

ВЛИЯНИЕ АНИОНА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. В. Чернышев, А. В. Чернышев, А. Е. Гриднев, С. В. Зайцев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.09.2009 г.

Аннотация. В работе применена методика оперативного определения наноразмерных ячеек анодного оксида, полученного электрохимическим окислением алюминия. Установлено различие размерных параметров структур, образованных в растворах серной и щавелевой кислот.

Ключевые слова: анион, алюминий, пора, ячейка.

Abstract. In work the technique of operative definition nanosize cells anodic oxide, received by electrochemical oxidation of aluminum is applied. Distinction of dimensional parameters of the structures formed in solutions by a sulfuric and oxalic acids is established.

Key words: anion, aluminum, pore, cell.

Получение наноструктурированных материалов различного назначения представляет собой важнейшую проблему современного материаловедения. В целом ряде случаев процесс нанофрагментации твердого тела связан с определенными технологическими трудностями, в том числе, и с большими энергозатратами.

Анодный оксид алюминия, получаемый путем электрохимического анодного окисления в растворах электролитов, в этом отношении отличается уникальной особенностью: формирование пленок и покрытий происходит в виде одинаковых наноячеек с порой в центре [1]. Механизм образования такой морфологии в настоящее время окончательно не установлен. Объяснение этого процесса связывают, главным образом, с протеканием конкурирующих явлений: «образование—растворение» [2]. Однако, количественные оценки не позволяют сделать вывод о таком именно механизме. Требуются новые данные о протекании этих явлений в разных условиях.

В данной работе проводились исследования процессов формирования наноструктурированных анодных оксидов алюминия в двух разных электролитах, а именно, в водных растворах серной и щавелевой кислот. Основную роль при электрохимическом окислении алюминия в данном случае играют анионы этих кислот. Окислялись образцы алюминия чистотой 99,99 %, которые предварительно очищались

обработкой в щелочи, а затем многократной промывкой в дистиллированной воде. Электрохимическое окисление проводилось на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке с точностью 10^{-2} сек [3]. По результатам эксперимента проводился анализ формообразования полученных оксидов на поверхности алюминия.

Основным способом изучения морфологии объектов, аналогичных изучаемым в данной работе, была и остается электронная микроскопия (ЭМ). При этом большинство применяемых методов являются разрушающими, требующими дополнительной химической или электрохимической обработки (просвечивающая электронная микроскопия — ПЭМ) или «оттенения» поверхности напылением дополнительных компонентов в вакууме (растровая электронная микроскопия — РЭМ).

В работе [3] показано, что параметры наноструктур могут быть определены путем расчета, исходя из фиксированных режимов анодирования в электролитах двух типов, одним из которых является порообразующий раствор серной или щавелевой кислот, а второй — 4 % водный раствор борной кислоты, в котором формируется сплошная (непористая) пленка, т.н. «оксид барьерного типа» (ОБП) [1]. При этом ОБП растет пропорционально напряжению, приложенному к оксиду (напряжение формирования U_{ϕ}) по закону:

$$h = aU_{\phi}, \quad (1)$$

где h — толщина оксида; U_{ϕ} — напряжение формирования, регистрируемое с помощью вспомогательного платинового электрода сравнения; a — константа роста оксида (для алюминия $a = 1,4$ нм/В).

Поскольку электрохимические процессы протекают в соответствии с законами Фарадея, то легко показать, что толщина оксида h пропорциональна количеству протекшего заряда:

$$Q = \int_0^t Idt, \quad (2)$$

где $I = \int j_n dS$ — сила тока через ячейку оксидирования (j — плотность тока). Но поскольку толщина связана с напряжением соотношением (1). То скорость формирования оксида $\frac{dh}{dt}$ и следовательно и скорость роста напряжения $\frac{dU_{\phi}}{dt}$ пропорциональны силе тока через ячейку (для оксидов барьерного типа).

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость от плотности тока j оксидирования для барьерообразующего электролита (4 % водный раствор борной кислоты). Как видно из графика линейность зависимости $\frac{dU_{\phi}}{dt} = f(j)$ выполняется в широком интервале значений плотностей тока.

