

УДК: 541.138.2

## ФОТОПОЛЯРИЗАЦИЯ В АНОДНОМ ОКСИДЕ $\text{Ag}_2\text{O}$ НА СЕРЕБРЕ ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

© 2005 Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04

Для проведения фотоэлектрохимических исследований полупроводниковых структур методами *in situ* спектроскопии фотопотенциала и фототока сконструирована простая установка, использующая набор светоизлучающих диодов и цифровую обработку сигнала фотоотклика, с помощью которой изучена фотополяризация, возникающая в анодно сформированном в 0,1 М КОН оксиде  $\text{Ag(I)}$ . Установлено, что пленка  $\text{Ag}_2\text{O}$  с толщиной ~16 нм характеризуется *n*-типом проводимости, а степень её структурной разупорядоченности минимальна при  $E = 0,490$  В. Показано, что релаксация во времени электродного потенциала и фотополяризации в оксиде после прекращения анодного воздействия подчиняются различным кинетическим законам: логарифмическому и экспоненциальному соответственно.

### ВВЕДЕНИЕ

Серьезной научной проблемой остается установление кинетических особенностей электрохимических процессов на многокомпонентных электродах (сплавах). Для этих целей в качестве модельных весьма удобны гомогенные бинарные сплавы, один из компонентов которых — благородный металл, например Au или Pd, тогда как вторым может быть Cu или Ag. Активное анодное растворение сплавов систем Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd и Cu-Pd изучено достаточно детально [1—3], в том числе и на начальном этапе [4, 5], предшествующем формированию твердофазной диффузионной зоны. Установлен ряд закономерностей анодных и катодных электрокаталитических реакций на таких сплавах [6, 7], прослежены определенные изменения в кинетике анодного оксидообразования на Cu и Ag из-за введения в их кристаллическую решетку атомов золота [8—11]. В то же время осталось неясным, влияет ли химическая (а значит и энергетическая) неоднородность сплавной подложки на электронную структуру и связанную с ней катионно-анионную разупорядоченность анодных оксидов Cu (I) или Ag (I), а если такое влияние есть, то как оно связано с потенциалом образования оксида и его толщиной, а также природой и концентрацией благородного

металла в сплаве. Отметим, что в последние годы нестехиометрия и электронное строение оксидов на сплавных электродах, в основном изучаемые методом спектроскопии фототока, привлекает пристальное внимание [12—17], не в последнюю очередь в связи с фундаментальной проблемой природы пассивации.

Помимо измерения фототока, еще одним структурно-зависимым методом изучения оксидных фаз является измерение фотоэлектрической поляризации (ФЭП). Сигнал ФЭП возникает в оксиде при его УФ-облучении в собственной области поглощения [18—21], если энергия фотона превышает ширину запрещенной зоны, причем полярность сигнала определяется типом проводимости. В теории метода [21—23] показано, что при выполнении ряда предположений (оксид однороден и невырожден, темновая проводимость монополярна и близка к собственной, вклад поверхностных электронных состояний ничтожно мал, достигнуто стационарное состояние процессов переноса носителей внутри оксида, доминируют дефекты нестехиометрии) амплитуда ФЭП определяется выражениями:

$$U_{\text{ФЭП}} \begin{cases} \frac{kT}{2e} \ln \frac{N_{\text{A}^-}}{N_{\text{D}^+}}, & L \gg L_D \\ \frac{eL}{\epsilon\epsilon_0} (N_{\text{A}^-} - N_{\text{D}^+}), & L \ll L_D \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $N_{\text{д}^+}$  и  $N_{\text{А}^-}$  — концентрация донорных (вакантные кислородные узлы или междоузельные атомы металла) или акцепторных дефектов решетки (незаполненные металлические узлы или междоузельные атомы кислорода), а  $L$  и  $L_{\text{D}}$  — толщина оксида и дебаевская длина экранирования. Из (1) следует, что знак ФЭП однозначно определяется соотношением донорных и акцепторных дефектов вне зависимости от толщины оксида, но для нахождения концентрации дефектов, а значит и уровня нестехиометрии предварительно следует установить, является оксид «толстым» или «тонким». При этом критериальным может быть характер зависимости  $U_{\text{фп}}$  от толщины оксидной пленки.

Отметим, что если фототок измеряется в условиях электрохимической поляризации системы металл/оксид/раствор, то определение ФЭП проводится только после отключения тока. Обе характеристики необходимо выделить на фоне значительной «темновой» составляющей тока или потенциала, что представляет непростую задачу и достигается импульсным модулированием интенсивности светового потока. Соответствующие устройства достаточно сложны. Как правило они включают ламповый источник УФ-излучения, механический модулятор света, требуют охлаждения излучателя, а также коллимации и фокусировки светового потока. Для регистрации сигнала обычно применяют осциллографическую технику, хотя в последние годы появились установки с цифровой системой выделения и обработки фотоиндуцированного сигнала [13, 15, 24—26]. К недостаткам подобных систем относятся ограниченные пределы перестройки параметров оптического импульса прямоугольной формы, трудности работы в области малой интенсивности света, относительно невысокая чувствительность регистрации, а в спектроскопическом варианте — необходимость использования весьма дорогого монохроматора.

