

ВЛИЯНИЕ “ЕСТЕСТВЕННОГО” ОКСИДА НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В.В. Чернышев, А.М. Ховив, Ю.С. Шрамченко

Описывается методика расчета напряженности электрического поля в анодном оксиде алюминия в процессе его роста. Предложено уравнение, учитывающее влияние “естественного” оксидного слоя, на формирование анодной оксидной пленки. Рассчитаны его параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Анодный оксид алюминия так называемого “барьерного” типа в настоящее время привлекает все возрастающее внимание с целью его применения в современных технологиях [1]. Данное обстоятельство обусловлено, прежде всего, тем, что способы его получения, основанные на электрохимическом окислении, позволяют получить очень тонкие нанослои, которые легко контролируются путем регистрации электрических параметров процесса.

Получаемые при этом пленки характеризуются высокими электрофизическими показателями: напряжением пробоя, диэлектрической проницаемостью, теплофизическими и оптическими параметрами и т.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [2] предложена и проанализирована методика получения анодных оксидных пленок на алюминии в условиях гальвано- и потенциостатического режима с синхронной регистрацией потенциала и плотности тока в пределах до 0,02 с.

Это позволило обнаружить наличие зависимости напряженности электрического поля в оксиде от напряжения формирования. Особенно сильно она проявляется в области очень тонких пленок (порядка 10^2 нм).

Поскольку чистая поверхность алюминия активно взаимодействует с кислородом атмосферы, образуя при этом тонкий (так называемый “естественный”) слой оксида, следует предположить, что именно он влияет на процессы формирования анодных пленок при дальнейшем электрохимическом окислении.

Исследования процессов анодирования проводились на алюминии чистоты 99,99%. Образцы общей площадью 2 см^2 вырезались из фольги толщиной 100 мкм, промывались, сушились, а затем помещались в ячейку оксидирования. В качестве электролита использовался 4% водный раствор борной ки-

слоты с добавкой аммиака в количестве 2мл/л. Оксидирование проводилось при 20°C , потенциал снимался с использованием платинового зонда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены типичные осциллограммы плотности тока j и напряжения на оксидном слое $U_{\text{окс}}$ в зависимости от времени протекания процесса анодирования в гальваностатическом режиме.

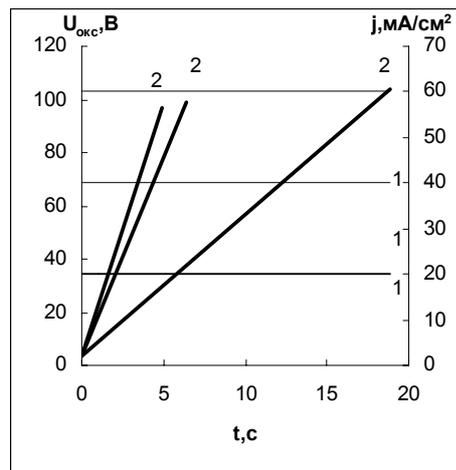


Рисунок 1 – Вид типичных осциллограмм токов (1) и напряжения на оксиде (2) для гальваностатического режима

Для гальваностатического режима E остается постоянной величиной в течение всего времени процесса, что соответствует основному уравнению, связывающему плотность ионного тока в оксиде с напряженностью поля (1). Как показали эксперименты, во втором случае (потенциостатический режим) E также остается постоянной величиной, несмотря на то, что сила тока непрерывно падает. Данный факт удается объяснить процессом “заклинивания” оксида внедрением ионов.

Однако при этом появляется явная зависимость напряженности поля от конечного

значения напряжения на оксиде $E=E(U_{\phi})$ (рис.3).

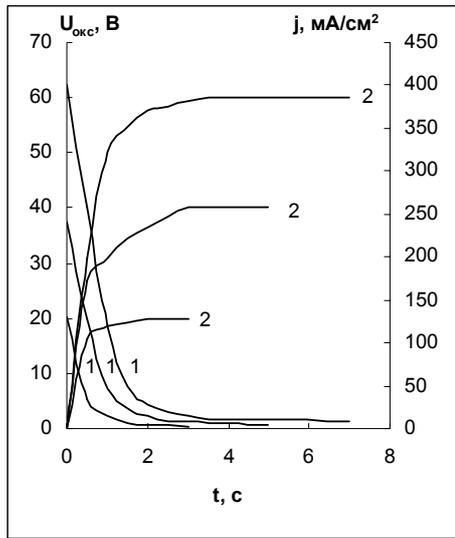


Рисунок 2 – Осциллограммы токов (1) и напряжения на оксиде (2) для потенциостатического режима

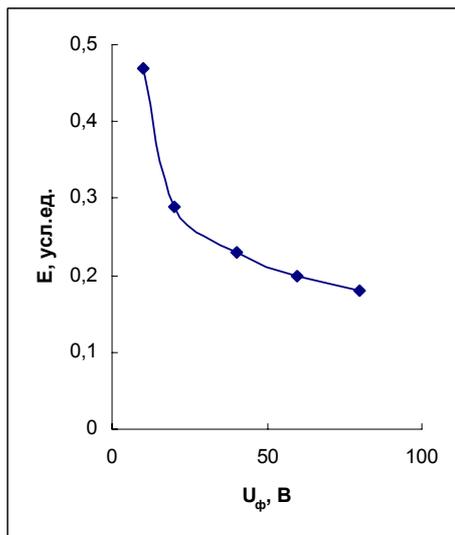


Рисунок 3 – Связь напряженности электрического поля с напряжением на оксиде

На рис. 2 те же зависимости для потенциостатического режима (при постоянном напряжении на клеммах источника питания $U_{кп}$, называемом часто “напряжением формирования” окисла (U_{ϕ})).

