

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ОСЦИЛЛОГРАФИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2005 В.В. Чернышев, Ю.С. Шрамченко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 30.11.05

В работе проведены экспериментальные исследования процесса оксидирования алюминия с помощью методики, основанной на синхронной скоростной регистрации электрофизических параметров процесса анодирования. Оксидирование проводилось в борнокислом и лимоннокислом электролитах. В ходе работы исследованы временные закономерности формирования оксидной пленки на поверхности алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие оксидные пленки, получаемые путем анодной электрохимической обработки металлов, сплавов или полупроводников в электролитах, привлекают все возрастающий интерес для применения в современных технологиях [1]. Однако до сих пор нет ясности в вопросах механизма их образования, нет единой теории кинетики роста оксида, неясна роль окисляющей среды и влияния электрофизических факторов.

Для решения вышеуказанных проблем важны как развитие теоретических разработок в этой области, так и усовершенствование экспериментальных методов исследования в системе "металл-оксид-электролит" (МОЭ система).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Весьма продуктивным в этом плане представляется методика, основанная на синхронной скоростной регистрации электрофизических параметров процесса анодирования; описанная в работе [2].

При этом удастся не только зафиксировать нужные данные, но и установить путем дальнейших расчетов связь между ними, а также судить о кинетике роста самих анодных оксидных пленок (АОП), и сделать определенные выводы о механизмах их образования.

Наиболее распространенной концепцией относительно формирования АОП является миграция катионов металла через оксид,

лимитируемая наличием энергетического барьера W_0 на границе металл-оксид, что приводит к зависимости ионного тока j от напряженности поля E в оксиде вида [1]:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{W_0 - qaE}{kT}\right), \quad (1)$$

где a -полуширина барьера, q -заряд катиона. Проверка уравнения (1) на различных стадиях роста оксида и составляет основу экспериментальных исследований. При этом представляет интерес проведение процесса анодного оксидирования в двух крайних случаях:

1. Гальваностатический режим, когда сила тока в МОЭ системе поддерживается постоянной.

2. Потенциостатический режим, когда стабилизируется напряжение на клеммах электрохимической ячейки.

В работе исследовались процессы анодного оксидирования алюминия чистоты 99.99%. Образцы общей площадью 2 см² вырезались из фольги толщиной 100 мкм. Предварительно они промывались и сушились, затем помещались в ячейку оксидирования.

Схема экспериментальной установки, позволяющей синхронно регистрировать электрические параметры в процессе формирования АОП, представлена на рис.1.

Ячейка питается от стабилизированного источника тока. Напряжение на осциллограмме снималось при помощи платинового электрода сравнения. Значение силы тока определялось падением напряжения на $R_{ш}$.

