

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2015 Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, Е. А. Чупахина, К. В. Степанова, А. Н. Яковлев,
С. Г. Васильев, А. М. Шульга

*Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, 185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: nmyakov@petrsu.ru*

Поступила в редакцию 20.04.2015 г.

Обзор часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах

Аннотация. Статья посвящена исследованию наноструктурирования поверхности алюминия и ряда алюминиевых сплавов при электрохимическом оксидировании в растворах электролитов (анодировании). Анодирование является широко используемым методом формирования на поверхности алюминия самоорганизованных нанопористых оксидных пленок. В статье обобщаются результаты исследования: (а) формирования упорядоченных оксидных пленок на Al и сплавах; (б) получения нанокompозитных покрытий различной функциональности при модификации нанопористых оксидных матриц наночастицами.

Ключевые слова: самоорганизованный, анодирование, оксид алюминия, нанопористый, наночастицы, структура, морфология.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе электрохимического оксидирования алюминия в растворах электролитов (анодирования) часто имеет место конкуренция нескольких анодных процессов, таких как образование пленки, растворение пленки и растворение металла (питтинг) [1]. Это обеспечивает возможность формирования анодных оксидов алюминия (АОА) с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик за счет изменения состава электролита и условий процесса анодирования. На алюминии (и целом ряде сплавов на его основе) могут быть получены как плотные, барьерного типа, так и пористые АОА, в том числе самоорганизованные пленки с регулярно расположенными цилиндрическими порами наноразмерного диаметра. Если толщина (δ) плотных пленок, как правило, не превышает 1 мкм, то для пористых АОА она может составлять сотни микрометров.

Спектр функциональности пористых оксидных пленок (несмотря на более низкие по сравнению с барьерными диэлектрические характеристики)

очень широк: они применяются как защитно-декоративные, электроизоляционные, износостойкие, антикоррозионные покрытия, используются в микроэлектронике, оптике, мембранной технике, различных датчиках.

В ряде случаев формирование пористых оксидных пленок применяется для создания подслоев, обеспечивающих улучшенную адгезию при последующей обработке (нанесении лакокрасочных, некоторых гальванических покрытий и др.). Так, например, получение гальванических покрытий высокого качества на алюминии достигается при использовании предварительного анодирования алюминия в растворе фосфорной или азотной кислоты [2].

Следует отметить, что электрохимические процессы при формировании наноструктурированных анодно-оксидных пленок на алюминии и его сплавах осуществляются с использованием слабых, нетоксичных электролитов при более низких температурах и нормальном давлении, чем технологические процессы получения керамиче-

ских покрытий, что определяет значительно меньшие энергозатраты и более высокую степень экологичности.

Пористые анодные оксиды алюминия (ПАОА) состоят из тонкого плотного или барьерного, прилегающего к поверхности металла, и пористого слоев. Согласно идеальной модели поры представляют собой одинаковые цилиндрические каналы с диаметром в зависимости от условий формирования от 10 до 250 нм, нормальные к поверхности металла и находящиеся в центрах гексагональных ячеек (рис. 1).

Согласно многочисленным исследованиям [3—6], пористые АОА имеют явно гетерогенное строение, представленное областями условно чистого Al_2O_3 и оксида, «загрязненного» анионами электролита. Причем распределение анионов неоднородно: они сосредоточены в основном в стенках и у дна пор, где их концентрация может превышать более чем в два раза среднюю концентрацию в пленке. Приближенная оценка, проведенная на основе электронно-микроскопических данных, показывает, что анионосодержащая часть пористого оксида со-

ставляет примерно 60÷80% материала стенок ячеек для пленок, сформированных в водных растворах $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 70% — H_3PO_4 и 30% — H_2SO_4 [7].

В соответствии с данными [7—11], формирование анионосодержащего слоя осуществляется в результате чередования процессов стимулированного полем растворения оксида с образованием оксоанионных комплексов и осаждения их на стенки пор. Соответственно, соотношение объемов чистого и загрязненного анионами оксида будет зависеть, прежде всего, от состава электролита, а также электрофизических условий анодирования.

Анодирование алюминия и его сплавов в широком диапазоне условий (так называемое традиционное анодирование) [6, 12, 13] приводит к формированию ПАОА, строение которых заметно отличается от идеальной модели типа «пчелиных сот». Как видно из фотографий поверхности барьерного (рис. 1а) и пористого (рис. 1б) слоев ПАОА, сформированного таким способом в 3% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ячейки имеют неправильную форму, а их взаимное расположение отклоняется от идеально гексагонального.

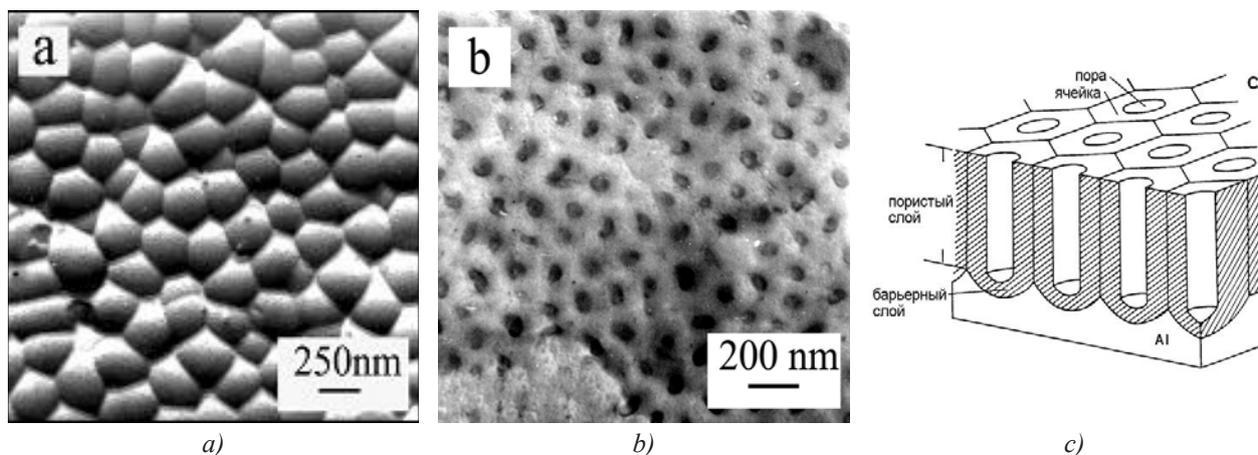


Рис. 1. Фотографии реплик поверхности пористого (а) и барьерного (б) слоев оксидной пленки, сформированной при анодировании алюминия в 3% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Схематическое изображение строения ПАОА (с)

Как правило, ПАОА, являются аморфными [6, 14—16]. Результаты исследования ближнего порядка в расположении атомов в аморфных пористых анодных оксидных пленках на алюминии с учетом их гетерогенности представлены в [6]. Показано, что расположение атомов в области ближнего порядка в барьерных АОА, а также ПАОА, сформированных в электролите на основе хромовой кислоты (не имеющих анионосодержащего слоя), соответствует искаженной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со значением 1-го координационного числа $N_{\text{Al-O1}} \approx 5.4$.

Тогда как наличие в теле пористого оксида слоя, «обогащенного» частицами электролита, приводит к уменьшению интегрального значения первого координационного числа (КЧ), попадающего в диапазон $N_{\text{Al-O1}} \approx 4.6—5.1$. Это, по мнению авторов, свидетельствует о преобладании октаэдрической координации катионов алюминия относительно кислорода ($\approx 70\%$) в слое чистого Al_2O_3 и появлением большей доли тетраэдрически координированных катионов Al в анионосодержащем слое по сравнению со слоем чистого оксида.

При термических воздействиях происходит кристаллизация аморфного оксида [15, 17—19]. В процессе термической кристаллизации ПАОА образуются многофазные поликристаллические окисные пленки, что, по-видимому, обусловлено разными значениями скорости фазовых преобразований областей чистого аморфного Al_2O_3 и материала оксида, обогащенного анионами электролита [18]. При этом необходимо отметить, что вплоть до отжига при 1223 К морфологические изменения в ПАОА не происходят, и сохраняется регулярная ячеисто/пористая структура [18]. Нарушения в периодичности расположения отмечаются лишь при более высокой температуре отжига.

Для описания строения ПАОА, в которых присутствуют регулярно расположенные поры наноразмерного диаметра, целесообразно использовать наряду с атомной структурой, описывающей взаимное расположение атомов, ионов или молекул, обусловленное их химической природой и характером сил взаимодействия между ними, понятие мезоскопической структуры [20], характеризующей взаимное расположение ячеек/пор на поверхности оксида. Тогда можно сказать, что традиционное анодирование обеспечивает формирование оксидов с «аморфной» мезоструктурой при сохранении близкого к гексагональному порядка в основном только для соседних ячеек. Анодирование алюминия в особых условиях самоорганизованного роста приводит к образованию ПАОА с «поликристаллической» мезоструктурой, которая характеризуется появлением хаотически разупорядоченных «зерен» или доменов (областей с идеальным гексагональным порядком в расположении ячеек/пор) с размером до нескольких десятков μm^2 [20—23].

