

УДК 544.723:544.653

## ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова\***

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
просп. 100-летия Владивостока 159, Владивосток 690022, Россия*

*Приведены результаты исследований электрохимических свойств анодных оксидных пленок  $ZrO_2$  в диапазоне температур 300–600 К, обусловленных адсорбционно-десорбционными и электронно-ионными процессами. Установлено, что электропроводность в структурах металл-оксид-металл при 300–380 К определяется влажностью атмосферы и поверхностным потенциальным барьером, формирующимся за счет хемосорбции гидроксид-ионов на поверхности оксида. Пик термостимулированных токов при 450 К обусловлен термостимулированной десорбцией этих ионов, сопровождающейся освобождением электронов. В диапазоне температур 450–600 К электрохимические свойства определяются десорбцией гидроксид-ионов с поверхности пленок и окислением циркониевой подложки.*

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию физико-химических свойств анодных оксидных пленок (АОП) вентильных металлов посвящено большое число работ, цель которых состоит в определении механизмов электронно-ионных процессов в структуре металл-оксид-металл (МОМ) и установлении взаимосвязи физико-химических свойств со структурой АОП [1–15]. По данным [1, 4] физико-химические свойства АОП существенно зависят от температуры.

В диапазоне комнатных температур определяющими факторами, характеризующими такие параметры, как электропроводность и емкость, являются процессы адсорбции паров воды на их поверхности [5]. Так, в результате изменения влажности атмосферы от 50 до 90% электропроводность пленок может изменяться на два порядка [6]. Эти свойства предопределили использование и применение МОМ структур на основе анодных пленок в качестве высокочувствительных, малоинерционных, миниатюризированных датчиков влажности [7]. Установлено, что существенная зависимость электропроводности от влажности обусловлена высокой пористостью структуры анодных пленок. В результате адсорбции влаги стенки пор становятся электропроводящими, и электропроводность АОП резко увеличивается [8]. С увеличением глубины пор крутизна характеристики электропровод-

ность – влажность возрастает. При длительном воздействии атмосферной влаги [8, 9] на АОП эта зависимость уменьшается, что связано с хемосорбционными процессами, формирующимися на поверхности АОП потенциальный барьер [3, 10], наличие которого проявляется в вольт-амперных характеристиках. Авторами работ [11–15] показано, что поверхность АОП вентильных металлов в нормальных условиях заряжена отрицательно. Зависимость электрохимических параметров АОП от влажности определялась суммарным эффектом, обусловленным влиянием пористости и поверхностного потенциального барьера, образованного отрицательно заряженными хемосорбированными комплексами.

В диапазоне 400–500 К для различных АОП, возникающие термостимулированные токи (ТСТ) в структурах МОМ характеризуются наличием пика [5–9]. ТСТ в анодных оксидных пленках объясняются десорбцией хемосорбированных ионов ОН с поверхности АОП, которое сопровождается освобождением и релаксацией свободных электронов.

В работе исследовались анодные пленки, полученные методом микроискрового оксидирования (МИО). В отличие от обычного анодирования, МИО позволяет легировать оксидные пленки элементами электролитов, получать новые соединения, отличные от собственных оксидов анодируемых металлов, и тем самым существенным образом изменять их

\* контактный автор [tcCalibri@mail.ru](mailto:tcCalibri@mail.ru)

адсорбционные и другие физические характеристики [16]. Кроме того, метод МИО позволяет формировать пленки с большой пористостью, одним из важных параметров чувствительных элементов, которые могут найти применение при изготовлении датчиков влажности.

Известно, что одними из наиболее перспективных детекторов влажности являются емкостные или измерительные преобразователи на основе наиболее полно изученных анодных пленок оксида алюминия. Такие характеристики детекторов, как быстродействие, высокая чувствительность, малые размеры в сочетании с простотой технологией изготовления представляют большой интерес. Однако некоторые параметры (стабильность и гистерезис) не всегда удовлетворяют необходимым требованиям и нуждаются в дальнейших усовершенствованиях. Получение новых пористых пленочных анодных структур на основе металлов вентильной группы и исследование их физико-химических свойств может быть одним из путей решения ряда проблем, связанных с улучшением характеристик чувствительных элементов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований электрохимических свойств АОП использовали материалы в виде фольги металлов, например, электролитический цирконий, содержащий 0,003% Sn, 0,001% Fe, 0,002% Nb. Образцы толщиной 0,2–0,5 мм оксидировали методом МИО. Перед оксидированием образцы подвергались химико-механической обработке, имеющей целью освободить поверхность металла от различных дефектов, и химическому травлению. Затем образцы тщательно промывали проточной и дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору, высушивали, обезжировали и оксидировали. Для приготовления растворов электролитов использовали реактивы марок – "чда", "хч", "осч". Процесс МИО образцов проводили в лабораторных условиях в электролитической ячейке, которая представляла собой сосуд, выполненный из термостойкого стекла, снабженный механической мешалкой типа MR-25 и термометром. Температуру электролита поддерживали в пределах 22–25°C, используя холодильник с водяным охлаждением. В качестве катода применяли титановую пластину, площадь которой в несколько раз превышала площадь анода. В качестве источника постоянного тока использовали УИП-1.

