

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ТАНТАЛА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АНОДНОГО ОКСИДА

© 2018 Д. В. Чернов, С. П. Шавкунов

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия
e-mail: shavkunov@psu.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2018

Аннотация. Изучено анодное поведение Ta-электрода в 0.1 М водном растворе H_3PO_4 после стадии электрохимической полировки поверхности металла. Установлены оптимальные условия проведения процесса электрохимической полировки в электролите $HF:C_3H_7OH:H_2SO_4$. На основе анализа циклических вольтамперных кривых сделано заключение, что эффективность процесса формирования анодного оксида тантала близка к 100 %. Данные импедансной спектроскопии подтверждают образование оксидной пленки с высокими диэлектрическими характеристиками. Проведен расчет диэлектрической проницаемости сформированного оксида, дана оценка фактора шероховатости поверхности тантала после ее электрохимической полировки.

Ключевые слова: тантал, электрохимическая полировка, анодное окисление.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/524>

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании электрохимических реакций, протекающих на границе раздела электрода с водным раствором электролита, важным этапом является подготовка поверхности образца. Для металлов обычно выделяют следующие этапы подготовки поверхности:

- механическая обработка наждачной бумагой;
- шлифовка с использованием специальных паст;
- химическая и (или) электрохимическая полировка.

В случае с танталом химическая полировка является предпочтительной, ибо процесс электрохимической полировки требует более тщательного подбора условий, а при сугубо механической шлифовке поверхность остается грубой, особенно в масштабах тонкой оксидной пленки [1]. Именно из-за сложностей, связанных с реализацией электрохимической полировки тантала, данный метод сравнительно редко используется в качестве этапа предварительной подготовки поверхности. Тем не менее, в [2, 3] проведена оценка фактора шерохова-

тости поверхности танталовых образцов, прошедших различные виды предварительной подготовки поверхности, в том числе и электрохимической полировки. Установлено, в частности, что использование электрохимического метода подготовки образца позволяет получить Ta-электрод с эталонными характеристиками.

В [4] для электрохимической полировки тантала использован водный электролит состава $HF:C_3H_5(OH):H_2SO_4$. При этом, однако, не объясняется причина добавления $C_3H_5(OH)$ к смеси плавиковой и серной кислот, учитывая, что для проведения электрохимической обработки тантала электролит $HF:H_2SO_4$ в соотношении 1:9 считается классическим [1]. Кроме того, отсутствуют данные о влиянии электрохимической полировки тантала в электролите, содержащем $C_3H_5(OH)$, как на кинетику анодного окисления металла, так и параметры формирующегося оксида тантала.

Цели, поставленные в данной работе:

- подбор оптимальных условий предварительной обработки поверхности тантала;
- изучение кинетики анодного окисления Ta-электрода (в режиме электрохимической полировки) в 0.1 М водном растворе H_3PO_4 ;

– определение электрохимических параметров формирующегося анодного оксида тантала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца использовался фольговый Та-электрод (99.98 % Та). Подготовка его поверхности к опыту включала стадии механической обработки наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна (вплоть до зернистости М2000) и электрохимическую полировку. Последнюю проводили в электролите $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{SO}_4$ при объемном соотношении компонентов 1:1:3 соответственно и плотности тока 2–3 A/cm^2 . Продолжительность полировки не превышала 60 с, а температура раствора составляла 20–25 °С. Эффективность электрохимической полировки Та-электрода на морфологию поверхности оценивали с помощью снимков сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400N (Япония), полученных до и после обработки.

Кинетику процесса анодного окисления Та-электрода изучали в 0.1 М водном растворе H_3PO_4 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Сканирование потенциала со скоростью 5 mV/sec осуществляли в анодном направлении, начиная от потенциала разорванной цепи, который устанавливался в течение часа после погружения Та-электрода в раствор. Границы анодного потенциала каждого цикла сканирования последовательно увеличивали от 3.5 до 9 V (vs ОСР). Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовался образец Та, электрод срав-

нения – хлоридсеребряный (4М KCl), а вспомогательным электродом служила платиновая сетка. Экспериментальные данные получены с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 302N (Нидерланды).

