

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.63

ЭИС-ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНОГО СЛОЯ В ПОРИСТОМ ТАНТАЛЕ

© 2024 г. А. В. Сюгаев^{a, *}, М. А. Еремина^a

^aУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*e-mail: syual@udman.ru, syual@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 08.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Электрохимической импедансной спектроскопией изучено влияние потенциала (E) на емкость (C) пористого тантала, покрытого слоем аморфного Ta_2O_5 . Показано, что в широком диапазоне потенциалов наблюдается положительная линейная зависимость $1/C^2$ от потенциала, значение коэффициента наклона которой может использоваться для контроля оксидного слоя в пористом тантале. Установлено, что трансформация оксидного слоя при отжигах в диапазоне температур 100–700°C существенно влияет на $1/C^2(E)$ -графики. Отжиги при температурах 100–500°C увеличивают концентрацию кислородных вакансий в оксидном слое из-за перехода части кислорода в тантал, что приводит к появлению участков с меньшим коэффициентом наклона по сравнению с исходным образцом. После отжигов при температурах 600 и 700°C в оксидной пленке формируется фаза TaO , что сопровождается значительным возрастанием емкости и ее слабой зависимостью от потенциала из-за появления в оксидной пленке высокой концентрации доноров. Показана перспективность использования $1/C^2(E)$ -зависимостей для контроля оксидного слоя в пористом тантале, что может быть полезно для технологии танталовых конденсаторов.

Ключевые слова: электрохимическая импедансная спектроскопия, пористый тантал, оксид тантала (V), емкость, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044453724100203, EDN: DZQVGS

ВВЕДЕНИЕ

Танталовые конденсаторы являются важным типом электролитических конденсаторов и широко используются на практике. Роль анода в таких конденсаторах выполняет пористая основа из спеченного дисперсного порошка тантала, покрытого изолирующим слоем аморфного оксида тантала Ta_2O_5 . Стабильность работы танталовых конденсаторов определяется состоянием оксидного слоя, для которого характерны неоднородности (механические, химические, кристаллические). Неоднородности оказывают негативное влияние на стабильность конденсаторов, значительно повышая токи утечки и вероятность пробоя. По этой причине необходим простой способ контроля оксидного слоя в танталовых конденсаторах.

Проблему можно решить с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), исследуя влияние потенциала на характеристики оксидированного пористого тантала в водном электролите. Сама по себе пористость оказывает существенное влияние на электрохимический импеданс, что связано с неравномерным

распределением электрических характеристик в пористой матрице [1–4]. Данные ЭИС используют для исследования геометрических параметров пористых структур и распределения пор по размерам, что отражено в одном из последних обзоров [5]. Особенности электрохимического импеданса пористых танталовых тел рассмотрены в нашей предыдущей работе [6]. Релаксация пористой структуры не зависит существенным образом от потенциала в отличие от границы раздела между полупроводниковым слоем Ta_2O_5 и электролитом. Для оксидных полупроводников потенциал влияет на емкость области пространственного заряда в соответствии с уравнением Мотта–Шоттки и, как следствие, на емкость границы раздела полупроводник/электролит [7–12]. В случае оксидных пленок исследования зависимости емкостных характеристик от потенциала позволяет определить такие важные характеристики, как тип проводимости, концентрацию носителей заряда (доноров/акцепторов), потенциал плоских зон. На наш взгляд, они могут использоваться для диагностики состояния оксидного слоя в пористых телах.

Цель работы – изучение влияния потенциала на спектры электрохимического импеданса и емкостные характеристики пористого тантала с оксидным слоем аморфного Ta_2O_5 , в том числе после отжига в диапазоне температур 100–700°C; исследование возможности использования этого подхода для контроля оксидного слоя в пористом тантале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы танталовые пористые образцы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда размером 4.45×3.10×1.46 мм (аноды к танталовым конденсаторам), с приваренным танталовым токосъемником. Образцы были получены из танталового порошка, которые спекали при высокой температуре в вакуумной печи [6]. Плотность образцов после спекания составляла 5.0 г/см³, что меньше, чем у тантала (16.65 г/см³), и свидетельствует о высокой пористости образцов. Далее спеченный пористый тантал окисляли электрохимическим способом в водном растворе H_3PO_4 , в результате чего тантал покрывался слоем аморфного Ta_2O_5 . Образцы далее будут обозначаться Ta/Ta_2O_5 . Часовые отжиги Ta/Ta_2O_5 проводили в атмосфере аргона после предварительного вакуумирования рабочей области печи при температурах (T) от 100 до 700°C (с шагом 100°C). Площадь поверхности образцов исследовали методом БЭТ по четырем точкам при разном парциальном давлении азота на приборе SORBI MS. Поскольку площадь одного образца выходила за пределы измерения, измеряли усредненную площадь поверхности сразу на 10 образцах.

ЭИС-исследования выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Электролитом служил водный раствор сульфата натрия концентрацией 1 моль/л, деаэрированный высокочистым аргоном. Для качественной пропитки электролитом всего порового пространства образцы выдерживали в электролите не менее 16 ч. Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники изолировали с помощью парафина.

Спектры электрохимического импеданса записывали при различных потенциалах образцов относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Предварительные измерения показали, что направление изменения потенциала (E) не оказывает существенного влияния на емкостные характеристики и для достижения стационарного состояния достаточно 5 мин выдержки при заданном потенциале. Амплитуда изменения потенциала при записи спектров составляла ±5 мВ, диапазон частот – от 50 кГц до 100 МГц.