Измерения зависимости параметров АОП (электропроводность –  $\sigma$ , емкость –  $C$ , тангенс угла потерь –  $\operatorname{tg} \alpha$ ) от влажности ( $\varphi$ , %) атмосферы при комнатных температурах проводили с помощью цифрового измерителя Е-7-8 на частоте 1 кГц. Для однозначного соотнесения измеренных параметров АОП с определенной влажностью необходимо было создать в воздухе заранее известную влажность. Образцы АОП закрепляли на специальном держателе, с резиновой пробкой и монтировали в герметический сосуд. Выводы от АОП присоединяли к измерителю Е-7-8. Затем в сосуд помещали пропитанный насыщенным раствором ватный тампон и сразу же закрывали крышкой. Спустя 30 мин в резервуаре устанавливалась соответствующая относительная влажность. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводили на специальной установке. Измерения ТСТ осуществляли в условиях вакуума ( $10^{-1}$  Па), получаемого с помощью вакуумного поста VS-35А. Подготовка образцов для измерений электропроводности и ТСТ заключалась в нанесении симметричных золотых контактов на поверхность АОП термическим вакуумным испарением с помощью универсального вакуумного поста ВУП-4К. Измерение электропроводности проводили на симметричных контактах для исключения искажений результатов за счет существования поверхностного барьера в АОП. И, наоборот, с целью изучения природы поверхностного барьера АОП измерения проводили на контактах: золото, циркониевая подложка (с части циркониевой подложки удалялась оксидная пленка). Образец помещали в ячейку, снабженную нагревателем и хромель-алюмелевой термопарой. Измерение температуры нагрева проводили со скоростью 20 К/мин.

Фазовый состав АОП определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение) методом рентгенофазового анализа по стандартным методикам. Морфология поверхности анодных пленок изучалась на атомно-силовом микроскопе фирмы NT-MDT.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рядом авторов [17–19] анодная пленка рассматривалась как двухслойная структура, состоящая из пористого и непористого слоев. Чувствительность электропроводности АОП к изменению влажности атмосферы определялась пористой структурой, а непористый слой ( $d$  – его толщина) играл роль "фонового" электро-

сопротивления АОП, с уменьшением которого чувствительность увеличивалась. Идеализированная модель такой пленки (рис. 1) основана на представлении пористого слоя в виде совокупности плотно упакованных элементарных ячеек, каждая из которых имеет вертикальную пору, доходящую до тонкого непористого слоя. Такую модель можно описать эквивалентной электрической схемой замещения в цепи переменного тока (рис. 2.)

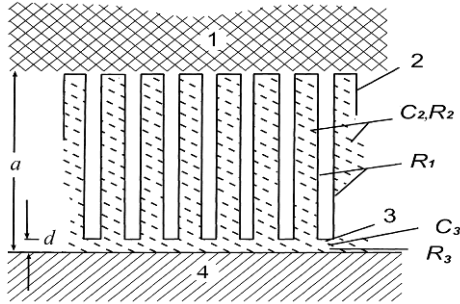


Рис. 1. Идеализированная модель анодной пленки: 1 – Pt контакт, 2 – "выступ" АОП, 3 – непористый барьерный слой, 4 – металл,  $a$  – толщина пленки,  $d$  – толщина непористого слоя

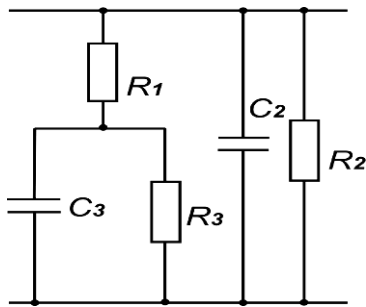


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема идеализированной модели АОП:  $R_1$  – поверхностное сопротивление поры,  $R_2$ ,  $C_2$  – электросопротивление и емкость "выступов",  $R_3$ ,  $C_3$  – электросопротивление и емкость непористого слоя

