

УДК 621.794

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ТИТАНА ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

О.В. КУПРЕЕВА, Д.А. САСИНОВИЧ, С.К. ЛАЗАРУК, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 14 декабря 2010*

Исследована структура пористого оксида титана, сформированного в 0,1 М растворе фторида аммония в этиленгликоле при напряжении формовки в диапазоне (40 ÷ 140 В) и температуре раствора электролита от –5 до +20°C. Установлено, что анодирование при температуре раствора электролита ниже 0°C позволяет формировать пленки пористого анодного оксида титана с диаметром ячеек около 300 нм и пористостью менее 1%.

*Ключевые слова:* пористый оксид титана, анодирование, температура раствора электролита.

### Введение

Наноструктуры на основе пористого оксида титана применяют в качестве активных слоев фотоэлектрохимических преобразователей энергии, газоанализаторов, каталитических мембран. Высокая биологическая совместимость этого материала позволяет использовать его в различных областях медицины.

Пористый оксид титана с гексагональными ячейками был получен сравнительно недавно (2001 г.) [1], но интерес к этому материалу огромен из-за его уникальных свойств. Существующие методы не позволяют получать наноструктурированные пленки оксида титана с диаметром ячейки более 220 нм [2]. Нами было предложено снизить температуру раствора электролита, что позволяет увеличить напряжение формовки, а следовательно и диаметр ячейки, а также уменьшить пористость полученных пленок за счет снижения интенсивности травления. В качестве раствора электролита наиболее часто используют растворы фторида аммония в органических растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, так как именно они позволяют получать анодные пленки толщиной свыше 200 мкм [2].

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для получения наноструктурированных пористых анодных пленок оксида титана использовали фольгу технического титана (99,5 %) толщиной 200 мкм.

Анодирование проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме. В качестве раствора электролита использовали 0,1 М раствор фторида аммония в этиленгликоле. Процесс анодного окисления проводили при температурах раствора электролита  $(-5 \div 20) \pm 1^\circ\text{C}$  при перемешивании 500 об/мин. Время анодирования составляло от 35 до 660 минут. Напряжение формовки пористых пленок оксида титана составляло от 40 до 140 В. Структуру сформированных анодных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM – 840 (РЭМ). Коэффициент формовки для межпорового расстояния рассчитывали как отношение расстояния между центрами пор соседних ячеек к напряжению формовки.

## Результаты и обсуждение

Снижение температуры раствора электролита позволяет увеличить и плотность тока и напряжение формовки, используемые для анодного окисления титана. На рис. 1 представлены зависимости плотности анодного тока от напряжения формовки при различных температурах раствора электролита.

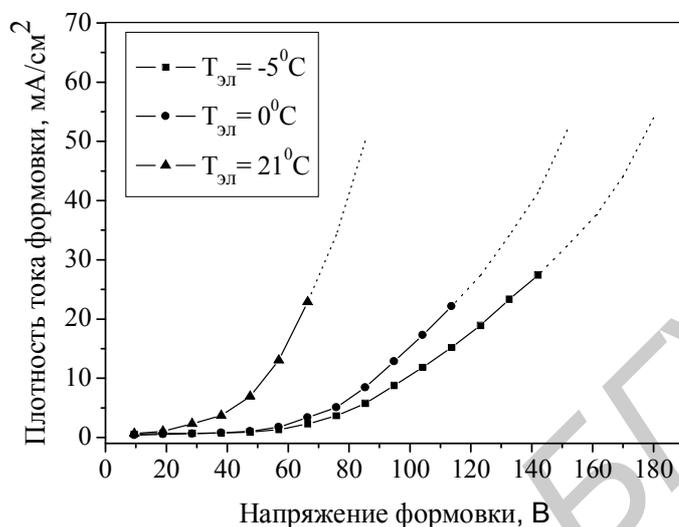


Рис. 1. Зависимость плотности анодного тока от напряжения формовки при пористом анодировании титана в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле при разных температурах раствора электролита

Прерывистой линией обозначены участки, на которых наблюдается нестабильность характеристик, что можно объяснить неконтролируемым разогревом и локальными пробоями анодной пленки. При температуре раствора электролита  $-5^\circ\text{C}$  процесс анодирования можно проводить при рекордно высокой плотности тока  $25 \text{ mA/cm}^2$  и напряжении формовки 140 В.

