



*На правах рукописи*

*Овеченко Дмитрий Сергеевич*

**ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОПОРИСТОГО  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЕГО АНОДНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНОМ  
ФОРМИРОВАНИИ В ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ВОДЕ  
И НЕКОТОРЫХ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Специальность 1.3.6 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Краснодар

2022

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»  
на кафедре оптоэлектроники физико-технического факультета

Научный руководитель: **Бойченко Александр Павлович,**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры оптоэлектроники  
Кубанского государственного университета

Официальные оппоненты: **Шеманин Валерий Геннадьевич,**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры технических дисциплин  
Новороссийского филиала Федерального  
государственного бюджетного образователь-  
ного учреждения высшего образования  
«Белгородский государственный технологи-  
ческий университет им. В.Г. Шухова»

**Богатин Александр Соломонович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры общей физики  
Южного федерального университета

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский  
центр Южный научный центр Российской  
академии наук», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «23» сентября 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного  
совета 24.2.320.03 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО  
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru/ru/science/dissertations>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, профессор,  
доктор физико-математических наук



М.В. Зарецкая

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Анодно-электролизный процесс формирования оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) ячеисто-нанопористой структуры является в настоящее время предметом всестороннего исследования, что связано с возможностью создания на его основе различных многофункциональных изделий и систем нано-, микро- и оптоэлектроники [1], а также его использования в биомедицинских приложениях [2] и химическом анализе ионов различных металлов [3, 4]. Как правило,  $Al_2O_3$  названной структуры формируется в водных растворах различных кислот или их солей, например серной, щавелевой или лимонной [1], а сопровождающее этот процесс явление электролюминесценции (ЭЛ) привлекают для контроля этапов зарождения, формирования и роста пор [5]. Однако вопрос о механизме явления, причинах генерации и природе центров люминесценции до сих пор остается дискуссионным и, как показывает библиографический анализ, наименее исследованным по сравнению с процессами анодирования алюминия (Al) в различных электролитах [1, 6]. Именно последнее обстоятельство многообразия используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов анодного окисления Al существенно осложняет интерпретацию и затрудняет сопоставление результатов исследований ЭЛ, так как в такой ситуации приходится учитывать многочисленные продукты электролиза растворенных в воде веществ, захватываемые образующимся  $Al_2O_3$  [7].

Исключить влияние электролитных добавок на формирование  $Al_2O_3$  и упростить интерпретацию результатов исследований этого процесса, как и сопровождающую его ЭЛ, оказывается возможным при анодировании металла в воде с минимальной концентрацией примесей, позволяющей ее относить к химически чистой. Это перекипяченная дистиллированная, бидистиллированная и деионизованная вода. Начиная с 1962 года о такой возможности анодирования сообщили авторы работы [8], продемонстрировав электролизное формирование оксидной пленки в деионизованной (обессоленной) воде на примере кремния *n*- и *p*-типов. Спустя более полувека подобные работы на анодах из Al были проведены группой исследователей [9], а в 2019 году при идентичных условиях анодирования на примере титана, вольфрама, индия, галлия, ниобия, тантала, кремния и Al нами была обнаружена их ЭЛ в потенциостатическом режиме при напряжении от 500 до 1200 V и показана возможность формирования  $Al_2O_3$  ячеисто-нанопористой структуры, аналогичной создаваемой классическим путем анодирования в различных электролитах. Однако с обнаружением явления генерации ЭЛ при новых условиях анодирования возник ряд нерешенных научных вопросов:

1 Является ли природа излучения идентичной ЭЛ, генерируемой при анодировании Al в водных растворах электролитов? Возможно ли при анодировании Al в воде и ее изотопных разновидностях получение ячеисто-нанопористой структуры  $Al_2O_3$ , не уступающей по своей организации образованной классическим путем в водно-электролитных системах?

2 Поскольку в химически чистой воде единственными участниками анодно-электролизного процесса остаются гидроксил-ионы, то будет ли возможной генерация ЭЛ при реализации названного процесса в «водоподобных» электролитах, то есть содержащих в молекулах гидроксильные группы (гидроксил-ионы), например, в спиртах?

3 Если основными участниками электрохимического преобразования Al, а также токопереноса и генерации ЭЛ являются гидроксильные группы, содержащие избы-

точный электрон, то возможен ли процесс электронного транспорта с генерацией излучения для групп не имеющих избыточных электронов, но выполняющих роль только их эффективных переносчиков?

На основе перечня нерешенных вопросов в настоящей работе была поставлена **цель**: провести комплексные исследования явления генерации электролюминесценции при различных условиях анодно-электролизного оксидирования алюминия в химически чистой воде разноизотопного состава водорода и некоторых неводных электролитах с высокоэффективными переносчиками электронов функциональных групп их молекул.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1 На примере дистиллированной воды (ДВ) удельной электропроводностью не более  $5 \cdot 10^{-4}$  S/m (согласно ГОСТ Р 58144-2018) и ее водород-изотопной разновидности – дейтериевой воде (ДТВ) выявить условия генерации ЭЛ при анодно-электролизном формировании пленки  $Al_2O_3$ . Определить ее оптимальную толщину при зажигании люминесценции, а также выяснить морфоструктурные особенности в ходе роста и формирования. В диапазоне спектра 400 – 700 nm провести спектроскопию ЭЛ растущего  $Al_2O_3$  за время анодирования 1700 s.

2 Выявить явление генерации ЭЛ в ходе роста и формирования пленки  $Al_2O_3$  в «водоподобных» электролитах на примере спиртов, как органических соединений, содержащих в молекулах гидроксильные группы (ГДГ). Выяснить влияние на перечисленные процессы углеводородных радикалов, их элементного состава, строения и молярной массы. В том же спектральном диапазоне 400 – 700 nm провести спектроскопию ЭЛ растущего  $Al_2O_3$  в спиртах.

3 Для чистого алюминия и предварительно оксидированного в ДВ выяснить возможность электронного переноса с генерацией ЭЛ за счет карбонильных (КНГ) и остатков карбоксильных групп (ККГ) в молекулах неводных электролитов на примере кетонов, дикетонов, лактамов и сложных эфиров. Провести спектроскопию ЭЛ  $Al_2O_3$  при ее возникновении в перечисленных электролитах.

4 На основе совокупности полученных экспериментальных результатов анодирования Al в ДВ установить основную причину генерации ЭЛ с помощью корреляционного анализа величин измеренных параметров и на основе результатов этого анализа разработать феноменологическую физико-математическую модель кинетики изменения выявленного параметра (параметров), определяющего возникновение и протекание люминесценции.

**Научная новизна** данной работы заключается в следующем:

1 При высоковольтном анодно-электролизном оксидировании Al в химически чистой ДВ (удельная электропроводность  $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  S/m согласно ГОСТ Р 58144-2018), его термо- и потенциостатическом режимах установлено, что на поверхности металла формируется  $Al_2O_3$  ячеисто-нанопористой структуры, идентичной образующейся в водных растворах электролитов (например, щавелевой, лимонной, фосфорной и др. кислотах и/или их солей). При этом диаметр пор может варьироваться от 40 до 170 nm. Аналогичная структура  $Al_2O_3$  создается в водород-изотопном аналоге ДВ – дейтериевой воде, но толщина оксидной пленки при тех же условиях и режимах анодирования оказывается в два раза больше таковой в ДВ, а диаметр пор – в 4,3 раза меньше. Кроме того, на поверхности оксида отмечаются отдельные поры диаметром до 1  $\mu$ m с оплавленными краями и застывшей на них каплевидной массой, что указывает на локальный нагрев поверхности  $Al_2O_3$ , близкой или равной температуре его плавления. Пор с аналогичными особенностями у оксида, сформированного в ДВ, не

обнаружено, как и различий в химическом составе  $Al_2O_3$ . Кондуктометрическим методом и УФ спектроскопией были выявлены небольшие, но достоверные отличия в удельной электропроводности и УФ-поглощении «отработанных» образцов воды по сравнению с их контрольными вариантами. Кинетика светимости генерируемой при анодировании ЭЛ имеет количественные различия между ДВ и ДТВ, а также для плотности протекающего через электролизную систему электрического тока. В гальваностатическом (ГС) режиме для трех фиксированных величин электрического тока: 1,0, 1,5 и 2,0 mA также формируется ячеисто-нанопористая структура  $Al_2O_3$  в ДВ, сопровождаясь генерацией ЭЛ, но с большим разбросом значений (более 50 %) времени ее зажигания и разгорания между однотипными повторностями экспериментов. В диапазоне времени потенциостатического анодирования Al в ДВ от 100 до 2000 s (при постоянной температуре  $298 \pm 0,5$  K и напряжении  $1200 \pm 3$  V) установлен линейный рост толщины оксидной пленки. При этом показано, что оптимальной для генерации ЭЛ оказывается толщина  $Al_2O_3$  порядка  $120 \pm 15$  nm, а наличие у оксида ячеисто-пористой структуры не является обязательным условием для возникновения люминесценции. В диапазоне длин волн ( $\lambda$ ) от 400 до 700 nm впервые зарегистрированы спектры ЭЛ  $Al_2O_3$ , формируемого в ДВ и ДТВ и показана идентичность таковых для  $Al_2O_3$  в низкоконцентрированных водных растворах электролитов. Спектры содержат несколько выделяющихся максимумов различной интенсивности. Для  $Al_2O_3$  в ДВ это  $440 \pm 2$ ,  $540 \pm 4$  и  $612 \pm 5$  nm. В случае ДТВ имеется лишь два хорошо выделяющихся максимума с длинами волн  $440 \pm 3$  и  $605 \pm 5$  nm, также различающиеся по интенсивности. Однако на завершающей стадии анодирования, к 1300 s происходит «покраснение» спектра и уменьшение интенсивности ЭЛ  $Al_2O_3$  в ДТВ. При этом между первым и третьим максимумами в  $460 \pm 5$  и  $635 \pm 3$  nm появляется второй с длиной волны  $552 \pm 4$  nm. Интенсивности всех трех максимумов оказываются более чем в 2 раза меньше этого параметра для спектра ЭЛ, зарегистрированного с 320 по 620 s анодирования. В соответствии с имеющимися литературными данными эти максимумы интерпретированы как результат электронных переходов в молекулярных радикалах, образующихся в ходе анодно-электролизного процесса и состоящих из атомов Al с атомами других химических элементов, такими как водород (H) (включая его дейтерий-содержащий аналог) и кислород (O): AlH, AlO,  $Al_2$  и AlH<sub>2</sub> (AlD и AlD<sub>2</sub>).

