11

Электролюминесценция анодного оксида алюминия в кетонах

© Д.С. Овеченко, А.П. Бойченко¶

Кубанский государственный университет, 350040 Краснодар, Россия ¶ e-mail: bojchenco@vandex.ru

Поступила в редакцию 08.10.2019 г. В окончательной редакции 08.10.2019 г. Принята к публикации 21.10.2019 г.

> На сформированной электролизным окислением в дистиллированной воде пленке оксида алюминия продемонстрирована возможность генерации ее электролюминесценции в кетонах и родственных им соединениях, содержащих карбонильные группы. Для ацетона, циклогексанона, метилпирролидона, ацетилацетона, 4этилпропиофенона и 4-метоксипропиофенона установлено, что этот процесс протекает без электролиза перечисленных соединений. Показано, что при постоянных напряжении и температуре на яркостно-кинетические характеристики люминесценции оказывает существенное влияние сочетание следующих факторов: строение и элементный состав углеводородных радикалов кетонов, количество при этих радикалах карбонильных групп, толщина и структурная организация оксидных пленок Al₂O₃, на поверхности которых возможно локальное усиление напряженности электрического поля до величин порядка 10⁶ V/m, достаточных для инициирования и поддержания ионизационных процессов, ведущих к генерации светового излучения.

Ключевые слова: оксид алюминия, электролюминесценция, анодирование, дистиллированная вода, кетоны.

DOI: 10.21883/OS.2020.02.48971.280-19

Введение

Сформированный электролизным окислением алюминия (Al) нанопористый оксид этого металла (Al₂O₃) является в настоящее время объектом всестороннего исследования, что связано с возможностью создания на его основе различных многофункциональных изделий и систем нано-, микро- и оптоэлектроники [1-4]. Как правило, Al₂O₃ названной структуры формируется в водных растворах слабых кислот, например щавелевой или лимонной [5,6], а сопровождающее этот процесс явление электролюминесценции (ЭЛ) обычно привлекают для непосредственного контроля этапов зарождения, формирования и роста пор [7-9]. Однако вопрос о механизме явления, природе центров люминесценции остается дискуссионным и, как показывает библиографический анализ, наименее исследованным по сравнению с процессами анодирования Al в различных электролитах [6,10,11]. Именно последнее обстоятельство многообразия используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов анодного окисления А1 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 Al₂O₃ [5,12]. Достаточно привести пример работы [6], где спектроскопия ЭЛ Аl-анода проводилась в водных растворах щавелевой, лимонной и борной кислот разных концентраций, а также в смеси последней с гидроксидом аммония и этиленгликолем, поэтому в таких условиях анодирования максимумы спектров излучения охватывали ширину порядка 60 nm. Для исключения влияния электролитных добавок на формирование анодного Al₂O₃ и упрощения интерпретации результатов исследований его ЭЛ нами была предложена методика анодирования Al (также и других металлов) в химически чистой воде (дистиллированной или деионизованной) [13,14]. Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что формируемая в таких условиях структура из упорядоченных нанопор Al₂O₃ идентична образующимся при анодировании A1 в водных растворах электролитов [14,15]. Несмотря на то, что предложенная методика позволила получать беспримесный Al₂O₃, к процессу его формирования оказалась очень чувствительна сопровождающая анодирование ЭЛ. На ее светимость существенно влиял как рост оксида, протекающего за счет электролиза воды, так и изменение температуры, происходящее в результате джоулева нагрева жидкости [16]. Поэтому для исследований основных характеристик ЭЛ (прежде всего яркостно-кинетических и спектрально-оптических) анодного Al2O3 необходим подбор электролита, не содержащего каких-либо примесей-добавок и не приводящий к дальнейшему росту оксида вследствие электролиза, сохраняя при этом эффективный токоперенос для поддержания люминесценции. Электролит с подобными свойствами был описан еще в 1964 г. М.И. Эйдельбергом, изучавшем безэлектролизный процесс генерации ЭЛ анодного Al₂O₃ в диэтилфталате [17–19]. В свете изложенных автором закономерностей об электронном механизме токопереноса и рекомбинационной природе возникновения ЭЛ нами было обращено внимание на наличие в молекуле названного вещества фрагментов из карбонильных групп (КНГ), обладающих, как известно, высокой электрической полярностью и значительным дипольным моментом (2.7 D), что делает их наиболее вероятными переносчиками электронов. Поскольку сочетание КНГ с различными углеводородными радикалами представляет целый класс органических соединений, относящихся к кетонам, то имеются основания предполагать безэлектролизное возникновение в них ЭЛ на анодном Al₂O₃. Настоящая работа посвящена проверке предположения и исследованию кинетических характеристик ЭЛ в различных кетонах, а также родственных их соединениях — лактамах и дикетонах (далее по тексту они будут называться обобщенным термином "кетоны", как содержащие КНГ) при анодной поляризации Alэлектрода с Al₂O₃-покрытием, предварительно сформированном в дистиллированной воде.