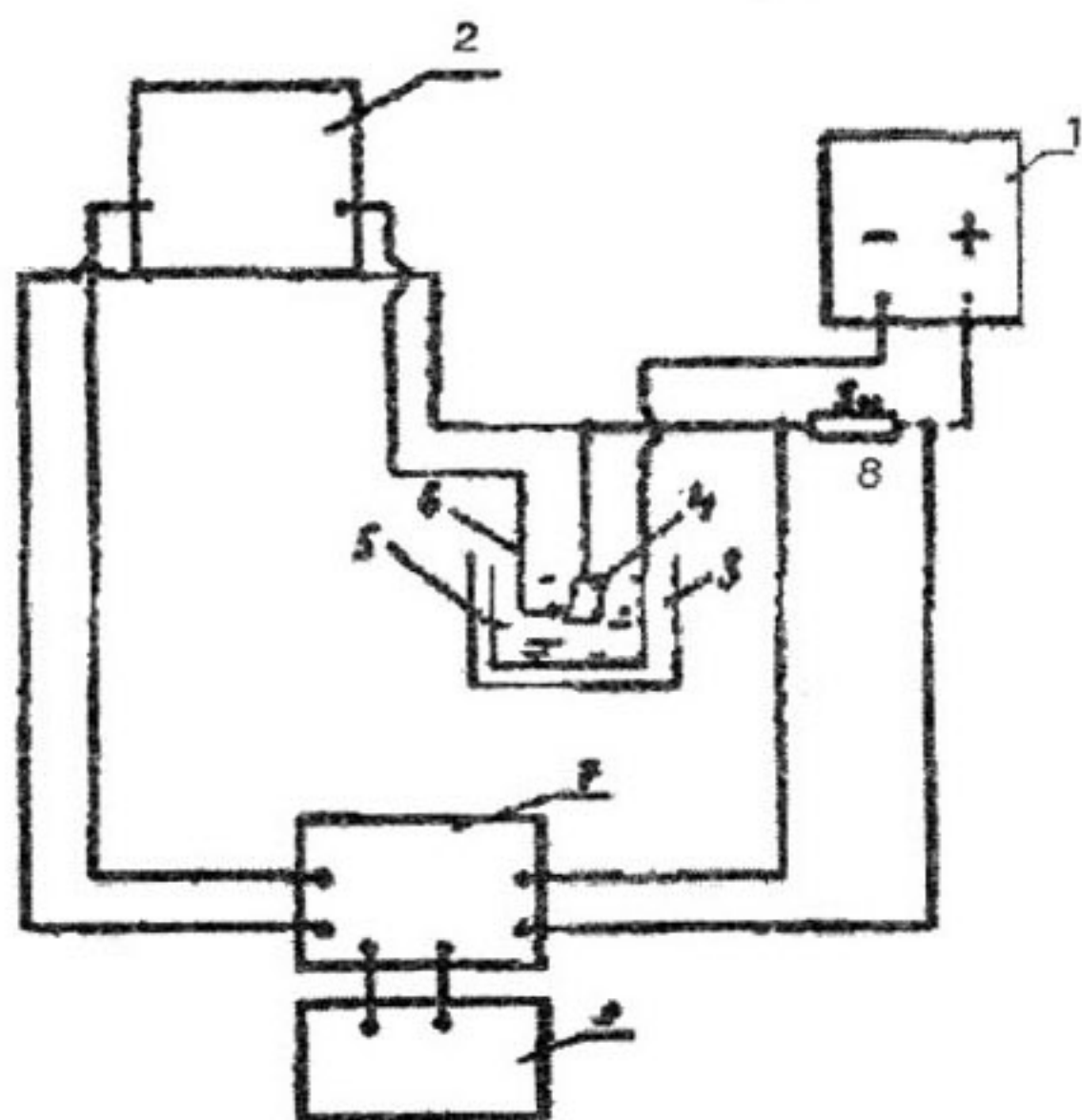


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования анодного оксида. 1-источник питания постоянного тока Б5-50; 2-высокоомный вольтметр; 3-ячейка: 4-образец; 5-катод; 6-электрод сравнения; 7-шлейфовый осциллограф; 8-шунт; 9-источник питания шлейфового осциллографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены осциллограммы токов (j) и напряжений ($u_{окс}$) в случае реализаций 1-го режима, а на рис. 3- в случае 2-го для водных растворов на основе борной и лимонной кислот. Как видно из рис. 2, скорости роста напряжения на оксиде ($du_{окс}/dt$) линейно зависят от тока j . Они различны для каждого электролита.

