

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.123

ПРИМЕНЕНИЕ ЧАСТОТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2020 г. А. И. Щербаков¹, *, И. Г. Коростелева¹, И. В. Касаткина¹, В. Э. Касаткин¹,
Л. П. Корниенко¹, В. Н. Дорофеева¹, В. В. Высоцкий¹, В. А. Котенев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: scherbakov@ips.rssi.ru

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 26.06.2019 г.

Принята к публикации 03.07.2019 г.

Методом частотной спектроскопии импеданса исследованы свойства модифицированного кобальтом нанопористого оксида алюминия, сформированного двухстадийным оксидированием. Рассмотрены состояния, отвечающие различному распределению кобальта в порах. Выбраны эквивалентные схемы, адекватно отвечающие полученным спектрам импеданса, позволяющие оценить результаты модификации поверхности и ее изменение при исследовании.

Ключевые слова: нанопористый оксид алюминия, кобальт, частотная спектроскопия импеданса

DOI: 10.31857/S0044185620020229

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений научных исследований последних лет является изучение эффектов влияния наноразмерного состояния вещества на его физические и химические свойства [1]. Связано это с основным свойством наноразмерного состояния: высоким отношением поверхности к объему наночастиц и, как следствие, высокой удельной концентрацией поверхностных атомов с избыточной энергией. Немаловажным в этом направлении является разработка способов синтеза наноразмерных объектов, а также создание на их основе комплексных композиций, позволяющих использовать преимущества наноразмерных частиц [2–5]. Перспективным выглядит создание шаблонов или матриц с наноразмерными порами и осаждение в них наночастиц [6, 7]. В качестве таких матриц используются, в том числе, сформированные электрохимическим анодированием на соответствующей металлической подложке оксиды алюминия и титана с регулярной ячеистой структурой: с нанопорами в случае алюминия и нанотрубками в случае титана [8, 9]. При осаждении компонентов в поры возможны два крайних состояния. В первом случае осажденная наночастица непосредственно контактирует с металлом подложки, во втором — частица осаждается на окисленное дно поры и не имеет

непосредственно электрического контакта с металлом основы. В зависимости от решаемых задач интересны оба состояния. Средствами сканирующей и даже атомной силовой микроскопии невозможно однозначно оценить, какому из двух состояний отвечает полученная композиция. В данной работе для такой оценки использовался метод электрохимической импедансной спектроскопии. Моделью подобных систем служил нанопористый оксид алюминия, в поры которого электрохимически осаждали кобальт.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопористые оксидные пленки формировали на поверхности алюминиевой фольги толщиной 150 мкм, чистотой 99.99 мас. %. Фольгу предварительно отжигали при 450°C в течение 1 ч для снятия внутренних напряжений и анодировали в 10% растворе H₂SO₄ в двухступенчатом гальваностатическом режиме [10] при плотности тока 10 мА/см². Перед первым этапом анодирования образцы подвергали химическому травлению в растворе HF + HNO₃ + HCl + H₂O в соотношении 1 : 10 : 20 : 69 в течение 10 мин при 20°C. Время гальваностатической обработки 2 ч. Перед вторым этапом образцы 10 мин обрабатывали в растворе, содержащем 20 г/л CrO₃, 35 мл/л H₃PO₄ (85%) при 60–

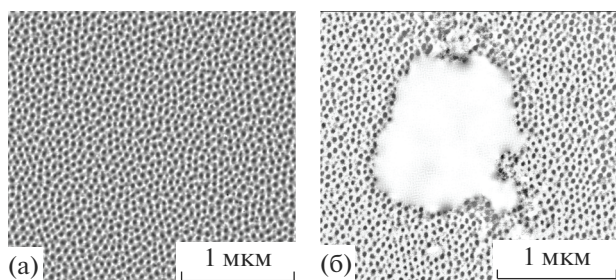


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки алюминия с нанопористым оксидом (а), после модифицирования алюминия с нанопористым оксидом кобальтом (б).

