

Приложение основ теории саморганизации при анализе процессов упорядочения при формировании анодных оксидов на алюминии

Э. С. Маркарян

seledkva@mail.ru

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

Проведен анализ процессов упорядочения при формировании анодных оксидов на алюминии на основе теории самоорганизации. Пористый анодный оксид алюминия рассматривается как открытая система, значительно удаленная от термодинамического равновесия. Доказано, что автоциркуляция раствора электролита в процессе анодирования имеет конвективную природу. Сделан вывод, что при образовании структур в анодном оксиде наблюдается наличие ячеек Бенара. Показано, что повышение напряжения от докритического значения до сверхкритического изменяет устойчивость системы и порождает направленно протекающий макроскопический процесс приближения к стационарному состоянию. Происходит смена характера роста в критической точке при превышении порогового значения.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, кинетика роста, точка бифуркации, ячейка Бенара

The application of the theory of self-organization in the analysis of ordering processes in the formation of the anodic oxide on aluminum

E. S. Markaryan

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

The processes of ordering the formation of anodic oxide on aluminum based on the theory of self-organization. Porous anodic alumina is considered as an open system, far away from the thermodynamic equilibrium. Proved that avtotsirkulyatsiya electrolyte solution in the anodizing process is convective nature. Concluded that the formation of structures in the presence of anodic observed Benard cells. Shown to increase the voltage from subcritical to supercritical values alters stability of the system and generates directionally flowing macroscopic process of approaching a steady state. There is a change of growth patterns at the critical point when the threshold is exceeded.

Keywords: anodic aluminum oxide growth kinetics, the point of bifurcation, Benard cell

1. Введение

В последние десятилетия исследования анодных оксидов занимают одно из центральных мест в физике. Это обусловлено возрастающей практической значимостью данных материалов. Однако, интерпретация процессов, происходящих как при формировании, так и при дальнейшей эволюции этих сред, базируется на накоплении экспериментальных данных. В большинстве случаев лишь на их основе делаются попытки создания физических моделей для объяснения этих результатов. Но растущее разнообразие материалов этого класса приводит к необходимости искать общий подход при изучении

процессов их роста и взаимосвязи между химическим составом, их структурой и свойствами.

Несмотря на важность изучения процессов образования систем ряд фундаментальных вопросов этих проблем остается до сих пор нерешенным. Пока нет строгого ответа на такие принципиальные вопросы, как механизм структурообразования новой фазы и рост пленок.

Это объясняется, с одной стороны, многостадийностью и многофакторностью рассматриваемых явлений, а с другой — тем, что при изучении этих явлений акцентируется определенный аспект проблемы в соответствии с конкретными целями и не ставится при этом задача установления общих закономерностей образования

нано- и микроскопических систем. Отсюда существование различных гипотез, концепций и теорий, позволяющих объяснить тот или иной аспект проблемы [1].

Изучение закономерности процессов структурообразования позволяет создать теоретические основы получения различных наноструктурных материалов с заданными свойствами. Функциональные свойства наноструктурных материалов, в свою очередь, зависят от их дисперсности, природы поверхности, межфазных взаимодействий, условий структурообразования и др.

2. Методика эксперимента

В работе анализировались процессы анодного оксидирования алюминия чистоты 99,99%. Рабочая поверхность бралась сравнительно небольшой. Образцы вырезались из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм.

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 ортофосфорной кислоты на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке.

Были сняты микрофотографии поверхности образцов на микроскопе SEM JEOL-6510.

3. Обсуждение результатов

В настоящее время в качестве фундаментальных проблем наноиндустрии можно выделить исследование неравновесных процессов и упорядочения в наноструктурных материалах.

Многочисленные факты самоорганизации при росте кристаллов в условиях, значительно отклоняющихся от равновесия [2], не вмещаются в рамки классических теорий и могут найти теоретические решения только при рассмотрении их с позиций теории возникновения диссипативных структур [3].

