

О морфологическом разнообразии анодного оксида алюминия

Технологическая гибкость, экономичность и простота формирования анодного оксида алюминия (АОА) обуславливают интерес к этому материалу и его всестороннее изучение и позволяют получать на его основе антикоррозийные покрытия, микро- и нанообъекты, а также использовать в качестве матрицы (шаблона) для структурирования других перспективных материалов и синтеза нанообъектов [1–3]. В настоящее время АОА уже достаточно широко изучен, что позволяет с высокой точностью регулировать его морфологические параметры, состав и толщину. Анализ литературных источников позволяет выделить два основных типа АОА, – это барьерный [4] и пористый АОА [5] (бар-АОА и пор-АОА соответственно).

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

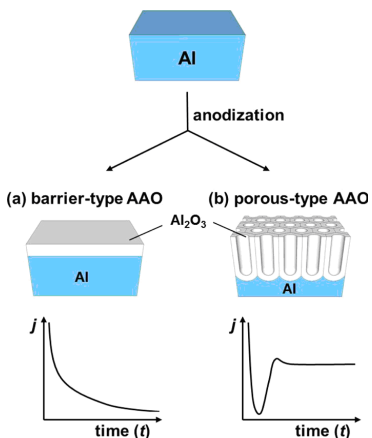


Рис. 1. Типы АОА, образованные барьерным (а) и пористым (б) анодированием, с соответствующими зависимостями плотности тока от времени $j = f(t)$ в ПСт режиме [6]

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

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

из перечисленных аспектов.

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

Рассмотрим формирование АОА, например, в ПСт режиме. Формирование бар- и пор-АОА будет отличаться т. н. кинетиками анодирования, т. е. временными зависимостями плотности тока, как представлено на рисунке 1. В случае образования бар-АОА в ПСт условиях ток I (плотность тока j) экспоненциально уменьшается со временем t . Соответственно, скорость роста барьерной пленки уменьшается почти экспоненциально, со временем, как показано на

рисунке 1, *a*, что накладывает ограничение на максимальную толщину пленки барьерного типа, а следовательно, и на ее применение. Экспериментально подтверждено [6], что толщина бар-АОА прямопропорциональна приложенному потенциалу U .

Обращает на себя внимание достаточно сложная кинетика пористого ПСт анодирования на начальных его этапах. С другой стороны, плотность тока j при достаточно продолжительном формировании пор-АОА в ПСт условиях остается практически постоянной благодаря неизменности толщины барьерного слоя на дне пор (рисунок 1, *b*).

В случае формирования бар-АОА в ГСт режиме, толщина бар-АОА увеличивается линейно со временем анодирования. Следует отметить, что потенциал анода U при этом также линейно увеличивается со временем, а напряженность электрического поле E в пленке остается практически постоянной в течение процесса анодирования. При временной неограниченности барьерного анодирования наступает момент, когда потенциал анодирования U достигает значения, при котором начинается локальное утолщение, растрескивание, образование пузырей или даже «горение» АОА, то есть ее полное или частичное разрушение, – происходит пробой, начинается искрение, что не только останавливает равномерный рост бар-АОА, но и ухудшает его диэлектрические свойства. Следует обратить внимание на то, что и при формировании пор-АОА пробой и «горение» могут происходить в условиях анодирования с высокой плотностью тока, но этот процесс не всегда имеет следствием ухудшение качества АОА, формируемого в таких экстремальных условиях [7–10].

В любом режиме процесс образования пор-АОА [11] происходит в несколько стадий, как показано на рисунке 2, которые однозначно коррелируют с кинетикой анодирования. На первом этапе происходит образование барьерного слоя АОА и хаотичное зарождение точек роста в местах поверхностных дефектов; часто такими дефектами являются, например, границы зерен поликристаллического алюминия. На этапе II происходит развитие точек роста пор и конкурентные процессы между ними. Третий этап характеризуется четко образованной ячеисто-пористой структурой со строго предопределенным внешними условиями количеством,

размером пор и ячеек АОА. Четвертый и последний этап характеризуется равномерным увеличением глубины пор без каких-либо существенных изменений остальных морфологических размеров АОА. Толщина пор-АОА линейно зависит от общего количества заряда (при ГСт анодировании – от времени анодирования t), участвующего в осуществлении электрохимической реакции анодного оксидирования. Это описание несколько идеализировано, поскольку на практике невозможно вырастить пор-АОА сколь угодно большой толщины, но подробное рассмотрение этого факта и его причин выходит за рамки данной работы.