В задачу данной работы входило создание более простой установки для проведения комплексных фотоэлектрохимических измерений методами спектроскопии фотопотенциала и фототока, а также тестирование её возможностей на примере изучения ФЭП в анодно сформированном на серебре оксиде  $\text{Ag}(\text{I})$ .

## МЕТОДИКА

*Электрохимические измерения.* Использовали стационарный электрод из поликристаллического

серебра (Ср 999,9) с горизонтально ориентированной поверхностью. Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой, полировали на замше водной суспензией  $\text{MgO}$  до зеркального блеска и промывали бидистиллированной водой. Она же использовалась для приготовления 0,1 М раствора КОН (х.ч), который деаэрировали химически чистым аргоном. Стандартизация состояния поверхности электрода перед всеми измерениями включала активирующую катодную предполяризацию при потенциале  $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,210$  В в течение 5 мин, обеспечивающую восстановление следов оксидов в отсутствие сколь-либо заметного выделения водорода.

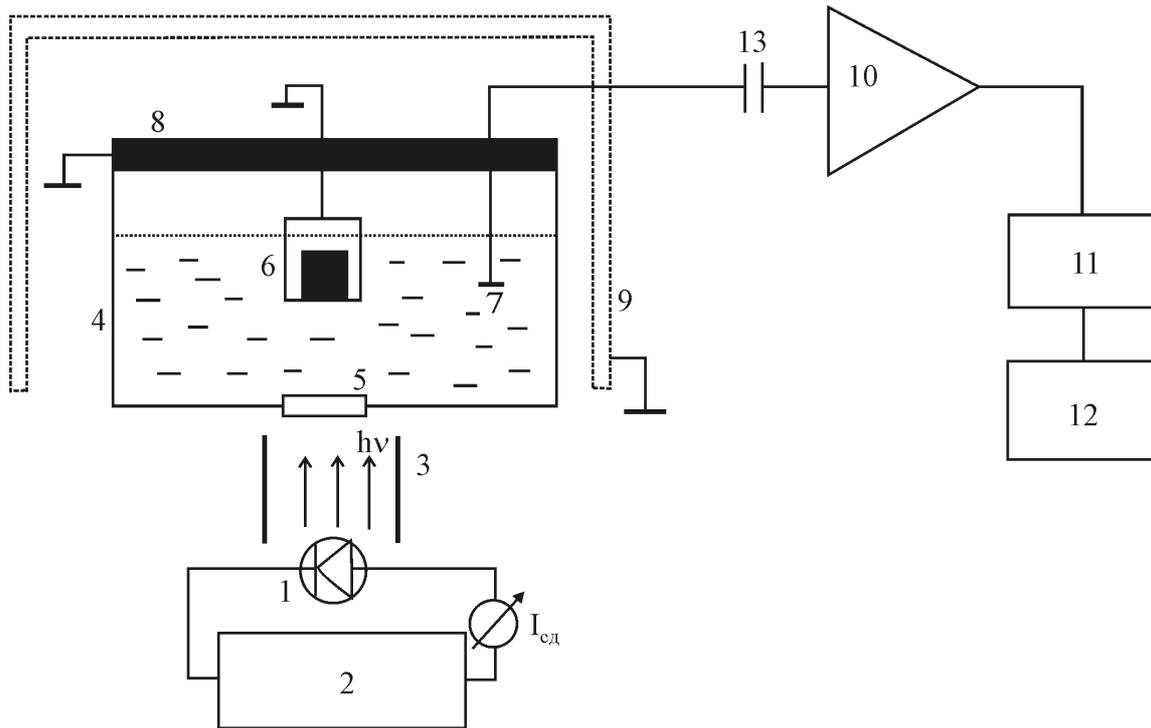
Исследования методом линейной циклической вольтамперометрии ( $dE/dt = 1$  мВ/с) осуществляли при помощи потенциостата П-5827, меняя потенциал от  $E_{\text{акт}}^{\text{к}}$  до  $E_{\text{кон}} = 0,630$  В; выбор последнего определялся условием образования только  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В одном эксперименте последовательно получали две циклограммы (I и II), не извлекая электрод из раствора и не проводя его промежуточной зачистки.