Емкость (C) рассчитывали по формуле:

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

где f – частота переменного тока (Гц), Z'' – мнимая часть импеданса.

При анализе зависимостей емкостных характеристик от потенциала использовали уравнение Мотта и Шоттки для полупроводников n - и p -типа [7]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right), \quad (3)$$

где C – емкость области пространственного заряда, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная, A – площадь, e – элементарный заряд, N – концентрация носителей заряда, E – потенциал образца. E_{fb} – потенциал плоских зон, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Для проведения исследований методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовали образцы после электрохимических измерений, которые измельчали в порошок. Дифракцию измеряли в интервале углов от 10° до 70° на дифрактометре MiniFlex600 (Rigaku) в $CoK\alpha$ -излучении, оценка фазового состава выполнена с использованием программы PHAN% [13]. РФЭС спектры измеряли на спектрометре ЭС-2401 с $AlK\alpha$ -возбуждающим излучением (1486.6 эВ). Порошок наносили на углеродный скотч. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения CasaXPS, полученные спектры калибровали по линии адсорбированных углеводородов с энергией связи 285.0 эВ в $C1s$ -спектрах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние потенциала на емкость Ta/Ta_2O_5

Электронно-микроскопические изображения пористых образцов Ta/Ta_2O_5 подробно анализируются в нашей предыдущей работе [6]. Средняя толщина оксидного слоя на поверхности спеченных частиц тантала составляет ~100 нм. БЭТ-исследования показали, что усредненная площадь поверхности одного Ta/Ta_2O_5 составляет 917 см².

На рис. 1 приведены ЭИС-данные и значения емкости, измеренные при различных потенциалах. Пористость образцов обуславливает появление на $Z''(Z')$ зависимостях при высоких частотах характерного участка с углом наклона относительно оси

абсцисс около 45 град (см. вставку) [5]. Далее характерен почти вертикальный ход годографов, что свидетельствует о преимущественно емкостном поведении образцов. Снижение потенциала приводит к падению Z'' (рис. 1а) и возрастанию емкости образцов (рис. 1в) в соответствии с уравнением (1). Снижение потенциала также приводит к небольшому возрастанию Z' (рис. 1а) и, как следствие, уменьшению значений фазового угла (рис. 1б), что может быть связано с возрастанием токов утечки [4, 14]. Влияние потенциала на спектры электрохимического импеданса и емкость обусловлено процессами на границах оксид/электролит внутри пористого тантала.

Анализ Мотта–Шоттки для оксидных пленок на плоских образцах проводят обычно с помощью емкостных характеристик, измеренных при высоких частотах переменного тока, обычно при $f=1000$ Гц. Предполагается, что емкость области пространственного заряда не зависит от частоты переменного тока. Такой упрощенный подход с произвольным выбором частоты часто критикуется [15–19], поскольку не учитываются различные особенности строения границ раздела оксидного полупроводника и электролита, например, вклад поверхностных состояний, распределение глубоких локализованных донорных уровней в кристаллически разупорядоченном полупроводнике, влияние частоты на диэлектрическую проницаемость. Предпочтительным является использование эквивалентных схем и моделей, учитывающих особенности границы полупроводник/электролит [15–19], чтобы избежать искажений при определении емкости области пространственного заряда и при проведении анализа.

В нашем случае поиск адекватной модели сильно осложняется одновременной релаксацией как границ раздела оксид/электролит, так и пористой структуры. Для пористых тел уменьшение частоты приводит либо к более глубокому проникновению сигнала переменного тока в пору, либо его проникновению в более мелкие поры в зависимости от выбранной модели [1–4]. По этой причине емкость, измеренная даже при достаточно низкой частоте, может относиться не ко всей внутренней поверхности пористой тела. Отсутствие существенного влияния потенциала на ЭИС-результаты и емкость при высоких частотах (рис. 1) может быть обусловлено преимущественной релаксацией пористой структуры образцов.

Рассмотрение осложняется также возможной неоднородностью оксидного слоя в пористой структуре. Например, при подготовке образцов перед спеканием проводилась вакуумная возгонка связующего вещества (камфора) из пористой структуры, и ее эффективность могла быть неодинакова для пор разного диаметра/глубины, что могло привести к неоднородному распределению примесей. Электрохимическое формирование