2 На примере спиртов, как «водоподобных» электролитов, содержащих гидроксильные группы (ГДГ), впервые продемонстрирована возможность высоковольтного оксидирования Al с образованием  $Al_2O_3$  различной морфоструктуры, отличной от формируемой в ДВ и ДТВ (при идентичных для последних условиях анодирования). Причем, ни одна из этих структур не имеет выраженной упорядоченности, что является дополнительным подтверждением ранее сделанному в случае воды выводу о обязательном наличии у  $Al_2O_3$  упорядоченной и/или ячеисто-нанопористой структуры для генерации ЭЛ, которая также была впервые зарегистрирована при анодировании металла в спиртах с различным строением и составом углеводородных радикалов (УГВР), а также количеством ГДГ в молекулах. В диапазоне длин волн 400 – 700 nm для ЭЛ  $Al_2O_3$ , формируемого в этиленгликоле (*Ethg*), диметилэтаноламине (*Dmea*) и изопентаноле (*Ipl*) впервые зарегистрированы спектры, максимум которых приходится на участок 600 – 650 nm с динамично меняющейся интенсивностью за весь период высоковольтного анодирования Al. Так же как и в воде, для спиртов обнаружено изменение УФ спектров поглощения вследствие накопления продуктов электролизного оксидирования металла.

3 В кетонах и родственных им соединениях (лактамах и дикетонах), а также сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот, как органических соединениях, содержащих КНГ и фрагменты ККГ впервые зарегистрирована ЭЛ как на предварительно оксидированном в ДВ Al-аноде, так и на чистом металле. При этом установлено, что в сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот анодирование чистого Al не приводит к генерации ЭЛ, но у содержащих в молекулах УГВР разветвленного строения и две ККГ возможно образование пленки  $Al_2O_3$ , тогда как у содержащих в молекулах радикалы циклического строения, этот процесс не обнаружен. Образующаяся в диэтилмалонате (*Dem*) и диэтилоксалате (*Deo*) оксидная пленка содержит примесь из атомов углерода, наибольшая концентрация которого выявлена у сформированной в последнем эфире. Впервые зарегистрированные спектры ЭЛ  $Al_2O_3$  в *Deo* и *Dem* представляют широкие полосы с четырьмя разноинтенсивными и различающимися по длинам волн максимумами, характерными для фрагментов ККГ их молекул и захваченным оксидной пленкой примесным соединениям углерода:  $460 \pm 4$  и  $440 \pm 5$  nm,  $505 \pm 8$  и  $530 \pm 5$  nm,  $545 \pm 6$  и  $585 \pm 5$  nm,  $608 \pm 8$  и  $625 \pm 10$  nm, соответственно. В отличие от эфиров, анодирование Al почти во всех исследованных кетонах (кроме ацетона и циклогексанона) завершается образованием наноструктурированной пленки  $Al_2O_3$ , сопровождаясь ЭЛ. Ее впервые зарегистрированные спектры в метилпирролидоне (*Mp*) и ацетилацетоне (*Acac*) имеют существенные различия, как по количеству, так и по длинам волн характерных максимумов:  $440 \pm 5$ ,  $500 \pm 5$  и  $547 \pm 7$  nm в первом соединении,  $450 \pm 5$  и  $604 \pm 7$  nm – во втором. Причем структура  $Al_2O_3$  из наиболее выраженной упорядоченности ячеек с нанопорами формируется при анодировании Al в *Acac*, а сопровождающая этот процесс ЭЛ имеет наибольшую светимость по сравнению с другими кетонами. Анодирование в кетонах предварительно оксидированного в воде Al приводит к существенному приросту (более чем в 2 раза) толщины исходного  $Al_2O_3$ , сопровождаясь генерацией ЭЛ. Ни в одном из использованных кетонов (включая их родственные соединения) и сложных эфиров не выявлено каких-либо достоверно значимых изменений их химического состава относительно исходного методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии.

4 С учетом геометрии электродной системы электролизно-люминесцентной ячейки, экспериментально установленных зависимостей роста толщины  $Al_2O_3$ , изменения ее пористости и структуры, а также удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости растущего оксида и примыкающей к нему ДВ, с помощью корреляционного подхода разработана феноменологическая физико-математическая модель динамики распределения напряженности электрических полей в каждом из этих веществ, как слоев, образующих систему двуслойного конденсатора из параллельно расположенных электродов цилиндрической формы. В результате моделирования показана большая степень взаимосвязи кинетики светимости ЭЛ с создаваемой в толщине растущего  $Al_2O_3$  напряженностью электрического поля. Оценка величины коэффициента корреляции между этими параметрами составила 79,54 %, а ее наибольшая величина в 98,26 % оказалась для напряженности поля, локально усиливаемого образующимися нанопорами оксида и способной достигать величины  $\sim 4 \cdot 10^8$  V/m, которой не только вполне достаточно для ионизационно-рекомбинационных процессов, ведущих к генерации светового излучения, но и для проявления известных для таких полей эффектов Ричардсона-Шоттки и Пула-Френкеля.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1 Явление генерации ЭЛ при высоковольтном оксидировании Al-анода в химически чистой, дистиллированной воде удельной электропроводностью не более

$5 \cdot 10^{-4}$  S/m и ее водород-изотопной разновидности – ДТВ при постоянной разности электрических потенциалов 1,2 kV, а также диапазоне токов 1 – 2 mA в ГС-режиме. При постоянстве указанного напряжения и температуры  $298 \pm 0,5$  K установление линейного роста  $Al_2O_3$  в интервале времени анодирования 100 – 2000 s и формировании у него ячеисто-нанопористой структуры с  $(800 \pm 180)$ -й секунды анодирования, а также утверждение о необязательном наличии такой структуры для генерации ЭЛ, начало которой происходит при оптимальной толщине оксидной пленки  $120 \pm 15$  nm, не имеющей какой-либо структурной организации. Доказательство роли гидроксильных групп в анодно-электролизном оксидировании Al и влияние их подвижности в молекулах на генерацию ЭЛ, что подтверждено на различных видах спиртов, как «водоподобных» электролитов, содержащих названные группы.

2 Методика спектроскопии и обработки нестационарных спектров ЭЛ в ходе анодно-электролизного процесса. Выявление в спектрах ЭЛ  $Al_2O_3$  трех разноинтенсивных максимумов с длинами волн  $440 \pm 2$ ,  $540 \pm 4$  и  $612 \pm 5$  nm, характерных для формирующегося оксида в ДВ и существенно не меняющих (в пределах 5 %) своего положения и интенсивности за весь период анодно-электролизного оксидирования в 1700 s. Принципиальное отличие от описанной ситуации для ЭЛ  $Al_2O_3$ , формируемой в ДТВ и заключающееся в том, что в ходе анодирования металла до 1300 s в спектре наблюдается лишь два хорошо выделяющихся максимума разной интенсивности с длинами волн  $440 \pm 3$  и  $605 \pm 5$  nm. После указанного времени до 1700 s включительно происходит уменьшение интенсивности и сдвиг максимумов в длинноволновую область с появлением между  $460 \pm 5$  и  $635 \pm 3$  nm третьего максимума с длиной волны  $552 \pm 4$  nm. В соответствии с имеющимися литературными данными зарегистрированные максимумы ЭЛ формируемого  $Al_2O_3$  в ДВ и ДТВ интерпретированы как результат электронных переходов в молекулярных радикалах, состоящих из атомов Al с атомами водорода (H) (включая его дейтерий-содержащий аналог) и кислорода (O): AlH, AlO,  $Al_2$  и  $AlH_2$  ( $AlD$  и  $AlD_2$ ). Установление в спектрах ЭЛ длинноволновых и динамично меняющих интенсивность максимумов на участке 600 – 650 nm при формировании  $Al_2O_3$  в этиленгликоле, диметилэтаноламине и изопентаноле и утверждение об идентичности механизма протекающего в них процесса электролизного оксидирования Al с преимущественным участием радикалов  $Al_2$  и  $AlH_2$  несмотря на различный элементный состав и количество ГДГ в молекулах перечисленных спиртов.

3 Возможность генерации ЭЛ  $Al_2O_3$  в неводных электролитах, содержащих в молекулах эффективные переносчики электронов, такие как карбонильные и остатки карбоксильных групп. Причем, этот процесс возможен как на чистом металле, так и на предварительно оксидированном в ДВ, что экспериментально подтверждено на кетонах и родственных им соединениях (лактамах и дикетонах), а также сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот. Наибольшая светимость ЭЛ наблюдается для предварительно оксидированного в ДВ металла в соединениях с карбонильными группами, завершающаяся образованием  $Al_2O_3$  ячеисто-нанопористой структуры без каких-либо достоверно выявляемых продуктов электролиза методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. Высоковольтное анодирование чистого Al в сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот не приводит к генерации ЭЛ, но для содержащих в молекулах УГВР разветвленного строения и остатки двух карбоксильных групп возможно образование пленки  $Al_2O_3$ , содержащей примесь из атомов углерода. Несмотря на существенные различия в строении и составе молекул карбонилсодержащих соединений, спектры ЭЛ  $Al_2O_3$  в метилпирролидоне и 4-этилпропиофеноне имеют

сходство в длинноволновой области, начиная с  $\lambda > 540$  nm, а в циклогексаноне и ацетилацетоне – в коротковолновой области с  $\lambda < 480$  nm.

4 Корреляционно-феноменологическая модель взаимосвязи кинетики ЭЛ растущего  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в дистиллированной воде и создаваемой на оксидной пленке напряженности электрического поля, способной достигать в порах или на элементах нанопористой структуры  $\sim 4 \cdot 10^8$  V/m, которого не только вполне достаточно для ионизационно-рекомбинационных процессов, ведущих к генерации светового излучения, но и для проявления в таких полях известных эффектов Ричардсона-Шоттки и Пула-Френкеля.

**Практическая значимость результатов работы** заключается в возможности их использования, прежде всего, при создании электролюминесцентных источников света, нанотехнологиях для контроля формирования оксид-барьерных наноструктур по их ЭЛ при электролизном оксидировании металлов, а также для возможности управления этим процессом с помощью сопровождающего его излучения. Кроме того, результаты диссертации применимы для оценки степени чистоты используемого электролита или входящих в него примесей, анализа и моделирования оптических и электрических процессов на границах раздела твердой и жидкой фаз на примере высокоомных электролитов при создании в них электрических полей высокой напряженности.

**Достоверность и обоснованность** полученных в диссертации результатов достигнута путем использования широко известных и распространенных методов оптической спектроскопии, электронной микроскопии, УФ, ИК и ЯМР спектроскопии, а также привлечения математических методов корреляционного анализа и физико-математического описания процессов, протекающих в системе многослойного конденсатора при наличии полей большой напряженности. Полученные при физико-математическом моделировании результаты динамики изменения локальной напряженности электрического поля элементами нанопористой структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют большую корреляцию (98,26 %) с кинетикой сопровождающей его формирование ЭЛ, а также согласуются с известными литературными данными.

**Личный вклад соискателя.** Настоящая работа выполнена на кафедре оптоэлектроники ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Автором диссертации осуществлено конструирование и сборка лабораторного комплекса, а также специализированного для него оборудования. С его помощью проведены все экспериментальные исследования, осуществлена обработка и анализ полученных результатов. Совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи диссертации, определены методы и подходы в их решении, а также дана интерпретация полученных результатов, которые опубликованы в соавторстве в открытой печати.