В дальнейшем образцы с предварительно нанесенной в растворах серной и щавелевой кислот пленкой оксида после тщательной промывки в дистиллированной воде и сушки подвергались повторному оксидированию в барьерообразующем борнокислом электролите.

Поскольку пористые пленки имели значительную толщину (до 10 мкм), то первоначаль-

но барьерный слой (БС) формировался только в порах пористого слоя (ПС). Естественно, что плотность тока оксидирования при этом определялась только площадью пор, что, соответственно отражалось на скорости роста напряжения $\frac{dU_{\phi}}{dt}$. Таким образом, зная эту скорость можно было по рис.1 определить истинную (локальную) величину плотности тока $j_{\text{л}}$, и, таким образом, площадь поверхности, занимаемую порами. При этом пористость, как отношение объема пор к объему всего оксида, определится простым соотношением:

$$P = \frac{j_{\text{л}}}{j} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где j — плотность тока, рассчитанная из всей поверхности образца.

Поскольку формирование наночастиц пористого оксида алюминия (ПОА) происходит за счет роста барьерного слоя, то диаметр каждой ячейки будет равен удвоенному значению его толщины, определяемому из соотношения (1).

Следовательно, фиксируя ток через ячейку и напряжение формирования можно определять параметры наноструктур ПОА не только в конечной стадии, но и в процессе роста. На рис. 2 приведены значения пористости ПОА, полученных в серной и щавелевой кислотах при различных плотностях тока. Общая пористость у образцов, оксидированных в серной кислоте, выше, чем в щавелевой (при одной и той же плотности тока). Однако диаметр пор при этом у щавелевой кислоты оказывается большим (рис. 3). Различной оказывается и концентрация ячеек на 1 см² поверхности ПОА (рис. 4). Таким образом, несмотря на, одинаковую картину протекания процесса формирования ПОА

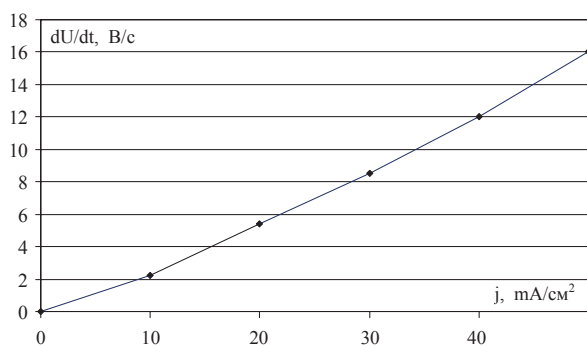


Рис. 1. Зависимость скорости роста напряжения формирования оксида от плотности тока при оксидировании в борной кислоте

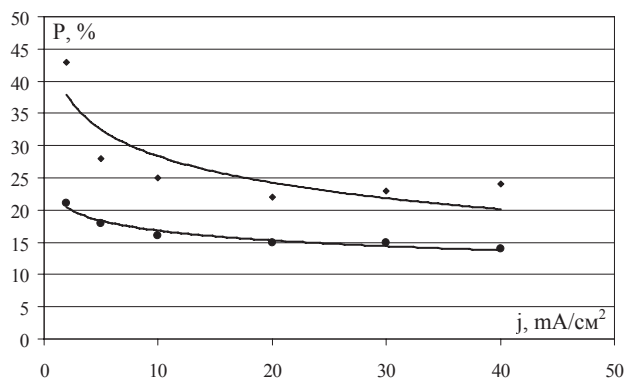


Рис. 2. Пористость анодного оксида в зависимости от плотности тока оксидирования: ◆ — серная кислота; ● — щавелевая кислота

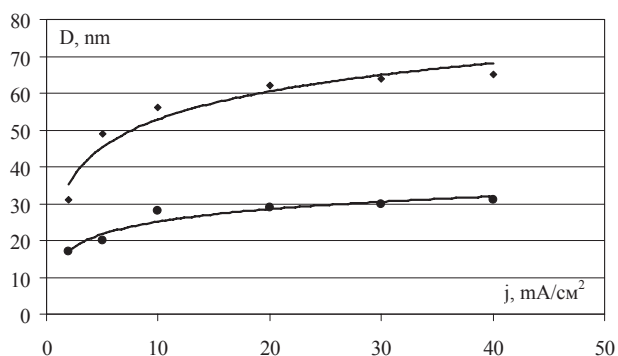


Рис. 3. Влияние плотности тока на диаметр пор в наноструктурах: ◆ — щавелевая кислота; ● — серная кислота

в сильных кислотах, нанопараметры образованных структур отличаются весьма существенно (ошибка измерения не превышала 7 %).

