.
112. Omurtag Y., Doruk M. Some investigations on the corrosion characteristics of Fe-Si alloys // Corros. Sci. 1970. V.10. №4. P.225-231.

113. Lim A.S., Atrens A. ESCA studies of Si-Fe alloys // *Appl. Phys. A*. 1991. V.53. №3. P.273-281.
114. Saldanha B.J., Streicher M.A. Effect of silicon on the corrosion resistance of iron in sulfuric acid // *Mater. Perform.* 1986. V.25. №1. P.37-43.
115. Kuhn A.T., El Roubi E.Y. Cyclic voltammetric studies of iron and cobalt silicon alloys (silicides) // *Brit. Corros. J.* 1982. V.17. №4. P.188-192.
116. Кожевников В.Б., Колотыркин В.И., Княжева В.М., Ждан П.А. Рентгеноэлектронное исследование состояния поверхности титана, а также его дисилицида и карбида, поляризованных в различных областях потенциалов // *Защита металлов*. 1989. Т.25. №4. С.572-576.
117. Шаповалов Э.Т., Стецовский Л.Л., Шварцман Л.А. Коррозионные свойства литых сплавов Ni-Si // *ДАН СССР*. 1990. Т.312. № 3. С.659-662.
118. Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // *Защита металлов*. 1991. Т.27. №4. С.603-616.
119. Колганова Н.В., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я., Колотыркин В.И., Княжева В.М. Эмиссионные свойства и состав поверхностных слоев коррозионно-стойких сплавов Fe-Si // *Защита металлов*. 1991. Т.27. №2. С.263-266.
120. Стецовский Л.Л., Рогов А.И., Шварцман Л.А. Кинетика взаимодействия сплавов Ni-Si с азотной кислотой // *Металлы*. 1989. №4. С.193-195.
121. Зубова Е.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов и германидов марганца в кислых электролитах: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Пермь. 2002. 20 с.
122. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 239 с.
123. Жуковский В.М., Бушкова О.В. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов: метод. пособие. Екатеринбург, Урал. гос. ун-т, 2000. 35 с.
124. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. 336 с.
125. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учеб. пособие. Екатеринбург, Урал. гос. ун-т, 2008. 70 с.
126. Cherif K.S.A, Kordic S., Farkas J., Szunerits S. Electrochemical impedance spectroscopy of dense silica and porous silicon oxycarbide // *Electrochem. and Solid-State Letters*. 2007. V.10. №9. P.63-67.
127. Moreno-Medrano E.D., Casillas N., Cruz R., Lara-Castro R.H., Barcena-Soto M., Larios-Duran E.R. Impedance study during anodic oxidation of native galena in a highly concentrated xanthate solution // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V.6. №12. P.6319-6331.

128. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых средах на прессованных микрографитовых электродах, модифицированных углеродными нанотрубками. II. Импедансные исследования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. №4. С.373-378.
129. Rozlin N.M., Alfantazi A.M. Electrochemical properties of electrodeposited nanocrystalline cobalt and cobalt-iron alloys in acidic and alkaline solutions // J. Appl. Electrochem. 2013. V.43. №7. P.721-734.
130. Antunes R.A., Wiggers W.S., Terada M., Vendhausen P.A.P., Costa I. The corrosion behaviour of TiN-coated powder injection molded AISI 316L steel // Materials Sci. Forum. 2006. V.530-531. P.105-110.
131. Grips V.K.W., Barshilia H.C., Selvi V.E., Kalavati, Rajam K.S. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2006. V.514. P.204-211.
132. Das S.K., Sahoo P. Electrochemical impedance spectroscopy of Ni-B coatings and optimization by Taguchi method and grey relational analysis // Portugal. Electrochim. Acta. 2011. V.29. №4. P.211-231.
133. Narayanan T.S.N.S., Krishnaveni K., Seshadri S.K. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance // Mater. Chem. Phys. 2003. V.82. P.771-779.
134. Bigdeli F., Allahkaram S.R. An investigation on corrosion resistance of as-applied and heat treated Ni-P/nanoSiC coatings // Mater. Des. 2009. V.30. P.4450-4453.
135. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на Co_2Si -электроде в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. №2. С.251-258.
136. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на дисилициде кобальта в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т.47. № 2. С.218-224.
137. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Рост анодных оксидных пленок на моносилицидах металлов триады железа в сернокислом электролите // Электрохимия. 2014. Т.50. № 11. С.1152-1159.
138. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс NiSi-электрода в серной кислоте в области активного анодного растворения // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49. № 5. С. 533-539.
139. Gregori J., Garcia-Jareño J.J., Vicente F. An approximate theoretical impedance analysis of the anodic dissolution of nickel across nickel (II) stabilised by means of competitive anions // Electrochim. Acta. 2007. V.52. №12. P.4062-4071.

140. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
141. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
142. Delphine Danset, Laurent Manceron, and Lester Andrews Vibrational Spectra of Nickel and Platinum Dioxide Molecules Isolated in Solid Argon // J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. P.7205-7210.
143. Lang G. G., Horanyi G. Comment on the paper «Kinetic calculations of Ni anodic dissolution from EIS» // J. Solid State Electrochem. 2007. V.11. P.439-443.
144. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. Эквивалентная схема и проводимость электрода с водородным покрытием для механизма электрохимической десорбции // Электрохимия. 1969. Т.5. № 7. С.820-825.
145. Armstrong R.D., Henderson M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate // J. Electroanal. Chem. 1972. V.39. № 1. P.81-90.
146. Harrington D.A., Conway B.E. ac Impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates – I. Kinetic theory // Electrochim. Acta. 1987. V.32. № 12. P.1703-1712.
147. Diard J.-P., Landaud P., Le Gorrec B., Montella C. Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance: Part II. Interpretation of Volmer-Heyrovsky impedance diagrams // J.Electroanal.Chem. 1988. V.255. №1. P.1-20.
148. Bai L., Conway B.E. Three-dimensional impedance spectroscopy diagrams for processes involving electrosorbed intermediates, introducing the third electrode-potential variable – examination of conditions leading to pseudo-inductive behavior // Electrochim. Acta. 1993. V.38. №14. P.1803-1815.
149. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. // Modern Aspects of Electrochemistry. B. E. Conway, J. Bockris and R. White, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, 1999. V. 32. P. 143-248.
150. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
151. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
152. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Анодное поведение Co_2Si -электрода. Уточненная модель селективного растворения кобальта // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2013. № 3(11). С.22-26.
153. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс NiSi -электрода в растворе серной кислоты в области активно-пассивного перехода // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. № 4. С.374-380.

154. Armstrong R.D. Electrode impedance for the active-passive transition // *J. Electroanal. Chem.* 1972. V.34. № 2. P.387-390.
155. Strasser P., Eiswirth M., Koper M.T.M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V.478. № 1-2. P.50-66.
156. Eftekhari A. Time-dependency of impedance spectroscopic studies of oscillatory systems // *Physics Letters A.* 2004. V.332. № 5-6. P.382-388.
157. Feng J., Gao Q., Xu L., Wang J. Nonlinear phenomena in the electrochemical oxidation of sulfide // *Electrochem. Commun.* 2005. V.7. № 12. P.1471-1476.
158. Cao Chu-nan On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state – II. Two state variables besides electrode potential // *Electrochim. Acta.* 1990. V.35. № 5. P.837-844.
159. De Levie R., Pospisil L. On the coupling of interfacial and diffusional impedances, and on the equivalent circuit of an electrochemical cell // *J. Electroanal. Chem.* 1969. V.22. № 3. P.277-290.
160. VanderNoot T.J., Schiffrin D.J. Non-linear regression of impedance data for ion transfer across liquid-liquid interfaces // *Electrochim. Acta.* 1990. V.35. № 9. P.1359-1367.
161. Baek J.S., Kim J.G., Hur D.H., Kim J.S. Anodic film properties determined by EIS and their relationship with caustic stress corrosion cracking of Alloy 600 // *Corros. Sci.* 2003. V.45. №5. P. 983-994.
162. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области пассивного и транспассивного состояния // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т.50. № 6. С.665-672.
163. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на FeSi-электроде в растворе серной кислоты // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2013. Т.56. № 10. С.48-52.
164. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс CoSi-электрода в растворе серной кислоты // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2012. Т.55. № 7. С.35-39.
165. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на CoSi-электроде в растворе серной кислоты // *Вестник Пермского университета. Химия.* 2011. Вып.3(3). С.15-25.
166. Armstrong R.D., Edmondson K. The impedance of metals in the passive and transpassive regions // *Electrochim. Acta.* 1973. V.18. №12. P.937-943.
167. Liang Y.-H., Yu S.-Y., Hsin C.-L., Huang C.-W., Wu W.-W. Growth of single-crystalline cobalt silicide nanowires with excellent physical properties // *J. Appl. Phys.* 2011. V.110. P.74302-74305.
168. Chang Y.-J., Erskine J.L. Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide-silicon interfaces // *Phys. Rev. B.* 1983. V.28. № 10. P.5766-5773.
169. Martinez U., Giordano L., Pacchioni G. Tuning the work function of ultrathin oxide films on metals by adsorption of alkali atoms // *J. Chem. Phys.* 2008. V.128. P.164707-164715.

