Oxidschichten auf gesintertem Tantal für Elektrolytkondensatoren

Oxide Films on Sintered Tantalum for Electrolytic Capacitors

M. M. Lohrengel[1], H. Haas[2], K. P. Rataj[1], C. Schnitter[2]

[1]Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Deutschland, [2]H.C. Starck GmbH, Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar

1 Einführung

Elektrolytkondensatoren sind durch die Phasenfolge elektronischer Leiter/dielektrisches Medium/Elektrolyt gekennzeichnet, wobei der elektronische Leiter ein Metall (typischerweise Al oder Ta) oder ein Oxid (NbO) ist und das dielektrische Medium eine isolierende Oxidschicht (Al_2O_3, Ta_2O_5, SiO_2, und Nb_2O_5). Der Elektrolyt ist viskos oder fest. Elektrolyte werden gewöhnlich als Ionenleiter definiert, bei Elektrolytkondensatoren ist allerdings die elektronische Leitfähigkeit vorherrschend.

Die Kapazitanz von Gerät C' kann aus der allgemeinen Gleichung des Parallelplattenkondensators berechnet werden:

$$C' = A \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0/d \qquad <1>$$

wobei A die Oberfläche, ε die relative Dielektrizitätszahl, ε_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums und d der Abstand der Platten ist. In der Elektrochemie werden Daten gewöhnlich auf die Fläche normalisiert; daher ist die Kapazitanzdichte gegeben als

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0/d \qquad <2>$$

Bei Elektrolytkondensatoren werden die Platten durch das Metall und den Elektrolyt gebildet. Die Oxidschicht stellt das dielektrische Medium dar. *Gleichung 1* gilt auch für strukturierte Oberflächen, vorausgesetzt, die Stärke des Dielektrikums bleibt konstant; aber genau das wird durch anodisches Oxidieren gewährleistet.

Gemäß *Gleichung 1* können kleine, starke Geräte durch Verfolgung dreier Konzepte erzielt werden:

- Große Plattenflächen A. Dies wird durch Verwendung aufgerauter, gewickelter Al-Folien oder durch gesinterte Schaumstoffe aus Ta-Pulvern erreicht.
- Dünne Dielektrika. Üblich sind Stärken von einigen 10 nm, was bedeutet, dass das Oxid extremen elektrischen Feldstärken bis zu einigen MV/cm

1 Introduction

Electrolytic capacitors are characterized by the phase sequence electronic conductor / dielectric medium / electrolyte where the electronic conductor is a metal (typically Al or Ta) or an oxide (NbO) and the dielectric medium is an insulating oxide film (Al_2O_3, Ta_2O_5, SiO_2, and Nb_2O_5). The electrolyte is a viscous or solid. Electrolytes are usually defined as ionic conductors, but for electrolytic capacitors the electronic conductivity is predominant.

The capacitance of the device C' can be calculated from the common equation of the parallel plate condenser

$$C' = A \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0/d \qquad <1>$$

where A is the surface area, ε the relative dielectric number, ε_0 the dielectric number of vacuum and d the distance of the plates. In electrochemistry, data are usually normalized to the area and, thus, the capacity density C is given by

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0/d \qquad <2>$$

In electrolytic capacitors, the plates are formed by the metal and the electrolyte. The oxide film represents the dielectric medium. *Equation 1* is also valid for structured surfaces, provided that the thickness of the dielectric remains constant, but just this is guaranteed by anodic oxidation.

According to *equation 1*, three concepts can be followed to get small, powerful devices:

- Large plate areas A. This is realized by use of roughened, rolled Al foils or by sintered sponges made from Ta powders.
- Thin dielectrics. Common are thicknesses of some 10 nm which means, the oxide must withstand extreme electric field strengths up to some MV/cm

ohne dielektrischen Durchschlag standhalten muss. Folglich sind diese Dünnschichten der sensibelste Teil des Kondensators.

- Verwendung von Oxiden mit hohen dielektrischen Zahlen, z. B. $SiO_2 \approx 4$, $Al_2O_3 \approx 9$, $Ta_2O_5 \approx 28$, $NB_2O_5 \approx 42$.

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften wird oft Tantaloxid als Dielektrikum verwendet. Es ist sehr korrosionsbeständig, hat eine relativ hohe dielektrische Zahl und ist durch Eloxieren in wässrigen Elektrolyten, bei konstanter Stärke einfach herzustellen, wodurch sich dünne, homogene und nicht poröse Schichten bilden.

Typische Ta-Elektrolytkondensatoren bestehen aus einem Granulat gesinterter Ta-Partikel, die mit einer anodischen Oxidschicht bedeckt sind. Die Poren sind mit einem Festkörperelektrolyt gefüllt, wie z. B. MnO_2 oder leitenden Polymeren, wie Polythiophene, Polypyrrole etc.

2 Anodisieren von Tantal

Die gesinterten Ta-Körper werden anodisiert, z. B. in wässriger Phosphorsäure. Die anodische Oxidbildung erfolgt gemäß:

$$2\,Ta + 5\,H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10\,H^+ + 10\,e^- \qquad <3>$$

Die Oxidschicht besitzt ähnliche Eigenschaften wie Keramik. Sie ist aufgrund des großen Bandabstandes von 4 bis 5 eV der perfekte Isolator für den Elektronentransport.

Für das Oxidwachstum ist Ionenbewegung erforderlich und wird bei extremen Feldstärken von 5 bis 10 MV/cm möglich. Die sich bewegenden Ionen folgen einem besonderen Feld-unterstützten Hopping-Mechanismus mit Aktivierungsenergien um 1,5 eV, was durch das Hochfeld-Modell [1] erklärt wird.

Während des Wachstums dringen Kationen (Ta^{5+}) aus dem Ta-Metall in das Oxid ein, wandern durch das Oxid zur Elektrolyt-Grenzfläche und bilden dort, zusammen mit Sauerstoffionen aus dem Wasser, neue Oxide. Gleichzeitig wandern Anionen (O^{2-}) aus dem Wasser zur Metallgrenzfläche und bilden dort mit dem Ta neue Oxide, d. h. das Oxid wächst an beiden Grenzflächen. Der Grund für diesen Mechanismus liegt in der hohen Feldstärke von 5 bis 10 MV/cm, die für die Ionenwanderung erforderlich ist.

Die Stromdichte i hängt von der elektrischen Feldstärke E im Inneren der Oxidschicht ab,

$$i = i_0 \cdot \exp(\beta E) = i_0 \cdot \exp\left[\frac{\Delta U}{d}\right] \qquad <4>$$

without dielectric breakdown. Accordingly, these thin films are the most sensitive part of the capacitor.

- Use of oxides with large dielectric numbers, e. g. $SiO_2 \approx 4$, $Al_2O_3 \approx 9$, $Ta_2O_5 \approx 28$, $NB_2O_5 \approx 42$.

Tantalum oxide is often used as a dielectric due to its unique properties. It is highly corrosion resistant, has a relative large dielectric number and is easily produced with constant thickness by anodization in aqueous electrolytes, forming thin, homogeneous and non-porous films.

Typical Ta electrolytic capacitors consist of a pellet of sintered Ta particles, covered with an anodic oxide film. The pores are filled with a solid state electrolyte such as MnO_2 or conducting polymers such as polythiophenes, poly-pyrroles, etc.

2 Anodization of Tantalum

The sintered Ta bodies are anodized e. g. in aqueous phosphoric acid. The anodic oxide formation follows:

$$2\,Ta + 5\,H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10\,H^+ + 10\,e^- \qquad <3>$$

The oxide film properties are similar to ceramics. They are perfect insulators for electron transport, due to the large band gap of about 4 to 5 eV.

Ionic movement is necessary for oxide growth and becomes possible at extreme field strengths of 5 to 10 MV/cm. The moving ions follow a special field supported hopping mechanism with activation energies around 1.5 eV, which is explained by the high-field model [1].

During growth, cations (Ta^{5+}) from Ta metal enter the oxide, migrate through the oxide to the electrolyte interface and form there, together with oxygen ions from water, new oxide. In parallel, anions (O^{2-}) from water migrate to the metal interface and form there with Ta new oxide, i. e. the oxide growths at both interfaces. Reason for this mechanism is the high field strength of 5 to 10 MV/cm which is necessary for ion migration.

The current density i depends on the electric field strength E inside the oxide film

$$i = i_0 \cdot \exp(\beta E) = i_0 \cdot \exp\left[\frac{\Delta U}{d}\right] \qquad <4>$$

wobei i_0 und β Oxid-spezifische Konstanten sind. Die Feldstärke E kann durch den Spannungsabfall ΔU durch die Oxidschicht über ihre Dicke d ersetzt werden. ΔU wird aus dem elektrochemischen Potential U durch

$$\Delta U = U - U_0 \quad <5>$$

errechnet, wobei U_0 eine Null-Feldspannung ist, die oft der Gleichgewichtsspannung der Oxidelektrode nahe ist, für Ta $U_0 \approx -0{,}6$ V.

