



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.034;544.636

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12514

### **Теоретическая модель вольтамперометрии селективного растворения сплава с учетом эффектов равновесной твердофазной адсорбции и шероховатости поверхности**

**Олег Александрович Козадеров<sup>✉</sup>, Григорий Анатольевич Кузьменко,  
Фрол Александрович Вдовенков**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, ok@chem.vsu.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Применительно к потенциодинамическому режиму поляризации при анодном селективном растворении бинарного гомогенного сплава численно решена задача нестационарной диффузии, учитывающая фрактальную и статистически нерегулярную шероховатость поверхности электрода и равновесную твердофазную адсорбцию компонентов сплавной системы. Рассчитаны концентрационные профили электрохимически активного компонента сплава, анодные поляризационные кривые, функция шероховатости. Установлено, что эффект поверхностной сегрегации не влияет на форму анодной вольтамперограммы, не меняет критерий диффузионной кинетики и математически сводится к изменению силы тока пропорционально функции твердофазной адсорбции. Выявлена роль фрактальной и статистически нерегулярной шероховатости электрода в критериальной зависимости силы тока максимума от скорости сканирования потенциала. Вольтамперометрический отклик линейно зависит от фактора шероховатости поверхности при относительно больших или весьма низких скоростях сканирования потенциала. Причиной такого влияния является существенное изменение диффузионного фронта от повторяющего профиль поверхности до практически плоского. В указанных случаях параболический критерий диффузионной кинетики вольтамперометрии не нарушается. Найдены зависимости функции шероховатости от времени для поверхностей с разными фактором шероховатости и фрактальной размерностью. Обнаружено, что увеличение данных морфологических параметров, как и снижение скорости сканирования потенциала повышает вероятность искривления зависимости Рендлса-Шевчика. Полученные данные могут быть использованы при разработке способа контроля состава сплавных покрытий, в том числе полученных методами химического или электрохимического осаждения, а также для оценки фактора шероховатости и фрактальной размерности их поверхности с применением нестационарных электрохимических измерений.

**Ключевые слова:** сплав, селективное растворение, твердофазная адсорбция, нестационарная диффузия, математическое моделирование.

**Благодарности:** источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

**Для цитирования:** Козадеров О.А., Кузьменко Г.А., Вдовенков Ф.А. Теоретическая модель вольтамперометрии селективного растворения сплава с учетом эффектов равновесной твердофазной адсорбции и шероховатости поверхности // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 753-764. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12514>

Original article

### **Theoretical model of voltammetry of selective dissolution of an alloy with accounting the effects of equilibrium solid-phase adsorption and surface roughness**

**Oleg A. Kozaderev<sup>✉</sup>, Grigory A. Kuzmenko, Frol A. Vdovenkov**

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, ok@chem.vsu.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The problem of unsteady-state diffusion was numerically solved for potentiodynamic polarisation during the anodic selective dissolution of a binary homogeneous alloy. We considered the fractal and statistically irregular roughness of the electrode surface and the equilibrium solid-phase adsorption of the alloy's system components. The concentration profiles of the electrochemically active component of the alloy, anodic polarisation curves, and roughness function were calculated. We determined that the effect of surface segregation does not affect the shape of the anodic voltammetry, does not change the criterion of diffusion kinetics, and is mathematically reduced to a change in the current strength proportional to the function of solid-phase adsorption. We revealed the role of fractal and statistically irregular roughness of the electrode in the criterion dependence of the maximum current strength on the potential scan rate. The voltammetry response depends linearly on the surface roughness factor at relatively high or very low potential scan rates. This dependence is caused by a significant change of the diffusion front from repeating the surface profile to a nearly flat shape. In these cases, the parabolic criterion of diffusion kinetics of voltammetry is not changed. The time dependences of the roughness function for surfaces with different roughness factors and fractal dimensions were obtained. We determined that an increase in these morphological parameters, as well as a decrease in the potential scan rate, increases the probability of the Randles-Sevcik dependence curvature. The obtained data can be used to develop a method of controlling the composition of alloy coatings, including those obtained by chemical or electrochemical deposition, as well as to estimate the roughness factors and fractal dimensions of their surface using unsteady-state electrochemical measurements.

**Keywords:** alloy, selective dissolution, solid-phase adsorption, unsteady-state diffusion, mathematical modelling.

**Acknowledgments:** the study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

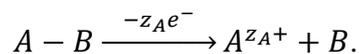
**For citation:** Kozaderov O.A., Kuzmenko G.A., Vdovenkov F.A. Theoretical model of voltammetry of selective dissolution of an alloy with accounting the effects of equilibrium solid-phase adsorption and surface roughness. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(5): 753-764. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12514>

## Введение

Покрyтия сплавами, получаемые химическим или электрохимическим осаждением из водных растворов электролитов, широко применяются в различных отраслях, обеспечивая, в том числе, защитную функцию в противокоррозионной практике [1-3] или электрический контакт межсоединений в микроэлектронике [4-6]. Независимо от роли функционального сплавного покрытия, одними из важнейших задач является контроль химического состава и морфологического состояния осаждаемого покрытия. Вольтамперометрия позволяет решать обе эти задачи, поскольку характеристический параметр данного нестационарного электрохимического метода – сила тока пропорциональна концентрации электрохимически активного диффузанта и площади поверхности покрытия [7-9].