**Апробация работы.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90112 «Электролюминесценция на оксид-барьерных наноструктурах металлов, формируемых в химически чистой воде».

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях Всероссийского и Международного уровней: X Международная научно-практическая конференция «Приоритетные научные направления: от теории к практике» (Новосибирск, 2014); VI Международная научно-практическая конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2017); VIII Международная научно-практическая конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2019); Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы образования и науки» (Тамбов, 2019); Международная научно-практическая конференция «Вопросы образования и науки» (Тамбов, 2019); Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке» (Тамбов, 2019);



IX Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2020); Международная научно-практическая конференция «Наука, образование, общество» (Тамбов, 2020); 51st Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics (Портленд, 2020); Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT 2020 (Владивосток, 2020); Международная конференция «Физика.СПб/2020» (Санкт-Петербург, 2020); Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке» (Тамбов, 2020); X Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2021); Международная научно-практическая конференция «Наука, образование, общество» (Тамбов, 2021).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в **восемнадцати** работах, **две** из которых – в рецензируемых журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской федерации для опубликования результатов диссертационных исследований и **пять** статей в журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и систем цитирования (WoS и Scopus).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка использованной литературы из 136 наименований, включающего собственные публикации автора. Работа изложена на 130 страницах и содержит 34 рисунка и 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертационной работы обоснована актуальность темы, сформулирована цель и обозначены задачи исследований, показана научная новизна, практическое значение и выносимые на защиту основные положения, кратко описаны результаты, полученные в ходе работы.

В **первой главе** приведен библиографический обзор по теоретическим и экспериментальным исследованиям процессов генерации ЭЛ «вентильных» металлов и Al при их анодировании в водных и неводных растворах электролитов, а также анодированию в химически чистой воде. В **разделе 1.1** рассмотрены условия генерации излучения в видимом и УФ диапазонах спектра при электролизном оксидировании металлов. Отмечено большое многообразие используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов анодирования металлов и, несмотря на это, вопрос о механизме генерируемой в таких условиях ЭЛ, природе ее центров до сих пор остается дискуссионным. Показано, что именно перечисленные обстоятельства многовариантных условий исследования ЭЛ существенно осложняют интерпретацию и затрудняют сопоставление получаемых результатов, так как в такой ситуации приходится учитывать многочисленные продукты электролиза растворенных в воде веществ, захватываемые образующейся пленкой оксида. **Раздел 1.2** посвящен анодно-электролизному оксидированию металлов в химически чистой воде. Выявлено отсутствие каких-либо исследований ЭЛ оксидов металлов в химически чистой воде, включая вариации ее изотопного состава элементов.

**Вторая глава** посвящена экспериментальным исследованиям и моделированию физических процессы генерации ЭЛ  $Al_2O_3$  при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде. В **разделе 2.1** дается описание экспериментальных установок и методики регистрации ЭЛ, а также ее оптической спектроскопии. Все исследования проводились в потенциостатическом режиме анодирования металла при фиксированном напряжении  $1200 \pm 3$  V и температуре ДВ и ДТВ  $298,0 \pm 0,5$  K. Визу-

ализация структуры образовавшегося  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществлялась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с увеличением изображений от 10000 до 15000 раз. В **разделе 2.2** приведены результаты экспериментальной оценки зависимости роста толщины ( $d$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за время ( $t$ ) оксидирования металла. На их основе установлена линейная зависимость  $d(t)$ , подчиняющаяся математическому выражению:  $d(t)=2,055 \cdot 10^{-9} \cdot t$ , а также выявлена характерная толщина оксида порядка  $120 \pm 15$  nm, при которой достоверно регистрируется зажигание ЭЛ. Оксидная пленка данной толщины представляет собой сплошное, плотно прилегающее к металлу покрытие, не имеющее какой-либо четко выраженной организации структуры. По РЭМ-изображениям сформированного в ДВ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для него определены два других важных параметра – пористость ( $P$ ) и структурный коэффициент ( $\Psi$ ), связывающий геометрию пор с их взаимным расстоянием ( $L_p$ ) согласно модифицированному выражению из [10]:

$$\Psi = \frac{R_s^2 [1 - \cos(\arcsin(L_p \cdot (2R_s)^{-1}))]}{R_0^2 [1 - \cos(\arcsin(D \cdot (2R_0)^{-1}))]}, \quad (1)$$

где  $R_s$  – радиус сферического сегмента элементарной ячейки с порой диаметром  $D$ ;  $R_0$  – радиус сферического сегмента дна поры. На рисунке 1 представлены кинетические зависимости  $P(t)$  и  $\Psi(t)$ , на которых выделен пунктиром пока не установленный экспериментально (только предполагаемый) начальный диапазон их изменения.

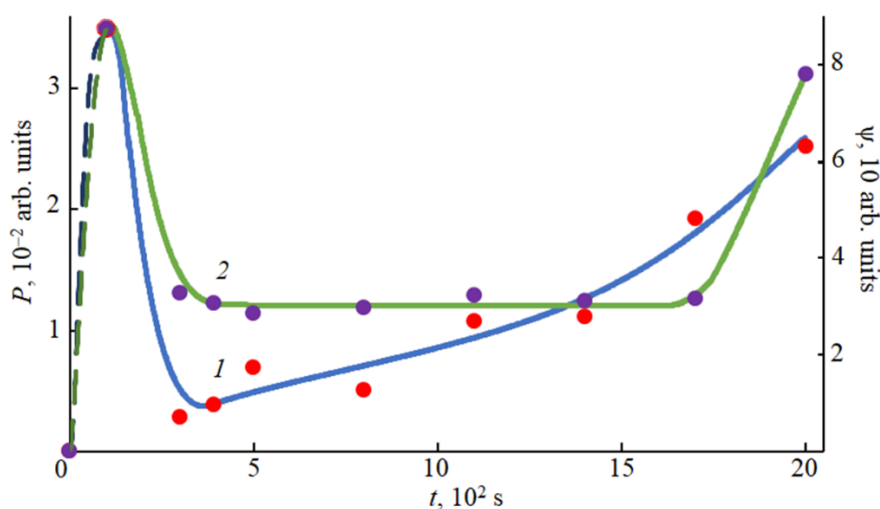


Рисунок 1 – Кинетика изменения пористости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и его структурного коэффициента (2) за 2000 s анодирования Al

В полученных зависимостях прослеживается явное сходство, что позволяет говорить о высокой степени корреляции  $P(t)$  и  $\Psi(t)$  друг с другом, составившей 82,42 %. Однако кинетика их изменения существенно отличается от линейной зависимости  $d(t)$ , указывая на то, что при линейном росте пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формирование ее нанопористой структуры не подчиняется такому закону.

В **разделе 2.3** приведены результаты оценки влияния изменение температуры воды и ее изотопного состава водорода на кинетику ЭЛ и структуру формируемого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Пример полученных в ДВ и ДТВ кинетических зависимостей плотности тока ( $J$ ) и светимости ЭЛ ( $I$ ) представлены на рисунках 2 и 3, а на рисунке 4 – РЭМ-изображения сформированного оксида в этих водах.

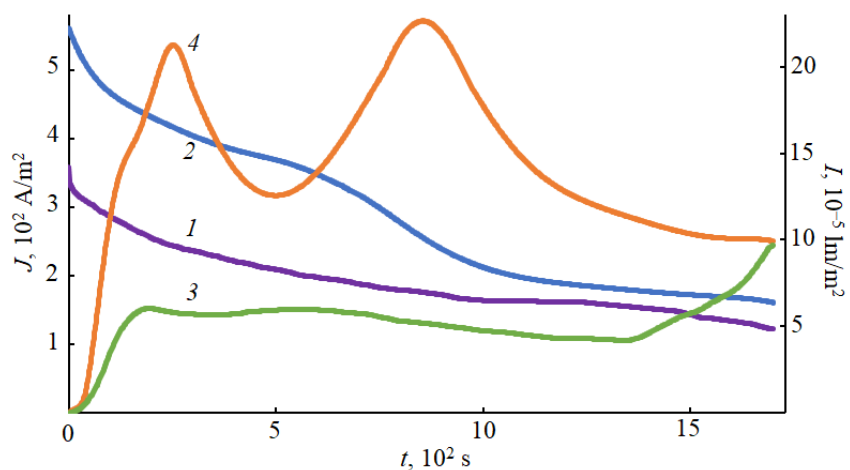


Рисунок 2 – Кинетические зависимости  $J(t)$  (1, 2) и  $I(t)$  (3, 4) при высоковольтном анодировании Al в ДВ за 1700 с: при  $T = 298$  К (1, 3), при  $\Delta T = 11 \pm 1$  К (2, 4)

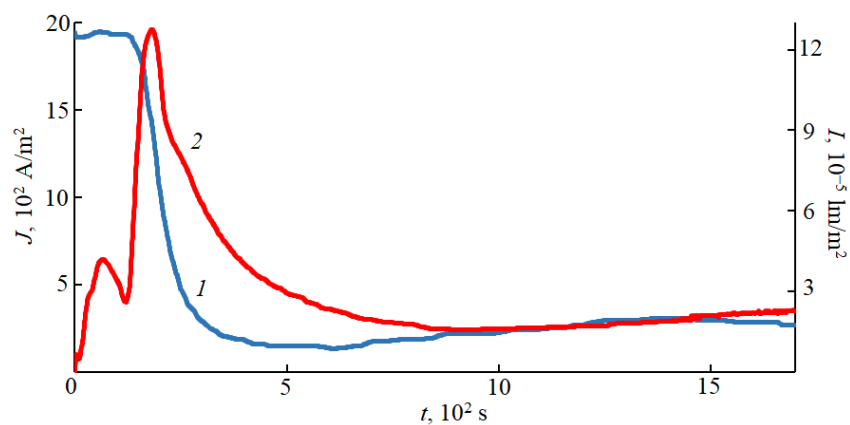


Рисунок 3 – Кинетические зависимости  $J(t)$  (1) и  $I(t)$  (2)  $Al_2O_3$ , формируемом в ДТВ при  $T = 298$  К за время анодирования 1700 с