Основным направлением исследований последних лет является разработка методик получения высокоупорядоченных, «самоорганизованных» ПАОА как с «поликристаллической», так и с практически «монокристаллической» мезоструктурой [23]. Это продиктовано появлением новых функциональных назначений ПАОА, например, как основы для изготовления шаблонов для направленного выращивания и копирования наноструктур [21].

В настоящее время известен ряд специальных методик анодирования для получения АОА с высокой степенью порядка в расположении пор: длительное (или пролонгированное) анодирование [21, 22], анодирование с использованием метода нанолитографии [24—26], двухступенчатое анодирование (ДСА) [21, 27—29], анодирование при

высоких напряжениях и плотностях тока («жесткое» анодирование) [30].

Пролонгированное анодирование обычно проводится при низкой температуре, обязательном перемешивании электролита, длительном времени анодирования (2—4 дня) и, соответственно, характеризуется медленной скоростью роста оксидной пленки (1—2 $\mu m/ч$) [21].

Методика многоступенчатого анодирования, как правило, включающая две ступени, предусматривает первичное анодирование алюминия в выбранном электролите с последующим удалением оксидной пленки, а затем повторное анодирование в том же электролите [31—37]. При этом на первом этапе образуется пористая пленка с аморфной мезоструктурой. После удаления оксида на поверхности металла остается наноразмерный рельеф, который обеспечивает более высокую степень порядка в расположении ячеек/пор на втором этапе анодирования, приводя к формированию ПАОА с поликристаллической мезоструктурой. Согласно исследованиям [36, 37], размер домена определяется длительностью процесса анодирования на первой стадии. В работе [36] экспериментально было установлено, что для достаточно малого времени анодирования (до 5 час) связь между площадью домена и продолжительностью первой ступени имеет вид $S_d \sim 0.55 \cdot t_a$. Объяснений эмпирической зависимости авторы не представили. К несомненным достоинствам методики ДСА следует отнести простоту и дешевизну технологии и аппаратурного оформления, отсутствие необходимости создания шаблонов для текстурирования анодируемой поверхности, а так же незначительное время формирования высокоупорядоченных ПАОА.

Следующий подход к созданию высокоупорядоченных матриц пористого АОА заключается в анодировании алюминия при высоких плотностях тока (свыше 100 mA/cm^2) или напряжениях анодирования (до 190 В) [30, 38], называемый также «жестким» анодированием. Применение данной методики очень актуально с практической точки зрения, поскольку позволяет значительно сократить время анодирования. Экспериментально установлено, что при жестком анодировании алюминия происходит увеличение скорости роста оксида в 30 раз, а значение диаметра пор в 2 раза. К недостаткам данного метода следует отнести большие энергозатраты и необходимость поддержания крайне низкой температуры электролита.

Причины и механизм формирования доменной мезоструктуры пористых АОА, полученных в ус-

ловиях самоорганизованного роста, до сих пор точно не выяснены. Принято считать, что она, скорее всего, обусловлена особенностями строения поверхности анодируемого металла [39—41]. Необходимо отметить, что линейные размеры доменов примерно в 100 раз меньше, чем зерен металла. В соответствии с этим, выдвигается предположение, что доменная структура оксида связана с распределением дислокаций или других дефектов металла. Тем не менее, прямых доказательств этого факта до сих пор не получено.

Таким образом, из анализа литературы следует, что лишь анодированием Al при строго определенных параметрах процесса с применением специальных методик анодирования можно получить высокоупорядоченные АОА матрицы, характеризующиеся малым разбросом диаметров пор, прогнозируемой толщиной и диаметром ячеек в диапазоне от 50 до 600 нм. При этом выбор рабочего электролита и задаваемые параметры процесса анодирования диктуются требуемым размером пор и необходимой толщиной оксида, где первый параметр определяется напряжением процесса, а второй — временем анодирования. Предложенные к настоящему моменту методики получения ПАОА с высокой степенью порядка в расположении пор предполагают: (1) использование электрополированного алюминия, (2) большие временные и энергетические затраты, (3) проведение процесса при низких температурах, (4) применение специально дорогостоящего оборудования. По этой причине разработка обновленных подходов к созданию высокоупорядоченных ПАОА является весьма актуальной задачей.

Следует отметить, что до сих пор не создана исчерпывающая теория, объясняющая формирование высокоупорядоченных пористых АОА. В настоящее время наиболее распространенной является модель механических напряжений. В основе этой модели лежит положение о том, что движущей силой упорядочения пор являются механические силы отталкивания между соседними порами, возникающие за счет объемного расширения алюминия при анодировании [20, 22, 23]. Определенным свидетельством приемлемости данной модели являются эмпирически установленные особенности морфологии высокоупорядоченной пористой структуры АОА: так называемое «правило 10% пористости» и значение коэффициента объемного расширения Al при анодировании, приводящем к росту высокоупорядоченного АОА, равное 1.2 [22]. Несмотря на развиваемые в последние годы

теоретические представления [42—44], вопрос о движущей силе самоорганизации при формировании высокоупорядоченной структуры ПАОА остается открытым.

Пространственно-упорядоченную наноструктуру пористого оксида алюминия с высокой удельной поверхностью заманчиво использовать в качестве аморфной матрицы для осаждения в поры наночастиц и формирования нанокомпозитных покрытий, обладающих уникальными физическими и химическими свойствами. Предлагаемый подход позволяет непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования, предотвратить их последующую агрегацию и защитить их от внешних воздействий.

Нанокомпозитные материалы, создаваемые на основе пространственно-упорядоченных пористых структур, являются очень устойчивыми и обладают заданными физическими и химическими свойствами, такими как оптические, каталитические, фотокаталитические, магнитные, электрические и сенсорные свойства, высокая биохимическая и бактерицидная активность. Это позволяет применять такие материалы для создания широкого спектра устройств: селективных сенсорных мембран (газовых сенсоров), устройств хранения информации, катализаторов, метаматериалов [45—48].

Несомненно, разработка упрощенных, малоэнергоемких методик получения нанокомпозитных материалов (НКМ) на основе упорядоченных АОА позволит значительно расширить спектр их функциональности, а исследования НКМ, устанавливающие корреляцию условий получения с размерными параметрами и физико-химическими свойствами, откроют пути создания принципиально новых наноматериалов с прогнозируемой и контролируемой структурой, свойствами, назначением. В соответствии с этим, исследования, направленные на совершенствование известных и поиск новых методов получения и последующей модификации самоорганизованных пористых АОА наночастицами, весьма актуальны.

Данная работа посвящена изучению наноструктурирования поверхности алюминия и ряда алюминиевых сплавов при анодировании. В ней обобщаются результаты исследований: (а) формирования нанопористых оксидных пленок на алюминии и алюминиевых сплавах; (б) получения нанокомпозитных покрытий различной функциональности при модификации упорядоченных оксидных матриц наночастицами.

МЕТОДИКА

Первую группу объектов исследования составили ПАОА с регулярно-пористой структурой, сформированные анодированием алюминия (А99, А0) и алюминиевых сплавов (АМг, АД, А7Е и др.) в водных растворах различных кислот ($C_2H_2O_4$, H_2SO_4 , $H_4C_3O_4$ и H_3PO_4). Были получены оксидные пленки с различной степенью упорядочения ячеисто-пористого массива, т. е. как с аморфной, так и поликристаллической мезоструктурой.

Вторую группу материалов образовали нанокомпозитные покрытия, созданные путем модификации самоорганизованной пористой оксидной матрицы наночастицами серебра или ультрадисперсного диоксида марганца.

Анодирование выполнялось с помощью автоматизированного экспериментального комплекса, позволяющего в достаточно широких пределах изменять параметры процесса — плотность тока, напряжение, температуру. Поддержание заданной температуры электролита проводилось с помощью устройства на основе элементов Пельтье [49]. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме — ГСР (при постоянной плотности тока) и в вольтстатическом режиме — ВСР (при постоянном напряжении). Перед анодированием образцы обезжиривались в растворе щелочи (3% KOH), тщательной промывались в дистиллированной воде и высушивались. Как правило, стадия электрохимической полировки исключалась.

В процессе исследований регистрировалась кинетика роста оксидов, устанавливалось влияние параметров процесса на формирование оксидов. Анализ кинетических зависимостей позволил выявить оптимальные условия формирования самоорганизованных анодных оксидных покрытий на алюминии и сплавах.

