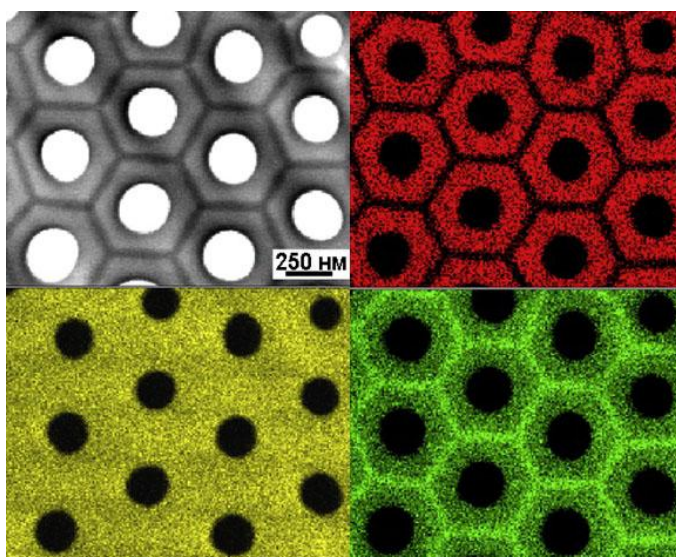
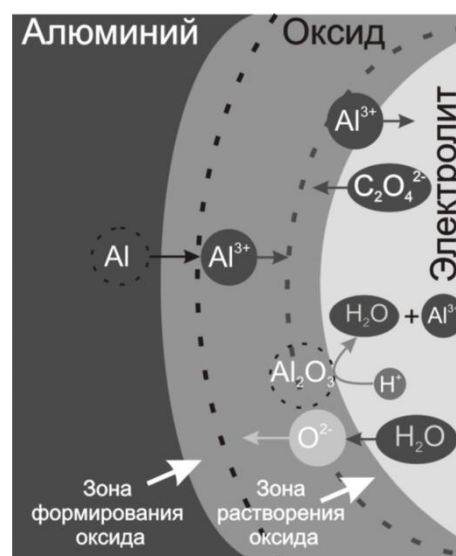
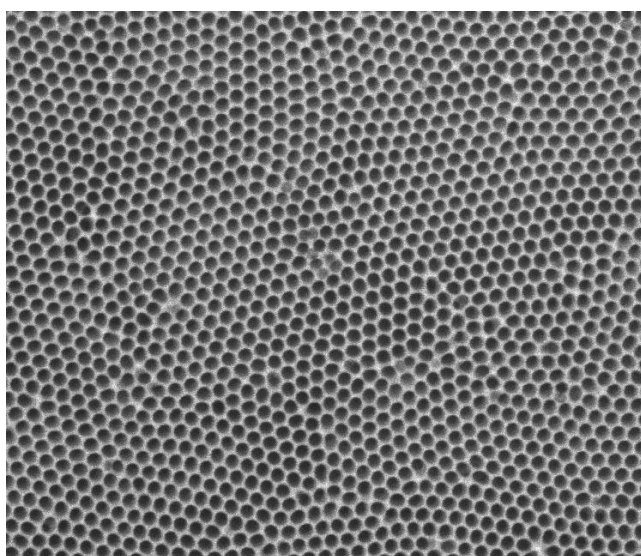


# Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез

Д.И. Петухов, Р.Г. Валеев, С.М. Решетников



Институт математики,  
информационных  
технологий и физики



Удмуртский  
государственный  
университет

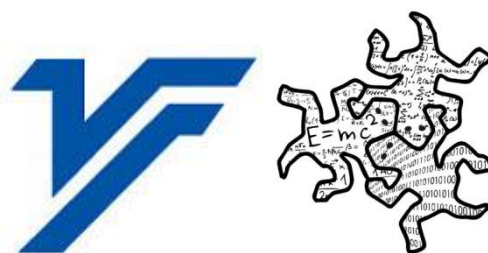


Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»  
Институт математики, информационных технологий и физики

Д.И. ПЕТУХОВ, Р.Г. ВАЛЕЕВ, С.М. РЕШЕТНИКОВ

# ПОРИСТЫЕ АНОДНЫЕ ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, СИНТЕЗ

Учебное пособие



Ижевск

2018

УДК 544.7, 546.6 (075.8)  
ББК 24.117я73  
П 314

*Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом УдГУ*  
Рецензент: д.ф.-м.н. Канунникова О.М.

**Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М.**

П 314      Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. – 122 с.  
**ISBN 978-5-4312-0639-9**

Учебное пособие «Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез» содержит обзор публикаций по методам синтеза, структуре и свойствам пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) и титана (ПАОТ). Уникальность данных материалов заключается в том, что его пористая структура образуется благодаря процессам самоорганизации и может варьироваться в широких пределах режимами синтеза. Пособие предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химия, физика и механика материалов», профиль «Функциональные материалы». В учебном пособии предлагается теоретическая часть, описывающая методики синтеза, структуру и свойства пористых оксидов алюминия и титана, и практическая часть, включающая в себя три лабораторно-исследовательские работы по синтезу пористого оксида алюминия: подготовке пластин алюминия для анодирования и двум основным методиками синтеза, двухстадийного анодного окисления и «Hard anodization». Кроме того, в приложении описан анализ изображений с помощью программы ImageJ, необходимый для получения количественной информации о пористой структуре ПАОА.

УДК 544.7, 546.6 (075.8)  
ББК 24.117я73

**ISBN 978-5-4312-0639-9**

© Д.И. Петухов, Р.Г. Валеев, С.М. Решетников, 2018  
© ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 2018

## Оглавление

Предисловие авторов	5
Введение	7
1. Пленки анодного оксида алюминия	9
1.1. Типы пленок оксида алюминия, формирующегося при анодировании	9
1.2. Структура пленок анодного оксида алюминия	11
2. Механизм образования пористой структуры	14
3. Влияние параметров анодирования на структуру пленки анодного оксида алюминия	18
3.1. Расстояние между центрами пор	18
3.2. Толщина барьерного слоя	19
3.3. Диаметр пор и пористость пленок анодного оксида алюминия	24
3.4. Ветвление пор	33
3.5. Толщина оксидной пленки	38
3.6. Химический состав пленки анодного оксида алюминия	41
3.7. Упорядочение пористой структуры в гексагональный массив	45
3.8. Влияние характеристик исходного металла на свойства формирующейся оксидной пленки	49
4. Пористый оксид титана	55
4.1. Общие свойства оксида титана	55
4.2. Механизм формирования пористого оксида титана	56
4.3. Параметры пористой пленки анодного оксида титана	59

4.4. Методы улучшения микроструктуры пленок анодного оксида титана	61
4.5. Проводимость плёнок анодного оксида титана	64
5. Практическая часть	70
5.1. Оборудование и материалы, необходимые для выполнения лабораторных работ	70
5.2. Лабораторно-исследовательская работа № 1. Отжиг и полировка алюминия	76
5.3. Лабораторно-исследовательская работа №2. Синтез пленок пористого оксида алюминия методом двухстадийного анодного окисления и исследование его пористой структуры	80
5.4. Лабораторно-исследовательская работа №3. Синтез пленок пористого оксида алюминия методом «Hard anodization» и исследование его пористой структуры	88
Приложение. Анализ изображений с помощью программы ImageJ	94
Литература	106

## Предисловие от авторов

Известно, что алюминий и металлы IV подгруппы периодической системы (титан, цирконий, гафний) несмотря на высокую химическую активность самопроизвольно не окисляются кислородом воздуха. Это может быть объяснено наличием на их поверхности тонкого оксидного слоя толщиной около 5 нм, препятствующему дальнейшему окислению. Следует однако отметить, что для ряда применений толщины такого защитного покрытия недостаточно, в связи с чем проводят дополнительное его утолщение методом электрохимического окисления (анодирования). В результате проведения данного процесса на поверхности металла формируются оксидные пленки толщиной от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен микрон, обладающие, как правило пористой структурой. Несмотря на то, что процесс анодного окисления довольно давно используется для формирования защитных покрытий – первый патент на использование данного процесса для защиты поверхности алюминия был подан более века назад, в 1908 году в Великобритании, изучение процессов, происходящих при анодировании обрело вторую жизнь с развитием техник визуализации структур, имеющих нанометровые размеры, прежде всего растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Такие структуры могут применяться для формирования нанонитей и наночастиц с заданными геометрическими характеристиками, в качестве мембран для разделения газов и фильтрации жидкостей, основы для создания сенсоров и различных источников тока.

Однако специалистов, обладающих навыками синтеза пористых материалов на основе оксида алюминия или титана в настоящее время, особенно в России, немного и они в основном сконцентрированы в ведущих научных центрах Москвы, Санкт-Петербурга и других крупных городов. Проведение совместных работ с учеными Факультета наук о материалах

МГУ им. М.В. Ломоносова позволило авторам перенять основные методики и продолжить исследования на базе Удмуртского федерального научного центра и Удмуртского государственного университета, а также передать свои знания студентам и аспирантам профильного направления обучения. Это обусловило включение в пособие экспериментальной части в виде лабораторно-исследовательских работ по синтезу и исследованию пористой структуры анодного оксида алюминия.

При составлении учебно-методического пособия использованы материалы диссертационной работы Петухова Д.И. «Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия» на соискание ученой степени кандидата химических наук (Москва, 2013 год) и квалификационной работы бакалавра материаловедения Морозовой П.А. «Создание мемристоров на основе анодного оксида титана».

## Введение

Одним из перспективных способов создания материалов, характеризующихся заданными параметрами пористой структуры и высокой термической стабильностью, является анодное окисление металлов в растворяющих электролитах. Путем анодного окисления таких металлов, как алюминий [1], титан [2], цирконий [3], вольфрам [4] и некоторых других в растворах кислот, могут быть синтезированы пленки оксидов, обладающие регулярной пористой структурой с заданным размером каналов ориентированных перпендикулярно плоскости подложки. Среди всех пористых материалов, получаемых анодным окислением, наибольшее распространение получил анодный оксид алюминия, структуру которого можно рассматривать как аналог структуры трековых полимерных мембран, имеющих цилиндрические поры заданного размера, ориентированные перпендикулярно по отношению к плоскости оксидной пленки. В процессе анодного окисления, путем регулирования условий, возможно варьирование таких параметров, как диаметр пор и толщина получаемой оксидной пленки, что позволяет синтезировать пористые среды, обладающие требуемыми характеристиками для проведения различных процессов, как например мембранное разделение в жидкой и газовой среде, темплатное химическое или электрохимическое осаждение различных наноструктур, или же нанесение каталитически активных частиц. Такие параметры микроструктуры формируемых оксидных пленок, как диаметр пор, пористость, упорядоченность и иерархичность пористой структуры во многом будут определять эффективность проведения этих процессов. Например, степень заполнения матрицы при темплатном осаждении или проницаемость мембран во многом зависит от таких дефектов микроструктуры оксидной пленки, как тупиковые и ветвящиеся поры

Структура анодного оксида титана (АОТ) может быть рассмотрена, как упорядоченный массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно



металлической подложке. Различия в микроструктуре анодных оксидов алюминия и титана связаны с различными химическими свойствами данных элементов, в частности в наличии у титана стабильных промежуточных степеней окисления +2 и +3. Благодаря наличию полупроводниковых свойств, а также уникальной микроструктуре анодный оксид титана нашел свое применение в качестве фотокатализаторов [5], газовых сенсоров [6] и элементов памяти, основанных на мемристивном эффекте [7].

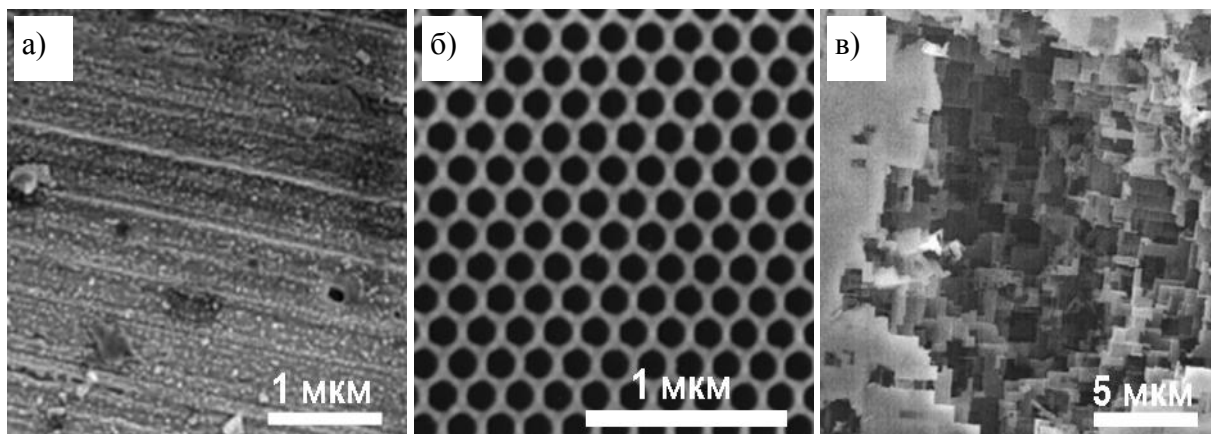
С учетом вышесказанного, разработка эффективных методов получения пленок анодных оксидов алюминия и титана с оптимальной микроструктурой представляет собой актуальную проблему.

## **1. Пленки анодного оксида алюминия**

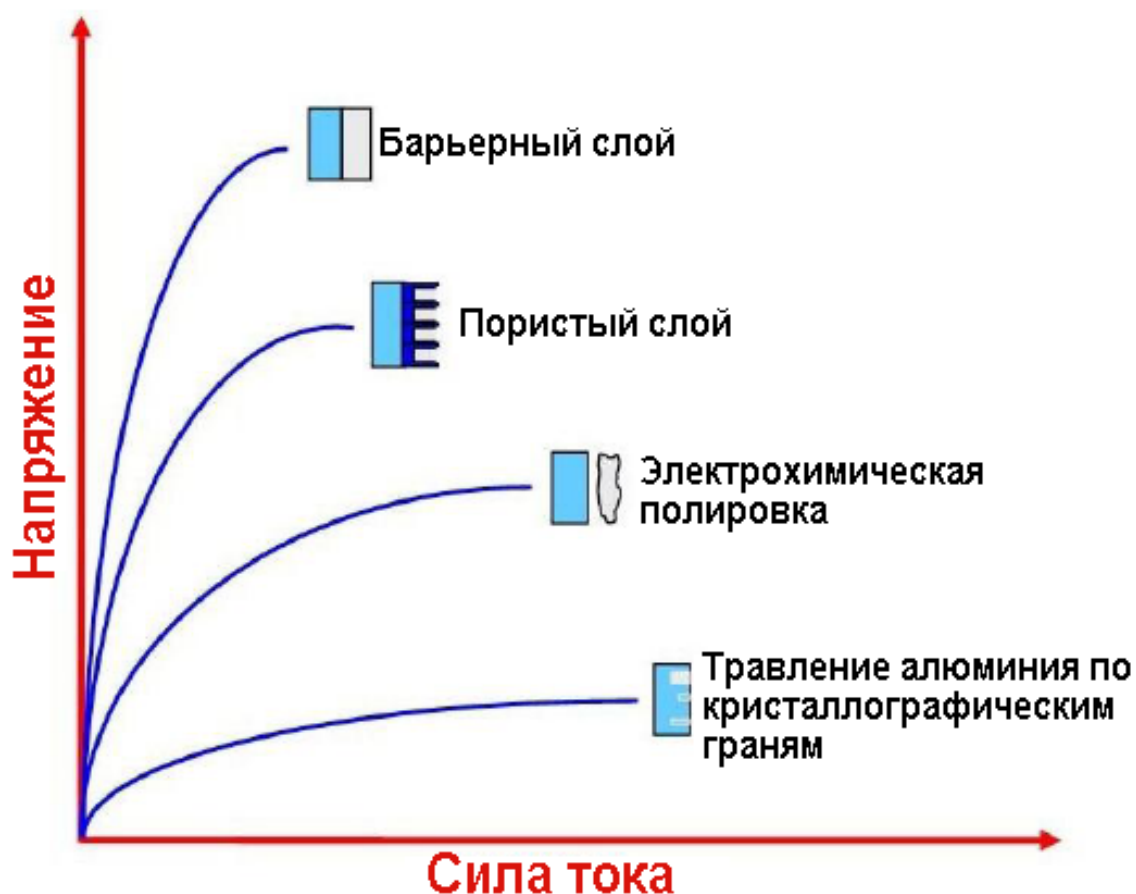
### **1.1. Типы пленок оксида алюминия, формирующегося при анодировании**

При проведении анодирования металлического алюминия в зависимости от состава электролита могут формироваться пленки барьерного и пористого типа. В случае анодирования алюминия в нейтральных растворах с  $\text{pH} = 5-7$ , в которых растворения оксида алюминия не происходит, формируются непроводящие, непористые, плотные оксидные пленки. Для формирования пленок барьерного типа используют электролиты, содержащие борную кислоту, борат аммония, тартрат аммония или растворы фосфатов [8-11]. В то же время для формирования пористых пленок оксида алюминия анодирование проводят в диапазоне напряжений от 5 до 400В в кислых электролитах, таких как растворы серной [12], щавелевой [13], фосфорной [14] и хромовой кислоты [15]. Кроме того, пористые пленки оксида алюминия могут быть получены путем окисления в органических кислотах, таких как малоновая [16-18], винная [16, 19, 20], лимонная [21, 22], яблочная и гликолевая кислоты [19].

Также необходимо отметить, что процессы, происходящие при анодировании алюминия, не ограничиваются формированием пористой или барьерной оксидной пленки. При окислении алюминия в одноосновных органических кислотах или же в присутствии галогенид-ионов в растворе может наблюдаться питтинговая коррозия [23, 24] и травление алюминия по кристаллографическим граням [25]. Кроме того, при некоторых условиях анодирования может происходить электрохимическая полировка алюминия.



**Рис. 1.1.** Микроструктура поверхности алюминия после обработки в различных условиях: (а) барьерный слой; (б) пористый слой; (в) травление алюминия по кристаллографическим граням.



**Рис. 1.2.** Процессы, происходящие при анодировании алюминия в различных электролитах, при варьировании соотношения плотности тока и напряжения [26].

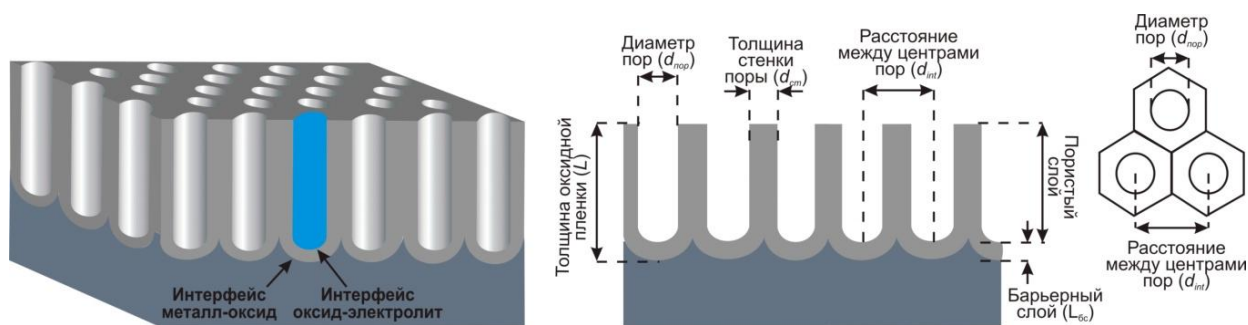
Микрофотографии поверхности алюминия после обработки в различных условиях приведены на рис. 1.1. В общем виде, процессы, происходящие при

анодной поляризации алюминия, при варьировании плотности тока и напряжения приведены на рис. 1.2. Так при низких напряжениях и высоких плотностях тока наблюдается травление по кристаллографическим граням, при повышении напряжения и уменьшении плотности тока протекает процесс электрохимической полировки, дальнейшее увеличение напряжения приводит к формированию на поверхности пористого слоя. При высоких напряжениях и низких плотностях тока на поверхности алюминия происходит образование оксидных пленок барьерного типа [26]. Следует, однако отметить, что в данном виде график, приведенный на рис. 1.2, является не вполне корректным, поскольку согласно данному графику при одном и том же напряжении, но при различных силах тока, возможна реализация таких процессов, как образование барьерного слоя, образование пористого слоя или электрохимическая полировка поверхности алюминия. Поэтому, необходимо учитывать, что для каждого из случаев процесс происходит при разных рН электролита. При этом в ряду «барьерный слой»-«пористый слой»-«электрохимическая полировка» рН электролита уменьшается [27].

Для прикладного использования пленок анодного оксида алюминия в качестве пористых матриц для различных приложений интерес представляют только пленки анодного оксида алюминия пористого типа, поэтому дальнейшее рассмотрение процессов происходящих при формировании анодных оксидных пленок, а также рассмотрение влияния условий формирования на микроструктуру пленок будет проведено только для пленок пористого типа.

## **1.2. Структура пленок анодного оксида алюминия**

Структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить в виде плотноупакованного гексагонально упорядоченного массива ячеек, при этом в центре каждой ячейки находится пора (рис. 1.3).



**Рис. 1.3.** Схематическое изображение структуры пленки анодного оксида алюминия и обозначение основных параметров пористой структуры.

Пористая структура характеризуется следующими параметрами: диаметр пор ( $d_{пор}$ ), толщина стенки пор ( $d_{ст}$ ), расстояние между центрами пор ( $d_{инт}$ ), толщина барьерного слоя ( $L_{бс}$ ), толщина оксидной пленки ( $L$ ) данные параметры пористой структуры схематично показаны на рис. 1.3. Кроме того, структура пленок анодного оксида алюминия характеризуется такими параметрами, как пористость ( $\varepsilon$ ), рассчитываемая как отношение объема пор к объему всей оксидной пленки:

$$\varepsilon = \frac{V_{пор.}}{V_{пленки}} \quad (1.1)$$

В случае, если диаметр пор постоянен по всей толщине пленки, пористость оксида алюминия может быть рассчитана, как отношение площади пор, к площади оксидной пленки:

$$\varepsilon = \frac{S_{пор.}}{S_{пленки}} \quad (1.2)$$

И в приближении гексагонального упорядочения пор (рис. 1.3), формула для расчета пористости имеет следующий вид:

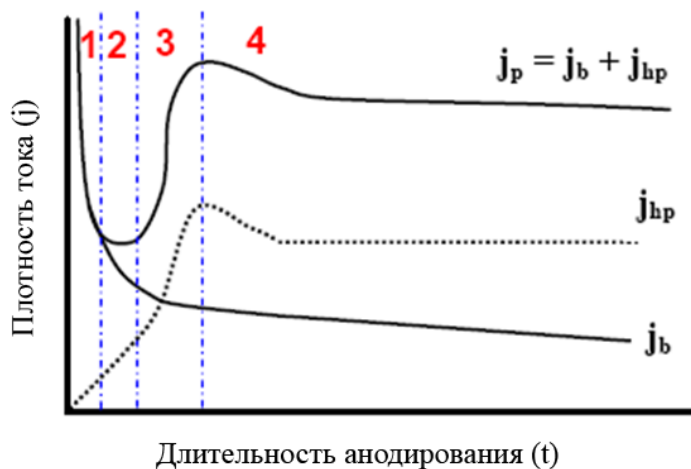
$$\varepsilon = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left( \frac{d_{пор.}}{d_{инт.}} \right)^2 \quad (1.3)$$

Также для характеристики пористой структуры можно использовать такой параметр как плотность пор (количество пор на единицу площади,  $N_{пор.}$ ), которая, в приближении гексагонального упорядочения пор, может быть рассчитана, как:

$$N_{пор.} = \left( \frac{\sqrt{3} \cdot d_{int.}^2}{2} \right)^{-1}. \quad (1.4)$$

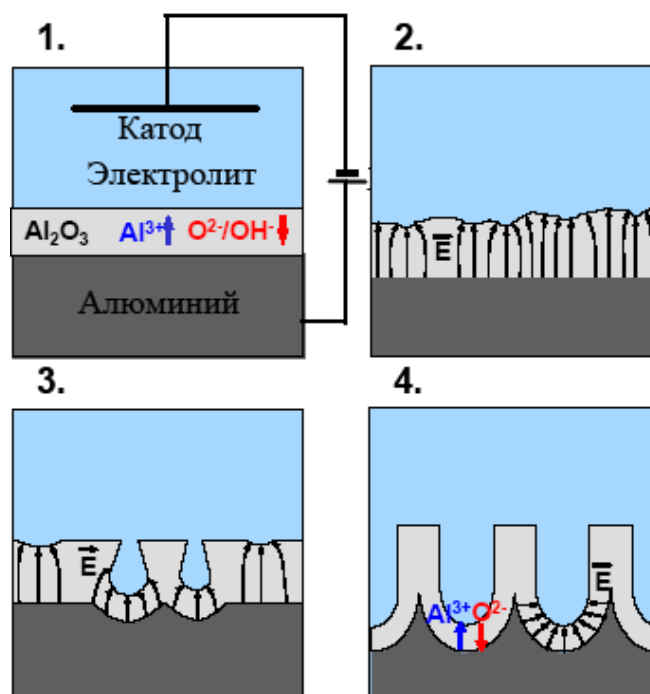
## 2. Механизм образования пористой структуры

Типичный вид зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом анодировании приведен на рис. 2.1. На первой стадии процесса анодирования наблюдается экспоненциальное уменьшение плотности тока, связанное с образованием барьерного оксидного слоя (участок 1). Затем зависимость плотности тока от времени проходит через минимум (участок 2), после чего резко возрастает и проходит через максимум (участок 3) и выходит на постоянное значение (участок 4) [28]. Можно разложить ток  $j_p$ , соответствующий образованию пленки пористого типа, на две составляющие:  $j_b$  – плотность тока при образовании пленки барьерного типа и  $j_{hp}$  – некоторая гипотетическая плотность тока, которая соответствует плотности тока, связанного с образованием пор. Плотность тока  $j_b$  определяется только приложенным потенциалом, в то время как  $j_{hp}$  зависит от используемого электролита, температуры, при которой проводят окисление, и напряжения анодирования. Следует отметить, что в зависимости от величины плотности тока при анодировании различают два режима: так называемое анодирование в «жестких» условиях (плотность тока 30-250 мА/см<sup>2</sup>) и анодирование в «мягких» условиях (плотность тока 5 мА/см<sup>2</sup>) [29].



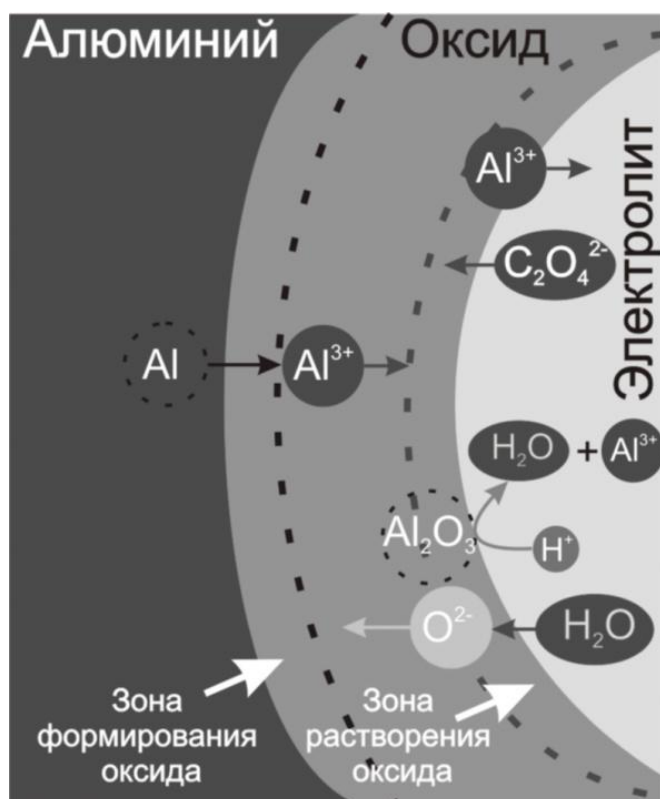
**Рис. 2.1.** Зависимость плотности тока от времени анодирования при постоянном напряжении.

Процессы, происходящие на каждом из участков хроноамперометрической зависимости, схематично изображены на рис. 2.2. На первой стадии окисления, поверхность алюминия покрывается барьерным слоем, который состоит из непроводящего оксида алюминия ( $\rho = 10^{10} - 10^{12}$  Ом·см [30]). Напряженность электрического поля резко возрастает в углублениях и дефектах оксидной пленки (стадия 2 на рис. 2.2), что приводит к протеканию процесса растворения оксида как за счет локального роста температуры, так и растворения оксида под действием электрического поля (стадия 3 на рис. 2.2). Растворение оксида алюминия под действием электрического поля происходит за счет поляризации связи Al–O, с последующим выходом/отщеплением иона  $Al^{3+}$  из структуры оксида [31]. Ввиду конкуренции соседних точек стока заряда часть пор прекращают свой рост, в результате чего начинается равномерный рост оксидной пленки с постоянным расстоянием между центрами пор.



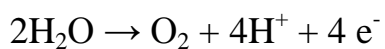
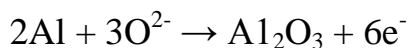
**Рис. 2.2.** Схематичное изображение стадий образования пористой структуры. Стадия 1 – рост барьерного слоя; Стадия 2 – концентрация силовых линий электрического поля в углублениях оксидной пленки; Стадия 3 – зарождение пор благодаря локализации силовых линий и локального перегрева; Стадия 4 – равномерный рост пор.



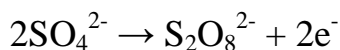


**Рис. 2.3.** Схематическое изображение процессов, происходящих на интерфейсах металл/оксид и оксид/электролит в процессе образования пленки анодного оксида алюминия.

В процессе роста оксидной пленки в кислой среде на аноде могут происходить следующие процессы:



Кроме того, в процессе анодирования может происходить окисление анионов электролита по реакции:



для электролитов, содержащих другие кислоты также возможно протекание реакции окисления анионов [32].

Схема процессов, происходящих при анодировании алюминия, показана на рис. 2.3. Образование пор происходит за счет растворения оксида на дне поры под действием электрического поля или химического растворения,

скорость которого увеличивается за счет выделяющейся джоулевой теплоты. В то же время, рост оксидной пленки происходит, в основном, на интерфейсе металл-оксид за счет электромиграции кислородсодержащих анионов через барьерный слой. Кроме того, под действием электрического поля происходит движение ионов  $Al^{3+}$  через барьерный слой в сторону электролита, при этом, часть ионов  $Al^{3+}$  достигших интерфейса электролит/оксид также участвует в формировании оксида на этом интерфейсе. В случае высокого выхода по току (в электролитах содержащих фосфорную или хромовую кислоту), практически все ионы  $Al^{3+}$  достигшие интерфейса электролит/оксид участвуют в образовании оксида на данном интерфейсе. В то же время, при низком выходе по току, например при анодировании в щавелевой кислоте практически все ионы  $Al^{3+}$ , достигшие интерфейса электролит/оксид переходят в раствор [33].

### 3. Влияние параметров анодирования на структуру пленки анодного оксида алюминия

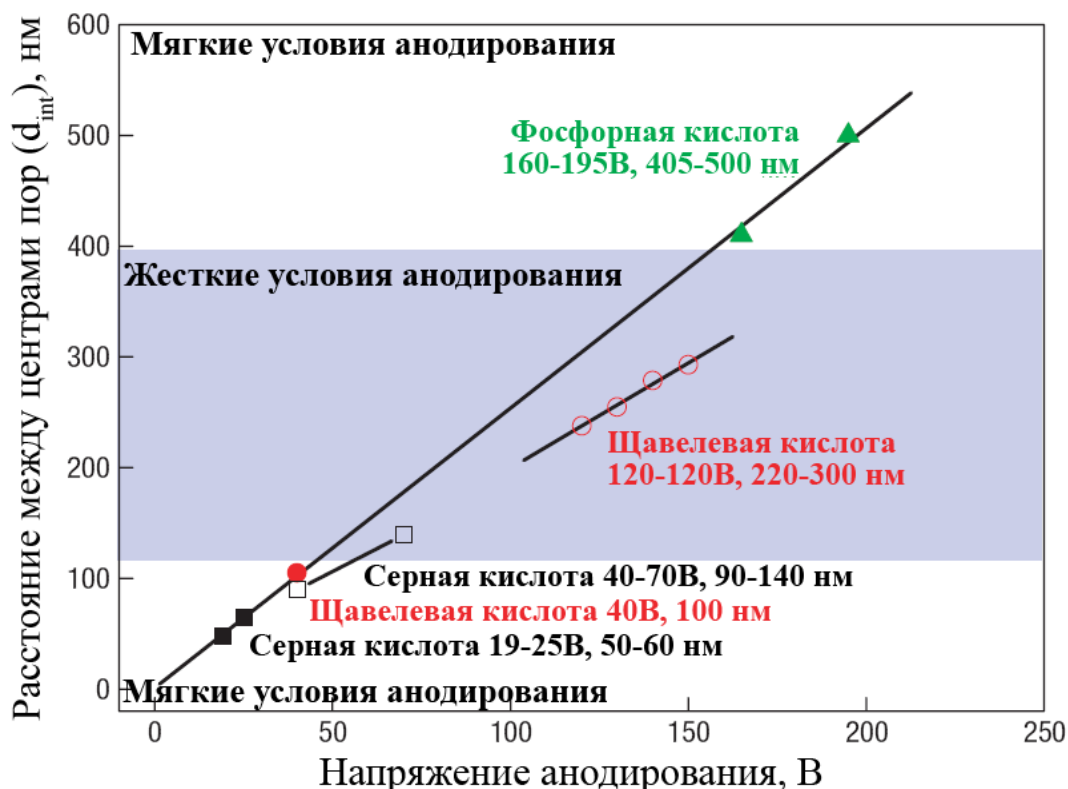
#### 3.1. Расстояние между центрами пор

Расстояние между центрами пор пропорционально напряжению, при котором проводится анодирование:

$$d_{\text{int.}} = k \cdot U \quad (3.1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $U$  – напряжение при котором проводится анодирование.

Согласно работам [29, 34] коэффициент  $k$ , связывающий расстояние между центрами пор и напряжение анодирования, варьируется в диапазоне от 2.2 до 2.8 нм/В в зависимости от условий анодирования (рис. 3.1). Расстояние между центрами пор, чаще всего определяется по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом существует способ автоматической обработки микрофотографий и получения распределения расстояний между центрами пор [35]. В качестве независимой группы методов для определения среднего расстояния между центрами пор могут выступать различные дифракционные методы: метод малоугловой дифракции рентгеновского излучения [36-39] и метод малоугловой дифракции нейтронов [40, 41]. При этом значение среднего расстояния между центрами пор, усредняется по большой площади образца (площадь усреднения зависит от размеров пучка исходного излучения). Следует отметить, что значение расстояния между центрами пор, полученные с использованием дифракционных методов, достаточно хорошо коррелируют с данными растровой электронной микроскопии [37], кроме того, метод малоугловой дифракции рентгеновского излучения может быть использован для *in situ* изучения процесса самоупорядочения пористой структуры [42].



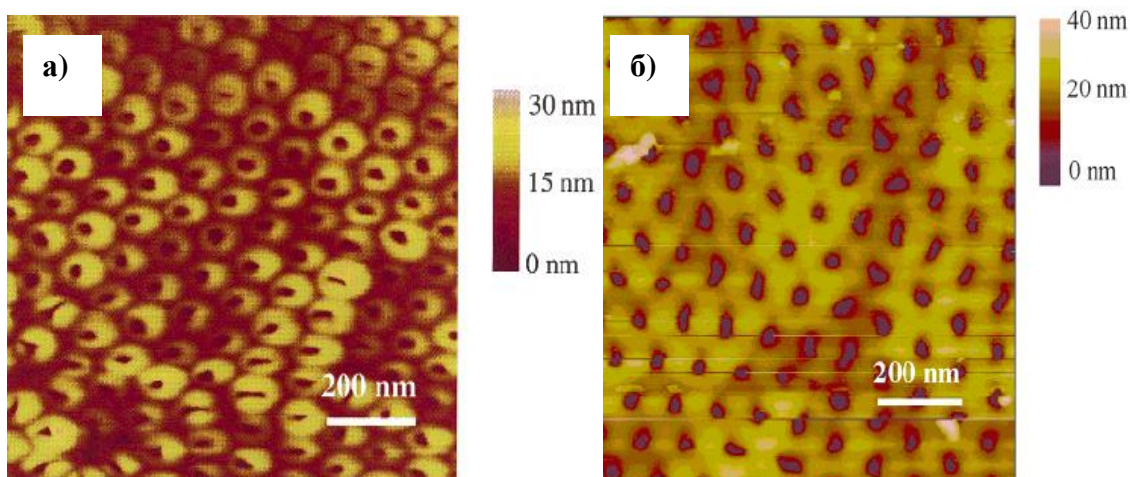
**Рис. 3.1.** Зависимость расстояния между центрами пор ( $d_{int}$ ) от напряжения анодирования [29].