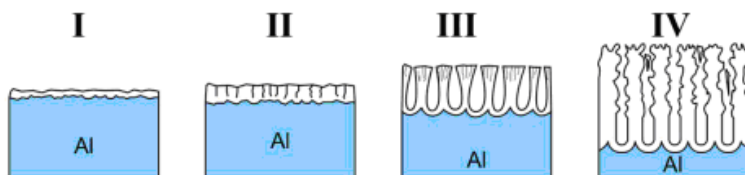


Рис. 2. Стадии формирования пористого анодного оксида алюминия:
 I – оксидирование поверхности алюминия, II – развитие точек роста пор,
 III – зарождение и развитие пор, IV – активный этап роста пор [11]

В работах [12–14] показано, что морфология пор-АОА определяется химической природой электролита и анодным потенциалом. Сплошные пленки бар-АОА образуются в нейтральных электролитах, значение pH которых составляет 5-7, например, в растворах борной кислоты и солей: бораты, оксалаты, цитраты, фосфаты, вольфраматы и т. д., где не происходит самолокализации процессов растворения АОА. Классические представления объясняли это полным отсутствием процессов растворения [15–17], но более новые исследования показали, что в классических «барьерных» электролитах (напр., растворы борной или лимонной кислот) происходит существенное растворение алюминия в процессе анодирования [18–20], а в некоторых из них (напр., водный раствор лимонной кислоты) в определенных условиях образуется полноценный пор-АОА [21]. Широко известно, что пор-АОА образуется в водных растворах неорганических – серной, ортофосфорной, хромовой и органических кислот – сульфосалициловой, щавелевой, малоновой, винной, яблочной,

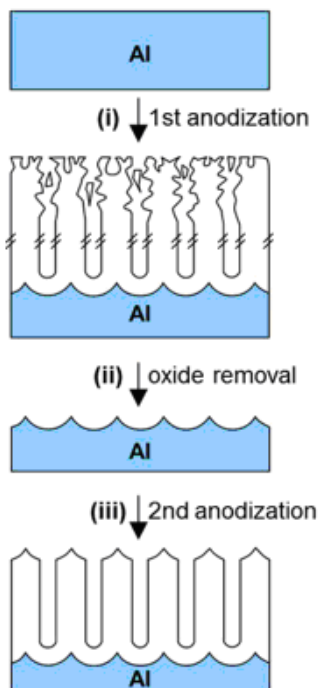


Рис. 3. Этапы формирования пор-АОА «двухстадийным анодированием» [31]

лимонной (высокой концентрации) и т. д., где процессы окисления и растворения АОА происходят сбалансированно и самоорганизованно. Ранние модели [22–24], описывающие формирование анодного оксида, отталкивались от процесса роста и развития бар-АОА. Авторы утверждали, что после образования бар-АОА, спустя некоторое, достаточно продолжительное время, следует возникновение и развитие пор.

Масштабные исследования начальных стадий анодирования, предпринятые Сургановым с сотрудниками [25–30], показали, что при пористом анодировании происходит весьма интенсивное растворение алюминия и зарождение пор в самые начальные моменты осуществления анодного процесса, буквально в первые секунды после его начала, что противоречило более ранним моделям [14–16, 21–23] и дополнило представления о механизмах формирования АОА.

