

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ АНОДИРОВАНИЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГИДРОФИЛЬНЫХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СВОЙСТВ

*Дударенко В.Н., Иванюта С.М., Лазарук С.К., Мазуро В.В.,  
Симоненко Д.А., Стешиц Н.Н., Томашевич Л.П., Ярмольчик А.А.*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь*

**Аннотация.** Установлены режимы электрохимического анодирования циркония, позволяющие формировать пленки как барьерного (беспористого), так и пористого типа. В пористых пленках минимальные размеры структурных элементов достигают 50 нм. Полученные структуры могут быть использованы как в электронных устройствах, так и в биомедицине.

**Ключевые слова:** цирконий, оксид циркония, наноструктуры, анодирование.

Металл цирконий относится к переходным металлам, которые широко используются при изготовлении устройств интегральной электроники [1-5]. Также, будучи инертным материалом по отношению к биологическим жидкостям, цирконий широко используется в качестве имплантов для биомедицинских применений [6].

В работе представлены результаты исследования процесса формирования наноструктурированных пленок оксида циркония электрохимическим анодированием в различных электролитах и их электрофизических свойств.

Циркониевая фольга, толщиной 30 мкм, использовалась в качестве исходного материала. Электролиты на основе водных растворов лимонной кислоты и хлористого натрия использовались в проводимых исследованиях.

Формирование пленок оксида циркония осуществлялось на установке, схема которой показана на рисунке 1.

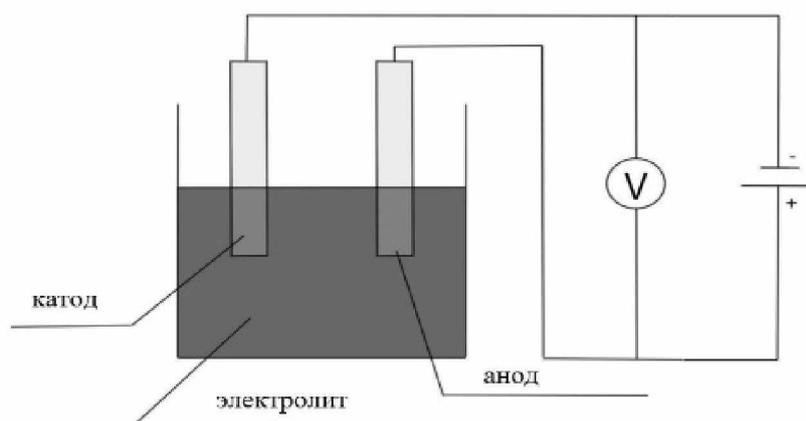


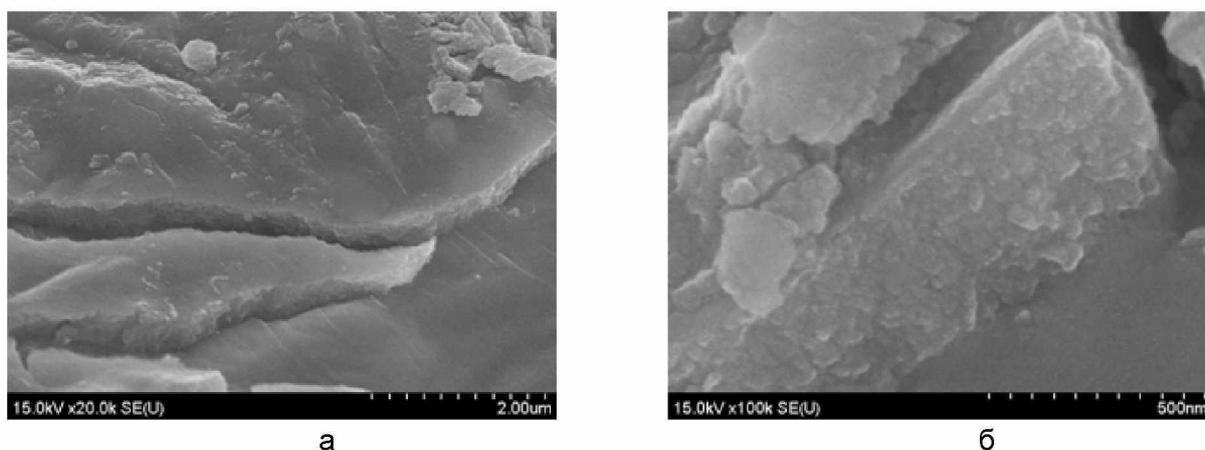
Рисунок 1 – Схема установки для проведения экспериментов

Электрохимическое анодное окисление циркония проводилось при плотностях анодного тока от 1 до 200 мА/см<sup>2</sup>. Время анодного процесса составляло от 10 до 20 минут.

