

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА НИОБИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ АНОДИРОВАНИЕМ В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Иванюта С.М., Шеверденко А.В., Артюшкевич Г.Д., Симоненко Д.А., Томашевич Л.П.,
Дударенко В.Н.*

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

Лазарук С.К. – доктор физ.-мат. наук

Проведено исследование процесса электрохимического анодирования ниобия в хлорсодержащих электролитах. Обнаружено, что в результате исследуемого процесса на поверхности ниобия формируется пористая пленка оксида с расстоянием между порами 0,5-1,0 мкм и диаметром пор от 50 до 100 нм. При проведении анодирования обнаружена самолокализация электрохимического процесса образования пористых участков размером до 10 мкм. Исследование состава сформированных пленок при помощи рентгеноспектрального анализа показало, что анодные пленки состоят в основном из пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) с примесным углеродом. Для повышения однородности формируемых пленочных структур было предложено проводить процесс анодирования с использованием маскирующих покрытий.

В данном исследовании использовался ниобий в качестве основного материала, поскольку он – один из самых привлекательных материалов для огромного спектра современных технологий. А все из-за того, что данный металл одновременно обладает рядом интересных свойств. Пленки ниобия и его оксиды используются в различных областях науки и техники. Особо следует отметить уникальные свойства оксидов ниобия. При изменении валентности свойства оксидов меняются от металлических (NbO) до полупроводниковых (NbO_2), а затем до диэлектрических (Nb_2O_5) [1]. Благодаря этим особенностям пленки ниобия и его оксида используются в качестве различных функциональных слоев в микро- и нанoeлектронике [2-4]. Также ниобий и его оксиды являются биосовместимыми материалами, что позволяет использовать их в медицине в качестве материалов или покрытий для имплантатов при эндопротезировании [5].

В качестве исходных образцов для исследований использовались ниобиевая фольга толщиной 100 мкм с содержанием примесей не более 1% и пленки ниобия, осажденные при магнетронном распылении ниобиевой мишени на кремниевые подложки. Толщина осажденных пленок составила 200-240 нм. В качестве электролита использовались водные растворы хлористого натрия с концентрацией 0,1-1,0%. Схема ячейки для электрохимического анодирования приведена на рисунке 1. Электрохимическое анодирование проводилось при плотности анодного тока 10-100 mA/cm^2 в течении времени 2-20 минут. Структуру формируемых пленок исследовали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ).

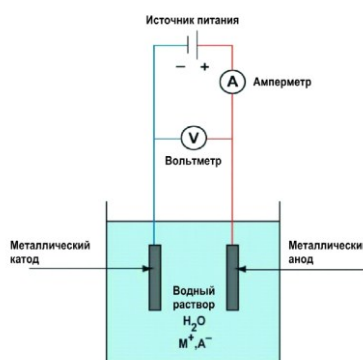


Рисунок 1 – Схема ячейки для электрохимического анодирования

В процессе проведения исследований было установлено, что электрохимическое анодирование ниобия при плотности анодного тока более 50 mA/cm^2 приводит к самолокализации анодного процесса на участках размером до 20 мкм (Рис. 2). При этом формируется пористая структура с расстоянием между соседними порами от 0,5 до 1,0 мкм. Диаметр формируемых пор составляет от 50 до 500 нм. Предполагается, что локализация исследуемого окисления происходит в результате неоднородного термического разогрева отдельных областей из-за экзотермических электрохимических процессов.

На рисунке 2(б) видно, что толщина сформированной пленки составляет около 500 нм. Отслоение формируемых пленок оксида ниобия может быть объяснено эффектом объемного роста при окислении ниобия. Коэффициент объемного роста при анодировании ниобия составляет 2,6.

Интенсивный объемный рост приводит к появлению механических напряжений, которые в свою очередь приводят к отслаиванию формируемых пленок.