Примененная методика позволяет оперативно определить параметры наночаек в анодных оксидах алюминия и может быть использована как для научных, так и практических целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки.: Пер. с англ. / Л. Юнг. — Л.: Энергия, 1967. — 232 с.
2. Белов В. Т. О морфологии анодного оксида алюминия / В. Т. Белов // Электрохимия. — 1982. — Т. 18. — № 8. — С. 1144—1145.
3. Чернышев В. В. Исследование пористых покрытий методом синхронного осциллографирования / В. В. Чернышев, Г. И. Галкин // Физика и химия конденсир. сред; межвуз сб. научн. тр. — Воронеж, 1981. — С. 23—25.

Чернышев Вадим Викторович — доктор ф.-м.н., профессор, зав. каф. общей физики ВГУ

Тел. (4732) 208-281

E-mail: kof134@phys.vsu.ru

Чернышев Алексей Вячеславович — студент кафедры физики твердого тела ВГУ

Гриднев Александр Евгеньевич — ассистент кафедры общей физики ВГУ

Зайцев Сергей Витальевич — аспирант физического факультета ВГУ

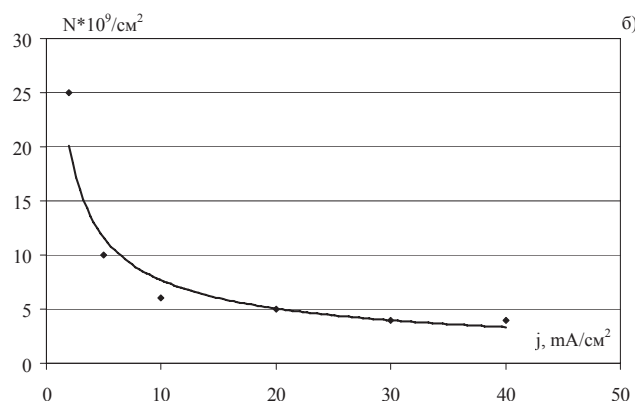
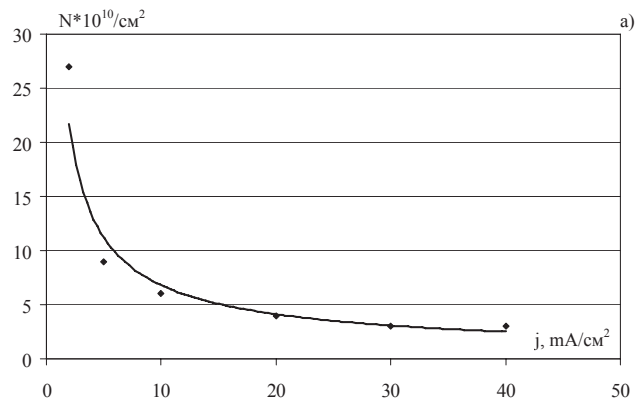


Рис. 4. Зависимость концентрации наночаек в оксиде от плотности тока оксидирования: а — серная кислота; б — щавелевая кислота

Chernishev Vadim V. — doctor physical mathematical sciences, head of the Department of General Physics, physical faculty of Voronezh State University

Tel. (4732) 208-281

E-mail: kof134@phys.vsu.ru

Chernishev Alexei V. — student of the Department of Solid State Physics, physical faculty of Voronezh State University

Gridnev Alexander E. — assistant, Department of General Physics, physical faculty of Voronezh State University

Zaitsev Sergey V. — graduate student, Department of General Physics, physical faculty of Voronezh State University