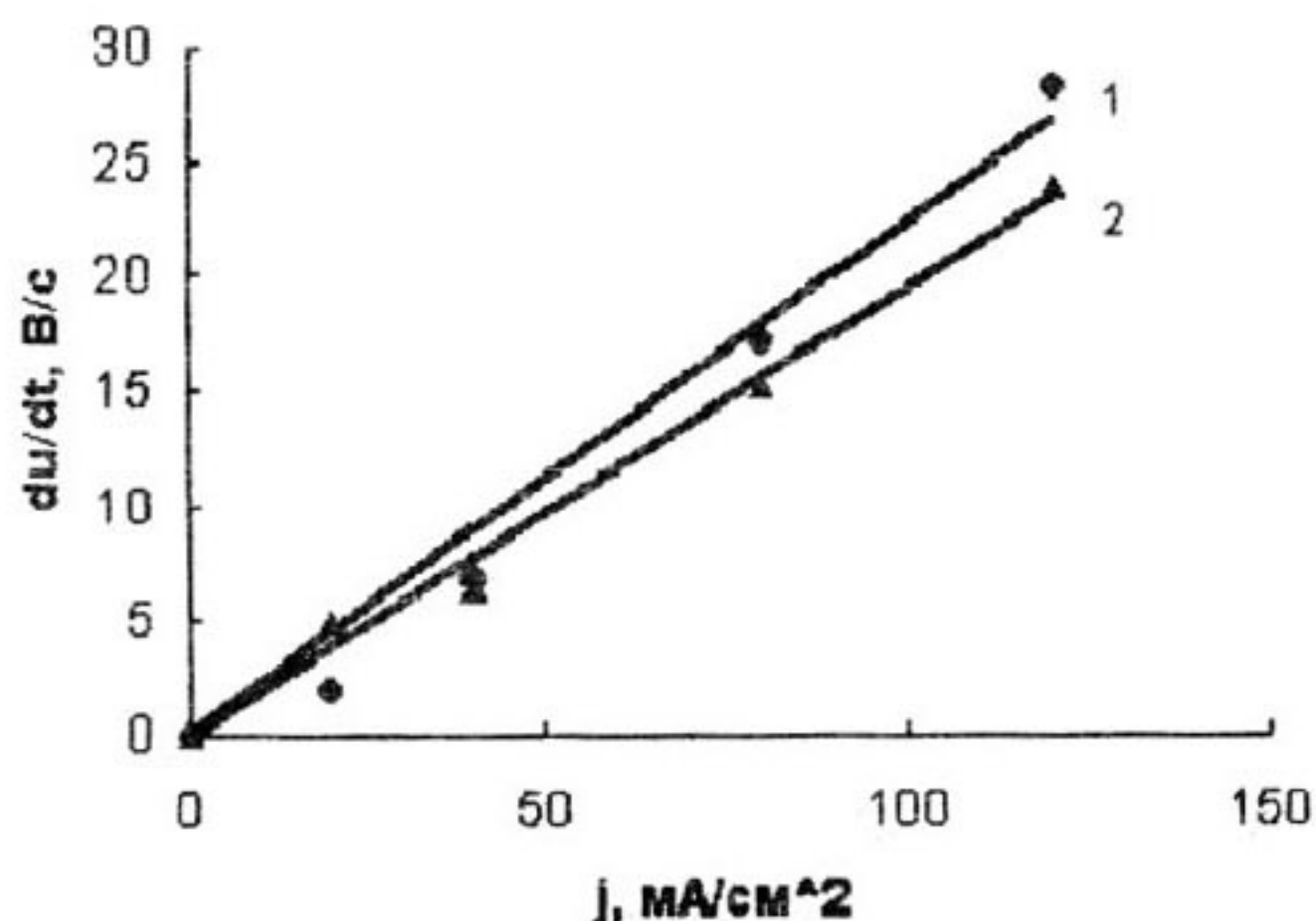


Рис. 2. Зависимость скорости роста напряжения на оксиде от плотности тока в гальваностатическом режиме: 1-лимоннокислый электролит, 2- борнокислый электролит.

