

2. Руднев, В. С. Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С. 283–292.
3. Гордиенко, П. С., Руднев В. С., Гнеденков С. В. и др. // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 971–974.
4. Bayati, M. R., Zargar H. R., Molaei R. et al. // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 3806–3811.
5. Иткис, Д. М. // Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.05. Москва: МГУ, 2010. 150 с.
6. Bespalova, Zh. I., Panenko I. N., Kudryavtsev Yu. D // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – V. 50. – № 2. – P. 1–6
7. Prytz, Ø., Flage-Larsen E., Gu L. et al // Physical review B. – 2012. – V. 85. – P. 195112-1–95112-6.
8. Руднев, В. С., Яровая Т. П., Коншин В. В. и др. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С. 557–581.
9. Yang, X., Li M., Lin X. et al. // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 233. – P. 65–73.

© А. А. Позняк, А. М. Мозалев

Особенности электрохимического анодирования алюминия во фторидсодержащем электролите

Введение

Анодирование алюминия может быть использовано для получения нанопористых изолирующих, защитных и декоративных пленок, применимых в архитектуре [1, 2], во многих областях электроники и микроэлектроники, в том числе для получения пассивирующих покрытий, производства тонкопленочных резисторов, конденсаторов, планаризованных межсоединений для интегральных микросхем [3 – 6], сепараторов литий-ионных аккумуляторов [7], создания микроэлектромеханических систем [8, 9], сенсоров [10–12]. Пористые анодные оксидные пленки (АОП) обычно формируют гальваностатическим (ГСт) анодированием в водных растворах кислот при плотностях анодного тока в пределах $6 - 10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ и напряжениях $40 - 200 \text{ В}$ [13]. Напряжение анодирования, в значительной мере зависящее от природы электролита, определяет морфологические парамет-

ры ячеисто-пористой структуры, а анодный ток — скорость анодного окисления. Снижение напряжения анодирования улучшает экономичность процесса электрохимической обработки.

Водные растворы щавелевой кислоты (ЩК) нетоксичны, напряжения при пористом гальваностатическом (ГСт) анодировании в них алюминия находятся в пределах порядка 25 – 60 В, низкие напряжения обеспечивают формирование в сравнительно экономичных условиях «тонкой» наноразмерной ячеисто-пористой структуры. Введение добавок различной природы в электролит анодирования представляет интерес в силу разных причин. Во-первых, исследование процесса анодирования и морфологии получаемых в таких условиях АОП позволяет строить предположения о строении слоя Гельмгольца, его модифицирования за счёт появления в электролите добавок и, в конечном итоге, делать выводы о механизмах анодирования. Во-вторых, это открывает возможности для целенаправленного введения в растущий анодный оксид алюминия (АОА) легирующих добавок для создания материалов с заданными электрическими, оптическими и механическими свойствами и морфологическими параметрами. В настоящей работе было исследовано влияние фторидсодержащих добавок на кинетические особенности процесса формирования АОА и его морфологические параметры при ГСт анодном окислении в водном растворе щавелевой кислоты (ЩК).

1. Методика эксперимента

Исходные образцы для эксперимента были получены вакуумным осаждением пленок алюминия 99,99 % толщиной 3 мкм на окисленные кремниевые подложки. Подложки разрезали на кусочки приблизительно $3 \times 3 \text{ см}^2$ и подвергали анодированию в двухэлектродной электрохимической ячейке из политетрафторэтилена (ПТФЭ). В качестве катода использовали вольфрамовую спираль с большой площадью поверхности. Защитное кольцо из ПТФЭ, плотно зафиксированное на поверхности алюминия, ограничивало площадь анодирования кругом диаметром 1,4 см. Потенциостат П 5827-М, оснащенный делителем напряжения, повышающим выходной сигнал, использовали в качестве источника напряжения. 0,4 М водный раствор ЩК использовали в качестве электролита анодирования, который в большинстве экспериментов модифицировали добавлением различных количеств фторида аммония; анодирование осуществляли

при различных условиях перемешивания. Концентрация фторида аммония $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ в электролите достигала 0,091 г/л. Алюминиевые образцы анодировали в ГСт режиме при плотностях тока j_a 10 – 400 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$. Температуру электролита поддерживали равной 293 К.