Морфологию формируемых пленок исследовали при помощи растровой электронной микроскопии. Элементный состав формируемых пленок исследовался при помощи рентгеноспектрального анализа.

В результате проведенных исследований было установлено, что если при анодировании циркония в водных растворах лимонной кислоты формируется пленка оксида циркония барьерного (беспористого) типа, то в водных растворах хлористого натрия формируется наноструктурированная пористая пленка.

На рисунке 2 представлены РЭМ изображения пленок оксида циркония, полученные электрохимическим анодированием в 1% водном растворе лимонной кислоты. Как видно из рисунка, пленка имеет структуру барьерного (беспористого) типа, толщиной 400–500 нм.

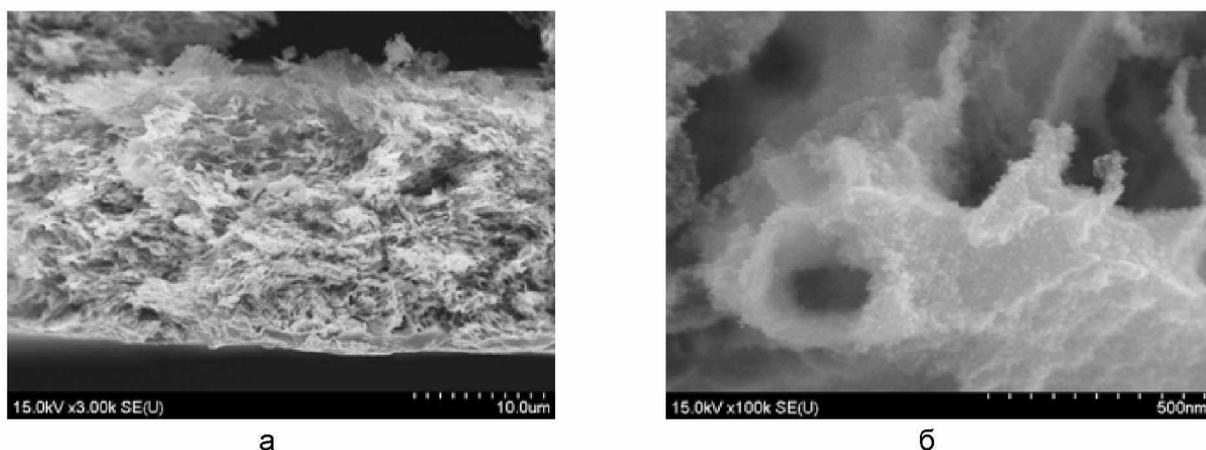


а – увеличение 20 000 крат; б – увеличение 100 000 крат  
Рисунок 2 – РЭМ изображения плотной оксидной пленки оксида циркония, полученной в 1% водном растворе лимонной кислоты

При максимальном увеличении (рис. 2б) РЭМ изображения видно, что оксидная пленка состоит из зерен, размером 20–50 нм.

На рисунке 3 представлены РЭМ изображения пленок оксида циркония, полученных электрохимическим анодированием в 1% водном растворе хлорида натрия. Толщина пленок составила 20–25 мкм (рис. 3а). Структура пористого оксида имеет кораллообразную структуру. РЭМ изображения высокого разрешения показали, что минимальный размер оксидного «скелета» составляет 50 нм.

На рисунке 4 представлены результаты рентгеноспектрального анализа пленок, сформированных электрохимическим анодированием циркония в 1% водном растворе хлорида натрия. Как видно на рисунке, сформированная пленка состоит из оксида циркония нестехиометрического состава с примесными атомами углерода.



