

УДК 544.653.2

ОКСИД СЕРЕБРА(I) НА СПЛАВАХ СЕРЕБРА С ЦИНКОМ: АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА

© 2019 г. М. М. Муртазин^а, М. Ю. Нестерова^а, С. Н. Грушевская^а*, А. В. Введенский^а

^аВоронежский государственный университет
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: sg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 23.11.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 29.01.2019 г.

Анодное формирование и свойства оксида Ag(I) на сплавах системы Ag–Zn с атомной долей цинка от 5 до 30 ат. % в деаэрированном 0.1 М КОН исследованы методом циклической вольтамперометрии с привлечением фотоэлектрохимических измерений. Фазовый состав сплавов подтвержден результатами рентгеновской дифрактометрии; морфология поверхности изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа. Установлено, что оксид Ag(I), анодно сформированный на сплавах серебра с цинком, характеризуется *n*-типом проводимости и преобладанием донорных дефектов. По мере увеличения содержания цинка в сплаве концентрация донорных дефектов в оксиде Ag(I) растет, что приводит к снижению максимального фототока и ширины области пространственного заряда. Размер частиц оксида Ag(I) уменьшается, а плотность их распределения по поверхности увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве.

Ключевые слова: серебряно-цинковые сплавы, оксид серебра, анодное окисление, фототок, фотопотенциал

DOI: 10.1134/S0424857019070089

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое поведение серебра и цинка в щелочных растворах интенсивно изучается в течение многих десятилетий, что обусловлено не только их использованием в первичных источниках тока, но и необходимостью решения фундаментальных проблем анодного растворения и коррозии. Действительно, появление на поверхности металлов и сплавов труднорастворимых продуктов окисления определяет возможность их практического применения. На чистых металлах такими продуктами являются прежде всего их оксидные или гидроксидные пленки [1–4]; на гомогенных сплавах состав и строение продуктов окисления усложняется [5–7]. Так, при окислении бинарного А,В-сплава обычно образуется оксидная пленка, состоящая из твердого раствора типа (АВ)О [6]. Однако соотношение компонентов А и В в оксидной пленке, как правило, отличается от их исходного соотношения в сплаве и зависит от многих факторов: сродства металлов к кислороду, коррозионной устойчивости и взаимной растворимости их оксидов, скорости диффузии в системе металл-оксид, а также способности к сегрегации компонентов А и В на определенной

глубине как в фазе самого сплава, так и в оксидной пленке.

Кинетические исследования в этой ситуации затруднены необходимостью расчета парциальных токов окисления компонентов сплава. Кроме того, учитывая возможность селективного растворения (СР) сплавов, можно ожидать существенных изменений в химическом составе и энергетическом состоянии их поверхностной зоны. Как правило, в ходе СР она обогащается электроположительным компонентом, а также точечными структурными дефектами, прежде всего, вакансиями, концентрация которых заметно превышает равновесную [7–10]. Данное обстоятельство не может не отразиться в кинетике последующего анодного фазообразования, по крайней мере, на его начальном этапе.

Предполагается, что выявление подобного рода зависимостей позволит сделать заключение о преобладающем маршруте анодного формирования оксида, а именно — прямое электрохимическое окисление или растворение/обратное осаждение. Единое мнение по этому принципиальному вопросу все еще не сформировано [11], поскольку с термодинамической точки зрения

указанные маршруты неразличимы. Однако наличие зависимости кинетических особенностей анодного фазообразования, а также свойств оксидных слоев от структурно-химического состояния металлической подложки косвенно указывает на преобладание прямого электрохимического окисления.

Одной из модельных систем, удобных для установления таких закономерностей, являются гомогенные сплавы серебра с цинком, содержащие до 30 ат. % Zn (α -фаза), поскольку закономерности их СР неплохо изучены [7–10]. Достаточно много работ посвящено и вопросам анодного формирования оксидных слоев как на серебре [11–15], так и на цинке [16–21].

Свойства самих оксидов данных металлов интенсивно изучаются в связи с развитием технологий получения новых материалов с заданным набором функциональных свойств. Так, оксид Ag(I) используется при создании прозрачных электродов и антибликовых покрытий в инфракрасной и видимой области поглощения света в технологиях получения электрических, оптических и магнитооптических накопителей данных [22–24]. Оксиды Ag₂O и AgO привлекают внимание и как материалы для изготовления солнечных элементов и фотовольтаических устройств благодаря их нетоксичности и оптимальным значениям ширины запрещенной зоны (~1.5 эВ) [25]. Кроме того, наночастицы оксида серебра Ag₂O применяются в качестве катализаторов [26], а в [27] обнаружена высокая фотокаталитическая активность редокс-пары Ag₂O/AgO в отношении реакции выделения кислорода. Таким образом, катализаторы на основе серебра и его оксидов могут рассматриваться как перспективные материалы для фотокаталитического разложения воды [28].

Направление исследований последних лет связано с синтезом композитов на основе графена, где равномерно распределены и стабилизированы наночастицы металла [29, 30]. Такие материалы находят широкое применение не только в электрокатализе, но и в других областях прикладной электрохимии, например, при создании проводящих нанопленок, суперконденсаторов и наносенсоров [31–33]. Зачастую наночастицы металла подвергаются окислению с образованием оксидов или гидроксидов, свойства которых определяют возможности дальнейшего использования композитов. В частности, показано [34], что эффективным ферментативным сенсором для обнаружения глюкозы может служить композит на основе углеродной матрицы, в которой распределены наночастицы серебра, покрытые тонкой пленкой оксида Ag(I).

Новый виток научных исследований, посвященных свойствам оксида цинка, вызван прогрессом в синтезе наноструктур и гетеросоедине-

ний на его основе [35]. Свойства оксида цинка могут быть существенно модифицированы путем добавления других металлов. Например, присутствие ионов серебра не только смещает пик области поглощения оксида цинка от 370 до 450 нм, но и значительно увеличивает его фотокаталитическую активность [36].

Широкое применение находят функциональные материалы, в которых совместно присутствуют именно серебро, цинк и/или их оксиды. Помимо индустрии токогенерирующих устройств, такие материалы используются в медицинской биохимии в качестве сенсоров [37] и антибактериальных материалов для имплантов [38–41]. В частности, наногетероструктуры ZnO–Ag рассматриваются как перспективные материалы для производства низкотемпературных газовых сенсоров благодаря синергическому эффекту цинка и серебра на границе раздела, а также по ряду других причин, среди которых: экологическая безопасность, высокая подвижность электронов проводимости, доступность оксида цинка и относительная дешевизна серебра в сочетании с его высокой каталитической активностью [42, 43]. Немаловажно, что при освещении регистрируется весьма высокая фотокаталитическая активность этих материалов [44–47], обусловленная эффективным разделением генерируемых светом электронно-дырочных пар вследствие возникновения барьера Шоттки [48].