90°С. Время гальваностатической обработки 1 ч. В результате такой обработки формируется пленка нанопористого оксида с регулярной ячеистой структурой [8].

Гальваническое осаждение кобальта проводили из электролита $\text{CoSO}_4 + \text{H}_3\text{VO}_3 + \text{глицерин}$ [11] с концентрациями компонентов: 50 мг/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 мг/л H_3VO_3 , 20 г/л глицерина. На образец подавали переменное напряжение 16 В промышленной частоты в течение 5 с, затем образец промывали в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и сушили на воздухе в течение 12 ч. После такой обработки визуально поверхность образцов изменялась: оставаясь блестящей, она приобретала желтоватый оттенок.

Электрохимические исследования осуществляли на комплексе, включающем потенциостат IPC-ProMF и измеритель импеданса FRA-2 в интервале частот от 0.06 до 3000 Гц по трехэлектродной схеме. В качестве электролита для импедансометрических измерений использовали нейтральный раствор 1 М Na_2SO_4 , который практически не оказывает заметного влияния на сформированные оксидные слои. Исследования проводили от стационарного потенциала образца, постепенно повышая его анодную поляризацию в область пассивности алюминия при амплитуде переменного тока сигнала 20 мВ. Образцы оксидированной фольги зажимали в оправке, обеспечивающей рабочую поверхность в форме круга площадью 1 см². Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью ~10 см². Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, подключенного через солевой мостик, исключающий попадание ионов Cl^- в рабочее пространство и в дальнейшем пересчитывали по шкале н. в. э. По экспериментально полученным частотным зависимостям импеданса проводили компьютерное моделирование для подбора адекватных эквивалентных схем и расчета номиналов их элементов. Для этого использовали программу “Анализатор эквивалентных

схем” DCS¹ [12]. Эта программа основана на алгоритме многопараметрической оптимизации и позволяет рассчитать теоретическую частотную зависимость импеданса для выбранной схемы и сравнить ее с экспериментально полученной зависимостью. Оптимизация номиналов элементов выбранной эквивалентной схемы выполняется по критерию минимизации относительной погрешности между экспериментальными и моделируемыми значениями векторов импеданса для каждого измерения в исследуемом диапазоне.

Для контроля морфологии поверхности использовали метод сканирующей электронной микроскопии (SEM). Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов. Прибор был снабжен приставкой рентгено-спектрального микроанализа элементного состава анализируемой поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены электронномикроскопические снимки поверхности алюминия с нанопористым оксидом (а) и алюминия с нанопористым оксидом, модифицированным кобальтом (б). Видно, что нанопористый оксид формируется в виде периодической сотовой структуры, элементом которой являются шестигранники, обрамляющие круглую пору [13]. Наблюдается плотноупакованная структура заполнения поверхности сотами (поры занимают примерно 80% всей поверхности). Из анализа рентгеноспектральных данных следует, что на поверхности присутствуют элементы O, Al, S. Атомное соотношение между кислородом и алюминием составляет почти 1.7, что приближается к теоретическому значению (1.5 для Al_2O_3). Присутствие S может возникнуть от внедрения следов электролита в анодную пленку, ее поры и стенки пор. Как известно, пористые пленки, образующиеся в серной кислоте загрязнены кислотными группами SO_4^{-2} .

Изображения поверхности подготовленных образцов с нанесенным кобальтом, полученные на электронном микроскопе, позволили предположительно оценить характер распределения частиц кобальта в порах.

Из рис. 1б видно, что на поверхности нанопористого оксида после модификации кобальтом появляются как небольшие кластеры, так и относительно большие но редкие островки (~1 мкм) кобальта. Из анализа рентгеноспектральных дан-

¹ Программа DCS = Dummy Cell Solver разработана В.Э. Касаткиным.