Для исследования структуры и морфологии объектов были использованы просвечивающая (ЭМ-125) и сканирующая (JEOL JSM-6480LV, FEI Nova NanoLab 600) электронная микроскопия, атомная силовая микроскопия (Solver Next), а также дифракция рентгеновских лучей. Особенности методики эксперимента и обработки данных описаны в работах [50—54]. Для установления антибактериального действия образцов серебряносодержащих композитных покрытий были использованы культуры факультативных анаэробных бактерий, относящихся к отделам *Firmacutes* и *Gracilicutes*, в исходной концентрации 5000 и 10 000 кое/мл. Для приготовления данной концентрации микробных клеток использовались суточные тестовые культуры

Staphylococcus epidermidis (стафилококка эпидермального) и *Escherihia coli* (кишечной палочки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА АЛЮМИНИИ С РЕГУЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Анализ особенностей формирования пористых АОА, полученных традиционным, одноступенчатым, анодированием алюминия в гальваностатическом режиме (ГСР) в классических порообразующих электролитах: в водных растворах щавелевой (3% и 5% $C_2H_2O_4$) и серной (20% H_2SO_4) кислот, показал [55], что анодирование алюминия приводит в этом случае к формированию ПАОА со слабоупорядоченным расположением ячеек/пор, т. е. аморфной мезоструктурой (рис. 2). Обнаружено, что при формировании оксидной пленки в условиях традиционного гальваностатического анодирования, как правило, на поверхности пористого слоя сохраняется «дефектный» слой, толщиной до 100 нм, соответствующий состоянию поверхности барьерного слоя оксида в момент, предшествующий самоорганизации пор. Отсюда следует, что для полного открытия пор и удаления дефектного слоя в этом случае требуется дополнительная химическая обработка оксида. Было установлено, что традиционное ГСР-анодирование химически очищенного алюминия в водных растворах серной и щавелевой кислот при $T \cong 288—293$ К дает возможность сформировать пористые АОА аморфной мезоструктуры, скорость роста которых при одинаковом значении плотности тока составляет 20 мкм/ч и 16 мкм/ч соответственно. Также обнаружено, что для формирования ПАОА заданной толщины в условиях ВСР-анодирования требуется в два раза большее время, а образуемая при малых временах анодирования пленка характеризуется слабой степенью порядка в расположении пор. Отсюда следует, что при традиционном анодировании неполированного металла целесообразно использовать гальваностатический режим анодирования, как обеспечивающий большую скорость роста оксида.

Как следует из анализа литературных данных, для получения так называемого «высокоупорядоченного или самоорганизованного» ПАОА необходимо проводить анодирование предварительно электрополированного металла при низких температурах ($T_a = 273—289$ К) по особым методикам длительного или двухступенчатого вольтстатического анодирования. Лишь при таких условиях могут быть получены самоорганизованные ПАОА с поликристаллической мезоструктурой.

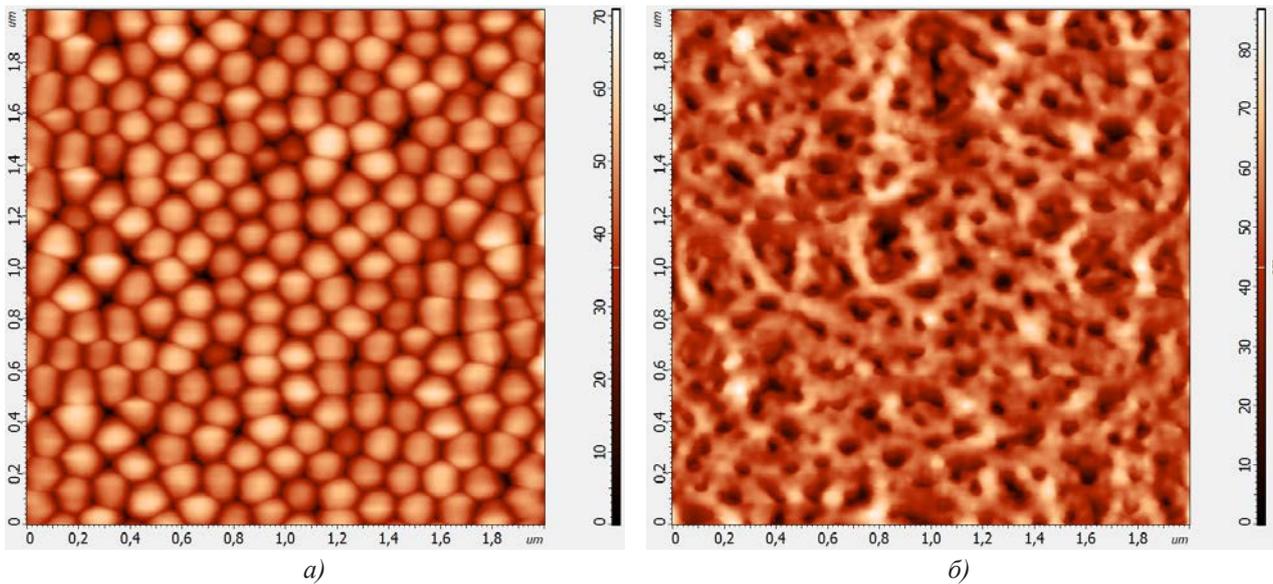


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности барьерного (слева) и пористого (справа) слоев отделенного от металлической подложки ПАОА, сформированного в 5% $C_2H_2O_4$ при $j_a=25\text{mA/cm}^2$ в течение 30 мин (толщина 25 мкм)

С целью комплексного изучения особенностей роста, атомной и мезоскопической структуры ПАОА была разработана коллекция лабораторных технологий формирования высокоупорядоченных ПАОА, исключающих стадию электрополировки металла. Оптимальные условия анодирования достигались поддержанием низкой температуры процесса около 0°C , двухступенчатым режимом анодирования, сочетающим гальваностатическую и вольтстатическую стадии или последовательно две гальваностатические стадии, а также новой методикой трехступенчатого анодирования, включающей промежуточную стадию анодирования в барьерообразующем электролите [55].

На рис. 3 показаны зависимости $U_a(t)$ и $j_a(t)$, полученные при анодировании химически очищенного Al в 3% $C_2H_2O_4$ и 20% H_2SO_4 в условиях высокоупорядоченного роста оксидов [20]. Ход зависимостей, как на первой, так и на второй стадии типичен для роста самоорганизованных ПАОА на поверхности Al в условиях синергетики процессов роста и растворения оксида. Следует отметить, что на второй стадии анодирования как в ВСР, так и в ГСР происходит более быстрый переход к стационарному росту оксида, обусловленный наноструктурированием поверхности Al на первой ступени.

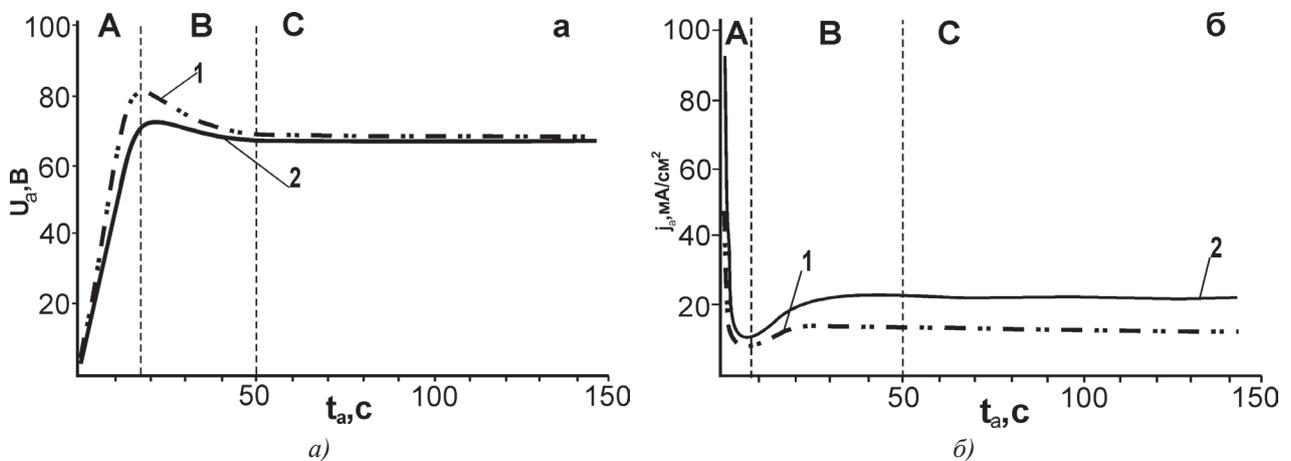


Рис. 3. Зависимости $U_a(t)$, полученные при ГСР-ДСА анодировании Al в 3% $C_2H_2O_4$ — (а); $j_a(t)$ для ВСР-ДСА анодирования Al в 20% H_2SO_4 — (б). А, В, С — стадии формирования нанопористой структуры