Электрохимические свойства Та-электрода на границе раздела фаз, причем на всех стадиях изменения состояния его поверхности, оценивали методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили при потенциале разорванной цепи (ОСР) в диапазоне частот 0.01 Hz – 20 kHz и амплитуде переменного-токового сигнала 30 mV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. СЭМ исследования

Влияние электрохимической полировки на морфологию поверхности Та-электрода представлено на рис. 1. Особо хорошо видны дефекты исходной поверхности металла (рис. 1а), связанные с прокаткой фольги в процессе производства. Электрохимическая полировка способствует выравниванию поверхности и устранению особо грубых дефектов, в итоге наблюдаются лишь незначительные неровности – рис. 1б. Поскольку такие области, несомненно, вносят вклад в значение истинной площади электрода, необходимо оценить фактор шероховатости поверхности Та-образцов.

2. ЦВА исследования

Для изучения кинетики анодного окисления тантала метод ЦВА используется сравнительно редко, однако он позволяет эффективно исследовать именно начальные стадии формирования оксида. Так, серия ЦВА-кривых для Та-электрода,

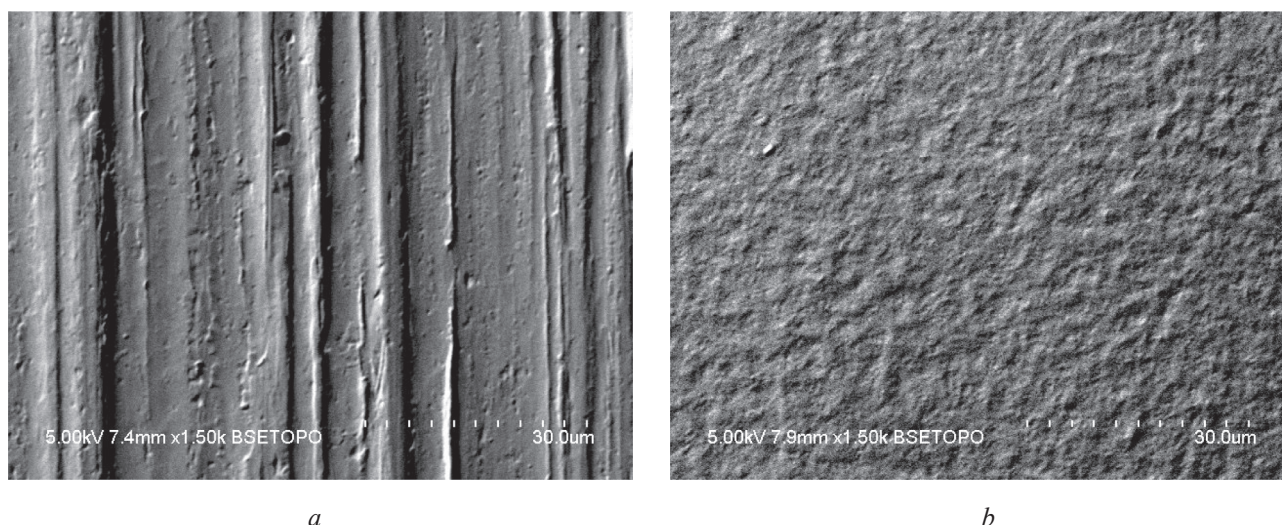


Рис. 1. Снимки поверхности Та-электрода, полученные до (а) и после (б) электрохимической полировки (x1500)

[Fig. 1. SEM images of Ta-electrode (a) before; (b) after electrochemical polishing treatment. Increase x1500]

полученных при последовательном увеличении предела анодной области сканирования, а именно от 3.5 до 9.0 V, представлена на рис. 2; они вполне согласуются с данными [2, 3].