Область применения полупроводниковых материалов прежде всего определяется их свойствами. Электрохимический способ относится к наиболее контролируемым способам получения материалов с заданными свойствами. В данной работе в качестве одного из возможных методов управления свойствами оксидной фазы предлагается анодное окисление в щелочной среде гомогенных сплавов Ag–Zn с различной объемной концентрацией цинка.

Мониторинг свойств получаемых покрытий обычно осуществляется *ex situ* методами, которые при своей достаточно высокой информативности, тем не менее, не вполне отвечают реальным условиям роста. В этом плане гораздо более ценны *in situ* методы, важное место среди которых занимают фотоэлектрохимические измерения, в частности спектроскопия фототока (i_{ph}) и фотопотенциала (E_{ph}). Уже сам факт появления фототока или фотопотенциала свидетельствует о возникновении на металлической поверхности полупроводниковой фазы. Полярность i_{ph} и E_{ph} указывает на тип проводимости, а их амплитуда позволяет рассчитать ряд важных структурно-зависимых параметров полученных оксидных пленок [49–51].

Цель работы – определить закономерности анодного окисления сплавов системы Ag–Zn

Таблица 1. Концентрация цинка X_{Zn} в сплавах Ag–Zn по результатам энергодисперсионного анализа, параметр решетки сплавов a и размеры кристаллитов d по данным рентгеновской дифрактометрии

Сплав	X_{Zn} , ат. %	a , нм	d , Å
Ag5Zn	5.07 ± 0.62	0.408 0.4076919*	328
Ag10Zn	10.23 ± 0.66	0.407	276
Ag15Zn	14.97 ± 0.72	0.406 0.4058381*	247
Ag20Zn	20.54 ± 0.75	0.405	222
Ag30Zn	29.40 ± 0.82	0.403 0.4029623*	204

*Значения параметра решетки a (нм) сплавов Zn–Ag по данным [54].

(α -фаза) в щелочном растворе и установить характер зависимости свойств анодно сформированных оксидов серебра от состава сплава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гомогенные поликристаллические сплавы для изготовления рабочих электродов получены термическим сплавлением серебра и цинка (чистота обоих металлов не менее 99.99 мас. %) в течение не менее двух часов при 1000°C с последующим охлаждением в печи. Расчетная концентрация цинка X_{Zn} в исследуемых сплавах составляла 5, 10, 15, 20 и 30 ат. %; соответствующие электроды обозначены как Ag5Zn, Ag10Zn, Ag15Zn, Ag20Zn и Ag30Zn. Фазовый состав сплавов определен при помощи рентгеновского дифрактометра Empyrean B.V. (PANalytica, Нидерланды) с медным анодом; длина волны $K\alpha_1$ -излучения 1.54060 \AA . Сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LV, совмещенный с системой микроанализа INCA Energy 250 (JEOL, Япония), применен для изучения морфологии поверхности образцов и подтверждения их химического состава (табл. 1).

Стационарные рабочие электроды цилиндрической формы, изготовленные из исследуемых сплавов, армированы в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы. Геометрическая площадь (S) рабочей поверхности для различных электродов составляла $0.40\text{--}0.50 \text{ см}^2$. Электрод сравнения – хлоридсеребряный с потенциалом 0.208 В^1 , вспомогательный – платина.

Электрохимические исследования выполнены на компьютеризированном потенциостатическом комплексе IPC-Compact в стандартной трехэлектродной ячейке в растворе 0.1 М КОН (“х. ч.”), приготовленном на бидистиллированной воде и деаэрированном барботажем х. ч. аргона.

¹ Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Подготовка рабочей поверхности к эксперименту включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм , финишную полировку на замше и обезжиривание изопропиловым спиртом. Для стандартизации состояния поверхности рабочего электрода после механической подготовки осуществлялась его катодная поляризация в течение 300 с при потенциале $E_c = -1.10 \text{ В}$. В потенциодинамических исследованиях потенциал менялся со скоростью 10 мВ/с от катодного E_c до анодного E_a с последующим изменением направления сканирования. Значение E_a составляло 0.80 и 1.00 В при определении закономерностей анодного роста оксидов Ag(I) и Ag(II) соответственно. Потенциостатическое формирование оксидов Ag(I) определенной толщины, контролируемой по пропущенному электрическому заряду, проводилось при потенциалах максимумов на вольтамперограммах сплавов.

Фотоэлектрохимические эксперименты выполнены в ячейке из оргстекла, оснащенной дополнительным платиновым электродом для измерения фотопотенциала. В дно ячейки вклеена кварцевая пластина толщиной 1 мм , пронизываемая для УФ-облучения рабочего электрода. В качестве источника импульсного освещения применялся сверхяркий квазимонохроматический светодиод LIGITEK с длиной волны $\lambda = 470 \text{ нм}$. Плотность светового потока Φ_0 (в расчете на единицу геометрической площади электрода) составила $1.65 \times 10^{-14} \text{ фотон с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Все электроды находились в одном отсеке, защищенном металлическим заземленным экраном от электромагнитных помех. Электродом сравнения служил оксидсеребряный электрод с потенциалом 0.430 В , приготовленный путем электрохимического окисления серебра в аэрированном 0.1 М КОН в течение 20 мин при $I = 5 \text{ мА}$.

Измерения фототока и фотопотенциала выполнены при помощи потенциостата Compact Photo Edition, который характеризуется диапазо-

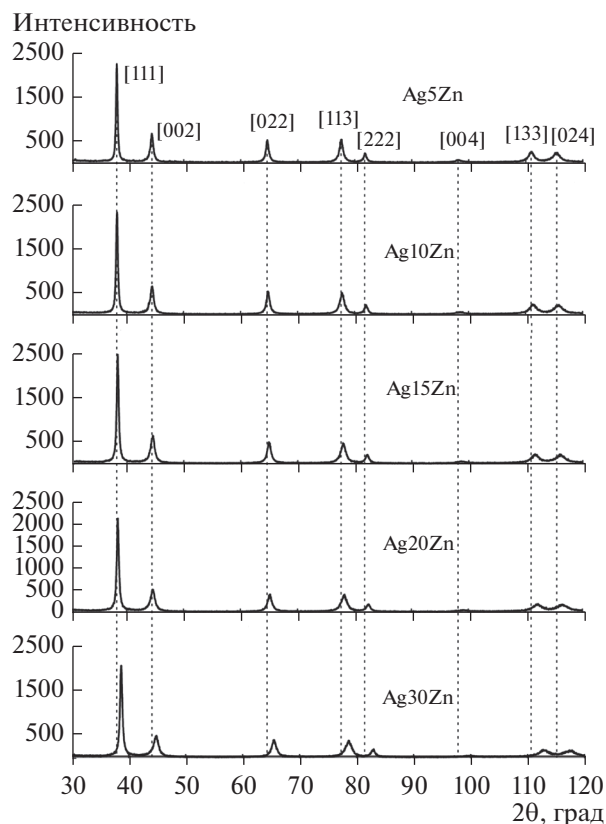


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Ag–Zn.

