



# Оптические свойства ПЭО-покрытий на ниобии, сформированных в боратном и вольфраматном электролитах

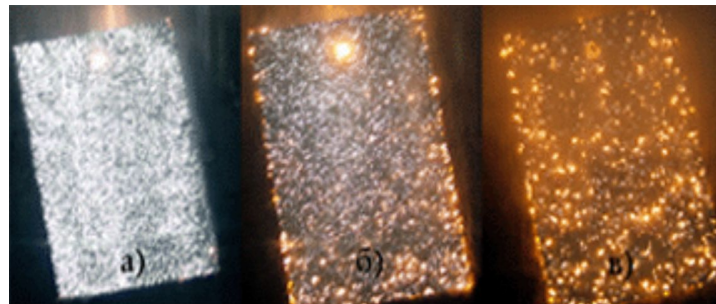
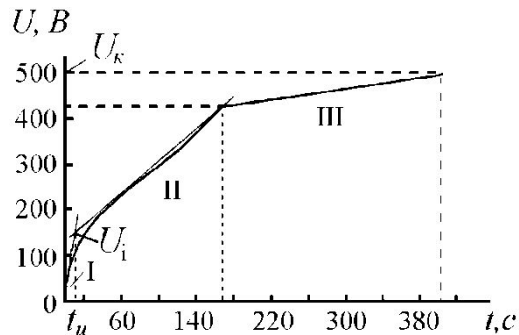
Е. С. Чубиева<sup>1</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>2</sup>, М. С. Васильева<sup>3</sup>, Ю. Б. Будникова<sup>4</sup>, Н. М. Яковлева<sup>5</sup>

<sup>1,5</sup>Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

<sup>2,3,4</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

# Актуальность

- ✓ Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) металлов при напряжениях выше напряжения искрения ( $U_i$ ) применяется для получения покрытий заданного состава с высокой адгезией к металлической подложке и многослойной градиентной морфологией.
- ✓ Для ПЭО Nb обычно используются водные электролиты на основе силикатов, фосфатов и алюминатов\*.
- ✓ Представляет интерес расширить состав электролитов, применяемых для ПЭО ниобия.



Эволюция разрядов по мере нарастания толщины оксидного слоя: искровые (а), дуговые (в)

## Цель работы

Изучить влияние состава электролита (боратный, вольфраматный) и режима плазменно-электролитической обработки ниобия на состав, морфологию поверхности и оптические свойства формируемых покрытий.

# Объекты исследования

- ✓ Образцы Nb фольги размером 2x2 см, предварительно отожженные при 1700 °С в течение 1 ч. Было получено четыре группы образцов по три в каждой группе.
- ✓ Установка для ПЭО-синтеза представляла собой полипропиленовый стакан с электролитом, в который погружали ниобиевый образец (анод) и катод, выполненный из полый трубки сплава никеля в форме змеевика.

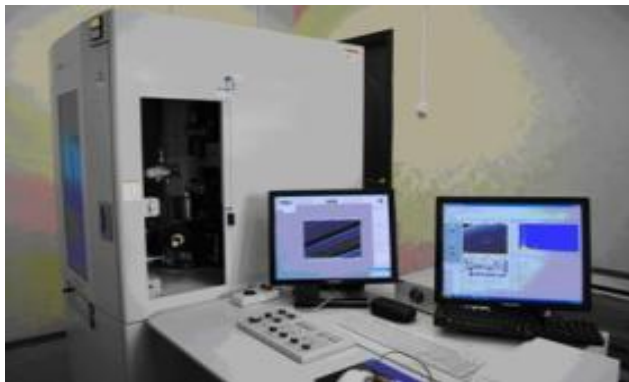
№ группы	Условия ПЭО - синтеза оксидных покрытий
1	Электролит 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плотность тока $j=0.1$ A/см <sup>2</sup> , время формирования пленки 10 мин.
2	Электролит 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плотность тока $j=0.1$ A/см <sup>2</sup> , время формирования пленки 5 мин.
3	Электролит 0.1M $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0.1M $\text{CH}_3\text{COOH}$ , плотность тока $j=0.1$ A/см <sup>2</sup> , время формирования пленки 5 мин.
4	Электролит 0.1M $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , плотность тока $j=0.2$ A/см <sup>2</sup> , время формирования пленки 5 мин.



