

Численное моделирование процесса формирования нанопор в пленке оксида алюминия*

А. Д. Рычков¹, Ю. И. Шокин¹, С. Н. Пронькин²,
В. Д. Лисейкин¹, А. В. Кофанов¹

¹Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия

²Университет г. Страсбурга, Франция

e-mail: rych@ict.nsc.ru, shokin@ict.nsc.ru, sergey.pronkin@unistra.fr,
lvd@ict.nsc.ru, avkof87@gmail.com

Рассматривается задача о моделировании процесса роста нанопоры в оксидной пленке алюминия в условиях, когда на поверхности пленки возникают трещины в виде упорядоченных структур. В этих трещинах под воздействием электрического поля протекают химические реакции растворения и образования оксида, которые и определяют процесс формирования нанопор. Для численного решения уравнения Лапласа в нанопоре с подвижными границами используется криволинейная разностная сетка, построенная на основе уравнений Бельтрами. Результаты численного моделирования показали наличие существенного влияния неоднородности в распределении напряженности электрического поля вдоль поверхности нанопоры на скорость ее роста и на формирование ее поверхности.

Ключевые слова: численное моделирование, решение уравнения Лапласа в сложных областях, построение криволинейных сеток, образование нанопор.

Введение

Анодные оксидные пленки имеют упорядоченную структуру, задаваемую вертикально ориентированными порами с узким распределением размеров пор. Благодаря высокой химической и механической устойчивости оксида алюминия такие упорядоченные оксидные пленки широко применяются как мембраны, сенсорные элементы и матрицы для синтеза одномерных структур [1, 2]. Изменение состава электролита, напряжения и времени анодирования позволяет в широких пределах варьировать диаметр пор, расстояние между центрами пор и толщину оксидной пленки. Механизм образования таких вертикально ориентированных структур до сих пор остается невыясненным, однако общая схема явления как последовательность определенных процессов может быть представлена следующим образом [3]:

- 1) рост сплошной оксидной пленки, в которой накапливаются структурные напряжения и механические дефекты;
- 2) появление трещин и ям в пленке в местах наибольшей концентрации структурных дефектов;
- 3) рост трещин и развитие пористой структуры;

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-01-00335-а и 11-01-12036) и Интеграционного гранта СО РАН № 94.

- 4) упорядочение структуры, развитие вертикально ориентированного пористого слоя;
- 5) формирование финальной упорядоченной вертикально ориентированной структуры нанопор.

Следует отметить, что для процессов 4 и 5, т.е. для образования упорядоченных пористых структур, необходимо определенное соотношение скоростей роста и растворения оксида. Несмотря на то что химическая природа этих процессов известна, движущая сила и, главное, ключевые определяющие параметры процессов на указанных этапах остаются непонятными, что затрудняет контроль и прогнозирование условий синтеза упорядоченных оксидных структур. Это связано с тем, что большинство имеющихся моделей описывают отдельно либо процессы в растущей пленке оксида, либо процессы развития пористой структуры с учетом массопереноса в электролите. Между тем полное описание процесса, по-видимому, требует разработки комплексной модели, описывающей совместное протекание процессов и в оксидной пленке, и в электролите. Основной трудностью создания такой модели является отсутствие согласованной и общепринятой количественной модели электрохимического роста оксидной пленки и физико-химических параметров этого процесса. Существующие на сегодня модели роста анодных оксидных пленок, в частности модель сильного поля [4] и модель точечных дефектов [5], позволяют количественно смоделировать макроскопический рост оксидной пленки, т.е. процессы 1, 2. Однако микроскопические и локальные процессы, такие как формирование микро- и наноструктуры оксидных пленок (процессы 3–5), не могут быть описаны только в рамках существующих физико-химических моделей и требуют разработки специальных математических и расчетных методов моделирования динамической многофазной системы. Одним из наиболее важных параметров, контролирующих рост оксидной пленки, является напряженность поля в оксиде. Так, напряженность поля в пленке оксида определяет скорость процессов массопереноса, а на межфазных границах металл/оксид и оксид/раствор — скорость электрохимических процессов на этих границах.