Исследования поверхности пористого слоя ПАОА методом сканирующей электронной микроскопии показали, что в случае двухступенчатого гальваностатического анодирования (ГСР-ДСА) химически очищенного, неполированного металла формируется поликристаллическая или доменная мезоструктура оксида. Т.е. предложенная методика ДСА позволяет получить на неполированном Al оксиды с поликристаллической мезоструктурой, характеризующиеся присутствием гексагонально упорядоченных областей с линейными размерами от 0.5 до 1.5 мкм. Высокая степень порядка пористых массивов ПАОА после второй стадии анодирования при использовании неполированного металла достигается за счет удаления на 1-й ступени поверхностного «дефектного» слоя металла, что и дает возможность исключить стадию электрополировки. Изучение строения поверхности с привлечением высокоразрешающей СЭМ позволило выявить особенности архитектуры пор АОА, сформированных ГСР-ДСА. Видно (рис. 4а), что поверхность пористого слоя имеет сетчатую или двухслойную морфологию. Возникновение двух слоев перекрывающихся пор, не соответствующих друг другу по размерам, согласно [56], объясняется увеличением площади поверхности на втором шаге анодирования. В свою очередь, это приводит к уменьшению значения плотности тока и напряжения стационарного роста, а, соответственно, и размера пор ПАОА. Следует отметить, что при ВСР-анодировании изменение площади анодируемой поверхности не влияет на размер пор оксида, формируемого на втором шаге анодирования, поскольку он зависит только от величины напряжения.

Таким образом, гальваностатическое анодирование алюминия в соответствии с предложенной двухступенчатой методикой при термостатировании процесса дает возможность за непродолжительное время сформировать ПАОА поликристаллической мезоструктуры с контролируемой толщиной и размером основных пор. Так, при использовании этой методики для анодирования Al в 3% $C_2H_2O_4$, средний эффективный диаметр пор имеет значение $d_n \sim 80$ нм, а скорость роста оксида при температуре процесса 6—8 °C составляет примерно 16 мкм/час, тогда как двухступенчатое вольтстатическое анодирование при той же температуре обеспечивает вдвое меньшую скорость роста. Таким образом, разработанные методики ДСА анодирования Al в классических порообразующих электролитах позволяют сформировать

ПАОА с высокой степенью порядка в расположении пор, исключая стадию электрополировки металла.

Представляет интерес расширение размерного ряда пор, а также поиск условий ускоренного формирования высокоупорядоченных ПАОА. В связи с этим, актуально изучение процесса анодирования в органических электролитах. Известно [57—59], что анодирование в водных растворах малоновой кислоты $H_4C_3O_4$ позволяет достичь значений напряжения $U_a = 100—125$ В и, соответственно, получить оксидную пленку с размерами пор 70—130 нм. В соответствии с этим, было проведено изучение особенностей роста ПАОА при анодировании алюминия (А99) в водном растворе 20% $H_4C_3O_4$. Перед анодированием образцы подвергались химической очистке в щелочи, а в ряде случаев и электрохимической полировке. Анодирование проводилось в ГСР. Температура процесса поддерживалась равной $T_a \sim 283—287$ К. Было установлено, что традиционное ГСР-анодирование позволяет получить на поверхности алюминия пористые АОА с аморфной мезоструктурой и размером пор, равным $d_n = (100 \pm 20)$ нм. Причем, скорость роста оксида в выбранных условиях составляла порядка 30 мкм/ч, что в два раза больше скорости роста ПАОА в растворе щавелевой кислоты. Было также установлено, что предварительное кратковременное анодирование в 3% $H_2C_2O_4$, позволяет в процессе последующего анодирования в 20% $H_4C_3O_4$ избежать процессов локального роста тока и, тем самым, стабилизирует процесс роста оксидной пленки.

Согласно [60] высокоупорядоченное анодирование Al в растворе H_3PO_4 должно приводить к формированию оксидной пленки с размерами пор $d_n \sim 250$ нм, что значительно расширяет спектр функциональности таких оксидов, создавая возможности их применения, например, в качестве фотонных кристаллов. Было установлено, что для получения высокоупорядоченных ПАОА в растворе ортофосфорной кислоты, характеризующихся присутствием пор диаметром порядка 130 нм (рис. 4б), эффективно использование трехступенчатой методики анодирования, что позволяет устранить локальный разогрев электролита, который имеет место при традиционном анодировании даже при температуре 0 °C (рис. 4в).

Таким образом, разработан комплекс методик анодирования Al в водных растворах щавелевой, серной, малоновой и ортофосфорной кислот, позволяющий сформировать пористые АОА с кон-

тролируемой толщиной от 10 до 150 мкм и размером пор в диапазоне 15—160 нм (рис. 5) с высокой степенью порядка в их расположении, исклю-

чающий стадию электрополировки металла. Выбор той или иной методики диктуется требуемыми размерами пор, а также их архитектурой.

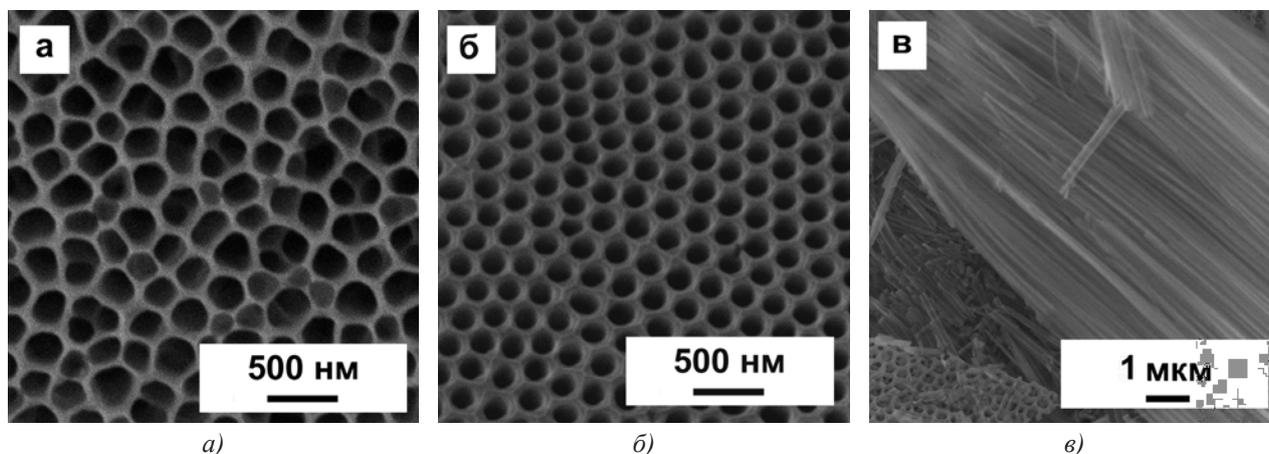


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности пористого слоя АОА, сформированных методом ГСР-ДСА в 3% $C_2H_2O_4$ (а); методом 3-ступенчатого анодирования в 1% H_3PO_4 (б). Поверхность АОА вблизи участков локализации тока анодирования — (в)

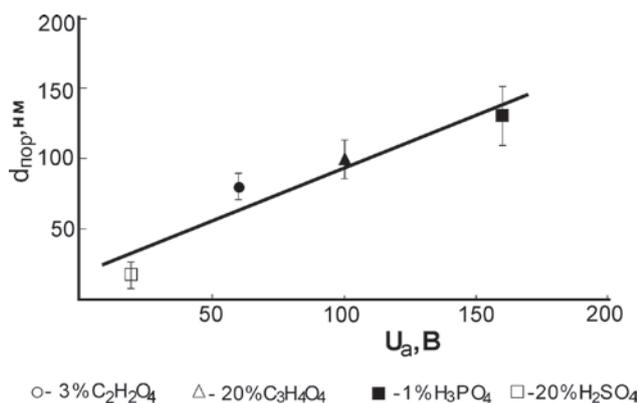


Рис. 5. Экспериментальная зависимость диаметра пор (d_p) формируемой алюмооксидной матрицы от приложенного напряжения (U_a) упорядоченного роста для различных электролитов

ПОРИСТЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Известно, что скорость увеличения толщины оксидной пленки существенным образом зависит от состава сплава, на который наносится покрытие, а также от температуры электролита. Чем больше концентрация легирующих компонент в металле, тем большее количество заряда будет тратиться на побочные реакции с примесями. С увеличением температуры электролита увеличивается его агрессивность, что приводит к увеличению доли заряда, расходуемого на растворение алюминия, легирующих элементов и оксида и, соответственно, снижению скорости образования анодной пленки.