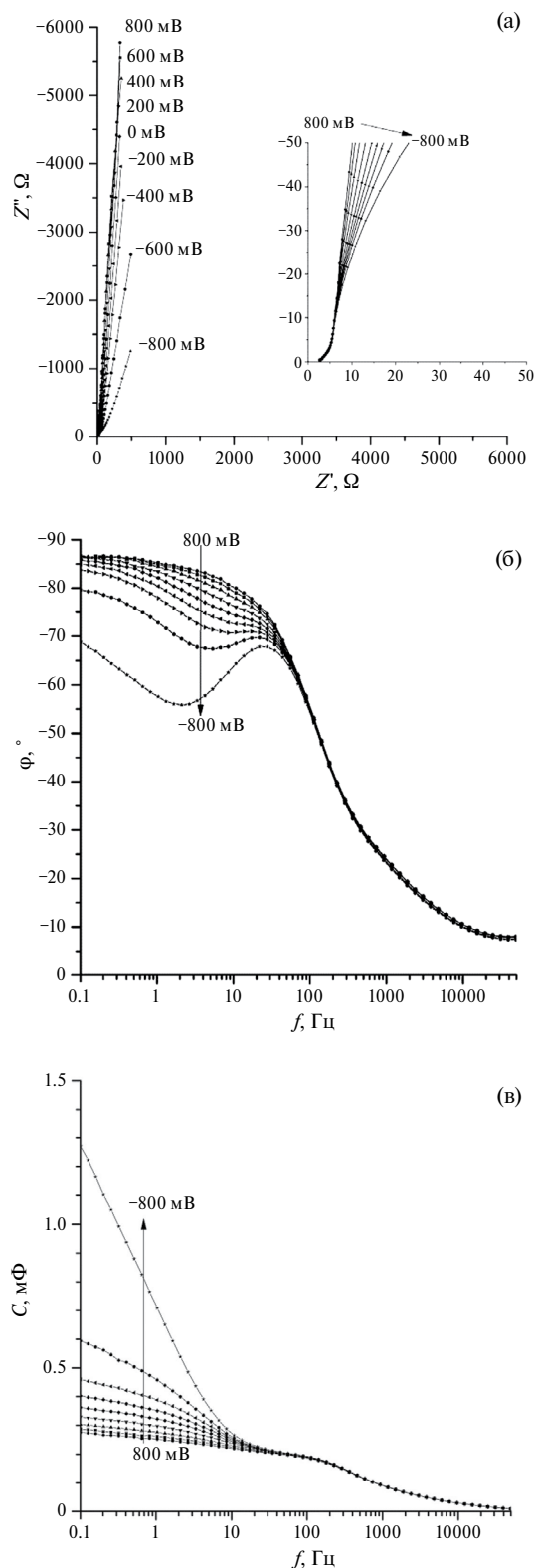


Рис. 1. Графики Найквиста (а); зависимость фазового угла (б) и емкости (в) от частоты переменного тока для Ta/Ta₂O₅ в 1 M Na₂SO₄ в зависимости от потенциала (потенциалы относительно Ag/AgCl электрода сравнения указаны на рисунках).

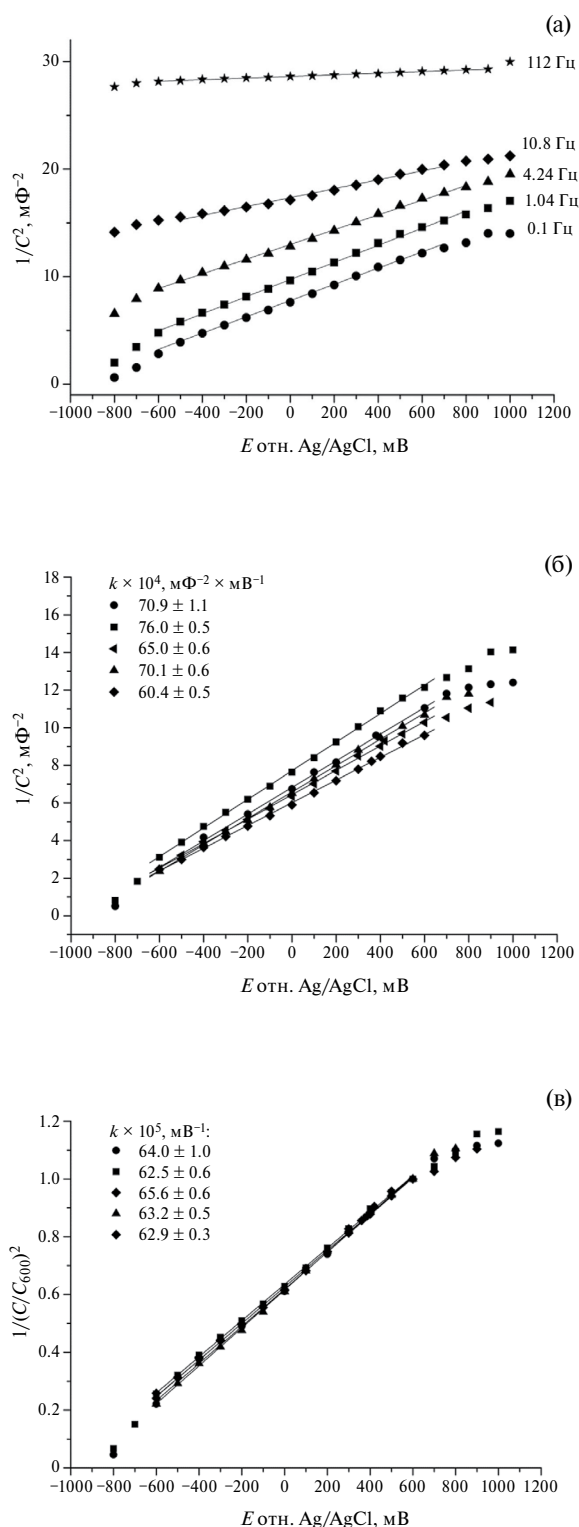


Рис. 2. Графики $1/C^2(E)$ для образца Ta/Ta_2O_5 , измеренные при разных частотах переменного тока (а); графики $1/C^2(E)$ для пяти образцов Ta/Ta_2O_5 из одной серии, измеренные при $f=0.1$ Гц (б); те же графики ($f=0.1$ Гц) после нормировки на емкость при $E=600$ мВ (в). На рисунках (б) и (в) приведены значения коэффициентов наклона (k) линейных участков.