Das zeit- und spannungsabhängige Oxidwachstum erhält man aus *Gleichung 4* und dem Faraday'schen Gesetz durch

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M}{\chi y F} \cdot i_0 \exp(\beta \frac{\Delta U}{d}) \quad <6>$$

mit der Molekularmasse des Oxids M (441,9 g/mol), der Faraday-Zahl F (96 485 C/mol) und der Dichte χ (8,5 g/cm^3); y ist die für die Bildung eines Oxidmoleküls erforderliche Anzahl an Elektronen (*Gl. 3*). U_0, i_0 und β sind den Versuchen entnommen. Die Differentialgleichung (*Gl. 6*) hat keine algebraische Lösung und muss durch numerische Integration gelöst werden.

3 Charakterisierung gesinterter Ta-Körper

Eine zuverlässige Produktion von Ta-Kondensatoren erfordert die präzise Charakterisierung der gesinterten, schwammähnlichen Ta-Pellets. Dazu gehören die Bestimmung der aktiven Flächen, die Oxid-Dicken, Kapazitanzen und der Einfluss der Teilchengrößen und Elektrolyte. Aufgrund der besonderen Geometrie sind bedeutende Unterschiede im Vergleich zu Experimenten an Platten oder Drähten zu erwarten:

- Der Teilchenradius sinkt heutzutage auf den Bereich der Oxidschichtdicke. Demzufolge verändert sich das übliche planare Wachstum auf Platten oder Drähten zu einem sphärischen Wachstum.
- Das geringe Elektrolyt-Volumen der Poren bedeutet höhere Widerstände, lokale pH-Verschiebungen aufgrund gehemmter Diffusion und die entsprechende Verschiebung des Gleichgewichtspotentials während des Anodisierens.
- Der Durchmesser der Sinterkontakte ist kleiner als die Teilchengröße und kann sich vollständig in Oxid umwandeln Deshalb verlieren Teile des Sinterkörpers während des Anodisierens den elektrischen Kontakt.

where i_0 and β are oxide specific constants. The field strength E can be substituted by the potential drop ΔU across the oxide film over its thickness d. ΔU is calculated from the electrochemical potential U by

$$\Delta U = U - U_0 \quad <5>$$

where U_0 is a zero field potential, which is often close to the equilibrium potential of the oxide electrode, for Ta $U_0 \approx -0.6$ V.

The time and potential dependent oxide growth is obtained from *equation 4* and Faraday's law by

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M}{\chi y F} \cdot i_0 \exp(\beta \frac{\Delta U}{d}) \quad <6>$$

with the molecular mass of the oxide M (441.9 g/mol), the Faraday number F (96 485 C/mol) and the density χ (8.5 g/cm^3); y is the number of electrons required to form one molecule of oxide (*eq. 3*). U_0, i_0 and β are taken from experiments. The differential equation (*eq. 6*) has no algebraic solution and must be solved by numeric integration.

3 Characterization of sintered Ta bodies

A reliable production of Ta capacitors requires precise characterization of the sintered sponge-like Ta pellets. This includes determination of active areas, oxide thicknesses, capacitances and influence of particle sizes and electrolytes. Due to the special geometry significant differences compared to experiments at sheets or wires must be expected:

- The particle radius comes nowadays down to the range of oxide film thickness. Thus, the common planar growth on sheets or wires changes into a spherical one.
- The small electrolyte volume of the pores means higher resistances, local pH shifts due to hindered diffusion and corresponding shift of equilibrium potentials during anodization.
- The diameter of sinter contacts is smaller than the particle size and can completely transform into oxide. Therefore, parts of the sinter body will loose electric contact during anodization.
- Side reactions such as corrosion, i.e. chemical dissolution of the oxide at the interface oxide/electrolyte, or oxygen evolution must be respected.

- Nebenwirkungen, wie Korrosion, d. h. chemische Auflösung des Oxids an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche, oder Sauerstoffentwicklung müssen berücksichtigt werden.
- Und schließlich sind die Auswirkungen der Vorbehandlung zu untersuchen.

Die anodische Bildung der Oxidschicht ist ein elektrochemischer Prozess, es ist deshalb klar, dass elektrochemische Techniken zur Charakterisierung angewandt werden, wie z. B. zyklische Voltametrie, Ausgleichsströme oder Impedanzspektroskopie, die in diesem *Abschnitt* vorgestellt werden.

Besondere Wirkungen, die durch die spezielle Geometrie der gesinterten, schwammähnlichen Ta-Körper entstehen, werden in *Abschnitt 4* diskutiert.

3.1 Elektroden und Aufbau

Als Elektroden wurden gesinterte Ta-Anoden für Kondensator-Anwendungen oder elektropolierte Ta-Drähte (99,9 %) mit Durchmessern um 0,3 mm und einer Länge von rund 10 mm verwendet (H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland). Die gesinterten Ta-Anoden besaßen Volumina von rund 1 mm^3 und elektrochemisch aktive Oberflächen von 30 bis 300 cm^2. In einigen Versuchen wurden Drähte bevorzugt, da die komplexe Sinterstruktur zu weiteren Komplikationen führt.

In den meisten Fällen dienten 1,84 M Schwefelsäure (pH 0) oder 0,05 M Phosphorsäure (pH 1,5) als Elektrolyte. Die Potentialsteuerung erfolgte über ein computergesteuertes Potentistat-System [1]. Für Impedanzmessungen von 100 kHz bis 100 mHz wurde ein Solartron 1255 verwendet.

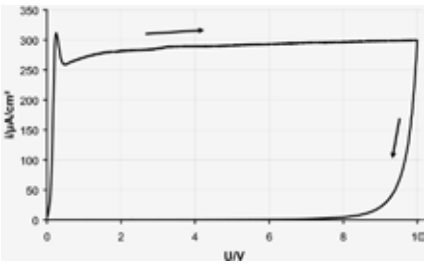

Abb. 1: Zyklovoltammogramm auf Ta-Draht in 1,84 M Schwefelsäure bei 100 mV/s.

Fig. 1: Cyclovoltammogram on Ta-wire in 1.84 M sulphuric acid with 100 mV/s

- Finally, the effects of pre-treatment must be investigated.

The anodic formation of the oxide film is an electrochemical process and, therefore, it is obvious to use electrochemical techniques for characterization such as cyclic voltammetry, current transients or impedance spectroscopy, which are presented in this *section*.

Special effects caused by the special geometry of the sintered sponge-like Ta bodies are discussed in *section 4*.

3.1 Electrodes and set-up

Sintered porous Ta anodes for capacitor applications or electropolished Ta wires (99.9 %) with diameters around 0.3 mm and a length around 10 mm were used as electrodes (H.C. Starck GmbH, Goslar, Germany). The sintered Ta anodes had volumes of around 1 m^3 and electrochemically active surfaces from 30 to 300 cm^2. Wires were preferred in some experiments as the complex sinter structure will add further complications.

The electrolytes were 1.84 M sulphuric acid (pH 0) or 0.05 M phosphoric acid (pH 1.5) in most cases. Potential control was maintained by a computer controlled potentiostat system [1]. A Solartron 1255 was used for impedance measurements from 100 kHz to 100 mHz.

3.2 Experimental cyclovoltammograms and oxide thickness

Cyclovoltammograms are perfect tools to characterize the anodic processes at valve metals such as Al, Hf, Nb, Ti, Ta or Zr.

A cyclovoltammogram of a Ta wire is shown in *figure 1*. The experiment started at 0 V where only the native

PumpenWissen.de
Welche Pumpen für aggressive Medien?

3.2 Experimentelle Zyklovoltammogramme und Oxiddicke

Zyklovoltammogramme sind perfekte Instrumente zur Charakterisierung des anodischen Prozesses bei Ventilmetallen, wie Al, Hf, Nb, Ti, Ta oder Zr.

Ein Zyklovoltammogramm eines Ta-Drahtes ist in *Abbildung 1* dargestellt. Der Versuch begann bei 0 V, wo nur die natürliche Oxidschicht von ca. 1 nm vorhanden ist. Das Potential wurde mit einer konstanten Abtastgeschwindigkeit von $\partial U/\partial t = 100$ mV/s erhöht. Die Feldstärke im natürlichen Oxid wurde ausreichend hoch, um bei 0,25 V neues Oxide zu bilden und der Strom stieg.

Von da an wuchs das Oxid, und da das Potential gleichzeitig erhöht wurde, blieb die Feldstärke konstant und, gemäß *Gleichung 4*, auch der Strom (sogenannter Pleateau-Strom). Die Sweep-Richtung wurde bei 10 V umgekehrt, die Feldstärke verringerte sich und das Wachstum wurde stark reduziert. Das gerade gebildete Oxid verblieb auf der Oberfläche und der Strom der weiteren Sweeps bei höheren Umkehrpotentialen (siehe *Abb. 6a*) stieg erst, als das frühere Umkehrpotential erreicht war.