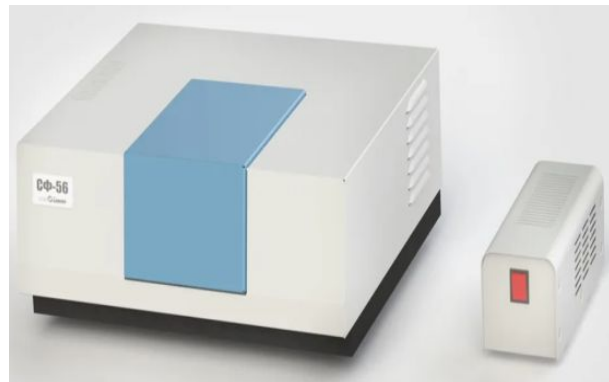
Вид работающей установки для ПЭО (а,б)

# Методы исследования

- Морфологию поверхности и элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащённом приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа ThermoScientific (США).
- Спектры диффузного отражения света от полученных ПЭО-покрытий регистрировались с использованием спектрофотометра СФ-56 (Россия).



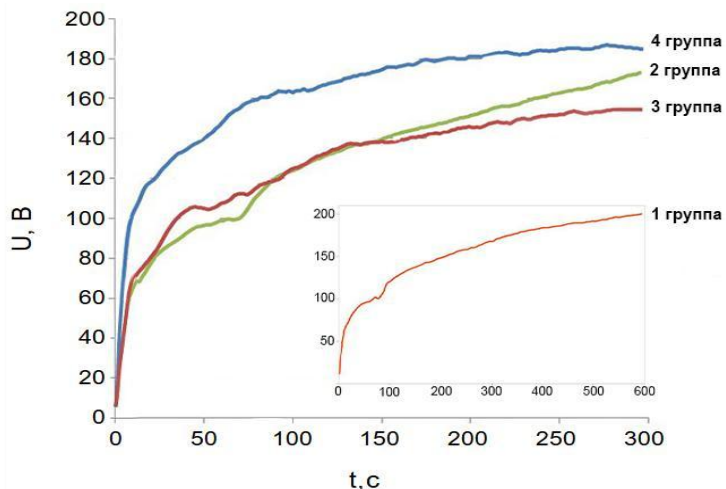
Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Hitachi с приставкой



Спектрофотометр СФ-56 (Россия)

# Результаты и их обсуждение

Кинетика роста оксидных покрытий при ПЭО ниобия



Кинетические зависимости напряжения от времени  $U(t)$  для различных групп образцов

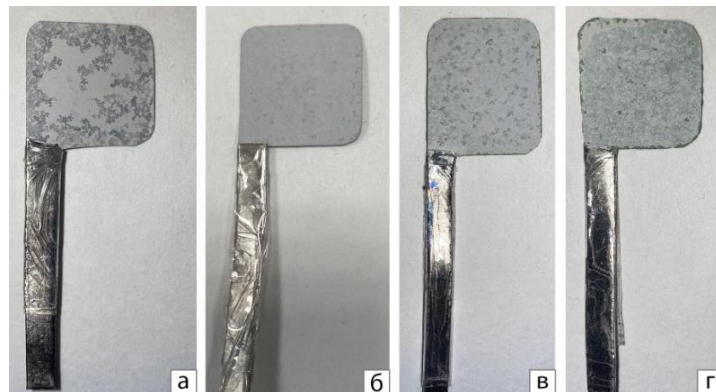


Фото полученных образцов

Данные из кинетических зависимостей роста ПЭО-покрытий

№ группы	Электролит	$j$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	$U_i$ , В	$U_f$ , В
1	0.1M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.1	10	54.7±0.9	204±5
2	0.1M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.1	5	57.0±3.0	173±4
3	0.1M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 0.1M CH <sub>3</sub> COOH	0.1	5	86.0±3.0	185±1
4	0.1M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.2	5	68.9±0.4	156±3