Глубокое и разностороннее изучение процессов формирования АОА позволило разработать различные методы модификации морфологии АОА и его структурирования. Например, в работе [31] было установлено, что нижняя часть пористых пленок АОА, полученных анодированием алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В, имеет повышенную упорядоченность пор в результате постепенной перегруппировки, по мере роста толщины пор-АОА, изначально неупорядоченных пор. В результате чего был разработан так называемый процесс «двухстадийного анодирования», с помощью которого можно получить пор-АОА с высокоупорядоченным расположением однородных нанопор, как

показано на рисунке 3. Кроме того, в работе [32] Соловей предложил в двухстадийное анодирование ввести этап искусственного создания барьерного слоя плотным оксидированием, что, как выяснилось, еще более значительно повышает упорядоченность и организацию пор-АОА [33].

Особые усилия, направленные на изучение оптимальных условий для упорядочения пор, в основном с серной [13], щавелевой [34] или фосфорной кислотами [35], показали, что самоорганизованный рост упорядоченных пор происходит в относительно узком диапазоне условий анодирования, известном как «режим самоупорядочения» (рисунок 4). В работе [36] это наблюдение было вновь экспериментально подтверждено и теоретически обосновано.

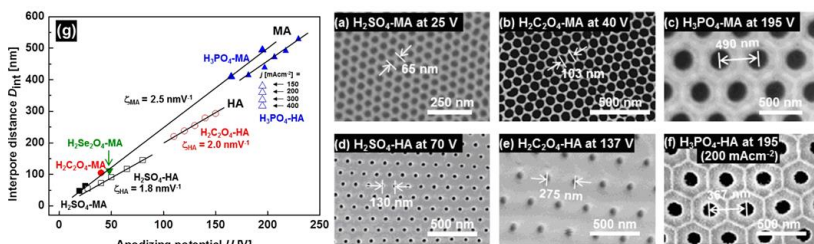


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов пор-АОА, сформированных при использовании соответствующих электролитов и зависимость межпорового расстояния от потенциала анодирования для данных электролитов [35]

В последнее время стали выделять два типа анодирования: нормальное (НА), без применения экстремальных условий, и экстремальное анодирование (ЭА), при котором устанавливаются экстремально высокие плотности анодного тока или потенциалы. В случае НА, существуют оптимальные потенциалы анодирования U для максимального упорядочения пор, которые представлены в таблице 1 и описаны в работе [11].

ЭА приобрело популярность благодаря исследованиям, представленным в работе [37], где потенциал пробоя $U_B = 27 \text{ В}$ в системе анодирования на основе серной кислоты был увеличен до 70 В путем обеднения электролита после длительного анодирования, т. е. предварительного электролиза. Благодаря высокому потенциалу

аноодирования U плотность тока j значительно возросла и, таким образом, привела к более быстрому росту пленки пор-АОА. Таким образом был разработан метод формирования пор-АОА со следующими морфологическими параметрами: $D_{int} = 90\text{--}130$ нм при анодном потенциале $40\text{--}70$ В и плотности тока $160\text{--}200$ мА/см² при $0,1\text{--}10$ °С. Однако пор-АОА, образованный в результате ЭА в описанном электролите, демонстрирует низкую механическую стабильность, что значительно ограничивает его практическое применение в качестве, например, шаблонов для нанотехнологий или защитных покрытий. Сформированный ЭА пор-АОА демонстрировал настолько слабую прочность между оксидными ячейками, что отдельную оксидную ячейку можно было легко отделить при приложении слабого внешнего напряжения, как видно из рисунка 5.

Таблица 1

Оптимальные потенциалы аноодирования U для НА

№	Название кислоты и ее концентрация	Потенциал аноодирования U , В	D_{int} , нм
1	Серная кислота (0.3 М H ₂ SO ₄)	25	65
2	Щавелевая кислота (0.3 М H ₂ C ₂ O ₄)	40	103
3	Селеновая кислота (0.3 М H ₂ SeO ₄)	48	112
4	Фосфорная кислота (0.3 М H ₃ PO ₄)	195	500

В работах [7, 9, 10] упоминается, а в [8] довольно подробно рассматривается ЭА в водных растворах малооновой и ортофосфорной кислот соответственно в условиях самолокализации анодного тока. Такой феномен, возникающий при превышении плотностью анодного тока некоего критического значения, авторы назвали «горящей точкой». Во-первых, в обоих случаях следует отметить отсутствие снижения механической прочности АОА, полученных при экстремально высоких плотностях тока. Во-вторых, для АОА, сформированного в режиме «горящей точки» при аноодировании в растворе ортофосфорной кислоты, в числе прочих морфологических особенностей, был обнаружен наклон пор (рисунок 6), при этом для оксида, полученного в малоновокислотном электролите столь существенные особенности морфологии замечены не были [10].