### 3.2. Толщина барьерного слоя

В процессе анодирования алюминия на дне поры формируется плотный оксидный слой. Барьерный слой имеет ту же природу, что и оксидная пленка, самопроизвольно формирующаяся на поверхности оксида алюминия на воздухе. При этом в процессе анодирования транспорт ионов осуществляется через барьерный слой. Толщина барьерного слоя зависит от напряжения, при котором производится анодирование. Для пленок барьерного типа, коэффициент пропорциональности, связывающий толщину барьерного слоя с напряжением варьируется в диапазоне 1.3-1.4 нм/В, для пористых пленок — около 1,15 нм/В [43]. Необходимо отметить, что при проведении потенциостатического анодирования увеличение температуры и концентрации электролита приводит к уменьшению толщины барьерного слоя в образующейся оксидной пленке, что указывает на локальное растворение оксида на интерфейсе оксид/электролит, ускоренное под

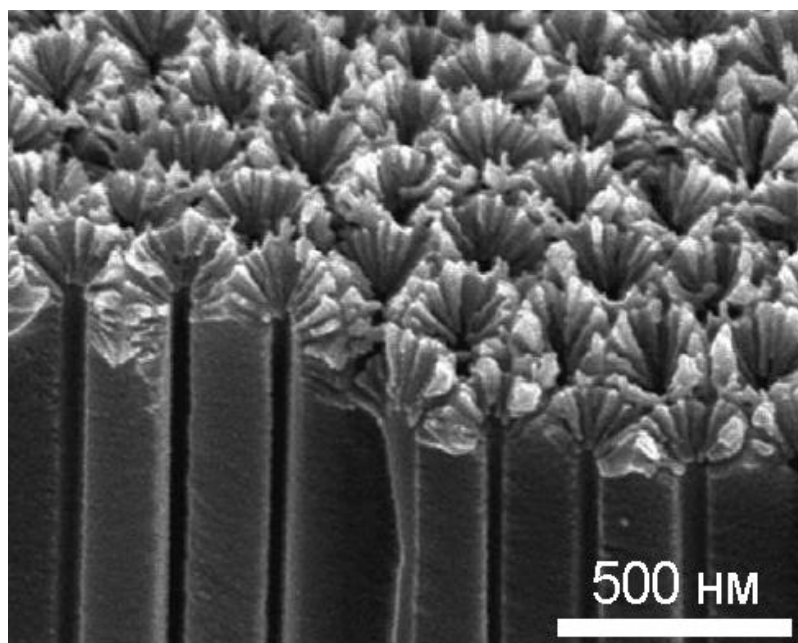
действием электрического поля или нагрева. Наличие непроницаемого для газов и жидкостей барьерного слоя делает невозможным прямое использование пленок анодного оксида алюминия в качестве мембран или в качестве темплатов для электроосаждения металлов и полупроводников в поры, что определяет необходимость его удаления с целью создания сквозной пористости.

Для удаления барьерного слоя могут предложены такие методики, как травление в жидкой среде [44-47], ионное травление [48, 49] и плазменное травление [50]. Также удаление оксидной пленки может осуществляться путем подачи электрического импульса при нахождении оксидной пленки на металлической подложке в растворе для электрохимической полировки алюминия [51]. Следует отметить, что ионное и плазменное травление позволяют удалять барьерный слой без дальнейшего растравливания пор, однако для использования данного метода требуется дорогостоящее оборудования, кроме того проводить удаление барьерного слоя за непродолжительное время можно лишь на малой площади - приблизительно  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ . Структура поверхности мембраны анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя методом ионного травления по данным АСМ приведена на рис. 3.2.

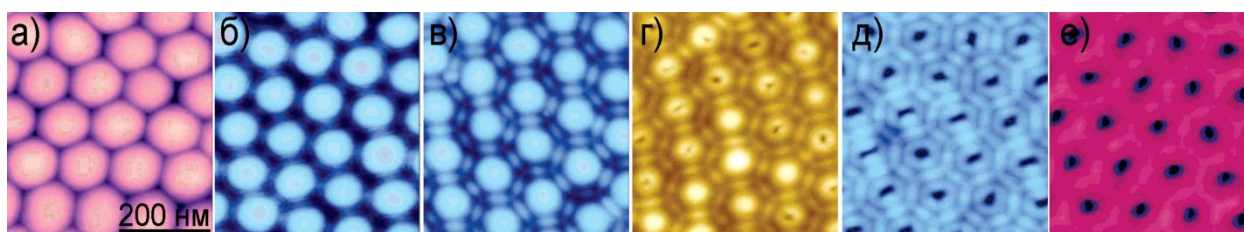


**Рис. 3.2.** Поверхность барьерного слоя после ионного травления  $\text{Ag}^+$  в течение 9 минут (а) и 35 минут (б) [49].

При удалении барьерного слоя путем подачи импульса тока удается одновременно провести удаление металлической подложки и барьерного слоя. Микрофотография нижней поверхности мембраны после удаления барьерного слоя данным методом приведена на рис. 3.3. Использование этого подхода позволяет избежать излишнего растравливания пор, однако ввиду низкой воспроизводимости его использование на большой площади оказывается ограниченным.

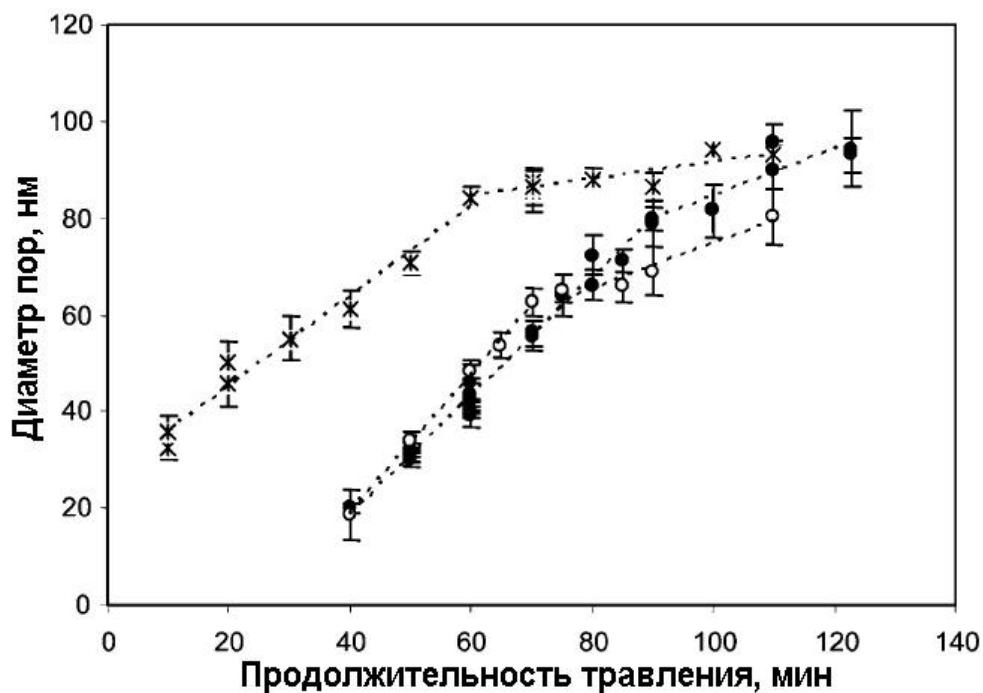


**Рис. 3.3.** Микрофотография мембраны после удаления барьерного слоя путем подачи импульса тока [51].



**Рис. 3.4.** Микрофотографии барьерного слоя оксида алюминия на различных стадиях химического травления (а) 0 мин; (б) 18 мин; (в) 30 мин; (г) 40 мин; (д) 50 мин; (е) 60 мин. Травление проводилось в 5 масс. % растворе  $H_3PO_4$  при температуре  $30^\circ C$  [44].

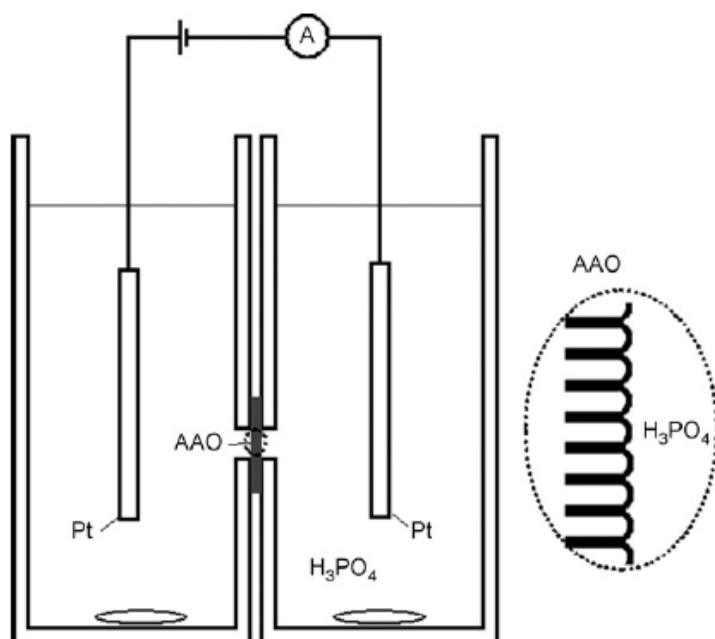
Травление барьерного слоя в жидкой среде позволяет за короткое время удалять барьерный слой на довольно большой площади, однако в процессе травления может происходить растравливание пор, приводящее к увеличению их диаметра и формированию конической пористости у нижней поверхности мембраны. Чаще всего для удаления барьерного слоя методом жидкостного травления используются растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , либо же раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащий  $\text{CrO}_3$ , при этом температура травителя и продолжительность травления подбираются эмпирически. Однако существует ряд работ [44, 46], посвященных изучению кинетики удаления барьерного слоя при различных температурах. Контроль степени удаления барьерного слоя осуществлялся методом РЭМ (рис. 3.4), методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [44], а также методом спектроскопии импеданса и методом эллипсометрии [46]. Также в работе [44] была изучена кинетика растворения барьерного слоя и кинетика растравливания пор в 5 масс. % фосфорной кислоте при температуре  $30^\circ\text{C}$  (рис. 3.5). В диапазоне продолжительности обработки от 40 до 90 мин скорость открытия пор, соответствующая скорости травления барьерного слоя составляет 1.3 нм/мин, однако в дальнейшем скорость растравливания пор снижается до 0.5 нм/мин, это иллюстрирует различие в химической природе материалов барьерного слоя и стенок пор. Для того, чтобы подтвердить это предположение авторы работы [44] провели сравнение кинетики растравливания пор с верхней поверхности оксидной пленки с кинетикой удаления барьерного слоя. Растравливание пор происходит также в два этапа – на первом этапе (с 10 по 60 минуту) скорость увеличения диаметра пор составляет 0,93 нм/мин, что соответствует травлению внешнего слоя оксидной пленки, затем скорость травления уменьшается до 0,17 нм/мин, что соответствует началу травления внутреннего слоя стенок пор. Таким образом, по мнению авторов работы [44], барьерный слой представляет собой аморфный гидратированный оксид алюминия, загрязненный примесями оксалат-анионов.



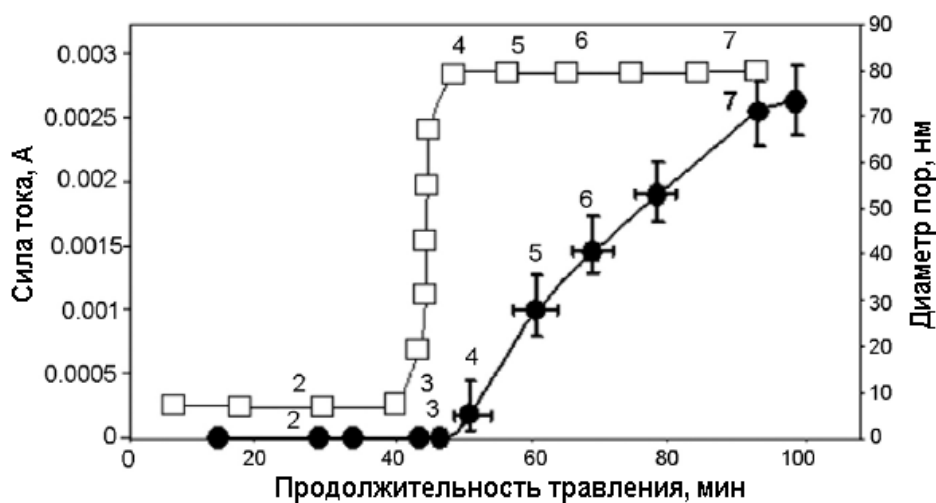
**Рис. 3.5.** Зависимость среднего диаметра пор от продолжительности травления барьерного слоя (по данным ● – РЭМ и ○ – АСМ) и пористого слоя по данным РЭМ (\*) в 5 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре  $30^\circ\text{C}$  [23].

Проблема разработки воспроизводимого метода удаления барьерного слоя на большой площади была решена в работе [47]. В ней был предложен процесс жидкостного травления с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Схема экспериментальной установки для проведения такого процесса приведена на рис. 3.6 – объем ячейки со стороны барьерного слоя заполнен 5 масс. % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , другой объем ячейки заполнен 0.2 М раствором  $\text{KCl}$ . Между двумя электродами, закрепленными в объемах ячейки, разделенных мембраной приложен небольшой потенциал (1,5-2 В), в процессе травления регистрируется зависимость силы тока от времени. Типичная зависимость силы тока и диаметра пор, определенного из микрофотографий с нижней поверхности оксидной пленки, от продолжительности травления приведена на рис. 3.7. Следует отметить, что подход, предложенный авторами, является универсальным и позволяет проводить удаление барьерного слоя для оксидных пленок, синтезированных при различных условиях анодирования.





**Рис. 3.6.** Схематичное изображение экспериментальной установки для контролируемого удаления барьерного слоя путем сочетания жидкостного травления и электрохимического детектирования момента открытия пор [47].



**Рис. 3.7.** Зависимость силы тока от времени в процессе травления барьерного слоя и соответствующие значения средних диаметров пор, оцененные по данным электронной микроскопии [47].

### 3.3. Диаметр пор и пористость пленок анодного оксида алюминия

При использовании анодного оксида алюминия в качестве пористых матриц, диаметр пор оксидных пленок является весьма важным параметром, поскольку определяет проницаемость мембран в случае мембранного

применения данных пленок, либо определяет размер получаемых наноструктур при использовании пленок в качестве темплатов.

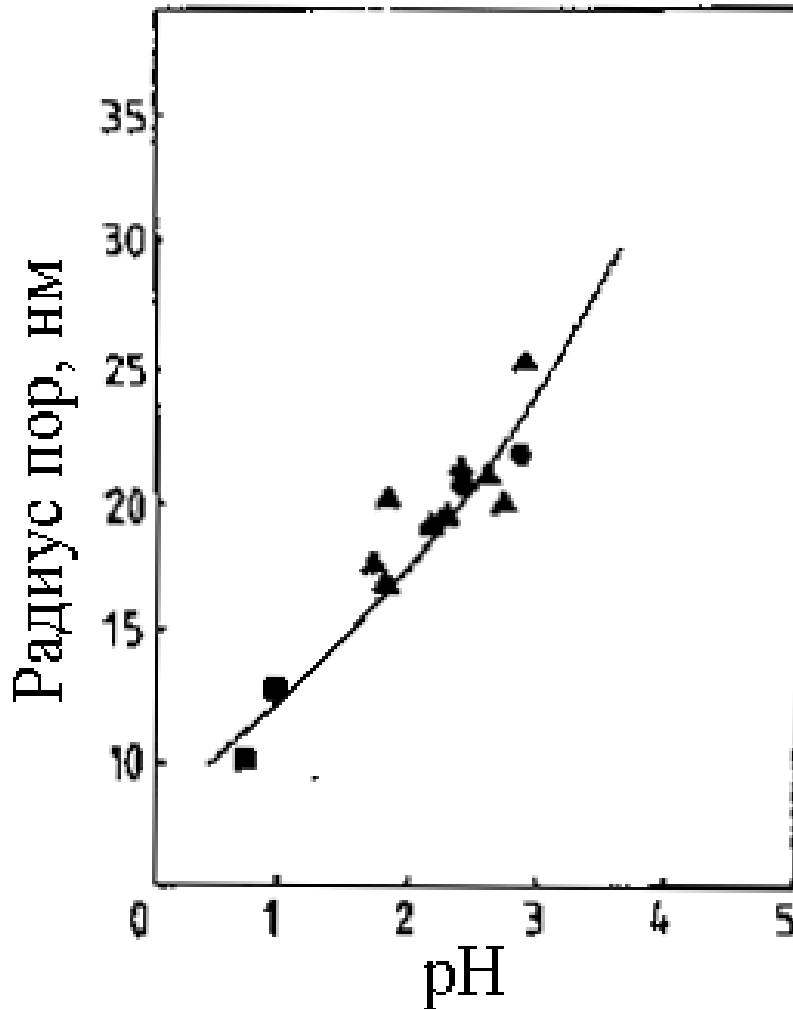
Согласно модели упорядочения оксидной пленки [34], для гексагонально упорядоченной пористой структуры анодного оксида алюминия, сформированного в «мягких» условиях анодирования, пористость составляет около 10%. Тогда, комбинируя выражения (1.3) и (3.1), можно получить выражение для расчета среднего диаметра пор:

$$d_{пор.} = \sqrt{\frac{2 \cdot \sqrt{3} \cdot \varepsilon}{\pi}} k \cdot U \quad (3.2)$$

где  $\varepsilon$  – пористость,  $k$  – коэффициент пропорциональности, связывающий напряжения анодирования и расстояние между центрами пор. Однако, данная формула применима только для условий, в которых наблюдается гексагональное упорядочение пористой структуры. Кроме того, в работе [29] показано, что для оксидных пленок с гексагональным упорядочением пор, сформированных в условиях «жесткого» анодирования, пористость составляет 3.3-3.4%, а, следовательно, формула (3.1) имеет ограниченную применимость.

Согласно работе [52] диаметр пор формируемой мембраны пропорционален используемому напряжению анодирования, коэффициент пропорциональности составляет 0.9 нм/В в достаточно широком диапазоне напряжений. При этом, согласно формуле (1.4), уменьшение напряжения анодирования приводит к увеличению плотности пор. С другой стороны, поскольку пористая структура формируется за счет протекания двух конкурирующих процессов: электрохимический рост оксидной пленки и его химическое растворение, то диаметр пор зависит от концентрации электролита и его рН. Уменьшение рН электролита в растворе, в котором производится анодирование приводит к уменьшению диаметра пор. В работе [53] было показано, что увеличение концентрации серной кислоты в

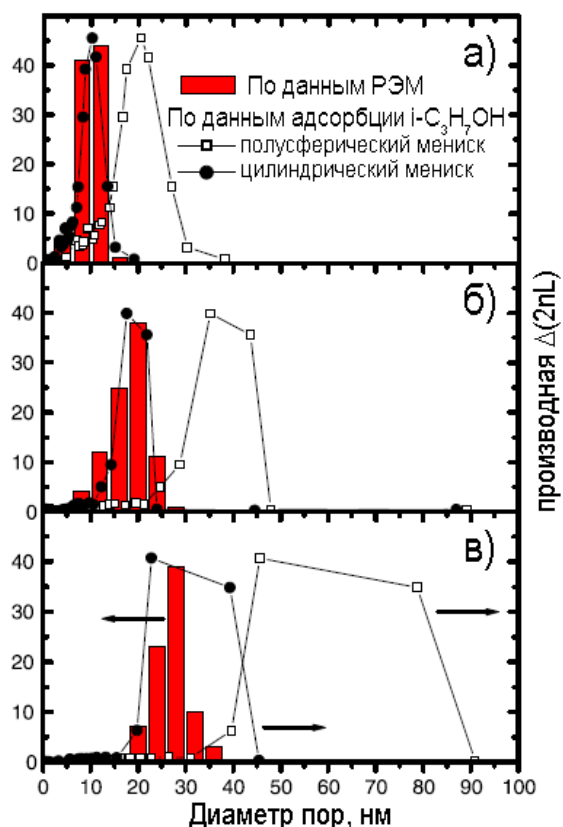
электролите с 3 масс. % до 20 масс. % приводит к уменьшению среднего диаметра пор от  $19.9 \pm 1.9$  до  $13.7 \pm 7.8$  нм, анодирование производится при напряжении 12.5 В. Зависимость радиуса пор от рН раствора, в котором проводится анодирования в случае различных кислот показана на рис. 3.8 – уменьшение рН электролита приводит к уменьшению диаметра пор [54].



**Рис. 3.8.** Зависимость радиуса пор от рН электролита ▲ -  $(\text{COOH})_2 + \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ; ● -  $(\text{COOH})_2 + \text{NaOH}$ ; ■ -  $(\text{COOH})_2$ .

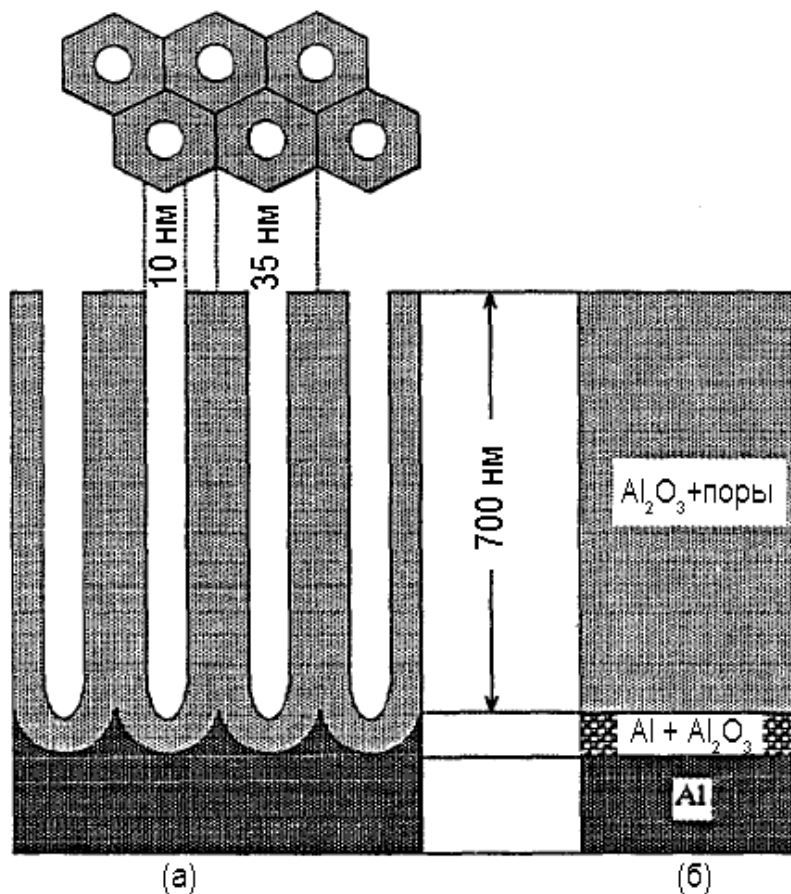
Чаще всего для определения диаметра пор в пленках анодного оксида алюминия используют метод РЭМ или метод АСМ, однако, в некоторых случаях использование данных методов может приводить к недостаточно точному определению диаметра пор. Это может происходить в случае возможного химического травления оксида при синтезе в электролитах с

низким рН или в течение продолжительного времени. При этом за счет химического растворения поры будут иметь конусообразную форму - диаметр пор с верхней стороны оксидной пленки будет больше, чем диаметр пор в нижней части оксидной пленки. Поэтому для определения диаметра пор могут также использоваться независимые методы, например, капиллярная конденсация газов в порах мембраны [36, 55, 56]. Следует отметить, что согласно работе [55] распределения пор по размерам, полученные методом РЭМ и капиллярной конденсации паров изопропанола достаточно хорошо согласуются, однако, для правильной оценки диаметра пор по данным капиллярной конденсации требуется выбрать корректную модель для обработки экспериментальных данных (рис. 3.9).

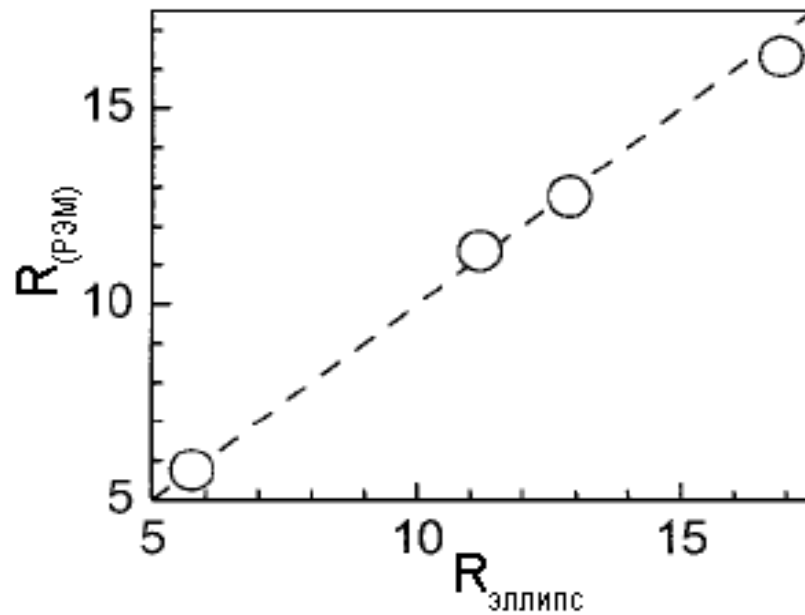


**Рис. 3.9.** Распределение пор по размеру для образцов со средним диаметром пор (а)  $10 \pm 2$  нм, (б)  $18 \pm 4$  нм, (в)  $27 \pm 3$  нм полученное по данным РЭМ с верхней поверхности образца и по данным адсорбции изопропанола с учетом уравнения Кельвина для полусферического мениска (○) и цилиндрического мениска (●).

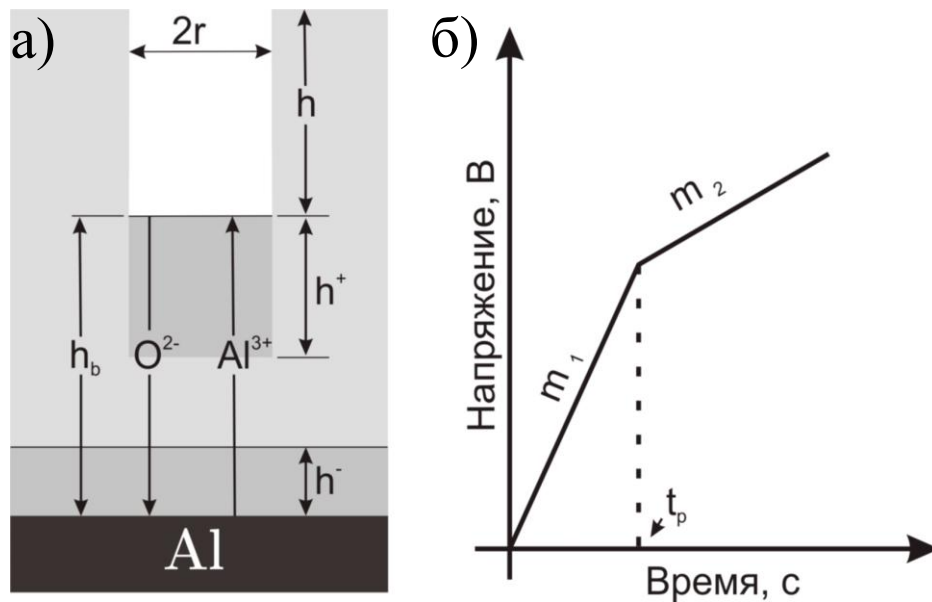
Другим независимым методом характеристики пористой структуры оксида алюминия является эллипсометрия [57-59]. К преимуществам данного метода следует отнести возможность проведения неdestructивного анализа оксидной пленки в различных средах, а также возможность проведения *in-situ* исследования оксидной пленки в процессе роста. Однако этот метод также обладает рядом недостатков – значение пористости, рассчитанное по спектрам отражения, достаточно сильно зависит от исходной модели, используемой для обработки спектров пример такой модели приведен на рис. 3.10). Кроме того, использование эллипсометрии возможно только для изучения достаточно тонких оксидных пленок (менее 1 мкм). Тем не менее, была показана достаточно хорошая корреляция данных, полученных методом РЭМ и методом эллипсометрии (рис. 3.11).



**Рис. 3.10.** Характеристик оксидной пленки по данным ПЭМ (а) и двуслойная модель для расчета параметров структуры по данным эллипсометрии (б) первый слой соответствует пористой пленке, а второй – барьерному слою.



**Рис. 3.11.** Сравнение среднего радиуса пор, полученного из данных РЭМ и из данных эллипсометрии.



**Рис. 3.12.** Схема процесса повторного анодирования, иллюстрирующая перенос ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  (а) и зависимость напряжения от времени (б).

В ряде работ [60-64] для определения пористости и диаметра пор оксидной пленки используют так называемую методику повторного анодирования («re-anodization technique»). Повторное анодирование оксида

алюминия проводят в нейтральной среде, например, в растворе  $0.5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при постоянной плотности тока, при этом регистрируют зависимость напряжения от времени в процессе роста барьерного слоя (рисунок 3.12).

Пористость пленок анодного оксида алюминия из данной зависимости может быть рассчитана, как

$$\varepsilon = \frac{T_{\text{Al}^{3+}}(m_2/m_1)}{1 - (1 - T_{\text{Al}^{3+}})(m_2/m_1)} \quad (3.3)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – углы наклона зависимости напряжения от продолжительности повторного анодирования,  $T_{\text{Al}^{3+}}$  – число переноса иона  $\text{Al}^{3+}$  в барьерном слое оксидной пленки. Микрофотографии процесса заполнения пор при проведении повторного анодирования, формирующимся оксидом, а также зависимость толщины оксидной пленки ( $h_T$ ) и пористого слоев ( $h$ ) от продолжительности процесса повторного анодирования представлены в таблице 3.1 [60].

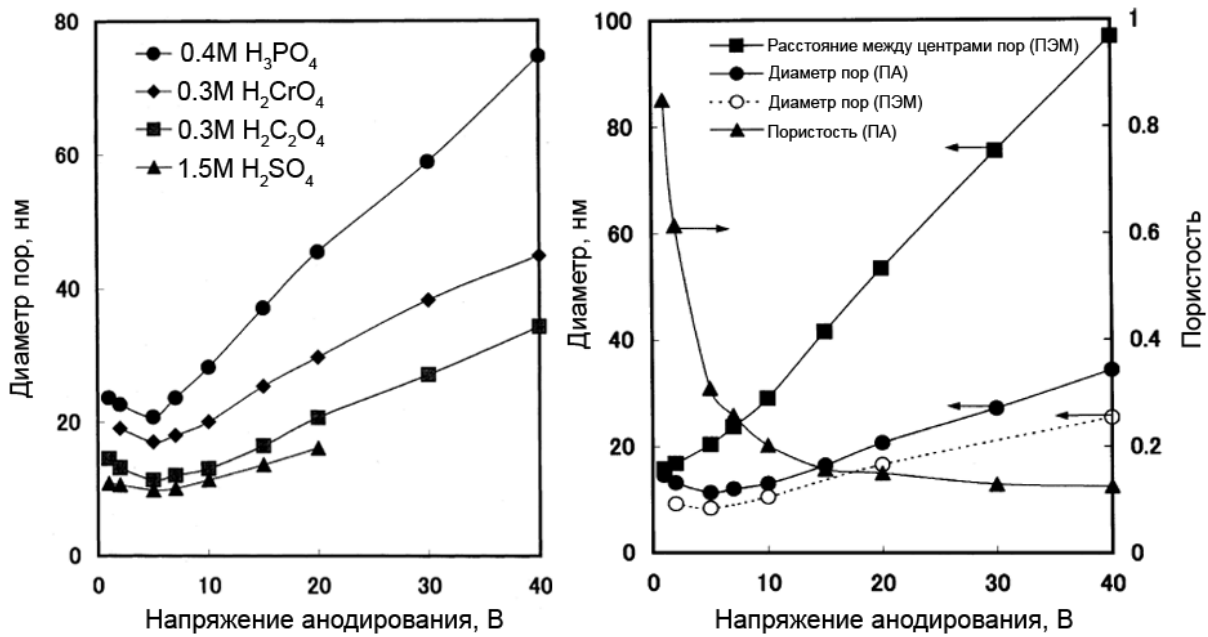
Таблица 3.1 - Микрофотографии пленки анодного оксида алюминия, подвергнутой повторному анодированию в растворе  $0.5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $20^\circ\text{C}$ ) плотности тока  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ , а также зависимость толщины пористого слоя ( $h$ ) и оксидной пленки ( $h_t$ ) от продолжительности повторного анодирования.

t	0 мин	2 мин	4 мин	6.5 мин	8 мин
h, нм	390	270	150	0	0
h <sub>t</sub> , нм	420	440	465	495	520

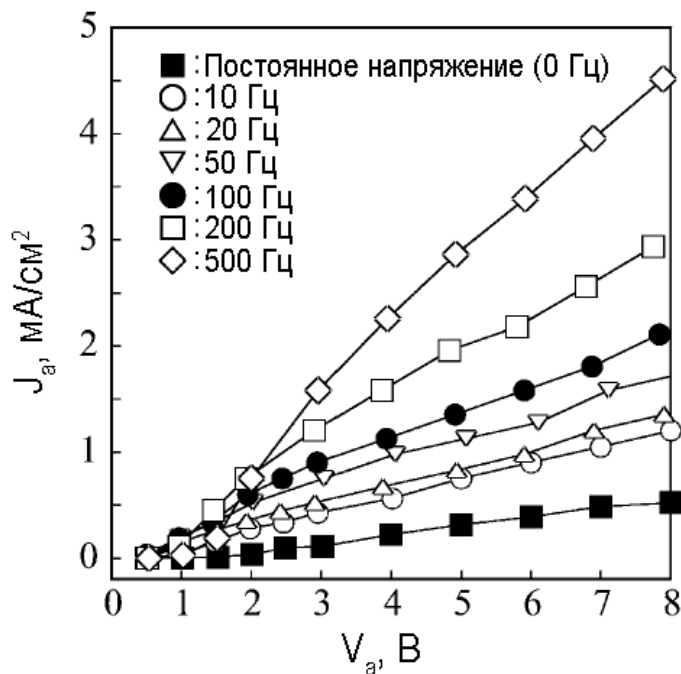
В работе [65] метод повторного анодирования был использован для определения пористости и диаметра пор (рис. 3.13) пленок анодного оксида алюминия, синтезированного в диапазоне напряжений от 2 до 40 В в фосфорной, щавелевой, хромовой и серной кислотах. При уменьшении напряжения анодирования наблюдается постепенное увеличение пористости с 10% (для напряжения анодирования 40 В) до 20% (для напряжения анодирования 10 В). В то же время уменьшение напряжения анодирования меньше 10 В приводит к сохранению значения диаметра пор на приблизительно постоянном уровне, что, при уменьшении расстояния между центрами пор, приводит к резкому возрастанию пористости. Это может быть объяснено уменьшением плотности тока в случае анодирования при низких напряжениях, что, в свою очередь, приводит к уменьшению толщины стенок пор и увеличению их диаметра. То есть при низких плотностях тока, скорость химического растворения оксидной пленки становится приблизительно равной скорости электрохимического формирования оксидного слоя. Однако, следует отметить, что анодирование проводилось при достаточно высокой температуре: 20°C для 1.5М раствора  $H_2SO_4$ , 30°C для 0.3М  $H_2C_2O_4$ , 40°C для 0.3М  $H_2CrO_4$  и 25°C для 0.4М  $H_3PO_4$ , ускоряющей процесс химического травления оксидной пленки.

Для того, чтобы уменьшить диаметр пор формируемой оксидной пленки при низких напряжениях можно снизить температуру электролита, в котором проводится анодирование, а также использовать подход, связанный с импульсным анодированием, в результате чего плотность тока возрастает (рис. 3.14) [66].



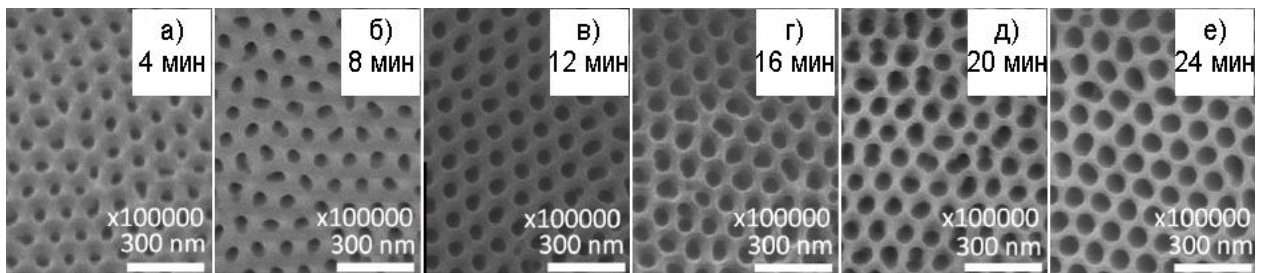


**Рис. 3.13.** Зависимость диаметра пор от напряжения анодирования, для мембран, сформированных в различных электролитах (слева), и зависимость расстояния между центрами пор, диаметра пор и пористости от напряжения для мембран, сформированных в 0.3М щавлевой кислоте, значения получены методом повторного анодирования (ПА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (справа).



