

Об особенностях роста наноструктурированных анодных оксидов в процессе их формирования в растворе серной кислоты

Маркарян Э.С.

seledkva@mail.ru

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006, Воронеж

В работе исследовалась кинетика процесса роста пористого оксида алюминия при анодировании в водном растворе серной 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.

On the specifics of growth nanostructured anodic oxides during their formation in the sulfuric acid solution

E.S. Markaryan

Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394006, Voronezh

In this paper we investigated growth kinetics of porous alumina by anodization in an aqueous sulfuric acid solution. Kinetic curves obtained by the anodic process is extremely informative in terms of a general theory of cavitation in aluminum. Points to the existence of a «bifurcation point.» Defined its position oxides molded at different currents.

Keywords: anodic aluminum oxide growth kinetics, point of bifurcation.

1. 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 нанoeлектроники. 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 малознергетичностью 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 ок-

сида проходит строго определенным образом, а именно происходит формирование шестигранных призм, в центре которых находится пора. 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.

2. Методика эксперимента

В работе исследовались процессы анодного оксидирования алюминия чистоты 99,99 %. Для исключения влияния зарядных токов, рабочая поверхность бралась сравнительно небольшой. Образцы размером 1x1 см

вырезались из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Суммарная площадь поверхности образца составляет 2 см². Образец имеет сложную форму для удобного крепления к штативу. В электролит погружается квадратная часть.

Перед процессом формовки каждый образец тщательно промывался в дистиллированной воде, затем в бензине, затем снова в дистиллированной воде.

Электрохимическое оксидирование проводилось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в растворе серной кислоты на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке.

3. Обсуждение результатов

На рис.1 представлены кривые зависимости потенциала от продолжительности времени анодного окисления в серной кислоте.

В гальваностатическом режиме непосредственно исследовались зависимости напряжения от времени формовки анодного оксида в серной кислоте.

Зависимости $U(t)$ имеют вид типичный для процессов электрохимического окисления. Резкий рост напряжения на кривой обусловлен полным окислением алюминиевой фольги и образованием пористого анодного оксида алюминия.

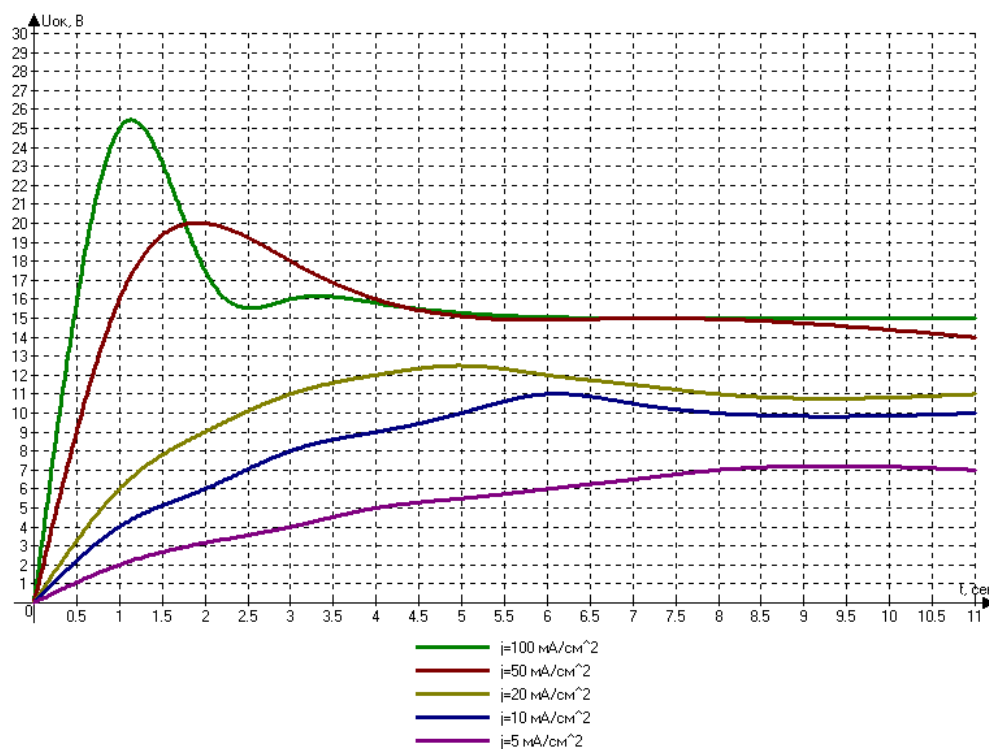


Рис. 1. Зависимость потенциала оксида от времени формовки при оксидировании в 20% растворе серной кислоты.

