

УДК 539.232

## ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА

© 2020 г. М. Ю. Махмуд-Ахунов<sup>а</sup>, \*, А. А. Адамович<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ульяновский государственный университет, Ульяновск, 432017 Россия

\*e-mail: maratmau@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

После доработки 22.12.2019 г.

Принята к публикации 26.12.2019 г.

В работе исследованы особенности формирования электролитной плазмы и ее влияния на структуру поверхности Ti. Выявлено, что образование плазмы в процессе анодной поляризации Ti в водном растворе серной кислоты приводит к формированию на поверхности пористого оксида. Показано, что пористый характер формируемых оксидных слоев предопределяет специфическое поведение плазмы. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности образовавшейся пористой пленки оксида титана. Установлено, что распределение пор на поверхности носит сложный стохастический характер и их размеры составляют ~200–300 нм.

**Ключевые слова:** титан, анодное окисление, пористый оксид, механизм порообразования, наноструктурирование, электролитная плазма, тонкие пленки.

**DOI:** 10.31857/S102809602006014X

### ВВЕДЕНИЕ

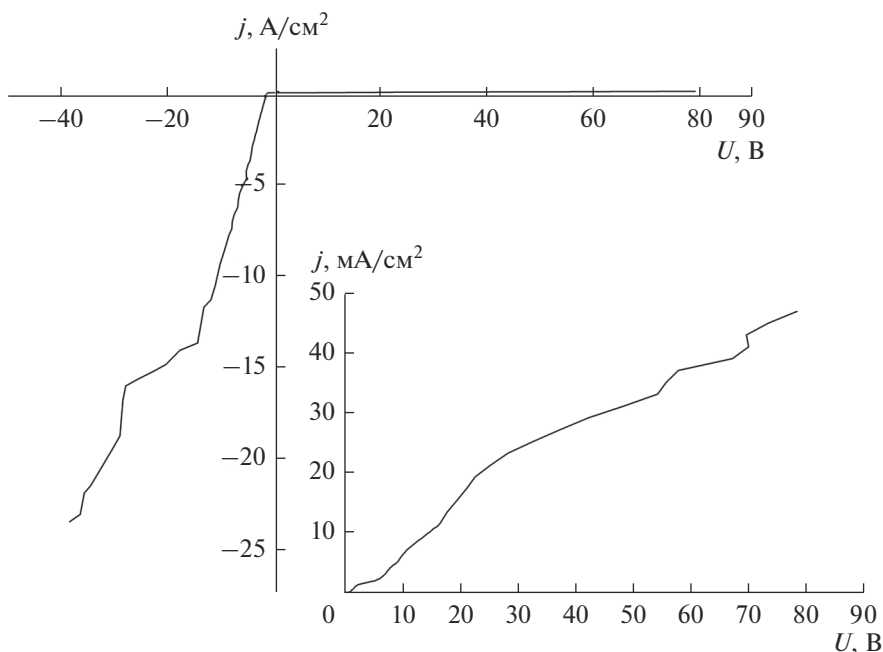
Метод электрохимической анодной обработки металлов и полупроводников является активно развиваемым, с точки зрения простоты, дешевизны и возможности управления параметрами формируемых слоев и структур [1]. Так, например, особенностью анодной обработки вентильных металлов, в том числе и Ti, в кислотных электролитах является рост пористого оксидного слоя [2]. По сравнению с другими наноструктурами, на поверхности титана образуются одномерные нанотрубки из диоксида со средним диаметром от 50 до 200 нм [3], имеющие ряд преимуществ: более высокую удельную площадь поверхности, высокую механическую прочность, высокую адсорбционную способность, эффективность фотоэлектрического преобразования и фотокаталитическую активность [4–7], а также обладают хорошей биосовместимостью [8–10].