Согласно принятым предположениям, лимитирующей стадией формирования анодного оксида на поверхности тантала является встречная электродиффузия катионов металла и анионов кислорода под действием электрического поля в объеме растущей пленки [1, 2, 5], что выражается в достижении предельного значения плотности тока на ЦВА-кривой в прямом направлении развертки потенциала. При обратном ходе ЦВА-кривой наблюдается резкое уменьшение значения плотности тока, что говорит как о необратимости процесса анодного окисления Ta, так и быстрой перезарядки его поверхности. Важно, что на участке ЦВА-кривой, полученной в области потенциалов пассивности, значения плотности тока практически не зависят от анодного потенциала. Поэтому считается [3], что процесс формирования оксидной пленки на поверхности Ta протекает со стопроцентным выходом по току.

Используя данные ЦВА-кривых и привлекая теорию Штерна-Гири, проводили расчет ряда электрохимических параметров системы вблизи безтокового потенциала металла; результаты расчета представлены в табл. 1.

Результаты, представленные в табл. 1, четко указывают на образование анодного оксида на поверхности Ta-электрода, в частности хорошо виден сдвиг безтокового потенциала металла E_0 в анодную область. Кроме того, значительное увеличение значения поляризационного сопротивления R_p позволяет говорить о формировании оксидной пленки с высокими диэлектрическими характеристиками.

3. ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Дополнительную информацию о состоянии границы раздела электрод/электролит можно получить с помощью импедансной спектроскопии. Данные

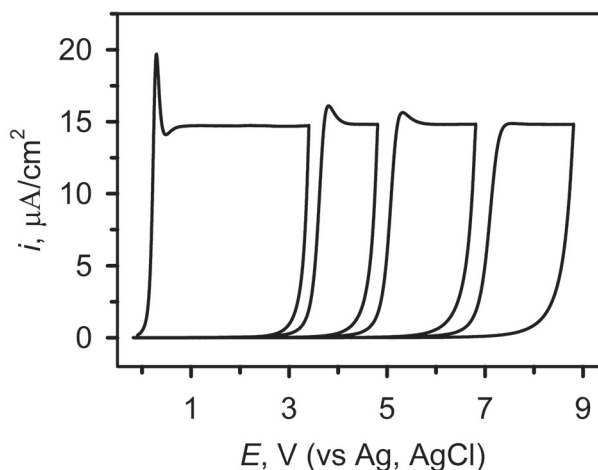


Рис. 2. ЦВА кривые Ta-электрода в 0.1 M H₃PO₄. Скорость сканирования 5 мВ/сек
[Fig. 2. Cyclic voltammetry curves for Ta-electrode in 0.1 M H₃PO₄. Scan rate 5 mV/sec]

импедансных измерений, проведенных на разных стадиях обработки поверхности электрода, представлены на рис. 3.

После электрохимической полировки частотная зависимость годографа импеданса Ta-электрода стремится к виду полуокружности – см. рис. 3a. Кроме того, она характеризуется сравнительно небольшим значением R_p по сравнению с данными, представленными на рис. 3b. Отметим, что после снятия ЦВА-кривой, основной вклад в значение модуля импеданса вносится за счет реактивной составляющей, что характеризует формирование анодной оксидной пленки с высокими диэлектрическими свойствами на поверхности металла.

Обработку результатов импедансной спектроскопии проводили путем расчета параметров эквивалентной электрической схемы. Для моделирования частотных зависимостей составляющих импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на рис. 4 и составленную из трех элементов [3, 6, 7]: R_s – омического сопротивления раствора; R_p – поляризационного сопротивления; CPE – элемента постоянной фазы. Значения параметров для

Таблица 1. Значения электрохимических параметров Ta-электрода, найденные по методу Штерна-Гири
[Table 1. Electrochemical parameters of Ta-electrode in 0.1 M H₃PO₄ obtained from Stern-Geary theory]