Оксид  $\text{Ag}(\text{I})$  для фотоэлектрохимических исследований выращивали потенциостатически. Интервал изменения  $E$  (0,470 ÷ 0,505 В) соответствовал анодному плечу пика образования  $\text{Ag}_2\text{O}$  и на I и на II цикле получения вольтамперограмм. Кинетика формирования  $\text{Ag}_2\text{O}$ , как установлено ранее [9, 11], крайне чувствительна к изменению потенциала уже на 3 ÷ 5 мВ.

Как в потенциодинамических, так и в потенциостатических измерениях до начала опыта и по его завершению определяли активную и реактивную составляющие импеданса границы раздела серебро/раствор. Измерения вели на частоте 320 Гц при помощи моста переменного тока Р-5021 с амплитудой сигнала 3 ÷ 5 мВ.

Толщину пленки оксида контролировали кулонометрически, используя включённый в цепь вспомогательного поляризующего электрода интегратор постоянного тока ИПТ-1. Все измерения осуществлены на оксиде  $\text{Ag}(\text{I})$  средней толщины ~16 нм, отвечающей пропусканию анодного заряда  $Q_a = 5$  мКл/см<sup>2</sup> (в расчете на видимую поверхность). Такой подход позволяет, на наш взгляд, разделить роль разных структурно-ориентированных факторов: потенциала образования оксида и его толщины.

Эксперименты выполнены в ячейке с неразделенными пространствами исследуемого и вспо-



**Рис. 1.** Блок-схема установки для проведения фотоэлектрохимических измерений: 1 — светодиод; 2 — стабилизированный источник импульсного питания; 3 — коллиматор; 4 — ячейка; 5 — кварцевая пластинка; 6 — исследуемый электрод; 7 — вспомогательный Pt(Pt)-электрод; 8 — крышка ячейки с внутренним металлическим экраном; 9 — внешний экран; 10 — усилитель; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — разделительная емкость (0,33 мкФ)

могательного электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде, отделенном от ячейки шлифом. В дно ячейки клеена кварцевая пластинка толщиной 1 мм, через которую проводилось УФ-облучение электрода. Ячейка снабжена дополнительным Pt(Pt)-электродом, защищенным от прямого попадания света тефлоновым экраном и предназначенным как для регистрации ФЭП-сигнала, так и проведения импедансных измерений. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

**Фотоэлектрохимические измерения.**

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Потенциостат, вспомогательное оборудование для измерения тока, заряда, напряжения, составляющих импеданса, а также система заполнения ячейки раствором не изображены. В упрощенном виде дана и ячейка: не показаны вспомогательный поляризующий Pt-электрод и электрод сравнения.

Особенностью установки является использование в качестве источника света светоизлучающих диодов (табл. 1). Достаточно широкий интервал длин волн излучателей позволяет дискретно

варьировать энергию кванта света в пределах 1,97—3,23 эВ. Важными достоинствами светодиодов является монохроматичность излучения, низкое энергопотребление (< 70 мВт), малые габариты, первичная фокусировка светового потока, простая схема включения. Малая инерционность (~300 кГц) открывает возможность генерации импульсов света практически прямоугольной формы, а при необходимости позволяет реализовать режим модулированной по интенсивности спектроскопии фототока (IMPS). Система стабилизированного питания светодиодов позволяет получать импульсы света длительностью  $\tau_{\text{имп}} = 0,5 \div 10$  мс с частотой генерации 0,5 ÷ 500 Гц; возможен переход в режим непрерывного излучения.

Линейность зависимости между излучаемой световой мощностью и током потребления светодиода  $I_{\text{сд}}$  [28] дает возможность в широких пределах менять интенсивность облучения образца за счет изменения напряжения питания светодиода  $U_{\text{сд}}$ . Измеренная при помощи болометра ИМО-2Н мощность светового потока непосредственно в плоскости рабочего электрода для  $I_{\text{сд}} = 20$  мА

Параметры\* излучающих светодиодов

| Светодиод       | Параметры                  |                              |  |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|--|
|                 | Длина волны $\lambda$ , нм | Нормируемый угол расх., град | Уд. световая мощность, мВт/см <sup>2</sup> |
| LDUV53393       | 385                        | 18                           | 1,25                                       |
| LDUV3333        | 400                        | 30                           | 3  |
| LSBI3333        | 430                        | 15                           | 1,5  |
| NSPB300A        | 470                        | 15                           | 3  |
| NSPE590S        | 505                        | 10                           | 3  |
| NSPG500S        | 525                        | 15                           | 2  |
| HLMP-EL08-VY000 | 592                        | 6                            | 2  |
| HLMP-ED16-UX000 | 630                        | 15                           | 3,75                                       |

\* Длина волны и угол расхождения являются паспортными характеристиками

приведена в табл. 1. Немаловажно, что значения  $I_{сд}$  на вольтамперных характеристиках диодов разных типов близки, что делает возможным снятие спектральных зависимостей фотопотенциалов или фототоков при одной и той же оптической мощности облучения образца.