$U_i$  – напряжение искрения;  
 $U_f$  – конечное напряжение формирования

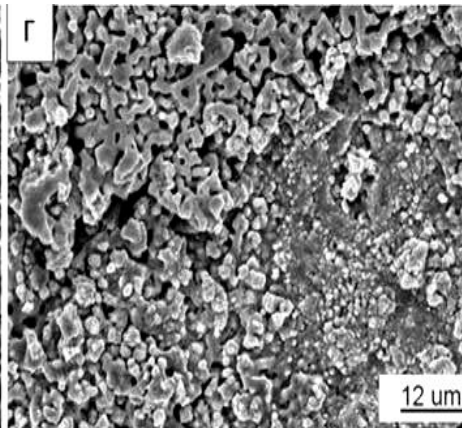
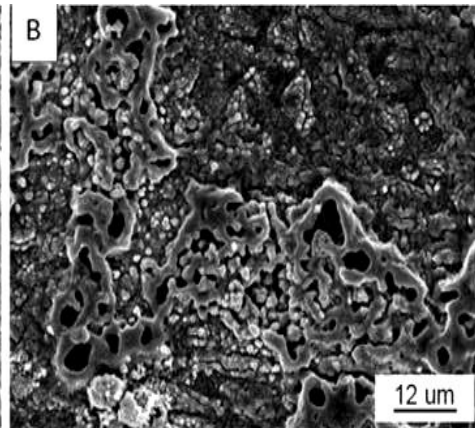
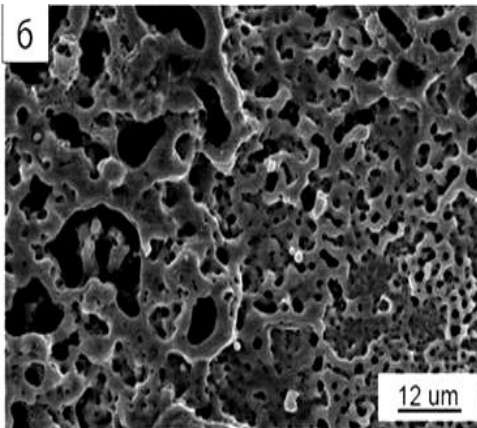
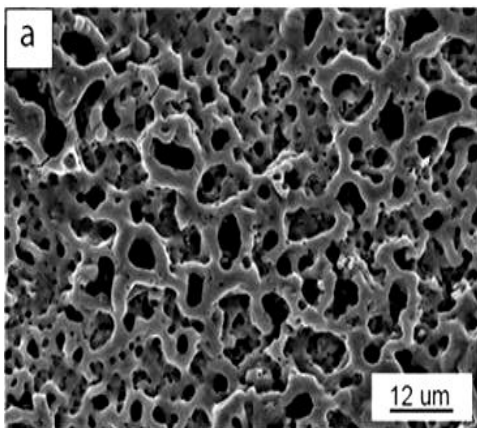
# Морфология поверхности и элементный состав ПЭО-покрытий

1 группа

2 группа

3 группа

4 группа



а)  $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   
 $t=10 \text{ мин}$   
 $j=0.1 \text{ A/cm}^2$