Эксперимент, его обсуждение и анализ результатов

Для проведения исследований осуществлялся выбор кетонов по следующим критериям: а) нахождению в жидком агрегатном состоянии при стандартной температуре 298 К; б) наличию при одной КНГ углеводородных радикалов (УГВР), 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 КНГ. По перечисленным критериям были отобраны кетоны в последовательности увеличения молярной массы их УГВР (Mr_{CH}) : ацетон (Ac), циклогексанон (Ch), метилпирролидон (Мр), ацетилацетон (Acac), 4-этилпропиофенон (Epf) и 4-метоксипропиофенон (Mopf). Все кетоны имели квалификацию "чда" или "хч" с содержанием основного вещества не менее 99.5%. Предварительное формирование Al₂O₃ осуществлялось в течение 300 s на аноде из Аl-проволоки (чистота металла 99.999%) диаметром 0.5 mm в дистиллированной воде удельной электропроводностью 1.7 · 10⁻⁴ S/m. Технология, режимы и условия анодно-электролизного оксидирования металла подробно описаны в [14,16].

Регистрация ЭЛ в кетонах осуществлялась на экспериментальной установке, схему конструкции которой отражает рис. 1. Как и ранее [14,16], в ней использована двухэлектродная система с одинаковыми по длине и диаметру анодом из оксидированного А1 и платиновым (Pt) катодом. Расстояние между электродами составляло 12 mm, а чистота Рt-проволоки — 99.999%. Площадь рабочей поверхности электродов определялась по высоте анодированной части Аl-проволоки 13 ± 1 mm. Ей соответствовал фиксированный в ходе экспериментов уровень жидкого кетона объемом 10 ml. При фиксированном на электродах внешнем напряжении $U = 1.2 \, \text{kV}$ и температуре электролита $298 \pm 0.5 \,\mathrm{K}$ в ходе всего времени проведения эксперимента 800 s осуществлялось его перемешивание. По общепринятым методикам регистрировались изменения во времени (t) величин



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *I* — кварцевая кювета (диапазон пропускания 190–2000 nm); *2* — змеевик с термостатом *3* и перистальтическим насосом *4*; *5* — электромешалка; *6* — термометр; *7* — исследуемый анод; *8* — Рt-катод; *9* — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-79).

плотности тока между электродами (J) и светимости ЭЛ (I).

Электрогенерированная люминесценция была зарегистрирована во всех кетонах на оксидированном Аl-аноде и носила вспышечный характер в момент приложения напряжения. После вспышки наступал режим стационарного свечения меньшей интенсивности. Длительность вспышки (τ) , ее пиковое значение светимости (I_f) в момент времени (t_f) при токе (J_f) и стационарный уровень светимости ЭЛ (I_c) существенно зависели от природы молекулы используемого кетона. Той же причиной определялось время запаздывания ЭЛ (t_z) светимостью (I_z) при токе (J_z) относительно момента приложенного напряжения к электролитической системе. Усредненные по трем измерениям результаты оценки перечисленных параметров из кинетических зависимостей I(t) и J(t)представлены в табл. 1, а в табл. 2 — структурные формулы используемых кетонов.

