

УДК 544.653.23

Е.В. Семкина, инженер,  
И.А. Токарева, магистр,  
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.,  
Нац. техн. ун-т "ХПИ"

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И НИОБИЯ

*О.В. Сьомкина, И.А. Токарева, Б.И. Байрачный.* **Електрохімічна імпедансна спектроскопія анодних оксидів алюмінію і ніобію.** Розглянуто спосіб формування анодних оксидів на алюмінії та ніобії. Вивчено морфологію синтезованих покриттів методом скануючої електронної мікроскопії. За допомогою імпедансної спектроскопії в широкому діапазоні частот підібрано еквівалентну схему, елементи якої характеризують електрохімічні властивості досліджуваних систем при різних значеннях напруги їх формування.

*Ключові слова:* поруватий анодний оксид, алюміній, ніобій, електрохімічна імпедансна спектроскопія, провідність.

*Е.В. Семкина, И.А. Токарева, Б.И. Байрачный.* **Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия.** Рассмотрен способ формирования анодных оксидов на алюминии и ниобии. Изучена морфология синтезированных покрытий методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот подобрана эквивалентная схема, элементы которой характеризуют электрохимические свойства изучаемых систем при различных значениях напряжения их формирования.

*Ключевые слова:* пористый анодный оксид, алюминий, ниобий, электрохимическая импедансная спектроскопия, проводимость.

*E.V. Semkina, I.A. Tokareva, B.I. Bayrachniy.* **Electrochemical impedance spectroscopy of anodic oxides of aluminum and niobium.** A technique of anodic oxide films formation on aluminum and niobium has been considered. The morphology of the synthesized coatings has been studied by SEM. An equivalent circuit has been chosen, the elements of which characterize the electrochemical properties of the studied systems for different voltages of formation using impedance spectroscopy in a wide frequency range.

*Keywords:* porous anodic oxide, aluminum, niobium, electrochemical impedance spectroscopy, conductivity.

Інтенсивное развитие науки и техники обуславливает необходимость формирования и исследования материалов с новыми физико-химическими свойствами. Одними из перспективных объектов современного материаловедения являются наноструктурированные оксиды вентильных металлов, в частности, алюминия и ниобия. Среди известных способов их получения отдельного внимания заслуживает электрохимический метод синтеза, который является весьма простым в реализации и позволяет формировать наноструктурированные оксидные слои с заданными характеристиками.

Пористые анодные оксидные пленки (АОП) алюминия и ниобия находят широкое практическое применение в качестве функциональных материалов [1...4]. Следует отметить, что процесс формирования АОП является достаточно сложным, литературные данные носят дискуссионный характер, что, в свою очередь, обуславливает необходимость проведения более детального исследования свойств оксидных слоев на указанных металлах.

В данном исследовании в качестве исходного материала для синтеза пористых анодных оксидов (ПАО) использовались высокочистые алюминиевая и ниобиевая фольга толщиной 0,15 и 0,1 мм, соответственно. Электрохимическое формирование ПАО на алюминии осуществля-

лось в растворе 0,5 М щавелевой кислоты методом двухстадийного анодирования [5]. Для синтеза ПАО на ниобии использовали раствор 1 М  $H_2SO_4$  с добавлением различной концентрации HF, варьируя условия электролиза.

Морфологию полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-7001F. При анодировании алюминия и ниобия в слабо растворяющих оксид электролитах формируются наноструктурированные оксидные слои с различной морфологией поверхности (рис. 1, 2).

Результаты СЭМ свидетельствуют, что анодные оксидные структуры, сформированные на алюминии и ниобии, характеризуются морфологическими особенностями, задаваемыми условиями их синтеза. Они состоят из двух частей: внутренний слой — тонкая сплошная оксидная пленка барьерного типа; внешний оксидный слой представляет собой массив наноразмерных пор, ориентированных перпендикулярно подложке [6, 7].