Кинетики анодирования (временные зависимости напряжения $U = f(t)$) регистрировали автоматически. Пористо-ячеистую структуру полученных оксидных пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе *Hitachi S-806*.

2. Результаты

Электролит без перемешивания

На рисунке 1 а в виде поверхности показано семейство кривых $U = f(t)$ анодирования алюминия при 10 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ при варьировании концентрации NH_4F без перемешивания. Кинетика $U = f(t)$, полученная при анодировании алюминия в растворе чистой ЩК, также показана на этом рисунке. Значение концентрации фторида аммония, соответствующее этой кривой, равно нулю. В этом случае напряжение возрастает почти линейно вплоть до 50 В, затем растёт до достижения максимума $U_{\text{макс}}$ 54 В и затем постепенно уменьшается до достижения стационарного значения $U_{\text{стац}}$ 48 В, что типично для анодирования в ЩК [14]. В растворе фторидсодержащего электролита значение $U_{\text{макс}}$ уменьшается с увеличением концентрации NH_4F , кинетики анодирования выглядят в целом сходно с полученными в чистой ЩК. При дальнейшем увеличении концентрации фторидсодержащей добавки, после того как начальное напряжение достигает максимума, наблюдается некоторое уменьшение напряжения, после которого напряжение незначительно увеличивается снова, что приводит к перегибу на кривых $U = f(t)$ между 4 и 6 мин; точка перегиба и принята за значение $U_{\text{стац}}$. После 6 мин напряжение все еще продолжает возрастать, но линейно и со скоростью, зависящей от концентрации NH_4F .

Электролит с перемешиванием

Ряд кривых зависимости $U = f(t)$ для алюминия, анодируемого при 10 $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ в перемешиваемом фторидсодержащем электролите при изменении $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ показан на рисунке 1 б в сравнении с аналогичными кривыми, полученными также при анодировании в чистой ЩК без добавки фторида. Из сравнения рисунков 1 а и 1 б видно,

что перемешивание электролита, не содержащего фторид, приводит к увеличению значений как максимального, так и стационарного напряжения. С другой стороны, присутствие NH_4F в электролите существенно изменяет характер анодирования алюминия по сравнению с электролитом, не содержащим фторида. Во-первых, значение напряжения анодирования уменьшается с 50 до 3 В, что более существенно, чем во фторидсодержащем электролите без перемешивания.

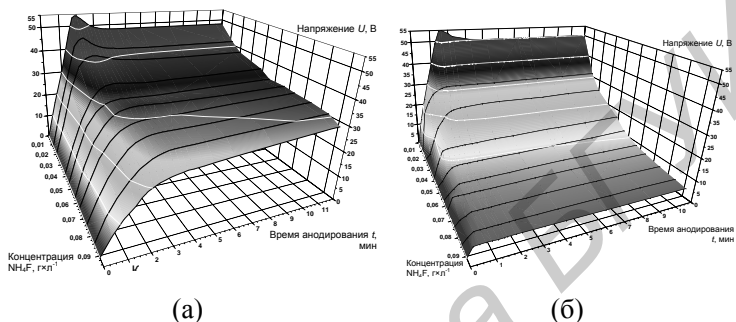
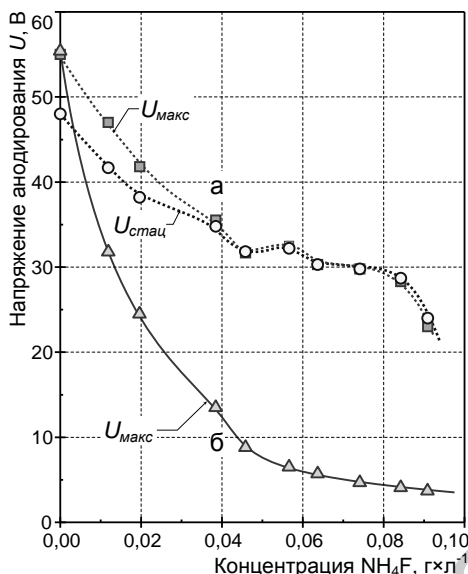


Рис. 1. Зависимость $U = f(t)$ для анодирования алюминия при плотности тока $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ в ЩК с добавкой NH_4F без перемешивания (а) и с перемешиванием (б)