Из табл. 1 видно, что анодный Al_2O_3 обнаруживает наиболее интенсивную ЭЛ в *Acac*, т.е. в кетоне, на УГВР молекулы которого приходится две КНГ, причем обладающие повышенной подвижностью (кето-енольная таутомерия). Поэтому для такой молекулы очень высока вероятность электронного переноса, чем и объясняется протекание через *Acac* наибольшей плотности тока по сравнению с другими кетонами и, как следствие, наибольшая светимость ЭЛ. Подобный эффект повышенного токопереноса за счет усиления электронной плот-

Кетоны и регистрируемые параметры ЭЛ	Ac	Ch	Мр	Acac	Epf	Mopf
$Mr_{\rm CH}$, g/mol	30.07	70.14	71.12	72.12	134.21	136.19
t_z , s	3.0 ± 0.4	5 ± 1	2.0 ± 0.3	2.2 ± 0.4	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.4
t_f , s	14 ± 1	36 ± 4	20 ± 2	14 ± 1	140 ± 11	140 ± 11
au, s	50 ± 3	230 ± 14	430 ± 60	85 ± 13	250 ± 36	380 ± 60
I_z , 10^{-5}lm/m^2	17.5 ± 1.7	4.0 ± 0.3	47 ± 3	78 ± 5	3.9 ± 0.3	16.4 ± 1.5
I_f , $10^{-5} \mathrm{lm/m^2}$	43 ± 4	12.3 ± 1.3	82 ± 8	205 ± 30	32 ± 4	56 ± 8
$I_c, 10^{-5} \mathrm{lm/m^2}$	2.6 ± 0.3	1.5 ± 0.2	19.1 ± 2.5	88 ± 11	26 ± 3	32 ± 3
J_z , A/m ²	9.5 ± 1.0	7.1 ± 0.7	66 ± 7	86 ± 9	13 ± 1	13.6 ± 1.4
J_f , A/m ²	7.1 ± 0.7	5.8 ± 0.6	60 ± 6	83 ± 8	12 ± 1	12 ± 1

Таблица 1. Результаты обработки кинетических зависимостей I(t) и J(t) в кетонах для анодного Al_2O_3

ности на атоме кислорода КНГ возможен при наличии у такой группы дополнительных электронов. Их поставщиком может являться, например, неподеленная электронная пара атома азота, замещающего углерод в УГВР. Поэтому в *Мр* для анодного Al₂O₃ также отмечаются высокие величины светимости его ЭЛ и протекающего через электролит тока. Отсутствие электрон-донорного атома при КНГ существенно уменьшает величины названных параметров, что и наблюдается, в частности, для Ac и Ch. Этому также способствует их симметричный УГВР. В случае ароматических кетонов — Epf и Mopf, содержащих в УГВР бензольное кольцо (табл. 2), наблюдается ряд особенностей ЭЛ. По сравнению с остальными кетонами разгорание люминесценции Al₂O₃ в них происходит с большим замедлением, что видно по данным t_f , составляющего 140 s. При этом величины протекающих Ј оказываются примерно в 6 раз меньше для Mp и Acac, но в 2 раза больше регистрируемых в Acи Ch. Однако светимости ЭЛ в каждом из ароматических кетонов различаются, особенно в момент зажигания и пика разгорания. Наблюдаемая закономерность очевидно связана не только с асимметрией УГВР их молекул, но и наличием в *Mopf* атома кислорода (табл. 2), отделенного от КНГ бензольным кольцом. Это обеспечивает названному атому определенную подвижность, позволяя вносить свой вклад в перераспределение электронной плотности молекулы *Mopf* и таким образом влиять на электронный транспорт и светимость ЭЛ. Для всех кетонов, подвергшихся электротоковому воздействию в электролюминесцентной установке, была проведена ЯМР и оптическая спектроскопия (в диапазоне 190-700 nm), не выявившая каких-либо изменений в химическом составе веществ по сравнению с их контрольным вариантом.