ных следует, что на поверхности присутствуют элементы O, Al, S, Co.

Очевидно, что в процессе электроосаждения кобальт может осаждаться на поверхности нанопористого оксида алюминия как в виде кластеров около устьев пор, так и в виде тангенциально растущего островкового слоя. Можно предположить, что формирование и тангенциальный рост островкового слоя кобальта происходит за счет преимущественного формирования новых кластеров на границе островок-свободная пленка.

К сожалению метод электронной микроскопии (SEM) не позволил зарегистрировать структуру подслоя кобальта в глубине нанопористого слоя и на границе металл-нанопористый оксид алюминия. Поэтому для контроля структуры нанопористой системы при модификации ее кобальтом был использован метод электрохимического импеданса. При этом в связи с зарегистрированной неоднородностью содержания кобальта по поверхности, измерения проводились на двух контрольных образцах (N1 и N2), приготовленных по одинаковой методике и демонстрирующих сходные обзорные снимки при электрономикроскопическом контроле.

Было получено, что результаты импедансометрических измерений на двух образцах (N1 и N2) наноксидированного алюминия, модифицированного кобальтом, приготовленных даже по одинаковой методике, могут показать разницу в характере частотных зависимостей импеданса. Вероятно, характер распределения частиц металлического кобальта в порах наноксида даже для одинаково обработанных образцов, может оказаться различным. Отсюда логично предположить наличие четырех различных состояний размещения частиц кобальта в порах наноксида (рис. 2):

- “Модель А”, соответствует свободной поре, в которую кобальт не попал. Импеданс для такого образца не должен отличаться от импеданса образца с чистым наноксидом, исследованного нами ранее [13].

- “Модель В”, в которой кобальт расположен на плотной части оксида. В этом случае влияние кобальта на электрохимический импеданс окажется незначительным. Можно предположить, что характер годографа будет подобен годографу состояния “Модель А”, но номиналы его элементов изменятся.

- “Модель С”, отвечает случаю, при котором кобальт находится в глубине поры на барьерном оксидном слое. Данное состояние можно представить в виде конденсатора, образованного двумя металлическими поверхностями (алюминия и кобальта) с тонкой диэлектрической прокладкой между ними в виде барьерного слоя оксида. Непосредственного контакта между металлами в этом случае нет. Подвод тока к кобальтовой со-

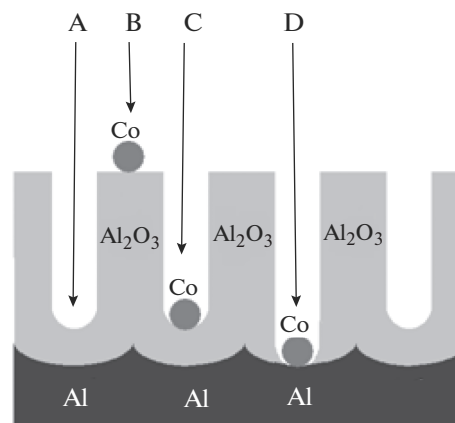


Рис. 2. Схема возможных вариантов размещения частиц кобальта в порах наноксида.

ставляющей конденсатора осуществляется через электролит.

- “Модель D”, где кобальт находится на дне поры и контактирует с алюминиевой поверхностью, свободной от оксида. Для данного состояния характерна полная электронная связь кобальта с алюминиевой подложкой и импеданс должен быть близок импедансу кобальтового электрода.

Характерным отличием “Модели С” от “Модели А” является то, что барьерный слой, служащий диэлектрической прокладкой в конденсаторе в случае “Модели С”, не будет подвергаться дополнительному окислению, не имея непосредственного контакта с электролитом. Поэтому можно было ожидать более высоких расчетных значений емкости по сравнению с “Моделью А” и усложнение эквивалентной схемы, поскольку одновременно будут работать, как свободные поры “Модели А”, так и модифицированные поры “Модели С”.

