УДК 544.653.23

Л. П. ТОМАШЕВИЧ, В. В. ДУДИЧ, С. М. ИВАНЮТА,
А. В. ШЕВЕРДЕНКО, Г. Д. АРТЮШКЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ ОКСИДОВ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УДЕЛЬНУЮ ВНУТРИПОРОВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Исследуется влияние ключевых геометрических параметров пористых оксидных пленок вентильных металлов (алюминия, титана, ниобия) на величину их удельной внутрипоровой поверхности. Рассматривается структурная модель в виде плотноупакованных гексагональных ячеек с центральными цилиндрическими порами. Приведены математические зависимости для расчета объемной доли пор (пористости) и удельной поверхности в зависимости от межпорового расстояния и диаметра пор. В ходе исследования установлено, что удельная поверхность пленок закономерно возрастает при уменьшении межпорового расстояния и увеличении диаметра пор. Выявлено, что максимальное значение удельной поверхности достигается при переходной пористости около 90 %. Показано, что дальнейшее увеличение пористости приводит к снижению удельной поверхности, что объясняется преобразованием структуры: переходом от системы гексагональных сот к столбчатой структуре. Полученные результаты имеют высокую практическую значимость для проектирования современных устройств интегральной электроники, оптимизации фотокатализаторов для очистки воды, а также при создании высокоэффективных теплоотводящих слоев и антиотражающих покрытий для солнечной энергетики.

Пленки пористых оксидов вентильных металлов таких как алюминий, титан, ниобий используются в качестве функциональных компонентов интегральной электроники [1; 2]. На основе этих пленок формируют диэлектрические слои [3; 4], светопроводящие структуры [5; 6], формозадающие матрицы для темплатного синтеза [7]. Вышеупомянутые пористые пленки имеют структуру типа пчелиных сот, состоящую из гексагональных ячеек с цилиндрической порой в центре ячейки [8–9].

Основными структурными параметрами пористых оксидов является: расстояние между центрами пор (D_{int}) и диаметр пор (d_{por}). Изменяя эти параметры, можно получать различные структуры: низкопористые (пористость 1-50%), высокопористые (пористость 51–90 %), а также столбчатые структуры (пористость 91–99 %) (рисунок 1).

Рисунок 1 – Схематичное изображение гексагональных ячеек пористых оксидов вентильных металлов: а) ячейка с низкой пористостью (пористость 1–50 %); б) ячейка с высокой пористостью (пористость 51–90 %); ячейка со столбиковой структурой (пористость более 90 %)

Важным параметром пористых пленок является удельная (внутрипоровая) поверхность таких пленок. Исходя из обозначенных на рисунке 1 параметров, выведем формулы для расчета объемной доли пор (пористости P) и удельной поверхности (S_{sp}).

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{d_{por}^2}{D_{int}^2} \cdot 100\% \tag{1}$$

$$S_{sp} = \frac{1}{D_{int}} \cdot \sqrt{\frac{8\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{P}{100\%}} \tag{2}$$

Когда $d_{por} = D_{int}$, имеет место переход структуры типа «пчелиных сот» к столбчатой структуре, как это представлено на рисунке 1. При этом S_{sp} достигает максимального значения. Значение пористости при изменении структуры составляет 90,7% и обозначается как P_{tr}. При дальнейшем увеличении пористости S_{sp} рассчитывается по следующей формуле:

$$S_{sp} = S_{sp\,max} \cdot \left(1 - \frac{P - P_{tr}}{100\% - P_{tr}}\right) \tag{3}$$

На рисунке 2 представлена зависимость удельной поверхности исследуемых пленок от их пористости для структур с различным межпоровым расстоянием. Как видно из рисунка, удельная поверхность увеличивается при уменьшении межпорового расстояния и достигает максимального значения при увеличении диаметра пор и уменьшении межпорового расстояния. При этом максимальное значение удельной поверхности достигается при пористости около 90 %. При дальнейшем увеличении пористости за счет увеличения растрава стенок гексагональных ячеек имеет место уменьшение удельной поверхности, что объясняется преобразованием от структуры гексагональных ячеек (структуры пчелиных сот) к столбчатой структуре с центрами столбиков в так называемых местах соединения трех гексагональных ячеек, как это схематично показано на рисунке 1.