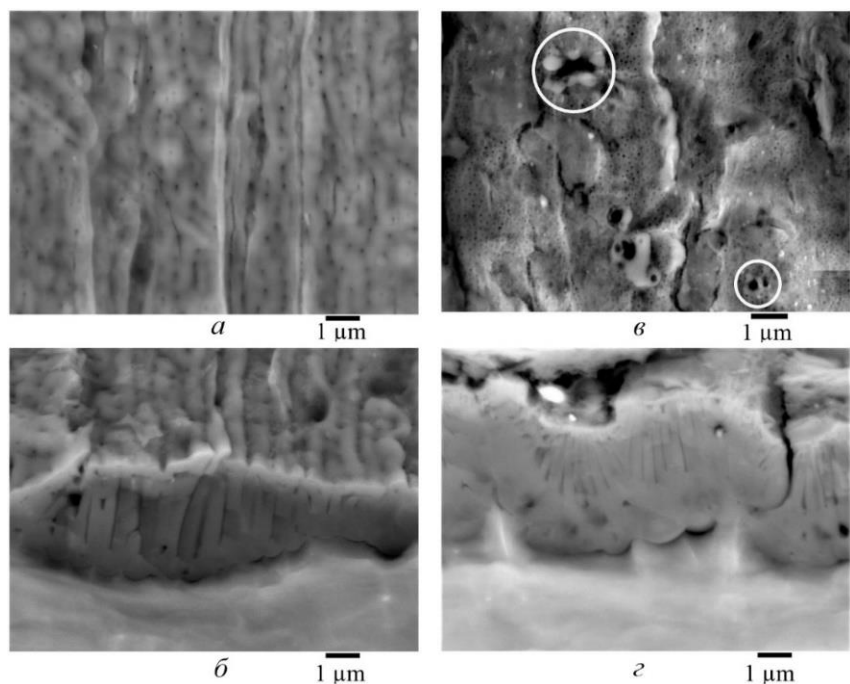


Рисунок 4 – РЭМ-изображения поверхности (а, в) и поперечного скола (б, з) анодного  $Al_2O_3$ , сформированного в ДВ (а, б) и ДТВ (в, з) за время 1700 с

Из рисунков 2 – 4 видно, что вызываемое протеканием тока через ДВ изменение температуры (джоулев нагрев), а также замена в ней протия на дейтерий оказывают существенное влияние, как на кинетику люминесценции, так и на структуру формируемого оксида. Причем, в последнем случае независимо от изотопных разновидностей воды возможно формирование  $Al_2O_3$  упорядоченной ячеисто-нанопористой структуры, идентичной формируемой в водных растворах электролитов. Вместе с тем процесс анодирования металла приводит к накоплению в воде продуктов электролиза, что, например, следует из данными ее УФ спектроскопии (рисунок 5). Однако по данным энергодисперсионного анализа различий в химическом составе  $Al_2O_3$ , сформированном в воде разноизотопного состава водорода, не выявлено.

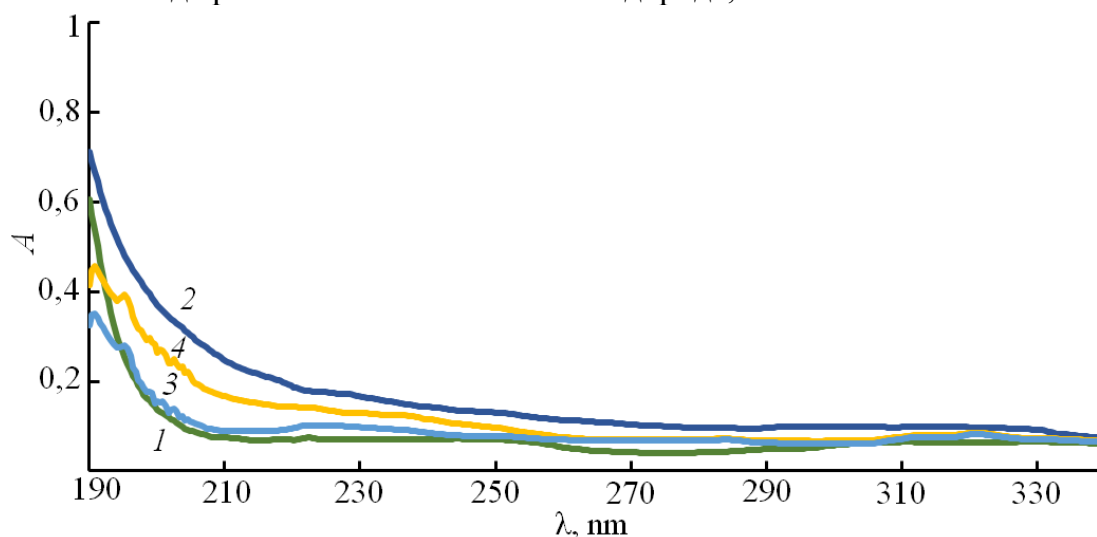


Рисунок 5 – УФ спектры поглощения ( $A$ ) ДВ: контрольной (1), после анодирования в течение 1700 s Al (2), ДТВ: контрольной (3), после анодирования в течение 1700 s Al (4)

В условиях реализации ГС-режима при постоянных плотностях тока  $J$  – 88, 130 и 164  $A/m^2$ , также регистрировалась ЭЛ. По ее кинетическим зависимостям определялись: время зажигания ( $t_z$ ) и время разгорания ( $t_R$ ) с соответствующими им светимостям ЭЛ ( $I_z$ ) и ( $I_R$ ). Кроме них оценивалась стационарная светимость люминесценции ( $I_c$ ). Анодирование металла велось при постоянной температуре  $293,0 \pm 0,5$  К. По его окончании осуществлялась РЭМ-визуализация поверхностной структуры образовавшегося  $Al_2O_3$  при увеличении изображений 10000 раз. По полученным изображениям оценивался диаметр ( $D$ ) открытых пор. Результаты оценки перечисленных параметров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений характеристик ЭЛ и оценки диаметра пор  $Al_2O_3$ , гальваностатически сформированного в ДВ

Параметр	Значение		
	$J, A/m^2$	$88,0 \pm 9,0$	$130,0 \pm 12,0$
$t_z, s$	141 – 184	57 – 140	58 – 250
$t_R, s$	163 – 192	80 – 103	65 – 84
$I_z, 10^{-6} lm/m^2$	$2,3 \pm 0,4$		
$I_R, 10^{-6} lm/m^2$	$14,5 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$
$I_c, 10^{-6} lm/m^2$	$8,0 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$
$D, nm$	65 – 370	50 – 170	50 – 140

Как из нее видно, временные параметры ЭЛ демонстрируют большой разброс значений между повторностями. Так, время зажигания люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при токе его формирования  $88 \text{ A/m}^2$  охватывает диапазон от 141 до 184 s, а  $t_R$  – от 163 до 192 s. С увеличением тока анодирования левая граница диапазонов  $t_z$  уменьшается до 57 – 58 s, то есть, зажигание ЭЛ начинается примерно через минуту после момента начала протекания тока. То же относится и ко времени разгорания люминесценции – при токах 130 и 164  $\text{A/m}^2$  оно уменьшается, а диапазон сужается. Аналогичная тенденция наблюдается и в порообразовании формируемого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С увеличением плотности тока от 88 до 164  $\text{A/m}^2$  левая и правая границы величин  $D$  также уменьшаются, а диапазон их значений при этом сужается. В отличие от временных параметров ЭЛ, разброс значений ее яркостных в среднем не превышал 2 %.

**Раздел 2.4** посвящен спектроскопии ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и влиянию на ее спектр изотопного состава воды. Для впервые зарегистрированного спектра ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне от 400 до 700 nm установлено преобладание коротковолновой составляющей с  $\lambda = 440 \pm 3 \text{ nm}$  и нестационарность, что следует из рисунка 6.

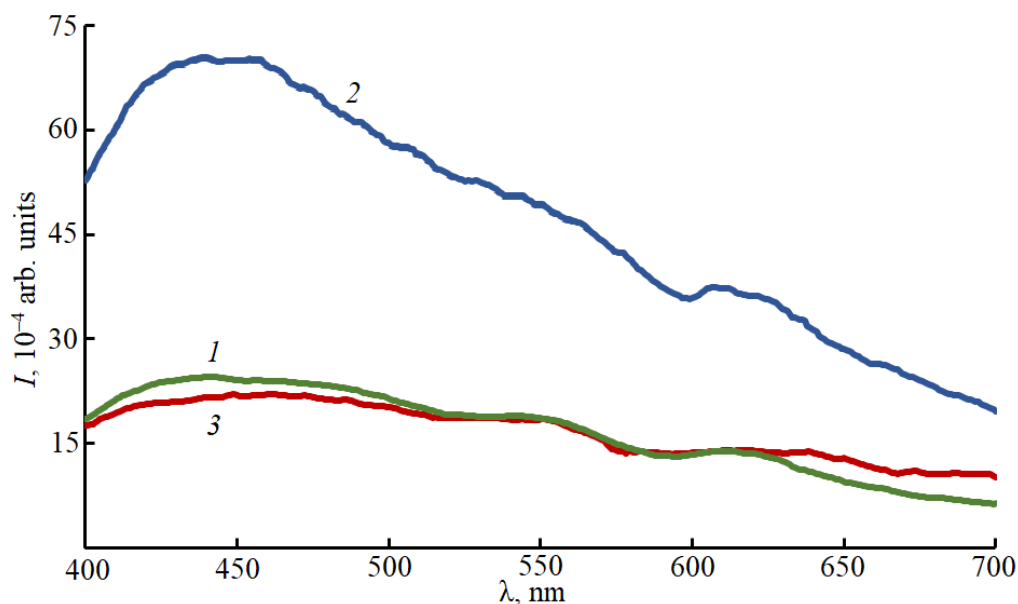


Рисунок 6 – Спектры ЭЛ анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные в ДВ (1) и ДТВ (2, 3) при анодировании Al: с 320 по 620 s (1, 2), с 1300 по 1600 s (3)

Как видно по рисунку, для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ДВ выделяются три разноинтенсивных максимума в  $440 \pm 2$ ,  $540 \pm 4$  и  $612 \pm 5 \text{ nm}$ . Первый максимум имеет наибольшую, а последний наименьшую интенсивность, величины которой не менялись за весь период 1700-секундного анодирования. В случае ДТВ за время анодирования с 320 по 620 s имеется лишь два хорошо выделяющихся максимума с длинами волн  $440 \pm 3$  и  $605 \pm 5 \text{ nm}$  (второй максимум в  $530 \pm 5 \text{ nm}$  выражен очень слабо), также различающиеся по интенсивности. Однако на завершающей стадии анодирования, к 1300 s происходит «покраснение» спектра и уменьшение интенсивности ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ДТВ. При этом между первым и третьим максимумами в  $460 \pm 5$  и  $635 \pm 3 \text{ nm}$  появляется второй с длиной волны  $552 \pm 4 \text{ nm}$ . Интенсивности всех трех максимумов оказываются более чем в 2 раза меньше этого параметра для спектра ЭЛ, зарегистрированного с 320 по 620 s анодирования.

В разделе 2.5 описан корреляционный подход для выявления и установления взаимосвязи люминесценции с рядом физических факторов, определяющих эффективную

генерацию ЭЛ. Перечень этих параметров и полученные для них результаты оценки коэффициента корреляции ( $r_c$ ) с кинетикой светимости ЭЛ приведены в таблице 2.