Полное сопротивление имеет активную и емкостную составляющую. На основе эквивалентной схемы (рис. 2) были получены зависимости общей электропроводности ( $\sigma_{\text{общ.}}$ ) параметров АОП. В зависимости от относительной влажности среды, целесообразно рассматривать два варианта описания  $\sigma_{\text{общ.}}$ : для сухой ( $\varphi \ll 30\%$ ,  $R_1 \gg R_2$ ) и влажной атмосферы ( $\varphi > 30\%$ ,  $R_1 \ll R_2$ ). Как следует из расчетов, электропроводность АОП в случае  $\varphi \ll 30\%$ , равна

$$\sigma_{\text{общ.}} = 1/R_2^2 + 1/R_3^2 + \omega^2 (C_2^2 + C_3^2), \quad (1)$$

где  $\omega$  частота,  $R_1$  – поверхностное сопротивление поры,  $R_2$  и  $C_2$  – электросопротивление и емкость "выступов",  $R_3$  и  $C_3$  – электросопро-

тивление и емкость непористого слоя. В случае  $\varphi > 30\%$ , с учетом  $R_2 \gg R_3$

$$\sigma_{\text{общ.}} = [R_1(\varphi) + (1/R_3^2 + \omega^2 C_3^2)^{-1}]^{-1}. \quad (2)$$

В реальных условиях  $\varphi > 30\%$  и, как видно из формулы (2), электропроводность  $\sigma_{\text{общ.}}$  возрастает пропорционально влажности за счет уменьшения электросопротивления адсорбционного слоя воды  $R_1(\varphi)$  и уменьшается с ростом толщины барьерного слоя  $d$ , за счет увеличения электросопротивления:  $R_3 = \rho d / S$ .

Для установления закономерности изменения электропроводности АОП от влажности и толщины непористого слоя были получены идентичные АОП ZrO<sub>2</sub> методом МИО в водных растворах гипофосфита кальция. С целью формирования различных толщин непористого слоя АОП ( $d_1 > d_2 > d > d_4$ ), проводили различающееся во времени вторичное анодирование. Экспериментально измеренная величина электропроводности ( $\sigma$ ) от влажности ( $\varphi$ , %), в соответствии с формулой (2), обратно пропорциональна толщине непористого слоя.

Для более подробного изучения зависимости электропроводности и емкости АОП ZrO<sub>2</sub> от влажности были проведены исследования широкого класса оксидных структур на вентильных металлах (Al, Zr, Ti, Nb), полученных термическим выращиванием, традиционным анодированием и МОМ образцов в тождественных электролитах на основе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и др. [20].

Из экспериментальных данных следует, что наибольшую чувствительность к влажности имеют пленки на основе оксидов алюминия и циркония (рис. 3), минимальный эффект наблюдается на оксидах ниобия.

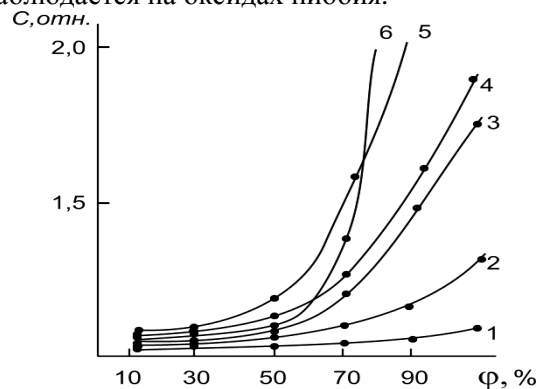


Рис. 3. Зависимость нормированной емкости от влажности пленок на основе оксидов ниобия (1), титана (2), циркония (3, 4) и алюминия (5, 6)

Как показали исследования, влажностные характеристики различных пленок существенным образом зависят от характера легирования оксидов элементами электролита (рис. 4). Так, собственные термические пленки  $ZrO_2$  моноклинной модификации, полученные выращиванием на циркониевой подложке при 900 К в нормальной атмосфере, обладали едва заметной чувствительностью к изменению влажности (рис. 4, кривая 1). Возможно, этот эффект обусловлен не только незначительной пористостью поверхности (оксидные пленки  $ZrO_2$  моноклинной модификации блестящие и гладкие), но и составом пленки. Известно [21], что в соответствии с донорно-акцепторным механизмом адсорбции воды на оксидах титана и алюминия, центрами адсорбции могут быть анионные вакансии  $V^+$ , определяющие механизмы поверхностной проводимости. Можно предположить, что адсорбция влаги на диоксиде циркония тоже осуществляется по вакансионному механизму, а минимум вакансий по кислороду имеет моноклинная модификация.