E, V	В прямом направлении [In forward direction]				В обратном направлении [In reverse direction]			
	E_0 , V	i_0 , nA/cm ²	R_p , MΩ·cm ²	Q , mC/cm ²	E_0 , V	i_0 , nA/cm ²	R_p , MΩ·cm ²	Q , mC/cm ²
3,5	-0.176	51.24	0.5091	9.575	0.499	0.2573	101.4	0.3960
5	-0.477	17.39	1.456	3.874	0,861	0.0941	277.3	0.5123
7	-0.464	12.27	2.127	5.496	1,281	0.0850	306.9	0.6442
9	-0.301	0.3099	84.18	5.343	1,600	0.0514	507.6	0.7790

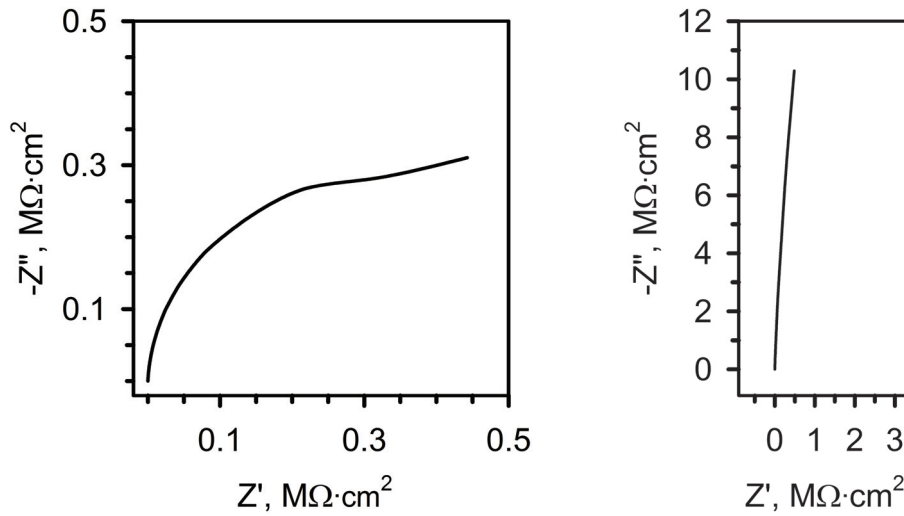


Рис. 3. Годограф импеданса Та-электрода в 0.1 М Н₃РО₄: *a* - после проведения электрохимической полировки; *b* - после снятия ЦВА-кривой

[**Fig. 3.** Nyquist plots for Ta-electrode in 0.1 M H₃PO₄: *a* - after electrochemical polishing treatment; *b* - after cyclic voltammetry curves]

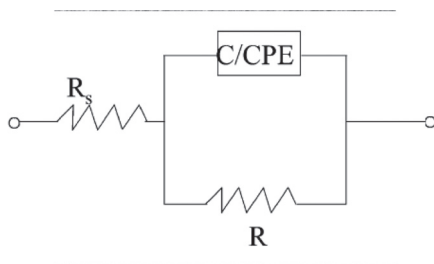


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для моделирования системы Та-Та₂О₅-электролит
[**Fig. 4.** The equivalent electrical circuit used in modeling Ta-Ta₂O₅-electrolyte system]

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной электрической схемы

[**Table 2.** Parameters of equivalent electrical circuit for Ta-Ta₂O₅-electrolyte system]

<i>E</i> , V	<i>R_s</i> , Ω·cm ²	CPE, Ω ⁻¹ ·cm ⁻² ·sec ^{<i>p</i>}	<i>P</i>	<i>R_p</i> , MΩ·cm ²
0	46.13	16.30	0.9687	0.6133
3.5		3.533	0.9815	76.40
5		2.628	0.9820	133.7
7		1.926	0.9833	176.1
9		1.485	0.9877	318.7

выбранной модели, найденные по методу нелинейного оценивания, представлены в табл. 2.

Так как значения параметра *P* близки к единице, табл. 2, то в данных условиях элемент CPE моделирует емкость с незначительными токами утечки. Результаты, представленные в табл. 2, коррелируют с расчетами электрохимических параметров, рассчитанных на основе данных ЦВА измерений. Можно полагать, что увеличение *R_p* и уменьшение CPE связаны с утолщением анодной оксидной пленки на поверхности металла.