Die Ausgangsdicke der Oxidschicht, die sich durch Wärmebehandlung und Luftoxidation oder vorheriges Anodisieren gebildet hat, kann aus dem ersten Ansatz der Stromdichte berechnet werden. Das Halbstufenpotential im anodischen Sweep der Zyklovoltammogramme ist ein Maß der anfänglichen Oxiddicke d, gemäß

$$d = k(U - U_0) \qquad <7>$$

mit Oxid-spezifischen Daten: einem Oxidpotential $U_0 \approx -0{,}6$ V und einem Formationsfaktor $k \approx 1{,}65$ nm/V bei $\partial U/\partial t = 100$ mV/s. Dies gilt für einen plötzlichen Stromeinsatz, wie in *Abbildung 1* dargestellt. Ist die Oxidschicht in der Dicke strukturiert, wird der anodische Ansatz modifiziert und liefert Informationen über die Dickenverteilung. Dies wird in einem speziellen Versuch demonstriert (*Abb. 3* und *4*).

Die Dicke des nativen Oxids auf Ta-Anoden vor dem Anodisieren hängt von der Vorbehandlung ab. Sie liegt im Bereich von 1 nm für frisch elektropolierte oder geätzte Elektroden, wächst bei Raumtemperatur auf bis zu 2 nm und kann Werte in Höhe von 11 nm erreichen, wenn die Ta-Anoden in Luft bei z. B. 300 °C wärmebehandelt sind.

oxide film of about 1 nm is present. The potential was increased with a constant sweep rate $\partial U/\partial t = 100$ mV/s. The field strength in the native oxide became sufficiently high to form new oxide at 0.25 V and the current increased.

From now, the oxide grew and, as the potential was increased in parallel, the field strength remained constant and, according to *equation 4*, the current as well (so-called plateau current). The sweep direction was reversed at 10 V, the field strength became smaller and the growth was strongly reduced. The oxide just formed remained on the surface, and the current of further sweeps with higher reverse potentials (see *fig. 6a*) increased not until the former reverse potential was reached.

The initial thickness of the oxide film, formed by thermal treatment and air oxidation or previous anodization, can be calculated from the first onset of current density. The half step potential in the anodic sweep of cyclovoltammograms is a measure of the initial oxide thickness d, according to

$$d = k(U - U_0) \qquad <7>$$

with oxide specific data: an oxide potential $U_0 \approx -0.6$ V and a formation factor $k \approx 1.65$ nm/V at $\partial U/\partial t = 100$ mV/s. This is true for a sudden onset of current as in *figure 1*. If the oxide film is structured in thickness, the anodic onset is modified and gives information concerning thickness distribution. This will be demonstrated in a special experiment (*figs. 3* and *4*).

The thickness of the native oxide on Ta anodes before anodization depends on the pre-treatment. It is in the range of 1 nm for freshly electropolished or etched electrodes, grows up to 2 nm at room temperature and can reach values as high as 11 nm if Ta anodes are heat treated in air at e. g. 300 °C.

3.3 Experimental cyclovoltammograms and surface area

More important data can be taken from such cyclovoltammograms. The plateau current is proportional to the electrode surface and can be calibrated using extremely smooth (electropolished) electrodes. The result for Ta is 300 µA/cm² at a sweep rate of 100 mV/s. By this, the area A of Ta surfaces of complex shape can be easily determined:

$$A = I_{plateau}/300\,\mu\text{Acm}^{-2} \qquad <8>$$

3.3 *Experimentelle Zyklovoltammogramme und Oberflächenbereich*

Wichtigere Daten sind diesen Zyklovoltammogrammen zu entnehmen. Der Plateaustrom ist proportional zur Elektrodenfläche und kann mithilfe extrem glatter (elektropolierter) Elektroden kalibriert werden. Das Ergebnis für Ta beträgt 300 µA/cm² bei einer Sweep-Geschwindigkeit von 100 mV/s. Dadurch lässt sich die Fläche A von Ta-Oberflächen komplexer Form leicht bestimmen:

$$A = I_{plateau}/300\,\mu Acm^{-2} \quad <8>$$

Dieses Verfahren kann zur Bestimmung der aktiven Fläche gesinterter Ta-Körper angewandt werden. Eine alternative Technik ist BED-Adsorption, was primär eine Bestimmung der Stellen der Gasmolekül-Adsorption bedeutet. Dies deutet darauf hin, dass ein „wahrer“ Oberflächenbereich in atomistischen Dimensionen nicht existieren kann, da jede Technik unterschiedliche Oberflächeneigenschaften interpretiert oder die Oberflächenstruktur modifiziert. Anodi-

This procedure can be used to determine the active area of sintered Ta bodies. An alternative technique is BET adsorption, which means primarily a determination of gas molecule adsorption sites. This indicates that a ‘true’ surface area in atomistic dimensions cannot exist as every technique interprets different surface properties or modifies the surface structure. Anodization, which is prerequisite of capacitor production, means a quasi-polishing effect which reduces the surface area (*fig. 2*). Moreover, BET adsorption respects parts not affected by anodization, e.g. pores not wetted by the electrolyte or particles without electric contact.

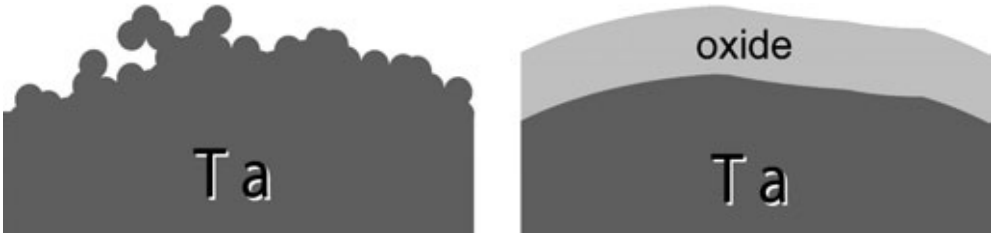

Abb. 2: Schematische Darstellung des quasi-Polierens durch Anodisieren
Fig. 2: Scheme of quasi-polishing by anodization

Table 1 shows some examples of sintered Ta anodes made from two different Ta powders with particle sizes between 100 nm (STA150KA) and 1 000 nm

Tab. 1: Durchschn. Parameter gesinterter Ta-Körper STA18KT und STA150KA
Tab. 1: Mean parameter of sintered Ta bodies STA18KT and STA150KA.

	STA18KT	*STA150KA*
Gewicht/g Weight/g	0,0682 0.0682	0,0157 0.0157
Mittlerer Porendurchmesser/µm Mean pore diameter/µm	1,46 1.46	0,11 0.11
Fläche/cm² (BET-Adsorption) Area/cm² (BET adsorption)	181	400
Fläche/cm² (CV) Area/cm² (CV)	131	232
Mittlerer Partilkeldurchmesser/nm Mean particle diameter/nm	1 000	100

PumpenWissen.de
Pumpentechnologie für den Einsatz in modernen Industrieanlagen.

sieren, was eine Grundvoraussetzung für die Kondensatorfertigung ist, bedeutet einen quasi-Poliereffekt, der den Oberflächenbereich reduziert (*Abb. 2*). Außerdem berücksichtigt die BET-Adsorption Teile, die nicht vom Anodisieren betroffen sind, z. B. Poren, die nicht durch den Elektrolyt benetzt wurden oder Partikel ohne elektrischen Kontakt.

Tabelle 1 zeigt einige Beispiele gesinterter Ta-Anoden, die aus zwei verschiedenen Ta-Pulvern mit Teilchengrößen zwischen 100 nm (STA150KA) und 1 000 nm (STA18KT) bestehen. Die native Oxidschicht betrug rund 4 nm und wuchs bei 300 °C bei Luftkontakt auf Werte von rund 7 nm mit breiter Dickenverteilung an. Bedeutend sind die unterschiedlichen Ergebnisse der Flächenmessungen durch beide Techniken. Wie bereits erwartet, ist die elektrochemisch behandelte Fläche viel kleiner als die der Adsorption.

Ein Ta-Draht wurde mit 4 Abschnitten unterschiedlicher Dicke vorbereitet. Dies erfolgte durch ein stufenweises Anodisierverfahren:

- Eintauchen rund 25 %, Anodisieren auf 8 V,

(STA18KT). The native oxide film was about 4 nm and grew at 300 °C with air contact up to values around 7 nm with a wide distribution of thicknesses. Significant are the different results of area measurements by both techniques. The electrochemically addressable area is much smaller than that from adsorption as already expected.

