УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ТЕРМИТНОЙ СТРУКТУРОЙ НА УДЕЛЬНУЮ ВНУТРИПОРОВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Лазарук С.К., Дудич В.В., Томашевич Л.П., Иванюта С.М., Ионов М.И, Духовников А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, lazaruk@bsuir.by

Аннотация: электрохимическое анодирование вольфрама позволяет получать пленки пористого оксида вольфрама со структурой близкой к структуре термитника. Пленка состоит из гексагональных ячеек, в центре которых расположены поры с внешней поверхностью, имеющей форму вытянутого эллипсоида. Приведены формулы, позволяющие рассчитывать пористость сформированных оксидов и их удельную площадь поверхности на основе размерных параметров гексагональных ячеек, к которым следует отнести межпоровое расстояние, высоту гексагональной ячейки, полуоси эллипсоида в вертикальном и горизонтальном направлениях. Расчеты показали, что максимальная удельная площадь поверхности пористого оксида с термитной структурой наблюдается при пористости 60,5%.

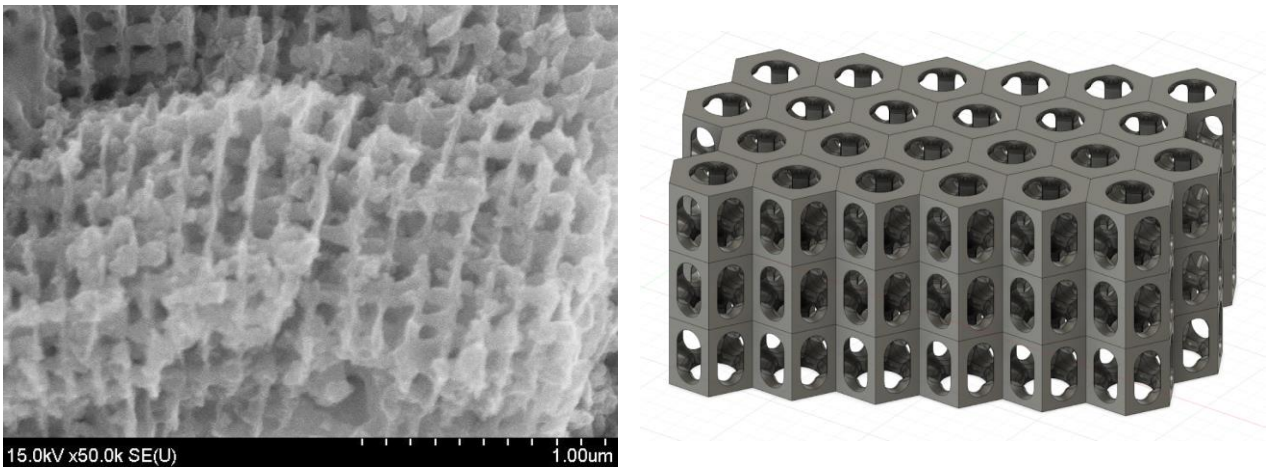
Ключевые слова: электрохимическое анодирование, оксид вольфрама, удельная площадь поверхности.

I. ВВЕДЕНИЕ

Плёнки пористых оксидов вентильных металлов таких как алюминий, титан, вольфрам, ниобий используются в качестве функциональных компонентов интегральной электроники [1, 2]. На основе этих плёнок формируются диэлектрические слои [3, 4], светопроводящие светопоглощающие структуры [5, 6], фотоаноды для электрохимического разложения воды на водород и кислород [7], формозадающие матрицы для темплатного синтеза [8]. Оксид вольфрама среди этих материалов обладает важными преимуществами из-за его ширины запрещённой зоны, что позволяет поглощать свет видимого диапазона и увеличивать эффективность электрохимического разложения воды для получения “зелёного” водорода [7]. В данной работе приведены результаты исследования по формированию пористого оксида вольфрама с термитной структурой и влиянию размерных параметров пористого оксида вольфрама на его удельную внутрипоровую поверхность.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Плёнки пористого оксида вольфрама формировали электрохимическим анодированием в 0,1% в водном растворе NaCl при напряжении 100 В при плотности анодного тока 80 мА/см^2 в течение 10-20 минут. Структуру сформированного оксида исследовали при помощи электронной и оптической микроскопии. Структурные параметры пористых плёнок и их пористость изменяли за счёт химического травления пористых структур в 1% водном растворе HF.