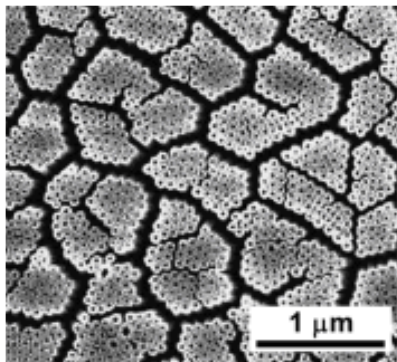


Рис. 5. СЭМ-изображение, показывающее пор-АОА, сформированный в режиме ЭА [37]

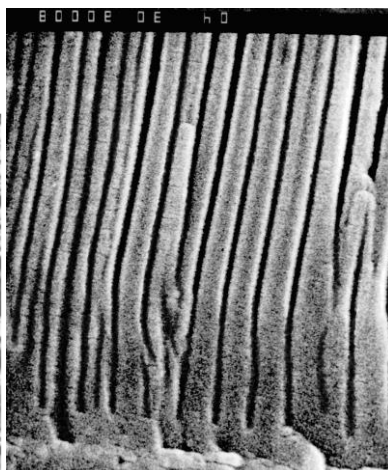


Рис. 6. СЭМ-изображение, показывающее поперечный срез пор-АОА, сформированного при ЭА (в режиме «горящей точки») в растворе ортофосфорной кислоты [8]

В последние годы активно стало развиваться импульсное анодирование (ИА) [38]. ИА можно охарактеризовать как комбинацию НА и ЭА, при которой возможно получать пор-АОА с особенной периодической морфологией. В процессе НА низкий потенциал $U_{\text{НА}}$ и высокий потенциал $U_{\text{ЭА}}$ периодически меняются в процессе роста пор АОА (рисунок 7). В работе [38] были сформированы образцы пор-АОА с периодически модулируемыми диаметрами нанопор вдоль их осей (рисунок 8, *a, b*). Представленный подход нашел широкое применение для формирования фотонных кристаллов [39], и структурирования других материалов.

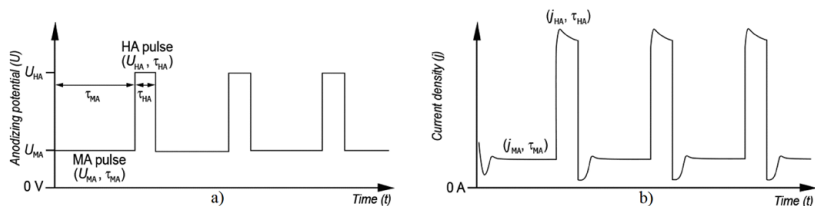


Рис. 7. Зависимости (а) $U = f(t)$ и (б) $j = f(t)$ при импульсном анодировании [38]

