

УДК 541.135

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Э.С. Маркарян

Воронежский государственный университет
394006, Россия, Воронеж, Университетская площадь, 1
seledkva@mail.ru

Аннотация: В данной работе рассмотрены процессы формирования диссипативных структур в пористом анодном оксиде алюминия. Использование теории бифуркаций обусловлено систематичностью процессов образования оксида. Были получены характерные зависимости кинетики роста анодного оксида. Пространственно-временная упорядоченность рассматривается как автоколебательные и автоволновые процессы.

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

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 [1]. Систематичность образования оксида алюминия дает возможность использовать теорию бифуркации для объяснения процессов образования оксидов. Она занимается изучением основных закономерностей диссипативных 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.

Теория самоорганизации тесно связана с развитием и широким использованием вычислительного эксперимента. Последний может привести к открытию новых особенностей кинетики протекания процессов. [2] тем более, что в точках бифуркации даже слабые внешние воздействия на линейную систему могут определить ее дальнейшее развитие. В таких случаях имеет место резонансное возбуждение воздействием, согласованным с внутренними свойствами нелинейной системы, сильно влияющими на нее.

Как известно, в простых и сложных нелинейных системах возникают бифуркации одного и того же типа. Это даёт возможность свести задачу исследования продвижения исходной системы к изучению более простой (модельной) системы [3].

Известно, что во время прохождения точки бифуркации снижается устойчивость системы по отношению к вариации начальных данных. Это делает систему чувствительной к малым воздействиям. Подчеркнём, что малые воздействия могут носить случайный характер. Из сказанного следует, что выбор конкретного пути развития (продвижения) в точке бифуркации может осуществиться под влиянием малого управляющего воздействия, либо быть вообще случайным.

При рассмотрении поведения самоорганизующихся систем часто принимается во внимание, что в них присутствуют слабые флуктуации. Эти флуктуации не оказывают заметного воздействия на поведение диссипативной системы, отличающейся высокой устойчивостью. Если же система находится вблизи точки бифуркации, то следствием её чувствительности к малым изменениям начальных данных является усиление флуктуаций. Отметим, что усиление флуктуаций может играть конструктивную роль – приводить к образованию упорядоченных структур на макроуровне – так называемых диссипативных структур. Это важное явление известно как упорядочение через флуктуации [4, 5].

То есть микрофлуктуации в точке бифуркации определяют поведение системы на макроуровне. Таким образом, градиент потенциала или тока формовки в оксидном слое является управляющим параметром системы, до критического значения которого, флуктуации в системе затухают, однако при достижении критического значения, система переходит в точку бифуркации.

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.

В применении к реальным системам рассмотренное поведение может быть обусловлено тем, что локальные нелинейные процессы (например, автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют в них с транспортными (диффузия) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Если в последних протекают процессы химического типа, они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности, а процессы диффузионного типа, напротив, — максимально ее повысить. Очевидно, что отсутствие связи между локальными элементами объема (диффузия затруднена или отсутствует) приведет к случайному набору

комбинаций локальных состояний. В случае же бесконечно быстрой диффузии («мгновенная» связь между ячейками) флуктуации моментально «рассасываются» и уничтожаются. При этом в обоих рассмотренных предельных случаях пространственное упорядочение не возникает [6].

Вместе с тем, как диффузия, так и локальные химические взаимодействия собственно и являются теми существенно нелинейными по своей природе процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия может сложиться ситуация, когда эти различные по своей природе процессы будут иметь близкие характерные времена. В этом случае будет велика как частота возникновения химических флуктуаций, так и вероятность их передачи соседним элементам объема (их релаксации в данном элементе объема).

Таким образом, в самоорганизующихся системах при определенных условиях возникает некоторое «критическое состояние», при котором реализуются условия для согласованного поведения.

Одной из наиболее важных и хорошо известных математических моделей является модель брюсселятора. Она описывает распределение в пространстве и изменение во времени процессов ряда химических реакций и может быть использована для выявления свойств диссипативных структур (тепловых, химических и др.) в нелинейных анодных процессах, протекающих в условиях открытых систем.

Согласно этой математической модели, при небольших внешних воздействиях на систему в ней возникают стационарные диссипативные структуры. Именно для стационарных неоднородных в пространстве устойчивых структурных, возникающих вне термодинамической ветви, И. Пригожин впервые ввел понятие диссипативной структуры. При решении такой модели брюсселятора возникает несколько стационарных решений. С позиций математики происходит ветвление решений, или бифуркация. Аппарат теории бифуркаций интенсивно развивается и широко используется в теории самоорганизации.

