

О ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ОКСИДНОГО ПРОЦЕССА

*В. И. Кириллов, И. Б. Киреевко**

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 27 ноября 2008 г.

Исследуются транспортные уравнения, моделирующие прохождение ионного тока через слой оксида в стационарных условиях. Их интегрирование проводится методом сращиваемых асимптотических разложений. Рассмотрение вольт-амперной характеристики системы выявляет у нее область с отрицательной дифференциальной проводимостью, в силу чего утверждается, что в системе существует неустойчивость первоначально однородного распределения тока, приводящая к возникновению «токовых шнуров». Дается значение порога этой неустойчивости.

PACS: 52.80.Wq

1. ВВЕДЕНИЕ

В современной технике детали и их элементы с нанесенными оксидными слоями имеют широкую область применения. Немалая часть этой области принадлежит окисным покрытиям, нанесенным на металлы, в частности, на алюминий и его сплавы. Обычным является формирование окислов в электролитических ваннах, как на постоянном токе, так и в режиме переменной поляризации. В последнем случае возможно получение так называемых «сверхтвердых» оксидных слоев.

Впервые закономерности формирования оксидных пленок на металлах исследовались Гюнтершюльце в начале прошлого века и Гюнтершюльце с Бетцом в 30-х годах прошлого столетия. Основные результаты этих работ опубликованы в книге [1], где была впервые предложена зависимость плотности ионного тока от напряженности E электрического поля, соответствующая теории сильного поля: $j = A \exp(BE)$, где A , B — константы. Основания для применения такой вольт-амперной характеристики (ВАХ) к оксидным слоям есть — средняя напряженность поля в оксиде порядка 10^6 В/см. В таком поле ион алюминия Al^{3+} , проходя без столкновений расстояние 1 \AA , набирает энергию, сравнимую

с тепловой. Поэтому не удивительно отклонение от закона Ома $j = \sigma E$, где σ — проводимость.

К сожалению, исходя из зависимости Гюнтершюльце–Бетца, невозможно объяснить ход формовочной кривой, т. е. напряжения U на формируемом оксидном слое как функции времени процесса и, следовательно, толщины h слоя. Остается открытым и вопрос о причинах возникновения так называемого микроплазменного режима. Последний есть естественное развитие анодного формирования окисла и характеризуется возникновением в определенный момент на поверхности электрода множественных плазменных образований с относительно малым временем жизни (10^{-1} с) и относительно малыми поперечными размерами (10^{-3} – 10^{-1} см), наблюдаемых в виде светящихся точек, перемещающихся по детали. Предположение о том, что разряды возникают вследствие пробоя диэлектрика, приводит к попыткам применения одной из теорий пробоя, систематически изложенных в монографии [2]. Однако оказывается, что теория теплового пробоя, в силу качественного несогласия расчетной функции пробивного напряжения $U(h)$ и опытных данных, неприемлема. Лучшие результаты получаются при использовании теории ударной ионизации во множестве газовых разрядов, рассматриваемых как статистический ансамбль. Эта теория дает наблюдаемую в развтом микроплазменном режиме логарифмическую

*E-mail: irina@che.nsk.su

зависимость напряжения от толщины, причем плотность ионного тока пропорциональна кубу поля [3]. Период, предшествующий режиму с разрядами, теория не описывает, а наличие разрядов принимается как данность.

Явление искрения на первых порах ассоциировалось с разрушающим защитный слой действием [1, 4]. Впоследствии оказалось, что покрытия, полученные в микроплазменном режиме, обладают рядом положительных, иногда уникальных свойств. К примеру, защитные слои на сплаве 2024 имеют высокие микротвердость (≤ 27.5 ГПа) и адгезию (≤ 350 МПа) [5]. Светящиеся точки плазменных образований указывают на распад равномерного по поверхности электрода распределения тока и наличие в системе неустойчивости.

В представленной работе сделана попытка конструирования ВАХ процесса оксидирования, объясняющей ход экспериментальной зависимости на всем ее протяжении, на основе модели, использующей систему диффузионно-дрейфовых уравнений, описывающих транспорт вещества и зарядов сквозь окисел.

2. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

При построении модели будем считать, что в процессах переноса участвуют лишь два сорта носителей заряда — отрицательные ионы кислорода, источником которых служит электролит, и положительные ионы металла, эмиттируемые подложкой. Утверждение о подвижности двух сортов ионов принимается здесь как экспериментальный факт. Описание работ, подтверждающих его, приведено в сборнике [6]. Там же представлены полученные методом меченых слоев свидетельства того, что новые порции оксида образуются не внутри уже имеющейся окисной пленки толщиной h , а на ее внешних границах. Это означает отсутствие источников и стоков в объеме оксида для обоих сортов носителей, откуда, в свою очередь, следует вывод, что в стационарном режиме парциальные токи катионов j_1 и анионов j_2 постоянны. Суммарная плотность тока $j_1 + j_2 = j$ фиксируется внешним источником питания.