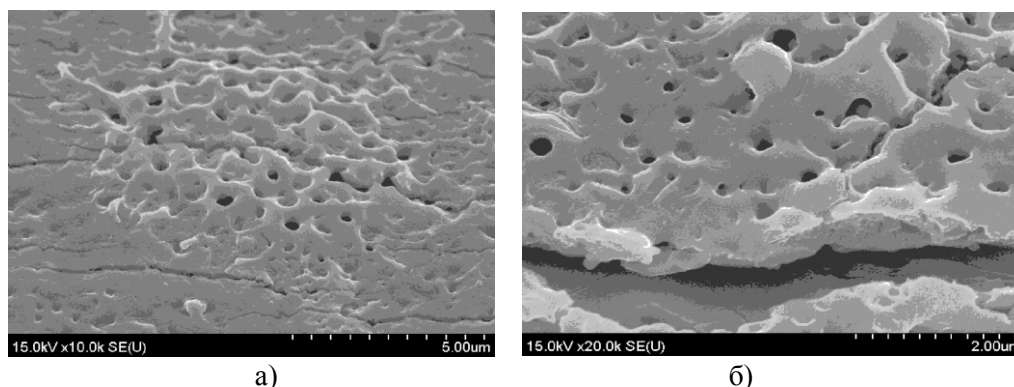


Рисунок 2 – РЭМ фотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) пористого оксида ниобия, полученного в 1% растворе хлорида натрия при плотности анодного тока 100 мА/см²

Результаты рентгеноспектрального анализа сформированных пористых пленок изображены на рисунке 3. Из рисунка видно, что пористая пленка в основном состоит из кислорода (64 ат.%) и ниобия (20 ат.%), также в ней присутствует примесный элемент - углерод (15 ат.%). То есть формируемые пленки по своему составу близки к Nb₂O₅. Наличие примесного углерода может быть объяснено действием оборванных связей на атомном уровне, которые присоединяют к себе атмосферный углерод после контакта образцов с атмосферным воздухом. При этом следует отметить, что из всех составляющих элементов воздушной атмосферы, именно углерод имеет минимальную атомную массу и минимальный радиус атома (без учета атомов водорода).

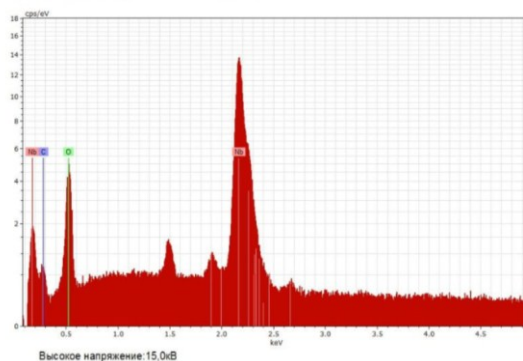


Рисунок 3 – Рентгеноспектральный анализ пористой пленки оксида ниобия

Для увеличения однородности формируемых пленочных структур было предложено проводить процесс электрохимического анодирования ниобия с использованием маски. В качестве маски можно использовать пленку оксида кремния, стойкую к воздействию NaCl. Анодирование с использованием маски позволит увеличить отвод выделяемого джоулева тепла и, следовательно, использовать более высокие плотности анодного тока [5].

В заключении следует отметить, что проведенные исследования позволили обнаружить особенности формирования пористых пленок оксида ниобия в хлорсодержащих электролитах. Наноструктурированные пленки анодного оксида ниобия могут быть использованы в качестве тромборезистивных поверхностей имплантатов при эндопротезировании [6]. Важно отметить, что по данным авторов, пористые пленки оксида ниобия, сформированные в хлорсодержащих электролитах, получены впервые.

Список использованных источников:

1. Tanabe, K. Catalytic application of niobium compounds / K. Tanabe // *Catal. Today*. – 2003. – 78. – P.65–77.
2. 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. – No. 39 (1). – P. 136-138.
3. 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. – T. 112. – No. 5. – P. 1031-1036.
4. Trezza, M. Superconducting properties of Nb thin films deposited on porous silicon templates / M. Trezza, S. L. Prischepa, C. Cirillo, R. Fittipaldi, M. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, M. B. S. Hesselberth, S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, V. E. Borisenko, C. Attanasio // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 104. – No 8. – P. 083917.
5. 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. – T. 5. – No. 12. – P. 3690-3693.
6. Lazarouk, S.K. Oxide Films with Built-in Electric Charge for Regulation of Hemostasis Processes / S. K. Lazarouk, O. V. Kupreeva, L. P. Tomashevich, E. A. Utkina, D. V. Zhyhulin, F. A. Gorbachev [et. al.] // *Doklady BGUIR*. – 2025. – Vol. 23 (1). – P. 7-13.