

Д. А. СИМОНЕНКО, В. Н. ДУДАРЕНКО, С. М. ИВАНЮТА

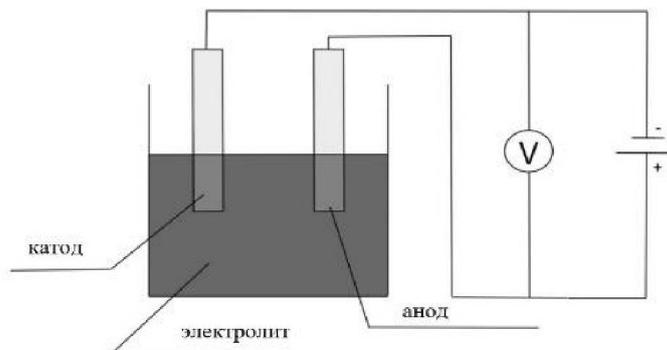
## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оксид циркония находит широкое применение в электронике, медицине, автомобильной промышленности, энергетике и многих других областях человеческой деятельности. Исследовано формирование оксида циркония методом электрохимического анодирования циркониевой фольги и тонких пленок в различных электролитах. Установлено, что выбор электролита для проведения анодного процесса оказывает влияние на структуру формируемых оксидных пленок. Анализ структуры полученных пленок оксида циркония с помощью растрового электронного микроскопа показал, что при анодировании циркония в водных растворах лимонной кислоты формируется пленка оксида барьерного (беспористого) типа, а в водных растворах хлористого натрия образуется наноструктурированная пористая оксидная пленка, имеющая кораллообразную структуру с минимальными размерами оксидного «скелета» порядка 50 нм. Исследование свойств, сформированных наноструктурированных пленок оксида циркония показало, что они характеризуются супергидрофильной поверхностью (угол смачивания составляет  $0^\circ$ ) и наличием отрицательного электростатического заряда. Пленки оксида циркония с развитой внутренней поверхностью открывают новые перспективы использования исследуемого материала как в электронных изделиях, так и в биомедицинских применениях.

В настоящее время целый ряд тугоплавких металлов, к которым относится и цирконий, используются как для производства медицинских имплантов [1; 2], так и при изготовлении различных элементов интегральной электроники, в том числе запоминающих устройств, конденсаторов большой емкости, сенсорах [3–7]. Столь широкая область применения циркония и его производных обусловлена рядом уникальных свойств этого материала: высокая износостойкость, химическая инертность, высокие изоляционные характеристики и низкие диэлектрические потери в окисленном состоянии. В данной работе было проведено формирование пленок оксида циркония методом электрохимического анодирования в различных электролитах и исследованы их электрофизические свойства.

В качестве исходных материалов были использованы циркониевая фольга толщиной 30 мкм и циркониевые пленки, полученные магнетронным осаждением на кремниевые подложки. Толщина осажденных пленок составляла 200–250 нм. В качестве предварительной подготовки образцов проводилось обезжиривание их по-

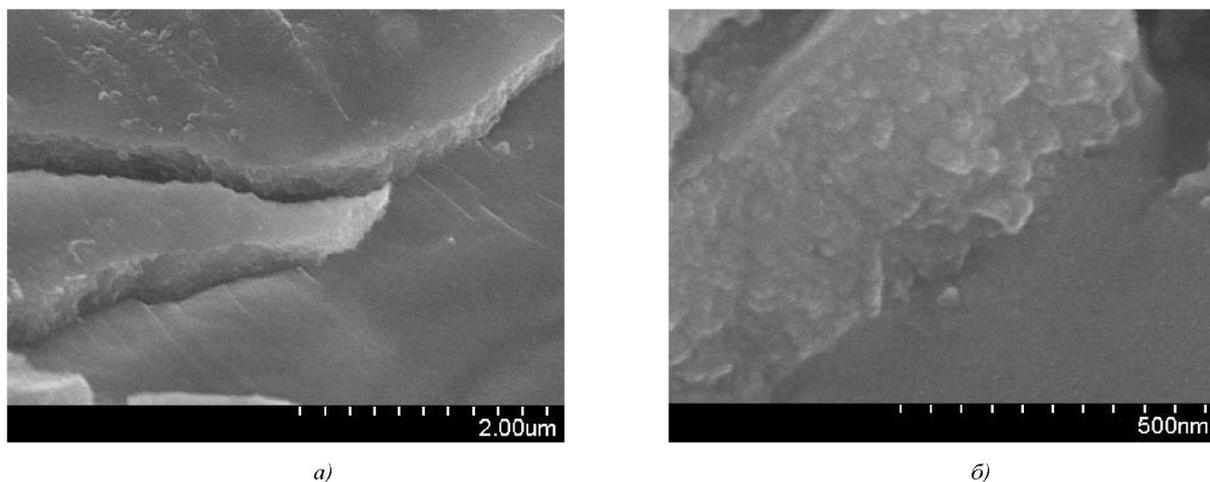
верхности с последующей промывкой дистиллированной водой. Для формирования пленок анодного оксида циркония использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку, схематически представленную на рисунке 1. Процесс электрохимическое анодирование проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 1 до 200 мА/см<sup>2</sup>. Электролитами для проведения анодного процесса выступали низкоконцентрированные водные растворы лимонной кислоты и хлорида натрия. Длительность анодирования составляла от 10 до 20 минут.