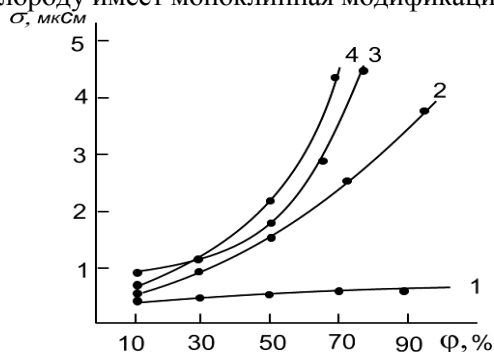


Рис. 4. Зависимость проводимости от влажности оксидных пленок циркония (1 – термическая, 2 – легированная фтором) и алюминия (3 – легированная вольфрамом, 4 – легированная натрием)

Нами были сформированы и исследованы пленки  $ZrO_2$  с последовательно увеличивающейся нестехиометрией по кислороду (концентрацией вакансий) моноклинной, тетрагональной, кубической фаз, полученных путем дозированного легирования катионами  $Ca^{2+}$  в процессе МИО, однако явной взаимосвязи структурных характеристик пленок с чувствительными к влажности параметрами емкости и проводимости не наблюдалось, хотя, в некоторых случаях такая взаимосвязь, несомненно, существует. Увеличение вакансий по кислороду в алюминиево-оксидных пленках путем отжига при 873 К в атмосфере водорода при-

водит к увеличению чувствительности к влажности, а для анодных оксидов титана обнаружена корреляция режимов отжига в атмосфере водорода с величиной стационарных потенциалов относительно хлорсеребряного электрода в водных растворах [23]. Анодные пленки, сформированные в электролитах, содержащих фторид-ионы, обладали высокой чувствительностью к изменениям влажности (рис. 4, кривая 2), сравнимой с чувствительностью АОП алюминия, легированных вольфрамом и натрием. Видимо, этот эффект обусловлен высокой пористостью поверхности анодной пленки. Авторы работы для этой цели применяли в качестве активаторов фторид натрия и бифторид аммония [24].

При резких изменениях влажности переходные характеристики анодных оксидных пленок  $ZrO_2$  определялись двухступенчатым механизмом изменения проводимости для влажности 30–90 и 70–30% (рис. 5, кривая 2), как и переходные характеристики анодных оксидных пленок алюминия при изменениях влажности (рис. 5, кривая 1). Переходные характеристики для АОП  $ZrO_2$  имели наиболее выраженную двухступенчатость, обладая меньшей инерционностью. Время установления показаний при изменениях влажности во всем диапазоне для циркониевых образцов составляло не более 5 мин.

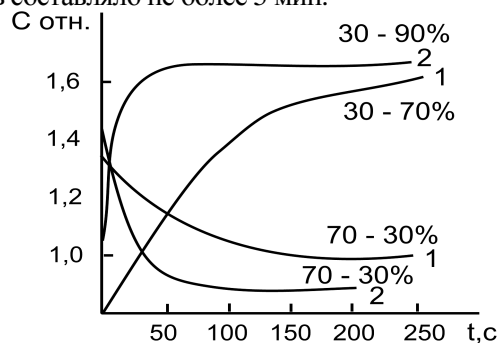
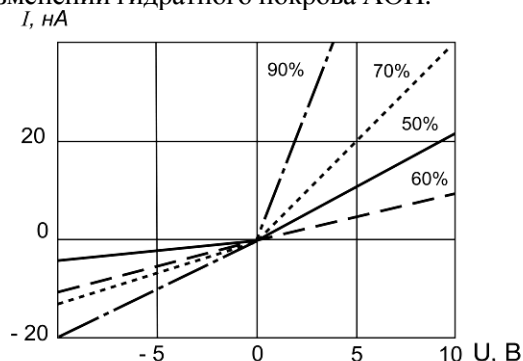


Рис. 5. Переходные характеристики АОП оксидов алюминия (1) и циркония (2) нормированной емкости от влажности температуры

Влияние влаги сказывалось на электрохимических параметрах АОП и при длительном воздействии влажности атмосферы [25, 26]. Со временем зависимость электропроводности от влажности уменьшалась. Так, в течение двух месяцев для пленок оксида алюминия, сформированных в серной кислоте и пленок  $ZrO_2$ , сформированных в азотной кислоте, наблюдалось изменение характеристик ("старение") образцов. Исследования образцов алюминия и циркония через два месяца показали, что кривые