Анализируемый параметр	$r_c$ , %
$J(t)$	-48,46
$d(t)$	34,12
$P(t)$	-21,21
$\Psi(t)$	-15,29

Таблица 2 – Результаты оценки коэффициента корреляции кинетики светимости ЭЛ с токообразующими, геометрическими и структурными характеристиками пленок  $Al_2O_3$ , формируемых в ДВ за время анодирования 1700 с

Как следует из данных таблицы, наибольшая корреляция кинетики светимости ЭЛ оказывается с током формирования  $Al_2O_3$ , что указывает на «электрическую причину» генерации люминесценции. Действительно, при образовании системы металл-растущий оксид-электролит будет происходить перераспределение напряженности внешнего электрического поля ( $E$ ) между слоем  $Al_2O_3$  ( $E_1$ ) и примыкающим к нему слоем ДВ ( $E_2$ ), создавая систему двуслойного конденсатора. В свою очередь, создаваемое на оксидной пленке поле  $E_1$  будет определяться не только ее электрическими, но и всеми геометрическими характеристиками. Для поиска описывающего кинетику  $E_1(t)$  математического выражения рассмотрена электролитическая ячейка как система конденсатора с двумя слоями примыкающих друг к другу диэлектриков толщиной ( $d$ ) с диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ), удельной электропроводностью ( $\sigma$ ) и заключенных между параллельно расположенными электродами цилиндрической формы радиусом  $R = 2,5 \cdot 10^{-4}$  м и одинаковой длины  $L$  на расстоянии  $H = 1,2 \cdot 10^{-2}$  м друг от друга. Схема рассматриваемого конденсатора представлена на рисунке 7, где индекс 1 соответствует пленке  $Al_2O_3$  толщиной  $d_1(t) = 2,055 \cdot 10^{-9} \cdot t$ , а индекс 2 – слою ДВ толщиной  $d_2(t) = H - 2R - d_1(t)$ .

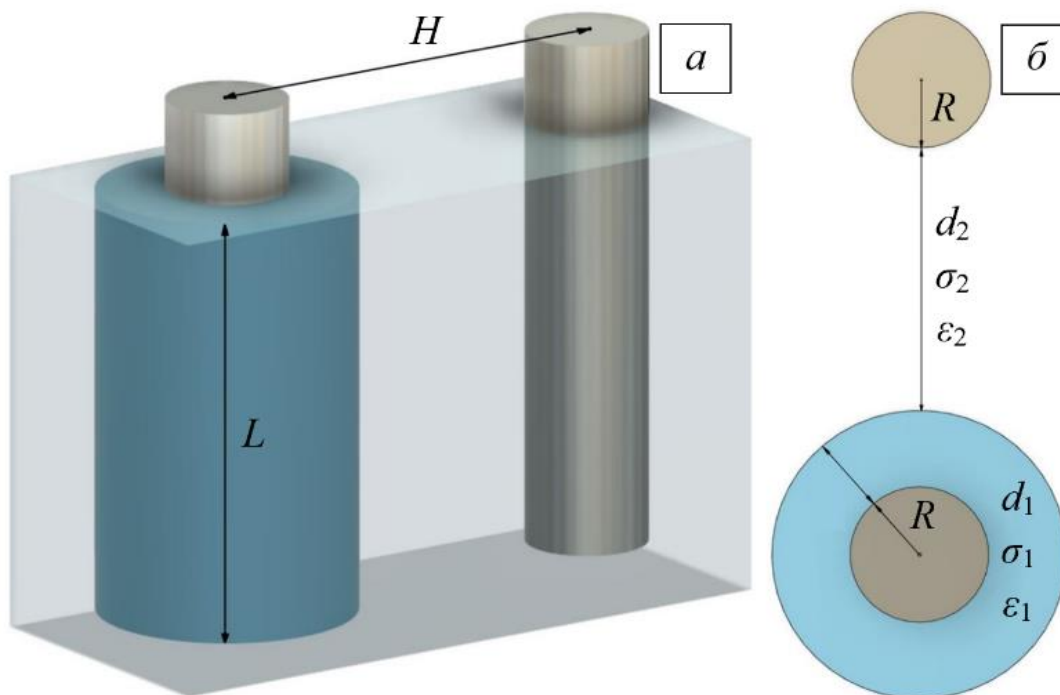


Рисунок 7 – Схема двуслойного конденсатора с параллельно расположенными электродами цилиндрической формы: общий вид (а), вид сверху (б)

Поскольку такие слои представляют собой последовательно соединенные сопротивления, то протекающий через них ток будет одинаков для каждого слоя, то есть  $J = J_1 = J_2$ . Согласно [11], плотность тока в диэлектрике является суммой токов проводимости  $J = \sigma \cdot E$  и смещения  $J = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$ . Тогда при учете равенства токов для рассматриваемого конденсатора и зависимости  $E(t)$  можно записать:

$$\begin{aligned} \sigma_1 E_1(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{\partial E_1(t)}{\partial t} &= J_1 = J_2 = \\ &= \frac{U \sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) + \sigma_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right)} = \sigma_2 E_2(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\partial E_2(t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2)$$

Решение уравнения (2) относительно  $E_1(t)$  и  $E_2(t)$  для рассматриваемого конденсатора примет вид:

$$E_1(t) = E \cdot \exp(-At) \left[ \frac{\varepsilon_2 \left( (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) \right)}{\varepsilon_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \varepsilon_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right)} - B_1 \right] + E \cdot B_1; \quad (3)$$

$$E_2(t) = E \cdot \exp(-At) \left[ \frac{\varepsilon_1 \left( (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) \right)}{\varepsilon_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \varepsilon_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right)} - B_2 \right] + E \cdot B_2, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{\sigma_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \sigma_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right)}{\varepsilon_0 \left( \varepsilon_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \varepsilon_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) \right)}; \quad (5)$$

$$B_1 = \frac{\sigma_2 \left( (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) \right)}{\sigma_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \sigma_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right)}; \quad (6)$$

$$B_2 = \frac{\sigma_1 \left( (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right) \right)}{\sigma_2 (R + d_1) \ln\left(\frac{R}{R + d_1}\right) + \sigma_1 (R + d_2) \ln\left(\frac{R + d_2}{R}\right)}. \quad (7)$$



Расчет напряженности поля  $E_1$  в пленке  $Al_2O_3$  показал, что она на два порядка превышает таковую в примыкающем к ней слое ДВ и достигает к концу анодирования  $\sim 10^7$  V/m, а сама кинетика  $E_1(t)$  оказывается идентична  $I(t)$ . Оценка величины  $r_C$  между этими параметрами составила 79,54 %, что говорит о большой степени их взаимосвязи. Поскольку зависимость  $E_1(t)$  математически получена в явном виде и отражает «усредненную» величину напряженности поля по всей толщине растущей пленки  $Al_2O_3$ , то представляет интерес оценить ее непосредственно в порах оксида  $E_{max}(t)$ . Для этого достаточно умножить  $E_1(t)$  на определенный по РЭМ-изображениям параметр  $\Psi(t)$  (рисунок 1):  $E_{max}(t) = E_1(t) \cdot \Psi(t)$ . Результат этих действий отражает рисунок 8 с кинетикой светимости ЭЛ формируемого  $Al_2O_3$  в ДВ и демонстрирует возможность достижения напряженности поля в порах до максимальной величины  $\sim 4 \cdot 10^8$  V/m, которого более чем достаточно для генерации светового излучения. Кроме того, согласно [12], в таких полях могут реализовываться эффекты Ричардсона-Шоттки и Пула-Френкеля. Оценка коэффициента корреляции полученной зависимости  $E_{max}(t)$  с  $I(t)$  указывает на самую большую степень их взаимосвязи с достоверностью 98,26 % по сравнению с остальными рассмотренными параметрами.

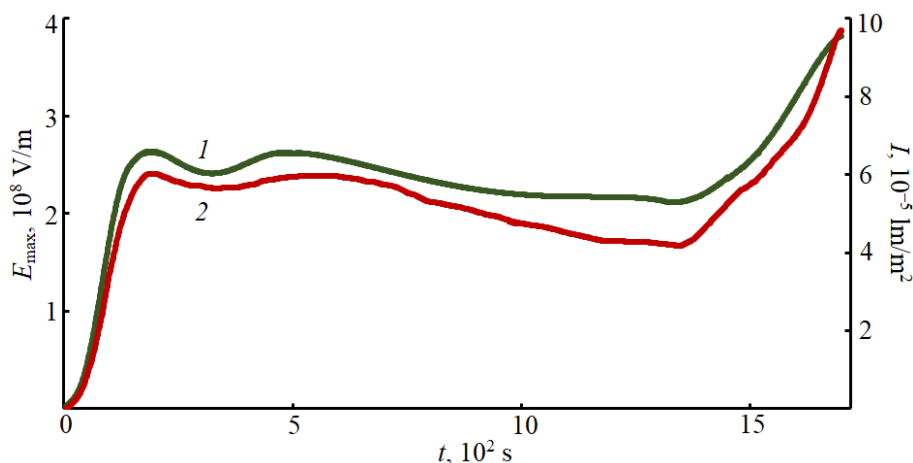


Рисунок 8 – Кинетика изменения напряженности электрического поля в порах растущего  $Al_2O_3$  ( $I$ ) при анодировании Al в ДВ за время 1700 s и кинетики светимости его ЭЛ (2)

Таким образом, из полученного результата можно заключить, что создаваемая ячеисто-нанопористой структурой  $Al_2O_3$  или ее элементами напряженность электрического поля является одной из определяющих причин генерации и/или интенсификации ЭЛ.

**Третья глава** посвящена исследованию ЭЛ  $Al_2O_3$  в спиртах как «водоподобных» соединениях, содержащих в составе своих молекул ГДГ, а также в сложных эфирах и кетонах – органических соединениях, содержащих остатки ККГ и КНГ. **Раздел 3.1** отражает методику регистрации ЭЛ на установке для неводных электролитов, а также их аббревиатуры и структурные формулы. С точки зрения яркостно-кинетических характеристик ЭЛ и влияния на них УГВР спиртов, в **разделе 3.2** дана систематизация этих соединений по величине молярной массы ( $Mr$ ) их УГВР. В первую (I) группу спиртов отобраны: бутанол-1 ( $1-Btl$ ) и бутанол-2 ( $2-Btl$ ); во вторую (II) вошли – изопентанол ( $Ipl$ ) и N,N-димилэтаноламин ( $Dmea$ ), а в третью (III) – этанол ( $Etl$ ) и этиленгликоль ( $Etgl$ ). Отдельно использован октанол-1 ( $1-Octl$ ), как обладающий наибольшей из всех перечисленных спиртов  $Mr$ . Для большинства перечисленных соединений установлены закономерности, близкие к выявленным при высоковольтном



анодировании Al в воде, однако, имеющие ряд отличительных черт. Эти черты по основным электрофизическим характеристикам и описанию морфологических особенностей поверхностной структуры оксидных пленок (МОПС) по их РЭМ-изображениям приведены в таблице 3, где ( $J_0$ ) – исходная плотность тока между электродами, ( $J_z$ ) и ( $J_k$ ) – плотности тока, соответствующие зажиганию ЭЛ и конечной величине ее светимости ( $I_k$ ) для времени 1700 s, ( $N$ ) – поверхностная плотность пор на единицу площади анода. Кроме перечисленных параметров приведены производные от них – токовый эффект анодного формирования оптимальной для возникновения ЭЛ пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определяемый по формуле  $\eta = (J_z - J_0)J_0^{-1}$ ; средняя скорость светимости ее ЭЛ  $v_I = (I_k - I_z) \cdot (t - t_z)^{-1}$ .