**Рис. 3.14.** Зависимость плотности тока от напряжения анодирования при различных частотах импульсного режима [67].

Дополнительным методом контроля диаметра пор и пористости оксидной пленки является растравливание пор в растворах различных кислот после проведения анодирования [67-69]. Микрофотографии пленок анодного оксида алюминия, подвергнутых травлению в 5 % (масс.) растворе фосфорной кислоты при температуре 35°C в течение различного времени, приведены на рис. 3.15. При травлении происходит увеличение диаметра пор и пористости, при этом, плотность пор остается постоянной.

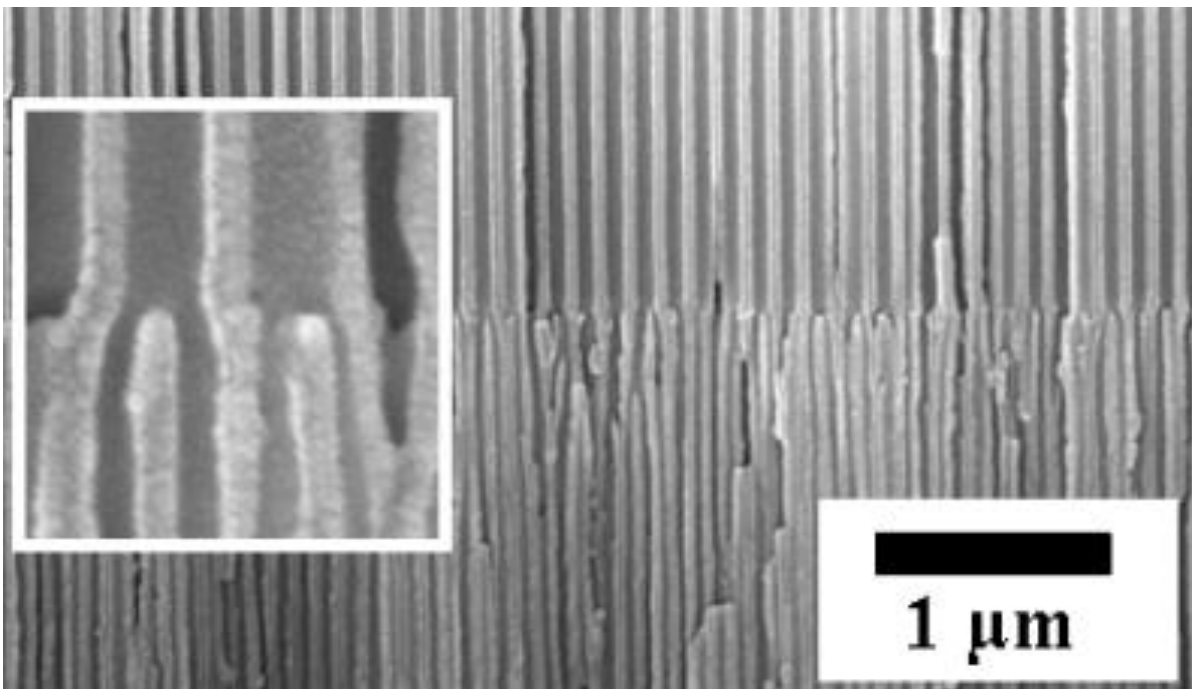


**Рис. 3.15.** Микрофотографии верхней поверхности пленок анодного оксида алюминия, подвергнутых травлению в течение различного времени в 0.5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 35°C [66].

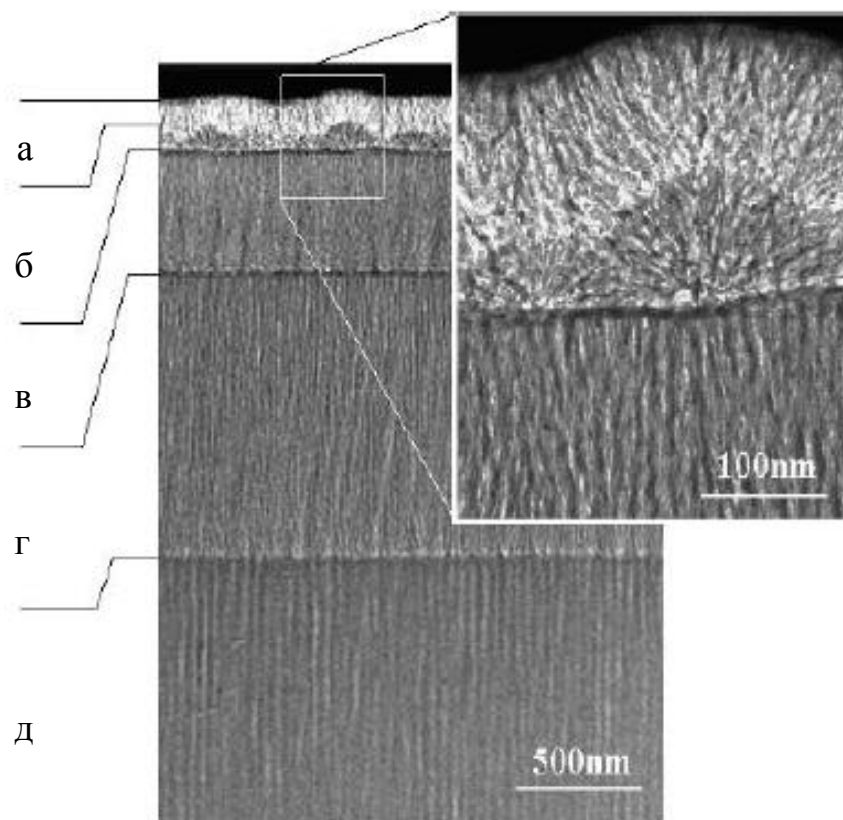
### 3.4. Ветвление пор

Согласно линейной зависимости расстояния между центрами пор и диаметра пор от используемого напряжения, уменьшение напряжения в процессе анодирования должно приводить к ветвлению одной поры на несколько частей. Впервые возможность ветвления одной поры на две части (рис. 3.16) при уменьшении напряжения анодирования в  $\sqrt{2}$  раза была показана в работах [70, 71]. Пленки анодного оксида алюминия с ветвящимися порами используются в качестве шаблонов для формирования углеродных нанотрубок [72] и металлических нанонитей [73] с ветвлением. При этом, считается, что уменьшение напряжения анодирования в  $\sqrt{n}$  раз приводит к ветвлению одного канала на  $n$  частей [74], однако это подтверждено методом растровой и просвечивающей микроскопии только для малых значений  $n = 2,3$ . В то же время для значений  $n > 3$  это

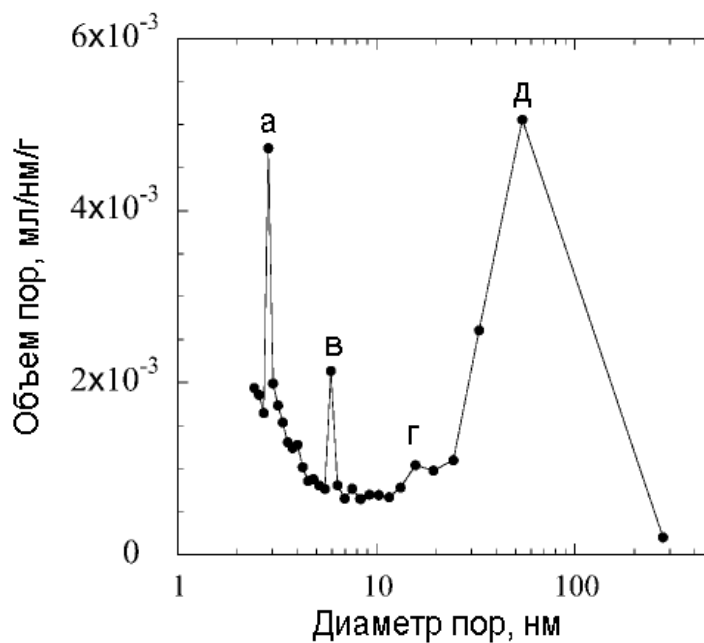
неподтверждено, поскольку ветвление одной поры происходит в несколько стадий. Пленки анодного оксида алюминия с разветвленными порами представляют интерес для создания мембранных материалов, поскольку позволяют создавать асимметричные мембраны в которых слой с крупными порами обеспечивает мембране механическую прочность, а слой с порами малых размеров определяет селективность мембраны [66]. Комбинация подходов, связанных с постепенным уменьшением напряжения анодирования и импульсным анодированием при малых напряжениях была успешно использована в работе [66] для получения мембран анодного оксида алюминия с микропористым слоем. Распределение пор по размерам, полученное методом капиллярной конденсации азота при 77К, а также микрофотография слоя мембраны с малым диаметром пор приведены на рис. 3.17 и 3.18.



**Рис. 3.16.** Ветвление одной поры на две части при уменьшении напряжения анодирования в  $\sqrt{2}$  раз.

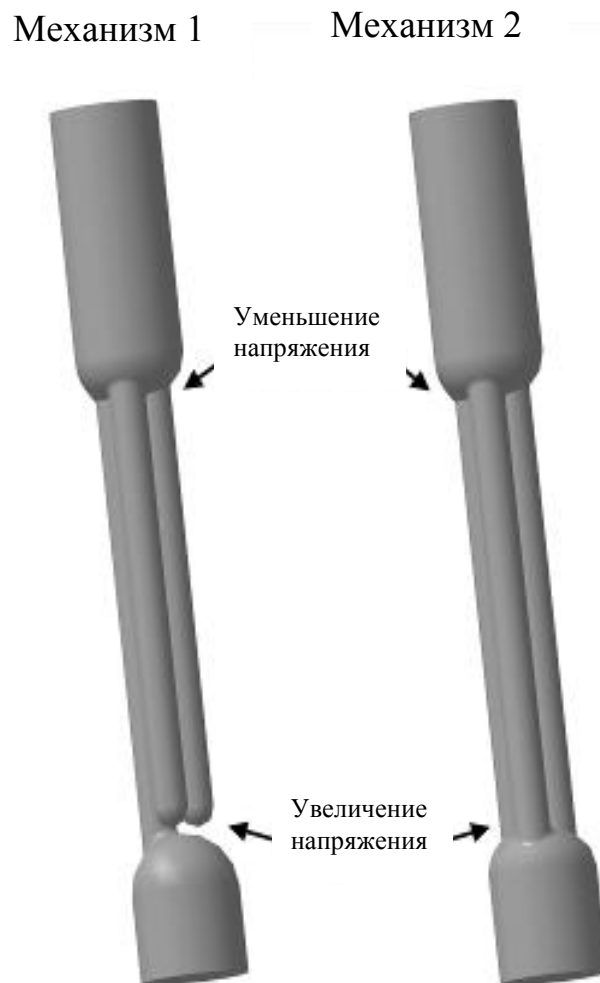


**Рис. 3.17.** Микрофотография скола пленки анодного оксида алюминия с изменяющимся диаметром пор. Зоны а, б, в, г, д соответствуют слоям, сформированным при напряжениях окисления 1, 2, 5, 10, 25 В соответственно.



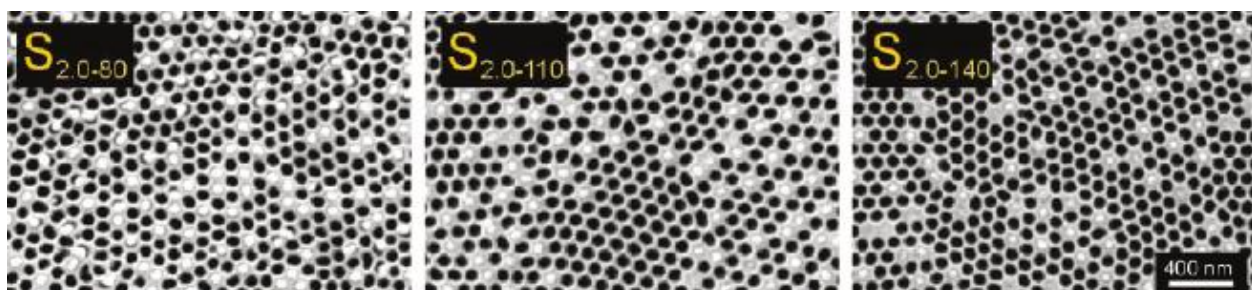
**Рис. 3.18.** Распределение пор по размерам для пленки анодного оксида алюминия с изменяющимся диаметром пор. Пики а, в, г, д соответствуют слоям а, в, г, д, обозначенным на рис. 3.17.

Также необходимо отметить, что диаметр пор может быть изменен за счет увеличения напряжения анодирования. Однако существует достаточно ограниченное число работ, посвященных исследованию процессов происходящих при подъеме напряжения анодирования. Некоторые авторы [42, 74] считают, что увеличение напряжения анодирования приводит к остановке роста некоторых каналов, в то время как их место занимает только один из растущих каналов (рис. 3.19; Механизм 1). Другие авторы, наоборот считают, что при увеличении напряжения анодирования происходит слияние нескольких пор в одну (рис. 3.19; Механизм 2) [75-77]. Очевидно, что эти два механизма будут различным образом влиять на проницаемость мембран, что весьма важно для их практического применения.



**Рис. 3.19.** Схема ветвления пор, предложенная разными авторами.

Количественное исследование перестройки пористой структуры, происходящей при увеличении напряжения анодирования проведено лишь в одной работе [78], в которой для исследования параметров процесса перестройки пористой структуры авторы формировали мембраны, состоящие из двух слоев толщиной 20 мкм, сформированных в режиме «мягкого» (40 В) и «жесткого» (80-140 В) анодирования. Затем удаляли барьерный слой и со стороны слоя, сформированного при напряжении 40В, напыляли проводящий контакт, для электрохимического осаждения никеля в поры мембраны. После электрохимического осаждения, проводящий контакт удаляли и по микрофотографиям верхней поверхности слоя, сформированного при напряжении 40В (рис. 3.20), было рассчитано отношение количества заполненных пор к количеству пустых пор (таблица 3.2). Авторами установлено, что соотношение между количеством заполненных пор и пустых пор ( $N_{fp}/N_{ep}$ ) практически не зависит от скорости развертки напряжения при переходе от мягких условий анодирования к жестким и, в то же время, существенно зависит от конечного напряжения анодирования. По результатам данного исследования авторы сделали вывод о том, что значительная часть пор при переходе от режима мягкого анодирования к режиму жесткого анодирования блокируется, но, в то же время, часть пор может объединяться. Однако количественной оценки доли образовавшихся тупиковых пор в работе приведено не было.



**Рис. 3.20.** Микрофотографии слоя, сформированного при напряжении 40В для мембран с различным напряжением жесткого анодирования ( $S_{2.0-80}$  – напряжение жесткого анодирования 80В,  $S_{2.0-110}$  – 110В,  $S_{2.0-140}$  – 140В), использованные для расчета соотношения заполненных и пустых пор [78].

**Таблица 3.2.** Среднее значение и стандартное отклонение для соотношения между количеством заполненных ( $N_{fp}$ ) и пустых пор ( $N_{ep}$ ) для различных условий «жесткого» анодирования ( $N_{fp}/N_{ep}$ ).

Скорость развертки при подъеме напряжения (В/с)	Напряжение «жесткого» анодирования		
	80 В	110 В	140 В
0.5	0.36±0.02	0.27±0.03	0.16±0.02
1.0	0.34±0.04	0.24±0.03	0.16±0.01
2.0	0.32±0.01	0.24±0.02	0.12±0.01

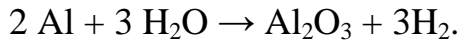
Следует также отметить ограниченную применимость метода оценки доли тупиковых пор с использованием подхода, связанного с заполнением пор путем электрохимического осаждения металла, поскольку даже при потенциалах осаждения близких к равновесным потенциалам в случае пористых темплатов выход по току при электроосаждении никеля меньше 100% [79-80]. Процесс перестройки пористой структуры при изменении напряжения анодирования детально исследован в работе [81], в которой на основании результатов измерения газопроницаемости мембран с ветвящимися порами, полученными при изменении напряжения анодирования, было впервые продемонстрировано, что поры в процессе роста оксидной пленки не могут объединяться при увеличении напряжения анодирования.

### 3.5. Толщина оксидной пленки

Несмотря на то, что процесс анодного окисления алюминия является электрохимическим, а, следовательно, массу образовавшегося оксида (и толщину оксидной пленки) можно варьировать, контролируя пропущенный в процессе анодирования заряд, в большинстве работ этому подходу не уделяется должного внимания, а для контроля толщины, процесс анодирования проводится в течение фиксированного времени. В работах [82-84] проведено изучение выхода по току при проведении

гальваностатического анодирования в растворах фосфорной и серной кислот при различных плотностях тока.

Реакция анодного окисления алюминия может быть записана в виде:



Тогда, согласно закону Фарадея масса сформированной оксидной пленки будет равна:

$$m_t(\text{Al}_2\text{O}_3) = \chi \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3} Q / (6F), \quad (3.4)$$

где  $m_t(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – масса оксида,  $\chi$  – выход по току,  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – молярная масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $Q$  – суммарный заряд, пропущенный при проведении анодирования,  $F$  – число Фарадея ( $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Следует отметить, что в процессе анодирования часть сформированного оксида алюминия растворяется с образованием пор в структуре пленки, тогда:

$$m_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = m_t(\text{Al}_2\text{O}_3) - m_d(\text{Al}_2\text{O}_3), \quad (3.5)$$

где  $m_p(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – масса пористой пленки,  $m_d(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – масса растворенного оксида алюминия. Согласно закону Фарадея масса металлического алюминия  $(m_{\text{Al}})_\chi$ , окисленного до оксида, может быть рассчитана:

$$(m_{\text{Al}})_\chi = \eta M_{\text{Al}} Q / (3 \cdot F), \quad (3.6)$$

где  $M_{\text{Al}}$  – молярная масса алюминия,  $(m_{\text{Al}})_\chi$  может быть рассчитана с учетом массового баланса при анодировании образца с использованием следующей формулы:



$$m_p(Al_2O_3) = (m_{Al})_{\chi} + m_t(Al_2O_3) - m_i(Al), \quad (3.7)$$

где  $m_i(Al)$  и  $m_t(Al_2O_3)$  – массы образцов до и после проведения анодирования соответственно.

Тогда выход по току может быть рассчитан как:

$$\chi = (m_{Al})_{\chi} / (m_{Al})_{\chi=100\%}, \quad (3.8)$$

где  $(m_{Al})_{\chi}$  рассчитывается с использованием формулы 3.7, при известных из эксперимента значениях  $m_p(Al_2O_3)$ ,  $m_t(Al_2O_3)$  и  $m_i(Al)$ , а  $(m_{Al})_{\chi=100\%}$  определяется по формуле (3.6).

Согласно результатам исследований увеличение плотности тока при гальваностатическом анодировании, вне зависимости от используемого электролита, приводит к увеличению выхода по току. Так при проведении анодирования в 0.4М растворе  $H_3PO_4$  при плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  выход по току составляет 69%, при плотности тока  $12 \text{ mA/cm}^2$  – 93% [84].

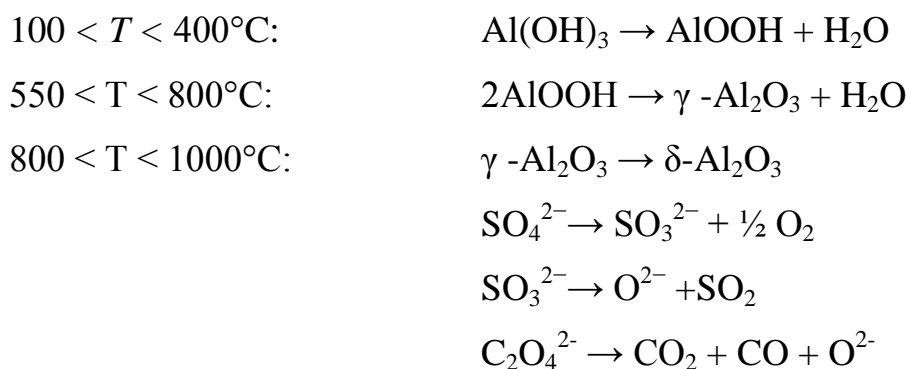
Значения выхода по току менее 100% могут быть объяснены формированием ионов, которые не участвуют в электрохимической реакции окисления алюминия, которое происходит на интерфейсе металл/оксид в результате диффузии ионов  $O^{2-}$  через барьерный слой. В то же время на интерфейсе оксид/электролит может происходить реакция окисления воды с образованием газообразного кислорода, эта реакция снижает количество ионов  $O^{2-}$ , участвующих в реакции окисления алюминия. Увеличение температуры анодирования приводит к увеличению ионной проводимости барьерного оксидного слоя, в результате чего увеличивается выход по току [85].

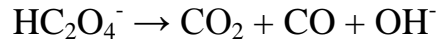
Исследования, связывающие толщину оксидной пленки с протекшим зарядом, были проведены в работе [85]. Показано, что в случае

потенциостатического анодирования при напряжении 160 В в 0.3М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> для формирования оксидной пленки толщиной 1 мкм требуется плотность заряда 1.924 Кл/см<sup>2</sup> [85].

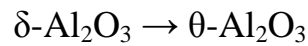
### 3.6. Химический состав пленки анодного оксида алюминия

Согласно работам [86-89] анодный оксид алюминия является рентгеноаморфным и состоит из смеси соединений, таких как: гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub>, окси-гидроксид алюминия AlOOH (бёмит) и гидратированный оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Кроме того, в процессе анодирования возможна абсорбция ионов из электролита, в котором проводится анодирование. Впервые наличие примесных ионов в пленках анодного оксида алюминия, синтезированного в фосфорной и серной кислотах было показано в работе [90], наличие абсорбированных оксалат-анионов было впервые показано в работе [89]. Для определения содержания примесей в структуре анодного оксида алюминия были использованы как локальные методы (локальный рентгеноспектральный микроанализ [91], Оже-электронная спектроскопия), так и «валовые» методы (термогравиметрический анализ [86, 92, 93] и рентгенофлуоресцентный анализ [93]). Результаты термогравиметрического анализа, по данным которого рассчитано содержание примесей приведены на рис. 3.21. При нагреве оксидной пленки происходят следующие процессы [86, 92, 94]:

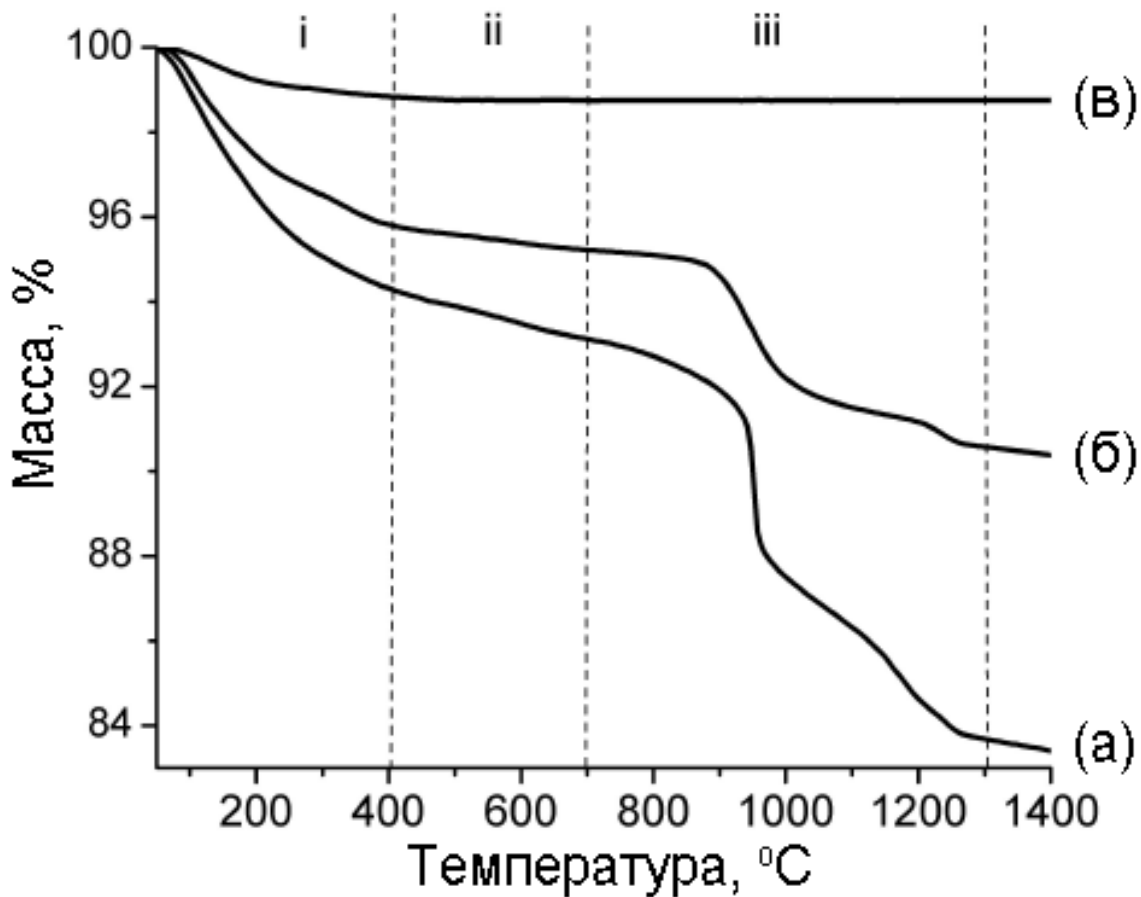
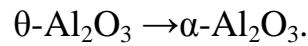




1000 < T < 1100°C:



1300 < T < 1400°C:



**Рис. 3.21.** Данные термического анализа пленок оксида алюминия, синтезированных в (а) серной кислоте; (б) щавелевой кислоте и (в) фосфорной кислоте. Стадия I – дегидратация; II – дегидроксилирование; III – термическое разложение абсорбированных примесей [93].

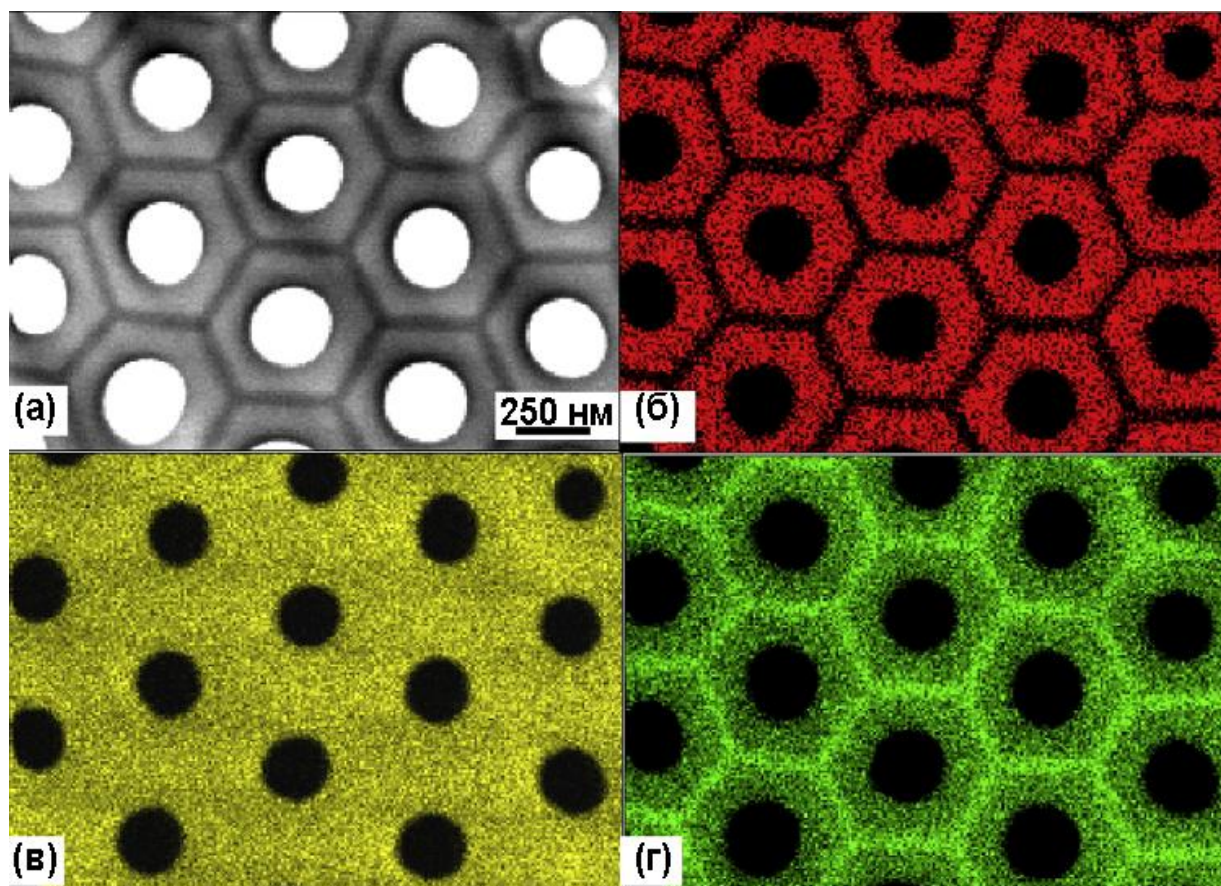
Следует отметить, что в случае оксидной пленки, синтезированной в фосфорной кислоте, нагрев вплоть до 1500°C приводит не к удалению фосфорсодержащих примесей и структуры пленки, а к образованию фазы  $\text{AlPO}_4$ . Поэтому, в работах [93, 94] содержание фосфора было определено по

данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Содержание фосфора составило 4%. Данные о потере массы на каждой из стадий термической обработки оксидной пленки, а также её химический состав приведены в таблице 3.4.

**Таблица 3.4.** Потеря массы оксидных пленок, синтезированных в различных условиях, на каждой из стадии отжига, а также их общий химический состав.

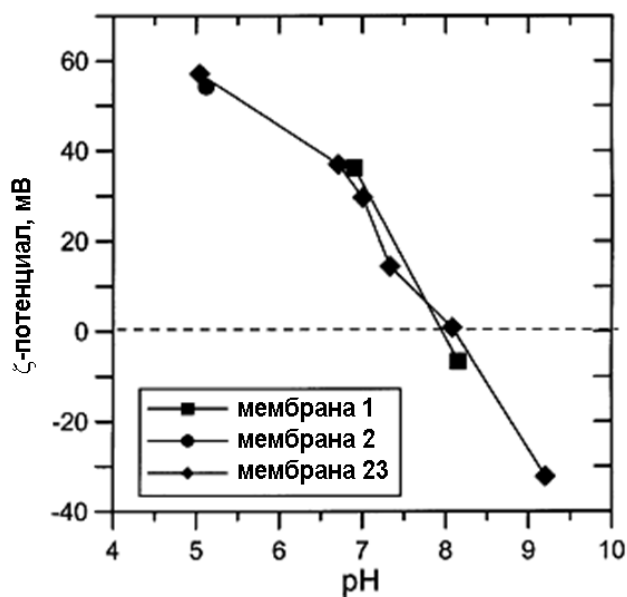
Электролит	Потеря массы, %			Остаток массы, %	Химический состав
	25-400°C	400-700°C	700-1400°C		
0.3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.68 (H <sub>2</sub> O)	1.19 (OH)	9.84 (SO <sub>2</sub> )	83.29	(Al <sub>2</sub> O <sub>2.77</sub> ) <sub>100</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>19</sub> (OH) <sub>8</sub> ·39H <sub>2</sub> O
0.3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.17 (H <sub>2</sub> O)	0.60 (OH)	4.92 (CO <sub>2</sub> )	92.45	(Al <sub>2</sub> O <sub>2.92</sub> ) <sub>100</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ·26H <sub>2</sub> O
0.4M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.15 (H <sub>2</sub> O)	0.09 (OH)	-	98.76	(Al <sub>2</sub> O <sub>2.88</sub> ) <sub>100</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> (OH) <sub>0.1</sub> ·H <sub>2</sub> O

Согласно данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что анодный оксид алюминия состоит из двух слоев: внутреннего высокочистого оксида алюминия и внешнего, менее плотного, слоя оксида, загрязненного абсорбированными примесями [95-97]. Данные о распределении примесей в оксидной пленке были получены в работе [91] методом рентгеноспектрального микроанализа. Авторами было проведено картирование среза пленки, синтезированной в фосфорной кислоте, после удаления барьерного слоя (рис. 3.22). Согласно результатам анализа было установлено, что внутренний оксидный слой состоит из гидратированного оксида алюминия: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·x<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O, в то время как внешний оксидный слой имеет химический состав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.24AlPO<sub>4</sub>·x<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. При этом наличие примесей в структуре оксида алюминия может оказывать влияние как на химическую стабильность оксидных пленок, так и на их поверхностный заряд, что может сказываться на эффективность проведения различных процессов заполнения матрицы.



**Рис. 3.22.** Микрофотография оксидной пленки, синтезированной в фосфорной кислоте (а), и соответствующие карты распределения фосфора (б), кислорода (в) и алюминия (г) [37].

Встраивающиеся в структуру анионы  $C_2O_4^{2-}$  и  $HPO_4^{2-}$  обуславливают смещение точки нулевого заряда в более кислую область, по сравнению с чистым оксидом алюминия. В работе [98] были исследованы пленки коммерчески доступного продукта Whatman Anodisc 47 с диаметром пор 100 нм (рис. 3.23). Установлено, что точка нулевого заряда поверхности лежит при рН, равным 8. В другой работе [99] исследован  $\zeta$  – потенциал анодного оксида алюминия, синтезированного в растворах щавелевой и фосфорной кислот.  $\zeta$ -потенциал принимает нулевое значение при рН 6.5 и 5.5 соответственно. Авторами статьи [99] предполагается, что различия между изоэлектрическими точками пленок, синтезированных в различных электролитах, объясняются наличием примесей в структуре анодного оксида алюминия, абсорбированных в процессе окисления.



**Рис. 3.23.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала пленки Whatman Anodisc 47 в зависимости от pH.

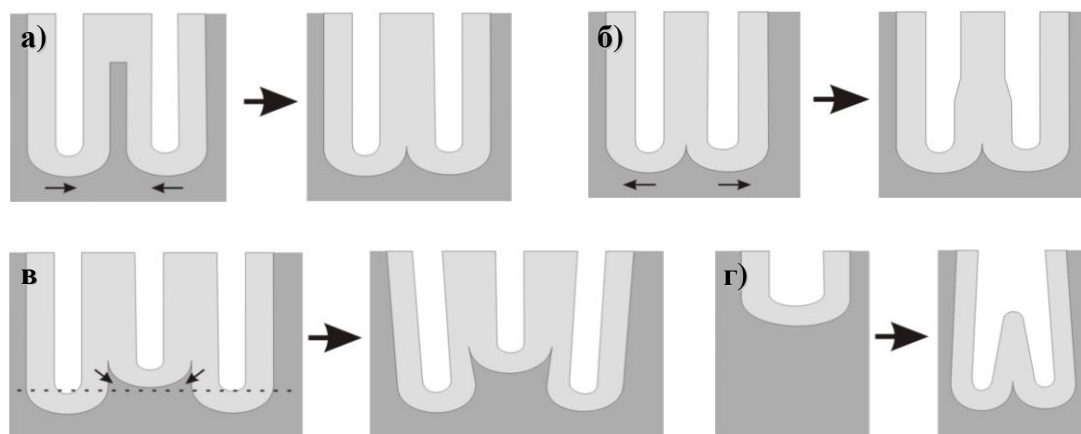
### 3.7. Упорядочение пористой структуры в гексагональный массив

В процессе анодного окисления алюминия в определенных условиях может происходить образование пористой структуры, обладающей гексагональным упорядочением пор. Следует отметить, что для каждого из электролитов диапазон условий, в которых наблюдается гексагональное упорядочение пор достаточно узок (таблица 3.5), при этом упорядочение пор может наблюдаться при анодировании как в жестких, так и в мягких условиях.

**Таблица 3.5.** Параметры анодного окисления алюминия, при которых наблюдается гексагональное упорядочение пористой структуры.

Анодирование в «мягких» условиях			Анодирование в «жестких» условиях		
Электролит	Температура, °С	Напряжение, В	Электролит	Температура, °С	Напряжение, В
0.3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	25	1.8M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	70
6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	18	0.03-0.06 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	160
0.3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0-5	40	0.3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	120-150
0.1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0-5	195	0.1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	235

Для объяснения явления самоупорядочения пористой структуры предложен ряд моделей: модель механических напряжений [101], в рамках которой предполагается, что движущим фактором самоупорядочения пористой структуры являются механические напряжения в плоскости пленки, возникающие из-за того, что атомная плотность алюминия в образующемся оксиде в два раза меньше, чем в исходном металле, что приводит к увеличению объема оксидной пленки. При этом в рамках данной теории невозможно объяснить, почему самоупорядочение пористой структуры происходит в достаточно узком интервале напряжений. Развитием модели механических напряжений явилось правило десятипроцентной пористости [34], согласно которому пленки анодного оксида алюминия с гексагонально упорядоченной системой пор, синтезированные в «мягких» условиях, в независимости от используемого электролита и напряжения обладают пористостью около 10%. Однако данное предположение не выполняется для пленок, синтезированных в «жестких» условиях, пористость которых составляет 3-4%. Анализ процессов, происходящих при упорядочении пористой структуры анодного оксида алюминия в гексагональный массив проведен в работах [42, 102]. В рамках работы [102] авторами предложена модель равномерной напряженности электрического поля («equifield strength model») рассматривающая процессы сближения пор (рис. 3.24а), отдаления пор (рис. 3.24б), образования тупиковой поры, за счет блокирования её роста соседними порами (рис. 3.24в) и ветвления одной поры большого диаметра на две поры меньшего диаметра (рис. 3.24г). Следует отметить, что сближение и отдаление пор не будет существенно влиять как на проницаемость мембран на основе анодного оксида алюминия, так и на эффективность темплатного осаждения материала в пористую структуру. В то же время образование тупиковых пор будет существенно уменьшать эффективность заполнения пористой матрицы или же проницаемость мембран, поскольку процесс диффузии в тупиковых порах которые существенно затруднен или невозможен.



