

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.653.23,539.232,621.382/3

### МОРФОЛОГИЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И МЕТОДЫ ЕЕ МОДИФИКАЦИИ

Я. А. Захаров, А. Н. Плиговка, А. А. Позняк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь,  
тел.: +375(17)293-80-47, e-mail: pligovka@bsuir.by, e-mail: poznyak@bsuir.by

Поступила 09.07.2020 г.

*Статья представляет собой краткое рассмотрение процесса электрохимического анодного оксидирования (анодирования) алюминия, морфологии пористого анодного оксида алюминия и обзор приемов и методов ее модификации.*

**Введение.** Анодный оксид алюминия (АОА) является объектом всестороннего изучения благодаря его технологической гибкости, экономичности и простоте формирования, что позволяет получать на его основе антикоррозийные покрытия, микро и нанообъекты, а также использовать в качестве матрицы (шаблона) для структурирования с его помощью других перспективных материалов и синтеза нанообъектов [1–3]. В настоящее время АОА уже достаточно широко изучен, что позволяет с высокой точностью регулировать его морфологические параметры, состав и толщину. Анализ литературных источников позволяет выделить два основных типа АОА, – это барьерный [4] и пористый АОА [5] (бар-АОА и пор-АОА соответственно).

В данной работе представлены результаты краткого аналитического обзора о морфологии анодного оксида алюминия, условиях его получения и модификации.

**Обсуждение.** Процесс, посредством которого формируется АОА, называется анодным оксидированием или анодированием. Рассмотрим подробнее процессы образования именно пор-АОА, характеризующегося наибольшим разнообразием морфологии в сравнении с бар-АОА. Кроме того, благодаря различным методикам и техникам пористого анодирования, имеются широкие возможности для расширения морфологического разнообразия пор-АОА.

Существуют разные группы методов получения АОА, различающиеся электрическими режимами, природой и составом электролита, природой анодируемого материала и т. д. Далее мы коснемся некоторых из перечисленных аспектов.

Формирование АОА можно осуществлять в различных электрических режимах: гальвано (ГСт) и потенциостатическом (ПСт) – соблюдаются условия постоянства тока и напряжения в течение всего процесса анодирования, потенциодинамическом (ПД) – происходит монотонное изменение анодного напряжения во времени по выбранному закону, обычно линейно, возможно импульсное и переменного-токовое анодное оксидирование или комбинация различных режимов. Наиболее простыми и распространенными являются ГСт и ПСт режимы.

Рассмотрим формирование АОА, например, в ПСт режиме. Формирование бар и пор-АОА будет отличаться так называемыми кинетиками анодирования, т. е. временными зависимостями тока, как представлено на рис. 1. В случае образования бар-АОА в ПСт условиях ток  $I$  (плотность тока  $j$ ) экспоненциально уменьшается со временем  $t$ . Соответственно, скорость роста барьерной пленки снижается почти экспоненциально, со временем, как показано на рис. 1, а, что накладывает ограничение на максимальную толщину пленки барьерного типа, а следовательно, и на ее применение. Экспериментально

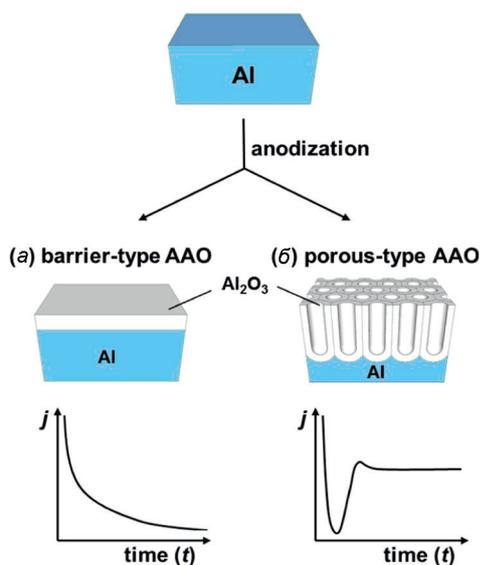


Рис. 1. Типы АОО, образованные барьерным (а) и пористым (б) анодированием, с соответствующими зависимостями  $j = f(t)$  в ПСт режиме [6]

подтверждено [6], что толщина бар-АОО прямо пропорциональна приложенному потенциалу  $U$ .

Обращает на себя внимание достаточно сложная кинетика пористого ПСт анодирования на начальных его этапах. С другой стороны, плотность тока  $j$  при достаточно продолжительном формировании пор-АОО в ПСт условиях остается практически не изменной благодаря постоянству толщины барьерного слоя на дне пор (см. рис. 1, б).

В случае формирования бар-АОО в ГСт режиме, толщина бар-АОО увеличивается линейно со временем анодирования. Следует отметить, что потенциал анода  $U$  при этом также линейно увеличивается со временем, а напряженность электрического поля  $E$  в пленке остается практически постоянной в течение всего времени анодирования. При временной неограниченности барьерного анодирования наступает момент, когда потенциал анодирования  $U$  достигает значения, при котором начинается локальное утолщение, растрескивание, образование пузырей или даже «горение» АОО, т. е. ее полное или частичное разрушение, – происходит пробой, начинается искрение, что не только останавливает равномерный рост бар-АОО, но и ухудшает его диэлектрические свойства. Следует обратить внимание на то, что и при формировании пор-АОО пробой и «горение» могут происходить в условиях анодирования с высокой плотностью тока, но этот процесс не всегда

имеет следствием ухудшение качества АОО, формируемого в таких экстремальных условиях [7, 8].