Поведение брюсселятора ясно указывает на возникновение пространственных диссипативных структур. Под действием термодинамических сил в находящейся далеко от равновесия системе, параметры которой превышают критические значения, самопроизвольно возникают пространственные структуры. Спонтанное возникновение таких структур в случае термодинамического равновесия было бы маловероятным, поскольку значительные флуктуации практически невозможны. В неравновесном состоянии такие структуры возникают более или менее обязательно [6].

Исследуя анодный процесс образования пористых оксидов на алюминии, были получены следующие характерные зависимости кинетики роста. На всех полученных графиках зависимости $U(t)$ мы наблюдаем характерную точку перехода. На основании понятий теории самоорганизации ее можно назвать точкой бифуркации. В этой точке меняется характер роста анодного оксида. Заканчивается рост барьерного оксида и начинается рост пористого.

После появления точки бифуркации наблюдается резкое изменение морфологии поверхности, возникает регулярная система пор и ячеек, которые могут быть охарактеризованы как диссипативные структуры [7].

Для каждого вида электролита, характерна форма кривой $U(t)$ с различной амплитудой в зависимости от параметров системы.

На графиках зависимостей $U(t)$ (см. рис. 1), соответствующих образованию пористого оксида хорошо заметны участки с осцилляциями $U(t)$.

При увеличении плотности тока в ячейке происходит увеличение формовочного напряжения, а как следствие и напряжение в точке бифуркации.

В процессе получения анодного оксида алюминия во всех исследуемых электролитах наблюдается линейный рост зависимости амплитуды напряжений в точке бифуркации при увеличении плотности тока формовки.

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. Время бифуркации для разных электролитов и плотностей тока разное.

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

Применительно к рассматриваемому в настоящей работе процессу следует предположить, что зачатки структурообразования находятся уже в слоях, примыкающих к границе раздела оксид-электролит, что приводит к образованию ячеек, размеры которых соизмеримы с толщиной оксидной пленки.

Появление диссипативных структур, возможно, связано с интенсивной циркуляцией электролита в порах, приводящей к охлаждению поверхности образца и разогреванию электролита.