Тем не менее, несмотря на широкий спектр практического применения пористых пленок, движущая сила и механизм образования и упорядочения пор до сих пор не ясны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне. Характерно, также, что большинство работ посвящено получению пористых оксидных слоев титана в электролитах, содержащих фото-

рид-ионы [11–15]. В данной же работе будут описаны особенности образования пористого оксида титана с точки зрения неравномерного перераспределения силовых линий поля по поверхности, а также возбуждения и образования электролитной плазмы.

### МЕТОДИКА

Для исследования особенностей плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) использовался титан марки ВТ1-00 (чистота 99.7%) цилиндрической формы ( $\varnothing$  5.7 мм). Перед процессом ПЭО образцы подвергались механической шлифовке и полировке до зеркального состояния. В работе исследовалась обработка титана в 1М водном растворе серной кислоты при различных режимах анодного воздействия с целью корреляции морфологических и структурных свойств оксида с условиями анодирования. Анализ особенностей зарождения электролитной плазмы проводился на основе ВАХ. Снятие ВАХ проводилось как в ручном, так и в автоматическом режимах, путем изменения скорости подачи анодного потенциала на электроды ячейки ( $v = 0.1, 0.2$  и  $1$  В/с). После операций по анодной обработке окисленные образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились в течение 10 мин при температуре  $60^\circ\text{C}$ .



**Рис. 1.** Вид вольтамперной характеристика Ti, снятой в водном растворе серной кислоты в ручном режиме. Все падения напряжения снимались относительно Pt электрода сравнения.

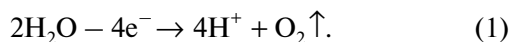
Анализ морфологии поверхности оксидных слоев проводился с помощью сканирующей электронной (PHENOM PRO-X) и атомно-силовой микроскопии (Solver P-47 PRO).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

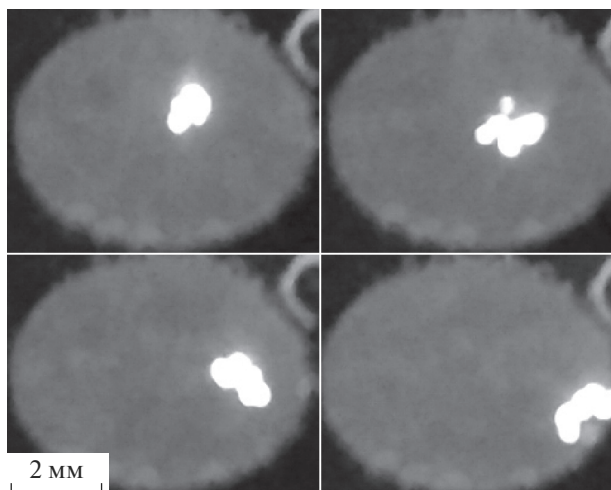
Основой для анализа процессов происходящих на поверхности Ti электрода служили ВАХ, типичный вид которой представлен на рис. 1. Видно, что кривая имеет типичный вид для вентиля-

ных металлов. Характерная катодная часть практически линейно возрастает с ростом потенциала, угол наклона которой определяется сопротивлением используемого электролита. По достижении катодного потенциала в ~15 В происходит пробой экранирующих пузырьков газа с образованием плазмы. Однако это не приводит к более резкому росту тока, что очевидно определяется возрастающим влиянием пузырьковой экранизации поверхности электрода.