В любом случае, процесс образования пор-АОО [9] происходит в несколько стадий, как показано на рис. 2, которые однозначно коррелируют с кинетикой анодирования. На первом этапе осуществляется образование барьерного слоя АОО и практически одновременно с ним хаотичное зарождение точек роста в местах поверхностных дефектов; часто такими дефектами являются, например, границы зерен поликристаллического алюминия, царапины, следы проката и т. п. На этапе II происходит развитие точек роста пор и конкурентные процессы между ними. Третий этап характеризуется четко образованной ячеистой пористой структурой со строго предопределенными внешними условиями количеством, размером пор и ячеек АОО. Четвертый и последний этап характеризуется равномерным увеличением глубины пор без каких-либо существенных изменений остальных морфологических размеров АОО. Толщина пор-АОО линейно зависит от общего количества заряда (при ГСт анодировании – от времени анодирования  $t$ ), участвующего в осуществлении электрохимической реакции анодного оксидирования. Это описание несколько идеализировано, поскольку на практике невозможно вырастить пор-АОО сколь угодно большой толщины, но подробное рассмотрение этого факта и его причин выходит за рамки данной работы.

В работах [10–12] показано, что морфология пор-АОО определяется химической природой электролита и анодным потенциалом. Сплошные пленки бар-АОО образуются в нейтральных электролитах, значение рН которых составляет 5–7, в таких как, например, растворы борной кислоты и солей: бораты, оксалаты, цитраты, фосфаты, вольфраматы и т. д., где не происходит самолокализации процессов растворения АОО. Классические представления объяс-

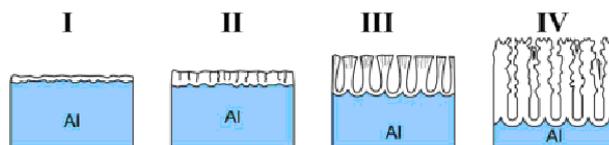


Рис. 2. Стадии формирования пор-АОО: I – анодирование поверхности алюминия, II – развитие точек роста пор, III – зарождение и развитие пор, IV – активный этап роста пор [9]

няли это полным отсутствием процессов растворения [13–15], но более новые исследования показали, что в классических «барьерных» электролитах (напр., растворы борной или лимонной кислот) происходит существенное растворение алюминия в процессе анодирования [16–18], а в некоторых из них (например, водный раствор лимонной кислоты) в определенных условиях образуется полноценный пор-АОА [19]. Широко известно, что пор-АОА образуется в водных растворах неорганических – серной, ортофосфорной, хромовой и органических кислот – сульфосалициловой, щавелевой, малоновой, винной, яблочной, лимонной (высокой концентрации) и т. д., где процессы окисления и растворения АОА происходят сбалансированно и самоорганизованно. Ранние модели [20–22], описывающие формирование анодного оксида, отталкивались от роста и развития бар-АОА. Авторы утверждали, что после образования бар-АОА, спустя некоторое достаточно продолжительное время, следует возникновение и развитие пор. Масштабные исследования начальных стадий анодирования, предпринятые Сургановым с сотрудниками, показали, что при пористом анодировании происходит весьма интенсивное растворение алюминия и зарождение пор в самые начальные моменты осуществления анодного процесса, буквально в первые секунды после его начала [23–28], что существенно противоречило более ранним моделям [14–16, 20–22] и дополнило представления о механизмах формирования АОА.

Рассмотрим кратко современные представления о морфологии «нативного» пор-АОА. На рис. 3 схематически показано идеализированное изображение ячеисто-пористой структуры

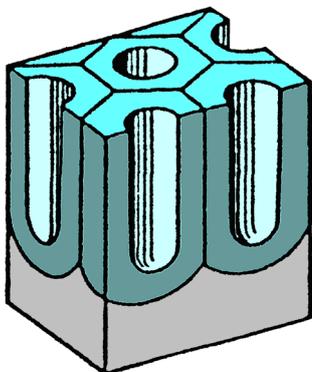


Рис. 3. Схематическое изображение поперечного сечения пор-АОА [29]

пор-АОА [29]. Пор-АОА имеет сравнительно толстый внешний слой, состоящий из регулярно расположенных оксидных ячеек (ОЯ), каждая из которых содержит направленную вдоль ее оси (перпендикулярно поверхности) микропору, отделенную от алюминия тонким слоем бар-АОА [13–15, 29–32]. Недавние исследования [33] показали, что эта идеализированная картина не вполне соответствует действительности, и в ряде случаев ось поры не всегда нормальна по отношению к поверхности, а на ее рост оказывает влияние кристаллографическая ориентация кристаллита. Степень упорядоченности ячеисто-пористой структуры пор-АОА зависит от многих факторов и обсуждается, в частности, в работах [34, 35]. Следует также учитывать возможности повышения регулярности расположения ОЯ и создания структур с нетрадиционной морфологией [36–38], о которых речь пойдет далее. Морфологические параметры пор-АОА определяются режимами анодирования, природой и концентрацией электролита; размеры ОЯ могут варьироваться в пределах 20–900 нм, а диаметр пор – 6–300 нм [39, 40].