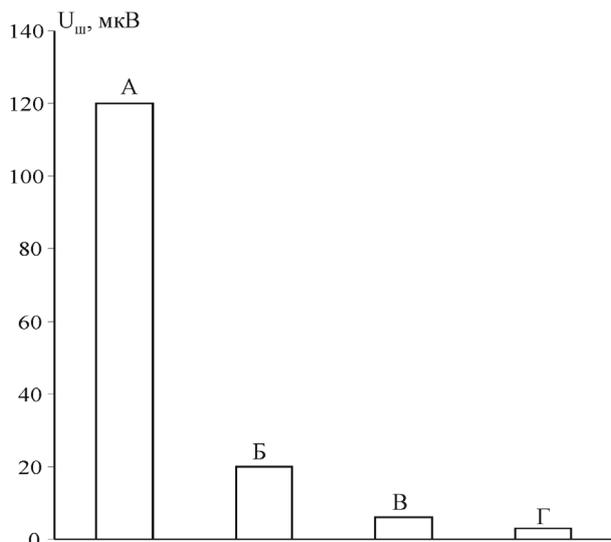
В данной работе исследования вели при монохроматическом ( $\lambda = 470$  нм) облучении оксида  $Ag(I)$  импульсами света с  $\tau_{имп} = 2$  мс и частотой повторения 5 Гц. Соотношение периодов освещения и затемнения при этом составляет 0,01, что исключает возможность влияния предшествующего импульса на параметры фотоотклика. Удельная мощность светового импульса на электроде — 3 мВт/см<sup>2</sup>.

Чтобы повысить отношение «сигнал/шум» в тракте регистрации напряжения (общего для фиксации как фотопотенциала, так и фототока), что особенно актуально для оксидных структур с низким уровнем структурного разупорядочивания, сконструирован специальный низкошумящий усилитель\*. Его высокоомный входной блок собран на полевой микросхеме OP37G, а два каскада усиления мощности обеспечивают линейное увеличение амплитуды входного сигнала в 20, 50 или 1000 раз. Использование активного фильтра V порядка позволяет существенно, почти в 10 раз, снизить уровень шумов на выходе

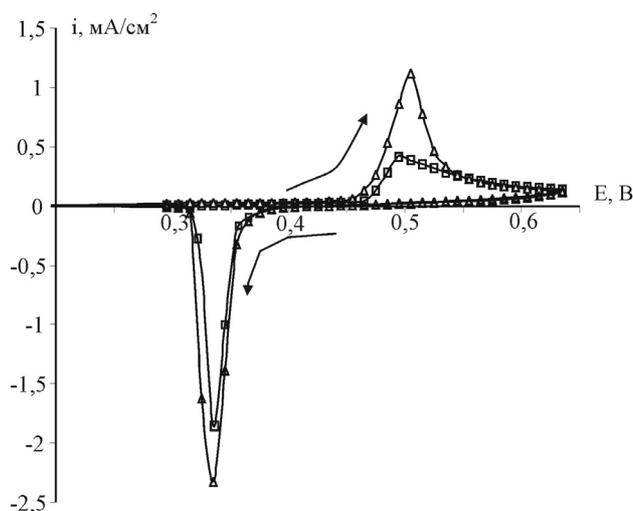
усилителя за счет отсеечения высокочастотных гармоник. Усилитель собран в корпусе из пермаллоя и размещен непосредственно на крышке электрохимической ячейки, с которой он соединен высокочастотным разъемом.

С выхода усилителя сигнал фотоотклика поступает на плату ЛА-70, представляющую 12-битный АЦП последовательного приближения, с частотой дискретизации 10 кГц и входным сопротивлением 100 МОм. Установлена возможность успешного использования в качестве АЦП гораздо более дешевой звуковой карты ES1868F, обеспечивающей линейную характеристику преобразования в интервале входных напряжений ( $1 \div 200$  мВ) с максимальной частотой дискретизации 44,1 кГц. Накопление и цифровая обработка сигнала, в частности его Фурье-анализ, осуществлялась компьютером при помощи программного комплекса PowerGraph 2.0. Анализ частотного спектра шумовой компоненты показал, что основной вклад вносят наводки от сети питания, при этом одним из главных источников низкочастотных шумов служит система заполнения ячейки электролитом. Одно лишь её отключение от ячейки заметно, в 6—8 раз, снижает амплитуду шумового сигнала  $U_{ш}$  (рис. 2), хотя частотный спектр шумов не изменяется. Уменьшение  $U_{ш}$  до уровня в 3—5 мкВ происходит после помещения ячейки

\* Выражаем глубокую благодарность Б.Ш. Беренштейну за изготовление и настройку усилителя



