

УДК 539.216:539.213:539.264

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА, СТРУКТУРА И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОПОРИСТЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК
НА НИОБИИ**

**Н.М. Яковлева^{1,2}, А.М. Шульга¹, А.Н. Кокатев^{1,2},
К.В. Степанова¹, А.Н. Яковлев²**

*¹Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия*

*²ООО «Нелан-оксид плюс», Петрозаводск, Россия
nmyakov@gmail.com*

Интерес к нанопористым анодно-оксидным пленкам (АОП) на Nb объясняется их высокой удельной поверхностью, хорошей адгезией к подложке, биосовместимостью, антибактериальной и каталитической активностью. Такие АОП могут быть эффективно использованы в газовых сенсорах, катализаторах, электролитических конденсаторах и электрохромных устройствах, а также тонкопленочных литий-ионных батареях и т.д. [1-4].

Данная работа посвящена комплексному изучению особенностей роста, структуры и электрофизических свойств АОП, образованных на поверхности ниобиевой фольги электрохимическим анодированием в водных фторсодержащих электролитах.

Объектами исследования являлись оксидные пленки, полученные анодированием предварительно отожженной ниобиевой фольги (99.88% Nb) в водных растворах 1М H_3PO_4 и 1М H_2SO_4 с добавлением 1% HF.

Анодирование химически очищенных и электрополированных образцов осуществлялось при комнатной температуре в электрохимической ячейке с танталовым катодом и платиновым противоэлектродом в вольтстатическом (ВСП) – при постоянном напряжении и гальваностатическом режимах (ГСП) – при постоянной плотности тока. Кинетические зависимости роста оксида $j_a(t)$ и $U_a(t)$ регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером.

Рельеф поверхности пористого слоя сформированных АОП изучался методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Для изучения электрофизических свойств АОП был применен метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Измерения частотных зависимостей ёмкости (С), сопротивления (R), модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (φ) анодированных образцов выполнялись в ячейке с платиновым противоэлектродом в водном растворе 1М H_2SO_4 с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 100 кГц. По результатам измерений были построены диаграммы Найквиста $Z''(Z')$ и выполнено моделирование эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с помощью программы EIS Spectrum Analyzer.

Для установления оптимальных условий, вызывающих формирование на поверхности ниобиевой фольги в электролите 1М H_3PO_4 + 1% HF регулярно пористого оксида, первоначально было выполнено анодирование в ГСП при $j_a = 1$ мА/см² в течение $t_a=70$ мин. Как видно из рис. 1 при этом на кривой $U_a(t)$ наблюдаются участки с резким падением напряжения спустя ~30 и ~58 мин с начала анодирования. Такой ход зависимости может быть объяснен с точки зрения совместного влияния ионов

F^- и PO_4^{3-} . Согласно [1], при малых значениях $j_a < 0.3 \text{ mA/cm}^2$ формируется самоорганизованная пористая АОП за счет влияния легких ионов F^- , а более тяжелые ионы PO_4^{3-} адсорбируются на поверхности, защищая пленку от агрессивного влияния F^- . При значениях тока $j_a > 0.3 \text{ mA/cm}^2$ важную роль начинают играть ионы PO_4^{3-} , что может приводить к пробое барьерного слоя АОП и появлению скачков напряжения.

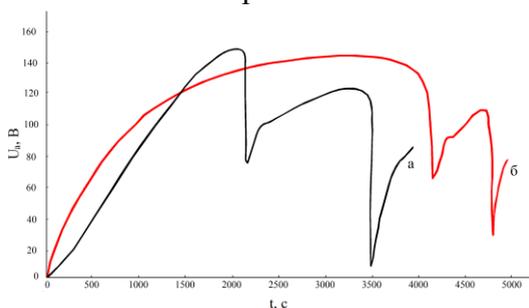


Рис.1. Зависимости $U_a(t)$, полученные при гальваностатическом анодировании химически очищенной (а) и электрополированной (б) Nb фольги в 10% H_3PO_4 + 1% HF , $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$.

При изучении строения поверхности сформированных при таких условиях АОП методом ПЭМ было обнаружено наличие множества извлечений с линейными размерами (140 ± 20) нм, имеющих кристаллическую структуру $\gamma-Nb_2O_5$. Отсюда следует, что процесс резкого возрастания и последующего падения напряжения сопровождается не только формированием дефектов на поверхности АОП [1], но и локальной кристаллизацией оксидной пленки.

В дальнейшем анодирование в ГСР было выполнено при значении плотности тока $j_a = 0.34 \text{ mA/cm}^2$. Было обнаружено, что в этом случае на кривых $U_a(t)$ скачки напряжения не регистрируются, а выделяются участки, которые можно интерпретировать как последовательные

стадии формирования пористого оксида: (1) образование барьерного слоя оксидной пленки при росте напряжения до $U_{\max} = 35$ В, (2) зарождение пор в оксидной пленке и их самоорганизация, (3) стационарный рост пор, значение стационарного напряжения составило $U_{\text{стац}} \approx 28$ В. Фотография реплики АОП, полученной при этих условиях, указывает на присутствие областей с линейными размерами в диапазоне от 0.2 до 1 мкм, содержащих слабоупорядоченные поры от 30 до 60 нм (рис.2а).