Глубокое и разностороннее изучение процессов формирования АОА позволило разработать различные методы модификации морфологии АОА и его структурирования. Например, в работе [41] было установлено, что нижняя часть пористых пленок АОА, полученных анодированием алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В, имеет повышенную упорядоченность пор в результате постепенной самоорганизованной перегруппировки, по мере роста толщины пор-АОА, изначально неупорядоченных пор. В результате чего был разработан так называемый процесс двухстадийного анодирования, с помощью которого можно получить пор-АОА с высокоупорядоченным расположением однородных нанопор, как показано на рис. 4. Кроме того, в работе [42] Соловей предложил в двухстадийное анодирование ввести дополнительный этап создания барьерного слоя плотным анодным оксидированием, что, как выяснилось, еще более значительно повышает упорядоченность и совершенство организации пор-АОА регулярного строения [43].

Особые усилия, направленные на изучение оптимальных условий для упорядочения пор, в основном с серной [11], щавелевой [44] или фосфорной кислотами [45], показали, что само-

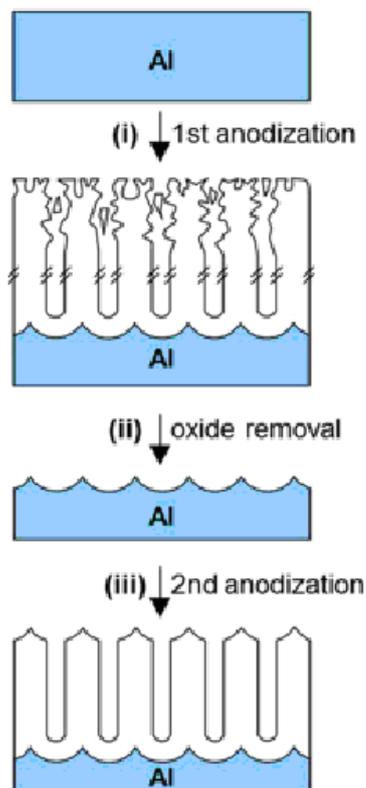


Рис. 4. Этапы формирования пор-АОА двухстадийным анодированием [41]

организованный рост упорядоченных пор происходит в относительно узком диапазоне условий анодирования, известном как «режим самоупорядочения» (рис. 5). В работе [46] это наблюдение было вновь экспериментально подтверждено и теоретически обосновано.

В последнее время стали выделять два типа анодирования: нормальное (НА), осуществляемое без применения экстремальных условий,

и экстремальное анодирование (ЭА), при котором устанавливаются экстремально высокие плотности анодного тока или потенциалы. В случае НА существуют оптимальные потенциалы анодирования  $U$  для максимального упорядочения пор, которые описаны в работе [9] и обобщены в таблице.

ЭА приобрело популярность благодаря исследованиям, представленным в работе [47], где потенциал пробоя  $U_B = 27$  В в системе анодирования на основе серной кислоты был увеличен до 70 В путем обеднения электролита после длительного анодирования, т. е. предварительного электролиза. Благодаря высокому потенциалу анодирования  $U$  плотность тока  $j$  значительно возросла и, таким образом, привела к высокоскоростному росту пленки пор-АОА. Тем самым был разработан метод формирования пор-АОА со следующими морфологическими параметрами:  $D_{int} = 90-130$  нм при анодном потенциале 40–70 В и плотности тока 160–200  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  при 0,1–10 °С. Однако пор-АОА, образованный в результате ЭА в описанном электролите, демонстрирует низкую механическую стабильность, что значительно ограничивает его практическое применение в качестве, например, шаблонов для нанотехнологий или защитных покрытий. Сформированный ЭА пор-АОА демонстрировал настолько слабую прочность между оксидными ячейками, что отдельную оксидную ячейку можно было легко отделить при приложении слабого внешнего напряжения, как видно из рис. 6.

В работе [8] упоминается, а в [7] довольно подробно рассматривается процесс ЭА, получен-

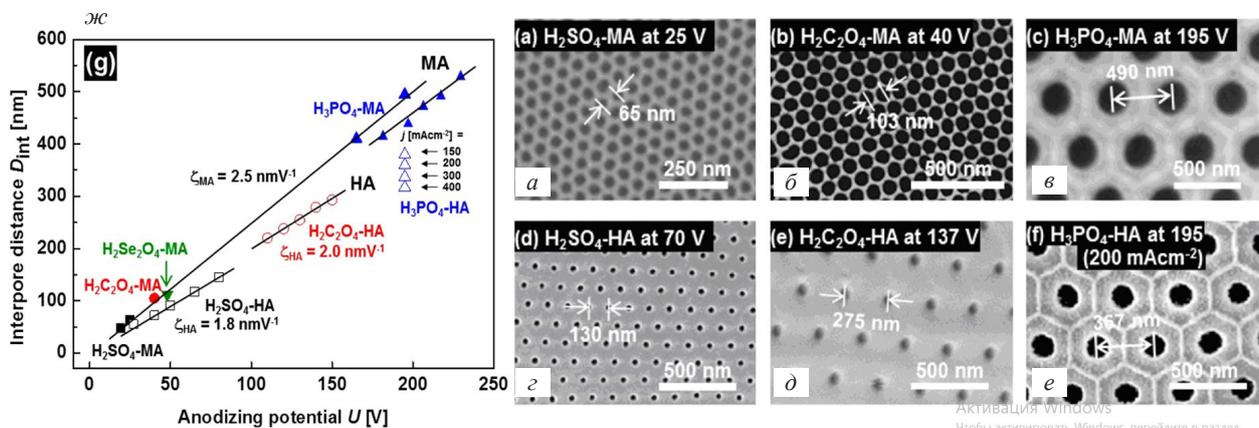


Рис. 5. (a–e) СЭМ-изображения образцов пор-АОА, сформированных при использовании различных электролитов, и (ж) зависимость межпорового расстояния от потенциала анодирования для данных электролитов [45]