A Ta wire was prepared with 4 sections of different thickness. This was done by a step-by-step anodization procedure:

- dipping about 25 %, anodizing to 8 V,
- dipping about 50 %, anodizing to 6 V,
- dipping about 75 %, anodizing to 4 V,
- dipping about 100 %, anodizing to 2 V,

The resulting thickness distribution is shown in *figure 3*. The final cyclovoltammogram up to 10 V is presented in *figure* 4. The thinnest parts grow first, then the second thinnest and so on. From 8.5 V, all parts grow with the same plateau current and form a homogeneous oxide of constant thickness.

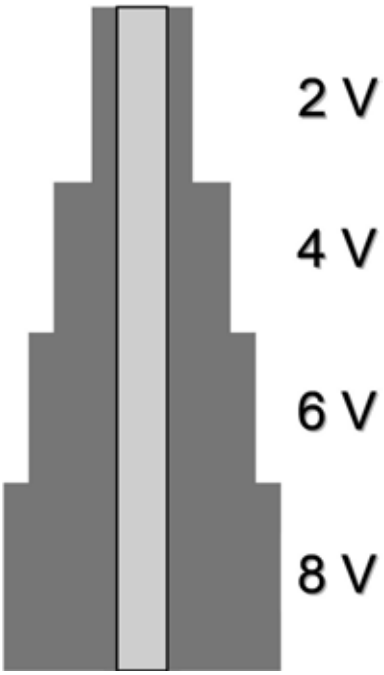

Abb. 3: Schematische Darstellung der Dicke bei stufenweisem Anodisieren

Fig. 3: Scheme of thicknesses for a step-by-step anodization

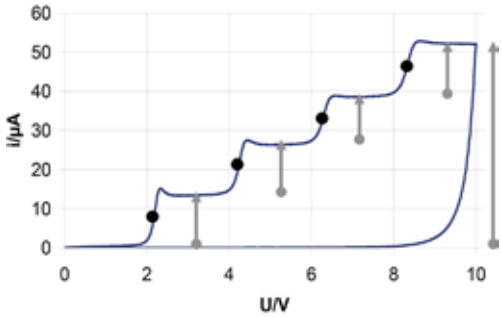

Abb. 4: Zyklovoltammogramme eines Ta-Drahts, mit 4 Abschnitten unterschiedlicher Dicke vorbereitet und dann von 0 V bis 10 V anodisiert, 1,84 M Schwefelsäure 100 mV/s

Fig. 4: Cyclovoltammograms of a Ta wire, prepared with 4 sections of different thickness and then anodized from 0 V to 10 V, 1.84 M sulphuric acid, 100 mV/s

- Eintauchen rund 50 %, Anodisieren auf 6 V,
- Eintauchen rund 75 %, Anodisieren auf 4 V,
- Eintauchen rund 100 %, Anodisieren auf 2 V,

Die resultierende Dickenverteilung ist in *Abbildung 3* dargestellt. Das abschließende Zyklovoltammogramm bis zu 10 V ist in *Abbildung 4* gezeigt. Die dünnsten Teile wachsen zuerst, dann die zweitdünnsten und so weiter. Ab 8,5 V wachsen alle Teile bei gleichem Plateaustrom und bilden ein homogenes Oxid konstanter Dicke.

Die Ausgangsdicken und die Flächen der unterschiedlichen Abschnitte können dem Zyklovoltammogramm (*Abb. 4*) entnommen werden. Die Punkte repräsentieren die Spannungen $U_{½}$ von Halbstufen-Strömen, die kleinen Pfeile die einzelnen Plateauströme i_P der unterschiedlichen Abschnitte und der große Pfeil den endgültigen Plateaustrom, der sich auf die gesamte Fläche auswirkt. *Tabelle 2* zeigt

The initial thicknesses and the areas of the different sections can be taken from the cyclovoltammogram (*fig. 4*). The dots mark the potentials $U_{½}$ of half-step currents, the small arrows the individual plateau currents i_P of the different sections and the large arrow the final plateau current, affecting the complete area. *Table 2* shows all data taken from *figure 4*, the plateau currents i_P, the step heights Δi, the corresponding areas A in cm², % of the total surface, the half step potentials and the corresponding thicknesses.

Tab. 2

Bis *up to*	*Δi/μA*	*A/cm²*	*%*	*$U_{½}$/V*	*d/nm*
4 V	13,4 13.4	0,045 0.045	25,7 25.7	2,14 2.14	4,5 4.5
6 V	13,0 13.0	0,043 0.043	24,8 24.8	4,22 4.22	8,0 8.0
8 V	12,4 12.4	0,041 0.041	23,7 23.7	6,27 6.27	11,3 11.3
10 V	13,5 13.5	0,045 0.045	25,8 25.8	8,30 8.30	14,7 14.7
Gesamt total	52,2 52.2	0,174 0.174	100		17,5 17.5

This experiment demonstrates in addition, that the electrode does not memorize previous anodization processes, provided that the final potential was larger than all previous ones. This means, all effects of pre-treatment on thickness or dielectric properties vanish, if the final anodization potential is chosen so high that all parts of the surface took part at the further anodic growth. This is schematized in *figure 5*.

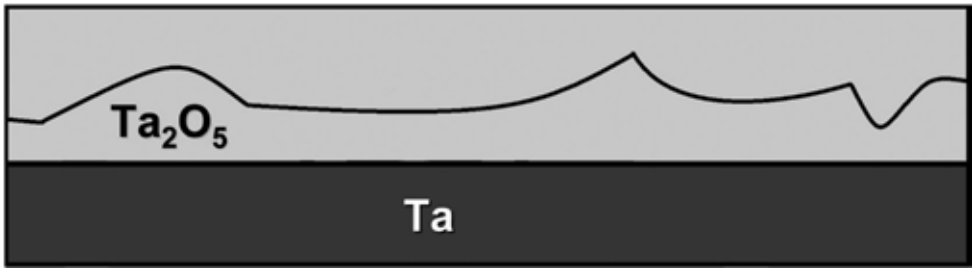

Abb. 5: Schematische Darstellung des weiteren Anodisiervorgangs. Das zuvor strukturierte Oxid weist eine homogene Dicke auf

Fig. 5: Scheme of further anodization. The previously structured oxide becomes homogeneous in thickness.

alle *Abbildung 4* entnommenen Daten, die Plateauströme i_p, die Stufenhöhen Δi, die entsprechenden Flächen A in cm², % der Gesamtfläche, die Halbstufenpotentiale und die entsprechenden Dicken.

Dieser Versuch zeigt außerdem, dass die Elektrode keine vorherigen Anodisierprozesse abspeichert, vorausgesetzt die Endspannung war größer als alle vorherigen Spannungen. Dies bedeutet, dass alle Auswirkungen der Vorbehandlung auf die Dicke oder die dielektrischen Eigenschaften verschwinden, wenn die letzte Anodisierspannung so hoch gewählt wird, dass alle Teile der Oberfläche am weiteren anodischen Wachstum beteiligt sind. Dies ist in *Abbildung 5* schematisch dargestellt.

3.4 Simulated cyclovoltammograms

The validity of the high-field model can be easily confirmed by simulations. Random experiments can be simulated by numeric integration of *equation 6*. *Figure 6* compares an experiment to calculations: a sequence of cyclovoltammograms with increasing reverse potential (2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V) is compared to the corresponding simulation. Calculated and experimental transients fit well; small deviations of the increasing current part are due to a delayed formation of mobile ions at the interfaces. This process was also modelled in more detail by a finite element simulation [1] but will not be discussed here.

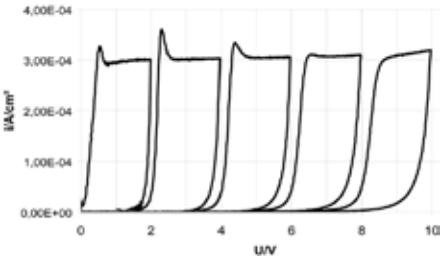

Abb. 6a: Sequenz experimenteller Zyklovoltammogramme in 1,84 M Schwefelsäure mit steigenden Umkehrspannungen (2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V), $\partial U/\partial t = 100$ mV/s

Fig. 6a: Sequence of experimental cyclovoltammograms in 1.84 M sulphuric acid with increasing reverse potentials 2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V), $\partial U/\partial t = 100$ mV/s

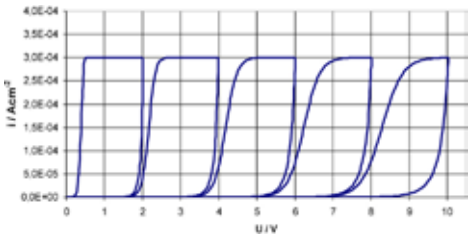

Abb. 6b: Simulierte Zyklovoltammogramme mit steigenden Umkehrspannungen (2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V), $\partial U/\partial t = 100$ mV/s, $\beta = 56$ nm/V, $i_0 = 7 \cdot 10^{-18}$ A/cm²

Fig. 6b: Simulated cyclovoltammograms with increasing reverse potential (2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V), $\partial U/\partial t = 100$ mV/s, $\beta = 56$ nm/V, $i_0 = 7 \cdot 10^{-18}$ A/cm²

3.4 Simulierte Zyklovoltammogramme

Die Gültigkeit des Hochfeld-Modells kann durch die Simulationen ohne Weiteres bestätigt werden. Zufallsexperimente können mithilfe numerischer Integration der *Gleichung 6* simuliert werden. *Abbildung 6* vergleicht ein Experiment mit den Berechnungen: ein Abschnitt der Zyklovoltammogramme mit steigender Umkehrspannung (2 V, 4 V, 6 V, 8 V, 10 V) wird mit der jeweiligen Simulation verglichen. Die berechneten und experimentellen Transienten weisen eine gute Übereinstimmung auf; kleine Abweichungen des ansteigenden Stromteils sind auf die verzögerte Bildung der beweglichen Ionen an den

4 Effects of sample geometry and side reactions

4.1. Spherical oxide growth

The high-field model in *section 2* handles the oxide film as a planar system. This is true as long as the oxide thickness is much smaller than the particle diameter in the sintered body. If not, the anodic oxide growth transforms into spherical shell geometry (*figure 7*). The local field strength and the local ionic current density are no longer constant and position independent. They decrease from the inner oxide interface to the outer one.