Диффузионно-дрейфовые уравнения транспорта заряда и вещества, замыкаемые уравнением Пуассона, запишем для случая плоской задачи, когда все функции динамических переменных зависят лишь от одной координаты x . Движение ионов металла происходит вдоль вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} в сторону электролита, ионы же кис-

лорода имеют обратное направление движения. В таких условиях система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} -\varphi_1 \frac{dN_1}{dx} + N_1 E &= \frac{j_1}{\mu_1}, \\ \varphi_2 \frac{dN_2}{dx} + N_2 E &= \frac{j_2}{\mu_2}, \\ \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{dE}{dx} &= N_1 - N_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где $N_b = e_b n_b$ — плотности зарядов, причем здесь и ниже $b = 1$ и $b = 2$ соответственно для катионов и анионов; D_b и μ_b — коэффициенты диффузии и подвижности, принятые постоянными; $\varphi_b = D_b/\mu_b$ — характеристические потенциалы носителей заряда; ε — диэлектрическая постоянная.

Для анализа исходной системы уравнений ее необходимо привести к безразмерному виду, полагая

$$x = L_0 \xi, \quad N_b = N_{0b} \rho_b, \quad E(x) = E_0 \eta(\xi). \quad (2)$$

Характерные масштабы соответствующих величин, записанные в выражениях (2) с нулевыми индексами, следует выразить через параметры задачи. Рассмотрим для этого первый интеграл системы (1). Действительно, вычитая из первого уравнения второе и интегрируя с учетом третьего, получаем

$$\varphi_1 N_1 + \varphi_2 N_2 = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} + \left(\frac{j_2}{\mu_2} - \frac{j_1}{\mu_1} \right) x - C_1, \quad (3)$$

где C_1 — размерная постоянная интегрирования. Считая, что все слагаемые в этом выражении имеют один порядок малости, имеем

$$\varphi_1 N_{01} = \varphi_2 N_{02} = \frac{\varepsilon E_0^2}{8\pi} + \left(\frac{j_2}{\mu_2} - \frac{j_1}{\mu_1} \right) L_0.$$

Соотношениями $\mu_b N_{0b} E_0 = j_b$ свяжем масштабы плотностей заряда и напряженности поля. В качестве масштаба последнего возьмем среднее значение

$$E_0^3 = E_0 (\varphi_1 N_{01} + \varphi_2 N_{02}) \frac{4\pi}{\varepsilon}$$

или

$$E_0^3 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left(\frac{\varphi_1 j_1}{\mu_1} + \frac{\varphi_2 j_2}{\mu_2} \right).$$

Единица измерения длины определяется из выражения

$$\frac{1}{L_0} = \frac{8\pi}{\varepsilon E_0^2} \left| \frac{j_2}{\mu_2} - \frac{j_1}{\mu_1} \right| = \left| \frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right|.$$

Введем постоянное отношение $\beta = j_2 \mu_1 / j_1 \mu_2$, характеризующее отклонение системы зарядов от электронейтральности, поскольку $\beta = N_{02} / N_{01}$. С помощью этого отношения выразим парциальные плотности токов через интегральную плотность:

$$j_1 = \frac{j \mu_1}{\mu_1 + \beta \mu_2}, \quad j_2 = \frac{j \beta \mu_2}{\mu_1 + \beta \mu_2}.$$

Как ясно из предыдущего, $\beta = \varphi_1/\varphi_2 = l_1/l_2$. Заметим, что величины l_b имеют смысл длин рассеяния энергии, поскольку $E_0 l_b = \varphi_b$. Кроме того, они совпадают с радиусами Дебая r_{Db} каждой из заряженных компонент, что следует из цепочки равенств

$$r_{Db}^2 = \frac{\varepsilon \varphi_b}{8\pi N_{0b}} = \frac{\varepsilon E_0}{8\pi} \frac{\varphi_b \mu_b}{j_b} = l_b \frac{\varepsilon E_0^2}{8\pi} \frac{\mu_b}{j_b} = l_b^2.$$

Окончательно масштабы единиц измерения переменных величин запишем в виде

$$E_0^3 = \frac{4\pi j}{\varepsilon} \frac{\varphi_1 + \beta \varphi_2}{\mu_1 + \beta \mu_2}, \quad N_{01} = \frac{j}{E_0(\mu_1 + \beta \mu_2)},$$

$$N_{02} = \frac{j\beta}{E_0(\mu_1 + \beta \mu_2)}, \quad \frac{1}{L_0} = \frac{8\pi j}{\varepsilon E_0^2} \frac{|\beta - 1|}{\mu_1 + \beta \mu_2}.$$

Используя эти выражения вместе с соотношениями (2), приведем исходную систему уравнений к безразмерной форме с обозначением $\beta - 1 = \bar{\beta}$:

$$\begin{aligned} -|\bar{\beta}| \frac{d\rho_1}{d\xi} + \eta\rho_1 &= 1, \\ \frac{|\bar{\beta}|}{\beta} \frac{d\rho_2}{d\xi} + \eta\rho_2 &= 1, \\ 2|\bar{\beta}| \frac{d\eta}{d\xi} &= \rho_1 - \beta\rho_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим ситуацию, когда система зарядов близка к электронейтральности, так что $0 < \beta - 1 \ll \ll 1$. Таким образом, при производных в системе уравнений (4) появляется малый параметр.

3. АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Появление малого параметра при производных позволяет применить для построения решения метод сращиваемых асимптотических разложений [7, 8]. Согласно этому методу, решение представляется сначала в виде внутреннего (*i*) и внешнего (*e*) асимптотических разложений по степеням малого параметра. Внутреннее разложение является хорошим приближением в достаточно тонком пограничном слое вблизи поверхности электрода, а внешнее — в объеме окисла. Затем внутреннее и внешнее разложения сращиваются таким образом, чтобы получающееся составное разложение было равномерно пригодным во всей области изменения аргумента.

При построении внешнего разложения представим функции динамических переменных в виде рядов

$$\rho_1^{(e)} = n + \bar{\beta}n_1 + \dots, \quad \rho_2^{(e)} = m + \bar{\beta}m_1 + \dots,$$

$$\eta^{(e)} = g + \bar{\beta}g_1 + \dots$$

и подставим их в систему (4):

$$\begin{aligned} -\bar{\beta}(n' + \bar{\beta}n_1' + \dots) + (g + \bar{\beta}g_1 + \dots) + \\ + (n + \bar{\beta}n_1 + \dots) &= 1, \\ \bar{\beta}(1 - \bar{\beta} + \dots)(m' + \bar{\beta}m_1' + \dots) + \\ + (g + \bar{\beta}g_1 + \dots)(m + \bar{\beta}m_1 + \dots) &= 1, \\ 2\bar{\beta}(g' + \bar{\beta}g_1' + \dots) &= (n + \bar{\beta}n_1 + \dots) - \\ - (1 + \bar{\beta})(m + \bar{\beta}m_1 + \dots). \end{aligned}$$

Здесь штрихи означают производную по ξ . Сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\bar{\beta}$ в правых и левых частях уравнений, получаем ряд зацепляющихся систем. В нулевом по $\bar{\beta}$ приближении имеем

$$\begin{aligned} ng &= 1, \\ mg &= 1, \\ n - m &= 0, \end{aligned}$$

а в первом по $\bar{\beta}$ приближении —

$$\begin{aligned} -n' + g_1n + n_1g &= 0, \\ m' + g_1m + m_1g &= 0, \\ 2g' &= n_1 - m_1 - m. \end{aligned}$$

Решение системы нулевого по $\bar{\beta}$ приближения дает условие квазинейтральности $n = m = 1/g$, однако не определяет напряженности поля. Для определения последней необходимо рассмотреть систему следующего порядка. Условие ее совместности дает

$$-(n + m)' + 2gg' + mg = 0.$$

Принимая во внимание решение нулевого порядка, имеем

$$-2(1/g)' + 2gg' + 1 = 0$$

или после интегрирования

$$-2/g + g^2 + \xi = C,$$

где C — произвольная постоянная. Таким образом, напряженность электрического поля находится из алгебраического уравнения третьей степени

$$g^3 + (\xi - C)g - 2 = 0. \quad (5)$$

Вещественное решение уравнения (5),

$$\begin{aligned} g(\xi) = \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\xi - C}{3}\right)^3} \right]^{1/3} + \\ + \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{\xi - C}{3}\right)^3} \right]^{1/3}, \end{aligned} \quad (6)$$

определяет внешнее разложение в главном по $\bar{\beta}$ приближении. Оно зависит от одной произвольной постоянной.

Чтобы найти внутреннее разложение, следует растянуть координату ξ в $1/\bar{\beta}$ раз, вводя новую независимую переменную по формуле $\zeta = \xi/\bar{\beta}$. Искомые функции опять представим в виде рядов:

$$\rho_1^{(i)} = u + \bar{\beta}u_1 + \dots, \quad \rho_2^{(i)} = v + \bar{\beta}v_1 + \dots, \\ \eta^{(i)} = p + \bar{\beta}p_1 + \dots$$

В новых переменных система (4) предстанет в виде

$$-(1 - \bar{\beta} + \dots)(u + \bar{\beta}u_1 + \dots)' + \\ + pu + \bar{\beta}(p_1u + u_1p) + \dots = 1, \\ (v + \bar{\beta}v_1 + \dots)' + pv + \bar{\beta}(p_1v + v_1p) + \dots = 1, \\ 2(p + \bar{\beta}p_1 + \dots)' = u - v + \bar{\beta}(u_1 - v_1 - v) + \dots$$