В работе предпринята попытка смоделировать распределение напряженности электрического поля в оксиде. Для этого использовалась химическая модель роста оксида алюминия, предложенная в [6]. Согласно этой модели рост оксидной пленки происходит на межфазных границах металл/оксид и оксид/раствор, при этом в первом случае рост связан с миграцией анионов кислорода и их взаимодействием с металлом, во-втором — с миграцией катионов металла через оксид и их взаимодействием с компонентами раствора. Скорости массопереноса и реакций на межфазных границах зависят от локального значения напряженности электрического поля. Модель позволяет рассчитать напряженность поля и скорости отдельных процессов для условия равновесия между процессами роста и растворения оксида. Целью настоящей работы является разработка численной модели, позволяющей рассчитать распределение напряженности электрического поля в неравновесных условиях роста оксидной пленки.

1. Математическая модель процесса

В работе рассматривается стадия развития уже сформировавшейся нанопоры. В [1, 4] показано, что появление на поверхности оксидной пленки неоднородностей в силу неустойчивости границы оксид/электролит к малым возмущениям приводит

к механическим напряжениям, достаточным для образования трещин в оксидной пленке. Именно за счет этих трещин, возникающих в результате химических реакций растворения и образования оксида, происходит дальнейшее развитие пористой структуры.

Нанопора предполагается осесимметричной и для моделирования ее роста рассматривается область $D = \{\Gamma_1(r, t) \leq x \leq \Gamma_3(r, t), \Gamma_2(x, t) \leq r \leq \Gamma_4\}$ с подвижными левой, правой и нижней границами (рис. 1). В этой области существует электрическое поле, распределение потенциала которого $\varphi(x, r)$ описывается уравнением Лапласа в цилиндрической системе координат (x, r)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(r\varphi) + \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = 0 \tag{1}$$

с граничными условиями

$$\varphi|_{\Gamma_1} = \varphi|_{\Gamma_2} = 0, \quad \varphi|_{\Gamma_3} = U, \quad \left.\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right|_{\Gamma_4} = 0, \tag{2}$$

где U — заданное напряжение на металлическом аноде. Здесь пренебрегается пространственным зарядом электрического поля и изменением поля в электролите, а также, следуя химической модели, подробно описанной в [6], — диффузионной составляющей ионного потока через оксид (принимая во внимание преобладающий вклад миграционных потоков в условиях большой напряженности поля в оксиде).

Электрический ток от поверхностей границ раздела фаз (границы $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$) в слой оксида определяется следующим образом [6]:

$$\mathbf{J}_c = -[A \exp(k_d E_c) - B \exp(k_c E_c)]\mathbf{n}_c,$$

где $E_c = |\text{grad } \varphi|$ на поверхности границ электролит — оксид, \mathbf{n}_c — единичный вектор нормали к границам раздела фаз, A, B, k_d, k_c — модельные параметры, зависящие от температуры и структуры оксида.

Ток от границы Γ_3 (оксид—металл) внутрь металлического анода определяется соотношением

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{J}_c \frac{E_m}{E_c},$$

где $E_m = |\text{grad } \varphi|$ на границе Γ_3 .

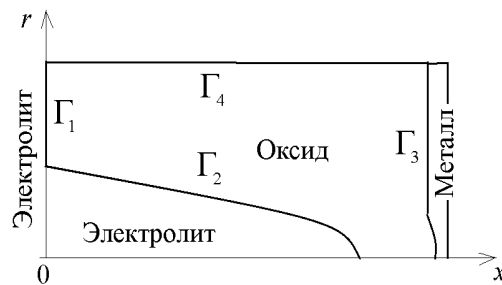


Рис. 1. Схема формирования нанопоры

Перемещение границ раздела фаз под воздействием токов \mathbf{J}_c , \mathbf{J}_m происходит в направлении их распространения и определяется уравнениями для соответствующих радиус-векторов выражениями

$$\frac{d\mathbf{R}_c}{dt} = [\alpha A \exp(k_d E_c) - \beta B \exp(k_c E_c)] \mathbf{n}_c, \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{R}_m}{dt} = -\gamma \mathbf{J}_m, \quad (4)$$

где \mathbf{R}_c , \mathbf{R}_m — радиус-векторы точек, лежащих на границах раздела фаз электролит—оксид и оксид—металл соответственно; α , β — коэффициенты, определяемые из закона Фарадея для тока, устанавливают соотношения между ростом оксида и скоростью его растворения; γ — эмпирический коэффициент.