ном 5–1200 нА по фототоку и 0.5–1500 мкВ по фотопотенциалу. Анодную поляризацию с синхронной регистрацией тока поляризации и фототока проводили в течение 30 мин. Измерения фотопотенциала начинали непосредственно после отключения потенциостатической поляризации и продолжали в течение 30 мин. Плотности тока и фототока рассчитаны на единицу геометрической поверхности электрода.

Таблица 2. Равновесный электродный потенциал образования оксида Ag(I) E^{eq} на серебре и сплавах Ag–Zn, потенциал E_{A1} и плотность тока i_{A1} максимума A1

Электрод	E^{eq} , В	E_{A1} , В	i_{A1} , мА/см ²
Ag	0.407	0.56	0.83
Ag5Zn	0.409	0.55	1.44
Ag10Zn	0.410	0.53	1.25
Ag15Zn	0.412	0.51	1.42
Ag20Zn	0.413	0.49	1.30
Ag30Zn	0.417	0.47	1.48

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

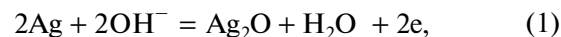
Рентгеноструктурные исследования

Результаты рентгеновской дифрактометрии сплавов Ag–Zn представлены на рис. 1. По количеству, положению и интенсивности пиков полученные дифрактограммы схожи с дифрактограммой серебра (Crystallography Open Database, No. 1100136). Данный факт позволяет заключить, что фазовый состав Zn,Ag-сплавов с концентрацией цинка до 30 ат. % представлен α -фазой в полном соответствии с фазовой диаграммой [52]. Пиков, соответствующих β - или γ -фазам, на дифрактограммах сплавов не обнаружено. Отметим, что и при механическом сплавлении серебра с цинком устойчиво существует и надежно идентифицируется именно α -фаза независимо от наличия последующего этапа их термической обработки [53].

По мере увеличения X_{Zn} максимумы на дифрактограммах (рис. 1) смещаются вправо, что обусловлено, как правило, изменением размера элементарной ячейки в соответствии с правилом Вегарда. С использованием условия Вульфа–Брэгга рассчитаны межплоскостные расстояния и постоянная решетки a . Последняя незначительно снижается с ростом содержания цинка в сплаве (табл. 1), что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии, полученными в [54]. Уменьшение рассчитанного из полуширины пиков диаметра кристаллитов d с увеличением X_{Zn} выражено более ярко (табл. 1).

Вольтамперометрия сплавов системы Ag–Zn

Согласно [11–14], основным устойчивым продуктом первой стадии окисления серебра в щелочной среде является Ag_2O , образующийся по brutto-реакции:



равновесный потенциал которой при 298 К составляет [55]:

$$E_{Ag_2O/Ag,OH^-}^{eq} = 0.342 - 0.059 \lg(a_{OH^-} a_{Ag}). \quad (2)$$

Если $a_{Ag} = 1$, то в водном растворе 0.1 М КОН $E_{Ag_2O/Ag,OH^-}^{eq} = 0.407$ В. Однако при переходе к сплавам термодинамическая активность серебра уже меньше единицы, что ведет к повышению равновесного потенциала формирования оксида Ag(I). Результаты расчетов по (2) в предположении $a_{Ag} \approx X_{Ag}$ демонстрируют незначительное повышение $E_{Ag_2O/Ag,OH^-}^{eq}$ с увеличением концентрации цинка в сплаве (табл. 2).

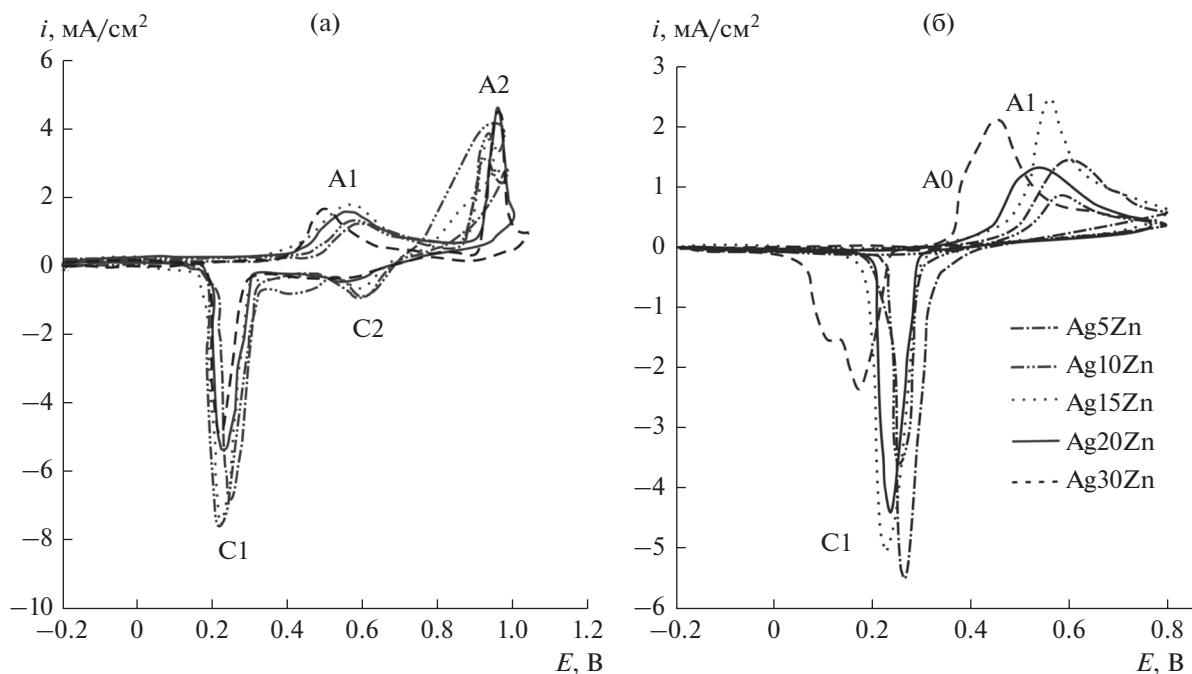
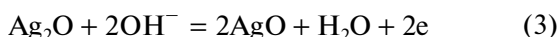


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы сплавов Ag–Zn в 0.1 М КОН, полученные в широкой области потенциалов (а) и в области, ограниченной потенциалами формирования оксида Ag(I) (б).