Емкость может быть рассчитана из данных электронного импеданса по уравнению:

$$C = \frac{-1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z'' \cdot S}, \quad (1)$$

где *C* – емкость (F/cm²), *f* – частота переменного сигнала (Hz), *Z''* – реактивная составляющая импеданса (Ω), *S* – площадь поверхности Та-электро-

да (cm²). Дисперсия емкости от частоты представлена на рис. 5*a*, тогда как зависимость обратной емкости, рассчитанной на частоте 1 kHz, от потенциала поляризации представлена на рис. 5*b*.

На рис. 5*a* показано, что дисперсия емкости от частоты минимальна и уменьшается с увеличением анодной поляризации Та-электрода, тогда как на рис. 5*b* иллюстрирует линейную зависимость обратной емкости от потенциала поляризации. Если учесть, что значение *E* пропорционально количеству электричества, прошедшего через границу раздела электрод/электролит, а, следовательно, толщине оксидной пленки, то можно оценить значение диэлектрической проницаемости анодного оксида тантала из наклона зависимости обратной емкости от толщины сформированного оксида [7].

Толщина анодного оксида рассчитывается на основании закона Фарадея:

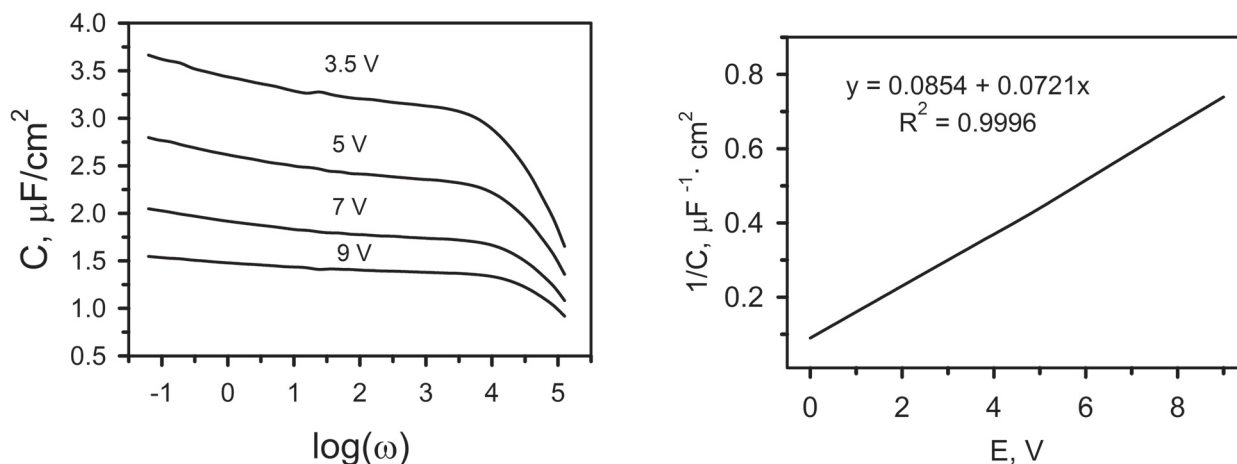


Рис. 5 а – дисперсия емкости от частоты Та-электрода; б – зависимость обратной емкости от потенциала поляризации Та-электрода

[Fig. 5. a – The frequency dispersion of capacitance for Ta-electrode; b – The Ta-electrode reciprocal capacitance dependency on anodic polarization potentials]

$$d = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (2)$$

Здесь d – толщина сформированного оксида (см), M – молекулярная масса Ta_2O_5 (441.9 g/mol), Q – количество электричества (C/cm^2), n – количество электронов участвующих в процессе образования Ta_2O_5 (10), F – постоянная Фарадея (96485 C/mol), ρ – плотность оксида тантала, составляющая 8.2 g/cm³ [8].

Диэлектрическая проницаемость анодного оксида тантала оценивается из наклона линейной зависимости обратной емкости от толщины пленки сформированного оксида [2, 7, 9] – см. рис. 6.