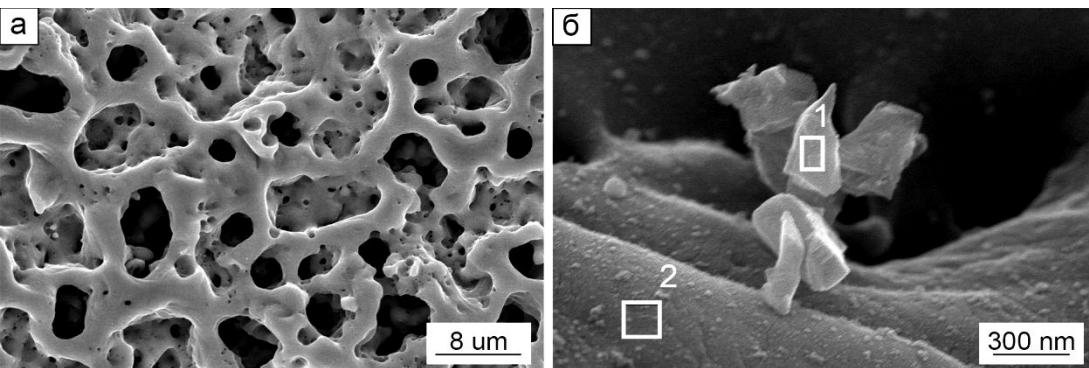
б)  $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   
 $t=5 \text{ мин}$   
 $j=0.1 \text{ A/cm}^2$

в)  $0.1 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$   
 $+0.1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$   
 $t=5 \text{ мин}$   
 $j=0.1 \text{ A/cm}^2$

г)  $0.1 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$   
 $t=5 \text{ мин}$   
 $j=0.2 \text{ A/cm}^2$

СЭМ-изображения участков поверхности ниобия после ПЭО

# Морфология поверхности и элементный состав ПЭО-покрытий



Диаметр пор от 3 до 10 мкм (рис. а). При большем увеличении (рис. б) видны образования с линейными размерами от 190 до 400 нм (предположительно кристаллиты), и близкие по форме наноразмерные объекты.

СЭМ-изображения участка поверхности образца ниобия после ПЭО (первая группа)

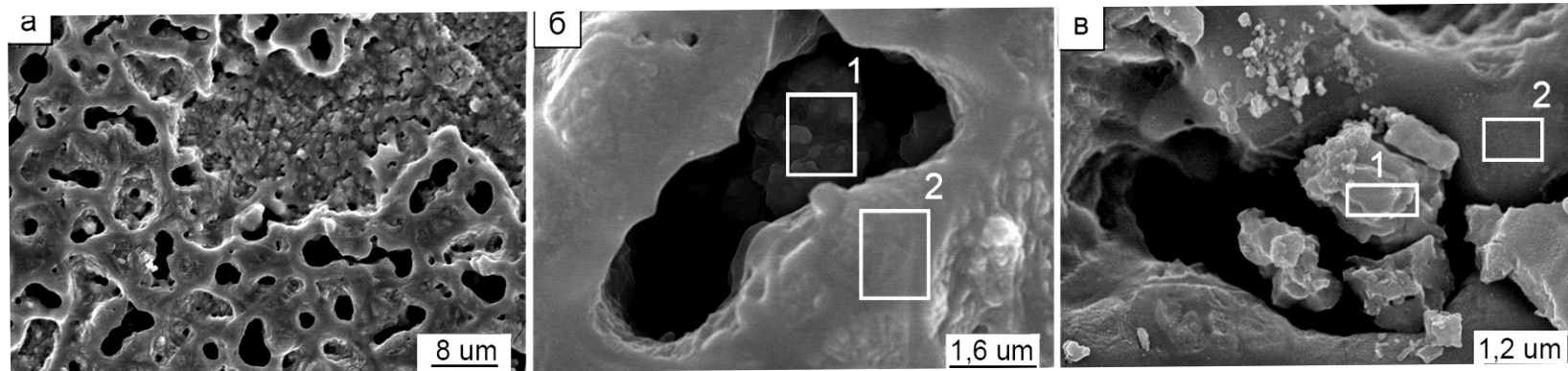
Объект	Анализируемый участок	Концентрация $C$ , ат. %			$C_O/C_{Nb}$
		$C$	$O$	$Nb$	
Поверхность	рис. а	-	76±2	24±1	3,15
Дисперсная частица в поре	рис. б, область 1	51±3	37±2	13±1	2,89
Валик (гладкая поверхность рядом с порой)	рис. б, область 2	46±3	39±1	15±1	2,64