Выявление совокупности особенностей морфологии синтезированных пленок представляет собой весьма сложную научную задачу, для решения которой целесообразно использовать метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

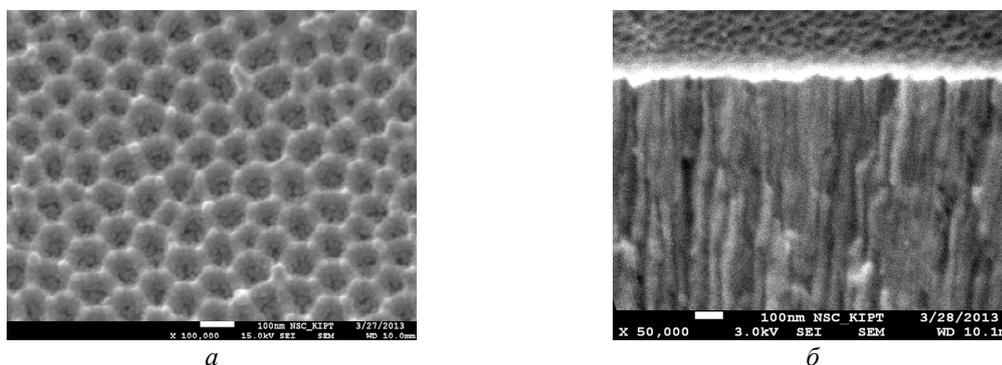


Рис. 1. СЭМ пористого оксида алюминия, синтезированного в 0,5 М  $(COOH)_2$  при напряжении 40 В в течение 2 ч: поверхность (а), скол (б)

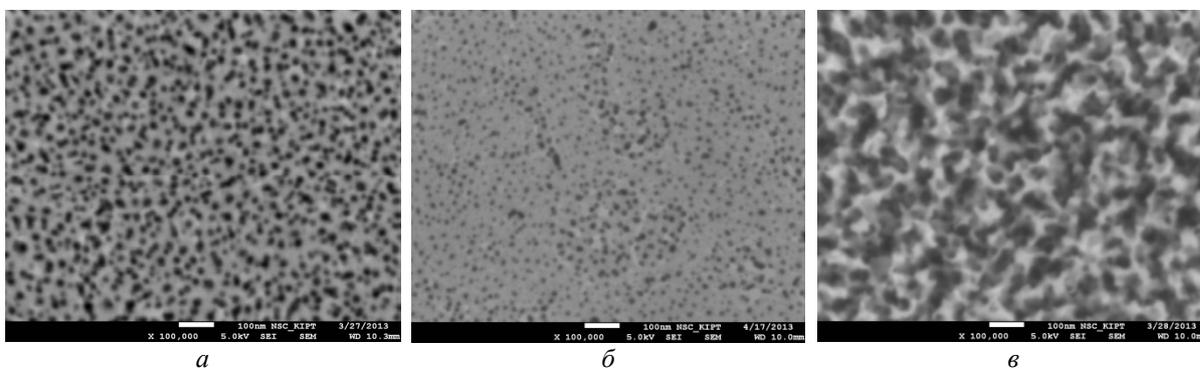


Рис. 2. СЭМ поверхности пористого оксида ниобия, синтезированного в течение 1 ч в: 1 М  $H_2SO_4$ +0,25 М HF,  $U=20$  В (а); 1 М  $H_2SO_4$ +0,25 М HF,  $U=60$  В (б); 1 М  $H_2SO_4$ +0,5 М HF,  $U=60$  В (в)

Измерения ЭИС проводились с помощью моста переменного тока Р-5083 в диапазоне частот 0,021...100 кГц с платиновым противоэлектродом. В качестве рабочего раствора при исследовании  $Al_2O_3$  использовался фосфатный буфер с pH 6,86; для  $Nb_2O_5$  — 1 М  $H_2SO_4$ . Экспериментальные данные обработаны с использованием программы EIS Spectrum Analyser.

На рисунках 3 и 4 приведены данные импедансных измерений в виде диаграмм Боде — зависимостей величины сопротивления и фазы от частоты переменного тока. Известно, что диапазон высоких и средних частот отражает наличие на поверхности пористого слоя, а низкие частоты характеризуют свойства барьерного слоя [8].

Из рисунка 3 следует, что все спектры АОП на алюминии имеют форму, соответствующую простому емкостному поведению. На рис. 5, а показана эквивалентная схема, используемая для моделирования процессов, протекающих в синтезированном оксиде, рассчитанные элементы которой представлены в табл. 1. Комплексное сопротивление ячейки состоит из серии комбинаций трех элементов цепи: некомпенсированного сопротивления  $R_1$ , соответствующего сопротивлению электролита; параллельно соединенных сопротивления  $R_2$  и емкости  $C$ , описывающих эффекты, возникающие на границе электролит/барьерный слой; параллельно соединенных сопротивления  $R_3$  и элемента постоянной фазы CPE, обозначенного на схеме  $Q$ , характеризующих параметры барьерного оксидного слоя. Элемент CPE использован для отображения фрактальной структуры поверхности оксида.