Здесь штрих означает производную по ζ . В главном порядке имеем

$$-u' + pu = 1, \\ v' + pv = 1, \\ 2p' = u - v. \tag{7}$$

Вычитая второе уравнение последней системы из первого и используя третье, получаем первый интеграл $u + v = p^2 - B$, где B — произвольная постоянная. С его помощью выражаем плотности заряда частиц через напряженность поля

$$u = p' + (p^2 - B)/2, \quad v = -p' + (p^2 - B)/2, \tag{8}$$

причем функция p в силу системы (7) удовлетворяет уравнению

$$2p'' = p^3 - Bp - 2.$$

Наложим на функцию p условие на бесконечности такое, что

$$p|_{\zeta \rightarrow \infty} \rightarrow g_0, \quad p', p''|_{\zeta \rightarrow \infty} \rightarrow 0,$$

где постоянная g_0 связана с B выражением $B = g_0^2 - 2/g_0$. Тогда функция $f = p - g_0$, исчезающая на бесконечности вместе с производными, подчиняется уравнению

$$2f'' = f^3 + 3g_0f^2 + 2\frac{g_0^3 + 1}{g_0}f,$$

решение которого можно выразить через аналитические функции. Для этого умножим его на f' и проинтегрируем:

$$f'^2 = \frac{1}{4}f^4 + g_0f^3 + \frac{g_0^3 + 1}{g_0}f^2.$$

Здесь постоянная интегрирования равна нулю. Уравнение легко интегрируется с помощью подстановки $t = 1/f$:

$$p(\xi) = \frac{g_0^3 + 1}{g_0^{1/2}} \frac{2}{\text{sh}\omega - g_0^{3/2}} + g_0, \quad \omega = \zeta \sqrt{\frac{g_0^3 + 1}{g_0}} + \omega_0,$$

где ω_0 — постоянная величина. Подставляя это значение поля в уравнение (8), найдем u, v и выпишем результаты для внутреннего разложения:

$$\eta^{(i)}(\zeta) = g_0 \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{sh} \alpha} \times \\ \times \frac{1}{\text{sh}\left(\frac{\omega - \alpha}{2}\right) \text{ch}\left(\frac{\omega + \alpha}{2}\right)} + g_0, \\ \rho_1^{(i)}(\zeta) = -\frac{1}{g_0} \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{ch}^2\left(\frac{\omega + \alpha}{2}\right)} + \frac{1}{g_0}, \tag{9a} \\ \rho_2^{(i)}(\zeta) = \frac{1}{g_0} \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{sh}^2\left(\frac{\omega - \alpha}{2}\right)} + \frac{1}{g_0}, \\ \omega = \zeta \sqrt{\frac{g_0^3 + 1}{g_0}} + \omega_0.$$

Для внешнего разложения имеем

$$\eta^{(e)}(\xi) = \left(1 + \sqrt{1 + X^3}\right)^{1/3} + \\ + \left(1 - \sqrt{1 - X^3}\right)^{1/3}, \tag{9b} \\ \rho_1^{(e)}(\xi) = 1/\eta^{(e)}(\xi), \\ \rho_2^{(e)}(\xi) = 1/\eta^{(e)}(\xi), \\ X = (\xi - C)/3.$$

Здесь, для удобства, обозначено $\text{sh} \alpha = g_0^{3/2}$, $\text{ch} \alpha = \sqrt{g_0^3 + 1}$.

Для того чтобы составить разложение, равномерное во всей области изменения ξ , внутреннее и внешнее разложения должны быть сращены. Идея сращивания состоит в том, что при $\xi \rightarrow 0$ внешнее разложение ведет себя точно так же, как внутреннее разложение при $\zeta \rightarrow \infty$. Более формально, существует область перекрытия, в которой оба разложения пригодны и согласуются. В нашем случае

$$\lim_{\bar{\beta} \rightarrow 0} \eta^{(i)}\left(\frac{\xi}{\bar{\beta}}\right) = \lim_{\bar{\beta} \rightarrow 0} \eta^{(e)}(\bar{\beta}\zeta) = A$$

при фиксированных ξ и ζ . Из выражений (9) следует, что разложения будут согласованы, если потребовать выполнения равенства

$$g_0 = g(0) = \left[1 + \sqrt{1 - (C/3)^3}\right]^{1/3} + \left[1 - \sqrt{1 + (C/3)^3}\right]^{1/3} = A.$$