Вторая стадия окисления серебра включает образование оксида Ag(II):



и характеризуется уже более высоким равновесным потенциалом, не зависящим от термодинамической активности серебра [55]:

$$E_{\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{eq}} = 0.604 - 0.059 \lg a_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

Основные закономерности анодного поведения цинка в щелочах установлены в [16–20]. В широкой области потенциалов цинк находится в пассивном состоянии, обусловленном формированием гидроксида цинка по брутто-реакции:



равновесный потенциал которой определяется уравнением [55]:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}, \text{OH}^-}^{\text{eq}} &= \\ &= -1.246 - 0.059 \lg a_{\text{OH}^-} - 0.030 \lg a_{\text{Zn}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку в 0.1 М КОН равновесный потенциал образования гидроксида цинка на цинке составляет -1.179 В, то можно полагать, что при потенциалах анодного формирования оксида Ag(I) на поверхности сплавов Ag–Zn присутствует гидроксид цинка, либо продукт его дегидратации – оксид цинка ZnO. Однако как сам цинк, так и труднорастворимые продукты его окисления – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO – способны химически раство-

ряться в щелочах с образованием гидроксокомплексов [16–21]. Толщина пленки зависит от потенциала, концентрации цинка в исходном сплаве и растворе.

Экспериментальные данные по составу пленок, анодно сформированных в щелочной среде на сплавах Ag–Zn, в литературе не обнаружены. Известно [56], что при термическом окислении таких сплавов с концентрацией цинка 36.35 ат. % на поверхности присутствует лишь оксид цинка.

Для определения потенциалов оксидообразования на сплавах Ag–Zn (α -фаза) проведена серия потенциодинамических исследований в деаэрированном 0.1 М КОН. Вольтамперограммы, полученные в широком диапазоне потенциалов, характеризуются наличием двух анодных максимумов A1 и A2 (рис. 2а); на катодной ветви им отвечают два катодных пика C1 и C2. Опираясь на данные [11–15] и учитывая равновесные потенциалы реакций (3) и (5), можно заключить, что анодные максимумы отвечают формированию оксидов Ag(I) и Ag(II), а катодные – их восстановлению. По мере роста содержания цинка в сплаве потенциал пика A1 смещается влево. Для пика A2 четкой зависимости от концентрации цинка не наблюдается, поскольку рост AgO реализуется на подслое из Ag_2O . Положение катодных максимумов тока меняется несистематично.

Исследование процессов образования и восстановления оксида Ag(I) возможно при уменьшении потенциала реверса до такого значения,

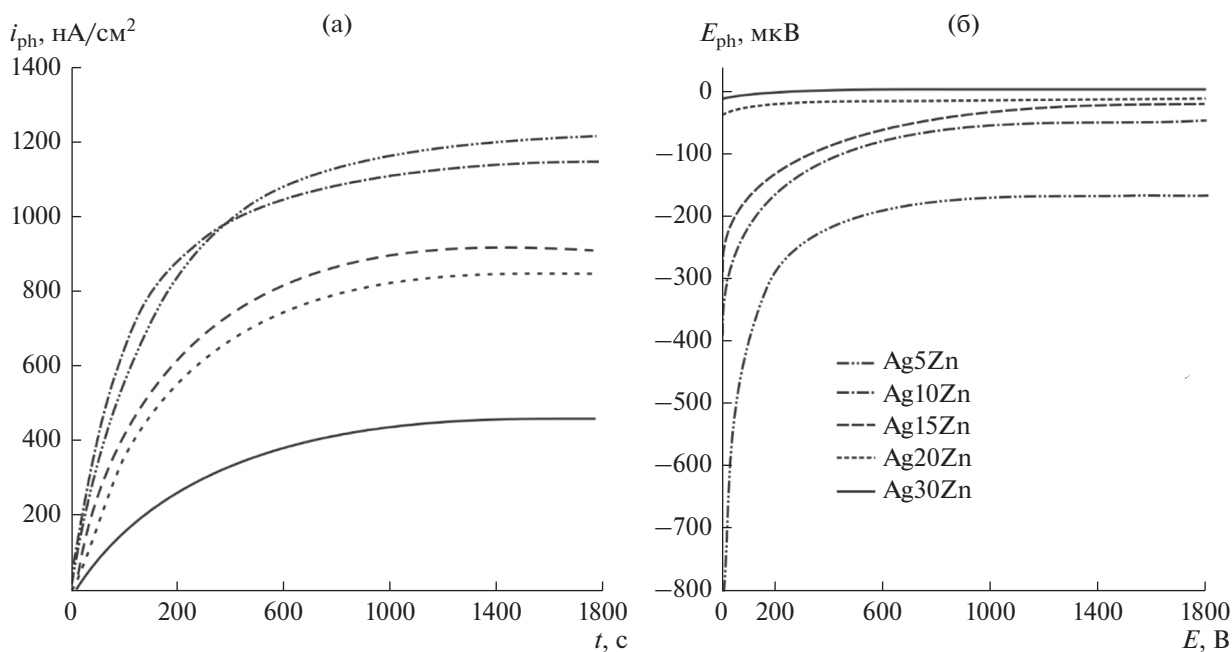


Рис. 3. Фототок (а) и фотопотенциал (б) на сплавах Ag–Zn в 0.1 М КОН.

которое исключает формирование оксида Ag(II) (рис. 2б). Полученные вольтамперограммы демонстрируют смещение потенциалов анодного А1 и катодного С1 пиков в сторону более отрицательных значений по мере увеличения концентрации цинка в сплаве.

Следует отметить, что направление смещения потенциала анодного максимума не совпадает с направлением смещения равновесного потенциала формирования Ag(I), рассчитанного по уравнению (2) в предположении, что термодинамическая активность серебра в сплаве совпадает с его атомной долей (табл. 2). Экспериментально наблюдаемое уменьшение потенциала пика А1 может быть связано с наличием короткого начального этапа селективного растворения цинка из сплава. Данный процесс приводит к структурному разупорядочиванию поверхностного слоя сплава [7–9], как следствие, к увеличению термодинамической активности серебра в этом слое. Дополнительным, хотя и косвенным свидетельством в пользу данного предположения может служить рост плотности тока в пике А1, наблюдаемый при переходе от серебра к сплавам (табл. 2).