**Рисунок 1** – Схематическое изображение ячейки для проведения электрохимического анодирования

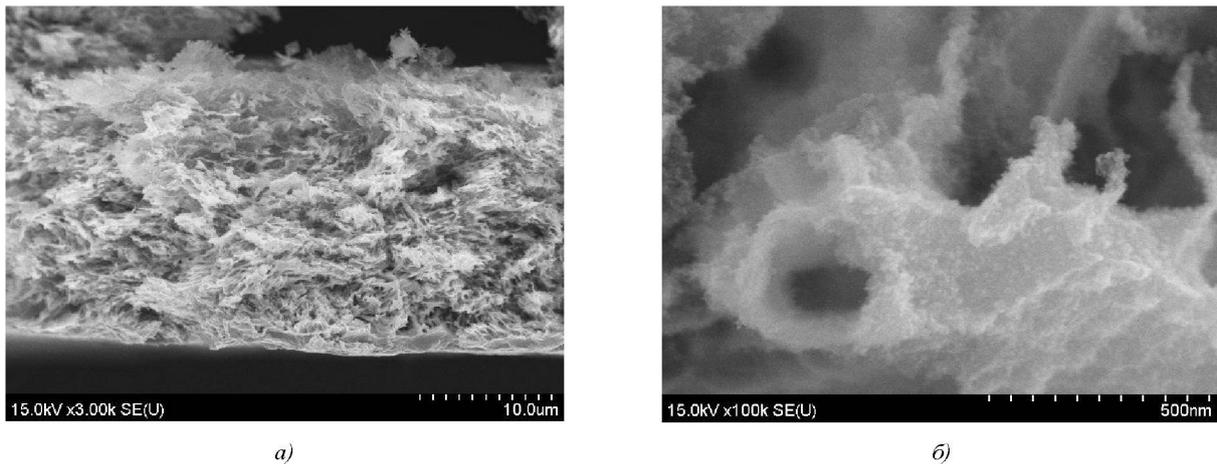
Для исследования морфологии сформированных пленок была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ). В результате проведенных исследований было установлено, что выбор электролита для проведения анодного процесса оказывает влияние на структуру формируемых оксидных пленок. Так, при анодировании циркония в водных растворах лимонной кислоты формируется пленка оксида барьерного (беспористого) типа, в то время как в водных растворах хлористого натрия образуется наноструктурированная пористая оксидная пленка.

На рисунке 2 представлены РЭМ изображения типичной пленки оксида циркония, полученной в результате электрохимического анодирования в 1 % водном растворе лимонной кислоты. Как видно из рисунка, данная пленка имеет структуру барьерного (беспористого) типа толщиной порядка 400–500 нм. При анализе РЭМ изображения, полученного с максимальным разрешением (рисунок 2б), становится видно, что оксидная пленка состоит из плотноупакованных зерен размером 20–50 нм.



**Рисунок 2** – Микрофотографии плотной оксидной плёнки, полученной анодированием в 1 %-м водном растворе лимонной кислоты: а – общий вид, б – зернистая структура укрупнено

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

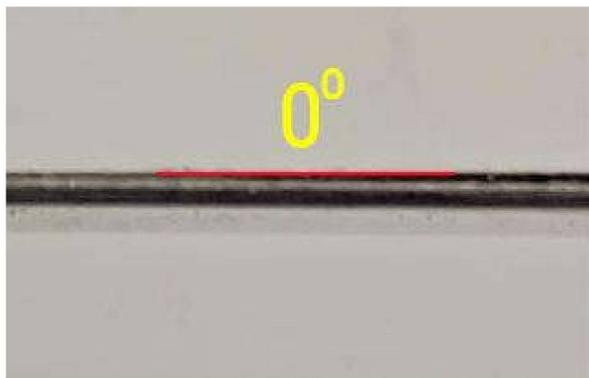


**Рисунок 3 – Микрофотографии пористой оксидной плёнки, полученной анодированием в 1 %-м водном растворе хлорида натрия: а – общий вид, б – фрагмент пористой структуры**

Известно, что смачиваемость поверхности оксида циркония играет важную роль с точки зрения медицинского применения циркониевых имплантов. Поэтому нами были проведены исследования угла смачивания сформированных оксидных пленок. Для этого на очищенную поверхность свежесформированного оксида циркония наносилась капля воды и производилась фотофиксация ее формы вдоль направления поверхности. На рисунке 4 приведено характерное изображение капли воды на поверхности наноструктурированной пленки оксида циркония. Как видно из рисунка угол смачивания для поверхности пористого оксида циркония составляет  $0^\circ$ . Это означает, что для данного материала характерна супергидрофильная поверхность, увеличивающая его биосовместимость.