**Рис. 3.24.** взаимодействия пор, происходящих при упорядочении пористой структуры: сближение пор (а), отдаление пор (б), образование тупиковой поры, за счет блокирования её роста соседними порами (в) и ветвление одной поры большого диаметра на две поры меньшего диаметра (г).

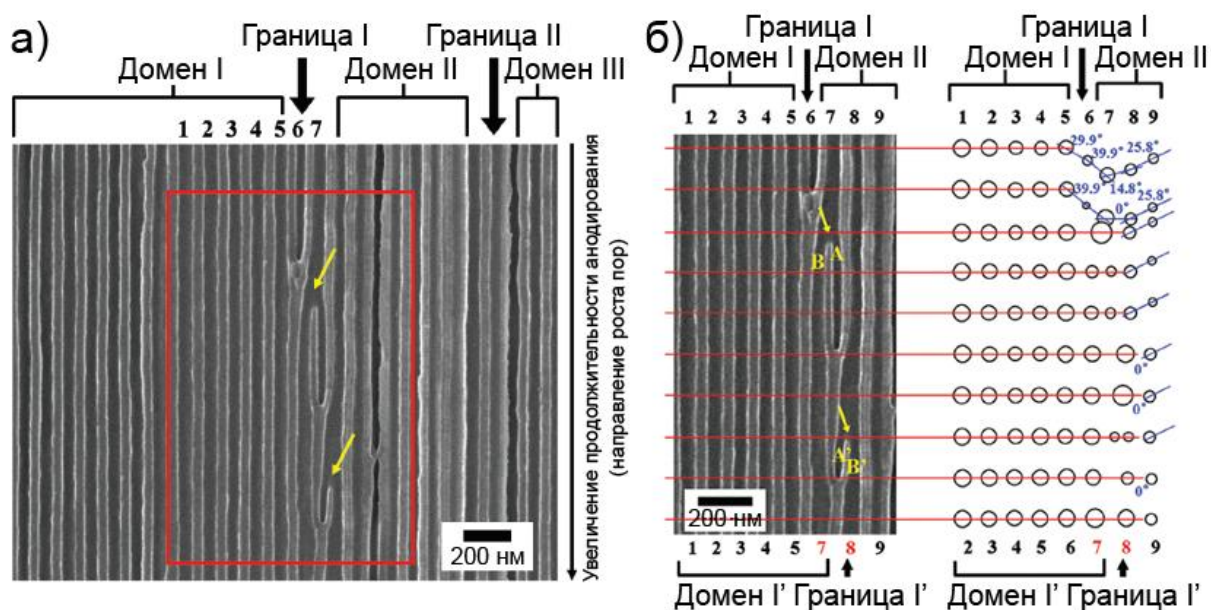
В рамках работы [42] идея, связанная с образованием тупиковых и ветвящихся пор в процессе упорядочения пористой структуры получила развитие. С использованием методики *in-situ* малоугловой дифракции рентгеновского излучения была исследована кинетика упорядочения пористой структуры, происходящей при первом и втором анодировании. Показано, что самоорганизация пористой структуры происходит за счет роста доменов, имеющих «выгодную» ориентацию (с высокой скоростью травления алюминия), и исчезновению доменов с «невыгодной» ориентацией (с низкой скоростью травления алюминия), схематично механизм такого упорядочения продемонстрирован на рис. 3.25. При этом в процессе движения границ доменов образуются ветвящиеся и тупиковые поры, которые могут существенно снижать проницаемость мембраны.



**Рис. 3.25.** Механизм, в котором упорядочение пор происходит за счет роста доменов, имеющих «выгодную» ориентацию, и исчезновения доменов с «невыгодной» ориентацией.



Подробное исследование процесса перестройки пористой структуры при движении границ доменов проведено в работе [103], в которой авторы исследовали скол оксидной пленки вблизи границ доменов методом растровой электронной микроскопии (рисунок 3.26). При этом движение границы домена происходит за счет повторения трех последовательных стадий изменения пористой структуры: изменения диаметра поры, ветвление поры и движение поры. Согласно работам [42, 104] в процессе роста пористой структуры наблюдается уменьшение удельного периметра границ доменов (отношение периметра границ доменов, к их суммарной площади) пропорционально  $t^{-k}$  (где  $k = 0.4-0.6$ ), а, следовательно, количество тупиковых пор, образующихся при окислении, и снижающих проницаемость мембраны также уменьшается. Однако на сегодняшний день в литературе существует лишь несколько работ, посвященных изучению использования процесса двухстадийного анодирования или метода nanoimprint для улучшения функциональных свойств материалов на основе анодного оксида алюминия [105-107]. В то же время, существует достаточно большое количество работ, посвященных созданию различных функциональных материалов, таких как мембраны [51, 108], основы для сенсоров [109], а также темплаты для получения металлических наноструктур [110] в качестве исходного материала для которых используются пленки анодного оксида алюминия, синтезированные методом одностадийного анодирования. Влияние степени упорядочения на функциональные свойства оксидных пленок на примере газопроницаемости было исследовано в работе [111]. На основании этого исследования была впервые предложена количественная модель, позволяющая оценить количество тупиковых пор, образующихся в структуре оксидной пленки при её упорядочении.



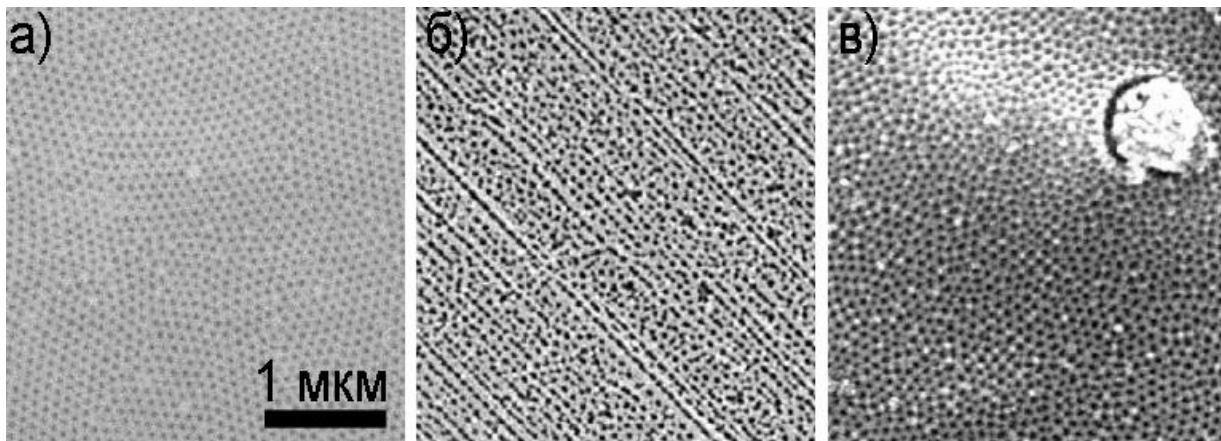
**Рис. 3.26.** Типичная микрофотография скола мембраны (а) и анализ перестройки пористой структуры при движении границы домена (б) [103].

### 3.8. Влияние характеристик исходного металла на свойства формирующейся оксидной пленки

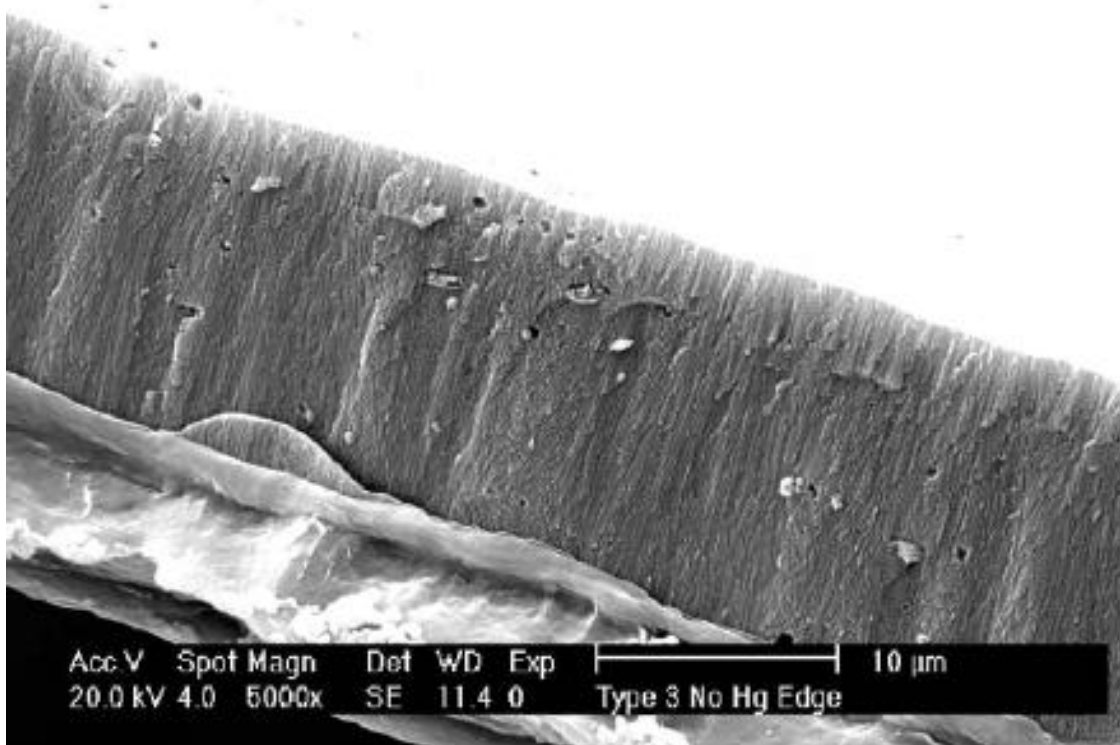
На структуру оксидной пленки, формирующейся в результате анодирования, существенное влияние может оказывать как чистота исходного металла, так и размер и кристаллографическая ориентация его зерен.

В работе [112] проведено сравнение микроструктуры пленок анодного оксида алюминия, синтезированных путем анодирования высокочистой алюминиевой фольги (Goodfellow, 99,99%) и алюминиевой фольги, содержащей примеси (Alcan heavy duty aluminum foil, содержание алюминия 94%, в качестве примесей содержится железо, магний и кальций). Согласно результатам данного исследования при анодировании высокочистого алюминия в 0.3M  $H_2C_2O_4$  при напряжении 40 В образуется структура с достаточно однородными по размеру цилиндрическими порами с диаметром около 40 нм, упорядоченными в гексагональный массив (рис. 3.27а) со средним расстоянием между центрами пор около 100 нм. В то же время, при

анодировании алюминиевой фольги, содержащей примеси, в тех же условиях образуется структура, поры в которой зарождаются вдоль линий прокатки исходной алюминиевой фольги (рис. 3.27б). Кроме того, форма пор отклоняется от цилиндрической, а их размер варьируется от 25 до 60 нм, а расстояние между их центрами варьируется от 60 до 120 нм. Следует отметить, что предварительная рекристаллизация алюминиевой фольги приводит к улучшению качества микроструктуры (рис. 3.27в) формируемой оксидной пленки – дисперсия пор по размеру оказывается существенно ниже, а среднее расстояние между центрами составляет около 80 нм. Однако, в данном случае гексагонального упорядочения пор на большой площади не наблюдается, кроме того, в местах концентрации примесей могут формироваться макропоры размерами до 500 нм. В то же время на микрофотографии скола мембраны (рисунок 3.28) хорошо видно, что такие макропоры не проходят через всю толщину оксидной пленки.



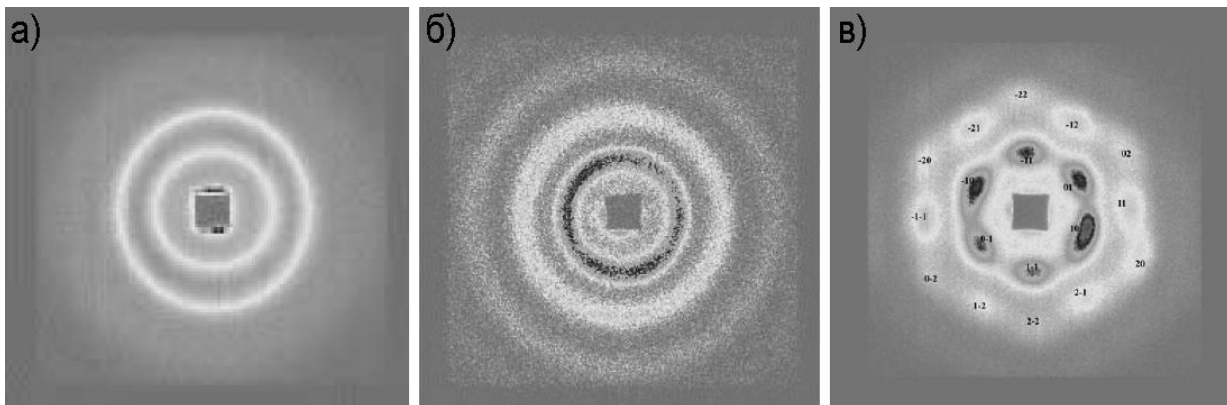
**Рис. 3.27.** Микроструктура анодного оксида алюминия, синтезированного из (а) алюминия чистоты 99.99%; (б) алюминия чистоты 94%; (в) алюминия чистоты 94% предварительно рекристаллизованного путем отжига [112].



**Рис. 3.28** Микрофотография скола мембраны синтезированной из алюминия чистоты 94% [109].

Влияние размера и кристаллографической ориентации зерен исходного металлического алюминия на структуру формируемой оксидной пленки было изучено в работах [41, 113, 114]. В работе [38] методом малоуглового рассеяния нейтронов были изучены пленки анодного оксида алюминия, синтезированные в «мягких» условиях ( $0,3\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  40 В), в качестве исходного материала для синтеза пленок был использован алюминий с различной предысторией: технический алюминий с большим размером зерна, высокочистый алюминий (99,999% Goodfellow) с мелкозернистой микроструктурой, высокочистый алюминий с крупнозернистой микроструктурой. Карты распределения интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов на пленках оксида алюминия, полученных из алюминия с различной предысторией, приведены на рис. 3.29. Согласно данным нейтронного рассеяния использование технического алюминия приводит к формированию структуры с низкой упорядоченностью пор, поскольку на дифрактограмме присутствует лишь одно кольцо с центром в  $q = 0$  и

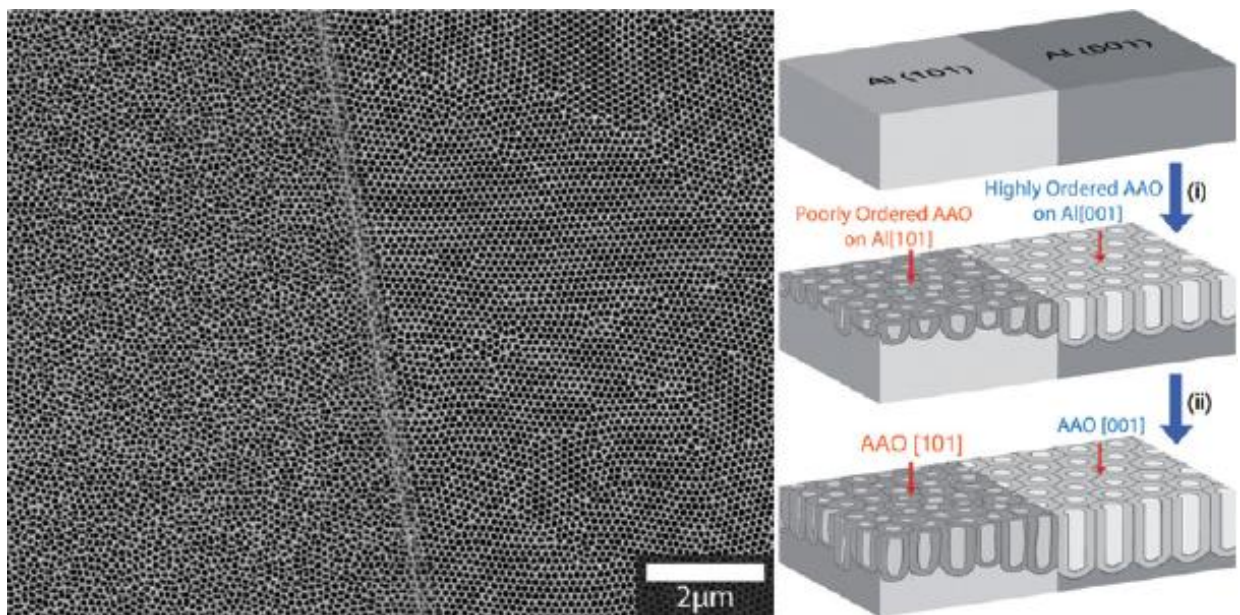
радиусом  $q_{10}$  (рис. 3.29а). При этом среднее расстояние между центрами пор составляет  $\sim 100$  нм. При использовании в качестве исходного материала мелкозернистого высокочистого алюминия на дифракционной картине наблюдается несколько порядков дифракции (рис. 3.29б), что соответствует упорядочению системы на масштабе порядка 1-2 мкм. Однако, при этом отдельные области, дающие вклад в дифракционную картину разориентированы друг относительно друга, что авторы связывают с микроструктурой исходного Al – размер доменов в пленках анодного оксида алюминия ограничивается размером зерен в исходном металле. В случае использования в качестве исходного материала крупнокристаллического высокочистого алюминия наблюдается точечная дифракционная картина, что может свидетельствовать о приблизительно одинаковой ориентации пор на размерах, сопоставимых с размером пучка нейтронов ( $\sim 5$  мм).



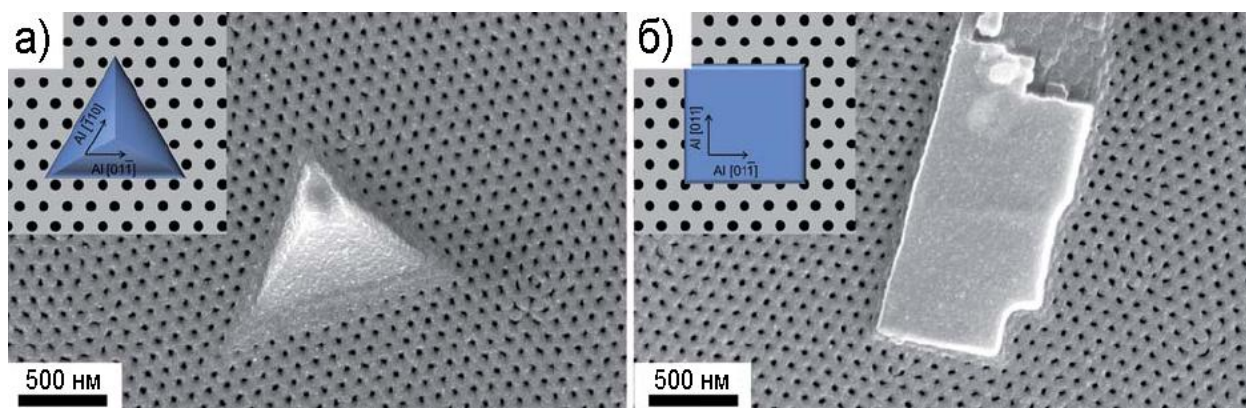
**Рис. 3.29.** Карта интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов для пленок оксида алюминия, синтезированных из (а) технического алюминия; с большим размером зерна высокочистого алюминия (б) с мелкозернистой микроструктурой и (в) крупнозернистой микроструктурой

В работах [113, 114] исследовано влияние кристаллографической ориентации зерен металлического алюминия на скорость образования оксидной пленки, упорядочение и ориентацию пор. В работе [113] показано, что после удаления оксидной пленки на границах зерен с ориентациями [101] и [001] наблюдается ступень высотой 12-16 мкм, при толщине оксидной

пленки 150-200 мкм (схематично данная ситуация изображена на рис. 3.30). Что может быть объяснено в рамках теории цепей периодической связи (*Periodic Bond Chain – PBC-theory*), которая позволяет предсказать реакционную способность граней кристалла с различной ориентацией. В соответствии с данной теорией реакционная способность граней определяется количеством цепей периодической связи, лежащих в данной плоскости. Для алюминия скорости травления различных граней меняется следующим образом:  $(110) > (100) > (111)$ . Согласно данной работе, наиболее упорядоченная пористая структура образуется на грани с ориентацией (100), а наименее упорядоченная структура на грани с ориентацией (110). В работе [114] показано, что в пределах одного зерна исходного металла поры имеют одинаковую ориентацию. Кроме того, поры ориентированы вдоль определенных кристаллографических направлений (рис. 3.31).



**Рис. 3.30.** Микрофотография оксидной пленки на границе зерен с ориентациями (101) и (001) и схематичное 3D изображение модели данной границы.



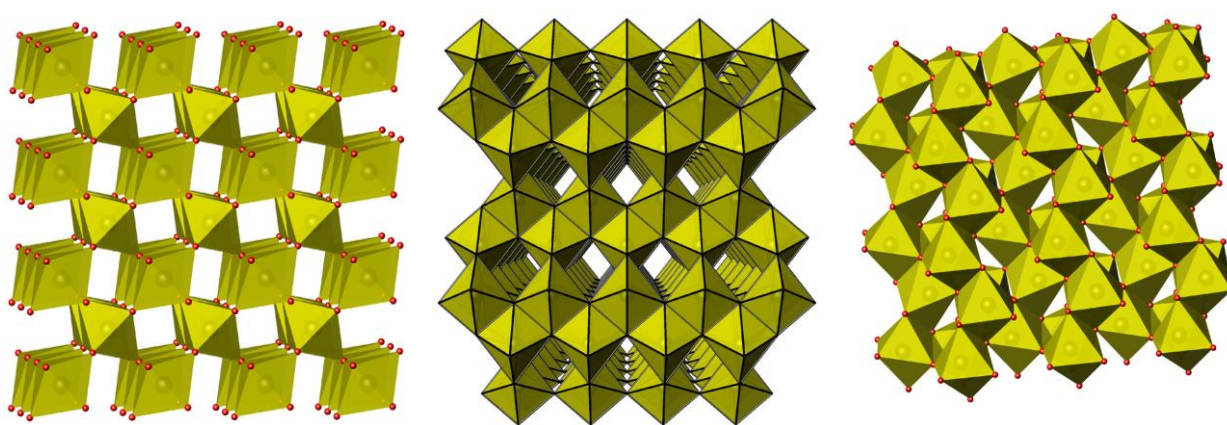
**Рис. 3.31.** Микрофотография, иллюстрирующая ориентацию пор, относительно островков исходной металлической подложки с ориентацией (111) (а) и (100) (б).

Таким образом, при синтезе пленок анодного оксида алюминия необходимо учитывать как чистоту исходного металла, что может существенным образом влиять на распределение пор по размерам, так и размер зерен исходного металла, определяющий размер доменов с одинаковой ориентацией пор и снижающий количество тупиковых пор, образующихся на границах доменов.

## 4. Пористый анодный оксид титана

### 4.1. Общие свойства оксида титана

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) встречается в природе в форме трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита. Рутил и анатаз кристаллизуются в тетрагональной сингонии, брукит – в ромбической (рис. 4.1).



**Рис 4.1.** Кристаллические структуры полиморфных модификаций  $\text{TiO}_2$ : рутил (слева), анатаз (в центре), брукит (справа).

Атомы титана в ячейке рутила расположены по вершинам и в центре элементарной ячейки, атомы кислорода – по диагоналям базисных плоскостей и по перпендикулярным к ним диагоналям, проходящим через центр ячейки. Титан в решетке рутила окружен шестью атомами кислорода в виде слегка деформированного октаэдра (рис. 4.1 слева). Два атома кислорода в ячейке рутила располагаются в той же плоскости, что и титан, а по два атома кислорода находятся на поверхностях, расположенных на расстоянии  $c/2$  выше и ниже указанной плоскости. Область нестехиометрии рутила ограничена значениями  $1,983 < \text{O}/\text{Ti} < 2$ .

Кристаллическая решетка анатаза также построена из кислородных октаэдров с атомами титана в центре октаэдров. Октаэдры анатаза



отличаются от октаэдров рутила только расстоянием между атомами титана и кислорода, лежащими в одной плоскости (рис. 4.1 в центре). Атомы кислорода в решетке анатаза образуют плотнейшую кубическую упаковку.

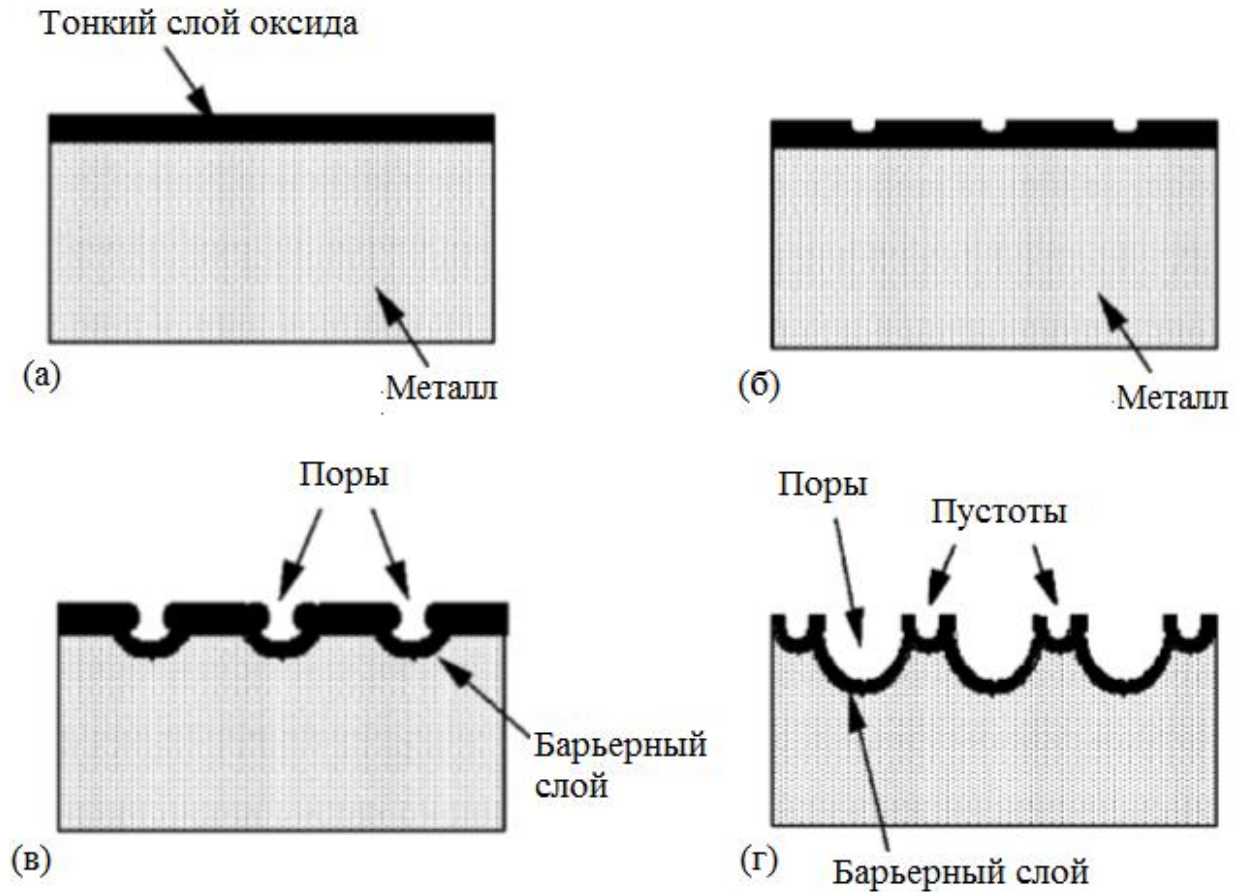
Атомы кислорода в бруките (рис. 4.1 слева) образуют искаженную четырехслойную (топазовую) плотнейшую упаковку, слои параллельны  $\{100\}$ . Атомы титана находятся в октаэдрических пустотах. При обычных условиях термодинамически стабильной модификацией  $\text{TiO}_2$  является рутил, тогда как анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при нагревании [115].

Кристаллический диоксид титана белое тугоплавкое вещество ( $T_{\text{пл.}}=1870$  °С). Химически он довольно инертен, не растворяется в кислотах и щелочах. Растворяется в  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при длительном нагревании, а при сплавлении взаимодействует с щелочами и  $\text{NaHSO}_4$  [116]. Если сравнивать химическую активность полиморфных модификаций оксида титана, то наиболее активным является анатаз, а более инертным – рутил. Аморфный диоксид титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 1$  –  $\beta$ -титановая кислота,  $n = 1 \div 2$  –  $\alpha$ -титановая кислота,  $\alpha$ -титановая кислота переходит в  $\beta$ -титановую кислоту при нагревании), полученный осаждением из растворов солей титана основаниями, обладает гораздо более высокой химической активностью, чем кристаллический  $\text{TiO}_2$ . Так  $\alpha$ -титановая кислота при комнатной температуре взаимодействует со многими кислотами, давая растворы титанилов соответствующих кислот. Титановая кислота  $\beta$ -модификации обладает меньшей химической активностью она взаимодействует при нагревании с  $\text{HF}$  и концентрированными  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [117].

## 4.2. Механизм формирования пористого оксида титана

Под действием электрического поля в двухэлектродной ячейке на металлическом аноде происходит окисление электродного материала. Механизм роста для всех анодных оксидов одинаков: обычно на поверхности

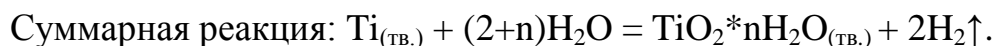
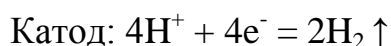
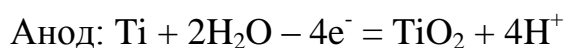
металла уже есть тонкий слой оксида (Рис. 4.2а), который под действием электрического тока в растворяющем электролите, содержащем фторид-ионы начинает поляризоваться и частично растворяться, при этом рост оксида идет вглубь металлической подложки (Рис. 4.2б).



**Рис. 4.2.** Механизм формирования анодного оксида на поверхности металлической подложки при потенциостатическом анодировании [118]: (а) Окисное формирование слоя, (б) формирование "ямки" на окисном слое, (в) - (г) рост пор.

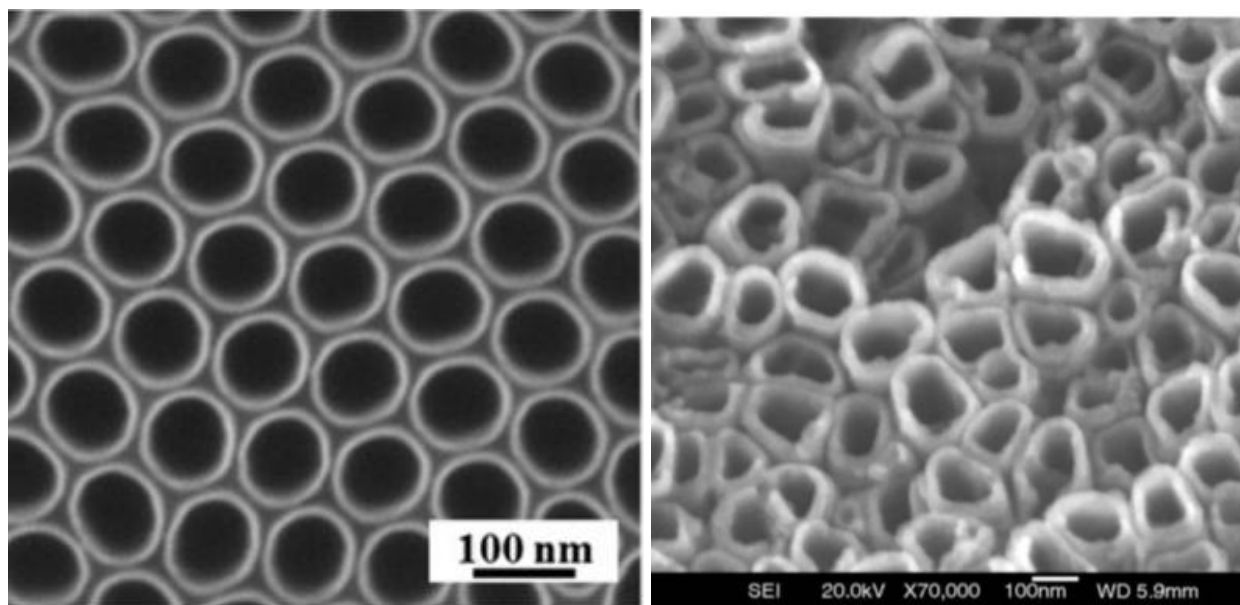
В местах поверхностных дефектов подложки (царапины, неровности) плотность тока выше всего, и там начинают зарождаться поры, которые в процессе роста углубляются, при этом частичное растворение оксидного слоя продолжается (Рис. 4.2в,г). Растворение происходит и из-за наличия

комплексообразователя ( $F^-$ ), и из-за низких значений рН в глубине пор из-за выделения  $H^+$  на аноде в процессе анодирования. Барьерный слой остаётся неизменным, являясь естественной «прослойкой» между, собственно, пористой частью и металлом. В нерастворяющих электролитах, например, в растворах бората натрия, поры не прорастают из-за отсутствия комплексообразователя или кислоты, которая бы взаимодействовала с оксидом под действием электрического поля, растворяя его, и, таким образом, процесс анодирования заключается в утолщении барьерного слоя до момента, пока приложенное поле способно осуществлять транспорт ионов через барьерный слой [119]. Толщина барьерного слоя зависит от приложенного напряжения, а суммарная толщина оксида – от времени анодирования. Реакции, происходящие на электродах:



Анодные оксиды являются рентгеноаморфными [120], хотя в некоторых условиях при окислении в водных растворах буры могут частично кристаллизоваться в рутил [121].

Чаще всего поры имеют гексагональное окружение, а их упорядоченность зависит от напряжения анодирования и состава электролита (Рис. 4.3).



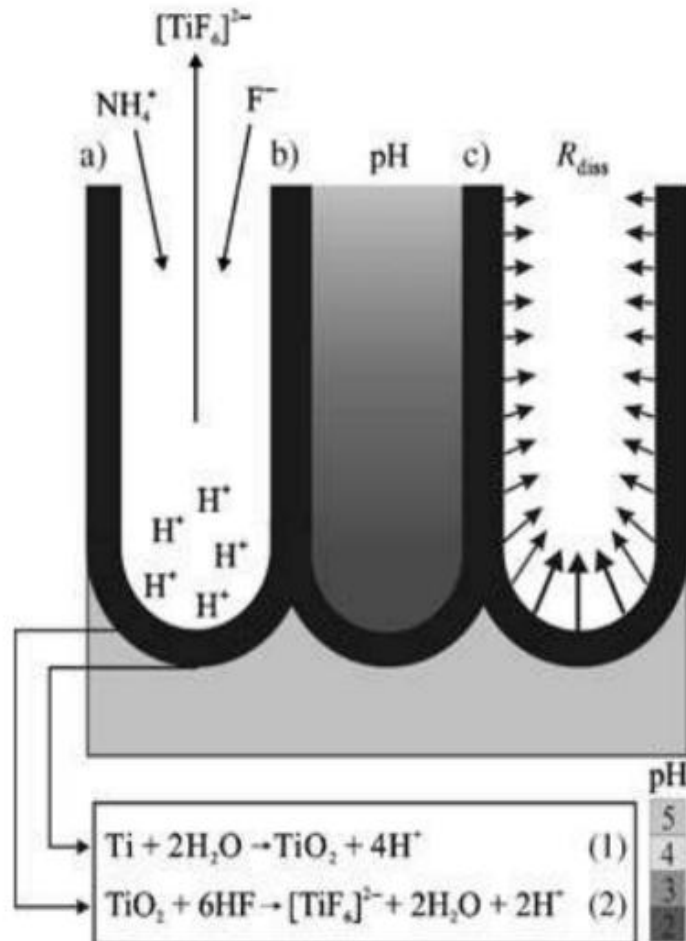
**Рис. 4.3.** Микрофотография высокоупорядоченного (а) и низкоупорядоченного (б) анодного оксида титана, (а) Электролит 3М HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, продолжительность анодирования 2 часа; микрофотография поверхности АОТ, (б) электролит KF, потенциал анодирования 25 В, время анодирования 17 часов [122].

### 4.3. Параметры пористой пленки анодного оксида титана

Большим преимуществом анодных оксидов является возможность контроля морфологии поверхности и толщины оксидной плёнки на стадии анодирования. Основными параметрами оксидной плёнки являются: расстояние между порами, их диаметр, толщины оксидного и барьерного слоёв, окружение, дефектность оксидной плёнки. Параметры структуры оксидной пленки можно варьировать путем варьирования потенциала и режима анодирования, вязкости, температуры и состава электролита.