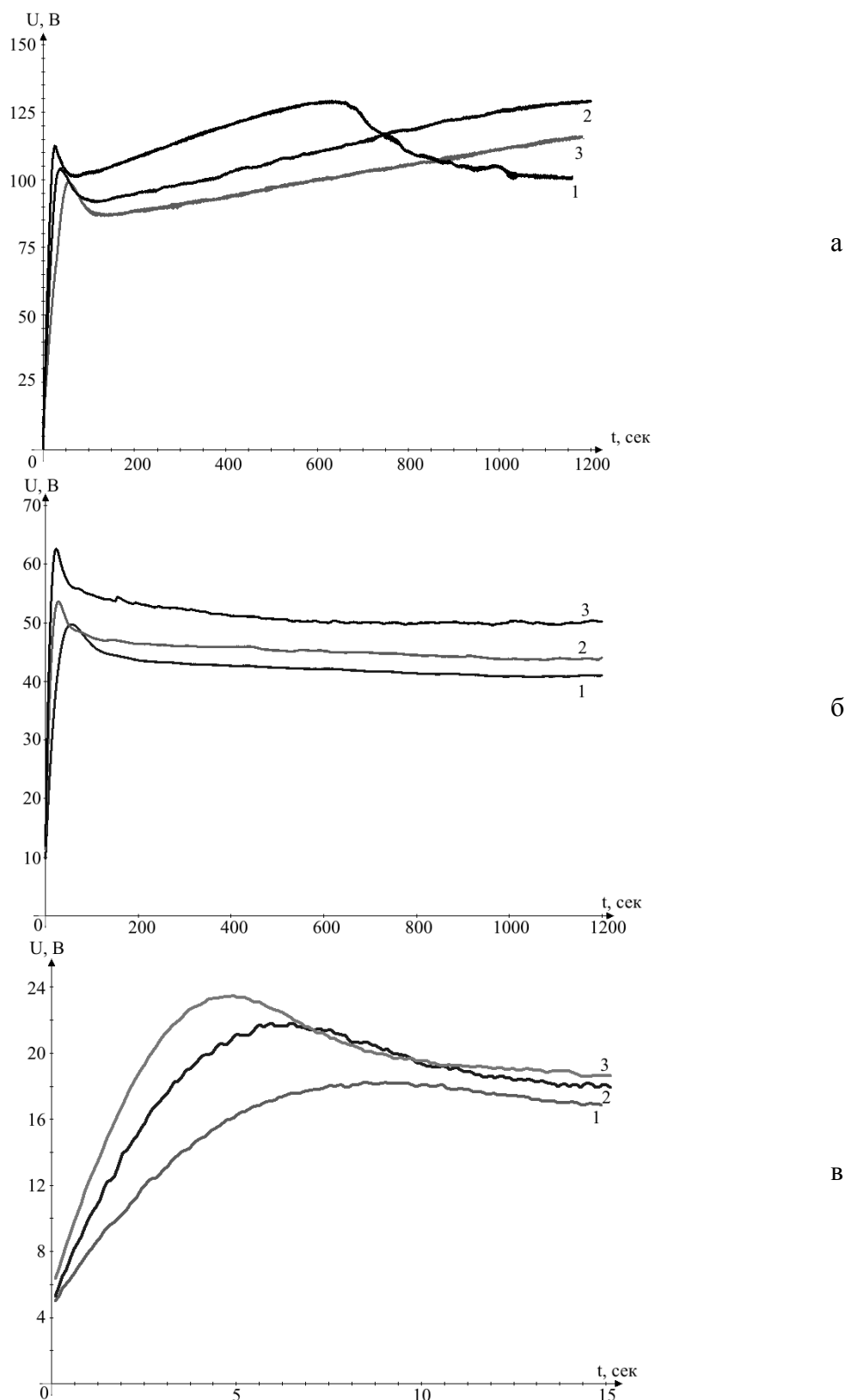


Рис. 1. Зависимость потенциала формирования оксида от времени при оксидировании алюминия в а) щавелевом электролите: 1–10 mA/cm^2 , 2–15 mA/cm^2 , 3–20 mA/cm^2 ; б) 20% растворе ортофосфорной кислоты: 1–10 mA/cm^2 , 2–15 mA/cm^2 , 3–20 mA/cm^2 ; в) 20% растворе серной кислоты: 1–10 mA/cm^2 , 2–15 mA/cm^2 , 3–20 mA/cm^2 .

В работе [8] диссипативные структуры наблюдались в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки и были связаны с возникновением упорядоченных циркулярных гидродинамических потоков в растворе электролита. Ячейки пространственного структурирования при этом имели размеры порядка расстояния между электродами.

Колебания потенциала в процессе образования пористого анодного оксида можно рассматривать как точки бифуркаций, соответствующие моментам перехода от неравновесных условий роста оксидной пленки к равновесным.

В различных опытах [9] чисто временные структуры (колебания) по прошествии некоторого времени превращаются в пространственно-временные - так возникают слои и другие признаки пространственных структур. Трудность рассмотрения реакций образования анодного оксида обусловлена тем, что мы не располагаем точными данными о кинетике реакции.

Тенденция неравновесных электрохимических систем к самоорганизации в виде спонтанных временных осцилляций тока, потенциала или пространственных периодичностей существенно зависит от режима электрохимической ячейки (гальвано- или потенциостатический), т.е. природы внешней цепи [11].

Процессы, происходящие в химических реакциях, при известных обстоятельствах совершенно аналогичны процессам в нелинейных механических и электрических системах [11].

Возникновение автоколебаний сопровождается необратимыми процессами изменения морфологии поверхности. Сначала происходит формирование барьерного слоя, затем происходит формирование пористой структуры.

Вдали от равновесия химические реакции могут компенсировать влияние диффузии и приводить к возникновению упорядоченных структур на макроскопическом уровне. В силу условий получения и особенностей структуры наносистемы, как правило, удалены от равновесия и нестационарны. Практически все типы наноматериалов являются неравновесными [12].

В самом общем виде удаление от равновесия и соответственно избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием поверхностей раздела (межзеренные и межфазные границы, тройные стыки), наличием неравновесных фаз и пограничной сегрегации, остаточных напряжений и повышенного содержания дефектов кристаллического строения. Из-за высокой поверхностной энергии элементы наноструктуры являются исключительно

химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, изменяя и свои, и ее свойства. В массивных (компактных) материалах окружающей средой становятся соседние элементы структуры

Наличие в наносистемах параллельных конкурирующих процессов приводит к тому, что изменение свойств системы может приобретать колебательный характер.