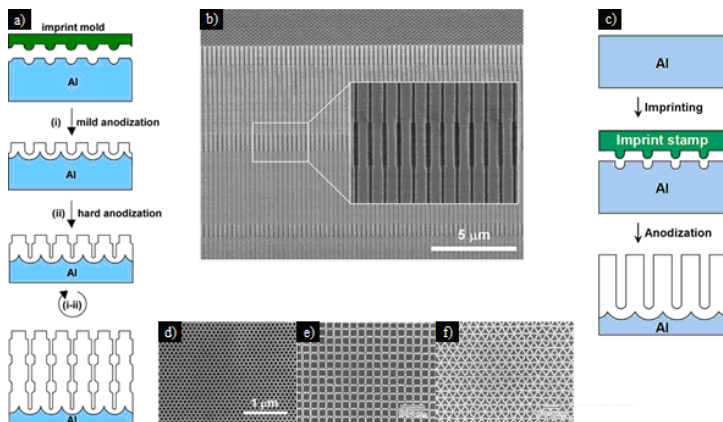


Рис. 8. Схема (а) и СЭМ-изображение (б) пор-АОА, полученного способом ИА [38], (с) схема подготовки пор-АОА методом структурирования поверхности, СЭМ-изображения полученных образцов при помощи «круглого» (d), «треугольного» (е) и «квадратного» (f) шаблонов [42]

В работе [40] представлены результаты повышения упорядоченности и самоорганизации пор-АОА путем регулирования механического напряжения на границе раздела металл – оксид. Для этого использовали смесь водных растворов 0.3 М серной кислоты и 0.3 М щавелевой кислоты (1:1). В результате изменялась плотность пор-АОА, что позволило получить самоупорядоченный пор-АОА с диаметром оксидной ячейки $D_{int} = 73$ нм при анодном потенциале $U = 37$ В. В работе [41] показано НА на основе ортофосфорной кислоты с использованием оксалата алюминия в качестве добавки для подавления разрушения пор-АОА во время анодирования при повышенных потенциалах и температуре. Такой подход позволил

размер оксидной ячейки D_{int} пор-АОА настраивать в диапазоне от 410 до 530 нм, прикладывая анодные потенциалы от 180 до 230 В.

В работе [42] было впервые сообщено о создании пленок с идеально упорядоченными порами АОА при довольно большой площади (1 мм^2). Процесс создания включает в себя предварительное структурирование поверхности алюминия путем механической передачи рисунка штампа повышенной твердости, выполненного из SiC, на поверхность алюминия непосредственно перед процессом анодирования. Это позволило создать поверхностные дефекты – точки, необходимые для начала зарождения и развития пор на заданном расстоянии друг от друга. Такой подход позволяет менять не только периодичность пор, но также их форму и упаковку, например, создавать не только круглые и овальные поры, но также поры с квадратными и треугольными отверстиями, как показано на рисунке 8, *c-f*.

В работе [43] благодаря структурной инженерии пористого АОА, а также путем объединения НА и ЭА был разработан новый процесс анодирования, называемый циклическим анодированием (ЦА). В данном способе анодирования использовалось циклически изменяющееся значение тока, как показано на рисунке 9, *a*, с различными циклическими параметрами (то есть периодом, амплитудой и профилем) во время анодирования алюминия для достижения структурных модуляций в пор-АОА (рисунке 9, *b*). Получаемые пор-АОА обладает вертикально-направленными порами с диаметром, модулированным вдоль их оси.

Еще одним из методов получения нового морфологического разнообразия АОА можно отметить низкотемпературное анодирование (НТА) [44]. Для данного метода основным компонентом раствора электролита являлся этанол. Этанол был выбран из-за низкой температуры замерзания (минус $114,3 \text{ }^\circ\text{C}$), а также слабой кислотности (значительно слабее H_2O), что не позволяет данному составу реагировать с алюминием во время анодирования. Концентрация составляла $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$, а температура электролита перед началом анодирования составляла минус $10 \text{ }^\circ\text{C}$, что является достаточно низкой температурой для стабильного анодирования при высоком потенциале. Было обнаружено, что добавление этанола не только понизило

температуру замерзания электролита, а также сыграло важную роль в охлаждении пленок при их формировании. Во время анодирования большое количество тепла выделялось на границе раздела Al – Al₂O₃ [45]. С помощью перемешивания, достигался эффект испарения этанола со дна пор, что создавало эффект теплоотвода и позволяло поддерживать относительно низкое значение температуры пленки в процессе анодирования. Таким образом, этанол в составе электролита используется в качестве охлаждающей жидкости. Также в источнике [44] указывается, что данный состав электролита позволяет проводить процесс анодирования при высоких плотностях токов, достигающих значений вплоть до 400 мА/см². При использовании данного способа анодирования возможно получить массивы высокоупорядоченного пор-АОА с размерами пор, практически достигающими размера самой ячейки (рисунок 10).