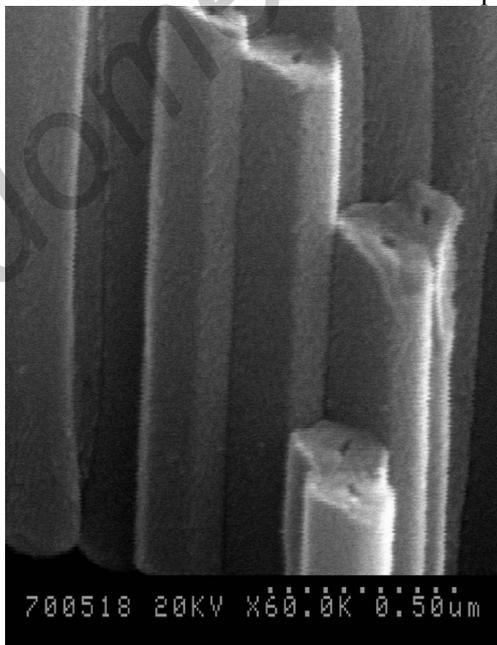


Рис. 2. Поперечное сечение пленки пористого оксида титана, полученной при температуре раствора электролита  $-5^\circ\text{C}$ , плотности тока формовки  $10 \text{ mA/cm}^2$  и напряжении 100 В

Напряжение формовки определяет размеры образующихся при анодировании титана гексагональных ячеек оксида титана. С ростом напряжения формовки диаметр ячейки увеличивается. Охлаждение раствора электролита позволило получить ячейки с поперечным размером до 300 нм (рис. 2). Отметим, что ранее сообщалось о максимальном размере ячеек 200 нм.

Кроме этого, охлаждение раствора электролита позволяет существенно уменьшить химическое травление стенок пор, благодаря чему пористость формируемых пленок была уменьшена до 1%. Такой низкой пористости не наблюдалось ни в пористом кремнии, ни в пористом оксиде алюминия. Толщина полученных пленок составила 15–20 мкм, что является близкой к пределу толщиной для пленок, полученных в данных условиях.

Расчет коэффициента формовки для межпорового расстояния показывает, что его величина уменьшается от 3,2 нм/В для напряжения формовки 40 В до 2,3 нм/В для напряжения формовки 140 В.

Исследование структуры пористого оксида титана на разных этапах формирования показало, что рост пористого оксида титана начинается с образования барьерного слоя на поверхности титана, после чего происходит рост пор внутри барьерного слоя, то есть пористого оксида с гексагональными ячейками, которые при механическом воздействии на образец раскалываются по центрам ячеек (по порам). Толщина верхнего слоя пористого оксида титана с сотовой структурой составляет 200–400 нм (рис. 3,б). Увеличение продолжительности анодирования приводит к формированию трубчатой структуры оксида, поперечное раскалывание которого происходит по границам ячеек. На фотографиях поперечного сечения анодной пленки видны границы отдельных нанотрубок. Похожая картина наблюдается при анодировании алюминия при высоких плотностях электрического тока. Переход от сотовой структуры к трубчатой можно объяснить тем, что с ростом толщины анодного оксида увеличиваются механические напряжения на границах гексагональных ячеек. То, что толщина верхнего слоя превышает толщину барьерного слоя, свидетельствует о том, что некоторое время пористый оксид титана растет по механизму пористого оксида алюминия с коэффициентом объемного роста менее 2, то есть механические напряжения на границах ячеек не приводят к сдвигу соседних ячеек.