В основу вольтамперометрического метода определения состава и оценки площади поверхности бинарного сплава может быть положено явление селектив-

ного растворения (СР), которое заключается в том, что ионизации подвергается только электроотрицательный металл [10-12]:



Кинетика селективного растворения бинарного А,В-сплава зачастую является твердофазно-диффузионной, тогда основной параметр потенциодинамического метода – ток в максимуме поляризации кривой ( $I_{A,max}$ ) – оказывается пропорционален концентрации ( $c_A$ ) электрохимически активного компонента А в соответствии уравнением Рендлса-Шевчика [7-9], которое для сплава принимает вид:

$$I_{A,max} = 0.611(z_A F)^{3/2} (D_A)^{1/2} (RT)^{-1/2} S_g c_A^v v^{1/2} (1)$$

Здесь  $D_A$  – коэффициент твердофазной диффузии компонента А,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $S_g$  – геометрическая (видимая) площадь поверхности,  $v$  – скорость сканирования потенциала. Соотношение (1) в принципе позволяет по вольтамперометрическому отклику электродной системы сплав/раствор в условиях

активного растворения сплава, т.е. в отсутствие процессов анодного соле- и оксидообразования, контролировать концентрацию электрохимически активного компонента в сплаве. Однако использование этого соотношения является корректным, вообще говоря, лишь в случаях идеально гладких плоских электродов. Как следствие, оно не дает возможности оценить истинную площадь электродной поверхности  $S = S_{gf}$ , где  $f_r$  – фактор шероховатости. В то же время поверхность даже полированных твердых электродов всегда является шероховатой [13], а химически и электрохимически осажденные покрытия зачастую характеризуются наличием морфологических неоднородностей различного масштаба, формирующих микро- и макрошероховатые поверхностные профили [14]. Кроме того, особенностью СР сплава является то, что при определенных условиях становится возможным нарушение морфологической устойчивости его поверхностного слоя [10-12]. При этом исключить такое развитие поверхности сплава при вольтамперометрических измерениях возможно, не превышая критические параметры дестабилизации морфологии поверхности (критический потенциал и критический заряд), в то время как эффект шероховатости можно учесть, только принимая во внимание геометрическую неоднородность поверхности электрода при решении соответствующей диффузионно-кинетической задачи. Это особенно актуально при оценке состава сплавных покрытий, получаемых в микроэлектронике, поскольку осаждение зачастую ведется на поверхности со сложной геометрической конфигурацией [15-17].

Кроме того, необходимо принимать во внимание эффект равновесной твердофазной адсорбции (поверхностной сегрегации), так как благодаря особому энергетическому состоянию атомов в поверхностном слое сплава даже в отсутствие СР при термодинамическом равновесии

поверхностная  $c_i^s$  и объемная  $c_i^v$  концентрации  $i$ -го компонента сплава могут различаться [18,19] и связаны соотношением:

$$\frac{c_B^s}{c_A^s} = \frac{c_B^v}{c_A^v} \cdot \frac{f_B^v f_A^s}{f_B^s f_A^v} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}} \quad (2)$$

Здесь  $f_i^v$  и  $f_i^s$  – коэффициенты активности  $i$ -го компонента в объеме сплава и на его поверхности соответственно;  $\Delta G_{ads}^\circ$  – стандартная энергия Гиббса твердофазной адсорбции. Так, при условии  $\Delta G_{ads}^\circ < 0$  металл В накапливается в поверхностном слое сплава.

Ранее эффект равновесной адсорбции в кинетике СР бы учтен только для плоской межфазной границы электрод/раствор [19], а эффект шероховатости в потенциодинамическом режиме поляризации принимался во внимание лишь для поверхностей с гармоническим типом неровностей [20,21]. В настоящей работе оба фактора учтены одновременно, причем впервые – для фрактальных и статистически нерегулярных поверхностей, наиболее приближенных к реальным профилям твердых электродов.

Цель работы: установление роли фрактальной и статистически нерегулярной шероховатости в твердофазно-диффузионной кинетике потенциодинамического селективного растворения бинарного сплава, осложненной предполяризационной адсорбцией компонентов в поверхностном слое.

### Экспериментальная часть

Межфазную границу сплав/раствор представляли в виде двумерного поверхностного гофра. Фрактальные поверхностные профили моделировали с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса [22-24]:

$$W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\varepsilon} \left[ \sum_{\xi=0}^{\Omega} (R_f - 1)^\xi \cos\left(b^\xi \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}}\right) \right] \quad (3)$$

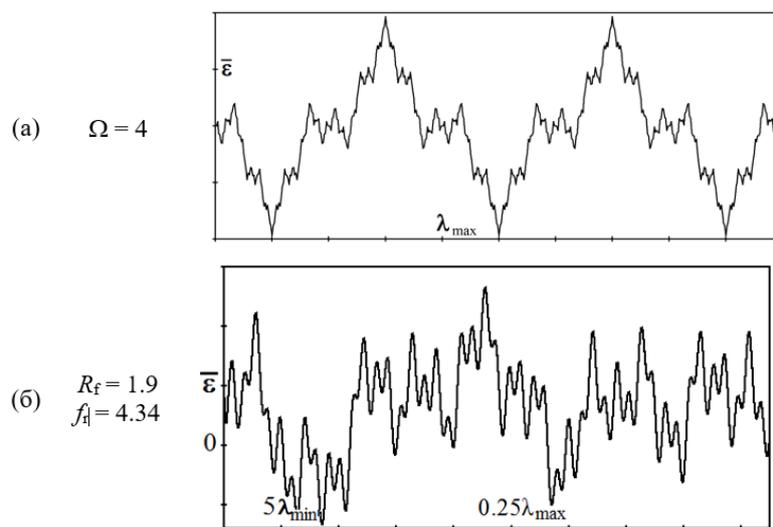


Рис. 1. Примеры поверхностных профилей, моделируемых (а) - модифицированной функцией Вейерштрасса  $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$  при  $R_f = 1.5$  и  $b = 3$ ; (б) - случайной функцией Вейерштрасса-Мандельброта