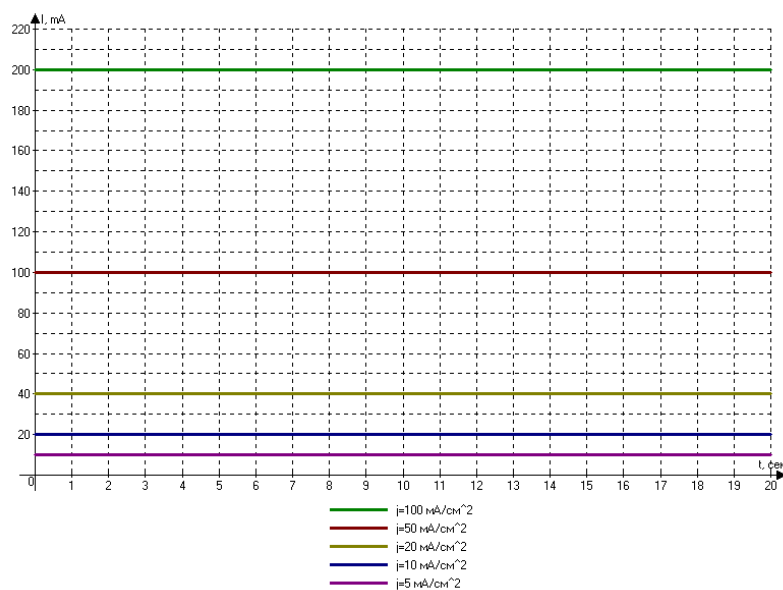


Рис. 2. Совмещенные во времени осциллограммы силы тока формовки при оксидировании в 20% растворе серной кислоты.

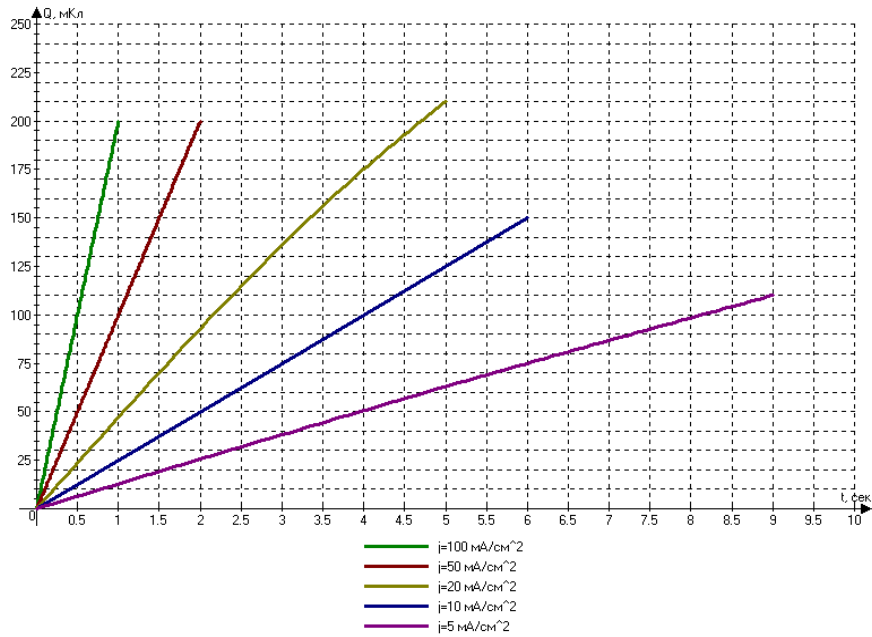


Рис. 3. Количество электричества, протекающего через электролитическую ячейку при оксидировании в 20% растворе серной кислоты.

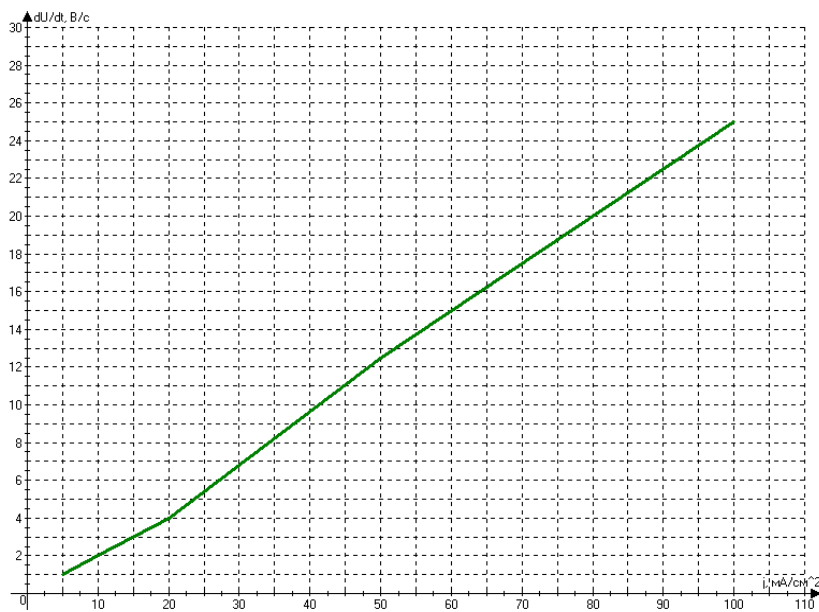


Рис. 4. Зависимость скорости роста пленки от плотности тока формовки при оксидировании в 20% растворе серной кислоты.