Достигнутый уровень удельной поверхности пористого оксида с гексагональной структурой около 100 м^2/см^3 представляет интерес для пористых материалов используемых в качестве фотокатализаторов химических реакций, например, пористый оксид титана используется для очистки воды от органических загрязнений [10]. Пористый оксид алюминия с минимальной пористостью может быть использован в качестве теплоотводящего слоя от алюминиевых электродов, работающих при высоких плотностях электрического тока, что позволяет повысить надежность электронных изделий [11]. Контролируемое управление пористостью может также использоваться при формировании многослойных световодных структур с сердцевиной, обладающей повышенным показателем преломления за счет более низкой пористости внутреннего слоя [12–14]. Столбчатые структуры с высокой пористостью могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий на металлических поверхностях в фотоэлектрических и фототепловых преобразователей солнечной энергии [15].

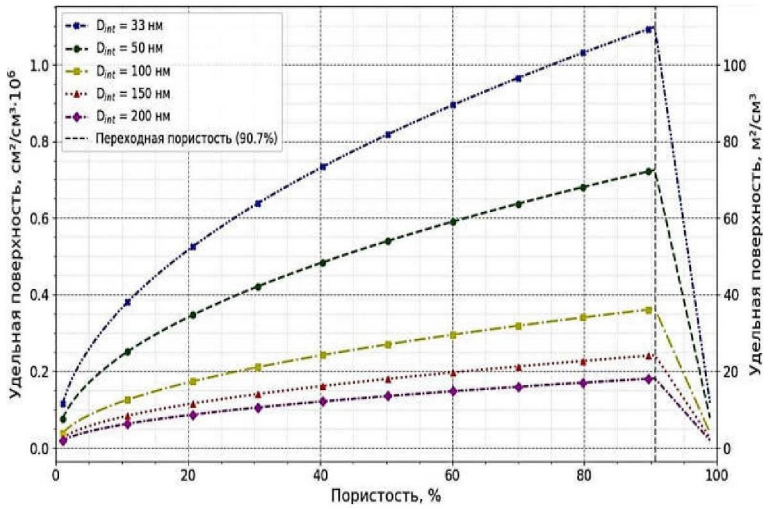

Рисунок 2 – График зависимости удельной поверхности пористых пленок с гексагональной структурой от структурных параметров составляющих их ячеек

Список литературы

1. Lazarouk, S. K. 3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer / S. K. Lazarouk, A. A. Leshok, T. A. Kozlova, A. V. Dolbik, L. D. Vi, V. K. Ilkov, V. A. Labunov // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, No. 3-4. – P. 1940091.

2. Лазарук, С. К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния / С. К. Лазарук, А. А. Лешок, В. А. Лабунов, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 1. – С. 149–152.

3. Lazarouk, S. Anodic Nanoporous Titania for Electro-optical Devices / S. Lazarouk, Z. Xie, V. Chigrinov, H. S. Kwok // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46 (7A). – P. 4390–4394.

4. Lazarouk, S. Porous alumina as low-ε insulator for multilevel metallization / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Leshok, A. Demianovich, V. Stanovski, S. Voitech, V. Vysotski, V. Ponomar // Microelectronic Engineering. – 2000. – Vol. 50 (1–4). – P. 321-327.

5. Lazarouk, S. Visible Electroluminescence from Al-Porous Silicon Reverse Bias Diodes Formed on the Base of Degenerate n-Type Silicon / S. Lazarouk, V. Bondarenko, P. Pershukevich, S. La Monica, G. Maiello // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1994. – Vol. 358. – P. 659–664.

6. Lazarouk, S. K. Room-temperature formation of erbium-related luminescent centers in anodic alumina / S. K. Lazarouk, A. V. Mudryi, V. E. Borisenko // Applied physics letters. – 1998. – Vol. 73 (16). – P. 2272–2274.