Независимо от метода получения формирование слоев и пленок идет в термодинамически неравновесных условиях. В этом случае большую роль играют процессы доставки материала на поверхность подложки, адсорбция осаждаемых атомов, поверхностная диффузия и десорбция, флуктуационные образования центров новой фазы и, наконец, рост этих центров с образованием в начале островкового слоя и последующего слияния островков в сплошной слой.

Образование организованных диссипативных структур оказывается возможным только тогда, когда происходит довольно интенсивный приток внешней энергии. Диссипативные структуры являются следствием эволюции системы в сильно неравновесных условиях, этот процесс называется диссипативной самоорганизацией. В данном случае движущей силой организации системы является стремление к увеличению энтропии.

С точки зрения нелинейной термодинамики и теории

возникновения диссипативных структур, растущий оксид можно рассматривать как термодинамически открытую систему. Соответственно оксид, в процессе образования может обмениваться веществом и (или) энергией с окружающей средой. Когда отклонение от равновесия превысит критическое значение, а микроскопические процессы образования и роста новой фазы, в силу наличия особых связей, обусловленных нелинейностью системы, начнут происходить кооперативно (согласованно), на поверхности оксида станет возможным формирование нового динамического состояния — диссипативной структуры.

Диссипативная самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных структур на более высоком иерархическом уровне, чем уровень организации исходной системы. Такие наблюдения оказываются верны для всех типов диссипативных структур.

Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в точке бифуркации, а, следовательно, предполагает случайность морфологии возникающих структур. При этом основным признаком процессов диссипативной самоорганизации является кооперативное поведение системы на микроуровне. Диссипативная система может образовать упорядоченные структуры, вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от состояния равновесия. Необходимым условием проявления процессов самоорганизации является наличие нескольких (как минимум двух) противоположенных градиентных полей одной размерности, формирующих минимум энергии как функцию расстояния (или времени) в процессах пространственной (или временной) самоорганизации. Причем чем более выраженным является минимум энергии, тем большую степень упорядочения будут проявлять организованные структуры.

Пористый анодный оксид алюминия можно рассматривать как открытую систему, значительно удаленную от термодинамического равновесия. Благодаря, нелинейному характеру процессов и наличию приэлектродных слоев в анодной системе проявляется множество неустойчивых состояний и происходит самоорганизация разнообразных диссипативных структур. Эти процессы определяются некоторыми критическими значениями управляющих параметров, зависящими от свойств среды [4].

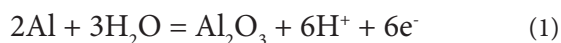
Рассмотрение различных самоорганизованных систем показывает, что в образовании любой структуры задействовано как минимум две градиентные силы. При этом размерность периодической структуры коррелирует с размерностью градиентных полей. Так, формирование анодного оксида алюминия обусловлено наличием градиентными силами притяжения: Градиент концентрации ионов в растворе, минимизация механических напряжений в пленке, химический потенциал растворения, градиент: $c(x)$, $\sigma_{\text{мех}}$; и отталкивания: Разность потенциалов, градиент: U [5].

Следует отметить, что во всех, когда-либо предлагаемых теориях формирования пористых анодных оксидных пленок на алюминии, наиболее слабым местом является объяснение причин, приводящих к регулярно-

му расположению пор. В последние годы появился ряд работ, в которых обсуждаются механизмы саморегуляции на стадии стационарного роста пор, а также возможность формирования малодефектной регулярной пористой структуры (названной самоупорядоченной или самоорганизованной) в электролитах на основе серной и щавелевой кислот в процессе длительного анодирования при избранных потенциалах [6—9]. Очевидно, что тщательный подбор условий анодирования уменьшает число дефектов в регулярном расположении пор, в особенности со стороны границы металл/пленка. Но во всех случаях происходит саморегуляция пористой структуры, в которой присутствуют дефекты в большей или меньшей степени. Механизм же такой саморегуляции в настоящее время остается самым неясным моментом в теории формирования пористых анодных оксидных пленок на алюминии.