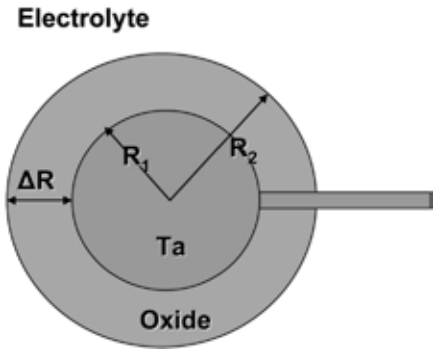

Abb. 7: Schematische Darstellung zur Modellierung des kugelförmigen Oxidwachstums mit einem Metallradius R_1 und einem äußeren Oxidradius R_2

Fig. 7: Scheme for modelling of spherical oxide growth with metal radius R_1 and outer oxide radius R_2

Grenzflächen zurückzuführen. Dieser Prozess wurde auch durch eine Finite-Elemente-Simulation [1] detaillierter modelliert, die hier aber nicht diskutiert werden soll.

4 Auswirkungen der Probengeometrie und Nebenreaktionen

4.1. Kugelförmiges Oxidwachstum

Das Hochfeld-Modell in *Abschnitt 2* betrachtet die Oxidschicht als planares System. Dies gilt, solange die Oxiddicke geringer ist als der Teilchendurchmesser im gesinterten Körper. Ist dies nicht der Fall, verwandelt sich das anodische Oxidwachstum in sphärische Schalengeometrie (*Abb. 7*). Die lokale Feldstärke und die lokale ionische Stromdichte sind nicht mehr konstant und positionsunabhängig. Sie nehmen von der inneren zur äußeren Oxidgrenzfläche hin ab.

Therefore, we modified the model, based on the idea that the absolute current I must be constant in all oxide spheres. This means, *equation 4* must be substituted by a more complex version

$$I = 4\pi r^2 i_0 \exp\left[\frac{\beta\Delta U - 2\Delta R - 2R_1 \ln R_1 + 2R_2 \ln R_2}{\Delta R}\right] \quad <9>$$

Figure 8a shows a simulated cyclovoltammogram at a Ta sphere with a radius of 10 nm and 2 nm oxide. The sweep rate is 100 mV/s. The initially present oxide inhibits growth up to 0.4 V. The field strength becomes sufficiently high for further oxide growth at this potential.

Macro electrodes are characterized by a constant anodic plateau current of oxide formation of about 300 µA/cm² at 100 mV/s, due to a constant field strength within the oxide; the tiny sphere, however, shows a slowly decreasing current, due to the shrink-

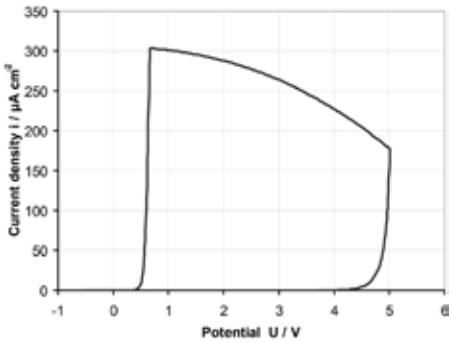

Abb. 8a: Simuliertes Zyklovoltammogramm. Ursprüngliche Ta-Kugeldurchmesser 20 nm, ursprüngliche Oxiddicke 2 nm, Sweep-Geschwindigkeit 100 mV/s

Fig. 8a: Simulated cyclovoltammogram. Initial Ta ball diameter 20 nm, initial oxide thickness 2 nm, sweep rate 100 mV/s

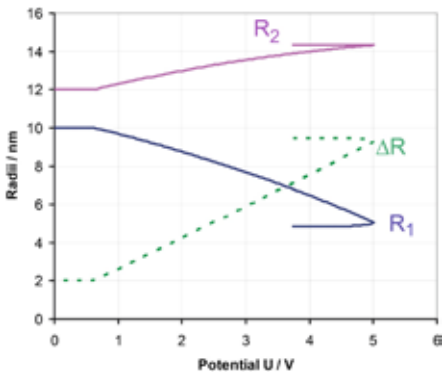

Abb. 8b: Entsprechende spannungsabhängige Radien der Ta-Kugel R_1, äußere Oxidkugel R_2 und Oxiddicke ΔR

Fig. 8b: Corresponding potential dependent radii of Ta ball R_1, outer oxide sphere R_2 and oxide thickness ΔR

Deshalb haben wir das Modell auf Basis der Vorstellung modifiziert, dass der absolute Strom I in allen Oxidkugeln konstant sein muss. Das heißt, *Gleichung 4* muss durch eine komplexere Version ersetzt werden.

$$I = 4\pi r^2 i_0 \exp\left[\frac{\beta\Delta U - 2\Delta R - 2R_1 \ln R_1 + 2R_2 \ln R_2}{\Delta R}\right] \quad <9>$$

Abbildung 8a zeigt ein simuliertes Zyklovoltammogramm bei einer Ta-Kugel mit einem Radius von 10 nm und 2 nm Oxid. Die Sweep-Geschwindigkeit beträgt 100 mV/s. Das anfänglich vorhandene Oxid verhindert das Wachstum bis 0,4 V. Bei dieser Spannung wird die Feldstärke für weiteres Oxidwachstum ausreichend hoch.

Makroelektroden zeichnen sich aufgrund einer konstanten Feldstärke im Oxid durch einen konstanten anodischen Plateaustrom der Oxidbildung von rund 300 µA/cm² bei 100 mV/s] aus; die winzige Kugel weist jedoch aufgrund der schrumpfenden Metalloberfläche einen langsam sinkenden Strom auf. Beim Zurücksweepen nimmt die Feldstärke ab und der Oxidstrom sinkt schnell auf fast null.

ing metal surface. In the back sweep, the field strength becomes smaller and the oxide current decreases rapidly to almost zero.

Figure 8b shows the corresponding potential dependent radii R_1, R_2 and ΔR. The oxide film thickness ΔR increases up to almost 10 nm. At 1 V, for example, the oxide film thickness is 2.66 nm and spreads from 9.8 nm to 12.30 nm. The electric field in the oxide decreases with increasing radius. It is slightly larger close to the metal surface (E = 6.19 MV/cm) and decreases to the electrolyte interface (E = 6.11 MV/cm). In a macro electrode, the value of field strength is in between and constant all over the oxide (E = 6.15 MV/cm).

4.2 Corrosion

The second possible side reaction is oxide corrosion,

$$Ta_2O_5 + 10\ H^+ \rightarrow 2\ Ta_5^+ + 5\ H_2O \quad <10>$$

a process which means no charge transport in the outer circuit. Corrosion is easily separated in transient experiments.