Fig. 1. Surface profiles modeled by (a) – a modified Weierstrass function  $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$  at  $R_f = 1.5$  and  $b = 3$ ; (b) a random Weierstrass-Mandelbrot function

Она характеризуется средней высотой неровностей  $\bar{\varepsilon}$  с максимальным расстоянием между ними  $\lambda_{\max}$ , фрактальной размерностью  $R_f$  (для гофрированных профилей  $1 < R_f < 2$ ) и представляет собой суперпозицию из  $\Omega$  индивидуальных гармоник (в пределе  $\Omega \rightarrow \infty$ ) с параметром пространственно-волнового масштабирования  $b > 1$  (рис. 1). Данная функция проявляет свойство самоподобия в пределах конечного диапазона разрешения (рис. 2). Индивидуальные гармоники фрактального профиля характеризуются парциальными длинами волн  $\frac{\lambda_{\max}}{b^{\zeta}} (\zeta = 0, 1, 2, \dots, \Omega)$ , значения которых лежат в интервале от  $\lambda \Omega \frac{\lambda_{\max}}{b^{\Omega}} \min$  до  $\lambda_{\max}$ .

Статистический нерегулярный профиль поверхности моделировали с применением случайной фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта [24-26]:

$$W_{R_f, \Omega, b, \phi}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\varepsilon} \left\{ \frac{2[1 - b^{2(R_f - 1)}]}{1 - b^{2\Omega(R_f - 1)}} \right\}^{1/2} \left[ \sum_{\zeta=0}^{\Omega-1} b^{(R_f - 1)\zeta} \sin \left( b^{\zeta} \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}} + \phi_{\zeta} \right) \right], \quad (4)$$

в которой фаза  $\phi$  подчиняется нормальному распределению с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией.

Основу подхода составляет предположение, что реальная поверхность любого твердого электрода является самоподобной и характеризуется некоторой фрактальной размерностью  $R_f > 2$ . Оптические, микроскопические [27] и адсорбционные исследования с применением молекул адсорбента различного размера [28] показывают, что реальные поверхности при масштабном переходе от неровности наименьшего размера  $\lambda_{\min}$  к неровности наибольшего размера  $\lambda_{\max}$  действительно могут быть охарактеризованы с помощью единственного параметра – эффективной фрактальной размерности.

Основной задачей моделирования являлся поиск пространственно-временного концентрационного профиля диффузанта – электроотрицательного компонента А,В-сплава  $c_A(x, y, z, t)$  вблизи шероховатой границы раздела. При решении соответствующей диффузионно-кинетической задачи использовали численный

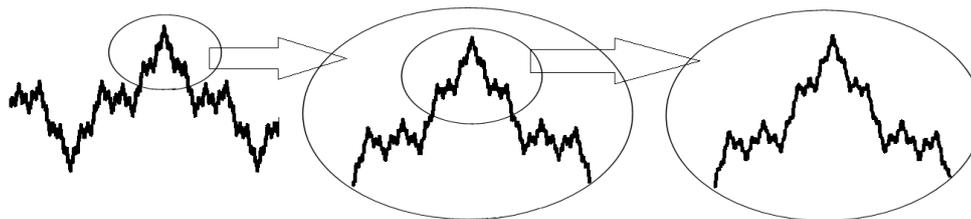


Рис. 2. Масштабирование фрактальной функции Вейерштрасса  
 Fig. 2. Scaling of the Weierstrass fractal function

метод конечных элементов [29] с использованием программной платформы COMSOL Multiphysics [30-33].

В общую схему компьютерного расчета входили этапы по построению рабочей двумерной или трехмерной геометрической области, в пределах которой реализуется нестационарный диффузионный массоперенос; ее дискретизации разложением на множество конечных элементов, т.е. весьма малых и конечных по размеру подобластей, соединенных между собой узловыми точками; заданию начального и граничных условий; компьютерному формированию системы линейных алгебраических уравнений и генерации итоговой матрицы численных значений концентрации и нормального массопотока диффузанта в узловых точках рабочей области путем итерационного решения задачи. Размеры рабочей области и неровностей поверхности электрода, а также количество конечных элементов выбирали, в том числе, исходя из условий оптимума машинного времени. Для получения более точного решения вблизи шероховатой границы раздела создавали повышенную плотность узловых точек.

В качестве модельной электрохимической системы рассматривается двухкомпонентный гомогенный металлический сплав с объемной мольной долей электроотрицательного компонента  $c_A^v$ , подвергающийся селективному растворению в условиях потенциодинамической анодной поляризации. Принимается, что лимитирующей стадией процесса является объемная диффузия атомов электроотрицательного компонента. Кинетические

стадии (переноса заряда, хемосорбции, химической реакции) принимаются быстрыми по сравнению с диффузией в фазе сплава и считаются обратимыми. Концентрация электроотрицательного компонента в сплаве в таком случае удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \nabla^2 c_A \quad (5)$$

с начальным условием

$$c_A|_{t=0} = c_A^v \left\{ 1 + \left[ \Phi(c_A^v; K_{\text{ads}}) - 1 \right] \cdot \delta(z) \right\} \quad (6)$$

и граничным условием

$$c_A|_{z \rightarrow \infty} = c_A^v \quad (7)$$

Здесь  $t$  – время,  $z$  – тангенциальная координата. При  $z = 0$  единичная импульсная функция  $\delta(z) = 1$ , поэтому согласно условию (6) поверхностная концентрация компонента А принимает значение, равное  $c_A^v \Phi(c_A^v; K_{\text{ads}})$ , где равновесная изотерма адсорбции  $\Phi(c_A^v; K_{\text{ads}}) \neq 1$  включает константу твердофазного адсорбционного равновесия  $K_{\text{ads}}$  и определяет степень обогащения поверхностного слоя сплава одним из компонентов еще до начала процесса СР [18].