Из совокупности полученных результатов и установленных закономерностей следует, что использованные в работе КНГ-содержащие соединения являются безэлектролизными переносчиками электронов, способствующими активации и поддержанию ЭЛ анодного Al₂O₃, на эффективность генерации которой влияют как строение и состав УГВР кетонов, так и количество КНГ в их молекулах (при постоянстве остальных факторов

Tat	блица	2.	Структурные	формулы	использованных	кетонов
-----	-------	----	-------------	---------	----------------	---------



и условий). Однако вопрос о влиянии на яркостнокинетические характеристики ЭЛ структуры и толщины самого оксида остался открытым. Для ответа на него были проведены дополнительные исследования с Al_2O_3 покрытием, полученным при том же напряжении 1.2 kV, но разном времени анодирования (t_a) Al-проволоки в дистиллированной воде: 100, 300 и 1700 s. Это соответствует толщинам покрытия порядка 2, 5 и 15 μ m. Поскольку Al_2O_3 обнаруживает наибольшую светимость ЭЛ в Acac, то в названном кетоне осуществлялась регистрация кинетики люминесценции оксида совместно с протекающим через электролит током при условиях



Рис. 2. Кинетические зависимости светимости (a) и плотности тока (b) в Ac для анодного Al_2O_3 толщиной $2\mu m - l$; $5\mu m - 2$; $15\mu m - 3$.

и режимах, соответствующих описанным в предыдущем эксперименте. Для сравнения полученных результатов на *Acac* аналогичные исследования были проведены с простейшим представителем кетонов — *Ac*. С целью установления возможного влияния эмиссионных и электрон-транспортных процессов на морфологию структуры анодного Al_2O_3 проводилась его визуализация при 10000-кратном увеличении растрового электронного микроскопа (РЭМ). Результаты измерений перечисленных параметров и РЭМ-изображений структуры Al_2O_3 представлены на рис. 2–6.

По рис. 2, а и 3, а видно, что кинетические зависимости I(t) качественно идентичны как между собой, так и ранее опубликованным для Al₂O₃ в диэтилфталате [17-19]. Это подкрепляет вывод об определяющей роли КНГ в генерации и поддержании ЭЛ. Однако между Ас и Асас количественные значения светимости ЭЛ разнятся на порядок, а I_f люминесценции Al₂O₃ в них имеет обратную зависимость от толщины оксидной пленки. Так, в Ас наибольшая величина этого параметра зарегистрирована у образца с Al_2O_3 толщиной $15\,\mu m$, а в Acac — 2 µm. При этом выход люминесценции на стационарный уровень для всех образцов в Ас наступает на 200-й секунде, тогда как в *Acac* — на 400-й. В случае J(t) также проявляется зависимость величины этого параметра от толщины Al2O3 и разновидности кетона (рис. 2, b и 3, b). Однако начальная величина тока в электролитической системе с 2 µm пленкой оксида оказывается всегда больше такового с пленкой толщиной 15 µm в обоих кетонах, что объясняется проявлением в разной степени барьерных свойств оксида к проходящим через него электронам. При этом различия J(t) для разнотолщинных пленок выражены сильнее в Acac, чем в Ac. Для последнего кетона характерен резкий спад тока, совпадающий по длительности со вспышкой ЭЛ, тогда как в Acac такое совпадение отсутствует. Объяснить большинство выявленных закономерностей позволяют РЭМ-изображения разнотолщинных пленок Al₂O₃, проявляющих ЭЛ в кетонах.

Судя по рис. 4-6, наибольшие морфологические изменения структуры пленок всех толщин происходят в Acac (рис. 6) и не наблюдаются в Ac для Al_2O_3 толщины 5 и 15 μ m (рис. 5, b и 5, c). Для пленки 2 μ m в последнем кетоне характерно порообразование в местах, где на исходном образце имелись упорядоченные неоднородности поверхности оксида (на рис. 4, а два из таких участков выделены рамками). Очевидно, что при его 100секундном формировании в дистиллированной воде названные неоднородности образуют систему из закрытых пор диаметром, не превышающим сотни нанометров, а каждой открытой поре того же диаметра соответствует полусферический выступ высотой порядка 250 nm, на вершине которого она располагается. Предположительно процесс электротоковой "распечатки" закрытых пор в Ac протекает за время ~ 50 s, соответствующее времени резкого спада тока и длительности вспышки ЭЛ. В Acac этот процесс протекает интенсивнее и возрастает от толщины Al₂O₃ 2 µm к 15 µm. Для последнего случая характерно образование крупных пор, средний диаметр которых составляет 290 nm. Кроме того, в результате этого процесса отмечаются разрушение выступов и



Рис. 3. Кинетические зависимости светимости (a) и плотности тока (b) в *Acac* для анодного Al₂O₃ толщиной $2\mu m - l$; $5\mu m - 2$; $15\mu m - 3$.



