

ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИТ — ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2014 Э. С. Маркарян

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: seledkva@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.

Аннотация. В работе исследовалась динамика процесса роста пористого оксида алюминия при анодировании в водном растворе щавелевой кислоты. Кинетические зависимости, полученные в результате анодного процесса, чрезвычайно информативны с точки зрения построения общей теории порообразования в алюминии. Указывается на существование «точки бифуркации». Определено ее положение для оксидов, сформированных при разных значениях тока.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, кинетика роста, точка бифуркации.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современной технологии является создание упорядоченных массивов нанокристаллов различных материалов в нанопористых матрицах, поскольку подобные структуры наиболее эффективно могут быть использованы для целей интегральной микро- и наноэлектроники. Подходящей матрицей для их формирования является пористый анодный оксид алюминия.

Исследования оксидных пленок, образованных при анодной поляризации алюминия, проведенные ранее [1—3], показали их регулярную сотовую наноструктуру и установили основные закономерности их роста.

Получение диэлектрических пленок окислов металлов и полупроводников методом электрохимического анодного оксидирования в растворах электролитов представляет в настоящее время важнейшую составляющую современных технологий [4]. Это обусловлено как малоэнергетичностью затрат при синтезе вещества, так и возможностью воздействовать на свойства формируемых веществ, а также оперативно их контролировать.

В процессе исследования механизмов окисления алюминия было установлено, что образование этого оксида проходит строго определенным образом, а именно, происходит формирование шестигранных

призм, в центре которых находится пора [5]. Систематичность образования оксида алюминия дает нам возможность использовать теорию бифуркации для объяснения процессов образования оксидов. Она занимается изучением основных закономерностей негрубых систем с возможностью самоорганизации при изменении внешних параметров.

Высокая степень упорядоченности и маломасштабная размерность ячеек оксида представляет интерес не только с точки зрения практического применения, но и в значительной степени с целью возможности управления и контроля получаемых пленок, однако механизм и кинетика процесса их образования остаются не выясненными.

Выявленные трудности могут быть решены посредством реализации синергетического подхода [6]. Цель работы — изучение особенности динамики роста пористого оксида алюминия с позиций теории преобразования и развития бифуркаций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовались процессы анодного оксидирования алюминия чистоты 99.99%. Для исключения влияния зарядных токов рабочая поверхность бралась сравнительно небольшой. Образцы вырезались из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Суммарная площадь поверхности образца составляет 2 см².

Электрохимическое окисление проводилось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в водном растворе щавелевой кислоты на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке. На рис. 1 представлена хронопотенциограмма процесса анодного получения пористого оксида алюминия в растворе щавелевой кислоты для разных плотностей тока формовки.

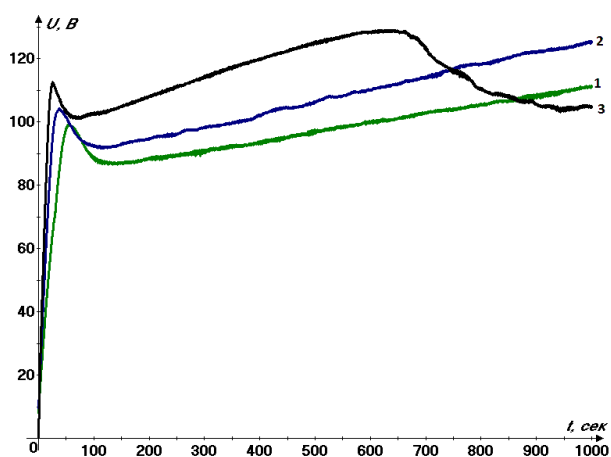


Рис. 1. Зависимость напряжения формовки оксида от времени при окислении в водном растворе щавелевой кислоты

При регистрации изменения потенциала во времени на электрохимической ячейке анодирования в условиях постоянства тока через нее первоначально наблюдается его линейный рост в соответствии с законами электролиза Фарадея. Зависимость напряжения $U(t)$ имеет вид типичный для процессов электрохимического окисления. Резкий рост напряжения на кривой обусловлен полным окислением алюминиевой фольги и образованием пористого анодного оксида алюминия.

Рост напряжения формирования оксида на входящих участках кривых связан с ростом оксида и повышением его нестехиометрии в сторону роста катионных вакансий относительно анионных.