Допустим, что вольтамперометрический отклик сплавного электрода при его селективном растворении регистрируется при линейном изменении потенциала сплава  $E(t)$  во времени:

$$E(t) = E(0) + v \cdot t, \quad (8)$$

или в терминах перенапряжения

$$\eta(t) = E(t) - E(0) = v \cdot t. \quad (9)$$

Здесь  $E(0)$  – бестоковый потенциал,  $v = dE(t)/dt$  – скорость сканирования потенциала; принимается, что  $v = \text{const}$ . То-

гда с учетом обратимости стадии перехода заряда поверхностная концентрация диффузанта будет удовлетворять уравнению Нернста. При этом для учета эффекта твердофазной равновесной адсорбции компонента А в соответствующем граничном условии также необходимо принимать во внимание функцию  $\Phi(c_A^v; K_{\text{ads}})$ :

$$c_A^s = c_A^v \cdot \Phi(c_A^v; K_{\text{ads}}) \cdot e^{-\frac{z_A F v t}{RT}}. \quad (10)$$

Расчет плотности тока вели по формуле:

$$i_A(t) = z_A F \cdot j_A(t)|_S, \quad (11)$$

где  $j_A(t)|_S$  – нормальный диффузионный поток атомов электроотрицательного компонента через шероховатую поверхность электрода, рассчитанный в Comsol Multiphysics. Функция шероховатости  $f$  рассчитана по отношению потоков, найденных для шероховатого и плоского электродов.

Численный расчет проведен для модельного сплава с атомной долей компонента А, равной  $N_A^v = 78$  ат. % в интервале скоростей сканирования потенциала от  $10^{-4}$  до 1 В/с. Молярный объем сплава принимали равным  $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ , коэффициент твердофазной диффузии  $D_A = 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$  (значение по порядку величины характерно для тугоплавких сплавов [34, 35]) и функция равновесной твердофазной адсорбции  $\Phi(c_A^v; K_{\text{ads}}) = 0.975$  (поверхностный слой незначительно обогащен электроположительным компонентом; подобная ситуация наблюдается, например, в случае гомогенных Ag, Au-сплавов в деаэрированных водных растворах поверхностно-инактивных электролитов [36], для которых в интервале  $N_{\text{Ag}}^v = 0.65 \div 0.95$  функция  $\Phi(c_A^v; K_{\text{ads}}) = 0.96 \div 0.99$ ). Решение системы уравнений (5)-(10) и расчет плотности тока (11) выполнены для идеально гладкой плоской поверхности раздела; фрактальных поверхностей, описы-

ваемых функцией Вейерштрасса с постоянной фрактальной размерностью  $R_f = 1.5$  и параметрами  $b = 3$  и  $\Omega = 0 \div 4$ ; статистически нерегулярных поверхностей, описываемых функцией Вейерштрасса-Мандельброта с варьируемой фрактальной размерностью  $R_f = 1.3 \div 1.9$ .

### Обсуждение результатов

Расчетные вольтамперограммы диффузионно-контролируемого процесса принимают характерную форму кривых с максимумом как для электродов с фрактальной (рис. 3а), так и со статистически нерегулярной (рис. 3б) поверхностью. Высота максимума, как и в случае идеально гладкого плоского электрода [7-9], растет с увеличением скорости сканирования потенциала.

Определяющую роль в вольтамперометрическом отклике играет соотношение толщины диффузионной зоны и размера неровности. Это подтверждает визуализация концентрационного поля электроотрицательного компонента, формирующегося к моменту достижения максимальной силы тока диффузионно-контролируемого процесса, реализованная в рамках конечно-элементного моделирования.

Анализ показывает, что при достаточно больших  $v$  (отвечающих малым временам) ток в пике вольтамперограммы на электроде с фрактальной поверхностью в  $f_f$  раз больше, чем на идеально гладком электроде с той же геометрической площадью поверхности  $S_g$  (рис. 4). В таких условиях опыта фронт диффузии просто повторяет рельеф шероховатой электродной поверхности (рис. 5а и 6а).

Когда же  $v$  мала, то максимум на вольтамперограмме достигается при относительно больших временах, и ток пика определяется макрогеометрической, а не истинной площадью электрода (рис. 4). Расчет концентрационного поля показывает: это связано с тем, что смещение