Все это позволяет утверждать, что теория формирования пористых анодных пленок на алюминии далека от завершения.

Механизм пористого оксидирования до настоящего времени точно не установлен, однако, большинство ученых придерживается мнения, что основой образования как пористого, так и беспористого оксидирования алюминия является реакция взаимодействия алюминия с чистой водой, протекающая в сильных полях [3]:



При этом многие исследователи считают, что механизм образования обоих типов пленок одинаков, а пористые анодные оксидные пленки образуются только в особых случаях.

Одновременно с развитием физических представлений о самоорганизации оксида алюминия рядом исследователей предложены теоретические модели анодного процесса. Однако в большинстве случаев предложенные математические и физико-химические модели не позволяют комплексно описать три случая анодного окисления металлов (формирование плотного оксида, пористого оксида и процесс анодной полировки), и обеспечить возможность исследования характера зарождения пор, начальной стадии роста, а также эволюцию во времени геометрических размеров пор в анодных оксидах металлов.

После того как в процессе анодирования сформирован барьерный слой, на его наружной стороне, если электролит обладает достаточной растворяющей способностью, начинает формироваться пористая структура. Механизм роста пор до сих пор является предметом дискуссий, однако, по мнению большинства ученых ее образование происходит за счет следующей причинно-следственной цепочки: локальное растворение барьерного слоя — повышение величины тока — увеличение температуры — повышение скорости растворения. Это взаимодействие влияний и приводит к образованию пор. В ходе своего роста анодные ячейки, включающие сами поры и окружающий ее оксид алюминия, образуют шестигранную структуру, которая, по-видимому, обеспечивает выполнение какого-то принципа минимальности энергии. То, что форма ячеек анодного покрытия имеет чисто энерге-

тическое происхождение, говорит и то, что ее структура не зависит от типа электролита.

Рассмотрим электролитическую ячейку, через которую течет ток в состоянии текущего равновесия. После включения напряжения ток возрастает, пока не достигнет высокой когерентности движения ионов электролита и атомов растущей пленки, высокой степени упорядоченности и низкой энтропии. Исходя из того, что одновременно с ростом толщины пленки с той же скоростью увеличивается и глубина пор, т.е. оставшийся нерастворенным барьерный слой постепенно переходит в стенки пор. Начальный промежуток времени роста сопровождается образованием тонкой непористой пленки алюминия, после чего в оксиде зарождаются поры за счет внутренних напряжений, при этом толщина барьерного слоя незначительно снижается, и затем толщина барьерного слоя стабилизируется, а глубина пор увеличивается пропорционально току анодирования, идет процесс самоорганизации. Данный процесс носит анизотропный характер, т.е. пора медленно ограничивается травящими гранями. В слое, облегающем кристалл, благодаря уменьшению его плотности относительно окружения и выделения скрытой теплоты создается подъемная сила. Облегченный нагретый раствор из слоя стремится вверх, замещаясь более холодным и концентрированным раствором. Автоциркуляция раствора электролита известна в практике выращивания кристаллов и имеет конвективную природу [2,4]. Подобные конвективные течения при сверхкритической разности потенциалов в слое могут привести, например, к образованию на нем правильных шестиугольных ячеек, так называемых ячеек Бенара [10]. Ячейки Бенара являются классическим примером возникновения структуры из полностью хаотической фазы. Типичный вид структуры ячеек Бенара показан на рис.1.