Подставляя значение наклона $b = 4.365 \cdot 10^{11}$ см/F, найденное из рис. 6, в отношение:

$$\epsilon = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot b}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm), получаем величину диэлектрической проницаемости анодного Ta_2O_5 $\epsilon \approx 25.89$. Данное значение достаточно часто приводится в литературе [2, 3]. Снижения значения ϵ до ≈ 18.5 для сравнительно тонких ($d \leq 19$ nm) оксидных пленок тантала, как в работе [9], не обнаружено, что возможно связано с влиянием электрохимической полировки на поверхность Та-электрода. Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что электрохимическая полировка Та в электролите HF:H₂SO₄ с добавкой C₃H₇OH способствует получению практически гладкой поверхности металла со значением фактора шероховатости, составляющем 1.03 ± 0.02 .

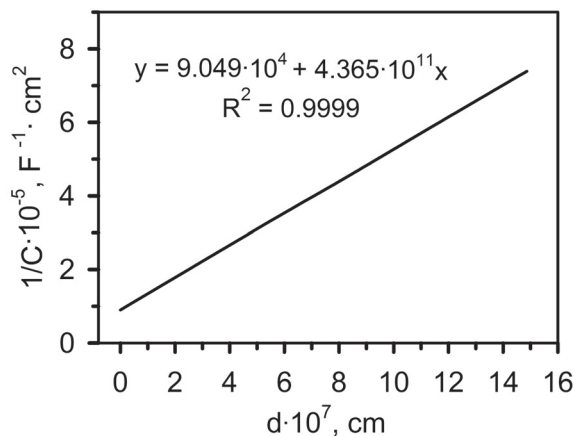


Рис. 6. Зависимость обратной емкости Та-электрода от толщины пленки анодного оксида Та₂О₅
[Fig. 6. The reciprocal capacitance as a function of the anodic Ta oxide films thickness]

ВЫВОДЫ

1. Использование добавки C₃H₇(OH) в составе электролита, предназначенного для электрохимической полировки тантала, способствует получению поверхности электрода с минимальным значением фактора шероховатости, а кроме того, позволяет воспроизводимо получать поверхность данного металла с заданными свойствами.
2. Выбранная методика подготовки поверхности электрода обеспечивает условия для максимального выхода по току реакции окисления тантала.
3. Исследования кинетики анодного процесса для Та-электрода с привлечением метода ЦВА, используемого в режиме последовательного увеличе-

ния ширины области сканирования потенциала, а также метода импедансной спектроскопии, позволяют определить значение диэлектрической проницаемости анодного оксида тантала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young L. *Anodic Oxide Films*. London, New York: Academic Press, 1961, 377 p.
2. Macagno V., Schultze J.W. // *J. Electroanal Chem.*, 1984, vol. 180, pp. 157–170. DOI: 10.1016/0368-1874(84)83577-7
3. Cavigliasso G. E., Esplandiu M. J., Macagno V. A. // *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, vol. 28, № 11, pp. 1213–1219. DOI: 10.1023/A:1003449917148
4. Попова И. А., Гриднев А. Е., Кукуев В. И., Тутов Е. А., Мельникова М. С. // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*, 2011, № 2, с. 27–31.
5. Lu Q., Mato S., Skeldon P., Thompson G. E., Masheder D., Habazaki H., Shimizu K. // *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, №17, pp. 2761–2767. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00141-X
6. Al-Kharafi F. M., Badawy W. A. // *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, № 16, pp. 2623–2626. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00123-V
7. Lu Q., Mato S., Skeldon P., Thompson G. E., Masheder D. // *Thin Solid Films*, 2003, vol. 429, pp. 238–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)01292-0
8. Horwood C. A., El-Sayed H. A., Briss V. I. // *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 132, pp. 91–97. DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.128
9. Kerrec O., Devilliers D., Groult H., and Chemla M. // *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, № 6, pp. 719–724. DOI: 10.1016/0013-4686(94)00330-4