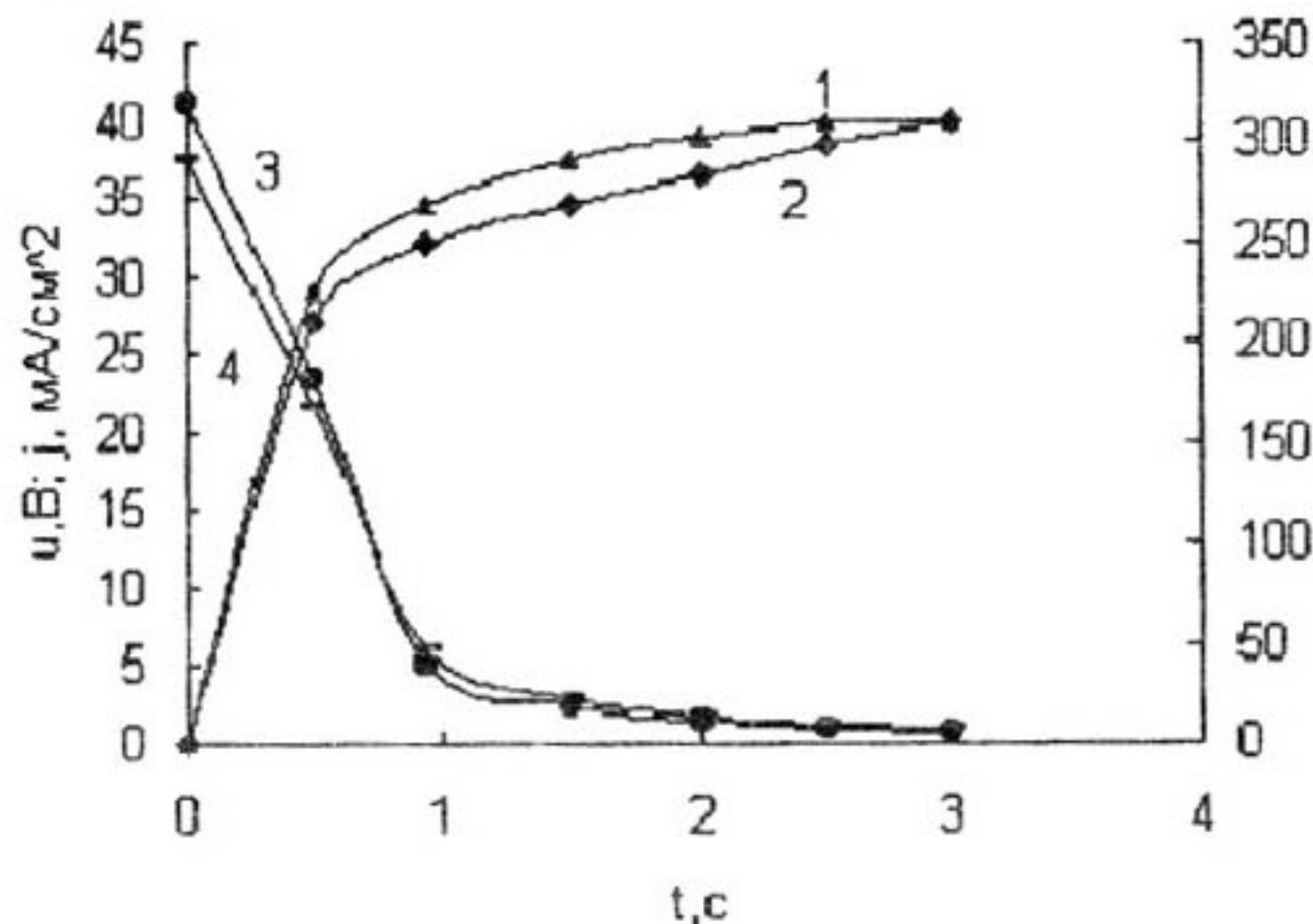


Рис. 3. Зависимость напряжения на оксиде и плотности тока от времени в потенциостатическом режиме для различных электролитов на примере $u=40$ В: 1- $u(t)$ для лимоннокислого, 2- $u(t)$ для борнокислого, 3- $j(t)$ для лимоннокислого, 4- $j(t)$ для борнокислого.

Исходя из полученной зависимости:

$$\frac{du_{окс}}{dt} = lj,$$

где l - константа, зависящая от электролита, а также считая толщину оксида пропорциональной протекшему заряду $D=k \cdot Q = k \int j dt$ (k -константа), получаем значение напряженности поля в оксиде:

$$E = \frac{du_{окс}}{dt} = \frac{l}{k} = const. \quad (2)$$

Таким образом, гальваностатический режим протекает в условиях постоянства напряженности поля, что соответствует формуле (1).

Совершенно иная картина наблюдается при анодировании по 2-му режиму. Из осциллограммы на рис. 3 можно построить зависимость $j(u_{окс})$ для любых фиксированных моментов времени t . Поскольку МОЭ-система состоит из последовательно включенных оксида и электролита (сопротивления R), то это соответствует уравнению

$$u_{кл} = u_{ок} + jR, \quad (3)$$

как для любого контура. Отсюда зависимость $j(u_{ок})$ -линейна, что подтверждается рис. 4. При этом наклон прямых соответствует сопротивлению электролита R . Отсюда вытекают следующие выводы. Во-первых, в течение всего процесса оксидирования сопротивление электролита R остается постоянным, следовательно, не происходит