В ряде случаев анодному максимуму А1 предшествует плечо А0 при потенциалах 0.35–0.40 В, появление которого связано, по данным [11–15], с образованием подслоя AgOH, трансформирующегося в оксид Ag(I) по мере роста потенциала. Наиболее четко эта ситуация проявляется на вольтамперограмме сплава Ag30Zn: здесь удается наблюдать расщепление не только анодного, но и катодного пика.

Измерения фототока и фотопотенциала

Почти сразу после включения поляризации при потенциалах формирования оксида Ag(I) на сплавах регистрируется положительный фототок (рис. 3а). Отметим, что сам факт появления фототока свидетельствует о наличии полупроводниковой фазы на поверхности металлической подложки. Положительный знак фототока указывает на *n*-тип проводимости, обусловленный преобладанием донорных дефектов в структуре данной фазы.

По мере накопления заряда и утолщения анодной пленки оксида Ag(I) положительный фототок достаточно быстро возрастает, приближаясь к некоторому стационарному значению. Такая форма зависимости характерна для тонких полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряда (ОПЗ) [57]. Согласно теории, разработанной применительно к таким пленкам в [58, 59], фототок i_{ph} зависит от толщины L линейно, тогда как фотопотенциал E_{ph} – квадратично:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1 - R_{ref})(1 - e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max}(1 - e^{-2\alpha L}) \approx 2\alpha i_{ph}^{max} L, \quad (7)$$

$$E_{ph} \approx -\frac{2kT}{e} \frac{\eta\Phi_0(1 - R)\alpha L^2}{N_D D_n} e^{\frac{E - E_{fb}}{kT}}. \quad (8)$$

Здесь $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; η – внутренний квантовый выход; f – коэффициент,

Таблица 3. Структурные и оптические параметры оксида Ag(I), сформированного при потенциалах максимума Al на сплавах; $\lambda = 470$ нм; $\Phi_0 = 1.65 \times 10^{-14}$ фотон $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$

Сплав	E , В	$i_{\text{ph}}^{\text{max}}$, мкА/см ²	$\eta f (1 - R_{\text{ref}})$	$\alpha \times 10^{-5} \text{см}^{-1}$	W , нм	$N_{\text{D}} \times 10^{-15} \text{см}^{-3}$	L_{D} , нм
Ag5Zn	0.55	2.29	0.081	0.72	321.82	2.07	77.78
Ag10Zn	0.53	2.14	0.083	1.23	186.68	5.59	47.32
Ag15Zn	0.51	1.67	0.063	1.69	135.53	9.54	36.21
Ag20Zn	0.49	0.98	0.036	1.78	129.07	9.35	36.58
Ag30Zn	0.47	0.45	0.019	2.48	92.70	15.87	28.09

учитывающий различие в скоростях рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор; $\Phi_0 = 1.65 \times 10^{-14}$ фотон $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ – плотность падающего светового потока; R_{ref} – коэффициент отражения светового потока от границы оксид/раствор; α – коэффициент поглощения света; L – толщина оксидной пленки; N_{D} – объемная концентрация донорных дефектов; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $T = 298$ К – температура; D_{n} – коэффициент диффузии электронов; E – потенциал формирования оксида; E_{fb} – потенциал плоских зон; $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$ – плотность максимального фототока.

Численная обработка зависимости фототока от толщины пленки оксида Ag(I) с применением (7) обеспечивает получение ряда ее оптических и структурных параметров. Прежде всего путем аппроксимации экспериментальных кривых с применением программы Table Curve найдены значения коэффициента поглощения света и максимального фототока. Далее, учитывая, что толщина пленки L , при которой достигается $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$, отвечает ширине ОПЗ W , на аппроксимирующей i_{ph}/L -кривой зафиксированы соответствующие значения при условии $i_{\text{ph}}(L)/i_{\text{ph}}^{\text{max}} = 0.99$. По уравнению для определения ширины ОПЗ можно рассчитать концентрацию донорных дефектов N_{D} :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{\text{fb}}|}{eN_{\text{D}}}} \quad (9)$$

Здесь $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная; $\epsilon = 11.0$ [60] – диэлектрическая проницаемость Ag_2O ; $E_{\text{fb}} = 0.33$ В [61] – потенциал плоских зон Ag_2O .

При известной концентрации донорных дефектов N_{D} становится возможным расчет еще одного характеристического параметра – расстояния, на котором потенциал электрического поля, созданного носителем электрического заряда в полупроводнике, снижается в e раз, т.е. дебаевской длины экранирования L_{D} :

$$L_{\text{D}} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_{\text{D}}}} \quad (10)$$

Комплекс параметров, полученных по (7), (9), (10) и характеризующих структурные свойства тонких оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах при различных потенциалах оксидообразования, представлен в табл. 3.

Наблюдается уменьшение максимального фототока $i_{\text{ph}}^{\text{max}}$ с увеличением концентрации цинка в сплаве. Скорее всего, это уменьшение обусловлено снижением комплексного параметра $\eta f (1 - R_{\text{ref}})$, объединяющего квантовую эффективность, коэффициент отражения света от границы оксид/раствор и константу скорости реакции с участием дырок на этой же границе.

Показатель поглощения света α и концентрация донорных дефектов N_{D} увеличиваются с ростом концентрации цинка в сплаве, тогда как ширина ОПЗ и дебаевская длина экранирования уменьшаются. Таким образом, можно полагать, что на сплавах Ag–Zn с более высоким содержанием цинка формируются более разупорядоченные оксидные пленки.

Сразу после окончания периода анодного формирования оксида Ag(I) на сплавах Ag–Zn и отключения поляризации рабочего электрода регистрируется отрицательный фотопотенциал, абсолютное значение которого снижается как во времени, так и с ростом X_{Zn} (рис. 3б). Отрицатель-