На диаграммах Бode АОП ниобия (см. рисунок 4) в исследованном диапазоне частот наблюдается несколько релаксационных процессов. Можно выделить как минимум две постоянные времена при низких и высоких частотах.

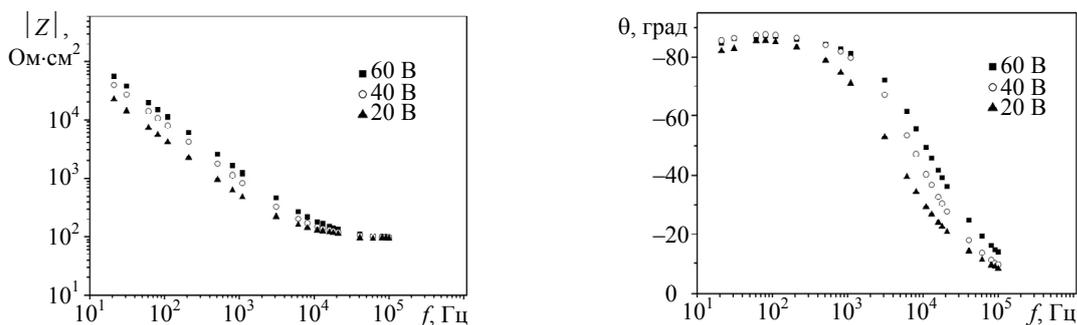


Рис. 3. Импедансные спектры АОП на алюминии, синтезированных в течение 2 ч в растворе 0,5 М  $(\text{COOH})_2$  при различных напряжениях

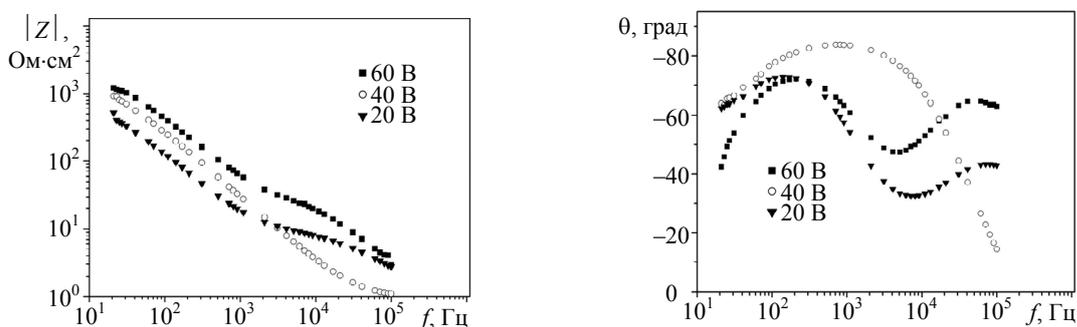


Рис. 4. Импедансные спектры АОП на ниобии, синтезированных в течение 1 ч в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 М HF при различных напряжениях

Эквивалентная электрическая схема (рис. 5, б), которая использована для описания экспериментальных импедансных спектров АОП на ниобии, учитывает резистивные и емкостные параметры ( $R$  и CPE) барьерного и пористого слоя оксида. Рассчитанные значения элементов эквивалентной схемы приведены в табл. 2.

Данные ЭИС использовали для расчета толщины оксидного слоя (см. таблицы 1, 2) по формуле для плоского конденсатора

$$\delta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C_6},$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума ( $8,85 \cdot 10^{-14}$  Ф/см);

$\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость сформированного оксида (для оксида алюминия 9,5...10 [9], для оксида ниобия — 42 [10]);  
 $S$  — площадь поверхности оксида, см<sup>2</sup>;  
 $C_6$  — частотно независимая емкость барьерного оксидного слоя, полученная на основании данных ЭИС.