Характер зависимости напряжение — концентрация

Рисунок 2 обобщает данные, полученные при изучении временных зависимостей напряжения для алюминия, проанодированного в электролитах с перемешиванием и без него. На нем показаны зависимости $U_{\text{макс}} = f(C_{\text{NH}_4\text{F}})$ в электролите с перемешиванием и $U_{\text{макс}} = f(C_{\text{NH}_4\text{F}})$ и $U_{\text{стац}} = f(C_{\text{NH}_4\text{F}})$ в электролите без перемешивания. В электролите без перемешивания до достижения $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0,06 - 0,075 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ $U_{\text{макс}}$ превышает $U_{\text{стац}}$, но с увеличением концентрации фторид-иона ситуация меняется. Интересно, что после $0,045 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, в противоположность основной тенденции, оба напряжения несколько увеличиваются. Также видно, что во фторидсодержащей ЩК с перемешиванием после $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0,05 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, $U_{\text{макс}}$ продолжает уменьшаться, но не так быстро. Таким образом, видно, что зна-



чение $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ вблизи $0,05 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ является критической концентрацией, влияющей на характер зависимости напряжение — время для алюминия, проанодированного во фторидсодержащих электролитах, использованных в этом исследовании.

Рис. 2. Зависимость $U_{\text{макс}}$ и $U_{\text{стац}}$ от концентрации NH_4F для анодирования алюминия без перемешивания (а) и $U_{\text{макс}}$ с перемешиванием (б) при плотности тока $10 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ в $0,4 \text{ М}$ ЩК

В предыдущей работе [15] было показано, что ГСт анодирование алюминия в растворах ЩК происходит с выходом по току 96 %, такая же эффективность характерна для процесса анодирования без перемешивания во фторидсодержащем растворе ЩК. Обнаружено, что в перемешиваемом фторидсодержащем электролите выход процесса анодного окисления по току приближается к 100 %.

Характер зависимости напряжение — плотность тока

Зависимости $U_{\text{макс}} = f(j_a)$ в электролитах без перемешивания и с перемешиванием при постоянной концентрации NH_4F , равной $0,052 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, показаны на рисунке 3 (кривые 2 и 3 соответственно) в сравнении с зависимостью стационарного напряжения от плотности тока для анодирования алюминия в ЩК без добавки фторидов и без перемешивания (кривая 1). На рисунке 3 для всех трех зависимостей четко различимы два участка, разделяемых критической плотностью тока около $40 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$. До и после нее экспериментальные кривые могут быть аппроксимированы линейно, что означает логарифмический характер зависимостей. Интересной особенностью

перемешиваемых фторсодержащих электролитов является, то, что анодный потенциал будучи намного ниже при низких плотностях тока, затем возрастает с относительно большей скоростью и после критической плотности тока начинает постепенно выходить за пределы напряжения при анодировании во фторидсодержащем электролите без перемешивания. В конце концов, при очень высокой плотности тока напряжение в перемешиваемом фторсодержащем электролите становится близким к стационарному напряжению в не содержащем фторид аммония электролите анодирования.

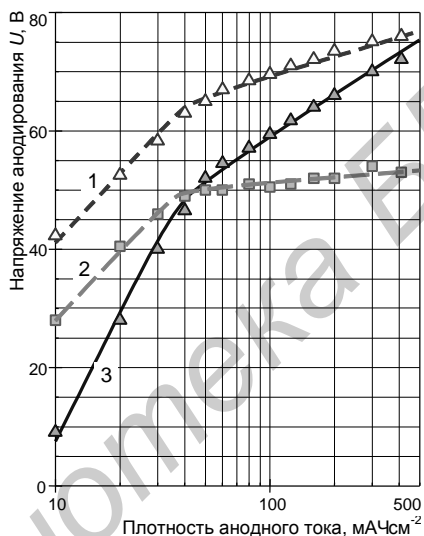


Рис. 3. Зависимости $U = f(j_a)$: 1 — $U_{\text{стац}}$ без добавки NH_4F и перемешивания; 2 — $U_{\text{макс}}$ с добавкой $0,052 \text{ г} \times \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ без перемешивания; 3 — $U_{\text{макс}}$ с добавкой $0,052 \text{ г} \times \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ с перемешиванием

Морфологические параметры

Микрофотографии сколов АОП, сформированных при плотности тока $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ в течение 7 мин во фторсодержащих электролитах при средней концентрации добавки без перемешивания и самой высокой концентрации NH_4F с перемешиванием, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показаны на рисунке 4 б и 4 в соответственно, в сравнении с микрофотографией скола АОП, сформированной в тех же условиях анодирования в электроли-

те без добавки и с перемешиванием (рисунок 4 а). Для трех образцов разница в морфологических параметрах пористо-ячеистой структуры незначительна: значение диаметра пор и толщины барьерного оксида составляют 130 и 60 нм соответственно.