170. Bousse L., Bergvold P. On the impedance of the silicon dioxide/electrolyte interface // *J. Electroanal. Chem.* 1983. V.152. № 1-2. P.25-39.
171. Liu L., Xu J., Li Z. Electrochemical characterization of Ti_5Si_3/TiC nanocomposite coating in HCl solution // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. №1. P.5086-5101.
172. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 72 с.
173. Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, Hoboken, N. J., 2008. 533 p.
174. Gassa L.M., Castro Luna A.M., Torres Sanchez R.M., Zerbino J.O. Cuprous oxide layers grown on copper: effect of CO adsorption // *Portugal. Electrochim. Acta.* 2004. V.22. №2. P.81-91.
175. Schiller C., Strunz W. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models // *Electrochim. Acta.* 2001. V.46. №24-25. P.3619-3625.
176. Сухотин А.М., Дуденкова Л.А., Питленко В.И., Шлепаков М.Н. Комплексное физико-электрохимическое исследование строения пассивирующих пленок на Fe, Cr, Co // Доклад на VI Всесоюзной конференции по электрохимии. ВИНТИ. 1982. Т.3. С.136.
177. Scherer J., Оско В.М., Magnussen O.M. Structure, dissolution, and passivation of Ni (III) electrodes in sulfuric acid solution: an in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study // *Electrochim. Acta.* 2003. V.48. № 9. P.1169-1191.
178. Schultze J.W., Lohrengel M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research // *Electrochim. Acta.* 2000. V.45. №15-16. P.2499-2513.
179. Колотыркин В.И., Княжева В.М., Юрченко О.С., Колосветов Ю.П., Кожевников В.Б., Стояновская Т.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов титана в растворах кислот // *Защита металлов.* 1992. Т.28. №4. С.545-552.
180. Никифорова-Денисова С.Н., Любушкин Е.Н. Термические процессы. М.: Высшая школа, 1989. 96 с.
181. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
182. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
183. Viswanath R.N., Chandra Bose A., Ramasamy S. Preparations and characterizations of nanostructured TiO_2 and $TiO_2-Si(Ti)O_2$ composite systems // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. V. 62. №. 11. P.1991-1998.
184. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1978. 168 с.
185. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. Ин-т органического катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1982.160 с.
186. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. М.: Мир. 1972. 824 с.

187. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное растворение моносилцида железа в сернокислом электролите, содержащем фторид натрия // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т.18. № 5. С. 2237-2240.
188. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // Surface Sci. 1966. V. 4. P.109-124.
189. Можанова А.А., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А. Изучение жидкостного травления диоксида кремния с помощью атомо-силового микроскопа при различных температурах // Материалы Всероссийского совещания «Зондовая микроскопия – 2000». – Нижний Новгород, ИФН РАН, 2000. С.207-211.
190. Knotter D.M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions // J. Am. Chem. Soc. 2000. V.122. P.4345-4351.
191. Liu D.Q., Blackwood D.J. Mechanism and dissolution rates of anodic oxide films on silicon // Electrochem. Acta. 2013. V.105. P.209-217.
192. Strehblow H.-H., Titze B., Löchel B.P., The breakdown of passivity of iron and nickel by fluoride // Corr. Sci. 1979. V.19. P. 1047-1057.
193. Löchel B., Strehblow H.-H., Sakashita M. Breakdown of passivity of nickel by fluoride. I. Electrochemical studies // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. № 3. P.522-529.
194. Löchel B.P., Strehblow H.-H. Breakdown of passivity of nickel by fluoride. II. Surface analytical studies // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. № 4. P.713-723.
195. Zamin M., Ives M.B. The anodic oxidation of nickel in 1 N H₂SO₄ solution // J. Electrochem. Soc. V.126. № 3. P.470-474.
196. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Каменщиков О.Ю. Активное анодное растворение моносилцида никеля в сернокислом электролите, содержащем фторид натрия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т.16. № 2. С.189-195.
197. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Анодное растворение Co₂Si-электрода в растворе серной кислоты с добавками фторида натрия. Импедансная спектроскопия // Вестник Пермского университета. Химия. 2012. № 3(7). С.24-27.
198. Kong D.S. Anion-incorporation model proposed for interpreting the interfacial physical origin of the faradaic pseudocapacitance observed on anodized valve metals – with anodized titanium in fluoride-containing perchloric acid as an example // Langmuir. 2010. V.26. №7. P.4880-4891.
199. Vanmaekelbergh D., Searson P.C. On the electrical impedance due to the anodic dissolution of silicon in HF solutions // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141. №3. P.697-702.
200. Macdonald D.D., Liang Ru-Yu, Pound B.G. An electrochemical impedance study of the passive film on single crystal Ni(111) in phosphate solutions // J. Electrochem. Soc. 1987. V.134. №12. P.2981-2986.