оксида в порах разного размера могло идти по-разному из-за неодинакового массопереноса в них. При ЭИС-измерениях активация более мелких пор или более глубоких стенок пор идет при более низких частотах, поэтому различия в состоянии оксидного слоя в порах разного размера повлияет на результаты, измеренные при разных частотах переменного тока. Для диагностики оксидного слоя в пористых образцах предпочтительнее брать не высокие, а низкие частоты переменного тока, при которых заряжается наибольшая доля поверхности и максимально учитывается возможная неоднородность состава/структуры оксида и электрических характеристик в порах разного размера.

На рис. 2а приведены зависимости $1/C^2(E)$ при различных частотах переменного тока: 0.10, 1.04, 4.24, 10.8 и 112 Гц. Наблюдается близкая к линейной зависимость с положительным коэффициентом наклона, что согласуется с уравнением (2) для полупроводника n -типа. Увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению коэффициента наклона зависимости. Значительно меняется точка пересечения линейной зависимости с осью абсцисс: -1014 , -1222 , -1896 , -4190 и -37870 мВ при 0.1, 1.04, 4.24, 10.8 и 112 Гц, соответственно. В анализе Мотта–Шоттки точка пересечения зависимости с осью абсцисс отвечает потенциалу плоских зон (E_{fb}) полупроводника (см. уравнения (2) и (3)) и является его важной характеристикой. Для пленок Ta_2O_5 в растворах с нейтральным pH потенциал плоских зон близок к -1000 мВ отн. Ag/AgCl [20, 21], что хорошо согласуется с нашими результатами, полученными при низких частотах. Далее будут анализироваться зависимости $1/C^2(E)$, полученные при $f=0.1$ Гц.

На рис. 2б приведены зависимости $1/C^2(E)$ для пяти образцов одной серии. Линейную регрессию проводили в диапазоне потенциалов от -600 до 600 мВ, поскольку при $E > 600$ мВ и $E < -600$ мВ наблюдались небольшие отклонения от линейной зависимости. Значения коэффициентов (k) приведены на рисунке. Разброс в величине емкости для образцов при $E=600$ мВ составлял $0.28-0.32$ мФ ($\sim 15\%$), что связано с вариациями площади поверхности, и приводит к заметному разбросу значений коэффициента k . Для учета геометрического фактора проведена нормировка зависимости $1/C^2(E)$ на величину емкости при потенциале $E=600$ мВ (C/C_{600}). После нормировки (рис. 2в) разброс коэффициентов наклона для разных образцов одной серии значительно уменьшился. Коэффициент нормированной зависимости может использоваться для неразрушающей диагностики оксидного слоя в пористых образцах Ta/Ta_2O_5 . Его аномальное значение, как и необычный вид нормированной зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала, может быть признаком аномалий в составе и структуре оксидного слоя.

Влияние термообработок Ta/Ta₂O₅
на емкостные характеристики

Влияние термообработок на зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала образцов изучено в интервале температур от 100 до 700 °С (рис. 3а, б). При термической обработке пленок аморфного Ta₂O₅ на тантале идет так называемое растворение оксида в тантале, обусловленное диффузией атомов кислорода из оксида в металл, которая возможна уже при $T=200$ °С [22]. Обеднение кислородом оксидного слоя приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что должно сказываться на емкостных характеристиках.

Термообработка при температуре всего 100 °С повлияла на зависимость $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. Если при средних потенциалах (от –400 до 300 мВ) поведение напоминает исходный образец, то при анодных потенциалах наблюдается уменьшение наклона зависимости, а при катодных потенциалах – его увеличение. После термообработки при $T=200$ °С “средний” участок практически пропадает, наблюдаются только “анодный” и “катодный” участки с меньшим и большим наклоном, соответственно. При дальнейшем увеличении температуры с 200 до 300 и 400 °С постепенно уменьшается потенциал угловой точки на графике с 0 до –200 и 500 мВ соответственно.

На рис. 3в приведены значения емкости образцов ($f=0.1$ Гц) и оценка концентрации носителей заряда в оксидной пленке. Оценку проводили по коэффициентам наклона “анодных” участков зависимостей $1/C^2(E)$ (без нормировки) в соответствии с уравнением (2). Для исходного образца концентрацию доноров приняли за единицу (выбрали образец со средними показателями); предполагали, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) оксида после отжига не меняется. Расчет абсолютного значения для концентрации носителей не проводили, поскольку точное определение емкости области пространственного заряда для пористых образцов затруднительно. Кроме того, при низких частотах переменного тока точное определение емкости пространственного заряда осложняется сильным влиянием поверхностных состояний и токов утечки [18].

Отжиги при температурах 600 и 700 °С приводит к значительному возрастанию емкости по сравнению с исходным образцом. После отжига при $T=600$ °С потенциал очень слабо влияет на емкостные характеристики (рис. 3б). При отрицательных потенциалах появляется небольшой участок (от –500 до –200 мВ) с отрицательным коэффициентом. После отжига при $T=700$ °С влияние потенциала на емкость в анодной области (от 200 до 600 мВ) снова усиливается. При промежуточных потенциалах емкость достигает 14.7 мФ (при –300 мВ), что в пересчете на площадь поверхности образца