1.1. Численная аппроксимация

Для численного решения двумерного уравнения (1) с граничными условиями (2) применялся метод установления на основе конечно-объемной разностной схемы, позволяющей проводить расчеты на произвольной конечно-разностной сетке. С этой целью к (1) слева добавлялась производная по времени от потенциала поля и полученное уравнение записывалось в интегральной форме в цилиндрической системе координат для произвольной фиксированной двумерной области S :

$$\int_S \frac{\partial}{\partial t} \varphi dS - \oint_{\Gamma} \mathbf{E} d\mathbf{l} = 0, \quad (5)$$

где $\mathbf{E} = \nabla \varphi$ — напряженность электрического поля, выражение для которой приводится в системе координат x, r ; $d\mathbf{l}$ — ориентированный по нормали элемент границы Γ , ограничивающей площадь S . В области D строилась разностная сетка, каждая ячейка которой топологически эквивалентна прямоугольнику. Обозначим площадь такой ячейки через $S_{i,j}$ и среднее значение величины φ на n -м слое по времени, отнесенное к центру ячейки, через $\varphi_{i,j}^n$. Тогда уравнение (5) аппроксимируется следующим разностным соотношением с первым порядком точности по времени и вторым по пространству:

$$\begin{aligned} \frac{\varphi_{i,j}^{n+1} - \varphi_{i,j}^n}{\tau} S_{i,j} - [(\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i+1/2}^{n+1} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i-1/2}^{n+1} + \\ + (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j+1/2}^{n+1} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j-1/2}^{n+1}] = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где τ — шаг по времени. Полученная схема является системой линейных алгебраических уравнений, для решения которой можно применить итерационную схему, основанную на введении псевдовремени на каждом временном слое:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\varphi_{i,j}^{n+1,s+1} - \varphi_{i,j}^{n+1,s}}{\tau_1} + \frac{\varphi_{i,j}^{n+1,s} - \varphi_{i,j}^n}{\tau} \right] S_{i,j} - [(\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i+1/2}^{n+1,s} - \\ - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i-1/2}^{n+1,s} + (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j+1/2}^{n+1,s} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j-1/2}^{n+1,s}] = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где τ_1 — шаг по псевдовремени, s — номер итерации по псевдовремени. Для реализации (7) предлагается использовать схему расщепления по пространственным переменным (нижние индексы опущены)

$$\begin{aligned} \frac{\delta^{s+1/2} - \delta^s}{\tau_1} S_{i,j} - \Lambda_1 \delta^{s+1/2} &= \frac{\varphi_{i,j}^{n+1,s} - \varphi_{i,j}^n}{\tau} S_{i,j} - [(\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i+1/2}^{n+1,s} - \\ &\quad - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{i-1/2}^{n+1,s} + (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j+1/2}^{n+1,s} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})_{j-1/2}^{n+1,s}], \\ \frac{\delta^{s+1} - \delta^{s+1/2}}{\tau_1} S_{i,j} - \Lambda_2 \delta^{s+1} &= 0, \quad \varphi^{n+1,s+1} = \varphi^{n+1,s} + \delta^{s+1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь δ^s — поправки к величине φ , Λ_1, Λ_2 — разностные операторы, учитывающие только вторые производные по соответствующим направлениям. После сходимости итераций по псевдовремени $\delta^s = 0$ и имеет место точная аппроксимация полного исходного уравнения. Граничные условия для δ^s задаются следующим образом: на $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ $\delta^s = 0$, на Γ_4 — “мягкое” граничное условие.

1.2. Построение разностной сетки

В области D строится криволинейная разностная сетка, сгущающаяся к границе раздела фаз Γ_2 . Положение верхней границы области Γ_4 выбиралось таким образом, чтобы она не оказывала существенного влияния на распределение потенциала поля в области D . Вычислительная область Ξ^2 определялась в виде прямоугольника с вырезом (рис. 2). Эталонная сетка в Ξ^2 была равномерной с квадратными ячейками, ребра которых параллельны осям координат. При этом граничные сегменты $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \Gamma'_3$ и Γ'_4 отображались на соответствующие граничные сегменты области D $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ и Γ_4 . После расчета задачи получалась дискретизация кривой Γ_2 в D , затем с помощью простейшей интерполяции точки этой кривой перераспределялись со сгущением к носику каверны. Угловая точка на сегменте Γ'_2 в Ξ^2 отображалась в точку x_m на кривой Γ_2 в D , абсцисса точки x_m бралась таким образом, чтобы ячейки сетки были не слишком скошенными.