Элементный состав морфологических объектов образца I (ПЭО:  $0.1M Na_2B_4O_7$ ,  $t=10$  мин,  $j=0.1 A/cm^2$ )





# Морфология поверхности и элементного состава ПЭО-покрытий



СЭМ-изображения участка поверхности ниобия после ПЭО третьей группы

Объект	Анализируемый участок	Концентрация <i>C</i> , ат. %			
		<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Nb</i>	<i>W</i>
Поверхность	рис. а	14±2	52±2	17±1	17±1
Дно поры	рис. б, область 1	-	17±3	-	83±3
	рис. в, область 1	22±2	55±2	5±1	18±1
Валик (гладкая поверхность рядом с порой)	рис. б, область 2	16±2	62±1	11±1	11±1
	рис. в, область 2	14±2	54±2	120±1	12±1

Элементный состав морфологических объектов образца III (ПЭО: 0.1M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0.1M CH<sub>3</sub>COOH, t=5 мин, j=0.1 A/cm<sup>2</sup>)





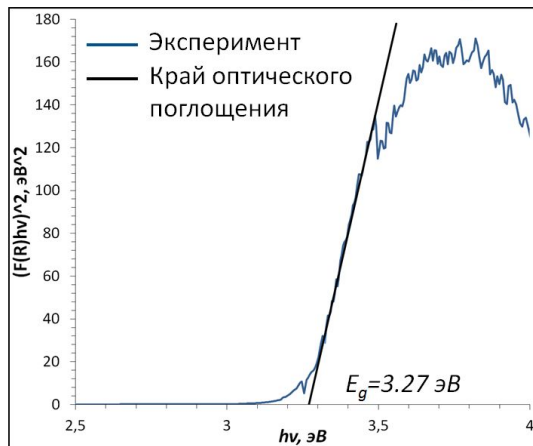
# Оптические свойства образцов

Ширина запрещенной зоны была оценена из спектров диффузного отражения методом Тауца:

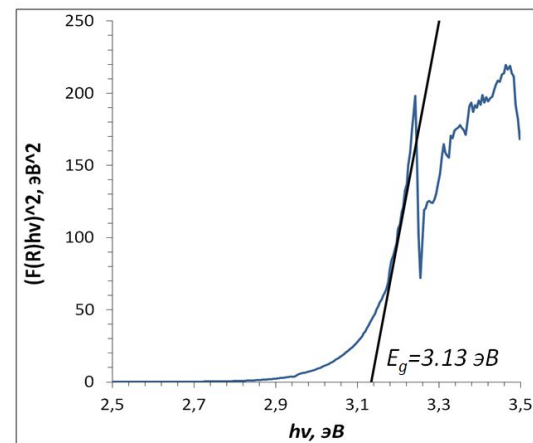
$$(hvF(r))^{1/n} = A(hv - E_g)$$

где  $F(R)$  – функция Кубелки-Мунка,  $n=1/2$  для прямого разрешенного перехода