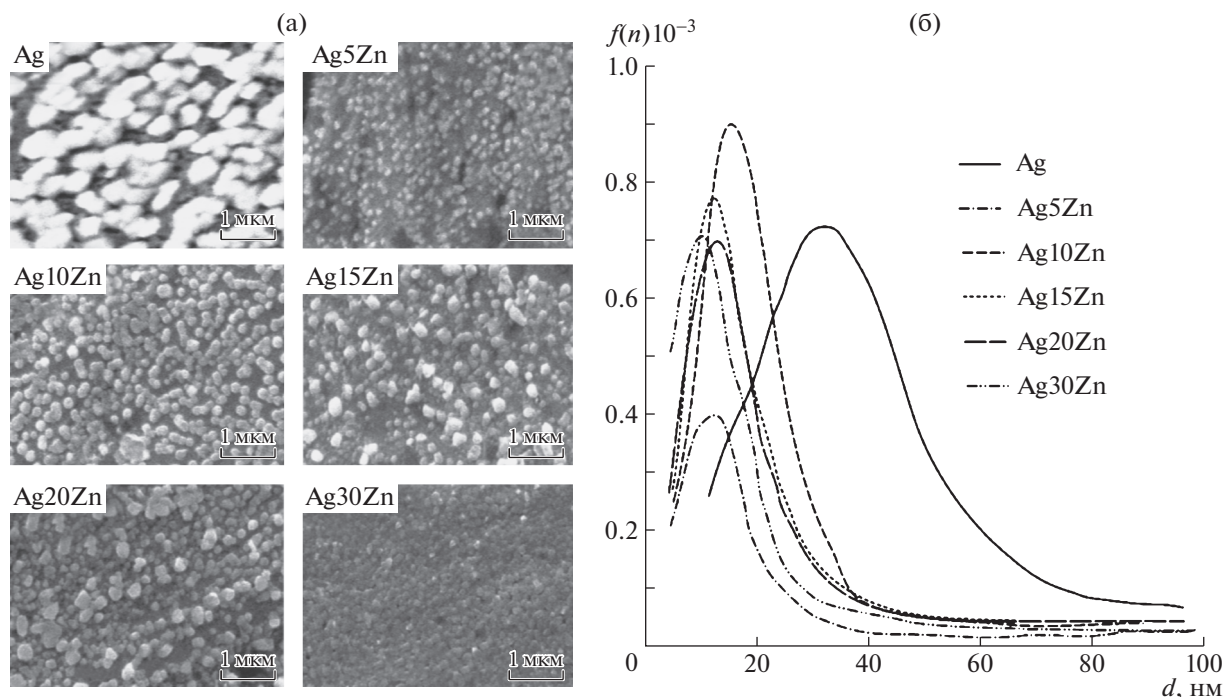


Рис. 4. СЭМ-изображения оксида Ag(I), сформированного на серебре и сплавах Ag–Zn (а), функция распределения частиц оксида Ag(I) по размерам (б).

ный знак фотопотенциала свидетельствует об n -типе проводимости оксидной фазы, что согласуется с результатами измерения фототока.

Если толщина оксидной пленки не превышает области пространственного заряда, то, согласно (8), фотопотенциал оказывается размерно-зависимой величиной, как и фототок. Таким образом, наблюдаемое уменьшение абсолютного значения фотопотенциала со временем, скорее всего связанное с уменьшением толщины оксидной пленки,

Таблица 4. Плотность распределения частиц оксида Ag(I) по поверхности сплавов Ag–Zn

Электрод	P , мкм^{-2}
Ag	13
Ag5Zn	83
Ag10Zn	97
Ag15Zn	110
Ag20Zn	103
Ag30Zn	201

ки, косвенно указывает на возможность ее химического растворения в щелочном растворе.

Морфология оксидных фаз

Информация о морфологических особенностях формирующихся анодных пленок получена по результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Средний размер зерен в оксиде найден путем обработки СЭМ-изображений с помощью программы ImageJ 1.50 I. Распределение частиц по размерам одномодальное (рис. 4б). Диаметр отдельных частиц оксида, сформированных на чистом серебре, составляет около 35 нм. При переходе к сплавам диаметр частиц оксида уменьшается, составляя 10–25 нм. Уменьшение размера частиц оксида согласуется с тенденцией снижения постоянной решетки и размера кристаллитов сплавов по мере увеличения X_{Zn} , зарегистрированной по результатам рентгеновской дифрактометрии. Плотность распределения частиц P (табл. 4) заметно возрастает при переходе от серебра к сплавам Ag–Zn и с ростом X_{Zn} , что косвенно указывает на увеличение поверхностной концентрации активных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анодное окисление гомогенных сплавов Ag–Zn с атомной долей цинка до 30 ат. % включительно (α -фаза) в деаэрированном водном ше-

лочном растворе приводит к формированию на их поверхности адсорбционного слоя AgOH, оксидов Ag(I) и Ag(II).

2. Потенциалы формирования оксида Ag(I) уменьшаются с ростом концентрации цинка в сплаве. При этом плотность тока в максимуме A1 на вольтамперограмме увеличивается, косвенно указывая на наличие короткого начального этапа селективного растворения цинка, приводящего к повышению термодинамической активности серебра на поверхности. Для оксида Ag(II) зависимость потенциалов его формирования, а также плотности тока в максимуме A2 от состава сплава не характерна.

3. Оксид Ag(I), анодно сформированный на сплавах Ag–Zn в щелочной среде, обладает островковой структурой. Плотность распределения анодно сформированного оксида по поверхности электрода повышается с ростом концентрации цинка, а размеры отдельных частиц уменьшаются.

4. Оксид Ag(I), анодно сформированный на серебре и сплавах Ag–Zn, характеризуется *n*-типом проводимости, обусловленным преобладанием донорных дефектов. При переходе от серебра к сплавам и по мере увеличения X_{Zn} концентрация донорных дефектов и коэффициент оптического поглощения в анодно сформированном оксиде повышаются, тогда как значения максимального фототока и фотопотенциала, а также ширины области пространственного заряда и дебаевской длины экранирования снижаются.

5. Зависимость структурно-морфологических характеристик анодно сформированного оксида Ag(I) от концентрации цинка в сплавах системы Ag–Zn позволяет сделать вывод о преобладании прямого маршрута оксидообразования, по крайней мере, на его начальных стадиях, пока толщины оксидной пленки не велика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные исследования проведены с помощью научно-технической базы Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорчеллетти, В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*. Л.: Химия, 1973. 264 с. [Skorchelletti, V.V., *Theoretical bases of corrosion of metals* (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1973. 264 p.]

2. Marcus, P., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, New York: Marcel Dekker, 2002. 729 p.

3. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, New York: Springer, 2010. 583 p.

4. Kaesche, H., *Corrosion of metals*, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 594 p.

5. Тодт, Ф. *Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии*. М.-Л.: Химия, 1966. 847 с. [Tödt, F., Althof, F.-C., *Korrosion und Korrosionsschutz*, Berlin: De Gruyter, 1961. 847 p.]

6. Бенар, Ж. *Окисление металлов. Том 1. Теоретические основы*. М.: Металлургия, 1968. 499 с. [Benar, Zh., *The oxidation of metals. Volume 1. Theoretical bases* (in Russian), Moscow: Metallurgiya, 1968. 499 p.]

7. Маршаков, И.К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1983. 166 с. [Marshakov, I.K., *Thermodynamics and corrosion of alloys* (in Russian), Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta, 1983. 166 p.]