Зарождение пор на поверхности сплава отличается от реализуемого на поверхности алюминия, поскольку даже в гомогенных однофазных сплавах имеют место поверхностные сегрегации легирующего элемента вдоль полос проката алюминиевой фольги. Если в качестве легирующей добавки использован химический элемент, характеризующийся большей величиной числа переноса катионов, чем число переноса Al^{3+} , то даже его незначительное присутствие оказывает воздействие на формирование пористой структуры. Поверхность барьерного слоя может быть обогащена этим элементом, что приводит к увеличению растворяющей способности используемого электролита, а, следовательно, и формированию зародышей с большей плотностью. В конечном счете, это может привести к изменению размерных параметров пор по сравнению с оксидами, образованными на чистом алюминии [52]. Отсюда следует, что, например, при анодировании сплавов типа АМг, наиболее заметное влияние на процесс формирования оксидной пленки должен оказывать магний. Присутствие кремния в составе сплава АЛ 9 обуславливает неоднородность оксидного покрытия, поскольку на кремниевых включениях анодная пленка не образуется. Содержание интерметаллидной фазы $CuAl_2$ в сплаве Д16 также способствует негомогенности оксидного покрытия. Таким образом, для формирования оксидов одинаковой толщины на разных сплавах необходимо подбирать параметры технологического процесса. Кроме того, свойства оксид-

ных пленок, полученные на различных сплавах, отличаются по своим электрофизическим характеристикам и коррозионной стойкости в агрессивных средах. При равных толщинах оксидов более высокими коррозионно-защитными свойствами обладают пленки, образованные на алюминии и его гомогенных сплавах с магнием. Существенно снижают защитную способность пленок фазовые включения типа CuAl_2 — их избирательное растворение при анодировании нарушает сплошность образующегося оксидного покрытия. Утолщение пленок с одной стороны, увеличивает их коррозионно-защитное действие. Но, с другой стороны, длительное анодирование при достаточно высоких температурах вызывает усиленное химическое растворение оксидной пленки и может сопровождаться образованием на поверхности рыхлого, гидратированного слоя, что вызывает понижение коррозионной стойкости оксида в целом.

Строго говоря, для каждой конкретной коррозионной среды и для каждого сплава существует своя оптимальная по защитному действию толщина получаемого при данном конкретном режиме формирования оксидного слоя. Тем не менее, при анодировании широкого класса алюминиевых сплавов на поверхности может быть сформирован самоорганизованный оксидный слой аморфной мезоскопической структуры с контролируемыми условиями процесса толщиной и размером основных пор.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Значительный интерес представляет разработка технологий модификации нанопористых покрытий химически и биологически активными материалами. По сути дела, задача сводится к получению нанокompозитного материала, представляющего активный компонент (нано- или микрочастицы серебра или ультрадисперсного MnO_2), заключенный в химически инертную по отношению к нему матрицу (нанопористый оксид алюминия), предотвращающую агрегацию частиц и защищающую их от внешних воздействий. В случае осаждения наночастиц Ag в поры оксидной матрицы реализуется идея создания нанокompозита с бактерицидными свойствами, а при модификации наночастицами $\gamma\text{-MnO}_2$ — с каталитическими.

Во многих работах [14, 61, 62] отмечается, что степень упорядочения оксидной матрицы имеет важное значение для получения пространственно упорядоченных нанокompозитных материалов.

Упорядоченность массива пор определяет однородность заполнения пор и распределения наночастиц в объеме матрицы. По этой причине в качестве матрицы нанокompозитных материалов выбирают ПАОА, полученные методом двухступенчатого анодирования при строго определенных параметрах процесса.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для введения серебра был использован водный раствор азотнокислого серебра. Анодированные образцы пропитывались в этом растворе, затем высушивались. Данный цикл повторялся несколько раз с целью более глубокого проникновения раствора в поры оксидной матрицы. Последующее восстановление серебра из раствора AgNO_3 проводилось под действием ультрафиолетового излучения. Электронно-микроскопическое изучение строения поверхности и слома ПАОА, полученного с использованием методики ГСР-ДСА до и после осаждения в поры высокоупорядоченной матрицы наночастиц серебра [63] показало, что они присутствуют в порах покрытия не только в поверхностном слое, но и в порах, практически по всей толщине образца (рис. 6). Причем, размер наночастиц находится в диапазоне от 20 до 30 нм. На основе грубой оценки масса наночастиц серебра в единице объема образца при толщине оксида 20 мкм имеет значение $m_{\text{Ag}} \approx (0.18—0.28)$ мкг/дм³. Оценка антибактериальной активности образцов с покрытием по интенсивности размножения эпидермального стафилококка и кишечной палочки показала, что серебросодержащие наноструктурированные оксидные покрытия на алюминии проявляют значительную антибактериальную активность, усиливающуюся более чем в 5 раз после осаждения наночастиц серебра [55].

Таким образом, разработанный способ осаждения серебра в поры оксидной матрицы, обеспечивая иммобилизацию и наноразмерное состояние серебра, создает на поверхности алюминия нанокompозитные покрытия с высокой антибактериальной активностью.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА

Весьма перспективным для создания высокоэффективных каталитических систем представляется использование нанопористых оксидов алюминия с высокой удельной поверхностью в качестве

аморфной матрицы для осаждения частиц ультрадисперсного MnO_2 , одного из наиболее активных оксидных катализаторов окисления CO . Алюмооксидные матрицы для формирования каталитического слоя получались двухступенчатым анодированием в водном растворе щавелевой кислоты при условиях, обеспечивающих эффективный диаметр пор $d_{\text{п}} \sim 60$ нм и толщину $\delta \sim 20$ мкм. Для получения

ультрадисперсного диоксида марганца использовалось термическое разложение перманганата калия. Контроль фазового состава оксидов марганца, полученных по такой методике, показал соответствие полученного диоксида ультрамелкодисперсной $\gamma\text{-MnO}_2$: на рентгенограмме наблюдались размытые пики, доказывающие рентгеноаморфность полученного вещества.

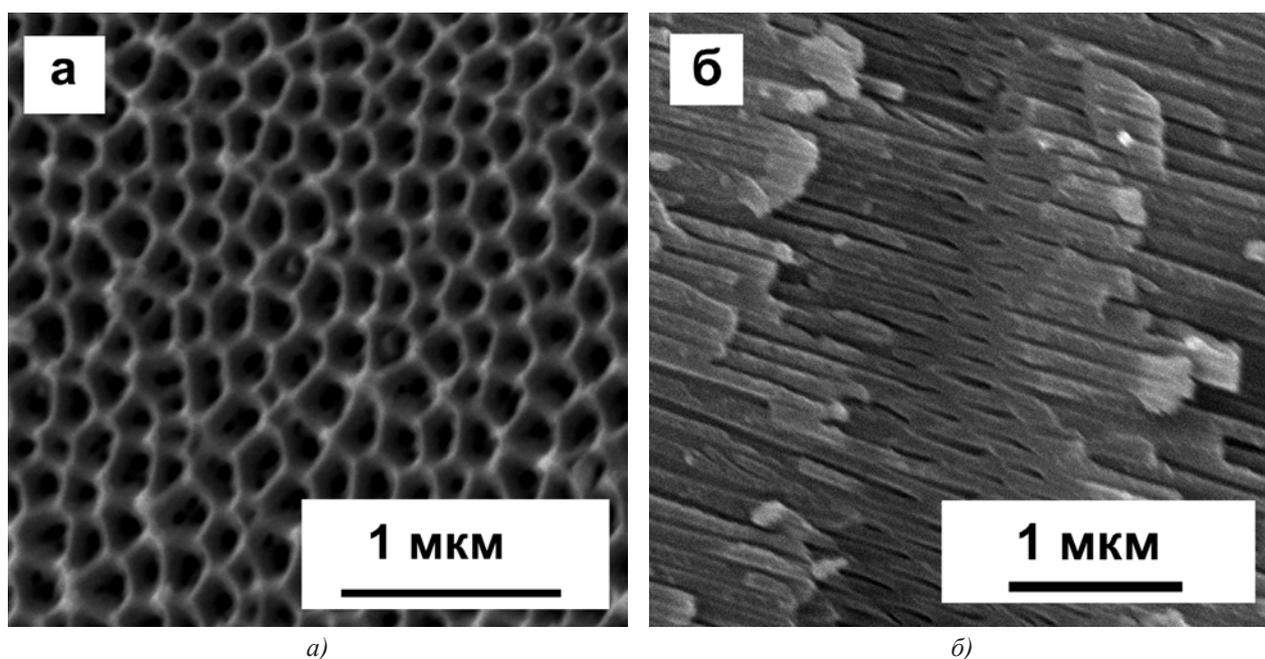


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности (а) и слома (б) пористого АОА, полученного при анодировании Al фольги в 3% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и модифицированного наночастицами Ag

Термический отжиг образцов ультрадисперсного диоксида марганца на воздухе при температурах от 350 до 900 °С не привел к изменению вида дифракционной картины, свидетельствуя в пользу термической стабильности продукта вплоть до 900 °С.