201. Ozanam F., Chazalviel J.-N., Radi A., Etman M. Resonant and nonresonant behavior of the anodic dissolution of silicon in fluoride media: an impedance study // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139. №9. P.2491-2501.
202. Макдональд Д.Д. Некоторые работы в области пассивности металлов: развитие модели точечных дефектов для роста пассивных пленок // *Электрохимия*. 2012. Т.48. №3. С.259-284.
203. Melendres C.A., Pankuch M. On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V.333. №1-2. P.103-113.
204. Pan J., Thierry D., Leygraft C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application // *Electrochem. Acta*. 1996. V.41. №7/8. P.1143-1153.
205. Qin Z., Pang X., Qiao L., Khodayari M., Volinsky A.A. Water molecules effect on pure Ti passive film structure in methanol solution // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V.303. P.282-289.
206. Chao C.Y., Lin L.F., Macdonald D.D. A point defect model for anodic passive films. III Impedance response // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V.129. P.1874-1879.
207. Zhang L., Macdonald D.D., Sikora E., Sikora J. On the kinetics of growth of anodic oxide films // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.898-905.
208. Рейнгеверц М.Д., Лимонова Л.П. Железо-фторидные комплексы и механизм воздействия фторидов на пассивное железо // *Защита металлов*. 1994. Т.30. № 3. С.243-247.
209. Reichardt W., Wagner V., Kress W. Lattice dynamics of NiO // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. V.8. P.3955-3962.
210. Keddam M., Takenouti H., Yu N. Transpassive dissolution of Ni in acidic sulfate media: A Kinetic Model // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V.132. № 11. P.2561-2566.
211. Jouanneau A., Keddam M., Petit M.C. A general model of the anodic behaviour of nickel in acidic media // *Electrochim. Acta*. 1976. V.21. P.287-292.
212. Cid M., Jouanneau A., Nganga D., Petit M.C. Comparison between the dissolution and passivity of nickel in sulphuric and hydrofluoric acids // *Electrochim. Acta*. 1978. V.23. P.945-951.
213. Лимонова Л.П., Рейнгеверц М.Д., Зотиков В.С. О нарушении пассивности железа фторидами в сульфатных растворах // *Защита металлов*. 1986. Т.22. № 1. С.33-38.
214. Löchel B., Strehblow H.-H. Breakdown of passivity of iron by fluoride // *Electrochim. Acta*. 1983. V.28. № 4. P.565-571.
215. Chemla M., Dufreche J.F., Darolles I., Rouelle F., Devilliers D., Petitdidier S., Levy D. Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates // *Electrochim. Acta*. 2005. V.51. P.665-676.
216. Долин П., Эршлер Б. Кинетика разряда и ионизации водорода, адсорбированного на Pt-электроде // *ЖФХ*. 1940. Т.14. №7. С.886-906.

217. Benzekri N., Carranza R., Keddami M., Takenouti. AC-response of RRDE during the passivation of iron // Cor. Sci. 1990. V.31. P.627-635.
218. Keddami M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. Electrochemical behavior of passive iron in acid medium. I. Impedance approach // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. № 9. P.2016-2024.
219. Bojinov M. Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions // J. Solid State Electrochem. 1997. V.1. P.161-171.
220. Сухотин А.М., Грилихес М.С., Вишнягова Т.Д. Хроноамперометрические измерения на пассивном железном электроде в кислых нитратных и перхлоратных растворах // Электрохимия. 1991. Т.27. № 12. С.1534-1536.
221. Li P., Tan T.C., Lee J.Y. Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid // Corros.Sci. 1996. V.38. № 11. P.1935-1955.
222. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
223. Rao K.V., Smakula A. Dielectric properties of cobalt oxide, nickel oxide, and their mixed crystals // J. Appl. Phys. 1965. V.36. №6. P.2031-2038.
224. Conway B.E., Liu T.C. Behaviour of surface intermediate states in anodic O₂ evolution electrocatalysis at Co₃O₄ on Ni and Ti substrates // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V.91. № 4. P.461-469.