**Рис. 2.** Уровень шумовой компоненты сигнала на входе канала регистрации: *A* — исходный; *Б* — отключена система заполнения ячейки; *В* — проведено экранирование ячейки; *Г* — отключены токоподводы, изолирован электрод сравнения

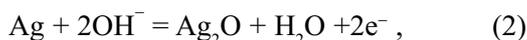


**Рис. 3.** Хроновольтамперограммы серебра в 0,1 М КОН: I цикл — □; II цикл — △

в пермалловый экран, а до  $1 \div 2$  мкВ — после тщательной экранировки токоотводов потенциостата и электролитического ключа электрода сравнения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы серебра (рис. 3) типичны для процессов окисления металла с образованием и последующим восстановлением одного труднорастворимого продукта, в данном случае  $Ag_2O$ , по брутто-реакции



равновесный потенциал которой при  $C_{OH^-} = 0,1$  М и 298 К составляет 0,410 В.

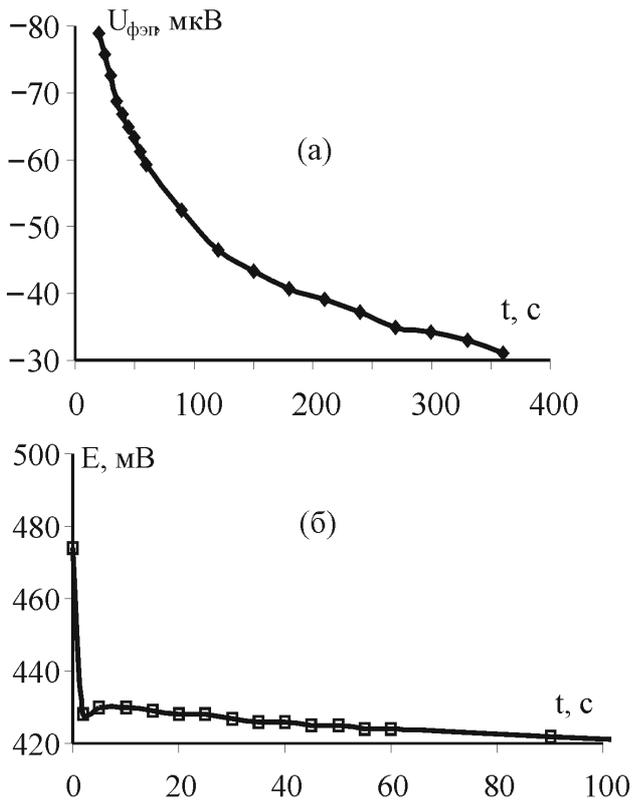
Прослеживается заметное увеличение анодных и катодных токов на II цикле поляризации. Наблюдаемый эффект можно связать как с ростом истинной площади поверхности электрода из-за промежуточного восстановления  $Ag_2O$  с образованием нанокристаллов серебра, соразмерных с толщиной исходного оксида, так и с увеличением электрокаталитической активности таких кристаллов в реакции (2). Измерение импеданса показало, что его омическая составляющая при переходе от первого цикла поляризации ко второму почти не изменяется, тогда как изменения емкости межфазной границы достаточно замет-

ны. Характерно, что отношение емкости после завершения II цикла поляризации ( $C^{II}$ ) к соответствующему значению после окончания I цикла ( $C^I$ ) почти совпадают по величине с соответствующими отношениями токов на анодном и катодном участках вольтамперограмм (табл. 2). То же относится и к пропущенным зарядам в анодной и катодный периоды получения  $i, E$ -зависимостей.

Таблица 2  
Отношение ёмкости электрода, тока и заряда по завершению I и II циклов поляризации

| $C^{II}/C^I$ | $I_a^{II}/I_a^I$ | $I_k^{II}/I_k^I$ | $Q_a^{II}/Q_a^I$ | $Q_k^{II}/Q_k^I$ |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1,47         | 1,50             | 1,40             | 1,43             | 1,45             |

Поскольку ни область потенциалов формирования оксида, ни его природа при повторном снятии вольтамперограммы не изменились, то эффект возрастания  $I_a$  и  $I_k$ , а значит и  $Q_a$  с  $Q_k$  скорее всего связан именно с увеличением поверхности электрода. Этот вывод вполне согласуется и с данными [29], полученными в ходе циклирования потенциала в системе  $Ag(111)|OH^-, H_2O$ . Кроме того, даже при существенном увеличении электрокаталитической активности поверхности