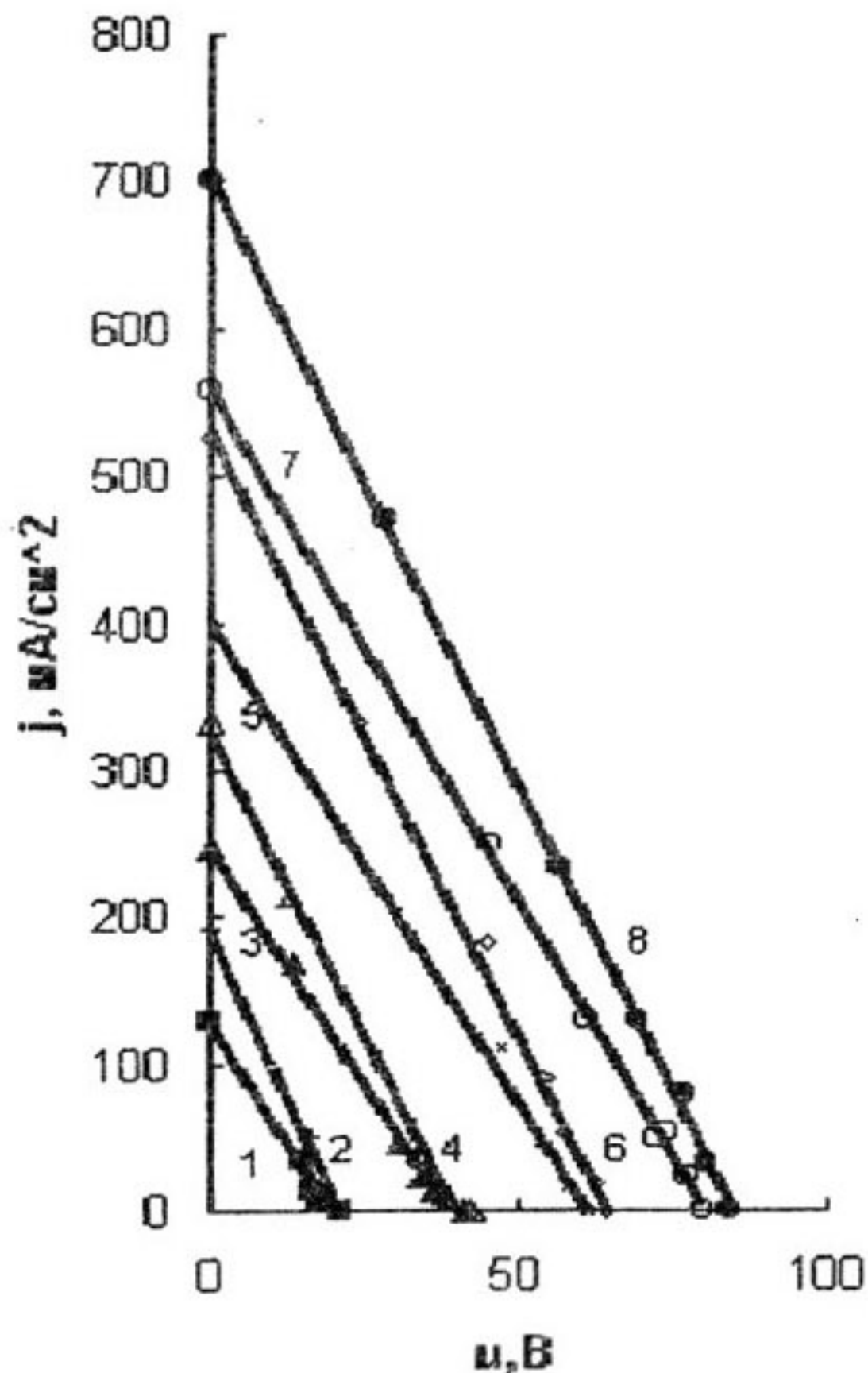


Рис. 4. Зависимость плотности тока для разных электролитов от напряжения на оксиде: 1-борнокислый $u=20$ В; 2-лимоннокислый $u=20$ В; 3-борнокислый $u=40$ В; 4-лимоннокислый $u=40$ В; 5-борнокислый $u=60$ В; 6-лимоннокислый $u=60$ В; 7-борнокислый $u=80$ В; 8-лимоннокислый $u=80$ В.