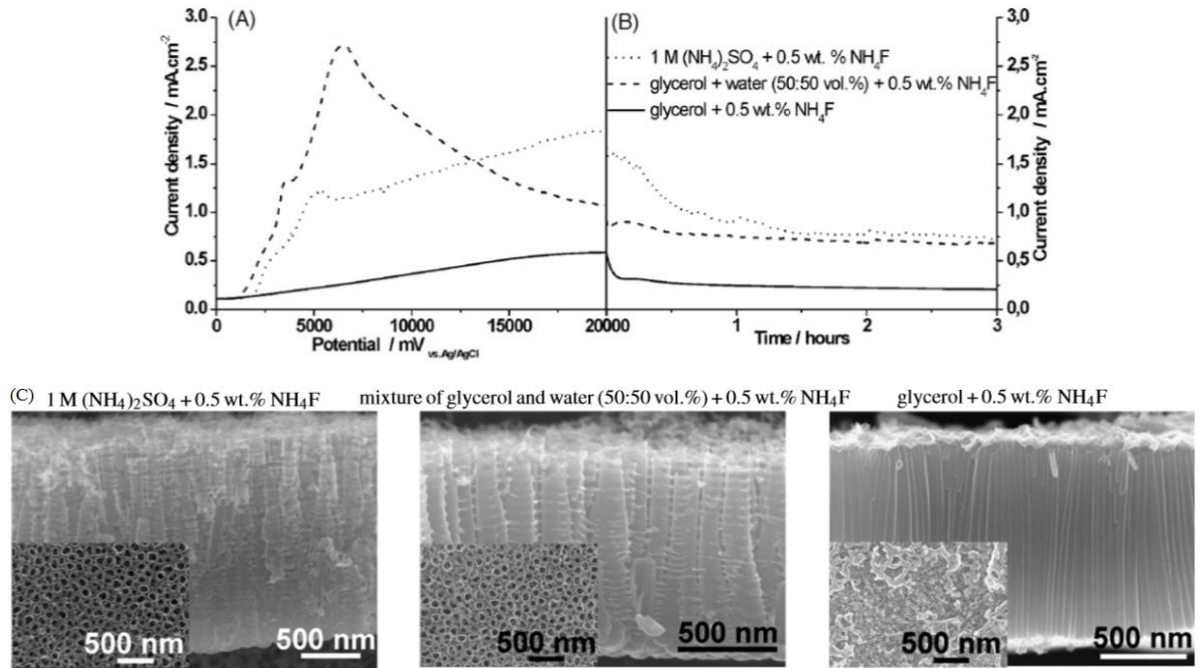
Существует условно 4 типа растворяющих электролитов [123], в зависимости от вязкости и состава которых меняется морфология плёнки. Кислотность среды и содержание воды сильно влияют на упорядоченность пористого слоя, так как в глубине поры у барьерного слоя рН очень низкий (Рис. 4.4b), что сильно увеличивает анизотропию травления [124, 125], так как диффузия является лимитирующей стадией данного процесса. Так же обнаружено, что колебание значений тока при анодировании в электролитах

различных типов влияет на толщину пористой стенки по той же причине. Чтобы избежать анизотропии травления, скорость диффузии снижается за счёт увеличения вязкости электролита.



**Рис. 4.4.** Растворивание пор при анодном окислении титана, сопровождающееся растворением барьерного слоя с последующим окислением металла (а), образующимся градиентом рН (b) и зависимость интенсивности растворения от направления (с).

Например, при использовании безводного глициринового электролита с содержанием  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5масс.% [126] плотность тока значительно ниже, чем в менее вязких электролитах, что упорядочивает рост пор из-за низкого значения диффузного тока, увеличивает толщину барьерного слоя, а так же увеличивает возможность получения максимальной длины пор (Рис. 4.5).

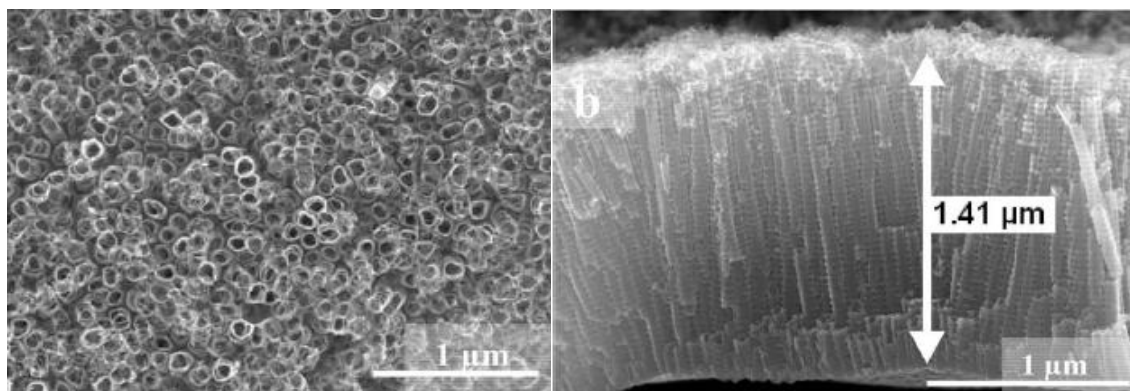


**Рис. 4.5.** (А) Вольт-амперная и (В) хроноамперная развертки процесса анодирования титана при 20В в различных электролитах при  $T=20^{\circ}\text{C}$ , отн. Ag/AgCl со скоростью 50 мВ/сек и (С) микрофотографии поверхности анодного оксида титана, полученного в электролитах с различным составом и вязкостью.

#### 4.4. Методы улучшения микроструктуры пленок анодного оксида титана

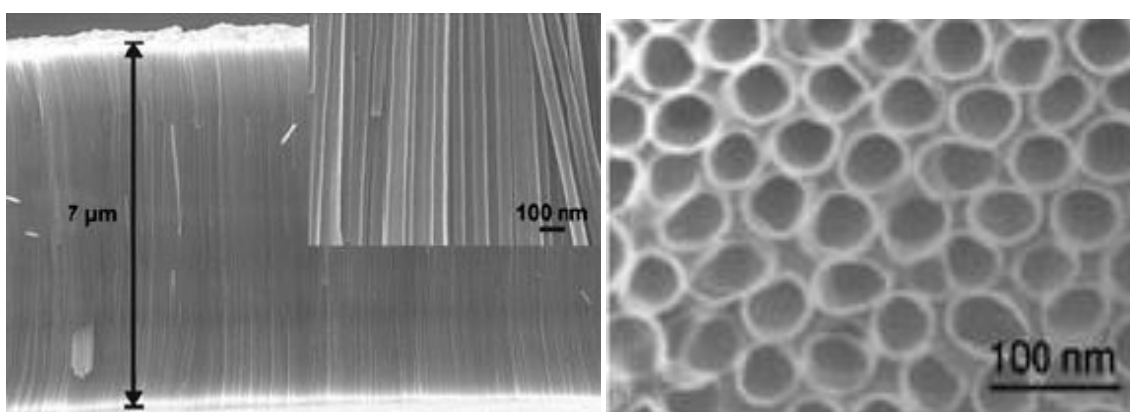
Для улучшения микроструктуры и увеличения толщины были использованы методы, снижающие скорость растворения оксида титана в электролите, и методы, уменьшающие локальные флуктуации pH и концентрации фторид ионов при анодировании.

Пленки анодного оксида титана второго поколения (рис. 4.6) были синтезированы с учетом контроля pH в течение всего времени окисления, для чего в электролит был добавлен компонент, поддерживающий фиксированное значение pH (буферный раствор), а в качестве источника фторид ионов использовался NH<sub>4</sub>F. Контроль pH позволил снизить скорость растворения оксидного слоя, в результате толщина полученных пленок составила 1-1.5 мкм [127].

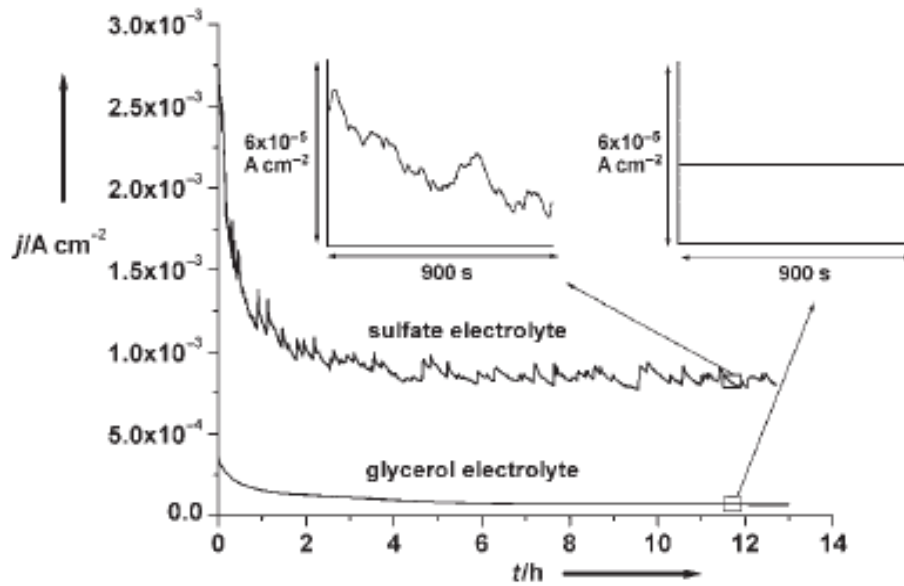


**Рис. 4.6.** Второе поколение пленок анодного оксида титана: а) скол пленки; б) вид сверху.

Третье поколение пленок пористого оксида титана было синтезировано в вязких электролитах, таких, как глицерин, содержащих  $\text{NH}_4\text{F}$ . Вязкий электролит применялся для того, чтобы значительно снизить локальные флуктуации концентрации фторид-ионов и pH в течение процесса анодирования [124]. В результате снижения локальных флуктуаций pH удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками (Рис. 4.7). Кроме того, транзистент тока при окислении в глицерине имеет более гладкий вид по сравнению с транзистентом тока при окислении в водных растворах (рис 4.8).



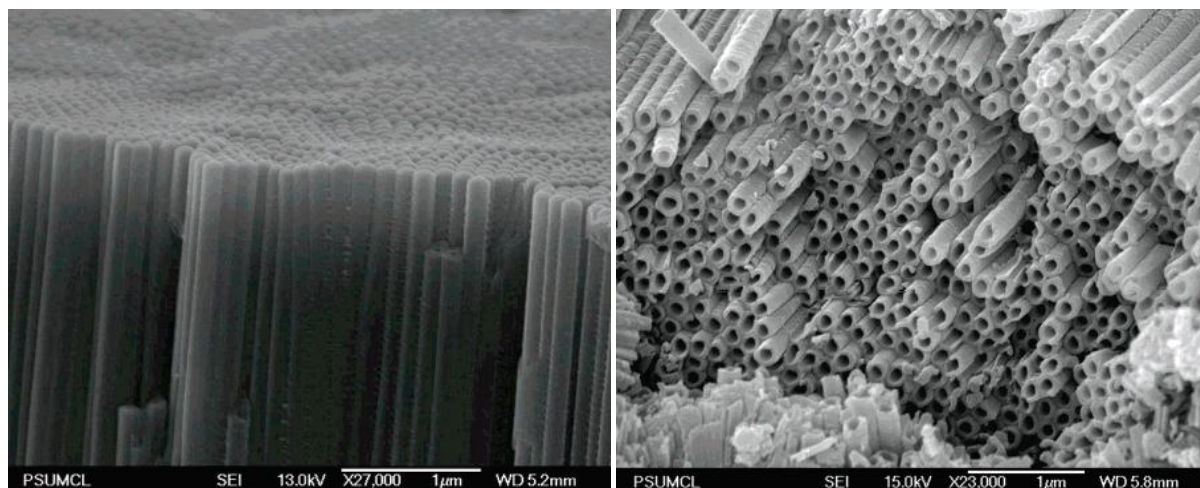
**Рис. 4.7.** Третье поколение пленок анодного оксида титана. Скол пленки (слева), вид сверху (справа).



**Рис. 4.8.** Транзиент тока в различных электролитах

Пленки анодного оксида титана четвертого поколения (рис. 4.9) отличаются высокой упорядоченностью и значительной толщиной. Максимальная толщина пленок, полученных к сегодняшнему дню, составляет 134 мкм. Среднее значение диаметра трубок составляет 110 нм, расстояние между двумя соседними трубками составляет 160 нм, а отношение длины к диаметру составляет 835. Нанотрубки с такой длиной удалось получить благодаря уменьшению количества воды в электролите до 5%, т. к. это приводит к снижению скорости растворения образующегося оксида титана и, следовательно, способствует росту трубок. Эти трубки были синтезированы в разнообразных органических электролитах, в том числе ДМСО (диметилсульфоксиде), формамиде, этиленгликоле, N-метилформамиде (в качестве фтор-содержащих добавок выступали NaF, KF или HF [128]).





**Рис. 4.9.** Четвертое поколение пленок анодного оксида титана. а) скол пленки  
б) вид сверху

#### 4.5. Проводимость плёнок анодного оксида титана

Из литературы известно, что в процессе анодирования одной из лимитирующих стадий является диффузия иона  $O^{2-}$  к Ti аноду. Вследствие этого образуется целый ряд оксидов с недостатком по кислороду: Ti -  $TiO_{0.9-1.1}$  -  $Ti_3O_5$  -  $Ti_2O_3$  -  $Ti_4O_7$  -  $Ti_6O_{11}$  -  $Ti_7O_{13}$  -  $Ti_8O_{15}$  -  $Ti_9O_{17}$  -  $Ti_{10}O_{19}$  -  $TiO_2$  [6], что и обуславливает присутствие кислородных вакансий. Таким образом, можно представить, что в объёме оксида, где у титана степень окисления  $4+$ , присутствует ион  $Ti^{3+}$ , что можно определить, как донорную примесь и, как следствие, примесную проводимость тонких плёнок. Кислородные вакансии образуются на границе раздела металл - оксид со скоростью, которая ограничена скоростью миграции этого дефекта в пленку образующегося оксида. Следовательно, концентрация вакансий на этой границе раздела определяется числом активных центров, или дефектов поверхности металла, на которых происходит окисление. В модели Кабрере и Мотта [129] плотность числа таких дефектов считается постоянной в течение окисления, так что концентрация вакансий на границе является постоянной [130]. Так же электроны из зоны проводимости при облучении диоксида титана светом могут образовать экситонную пару, как показано в работе [131], что так же является одним из дефектов структуры, способным к диффузии в объёме

полупроводника. Эти факторы и обуславливает n-тип проводимости анодного оксида титана.

**Таблица 4.1.** Физические параметры оксида титана с различной кристаллической структурой [132].

Тип кристаллической структуры	Сопротивление, МОм	Ширина запрещённой зоны, эВ [133]	Концентрация носителей заряда, см <sup>-3</sup>	Подвижность электронов,
Анализ	19.5	3.2	$1.7 \cdot 10^{17}$	3.6
Рутил	32.7	3.0	$4.6 \cdot 10^{18}$	0.08

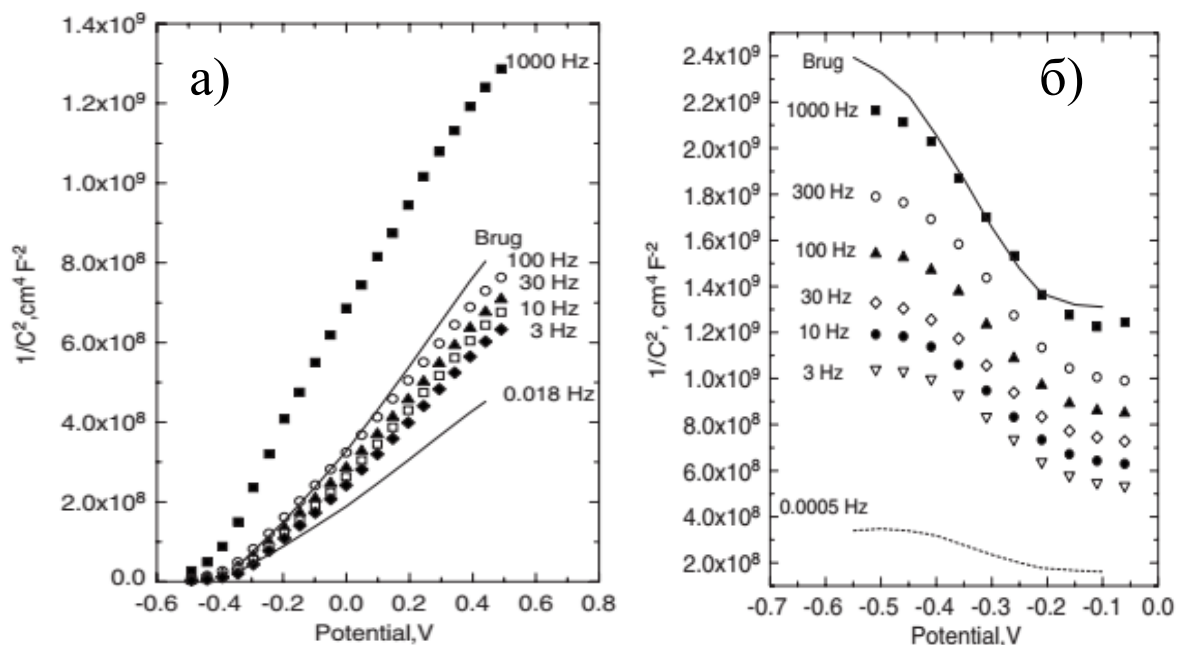
N-тип проводимости оксида титана был доказан в работах [134, 135] с помощью спектроскопии импеданса, используя метод Мотта-Шоттки: в трехэлектродной ячейке, где рабочий электрод – пористый оксид титана, контрэлектрод – Pt проволока, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, электролит – раствор кислоты с высокой концентрацией протонов, проводится поляризация рабочего электрода при разных частотах. При изменении заряда на рабочем электроде его ёмкость изменяется, что и фиксируется по изменению мнимой части сопротивления. Так же и при измерении с различными частотами колебания напряжения поляризации значение электрической ёмкости изменяется. Аппроксимируя зависимость обратного квадрата ёмкости от потенциала поляризации, можно вычислить плотность состояний носителей заряда  $N_d$ :

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{N_d q \epsilon \epsilon_0} \right) \cdot \left( U - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (4.1)$$

где  $C = \frac{-1}{2\pi S f Z_{im}}$  и  $E_{fb}$  – потенциал плоских зон. Так же по углу наклона

линейной зависимости можно определить знак носителей заряда:

положительный коэффициент наклона соответствует электронной проводимости (Рис. 4.10, а), а отрицательный – дырочной (Рис. 4.10, б).

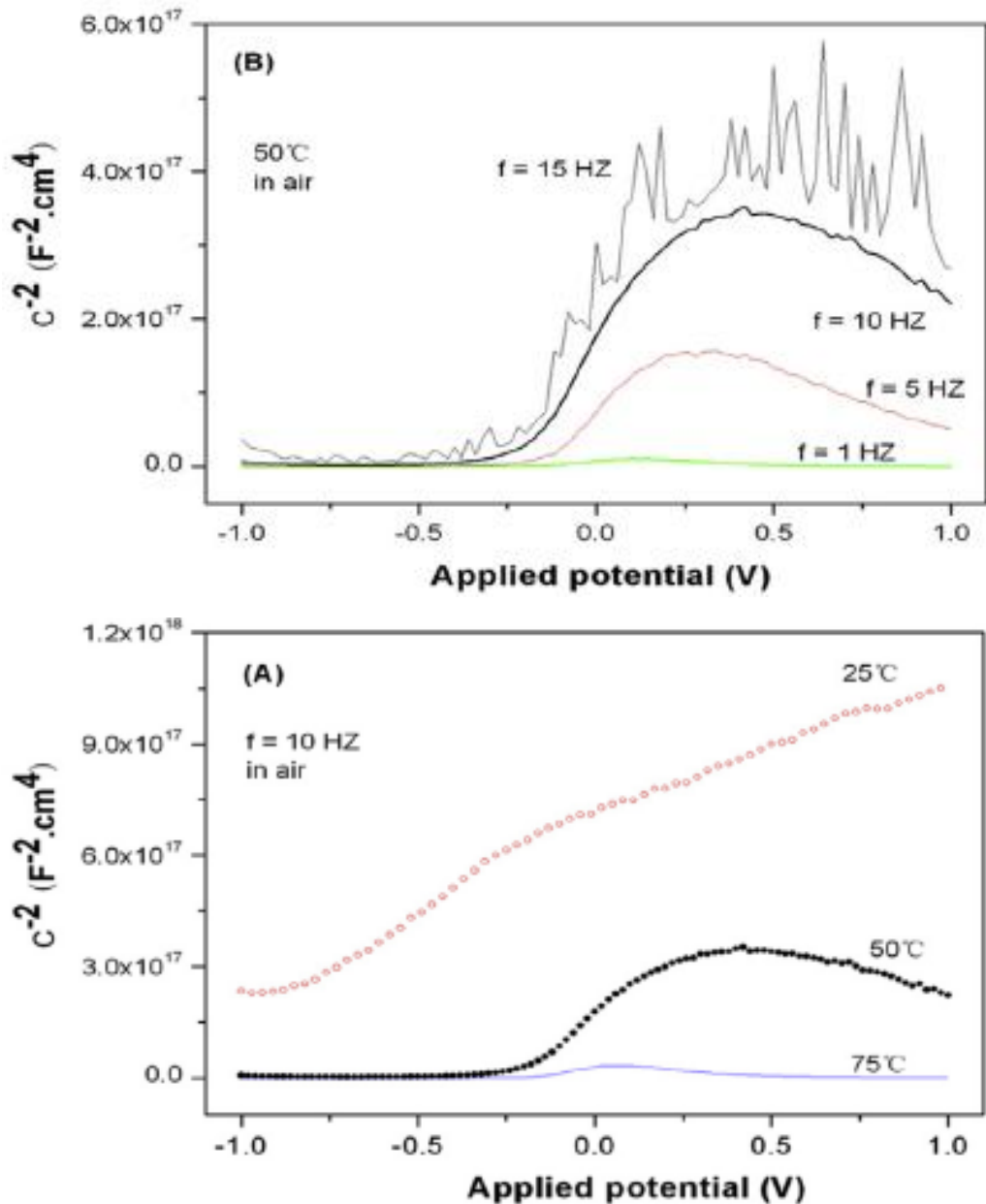


**Рис. 4.10.** Кривые зависимости обратного квадрата ёмкости от потенциала поляризации, полученные с помощью спектроскопии импеданса для полупроводника (а) n-типа  $\text{TiO}_2$  и (б) p-типа  $\text{NiO}$  [136].

**Таблица 4.2.** Проводимость стехиометричного и нестехиометричного  $\text{TiO}_2$  [137].

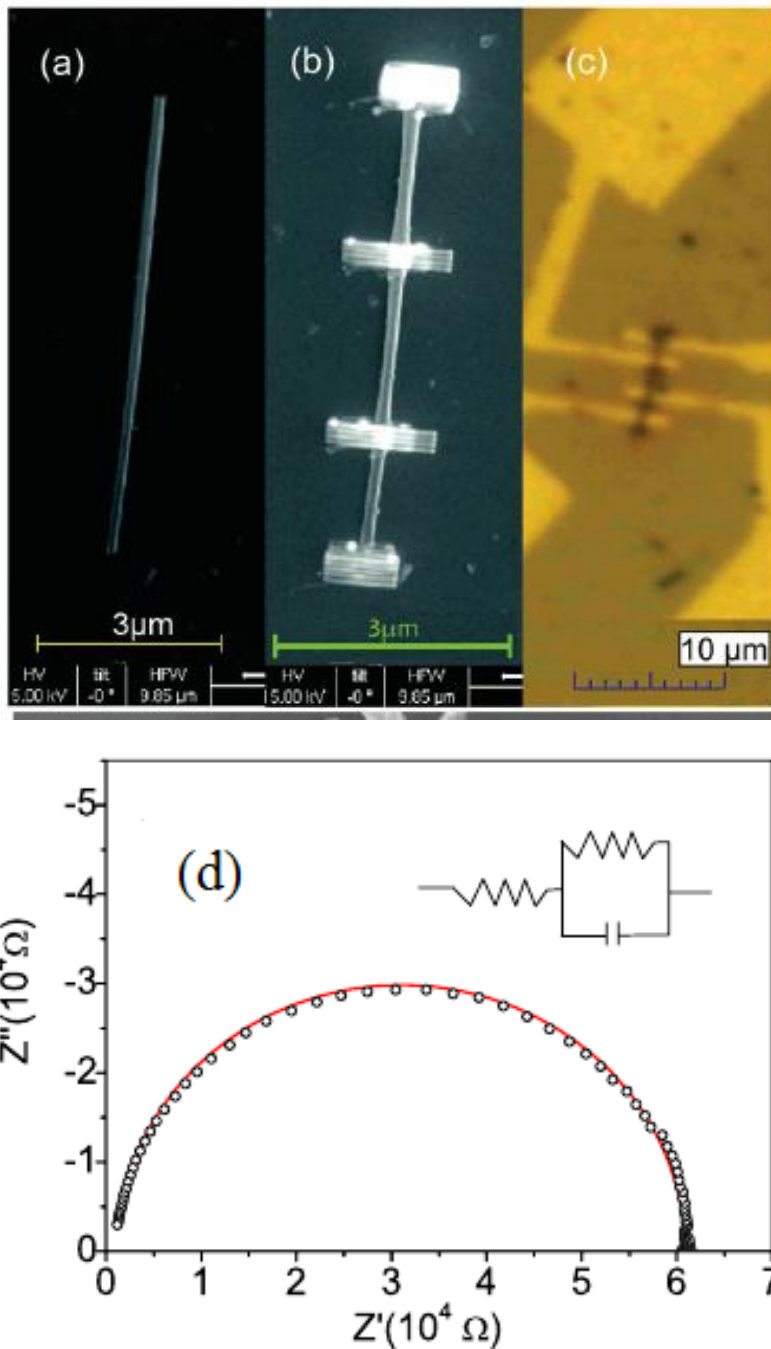
Оксид	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_{1.9995}$	$\text{TiO}_{1.995}$	$\text{TiO}_{1.75}$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}$
Проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$<10^{-10}$	0.1	0.8	100	0.94	металл.

Спектроскопия импеданса была поведена в мемристивных системах на основе АОТ в работе [138] (Рис. 4.11) в системе  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  в двухэлектродной ячейке, где рабочий электрод –  $\text{Ti}$ , а контрэлектрод –  $\text{Au}$ .



**Рис. 4.11.** Диаграммы спектроскопии импеданса для метода Мотта-Шоттки для слоя АОТ 3 мкм а) зависимость квадрата обратной ёмкости от частоты приложенной амплитуды напряжения, (б) зависимость квадрата обратной ёмкости от температуры.

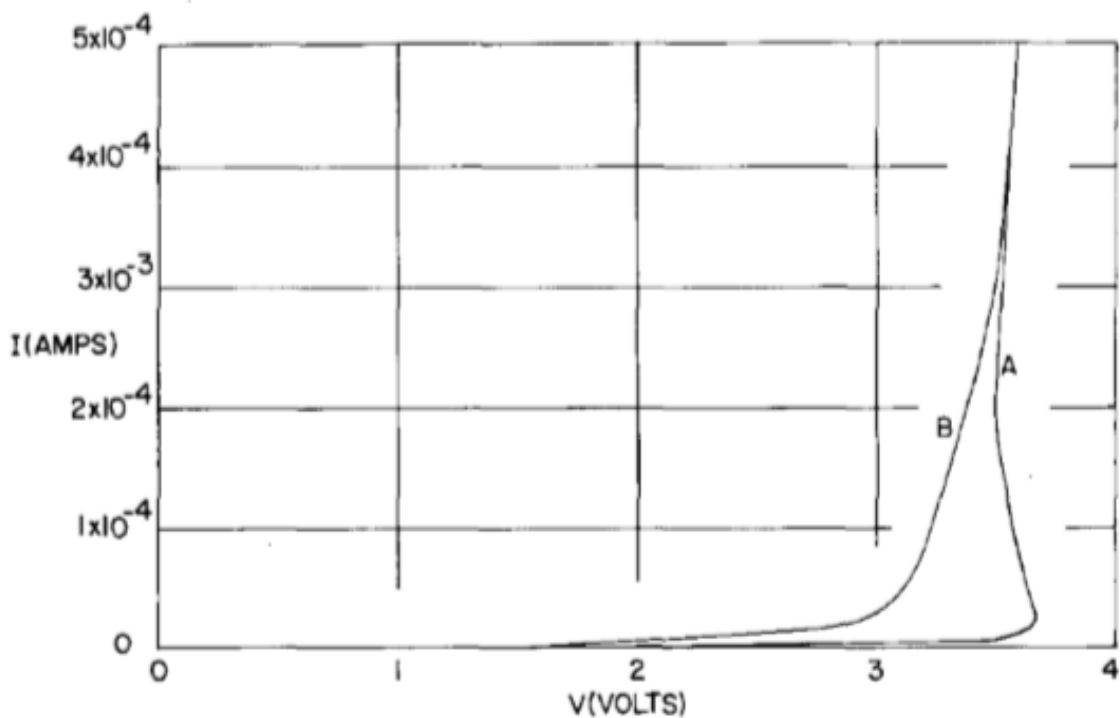
Так же в работе [139] была предложена электрическая схема такой двухэлектродной системы (Рис. 4.12), где  $\text{TiO}_2$  – единичная нанотрубка, зафиксированная проводящими клеммами из карбида вольфрама.



**Рис. 4.12.** (a)-(c) – микрофотографии единичной нанотрубки и (d) график мнимой и реальной части электрической ёмкости, полученной с помощью спектроскопии импеданса двухэлектродной системы с электрической схемой.

Для характеристики мемристивных свойств микроустройств используются электрохимические методы исследования с последующим анализом вольтамперных и хроноамперных зависимостей. Впервые вольт - амперную зависимость для системы Ti-TiO<sub>2</sub>-Au получили авторы [140] еще в 1972 году (Рис. 4.13). Отметив странную вольтамперную зависимость в

системе, они предположили, что устройство демонстрирует «способность к запоминанию», но обладает небольшим сроком службы. Аналогичные зависимости были получены в работе [5], при этом соотношения  $R_{off}/R_{on}$  составляло до  $10^3$ . Тем не менее, большинство исследователей мемристивных систем не могут добиться стабильности работы микроустройств, отмечая быструю деградацию и необходимость электроформинга – приложение высокого напряжения в течение некоторого времени [141].



**Рис. 4.13.** Вольт - амперная кривая с отрицательным наклоном (А) и без отрицательного наклона (В).

## 5. Практическая часть

Раздел содержит лабораторные работы и охватывает все необходимые стадии синтеза пористых мембран оксида алюминия. Целью практических работ является отработка навыков приготовления растворов и электрохимического получения пористого оксида алюминия.

### 5.1. Оборудование и материалы, необходимые для выполнения лабораторных работ

Для выполнения лабораторно-исследовательских работ потребуется химическая посуда из стекла, инертная к воздействию кислот и щелочей, а также органических растворителей: колба с пробкой объемом 1 л, чашки Петри, мерные стаканы объемом 50, 100, 400 мл, мензурка объемом 500 мл, воронка.

Реактивы: щавелевая кислота  $(\text{COOH})_2$  (98%), ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (х.ч.), серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (х.ч.), оксид хрома  $\text{CrO}_3$  (х.ч.), хлорид меди (II) двухводный  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (х.ч.), вода дистиллированная.



**Рис. 5.1.** Печь муфельная СУОЛ с возможностью установки и контроля температуры (не менее 400°C).



**Рис. 5.2.** Источник постоянного тока АКІП 1134-300-5 (рабочие диапазоны:  $V = 0 \div 300V$ ,  $I = 0 \div 5A$ ) с возможностью дистанционного управления через компьютер.



**Рис. 5.3.** Дистанционно-управляемый источник питания для электрохимической полировки пластин алюминия БПП-24-10 (рабочие диапазоны:  $V = 0 \div 25V$ ,  $I = 0 \div 10A$ ).





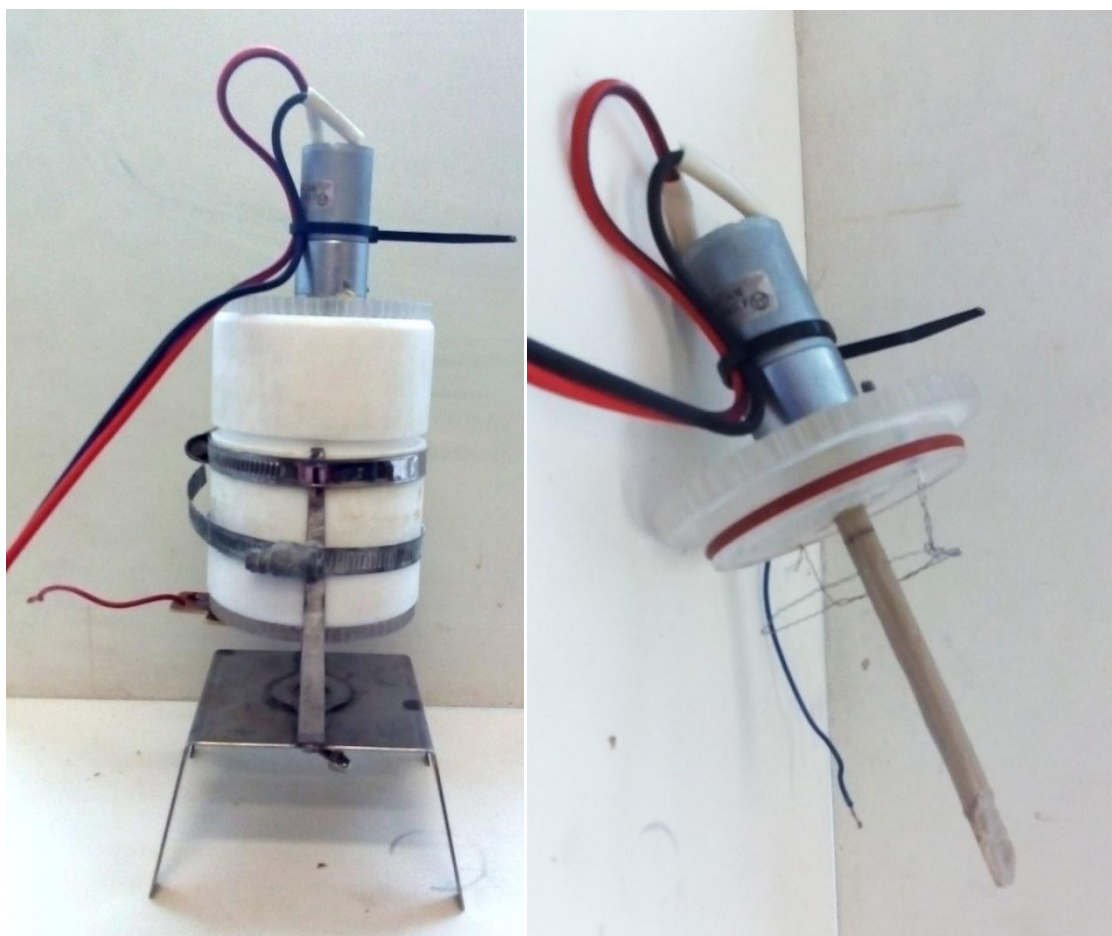
**Рис. 5.4.** Магнитная мешалка ULAB MS-400 с подогревом.



**Рис. 5.5.** Холодильник ВЕКО.



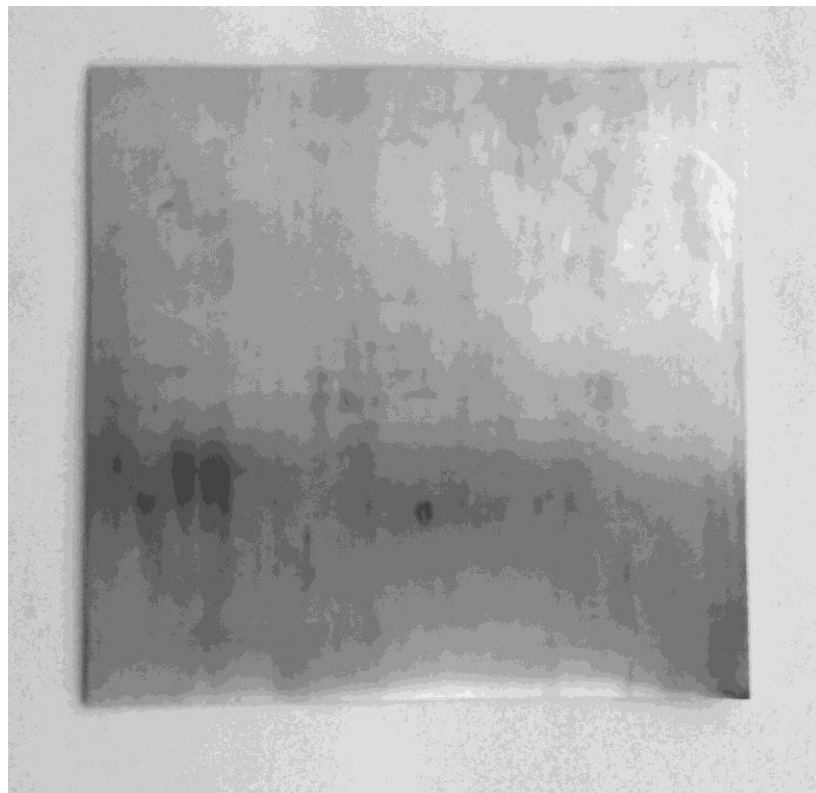
**Рис. 5.6.** Весы электронные лабораторные SJ-220 CE (220г/0,01г) ViBRA (Shinko).