Таким образом, для реального образца возможно параллельное существование всех четырех состояний. Очевидно, что на характер частотной зависимости импеданса будет влиять относительное число пор каждого типа, особенно занятых кобальтом по “Модели С” и “Модели D”, а также их емкостные и резистивные свойства. Поэтому по результатам импедансометрии можно судить только о преобладании определенного типа распределения кобальта в порах наноксида.

На рис. 3 представлены частотные зависимости импеданса для образца № 1, с модификацией поверхности кобальтом (1) и эталонного образца с наноксидом алюминия без модификации (2). Оба годографа представляют собой фрагмент дуги полукруга и могут быть смоделированы простой эквивалентной схемой, содержащей резистор R_0

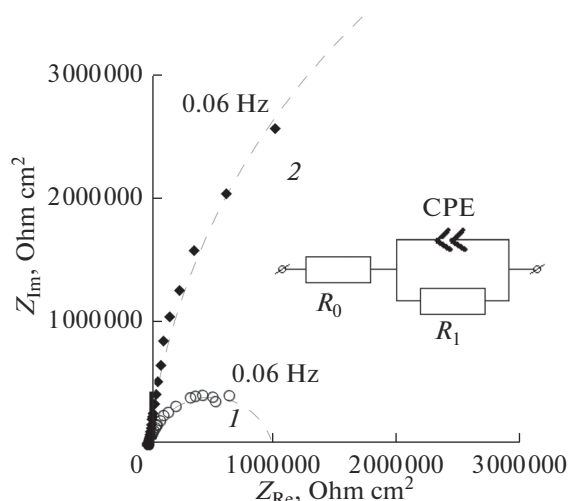


Рис. 3. Годографы при потенциале $E = -250$ мВ (н. в. э.) для образца № 1 с модификацией поверхности кобальтом (1) и немодифицированного нанооксидного слоя на алюминии (2). Пунктиром показаны результаты моделирования экспериментальных данных по приведенной эквивалентной схеме.

(отвечающий за сопротивление электролита) и одну параллельную цепь, состоящую из резистора R_1 и элемента CPE, выполняющего роль неидеальной емкости (рис. 3) [14]. Номиналы элементов этой эквивалентной схемы, рассчитанные на основании экспериментальных данных, приведены в табл. 1 и 2. Видно, что по сравнению с контрольным образцом (2), у образца N1, модифицированного кобальтом (1) поляризационное сопротивление меньше, а емкостной фактор выше для всех значений потенциалов, при которых выполняли измерения. Характерно, что фазовый угол для этого образца оказался ниже (от 0.82 до 0.84) по сравнению с контрольным образцом (от

0.92 до 0.95), что свидетельствует о большей неоднородности распределения заряда на обкладках конденсатора. Поскольку, эталонный образец (2) представляет собой систему, содержащую поры описываемые только “Моделью А”, то для образца N1 (1) можно предположить что на нем преобладает распределение кобальта по “Модели В” или “Модели С”, т.е. с контактом кобальта через слой оксида. Однако, существенное изменение номиналов элементов схемы для этого образца позволило отнести его к “Модели С”, представляющей собой неидеальный конденсатор со сосредоточенными зарядами на поверхностях раздела металл подложки (алюминий) – кобальт, а в качестве диэлектрической прокладки выступает оксидная пленка барьерного слоя. Еще одним подтверждением справедливости сделанного предположения о распределении композита для образца № 1 по “Модели С” являлась слабая зависимость емкостных и резистивных характеристик от потенциала, при котором измерялся импеданс. В то же время на эталонном образце без кобальта, который можно описать “Моделью А”, наблюдалось методичное снижение параметра емкости и увеличение сопротивления с возрастанием анодного потенциала, связанное с утолщением барьерного слоя. В определенном смысле можно сказать, что кобальт в поре препятствует окислению и утолщению барьерного слоя.