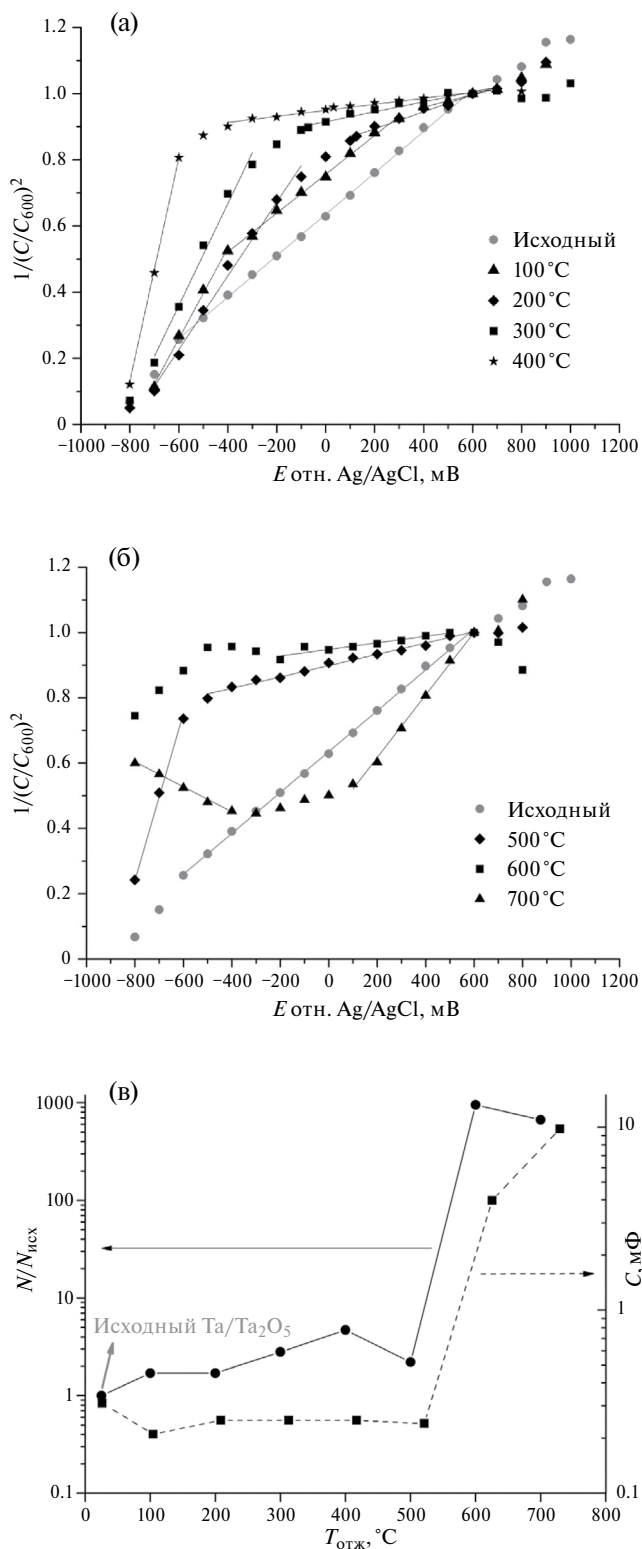


Рис. 3. Нормированные зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала для исходного и отожженных Ta/Ta₂O₅ (а, б); зависимость для емкости (правая ось) при $E=600$ мВ, $f=0.1$ Гц и относительной концентрации доноров в оксидной пленке (левая ось) от температуры отжига (в).

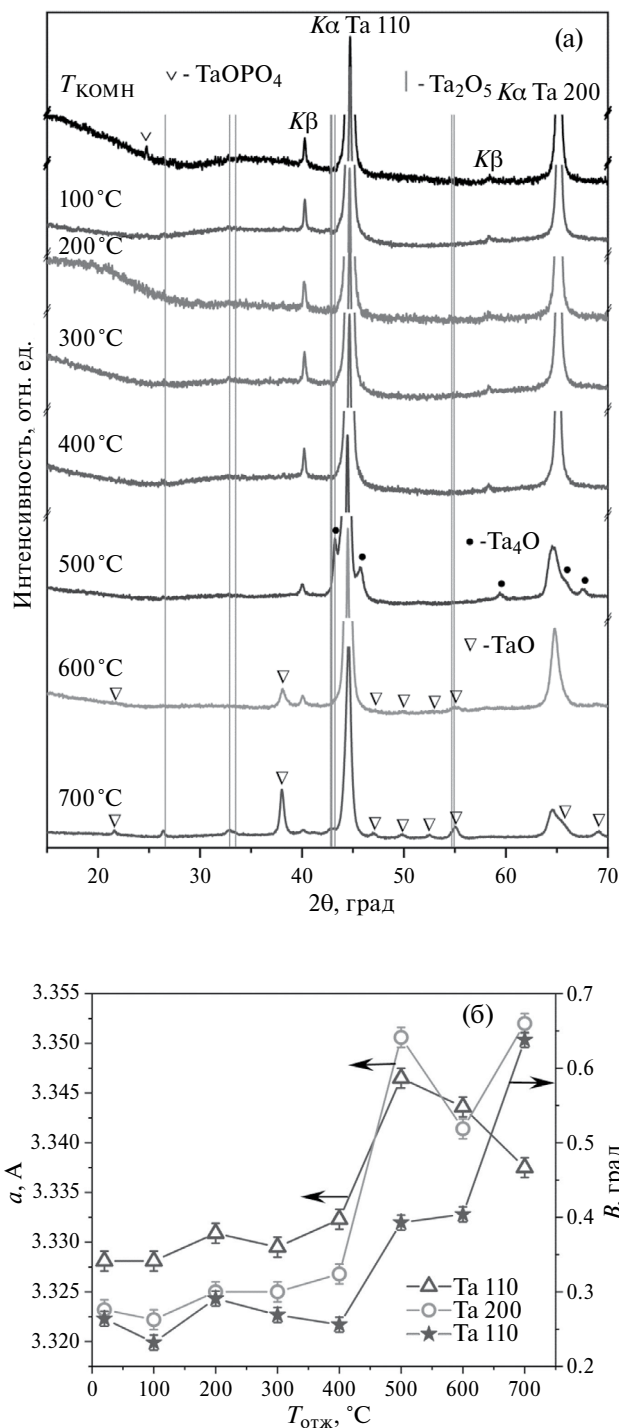


Рис. 4. Дифрактограммы образцов после отжига при разных температурах (а); зависимость параметра решетки тантала (левая ось), определенная для плоскостей отражения (110) и (200), и ширины линии (110) на половине высоты от температуры отжига образцов (б).