Таблица 3 – Результаты обработки РЭМ-изображений, кинетических зависимостей  $J(t)$  и  $I(t)$  при анодировании Al в спиртах

Группы спиртов, параметры анодирования и ЭЛ	I		II		III		*I-Octl
	<i>1-Btl</i>	<i>2-Btl</i>	<i>Ipl</i>	<i>Dmea</i>	<i>Etl</i>	<i>Etgl</i>	
<i>Mr</i> , g/mol	57,12		71,15	72,14	29,07	28,07	113,23
$J_0$ , A/m <sup>2</sup>	40,1 ± 2,0	43,4 ± 2,8	31,8 ± 1,6	245,1 ± 6,3	26,7 ± 1,3	122,5 ± 4,9	3,5 ± 0,2
$J_z$ , A/m <sup>2</sup>	39,8 ± 2,0	34,6 ± 1,9	27,9 ± 0,9	236,6 ± 5,3	24,6 ± 1,2	121,9 ± 4,4	3,5 ± 0,2
$J_k$ , A/m <sup>2</sup>	30,9 ± 1,5	26,8 ± 0,8	26,2 ± 0,6	158,0 ± 4,5	27,6 ± 1,1	89,7 ± 2,0	2,3 ± 0,1
$t_z$ , s	204 ± 3	374 ± 3	1226 ± 6	14 ± 2	478 ± 3	13 ± 2	12 ± 2
$I_z$ , 10 <sup>-6</sup> lm/m <sup>2</sup>	8,9 ± 1,8	8,9 ± 1,8	9,1 ± 1,8	11,3 ± 2,3	7,0 ± 1,4	14,4 ± 2,9	1,6 ± 0,2
$I_k$ , 10 <sup>-5</sup> lm/m <sup>2</sup>	6,8 ± 1,4	9,4 ± 1,9	14,4 ± 3,0	9,6 ± 2,0	7,1 ± 1,4	38,1 ± 7,5	0,2 ± 0,0
$\eta$ , 10 <sup>-2</sup>	-0,8	-20,3	-12,3	-3,5	-7,7	-0,5	0,0
$v_I$ , 10 <sup>-8</sup> lm/(m <sup>2</sup> ·s)	4,0	6,5	29,3	5,0	5,3	21,9	0,02
$D$ , nm	65,3 ± 6,5	45,7 ± 4,6	61,4 ± 6,1	84,0 ± 8,4	68,1 ± 6,8	33,5 ± 3,4	–
$N$ , 10 <sup>12</sup> m <sup>-2</sup>	7,3 ± 0,7	14,9 ± 1,5	12,3 ± 1,2	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,3	11,0 ± 1,1	
**МОПС	С	Р, С	Г	Т, К	Т	Р, С, П	

\*При напряжении анодирования 2,0 kV  
\*\*Г – губчатая; К – каверны; П – пластинчатая; Р – рыхлая; С – слоистая; Т – трещиноватая

Из данных таблицы следует, что не во всех спиртах способна формироваться оксидная пленка ячеисто-нанопористой структуры, а в имеющих молярную массу УГВР более 100 g/mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вообще не формируется, как и не генерируется ЭЛ (данные для *I-Octl*). Вместе с тем для спиртов с  $Mr < 100$  g/mol, содержащих в молекулах дополнительные доноры электронов (на атоме азота *Dmea*) или ГДГ более одной (в *Etgl*), наблюдается не только эффективное оксидирование Al, но и яркая люминесценция, сопоставимая по светимости с регистрируемой для воды. Установлено существенное влияние на этот параметр изомерии молекул спиртов, а также структуры сформиро-

ванных в них оксидных пленок. Однако, не смотря на различную природу и элементный состав молекул использованных спиртов, спектры ЭЛ формируемого в них  $Al_2O_3$  имеют доминирующую длинноволновую компоненту с  $\lambda = 625 \pm 5$  nm (рисунок 9), что говорит об идентичности механизма протекающего в спиртах процесса анодно-электролизного оксидирования Al и соответствует энергетическим переходам порядка 2 eV с преимущественным участием радикалов  $Al_2$  и  $AlH_2$ . Следует отметить, что в спиртах, как и для воды, также обнаружены изменения их УФ спектров поглощения, связанные с накоплением продуктов электролиза.

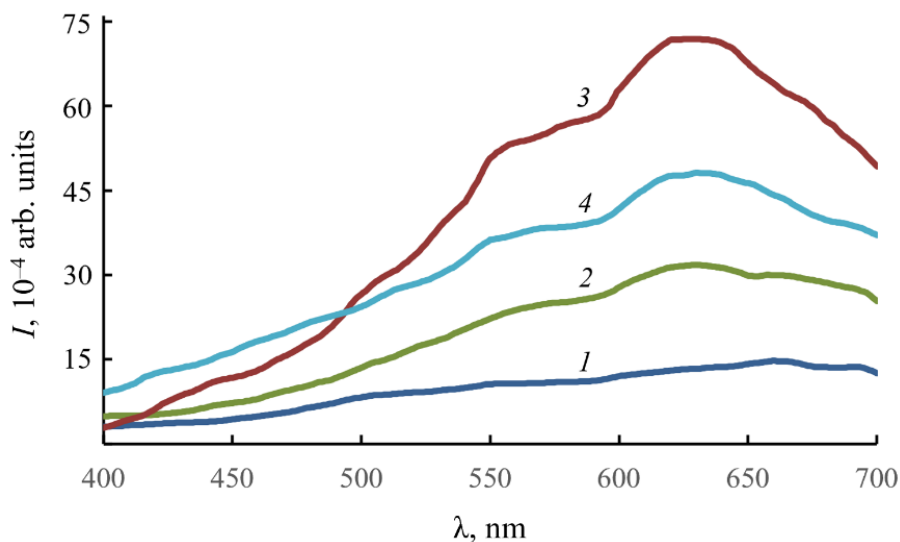


Рисунок 10 – Спектры ЭЛ  $Al_2O_3$ , полученные при анодировании Al в спиртах: *Ethg* с 380 по 680 s (1), *Ethg* с 1300 по 1600 s (2), *Dmea* с 380 по 680 s (3), *Dmea* с 1300 по 1600 s (4)

В разделе 3.3 приводится описание анодирования металлического Al и его  $Al_2O_3$  (предварительно сформированного за время 300 s в ДВ) в сложных эфирах и кетонах, как содержащие в молекулах функциональные группы – ККГ и КНГ, эффективно переносящие электроны, а также ряд особенностей не только при формировании  $Al_2O_3$ , но и при генерации его ЭЛ. Для проведения исследований с названными классами электролитов осуществлялся их выбор по критериям, подобным для спиртов: а) нахождению в жидком агрегатном состоянии при стандартной температуре 298 K; б) наличию при одной ККГ или КНГ углеводородных радикалов, строение и элементный состав которых способны влиять на электронный перенос в такой группе и соответственно на характеристики ЭЛ; в) наличию у одного и того же УГВР нескольких ККГ или КНГ. Таковыми из сложных эфиров были выбраны: этилацетат (*Eac*), диэтилоксалат (*Deo*), диэтилмалонат (*Dem*), диэтилфталат (*Dep*) и дибутилфталат (*Dbp*). В группу кетонов вошли: ацетон (*Ac*), циклогексанон (*Ch*), 4-этилпропиофенон (*Epf*), метилпирролидон (*Mp*) и ацетилацетон (*Acac*). Время анодирования чистого Al в перечисленных соединениях составляло 1700 s, а для предварительно оксидированного – 800 s. Поскольку для последнего случая время разгорания ЭЛ  $Al_2O_3$  в *Dem* и *Dep* оказалось сопоставимо со временем анодирования, а в *Dbp* вообще отсутствовали какие-либо изменения плотности тока, то для повышения достоверности получаемых значений  $J$ , светимости ЭЛ и толщины оксидной пленки, время анодирования в перечисленных эфирах было увеличено до 1700 s. После процедуры анодирования для всех перечисленных электролитов проводилась их УФ, ИК и ЯМР спектроскопия на предмет выявления изменений их химического состава и возможного появления новых соединений. Результаты оценки средних по времени анодирования величин  $J$ ,  $I$

и  $d$  образовавшихся пленок  $Al_2O_3$  в эфирах и кетонах, а также прироста их толщины ( $\Delta d$ ) к предварительно сформированному оксиду в ДВ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты регистрации ЭЛ и анодно-электролизного формирования  $Al_2O_3$  в сложных эфирах и кетонах

Электролит	Al			$Al_2O_3$		
	$J, A/m^2$	$I, 10^{-5} lm/m^2$	$d, \mu m$	$J, A/m^2$	$I, 10^{-5} lm/m^2$	$\Delta d, \mu m$
Эфиры						
<i>Eac</i>	$0,3 \pm 0,0$	–	–	$0,2 \pm 0,0$	–	–
<i>Deo</i>	$4,6 \pm 0,5$		$3,5 \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
<i>Dem</i>	$4,2 \pm 0,4$		$0,4 \pm 0,1$	$*3,7 \pm 0,3$	$*0,8 \pm 0,1$	–
<i>Dep</i>	$0,6 \pm 0,1$		–	$*0,5 \pm 0,1$	$*0,2 \pm 0,0$	
<i>Dbp</i>	$0,2 \pm 0,0$		–	$*0,1 \pm 0,0$	–	
Кетоны						
<i>Ac</i>	$1,9 \pm 0,2$	–	$0,8 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,1$
<i>Ch</i>	$4,6 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,0$	–	$2,1 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$
<i>Epf</i>	$15,8 \pm 1,6$	$0,4 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,2$
<i>Mr</i>	$32,5 \pm 3,2$	$4,0 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,2$	$28,6 \pm 2,9$	$6,7 \pm 0,7$	$1,7 \pm 0,6$
<i>Acac</i>	$35,0 \pm 3,5$	$10,8 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,3$	$27,5 \pm 2,7$	$12,0 \pm 1,1$	$2,5 \pm 0,8$

\*Данные приведены для времени анодирования 1700 с

По таблице 4 видно, что высоковольтного анодирования чистого Al в сложных эфирах приводит к разной степени образования на нем пленки  $Al_2O_3$ , коррелирующей с природой связей между ККГ в их молекулах и, по-видимому, с пороговым для реализации этого процесса уровнем протекающего через эфиры электрического тока. Несмотря на образование оксидных пленок в *Deo* и *Dem*, в них не было зарегистрировано ЭЛ, как и в остальных эфирах. Однако, в химическом составе  $Al_2O_3$ , сформированном в *Deo*, была обнаружена наибольшая (по сравнению с остальными электролитами) примесь атомов углерода. В случае предварительно оксидированных Al-анодов ЭЛ была зарегистрирована только в *Dep*, *Deo* и *Dem*, светимость которой оказалась достаточной для спектроскопии лишь в двух последних эфирах, что отражает рисунок 11. Как из него видно, спектры ЭЛ  $Al_2O_3$  различаются не только интенсивностью, но и характерными спектральными максимумами с  $\lambda 460 \pm 4, 505 \pm 8, 545 \pm 6$  и  $608 \pm 8$  nm для ЭЛ  $Al_2O_3$  в *Deo* и  $440 \pm 5, 530 \pm 5, 585 \pm 5$  и  $625 \pm 10$  nm – в *Dem*.