На рис. 4 представлен импеданс чистого кобальтового электрода, типичный для переходных d -металлов подгруппы железа в области активного растворения. Диаграмма Найквиста в области высоких частот представляет собой полукруг, а при низких частотах наблюдается “завиток улитки”. Такой характер годографов, называемый “псевдоиндуктивной петлей”, традиционно моделируют в эквивалентных схемах включением дополнительной цепи в виде параллельного соединения

Таблица 1. Номиналы элементов эквивалентной схемы для нанооксида без модификации кобальтом

Потенциал, мВ н. в. э.	R_0 , Ом см ⁻²	R_1 , МОм см ²	CPE T, Ом ⁻¹ см ⁻² с ^φ	CPE φ	Погрешность модели, %
-270	0.03	11.40	0.807×10^{-6}	0.926	3.99
-200	0.03	15.90	0.811×10^{-6}	0.926	3.23
-100	0.03	15.50	0.812×10^{-6}	0.927	3.67
0	0.02	11.20	0.820×10^{-6}	0.925	3.69
+100	4.30	4.83	0.792×10^{-6}	0.936	3.28
+200	12.90	3.64	0.753×10^{-6}	0.949	3.86
+300	23.00	3.47	0.738×10^{-6}	0.950	3.46
+400	23.00	3.16	0.724×10^{-6}	0.947	3.16
+500	18.00	3.00	0.716×10^{-6}	0.951	3.55
+600	2294.00	288.00	0.712×10^{-6}	0.949	3.45

Таблица 2. Номиналы элементов эквивалентной схемы для образца № 1, модифицированного кобальтом

Потенциал, мВ н. в. э.	R_0 , Ом см ⁻²	R_1 , МОм см ²	CPE T, Ом ⁻¹ см ⁻² с ^φ	CPE φ	Погрешность модели, %
-360	0.03	0.99	1.13×10^{-6}	0.85	3.64
-300	0.01	0.99	1.23×10^{-6}	0.84	3.37
-250	0.02	1.00	1.28×10^{-6}	0.84	4.50
-200	0.01	1.07	1.31×10^{-6}	0.83	4.08
-150	0.01	1.03	1.30×10^{-6}	0.84	3.17
-100	0.01	1.05	1.29×10^{-6}	0.84	3.54
0	0.01	1.07	1.40×10^{-6}	0.82	6.19
+100	0.01	0.90	1.28×10^{-6}	0.84	3.40
+200	0.03	0.90	1.27×10^{-6}	0.83	4.31
+300	0.03	0.77	1.23×10^{-6}	0.84	3.37
+400	0.01	0.80	1.32×10^{-6}	0.82	5.93

емкости (либо элемента CPE) и резистора с отрицательными номиналами. Теоретические основы подобного эффекта уже давно обсуждаются [15–20], однако они не являлись предметом нашего исследования. В данном случае характерная для чистого кобальта форма годографа может служить индикатором его присутствия в нанопористом оксиде в виде распределения по “Модели D”.

В отличие от диаграмм для образцов алюминия и алюминия с наноксидом, для диаграмм чистого кобальта необходимо отметить две особенности. Во-первых, для годографов кобальта характерны существенно более низкие значения как мнимой, так и действительной частей импеданса. Во-вторых, с повышением потенциала обе величины уменьшаются. Появление таких характерных особенностей на диаграммах образца наноксидом с нанесенным кобальтом может указывать на присутствие кобальта в порах электрически связанного с основой в виде “Модели D”.