Для построения внутренних узлов сетки применялись двумерные обращенные уравнения диффузии [9]

$$g_{22}^{s\xi} \frac{\partial^2 s^k}{\partial \xi^1 \partial \xi^1} - 2g_{12}^{s\xi} \frac{\partial^2 s^k}{\partial \xi^1 \partial \xi^2} + g_{11}^{s\xi} \frac{\partial^2 s^k}{\partial \xi^2 \partial \xi^2} = \frac{J^2}{Z[u](s)} \frac{\partial Z[u](s)}{\partial s^k}, \quad k = 1, 2, \quad (9)$$

в которых s^1 отождествляется с x , а s^2 с r , $(\xi^1, \xi^2) \in \Xi^2$,

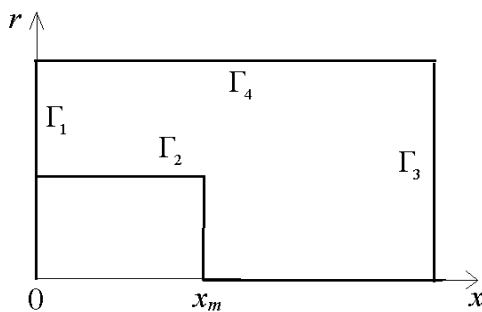


Рис. 2. Вычислительная область

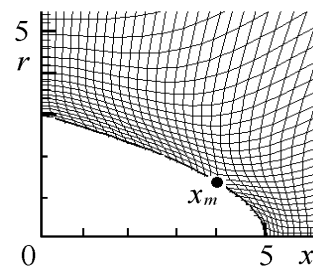


Рис. 3. Фрагмент разностной сетки

$$g_{ij}^{s\xi} = \sum_{k=1}^2 \frac{\partial s^k}{\partial \xi^i} \frac{\partial s^k}{\partial \xi^j}, \quad i, j = 1, 2.$$

Для сгущения узлов сетки к кривой Γ_2^{ox} , $\Gamma_2 = \Gamma_2^{\text{кав}} \cup \Gamma_2^{\text{ox}}$ использовалась управляющая функция в виде

$$\begin{aligned} Z[u](\mathbf{s}) &= u_1(\mathbf{s})u_2(\mathbf{s}), \\ u_1(\mathbf{s}) &= \alpha + (\rho_{\min}^{\text{кав}})^2, \quad 10^{-4} \leq \alpha \leq 10^{-2}, \\ u_2(\mathbf{s}) &= \beta + (\rho_{\min}^{\text{ox}})^{1.2}, \quad 10^{-2} \leq \beta \leq 10^{-1}, \\ \rho_{\min}^{\text{кав}} &= \min_i \rho(\mathbf{s}, \text{array}_i^{\text{кав}}), \\ \rho_{\min}^{\text{ox}} &= \min_j \rho(\mathbf{s}, \text{array}_j^{\text{ox}}), \end{aligned}$$

где $\text{array}_i^{\text{кав}}$ и $\text{array}_j^{\text{ox}}$ — дискретизации $\Gamma_2^{\text{кав}}$ и Γ_2^{ox} соответственно, α и β брались в зависимости от количества узлов сетки, а именно, чем меньше узлов, тем сильнее необходимо сгустить сетку и тем меньше значения α и β , и наоборот, чем больше узлов, тем меньше требуется сгущение и, значит, больше α и β .

Начальная сетка в D строилась с помощью трансфинитной интерполяции. Для этого вычислительная область разбивалась вертикальной линией $x = x'_m$ на два блока, которые затем отображались на соответствующие, разделенные искусственной границей, блоки в физической области по формулам трансфинитной интерполяции. Для удобства вычислений граница Γ_2 разбивалась на две — $\Gamma_2^{\text{кав}}$ и Γ_2^{ox} , $\Gamma_2 = \Gamma_2^{\text{кав}} \cup \Gamma_2^{\text{ox}}$. Фрагмент такой сетки показан на рис. 3.