(данные БЭТ) дает удельное значение $\sim 16 \mu\text{F}/\text{см}^2$. Это значение согласуется с удельной емкостью слоя Гельмгольца для полупроводниковых

электродов $10\text{--}20 \mu\text{F}/\text{см}^2$ [16]. По-видимому, при средних потенциалах рост емкости ограничивается достижением емкости слоя Гельмгольца. При потенциалах от -800 до -400 мВ появляется участок с выраженным отрицательным наклоном зависимости, что может быть признаком формирования в пленке структур с p -типом проводимости. Оценки концентрации носителей показали, что после отжигов $600\text{--}700^\circ\text{C}$ они значительно, на 2–3 порядка, возрастают (рис. 3в).

Влияние термообработок Ta/Ta₂O₅ на структуру и состав оксидного слоя

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 4а. На дифрактограмме исходного образца наблюдаются рефлексы тантала 110 и 200. Также есть признаки присутствия небольшой доли кристаллической фазы TaO·PO₄ [ICSD#36–199], которая могла сформироваться при анодном формировании пленки из раствора фосфорной кислоты. Наблюдается широкое и малоинтенсивное гало в интервале углов $25^\circ\text{--}45^\circ$, которое указывает на наличие рентгеноаморфного оксида Ta₂O₅. Присутствуют отдельные малоинтенсивные рефлексы от фазы кристаллического оксида Ta₂O₅ [ICSD#79–1375]. Параметр решетки тантала заметно увеличен, что может свидетельствовать о присутствии в тантале примесных атомов, например, кислорода [23].

Отжиги при температурах $100\text{--}400^\circ\text{C}$ не приводят к значительным изменениям фазового состава. Исчезает фаза TaO·PO₄ и немного возрастает интенсивность рефлексов кристаллического оксида Ta₂O₅. Наблюдается сдвиг линий тантала в сторону меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки из-за растворения в нем кислорода (рис. 4б). Растворение кислорода также способствует уширению линии 110. Искажения решетки при внедрении атомов кислорода приводят к тому, что параметры, определенные для разных плоскостей отражения, отличаются. Изменения на дифрактограммах свидетельствуют об увеличении концентрации внедренных атомов кислорода с ростом температуры отжига. В тантале может раствориться до 5 ат. % кислорода, при этом параметр решетки тантала возрастает до $\sim 3.34 \text{ \AA}$ [23]. Поскольку все отжиги проводились в среде аргона, то насыщение тантала кислородом идет за счет кислорода оксидной пленки, которая, в свою очередь, обедняется кислородом. Полученные результаты согласуются с литературными данными [22].

Качественные изменения фазового состава наблюдаются после отжигов при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Отжиг при $T=500^\circ\text{C}$ приводит к формированию субоксида Ta₄O [ICSD#15–243] с орторомбической решеткой [24]. После отжига при $T=600^\circ\text{C}$ фаза Ta₄O исчезает и появляется фаза тетрагонального TaO [ICSD#17–709], после отжига

при $T=700^\circ\text{C}$ значительно увеличивается интенсивность линий фаз TaO и Ta₂O₅, при этом ширина линий тантала возрастает, а интенсивность — снижается (рис. 4б).

Таким образом, наблюдается постепенное насыщение тантала кислородом и формирование сначала субоксида (Ta₄O), а затем оксида (TaO) на границах тантал/оксид. Температура кристаллизации аморфного Ta₂O₅ составляет 700°C (рис. 4а), что соответствует литературным данным [25].

В оксидных полупроводниках *n*-типа роль доноров выполняют кислородные вакансии и междузельные катионы, а изменение их концентрации влияет на емкость области пространственного заряда в соответствии с уравнением (2). Дифракционные исследования показали, что увеличение температуры обработки усиливает перенос части кислорода из оксидной пленки в металл, что должно повышать концентрацию кислородных вакансий и уменьшать наклон зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. По-видимому, именно эти процессы приводят к появлению участка с небольшим коэффициентом наклона при положительных потенциалах для термообработанных образцов и его постепенному расширению при увеличении температуры отжига (рис. 3а). Объяснение второго линейного участка с большим коэффициентом наклона при отрицательных потенциалах с помощью дифракционных данных затруднительно. $1/C^2(E)$ зависимости с двумя участками с разными наклонами описаны в литературе и часто объясняются наличием нескольких донорных уровней в оксидной пленке. Подробное обсуждение подобных зависимостей можно найти в работах [18, 19].