а б

Рисунок 1. а) фотография электронного микроскопа поперечного сечения пористого оксида вольфрама со структурой термитника, (б) схематическое изображение структуры термитника

III. РЕЗУЛЬТАТЫ

Плёнки пористых оксидов вентильных металлов, сформированных электрохимическим анодированием, имеют структуру типа пчелиных сот, состоящих из гексагональных ячеек с порой в центре [9, 10]. На рисунке 1а представлена фотография электронного микроскопа поперечного сечения пористого оксида вольфрама, сформированного в процессе анодирования. На рисунке 1б представлено схематическое изображение полученной структуры. Как видно из рисунков плёнка состоит из ячеек в форме гексагональных призм в центре которых расположена пора, поверхность которой имеет форму вытянутого эллипсоида (рисунок 1а). Данная форма внутрипоровой поверхности отличается от аналогичной поверхности других оксидов вентильных металлов, которые имеют форму цилиндра. Это отличие обеспечивает оригинальную структуру плёнок пористого оксида вольфрама, которая аналогична структуре термитника. Характерной особенностью данной структуры является наличие пор как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении, что показано на рисунке 1 а, б. Данное отличие обеспечивает ряд преимуществ термитной структуры по отношению к структурам с цилиндрическими порами. Наличие вертикальных и горизонтальных внутрипоровых поверхностей обеспечивает более эффективное поглощение света, что важно при их использовании в качестве фотоанодов при разложении воды под действием солнечного света. При этом пористость и удельная внутренняя поверхность таких структур может регулироваться за счет изменения размерных параметров гексагональных ячеек. К таким параметрм относятся межпоровое расстояние (D) (горизонтальный размер ячейки), высота гексагональной ячейки (H), полуоси эллипсоида в горизонтальном (c) и вертикальном (a) направлениях.

Пористость термитных структур может быть рассчитана по формуле:

$$\varepsilon = \frac{V_{pores}}{V_{cell}} = \frac{\frac{4}{3}\pi a c^2}{\frac{\sqrt{3}}{2}D^2 H} \quad (1)$$

где V_{pores} – объем поры, V_{cell} – объем ячейки

Удельная внутрипоровая поверхность термитных структур рассчитывалась по формуле:

$$C_{\text{уд}} = \frac{S_{pores}}{V_{cell}} = \frac{S_{el}}{V_{cell}}\ K \quad (2)$$

где S_{pores} – внутрипоровая поверхность гексагональной ячейки (поверхность эллипсоида), K – количество гексагональных ячеек в единице объема

Внутрипоровая поверхность эллипсоида рассчитывалась по формуле Кнуда:

$$S_{el} = 2\pi a^2 + 2\pi \frac{ac}{e}\arcsin(e), \quad (3)$$

где $e = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}}$.

Следовательно, на основе размерных параметров пористого оксида вольфрама с термитной структурой (a, c, D, H) можно рассчитать пористость и удельную площадь поверхности. Результаты расчета представлены на рисунке 2.

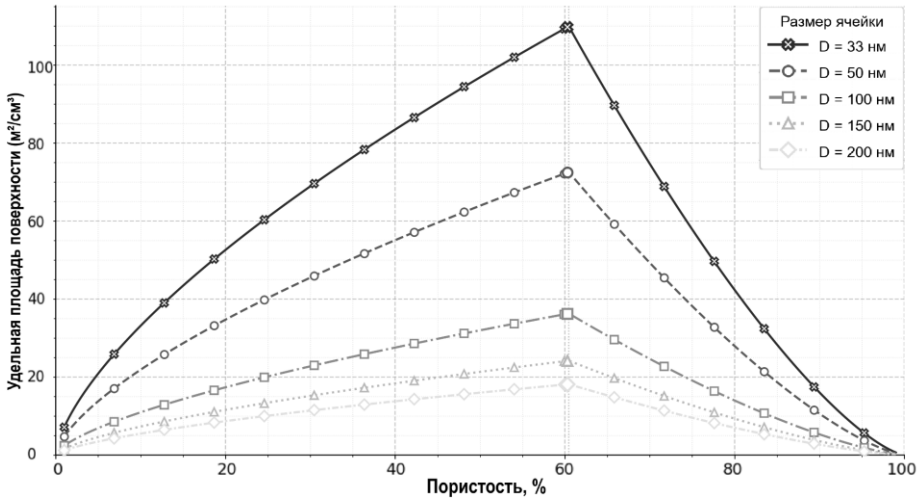


Рисунок 2. График зависимости удельной поверхности пористых пленок с гексагональной термитной структурой от размерных параметров составляющих их ячеек