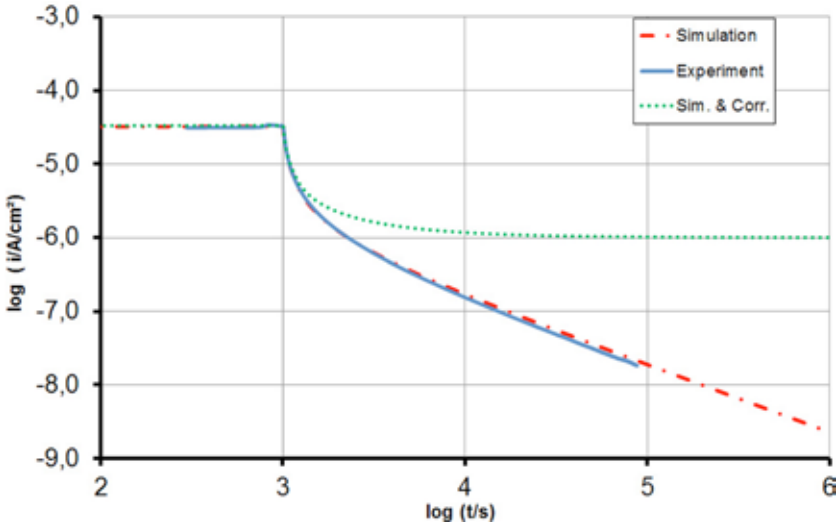

Abb. 9: Stromtransient in doppelt logarithmischer Darstellung. Eine gesinterte Ta-Anode wurde bei einer Sweep-Geschwindigkeit von 10 mV/s bis 10 V anodisiert und dann bei diesem Potential potentiostatiert. Experiment und Simulation (numerische Integration der *Gleichungen 6* und *9*) zeigten perfekte Übereinstimmung, Korrosion wurde nicht entdeckt. Zu Darstellungszwecken wurde bei einem zweiten Simulationslauf ein fiktiver Korrosionsstrom hinzugefügt

Fig. 9: Current transient in double logarithmic plot. A sintered Ta anode was anodized with a sweep rate of 10 mV/s up to 10 V and then potentiostatted at this potential. Experiment and simulation (numeric integration of *equations. 6* and *9*) fit perfectly, corrosion is not detected. For illustration, a fictive corrosion current of 1 µA/cm² was added to a second run of simulation

Abbildung 8b zeigt die entsprechenden spannungsabhängigen Radien R_1, R_2 und ΔR. Die Oxidschichtdicke ΔR wächst auf fast 10 nm an. Bei 1 V beträgt die Oxidschichtdicke beispielsweise 2,66 nm und streut von 9,8 nm bis 12,30 nm. Das elektrische Feld im Oxid nimmt mit steigendem Radius ab. In der Nähe der Metalloberfläche ist es etwas größer (E = 6,19 MV/cm) und nimmt zur Elektrolyt-Grenzfläche hin ab (E = 6,11 MV/cm). In einer Makroelektrode liegt der Wert der Feldstärke dazwischen und ist im gesamten Oxid konstant (E = 6,15 MV/cm).

4.2 Korrosion

Die zweite mögliche Nebenreaktion ist die Oxidkorrosion,

$$Ta_2O_5 + 10\ H^+ \rightarrow 2\ Ta_5^+ + 5\ H_2O \qquad <10>$$

ein Prozess, der keinen Ladungstransport im äußeren Stromkreis bedeutet. Korrosion lässt sich in Transientexperimenten leicht abgrenzen.

Eine gesinterte Ta-Anode wurde bei einer Sweep-Geschwindigkeit von 10 mV/s bis 10 V anodisiert (was 1 000 s dauert) und dann bei diesem Potential potentiostatiert. Die Stromdichte wurde ständig aufgezeichnet und in einer doppelt logarithmischen Abbildung dargestellt (*Abb. 9*). Experiment und Simulation gemäß *Gleichung 6* und *9* weisen gute Übereinstimmung auf. Außerdem wurde die Simulation eines fiktiven Korrosionsstroms von 1 µA/cm² durchgeführt. Der anodische Strom wird in diesem Fall konstant, da Korrosion und Reformation gleich werden und wir stationäre Bedingungen erhalten. Diese Abweichungen wurden im Experiment nicht beobachtet, weshalb der Korrosionsstrom kleiner als 10 nA/cm² sein muss.

4.3 Sauerstoffentwicklung

Die Sauerstoffentwicklung erfolgt an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche gemäß

$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad <11>$$

was bedeutet, dass Elektronen die Oxidschicht durchqueren müssen, um zur Metallelektrode zu gelangen.

Oxidwachstum bedeutet einen Ionentransport (Kationen und/oder Sauerstoffionen) durch die Oxidschicht, wie in *Abschnitt 2* beschrieben. Diese ionische Leitfähigkeit, die nur bei hoher Feldstärke zu beobachten ist, muss von der elektronischen Leitfähigkeit unterschieden werden. Ionische Leitfähigkeit beruht auf dem feldgestützten Ionensprung; der Elektronentransport erklärt sich entweder durch das Halbleiter-Bandmodell oder als ein quantenmechanischer Tunnelprozess.

A sintered Ta anode was anodized with a sweep rate of 10 mV/s up to 10 V (which requires 1 000 s) and than potentiostatted at this potential. The current density was recorded all the time and presented in a double logarithmic plot (*fig. 9*). Experiment and simulation according to *equations 6* and *9* fit well. Additionally, a simulation with a fictive corrosion current of 1 µA/cm² was added. The anodic current becomes constant in this case, as corrosion and reformation become equal and we get stationary conditions. These deviations are not observed in the experiment and, therefore, the corrosion current must be smaller than 10 nA/cm².

4.3 Oxygen evolution

Oxygen evolution proceeds at the interface oxide/electrolyte according to

$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad <11>$$

which means electrons must cross the oxide film to reach the metal electrode.

Oxide growth means a transport of ions (cations and/or oxygen ions) through the oxide film, as described in *section 2*. This ionic conductivity, which is notable only at high field strength, must be separated from electronic conductivity. Ionic conductivity is based on a field supported hopping of ions, electron transport is either explained by the semiconductor band model or as a quantum mechanical tunnel process.

Oxygen evolution on metals such as Ta or Al was excluded in the former literature [1, 2, 3]. Current efficiencies of oxide formation > 99 % were reported. This seemed to be true as no bubble formation was observed on Ta sheets or wires. On the other hand, strong gas evolution is observed during anodization of tantalum anodes for electrolytic capacitor fabrication.

Bubble formation, however, requires anodic current densities which >> 100 µA/cm², otherwise the oxygen is dissolved in the electrolyte, removed by diffusion and not noticed.

A detailed investigation [4] showed that oxygen is only produced during significant oxide growth, which indicates a contribution of the moving ions, eventually forming terms in the band gap. The oxide growth is not affected and only 4 % of the total anodic charge are consumed for oxygen evolution.

Die Sauerstoffentwicklung auf Metallen, wie Ta oder Al war in früherer Literatur ausgeschlossen [1, 2, 3]. Es wurden Stromausbeuten der Oxidbildung > 99 % berichtet. Dies erschien richtig, da keine Blasenbildung auf Ta-Platten oder -Drähten beobachtet wurde. Andererseits wird eine starke Gasentwicklung während des Anodisierens von Tantal-Anoden für die Herstellung elektrolytischer Kondensatoren beobachtet.

Blasenbildung erfordert jedoch anodische Stromdichten von >> 100 µA/cm², andernfalls wird der Sauerstoff im Elektrolyt aufgelöst, durch Diffusion entfernt und nicht festgestellt.

Eine detaillierte Untersuchung [4] zeigte, dass Sauerstoff nur während eines beträchtlichen Oxid-Wachstums produziert wird, was auf einen Beitrag der sich bewegenden Ionen hindeutet, die schließlich Spuren im Bandabstand bilden. Das Oxidwachstum ist nicht betroffen und nur 4 % der gesamten anodischen Ladung werden für die Sauerstoffentwicklung verbraucht.

4.4 Der Einfluss von Poren

Die Eigenschaften poröser Systeme weichen in vielen Aspekten von denen planarer Elektroden ab. Die winzigen Poren bedeuten große Elektrolyt-Widerstände und demzufolge bedeutet, die inneren Teile eines gesinterten Körpers über diese Poren anzusteuern, einen erheblichen Spannungsabfall während

4.4. The influence of pores

The properties of porous systems will differ from planar electrodes in many aspects. The tiny pores mean large electrolyte resistances and, accordingly, addressing the inner parts of the sintered body via these pores mean significant potential drops during current flow. This means potential gradients during anodization and a complex network of local interface capacities and pore resistances for impedance measurements.

These problems can be overcome by use of highly conductive electrolytes. *Figure 10* shows cyclovoltammograms with different electrolytes. 0.05 M phosphoric acid is a common electrolyte in industry. The anodic sweep shows a delayed current onset and indicates a distribution of potential inside the body and, thus, imperfect potential control. Result is a distribution of oxide thicknesses, decreasing to the centre of the sintered body. The experiment with sulphuric acid of same conductivity (4.3 mS/cm) proves the dominance of conductivity, the curves are very similar. In experiments with in 1.84 M sulphuric acid (conductivity ?), the shape of the resulting curve is almost identical to the behaviour of planar electrodes, e. g. *figure 1*.