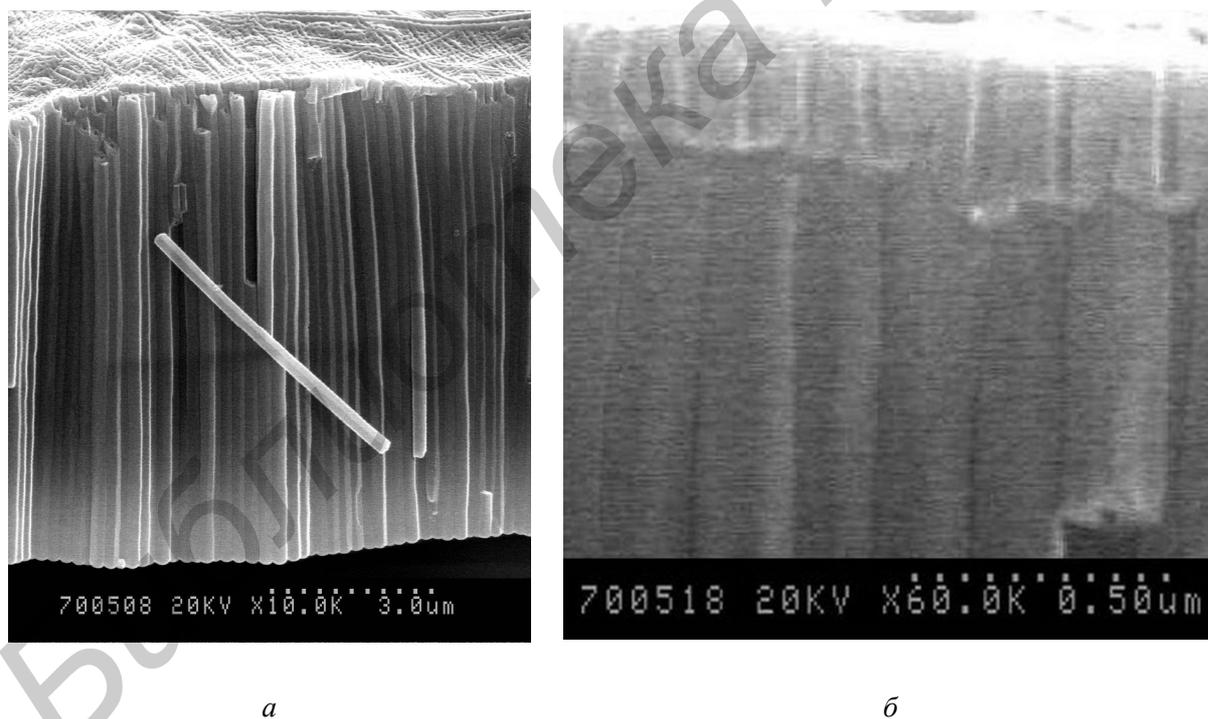


Рис. 3. Поперечное сечение пленки пористого оксида титана, полученной анодированием в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле (температура раствора электролита  $-5^\circ\text{C}$ ) при напряжении формовки 120 В (а) и ее верхней части (б)

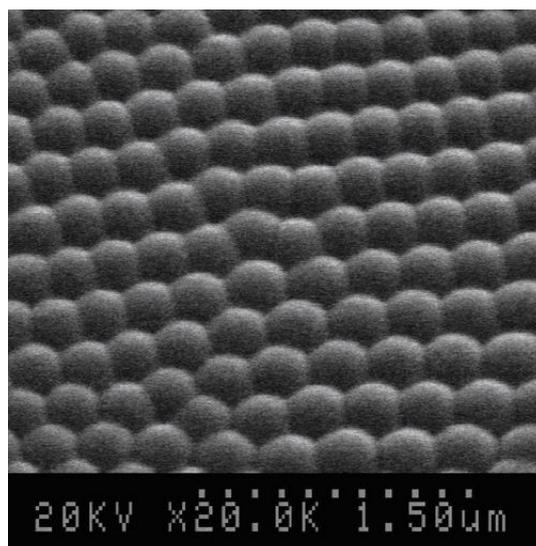


Рис. 4. Рельеф поверхности пленки пористого оксида титана со стороны барьерного слоя, полученной анодированием в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле (температура раствора электролита  $-5^\circ\text{C}$ ) при напряжении формовки 120 В