**Рис. 5.7.** Двухэлектродная электрохимическая ячейка прижимного типа (слева), выполненная из фторопласта, с верхнеприводной мешалкой (справа). Нижняя крышка с диаметром отверстия 20 мм.



**Рис. 5.8.** Магнитная мешалка ПЭ 6110 с подогревом.



**Рис. 5.9.** Al пластина (размер 10x10x0,5 см, чистота 99,999%).

## **5.2. Лабораторно-исследовательская работа № 1. Отжиг и полировка алюминия**

Отжиг алюминия необходим для устранения механических напряжений в пластинах, полученных методом холодной прокатки. Как следствие, пористая структура оксида алюминия, полученная на отожженном алюминии, более упорядоченная. Полировка необходима для получения гладкой зеркальной поверхности алюминиевой пластины.

**Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с инструкциями по пользованию трубчатой печи СУОЛ, весами SJ-220 CE, магнитной мешалки ULAB MS-400!**

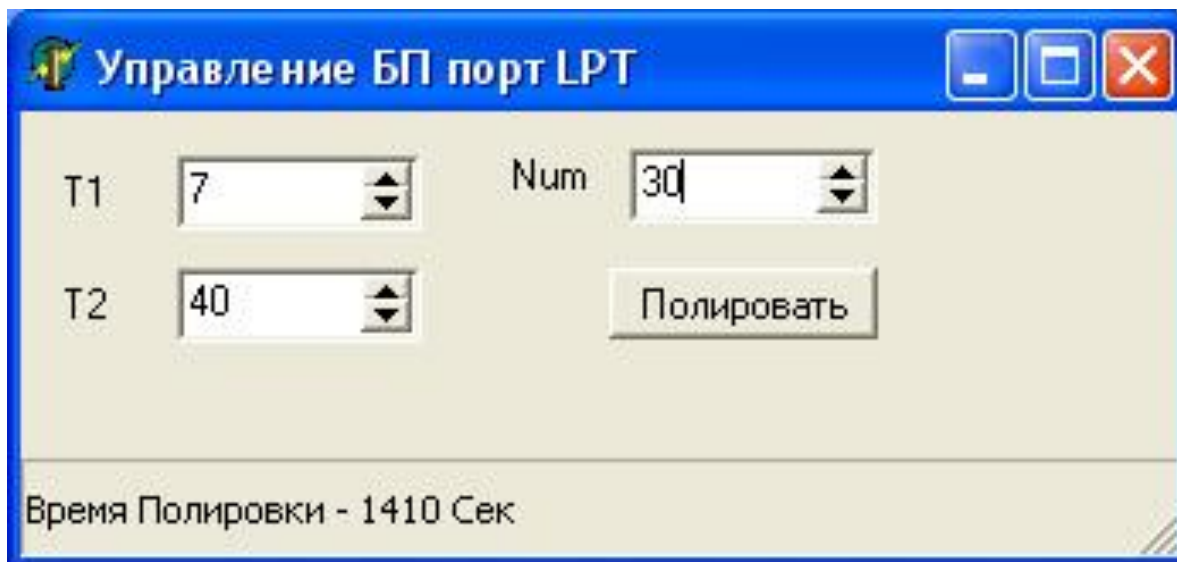
1. Отжиг пластин алюминия.
  - 1.1. С помощью шила и линейки разметить пластину алюминия размером 10x10 см на квадраты размером 2,5x2,5 см.
  - 1.2. Ножницами по металлу разрезать пластину на 16 частей.
  - 1.3. Получившиеся части разгладить с помощью прессы, предварительно поместив пластинку между двумя стальными наковальнями.
  - 1.4. Разглаженные пластины поместить на подложки поликора размером 6x4 см по 2 штуки и поместить в трубу печи СУОЛ (рис. 5.1), проталкивая на расстояние не менее 10 см от входного отверстия.
  - 1.5. Закрыть заднее отверстие трубы печи, в переднее поместить трубу с термопарой. Установить на контрольном устройстве печи максимальную температуру нагрева 400°C.
  - 1.6. Включить печь и проводить отжиг в течение 6 часов (время начала и окончания отжига записать в журнал).
  - 1.7. По окончании отжига отключить печь и ожидать ее остывания не менее 24 часов.
  - 1.8. После остывания печи вынуть отожженные пластины и поместить в коробочки для образцов.

## 2. Электрохимическая полировка пластин алюминия.

2.1. Собрать стенд для электрополировки. Для этого приготовить 400 мл раствора для полировки в составе:  $\text{CrO}_3$  (из расчета 185 г/л) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (из расчета 1480 г/л) +  $\text{H}_2\text{O}$  (дист.). **Работы проводить в резиновых перчатках и защитных очках!** Для взвешивания компонентов раствора использовать весы SJ-220 CE (220г/0,01г) ViBRA (рис. 5.6). Готовый раствор тщательно перемешать до полного растворения оксида хрома и перелить в химический стакан объемом 400 мл. Бросить в стакан магнитный якорь и поставить стакан на магнитную мешалку ULAB MS-400, поместить алюминиевый катод и термопару магнитной мешалки (см. рис. 5.4). Установить на магнитной мешалке температуру нагрева  $80^\circ\text{C}$  и включить перемешивание до образования на поверхности раствора небольшой воронки.

2.2. Отожженную пластину алюминия закрепить в «крокодил» держателя (слева на рис. 5.4) и поместить в раствор, закрепив держатель с помощью лапки штатива. При этом «крокодил» держателя не должен задевать раствор, а полируемая пластина должны быть максимально погружена в раствор.

2.3. Подсоединить катод и анод (полируемая пластина) к источнику питания БПП-24-10 (рис. 5.3). На компьютере запустить программу управления процессом полировки (рис.5.10.). Установить цикличность полировки: время подачи тока  $T_1$  – 7 сек., время состояния покоя  $T_2$  – 40 сек., количество циклов Num – 30. В окне появится расчетное «Время Полировки» (1410 сек.). Кнопкой «Полировать» запустить процесс полировки. При этом в окне программы появится расчетное время окончания работы по часам компьютера.



**Рис.5.10.** Окно программы «Полировка».

2.4. По окончании полировки извлечь образец из раствора и промыть сначала проточной водой под водопроводным краном, а затем дистиллированной воды. Просушить пластину феном и поместить в коробочку для образцов.

2.5. Повторить п.п. 2.2. – 2.4. для остальных образцов по их количеству.



**Рис. 5.11.** Пластина алюминия после электрохимической полировки.

Отчетность по работе:

1. Предъявить преподавателю полученные образцы.
2. На основании работы с литературными источниками составить отчет-реферат в виде описания процессов, происходящих с образцом при его отжиге и полировке.



### 5.3. Лабораторно-исследовательская работа №2. Синтез пленок пористого оксида алюминия методом двухстадийного анодного окисления и исследование его пористой структуры.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с инструкциями по пользованию весами SJ-220 CE, источника питания АК ИП 1134-300-5, магнитной мешалки ПЭ-6110.

1. Установить полированную пластину алюминия на резиновое кольцо нижней крышки двухэлектродной электрохимической ячейки, приложить сверху текстолитовую пластину фольгированной стороной к образцу и максимально поджать прижимным устройством (рис. 5.12). Перевернуть ячейку и залить небольшое количество (около 10-20 мл) дистиллированной воды для проверки герметичности. Если вода нигде не подтекает, слить ее. В случае появления подтеков пождать образец посильнее.

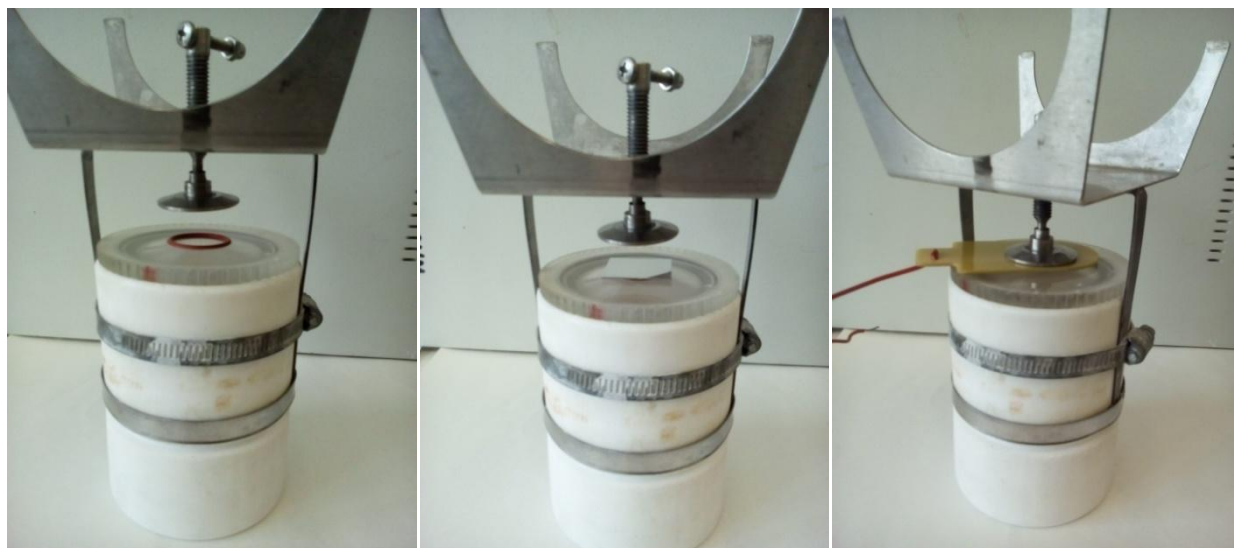


Рис. 5.12. Закрепление образца для анодирования в электрохимической ячейке.

2. Приготовить раствор для анодирования – 0,3М  $(\text{COOH})_2$  или 0,3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
Работы проводить в резиновых перчатках и защитных очках!

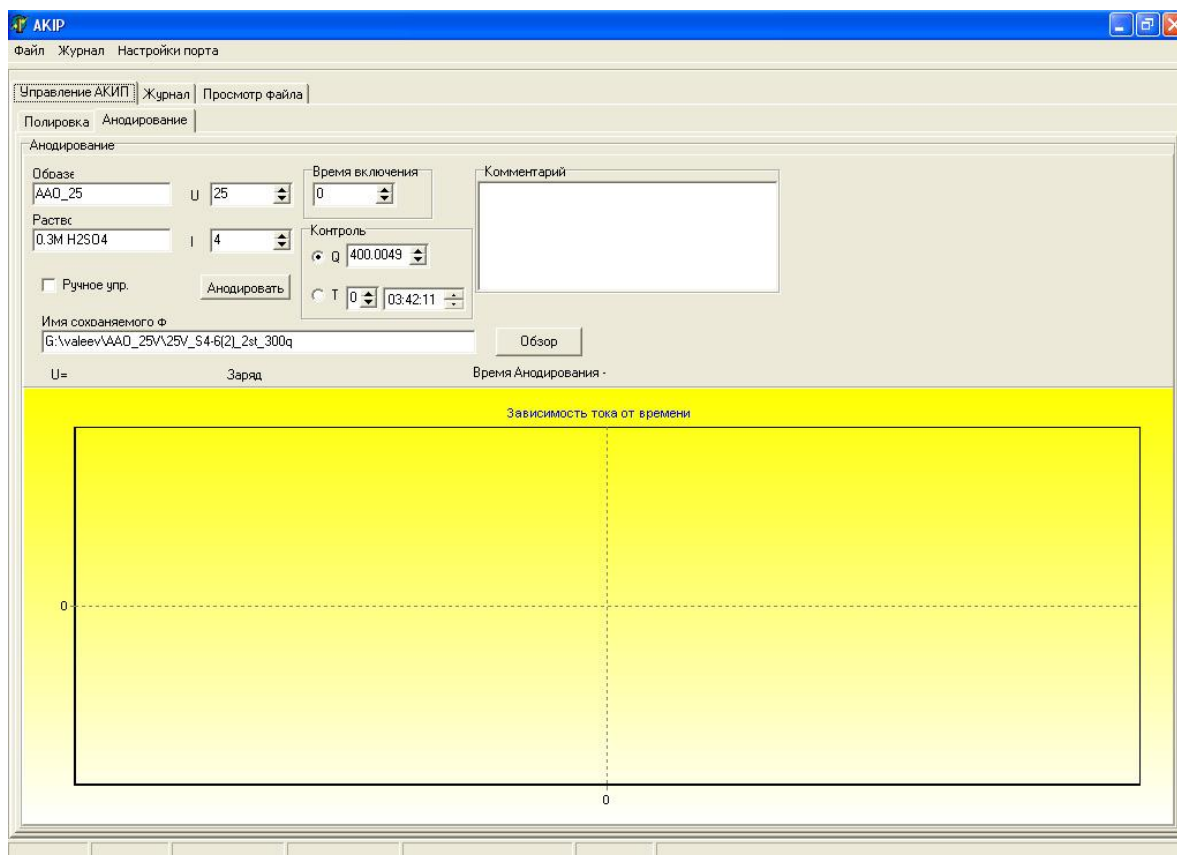
В первом случае взвесить 27 г сухого вещества щавелевой кислоты, поместить порошок в колбу объемом 1 литр и разбавить водой в количестве 500 мл. Раствор тщательно перемешать до полного растворения кристаллов и затем довести объем раствора до 1 литра путем долива дистиллированной воды. Раствор перемешать и поставить в холодильник на 4 часа для охлаждения до 4-5 °С.

Для приготовления 0,3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в стакан объемом 100 мл, установленный на весах, залить 98 г серной кислоты. В колбу объемом 1 литр залить 500 мл дистиллированной воды и затем залить в нее взвешенную кислоту. **Согласно технике безопасности, кислоту нужно заливать в воду, поскольку в противном случае может происходить резкое выделение тепла и разбрызгивание кислоты!** В освободившийся стакан от серной кислоты залить дистиллированную воду, перемешать и залить в колбу для раствора. Довести объем раствора до 1 литра путем долива дистиллированной воды. Раствор перемешать и поставить в холодильник на 4 часа для охлаждения до 4-5 °С.

3. Охлажденный раствор залить в ячейку до уровня не более 1 см от верхнего края. Сверху закрыть крышкой с верхнеприводной мешалкой (рис. 5.7.). Подключить провод от нижнего прижимного контакта (анод) к «+», а провод от верхнего кольцевого электрода (катод) к «-» выводам источника постоянного тока АКПП 1134-300-5 (рис. 5.2.). Поставить ячейку в холодильник и включить перемешивание раствора.

4. На компьютере запустить программу «АКIP» и выбрать вкладку «Анодирование» (рис. 5.13). В окне «Образец» можно ввести комментарии об условиях анодирования (например, ААО\_25\_1st может означать первую стадию анодирования при напряжении 25 В). В окне «Раствор» ввести формулу раствора, в котором проводится анодирование (0,3М  $(\text{COOH})_2$  или 0,3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В окне «U» ввести напряжение, при котором будет проводиться анодирование. Значения в окнах «I» и «Время включения» оставить без изменения (4 и 0, соответственно). В окне «Контроль» поставить кружок в

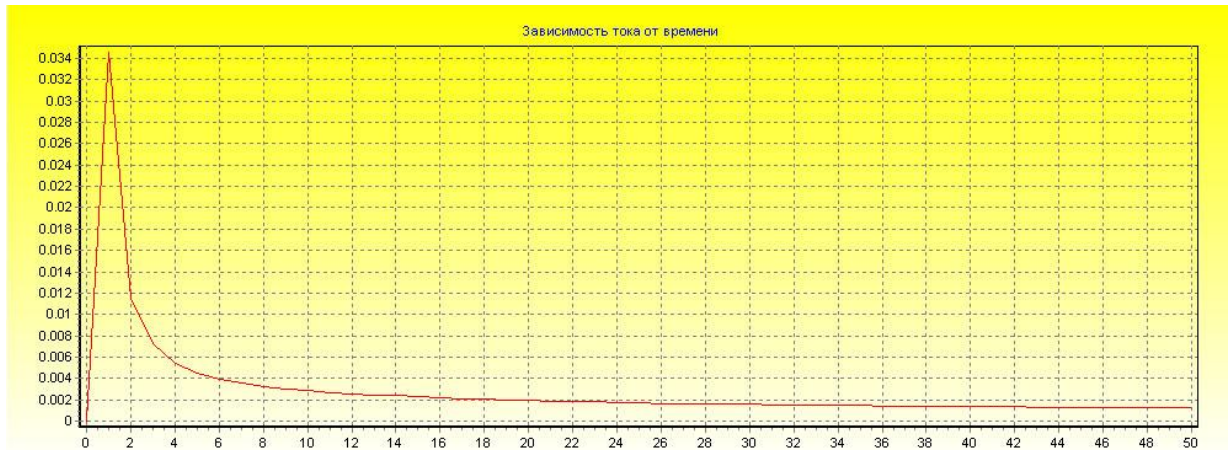
секцию «Т» и установить время первого анодирования – 0 24.00.00 или 1 00.00.00.



**Рис. 5.13.** Главное окно программы «АКИП».

В окне «Имя сохраняемого файла» с помощью кнопки «Обзор» указать путь и затем ввести имя сохраняемого файла с обязательным расширением .txt. Имя файла может содержать в себе дату и стадию анодирования образца, напряжение его анодирования.

5. Кнопкой «Анодировать» запустить процесс анодирования, при этом в графическом поле программы начнет рисоваться график зависимости протекающего через раствор тока от времени анодирования (рис. 5.14.).



**Рис. 5.14.** График зависимости анодного тока от времени анодирования.

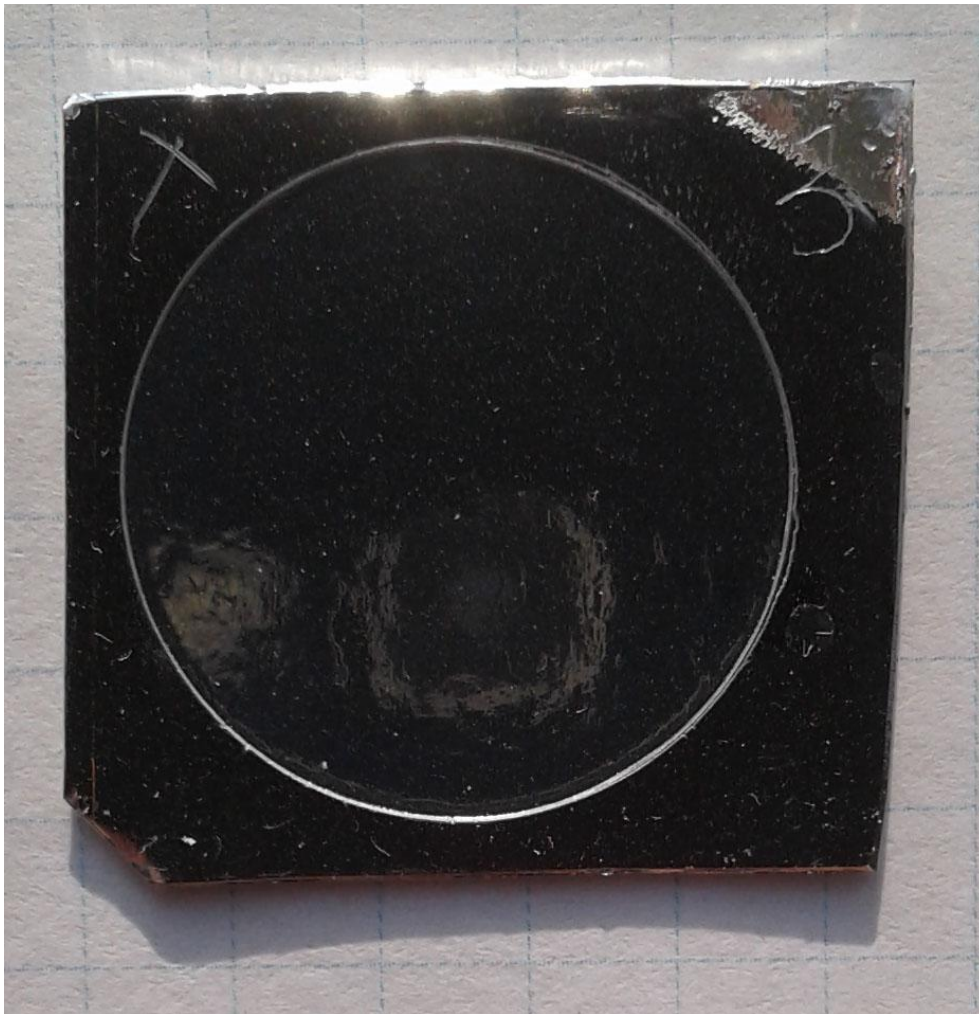
6. По окончании анодирования в окне программы «АКIP» появится надпись «Сохранить?», нужно нажать кнопку «Yes». При этом в папке по указанному пути будет создан и сохранен файл с ранее введенным именем.

7. Выключить мешалку, отсоединить контакты электродов и вынуть ячейку из холодильника. Затем снять верхнюю крышку и слить раствор в колбу с раствором. Залить в ячейку дистиллированную воду и тщательно промыть образец. Снять образец с ячейки (рис. 5.15), еще раз промыть образец дистиллированной водой и просушить.

8. Перед второй стадией анодирования необходимо удалить оксид алюминия, синтезированный в первой стадии. Для этого приготовить 100 мл раствора для травления оксида алюминия из расчета  $20 \text{ г/л CrO}_3 + 35 \text{ мл/л H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  дист. **Работы проводить в резиновых перчатках и защитных очках!** Приготовленный раствор залить в стакан объемом 50 мл на половину и поставить на электрический нагреватель. Ручку «Нагрев» нагревателя установить в положении  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  и положить в раствор образец. Травление производить около 30 мин, периодически вынимая образец для контроля за удалением оксида. Считается, что оксид полностью удален, если поверхность приобретает зеркально-серебристый оттенок без признаков матовости.

9. Промыть образец в проточной воде, затем в дистиллированной воде и просушить феном

10. Снова установить образец на электрохимическую ячейку, стараясь как можно точнее совместить поверхность образца с удаленным оксидом с отверстием нижней крышки ячейки. Повторить п.п.3 - 7 с тем отличием, что в окне «Контроль» программы «АКІР» поставить кружок в секцию «Q» и установить заряд, который должен протечь для выращивания пористого оксида алюминия толщиной 50 мкм, из расчета, что на рост пленки толщиной 1 мкм требуется плотность заряда  $1.924 \text{ Кл/см}^2$ .



**Рис. 5.15.** Пластина алюминия с выращенной пленкой ААО

11. Провести растравливание пор образцов. Для этого приготовить 100 мл 5% раствора фосфорной кислоты. Залить раствор в стакан объемом 50 мл, бросить якорь и поставить на магнитную мешалку и включить на медленное перемешивание без нагрева. Закрепить образец с помощью пинцета на лапку

штатива (рис. 5.16.) и опустить в раствор на глубину  $\frac{1}{4}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия. Образец, полученный анодированием при 25В растворе серной кислоты травить 5 мин, а анодированием при 40В растворе щавелевой кислоты травить 10 мин. По окончании заданного времени опустить образец до глубины  $\frac{1}{2}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия и травить в течение того же времени. Далее опустить образец на  $\frac{3}{4}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия и продолжать травление в течение того же времени. Затем вынуть образец и тщательно промыть сначала в проточной, а потом в дистиллированной воде, просушить феном.

12. Передать образцы (рис. 5.17) для электронно-микроскопического исследования. Получить изображения поверхности образцов для трех областей с растравленными порами и одной области с нерастравленными порами.

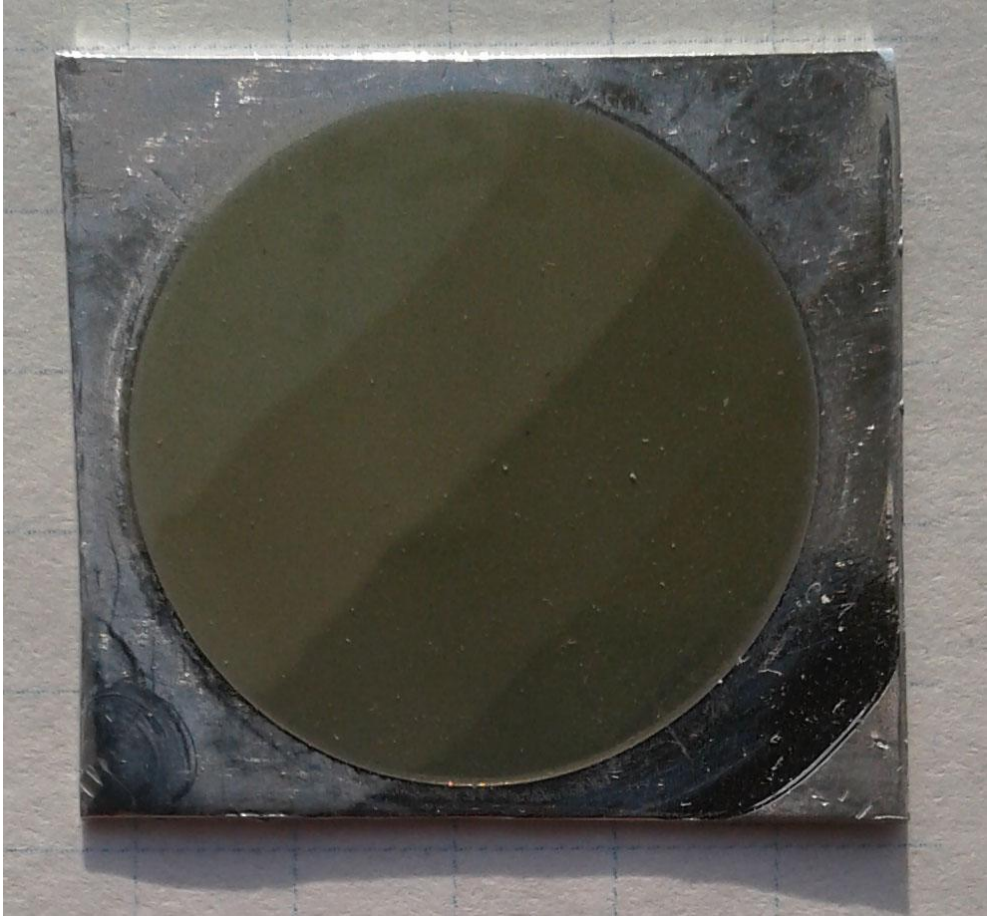
13. Провести анализ изображений с помощью программы ImageJ. Построить графики распределения диаметров пор оксида алюминия. Оценить среднюю скорость травления пор матрицы в зависимости от времени травления.

Отчетность по работе:

1. Предъявить преподавателю полученные образцы.
2. На основании полученных электронно-микроскопических данных, статистической обработки и работы с литературными источниками составить отчет-реферат в виде описания процессов, происходящих с образцом при его анодировании и растравливании.



Рис. 5.16. Растравливание пор.



**Рис. 5.17.** Пленка ААО после растравливания в течение различного времени.



#### 5.4. Лабораторно-исследовательская работа №3. Синтез пленок пористого оксида алюминия методом «Hard anodization» и исследование его пористой структуры.

1. Установить полированную пластину алюминия на резиновое кольцо нижней крышки двухэлектродной электрохимической ячейки повышенного объема (рис. 5.18.), приложить сверху текстолитовую пластину фольгированной стороной к образцу и максимально поджать прижимным устройством. Перевернуть ячейку и залить небольшое количество (около 10-20 мл) дистиллированной воды для проверки герметичности. Если вода нигде не подтекает, слить ее. В случае появления подтеков поджать образец сильнее.



Рис. 5.18. Электрохимическая ячейка повышенного объема.

2. Приготовить раствор для анодирования – 0,5М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . **Работы проводить в резиновых перчатках и защитных очках!**

Для приготовления 0,5М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в стакан объемом 100 мл, установленный на весах, залить 49 г серной кислоты. В колбу объемом 1 литр залить 500 мл дистиллированной воды и затем залить в нее взвешенную кислоту. **Согласно техники безопасности, кислоту нужно заливать в воду, поскольку в противном случае может происходить резкое выделение тепла и разбрызгивание кислоты!** В освободившийся стакан от фосфорной кислоты залить дистиллированную воду, перемешать и залить в колбу для раствора. Довести объем раствора до 1 литра путем долива дистиллированной воды. Раствор перемешать и поставить в морозильную камеру холодильника на 1 час для охлаждения до 0 °С, контролируя, чтобы не произошло замерзания раствора.

3. Охлажденный раствор залить в ячейку до уровня не более 1 см от верхнего края. Сверху закрыть крышкой увеличенного диаметра с верхнеприводной мешалкой. Подключить провод от нижнего прижимного контакта (анод) к «+», а провод от верхнего кольцевого электрода (катод) к «-» выводам источника постоянного тока АКІР 1134-300-5 (рис. 5.2.). Поставить ячейку в морозильную камеру холодильника и включить перемешивание раствора.

4. На компьютере запустить программу «АКІР» и выбрать вкладку «Анодирование» (рис. 5.13). В окне «Образец» можно ввести комментарии об условиях анодирования (например, НАО\_120 может означать анодирования при напряжении 120 В). В окне «Раствор» ввести формулу раствора, в котором проводится анодирование (0,5М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). В окне «U» ввести напряжение, при котором будет проводиться анодирование. Значение в окне «I» оставить без изменения, в поле «Время включения» ввести цифру 90, то есть в данном случае, для исключения электрического пробоя при резком увеличении напряжения, напряжение анодирования будет увеличиваться ступенчато в течение 90 секунд. В окне «Контроль» поставить

кружок в секцию «Q» и установить заряд, который должен протечь для выращивания пористого оксида алюминия толщиной 50 мкм, из расчета, что на рост пленки толщиной 1 мкм требуется плотность заряда  $1.924 \text{ Кл/см}^2$ .

В окне «Имя сохраняемого файла» с помощью кнопки «Обзор» указать путь и затем ввести имя сохраняемого файла с обязательным расширением .txt. Имя файла может содержать в себе дату и стадию анодирования образца, напряжение его анодирования.

5. Кнопкой «Анодировать» запустить процесс анодирования, при этом в графическом поле программы начнет рисоваться график зависимости протекающего через раствор тока от времени анодирования (рис. 5.14.).

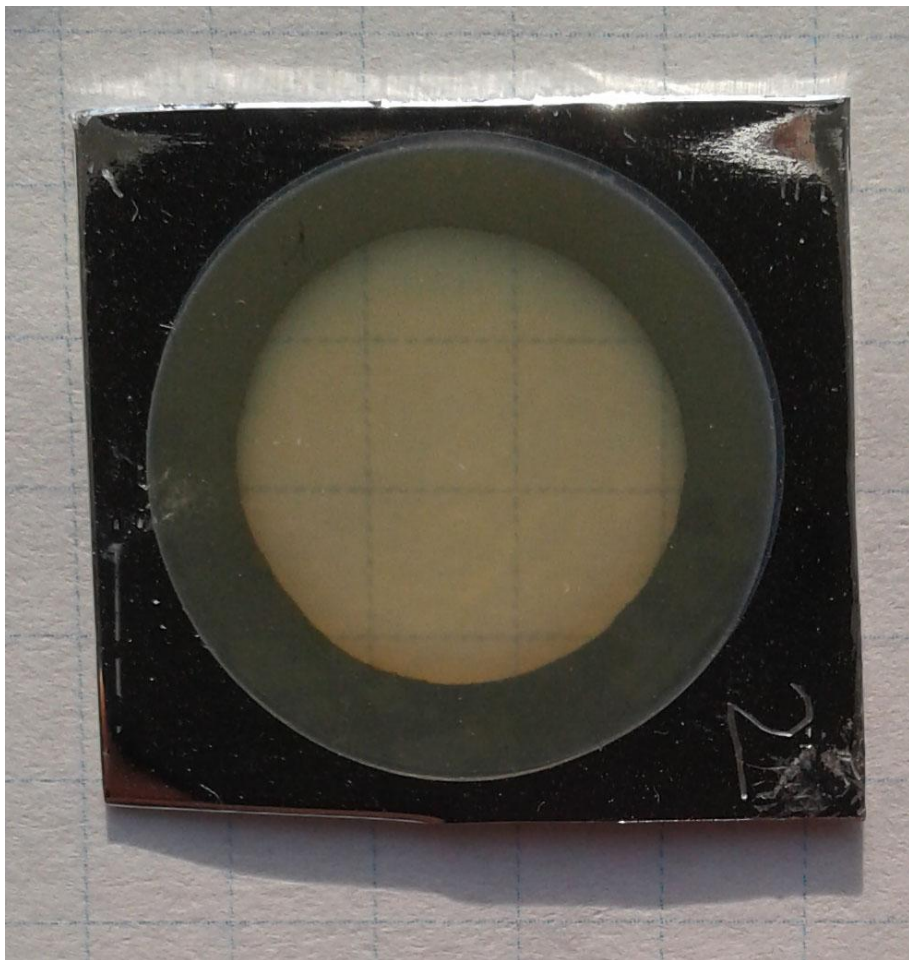
6. По окончании анодирования в окне программы «АКIP» появится надпись «Сохранить?», нужно нажать кнопку «Yes». При этом в папке по указанному пути будет создан и сохранен файл с ранее введенным именем.

7. Выключить мешалку, отсоединить контакты электродов и вынуть ячейку из морозильной камеры холодильника. Затем снять верхнюю крышку и слить раствор в колбу с раствором. Залить в ячейку дистиллированную воду и тщательно промыть образец. Снять образец с ячейки, еще раз промыть образец дистиллированной водой и просушить.

8. Приготовить 100 мл раствора для удаления алюминия:  $0,5\text{M CuCl}_2 + 5\% \text{ HCl} + \text{H}_2\text{O}$  дист. Образец закрепить на держатель, как показано на рис. 5.19. Залить раствор и ожидать полного растворения алюминиевой подложки. Снять образец (рис. 5.20) и тщательно промыть дистиллированной водой, просушить.

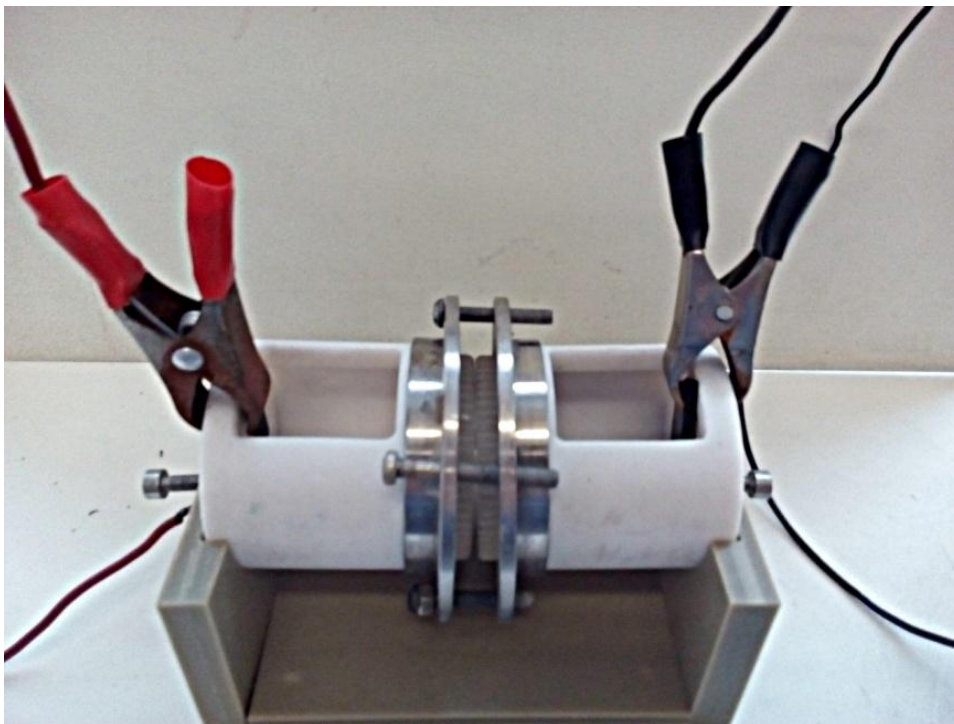


**Рис. 5.19.** Ячейка для селективного удаления алюминия.



**Рис. 5.20.** Пластина алюминия с пленкой ААО и селективно удаленной частью алюминия.

9. Установить образец в ячейку для удаления барьерного слоя (рис. 5.21.). В резервуар «-» залить 5% раствор  $H_3PO_4$ , в резервуар «+» - 0,2 М раствор NaCl (11,6 г/л). Опустить в растворы стеклоуглеродные электроды и поджать их «крокодилами», соединив их с источником питания АКІП 1134-300-5. Бросить в резервуар с раствором фосфорной кислоты якорь и установить ячейку на магнитную мешалку. Запустить перемешивание. В программе «АКІР» установить на источнике питания напряжение 5В и нажать кнопку «Анодировать». Когда барьерный слой удалится до такой степени, что начнут открываться поры, через растворы начнет течь ток, величина которого будет тем выше, чем больше будет диаметр пор. Продолжать травление до тех пор, пока кривая не достигнет максимума и в течение 5 минут сила тока не будет изменяться. Затем остановить запись кривой кнопкой «Стоп» и сохранить ее. Отсоединить электроды и слить растворы в раковину водопровода. Промыть резервуары ячейки дистиллированной водой. Затем снять образец и еще раз тщательно промыть дистиллированной водой.