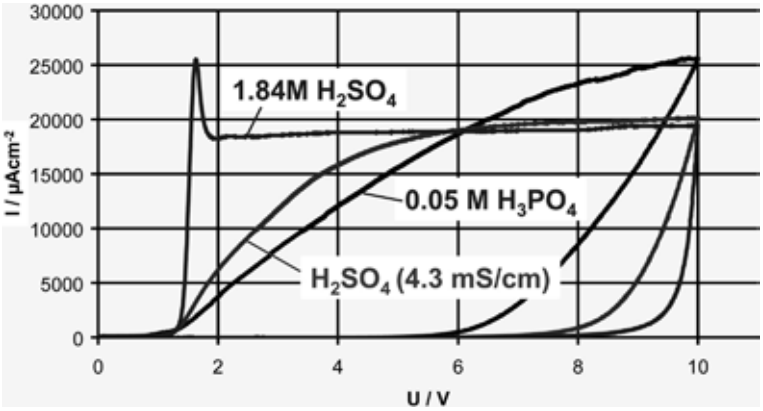

Abb. 10: Zyklovoltammogramme gesinterter Ta-Anoden mit einer Oberfläche von 130 cm² in 1,84 M Schwefelsäure, 0,05 M Phosphorsäure und Schwefelsäure gleicher Leitfähigkeit (4,3 mS/cm), Sweepgeschwindigkeit 100 mV/s

Fig. 10: Cyclovoltammograms of sintered Ta anodes with a surface of 130 cm² in 1.84 M sulphuric acid, 0.05 M phosphoric acid and sulphuric acid of same conductivity (4.3 mS/cm), sweep rate 100 mV/s

des Stromflusses. Dies führt zu Potentialgradienten während des Anodisierens und zu einem komplexen Netzwerk lokaler Grenzflächenkapazitäten und Porenwiderständen für Impedanzmessungen.

Diese Probleme können durch die Nutzung hochleitfähiger Elektrolyte überwunden werden. *Abbildung 10* zeigt Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Elektrolyten. 0,05 M Phosphorsäure ist ein in der Branche üblicher Elektrolyt. Das anodische Sweepen zeigt einen verzögerten Stromeinsatz und weist auf eine Spannungsverteilung innerhalb des Körpers hin und somit auf mangelhafte Spannungskontrolle. Das Ergebnis ist eine Verteilung der Oxiddicke, die zum Zentrum des gesinterten Körpers hin abnimmt. Das Experiment mit Schwefelsäure gleicher Leitfähigkeit (4,3 mS/cm) beweist die Dominanz der Leitfähigkeit; die Kurven sind sehr ähnlich. In Experimenten mit 1,84 M Schwefelsäure (Leitfähigkeit ?) ist die Form der resultierenden Kurve fast identisch mit dem Verhalten planarer Elektroden, z. B. *Abbildung 1*.

Abbildung 11 zeigt ein vereinfachtes Ersatzschaltbild für oxidbeschichtete Metallelektroden. R_{ion} stellt Ionenströme wie Oxidwachstum dar, R_{el} elektronische Ströme, z. B. Sauerstoffentwicklung. R_{ion} ist aufgrund der quasi-keramischen Eigenschaften des Oxids normalerweise extrem hoch, nimmt aber mit zunehmender Feldstärke ab. R_{el} ist in den meisten Fällen auch hoch, da die Sauerstoffentwicklung nur

Figure 11 shows a simplified equivalent circuit for oxide covered metal electrodes. R_{ion} represents ionic currents such as oxide growth, R_{el} electronic currents, e. g. oxygen evolution. R_{ion} is normally extremely high due to the quasi-ceramic properties of the oxide, but is lowered with increasing field strength. R_{el} is also high in most cases, as oxygen evolution becomes possible only during oxide growth. Both resistances are non-linear, they show no ohmic behaviour but depend on the potential.

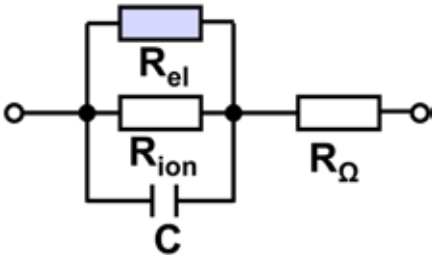

Abb. 11: Ersatzschaltbild einer oxidbeschichteten Metallelektrode im Elektrolyt, wobei *C* Grenzflächenkapazität R_{ion} Widerstand des Ionentransports R_{el} Widerstand des Elektronentransports R_{Ω} Elektrolyt-Widerstand zur Referenz-Elektrode bedeuten

Fig. 11: Equivalent circuit of an oxide covered metal electrode in electrolyte with *C* interface capacitance R_{ion}resistance of ionic transport R_{el} resistance of electron transport R_{Ω} electrolyte resistance to reference electrode

Figure 12 shows impedance spectra for two types of Ta anodes. They were anodized to 10 V and measured at a bias voltage of 3 V with sine amplitudes of 10 mV. At high frequencies, the capacitance is short-circuited as the impedance is given by the electrolyte resistance R_{Ω}. The phase angle is close to 0°. The phase angle goes up with decreasing frequency and reaches 90° at about 10 Hz, indicating that the total area of the sintered body is addressed by a sufficiently high electrolyte conductivity of the electrolyte. The slope of the impedance curve is –1 between 10 Hz and 0.1 Hz, again indicating a purely capacitive response in this range. The resistances R_{ion} and R_{el} are not detected, their influence becomes dominant at much lower frequencies <1 mHz. The capacitance of STA18KT samples is lower and, therefore, shows a higher impedance than STA150KA anodes.

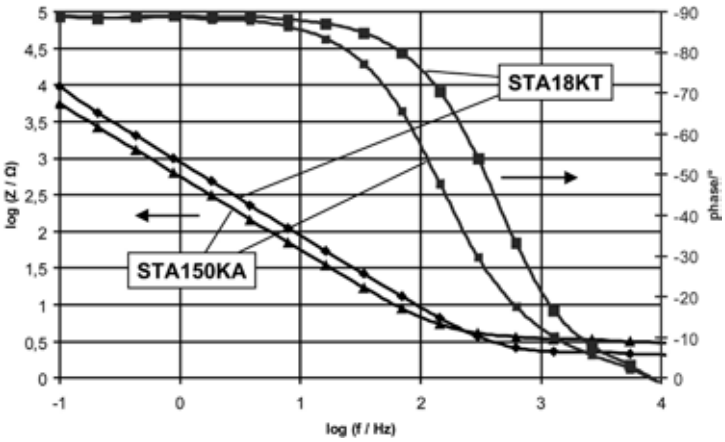

Abb. 12: Impedanzdaten als Bode-Diagramme von 100 kHz bis 0,1 Hz in 1,84M H_2SO_4 für zwei Arten von Ta- Anoden, Frequenzlogarithmus vs. Logarithmus von Impedanz bzw. Phasenwinkel. Amplitude 10 mV, Vorspannung 3 V

Fig. 12: Impedance data as Bode plots from 100 kHz to 0.1 Hz in 1.84M H_2SO_4 for two types of Ta anodes, logarithm of frequency vs. logarithm of impedance and phase angle, respectively. Amplitude 10 mV, bias voltage 3 V

während des Oxidwachstums möglich wird. Beide Widerstände sind nicht linear, sie weisen ohmsches Verhalten auf, sind aber von der Spannung abhängig.

Abbildung 12 zeigt Impedanzspektren für zwei Arten von Ta-Anoden. Sie wurden zu 10 V anodisiert und bei einer Vorspannung von 3 V mit Sinus-Amplituden von 10 mV gemessen. Bei hohen Frequenzen wird die Kapazitanz kurzgeschlossen, da die Impedanz vom Elektrolyt-Widerstand R_Ω vorgegeben ist. Der Phasenwinkel ist nahe 0°. Der Phasenwinkel wird mit abnehmender Frequenz größer und erreicht bei ca. 10 Hz 90°, was darauf hinweist, dass die gesamte Fläche des gesinterten Körpers von einer ausreichend hohen Leitfähigkeit des Elektrolyts angesprochen wird. Die Steigung der Impedanzkurve beträgt –1 zwischen 10 Hz und 0,1 Hz, was wiederum auf eine rein kapazitative Reaktion in diesem Bereich hinweist. Die Widerstände R_{ion} und R_{el} werden nicht bestimmt, ihr Einfluss wird bei viel niedrigeren Frequenzen < 1 mHz dominierend. Die Kapazitanz der STA18KT-Prüflinge ist niedriger und zeigt daher eine höhere Impedanz als STA150KA-Anoden.

Eine Spannung von 10 V entspricht 17,5 nm. Die Kapazitanzen von 181 µF (STA18KT, 131 cm²) und 283 µF (STA150KA, 232 cm²) erzielen relative Dielektrizitätskonstanten von 30 und 27, was dem üblichen Wert von 28 nahe kommt.

A potential of 10 V corresponds to 17.5 nm. The capacitances of 181 µF (STA18KT, 131 cm²) and 283 µF (STA150KA, 232 cm²) yield relative permittivities of 30 and 27 which is close to the common value of 28.