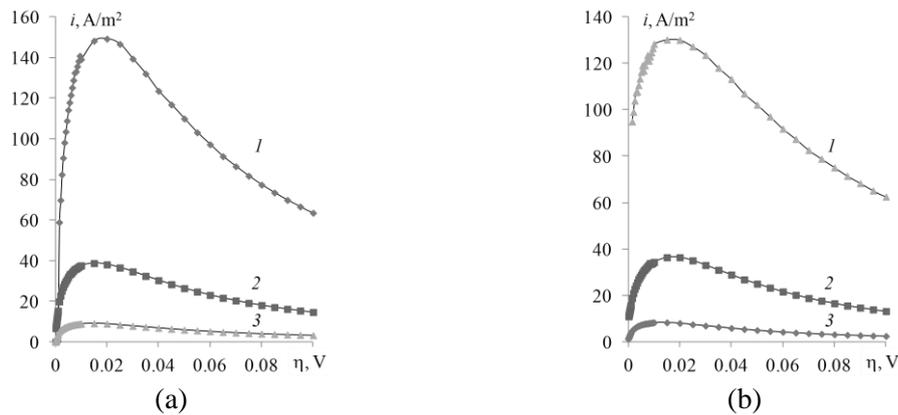


Рис. 3. Вольтамперограммы диффузионно-контролируемого процесса (а) – на фрактальной поверхности, описываемой функцией Вейерштрасса с фрактальной размерностью  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  и  $\Omega = 4$ , рассчитанные для скорости сканирования потенциала 1 (1), 0.1 (2) и 0.01 (3) В/с; (б) – на статистически нерегулярной поверхности, описываемой функцией Вейерштрасса-Мандельброта с фрактальной размерностью  $R_f = 1.9$ , рассчитанные для скорости сканирования потенциала 1 (1), 0.1 (2) и 0.01 (3) В/с

Fig. 3. Voltammograms of a diffusion-controlled process on a fractal surface described by the Weierstrass function with fractal dimensions  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  and  $\Omega = 4$ , calculated for potential scan rates of 1 (1), 0.1 (2) and 0.01 (3) V/s; (b) – on a statistically irregular surface described by the Weierstrass-Mandelbrot function with a fractal dimension  $R_f = 1.9$ , calculated for potential scan rates of 1 (1), 0.1 (2) and 0.01 (3) V/s

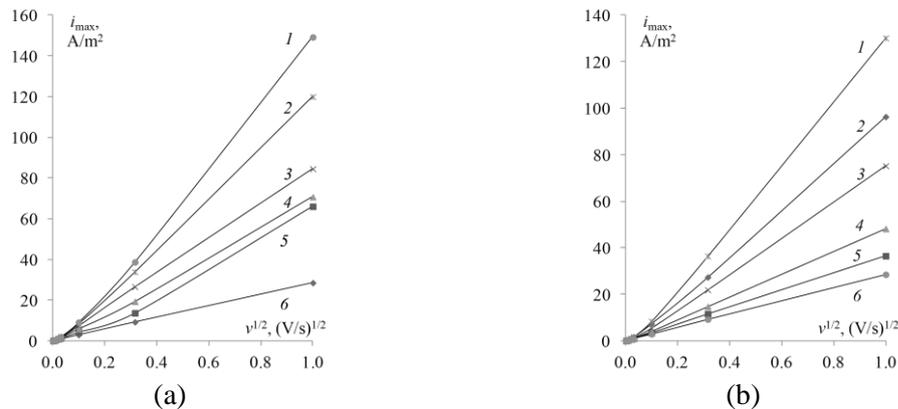


Рис. 4. Зависимость Рендлса-Šевčíка для идеально гладкой плоской (6) и (а) –фрактальных поверхностей, описываемых функцией Вейерштрасса с фрактальной размерностью  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  и  $\Omega = 0$  (5), 1 (4), 2 (3), 3 (2) и 4 (1); (б) – статистически нерегулярных поверхностей, описываемых функцией Вейерштрасса-Мандельброта с фрактальной размерностью  $R_f = 1.1$  (5), 1.3 (4), 1.5 (3), 1.7 (2) и 1.9 (1)

Fig. 4. The Randles-Ševčík dependence for perfectly smooth flat (6) and (a) – for fractal surfaces described by the Weierstrass function with fractal dimensions  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  and  $\Omega = 0$  (5), 1 (4), 2 (3), 3 (2) and 4 (1); (b) – for statistically irregular surfaces described by the Weierstrass-Mandelbrot function with fractal dimension  $R_f = 1.1$  (5), 1.3 (4), 1.5 (3), 1.7 (2) and 1.9 (1)

фронта диффузии сопоставимо или превосходит расстояние между неровностями (рис. 5с и 6с). В промежуточном интервале скоростей сканирования и соответственно времен достижения макси-

мума тока диффузионный фронт искривлен, но его профиль не идентичен шероховатой поверхности (рис. 5б и 6б).

Таким образом, критерий диффузионной кинетики потенциодинамического процесса  $dI_{A,max}/dv^{1/2} = \text{const}$  выполняется