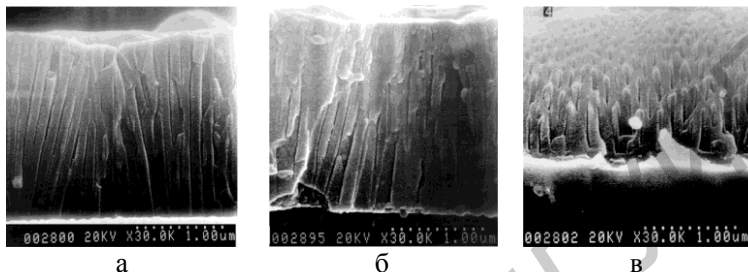
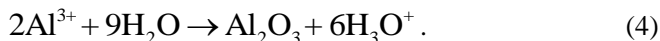
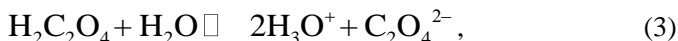
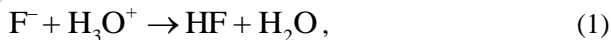


Рис. 4. Микрофотографии поперечных срезов АОО, сформированного при плотности тока $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ в течение 7 мин: а — без добавки с перемешиванием ($U_{\text{стац}} = 50 \text{ В}$); б — с добавкой $0,019 \text{ г} \times \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ без перемешивания ($U_{\text{стац}} = 38 \text{ В}$); в — с добавкой $0,091 \text{ г} \times \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ с перемешивания ($U_{\text{стац}} = 3 \text{ В}$)

Обсуждение

Возможные объяснения полученного поведения основываются на следующих предположениях:

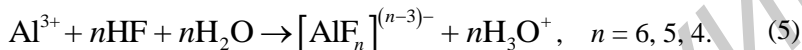
1. Наиболее вероятно, что фторид-ионы присутствуют в электролите в составе нейтральных молекул HF, которые появляются в результате реакции фторид-ионов (1) из NH_4F , диссоциирующей согласно (2), с ионами водорода из щавелевой кислоты (3), или с ионами водорода, которые образуются как побочный продукт роста АОО (4).



Реакция (1) вполне возможна, поскольку константа диссоциации HF очень мала и примерно в сотни раз меньше, чем константа диссо-

циации щавелевой кислоты. Таким образом, диссоциированные фторид-ионы из фторида аммония вряд ли присутствуют в объеме электролита и практически не вовлечены в перенос заряда в электролите.

2. Ионы алюминия, как растворенные из растущего оксида, так и эжектированные [16 – 18], реагируют с нейтральными молекулами HF в объеме электролита с образованием стабильных отрицательно заряженных фторидных комплексов алюминия, которые предположительно встраиваются в растущий оксид:



Встраивание таких частиц в барьерный слой включает доставку комплексных анионов $[\text{AlF}_n]^{(n-3)-}$ из объема электролита вдоль пор, затем через диффузный слой к поверхности раздела барьерный слой — электролит, адсорбцию комплексов у основания пор, прямое встраивание абсорбированных комплексов в АОП и миграция внутрь барьерного слоя. Последняя стадия может быть осложнена для вновь образованных анионов [19].