Равномерно пригодное для всего интервала изменения ξ асимптотическое разложение получится, если сложить согласованные внешнее и внутреннее разложения и вычесть из суммы общую часть A . Поступая таким образом, окончательно имеем

$$\eta(\xi) = \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{sh}^{1/3} \alpha} \frac{2}{\text{sh} \omega(\xi) - \text{sh} \alpha} + g(\xi) + \frac{\text{ch}^2 \alpha_1}{\text{sh}^{1/3} \alpha_1} \frac{2}{\text{sh} \vartheta(\xi) - \text{sh} \alpha_1},$$

$$\rho_1(\xi) = -\frac{1}{g_0} \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{ch}^2 \left(\frac{\omega(\xi) + \alpha}{2}\right)} + \frac{1}{g(\xi)} - \frac{1}{g_1} \frac{\text{ch}^2 \alpha_1}{\text{ch}^2 \left(\frac{\vartheta(\xi) + \alpha_1}{2}\right)}, \quad (10)$$

$$\rho_2(\xi) = \frac{1}{g_0} \frac{\text{ch}^2 \alpha}{\text{sh}^2 \left(\frac{\omega(\xi) - \alpha}{2}\right)} + \frac{1}{g(\xi)} + \frac{1}{g_1} \frac{\text{ch}^2 \alpha_1}{\text{sh}^2 \left(\frac{\vartheta(\xi) - \alpha_1}{2}\right)}.$$

Третьи слагаемые в формулах (10) для напряженности поля и плотностей заряда получены путем применения только что описанной процедуры сшивания разложений к границе оксид-электролит [8]. Используются следующие обозначения:

$$\xi_h = h/L_0, \quad g_1 = g(\xi_h), \quad \text{sh} \alpha_1 = g_1^{3/2},$$

$$\omega(\xi) = \frac{\xi}{\beta} \sqrt{\frac{g_0^3 + 1}{g_0}} + \omega_0, \quad \vartheta(\xi) = \frac{\xi_h - \xi}{\beta} \sqrt{\frac{g_1^3 + 1}{g_1}} + \vartheta_0.$$

Первые и третьи слагаемые выражений (10) описывают процессы, происходящие в достаточно тонких диффузных слоях на границах оксида. Диффузионная зона окисной пленки характеризуется функцией $g(\xi)$, и в ней, в свою очередь, можно выделить три области:

а) $(\xi - C)/3 < -1$. Здесь напряженность поля можно представить в удобном для вычислений виде

$$g(\xi) = 2 \frac{\cos(\theta/3)}{\cos^{1/3} \theta}, \quad \cos \theta = \left| \frac{3}{\xi - C} \right|^{3/2}. \quad (11)$$

б) $-1 \leq (\xi - C)/3 < 0$. Здесь

$$g(\xi) = 2 \frac{\text{ch}(\theta/3)}{\text{ch}^{1/3} \theta}, \quad \text{ch} \theta = \left| \frac{3}{\xi - C} \right|^{3/2}. \quad (12)$$

в) $\xi - C \geq 0$. Тогда

$$g(\xi) = 2 \frac{\text{sh}(\theta/3)}{\text{sh}^{1/3} \theta}, \quad \text{sh} \theta = \left(\frac{3}{\xi - C} \right)^{3/2}. \quad (13)$$

Отметим, что при $\xi \gg C$ напряженность ведет себя как

$$g(\xi) \approx \frac{2}{3} \theta^{2/3} = \frac{2}{\xi - C}.$$

4. ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рассмотрим поведение ВАХ в диффузионной зоне. Запишем для этого уравнение (5) в физических единицах, фиксируя координату x и выделяя явно зависимость от j с помощью выражения

$$E_0(j) = \left(\frac{4\pi j}{\varepsilon} \frac{\varphi_1 + \beta\varphi_2}{\mu_1 + \beta\mu_2} \right)^{1/3}.$$

Напряженность электрического поля и плотность тока оказываются связанными выражением

$$F(E, j) \equiv E^3 + \left[\frac{x}{U_0} E_0^3(j) - C E_0^2(j) \right] E - 2E_0^3(j) = 0, \quad (14)$$

где обозначено $U_0 = E_0 L_0 = (\varphi_1 + \beta\varphi_2)/2\beta$.

Производная

$$\frac{dE}{dE_0} = -\frac{\partial F}{\partial E_0} \left(\frac{\partial F}{\partial E} \right)^{-1}$$

равна нулю в точке, определяемой уравнением $E[3(x/U_0)E_0 - 2C] - 6E_0 = 0$. Решая его совместно с (14), найдем экстремальное значение напряженности поля

$$E_m = 2 \frac{U_0}{x} \left[1 + \left(\frac{C}{3} \right)^{3/2} \right],$$

которое достигается с плотностью тока, равной

$$j_m = \left[2 \frac{U_0}{x} \left(\frac{C}{3} + \sqrt{\frac{3}{C}} \right) \right]^3 \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\mu_1 + \beta\mu_2}{\varphi_1 + \beta\varphi_2}. \quad (15)$$