Для осаждения диоксида марганца в поры оксид пропитывался в теплом растворе KMnO_4 . Затем оксидированные образцы нагревались до температуры 200 °С. Происходящие при этом превращения описываются реакцией $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_2$. Водорастворимый оксид KMnO_2 удалялся при промывке водой, образец высушивался. Увеличение количества вещества в порах и на поверхности оксида достигалось цикличностью процесса.

Изучение мезоструктуры поверхности и сломов алюмооксидной матрицы, модифицированной диоксидом марганца, подтвердило присутствие в порах оксида наночастиц $\gamma\text{-MnO}_2$ с линейными размерами 10—50 нм (рис. 7). Удельная поверх-

ность нанокompозитного покрытия составляет 200—300 $\text{м}^2/\text{г}$, что соответствует значению, приводимому в литературе для мезопористого оксида марганца, известного своими уникальными каталитическими свойствами [64]. Таким образом, применение технологии термического разложения перманганата калия в сочетании с использованием наноструктурированной оксидной матрицы позволяет сформировать на поверхности алюминия нанокompозитное покрытие с ультрадисперсным термостойким каталитически активным слоем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидные пленки, содержащие в себе наноразмерные структурные элементы, входят в группу наноструктурированных материалов и широко изучаются длительное время. Однако именно анодирование, т. е. электрохимическое окисление в растворах электролитов, позволяет создавать на поверхности ряда металлов оксидные пленки

с уникальным самоорганизованным пористым или трубчатым строением. Наиболее изученным объектом из класса этих уникальных структур является нанопористый анодный оксид алюминия, первые сведения о строении которого были получены Келлером 60 лет назад. В 1999 году была впервые продемонстрирована возможность формирования самоорганизованных нанотрубчатых оксидных пленок при анодировании титана. Впоследствии наноструктурированные анодные оксидные пленки были сформированы и на других металлах (Zr, Nb, Ta, Pb и др.). Показано, что анодирование целого ряда металлов может приводить к образованию упорядоченных самооргани-

зованных структур двух типов: пористых и трубчатых с различными морфологическими характеристиками. Таким образом, к настоящему моменту создан целый класс анодных оксидов с упорядоченной нанопористой или нанотрубчатой структурой, благодаря которой они имеют широкий спектр как реализованных, так и потенциальных применений. Считается, что причиной формирования таких структур является синергетика процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля. Однако завершенная теория, объясняющая механизм самоорганизованного роста анодных оксидных пленок, еще не создана.

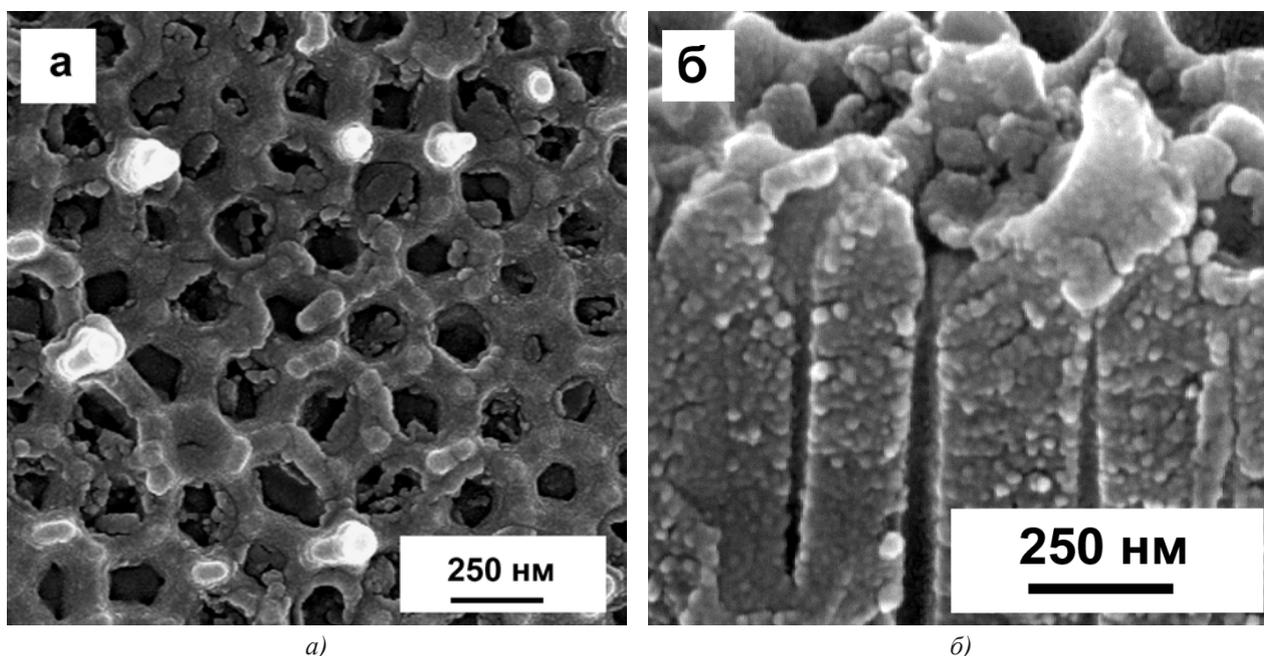


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности (а) и слома (б) нанокompозитного покрытия из алюмооксидной матрицы с осажденными в поры наночастицами MnO_2

В соответствии с вышесказанным, исследование самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых анодных оксидных пленок, сформированных на металлах и сплавах, актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Существующие методики получения самоорганизованных оксидных структур с высокой степенью порядка в расположении пор предполагают использование электрополированного алюминия, большие временные и энергетические затраты, поддержание низкой температуры процесса, а в некоторых случаях применения специального дорогостоящего оборудования. По этой причине разработка новых подходов к созданию высокоупоря-

доченных пористых анодных оксидов алюминия является весьма актуальной задачей.

Комплексное исследование закономерностей роста и структуры позволили создать ряд экологически-безопасных методик формирования пористых анодно-оксидных пленок на алюминии и ряде алюминиевых сплавов, которые представлены в настоящей работе. Показано, что применение предложенных методик двухступенчатого анодирования неполированного Al дает возможность за непродолжительное время сформировать на его поверхности пористые анодные оксиды алюминия поликристаллической мезоструктуры с размерами пор от 15 до 160 нм, толщиной от 10 до 100 мкм.