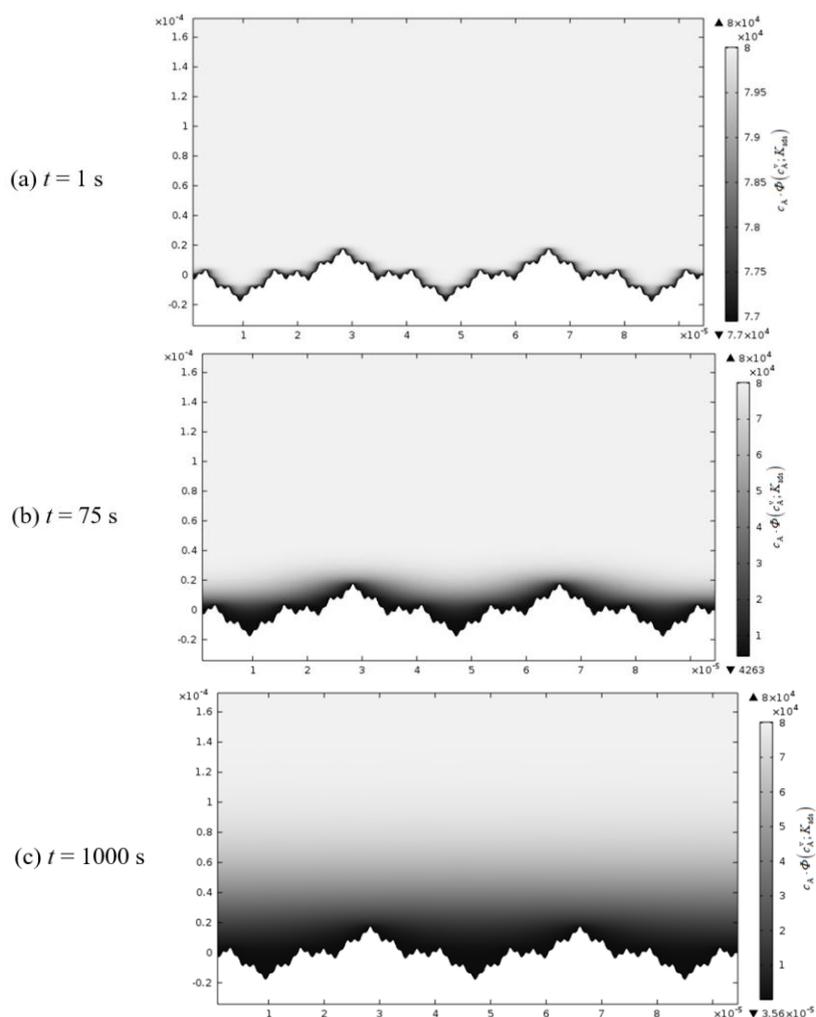


Рис. 5. Концентрационное поле диффузанта вблизи фрактальной поверхности в разные моменты времени.

Fig. 5. The concentration field of the diffusant near the fractal surface at different duration of polarization.

только при очень больших либо при очень малых скоростях сканирования потенциала, когда эффект электродной шероховатости является фактически линейным. Действительно, в таких случаях  $I_{A,max}, v^{1/2}$ -зависимость спрямляется и экстраполируется в начало координат (рис. 4). Эффект равновесной твердофазной адсорбции не меняет вид данного критерия, поскольку линейно меняет значение тока пропорционально функции  $\Phi(c_A^v; K_{ads})$ .

Соответственно возможность использования линеаризованной  $I_{A,max}^{1/2}$ -зависимости на практике в качестве критерия диффузионной кинетики определяется

тем, насколько надежно оценены временные границы промежуточной области на критериальной зависимости тока от квадратного корня из скорости сканирования. Эти же границы отвечают переходной области на зависимости функции шероховатости от времени, представляющей отношение токов на шероховатом и идеально гладком плоском электродах (рис. 7).

Рост фрактальной размерности, а значит, и фактора шероховатости, как и уменьшение  $v$ , «раздвигает» границы переходной области, отвечающие некоторым временам  $t_1$  и  $t_2$ . Отсюда следует, что с уменьшением  $v$  вероятность попадания в нелинейную зону на  $I_{A,max}, v^{1/2}$ -зависимости резко возрастает. Это

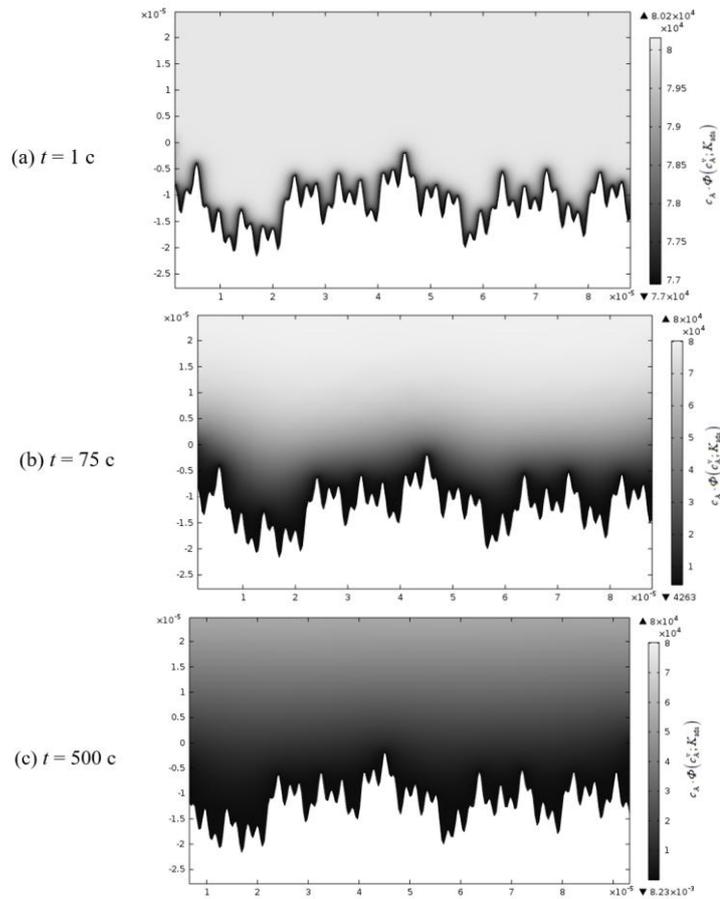


Рис. 6. Концентрационное поле диффузанта вблизи статистически нерегулярной поверхности в разные моменты времени.

Fig. 6. The concentration field of the diffusant near the statistically irregular surface at different duration of polarization.