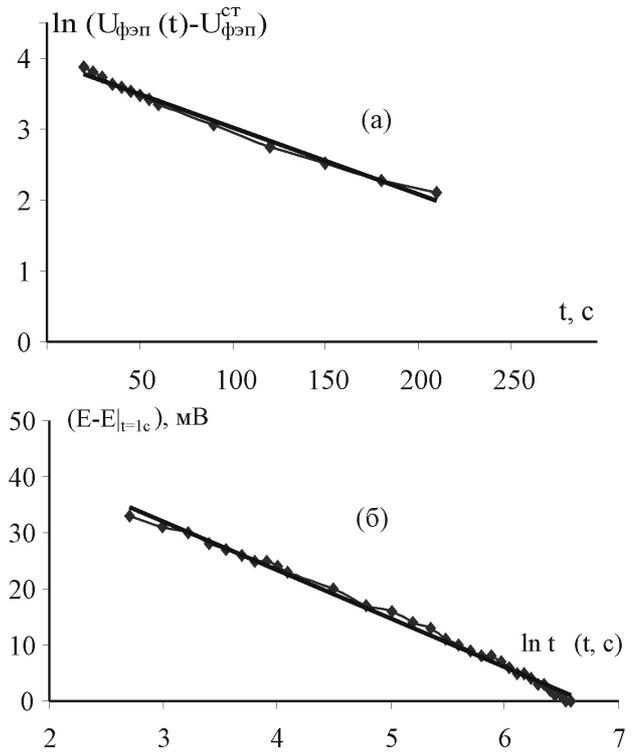


**Рис. 4.** *a* — Изменение сигнала ФЭП во времени для пленки  $Ag_2O$ , полученной при  $E = 0,480$  В на I цикле поляризации после пропуска заряда  $5$  мКл/см<sup>2</sup>; *б* — спад потенциала электрода после отключения тока

ультрамалых кристаллов серебра рост анодного тока скорее всего не сопровождался бы соответствующим увеличением катодного, т.к. кинетика процессов образования и восстановления  $Ag_2O$  различна.

Пример изменения амплитуды сигнала ФЭП во времени после потенциостатического формирования  $Ag_2O$  и отключения поляризующего тока дан на рис. 4а. Аналогичную форму имеют  $U_{фэп}$ ,  $t$ -зависимости, полученные и при иных потенциалах, а также на II цикле образования  $Ag_2O$ . Согласно [1] отрицательный знак сигнала ФЭП показывает, что оксид  $Ag_2O$  толщиной  $16$  нм характеризуется  $n$ -типом проводимости, обладая некоторым избытком металла в сравнении с кислородом. При  $t \geq 600$  с сигнал ФЭП выходит на квазистационарный уровень  $E_{фэп}^{ст}$  (на рис. 4а не показано). Заметим, что от исходно подготовленной к опыту поверхности серебра фотоотклик не регистрируется.

Значительная часть  $U_{фэп}$ ,  $t$ -зависимости вполне удовлетворительно, с коэффициентом корреля-



**Рис. 5.** Линеаризация  $U_{фэп}$ ,  $t$ - (*a*) и  $E$ ,  $t$ - (*б*) зависимостей после прекращения поляризации  $Ag$ -электрода в  $0,1$  М КОН при  $0,480$  В

ции  $\sim 0,99$ , линеаризуется (рис. 5а) в координатах, отвечающих формально-кинетическому уравнению необратимой реакции I порядка:

$$\ln[U_{фэп}(t) - U_{фэп}^{ст}] = \ln[U_{фэп}(0) - U_{фэп}^{ст}] - kt. \quad (3)$$

Здесь  $U_{фэп}(0)$  — амплитуда сигнала на момент отключения потенциостата и прекращения образования оксида, а  $k$  — константа скорости, отражающая характеристичное время реакции  $\tau = k^{-1}$ . В настоящий момент неясно, какой именно физико-химический процесс обеспечивает реализацию установленного закона спада ФЭП-сигнала. Едва ли речь идет о кинетике захвата электрона акцепторным центром, описываемой экспоненциальным законом, т.к. характеристичные времена этого процесса в оксидах обычно не превышает микросекунд [30, 31]. Тем не менее, в [32] отмечено, что при определенных условиях, зависящих от конкретного механизма рекомбинации, значения  $\tau$ , имеющие смысл среднего времени жизни носителей, могут быть достаточно велики.

Мало вероятным представляется и диффузионно-миграционный контроль процесса релаксации объемного заряда, т.к. какие-либо варианты параболического закона спада  $U_{\text{фзп}}$  не выявлены.