а б

а – увеличение 3 000 крат; б – увеличение 100 000 крат

Рисунок 3 – Пористые пленки оксида циркония, полученные электрохимическим анодированием в 1% водном растворе хлорида натрия

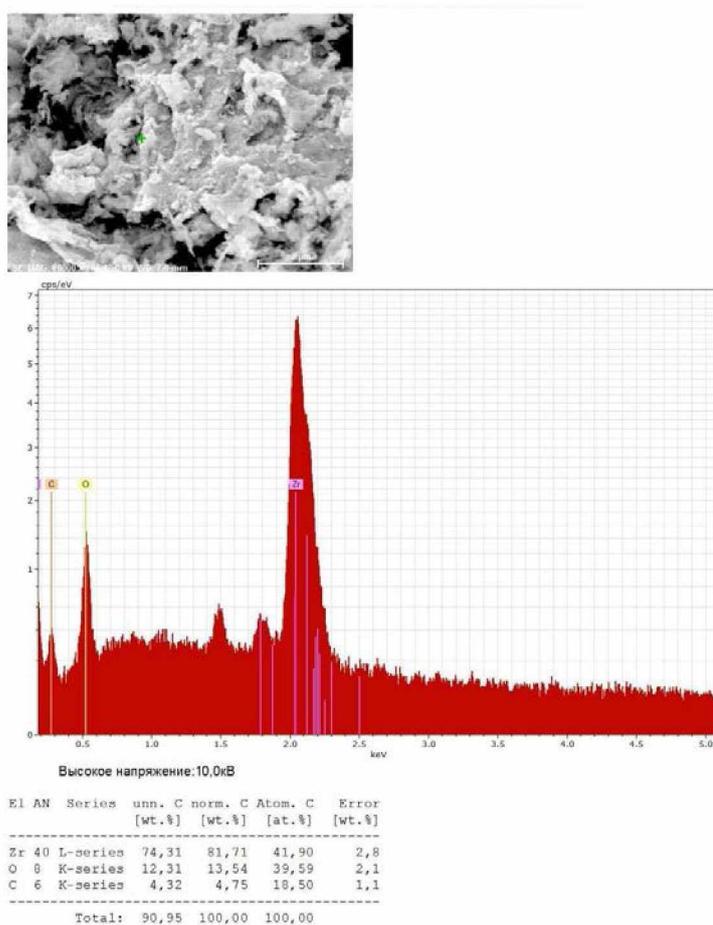


Рисунок 4 - Элементный анализ полученной пленки

Исследование электродного потенциала на циркониевой поверхности после процесса анодирования показало наличие отрицательного электретного заряда. Следует отметить, что для достижения электродного потенциала в диапазоне от -0,2 до -0,3 В процесс электрохимического анодирования циркония в водном растворе хлорида натрия необходимо проводить не менее 5 минут.

Угол смачиваемости пористого оксида циркония при контакте с водой составлял 30-40°, что соответствует термину «гидрофильная поверхность». Таким образом, электрофизические свойства пористого оксида циркония перспективны для его использования в качестве покрытий имплантов, обеспечивающих тромборезистивный эффект [6].

В заключении следует отметить, что электрохимическое анодирование циркония в водных растворах хлорида натрия позволяет получать пленки пористого оксида циркония с кораллообразной структурой с минимальными размерами до 50 нм. Пленки оксида циркония с развитой внутренней поверхностью открывают новые возможности использования исследуемого материала как в электронных изделиях, так и в биомедицинских применениях.

***Список использованных источников:***

1. Lazarouk, S. K. Efficiency of Avalanche Light-Emitting Diodes Based on Porous Silicon / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, V. A. Labunov, V. E. Borisenko // *Semiconductors*. – 2005. – Vol. 39 (1). – P. 136-138.
2. Jaguiro, P. Porous silicon avalanche LEDs and their applications in optoelectronics and information displays / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk, A. Smirnov // *Acta Physica Polonica A*. – 2007. – Vol. 112. – No. 5. – P. 1031-1036.
3. Lazarouk, S. K. Nanoporous oxides of refractory metals: fabrication and properties / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, V. E. Borisenko // *Physica Status Solidi C*. – 2008. – Vol. 5. – No. 12. – P. 3690-3693.
4. Lazarouk, S. K. Porous and pillar structures formed by anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal / S. K. Lazarouk, A. A. Muravski, D. A. Sasinovich, V. E. Chigrinov, H. S. Kwok // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46 (10R)- P. 6889.
5. Lazarouk, S. K. Anodic nanoporous titania for electro-optical devices / S. K. Lazarouk, Z. Xie, V. E. Chigrinov, H. S. Kwok // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007.- Vol. 46 (7R). – P. 4390.
6. Багаев, С. И. Биоактивные покрытия на основе оксидов титана и тантала для титановых имплантатов / С. И. Багаев, И. П. Смягликов, С. К. Лазарук, О. В. Купреева // *ФТИ НАН Беларуси* – 2021. – Кн. 1. – С. 250-263.