Затем происходит характерный перегиб на кривой «потенциал — время». Максимуму кривых отвечает критическая концентрация катионных вакансий, возникающая в ходе массопереноса, при котором они образуют скопления переходящие в зародыши пор.

Снижение напряжения формирования свидетельствует об уменьшении катионных вакансий.

Напряжение стабилизируется, когда система приходит в стационарное состояние.

Из графика зависимости скорости роста пленки от тока формовки (рис. 2) можно судить о скорости изменения потенциала оксида (скорости роста пленки). С увеличением плотности тока пленка растет быстрее.

Полученные данные показывают, что при анодном окислении происходит растворение образующегося оксида, причем не только в период стационарного роста, но и спустя десятые доли секунды после начала процесса. Это растворение надо рассматривать как электрохимический процесс, причем появление Al^{3+} в электролите обуславливается, вероятно, как растворением образующегося оксида Al_2O_3 , так и непосредственной инжекцией Al^{3+} сквозь барьерную пленку в электролит [7].

Тогда ток, протекающий через систему, содержит три составляющих:

$$j_{\text{полн.}} = j_{\text{ион.}} + j_{\text{эл.}} + j_{\text{раств.}}$$

причем

$$j_{\text{раств.}} = j_{Al^{3+}} + j_{\text{разл.}}$$

где ток $j_{Al^{3+}}$ характеризует поток катионов Al^{3+} , проходящих через оксид прямо в раствор, а $j_{\text{разл.}}$ определяется ионами, образовавшимися при разложении оксида.

При формовке в щавелевой кислоте ток растворения составляет 0.3—0.4 $j_{\text{полн.}}$.

В результате протекания тока растворения зависимости напряжения (потенциала оксида) от времени имеет нелинейный характер. В тот момент, когда напряжение выходит на пологий участок, скорость растворения становится равной скорости образования оксида. При этом происходит образование оксидной пленки [8].

При повышении плотности анодного тока скорость возрастает.

Объяснить появление характерной точки перегиба наличием локального максимума невозможно, так как экспериментальные данные показывают, что именно в этот момент происходит зарождение регулярных микропор.

Вполне логично предположить, что здесь имеет место «смена режима», а, возможно, и механизма формирования оксида.

Т. о. данная точка на хронопотенциограмме может быть охарактеризована как «точка бифуркации», а соответствующее этому значение напряжение — потенциалом бифуркации.

Представляет интерес определение зависимости этого параметра от таких факторов как состав и концентрация электролита, его температура