**Оптимальные потенциалы анодирования  $U$  для НА [9]**

№	Название кислоты и ее концентрация	Потенциал анодирования $U$ , В	Dint, нм
1	Серная кислота (0,3 М $H_2SO_4$ )	25	65
2	Щавелевая кислота (0,3 М $H_2C_2O_4$ )	40	103
3	Селеновая кислота (0,3 М $H_2SeO_4$ )	48	112
4	Фосфорная кислота (0,3 М $H_3PO_4$ )	195	500

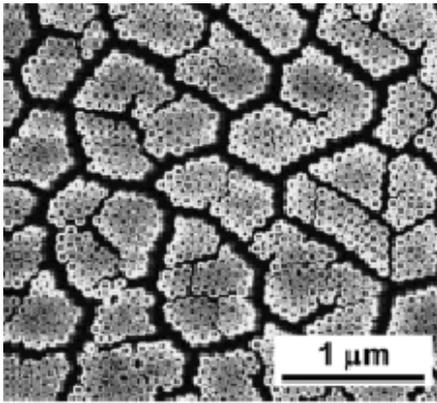


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности пор-АОА, сформированного в режиме ЭА [47]

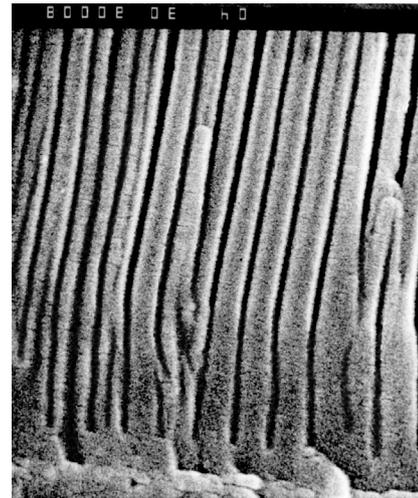


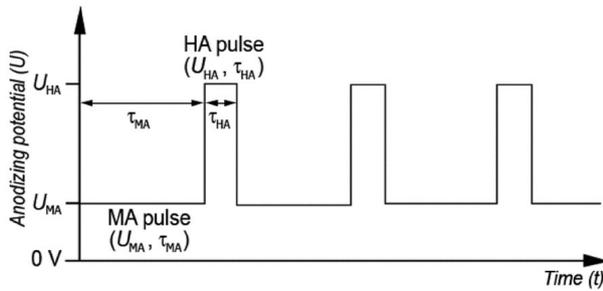
Рис. 7. СЭМ-изображение, поперечного скола пор-АОА, сформированного при ЭА (в режиме «горящей точки») в растворе ортофосфорной кислоты [7]

ный в условиях локализации анодного тока в водных растворах малоновой и ортофосфорной кислот соответственно. Такой феномен, возникающий при превышении плотностью анодного тока некоего критического значения, авторы назвали «горящей точкой». Во-первых, в обоих случаях следует отметить отсутствие снижения механической прочности АОА, полученного при экстремально высоких плотностях тока. Во-вторых, для АОА, сформированного в режиме «горящей точки» при анодировании в растворе ортофосфорной кислоты, в числе прочих, менее очевидных, морфологических особенностей

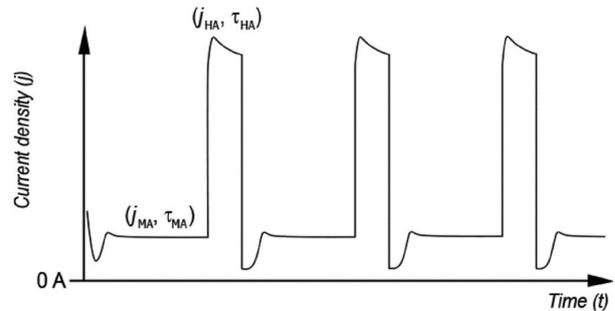
был обнаружен наклон пор (рис. 7), при этом для оксида, полученного в малоновокислотном электролите, столь существенные особенности морфологии замечены не были [8].

В последние годы активно стало развиваться импульсное анодирование (ИА) [48]. ИА можно охарактеризовать как комбинацию НА и ЭА, при которой возможно получать пор-АОА с особенной периодической морфологией. В процессе НА низкий потенциал  $U_{НА}$  и высокий потенциал  $U_{ЭА}$  периодически меняются в процессе роста пор-АОА (рис. 8). В работе [48] описаны образцы пор-АОА с периодически модулируемыми диаметрами нанопор вдоль их осей (см. рис. 8, а, б). Представленный подход нашел широкое применение, например, для формирования фотонных кристаллов [49].