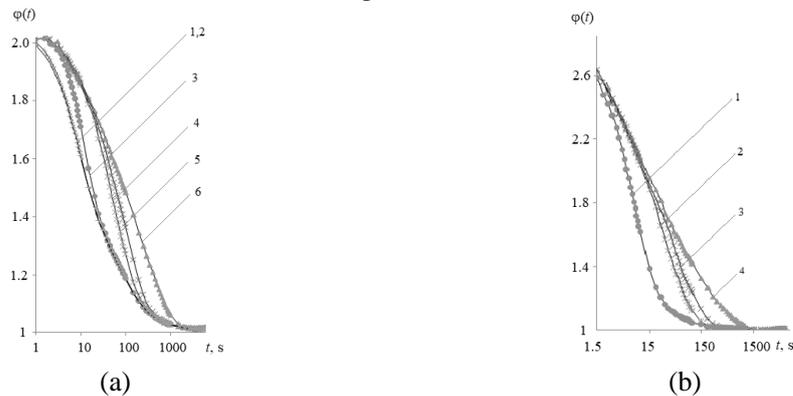


Рис. 7. Функция шероховатости для электрода (a) - с фрактальной поверхностью, описываемой функцией Вейерштрасса с фрактальной размерностью  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  и  $\Omega = 1$ , рассчитанная при скоростях сканирования потенциала 1 (1), 0.1 (2), 0.01 (3), 0.001 (4), 0.0005 (5), 0.0001 (6) В/с; (b) - со статистически нерегулярной поверхностью, описываемой функцией Вейерштрасса-Мандельброта с фрактальной размерностью  $R_f = 1.1$ , рассчитанная при скоростях сканирования потенциала 0.01 (1), 0.001 (2), 0.0005 (3), 0.0001 (4) В/с.

Fig. 7. Roughness function for the electrode (a) - with a fractal surface described by the Weierstrass function with fractal dimensions  $R_f = 1.5$ ,  $b = 3$  and  $\Omega = 1$ , calculated at potential scan rates 1 (1), 0.1 (2), 0.01 (3), 0.001 (4), 0.0005 (5), 0.0001 (6) V/s; (b) - with a statistically irregular surface described by the Weierstrass-Mandelbrot function with fractal dimension  $R_f = 1.1$ , calculated at potential scan rates 0.01 (1), 0.001 (2), 0.0005 (3), 0.0001 (4) V/s.

крайне нежелательно с точки зрения использования возможностей графического анализа при обработке результатов вольтамперометрических измерений как для установления природы лимитирующей стадии процесса, осложненного диффузионным массопереносом, так и для контроля состава сплава или интегральных факторов фрактальной ( $R_f$ ) или статистически нерегулярной ( $f_i$ ) шероховатости. С другой стороны, при неизменных геометрических параметрах как фрактальной, так и статистически нерегулярной поверхности оба временных параметра –  $t_1$  и  $t_2$  – увеличиваются при увеличении  $v$ , т.е. переходная область на  $I_{A,max}, v^{1/2}$ -кривой будет проявляться все позже.

### Заключение

С применением численного метода конечных элементов в компьютерном пакете Comsol Multiphysics рассчитаны концентрационные профили электроотрицательного компонента гомогенного бинарного сплава с фрактальной и статистически нерегулярной шероховатой поверхностью при селективном растворении, контролируемом нестационарной диффузией и осложненном равновесной твердофазной адсорбцией компонентов в поверхностном слое в условиях потенциодинамической анодной поляризации.

Вольтамперограммы процесса принимают характерную форму кривой с максимумом, высота (сила тока) которого пропорциональна функции равновесной твердофазной адсорбции, но в целом нелинейно увеличивается с ростом скоро-

сти сканирования, фактора шероховатости и фрактальной размерности поверхности электрода.

Эффект электродной шероховатости в вольтамперометрическом отклике является практически линейным только при очень больших или при очень малых скоростях сканирования потенциала, ибо в этих случаях диффузионная зона повторяет профиль поверхности либо является идеально гладкой, плоской; при этом выполняется критерий диффузионной кинетики потенциодинамического процесса  $dI_{A,max}/dv^{1/2} = \text{const}$ .

Расчетом зависимости функции шероховатости от времени показано, что рост фрактальной размерности и фактора шероховатости, а также уменьшение скорости сканирования потенциала приводит к уширению переходной области, в которой нарушается параболический  $I_{A,max}, v^{1/2}$ -критерий диффузионной кинетики. Это необходимо учитывать в ходе анализа вольтамперометрического отклика при оценке химического состава и контроле морфологического состояния поверхностного слоя сплавов, в том числе полученных методами химического или электрохимического осаждения.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Aljibori H.S., Alamiery A., Kadhum A.A.H. Advances in corrosion protection coatings: a comprehensive review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2023; 12(4): 1476-1520. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-6>
2. Biryukov A.I., Kozaderov O.A., Batmanova T.V. Features of the corrosion of coatings based on zinc alloys: oxidation products and the selective dissolution of zinc. Review. *Kondensi-*

*rovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases.* 2024; 26(1): 25-36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

3. Kozaderov O.A., Yudenkova L.V., Sotskaya N.V. Corrosion resistance and catalytic activity of nickel coatings electrodeposited from a chloride-glycinate electrolyte with the addition of thiourea. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2024; 13(2): 1029-1042. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-21>.