Выбор той или иной методики диктуется требуемой архитектурой пор, их размерами и необходимой толщиной оксидной пленки. Весьма перспективным для создания функционально различных нанокompозитных материалов является использование пористых оксидов алюминия с высокой удельной поверхностью в качестве пространственно-упорядоченной матрицы для осаждения в поры различных наночастиц. Разработанные методики формирования упорядоченных анодно-оксидных матриц позволили получить антибактериально- и каталитически активные нанокompозитные покрытия путем их модификации наночастицами серебра и ультрадисперсного диоксида марганца.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзаказа на выполнение НИР по теме «Исследование процесса структурообразования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок алюминия и титана», № 01201154064, 2008—2013 гг., а также Программы стратегического развития ПетрГУ по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012—2016 г. Авторы выражают искреннюю благодарность профессору университета г. Хольмстад (Швеция) Хокану Петтерссону за возможность проведения электронно-микроскопических исследований структуры материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thompson G. E. // *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192—201.
2. Yakovleva N. M., Anicai A., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., Buda M., Chupakhina E. A. // *Thin Solid Films*, 2002, vol. 416, № 1—2, pp. 16—23.
3. Eftekhari A., Alkire R. C., Godotski Y., Simon P. *Nanostructured materials in Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 2008, 489 p.
4. Ono S., Masuko N. // *Corrosion Sci.*, 1992, vol. 33, № 6, pp. 841—850.
5. Choi J., Luo Y., Wehrspohn R. B., Hillerand R., Schilling J., Gösele U. // *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94, pp. 4757—4762.
6. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Ханина Е. Я. // *Наукоемкие технологии*, 2004, т. 5, с. 3—11.
7. Thompson G. E., Furneaux R. C., Wood G. C., Richardson J. A., Goode J. S. // *Nature*, 1978, vol. 272, pp. 433—435.
8. Wehrspohn R. B., Li A. P., Nielsch K., Müller F., Erfurth W., Gösele U. // *Electrochemical Society Proceedings*, 2000, vol. 4, pp. 271—282.
9. Choi J., Nielsch K., Reiche M., Wehrspohn R. B., Gösele U. // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2003, vol. 21, № 2, pp. 763—766.
10. Yao Z., Zheng M., Ma L., Shen W. // *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 1—7.
11. Shingubara S. // *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, vol. 5, pp. 17—30.
12. Thompson G. E., Xu Y., Skeldon P., Shimizu K., Han S. H., Wood G. C. // *Phil. Mag. B.*, 1987, vol. 55, № 6, pp. 651—667.
13. Wood G. C. // *Oxide and oxide films*, 1972, vol. 2, pp. 168—279.
14. Poinern G. E.J., Ali N., Fawcett D. // *Materials*, 2011, vol. 4, pp. 487—526.
15. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I., Rzhetskii A. M., Paterson R. // *Journal of Membrane Science*. 98, 1995, pp. 131—142.
16. Vasanthakumar K., Vanithakumari S. C., Kamachi Mudali U. // *J. Adv. Microsc. Res.*, 2011, vol. 6, pp. 207—214.
17. McQuaig Jr M. K., Toro A., Van Geertruyden W., Misiolak W. Z. // *J Mater Sci.*, 2011, vol. 46, p. 243—253.
18. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2006, т. 8, с. 69—77.
19. Marsal L. F., Vojkuvka L., Formentin P., Pallarés J., Ferré-Borrull J. // *Opt. Mater.*, 2009, vol. 31, pp. 860—864.
20. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gösele U. // *Nanoletters*, 2002, vol. 2, № 7, pp. 676—680.
21. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. // *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, № 5, pp. L127—L130.
22. Jessensky O., Müller F., Gösele U. // *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, № 11, pp. 3735—3740.
23. Choi J., Wehrspohn R., Gösele U. // *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2591—2595.
24. Позняк А. А. *Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе: монография*. Минск: Центр БГУ, 2007, 251 с.
25. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H., Nakao M., Tamamura T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71(19), № 10, pp. 2770—2772.
26. Asoh H., Nishio K., Nakao M., Tamamura T., Masuda H. // *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, № 4, pp. B152—B156.
27. Yuan J. H., He F. Y., Sun D. C., Xia X. H. // *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, pp. 1841—1844.
28. Razpet A., Possnert G., Johansson A., Hallén A., Hjort K. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, vol. 222, pp. 593—600.
29. Li Y., Kanamori Y., Hane K. // *Microsystem Technologies*, 2004, vol. 10, pp. 272—274.
30. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. // *Nature materials*, 2006, vol. 5, pp. 741—747.
31. Rauf A., Mehmood M., Rasheed M. A., Aslam M. // *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 13, pp. 321—332.

32. Beck G., Petrikowski K. // *Surf. Coating Tech.*, 2008, vol. 202, pp. 5084—5091.
33. Li Y., Kanamori Y., Hane K. // *Microsystem Technologies*, 2004, vol. 10, pp. 272—274.
34. Sulka G. D., Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J. — P. // *J. The Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. D97—D103.
35. Zaraska L., Sulka G. D., Jaskuła M. // *J Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 2427—2436.
36. Ghorbani M., Nasirpouri F., Irajizad A., Saedi A. // *Mater. Des.*, 2006, vol. 27, pp. 983—988.
37. Nasirpouri F., Abdollahzadeh M., Almasi M. J., Parvini-Ahmadi N. // *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, pp. S91—S94.
38. Schwim K., Lee W., Hillibrand M., Steinhart M., Nielsch K., Gosele U. // *ACS Nano*, 2008, vol. 2, № 2, pp. 302—310.
39. Sulka G. D. // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, is. 1, pp. 338—345.
40. Lu B., Bharathulwar S., Laughlin D. E., Lambeth D. N. // *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, № 9, pp. 4721—4723.
41. Konovalov V. V., Zangari G., Metzger R. M. // *Chem. Mater.*, 1999, vol. 11, № 8, pp. 1949—1951.
42. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. // *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, pp. 681—687.
43. Воробьева А. И., Уткина Е. А., Ходин А. А. // *Микроэлектроника*, 2007, т. 36, № 6, с. 437—445.
44. Hebert K. R., Albu S. P., Paramasivam I., Schmuki P. // *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 162—166.
45. Napolskii K. S., Eliseev A. A., Yesin N. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N. A., Grigoriev S. V., Eckerlebe H. // *Physica E.*, 2007, vol. 37, № 1-2, pp. 178—183.
46. Winkler B. H., Baltus R. E. // *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 226, pp. 75—84.
47. Zhang X. Y., Zhang L. D., Lei Y., Zhao L. X., Mao Y. Q. // *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 11, pp. 1732—1734.
48. Johanson A. Diss. Dr. Philosophy, Upsala University, Upsala, 2006, 57 p.
49. Ерофеев В. А., Чупахина Е. А., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н. Патент РФ, № 72750, 2007.
50. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. // *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 37—42.
51. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Гафиятуллин М. М., Денисов А. И. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2009, т. 75, № 2, с. 21—26.
52. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Денисов А. И. // *Наукоемкие технологии*, 2004, № 6, с. 32—37.
53. Савченко О. И., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, с. 243—249.
54. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Уч. зап. ПенрГУ*, 2015, т. 147, № 2, с. 81—86.
55. Кокатев А. Н. Дисс. канд. техн. наук, Москва, 2013.
56. Oliveira C. P., Cardoso M. L., Oliveira A. J. A., Pereira E. C. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, vol. 9, pp. 6487—6493.
57. Ono S., Saito M., Asoh H. // *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, pp. 827—833.
58. Lee W., Nielsch K., Gosele U. // *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, pp. 1—8.
59. Santos A., Alba M., Rahman M. M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F. // *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, pp. 1—11.
60. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H. // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71(19), № 10, pp. 2770—2772.
61. Sulka G. D. // *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, pp. 1—116.
62. Wang G., Shi C., Zhao N., Du X. // *Materials Letters*, 2007, vol. 61, pp. 3795—3797.
63. Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н. Патент РФ, № 2425802, 2009.
64. Brock S. L., Duan N., Tian Z. R., Giraldo O., Zhou H., Suib S. L. // *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, pp. 2619—2628.

SURFACE NANOSTRUCTURING OF METALS AND ALLOYS

© 2015 N. M. Yakovleva, A. N. Kokatev, E. A. Chupakhina, K. V. Stepanova, A. N. Yakovlev, S. G. Vasil'ev, A. M. Shul'ga

Petrozavodsk State University, Lenin ave., 33, 185910 Petrozavodsk, Russia
e-mail: nmyakov@petsu.ru

Received 20.04.2015

Part. 1. Nanostructured anodic oxide films on Al and Al alloys

Abstract: The paper is devoted to investigation of nanostructuring the surface of aluminium and some aluminium alloys by means of anodizing. Anodizing is a commonly used method for surface treatment especially in forming self-organized porous alumina structures. Nanoporous alumina has become a key template material for fabrication of nanostructured materials. It seems tempting to expand nanostructured alumina functional properties by doping metal and oxide nanoparticles. In the present paper we summarize our data on (i) fabrication of highly ordered oxide matrix via anodizing of Al and Al alloys; (ii) development of nanocomposite materials of different functionality by modification of oxide matrix with Ag- and γ -MnO₂-nanoparticles. The investigation of highly ordered porous anodic alumina (AA) films formed in different acid solutions has been carried out. In oxide investigation we are focusing on the structural analysis on two scales: atomic (mutual atom arrangement) and mesoscopic (mutual pore/cell arrangement). X-ray diffraction (XRD), transmission and scanning electron microscopy (TEM & SEM) as well as atomic force microscopy (AFM) were used to analyze the structure of these films.

Keywords: self-organized, anodization, alumina, nanoporous, nanoparticles, structure, morphology.