Предполагается, что сложный процесс встраивания частиц электролита, включая фторидсодержащие ионы, в барьерный слой не следует объяснять только влиянием размера. Богоявленский предположил [20], что во время образования пористой АОП, при больших электрических полях и температурах у основания пор, барьерный слой находится в коллоидном состоянии, что практически совпадает с «жидкостной» моделью [21]. Белов также предложил модель, в которой барьерный оксид, будучи в значительной степени ионным, описывается в период образования оксида как твердый электролит [22]. В обоих случаях модели предполагают миграцию внутрь АОП отрицательно заряженных частиц электролита больших размеров, чем O^{2-} , OH^- и даже PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Возможно встраивание таких анионов, как HSO_4^- , HC_2O_4^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , оксалатных и фосфатных комплексов алюминия в поры АОА [15, 23, 24]. Мы полагаем, что однозарядные фторид-ионы, имея радиус почти равный ионному радиусу ионов O^{2-} (0,132 и 0,133 нм соответственно), также могут встраиваться в растущий оксид, конкурируя с последними. Как фторид ионы, так и фторидсодержащие частицы об-

разуются из нейтральных молекул HF, которые присутствуют в растворе электролита и доставляются к поверхности раздела оксид — электролит. Присутствие в диффузном слое ионов F⁻, впоследствии абсорбирующихся основаниями пор, можно объяснить диссоциацией молекул HF в электрическом поле высокой напряжённости и при повышенной температуре электролита вблизи поверхности образующегося АОА.

Из рисунка 1 видно, что добавка фторида аммония снижает напряжение ГСт анодирования алюминия. Аналогично, но противоположно случаю с бесфторидным электролитом, перемешивание вызывает дополнительное значительное уменьшение напряжения формирования АОА. Описанные особенности являются результатом присутствия HF в электролите, и следует заметить, что нейтральные молекулы HF могут доставляться к пленке только посредством диффузии. Очевидно, что интенсивное перемешивание способствует массообмену вблизи поверхности оксида алюминия и тем самым обеспечивает эффективную доставку молекул HF к АОП. Если бы это было не так, то перемешивание вряд ли так сильно влияло бы эффект на кинетики анодирования во фторидсодержащем электролите.

Из рисунков 1 и 2 видно, что увеличение $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ приводит к снижению напряжения анодирования. Рост концентрации NH₄F означает повышение содержания молекул HF, в результате увеличивается и содержание комплексных анионов состава $[\text{AlF}_n]^{(n-3)-}$, их количество, несмотря на относительно небольшую концентрацию фторидсодержащей добавки, может превысить содержание оксалатных комплексов алюминия, поскольку устойчивость комплекса $[\text{AlF}_6]^{3-}$ в водных растворах значительно выше, чем $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (рK_{нест} 20,67 и 16,3 соответственно). Принимая во внимание разницу в размерах обоих комплексов, можно предположить значительно более высокую подвижность фторидных комплексов. Таким образом, следствием увеличения $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ в электролите является рост содержания фторидных комплексов алюминия, которые под действием сильного поля движутся вдоль пор, проходят в барьерный слой и мигрируют внутрь АОП. Морфологические параметры, включая толщину барьерного слоя, оксидных слоев форми-

руемых при сильно различающихся напряжениях, не проявляют значительных различий (рисунок 4); это подразумевает, что ионное сопротивление барьерного слоя становится значительно ниже во фторидсодержащем электролите благодаря присутствию включенных фторид-ионов. Возможно также, что ионная проводимость через всю электрохимическую схему диффузный слой — двойной электрический слой — барьерный оксид становится лучше благодаря ряду процессов: вовлечения в токоперенос в диффузном слое подвижных фторидных комплексов, специфической сорбции комплексов основаниями пор и внедрению комплексов малого (в сравнении с оксалатными) размера в структуру растущего оксида.

Изменения кинетик в начале анодирования по мере роста концентрации фторидсодержащей добавки можно объяснить изменением процессов самоорганизации и роста ячеек и пор оксида алюминия. Вполне вероятно, что отверстие поры становится относительно шире; на кривых $U = f(t)$ это выражается в постепенном исчезновении максимумов в начале анодирования, но изменения могут быть такими незначительными, что обнаружить их при доступном разрешении сканирующего электронного микроскопа оказалось невозможным.

Постепенное повышение напряжения во фторидсодержащем электролите без перемешивания и увеличение скорости роста напряжения с увеличением концентрации фторида аммония (рисунок 1 а) можно объяснить тем, что доставка нейтральных молекул HF вдоль растущей узкой по отношению к ее основанию поры, становится более и более затруднительной по мере увеличения длины поры. Все возрастающий дефицит молекул HF внутри поры и приводит к постепенному росту напряжения. Важно, что этот феномен влияет на ионное сопротивление растущего барьерного слоя, но не на структурные параметры пористой пленки, что позволяет считать этот период формирования пленки оксида алюминия стационарным периодом роста оксида.