разбиваются на два участка, а резкий перегиб при 40–60% обуславливался образованием на стенках пор физически адсорбированного проводящего слоя воды. Очевидно, в соответствии с эквивалентной электрической схемой идеализированной модели АОП [19], основной эффект определялся уменьшением проводимости капилляров пленки. Одним из наиболее вероятных процессов, обуславливающих ухудшение характеристик пленок с течением времени, является образование по донорно-акцепторному механизму необратимых форм хемосорбции под влиянием влаги, связанное с формированием на поверхности АОП потенциального барьера, наличие которого наглядно проявляется в ВАХ, имеющих диодный характер [21, 27, 28]. Полярность обратного тока ВАХ свидетельствует об отрицательном заряде поверхности АОП [21] (рис. 6). Это согласовывается с независимыми исследованиями методами ИК, ЭПР [29, 33] гидратного покрова АОП ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и др.), которые подтверждают преимущественное образование на поверхности пленок ОН-групп. Из приведенных данных можно заключить, что процессы "старения", по-видимому, связаны с медленными процессами изменений гидратного покрова АОП.



**Рис. 6.** Динамика изменений ВАХ АОП  $ZrO_2$  при повышении влажности атмосферы. ВАХ при  $\varphi=60\%$  соответствует измерению на симметричных контактах

Как показали проведенные нами дополнительные исследования [20], зависимость электрохимических параметров АОП от влажности определяется суммарным эффектом влияния пористости и поверхностного потенциального барьера, образованного отрицательно заряженными хемосорбированными комплексами. Наличие барьера наглядно проявляется в диодном характере ВАХ АОП, вид которых свидетельствует об отрицательном заряде

поверхности АОП (рис. 6). Ток обратного смещения ВАХ наблюдался при отрицательном потенциале на золотом электроде.

При увеличении влажности атмосферы ВАХ оксидных пленок  $ZrO_2$  изменялись (рис. 6) в последовательности, соответствующей уменьшению величины потенциала поверхностного барьера. Увеличение проводимости АОП с возрастанием влажности при измерениях на переменном токе определяется в основном положительной ветвью ВАХ. При измерениях на симметричных золотых контактах, расположенных на поверхности пленки ("диоды" включены встречно), электропроводность и ее зависимость от влажности резко уменьшалась, т.к. при любой полярности регистрировался обратный ток.

Результаты анализа влияния поверхностного барьера на проводимость АОП в зависимости от влажности согласуются с результатами исследования проблем стабильности полупроводниковых приборов, связанных с влиянием влажности на характеристики *p-n*-переходов. В [34] показано, что обратный ток *p-n*-перехода в кремнии с повышением влажности увеличивается. Корреляция с литературными данными [35] определялась и характером зависимости параметров АОП от влажности, которые имели перегиб в интервале влажности 40–60%, обусловленный изменением крутизны характеристик с повышением влажности за счет образования адсорбционного слоя влаги.

При исследовании электронно-ионных процессов в АОП  $ZrO_2$  в диапазоне 400–600 К мы применяли метод термостимулированных токов с привлечением измерений вольтамперных характеристик. Существуют самые различные мнения относительно природы ТСТ, возникающих в структурах МОМ для различных АОП вентильных металлов, характеризующихся наличием пика в диапазоне 400–500 К [5–8]. Согласно одной из точек зрения, пик ТСТ в АОП при 400–500 К объясняется десорбцией хемосорбированных ОН-анионов с поверхности АОП, сопровождающейся освобождением и релаксацией свободных электронов. В пользу хемосорбированной природы ТСТ авторами [8, 9] приводятся результаты исследования влияния паров воды на ТСТ анодных пленок. Отмечается, что после погружения отожженной АОП в воду, пик ТСТ восстанавливается.

Нами были изучены ТСТ широкого круга АОП вентильных металлов Zr, Al, Ti, Nb.

Кривые ТСТ всех исследованных образцов имели общий характер [36], причем, наблюдались два пика противоположной полярности в диапазонах 400–480 К и 480–600 К (второй пик), максимумы пиков сдвигались в низкотемпературную область в последовательности  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  (рис. 7). Термостимулированные токи АОП первого и второго пиков различаются по природе. Анализ ТСТ первого пика проводился на основе хемосорбционных моделей. Второй пик, более высокотемпературный, характеризовался суммарными процессами хемосорбции и диффузии кислорода. Нами было установлено, что ТСТ практически не зависит от предыстории образца и наблюдается во всех исследованных оксидных пленках. Величина токов существенно зависела от соотношений электросопротивлений АОП и измерительной цепи. Максимальные токи достигались при минимальном электросопротивлении внешней цепи.