Поверхность растущей пленки является наиболее чувствительным индикатором реального состава и микроморфологии среды. Поры в анодном оксиде растут параллельно друг другу и растут в направлении перпендикулярном поверхности. Рост пористого оксида алюминия можно представить как последовательное продвижение границы раздела в глубь подложки. Микрофотография пористого анодного оксида алюминия,

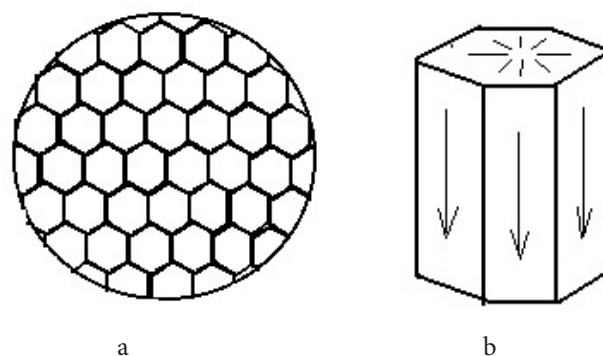


Рис. 1. Ячейки Бенара: (а) - общий вид структуры; (б) - отдельная ячейка.

Fig. 1. Benard cells: (a) - a general view of the structure (b) - a single cell.

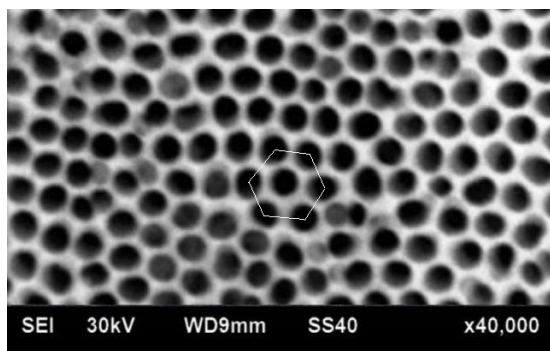


Рис. 2. Микрофотография структуры пористого оксида алюминия, полученного путем анодирования в водном растворе ортофосфорной кислоты.

Fig. 2. Photomicrograph of alumina porous structure obtained by anodizing in an aqueous solution of orthophosphoric acid.

сделанная с помощью растрового электронного микроскопа, демонстрирует самоорганизованную микроструктуру.

Основным градиентом, определяющим структуру этой системы, является градиент U , уменьшение которого ведет к уменьшению размера ячейки. Противонаправленные потоки создаются градиентами концентрации ионов в растворе, механических напряжений и химического потенциала растворения (в зависимости от локальной температуры среды), что под действием силы тяжести удерживает систему в целом в состоянии метастабильного равновесия. Управлять размером ячейки возможно с помощью внешнего градиентного поля. Если внешнее поле противонаправлено градиенту U размер ячейки будет расти с увеличением модуля поля, тогда как в случае сонаправленности градиентов увеличение поля будет приводить к уменьшению размера ячейки.

Кроме автоциркуляции, при образовании зародышей на поверхности металла подложки большую роль играют процессы взаимодействия массопереноса ионов в электролите и изменения распределения электрического поля. В результате этого зародыши распределяются на поверхности на определенном расстоянии друг от друга [4]. При достаточно высоком перенапряжении расстояние между зародышами приближается к их радиусу. В стационарном случае система (сообщество кристаллов как целое, единое, органически связанное со структурой среды, из которой оно растет) отдает энтропии столько, сколько производится внутри системы. При этом поверхность растущей пленки принимает такую форму, при которой полный поток энтропии, выходящей из нее, максимален [11,12].

4. Заключение

Можно сделать вывод, что образование структур в жидкости и в анодном оксиде формально описывается весьма сходным образом. И при нагреве жидкости и при образовании анодных оксидов наблюдается наличие ячеек Бенара. На первый взгляд это кажется чрезвычайно удивительным. Аналогия связана с наличием тех же самых

типов бифуркации в соответствующих динамических уравнениях. Переход от докритического к сверхкритическому поведению в ячейках Бенара и в процессе образования нанопористых анодных оксидов весьма напоминает термодинамические фазовые переходы. На этом основании переходы в неравновесных системах называют также кинетическими фазовыми переходами [13,14].

Здесь, так же как и при фазовых переходах, скачкообразно возникают новые структуры с другими свойствами симметрии.

Повышение напряжения от докритического значения до сверхкритического изменяет устойчивость системы и порождает направленно протекающий макроскопический процесс приближения к стационарному состоянию. При превышении порогового значения характер роста качественно меняется. Точка, в которой происходит изменение характера роста, называется критической или точкой бифуркации.