В определенной группе образцов формирование пористого оксида титана осуществляли при фиксированных температурах раствора электролита:  $-5$ ,  $0$ ,  $+20^\circ\text{C}$ . Толщина полученных пленок пористого оксида составляла около 20 мкм. При температуре анодного процесса  $-5^\circ\text{C}$  практически полностью подавляется химическое травление оксида титана. Благодаря этому удается сохранить сотовую структуру верхнего слоя. Пористый оксид титана, сформированный при температуре  $0^\circ\text{C}$ , тоже имеет на своей поверхности сотовую структуру, однако, что заметно в данном случае верхний слой был в значительной мере подвергнут химическому травлению в процессе анодирования. Об этом свидетельствует его высокая пористость и меньшая толщина по сравнению с оксидом, полученным при  $-5^\circ\text{C}$ . Сквозь растравленные широкие поры верхнего слоя видны поры нижнего слоя с трубчатой структурой. В некоторых случаях из одной ячейки верхнего слоя образуются две и даже три ячейки нижнего слоя, т.е. вместе с переходом от сотовой структуры к трубчатой наблюдается уменьшение среднего размера ячейки, как это происходило при формировании пористого оксида алюминия при высоких плотностях тока формовки [3]. Так как напряжение формовки было одинаковым во время всего анодного процесса, то подобный эффект может быть объяснен изменением температуры пористого оксида титана, аналогично тому как это имеет место в случае пористого оксида алюминия.

Иная картина наблюдается на поверхности пористого оксида титана, сформированного при комнатной температуре. В этом случае происходит вытравливание не только верхнего слоя с сотовой структурой, но и растрав поверхности слоя с трубчатой структурой. В результате этого нанотрубки на внешней поверхности теряют свою форму и по внешнему виду напоминают спрессованную солому.

Преимуществами пористого оксида титана, сформированного при низких температурах раствора электролита, являются также гладкая поверхность нанотрубок и возможность формовки самоупорядоченных структур с регулярно расположенными гексагональными ячейками (рис. 4).

### Заключение

Проведенные исследования показали преимущества процесса пористого анодирования титана в охлажденном до  $0$ ,  $-5^\circ\text{C}$  растворе электролита. Это позволяет увеличить диапазон размеров получаемых нанотрубок оксида титана до 320 нм в диаметре и возможность получения упорядоченных гексагональных ячеек с пористостью менее 1%. Охлаждение раствора электролита до  $-5^\circ\text{C}$  позволяет также сделать анодный процесс воспроизводимым при напряжениях формовки до 140 В, в то время как при комнатной температуре локальные пробой имеют место для напряжений 70 В и более.

## FORMATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOSTRUCTURES

O.V. KUPREEVA, D.A. SASINOVICH, S.K. LAZAROUK, V.E. BORISENKO

### Abstract

Fabrication of porous titanium oxide films by electrochemical anodization of Ti in 0,1M NH<sub>4</sub>F solution in ethylene glycol in the temperature range of –5 – +20°C is studied. Anodization at the electrolyte temperature below 0°C provides fabrication of anodic porous titania films with cell diameter of about 300 nm and porosity less than 1%.

### Литература

1. Gong D. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. P. 3331–3334.
2. Shankar K. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 065707(1–11).
3. Chu S. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2115–2119.

Библиотека БГУИР