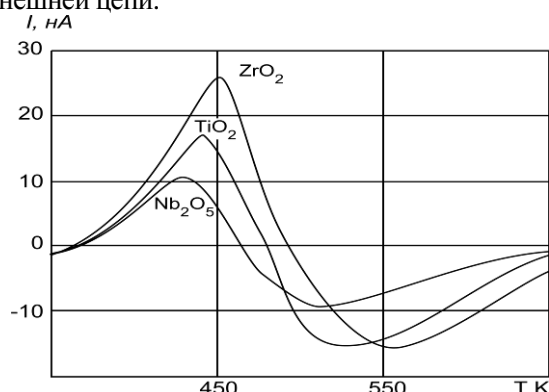


Рис. 7. Зависимость ТСТ АОП циркония, титана, ниобия от температуры

При анализе ТСТ первого пика нами было учтено, что, как следует из многочисленных исследований, основанных на данных ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, термоанализа, вольтамперметрии, люминесценции и др., гидратный покров оксидов вентильных металлов содержит в основном хемосорбированные анионы  $OH^-$  [1, 31–33]. Известно, что оксиды группы вентильных металлов (Ti, Nb, Zr и др.) относятся к полупроводникам *n*-типа, характеризующихся дефектностью донорного типа – анионные вакансии либо междоузельные катионы. По нашему мнению, в соответствии с донорно-акцепторным механизмом электронной теории хемосорбции, диполи воды ориентируются положительным зарядом к поверхности оксида и медленно восстанавливаются по реакции  $2H_2O + 2e \leftrightarrow 2OH + H_2 \uparrow$ . Таким образом, гидроксильные группы, обладающие акцепторными

свойствами, преимущественно будут хемосорбироваться на донорных центрах – анионных вакансиях, образуя в запрещенной зоне оксида комплексный центр (уровень) захвата электронов  $OH \cdot V^+$ , что согласуется с данными [21, 27], а водород при этом медленно восстанавливается. По-видимому, вследствие отрицательного заряжения поверхности АОП за счет  $OH^-$  (хемосорбированного) образуется поверхностный потенциальный барьер. Первый пик ТСТ, по нашему предположению, обусловлен термостимулированной десорбцией хемосорбированных на поверхности АОП  $OH^-$ -групп, сопровождающейся выделением свободных электронов, по реакции, которую можно представить, как стимулированное температурой взаимодействие соседних хемосорбированных групп  $OH^-$ :  $2OH^- \leftrightarrow H_2O + e + O^-$ . Полярность наблюдаемого тока (минус на поверхностном золотом контакте) соответствует этому процессу. Количество центров хемосорбции  $OH^-$ , рассчитанное по величине площади пиков ТСТ АОП вентильных металлов, составляет  $10^{12}$ – $10^{14}$   $cm^{-2}$  [36]. Эти значения согласуются с данными по термодесорбции влаги с поверхности ряда оксидов [34]. В этом же температурном диапазоне 400–480 К наблюдалось резкое уменьшение интенсивности линий спектров ИК и ЭПР хемосорбированных  $OH^-$  на поверхности  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  [1, 21, 32]. Подтверждением рассматриваемых механизмов служат результаты наблюдения изменений ВАХ отожженных АОП  $ZrO_2$  с течением времени при выдержке во влажной атмосфере. В присутствии влаги на поверхности АОП происходит медленная хемосорбция  $OH^-$ . С увеличением времени выдержки величина пика ТСТ (концентрация  $OH^-$ ) возрастает.

На основе анализа ТСТ АОП было установлено, что ток в интервале температур 450–600 К возникает за счет генерации ЭДС в пленке (гальванической ячейки типа  $M | MO_x | Au, O_2$ ), в результате окисления металлической подложки. В диапазоне указанных температур существенную роль играет процесс адсорбции кислорода в форме  $O^-$  на поверхности  $ZrO_2$ , являющийся лимитирующей стадией электропереноса  $O^{2-}$ , обеспечивающей генерацию ЭДС. Электроперенос осуществляется посредством активации реакции  $O^- + e \rightarrow O^{2-}$ . Соотношение концентраций кислородных форм  $O^-$ ,  $O^{2-}$  зависит от температуры. Все эти факторы усложняют проведение анализа ЭДС. Исследование особенностей электрохимических свойств гальванической ячейки представ-

лены в [37]. На основе анализа процессов в АОП в диапазоне 480–650 К установлено, что второй пик ТСТ обусловлен генерацией ЭДС ( $M|MO_x|Au, O_2$ ) за счет окисления металлической подложки. Полярность наблюдаемого пика соответствует направлению диффузии  $O^{2-}$  к циркониевой подложке, а интенсивность пика изменяется пропорционально парциальному давлению атмосферного кислорода. При вакуумировании образца ТСТ резко уменьшается [37].