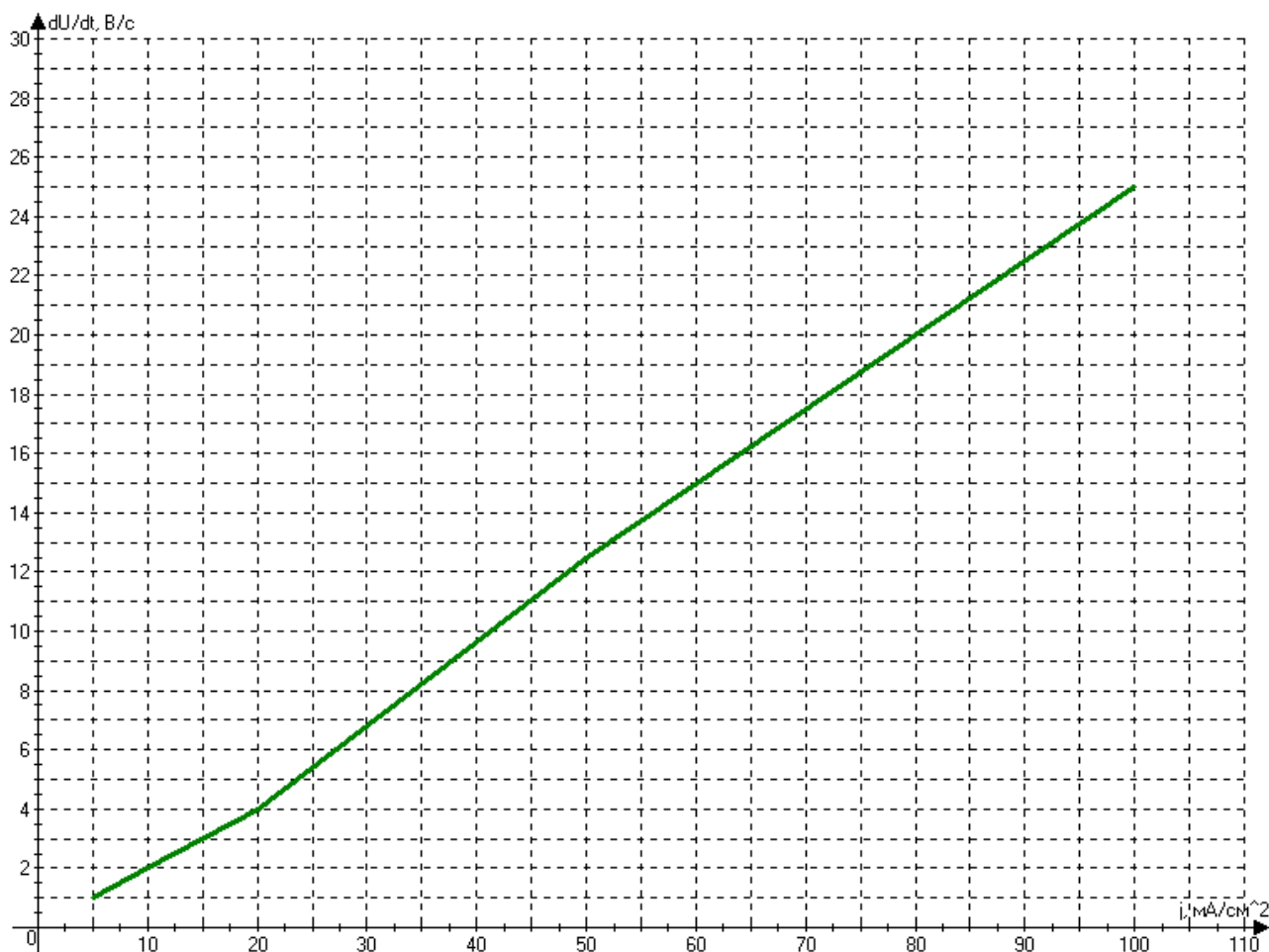


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки от плотности тока формовки при оксидировании в 20% растворе щавелевой кислоты

и т. д., т. к. именно этим задается исходный режим и строение оксидной пленки.

В процессе анодирования в структуре оксида имеют место флуктуации значения напряженности электрического поля, что вызывает локальное электрохимическое растворение оксида и зарождение пор, в донной части которых образуется барьерный слой плотного оксида. Процесс дальнейшего окисления и растворения оксида протекает в донной части пор за счет взаимного проникновения ионов сквозь барьерный слой, химического окисления и растворения [9].

Установлено, что основную роль в зарождении диссипативных структур играет состав электролита. Вместе с тем, вклад электрических режимов в количественные параметры ячеек (размер, геометрия) является значительными.

При получении оксида алюминия в растворе щавелевой кислоты с ростом плотности тока анодирования амплитуда напряжения в точке бифур-

кации увеличиваются почти в 1.5 раза. При фиксированной плотности тока через ячейку с увеличением температуры с 20 °С до 26 °С происходит снижение напряжения бифуркации в 4 раза.

Время достижения точек бифуркаций для разных плотностей тока разное. Так, при формировании оксидной пленки в щавелевом электролите при изменении плотности тока анодирования с 10 mA/cm² до 20 mA/cm² время появления точки снижается практически в 2 раза.

Анализ электронно-микроскопических снимков (рис. 3) полученных пленок показывает, что геометрия и размеры диссипативных ячеек, из которых оксид состоит, целиком определяется плотностью тока [10] и, в конечном счете, напряжением бифуркации, при котором протекает процесс.