Был проведен анализ тонкого поверхностного слоя (~3 нм) методом РФЭС. Его состав практически не меняется после отжига вплоть до $T=600^\circ\text{C}$. Спектры Ta4f-уровня для некоторых образцов приведены на рис. 5а. Положение основных составляющих с энергией связи ~26.3 эВ (Ta4f_{7/2}) и ~28.2 эВ (Ta4f_{5/2}) соответствует Ta₂O₅ [26]. Небольшие составляющие (~5%) при ~22.2 эВ (Ta4f_{7/2}) и ~24.1 эВ (Ta4f_{5/2}) можно отнести к металлическому танталу, появление которого связано с измельчением пористого образца перед проведением измерений. При 700°C появляется интенсивная составляющая при ~23.0 эВ (Ta4f_{7/2}) и ~24.8 эВ (Ta4f_{5/2}), которую можно отнести к TaO, что хорошо согласуется с дифракционными данными. На рис. 5б приведено соотношение атомных процентов для Ta⁵⁺ и O²⁻, рассчитанных из интенсивности составляющих в Ta4f и O1s спектрах с энергиями связи ~26.3 эВ и ~530.5 эВ, соответственно.

Соотношение Ta⁵⁺/O²⁻ для термообработанных (100–500°C) образцов получилось ниже, чем для исходного образца, что указывает на более высокую концентрацию O²⁻ в поверхностном слое

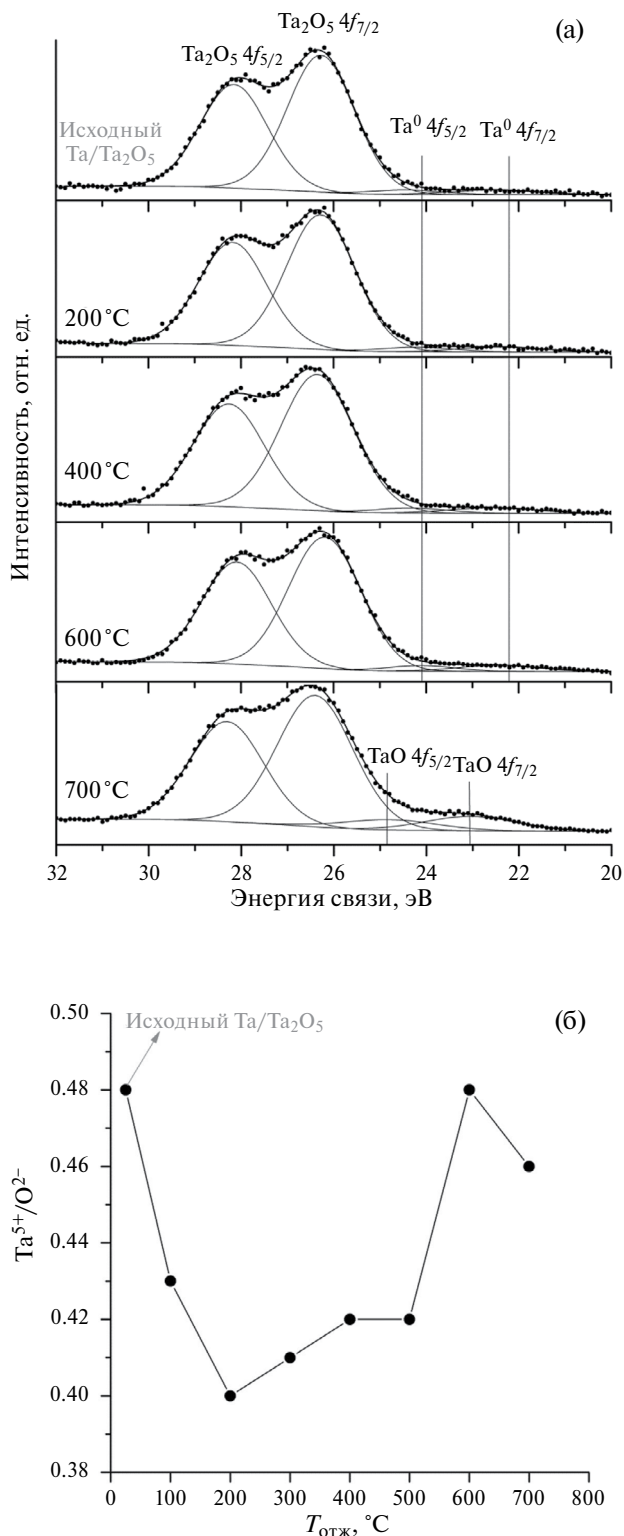


Рис. 5. РФЭС-спектры Ta4f-уровня (а); соотношение атомных концентраций Ta⁵⁺/O²⁻ в поверхностном слое образцов, определенных из данных РФЭС (б). На рис. 5а вертикальными линиями отмечены положения линий фазы Ta₂O₅, остальные линии обозначены символами.

отожженных образцов по сравнению с исходным образцом. Повышенное количество O^{2-} могло появиться из-за взаимодействия с остаточным кислородом в камере, где проводили термообработку образцов, или хемосорбционного взаимодействия поверхности оксида с электролитом. В отличие от внутренней части пленки, где концентрация кислородных вакансий после отжига растет, в тонком поверхностном слое она уменьшается. Возможно, что эти изменения состава поверхностного слоя являются одной из причин появления участка с большим коэффициентом наклона зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от E при отрицательных потенциалах (см. рис. 3а, б).