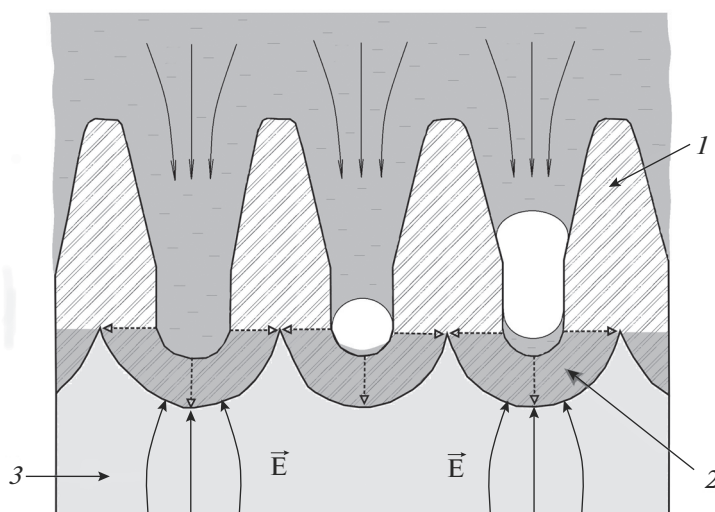
Смена поляризации на анодную обеспечивает помимо пузырьковой еще и пассивацию диэлектрической оксидной пленкой, что приводит к росту сопротивления, и, следовательно, к уменьшению угла наклона ВАХ (вставка на рис. 1). В отличие от катодной поляризации образование экранирующей оксидной пленки при анодной поляризации препятствует интенсивному образованию электролитной плазмы, и наблюдаются лишь микропробой по поверхности оксидной пленки по достижении анодного потенциала ~75–80 В. Причем фиксируемые разряды, сконцентрированные на поверхности образца, хаотично двигались, образуя ветвистую структуру. Наблюдаемое перемещение плазмы по поверхности (рис. 2) вероятно создается последовательным пробоем рядом стоящих пузырьков газа, образующихся в результате реакции:



Особенностью оксидной пленки у дна поры является ее малая толщина (барьерный слой), по-



**Рис. 2.** Перемещение плазменного разряда по поверхности Ti в процессе снятия анодной ВАХ.



**Рис. 3.** Схема возможных вариантов пузырьковой экранизации пор в оксиде титана: 1 – растущие выступы оксида; 2 – барьерный окисный слой; 3 – растравленная поверхность окисляющейся подложки Ti. Стрелки в барьерном слое указывают равноправность направлений диффузии окислителя к поверхности подложки. Масштаб соответствует профилограмме на рис. 7.

этому электроны практически беспрепятственно преодолевают этот барьер, следовательно, преимущественная локализация тока и образование пузырьков газа по реакции (1) будет происходить именно в поре (рис. 3). Образование плазмы же происходит за счет ионизации газа внутри пузырьков при достижении критического значения потенциала. Часть выделяемого кислорода из адсорбционного слоя диффундирует к поверхности Ti сквозь барьерный слой, где и протекает реакция окисления.

Подтверждением выше сказанному служат данные сканирующей электронной микроскопии. Видно (рис. 4), что поверхность титана после снятия ВАХ покрыта множеством пор с максимальным диаметром  $\sim 200\text{--}300$  нм. Образование пор оксида титана в данном случае в растворе без фторид-ионов обусловлено реализацией в процессе съемки ВАХ экстремальных условий, заключающихся в повышении химической активности раствора вблизи анода, как за счет поля, так и температуры. Действительно, под действием внешнего поля мигрирующие анионы электролита и выделяющиеся электрохимически ионы  $\text{H}^+$  (1) приводят к некоторому подкислению прианодной области электролита (анолит) [16]. Что касается повышения температуры, то известно, что при повышенных плотностях тока происходит нагрев электролита, а наличие плазменного разряда усиливает данный эффект (локально, температура в плазменном разряде достигает  $\sim 1000^\circ\text{C}$  [17]). Все это и приводит к растравливанию поверхности в виде пор, образующихся в местах локализации тока, к которым могут относиться как дефекты

поверхности, так и узлы стыковки оксидных островков, образующихся на старте поляризации.