Процесс анодирования алюминия с получением пористой структуры далек от равновесия и достаточно сложен. Кинетика роста анодного оксида описывается экспоненциально-линейной зависи-

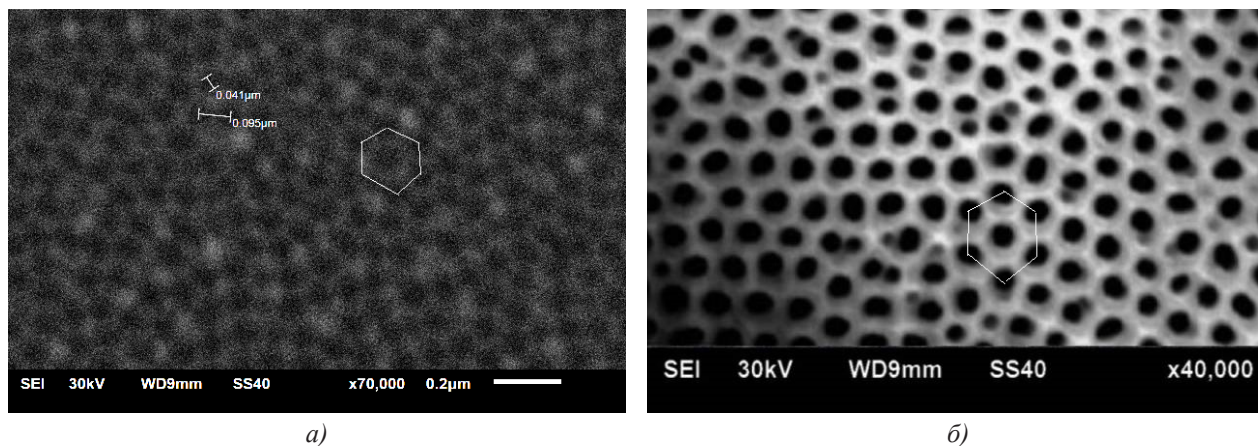


Рис. 3. Микрофотография структуры пористого оксида алюминия, полученного путем анодирования в водном растворе щавелевой кислоты при плотностях тока: а) 15 mA/cm^2 ; б) 20 mA/cm^2

мостью, на которой достаточно явно заметна точка бифуркации.

Смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, расположение которой зависит от температуры, процесса и геометрии образца.

ВЫВОДЫ

– Воздействие формирующего электролита на полученные анодные оксиды алюминия не может быть объяснено только химическим взаимодействием. Состав электролита существенно влияет на процесс роста оксидной пленки: при анодировании в водном растворе щавелевой кислоты происходит растворение образующегося оксида, причем не только в период стационарного роста, но и в период роста барьерного оксида.

– При повышении плотности анодного тока скорость растворения возрастает. В результате протекания тока растворения зависимость $j_{\text{окс}}(t)$ имеет нелинейный характер, напряженность поля при анодировании в гальваностатическом режиме изменяется.

– Переход от формирования анодных оксидов барьерного типа к пористым можно рассматривать как бифуркационный процесс, определяемый условиями анодирования. При достижении потенциалом образца так называемой точки перегиба — эта точка является не просто экстремумом, а точкой бифуркации.

– При увеличении плотности тока в ячейке происходит увеличение формовочного напряжения, а как следствие, и напряжения в точке бифуркации. Время наступления бифуркации уменьшается при увеличении тока формовки пористого анодного оксида на алюминии. То есть, при увеличении

плотности тока в ячейке время, необходимое для создания барьерного слоя, уменьшается.

Необходимо подчеркнуть, что требуются дальнейшие, более детальные исследования изложенной выше проблемы, в частности исследование характера и вида бифуркаций и перехода из одного режима анодирования в другой для данной системы при изменении параметров анодирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller F., Hunter H., Robinson D. // J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. № 9. P. 411.
2. Hunter M. S., Fowle H. // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. № 9. P. 481.
3. Томашов Н. Д., Заливалов Ф. П. Сб. Коррозия металлов и сплавов М.: Metallurgizdat, 1963. С. 194.
4. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
5. Кауль А. Р. Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов. Ч. 2. М.: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 2008. 212 с.
6. Батаронов И. Л., Гусев А. П., Литвинов Ю. В., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 118—126.
7. Сурганов В. Ф. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 125—126.
8. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I., Rzhhevskii A. M., Paterson R. // J. Membrane Sci. 1995. V. 98. P. 131—142.
9. Первухин О. К. Колебательные реакции: методическое пособие. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2010. 45 с.
10. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И. и др. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Учебное пособие. М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. 125 с.

Маркарян Эльвира Сергеевна — аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1348099, e-mail: seledkva@mail.ru

Markaryan Elvira S. — postgraduate student of General Physics Chair, Voronezh State University; tel.: (908) 1348099, e-mail: seledkva@mail.ru