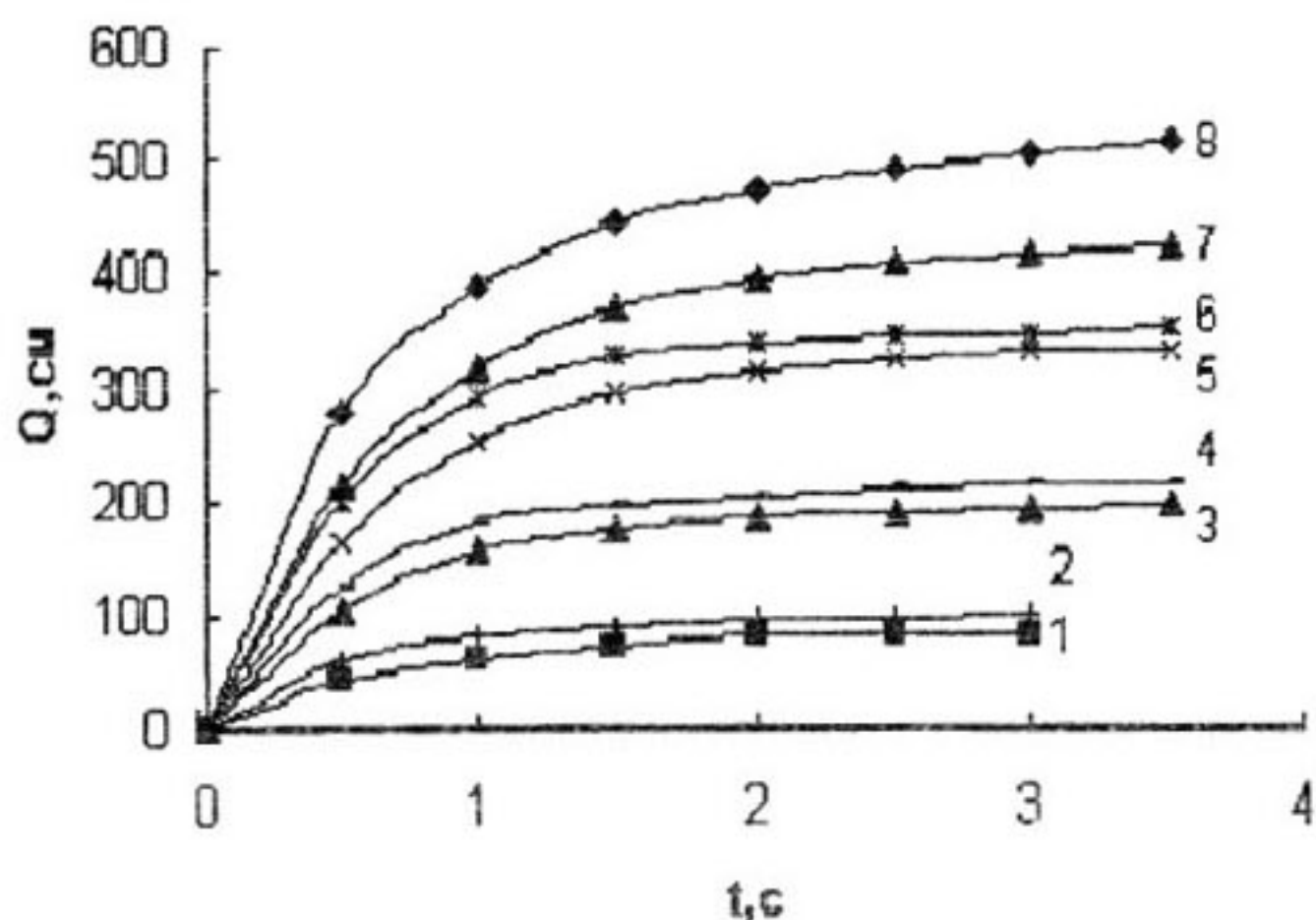


Рис. 5. Зависимость величины заряда от времени для различных электролитов: 1-борнокислый $u=20$ В; 2-лимоннокислый $u=20$ В; 3-борнокислый $u=40$ В; 4-лимоннокислый $u=40$ В; 5-борнокислый $u=60$ В; 6-лимоннокислый $u=60$ В; 7-борнокислый $u=80$ В; 8-лимоннокислый $u=80$ В.