### ВЫВОДЫ

Получены формулы для расчета зависимости электропроводности АОП от влажности атмосферы при комнатной температуре, согласующиеся с экспериментальными результатами. Определена роль и влияние поверхностного барьера на электропроводность АОП, как диода типа металл–полупроводник во влажной среде. В диапазоне 450–600 К электрохимические свойства определяются процессами десорбции хемосорбированных анионов  $OH^-$  на поверхности пленок и окислением циркониевой подложки. Обоснован механизм термостимулированных токов в структурах АОП сопровождающейся освобождением электронов с поверхностных локальных уровней ( $V^+ \cdot OH^-$ ) и релаксацией поверхностного потенциального барьера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Н.Е., Поздняков Д.В., Оранская О.М., Филлимонов В.Н. Исследование адсорбции некоторых молекул на двуокиси циркония методом инфракрасной спектроскопии // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1077–1083.
2. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – Москва: Наука, 1991. – 248 с.
3. Сесслер Г. Электреты. – Москва: Мир, 1985. – 520 с.
4. Ефименко А.В., Була В.Г., Тале И.А., Туницкая В.Ф. Исследование энергетического спектра электронных ловушек в самоактивированных кристаллах сульфида цинка методом фракционного термовысвечивания // Журн. прикл. спектроскопии. – 1975. – Т. 13, № 4. – С. 648–653.
5. Зудов А.И., Зудова Л.А. О формировании отрицательного заряда в анодных пленках в процессе их роста // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 331–333.
6. Наймушина С.И., Зудова Л.А., Зудов А.И. О влиянии объемного заряда на рост анодных окисных пленок // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 7. – С. 1044–1048.
7. Лобушкин В.Н., Соколова И.М., Таиров В.Н. Исследование объемного заряда анодных пленок // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 3. – С. 392–396.
8. Михо В.В., Колесов В.Я. О природе поляризационного состояния в окисных пленках алюминия и тантала // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 12. – С. 1841–1843.
9. Михо В.В., Воронцов В.Д., Дмитренко З.Ф. Изучение активных центров на поверхности методом термовысвечивания // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17, № 2. – С. 517–518.
10. Бедер Л.К., Косюк Л.М. Влияние неоднородности строения алюминиевых анодных окисных пленок на процессы поляризации. – Москва: Электроника, 1988. – 53 с.
11. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – Москва: Мир, 1969. – 654 с.
12. Опара Б.К., Фокин М.Н., Втулкин А.В., Кравецкий Г.А. Исследование высокотемпературного окисления циркония в рамках электрохимической модели с учетом поляризационных явлений // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 214, № 6. – С. 1350–1353.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. / под ред. В.П. Глушко. – Москва: Наука, 1962. – 622 с.
14. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – Москва: Металлургия, 1968. – 408 с.
15. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – Москва: Химия, 1978. – 312 с.
16. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – С. 26–33.
17. Малиненко В.П., Одынец Л.Л. О природе асимметрии проводимости и токах утечки оксидно-полупроводниковых конденсаторов // Электронная техника. Сер. 5. – 1972, № 2(27). – С. 71–76.
18. Young P.L. DC electrical conduction in thin  $Ta_2O_5$  film. 1. Bulk-limited conduction // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47, № 1. – P. 235–241.
19. Берлинер М.А. Измерение влажности. – Москва: Энергия. – 1973. – 400 с.
20. Ефименко А.В., Гарбер М.Р., Ильенко Г.К., Семенова Т.Л. Чувствительные элементы к влажности воздуха на основе легированных анодных пленок // Труды Ленинградского Гидрометинститута. – СПб: Гидрометеоздат. – 1992. – С. 83–89.
21. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. – Москва: Наука. – 1979. – 234 с.
22. Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Волкова Л.М. Фазовая диаграмма и механизм полиморфных превращений пленок стабилизированного кальцием  $ZrO_2$ , полученных микроискровым окислением // Изв. РАН. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 1344–1347.
23. Вольнец В.Л., Гордиенко П.С., Ефименко А.В. Влияние поляризационного состояния оксидных покрытий на металлах на стационарный потенци-