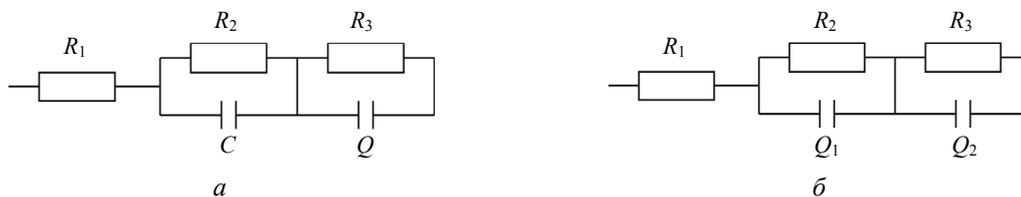


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы анодных оксидов: алюминия (а), ниобия (б)

Анализ данных, приведенных в таблицах 1 и 2, свидетельствует о том, что сопротивление электролита  $R_1$  с изменением напряжения анодирования меняется незначительно, что может быть связано со сходной геометрической структурой пленок, полученных при различных напряжениях.

Высокая проводимость электролита, используемого для измерений ЭИС, вызывает эффект короткого замыкания в пористом слое  $Al_2O_3$ , поэтому определить параметры данного слоя непосредственно из емкостных измерений невозможно. Сопротивление барьерного слоя анодного оксида алюминия (см. таблицу 1) растет при увеличении напряжения. Это можно объяснить уменьшением количества носителей заряда в оксидном слое с повышением напряжения. Также наблюдается снижение емкости оксидного слоя с ростом потенциала анодирования, отражающее увеличение его толщины.

Таблица 1

Результаты моделирования данных ЭИС анодного оксида алюминия

$U$ , В	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , кОм·см <sup>2</sup>	$R_3$ , кОм·см <sup>2</sup>	$C$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$Q$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$n$	$\delta_6$ , нм	$C_6$ , мФ/см <sup>2</sup>	$\sigma$ , См/см
20	78	292	169	0,362	0,055	0,369	24	2,51	$0,19 \cdot 10^{-8}$
40	83	585	452	0,189	0,037	0,408	44	1,35	$0,132 \cdot 10^{-8}$
60	86	712	770	0,135	0,01	0,490	62	0,98	$0,107 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2

Результаты моделирования данных ЭИС анодного оксида ниобия

$U$ , В	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_1$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$n_1$	$Q_2$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$n_2$	$\delta_6$ , нм	$C_6$ , мФ/см <sup>2</sup>	$\sigma$ , См/см
20	2,2	3361	5914	6,339	0,957	4,579	0,925	37	50	$1,257 \cdot 10^{-11}$
40	2,1	39	4431	12,261	0,933	10,192	0,912	29	65	$1,291 \cdot 10^{-11}$
60	2,1	15	2543	37,623	0,823	38,81	0,899	11	170	$8,898 \cdot 10^{-12}$

Полученные результаты моделирования данных ЭИС анодного оксида ниобия (см. таблицу 2), показывают, что сопротивление внутреннего барьерного слоя  $R_3$  выше сопротивления внешнего слоя оксида  $R_2$ . Это может быть связано с наличием дефектов (пор) во внешнем оксиде. Емкость барьерного слоя увеличивается с повышением напряжения анодирования, указывая на уменьшение толщины внутреннего оксида, что может быть обусловлено переходом барьерного слоя в пористый, с увеличением длины пор или пористости с ростом напряжения анодирования.

Рост оксидных пленок на вентильных металлах описывается иногда с использованием модели точечных дефектов [11], согласно которой вакантные ионы кислорода диффундируют от границы металл/оксид к границе оксид/раствор, а вакантные ионы металла мигрируют от границы оксид/раствор к границе металл/оксид. Основной вклад в рост пленки вносят анионы кислорода.

Для оценки влияния носителей заряда на свойства оксидного слоя из данных ЭИС рассчитана проводимость оксидных пленок (см. таблицы 1 и 2) по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{RC_0}.$$

Система ведет себя как полупроводник, когда значения сопротивления находятся в диапазоне  $10^5 \dots 10^9$  Ом·см, и как диэлектрик, когда величина сопротивления превышает  $10^{13}$  Ом·см [12]. На основании полученных данных синтезированные пленки оксида алюминия и ниобия можно рассматривать как полупроводник, причем с ростом напряжения проводимость уменьшается.

Таким образом, электрохимическое моделирование позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах алюминия и ниобия электрические параметры, отвечающие различным слоям, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок.