Снятие ВАХ в ручном режиме от опыта к опыту может характеризоваться разными временными задержками между соседними снимаемыми точками. Для исключения влияния данного параметра на формируемые оксидные слои проводилось снятие ВАХ в режиме ступенчатого наращивания потенциала. Сравнение результатов ВАХ приведено на рис. 5. Очевидно, что при более длительной временной задержке на поверхности образца образуется более толстый оксидный слой, в результате чего сопротивление ячейки возрастает и, как следствие, угол наклона снимаемой ВАХ уменьшается (в пределах от 60 до 100 В). В целом характер зависимости  $j(U)$  носит идентичный характер, во всех случаях наблюдается повышение тока, вызванное ростом на поверхности диэлектрического оксидного слоя. Фиксируемые скачки тока связаны с микропробоями диэлектрической пленки в наиболее дефектных местах. Характерно, что амплитуда наблюдаемых всплесков уменьшается по мере увеличения временной задержки подачи потенциала, в пределах которых успевает пройти “залечивание” дефектов.

Несмотря на изменение временной задержки при снятии ВАХ, размер образующихся пор остался прежним, так как все зависимости снимались до одинакового значения потенциала в  $\sim 120$  В. Вид поверхности оказался идентичен рис. 4, распределение количества пор по размерам имело сложный характер со средним значением  $\sim 80\text{--}160$  нм, максимальное значение не превышало 300 нм.

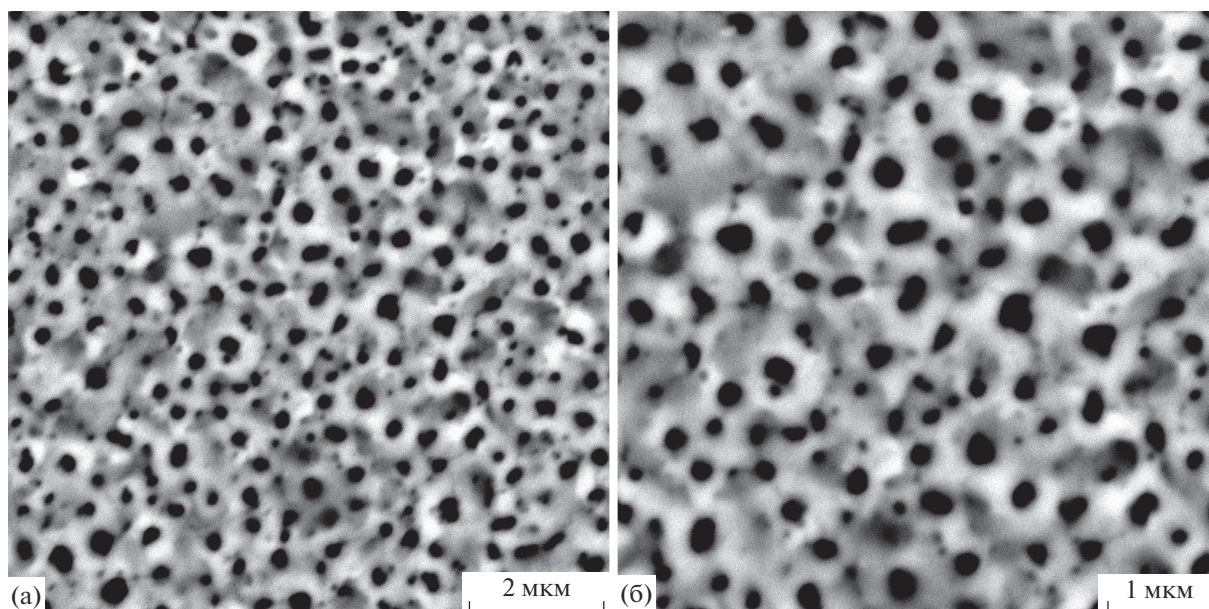


Рис. 4. СЭМ-снимки поверхности Ti после анодной обработки в водном растворе серной кислоты (режимы соответствуют рис. 1).