В работе [50] представлены результаты повышения упорядоченности и самоорганизации пор-АОА путем регулирования механического



а



б

Рис. 8. Зависимости (а)  $U = f(t)$  и (б)  $j = f(t)$  при ИА [48]

напряжения на границе раздела металл–оксид. Для этого использовали смесь водных растворов 0,3 М серной кислоты и 0,3 М щавелевой кислоты (1:1). В результате изменялась плотность пор-АОА, что позволило получить самоупорядоченный пор-АОА с диаметром оксидной ячейки  $D_{int} = 73$  нм при анодном потенциале  $U = 37$  В. В работе [51] показано НА на основе ортофосфорной кислоты с использованием оксалата алюминия в качестве добавки для подавления разрушения пор-АОА во время анодирования при повышенных потенциалах и температуре. Такой подход позволил размер оксидной ячейки  $D_{int}$  пор-АОА настраивать в диапазоне от 410 до 530 нм, прикладывая анодные потенциалы от 180 до 230 В.

В работе [36] было впервые сообщено о создании пленок с идеально упорядоченными порами АОА при довольно большой площади 1 мм<sup>2</sup>. Процесс создания включал в себя предварительное структурирование поверхности алюминия путем механической передачи рисунка штампа повышенной твердости, выполненного из SiC, на поверхность алюминия непосредственно перед процессом анодирования. Это позволило создать поверхностные дефекты – точки, необхо-

димые для начала зарождения и развития пор на заданном расстоянии друг от друга. Такой подход позволяет менять не только периодичность пор, но также их форму и упаковку, например, создавать не только круглые и овальные в плане поры, но также поры с квадратными и треугольными отверстиями, как показано на рис. 9, в–е.

В работе [52] благодаря структурной инженерии пористого АОА, а также путем объединения НА и ЭА был разработан новый процесс анодирования, называемый циклическим анодированием (ЦА). В данном способе анодирования использовалось циклически изменяющееся значение тока, как показано на рис. 10, а, с различными циклическими параметрами (т. е. периодом, амплитудой и профилем) во время анодирования алюминия для достижения структурных модуляций в пор-АОА (см. рис. 10, б). Получаемые пор-АОА обладают вертикально направленными порами с диаметром, модулированным вдоль их оси.

Еще одним из методов расширения морфологического разнообразия АОА можно отметить низкотемпературное анодирование (НТА) [53]. Для данного метода основным компонентом раствора электролита являлся этанол. Этанол

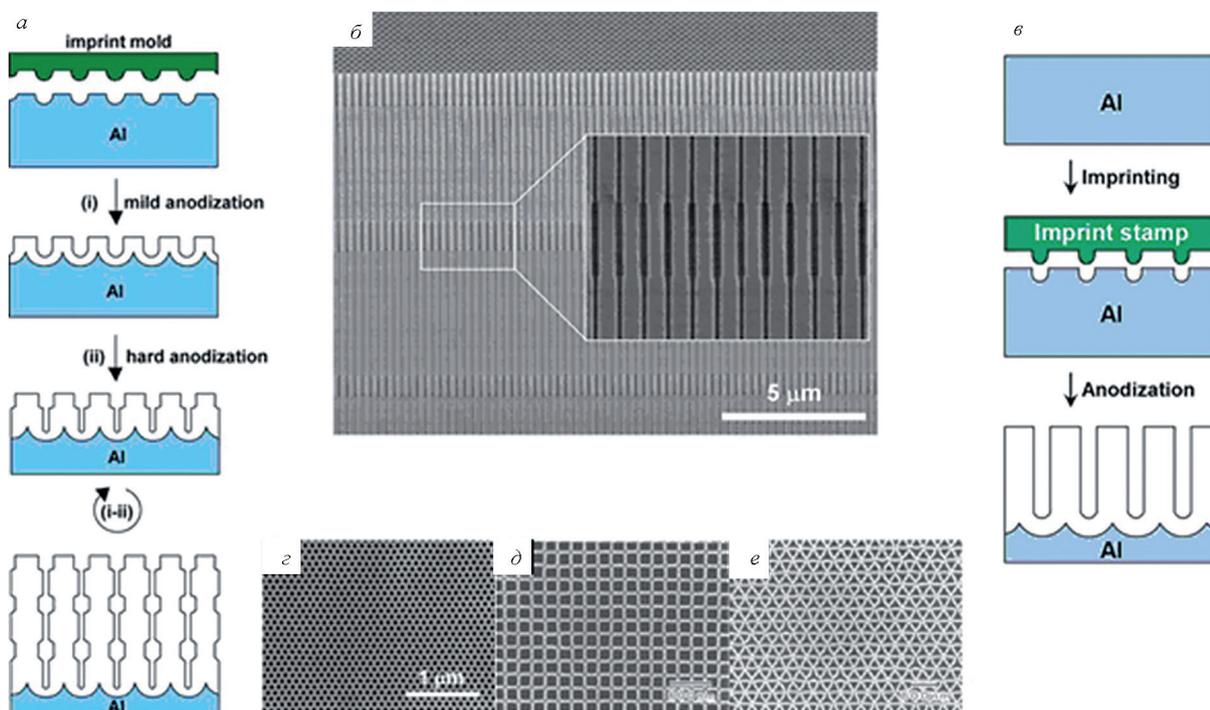


Рис. 9. Схема (а) и СЭМ-изображение (б) пор-АОА, полученного способом ИА [48], схема подготовки пор-АОА методом структурирования поверхности (в), СЭМ-изображения полученных образцов при помощи «круглого» (z), «треугольного» (d) и «квадратного» (e) шаблонов [36]