Помимо исследования смачиваемости поверхности, важным вопросом также является определение ее электрических свойств. С этой целью был проведен ряд экспериментов по измерению поверхностного потенциала после формирования пленок оксида циркония. Данный эксперимент проводился при помощи мультиметра *DT9502* и раствора хлорида натрия. Исследование электродного потенциала на поверхности образцов после процесса анодирования показало наличие отрицательного электретного заряда. Следует отметить, что для достижения величины 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.

В заключении следует отметить, что электрохимическое анодное окисление циркония в водном растворе хлорида натрия позволяет получать наноструктурированные пленки оксида циркония, имеющими кораллообразную структуру с минимальными размерами каркасных элементов до 50 нм. Пленки оксида циркония с развитой внутренней поверхностью открывают новые перспективы использования исследуемого материала как в электронных изделиях, так и в биомедицинских применениях [8; 9].



**Рисунок 4 – Фотография капли воды на поверхности наноструктурированной плёнки оксида циркония**

#### Список литературы

1. Wiedemann, T. G. Clinical Guideline for Zirconia Dental Implants: A Comprehensive and Critical Review and Update / T. G. Wiedemann // *Journal of Clinical Medicine Research*. – 2024. – Vol. 5, № 3. – P. 1–7.
2. Биоактивные покрытия на основе оксидов титана и тантала для титановых имплантатов / С. И. Багаев [и др.] // ФТИ НАН Беларуси. – 2021. – Кн. 1. – С. 250–263.

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, № 12. – P. 3690–3693.
4. Lazarouk, S. Anodic nanoporous titania for electro-optical devices / S. Lazarouk [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46, № 7. – P. 4390–4394.
5. Lazarouk, S. Porous and pillar structures formed by anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal / S. Lazarouk [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46, № 10. – P. 6889–6892.
6. Jaguiro, P. Porous silicon avalanche LEDs and their application in optoelectronics and information displays / P. Jaguiro [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2007. – Vol. 112, № 5. – P. 1031–1036.
7. Lazarouk, S. K. Efficiency of Avalanche Light-Emitting Diodes Based on Porous Silicon / S. K. Lazarouk [et al.] // *Semiconductors*. – 2005. – Vol. 39, № 1. – P. 136–138.
8. Лазарук, С. К. Оксидные пленки со встроенным электрическим зарядом для регулирования процессов гемостаза / С. К. Лазарук [и др.] // *Доклады Белорус. гос. ун-та ИР*. – 2025. – Т. 23, № 1. – С. 7–13.
9. Формирование наноструктурированных пленок оксида циркония электрохимическим анодированием и исследование их гидрофильных и коррозионностойких свойств / В. Н. Дударенко [и др.] // 60-я юбилейная научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»: материалы науч. конф., Минск, 22–24 апр. 2024 г. / редкол.: В. Р. Стемпицкий [и др.]. – Минск : БГУИР, 2024. – С. 42–45.

Zirconium oxide is widely used in electronics, medicine, automobile industry, power engineering and many other areas of human activity. The formation of zirconium oxide by electrochemical anodization of zirconium foil and thin films in various electrolytes was studied. It was found that the choice of electrolyte for the anodic process affects the structure of the oxide films formed. Analysis of the structure of the obtained zirconium oxide films using a scanning electron microscope showed that anodization of zirconium in aqueous solutions of citric acid results in the formation of a barrier (non-porous) oxide film, while in aqueous solutions of sodium chloride a nanostructured porous oxide film is formed, having a coral-like structure with minimum dimensions of the oxide «skeleton» of about 50 nm. The study of the properties of the formed nanostructured zirconium oxide films showed that they are characterized by a superhydrophilic surface (wetting angle is 0°) and the presence of a negative electret charge. Zirconium oxide films with a developed internal surface open up new prospects for its use both in electronic products and in biomedical applications.

*Дударенко Виктория Николаевна*, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, v. dudarenko@bsuir.by.

Научный руководитель – *Лешок Андрей Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, leshok@bsuir.by.