В связи с обсуждаемой проблемой следует иметь в виду, что снижение ФЭП сопровождается спадом также потенциала электрода  $E$  после отключения тока (рис. 4б). Однако характер  $U_{\text{фзп}}$ ,  $t$ - и  $E$ ,  $t$ -зависимостей совершенно разный. В том интервале времени, где имеет место линейаризация транзиента ФЭП, снижение  $E$  (рис. 5б) описывается иным формально-кинетическим законом:

$$E(t) = E|_{t=1c} - \text{const} \cdot \ln t \quad (4)$$

Всё это позволяет считать, что нестационарность  $U_{\text{фзп}}$  и  $E$  обусловлены принципиально разными физико-химическими процессами, напрямую не связанными друг с другом, хотя косвенное влияние и не исключено. Можно предположить, к примеру, что достаточно медленное снижение амплитуды ФЭП-сигнала во времени обусловлено утончением пленки оксида за счет его саморастворения или частичного электровосстановления в ходе релаксации электродного потенциала в область более отрицательных значений, тогда как перераспределение носителей заряда в самом оксиде осуществляется очень быстро. Если утончение оксида происходит в соответствии с кинетическим уравнением  $dL/dt = -kL$ , то этому процессу, с учетом (1), также будет отвечать экспоненциальный закон спада ФЭП, но лишь при условии, что пленка оксида является достаточно тонкой, т.е.  $L \ll L_D$ .

Характер изменения  $U_{\text{фзп}}(0)$  и  $k^{-1}$  с потенциалом образования оксида  $\text{Ag(I)}$  отражен на рис. 6. Видно, что значения обоих параметров незначительно, причем антибатно меняются с  $E$ , проходя через слабо выраженный максимум или минимум при  $E = 0,490$  В. Этот результат согласуется с выводом [18, 20, 21, 33, 34] о том, что оксид, формирующийся при потенциале анодного пика, является максимально стехиометричным, а потому находится в состоянии, близком к донорно-акцепторной компенсации, когда различие между  $N_{\text{д}^+}$  и  $N_{\text{а}^-}$  минимально. Причины, по которым скорость релаксации фотополяризации в таком оксиде максимальна, ещё предстоит установить.

Если потенциал образования оксида  $E \geq 0,490$  В, то переход от I к II циклу поляризации практически не сказывается на форме  $U_{\text{фзп}}$ ,  $t$ - и  $k^{-1}$ ,  $t$ -зависимостей, да и по величине измеренные в

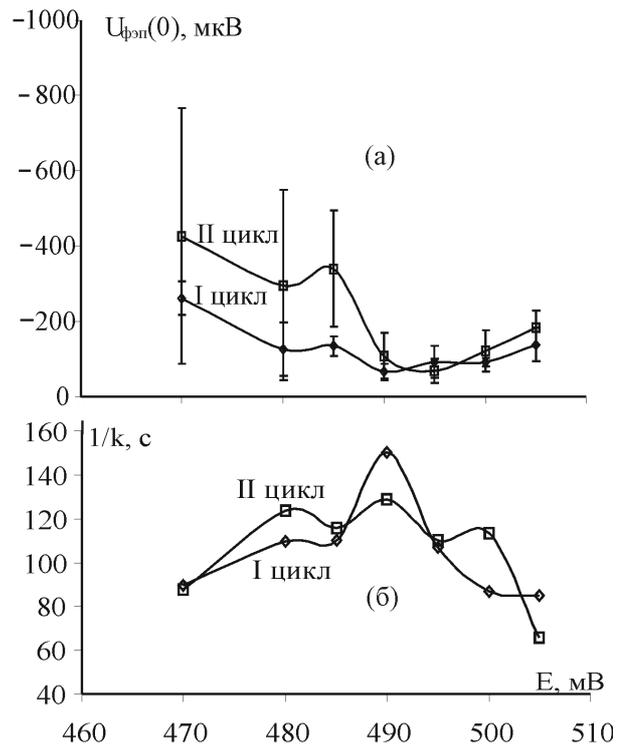


Рис. 6. а — Влияние потенциала образования  $\text{Ag}_2\text{O}$  на амплитуду ФЭП в момент отключения тока; б — характеристическое время процесса релаксации ФЭП

разных циклах параметры совпадают в пределах доверительного интервала. Фактически это значит, что оксиды  $\text{Ag(I)}$ , анодно выращенные при данных условиях на механически зачищенном массивном серебре и его нанокристаллах, не различаются по структурным особенностям и степени нестехиометрии. В то же время структурное состояние и дефектность поверхности обеих подложек, несомненно различно.

На качественном уровне весьма слабое, но отчетливое влияние каких-то структурных дефектов поверхности серебра в электронном строении оксида  $\text{Ag(I)}$  удастся выявить, лишь когда он получен при  $E < 0,490$  В. В этом случае значения  $U_{\text{фзп}}(0)$  в пленке  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученной при повторной поляризации серебра оказались немного выше, что указывает на формирование более упорядоченной полупроводниковой структуры. Показательно, что данное различие не связано с увеличением истинной поверхности электрода, приводящим к фактическому снижению плотности оптической мощности УФ-излучения на электроде. Результатом такого снижения было бы некоторое падение фототока, а следовательно и

фотопотенциала, тогда как на опыте наблюдается как раз обратное. Поэтому можно полагать, что в формировании электронной структуры оксида Ag(I) *n*-типа более важным является не столько количество и природа возникающих при зачистке дефектов подложки, сколько размер (возможно и форма) образующихся в процессе электровосстановления нанокристаллов серебра.