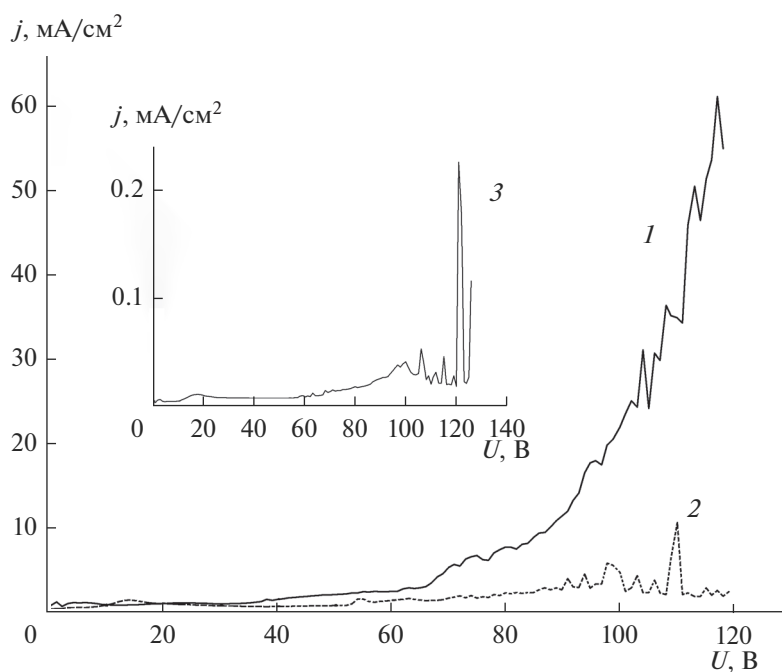


Рис. 5. Вид вольтамперной характеристика Ti, снятой в водном растворе серной кислоты в режиме ступенчатого наращивания потенциала  $U$ , В/с: 1 – 1; 2 – 0.2; 3 – 0.1.

Изменяющиеся во времени ток и напряжение в процессе съемки ВАХ напрямую влияют на формируемые структуры. Для исключения влияния одного из этих параметров проводилось анодное воздействие на Ti электрод в потенциостатическом режиме в диапазоне от 50 до 150 В.

Перераспределение силовых линий электрического поля по поверхности поляризуемого электрода, вероятно, является следствием наличия поверхностных дефектов. Основными активными центрами локализации тока могут являться границы зерен, дислокации и механические де-