Производился расчет количества электричества, протекающего через электролитическую ячейку за время образования барьерной части оксида (рис.3) методом численного интегрирования кривых тока (рис.1, 2).

По графику 4 можно судить о скорости изменения потенциала оксида (скорости роста пленки) с увеличением плотности тока пленка растет быстрее.

Из экспериментальных кривых видно, что напряженность поля в оксиде в течение десятых долей секунды не изменяется, а далее наблюдается уменьшение ее величины. Полученные данные показывают, что при анодном оксидировании происходит растворение образующегося оксида, причем не только в период стационарного роста, но и спустя десятки доли секунды после начала процес-

са. 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 эжекцией Al^{3+} сквозь барьерную пленку в электролит [33].

Тогда ток, протекающий через систему, содержит три составляющих:

$j_{полн.} = j_{ион.} + j_{эл.} + j_{раств.}$, причем $j_{раств.} = j_{Al^{3+}} + j_{разл.}$, где ток $j_{Al^{3+}}$ характеризует поток катионов Al^{3+} , проходящих через оксид прямо в раствор, а $j_{разл.}$ определяется ионами, образовавшимися при разложении оксида.

При формовке в серной кислоте ток растворения составляет $(0.3-0.4 j_{полн.})$. В результате протекания тока растворения зависимость 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.

При повышении плотности анодного тока скорость возрастает.

На основании полученных кинетических зависимостей процесса роста анодных оксидов на алюминии можно сделать следующий вывод.

На кривых изменения напряжения формовки оксидов во времени в процессе анодирования алюминия (рис.1) для всех режимов имеют одни и те же особенности.

1. Быстрый рост напряжения формовки образца в течение первых секунд, который происходит вследствие образования сплошной (барьерной) пленки.

2. Некоторое снижение напряжения формовки оксида, свидетельствующее о формировании пористой структуры, и одновременное утолщение пористого слоя пленки. Зарождение и рост пор приводит к тому, что сопротивление оксида несколько уменьшается и наблюдается снижение напряжения формовки оксида.

3. На последнем участке напряжение формовки оксида практически не меняется, т.к. толщина тонкого барьерного слоя во времени сохраняется практически постоянной, а утолщение пористого слоя оксидной пленки вследствие высокой электропроводности серной кислоты в порах пленки мало влияет на увеличение сопротивления пленки в целом.

Величина скачка напряжения существенно зависит от плотности тока, т.е. чем выше плотность тока, при которой протекает процесс оксидирования, тем большей толщины будет барьерный слой оксидной пленки.

На начальном этапе экспериментальных зависимостей роста напряжения от времени анодного окисления в гальваностатическом режиме наблюдается отклонение от линейности. График зависимости состоит из двух участков с различными углами наклона. Экспериментальные зависимости спрямляются при перемешивании раствора. Данную закономерность можно объяснить наличием заряда на границе раздела окисел – электролит [4].

На экспериментальных зависимостях временного поведения напряжения в цепи $U(t)$ (рис.1) во всех случаях наблюдается характерный перегиб, соответствующий переходу от формирования оксидной пленки барьерного типа к пористой.

В точке перехода поведение системы металл-оксид-электролит-катод отличается повышенной неустойчивостью.

Отметим, что зависимостям $U(t)$ для каждого соответствует образование достаточно равномерной и однородной структуры пор, причем образование пористой структуры вполне управляемо посредством выбора тока формовки [2].

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 значению напряжение - потенциалом бифуркации.

Представляет интерес определение зависимости этого параметра от таких факторов как состав и концентрация электролита, его температура и т.д., так как именно этим задается исходный режим и строение оксидной пленки.

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.

Время достижения точек бифуркаций для разных плотностей тока разное.

4. Заключение

Процесс анодирования алюминия с получением пористой структуры далек от равновесия и достаточно сложен.

Кинетика роста анодного оксида описывается экспоненциально-линейной зависимостью, на которой достаточно явно заметна точка бифуркации.

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

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.

Литература

1. F. Keller, H. Hunter, D. Robinson. J. Electrochem. Soc. **100**(9), 411 (1953).
2. M.S. Hunter, H. Fowle. J. Electrochem. Soc. **101**(9), 481 (1954).
3. N.D. Tomashov, F.P. Zalivalov. Sb. Korroziya metallov i splavov. Metallurgia. (1963) 194 p. [Н.Д. Томашов, Ф.П. Заливалов. Сб. Коррозия металлов и сплавов М.: Металлургиздат. 1963. 194 с.]
4. L. Ung. Anodnie oxidnie plenki. Energia. (1967) 232 p. [Л. Юнг. Анодные оксидные пленки. Л.:Энергия. 1967. 232 с.]