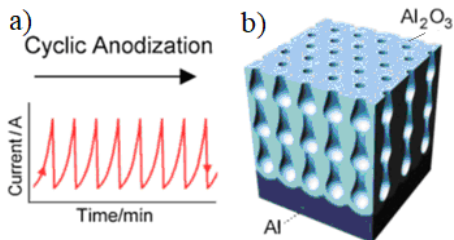


Рис. 9. Кинетическая зависимость (а) и схематическое изображение анодного оксида алюминия (б), сформированного методом ЦА [43]

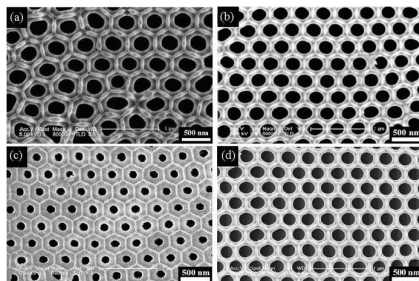


Рис. 10. СЭМ-изображения пленок пор-АОА, сформированных при 195 В: (а) 0.1 М Н₃РО₄, 3.0 мА/см², 0.1 °С, 6 ч; (б) 0.25 М Н₃РО₄, 150 мА/см², -5 °С, 10 мин; (с) 0.3 М Н₃РО₄, 200 мА/см², -5 °С, 10 мин; (д) 0.5 М Н₃РО₄, 300 мА/см², -10 °С, 10 мин [44]

Таким образом, в ходе работы было установлено, что методом оксидирования алюминия можно сформировать два типа АОА: бар-АОА и пор-АОА. Данные оксидные пленки получаются с использованием различных режимов анодирования, таких как, потенциостатический, либо, гальваностатических, что напрямую влияет на результат получаемой наноструктуры. Для управления морфологией пор-АОА используются различные растворы кислот, например, такие как щавелевая, серная, лимонная и др., которые влияют на максимальный потенциал анодирования и, следовательно, на его морфологическое разнообразие. Существует значительное число комбинаций режимов и кислот, некоторые из них перечислены в данной работе, которые позволяют достигать значительного морфологического разнообразия АОА. Можно выделить две основные группы – нормальное анодирование и экстремальное анодирование, а также их комбинацию. К нормальному анодированию относится такая подгруппа, как двух- и трехстадийное анодирование. К экстремальным, в свою очередь, относятся импульсное и циклическое. Также отдельно следует отметить способ предварительной подготовки алюминия с помощью штампа, непосредственно, перед самим анодированием и низкотемпературное анодирование, как методы расширения морфологического разнообразия АОА. Таким образом, данный краткий обзор позволит исследователям расширить инструментарию в инженерии АОА, что может помочь в создании принципиально новых нано- и микроструктур.

Список литературы

1. Kovtukhova, N. I. Templated Surface Sol-Gel Synthesis of SiO₂ Nanotubes and SiO₂ Insulated Metal Nanowires / N. I. Kovtukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, № 10. – P. 780–785.
2. Mozalev, A. Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta–Al Bilayers / A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151, № 11. – P. 257–268.
3. Pligovka, A. Niobium oxide nanocolumns formed via anodic alumina with modulated pore diameters / A. Pligovka, A. Zakhlebayeva,