### Литература

1. Lira, H.D.L. New and modified anodic alumina membranes, Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes / H.D.L. Lira, R. Paterson // *J. of Membrane Science*. — 2002. — Vol. 206. — P. 375 — 380.
2. Xia, Y. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15. — P. 353 — 389.
3. Ou, J.Z. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / J.Z. Ou, R.A. Rani, M.H. Ham // *Acsnano*. — 2012. — Vol. 6, № 5. — P. 4045 — 4053.
4. Xu, X. Ordered mesoporous niobium oxide films: a novel matrix for assembling functional proteins for bioelectrochemical applications / X. Xu, B.Z. Tian // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15. — P. 1932 — 1936.
5. Masuda, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. — 1995. — Vol. 268. — P. 1466 — 1468.
6. Гриднев, А.Е. Формирование системы концентраторов поля при образовании анодных оксидов алюминия как результат ударной ионизации / А.Е. Гриднев // *Вестн. ВГУ. Серия: Физика. Математика*. — 2008. — № 1. — С. 11 — 16.
7. Formation of niobium oxide film with duplex layers by galvanostatic anodization / H.K. Kim, J.E. Yoo, J. Park and other // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2012. — Vol. 33. — № 8. — P. 2675 — 2678.
8. Гнеденков, С.В. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов // *Вест. ДВО РАН*. — 2006. — № 5. — С. 6 — 16.
9. Liu, Y. Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions / Y. Liu, G. Z. Meng, Y.F. Cheng // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 54. — P. 4155 — 4163.
10. Norlin, A. Fabrication of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by plasma electrolysis anodization and electrochemical characterization of the oxide / A. Norlin, J. Pan, C. Leygraf // *J. Electrochem. Soc.* — 2006. — Vol. 153. — № 7. — P. B225 — B230.
11. Lin, I.F. A point defect model for anodic passive films / I.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald // *J. Electrochem. Soc.* — 1981. — Vol. 126. — № 6 — P. 1194 — 1198.
12. Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин. — М.: Высш. шк., 1977. — 448 С.

### References

1. Lira, H.D.L. New and modified anodic alumina membranes, Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes / H.D.L. Lira, R. Paterson // *J. of Membrane Science*. — 2002. — Vol. 206. — pp. 375 — 380.
2. Xia, Y. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15. — pp. 353 — 389.

3. Ou, J.Z. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / J.Z. Ou, R.A. Rani, M.H. Ham // *Acsnano*. — 2012. — Vol. 6, # 5. — pp. 4045 — 4053.
4. Xu, X. Ordered mesoporous niobium oxide films: a novel matrix for assembling functional proteins for bioelectrochemical applications / X. Xu, B.Z. Tian // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15. — pp. 1932 — 1936.
5. Masuda, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. — 1995. — Vol. 268. — pp. 1466 — 1468.
6. Gridnev, A.V. Formirovanie sistemy kontsentratorov polya pri obrazovanii anodnykh oksidov alyuminiya kak rezul'tat udarnoy ionizatsii. [Formation of a field concentrator system in forming aluminum anodic oxides as a result of impact ionization] / A.E. Gridnev // *Vest. VGU. Seriya: Fizika. Matematika*. [Herald of VSU. Series: Physics. Mathematics.] — 2008. — # 1. — pp. 11 — 16.
7. Formation of niobium oxide film with duplex layers by galvanostatic anodization / H.K. Kim, J.E. Yoo, J. Park and other // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2012. — Vol. 33. — № 8. — P. 2675 — 2678.
8. Gnednikov, S.V. Impedansnaya spektroskopiya v issledovanii protsessov perenosa zaryada [Impedance spectroscopy in studying the charge transfer process] / S.V. Gnednikov, S.L. Sinebryukhov // *Vest. DVO RAN*. — 2006. — # 5. — pp. 6 — 16.
9. Liu, Y. Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions / Y. Liu, G. Z. Meng, Y.F. Cheng // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 54. — pp. 4155 — 4163.
10. Norlin, A. Fabrication of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by plasma electrolysis anodization and electrochemical characterization of the oxide / A. Norlin, J. Pan, C. Leygraf // *J. Electrochem. Soc.* — 2006. — Vol. 153. — # 7. — pp. B225 — B230.
11. Lin, I.F. A point defect model for anodic passive films / I.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald // *J. Electrochem. Soc.* — 1981. — Vol. 126. — # 6 — pp. 1194 — 1198.
12. Oreshkin, P.T. *Fizika poluprovodnikov i dielektrikov* [Physics of semiconductors and dielectrics] / P.T. Oreshkin. — Moscow, 1977. — 448 p.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Нац. техн. ун-та “ХПИ” Лобойко А.Я.

Поступила в редакцию 25 октября 2013 г.