Altogether, the following aspects must be respected to get reliable information from impedance spectra:

- The bias voltage must be at least 1 V below the last polarization potential to prevent further growth, but not to close to 0 V to avoid cathodic effects such as proton incorporation.
- The electrolyte conductivity must be sufficiently high.
- The amplitude of the applied sine wave must be small (e. g. 10 to 100 mV), to avoid non-linear effects of the oxide film or non-harmonic control of the equipment.
- The frequency should be varied in a wide range. Valid capacitance data in *figure 12* can be taken at frequencies < 50 Hz.

4.5 Contact areas (so called "sinter necks")

The contact areas of sintered particles are smaller in diameter than the particles itself. Accordingly, these bottlenecks can be completely oxidized at medium

Alles in allem müssen folgende Aspekte berücksichtigt werden, um aus Impedanzspektren zuverlässige Informationen zu gewinnen:

- Die Vorspannung muss mindestens 1 V unter der letzten Polarisationsspannung liegen, um weiteres Wachstum zu verhindern, aber nicht zu nahe an 0 V, um kathodische Effekte, wie Protonenaufnahme, zu vermeiden.
- Die Elektrolyt-Leitfähigkeit muss ausreichend hoch sein.
- Die Amplitude der angewandten Sinuswelle muss klein sein (z. B. 10 bis 100 mV), um nicht-lineare Effekte der Oxidschicht oder eine nicht-harmonische Instrumentensteuerung zu vermeiden.
- Die Frequenz sollte über eine große Bandbreite variieren. Gültige Kapazitanz-Daten aus *Abbildung 12* können bei Frequenzen von < 50 Hz erfasst werden.

4.5 Kontaktbereiche (sogenannte „Sinterhälse")

Die Kontaktbereiche gesinterter Teilchen sind im Durchmesser kleiner als die Teilchen selbst. Demzufolge können diese Engpässe bei mittleren Spannungen vollständig oxidiert werden. Dies führt dazu, dass der von der Elektrochemie angesprochene Bereich reduziert wird, da Teile der Anode getrennt werden. Dies ist in Zyklovoltammogrammen bis zu höheren Spannungen (> 30 V) durch abnehmenden Plateaustrom zu beobachten.

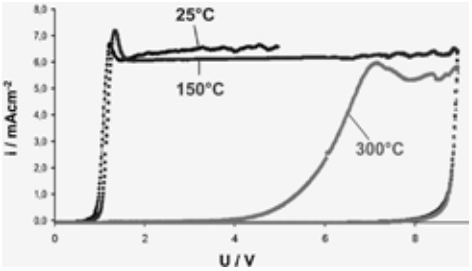

Abb. 13: Zyklovoltammogramme nach Wärmebehandlung bei Luftkontakt bei 25 °C, 150 °C und 300 °C

Fig. 13: Cyclovoltammograms after thermal treatment with air contact at 25 °C, 150°C and 300 °C

4.6. Wirkungen der Vorbehandlung

Abbildung 5 stellte dar, warum das weitere Oxidwachstum alle Speicher weiterer Behandlungen löscht. *Abbildung 13* zeigt den Einfluss der Wärmevorbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen bei Luftkontakt. Die Vergrößerung der nativen Oxidschicht ist bei 150 °C zu vernachlässigen, bei 300 °C potentials. As a result, the area addressed by electrochemistry is reduced as parts of the anode become disconnected. This is easily observed in cyclovoltammograms up to higher potentials (> 30 V) by a decreasing plateau current.

4.6 Effects of pre-treatment

Figure 5 illustrated why further oxide growth deletes all memory of further treatments. *Figure 13* shows the influence of thermal pre-treatment at different temperatures with air contact. The increase of the native oxide film is negligible at 150 °C, but additional 8 nm of oxide were formed at 300 °C. The thermal oxide shows a wide distribution of thicknesses indicated by the slow increase of current at about 6 V. All differences of the three samples vanished after anodization to 9 V.

In industry, however, some samples or even complete charges show much higher leakage currents. This was explained by Freeman [5] as an accelerated growth of oxide at special sites after sintering.

Insulating particles (e. g. oxides of different composition) can hinder normal oxide growth, especially if their diameter is >10 nm. This is shown in *figure 14*. Such particles blocks parts of the surface, hinder undisturbed oxide growth at these sites or are embedded and weaken the normal anodic film.

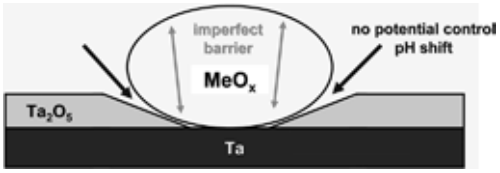

Abb. 14: Oxidpartikel behindert das normale Oxidwachstum (schematische Darstellung)

Fig. 14: Oxide particle hinders normal oxide growth (scheme).

5 Conclusions

Tantalum oxide is used to form the dielectric medium in tantalum electrolytic capacitors, as it has a relative

bildeten sich weitere 8 nm Oxid. Das thermische Oxid zeigt eine breite Verteilung der Dicke, die sich durch den langsamen Stromanstieg bei rund 6 V andeutet. Alle Unterschiede der drei Prüflinge verschwanden nach dem Anodisieren auf 9 V.

In der Industrie weisen einige Prüflinge oder auch komplette Chargen viel höhere Leckströme auf. Dies wurde von Freeman [5] als beschleunigtes Oxidwachstum an bestimmten Stellen nach dem Sintern erklärt.

Isolierpartikel (z. B. Oxide unterschiedlicher Zusammensetzung) können das normale Oxidwachstum behindern, insbesondere, wenn ihr Durchmesser >10 nm beträgt. Dies ist in *Abbildung 14* dargestellt. Solche Teilchen blockieren Teile der Fläche, behindern das ungestörte Oxidwachstum an diesen Stellen oder sind eingebettet und schwächen die normale anodische Schicht.

5 Fazit

Wegen der Dielektrizitätskonstante wird Tantal-Oxid zur Bildung des dielektrischen Mediums in Tantal-Elektrolytkondensatoren verwendet. Es ist durch Anodisieren in wässrigen Säuren leicht herzustellen, bildet dünne, homogene und nicht poröse Schichten. Große Flächen, und somit hohe Kapazitanzen, werden durch die Verwendung gesinterter Ta-Teilchen aufgebauter, schwammartiger Granulate erzielt.

Charakterisierung und industrielle Qualitätskontrolle sind durch elektrochemische Techniken, wie zyklische Voltammetrie und Impedanz-Spektroskopie in einer großen Bandbreite an Frequenzen, ohne Weiteres machbar, um Informationen über den elektrochemisch behandelbaren Bereich, die Dickenverteilung sowie die dielektrischen Eigenschaften zu erlangen. Es müssen Elektrolyte von hoher Leitfähigkeit verwendet werden, um die Spannungskontrolle in den kleinen Poren der Granulate zu gewährleisten und um Artefakte der komplexen Geometrie des gesinterten Körpers zu vermeiden. Der Einfluss unterschiedlicher Behandlungen geht verloren, wenn die letzte Polarisierungsspannung alle vorherigen Spannungen übersteigt.

Simulationen der numerischen Integration des Hochfeldgesetzes [1] des anodischen Oxidwachstums ermöglichen die Vorhersage aller üblichen elektrochemischen Versuche. Nebenreaktionen, wie Sauerstoffentwicklung, Korrosion oder spezielle, von der besonderen Geometrie der gesinterten Körper verursachten Wirkungen können durch Vergleiche ermittelt werden.

large dielectric permittivity. It is easily produced by anodization in aqueous acids and forms thin, homogeneous and non-porous films. Large areas and, thus, high capacitances are realized by use of sponge-like pellets build-up from sintered Ta particles.

Characterization and industrial quality control are easily maintained by electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and impedance spectroscopy in a wide range of frequencies to get information about the electrochemically addressable area, the distribution of thicknesses and the dielectric properties. Electrolytes of high conductivity must be used to guarantee potential control within the small pores of the pellets and to avoid artefacts of the complex geometry of the sintered body. The influence of different pre-treatment is lost, if the final polarization potential exceeds all previous ones.

Simulations of anodic oxide growth numeric integration of the high-field law [1] enable prediction of all common electrochemical experiments. Side reaction such as oxygen evolution, corrosion or special effects caused by the special geometry of the sintered body can be identified by comparisons.

Literatur/ References

[1] O. Kerrec, D. Devillier, H. Groult, M. Chemla, Electrochim. Acta 40 (1995) 719

[2] D. A. Vermilyea, Acta Met. 2 (1954) 476

[3] L. Young, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 153

[4] C. Hammer, B. Walther, H. Karabulut, M. M. Lohrengel, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1885

[5] Y. P. Freeman, CARTS-Europe 2006 Proceedings, Bad Homburg, Deutschland

Lesen Sie die

Galvanotechnik

Älteste Fachzeitschrift für die Praxis der Oberflächenbehandlung

im Abonnement

www.leuze-verlag.de