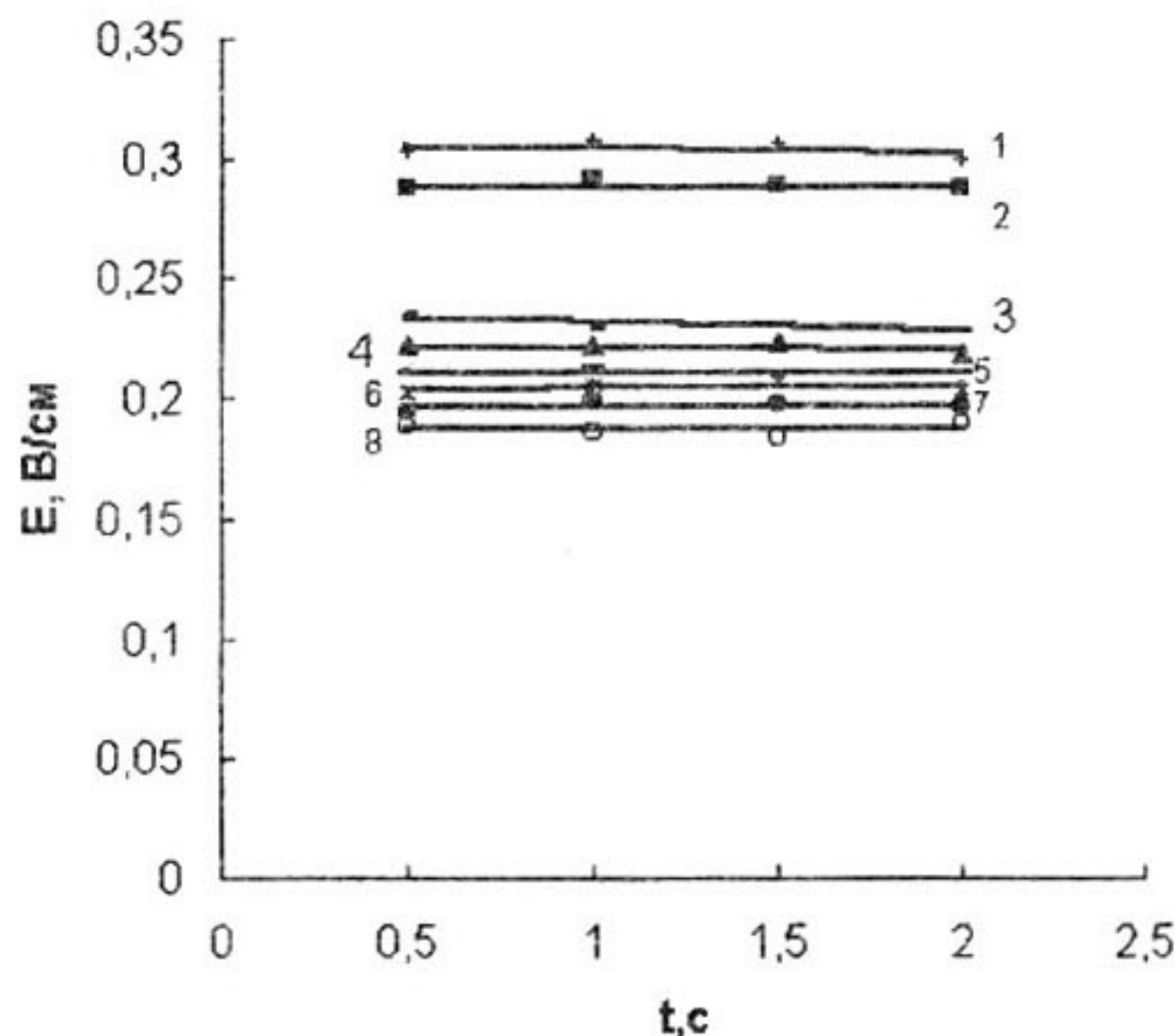


Рис. 6. Зависимость напряженности поля в оксиде от времени для разных электролитов: 1-лимоннокислый $u=20$ В; 2-борнокислый $u=20$ В; 3-лимоннокислый $u=40$ В; 4-борнокислый $u=40$ В; 5-лимоннокислый $u=60$ В; 6-борнокислый $u=60$ В; 7-лимоннокислый $u=80$ В; 8-борнокислый $u=80$ В.

заметного изменения его температуры и концентрации с течением времени. Во-вторых, сопротивления используемых электролитов разные: у лимоннокислого электролита оно несколько меньше. Для оценки напряженности поля E в процессе оксидирования по 2-му режиму строилась зависимость величины заряда $Q = \int j dt$ (рис. 5), по которой производилось вычисление $E(t)$. Как видно из рис. 6, напряженность остается постоянной величиной практически в течение всего процесса оксидирования. Это явно противоречит выражению (1), так как ток $j(t)$ убывает со временем (рис. 3).

Для устранения этого противоречия было выдвинуто предположение [3], что в данном случае имеет место изменение величины энергетического барьера на границе раздела металл-оксид. Изменение можно записать в виде:

$$W(t) = W_0 + mQ^n, \quad (4)$$

где $Q = \int j(t) dt$ - величина протекшего через оксид заряда.

Смысл соотношения (4) заключается в своего рода "эффекте заклинивания" решетки оксида мигрирующими ионами металла. Этим, кстати, можно объяснить наблюдаемую нестехиометричность оксида [1].

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ОСЦИЛЛОГРАФИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