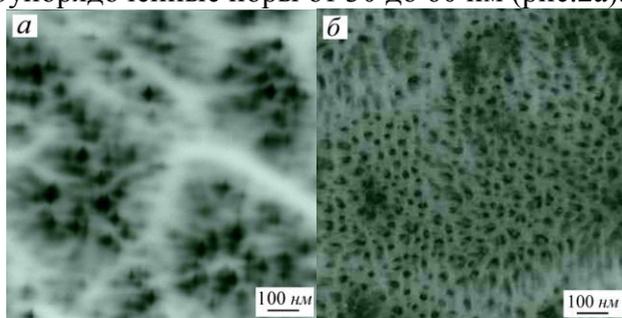


Рис.2. Фотографии реплик поверхности АОП, сформированных на ниобиевой фольге в $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 1\%\text{HF}$ при: (а) $j_a = 0.34 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 5$ час.; (б) $U_a = 28$ В, $t_a = 3$ час.

Анодирование Nb в $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 1\%\text{HF}$ при постоянном напряжении, равном величине $U_{\text{стац}} = 28$ В, показало, что в этом случае поверхность АОП характеризуется присутствием пор с $d_p = (13 \pm 4)$ нм, распределенных в разориентированных областях микронных размеров (рис.2б).

Для анодирования Nb в электролите $10\%\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\%\text{HF}$ был использован вольтстатический режим ($U_a = 20$ В, $t_a = 0.5 - 1$ ч.)[2]. Методом АСМ было установлено, что при этом на поверхности Nb происходит формирование слабоупорядоченной пористой АОП толщиной не более 500 нм и диаметром открытых пор от 7 до 15 нм.

Сравнительное исследование электрофизического поведения образцов после анодирования в электролитах 1М H₂SO₄ + 1%HF (нанопористая АОП) и 1М H₂SO₄ (барьерная АОП) показало, что только в частотном диапазоне до 10 кГц проявляется влияние морфологических изменений в АОП. Наилучшее соответствие экспериментальной и модельной зависимостей Z''(Z') было получено для ЭЭС, описываемой совокупностью элемента R_s, определяющего сопротивление измерительного электролита, и цепочек R_p—CPE_p и R_b—CPE_b, относящихся к пористому слою и внутреннему барьерному (на границе с металлом) слою АОП [3,4].

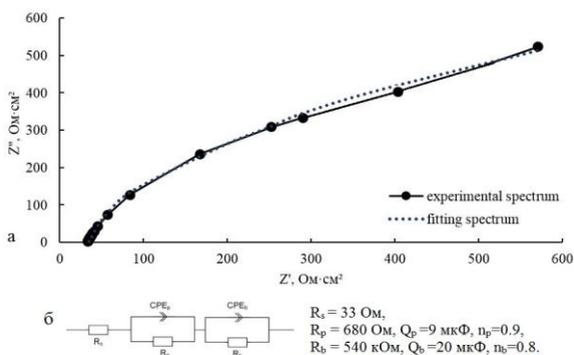


Рис. 4. Экспериментальная и модельная диаграммы Найквиста, Z''(Z'), для анодированного в 1МН₂SO₄ + 1%HF Nb; (б) эквивалентная электрическая схема и значения элементов ЭЭС (Q_p и Q_b -значения элементов CPE_p и CPE_b).

На основе экспериментальных импедансных спектров была предложена и обоснована ЭЭС для нанопористых АОП, полученных на поверхности Nb в 1М H₂SO₄ +1% HF. Моделирование позволило выделить и рассчитать в исследуемых образцах электрические параметры, отвечающие барьерному и пористому слоям.

Таким образом, формирование АОП на химически очищенном Nb в электролите 1M H₃PO₄ + 1% HF как при гальваностатическом анодировании ($j_a = 0.34 \text{ mA/cm}^2$), так и вольтстатическом ($U_a = 28 \text{ В}$) позволяет создать нанопористую оксидную пленку с хорошей адгезией к металлу. Однако для получения такой пленки необходимо достаточно длительное анодирование (3-8 часов).

Вольтстатическое анодирование в 10% H₂SO₄ + 1% HF в течение 1 часа приводит к росту на поверхности Nb самоорганизованной нанопористой АОП с рентгеноаморфной атомной структурой, характеризующуюся слабоупорядоченным расположением регулярных пор диаметром порядка 10 нм. Апробация ЭИС показала применимость данного метода для установления корреляции электрофизических параметров АОП с особенностями их строения на основе определения эквивалентных схем, элементы которых характеризуют свойства исследованных анодно-оксидных покрытий.

Литература

1. Choi, J. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄ / J. Choi, J.H. Lim, S.C. Lee, J.H. Chang, K.J. Kim, M.A. Cho // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 5502–5507.
2. Sieber, I. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – V. 7. – P. 97–100.
3. Семкина Е. В. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия / Е. В. Семкина, И. А. Токарева, Б. И. Байрачный // *Праці Одеського політехн. ун-ту*. – 2013. – № 3 (42). – С. 216-221.
4. Ляшок, Л.В. Импедансная спектроскопия в исследовании свойств анодного оксида ниобия / Л. В. Ляшок, Ю. В. Мирошниченко // *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2014. – № 51 (1093). – С. 146-151.