8. 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. 402 с. [Marshakov, I.K., Vvedenskii, A.V., Kondrashin, V.Yu., and Bokov, G.A. *Anodic dissolution and selective corrosion of alloys* (in Russian), Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta, 1988. 402 p.]

9. Козадеров, О.А., Введенский, А.В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2004. 288 с. [Kozaderov, O.A. and Vvedenskii, A.V., *Mass transfer and phase formation in anodic selective dissolution of homogeneous alloys* (in Russian), Voronezh: Izdatel'sko-poligraficheskii tsentr "Nauchnaya kniga", 2004. 288 c.]

10. Vvedenskii, A.V. and Kozaderov, O.A., *Linear Voltammetry of Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Metallic Alloys in Voltammetry: Theory, Types and Applications*, Saito, Y. and Kikuchi, T., Eds, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. p. 363.

11. Liu, H.T., Xia, X., and Guo, Z.P., A novel silver oxide electrode and its charge–discharge performance, *J. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 32, no. 3, p. 275. <https://doi.org/10.1023/A:1015541703258>

12. Lopez, T.M., Vilche, J.R., and Arvia, A.J., The electroformation and electroreduction of anodic films formed on silver in 0.1 M sodium hydroxide in the potential range of the Ag/Ag₂O couple, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, no. 12, p. 207. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80165-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80165-5)

13. Ambrose, J. and Barradas, R.G., The electrochemical formation of Ag₂O in KOH electrolyte, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, no. 11, p. 781. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)80023-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)80023-X)

14. Assaf, F.H., Abd El-Rehim, S.S., and Zaky, A., Cyclic voltammetric behavior of α brass in alkaline media, *Brit. Corr. J.*, 2001, vol. 36, no. 2, p. 143. <https://doi.org/10.1179/000705901101501587>

15. Введенский, А.В., Грушевская, С.Н., Кудряшов, Д.А., Ганжа, С.В. *Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотоэлектрохимические свойства*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2016. 296 с. [Vvedenskii, A.V., Grushevskaya, S.N., Kudryashov, D.A., and Ganzha, S.V., *Thin oxide films on metals and alloys: anodic formation kinetics and photoelectrochemical properties* (in Russian), Voronezh: Izdatel'sko-poligraficheskii tsentr "Nauchnaya kniga", 2016. 296 p.]
16. Hull, M.N., Ellison, J.E., and Toni, J.E., The Anodic Behavior of Zinc Electrodes in Potassium Hydroxide Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 2, p. 192.
<https://doi.org/10.1149/1.2407463>
17. Armstrong, R.D., and Bell, M.F., The active dissolution of zinc in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1974, vol. 55, no. 2, p. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80120-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80120-8)
18. Aurian-Blajeni, B. and Tomkiewicz, M., Passive Zinc Electrodes: Application of the Effective Medium Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, no. 4, p. 869.
<https://doi.org/10.1149/1.2113975>
19. Xiaoge, G.Z., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, New York: Springer, 1996. 474 p.
20. Протасова, И.В., Недобежкина, Л.А. Особенности растворения цинка при анодной поляризации в растворах гидроксида натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. № 1(18). С. 91. [Protasova, I.V. and Nedobezhkina, L.A., Features of zinc dissolution during anodic polarization in sodium hydroxide solutions, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyye granitsy* (in Russian), 2016, no. 1(18), p. 91.]
21. Андрухив, А.И., Бачаев, А.А., Чиянов, А.А., Бандуркин, Д.В. Влияние промежуточных соединений цинка, образующихся при его анодном растворении, на показатели электродных процессов и свойства цинкатных растворов. *Вестн. Нижнегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2013. № 5(1). С. 97. [Andrukiv, A.I., Bachaev, A.A., Chiyarov, A.A., and Bandurkin, D.V., Influence of zinc intermediate compounds formed during its anodic dissolution on the parameters of electrode processes and properties of zinc solutions, *Vestn. Nizhegorod. univer. im. N.I. Lobachevskogo* (in Russian), 2013, no. 5(1), p. 97.]
22. Mehdi, H.E., Hantehzadeh, M.R., and Valedbagi, Sh., Physical Properties of Silver Oxide Thin Film Prepared by DC Magnetron Sputtering: Effect of Oxygen Partial Pressure During Growth, *J. Fusion Energy*, 2013, vol. 32, no. 1, p. 28.
<https://doi.org/10.1007/s10894-012-9509-5>
23. Gao, X.-Y., Wang, S.-Y., Li J., Zheng, Y.-X., Zhang R.-J., Zhou, P., Yang Y.-M., and Chen, L.-Y., Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods, *Thin Solid Films*, 2004, vol. 455–456, p. 438.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.242>
24. Barik, U.K., Srinivasan, S., Nagendra, C.L., and Subrahmanyam, A., Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen, *Thin Solid Films*, 2003, vol. 429, p. 129.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00064-6)
25. Ida, Y., Watase, S., Shinagawa, T., Watanabe, M., Chigane, M., Inaba, M., Nasaka, A., and Izaki, M., Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver (I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid, *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, p. 1254.
<https://doi.org/10.1021/cm702865r>
26. Ferretti, A.M., Ponti, A., and Molteni, G., Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide–alkyne cycloaddition, *Tetrahedron Letters*, 2015, vol. 56, no. 42, p. 5727.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.083>
27. Wei, J., Lei, Y., Jia, H., Cheng, J., Hou, H., and Zheng, Z., Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells, *Dalton Trans.*, 2014, vol.43, no. 29, p. 11333.
<https://doi.org/10.1039/C4DT00827H>
28. Wei, W., Zhao, Q., Dong, J., and Li, J., A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 13, p. 7374.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.096>
29. Owen, C.C. and SonBinh, T.N., Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbonbased materials, *Small*, 2010, vol. 6, no. 6, p. 711.
<https://doi.org/10.1002/smll.200901934>
30. Kazemi, M.S., Fakharian, M., Dabiri, M., and Bazgir, A., Gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide sheets with significantly high catalytic activity for ullmann homocoupling, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, no. 10, p. 5243.
<https://doi.org/10.1039/C3RA45518A>
31. Liu, S., Yan, J., He, G., Zhong, D., Chen, J., Shi, L., Zhou, X., and Jiang, H., Layer-by-layer assembled multilayer films of reduced graphene oxide/gold nanoparticles for the electrochemical detection of dopamine, *Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 672, p. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.03.007>
32. Deng, K-Q., Zhou, J-H., and Li, X-F., Direct electrochemical reduction of graphene oxide and its application to determination of L-tryptophan and L-tyrosine, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, vol. 101, p. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.06.007>
33. Dey, R.S. and Raj, C.R., Development of an amperometric cholesterol biosensor based on graphene-Pt nanoparticle hybrid material, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 49, p. 21427.
<https://doi.org/10.1021/jp105895a>
34. Shahriary, L. and Athawale, A.A., Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2255.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2865-0>
35. Klingshirn, C.F., Meyer, B.K., Waag, A., Hoffmann, A., and Geurts, J., *Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Berlin: Springer, 2010. 374 p.