Годографы импеданса для образца № 2 также с модификацией поверхности нанопористого оксида алюминия кобальтом, полученные при различных потенциалах, представлены на рис. 5. Они заметно отличаются от результатов для образца № 1 (рис. 3), поскольку во всей исследованной области потенциалов наблюдаются две уплощенные полуокружности. В интервале потенциалов от -270 до +200 мВ годографы практически совпадают друг с другом. При дальнейшем повышении анодной поляризации годографы быстро уменьшаются в размерах низкочастотной ветви, причем, начиная с потенциала $E = +500$ мВ, начинает проявляться “псевдоиндуктивная петля”, характерная для металлического кобальта (рис. 4). Такой характер годографов позволяет предположить преимущественное распределение частиц

кобальта в порах наноксидом по “Модели D” (рис. 2).

Моделирование экспериментальных данных измерений импеданса проводили по эквивалентной схеме, показанной на рис. 5. Первая параллельная цепочка, включающая сопротивление R_1 и элемент CPE₁ отвечает участкам поверхности наноксидом без кобальта (“Модель A”), либо с кобальтом в контакте с наноксидом (“Модель B” и “Модель C”). Эта цепочка соответствует простой эквивалентной схеме, использованной для моделирования измерений импеданса образца № 1 (рис. 3). Вторая цепь образована резистором R_p для оценки сопротивления электролита в порах наноксидом и двумя группами R/CPE . Здесь параллельно соединенные элементы R_2/CPE_2 отвечают состоянию частиц кобальта в глубине пор в непосредственном контакте с основой, а выделенные серым фоном элементы R_3/CPE_3 исполь-

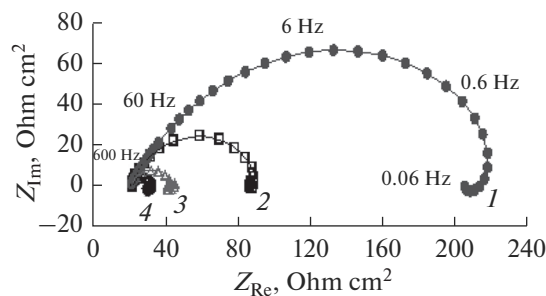


Рис. 4. Годограф кобальтового металлического электрода при различных потенциалах: (1) $E = -200$ мВ; (2) $E = -100$ мВ; (3) $E = 0$ мВ; (4) $E = +200$ мВ. Сплошной линией обозначен результат моделирования экспериментальных данных эквивалентной схемой, предложенной в работах [15, 16].

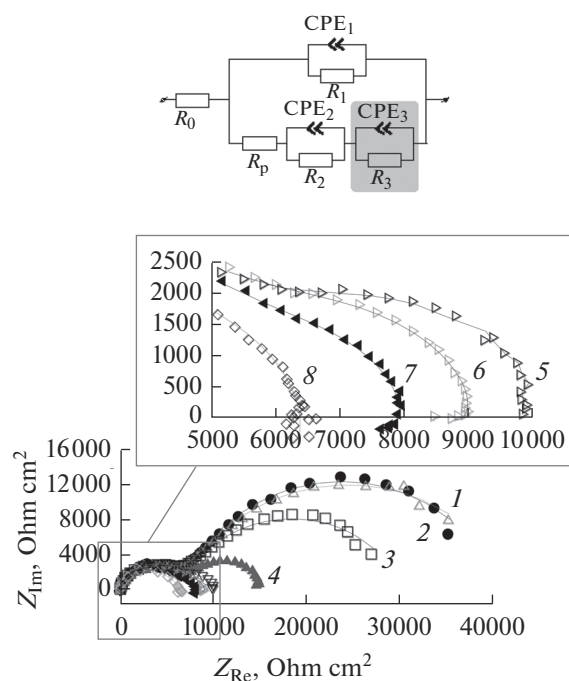


Рис. 5. Годограф образца № 2 при различных потенциалах: (1) $E = -200$ мВ; (2) $E = +200$ мВ; (3) $E = +400$ мВ; (4) $E = +500$ мВ; (5) $E = +600$ мВ; (6) $E = +650$ мВ; (7) $E = +700$ мВ; (8) $E = +900$ мВ.