2. Некоторые результаты расчетов

Расчет нестационарного процесса формирования нанопоры проводился следующим образом. В начальный момент времени полагалось, что форма нанопоры (т. е. границы Γ_2) задана. Затем в области D строилась криволинейная разностная сетка и описанным выше методом установления находилось стационарное решение уравнения (1). После этого с помощью уравнений (3), (4) для момента времени $t + \Delta t$ определялись новые положения подвижных границ Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 . Далее в области D снова строилась криволинейная разностная сетка и процесс повторялся для нового шага по времени Δt . Число узлов разностной сетки изменялось от 3600 до 7500, что обеспечивало точность расчетов потенциала поля около 0.5 %.

Начальные размеры (в нанометрах) области D были выбраны следующими:

$$\Gamma_1(0, 0) = 0, \quad \Gamma_3(0, 0) = 100, \quad \Gamma_4 = 50, \quad \Gamma_3(x, 0) = \begin{cases} 3\sqrt{(5-x)/5}, & 0 \leq x \leq 5, \\ 0, & x \geq 5. \end{cases}$$

Шаг по времени $\Delta t = 0.1$ с. Значения физических параметров в уравнениях (1)–(4) были взяты из работы [6]: $U_m = 10$ В, $\beta \cdot B / (\alpha \cdot A) = 1.68 \cdot 10^{-3}$, $k_c / k_d = 1.5$, $k_d = 3.87$ нм/В.

На рис. 4 приведены положения изолиний потенциала поля для трех моментов времени. Видно, что наибольший градиент величина φ имеет на вершине нанопоры, что и объясняет наибольшую скорость ее перемещения в глубь пленки оксида, а следовательно, и формирование вытянутой формы. При этом граница Γ_1 остается практически плоской, перемещаясь в сторону катода с небольшой постоянной скоростью. Правая граница Γ_3 остается неподвижной до тех пор, пока вершина нанопоры находится от нее