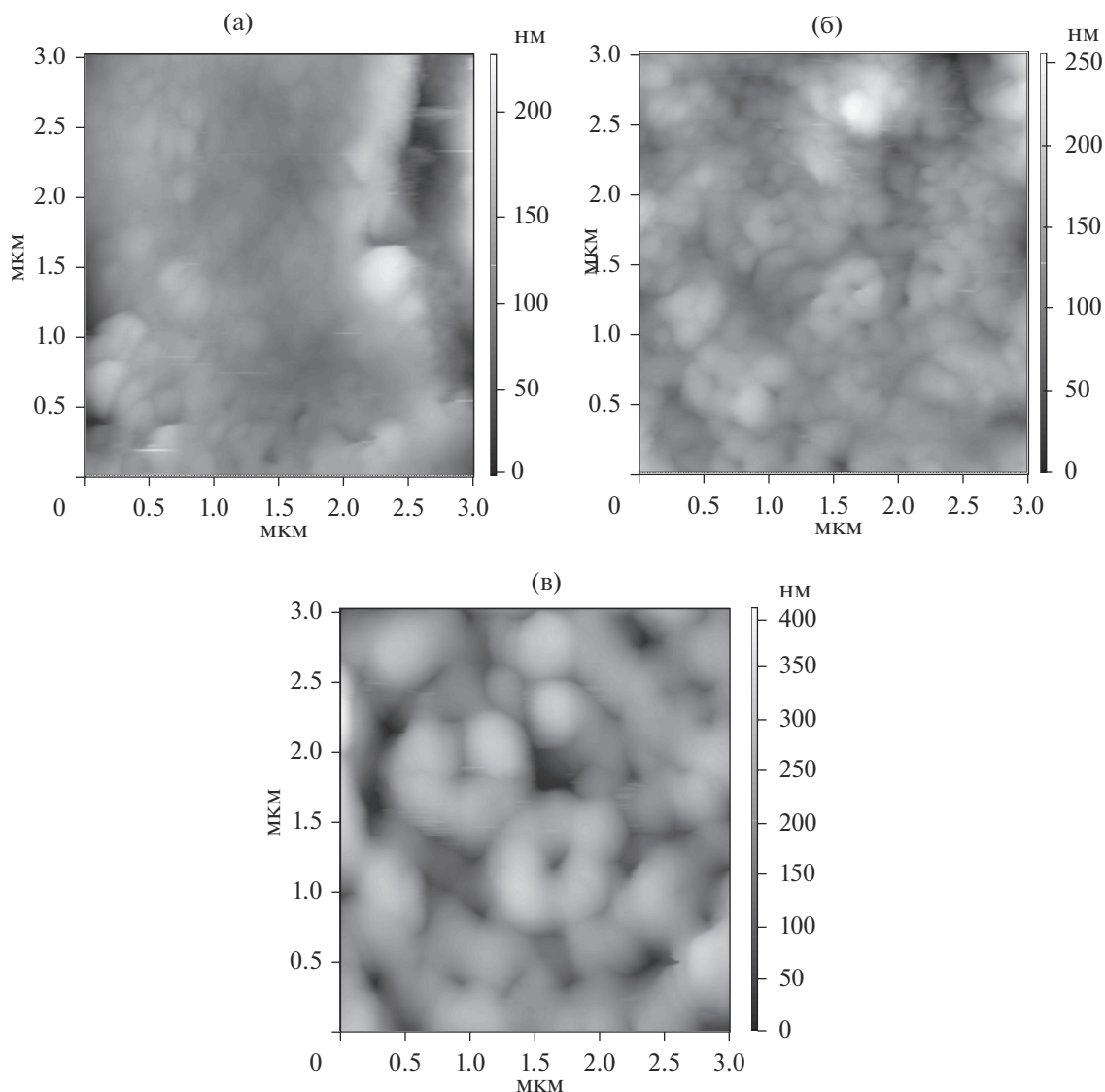


Рис. 6. Топология поверхности титана после анодной обработки в течение 60 с при постоянном  $U$ , В: а – 50; б – 100; в – 150.

фекты типа выступов и микроцарапин [18]. На рис. 6 приведены снимки поверхности титана после анодной обработки при различных потенциалах формирования. Видно, что размеры пор увеличиваются, а их концентрация уменьшается с приложенным напряжением. И если при потенциале в 50 В (рис. 6а) формируются лишь зародыши пор, поскольку за временной интервал в 60 с не успевают произойти их углубление и расширение, то при 150 В за тот же промежуток времени образуются крупные поры в связи с вовлечением в окислительный процесс все менее значимых дефектов и объединением более мелких пор (рис. 6в). Причем большее значение плотности тока вынуждает перераспределять силовые линии по всей поверхности образца, с образованием большого числа центров зародышеобразования

оксидных островков. Их образование происходит непрерывно, поскольку, достигнув критической толщины на доминирующих дефектах и неровностях, ток перераспределяется на другие участки с меньшим сопротивлением. Все это повышает сопротивление титанового электрода и понижает падающее на нем напряжение и проходящий через систему ток.