Увеличение скорости роста напряжения анодирования для АОП, сформированных во фторсодержащем электролите с перемешиванием при средней концентрации NH_4F имеет ту же причину, что и в таком же электролите без перемешивания, но это выражено не так сильно благодаря доставке значительного количества HF

к поверхности АОП и расширению устьев пор, которое происходит при частичном растворении ее поверхности из-за увеличивающийся агрессивности электролита [25].

Известно, что при увеличении тока анодирования, особенно выше $10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, температура электролита внутри пор оксида алюминия и на поверхности раздела АОП — электролит быстро увеличивается, вызывая снижение напряжения формирования [23]. На рисунке 3 видно, что для фторидсодержащего электролита без перемешивания увеличение напряжения значительно замедляется после $45 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, что можно объяснить нагревом поверхности оксид — электролит. С другой стороны, скорость роста напряжения для анодирования во фторидсодержащем электролите с перемешиванием выше, чем в таком же электролите, но без перемешивания. Можно предположить, что перемешивание обеспечивает эффективное охлаждение поверхности АОП — электролит во фторидсодержащем электролите, что, возможно, сильнее влияет на увеличение напряжения, чем увеличение концентрации HF вблизи поверхности АОА на его снижение.

Выводы

В результате изучения кинетик ГСт анодирования алюминия в широком интервале плотностей тока в 0,4 М растворах ЩК, модифицированных различными количествами фторида аммония, были выявлены следующие существенные особенности:

1. Анодирование без перемешивания во фторидсодержащих электролитах происходило при сниженных, в сравнении с традиционным анодированием в щавелевой кислоте, напряжениях и с таким же выходом по току, равным 96 %.

2. Перемешивание фторидсодержащего электролита повысило выход по току до 100 %, ещё более снизив напряжения анодирования.

3. Добавление фторида аммония не привело к обнаружимому изменению морфологических параметров АОП Al.

4. Эти особенности объяснены сочетанием процессов доставки к диффузному слою, специфической сорбции и последующего встраивания в барьерный слой фторидсодержащих частиц, являющихся результатом взаимодействия ионов с электролитом.

Список литературы

1. Moriyama, T. Recent Aluminium Alloys for Natural Colour Anodizing in Architectural Use / T. Moriyama, S. Tsuchida // Sumitomo Light Metal Technical Reports. – 1992. – V. 33, № 4. – P. 268–278.
2. Nussbaum, Th. Hartanodische Oxidschichten — Verschleiß- und Korrosionsschutz für Aluminium / Th. Nussbaum // Aluminium. – 1992. – № 9. – P. 762–765.
3. Сурганов, В. Ф. Применение алюминия и его анодного оксида в гибридных интегральных СВЧ-схемах / В. Ф. Сурганов, С. К. Метто, А. А. Позняк // Технология и конструирование ГИС и вопросы их производства: тез. докл. II Всесоюз. межотраслевой конф., Углич, 20 – 22 апр. 1988 г. / Ярослав. НПО «Электронприбор». — Ярославль, 1988. – Ч. 1. – С. 143–145.
4. Тонкопленочные конденсаторы с диэлектриком из пористого анодного оксида алюминия / Э. И. Точицкий, В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох, А. М. Мозалев // Радиотехника. – 1989. – № 8. – С. 13–15.
5. Surganov, V. Planarized thin film inductors and capacitors for hybrid integrated circuits made of aluminum and anodic alumina / V. Surganov // IEEE Trans. Components, Pack. and Manuf. Technol.: Part B. – 1994 – V. 17, Iss. 2. – P. 197–200.
6. Surganov, V. Planar aluminium interconnection formed by electrochemical anodizing technique / V. Surganov, A. Mozalev // Microelectronic Engineering. – 1997. – № 37/38. – P. 329–334.
7. Mozalev, A. The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries / A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai // Electrochim. Acta. – 2001. – V. 46, Iss. 18. – P. 2825–2834.
8. Лыньков, Л. М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров. — Минск: Бестпринт, 2002. – 216 с.
9. Мухуров, Н. И. Алюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем / Н. И. Мухуров. — Минск: Бестпринт, 2004. – 166 с.
10. Сурганов, В. Ф. Влагодчувствительный элемент для систем контроля процессов при изготовлении элементной базы средств свя-