Рассмотрение второй производной в этой точке показывает, что экстремум является максимумом. При неограниченном возрастании плотности тока напряженность поля приближается к горизонтальной асимптоте $E_a = 2U_0/x$. Таким образом, функция $E(j)$ с увеличением j растет от нуля до максимальной величины E_m , а затем, уменьшаясь, стремится к асимптотическому значению $E_a < E_m$. Это

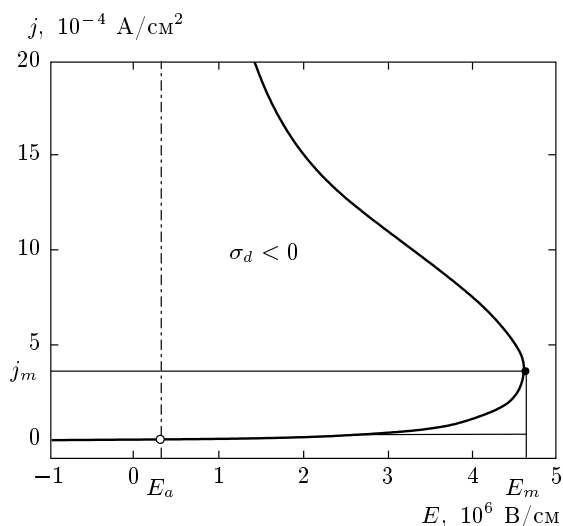


Рис. 1. S-образная ВАХ, соответствующая формуле (14)

означает, что обратная функция $j(E)$ (рис. 1) имеет S-образный вид: на интервале $E_a \leq E \leq E_m$ она многозначна, имеет бесконечные производные в точках E_a и E_m , а в области $j > j_m$ дифференциальная проводимость $\sigma_d = dj/dE$ отрицательна.

Указанные свойства ВАХ дают основание полагать, что рассматриваемая система неустойчива по отношению к однородным флуктуациям заряда [9]. Именно, при S-образном строении ВАХ флуктуации приводят к распаду однородного распределения тока, отвечающему участку характеристики с отрицательной дифференциальной проводимостью и возникновению токовых шнуров.

Наличие убывающей ветви ВАХ может иметь место и в том случае, если ток — однозначная, но немонотонная функция поля. При такой конфигурации ВАХ, называемой N-образной, в однородном проводнике при развитии неустойчивости возникает неоднородное распределение поля в виде движущихся вдоль него областей (доменов) сильного или, наоборот, слабого поля. Подробный обзор явлений, связанных с нелинейными ВАХ изложен в обзоре [10].

Как видно из формулы (15), порог, за которым величина σ_d становится отрицательной, тем ниже, чем больше величина x . Поэтому неустойчивости возникают при $x = h$, т.е. на границе оксида с электролитом, и, развиваясь, приводят к возникновению микроплазменных вспышек. При заданном токе формула (15) определяет наименьшую толщину h_{min} оксидного слоя, при превышении которой появляются плазменные разряды:

$$\frac{h_{min}}{L_0} = 2 \left(\frac{C}{3} + \sqrt{\frac{3}{C}} \right). \tag{16}$$

На опыте измеряется напряжение, приложенное к обрабатываемой детали. Воспользуемся формулой

$$- \int_0^h E dx = U - \varphi_c + \varphi_a,$$

где φ_c и φ_a — соответственно катодное и анодное перенапряжения, U — разность потенциалов между катодом и анодом. Подставляя в нее первое из равенств (10), получим выражения для суммы электродных перенапряжений

$$\varphi_a - \varphi_c = 2U_0 \bar{\beta} \left\{ \ln \left[\frac{\text{th}(\omega_0/2) - \text{th}(\alpha/2)}{\text{th}(\omega_0/2) + \text{cth}(\alpha/2)} \frac{1+e^\alpha}{1-e^{-\alpha}} \right] - \ln \left[\frac{\text{th}(\vartheta_0/2) - \text{th}(\alpha_1/2)}{\text{th}(\vartheta_0/2) + \text{cth}(\alpha_1/2)} \frac{1+e^{\alpha_1}}{1-e^{-\alpha_1}} \right] \right\}$$

и для напряжения

$$U = -\frac{2}{3}U_0 \left[\ln g^3 \left(-C + \frac{h}{L_0} \right) + g^3 \left(-C + \frac{h}{L_0} \right) - \ln g^3(-C) - g^3(-C) \right]. \tag{17}$$

Эту формулу уже можно применять для описания опытных данных, если известна зависимость толщины оксидного слоя от времени процесса.

5. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для опытного обоснования изложенной выше теории применим ее к гальваностатическому процессу анодирования алюминия в водном растворе гексаметафосфата натрия с концентрацией 10 г/л. Гексаметафосфат натрия является компонентом многих электрохимических электролитов. Толщина оксидного слоя как функция времени в этом процессе изменяется так, как показано на рис. 2, — переходная зона в начальный период формовки и выход на асимптотическую прямую $h_a = 3.6 \cdot 10^{-6} jt + 2.8 \cdot 10^{-5}$ с наклоном $dh_a/d(jt) = a$, с численным значением $a = 4.36 \cdot 10^{-5}$ см³/Кл. Экспериментальные данные получены емкостным способом для плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ А/см². Не обсуждая в настоящей работе возможного механизма переходного процесса, приведем двухпараметрическую формулу, хорошо описывающую поведение функции толщина-время на всем протяжении кривой:

$$\frac{h}{L_0} = \ln [(1 + p_1) \exp(p_2 jt) - p_1], \tag{18}$$

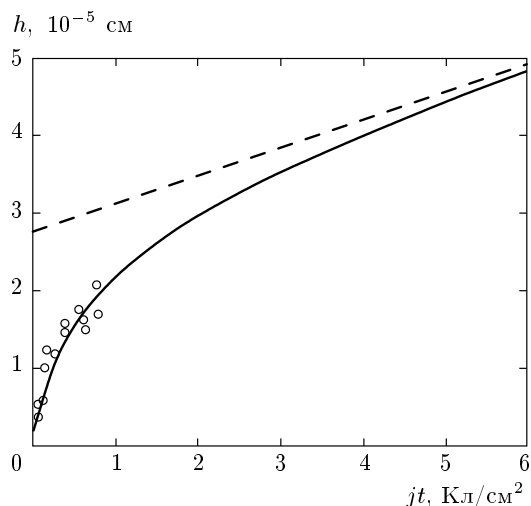


Рис. 2. Зависимость толщины окисного слоя от количества прошедшего электричества: точки — эксперимент; сплошная кривая — аппроксимация по формуле (18); штриховая прямая — асимптота

Таблица. Значения подгоночных параметров

№	$j, \text{A}/\text{cm}^2$	p_1	p_2	p_3	p_4
1	$4 \cdot 10^{-2}$	15.82	1.79	5.6	15.91
2	$1 \cdot 10^{-2}$	22.29	0.67	5.6	16.57
3	$5 \cdot 10^{-3}$	19.62	0.38	5.6	16.68

где $p_{1,2}$ — параметры, причем $p_2 L_0 = 4.36 \cdot 10^{-5}$.

Полагая в формуле (17) $2U_0/3 = p_3$ и $C = p_4$, используем величины $p_{1,2,3,4}$ в качестве подгоночных к экспериментальным формовочным кривым. Стандартная оптимизационная программа, основанная на симплекс-методе, дает результаты, проиллюстрированные рис. 3. На нем опытными данными для трех плотностей тока соответствуют точки, а расчеты по формулам (17), (18) — сплошные кривые. Отличие коэффициентов корреляции между расчетными и опытными кривыми от единицы меньше, чем $5 \cdot 10^{-4}$. Численные значения параметров приведены в таблице. На основании табличных данных получаем

$$U_0 = \frac{\varphi_1 + \beta\varphi_2}{2\beta} = 8.4 \text{ В.} \quad (19)$$

Для плотности тока $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ имеем $L_0 = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, $E_0 = 4.1 \cdot 10^6 \text{ В}/\text{см}$.

Черной точкой на рис. 3 обозначен начальный момент разрушения однородного распределения тока, найденный по формуле (16). На опыте именно в

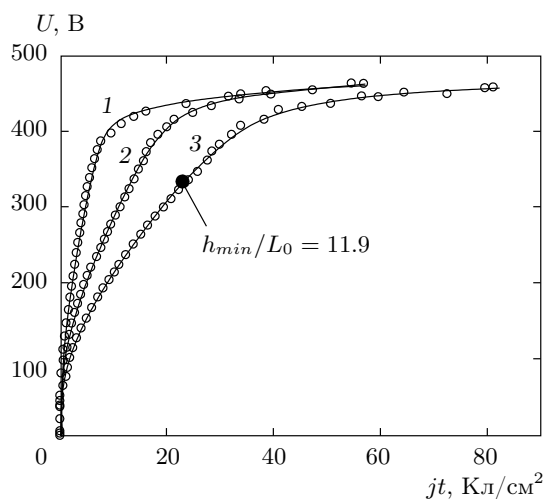


Рис. 3. Формовочные кривые в гальваностатическом режиме для алюминия: точки — экспериментальные данные, полученные в растворе гексаметафосфата натрия; сплошные кривые — расчет по формулам (17), (18) для плотностей тока $j = 4 \cdot 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ (1), $1 \cdot 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ (2), $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ (3)

это время регистрируются, даже визуально, множественные светящиеся точки плазменных образований. Данное обстоятельство вместе с хорошим совпадением расчетных и экспериментальных кривых свидетельствует об адекватности представленной модели.