Как видно из рисунка 2 удельная поверхность увеличивается при уменьшении межпорового расстояния (размера ячейки) и достигает максимального значения при увеличении диаметра пор и уменьшении межпорового расстояния. При этом максимальное значение удельной поверхности достигается при пористости около 60.5 %. Достигнутый уровень удельной поверхности пористого оксида с гексагональной структурой около 109.75 $м^2/см^3$ представляет интерес для пористых материалов используемых в качестве фотокатализаторов химических реакций, например, пористый оксид вольфрама можно использовать для очистки воды от органических загрязнений, а также от микропластика [11], что очень важно для решения существующих экологических проблем современности.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что за счет изменения размерных параметров пористого оксида вольфрама с термитной структурой можно регулировать пористость формируемых структур и удельную внутрипоровую поверхность. Также следует отметить, что пористые структуры могут быть использованы при изготовлении пленочных фотоанодов для разложения воды на кислород и водород под действием солнечного света [7]. Контролируемое управление пористостью может также использоваться при формировании многослойных световодных структур с сердцевиной, обладающей повышенным показателем преломления за счет более низкой пористости внутреннего слоя [12-16]. Пористые структуры с высокой пористостью могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий на металлических поверхностях в фотоэлектрических и фототепловых преобразователях солнечной энергии [17] и в других оптоэлектронных устройствах интегральной микроэлектроники [18-20].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ проект № Т25ИНДА-004 (Формирование антиотражающих покрытий) и БРФФИ-Минобразование М проект № Т26МВ-026 (Исследование антиотражающих свойств пористых оксидов).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Lazarouk, S. Electrical characterization of visible emitting electroluminescent Schottky diodes based on n-type porous silicon and on highly doped n-type porous polysilicon / S. Lazarouk, V. Bondarenko, P. Jaguiro et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 198. – P. 973-976.

[2] La Monica, S. Characterization of porous silicon light emitting diodes in high current density conditions / S. La Monica, M. Balucani, S. Lazarouk, G. Maiello, G. Masini, P. Jaguiro, et al. // Solid State Phenomena. – 1997. – Vol. 54. – P. 21-26.

[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] Buzaneva, E. Photophysical properties of nano Si/SiOx composites in Al/composite/mono Si structures for green light emitting and photodetector-Schottky diodes / E. Buzaneva, A. Gorchinsky, G. Popova, T. Veblaya, S. Zankovych, S. Boiko, et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2000. – Vol. 3 (5-6). – P. 529-537.

[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] Chatterjee, P. Stable Solar Water Splitting Enabled in Anodic W/WO_3 Nanorod Based Electrodes by Hydrothermal Engineering / P. Chatterjee et al. // Applied Nanomaterials. – 2025. – Vol. 8. – P. 18990-19000.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Jaguiro, P. Si-based optoelectronic couple / P. Jaguiro et al. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41 (6). – P. 1094-1096.

[13] 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.

[14] 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.

[15] 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.

[16] Berashevich, J.A. Electroluminescence in porous silicon at a reverse bias voltage applied to the Schottky barrier / J.A. Berashevich, S.K. Lazarouk, V.E. Borisenko // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40 (2). – P. 234-239.

[17] 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.

[18] 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.

[19] Lazarouk, S. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device / S. Lazarouk, et al. // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 68 (15). – P. 2108-2110.

[20] Balucani, M. Silicon emitting device will knock down communication bottleneck? / M Balucani, et al. // Solid State Phenomena. – 1997. – Vol.54. – P. 8-12.

INFLUENCE OF DIMENSIONAL PARAMETERS OF POROUS TUNGSTEN OXIDE WITH A THERMITE-LIKE STRUCTURE ON SPECIFIC INTRA-PORE SURFACE AREA

Lazarouk S.K., Dudich V.V., Tomashevich L.P. Ivanyuta S.M., Ionov M.I., Dukhovnikov A.V.

[1]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
lazaruk@bsuir.by

Abstract: electrochemical anodization of tungsten enables the production of porous tungsten oxide films with a structure resembling that of a termite mound. The film consists of hexagonal cells (hexagonal prisms) containing central pores with an outer surface shaped like an elongated ellipsoid. Formulas are presented for calculating the porosity and specific internal surface area of the formed porous oxides based on the dimensional parameters of the hexagonal cells, specifically the interpore distance, cell height, and the vertical and horizontal semi-axes of the ellipsoid. Calculations indicate that the maximum specific surface area for porous oxide with a termite-mound structure is achieved at a porosity of 60.5%.

Keywords: anodization, porous films, tungsten oxide, specific surface area.