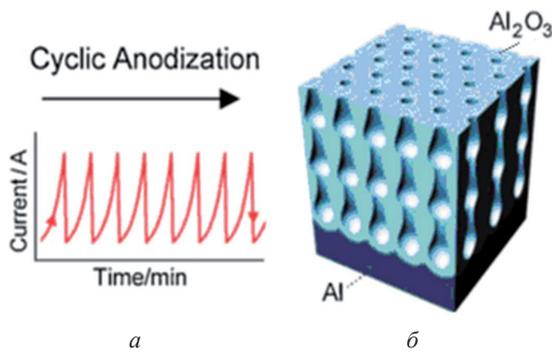


Рис. 10. Кинетическая зависимость процесса анодирования (а) и схематическое изображение морфологии АОА (б), сформированного методом ЦА [52]

был выбран из-за низкой температуры замерзания (минус 114,3 °С), а также слабой кислотности (значительно слабее H<sub>2</sub>O), что не позволяет данному составу реагировать с алюминием во время анодирования. Концентрация составляла C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:4, а температура электролита перед началом анодирования составляла минус 10 °С, что является достаточно низкой температурой для стабильного анодирования при высоком потенциале. Было обнаружено, что добавление этанола не только понизило температуру замерзания электролита, а также сыграло важную роль в охлаждении пленок при их формировании. Во время анодирования большое количество тепла выделялось на границе раздела Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54]. С помощью перемешивания

достигали эффекта испарения этанола со дна пор, что создавало теплоотвод и позволяло поддерживать относительно низкое значение температуры пленки в процессе анодирования. Таким образом, этанол в составе электролита играет роль охлаждающей жидкости. Также в источнике [53] указывается, что данный состав электролита позволяет проводить процесс анодирования при высоких плотностях токов, достигающих значений вплоть до 400 мА·см<sup>-2</sup>. При использовании данного способа анодирования возможно получить массивы высокоупорядоченного пор-АОА с размерами пор, практически достигающими размера самой ячейки (рис. 11).

**Выводы.** Таким образом, в результате анализа литературных данных было установлено, что методом анодного оксидирования алюминия можно сформировать два типа АОА: бар-АОА и пор-АОА. Данные оксидные пленки получают с использованием различных режимов анодирования, таких как потенциостатический либо гальваностатический, что напрямую влияет на результат процесса и характер получаемой наноструктуры. Для управления морфологией пор-АОА используют растворы различных кислот, например, таких как щавелевая, серная, лимонная и др., которые определяют максимальный потенциал анодирования и, следовательно, морфологическое разнообразие. Существует значительное число комбинаций режимов и кислот,

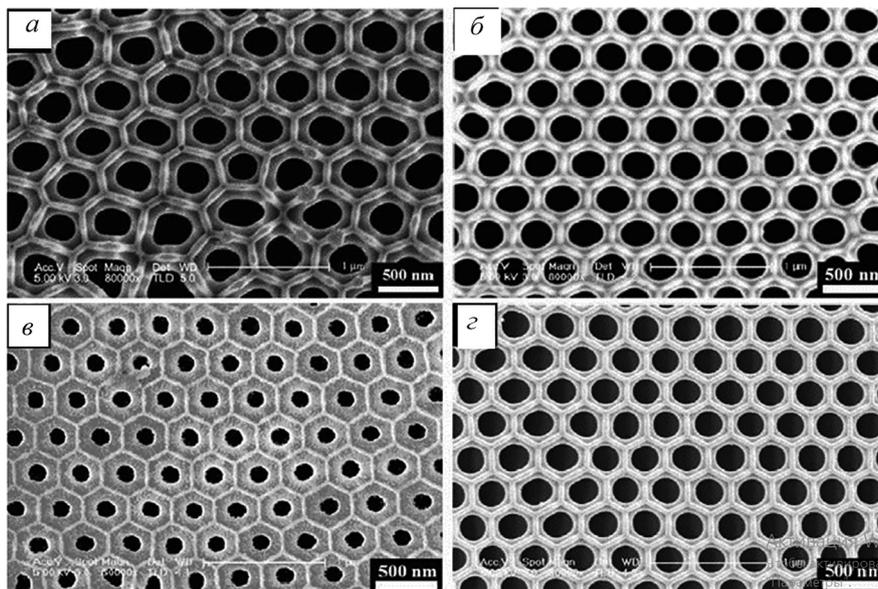


Рис. 11. СЭМ-изображения пленок пор-АОА, сформированных при 195 В: (а) 0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3,0 мА·см<sup>-2</sup>, 0,1 °С, 6 ч; (б) 0,25 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 150 мА·см<sup>-2</sup>, -5 °С, 10 мин; (в) 0,3 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 200 мА·см<sup>-2</sup>, -5 °С, 10 мин; (г) 0,5 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 мА·см<sup>-2</sup>, -10 °С, 10 мин [53]

некоторые из них перечислены в данной работе, которые позволяют достигать значительного морфологического разнообразия АОО. Можно выделить две основные группы – нормальное анодирование и экстремальное анодирование, а также их комбинацию. К нормальному анодированию относится такая подгруппа, как двух- и трехстадийное анодирование. К экстремальным, в свою очередь, относятся импульсное и цикли-

ческое. Также отдельно следует отметить способ предварительной подготовки алюминия с помощью штампа и низкотемпературное анодирование как методы расширения морфологического разнообразия АОО. Таким образом, данный краткий обзор позволит исследователям расширить инструментарии в инженерии АОО, что может помочь в создании принципиально новых нано и микроструктур.