Наличие малого параметра в знаменателе равенства (19) обеспечивает масштаб потенциала численную величину порядка нескольких вольт, следующую из опыта и труднообъяснимую с позиций иных моделей. Одна из таких попыток сделана в работе [3]. Нижнюю границу значений малого параметра можно оценить следующим образом: минимальная температура, которую могут иметь ионные подсистемы, есть температура оксида, скажем, комнатная. Тогда из выражения (19) получаем $\beta \leq 1.3 \cdot 10^{-3}$.

Вместе с оксидированием на постоянном токе широко используется процесс так называемого анодно-катодного микроплазменного оксидирования. Именно при оксидировании на переменном токе получаются «сверхтвердые» слои с высокой адгезией. Реализация такого оксидирования намного проще гальваностатического анодного процесса, а скорость образования защитного слоя в обоих процессах одинакова. Применительно к сплаву 2024 в достаточно широком спектре электролитов и токов она имеет вид $\dot{h} = a\langle j \rangle$. Здесь \dot{h} [см/с] — скорость обра-

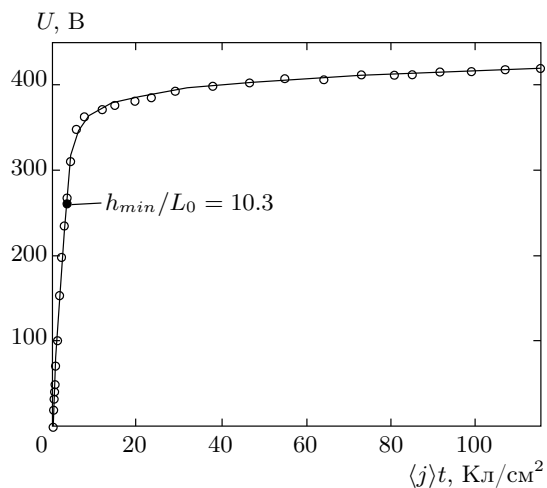


Рис. 4. Формовочная кривая на переменном токе для алюминия: точки — экспериментальные данные, полученные в растворе гексаметафосфата натрия; сплошная линия — расчет по формулам (17), (18)

зования окисла, $a = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Кл}$ и $\langle j \rangle [\text{А}/\text{см}^2]$ — действующая плотность тока. Формовочная кривая в случае переменного тока регистрируется как зависимость амплитудного напряжения от времени. На рис. 4 экспериментальная зависимость $U-t$ в анодной поляризации отображена точками. Расчетная кривая, полученная по формуле (17), (18), со значениями $U_0 = 8.3 \text{ В}$ и $C = 14.1$, дана сплошной линией. Прежний смысл имеет и черная точка, демонстрируя применимость теории к процессу с переменным током.

6. ВЫВОДЫ

Квазиравновесные условия, возникающие в оксидном слое при протекании через него ионного тока и характеризующиеся разрывом температур между анионной и катионной составляющими тока, поддерживаются электрическим полем.

При условии малого отклонения системы зарядов от электронейтральности появляется возможность для построения аналитического решения транспортных уравнений, взятых в гидродина-

мическом приближении, в виде асимптотических рядов.

Уже нулевое по малому параметру приближение дает достаточно полную картину распределений по координате электрического поля и плотностей носителей заряда. Исследование ВАХ системы указывает на существование в плоскости $j-E$ в случае положительной поляризации металла области с отрицательной дифференциальной проводимостью при S-образности ВАХ. Это значит, что стационарное состояние с однородным распределением тока неустойчиво с порогом (16). В результате возникают токовые шнуры.

Качественное и количественное согласие распределения потенциала с опытными данными, свидетельствующее об адекватности модели, открывает возможности для изучения как граничных условий на обеих сторонах оксидного слоя, так и параметров задачи в зависимости от режимов процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гюнтершльце, Г. Бетц, *Электролитические конденсаторы*, Оборонгиз, Москва (1938).
2. Г. И. Сканава, *Физика диэлектриков (область сильных полей)*, Физматлит, Москва (1958).
3. В. И. Кириллов, *Электрохимия* **32**, 435 (1996).
4. Л. Юнг, *Анодные оксидные пленки*, Энергия, Ленинград (1967).
5. I. V. Kireenko, V. I. Kirillov, and V. A. Nadolny, in *Proc. of the 3-rd Japan-Russia Science and Technology Exchange Promotion Forum. The 25th ISTC Japan Workshop on New Developments in Russian High Tech.*, Tokyo, Japan (2003), p. 121.
6. М. Х. Франкомб, Р. У. Гофман, *Физика тонких пленок*, т. VI, Мир, Москва (1973).
7. Дж. Коул, *Методы возмущений в прикладной математике*, Мир, Москва (1972).
8. А. П. Григин, *Электрохимия* **28**, 1286 (1992).
9. Ш. М. Коган, *ЖЭТФ* **54**, 1228 (1968).
10. А. Ф. Волков, Ш. М. Коган, *УФН* **96**, 633 (1968).