При определенных условиях анодного воздействия рост оксидного слоя происходит в виде полусферических плотно упакованных островков. В результате каждый их них должен быть окружен шестью островками (гексагональная плотная упаковка). Как было отмечено выше, в местах стыковки островков за счет меньшего сопротивления происходит преимущественная локализация тока, а, следовательно, и образование пор. Тогда, их

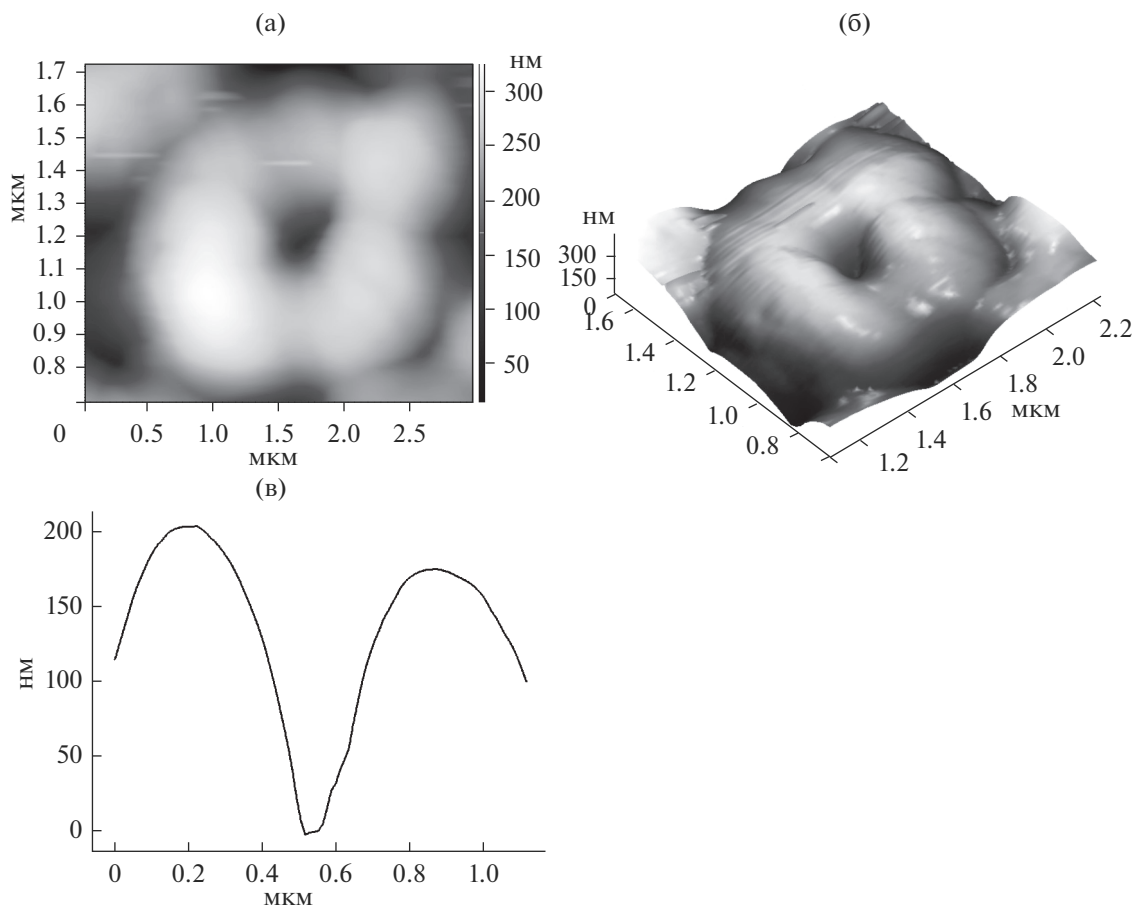


Рис. 7. (а), (б) – Увеличенное изображение поры (см. рис. 6в); (в) – и ее профилограмма.