### Литература

1. **Kovtukhova, N. I.** Templated Surface Sol-Gel Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanotubes and SiO<sub>2</sub> Insulated Metal Nanowires / N. I. Kovtukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 780–785.
2. **Mozalev, A.** Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers / A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, № 11. – P. 257–268.
3. **Pligovka, A.** Niobium oxide nanocolumns formed via anodic alumina with modulated pore diameters / A. Pligovka, A. Zakhlebayeva, A. Lazavenka // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 987. – P. 012006 (5 pages).
4. **Takahashi, H.** Effects of Electrolyte Anions on The Formation of Barrier Type Oxide Films on Aluminum / H. Takahashi, Y. Saito, M. J. Nagayama // *Journal of The Metal Finishing Society of Japan*. – 1982. – Vol. 33, № 5. – P. 225–231.
5. **Rapid** Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina with 10/sub10 nm-scale Nanostructures by Selenic Acid Anodizing / O. Nishinaga [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – Article number: 2748 (6 pages).
6. **Losic, D.** Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications / D. Losic, A. Santos. – Switzerland : Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – 371 p.
7. **Мозалев, А. М.** Формирование пористых оксидных пленок в условиях самолокализации ионного тока при гальваностатическом анодировании алюминия в растворах фосфорной кислоты / А. М. Мозалев, И. И. Мозалева, А. А. Позняк // Докл. БГУИР. – 2006. – № 2. – С. 127–133.
8. **Effect** of the anodization conditions on the growth and volume expansion of porous alumina films in malonic acid electrolyte / G. Knörnschild [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 275. – P. 17–25.
9. **Lee, W.** Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures / W. Lee, S. J. Park. – *Chem. Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 15. – P. 7487–7556.
10. **Diggle, J.** Anodic Oxide Films on Aluminium / J. Diggle, T. Downie, C. Goulding // *Chem. Reviews*. – 1969. – Vol. 69, № 3. – P. 365–405.
11. **Keller, F.** Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum / F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1953. – Vol. 100, № 9. – P. 411–419.
12. **Despic, A. R.** A Note on the Effect of the Electrolyte on the Type of Growth of Anodic Oxide on Aluminium / A. R. Despic // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1985. – Vol. 191, № 2. – P. 417–423.
13. **Шрейдер, А. В.** Оксидирование алюминия и его сплавов / А. В. Шрейдер. – М. : Metallurgizdat, 1960. – 198 с.
14. **Young, L.** Anodic Oxide Films / L. Young. – London, New York : Academic Press, 1961. – 377 p.
15. **Голубев, А. И.** Анодное окисление алюминиевых сплавов / А. И. Голубев. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 221 с.
16. **Сурганов, В. Ф.** Растворение анодного оксида на начальной стадии процесса анодирования алюминия в водных растворах органических кислот / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк, Г. Г. Горох // *Журн. прикл. химии*. – 1989. – Т. 62, № 12. – С. 2670–2673.
17. **Сурганов, В. Ф.** Растворение алюминия на начальной стадии анодирования в лимонно-кислом электролите / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // *Журн. прикл. химии*. – 1993. – Т. 66, № 3. – С. 683–685.
18. **Сурганов, В. Ф.** Растворение алюминия на начальной стадии анодирования в растворе борной кислоты / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // *Журн. прикл. химии*. – 1997. – Т. 70, Вып. 3. – С. 424–426.
19. **Сурганов, В. Ф.** Формирование ячеистой структуры анодного оксида при анодировании пленок алюминия в лимонно-кислом электролите / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 110–113.
20. **Güntherschulze, A.** Die Bewegung der Ionengitter von Isolateren bei extremen elektrischen Felstärken / A. Güntherschulze, H. Betz // *Z. Phys.* – 1934. – Vol. 92. – P. 367–374.
21. **Verwey, E. J. W.** Electrolytic Conduction of a Solid Insulator at High Fields the Formation of the Anodic Oxide Film on Aluminum / E. J. W. Verwey // *Physica*. – 1935. – Vol. 2. – P. 1059–1063.
22. **Mott, N. F.** The Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals / N. F. Mott // *Trans. Faraday Soc.* – 1947. – Vol. 43. – P. 429–434.
23. **Сурганов, В. Ф.** Исследование структуры и морфологии поверхности анодных оксидных пленок алюминия / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // 7-я Чехословацкая конф. по электронике и вакуумной физике : материалы конф., Братислава,

ЧССР, 3–6 сент. 1985 г. / Словацкая Акад. наук, Электрофизич. исслед. центр, Ин-т электротехники. – Братислава, 1985. – Ч. 2. – С. 645–648.

24. **Сурганов, В. Ф.** О растворении поверхности анодных оксидных пленок в процессе анодирования алюминия / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 1. – С. 156–158.

25. **Горох, Г. Г.** Влияние условий формирования на микроструктуру анодных оксидных пленок / Г. Г. Горох // Теория и практика анодного окисления алюминия (Анод88) : тез. докл. Респ. науч.-техн. семинара, Казань, апр. 1988 г. – Казань, 1988. – С. 31–32.

26. **Изучение** начальных стадий анодирования алюминия в малоновоксислом электролите с применением метода атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии / В. Ф. Сурганов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 9. – С. 2011–2014.