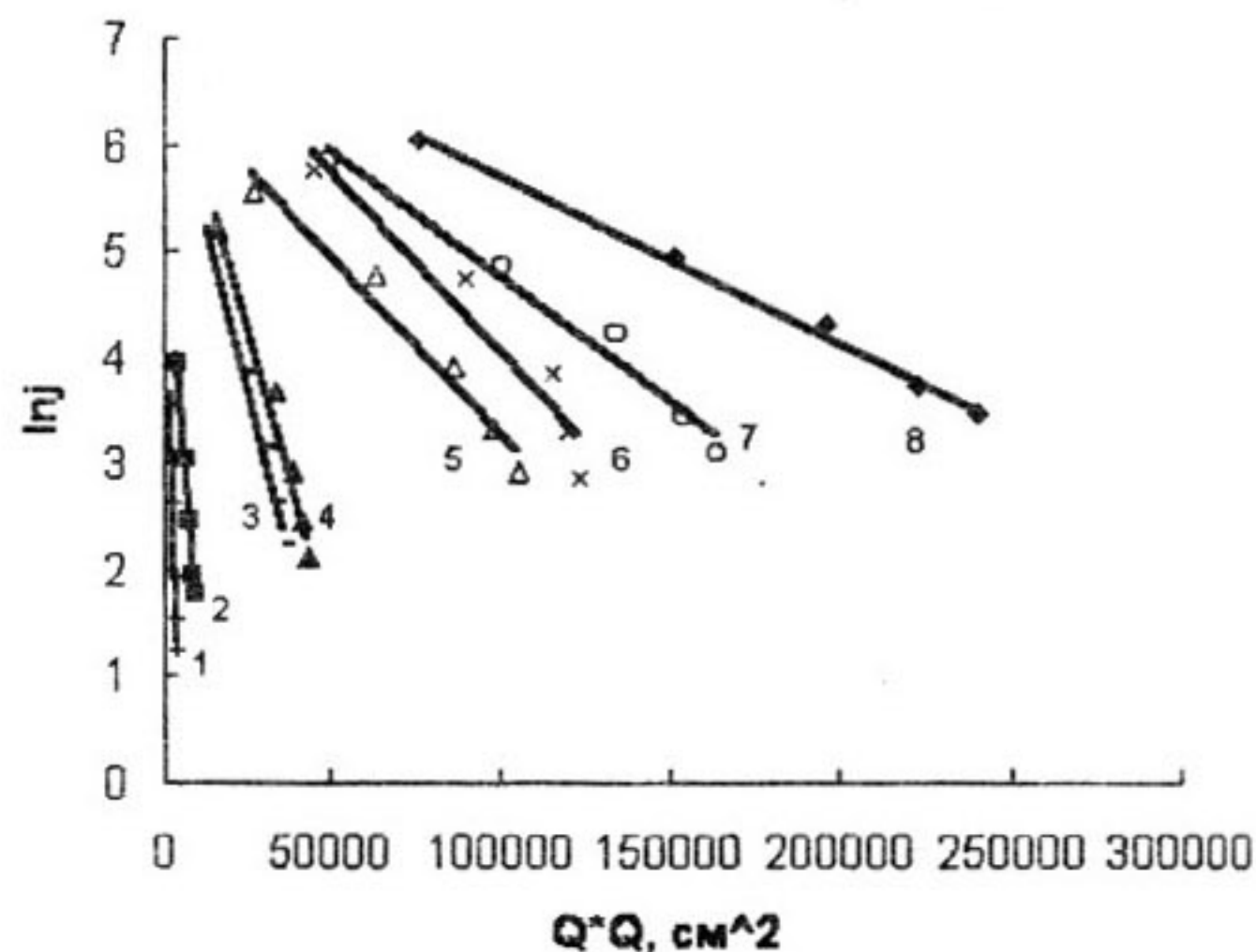


Рис. 7. Зависимость $\ln j(Q^2)$ для разных электролитов: 1-борнокислый $u=20$ В, 2-лимоннокислый $u=20$ В, 3-борнокислый $u=40$ В, 4-лимоннокислый $u=40$ В, 5-борнокислый $u=60$ В, 6-лимоннокислый $u=60$ В, 7-борнокислый $u=80$ В, 8-лимоннокислый $u=80$ В.

Объединив выражения (4) и (1), получаем:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{W_0 + mQ^n - qaE}{kT}\right). \quad (5)$$

Поскольку j_0 , W_0 , m, n, a, q -константы, то окончательно имеем:

$$\ln j = \text{const} \exp\left(-\frac{mQ^n}{kT}\right), \quad (6)$$

Из полученных экспериментальных данных видно: при $n=2$, что соответствует кулоновскому взаимодействию ионов, соотношение (6) достаточно хорошо выполняется, что подтверждается рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение методики синхронного осциллографирования позволяет эффективно провести анализ окисления, включая начальные стадии процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки // Л.О.Наука.1990. 200 с.
2. Чернышев В.В. Электронная техника. 1972. Сер. 5. Вып. 2(27). С. 95-99.
3. Чернышев В.В., Правоторов В.Г. Материаловедение. Физика и химия конденсированных сред. Ч.3. Воронеж. 1975. С. 115-123.