Для каждого из этих случаев вычислялась напряженность поля в оксиде

$$E = \frac{dU_{окс}}{dD}, \quad (1)$$

где $D = kQ$ – толщина оксида, пропорциональная количеству протекшего электричества

ва $Q = \int I(t)dt$, k – коэффициент пропорциональности.

Авторами выдвинуто предположение, что это обстоятельство связано с влиянием первичной (“естественной”) оксидной пленки на поверхности алюминия.

Действительно, пусть толщина этой пленки равна D_0 . Это можно сопоставить с величиной заряда Q_0 , образовавшего этот слой. Тогда реальное значение напряженности поля E_p должно быть рассчитано из соотношения:

$$E_p = \frac{U_{окс}}{k(Q_0 + Q)}, \quad (2)$$

где $Q=Q(t)=\int I(t)dt$ – количество электричества, ушедшее на формирование вновь образованного оксида за счет анодирования.

Измеряемое значение напряженности $E_{изм}$ определяется с учетом только вычисленного заряда Q :

$$E_{изм} = \frac{U_{окс}}{kQ}. \quad (3)$$

Представим (2) в виде:

$$E_p^{-1} = \frac{k(Q_0 + Q)}{U_{окс}} = \frac{kQ_0}{U_{окс}} + \frac{kQ}{U_{окс}}. \quad (4)$$

Используя (3), уравнение (4) может быть представлено в виде:

$$E_p^{-1} = \frac{kQ_0}{U_{окс}} + E_{изм}^{-1} = kQ_0 U_{окс}^{-1} + E_{изм}^{-1}. \quad (5)$$

Отсюда следует:

$$E_{изм}^{-1} = E_p^{-1} - kQ_0 U_{окс}^{-1}. \quad (6)$$

Полученное соотношение представляет собой линейную связь между вычисленными величинами $E_{изм}^{-1}$ и $U_{окс}^{-1}$, что позволяет легко определить E_p и Q_0 , характеризующие “естественный” оксид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расхождение между вычисленным и экспериментальным значениями $U_{окс}$, по видимому, связано с тем фактом, что реальный “естественный” слой может быть разрушен или гидратирован снаружи под воздействием окружающей атмосферы. Не исключено также влияние различного рода адсорбированных слоев, имеющих иные электрические параметры, чем сам оксид.

На рис.4 представлена зависимость $E_{изм}^{-1}$ от $U_{окс}^{-1}$. Методом линейной экстраполяции можно получить значение $U_{окс}$, при котором происходит “пробой” “естественного”

ВЛИЯНИЕ “ЕСТЕСТВЕННОГО” ОКСИДА НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

оксида на алюминии. Он оказывается равным $(6,47 \pm 0,32)$ В.

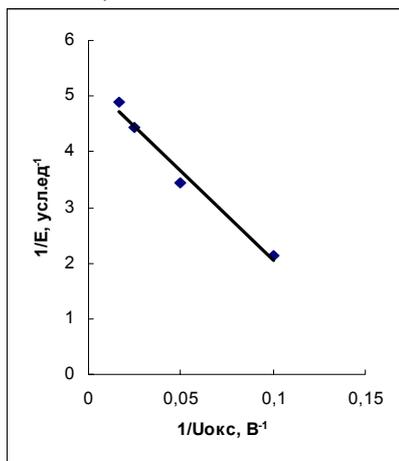


Рисунок 4 – Зависимость $E_{\text{изм}}^{-1}$ от $U_{\text{окс}}^{-1}$, полученная на основе экспериментальных данных

На осциллограмме гальваностатического режима (рис.1.) этот скачок $U_{\text{окс}}$ хорошо наблюдается в начальной стадии процесса и составляет $(3,85 \pm 0,19)$ В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200с.
2. Чернышев В.В., Шрамченко Ю.С. Применение синхронного осциллографирования для анализа процессов анодного оксидирования// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т.7, вып. 4. – С. 454-457.

КИНЕТИКА РОСТА НАНОПОРИСТЫХ СЛОЕВ АНОДНЫХ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ В МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

И.А. Попова, А.П. Павин, Н.М. Яковлева

Произведена мультифрактальная параметризация (МФ-параметризация) структуры пористых анодно-окисных слоёв на алюминии, полученных в азотнокислом электролите. Рассчитан ряд мультифрактальных параметров (МФ-параметров): обобщённые энтропии и эффективные количественные характеристики однородности и упорядоченности структуры. Обнаружена корреляция МФ-параметров с некоторыми физико-химическими свойствами объекта. С помощью МФ-параметризации установлены оптимальные режимы формирования нанопористых слоёв оксидов алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения фрактальных концепций в структуре неупорядоченных систем выделяются мезонеоднородности различной природы (например, сеточные, ячеистые структуры и т.д.), которые во многом определяют кинетику неравновесных систем. В нашей работе использована методика мультифрактального анализа (МФ-анализа) [1] структуры аморфных пористых пленок на алюминии, полученных электрохимическим окислением в азотнокислом электролите при различных режимах формирования пленок [2].

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рельеф поверхностей оксидных пленок исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе РЭМ-200. Фрагменты поверхности структуры изображены на рис. 1 (а, b), а их компьютерная аппроксимация соответственно на рис. 1 (с, d). Обработка полученных аппроксимированных изображений поверхности структуры осуществлялась с помощью программы MFRDrom [3] на основе определенных способов генерации меры.