REFERENCES

1. Thompson G. E. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192—201. DOI: 10.1016/S0040—6090(96)09440—0
2. Yakovleva N. M., Anicai A., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., Buda M., Chupakhina E. A. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 416, no 1—2, pp. 16—23. DOI: 10.1016/S0040—6090(02)00625—9
3. Eftekhari A., Alkire R. C., Godotski Y., Simon P. *Nanostructured materials in Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 2008, 489 pp. DOI: 10.1002/9783527621507
4. Ono S., Masuko N. *Corrosion Sci.*, 1992, vol. 33, no 6, pp. 841—850. DOI: 10.1016/0010—938X(92)90048—8
5. Choi J., Luo Y., Wehrspohn R. B., Hillerand R., Schilling J., Gösele U. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94, pp. 4757—4762. DOI: 10.1063/1.1609033
6. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A., Khanina E. Ya. *Naukoemkie tekhnologii*, 2004, vol. 5, pp. 3—11.
7. Thompson G. E., Furneaux R. C., Wood G. C., Richardson J. A., Goode J. S. *Nature*, 1978, vol. 272, pp. 433—435. DOI: 10.1038/272433a0
8. Wehrspohn R. B., Li A. P., Nieltsh K., Müller F., Erfurth W., Gösele U. *Electrochemical Society Proceedings*, 2000, vol. 4, pp. 271—282.
9. Choi J., Nielsch K., Reiche M., Wehrspohn R. B., Gösele U. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2003, vol. 21, no. 2, pp. 763—766.
10. Yao Z., Zheng M., Ma L., Shen W. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 1—7. DOI: 10.1088/0957—4484/19/46/465705
11. Shingubara S. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, vol. 5, pp. 17—30.
12. Thompson G. E., Xu Y., Skeldon P., Shimizu K., Han S. H., Wood G. C. *Phil. Mag. B.*, 1987, vol. 55, no. 6, pp. 651—667.
13. Wood G. C. *Oxide and oxide films*, 1972, vol. 2, pp. 168—279.
14. Poinern G. E.J., Ali N., Fawcett D. *Materials*, 2011, vol. 4, pp. 487—526. DOI: 10.3390/ma4030487
15. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I., Rzhetskii A. M., Paterson R. *Journal of Membrane Science*. 98, 1995, pp. 131—142.
16. Vasanthakumar K., Vanithakumari S. C., Kamachi Mudali U. *J. Adv. Microsc. Res.*, 2011, vol. 6, pp. 207—214. DOI: 10.1007/s10853—010—4966—6
17. McQuaig Jr M. K., Toro A., Van Geertruyden W., Misiolak W. Z. *J Mater Sci.*, 2011, vol. 46, pp. 243—253. DOI: 10.1007/s10853—010—4966—6
18. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2006, vol. 8, pp. 69—77. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_015.pdf
19. Marsal L. F., Vojkuvka L., Formentin P., Pallarés J., Ferré-Borrull J. *Opt. Mater.*, 2009, vol. 31, pp. 860—864. DOI: 10.1016/j.optmat.2008.09.008
20. Nielsh K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gösele U. *Nanoletters*, 2002, vol. 2, no.7, pp. 676—680
21. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 5, pp. L127—L130. DOI: 10.1149/1.1837634
22. Jessensky O., Müller F., Gösele U. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 11, pp. 3735—3740. DOI: 10.1149/1.1838867
23. Choi J., Wehrspohn R., Gösele U. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2591—2595. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.004
24. Poznyak A. A. *Modifitsirovannyyi anodnyi oksid alyuminiya i kompozitnye materialy na ego osnove: monografiya*. Minsk: Tsentr BGU Publ., 2007, 251 p.
25. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H., Nakao M., Tamamura T. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71(19), no. 10, pp. 2770—2772. DOI: 10.1063/1.120128

26. Asoh H., Nishio K., Nakao M., Tamamura T., Masuda H. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, no. 4, pp. B152–B156. DOI: 10.1149/1.1355686
27. Yuan J. H., He F. Y., Sun D. C., Xia X. H. *Chem. Mater.* 2004, vol. 16, pp. 1841–1844. DOI: 10.1016/j.jasms.2005.04.014
28. Razpet A., Possnert G., Johansson A., Hallén A., Hjort K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, vol. 222, pp. 593–600. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.03.072
29. Li Y., Kanamori Y., Hane K. *Microsystem Technologies*, 2004, vol. 10, pp. 272–274. DOI: 10.1007/s00542—003—0303—1
30. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. *Nature materials*, 2006, vol. 5, pp. 741–747. DOI: 10.1038/nmat1717
31. Rauf A., Mehmood M., Rasheed M. A., Aslam M. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 13, pp. 321–332. DOI: 10.1007/s10008—008—0550—2
32. Beck G., Petrikowski K. *Surf. Coating Tech.*, 2008, vol. 202, pp. 5084–5091. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.089
33. Li Y., Kanamori Y., Hane K. // *Microsystem Technologies*, 2004, vol. 10, pp. 272–274. DOI: 10.1007/s00542—003—0303—1
34. Sulka G. D., Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J. — P. *J. The Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. D97–D103. DOI: 10.1149/1.1481527
35. Zaraska L., Sulka G. D., Jaskuła M. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 2427–2436. DOI: 10.1007/s10008—011—1471-z
36. Ghorbani M., Nasirpour F., Iraj Zad A., Saeidi A. *Mater. Des.*, 2006, vol. 27, pp. 983–988. DOI: 10.1016/j.matdes.2005.02.018
37. Nasirpour F., Abdollahzadeh M., Almasi M. J., Parvini-Ahmadi N. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, pp. S91–S94. DOI: 10.1016/j.cap.2008.08.025
38. Schwir K., Lee W., Hillibrand M., Steinhart M., Nielsch K., Gosele U. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, no. 2, pp. 302–310. DOI: 10.1021/nm7001322
39. Sulka G. D. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, is. 1, pp. 338–345. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.094
40. Lu B., Bharathulwar S., Laughlin D. E., Lambeth D. N. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, no. 9, pp. 4721–4723. DOI: 10.1063/1.373138
41. Konovalov V. V., Zangari G., Metzger R. M. *Chem. Mater.*, 1999, vol. 11, no. 8, pp. 1949–1951. DOI: 10.1021/cm990144g
42. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, pp. 681–687. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.05.054
43. Vorob'eva A.I., Utkina E. A., Khodin A. A. *Mikroelektronika*, 2007, vol. 36, no. 6, pp. 437–445.
44. Hebert K. R., Albu S. P., Paramasivam I., Schmuki P. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 162–166. DOI: 10.1038/nmat3185
45. Napolskii K. S., Eliseev A. A., Yesin N. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N. A., Grigoriev S. V., Eckerlebe H. *Physica E.*, 2007, vol. 37, no. 1-2, pp. 178–183. DOI: 10.1016/j.physe.2006.08.018
46. Winkler B. H., Baltus R. E. *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 226, pp. 75–84. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.07.015
47. Zhang X. Y., Zhang L. D., Lei Y., Zhao L. X., Mao Y. Q. *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 11, pp. 1732–1734. DOI: 10.1039/B100552I
48. Johanson A. Diss. Dr. Philosophy, Uppsala University, Uppsala, 2006, 57 p.
49. Erofeev V. A., Chupakhina E. A., Yakovleva N. M., Yakovlev A. N. Patent RF, no. 72750, 2007.
50. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 37–42. DOI: 10.1016/S0040—6090(00)00886—5
51. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Gafiyatullin M. M., Denisov A. I. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2009, vol. 75, no. 2, pp. 21–26.
52. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Denisov A. I. *Naukoemkie tekhnologii*, 2004, no. 6, pp. 32–37.
53. Savchenko O. I., Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, pp. 243–249. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_018.pdf
54. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Uch.zap. PetrGU*, 2015, vol. 147, no. 2, pp. 81–86.
55. Kokatev A. N. Diss. kand. tekhn. nauk, Moskva, 2013.
56. Oliveira C. P., Cardoso M. L., Oliveira A. J. A., Pereira E. C. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, vol. 9, p. 6487–6493. DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2009.1231>
57. Ono S., Saito M., Asoh H. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, pp. 827–833. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.058
58. Lee W., Nielsch K., Gosele U. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, pp. 1–8. DOI: 10.1088/0957—4484/18/47/475713
59. Santos A., Alba M., Rahman M. M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F. *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, pp. 1–11. DOI: 10.1186/1556—276X-7—228
60. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71(19), no. 10, pp. 2770–2772. DOI: 10.1063/1.120128
61. Sulka G. D. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, pp. 1–116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1
62. Wang G., Shi C., Zhao N., Du X. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, pp. 3795–3797. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.12.035.
63. Kokatev A. N., Chupakhina E. A., Yakovleva N. M., Yakovlev A. N. Patent RF, no. 2425802, 2009.
64. Brock S. L., Duan N., Tian Z. R., Giraldo O., Zhou H., Suib S. L. *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, pp. 2619–2628. DOI: 10.1021/cm980227h

Яковлева Наталья Михайловна — д. ф.-м. н., профессор, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4001116, e-mail: nmyakov@petsu.ru, nmyakov@gmail.com

Кокатев Александр Николаевич — к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4051341

Чупахина Елена Ананьевна — к. ф.-м. н., доцент, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(921) 5266221

Степанова Кристина Вячеславовна — аспирант, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4291145

Яковлев Александр Николаевич — к. ф.-м. н., доцент, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4172944

Васильев Степан Геннадьевич — аспирант, Петрозаводский государственный университет; +7(911) 4271420

Yakovleva Natalia M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4001116, e-mail: nmyakov@petsu.ru, nmyakov@gmail.com

Kokatev Alexander N. — Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4051341

Chupakhina Elena A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(921) 5266221

Stepanova Kristina V. — postgraduate student, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4291145

Yakovlev Alexander N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4172944

Vasil'ev Stepan G — postgraduate student, Petrozavodsk State University, ph.: +7(911) 4271420