Формирование фазы TaO после отжига при температурах 600 и 700°C приводит к значительному возрастанию количества кислородных вакансий и емкости (рис. 3в). Кроме того, при этих температурах на зависимостях появляются участки с отрицательным наклоном (рис. 3б), что может быть признаком формированием в оксидной пленке структур с p -типом проводимости. Одной из причин появления p -типа проводимости может быть легирование Ta₂O₅ атомами азота [21], однако тщательное измерение РФЭ-спектров в области энергий N1s электронов показало отсутствие азота в образцах. На основании имеющихся данных затруднительно определить причину появления участков с отрицательным наклоном на зависимостях $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Таким образом, ЭИС измерения нормированных зависимостей $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала является информативным способом контроля оксидного слоя внутри пористого тантала. Подход оказался чувствительным при исследовании трансформации в оксидном слое, особенно, после термообработок образцов при низких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика неразрушающего контроля состояния оксидного слоя в пористом тантале, заключающаяся в ЭИС измерениях зависимости нормированного емкостного параметра $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала в водном электролите. Для серии образцов пористого тантала со слоем аморфного Ta₂O₅ установлено линейное возрастание $1/(C/C_{600})^2$ с потенциалом в широком диапазоне. Нормировка на емкость при потенциале 600 мВ позволяет учесть вариации истинной площади поверхности для серии пористых образцов, а коэффициент наклона нормированной зависимости может использоваться для контроля состояния оксидного слоя внутри пористой структуры. Необычное значение этого коэффициента является признаком аномалий в структуре или составе оксидного слоя.

Исследование термически обработанных образцов в диапазоне температур 100–700°C показали большую чувствительность предлагаемого подхода в диагностике состояния оксидного слоя в пористом тантале. Отжиги приводят к увеличению концентрации кислородных вакансий (доноров) в оксидной пленке из-за диффузии кислорода в тантал, что приводит к появлению на зависимостях $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала участков с меньшим коэффициентом наклона по сравнению с исходным образцом. Особенно значительно концентрация носителей заряда и емкость возрастают после отжига при температурах 600 и 700°C, когда в оксидной пленке начинает формироваться фаза TaO. Предлагаемая методика может использоваться в технологии танталовых конденсаторов.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации FUUE-2024-0011). Авторы выражают благодарность с.н.с. А. А. Чулкиной за проведение БЭТ измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song H.-K., Jung Y.-H., Lee K.-H., Dao L.H. // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 44. P. 3513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00121-8)
2. Song H.-K., Hwang H.-Y., Lee K.-H., Dao L.H. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 2241. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00436-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00436-3)
3. Abouelamaiem D.I., He G., Neville T.P. et al. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 284. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.190>
4. Syugaev A.V., Zonov R.G., Mikheev K.G. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2023. V. 181. № 111533. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111533>
5. Huang J., Gao Y., Luo J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 166503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc655>
6. Сюгаев А.В., Порцев В.Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024. Т. 26. № 1. С. 135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817> (Syugaev A.V., Porsev V.E. // *Condensed Matter and Interphases*. 2024, V. 26. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>)
7. Toor Ihsan-ul-Haq // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. C391. <https://doi.org/10.1149/2.083111jes>
8. Baka O., Bacha O., Redha Khelladi M., Azizi A. // *Bull. Mater. Sci.* 2023. V. 46. № 84. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02915-5>

9. *Mibus M., Jensen C., Hu X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 244103.
<http://doi.org/10.1063/1.4882656>
10. *Daideche K., Azizi A.* // J Mater Sci: Mater Electron. 2017. V. 28. P. 8051.
<http://doi.org/10.1007/s10854-017-6511-8>
11. *Levine K.L., Tallman D.E., Bierwagen G.P.* // J. Mater. Process. Tech. 2008. V. 199. P. 321.
<http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.08.023>
12. *Mardare A.I., Ludwig A., Savan A., Hassel A.W.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2014. V. 15. № 015006.
<http://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/015006>
13. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
<http://doi.org/10.1007/BF02471306>
14. *Jang J.H., Yoon S., Ka B.H. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A1418.
<https://doi.org/10.1149/1.1931469>
15. *Ge H., Tian H., Zhou Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2401.
<https://doi.org/10.1021/am404743a>
16. *Hankin A., Bedoya-Lora F.E., Alexander J.C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 26162.
<https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>
17. *Nguyen H.T., Tran T.L., Nguyen D.T. et al.* // J. Korean Ceram. Soc. 2018. V. 55. P. 244.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.11>
18. *Ла Мантия Ф., Хабзаки Х., Сантамария М., Ди Кварто Ф.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1395.
(*La Mantia F., Habazaki H., Santamaria M., Di Quarto F.* // Russian J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 1306.
<https://doi.org/10.1134/S102319351011011X>)
19. *Di Quarto F., La Mantia F., Santamaria M.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 5090.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.065>
20. *Deo M., Möllmann A., Haddad J. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 780.
<https://doi.org/10.3390/nano12050780>
21. *Chun W.-J., Ishikawa A., Fujisawa H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1798.
<https://doi.org/10.1021/jp027593f>
22. *Freeman Y., Lessner P.* // IMAPS High Temperature Electronics Network (HiTEN2019). P. 000091.
<https://doi.org/10.4071/2380-4491.2019.HiTen.000091>
23. *Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkattraman M.* // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/BF02648373>
24. *Korshunov A.V., Pustovalov A.V., Morozova T.P., Perevezentseva D.O.* // Oxid. Met. 2020. V. 93. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s11085-020-09957-8>
25. *Sethi G., Bontempo B., Furman E. et al.* // J. Mater. Res. 2011. V. 26. P. 745.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2010.77>
26. *Guo Sheng Moo J., Awaludin Z., Okajima T., Ohsaka T.* // J. Solid State Electrochem. 2013. V. 17. P. 3115.
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2216-y>