**Рис. 5.21.** Ячейка для контролируемого удаления барьерного слоя.

10. Провести растравливание пор образцов. Для этого приготовить 100 мл 5% раствора фосфорной кислоты. Залить раствор в стакан объемом 50 мл, бросить якорь и поставить на магнитную мешалку и включить на медленное перемешивание без нагрева. Закрепить образец с помощью пинцета на лапку штатива (рис. 5.16.) и опустить в раствор на глубину  $\frac{1}{4}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия. Травить образец 15 мин. По окончании заданного времени опустить образец до глубины  $\frac{1}{2}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия и травить в течение того же времени. Далее опустить образец на  $\frac{3}{4}$  от размера области с пористой пленкой оксида алюминия и продолжать травление в течение того же времени. Затем вынуть образец и тщательно промыть сначала в проточной, а потом в дистиллированной воде, просушить феном.

11. Передать образцы для электронно-микроскопического исследования. Получить изображения обратной поверхности образцов для трех областей с растравленными порами и одной области с нерастравленными порами.

12. Провести анализ изображений с помощью программы ImageJ. Построить графики распределения диаметров пор оксида алюминия. Оценить среднюю скорость травления пор матрицы в зависимости от времени травления.

Отчетность по работе:

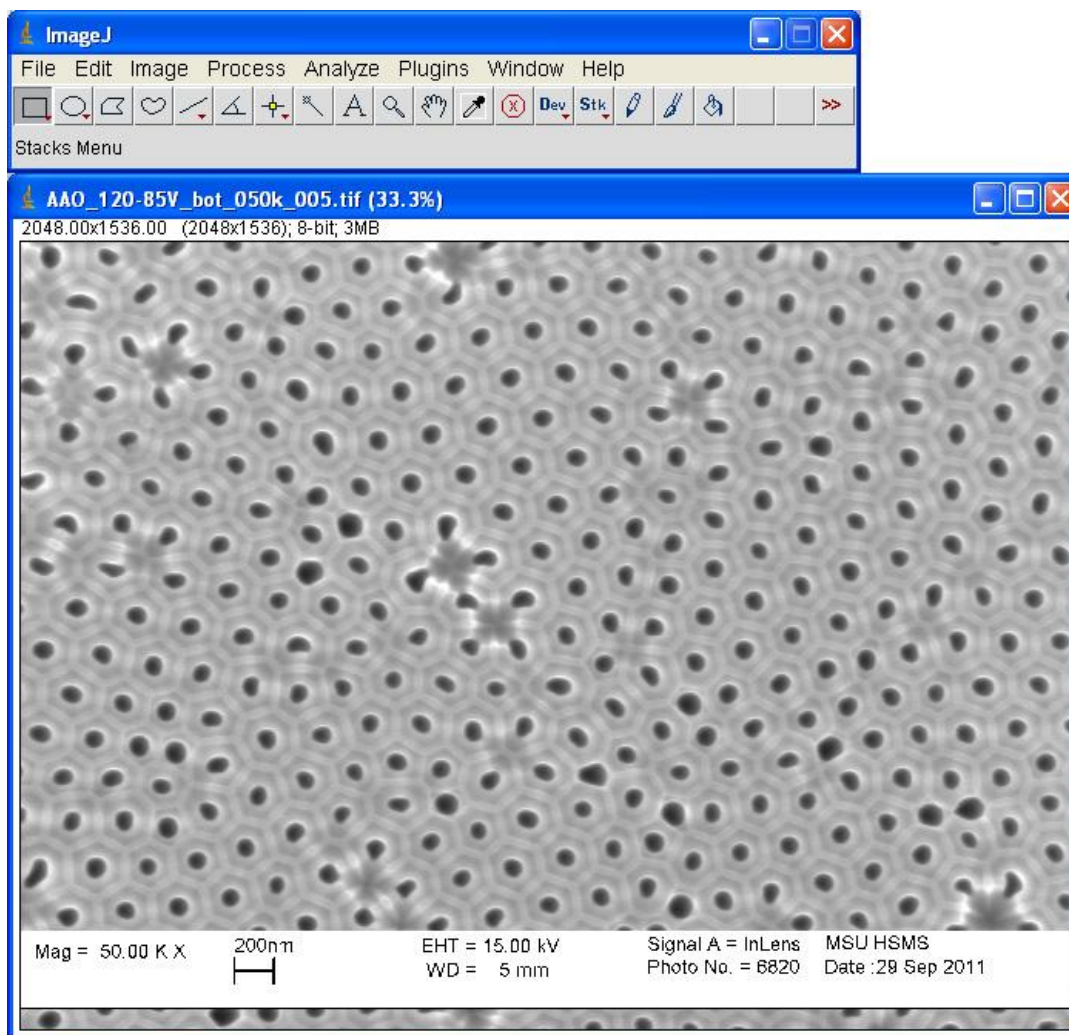
1. Предъявить преподавателю полученные образцы.
2. На основании полученных электронно-микроскопических данных, статистической обработки и работы с литературными источниками составить отчет-реферат в виде описания процессов, происходящих с образцом при его анодировании и растравливании.

## Приложение. Анализ изображений с помощью программы ImageJ.

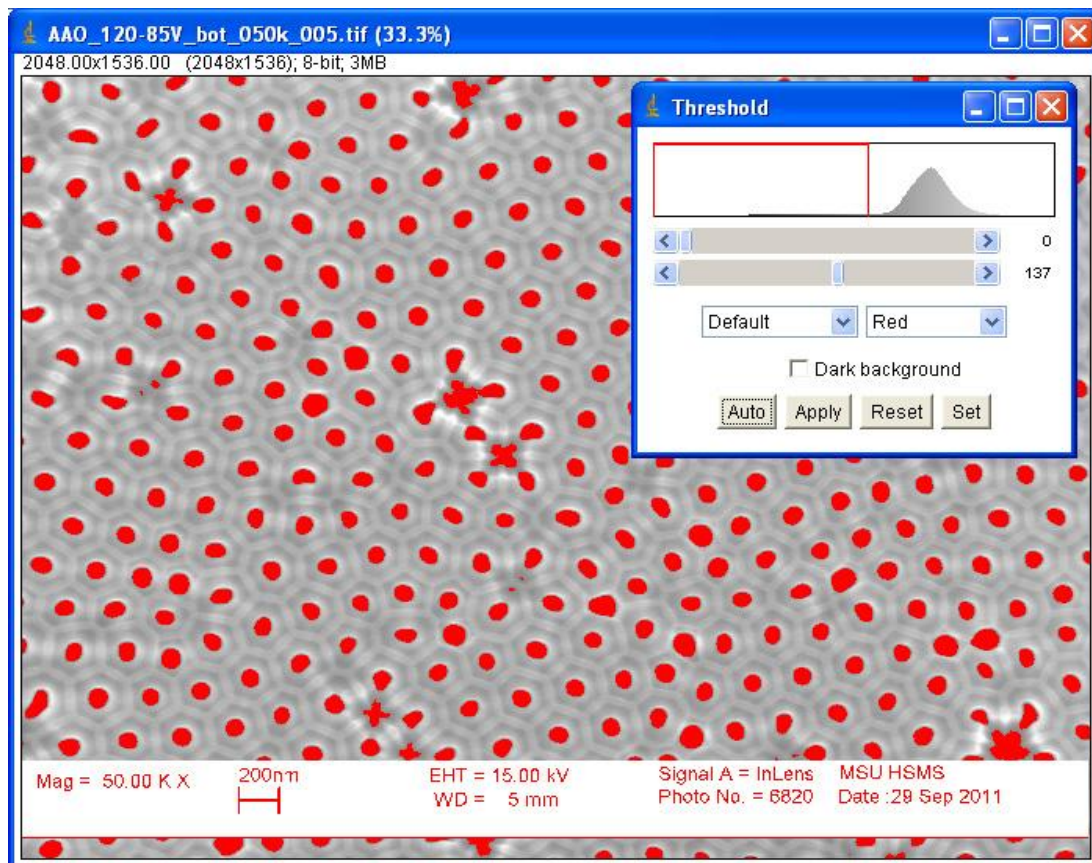
ImageJ (ImageProcessingandDataAnalysisinJava) - программа специально разработанная для анализа медицинских и биологических изображений. Эта программа имеет открытый код и свободно распространяется на сайте [rsb.info.nih.gov](http://rsb.info.nih.gov).

Рассмотрим последовательность операций, которые необходимо выполнить для обработки микрофотографии в программе ImageJ с целью построения распределения пор по размерам.

**Шаг 1.** Открыть микрофотографию в программе ImageJ (File ->Open).  
Микрофотография должна быть в формате TIFF, GIF, JPEG и BMP

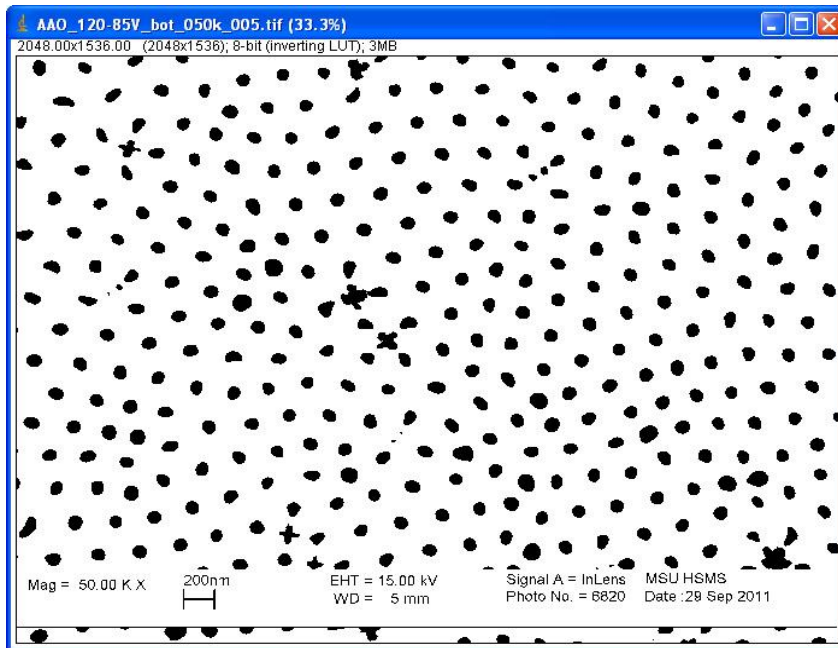


**Шаг 2.** Преобразовать микрофотографию в черно-белый формат (Image->Adjust->Threshold)

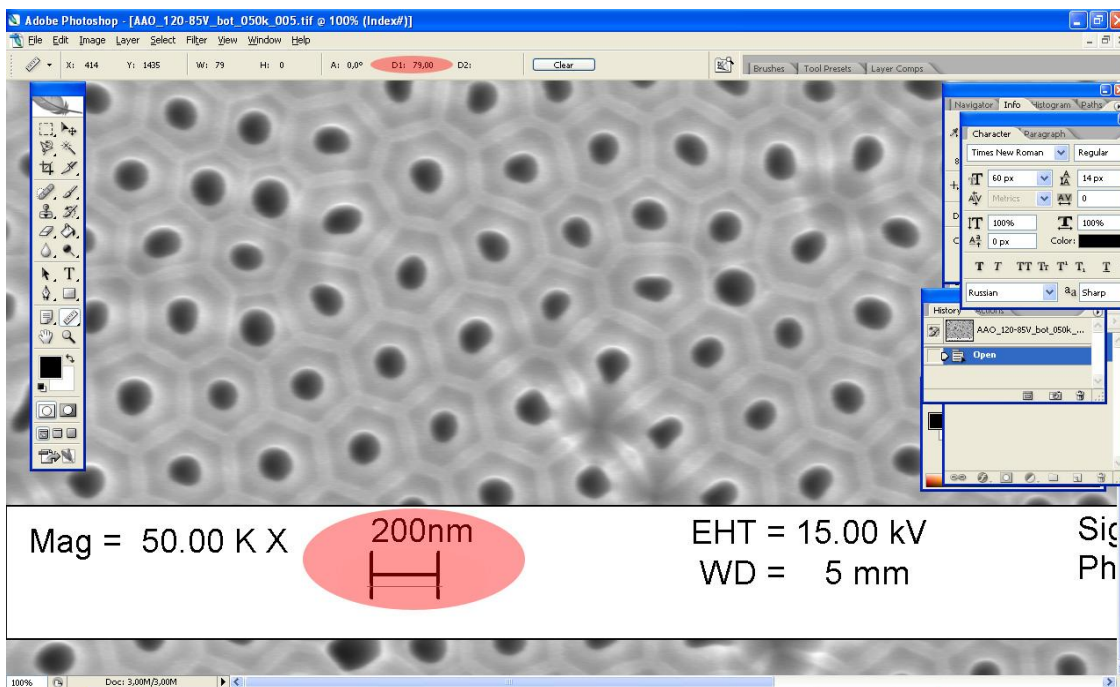


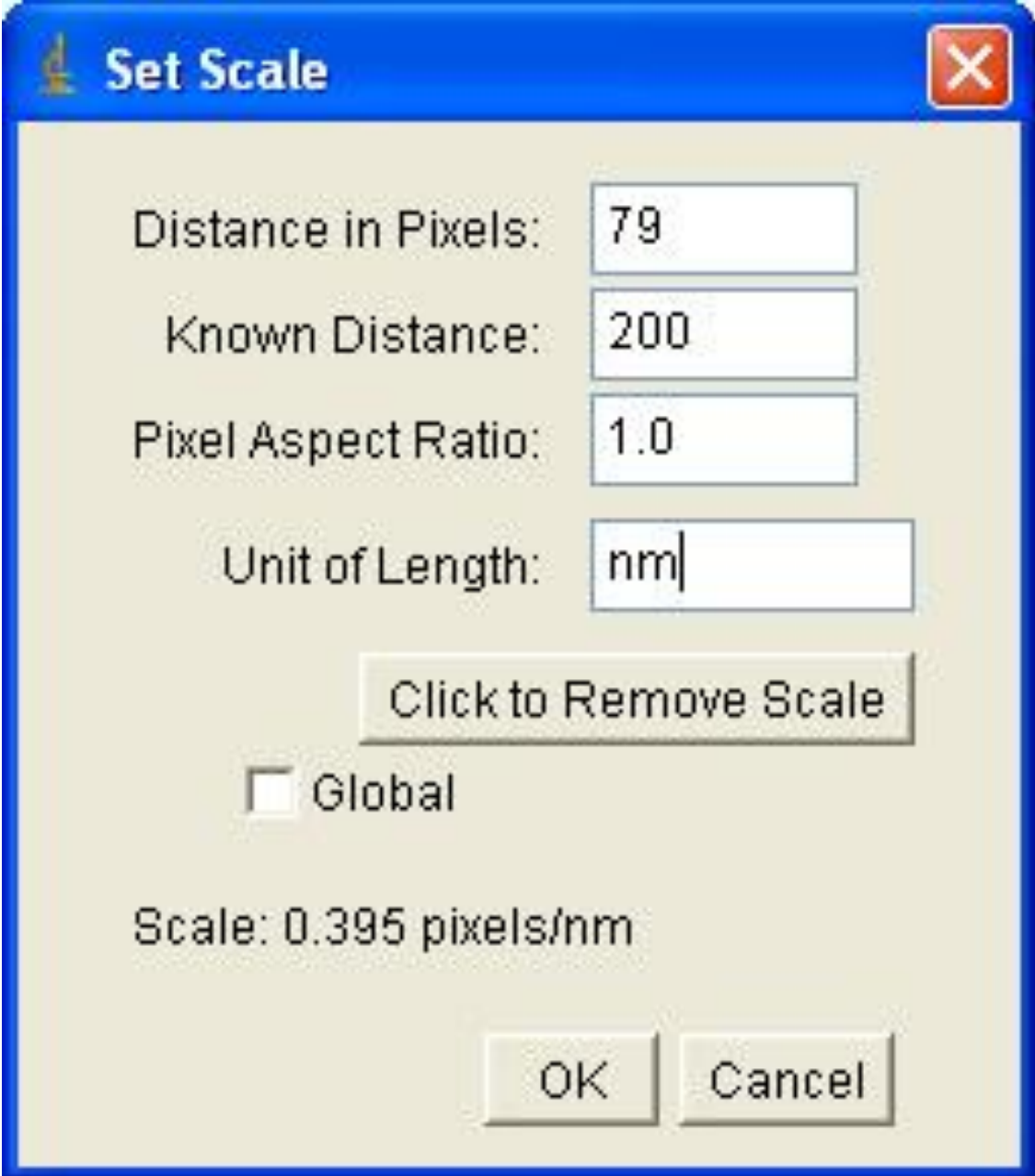
В открывшемся окне «Threshold» необходимо при помощи двух полос прокрутки выбрать область цветов, которая преобразуется в черный цвет. При этом удобно использовать режим «Red» или «Over/Under». После того, как нижняя и верхняя полосы прокрутки находятся в таком положении, когда площадь областей отмеченных красным (режим Red), равна площади пор, необходимо нажать кнопку «Apply», после чего микрофотография преобразуется в двухцветное изображение. Кроме того, можно использовать кнопку Auto для того, чтобы программа сама определила область цветов, которая будет преобразована в черный цвет.





**Шаг 3.** Необходимо установить соотношение между расстоянием в пикселях и расстоянием в нанометрах. Для этого, обрабатываемый файл следует открыть в графическом редакторе (например, в Adobe Photoshop CS2) и измерить метку на фотографии при помощи инструмента Measure Tool. После чего в программе ImageJ открыть окно «SetScale» (Analyze ->SetScale)





**Set Scale**

Distance in Pixels: 79

Known Distance: 200

Pixel Aspect Ratio: 1.0

Unit of Length: nm

Click to Remove Scale

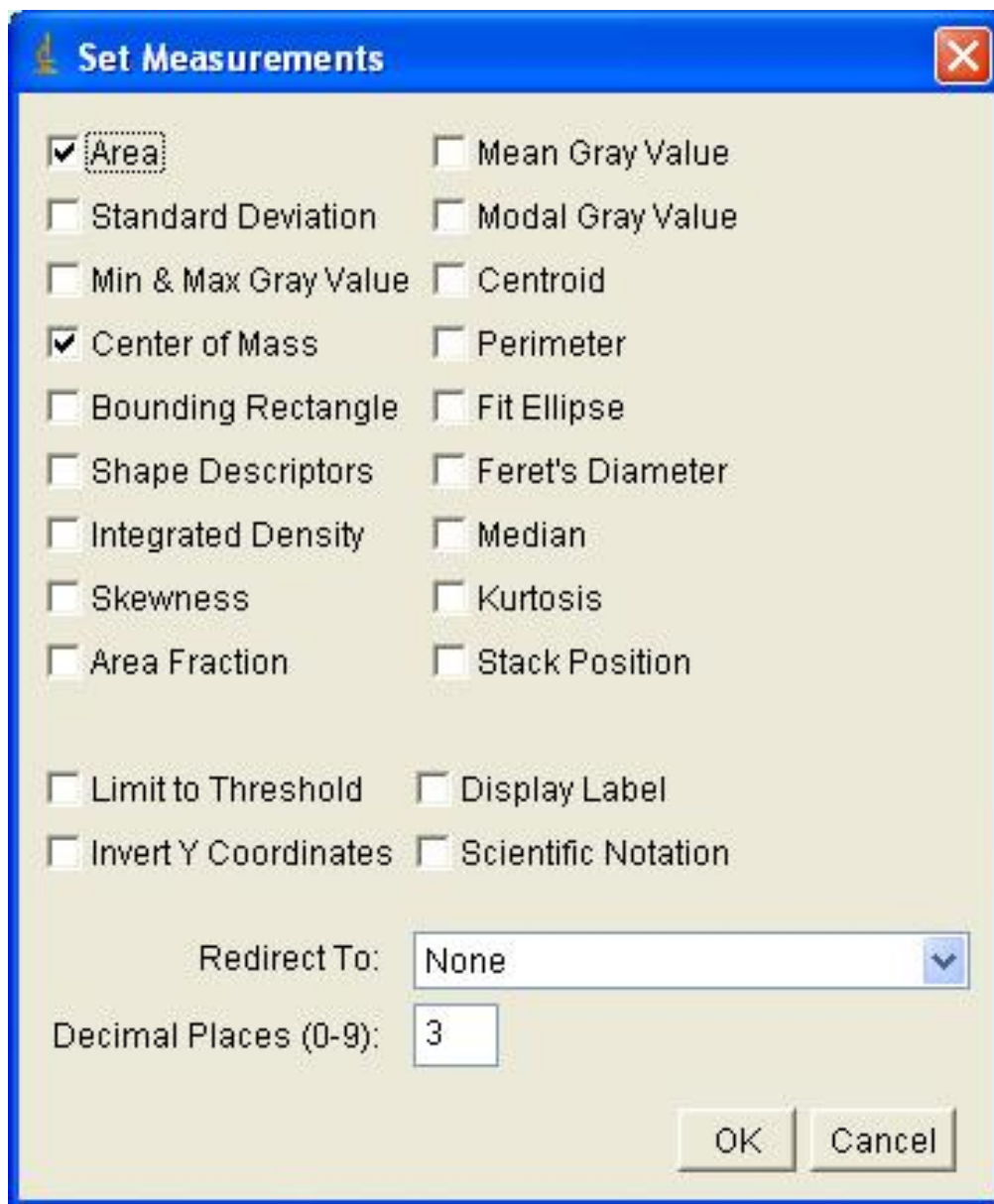
Global

Scale: 0.395 pixels/nm

OK Cancel

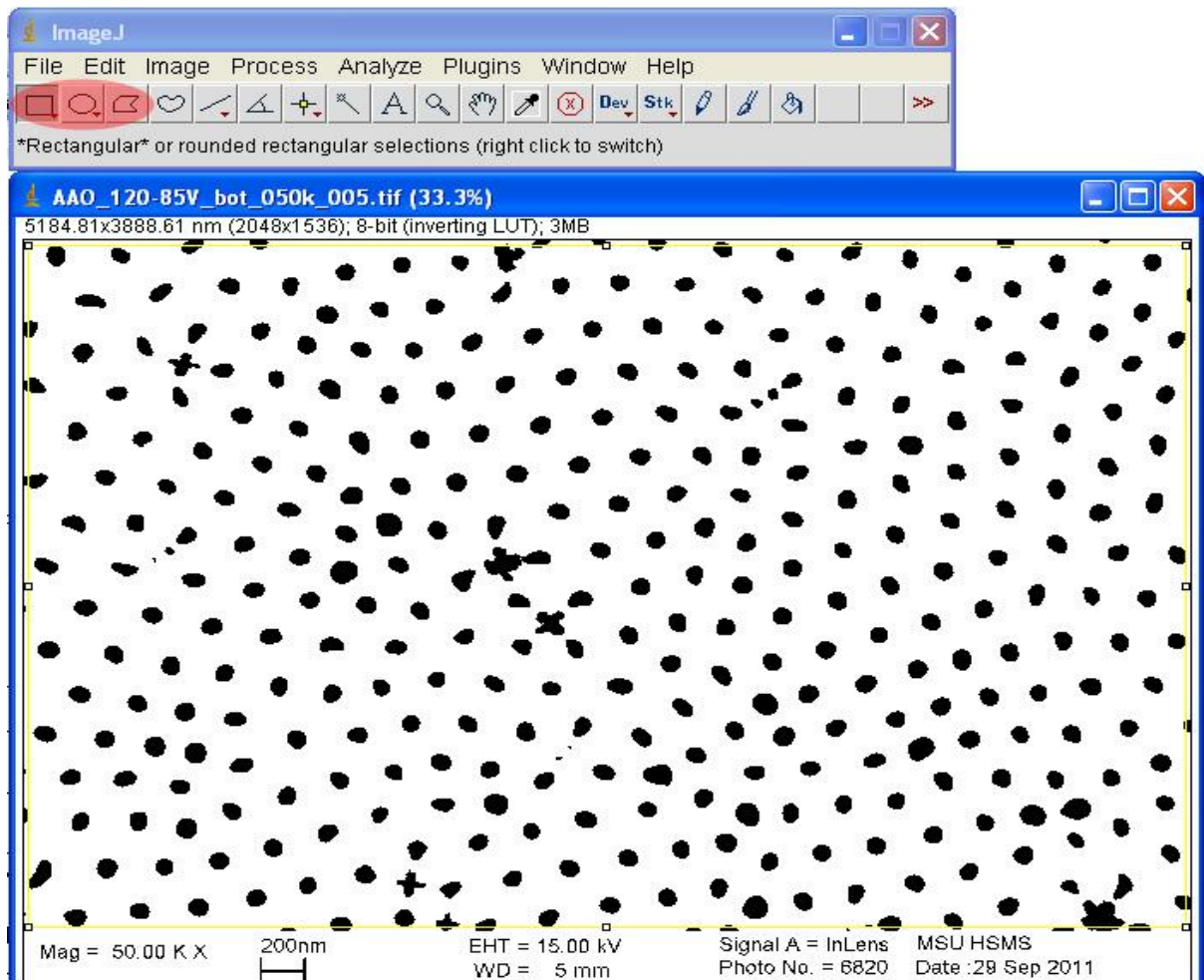
В открывшемся окне «SetScale» необходимо ввести размер риски в пикселях (в поле «DistanceinPixels»), размер риски в нанометрах (в поле «KnowDistance»), в поле «UnitofLength» ввести размерность риски в данном случае (нанометры, nm). После того, как все параметры введены необходимо нажать кнопку «OK».

**Шаг 4.** Необходимо установить параметры, которые будут измеряться при анализе микрофотографии. Для этого необходимо открыть окно «SetMeasurements» (Analyze ->SetMeasurements).

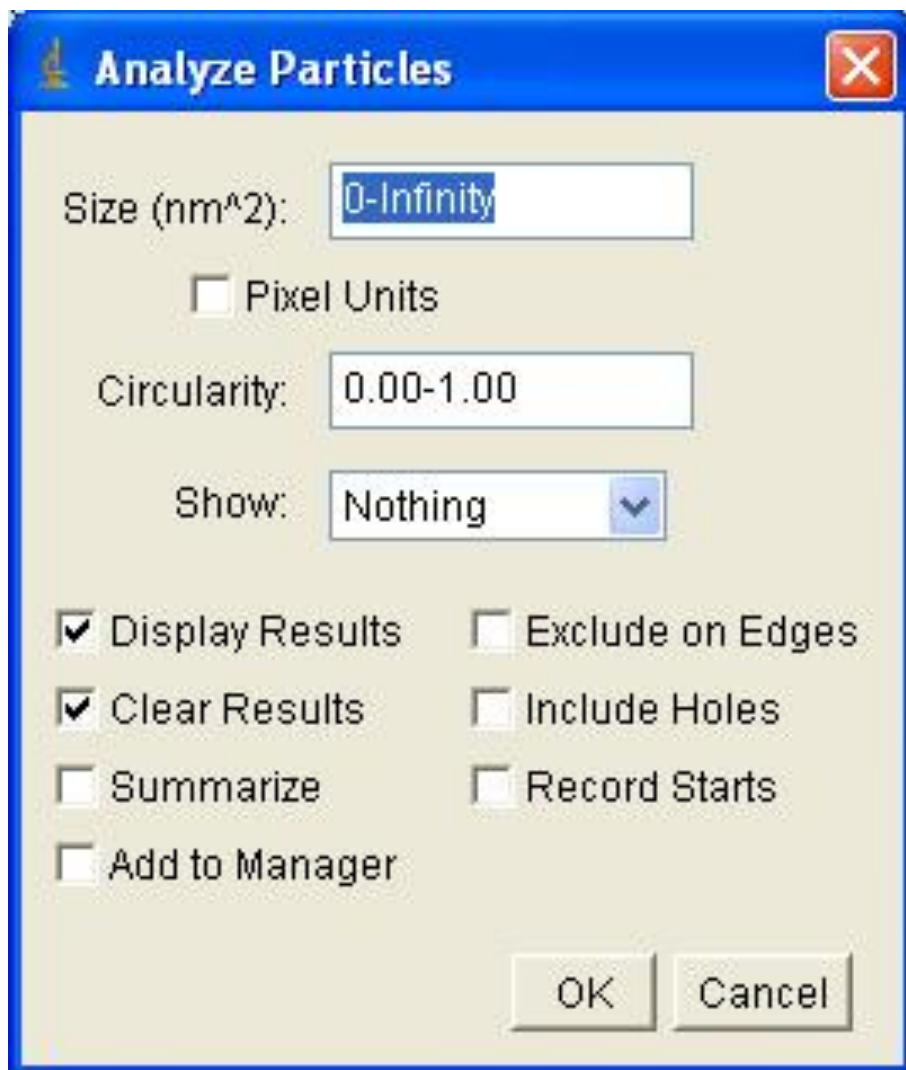


В открывшемся окне «SetMeasurements» необходимо выбрать поля «Area» (анализ площади темных областей на микрофотографии) и «CenterofMass» (определяет позицию центра масс темной области на микрофотографии), кроме того в поле «DecimalPlace» можно выбрать число знаков после запятой, которые будут выдаваться при анализе микрофотографий.

**Шаг 5.** Для выбора области анализа можно использовать различные опции выделения (отмечены на следующем рисунке)



**Шаг 6.** После установки всех параметров можно приступить к анализу микрофотографии. Для этого необходимо выбрать пункт меню «AnalyzeParticles» (Analyze ->AnalyzeParticles)



В открывшемся окне «AnalyzeParticles» в поле «Size» ( $\text{nm}^2$ ) можно выбрать область значений площадей, которые будут учитываться в статистике (имеет смысл ставить ограничение сверху и снизу, оценивая площадь по формуле  $\pi r^2$ ). В поле «Circularity» можно выбрать ограничение по округлости анализируемых образцов. Чтобы полученные результаты выводились на экран необходимо поставить галочку в поле «Displayresults». После нажатия кнопки ОК на экран будут выведены результаты анализа микрофотографии

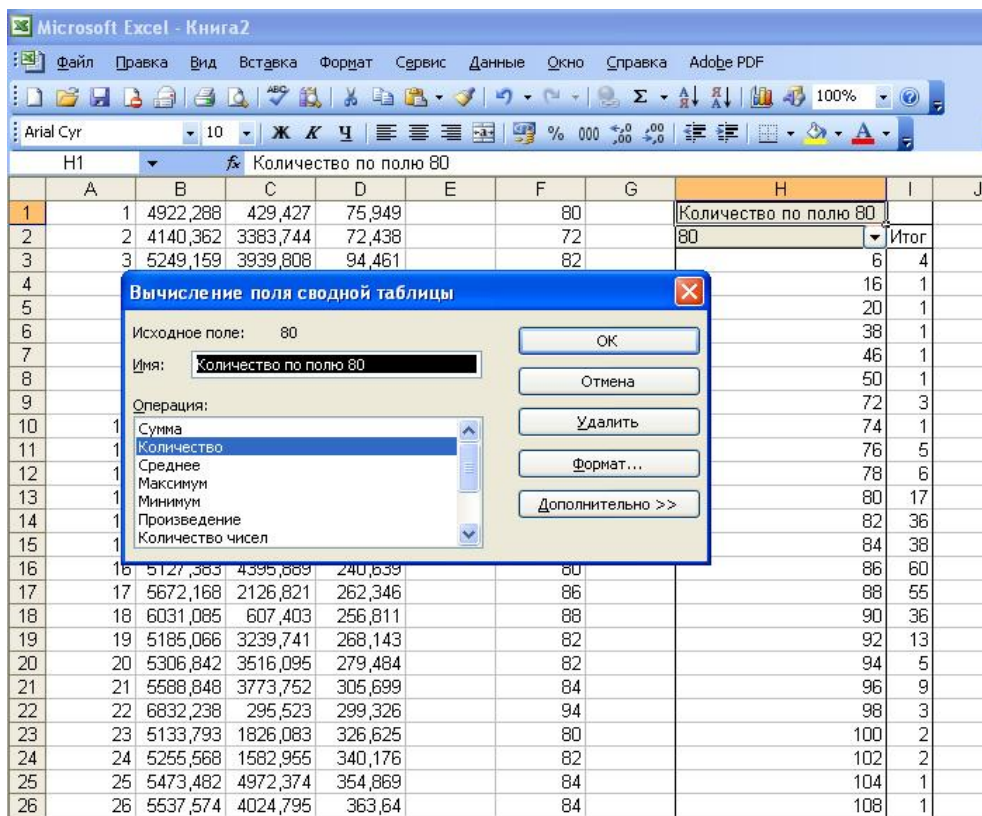
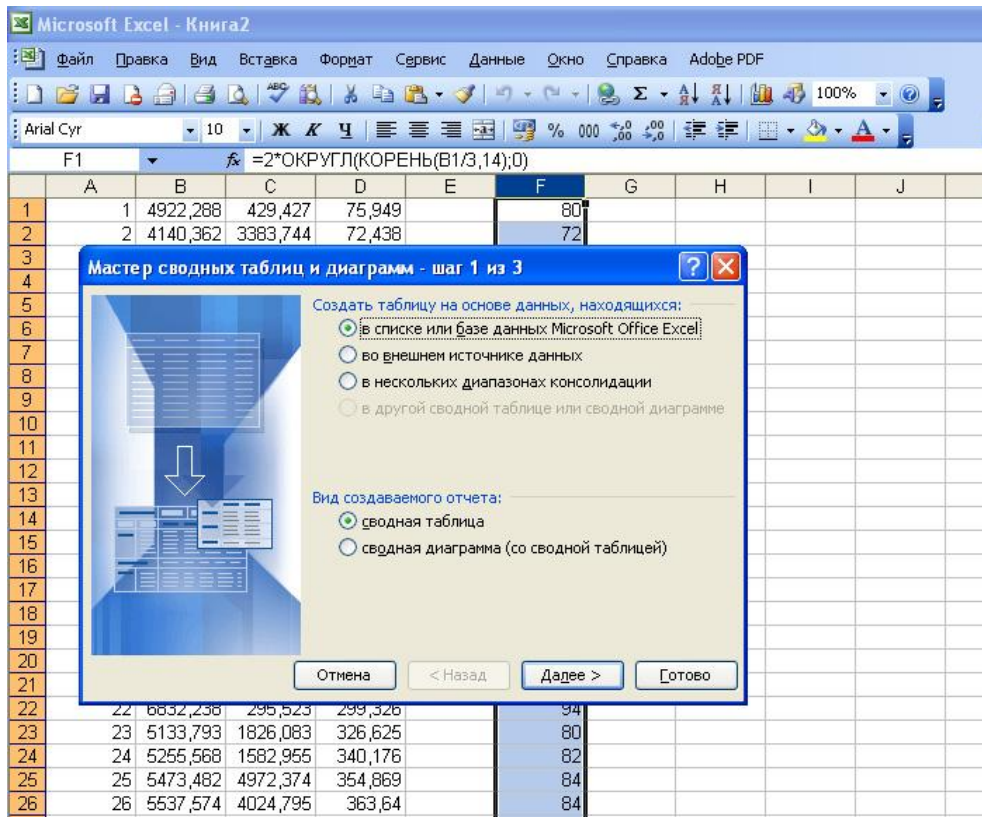
	Area	XM	YM
310	6018.266	3088.485	3190.921
311	4044.224	4652.131	3185.530
312	5236.340	1897.946	3195.837
313	5781.125	3696.076	3218.496
314	5922.128	2859.370	3237.621
315	5909.309	1031.934	3240.715
316	6159.269	3464.025	3256.514
317	10254.767	3251.301	3287.063
318	5832.399	2605.678	3276.253
319	6620.734	4376.616	3281.639
320	6466.912	775.179	3285.789
321	25.637	4734.177	3249.367
322	12.818	4832.911	3249.367
323	5672.168	515.101	3304.717
324	6.409	1884.810	3310.127

В первой колонке указан номер анализируемой области, во второй – площадь, в третьей и четвертой координаты центра масс. Дальнейший анализ полученных данных удобнее всего проводить в программе Microsoft Excel

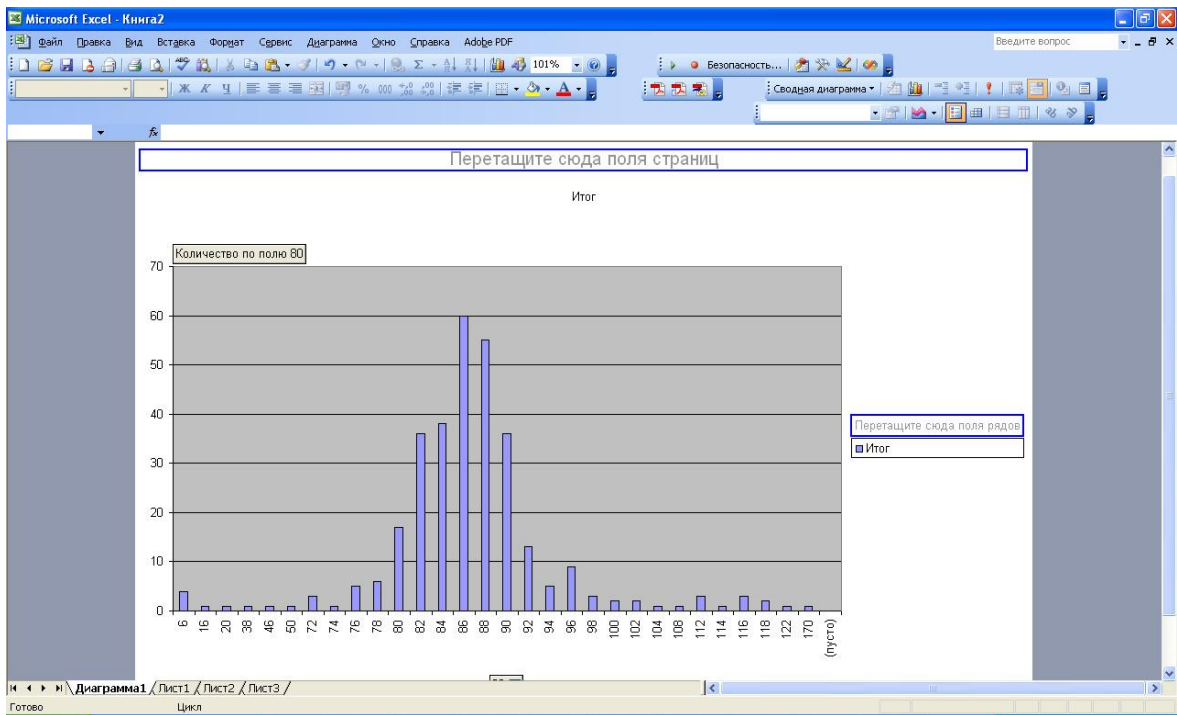
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1	4922,288	429,427	75,949		80				
2	2	4140,362	3383,744	72,438		72				
3	3	5249,159	3939,808	94,461		82				
4	4	5332,479	5016,52	109,11		82				
5	5	5223,522	4595,227	115,541		82				
6	6	4473,642	1938,631	109,706		76				
7	7	5088,928	1680,203	120,9		80				
8	8	5550,393	1430,713	157,079		84				
9	9	4582,599	4176,58	167,597		76				
10	10	5588,848	2647,982	208,997		84				
11	11	5326,07	1183,98	225,626		82				
12	12	4979,971	2938,385	217,264		80				
13	13	6210,543	912,862	226,013		88				
14	14	5056,882	2384,796	223,431		80				
15	15	4928,697	4793,829	232,679		80				
16	16	5127,383	4395,889	240,639		80				
17	17	5672,168	2126,821	262,346		86				
18	18	6031,085	607,403	256,811		88				
19	19	5185,066	3239,741	268,143		82				
20	20	5306,842	3516,095	279,484		82				
21	21	5588,848	3773,752	305,699		84				
22	22	6832,238	295,523	299,326		94				
23	23	5133,793	1826,083	326,625		80				
24	24	5255,568	1582,955	340,176		82				
25	25	5473,482	4972,374	354,869		84				
26	26	5537,574	4024,795	363,64		84				

После вставки данных в программу Microsoft Excel требуется по формуле рассчитать радиус (или диаметр) поры, а также округлить его до целого числа.