THE INFLUENCE OF TANTALUM ELECTROCHEMICAL POLISHING ON THE DIELECTRIC PARAMETERS OF ANODIC OXIDE

©2018 D. V. Chernov, S. P. Shavkunov

Perm State University, 15 Bukirev str., 614990 Perm, Russia
e-mail: shavkunov@psu.ru

Received 24.04.2018

Abstract. This work involved the electrochemical polishing of a Ta-electrode in an electrolyte of HF:C₃H₇(OH) (propan-2-ol):H₂SO₄ with the relation between the components 1:1:3 (vol.) respectively. The following conditions are optimal for the process: current density – 2–3 A/cm², temperature – 23–25 °C, and time – under 60 sec. The efficiency of electrochemical polishing treatment was proved by images which were obtained with the help of a scanning electron microscope. The anodic behaviour of a Ta-electrode in 0.1 M H₃PO₄ after electrochemical polishing was investigated by cyclic voltammetry. The cyclic voltammetry was performed from the open circuit potential (vs Ag, AgCl, 4 M KCl) to the upper anodic potential which was sequentially increasing with every cycle from 3.5 V to 9 V. Scan rate was 5 mV/sec. In agreement with the broadly accepted assumption, the limiting stage of the tantalum anodic oxidation was the diffusion of tantalum and oxygen ions through thin oxide layer which was indicated by current response in the cyclic voltammetry curves. It was shown that current efficiency for the formation of tantalum anodic oxide on the metal surface was about 100%. Impedance spectroscopy data confirmed the formation of anodic oxide with high dielectric properties on the tantalum surface during cyclic voltammetry. Afterwards, the dielectric constant of the tantalum oxide film was calculated from the slope of dependency of reciprocal capacitance on the thickness of the anodic oxide. The obtained value of 25.89 for the dielectric constant is close to the value which is broadly accepted in literature. This fact indicates that the electrochemical polishing of Ta in an electrolyte with an addition of C₃H₇OH (propan-2-ol) allows obtaining a tantalum surface with the lowest roughness factor (1.03 ± 0.02) in a reproducible manner.

Keywords: tantalum, electrochemical polishing, anodic oxidation.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/524>

REFERENCES

1. Young L. *Anodic Oxide Films*. London, New York: Academic Press, 1961, 377 p.
2. Macagno V., Schultze J. W. *J. Electroanal Chem.*, 1984, vol. 180, pp. 157–170. DOI: 10.1016/0368-1874(84)83577-7
3. Cavigliasso G. E., Esplandiu M. J., Macagno V. A. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, vol. 28, no. 11, pp. 1213–1219. DOI: 10.1023/A:1003449917148
4. Popova I. A., Gridnev A. E., Kukuev V. I., Tutov E. A., Melnikova M. S. *Vestnic VGU. Seria: Fizika. Matematika* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics], 2011, no. 2, pp. 27–31. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2011/02/2011-02-04.pdf> (in Russ.)
5. Lu Q., Mato S., Skeldon P., Thompson G. E., Masheder D., Habazaki H., Shimizu K. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, no. 17, pp. 2761–2767. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00141-X
6. Al-Kharafi F. M., Badawy W. A. *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, no. 16, pp. 2623–2626. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00123-V
7. Lu Q., Mato S., Skeldon P., Thompson G. E., Masheder D. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 429, pp. 238–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)01292-0
8. Horwood C. A., El-Sayed H. A., Briss V. I. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 132, pp. 91–97. DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.128
9. Kerrec O., Devilliers D., Groult H., and Chemla M. *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, no. 6, pp. 719–724. DOI: 10.1016/0013-4686(94)00330-4

Чернов Дмитрий Викторович – аспирант, инженер кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396576, e-mail: chernov@yandex.ru

Шавкунов Сергей Павлович – к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396576, e-mail: shavkunov@psu.ru

Dmitrii V. Chernov – postgraduate student, Engineer, Department of Physical Chemistry, Perm State University, tel.: +7(342) 2396576, e-mail: chernov@yandex.ru

Sergei P. Shavkunov – Dr. Sci. (Chem), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University, tel.: +7(342) 2396576, e-mail: shavkunov@psu.ru