4. Zangari Giovanni. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings*. 2015; 5(2): 195-218. <https://doi.org/10.3390/coatings5020195>.
5. Bahramian A., Eyraud M., Vacandio F., Knauth P. Cu/Ni/Au multilayers by electrochemistry: A crucial system in electronics - A critical review. *Microelectronic Engineering*. 2019; 206: 25-44. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.12.008>
6. Dini J.W. Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates. New Jersey (USA): Noyes Publications, 1993. 384 p.
7. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood: New York, 1976. 520 p.
8. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. N.-Y. (USA): Wiley, 2000. 856 p.
9. Trasatti S., Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 1992; 327(1-2): 353-376.
10. Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and oxide films / Ed. A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel. Weinheim (Germany) : Wiley-VCH, 2003. 755 p.
11. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. Lausanne (Switzerland) : EPFL Press, 2007. 632 p.
12. Marshakov I.K. Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korroziya splavov. *Zashchita metallov*. 2002; 38(2): 139-145. (In Russ.)
13. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Vyaselev M.R. Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza. M.: Mir, 2003. 592 s. (In Russ.)
14. Levie R. Fractals and rough electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1990; 281(1-2): 1-21.
15. Inoue F., Shimizu T., Miyake H., Arima R., Shingubara S. All-wet Cu-filled TSV process using electroless Co-alloy barrier and Cu seed. *IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, CA, USA. 2012; 810-815. <https://doi.org/10.1109/ECTC.2012.6248926>
16. Inoue F. Study of low resistance TSV using electroless plated copper and tungsten-alloy barrier. *IEEE International Interconnect Technology Conference*. Sapporo, Japan. 2009: 167-168. <https://doi.org/10.1109/IITC.2009.5090376>
17. Wu W., Tang X., Wang J., Chenghan Z. Fabrication of Cu-Ni alloy microcomponents using localized electrochemical deposition. *J. Electrochem. Soc.* 2024; 171(5): 053507 <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad4a07>
18. Bobrinskaya E.V., Vvedenskii A.V., Marshakov I.K. Solid-phase surface adsorption of components in the system Ag-Au|F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O). *Russ. J. Electrochem.* 1999; 35(10): 1054-1060.
19. Vvedenskiy A.V., Kozaderov O.A., Selemenev V.F. Solid-phase adsorption effect in the diffusion kinetics of selective dissolution of alloys. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2018; 17(1): 161-167. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/366>
20. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V. Masopereenos i fazoobrazovanie pri anodnom selektivnom rastvorenii gomogennykh splavov. Voronezh: Nauchnaya kniga, 2014. 288 s. (In Russ.)
21. Vvedenskii A.V., Kozaderov O.A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys; *Voltammetry: Theory, Types and Applications* / Editors: Yuki Saito and Takumi Kikuchi. New York: Nova Science Publishers, Inc. (USA), 2013: 269-292.
22. Kutateladze S.S. Osnovy funktsional'nogo analiza. Novosibirsk: izd-vo In-ta matematiki, 2000. 336 p. (In Russ.)
23. Potapov A.A. Fraktaly v radiofizike i radiolokatsii: topologiya vyborki. M., Universitetskaya kniga, 2005. 848 p. (In Russ.)
24. Kozaderov O.A. Effekt sherokhovatosti poverkhnosti v kinetike geterogennykh protsessov. *Obzor. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2017; 19(1): 6-21. (In Russ.)
25. Berry M.V., Lewis Z.V. On the Weierstrass-Mandelbrot fractal function. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1980; 370(1743): 459-484.
26. Lin N., Lee H.P., Lim S.P., Lee K.S. Wave scattering from fractal surfaces. *J. Modern Optics*. 1995; 42(1); 225-241.
27. Schaefer D.W., Martin J.E., Wiltzius P., Cannell D.S. Fractal geometry of colloidal aggregates. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 18(26): 2371-2374.
28. Pfeifer P. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems. *Appl. Surf. Sci.* 1984;18(1-2): 146-164.
29. Gallager R. Metod konechnykh elementov: osnovy. M.: Mir, 1984. 428 s. (In Russ.)
30. Trukhan S.N., Derevshchikov V.S. Komp'yuternoe modelirovanie protsessov i yavlenii fizicheskoi khimii. Novosibirsk: NNIGU, 2012. 75 p. (In Russ.)



31. Egorov V.I. *Primenenie EVM dlya resheniya zadach*. SPb: SPb GU ITMO, 2006. 77 p. (In Russ.)

32. Voznesenskii A.S. *Komp'yuternye metody v nauchnykh issledovaniyakh*. M.: MGGU, 2010. [Ch. 2]. 107 p. (In Russ.)

33. Krasnikov G.E., Nagornov O.V., Starostin N.V. *Modelirovanie fizicheskikh protsessov s ispol'zovaniem paketa Comsol Multiphysics*. M.: NIYaU MIFI, 2012. 184 p. (In Russ.)

34. Kozaderov O.A., Sazhneva O.V., Koroleva O.V., Vvedenskii A.V. *Tverdofaznaya diffuziya pri potentsiostaticheskom rastvorenii*

*serebra, legirovannogo zolotom. Zashchita metallov*. 2005; 41(4): 360-371. (In Russ.)

35. Kozaderov O.A., Bobrinskaya E.V., Kartashova T.V., Vvedenskii A.V. *Tverdofaznaya diffuziya pri gal'vanostaticheskom anodnom rastvorenii Zn,Ag- i Su,Au-splavov. Zashchita metallov*. 2005; 41(5): 485-495. (In Russ.)

36. Bobrinskaya E.V., Vvedenskii A.V. *Solid-phase surface adsorption in Ag-Au |F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O and Ag-Au|ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O systems: allowing for the solid-solution. Russ. J. Electrochem.* 2001; 37(9): 947-951

### Информация об авторах / Information about the authors

**О.А. Козадеров** – д.х.н, старший научный сотрудник Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Г.А. Кузьменко** – студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Ф.А. Вдовенков** – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**O.A. Kozaderov** – Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of organic additives for the processes of chemical and electrochemical deposition of metals and alloys used in the electronics industry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

**G.A. Kuzmenko** – student of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**F.A. Vdovenkov** – Postgraduate student of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 11.10.2024; принята к публикации 16.10.2024.*

*The article was submitted 09.09.2024; approved after reviewing 11.10.2024; accepted for publication 16.10.2024.*