- A. Lazavenka // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 987. – P. 012006 (5 pages).
4. Takahashi, H. Effects of Electrolyte Anions on The Formation of Barrier Type Oxide Films on Aluminum / H. Takahashi, Y. Saito, M. J. Nagayama. – *Journal of The Metal Finishing Society of Japan*. – 1982. – V. 33, Iss. 5. – P. 225–231.
 5. Nishinaga, O. Rapid Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina with 10-/sub-10nm-scale Nanostructures by Selenic Acid Anodizing / O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki. – *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – Article number: 2748 (6 pages).
 6. Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications / ed.: D. Losic, A. Santos. – Switzerland: Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – 371 p.
 7. Головатая, С. В. Скорость электрохимического анодирования алюминия и объемный рост анодного оксида в водном растворе малоновой кислоты / С. В. Головатая, А. М. Мозалев, А. А. Позняк // *Изв. Белорус. инженер. акад.* – 2005. – № 1(19)/5. – С. 49–52.
 8. Мозалев, А. М. Формирование пористых оксидных пленок в условиях самолокализации ионного тока при гальваностатическом анодировании алюминия в растворах фосфорной кислоты / А. М. Мозалев, И. И. Мозалева, А. А. Позняк // *Докл. БГУИР*. – 2006. – № 2 (14). – С. 127–133.
 9. Головатая, С. В. Особенности получения диэлектрика на основе анодного оксида алюминия в растворе малоновой кислоты / С. В. Головатая, А. М. Мозалев, А. А. Позняк // *СВЧ-техника и коммуникационные технологии: материалы 16-й Междунар. Крымск. конф., Севастополь, Украина, 11–15 сент. 2006 г.: в 2 т.* – М. [и др.], 2006. – Т. 2. – С. 606–607.
 10. Knörrschild, G. Effect of the anodization conditions on the growth and volume expansion of porous alumina films in malonic acid electrolyte / G. Knörrschild, A.A. Poznyak, A.G. Karoza, A. Mozalev // *Surface and Coatings Technology*. – 2015 – V. 275, – P. 17–25.
 11. Lee, W. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures / W. Lee, S.-J. Park. – *Chem. Reviews*. – 2014. – V. 114, Iss. 15. – P. 7487–7556.
 12. Diggle, J. Anodic Oxide Films on Aluminium / J. Diggle, T. Downie, C. Goulding // *Chem. Reviews*. – 1969. – V. 69, № 3. – P. 365–405.

13. Keller, F. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum / F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson. – Journal of the Electrochemical Society. 1953. – V. 100, № 9. – P. 411–419.
14. Despic, A. R. A Note on the Effect of the Electrolyte on the Type of Growth of Anodic Oxide on Aluminium / A. R. Despic. – Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1985. – V. 191, Iss. 2. – P. 417–423.
15. Шрейдер, А. В. Оксидирование алюминия и его сплавов / А. В. Шрейдер. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 198 с.
16. Young, L. Anodic Oxide Films / L. Young. – London, New York: Academic Press, 1961. – 377 p.
17. Голубев, А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов / А. И. Голубев. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 221 с.
18. Сурганов, В. Ф. Растворение анодного оксида на начальной стадии процесса анодирования алюминия в водных растворах органических кислот / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк, Г. Г. Горох // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 12. – С. 2670–2673.
19. Сурганов, В. Ф. Растворение алюминия на начальной стадии анодирования в лимоннокислом электролите / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 3. – С. 683–685.
20. Сурганов, В. Ф. Растворение алюминия на начальной стадии анодирования в растворе борной кислоты / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, вып. 3. – С. 424–426.
21. Сурганов, В. Ф. Формирование ячеистой структуры анодного оксида при анодировании пленок алюминия в лимоннокислом электролите / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 110–113.
22. Güntherschulze, A. Die Bewegung der Ionengitter von Isolateren bei extremen elektrischen Felstärken / A. Güntherschulze, H. Betz. // Z. Phys. – 1934. – V. 92. – P. 367–374.
23. Verwey, E. J. W. Electrolytic Conduction of a Solid Insulator at High Fields the Formation of the Anodic Oxide Film on Aluminum / E. J. W. Verwey // Physica. – 1935. – V. 2. – P. 1059–1063.
24. Mott, N. F. The Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals. III / N. F. Mott // Trans. Faraday Soc. – 1947. – V. 43. – P. 429–434.
25. Сурганов, В. Ф. Исследование структуры и морфологии поверх-