- зи / В. Ф. Сурганов, С. К. Метто // Современные средства связи: материалы Междунар. науч.-техн. конф. / БГУИР. — Минск, 1995. — С. 202–204.
11. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template / V. Khatko [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V. 118, Iss. 1–2. – P. 255–262.
 12. The growth and gas sensing properties of mixed oxide nanocomposite thin film derived from anodically oxidized Al/Ti metal layers / R. M. Vázquez [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 47. – P. 833–836.
 13. Юнг, Л. Анодные оксидные пленки / Л. Юнг. – Л., 1967. – 232 с.
 14. Рост и растворение анодного оксида алюминия в растворе щавелевой кислоты / В.Ф. Сурганов [и др.] // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27. – С. 125 – 126.
 15. Сурганов, В. Ф. Объемный рост анодного оксида и скорость электрохимического анодирования в оксалатном электролите / В. Ф. Сурганов, А. М. Мозалев, И. И. Мозалева // *Журн. прикл. химии*. – 1995. – Т. 68, вып. 10. – С. 1638–1642.
 16. Wood, G. C. Porous anodic films on aluminium / G. C. Wood // *Oxides and Oxide Films*. Marcell Dekker, Inc. N.Y. – 1973. – V. 2. – P. 167–279.
 17. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium / G.E. Thompson [et al.] // *Nature*. – 1978. – V. 272, № 5648. – P. 433–435.
 18. Thompson, G. E. Porous anodic film formation on aluminium / G. E. Thompson, G. C. Wood // *Nature*. – 1981. – V. 290, № 5801. P. 230–232.
 19. Selective interfacial processes and the incorporation of electrolyte species into anodic films on aluminium / P. Skeldon [et al.] // *Philos. Mag.*, B. – 1995. – V. 72, 4. – P. 391–400.
 20. Богоявленский, А. Ф. Анодное окисление металлов как метод формирования оксидов специфической структуры и свойств / А. Ф. Богоявленский // *Анодное окисление металлов «Анод-68»: реф. докл. 2-й межвуз. конф.* – Казань, 1968. – С. 3–10.
 21. Anodic oxide films on tantalum: Incorporation and mobilities of electrolyte-derived species / K. Shimizu [et al.] // *Philos. Mag.*, B. – 1995. – V. 73, – Iss. 3. – P. 461–485.

22. Белов, В. Т. Анодный оксид алюминия — твердый электролит?! / В.Т. Белов // Теория и практика анодного окисления алюминия «Анод-90»: материалы Респ. науч.-техн. конф., Казань, 11 – 12 окт. 1990 г. – Казань, 1990. – Ч. 2. – С. 124–125.
23. Сурганов, В. Ф. Скорость электрохимического анодирования алюминия и объемный рост анодного оксида в растворах ортофосфорной кислоты / В. Ф. Сурганов, А. М. Мозалев, И. И. Мозалева // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, вып. 2. – С. 267–272.
24. Одынец, Л. Л. Растворение анодных оксидных пленок на алюминии при их образовании / Л. Л. Одынец // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, вып. 11. – С. 2417–2421.
25. Diggle, J. W. Dissolution of porous alumina films: possible explanation of an apparent discrepancy / J.W. Diggle // Electrochim. Acta. – V. 18, Iss. 3. – P. 283–284.

© Т. П. Савчук, И. М. Гаврилин, А. А. Дронов, П. И. Лазаренко,
А. О. Якубов, С. А. Гаврилов

Исследование электрофизических свойств пористого анодного оксида титана в зависимости от условий термической постобработки

В данной работе представлено исследование влияния режимов термической обработки в различных газовых средах на электрофизические свойства пористого анодного оксида титана (ПАОТ) сформированного во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля.

Введение

Пористый анодный оксид титана обладает фотокаталитическими свойствами в ультрафиолетовом излучении, химической стойкостью к агрессивным средам, полупроводниковыми свойствами, большой площадью поверхности. Благодаря этим свойствам он находит применение в таких сферах как катализ, фотокатализ, газовые сенсоры, электрохимические накопители энергии, фотоэлектрические преобразователи.

Однако, величина ширины запрещённой зоны (около 3,2 эВ) и высокое удельное сопротивление оксида титана ограничивает при-