7. Nguyen, J. Effect of flattened surface morphology of anodized aluminum oxide templates on the magnetic properties of nanoporous Co/Pt and Co/Pd thin multilayered films / J. Nguyen, J. Fedotova, J. Kasiuk, V. Bayev, O. Kupreeva, S. Lazarouk, D. H. Manh, D. L. Vu, S. Chung, J. Akerman, V. Altynov, A. Maximenko // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 427. – P. 649–655.

8. Lazarouk, S. K. Formation of Alumina Nanotubes and Jet Effect during High-Voltage Local Anodization of Aluminum / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, V. V. Dudich, A. S. Lazarouk, V. E. Borisenko // Advanced Engineering Materials. – 2022. – Vol. 24 (1). – P. 2100691.

9. Lazarouk, S. K. High Field Porous Anodization of Aluminium Films with a Photolithographic Mask / S. K. Lazarouk // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. World Scientific Press. – 2013. – P. 355–358.

10. Liang, K. Fabrication of double-walled titania nanotubes and their photocatalytic activity / K. Liang, B. K. Tay, O. V. Kupreeva, T. I. Orekhovskaya, S. K. Lazarouk, V. E. Borisenko // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – Vol. 2 (4). – P. 991–995.

11. Lazarouk, S. K. Electroluminescence from nanostructured silicon embedded in anodic alumina / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, P. S. Katsuba, V. A. Labunov, A. A. Leshok, V. E. Borisenko // Semiconductors. – 2007. – Vol. 41 (9). – P. 1109-1112.

12. Jaguiro, P. Si-based emissive microdisplays / P. Jaguiro, P. Katsuba, S. Lazarouk, M. Farmer, A. Smirnov // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41 (6). – P. 927–930.

13. 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 (5). – P. 1031–1036.

14. Dolbik, A. V. Optical Properties of Transparent Conducting Coatings Based on an Aluminum Grid Embedded in Anodic Aluminum Oxide / A. V. Dolbik, D. A. Sasinovich, S. M. Zavadskii, D. A. Golosov, M. V. Meledina, G. G. Rabatuev, S. K. Lazarouk // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2025. – Vol. 61 (3). – P. 333–337.

15. Лазарук, С. К. Формирование трубчатых оксидов алюминия локальным электрохимическим анодированием в органических электролитах и их антиотражающие свойства / С. К. Лазарук, В. В. Дудич, Т. И. Ореховская, Д. А. Сасинович, Л. П. Томашевич, А. А. Устименко, А. А. Повжик, Н. А. Каланда, Д. А. Симоненко, С. М. Иванюта // Доклады БГУИР. – 2023. – Т. 21 (6). – С. 21–28.

The influence of key structural parameters of porous valve-metal oxide films (aluminum, titanium, niobium) on their specific intra-pore surface area is investigated. A structural model based on close-packed hexagonal cells with central cylindrical pores is considered. Mathematical expressions are provided for calculating the pore volume fraction (porosity) and specific surface area as functions of the inter-pore distance and pore diameter. The study established that the specific surface area of the films consistently increases with decreasing inter-pore distance and increasing pore diameter. It was revealed that the maximum specific surface area is reached at a critical porosity of approximately 90%. It is shown that a further increase in porosity leads to a decrease in the specific surface area, which is explained by a physical structural transition from a hexagonal honeycomb system to a columnar structure. The obtained results have high practical significance for the design of modern integrated electronic devices, optimization of photocatalysts for water purification, and the development of highly efficient heat-dissipating layers and anti-reflective coatings for solar energy applications.

Дудич Владислав Валерьевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, dudich@bsuir.by.

Томашевич Леонид Павлович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, lenya.tomashevich.forps@mail.ru.

Иванюта Сергей Михайлович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, saratnik101@gmail.com.

Шеверденко Алексей Викторович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, 375257699525@inbox.ru.

Артюшкевич Глеб Дмитриевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, glebarf61@gmail.com.

Научный руководитель – *Лазарук Сергей Константинович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, serg@nano.bsuir.edu.by.