формирование будет происходить в просвете трех стыкующихся островков. Однако, возникающие возмущения температуры и концентрации электролита вблизи поверхности электрода могут привести к нарушению правильности расположения островков и объединению близко расположенных пор. В итоге пора может быть окружена большим количеством островков. Наиболее ярко данный механизм описывает увеличенное изображение поры оксида титана на образце, полученном при  $U = 150$  В (рис. 6в). Видно (рис. 7), что пора глубиной  $\sim 200$  нм и размером  $\sim 200\text{--}300$  нм окружена  $\sim 4\text{--}5$  островками диаметром  $\sim 400\text{--}600$  нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электролитно-плазменного оксидирования исследованы особенности роста пористых оксидных слоев на поверхности Ti в водном растворе электролита. Установлено, что образование плазмы при анодной поляризации титана происходит за счет ионизации газа внутри пузырьков при достижении критического значения потенциала. Последовательный пробой рядом

стоящих пузырьков газа, локализованных в порах, создает впечатление перемещения плазмы по поверхности.

Выявлено, что саморегулирующийся процесс формирования оксида приводит к образованию пористой структуры. Методами АСМ показано, что рост оксидной пленки происходит в виде островков, в узлах стыковки которых за счет локального повышения химической активности электролита вытравливаются поры, и при потенциале в 150 В их глубина достигает  $\sim 200$  нм, размер  $\sim 200\text{--}300$  нм.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.2111.2017/4.6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов А.М. Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Ульяновск: УлГУ, 2015. 370 с.

2. *Hang Shi* // Advances in Engineering Research. 2017. V. 123. P. 785.
3. *Selda Ozkan., Nhat Truong Nguyen., Anca Mazare., Patrik Schmuki* // Electrochemistry Communications. 2016. V. 69. P. 76.
4. *Kaneko M., Okuro I.* // N. Y.: Springer, 2003. P. 356.
5. *Smith Y.R., Rupashree S.R., Carlson K. et al.* // Materials. 2013. V. 6. P. 2892.
6. *Fukuhara M., Kuroda T., Hasegawa F.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 5.
7. *Allam N.K., Grimes C.A.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13028.
8. *Хороших В.М., Белоус В.А.* // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 3. С. 223.
9. *Brammer K.S., Frandsen C.J., Jin S.* // Trends Biotechnol. 2012. V. 30. P. 315.
10. *Uttiya S., Contarino D., Prandi S. et al.* // Journal of Materials Science & Nanotechnology. 2014. V. 1. P. 2
11. *Mingthong P., Veerasai W., Aeimbhu A.* // 6th World Congress of Biomechanics. 2010. V. 31. P. 1209.
12. *Dawei G., Grimes C.A., Varghese O.K. et al.* // Materials Research Society. 2001. V. 16. P. 3331.
13. *Dongliang Yu., Zhang S., Zhu X. et al.* // Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 2609.
14. *Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P.* // Electrochemical and Solid-State Letters. 2003. V. 6. № 3. P. 12.
15. *Macak J.M., Schmuki P.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. P. 1258.
16. *Макаров В.М.* // Межд. журн. прикладн. и фундамент. исслед. 2016. № 12-4. С. 734.
17. *Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 10. С. 44.
18. *Орлов А. М., Явтушенко И.О., Махмуд-Ахунов М.Ю.* // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1616.

## Plasma Electrolytic Formation of Porous Films of Titanium Oxide

M. Yu. Makhmud-Akhunov<sup>1</sup>, \*, A. A. Adamovich<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432017 Russia

\*e-mail: maratmau@mail.ru

In this work, the features of the formation of electrolyte plasma and its influence on the structure of the Ti surface are investigated. It is revealed that the formation of plasma in the process of anodic polarization of Ti in an aqueous solution of sulfuric acid leads to the formation of a porous oxide on the surface. It is shown that the porous nature of the formed oxide layers will predetermine the specific behavior of the plasma. The topology of the surface of the formed porous titanium oxide film was studied by scanning electron and atomic force microscopy. It is established that the distribution of pores on the surface is of a complex stochastic nature and their maximum sizes did not exceed 300 nm.

**Keywords:** titanium, anodic oxidation, porous oxide, mechanism of pore formation, nanostructuring, electrolyte plasma, thin films.