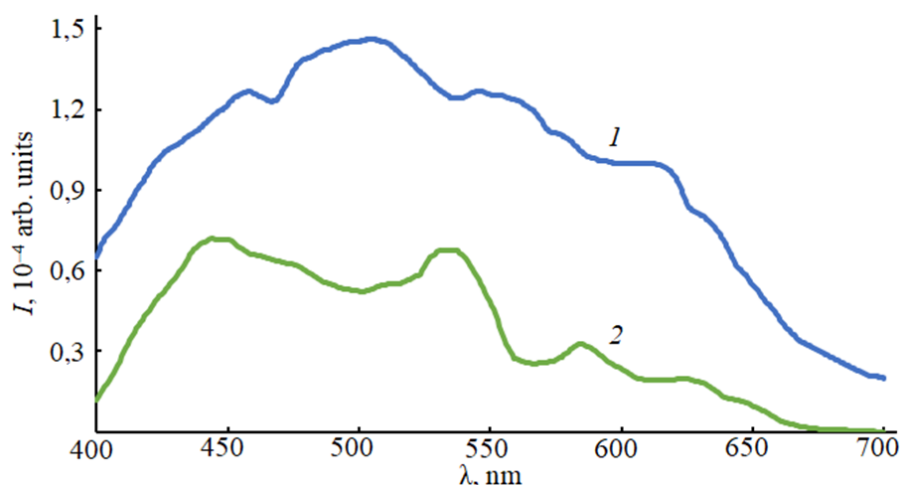


Рисунок 11 – Спектры ЭЛ анодного  $Al_2O_3$  в *Deo* (1) и *Dem* (2), предварительно сформированного за 300 с в ДВ

Почти для всех кетонов электролизный процесс завершается образованием оксидной пленки, сопровождаясь генерацией ЭЛ. Причем, средняя светимость последней коррелирует с ростом  $J$ . Для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Mr* и *Acac* величина  $I$  оказалась достаточной для проведения ее спектроскопии. В случае предварительно оксидированного  $\text{Al}$ -анода ЭЛ регистрировалась во всех кетонах с еще большей светимостью (кроме *Ac*), что позволило провести ее спектроскопию. Результаты этих исследований представлены на рисунке 12. По нему видно, что для каждого кетона спектры существенно различаются как по количеству спектральных максимумов, так и по их интенсивности. Кроме того, различия спектров ЭЛ также наблюдаются в одном и том же кетоне для формируемого в нем для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и предварительно сформированного в ДВ. Эти различия отражают и РЭМ-изображения поперечных сколов оксидных пленок, представленных на рисунке 13.

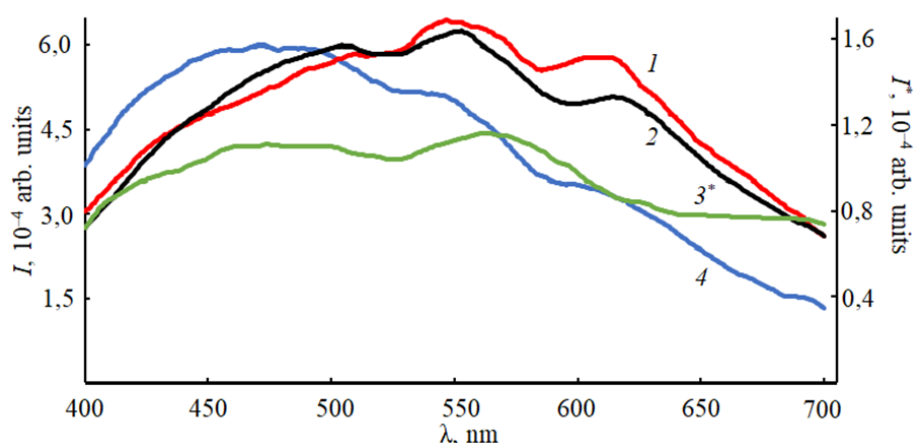


Рисунок 12 – Спектры ЭЛ анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Mr* (1), *Epf* (2), *Ch* (3\*) и *Acac* (4)

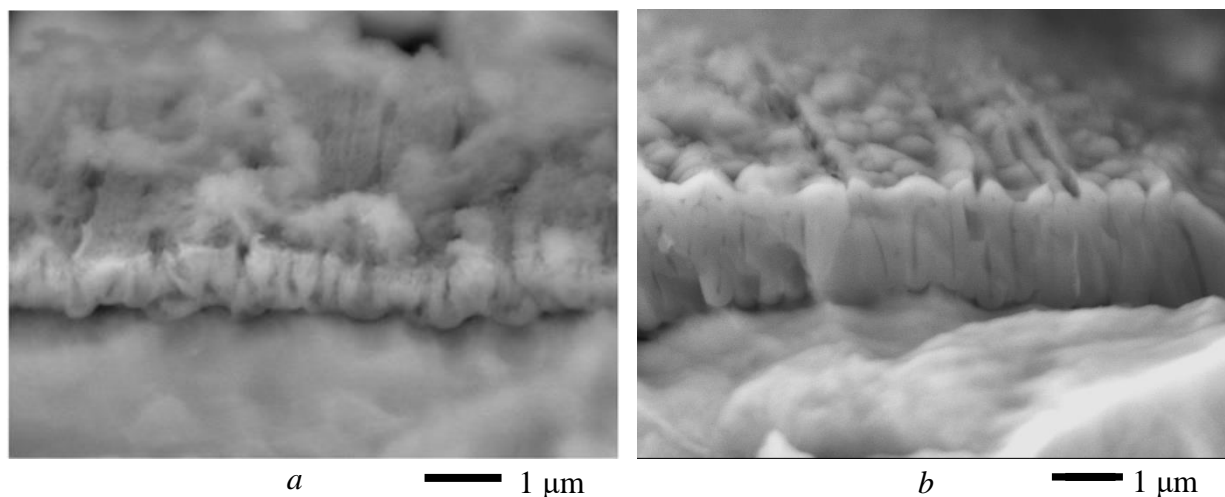


Рисунок 13 – РЭМ-изображения поперечных сколов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированного в *Mr* на чистом  $\text{Al}$  за время анодирования 1700 s (a) и преобразованного за время 800 s (b)

Следует отметить, что как в сложных эфирах, так и в использованных для анодирования кетонах вышеперечисленными методами спектроскопии не было обнаружено каких-либо достоверно значимых изменений их химического состава. Этот результат дает основание предполагать об образовании газообразных продуктов высоковольтного электролиза, уходящих из приэлектродной зоны.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Впервые продемонстрирована возможность формирования ячеисто-нанопористой структуры  $Al_2O_3$  толщиной до  $3,5 \mu m$  в химически чистой воде разноизотопного состава водорода при высоковольтном ( $1,2 kV$ ) анодировании металла в течение  $2000 s$ , сопровождаемом генерацией ЭЛ. Выявленная возможность анодирования упрощает интерпретацию получаемых результатов, освобождая их от учета электролитных добавок. Установлено, что за указанный период высоковольтного анодирования Al в ДВ происходит линейный рост пленки  $Al_2O_3$  с характерной толщиной порядка  $120 \pm 15 nm$ , при которой достоверно регистрируется ЭЛ. Оксидная пленка данной толщины представляет собой сплошное, плотно прилегающее к металлу покрытие, не имеющее какой-либо четко выраженной организации структуры. Благодаря этому факту доказано, что наличие у  $Al_2O_3$  упорядоченной структуры из ячеек с равномерным распределением нанопор не является обязательным условием для генерации ЭЛ.

2 В диапазоне  $\lambda$  от  $400$  до  $700 nm$  впервые зарегистрирован спектр ЭЛ для пленки  $Al_2O_3$ , формируемой в ДВ и ДТВ. Между названными видами электролитов выявлены существенные различия спектров в них ЭЛ  $Al_2O_3$  при одинаковых условиях анодирования металла. В ДВ и ДТВ преобладает коротковолновая составляющая излучения с  $\lambda = 440 \pm 3 nm$ , а за время электролитного оксидирования Al наблюдается нестационарность ЭЛ как по спектральному составу, так и по интенсивности отдельных участков спектра, идентичная описанной в работах других авторов для формируемого  $Al_2O_3$  в водных растворах электролитов. После анодирования металла в воде разноизотопного состава водорода обнаружено изменение их УФ спектров поглощения, а также удельной электропроводности, указывающих на накопление (предположительно Al-содержащих) продуктов высоковольтного электролиза.

3 Гальваностатический режим анодирования Al в химически чистой ДВ как высокоомном электролите приводит к формированию на поверхности металла оксидной пленки нанопористой структуры, сопровождаясь генерацией ЭЛ в диапазоне плотностей токов от  $88$  до  $164 A/m^2$ . При этом выявлен большой разброс значений (более  $50 \%$ ) времен ее зажигания и разгорания между однотипными повторностями экспериментов. Вместе с тем для величин светимости ЭЛ наблюдается противоположная ситуация – разброс их значений от повторности к повторности в среднем не превышает  $2 \%$ . Описанная ситуация позволила предположить, что основной причиной этого является существенная неоднородность исходной поверхности металла на единицу длины и равномерный рост на ней оксидной пленки в гальваностатическом режиме анодирования. Установлено, что с увеличением плотности тока анодирования время разгорания ЭЛ уменьшается, а диапазон его значений сужается. Аналогичная закономерность наблюдается для диаметров пор поверхностной структуры  $Al_2O_3$ .

4 С помощью корреляционного подхода выявлен параметр определяющий генерацию ЭЛ на формируемом в ДВ  $Al_2O_3$ . Им оказалась напряженность электрического поля, локально усиливаемая ячеисто-нанопористой структурой или ее элементами растущего  $Al_2O_3$ . Разработана феноменологическая физико-математическая модель кинетики ее изменения и показано, что в наноструктуре оксидной пленки она способна достигать максимальной напряженности  $\sim 4 \cdot 10^8 V/m$ .