После характерного перегиба реализуется некоторый стационарный режим, с постоянным во времени напряжением на ячейке (см. рис. 1), но при этом продолжается рост оксида.

На основании полученных кинетических зависимостей можно судить о том, что в системе реализуются два процесса. Первый - дальнейший рост оксида, явно нестационарный, но не оказывающий прямого влияния на электрохимические характеристики. Второй – функционирование поры, в которой, по-видимому, и реализуется электрохимический процесс.

Пространственно-временная упорядоченность может рассматриваться как автоколебательные и автоволновые процессы. Эти процессы поддерживаются за счет оттока энтропии из системы [13].

Автоволновой характер, сопровождающий процесс анодного оксидирования – это существенно новое явление. Автоволновой процесс – это переход устойчивость – неустойчивость – устойчивость. Он имеет иерархическую природу и возникает при достижении управляющим параметром критического значения. Автоволны, как известно [14] рождаются в результате бифуркации, сопровождающей потерю устойчивого стационарного состояния.

Благодаря наличию у наноструктурированных анодных оксидов уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. Революционные изменения, происходящие в настоящее время в химии и технологии материалов, тесно связаны с изменением фундаментальных представлений об их пространственно-временной эволюции. При создании новых поколений материалов важную роль играют процессы самоорганизации в анодных оксидах. Диссипативная самоорганизация, идеально реализующиеся в открытых системах значительно затрудняет описание процессов эволюции исследуемых систем. Исследование явлений самоорганизации в анодных оксидах позволяет понять условия формирования наноструктур.

Главный вывод состоит в том, что новый взгляд на процессы формирования наноструктурированных анодных оксидов как процессы самоорганизации позволяет переосмыслить в новых терминах принципы технологий этих материалов и открывает вполне реальные перспективы для существенного увеличения эффективности этих технологий. Развитие

в этом направлении, вполне вероятно, приведет не только к улучшению воспроизводимости характеристик материалов или сделает существенно более быстрым процесс оптимизации технологий, но, прежде всего, позволит осмысленно синтезировать вещества с принципиально новыми свойствами.

Библиографический список:

1. **Кауль, А.Р.** Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов. Ч. 2 / А.Р. Кауль. – М.: Московский государственный университет, 2008. – 212 с.
2. **Кравцов, Ю.А.** Предбифуркационное усиление шума в нелинейных системах / Ю.А. Кравцов, С.Г. Бильчинская, О.Я. Бутковский и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 120. – Вып. 6(12). – С. 1527-1534.
3. **Малинецкий, Г.Г.** Современные проблемы нелинейной динамики / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов. – М.: Едиториал УРСС, 2000. – 336 с.
4. **Эбелинг, В.** Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В.Эбелинг. – М.: Мир, 2004. – 256 с.
5. **Николис Г.** Познание сложного. Введение / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1990. – 345 с.
6. **Первухин, О.К.** Колебательные реакции: методическое пособие / О.К. Первухин. – СПб: Изд-во СПбГУ, 1999. – 44 с.
7. **Чернышев, В.В.** Автоволновые процессы при анодном окислении алюминия / В.В. Чернышев // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – Вып. 7. – С. 847-850.
8. **Весслер, Г.Р.** Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 5. – С. 623-628.
9. **Васильев, В.А.** Автоволновые процессы / В.А. Васильев, Ю.М. Романовский, В.Г. Яхно. – М.: Наука, 1987. – 240 с.
10. **Полак, Л.С.** Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах / Л.С. Полак. – М.: Наука, 1983. – 281 с.
11. **Данилов, Ю.А.** Что такое синергетика / Ю.А. Данилов, Б.Б. Кадомцев. В кн.: Нелинейные волны. Самоорганизация / под ред. А.В. Гапонова-Грехова. – М.: Наука, 1983. – С. 30-43.
12. **Коноров, П.П.** Межфазная граница как самоорганизующаяся система / П.П. Коноров, Ф.М. Яфасов, В.Б. Божевольков // II Всероссийский семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»: тезисы докладов, Воронеж (3-5 февраля 1999 года). – Воронеж: ВГУ, 1999. – С. 14
13. **Третьяков, Ю.Д.** Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 8. – С. 731-763.
14. **Гапонов-Грехов, А.В.** Нелинейные волны: Самоорганизация / А.В. Гапонов-Грехов. – М.: Наука, 1983. – 264 с.