зуются для моделирования “псевдоиндуктивной петли” [15]. Результаты моделирования по данной эквивалентной схеме приведены в табл. 3.

Сопоставляя результаты рис. 3 и 5, можно заметить, что радиус “высокочастотной дуги” годо-

графа для образца № 2 оказался в на порядок ниже по сравнению с образцом № 1. Этот участок диаграммы отвечает за внешние слои поверхности образца и свидетельствует о более активном состоянии поверхности для образца № 2, вызванном большей концентрацией частиц кобальта по “Модели В” по отношению к поверхности образца № 1. Сопоставляя номиналы элементов R_1 в табл. 2 и 3, видно, что в случае образца № 2 наблюдается явная активизация анодного процесса с ростом потенциала (поляризационное сопротивление падает). Емкостные показатели (значения $CPE_1 T$ по модулю) оказались несколько меньше и, как и для образца № 1, почти не зависят от потенциала, а фазовый фактор ϕ оказался одного порядка от 0.85 до 0.89.

Низкочастотный участок годографа на образце № 2 очевидно формируется за счет включения в процесс частиц кобальта в глубине нанопор, контактирующих с основой по “Модели D”. Как и для чистого кобальта (рис. 4), радиус дуги диаграммы быстро снижается с ростом анодного потенциала, а также снижается номинал R_2 (табл. 3) вследствие усиления окисления кобальта, в то время как емкостной фактор заметно выше по сравнению с образцом № 1 (около 20 мкФ/см^2 в пересчете на емкость). Элементы R_3/CPE_3 , используемые для адекватного моделирования “завитка” при потенциалах выше потенциала $E = +400$ мВ по схеме, предложенной в [16], связывают с процессами адсорбции промежуточных частиц в результате электрохимического процесса. Сопротивление электролита в порах наноксида R_p (порядка

Таблица 3. Номиналы элементов эквивалентной схемы для образца № 2, модифицированного кобальтом (значения R_0 не приведены в таблице)

Потенциал, мВ НВЭ	$R_1, \text{МОм см}^2$	$CPE T_1, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-2} \text{с}^\phi$	$CPE \phi_1$	$R_p, \text{Ом см}^2$	$R_2, \text{Ом см}^2$	$CPE T_2, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-2} \text{с}^\phi$	$CPE \phi_2$	$R_3, \text{Ом см}^2$	$CPE T_3, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-2} \text{с}^\phi$	$CPE \phi_3$	Погр. модели, %
-270	0.1942	0.706×10^{-6}	0.893	7292	51850	21.7×10^{-6}	0.746	—	—	—	2.05
-200	0.1748	0.838×10^{-6}	0.871	7922	44952	19.5×10^{-6}	0.805	—	—	—	2.71
-100	0.1786	0.699×10^{-6}	0.893	7308	50460	19.9×10^{-6}	0.751	—	—	—	1.99
0	0.1669	0.728×10^{-6}	0.887	7399	49143	18.4×10^{-6}	0.771	—	—	—	2.28
200	0.1610	0.727×10^{-6}	0.889	7474	49967	20.1×10^{-6}	0.748	—	—	—	1.97
400	0.1121	0.710×10^{-6}	0.891	7563	34283	21.6×10^{-6}	0.758	—	—	—	2.39
500	0.0584	0.708×10^{-6}	0.891	7690	12341	21.4×10^{-6}	0.821	—	—	—	2.05
600	0.0413	0.619×10^{-6}	0.907	7344	5900	14.9×10^{-6}	0.849	—	—	—	1.46
650	0.0635	0.515×10^{-6}	0.928	6553	4448	17.5×10^{-6}	0.753	-636	-1.13×10^{-3}	1	1.05
700	0.0231	0.628×10^{-6}	0.908	8243	4327	14.5×10^{-6}	0.810	-1256	-0.86×10^{-3}	1	1.10
900	0.0385	0.600×10^{-6}	0.913	6218	1506	11.0×10^{-6}	0.890	-8786	-5.40×10^{-3}	1	1.68