36. Istomina, O.V., Evstropiev, S.K., Kolobkova, E.V., and Trofimov, A.O., Photolysis of Diazo Dye in Solutions and Films Containing Zinc and Silver Oxides, *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 124, no. 6, p. 774. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060097>
37. Narang, J., Singhal, C., Mathur, A., Sharma, S., and Pundir, C.S., Portable bioactive paper based genosensor incorporated with Zn–Ag nanoblooms for herpes detection at the point-of-care, *Intern. J. Biolog. Macromolecules*, 2018, vol. 107, p. 2559. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.146>
38. Ding, X, Zhang, Y., Ling, J., and Lin, C., Rapid mussel-inspired synthesis of PDA-Zn-Ag nanofilms on TiO₂ nanotubes for optimizing the antibacterial activity and biocompatibility by doping polydopamine with zinc at a higher temperature, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, In Press, Accepted Manuscript <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.014>
39. Sikora-Jasinska, M., Mostaed, E., Mostaed, A., Bealand, R., Mantovani, D., and Vedani, M., Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn–Ag alloys for degradable implant applications, *Materials Science and Engineering: C*, 2017, vol. 77, p. 1170. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.023>
40. Jin, G., Qin, H., Cao, H., Qian, S., Zhao, Y., Peng, X., Zhang, X., Liu, X., and Chu, P.K., Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium, *Biomaterials*, 2014, vol. 35, no. 27, p. 7699. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.05.074>
41. Bunoiu, I., Mindroiu, M., Manole, C.C., Andrei, M., Nicoara, A., Vasilescu, E., Popa M., and Didilescu A.C., Electrochemical testing of a novel alloy in natural and artificial body fluids, *Annals of Anatomy – Anatomischer Anzeiger*, 2018, vol. 217, p. 54. <https://doi.org/10.1016/j.aanat.2017.12.011>
42. Xiang, Q., Meng, G., Zhang, Y., Xu, J., Xu, P., Pan, Q., and Yu, W., Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties, *Sens. Actuators B*, 2010, vol. 143, p. 635. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.007>
43. Meng, F., Hou, N., Jin, Z., Sun, B., Guo, Z., Kong, L., Xiao, X., Wu, H., Li, M., and Liu, J., Ag-decorated ultra-thin porous single-crystalline ZnO nanosheets prepared by sunlight induced solvent reduction and their highly sensitive detection of ethanol, *Sens. Actuators B*, 2015, vol. 209, p. 975. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.078>
44. Ansari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O., Lee, J., and Cho, M.H., Biogenic synthesis photocatalytic, and photoelectrochemical performance of Ag-ZnO nanocomposite, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 27023. <https://doi.org/10.1021/jp410063p>
45. Chen, X., Li, Y., Pan, X., Cortie, D., Huang, X., and Yi, Z., Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts, *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, p. 12273. <https://doi.org/10.1038/ncomms12273>
46. Lu, Y.H., Xu, M., and Xu, L.X., Enhanced ultraviolet photocatalytic activity of Ag/ZnO nanoparticles synthesized by modified polymer-network gel method, *J. Nanopart. Res.*, 2015, vol. 17, p. 1. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3150-y>
47. Shuaishuai, M., Jinjuan, X., Yuming, Z., and Zewu, Z., Photochemical synthesis of ZnO/Ag₂O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 20, p. 7272. <https://doi.org/10.1039/C4TA00464G>
48. Zhang, Q., Xie, G., Xu, M., Su, Y., Tai, H., Du, H., and Jiang, Y., Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO–Ag heterostructure nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 259, p. 269.
49. Гуревич, Ю.Я., Плесков, Ю.В. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1983. 312 с. [Gurevich, Yu.Ya. and Pleskov, Yu.V., *Photoelectrochemistry of semiconductors* (in Russian), Moscow: Nauka, 1983. 312 p.]
50. Bard, A.J., Stratmann, M., and Licht, S., *Encyclopedia of electrochemistry. V.6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 608 p.
51. Giménez, S., and Bisquert, J., *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 574 p.
52. Massalski, T.B., *Binary alloy phase diagrams. V. 1*, Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1986. 1100 p.
53. Guzmán, D., Rivera, O., Aguilar, C., Ordoñez, S., Martínez, C., Serafini, D., and Rojas, P., Mechanical alloying and subsequent heat treatment of Ag–Zn powders, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 7, 2013, p. 2071. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62698-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62698-9)
54. Pearson, W.B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals & Alloys*, London: Pergamon Press, 1958. 1044 p.
55. *Новый справочник химика и технолога: Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / С.А. Симанова (ред.)*, С.-Пб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004. 838 с. [*New handbook of chemist and technologist: Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry / S.A. Simanova, Ed. (in Russian)*, Saint Petersburg: ANO NPO “Professional”, 2004. 838 p.]
56. Chandra-ambhorn, S. and Chumpanya, P., High temperature oxidation behaviour of Ag–36.35 wt % Zn and Ag–38.50 wt % Zn–0.60 wt. % Al, *Corr. Sci.*, 2018 vol. 131, p. 38. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.007>
57. Gerischer, H., Models for the discussion of the photoelectrochemical response of oxide layers on metals, *Corr. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 2-3, p. 257. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90034-6)
58. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Ганжа, С.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом

- на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть I. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., Ganzha, S.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of the crystal face orientation and alloying with gold on the properties of thin anodic films of Ag(I) oxide: I. Photocurrent, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, p. 501. doi 10.1134/S2070205109050013.]
59. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Олалекан, О., Кухарева, Н.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть II. Фотопотенциал. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 1. С. 28. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya S.N., Olalekan, O., Kukhareva, N.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of orientation of crystal face of silver and its alloying with gold on properties of thin anodic Ag(I) oxide films: II. Photopotential, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 46, p. 32. doi 10.1134/S2070205110010041.]
60. Chatterjee, K., Banerjee, S., and Chakravorty, D., Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles, *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, no. 8, P. 085421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085421>
61. Jiang, Z.Y., Huang, S.Y., and Qian, B. Semiconductor properties of Ag₂O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, no. 16, p. 2465. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0149-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0149-I)