27. **Сурганов, В. Ф.** Кинетика растворения алюминия при электрохимическом анодировании в виннокислом электролите / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2592–2594.

28. **Сурганов, В. Ф.** Образование ячеистой структуры анодного оксида при анодировании пленок алюминия в растворе ортофосфорной кислоты / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, вып. 8. – С. 1227–1230.

29. **Bohler, H.** Organisch gefärbte anodisch erzeugte Oxidschichten / H. Bohler // Galvanotechnik. – 1991. – Vol. 82, № 9. – P. 3048–3052.

30. **Anodic oxidation of aluminium** / G. E. Thompson [et al.] // Philosophical Magazine B. – 1987. – Vol. 55, № 6. – P. 651–667.

31. **Thompson, G. E.** Anodic Films on Aluminium / G. E. Thompson, G. C. Wood // Treatise on Materials Science and Technology. – 1983. – Vol. 23. – P. 203–329.

32. **Li, F.** On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminium Oxide / F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10, № 9. – P. 2470–2480.

33. **Crystallography-Induced Correlations in Pore Ordering of Anodic Alumina Films** / I. V. Roslyakov [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120, № 35. – P. 19698–19704.

34. **Лыньков, Л. М.** Регулярность микроструктуры анодно-обработанных слоев / Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепа, Л. В. Семеняков // Докл. Акад. наук БССР. – 1990. – Т. 34, № 3. – С. 238–242.

35. **Двумерный** анализ аноднообработанных слоев / Л. М. Лыньков [и др.] // Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62, вып. 4. – С. 156–161.

36. **Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina** / H. Masuda [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71, № 19. – P. 2770–2772.

37. **Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina** / H. Masuda [et al.] // Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 3. – P. 189–192.

38. **Sander, M. S.** Nanoparticles Arrays on Surfaces Fabricated Using anodic Alumina Films as Templates / M. S. Sander, L. S. Tan // Advanced Functional Materials. – 2003. – Vol. 13, № 5. – P. 393–397.

39. **Surganov, V. F.** Electron microscopy study of porous anodic oxide films on aluminium / V. F. Surganov, G. G. Gorokh, A. G. Chernykh // Abstracts of ECASIA87. – Stuttgart, 1987. – P. 245.

40. **Surganov, V. F.** Influence of the anodizing electrolyte dissociation constant on the structure of aluminium anodic oxide film / V. F. Surganov, G. G. Gorokh // Abstracts of session 8th International Light Metals Congress, Leoben. – Vienna, 1987. – Vol. 1. – P. G03.

41. **Diggle, J.** Anodic Oxide Films on Aluminium / J. Diggle, T. Downie, C. Goulding // Chem. Reviews. – 1969. – Vol. 69, № 3. – P. 365–405.

42. **Solovei, D.** The growth of porous alumina films of the ordered surface morphologies by multi-step anodising process / D. Solovei, G. Gorokh, A. Mozalev // Nanostructures to Power Plants: 55-th Annual Meeting on the International Society of Electrochemistry: Book of Abstract II, Thessaloniki, Greece, Sept. 19–24, 2004 / Greece Publishing ZITI. – Thessaloniki, 2004. – P. 1023.

43. **Mozalev, A.** Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54, № 3. – P. 935–945.

44. **Kape, J. M.** Unusual Anodizing Processes and their Practical Significance / J. M. Kape // Electroplat. Met. Finish. – 1961. – Vol. 14. – P. 407–415.

45. **Furneaux, R. C.** The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Anodically Oxidized Aluminium / R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson // Nature. – 1989. – Vol. 337. – P. 147–149.

46. **Roslyakov, I. V.** Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina / I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, K. S. Napolskii // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 241. – P. 362–369.

47. **Large-Scale** Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization / S. Z. Chu [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, № 9. – P. B384–B391.

48. **Structural** Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium / W. Lee [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2008. – Vol. 3, № 4. – P. 234–239.

49. **Selenic acid** anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals / A. Sadykov [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2019. – Vol. 100. – P. 104–107.

50. **Self-Organization** of a Porous Alumina Nanohole Array Using a Sulfuric Oxalic Acid Mixture as Electrolyte / S. Shingubara [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – Vol. 7, № 3. – P. E15–E17.

51. **Self-Ordered** Anodic Alumina with Continuously Tunable Pore Intervals from 410 to 530 nm / Ch. Sun [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – Vol. 2, № 5. – P. 1299–1302.

52. **Losic, D.** Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization / D. Losic, M. Lillo, D. Losic Jr. // *Small.* – 2009. – Vol. 5, № 12. – P. 1392–1397.

53. **Fabrication** of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization / Y. Li [et al.] // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17, № 20. – P. 5101–5105.

54. **Kato, M.** Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum / M. Kato, E. Uchida, T. J. Kudo // *Metal Finishing Society Japan.* – 1984. – Vol. 35. – P. 475–479.

## ANODIC ALUMINUM OXIDE MORPHOLOGY AND METHODS OF MODIFICATION

**Y. A. Zakharau, A. N. Pligovka, A. A. Poznyak**

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus,  
e-mail: pligovka@bsuir.by; e-mail: poznyak@bsuir.by*

*The article is a brief discussion of the aluminum electrochemical anodic oxidation (anodization) process, the porous anodic alumina morphology and the review of techniques and methods for its modification.*