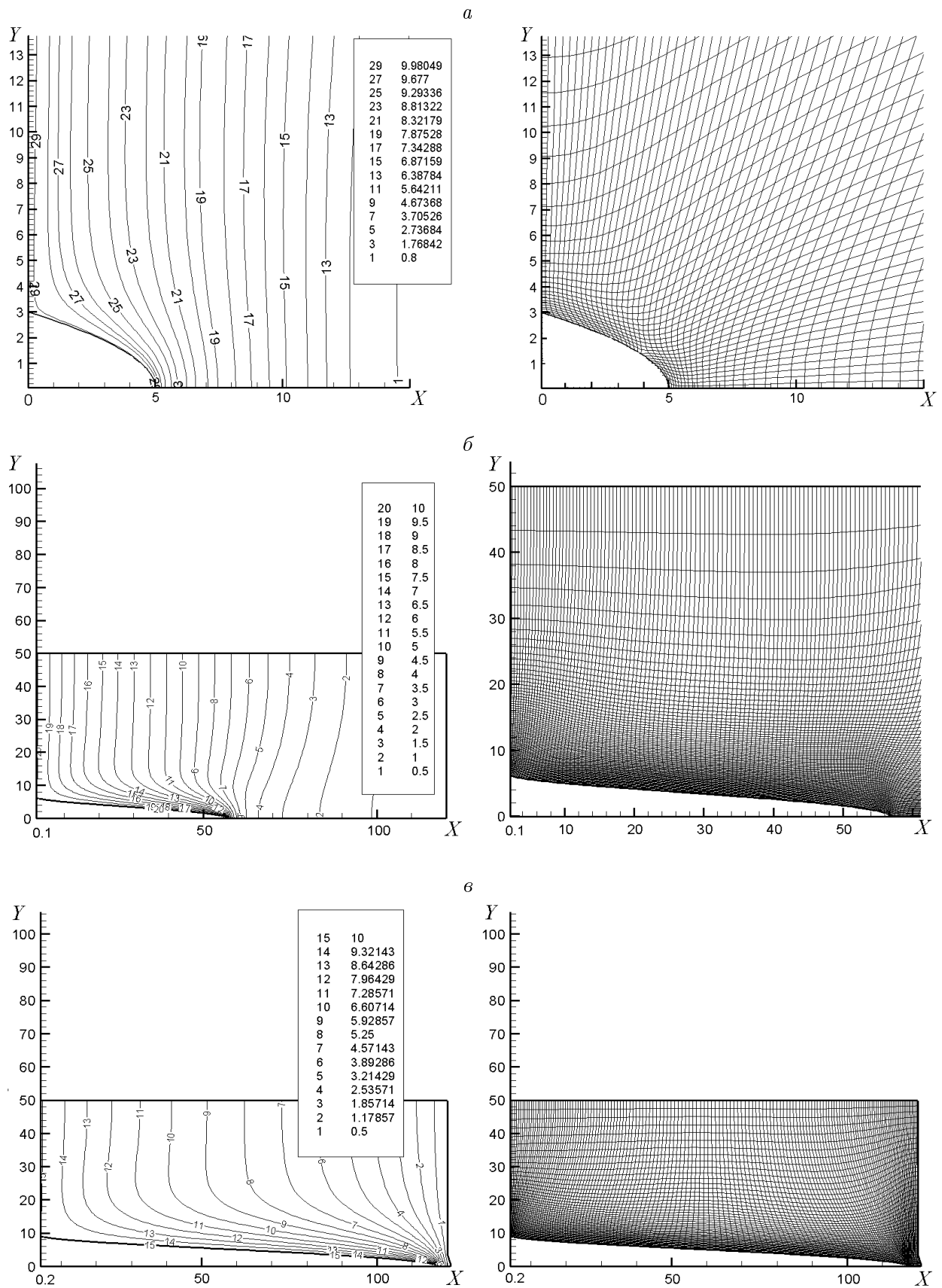


Рис. 4. Изолинии потенциала поля и разностные сетки в моменты времени $t = 0$ мин (а), $t = 10$ мин (б), $t = 20$ мин (в)

на достаточно большом расстоянии и напряженность поля здесь невелика. При подходе вершины нанопоры к границе оксид—металл (катод) градиент потенциала поля возрастает и на границе Γ_3 на оси симметрии появляется каверна, что соответствует экспериментальным данным [7, 8].

Таким образом, предложенная модель позволяет провести расчет изменения распределения напряженности поля в оксидной пленке в условиях ее роста. Результаты расчетов показали преимущественный рост поры в направлении ее вершины и образования каверны в металле, что находится в качественном согласии с экспериментом [7, 8]. В дальнейшем разработанную модель планируется расширить для моделирования пор случайной геометрии с учетом процессов массопереноса в электролите.

Список литературы

- [1] SHINGUBARA S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates // J. Nanoparticle Res. 2003. No. 1. P. 17–30.
- [2] PAO Y., KIM H. Fabrication of nanostructured materials using porous alumina template and their applications for sensing and electrocatalysis // J. Nanosci. Nanotech. 2009. No. 4. P. 2215–2233.
- [3] ONO S., SAITO M., ASOH H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes // Electrochim. Acta. 2005. No. 22. P. 827–833.
- [4] LOHRENGEL M. Formation of ionic space charge layers in oxide films on noble metals // Ibid. 1994. No. 8. P. 1265–1271.
- [5] ZHANG L., MACDONALD D.D, SIKORA E., SIKORA J. On the kinetics of growth of anodic oxide films // J. Electrochem. Soc. 1998. No. 3. P. 898–905.
- [6] PARKHUTIK V.P., SHERSHULSKY V.I. Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminum // J. Phys. D. Appl. Phys. 1992. No. 8. P. 1256–1263.
- [7] PAOLINI G., MASEORO M., SACCHI F., PAGANELLI W. An investigation of porous anodic oxide films on aluminium by comparative adsorption, gravimetric and electrooptical measurements // J. Electrochem Soc. 1965. No. 1. P. 32–38.
- [8] JESSENSKY O., MULLER F., GOSELE U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Appl. Phys. Lett. 1998. No. 10. P. 1173–1175.
- [9] ЛИСЕЙКИН В.Д., ШОКИН Ю.И., ВАСЕВА И.А., ЛИХАНОВА Ю.В. Технология построения разностных сеток. Новосибирск: Наука, 2009. 256 с.

Поступила в редакцию 19 мая 2011 г.