- ности анодных оксидных пленок алюминия / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // 7-я Чехословацкая конф. по электронике и вакуумной физике: материалы конф., Братислава, ЧССР, 3–6 сент. 1985 г. / Словацкая Акад. наук, Электрофизич. исслед. центр, Ин-т электро-техники. – Братислава, 1985. – Ч. 2. – С. 645–648.
26. Сурганов, В. Ф. О растворении поверхности анодных оксидных пленок в процессе анодирования алюминия / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 1. – С. 156–158.
27. Горох, Г. Г. Влияние условий формирования на микроструктуру анодных оксидных пленок / Г. Г. Горох // Теория и практика анодного окисления алюминия (Анод-88): тез. докл. Респ. науч.-техн. семинара, Казань, апр. 1988 г. – Казань, 1988. – С. 31–32.
28. Изучение начальных стадий анодирования алюминия в малоновоксислом электролите с применением метода атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох, А. А. Позняк, А. М. Мозалев // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 9. – С. 2011–2014.
29. Сурганов, В. Ф. Кинетика растворения алюминия при электрохимическом анодировании в виннокислом электролите / В. Ф. Сурганов, А. А. Позняк // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2592–2594.
30. Сурганов, В. Ф. Образование ячеистой структуры анодного оксида при анодировании пленок алюминия в растворе ортофосфорной кислоты / В. Ф. Сурганов, Г. Г. Горох // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, вып. 8. – С. 1227–1230.
31. Diggle, J. Anodic Oxide Films on Aluminium / J. Diggle, T. Downie, C. Goulding // Chem. Reviews. – 1969. – V. 69, № 3. – P. 365–405.
32. Solovei, D. The growth of porous alumina films of the ordered surface morphologies by multi-step anodising process / D. Solovei, G. Gorokh, A. Mozalev // Nanostructures to Power Plants: 55-th Annual Meeting on the International Society of Electrochemistry: Book of Abstract II, Thessaloniki, Greece, September 19–24, 2004 / Greece Publishing ZITI. – Thessaloniki, 2004. – P. 1023.
33. Mozalev, A. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54, Iss. 3. – P. 935–945.
34. Kape, J. M. Unusual Anodizing Processes and their Practical Signifi-

- cance / J. M. Kape // *Electroplat. Met. Finish.* – 1961. – V. 14. – P. 407–415.
35. Furneaux, R. C. The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Anodically Oxidized Aluminium / R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A.P. Davidson // *Nature.* – 1989. – V. 337. – P. 147–149.
 36. Roslyakov, I. V. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina / I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, K. S. Napolskii // *Electrochimica Acta.* – 2017. – V. 241. – 362–369.
 37. Chu, S. Z. Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization / S. Z. Chu [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2006. – V. 153, Iss. 9 – P. B384–B391.
 38. Lee, W. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium / W. Lee [et. al] // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3, Iss. 4 – P. 234–239.
 39. Sadykov, A. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals / A. Sadykov [et. al] // *Electrochemistry Communications.* – 2019. – V. 100. – P. 104–107.
 40. Shingubara, S. Self-Organization of a Porous Alumina Nanohole Array Using a Sulfuric Oxalic Acid Mixture as Electrolyte / S. Shingubara [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7, Iss. 3. – P. E15–E17.
 41. Sun, Ch. Self-Ordered Anodic Alumina with Continuously Tunable Pore Intervals from 410 to 530 nm / Ch. Sun, J. Luo, L. Wu, J. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2, Iss. 5. – P. 1299–1302.
 42. Masuda, H. Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina / H. Masuda [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71, Iss. 19. – P. 2770–2772.
 43. Losic, D. Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization / D. Losic, M. Lillo, D. Losic Jr. // *Small.* – 2009. – V. 5, Iss. 12. – P. 1392–1397.
 44. Li, Y. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization / Y. Li, M. Zheng, L. Ma, W. Shen // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, Iss. 20. – P. 5101–5105.
 45. Kato, M. Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum / M. Kato, E. Uchida, T. J. Kudo // *Metal Finishing Society Japan.* – 1984. – V. 35. – P. 475–479.