**Шаг 7.** Для того, чтобы в Microsoft Excel построить распределение пор по размерам, следует воспользоваться инструментом «Сводная таблица» (Данные -> Сводная таблица).



После вставки сводной таблицы необходимо открыть окно «Вычисление поля сводной таблицы» и выбрать в открывшемся окне опцию «Количество». После этого, в таблице будет приведено распределение пор по размерам. По полученному распределению можно построить диаграмму (Вставка->Диаграмма), либо же использовать полученные данные для построения графиков и диаграмм в программе Origin 8.0.

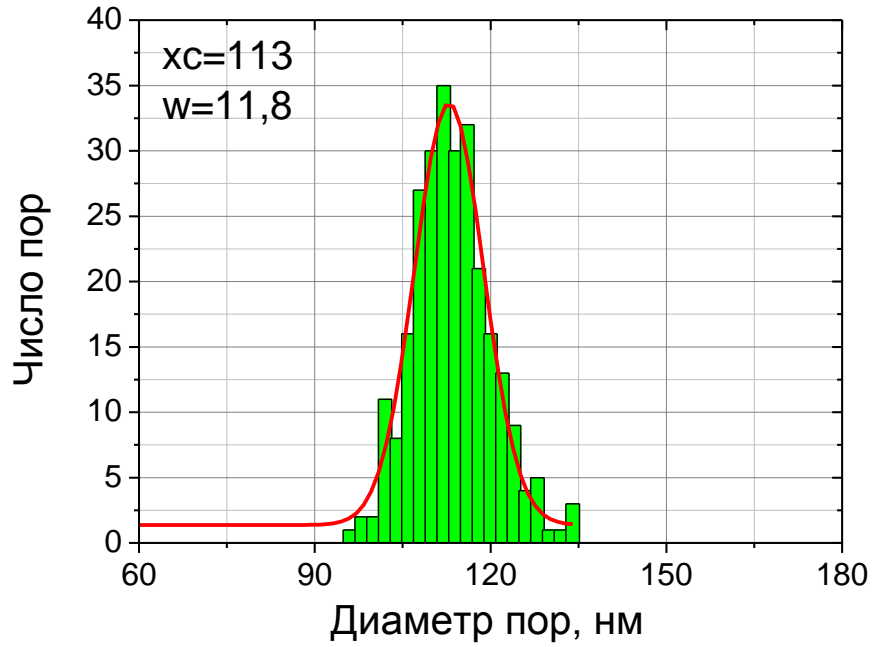
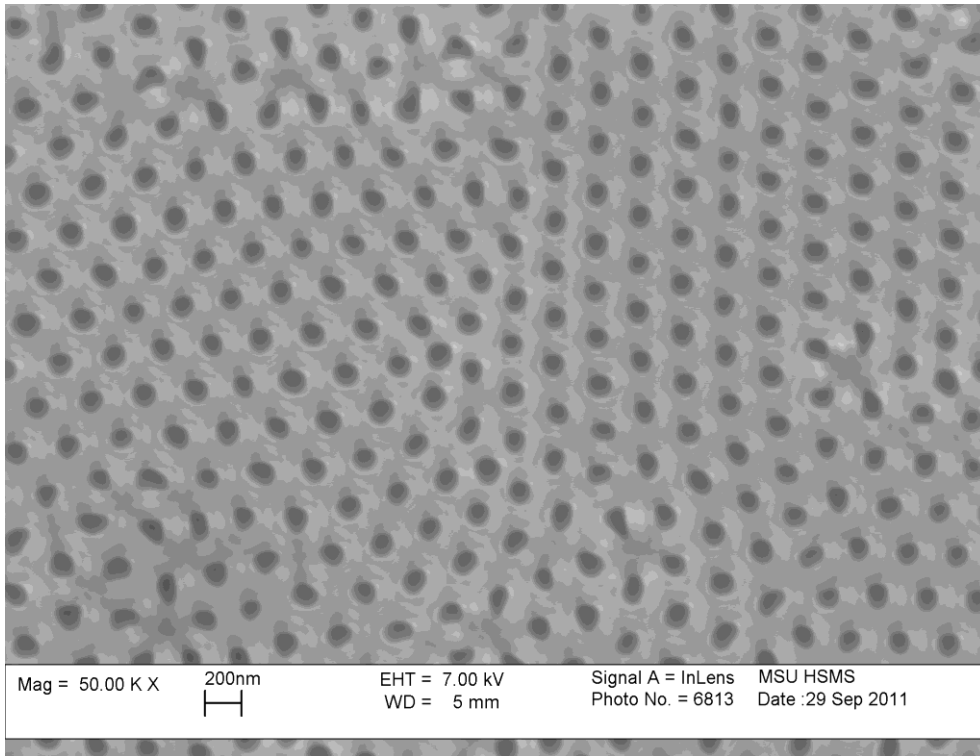


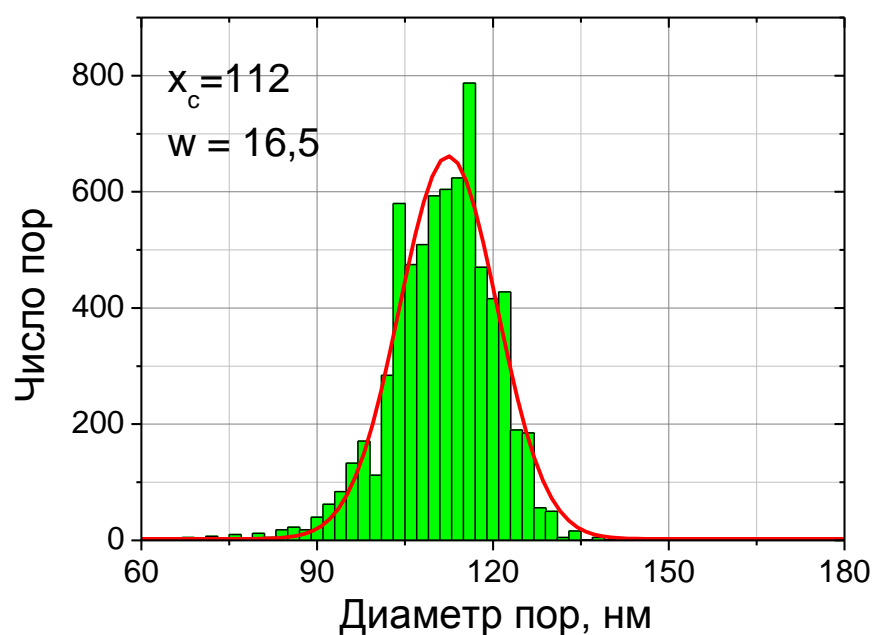
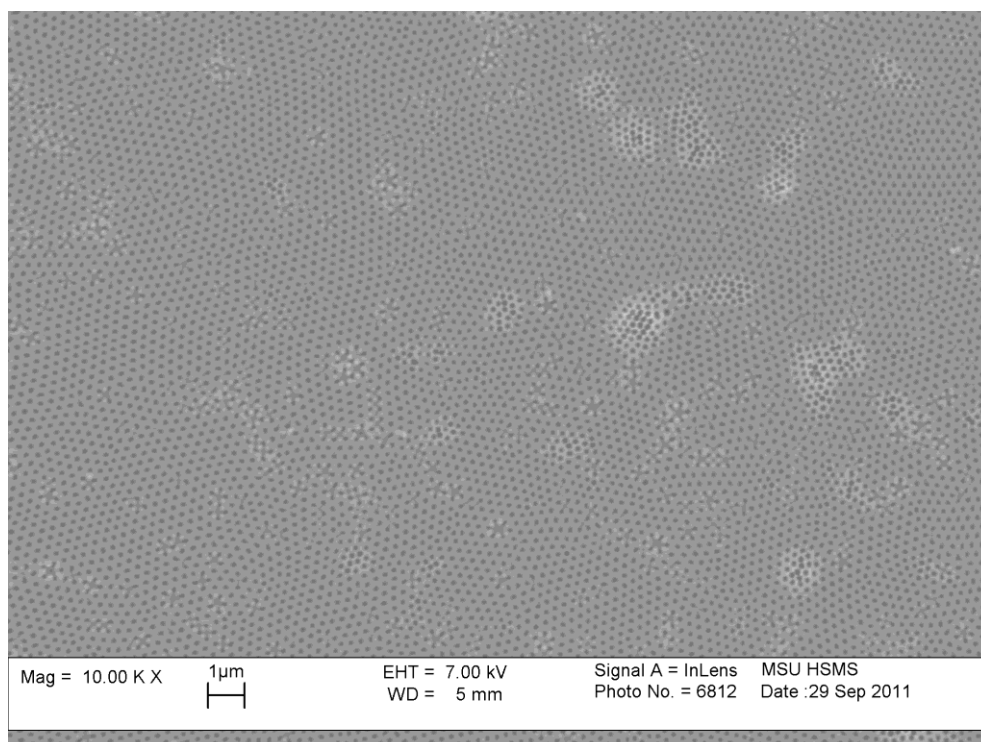
Типичный вид распределения пор по размерам

Распределение пор по размерам описывается нормальным распределением.

Для того, чтобы получить корректное распределение пор по размерам требуется обработать микрофотографии с одного образца, но разным увеличением. В случае если среднее значение размера пор совпадает для обоих изображений, то можно считать, что анализ микрофотографии проведен корректно. Рассмотрим это на примере анализа микрофотографий с увеличением 10 kX и 50 kX с нижней стороны мембраны анодного оксида алюминия, полученной при напряжении 120В.







Хорошо видно, что среднее значение диаметра пор, получено при обработке микрофотографии с увеличением 50 000 крат совпадает со средним значением диаметра пор, полученным при обработке микрофотографии с увеличением 10 000 крат, что свидетельствует о том, что обработка проведена корректно.

## Литература

1. Masuda H., Nagae M., Morikawa T., Nishio K. Long-range-ordered anodic porous alumina with reduced hole interval formed in highly concentrated sulfuric acid solution. // Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters. 2006. V.45. N.12-16. P.L406-L408.
2. Roy P., Dey T., Lee K., Kim D., Fabry B., Schmuki P. Size-Selective Separation of Macromolecules by Nanochannel Titania Membrane with Self-Cleaning (Declogging) Ability. // Journal of the American Chemical Society. 2010. V.132. N.23. P.7893-+.
3. Berger S., Jakubka F., Schmuki P. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. // Electrochemistry Communications. 2008. V.10. N.12. P.1916-1919.
4. Tsuchiya H., Macak J.M., Sieber I., Taveira L., Ghicov A., Sirotna K., Schmuki P. Self-organized porous WO<sub>3</sub> formed in NaF electrolytes. // Electrochemistry Communications. 2005. V.7. N.3. P.295-298.
5. Sopha H., Krbal M., Ng S., Prikryl J., Zazpe R., Yam F.K., Macak J.M., Highly efficient photoelectrochemical and photocatalytic anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers with additional TiO<sub>2</sub> coating // Applied materials Today. 2017. V.9. P.104-110.
6. Varghese O.K., Gong D., Paulose M., Ong K.G., Dickey E.C., Grimes C.A., Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure // Advanced Materials 2003;15:624–7
7. Morozova P.A., Petukhov D.I. Preparation of Au/TiO<sub>2</sub>/Ti memristive elements via anodic oxidation // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V.8. P. 823-829.
8. Conway B.E., Bockris J.O.M., White R.E. Modern aspects of electrochemistry. Plenum Press. 1989.
9. Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. // Thin Solid Films. 1-4-1997. V.297. N.1GAY2. P.192-201.

10. Zhu X.F., Li D.D., Song Y., Xiao Y.H. The study on oxygen bubbles of anodic alumina based on high purity aluminum. // *Materials Letters*. 2005. V.59. N.24GAY25. P.3160-3163.
11. Takahashi H., Fujimoto K., Nagayama M. Effect of pH on the Distribution of Anions in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Phosphate Solutions. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1-1-1988. V.135. N.6. P.1349-1353.
12. Li A.P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50--420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. // *Journal of Applied Physics*. 1-12-1998. V.84. N.11. P.6023-6026.
13. Masuda H., Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. // *Science*. 9-6-1995. V.268. N.5216. P.1466-1468.
14. Chu S.Z., Wada K., Inoue S., Todoroki S.i. Synthesis and Characterization of Titania Nanostructures on Glass by Al Anodization and SolGITGel Process. // *Chem.Mater.* 1-1-2002. V.14. N.1. P.266-272.
15. Vermilyea D.A. *Anodic Oxide Films*. L. Young. Academic Press, New York, 1961. // *Science*. 9-3-1962. V.135. N.3506. P.783-784.
16. Ono S., Saito M., Asoh H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. // *Electrochimica Acta*. 2005. V.51. N.5. P.827-833.
17. Surganov V., Morgen P., Nielsen J.G., Gorokh G., Mozalev A. Study of the Initial-Stage of Aluminum Anodization in Malonic-Acid Solution. // *Electrochimica Acta*. 1987. V.32. N.7. P.1125-1127.
18. Surganov V.F., Gorokh G.G., Poznyak A.A., Mozalev A.M. Atomic-Emission Plasma Spectrometry Applied to the Initial-Stages of Aluminum Anodization in Malonic-Acid. // *Journal of Applied Chemistry of the Ussr*. 1988. V.61. N.9. P.1820-1822.
19. Chu S.Z., Wada K., Inoue S., Isogai M., Katsuta Y., Yasumori A. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals

by critical-potential anodization. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. V.153. N.9. P.B384-B391.

20. Surganov V.F., Gorokh G.G. Anodic Oxide Cellular Structure Formation on Aluminum Films in Tartaric Acid Electrolyte. // *Materials Letters*. 1993. V.17. N.3-4. P.121-124.

21. Mozalev A., Surganov A., Magaino S. Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication. // *Electrochimica Acta*. 1999. V.44. N.21-22. P.3891-3898.

22. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1-1-2004. V.151. N.8. P.B473-B478.

23. Martin T., Hebert K.R. Atomic Force Microscopy Study of Anodic Etching of Aluminum: Etching Morphology Development and Caustic Pretreatment. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1-1-2001. V.148. N.2. P.B101-B109.

24. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Sidahmed I.M., El-Zayady A.M., Saadawy M. Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1M sulphuric acid containing chloride ions. // *Materials Chemistry and Physics*. 1-8-2006. V.98. N.2GAY3. P.291-297.

25. Sulka G.D., Stroobants S., Moshchalkov V.V., Borghs G., Celis J.P. Effect of tensile stress on growth of self-organized nanostructures on anodized aluminum. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. V.151. N.5. P.B260-B264.

26. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. // *Materials*. 2011. V.4. N.3. P.487-526.

27. Bard A.J., Lund H. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. M. Dekker. 1973.

28. Diggle J.W., Downie T.C., Coulding C, W. Anodic oxide films on aluminium. // *Chemical Reviews*. 1969. V.69. P.365-405.

29. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. // *Nature Materials*. 2006. V.5. N.9. P.741-747.
30. Vanderlinden B., Terryn H., Vereecken J. Investigation of Anodic Aluminum-Oxide Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990. V.20. N.5. P.798-803.
31. Osullivan J.P., Wood G.C. Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. // *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*. 1970. V.317. N.1531. P.511-&.
32. Gabe D.R. The Role of Modifying Additives in Ac Anodizing. // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1987. V.65. P.152-155.
33. Xu Y., Thompson G.E., Wood G.C., Bethune B. Anion Incorporation and Migration During Barrier Film Formation on Aluminum. // *Corrosion Science*. 1987. V.27. N.1. P.83-&.
34. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. // *Nano Letters*. 2002. V.2. N.7. P.677-680.
35. Hillebrand R., Muller F., Schwirn K., Lee W., Steinhart M. Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices. // *Acs Nano*. 2008. V.2. N.5. P.913-920.
36. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study. // *Journal of Applied Crystallography*. 2010. V.43. P.531-538.
37. Waheed A., Mehmood M., Benfield R., Ahmad J., Amenitsch H., Aslam M., Rauf A., Hassan M. Small-angle X-ray scattering (SAXS) study of porous anodic alumina-A new approach. // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V.131. N.1-2. P.362-369.

38. Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napol'skii K.S., Lukashin A.V., Garshev A.V., Tretyakov Y.D., Chernyshov D., Bras W., Chen S.F., Liu C.P. Mechanically stable flat anodic titania membranes for gas transport applications. // *Journal of Porous Materials*. 2012. V.19. N.1. P.71-77.

39. Dore J.C., Benfield R.E., Grandjean D., Schmid G., Kroll M., Le Bolloc'h D. Structural studies of mesoporous alumina membranes by small angle X-ray scattering. ELSEVIER SCIENCE BV. 2002.

40. Turkevych I., Ryukhtin V., Garamus V., Kato S., Takamasu T., Kido G., Kondo M. Studies of self-organization processes in nanoporous alumina membranes by small-angle neutron scattering. // *Nanotechnology*. 2012. V.23. N.32.

41. Grigor'ev S.V., Grigor'eva N.A., Syromyatnikov A.V., Napol'skii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Eckerlebe H. Two-dimensional spatially ordered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems: Small-angle neutron scattering investigation. // *Jetp Letters*. 2007. V.85. N.9. P.449-453.

42. Napol'skii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum. // *Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V.115. N.48. P.23726-23731.

43. Wernick S., Pinner R., Sheasby P.G. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. ASM International. 1987.

44. Han C.Y., Willing G.A., Xiao Z.L., Wang H.H. Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching. // *Langmuir*. 2007. V.23. N.3. P.1564-1568.

45. Zhao X.W., Seo S.K., Lee U.J., Leez K.H. Controlled electrochemical dissolution of anodic aluminum oxide for preparation of open-through pore structures. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. V.154. N.10. P.C553-C557.

46. Brevnov D.A., Rao G.V.R., Lopez G.P., Atanassov P.B. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. // *Electrochimica Acta*. 2004. V.49. N.15. P.2487-2494.

47. Lillo M., Losic D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology. // *Journal of Membrane Science*. 2009. V.327. N.1-2. P.11-17.

48. Gong J., Butler W.H., Zangari G. Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: Control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter. // *Nanoscale*. 2010. V.2. N.5. P.778-785.

49. Xu T., Zangari G., Metzger R.M. Periodic holes with 10 nm diameter produced by grazing Ar<sup>+</sup> milling of the barrier layer in hexagonally ordered nanoporous alumina. // *Nano Letters*. 2002. V.2. N.1. P.37-41.

50. Liang J.Y., Chik H., Yin A.J., Xu J. Two-dimensional lateral superlattices of nanostructures: Nonlithographic formation by anodic membrane template. // *Journal of Applied Physics*. 2002. V.91. N.4. P.2544-2546.

51. Lira H.D.L., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes - Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2002. V.206. N.1-2. P.375-387.

52. Zaraska L., Sulka G.D., Szeremeta J., Jaskula M. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. // *Electrochimica Acta*. 2010. V.55. N.14. P.4377-4386.

53. Belwalkar A., Grasing E., Van Geertruyden W., Huang Z., Misiolek W.Z. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2008. V.319. N.1-2. P.192-198.

54. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical Modeling of Porous Oxide-Growth on Aluminum. // *Journal of Physics D-Applied Physics*. 1992. V.25. N.8. P.1258-1263.



55. Casanova F., Chiang C.E., Li C.P., Roshchin I.V., Ruminski A.M., Sailor M.J., Schuller I.K. Gas adsorption and capillary condensation in nanoporous alumina films. // *Nanotechnology*. 2008. V.19. N.31.

56. Casanova F., Chiang C.E., Li C.P., Roshchin I.V., Ruminski A.M., Sailor M.J., Schuller I.K. Effect of surface interactions on the hysteresis of capillary condensation in nanopores. // *Epl*. 2008. V.81. N.2.

57. Galca A.C., Kooij E.S., Wormeester H., Salm C., Leca V., Rector J.H., Poelsema B. Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide. // *Journal of Applied Physics*. 2003. V.94. N.7. P.4296-4305.

58. Kooij E.S., Wormeester H., Galca A.C., Poelsema B. Optical anisotropy and porosity of anodic aluminum oxide characterized by spectroscopic ellipsometry. // *Electrochemical and Solid State Letters*. 2003. V.6. N.11. P.B52-B54.

59. Delaet J., Vanhellefont J., Terryn H., Vereecken J. Characterization of Various Aluminum-Oxide Layers by Means of Spectroscopic Ellipsometry. // *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 1992. V.54. N.1. P.72-78.

60. Takahashi H., Nagayama M. Determination of Porosity of Anodic Oxide-Films on Aluminum by Pore-Filling Method. // *Corrosion Science*. 1978. V.18. N.10. P.911-&.

61. Vrublevsky I., Parkoun V., Schreckenbach J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. // *Applied Surface Science*. 2005. V.242. N.3-4. P.333-338.

62. Vrublevsky I., Parkoun V., Sokol V., Schreckenbach J. Analysis of chemical dissolution of the barrier layer of porous oxide on aluminum thin films using a re-anodizing technique. // *Applied Surface Science*. 2005. V.252. N.1. P.227-233.

63. Vrublevsky I., Parkoun V., Sokol V., Schreckenbach J. Study of chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique. // *Applied Surface Science*. 2004. V.236. N.1-4. P.270-277.

64. Dekker A., Middelho A. Transport Numbers and Structure of Porous Anodic Films on Aluminum. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1970. V.117. N.4. P.440-&.
65. Ono S., Masuko N. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. // *Surface & Coatings Technology*. 2003. V.169. P.139-142.
66. Inada T., Uno N., Kato T., Iwamoto Y. Meso-porous alumina capillary tube as a support for high-temperature gas separation membranes by novel pulse sequential anodic oxidation technique. // *Journal of Materials Research*. 2005. V.20. N.1. P.114-120.
67. Ersching K., Dorico E., da Silva R.C., Zoldan V.C., Isoppo E.A., Viegas A.D.C., Pasa A.A. Surface and interface characterization of nanoporous alumina templates produced in oxalic acid and submitted to etching procedures. // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V.137. N.1. P.140-146.
68. Zaraska L., Sulka G.D., Jaskula M. Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011. V.15. N.11-12. P.2427-2436.
69. Losic D., Losic D. Preparation of Porous Anodic Alumina with Periodically Perforated Pores. // *Langmuir*. 2009. V.25. N.10. P.5426-5431.
70. Li J., Papadopoulos C., Xu J. Nanoelectronics - Growing Y-junction carbon nanotubes. // *Nature*. 1999. V.402. N.6759. P.253-254.
71. Papadopoulos C., Rakitin A., Li J., Vedeneev A.S., Xu J.M. Electronic transport in Y-junction carbon nanotubes. // *Physical Review Letters*. 2000. V.85. N.16. P.3476-3479.
72. Sui Y.C., Gonzalez-Leon J.A., Bermudez A., Saniger J.M. Synthesis of multi branched carbon nanotubes in porous anodic aluminum oxide template. // *Carbon*. 2001. V.39. N.11. P.1709-1715.
73. Gao T., Meng G., Zhang J., Sun S., Zhang L. Template synthesis of Y-junction metal nanowires. // *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2002. V.74. N.3. P.403-406.

74. Chen S.S., Ling Z.Y., Hu X., Li Y. Controlled growth of branched channels by a factor of  $1/\sqrt{n}$  anodizing voltage? // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V.19. N.32. P.5717-5719.

75. Santos A., Ferre-Borrull J., Pallares J., Marsal L.F. Hierarchical nanoporous anodic alumina templates by asymmetric two-step anodization. // *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*. 2011. V.208. N.3. P.668-674.

76. Su Z.X., Hahner G., Zhou W.Z. Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide. // *Journal of Materials Chemistry*. 2008. V.18. N.47. P.5787-5795.

77. Ho A.Y.Y., Gao H., Lam Y.C., Rodriguez I. Controlled fabrication of multitiered three-dimensional nanostructures in porous alumina. // *Advanced Functional Materials*. 2008. V.18. N.14. P.2057-2063.

78. Santos A., Montero-Moreno J.M., Bachmann J., Nielsch K., Formentin P., Ferre-Borrull J., Pallares J., Marsal L.F. Understanding Pore Rearrangement during Mild to Hard Transition in Bilayered Porous Anodic Alumina Membranes. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2011. V.3. N.6. P.1925-1932.

79. Motoyama M., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., Kikuchi S. Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. V.584. N.2. P.84-91.

80. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Chen S.F., Liu C.P., Tsirlina G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential. // *Electrochimica Acta*. 2011. V.56. N.5. P.2378-2384.

81. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels // *Nanotechnology*. 2012. V.22. N.33. P. 335601.

82. Zhou F., Al-Zenati A.K.M., Baron-Wiechec A., Curioni M., Garcia-Vergara S.J., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E. Volume Expansion Factor

and Growth Efficiency of Anodic Alumina Formed in Sulphuric Acid. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. V.158. N.6. P.C202-C214.

83. Shawaqfeh A.T., Baltus R.E. Growth kinetics and morphology of porous anodic alumina films formed using phosphoric acid. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. V.145. N.8. P.2699-2706.

84. Garcia-Vergara S.J., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E. Formation of porous anodic alumina at high current efficiency. // *Nanotechnology*. 2007. V.18. N.41.

85. Santos A., Formentin P., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F. Structural engineering of nanoporous anodic alumina funnels with high aspect ratio. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011. V.655. N.1. P.73-78.

86. Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I., Rzhetskii A.M., Paterson R. New and Modified Anodic Alumina Membranes .1. Thermotreatment of Anodic Alumina Membranes. // *Journal of Membrane Science*. 1995. V.98. N.1-2. P.131-142.

87. Sharma A.K., Bhojaraj H. Thermoanalytical Studies of Anodic Oxide Coatings on Aluminum. // *Plating and Surface Finishing*. 1989. V.76. N.2. P.59-61.

88. Melendres C.A., Van Gils S., Terryn H. Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminum. // *Electrochemistry Communications*. 2001. V.3. N.12. P.737-741.

89. Farnan I., Dupree R., Jeong Y., Thompson G.E., Wood G.C., Forty A.J. Structural Chemistry of Anodic Alumina. // *Thin Solid Films*. 1989. V.173. N.2. P.209-215.

90. Thibault S., Duchemin C. Optical Reflectance Method for Analyzing Anodic Films Formed on Aluminum. // *Corrosion*. 1979. V.35. N.11. P.532-533.

91. Le Coz F., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. // *Materials Characterization*. 2010. V.61. N.3. P.283-288.

92. Kirchner A., MacKenzie K.J.D., Brown I.W.M., Kemmitt T., Bowden M.E. Structural characterisation of heat-treated anodic alumina membranes

prepared using a simplified fabrication process. // *Journal of Membrane Science*. 2007. V.287. N.2. P.264-270.

93. Mata-Zamora M.E., Saniger J.M. Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. // *Revista Mexicana de Fisica*. 2005. V.51. N.5. P.502-509.

94. Le Coz F., Arurault L., Fontorbes S., Vilar V., Datas L., Winterton P. Chemical composition and structural changes of porous templates obtained by anodising aluminium in phosphoric acid electrolyte. // *Surface and Interface Analysis*. 2010. V.42. N.4. P.227-233.

95. Ono S., Masuko N. The Duplex Structure of Cell-Walls of Porous Anodic Films Formed on Aluminum. // *Corrosion Science*. 1992. V.33. N.3. P.503-&.

96. Ono S., Ichinose H., Masuko N. The High-Resolution Observation of Porous Anodic Films Formed on Aluminum in Phosphoric-Acid Solution. // *Corrosion Science*. 1992. V.33. N.6. P.841-850.

97. Thompson G.E., Furneaux R.C., Wood G.C., Richardson J.A., Goode J.S. Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum. // *Nature*. 1978. V.272. N.5652. P.433-435.

98. Winkler B.H., Baltus R.E. Modification of the surface characteristics of anodic alumina membranes using sol-gel precursor chemistry. // *Journal of Membrane Science*. 2003. V.226. N.1-2. P.75-84.

99. Chen W., Yuan J.H., Xia X.H. Characterization and manipulation of the electroosmotic flow in porous anodic alumina membranes. // *Analytical Chemistry*. 2005. V.77. N.24. P.8102-8108.

100. Chu S.Z., Wada K., Inoue S., Isogai M., Yasumori A. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization. // *Advanced Materials*. 2005. V.17. N.17. P.2115.

101. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. // *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. V.145. N.11. P.3735-3740.

102. Su Z.X., Hahner G., Zhou W.Z. Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide. // *Journal of Materials Chemistry*. 2008. V.18. N.47. P.5787-5795.

103. Choi Y.C., Bu S.D. Nanopore Domain Growth Behavior by Nanopore Changes Near Domain Boundaries in Porous Anodic Alumina. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V.11. N.2. P.1346-1349.

104. Li F.Y., Zhang L., Metzger R.M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. // *Chem.Mater.* 1998. V.10. N.9. P.2470-2480.

105. Sulka G.D., Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J.P. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid // *Journal of the Electrochemical Society*. 2002. V.149. N.7. P.D97-D103.

106. Choi J., Luo Y., Wehrspohn R.B., Hillebrand R., Schilling J., Gosele U. Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers // *Journal of Applied Physics*. 2003. V.94. N.8. P.4757-4762.

107. Tsao Y.C., Sondergaard T., Skovsen E., Gurevich L., Pedersen K., Pedersen T.G. Pore size dependence of diffuse light scattering from anodized aluminum solar cell backside reflectors // *Optics Express*. 2013. V.21. N.1. P.A84-A95.

108. Peng Lee K., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.435. P.52-61.

109. Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Khatko V., Llobet E., Correig X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application // *Electrochimica Acta*. 2006. V.52. N.4. P.1771-1780.

110. Schwanbeck H., Schmidt U. Preparation and characterisation of magnetic nanostructures using filtration membranes // *Electrochimica Acta*. 2000. V.45. N.27. P.4389-4398.

111. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A. Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide

Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. P.7819-7824.

112. Lo D., Budiman R.A. Fabrication and characterization of porous anodic alumina films from impure aluminum foils. // Journal of the Electrochemical Society. 2007. V.154. N.1. P.C60-C66.

113. Ng C.K.Y., Ngan A.H.W. Precise Control of Nanohoneycomb Ordering over Anodic Aluminum Oxide of Square Centimeter Areas. // Chem.Mater. 2011. V.23. N.23. P.5264-5268.

114. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. // Journal of Materials Chemistry. 2012. V.22. N.24. P.11922-11926.

115. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. // Surface Science Reports. 2003. V.48. P.53-229.

116. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. // М. 2000, с. 581.

117. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. // М. 1997, с. 65.

118. Cireş D.C., Meier U., Gambardella L.M. Deep big simple neural nets excel on handwritten digit recognition. // MIT Press Journal. 2010. V.22. N.12. P.3207-3220.

119. Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V., Kondrikov N.B., Gordienko P.S. Phase composition of coatings formed on titanium in borate electrolyte by microarc oxidation. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V.75. N.4. P.583-586.

120. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Shankar K., Grimes C.A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. V.90. P.2011–2075.

121. Su Z., Zhou W. Porous anodic metal oxides. PhD Dissertation School of Chemistry. // University of St. Andrews. 2010.

122. Yoo J.E., Lee K., Tighineanu A., Schmuki P. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube-stumps with memristive response. // *Electrochemistry Communications*. 2013. V.34. P.177–180.
123. Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworarluck A., Stevens R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. // *Materials Science and Engineering R*. 2013. V.74. N.12. P.377–406.
124. Mack J. M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of Titanium. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V.44. P.2100 –2102.
125. Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L. Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V.44. P.7463 –7465.
126. Macak J.M., Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes. // *Electrochimica Acta*. 2006. V.52. P.1258–1264.
127. Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J. M., Schmuki P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. // *Electrochemistry Communication*. 2005. V.7. P.505–509.
128. Maggie P., Karthik S., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O., Mor G. K., Latempa T. A., Fitzgerald A., Grimes C. A. Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 μm in length. // *J. of Phys. Chem.* 2006. V.110. P.16179-16184.
129. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals. // *Rep. Prog. Phys.* 1949. V.12. P.163-184.
130. Wanga M.-H., Hebert K.R. Metal and oxygen ion transport during Ionic conduction in amorphous anodic oxide films. // *Journal of The Electrochemical Society*. 1999. V.146. N.10. P.3741-3749.
131. Richter C., Schmuttenmaer C.A. Exciton-like trap states limit electron mobility in TiO<sub>2</sub> nanotubes. // *Nature Nanotechnology*. 2010. V.5. P.769-772.
132. Hattori M., Noda K., Nishi T. Investigation of electrical transport in anodized single TiO<sub>2</sub> nanotubes. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V.102. P.043105.



133. Pfeifer V., Erhart P., Li S. Energy band alignment between anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V.4. P.4182–4187.

134. Baram N., Ein-Eli Y. Electrochemical impedance spectroscopy of porous TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications. // J. Phys. Chem. C. 2010. V.114. P.9781–9790.

135. Jeong D.S., Schroeder H., Waser R. Impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films showing resistive switching. // Appl. Phys. Lett. 2006. V.89. P.082909.

136. Harrington S.P., Devine T.M. Analysis of electrodes displaying frequency dispersion in Mott-Schottky tests. // Journal of The Electrochemical Society. 2008. V.155. N.8. P.381-386.

137. Yang L. Resistive switching in TiO<sub>2</sub> thin films. // Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Information / Information Band. 2011. VII ed. 117 pages.

138. Ling Y., Ren F., Feng J. Reverse bias voltage dependent hydrogen sensing properties on Au-TiO<sub>2</sub> nanotubes Schottky barrier diodes. // International journal of hydrogen energy. 2016. V.41. P.7691-7698.

139. Stiller M., Barzola-Quiquia J., Lorite I. Transport properties of single TiO<sub>2</sub> nanotubes. Appl. Phys. Lett. 2013. V.103. P.173108.

140. Soukup R.J. Observations of negative resistance in Ti -TiO<sub>2</sub>-Au diodes. // J. of Appl. Phys. 1972. V.43. P.3431.

141. Strachan J.P., Yang J.J., Montoro L.A. Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristors. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V.4. P.467–473.

**Учебное издание**

Петухов Дмитрий Игоревич  
Валеев Ришат Галеевич  
Решетников Сергей Максимович

**Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства,  
синтез**

Учебное пособие

Отпечатано в авторской редакции  
с оригинал-макета заказчика

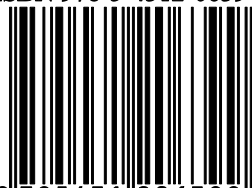
Подписано в печать                      Формат

Усл. печ. л.

Тираж 100 экз. Заказ №

Издательский центр «Удмуртский университет»  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1, корп 4

ISBN 978-5-4312-0639-9



9 785431 206399