Литература/References

1. S.P. Vikhrov. In: Nanomaterialy. Ryazan. (2009) p. 3—5 (in Russian) [С.П. Вихров In: Наноматериалы. Рязань (2009) с. 3—5.]
2. I.N. Frantsevicha. Kiev. Naukova Dumka. 1977. 259 p. (in Russian) [И.Н. Францевича. Киев. Наукова Думка. 1977. 259 с.]
3. I.L. Bataronov, A.P. Gusev, Yu.V. Litvinov, Ye.L. Kharchenko, Yu.N. Shalimov. Alternativnaya energetika i ekologiya. **11**, 118—126 (2007). (in Russian) [И.Л. Батаронов, А.П. Гусев, Ю.В. Литвинов, Е.Л. Харченко, Ю.Н. Шалимов. Альтернативная энергетика и экология. **11**, 118—126 (2007).]
4. V.F. Khenli. Anodnoe oksidirovanie alyuminiya i ego splavov. M. Metallurgiya. (1986) 152 p. (in Russian) [В.Ф. Хенли. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. М. Металлургия. (1986) 152 с.]
5. A. Vest. Khimiya tverdogo tela. Moskva. Mir. (1988) 150 p. (in Russian) [А. Вест. Химия твердого тела. Москва. Мир. (1988) 150 с.]
6. V.V. Chernyshev, V.I. Kukuev, L.N. Korablin. Kondensirovannnye sredy i mezhfaznye granitsy. **7**, (2) 200—203 (2005). (in Russian) [В.В. Чернышев, В.И. Кукуев, Л.Н. Кораблин. Конденсированные среды и межфазные границы. **7**, (2) 200—203 (2005).]
7. V.V. Chernyshev, A.V. Chernyshev, A.Ye. Gridnev, S.V. Zaytsev. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika. **2**, 13—15 (2009). (in Russian) [В.В. Чернышев, А.В. Чернышев, А.Е. Гриднев, С.В. Зайцев. Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. **2**, 13—15 (2009).]
8. A.I. Vorobeva, Ye.A. Utkina. Mikroelektronika. **34** (3), 181—189 (2005). (in Russian) [А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. Микроэлектроника. **34** (3), 181—189 (2005).]
9. A.I. Vorobeva, Ye.A. Utkina, A.A. Khodin. Mikroelektronika. **36** (6), 437—445 (2007). (in Russian)

- Russian) [И. И. Воробьева, Е. А. Уткина, А. А. Ходин. Микроэлектроника. **36** (6), 437—445 (2007).]
10. I. Prigozhin. *Ot sushchestvuyushchego k voznikayushchemu.* M. Nauka. (1985) 327 p. (in Russian) [И. Пригожин. *От существующего к возникающему.* М. Наука. (1985) 327 с.]
11. V.V. Chernyshev. *Fizika i tekhnologiya materialov elektronnoy tekhniki. Mezhvuzovskiy sb. nauch. Trudov. Voronezh.* (1992) 73—77 p. (in Russian) [В. В. Чернышев. *Физика и технология материалов электронной техники. Межвузовский сб. науч. трудов. Воронеж.* (1992) 73—77с.]
12. Голубев А. И. *Anodnoe okislenie alyuminievykh splavov.* M. AN SSSR. (1961) 200 p. (in Russian) [А. И. Голубев. *Анодное окисление алюминиевых сплавов.* М. Изд-во АН СССР. (1961) 200 с.]
13. V. Ebeling. *Obazovanie struktur pri neobra-timyykh protsessakh. Vvedenie v teoriyu dissipativ-nykh struktur.* M. Mir. (2004) 256 p. (in Russian) [В. Эбелинг. *Обазование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур.* М. Мир. (2004) 256 с.]
14. P. Haken. *Introduction to synergetics.* Berlin. (1977) 230 p.