- ал в водных растворах // Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии: тез. докл. Всесоюз. конф. – Москва: 1988. – С. 38–39.
24. Харченко Э.П., Марченко В.А. Модифицированный способ получения фазового анодного оксида циркония // Изв. ВУЗов. Сер. Хим. хим. технол. – 1976. – Т. 19, № 2. – С.1742–1745.
  25. Мийата А. Гигрометр с анодно-окисленной пленкой алюминия // Влажность. Измерение и регулирование в научных исследованиях и технике. – Ленинград: Гидрометеорол. изд-во, 1967. – Т. 1. – С. 328–344.
  26. Джонсон А.С. Некоторые свойства гигрометра с анодно-окисленной алюминиевой пленкой // Влажность. Измерение и регулирование в научных исследованиях и технике. – Ленинград: Гидрометеорол. изд-во, 1967. – Т. 1. – С. 304–327.
  27. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – Москва: Наука, 1991. – 248 с.
  28. Жукова И.О., Одынец Л.Л. Электрические свойства оксидных пленок на вентильных металлах и механизм электрического выпрямления // Физика полупроводников и металлов. – Москва: Наука, 1964. – С. 18–40.
  29. Киселев А.В., Лыгин В.Н. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – Москва: Наука, 1972. – 458 с.
  30. Цундель Г. Гидротация и межмолекулярное взаимодействие. – Москва: Мир, 1972. – 404 с.
  31. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – Москва: Мир, 1980. – 488 с.
  32. Полежаев Ю.М., Кортон В.С., Микиевич М.В., Гаприндашвили А.И. Образование анионных дефектов при дегидратации окислов и гидроокисей Ti и Zr // Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 486–490.
  33. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – Москва: Наука, 1978. – 255 с.
  34. Митрофанов В.В., Фогель В.А. Физика и химия полупроводников. – Ленинград: Судостр. Ленингр., 1965. – 219 с.
  35. Khanna V.K., Nahar R.K. Surface conduction mechanisms and electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> humidity sensor // Appl. Surf. Sci. – 1987. – V. 28, N 33. – P. 247–264.
  36. Вольнец В.Д., Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Электрохимическая природа термостимулированных токов МОМ-структур // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – С. 1531–1533.
  37. Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Исследования электрохимических свойств анодных пленок диоксида циркония // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 1325–1332.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

## Вплив вологості атмосфери на електрохімічні параметри анодних плівок діоксида цирконію

**А.В. Єфіменко, Т.Л. Семьонова**

*Інститут хімії Далекосхідного відділення Російської академії наук  
просп. 100-річчя Владивостока 159, Владивосток 690022, Росія, tcalibri@mail.ru*

*Наведено результати досліджень електрохімічних властивостей анодних оксидних плівок ZrO<sub>2</sub> в діапазоні температур 300–600 K, обумовлених адсорбційно-десорбційними та електронно-іонними процесами. Встановлено, що електропровідність в структурах метал-оксид-метал при температурі 300–380 K визначається вологістю атмосфери і поверхневим потенціальним бар'єром, який формується завдяки хемосорбції аніонів OH на поверхні оксиду. Пік термостимульованих струмів при 450 K, обумовлений процесом термостимульованої десорбції цих іонів, супроводжується вивільненням електронів. У діапазоні температур 450–600 K електрохімічні властивості визначались десорбцією цих аніонів з поверхні плівок і окисненням цирконової підкладки.*

## Humidity Effect on Electrochemical Parametres of the Zirconium Dioxide Anode Films

**A.V. Efimenko, T.L. Semenova**

*Institute of Chemistry, Far-East Branch of Russian Academy of Sciences  
159 Stoletiya Vladivostoka Prospect, Vladivostok 690022, Russia, tcalibri@mail.ru*

*A study of electrochemical properties of ZrO<sub>2</sub> anode oxide films in the temperature range 300–600 K caused by adsorption-desorption and electron-ionic processes has been carried out. It has been found that conductivity in metal-oxide-metal structures at 300–380 K is determined by humidity and the superficial potential barrier formed due to chemisorption of OH ions on oxide surface. The peak of thermo-stimulated currents at 450 K is caused by thermo-stimulated desorption of these ions accompanied with electron emission. In the temperature range 450–600 K electrochemical properties are controlled by desorption of these anions from the surface of the films and by oxidation of zirconium matrix.*