7 кОм см²) оказалось мало зависимым от потенциала и немного снижается при потенциалах выше 600 мВ вероятно из-за увеличения концентрации ионов в порах в результате активизации процесса коррозии металла. Наличие таких особенностей годографов для образца № 2 подтверждало наше предположение о присутствии в этом образце значительной доли частиц кобальта, размещенных в глубине пор по “Модели D”, в дополнение к более высокой концентрации кобальта в поверхностном слое (“Модель B”) по сравнению с образцом № 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что модифицирование кобальтом наноксидного слоя на алюминии существенно изменяет свойства поверхности, но не обеспечивает воспроизводимости результатов при нанесении покрытия по описанной выше методике. Различия между образцами одной серии хорошо заметны по изменению характера частотных зависимостей электрохимического импеданса, полученных при различных потенциалах. Эти результаты могут быть интерпретированы в рамках создания адекватных эквивалентных схем, рассматривающих возможные способы распределения частиц металлического кобальта в порах мало проводящего наноксида алюминия. Рассчитанные номиналы элементов этих схем позволяют судить о преимущественном типе распределения кобальта в нанопорах, что позволит в дальнейшем оптимизировать технологию процесса его нанесения, добиваясь желаемых результатов. Таким образом, данные исследования показывают, что метод частотной спектроскопии импеданса может служить надежным источником информации о состоянии и распределении осажденных частиц кобальта в нанопорах матрицы из оксида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P.* Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom. Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology (IWGN): Report. IWGN Public. Brochure, Washington, D.C., 1999.
2. *Jiang Jian, Li Yuanyuan, Liu Jinping et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 38. P. 5166.
3. *Shingubara S.* // *J. Nanoparticle Research.* 2003. V. 5. № 1–2. P. 17.
4. *Sarkar J., Khan G.G., Basumallick A.* // *Bull. Mater. Sci.* 2007. V. 30. № 3. P. 271.
5. *Noh K., Brammer K.S., Seong T.-Y., Jin S.* // *NANO: Brief Reports and Reviews.* 2011. V. 6. № 6. P. 541.
6. *Kartopu G., Yalçin O., Es-Souni M., Başaran A.C.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. № 9. P. 093915.
7. *Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. и др.* // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. № 3–4. С. 82.
8. *Щербаков А.И., Оше Е.К., Скворцова И.Б. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. № 2. С. 176
9. *Лозовая О.В., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. № 1. С. 45.
10. *Masuda H., Fukuda K.* // *Science.* 1995. V. 268. P. 1466.
11. *Benfield R.E., Grandjean D., Dore J.C. et al.* // *Eur. Phys. J. (D).* 2001. V. 16. № 1. P. 399.
12. *Виноградова С.С., Исхакова И.О., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.* Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях: учебное пособие / Казань: Издательство КНИТУ, 2012. С. 96.
13. *Щербаков А.И., Коростелева И.Г., Касаткина И.В. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2019. Т. 55. № 4. С. 396.
14. *Bouchata L., Azzouz N., Boukmouche N. et al.* // *Surface&Coatings Technology.* 2013. V. 235. P. 676.
15. *Lorenz W.J., Mansfeld F.* // *Corr. Sci.* 1981. V. 21. № 9–10. P. 647.
16. *Mansfeld F., Lin S., Kim S., Shih H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 1. P. 78.
17. *Mahato Neelima, Singh M.M.* // *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2011. V. 29. № 4. P. 233.
18. *Елкин В.В., Маршаков А.И., Рыбкина А.А. др.* // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 2. С. 147.
19. *Itagaki Masayuki, Taya Akirhiro, Watanabe Kuanhiro et al.* // *Analytical sciences.* 2002. V. 18. № 6. P.641.
20. *Annergren I.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 4. P. 1208.