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$



(а)  $0.1M Na_2B_4O_7$ ,  $t=10$  мин,  
 $j=0.1 A/cm^2$

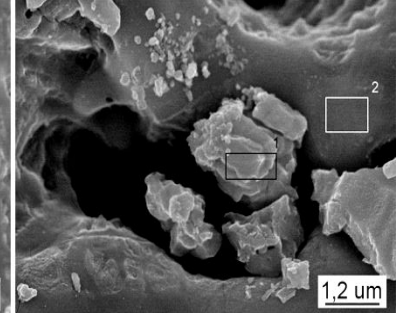
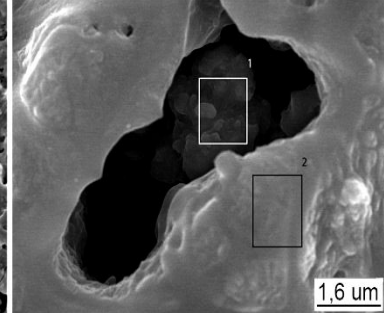
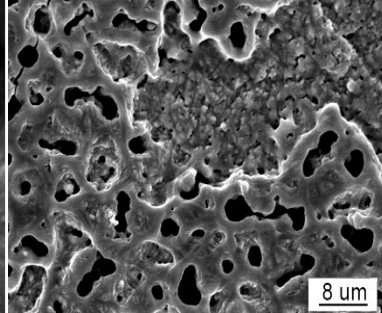
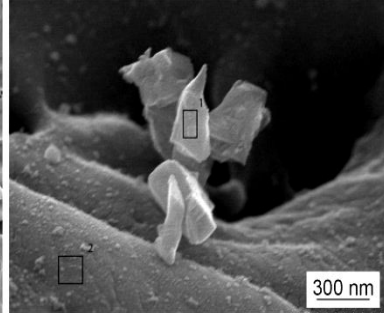
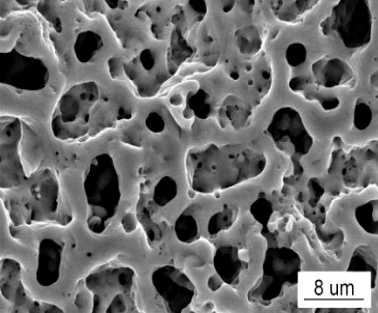


(б)  $0.1M Na_2WO_4 + 0.1M CH_3COOH$ ,  
 $t=5$  мин,  $j=0.1 A/cm^2$

Композит	Электролит	$j$ , $A/cm^2$	$t$ , мин	$E_g$ , эВ
Nb/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10 мин)	0.1M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.1	10	3.27
Nb/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (5 мин)	0.1M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.1	5	3.27
Nb/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> (pH 6)	0.1M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 0.1M CH <sub>3</sub> COOH	0.1	5	3.25
Nb/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> (pH 8)	0.1M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.2	5	3.13

*Влияние электролита и режима ПЭО-обработки на энергию прямого разрешенного электронного перехода сформированных оксидных покрытий*





## Заключение

1. Впервые получены ПЭО покрытия на ниобии в электролитах на основе тетрабората натрия и вольфрамата натрия.
2. Показано, что морфология поверхности ПЭО-покрытий зависит от выбора электролита и режима обработки. В боратном электролите формируются орнаментальные поверхностные структуры с большим числом пор, размеры которых зависят от времени обработки. На поверхности ПЭО-покрытий, полученных в вольфраматном электролите, имеется большое число дисперсных частиц округлой формы.
3. Согласно данным энергодисперсионного анализа, ПЭО-покрытия, сформированные на ниобии в боратном электролите, содержат преимущественно оксиды ниобия, в то время как в вольфраматных электролитах образуются W-содержащие ПЭО-покрытия.
4. Оценена ширина запрещенной зоны, которая составляет 3.13–3.25 эВ для ПЭО-покрытий, сформированных в вольфраматных электролитах, и 3.27 эВ для ПЭО-покрытий, полученных в боратном электролите.



Спасибо за внимание

0,5  $\mu\text{m}$

СЭМ-изображение участка поверхности ниобия после ПЭО в  $0.1\text{M Na}_2\text{WO}_4$ , 5 мин, при  $j=0.2\text{ A/cm}^2$