5 Впервые установлены кинетические зависимости плотности тока, интегральной светимости и спектр свечения  $Al_2O_3$  при его формировании в ряде спиртов, сложных эфиров и кетонов. Показано, что в спиртах, имеющих молярную массу углеводородных радикалов более  $100 g/mol$ ,  $Al_2O_3$  вообще не формируется, как и не генерируется ЭЛ. В спиртах с  $Mr < 100 g/mol$  наблюдается не только эффективное оксидирование

Al, но и яркая люминесценция, сопоставимая по светимости с регистрируемой для воды порядка  $10^{-4} \text{ lm/m}^2$ . Установлено существенное влияние изомерии молекул спиртов, а также структуры сформированных в них оксидных пленок на ЭЛ. В спектрах люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использованных спиртов, доминирует длинноволновая компонента с  $\lambda = 625 \pm 5 \text{ nm}$ .

6 Анодирование Al в сложных эфирах и кетонах, как содержащих в молекулах функциональные группы (карбоксильную и карбонильную), обнаруживает ряд особенностей: в отличие от воды и спиртов ни в одном из этих соединений после процедуры анодирования не было обнаружено изменений в их химическом составе методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. Однако, в составе самих оксидов выявилось существенное содержание углерода, наибольшая концентрация которого оказалась для сформированных в диэтилоксалате и метилпирролидоне. Кроме того, генерация ЭЛ в эфирах наблюдалась только на предварительно оксидированном в воде Al-аноде, а в кетонах – еще и на чистом металле. Причем, в ацетилацетоне за время анодирования 1700 с способен образовываться  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной порядка 1  $\mu\text{m}$  высокоупорядоченной ячеистой структуры из нанопор средним диаметром 50 nm. В отличие от эфиров, кетоны обладают лучшей электрон-транспортной способностью, а формируемый или преобразуемый в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (предварительно сформированный в ДВ за время 300 s) генерирует ЭЛ с очень широкими спектральными полосами и различными спектральными максимумами. Так, в *Acac*, люминесценция имеет наибольшую яркость в коротковолновой области с максимумом 455 – 468 nm, а в остальных использованных кетонах – от 545 до 630 nm. При постоянных напряжении 1,2 kV и температуре 298 K на яркостно-кинетические характеристики ЭЛ оказывает существенное влияние сочетание следующих факторов: строение и элементный состав УГВР кетонов, количество при этих радикалах КНГ, толщина и структурная организация пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ  
для результатов диссертационных исследований*

1. Овеченко, Д. С. Свечение металлов при их анодировании в дистиллированной воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – Вып. 10. – С. 31–33. DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723. Ovechenko, D. S. Glow of metals during anodization in distilled water [Текст] / D. S. Ovechenko, A. P. Boychenko // Technical Physics Letters. – 2019. – Vol. 45. – Iss. 5. – P. 503–506. DOI: 10.1134/S1063785019050250.

2. Овеченко, Д. С. Термовлияние на кинетику электролюминесценции алюминия и тантала при их анодировании в дистиллированной воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2019. – Т. 16. – № 2. – С. 59–67. DOI: 10.31429/vestnik-16-2-59-67.

3. Овеченко, Д. С. Электролюминесценция алюминия и тантала при их анодировании в спиртах [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2019. – Т. 16. – № 3. – С. 68–75. DOI: 10.31429/vestnik-16-3-68-75.

4. Овеченко, Д. С. Электролюминесценция анодного оксида алюминия в кетонах [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – Вып. 2. – С. 256–262. DOI: 10.21883/OS.2020.02.48971.280-19. Ovechenko D. S. Elec-

tro luminescence of Anodic Aluminum Oxide in Ketones / D. S. Ovechenko, A. P. Boychenko // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Vol. 128. – № 2. – P. 250–256. DOI: 10.1134/S0030400X20020186.

5. Ovechenko D. S. Transformation of the Nanoporous Structure of Anodic Aluminium Oxide and its “Nonelectrolysis” Electroluminescence / D. S. Ovechenko, A. P. Boychenko // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 312. – P. 166–171. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.312.166.

6. Овеченко, Д. С. Спектры электролюминесценции и структура анодного оксида алюминия при его формировании в химически чистой воде и спиртах [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – Вып. 3. – С. 362–370. DOI: 10.21883/OS.2021.03.50664.235-20. Ovechenko D. S. Electroluminescence Spectra and Structure of Anodic Aluminum Oxide Upon Its Formation in Chemically Pure Water and Alcohols/ D. S. Ovechenko, A. P. Boychenko // Optics and Spectroscopy. – 2021. – Vol. 129. – № 3. – P. 397–406. DOI: 10.1134/S0030400X21030140.

7. Овеченко, Д. С. Особенности электролюминесценции алюминия и его нанопористого оксида в сложных эфирах и кетонах [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, Н.А. Яковенко // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – Вып. 7. – С. 938–947. DOI: 10.21883/OS.2021.07.51086.1964-21.

#### *Публикации в других изданиях*

8. Овеченко, Д. С. Изменение структуры  $Al_2O_3$  при регистрации его безэлектролизной электролюминесценции [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, В. А. Никитин // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2020. – С. 61–62.

9. Шишканов, О. Н. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости галогенсеребряных фотоэмульсий с различным влагосодержанием [Текст] / О. Н. Шишканов, Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Сб. матер. X Междунар. научно-практич. конфер. «Приоритетные научные направления: от теории к практике». – Новосибирск: ЦРНС, 2014. – С. 102–106.

10. Овеченко, Д. С. Интенсивность электро- и фотолюминесценции оксида алюминия, сформированного в одно- и многоатомных спиртах [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, И. С. Механошин // Научный альманах. – 2020. – № 7-1 (69). – С. 137–143.

11. Овеченко, Д. С. К оценке напряженности электрических полей в двухслойном конденсаторе, образованном цилиндрическими электродами [Текст] / Д. С. Овеченко, Д. А. Колесник, Д. В. Гапишко [и др.] // Научный альманах. – 2020. – № 5-2 (67). – С. 71–88.

12. Овеченко, Д. С. Кинетика электролюминесценции оксида алюминия при формировании его нанопористой структуры в протиевой и дейтериевой воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, Д. А. Колесник // Научный альманах. – 2020. – № 7-1 (69). – С. 126–136.

13. Овеченко, Д. С. Локализация электрохемилюминесценции на алюминиевом аноде с диэлектрическими покрытиями [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2017. – С. 422–423.

14. Овеченко, Д. С. Об электролюминесценции алюминия при его анодировании в спиртах с различной молярной массой углеводородных радикалов [Текст] /

Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Научный альманах. – 2019. – № 6-1 (56). – С. 205–210.

15. Овеченко, Д. С. Электролюминесценция и нанопористая структура анодного оксида алюминия, гальваностатически сформированного в дистиллированной воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, И. С. Механошин [ и др. ] // Научный альманах. – 2020. – № 10-2 (72). – С. 136–141.

16. Овеченко, Д. С. Электролюминесценция металлов при их анодировании в деионизованной воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Научный альманах. – 2019. – № 2-2 (52). – С. 75–80. DOI: 10.17117/na.2019.02.02.075.

17. Овеченко, Д. С. Электрохемилюминесценция металлических анодов в дистиллированной воде [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 407–408.

18. Овеченко, Д. С. Корреляционный подход в выявлении причин генерации электролюминесценции алюминия при его анодировании в химически чистой воде [Текст] / Д. С. Овеченко, Д. В. Чернов // Научный альманах. – 2021. – № 6-2 (80). – С. 37–51.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, W. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures [текст] / W. Lee, S.-J. Park // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 7487–7556. DOI: 10.102/cr500002z.

2. Врублевский, И. А. Формирование мембран анодного оксида алюминия с нанопористой структурой для биофильтрации в медицине [текст] / И. А. Врублевский, К. В. Чернякова, С. К. Дик [и др.] // Сб. науч. статей IX Междунар. научно-технической конфер. «Медэлектроника–2015». – Минск: БГУИР, 2015. – С. 261–263.

3. Ягов, В. В. О возможности электролюминесцентного определения тяжелых металлов, предварительно осаждённых на алюминиевом электроде. Электролюминесценция ртути [Текст] / В. В. Ягов // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51. – № 5. – С. 502–505.

4. Ягов, В. В. Электрохемилюминесцентное определение на тяжелые металлы в водных растворах с помощью детектора стенка-сопло [Текст] / В. В. Ягов, А. С. Коротков // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. – № 10. – С. 1090–1093.

5. Zeković, Lj. D. Determination of anodic oxide film thickness by a luminescence method [Текст] / Lj. D. Zeković, V. V. Urošević, B. Jovanić // Applications of Surface Sci. – 1982. – Vol. 11-12. – P. 90–99. DOI: 10.1016/0378-5963(82)90055-1.

6. Martinez-Viademonte, M. P. A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection [текст] / M. P. Martinez-Viademonte, S. T. Abrahimi, T. Hack [et al.] // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 11. – P. 1106. DOI: 10.3390/coatings10111106.

7. Ilin, D. O. ESR study of nanoporous alumina anodized using different electrolytes [Текст] / D. O. Ilin, D. R. Baitimirov, A. S. Vokhmintsev [et. al.] // Physics, technologies and innovation, PTI 2018. – Proceedings of the V international young researchers. – American Institute of Physics Inc., 2018. – Vol. 2015. – P. 020030-1. DOI: 10.1063/1.5055103.

8. Дубровский, Л. А. Анодное окисление кремния в чистой воде [Текст] / Л. А. Дубровский, В. Г. Мельник, Л. Л. Одынец // Журнал физической химии. – 1962. – Т. 36. – № 10. – С. 2199–2204.



9. Lisenkov, A. D. Aluminum anodization in deionized water as electrolyte [Текст] / A. D. Lisenkov, S. K. Poznyak, M. L. Zheludkevich [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 163. – P. 364–368.

10. Лазарук, С. К. Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия [текст] / С. К. Лазарук, П. С. Кацуба, А. А. Лешок [и др] // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – Вып. 9. – С. 86–90.

11. Кислякова, Е. В. Электрическое поле в диэлектриках с неоднородной структурой [текст] / Е. В. Кислякова // Молодой ученый. – 2012. – № 12 (47) – С. 6–10.

12. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 2. [текст] / Под ред. И.В. Суминова. – М.: Техносфера, 2011. – 56 с.

Овеченко Дмитрий Сергеевич

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОПОРИСТОГО  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЕГО АНОДНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНОМ  
ФОРМИРОВАНИИ В ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ВОДЕ  
И НЕКОТОРЫХ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

---

Подписано в печать 27.05.2022. Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать цифровая. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ № 60/22060

Тираж изготовлен в типографии ООО «Просвещение-Юг»  
с оригинал-макета заказчика  
350080, г. Краснодар, ул. Бородинская, 160/5. Тел.: 239-68-31