### ВЫВОДЫ

1. Создана относительно несложная установка для проведения фотоэлектрохимических исследований в режимах спектроскопии фотопотенциала и фототока. Её особенностью является: использование светоизлучающих диодов с монохроматическим излучением в диапазоне 385—630 нм; отсутствие систем механической модуляции светового потока и охлаждения излучателя; простота изменения в широких пределах длительности и частоты повторения прямоугольных импульсов света, а также интенсивности излучения; пониженный уровень шумовой компоненты сигнала фотоотклика с его последующим накоплением и цифровой обработкой.

2. Рост токов образования и восстановления Ag<sub>2</sub>O при повторной поляризации Ag-электрода (без его извлечения из раствора и зачистки) обусловлен изменением степени шероховатости поверхности за счет появления на ней нанокристаллов серебра.

3. Оксид Ag(I) толщиной ~16 нм, образующийся в области потенциалов 0,470 ÷ 0,505 В в деаэрированном 0,1 М растворе КОН на поликристаллическом серебре при 298 К, является структурно-разупорядоченным, представляя полупроводник *n*-типа. Степень разупорядочивания оксида слабо меняется с потенциалом его образования, достигая минимума при  $E = 0,490$  В, что примерно соответствует положению анодного пика тока на вольтамперограмме.

4. Оксид Ag(I), полученный во II цикле анодной поляризации на кристаллах серебра (являющихся продуктом восстановления пленки Ag<sub>2</sub>O), несколько более структурно разупорядочен, чем образующийся в I цикле на механически зачищенной поверхности электрода, но лишь при условии, что потенциал формирования  $\leq 0,490$  В. Если пленка Ag<sub>2</sub>O формируется при более высоких потенциалах, микроструктурные особенности состояния подложки в электронном строении оксида Ag(I) не проявляются.

5. Установлен экспоненциальный закон спада во времени сигнала фотоэлектрической поляризации в оксиде Ag(I) после прекращения процесса его потенциостатического роста, тогда как снижение бестокового электродного потенциала происходит в соответствии с логарифмическим законом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: ВГУ. 1988. 208 с.
2. Введенский А.В., Маршаков И.К., Сторожженко В.Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459—472.
3. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 554—565.
4. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 3. С. 257—270.
5. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298—307.
6. Щелбыкина Г.Е., Морозова Н.Б., Введенский А.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 440—449.
7. Морозова Н.Б., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 3. С. 247—254.
8. Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
9. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
10. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // Corrosion Sci. 2003. V. 45. P. 2391—2413.
11. Грушевская С.Н., Кузнецова Т.А., Введенский А.В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 613—623.
12. Камкин А.Н., Буханько Н.Г., Давыдов А.Д., Казаков Е.Ф. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 5. С. 600—613.
13. Камкин А.Н. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 1. С. 70—76.
14. Камкин А.Н., Гуо Динг-Цу, Давыдов А.Д. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 72—78.
15. Cho E.A., Kwen H.S., Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 1661—1668.
16. Piazza S., Santamaria M., Sunseri C., DiQuarto F. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 1105—1114.
17. Assaf F.H., Zaky M.A., Abd El-Rehim S.S. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 187. P. 18—27.
18. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Итоги науки и техники М., ВИНТИ. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 7. С. 111—158.

19. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 5. С. 610—613.
20. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 5. С. 524—531.
21. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Сб. «Новые методы исследования коррозии металлов». М., Наука. 1973. С. 35—46.
22. *Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3157—3160.
23. *Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3161—3164.
24. *Зимин П.А., Зимица Т.Ю.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 557—560.
25. *Cascalheira A.C., Abrantes L.M.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 5023—5028.
26. *Мазин В.М., Евстеева Ю.Е., Плесков Ю.В., Варнин В.П., Теренецкая И.Г., Лаптев В.А.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 6. С. 655—661.
27. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 652—659.
28. Оптоэлектроника. Физические основы, приборы и устройства / Под ред. Ю.М. Носова. М.: Наука. 1978. 493 с.
29. *Kinze J., Strehblow H.H., Staikov G.* // Electrochem. Commun. 2004. V. 6. P. 132—137.
30. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G. Ya., Belinski V.N.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161—163.
31. *J.R.Durrant* // J. Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 2002. 148. P. 5—10.
32. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М., Наука. 1983. 212 с.
33. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 410—415.
34. *Галушко В.П., Оше Е.К., Инютина Т.Ю., Родяк Ю.П., Завгородняя Е.Ф.* // Укр. хим. журнал. 1976. Т. 425. С. 594—597.