Рис. 4. РЭМ-изображения контрольных образцов анодного Al_2O_3 , сформированного в дистиллированной воде за время: 100 s(a), 300 s(b) и 1700 s(c).



Рис. 5. РЭМ-изображения анодного Al_2O_3 после регистрации ЭЛ в Ac для образцов, сформированных в дистиллированной воде за время 100 s (*a*), 300 s (*b*) и 1700 s (*c*).



Рис. 6. РЭМ-изображения анодного Al_2O_3 после регистрации ЭЛ в *Acac* для образцов, сформированных в дистиллированной воде за время 100 s (*a*), 300 s (*b*) и 1700 s (*c*).

тенденция к сглаживанию поверхности оксидной пленки (рис. 5, a и 6). Пленки Al₂O₃ толщиной 5 и 15 μ m оказываются более устойчивыми к электронно-транспортным процессам в Ac. Неоднородность поверхности их структуры сохраняется, как и полусферические выступы с открытыми порами. На наш взгляд, именно эти элементы поверхности оказывают существенное влияние на светимость ЭЛ, особенно ее вспышечных характеристик, так как в силу своей геометрии способны концентрировать

электрическое поле, локальная напряженность (E_{max}) которого может существенно превышать его среднее значение в Al₂O₃ (*E*). Оценим величины этих полей для каждой из толщин оксидных пленок, учтя тот факт, что вместе с примыкающим к пленкам жидким кетономдиэлектриком они образуют систему двухслойного конденсатора. Поскольку его обкладки имеют цилиндрическую форму одинакового радиуса (*R*), который много меньше межэлектродного расстояния, то выражение для

t_a , s	R_s , nm	R_0 , nm	L, nm	d, nm	I_f , $10^{-5} \mathrm{lm/m^2}$	$E_{\rm max}, 10^6 { m V/m}$	$E, 10^5 \text{V/m}$	
$Ac \ (\varepsilon_2 = 20.7)$								
100	80	50	250	100	28.5	1.1		
300	180	60	330	120	43	2.3	4.4	
1700	230	90	450	170	54.5	3.4		
Acac ($\varepsilon_2 = 25.7$)								
100	160	90	330	120	255	5.8		
300	200	110	440	165	205	4.6	4.7	
1700	260	220	520	290	169	2.6		

Таблица 3. Результаты измерений вспышечных характеристик ЭЛ и оценки напряженности электрического поля на неоднородностях пористой структуры Al₂O₃ в кетонах, сформированного при разном времени анодирования в дистиллированной воде

Е примет вид

$$E = \frac{U\varepsilon_2}{2R(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\ln[(d_1 + d_2 + 2)R^{-1}]},$$
 (1)

где d_1 и d_2 — толщины пленки Al₂O₃ и жидкого диэлектрика с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1 = 8$ [20] и ε_2 соответственно. Так как в рассматриваемом случае $d_1 \ll d_2$, то (1) можно записать в виде

$$E = \frac{U\varepsilon_2}{2R(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\ln[(d_2 + 2)R^{-1}]}.$$
 (2)

Тогда

$$E_{\max} = K_g E = \frac{R_s^2 [1 - \cos(\arcsin(L(2R_s)^{-1}))]}{R_0^2 [1 - \cos(\arcsin(d(2R_0)^{-1}))]} E, \quad (3)$$

где K_g — коэффициент локального усиления электрического поля нанопористой структурой пленки Al₂O₃, предложенный в [21]; R_s — радиус сферического сегмента элементарной ячейки с порой диаметром d; R_0 — радиус сферического сегмента дна поры; L — расстояние между центрами пор. Графическое представление перечисленных параметров приведено авторами [21] на рис. 1. Результаты расчетов для E и $E_{\rm max}$ при внешнем напряжении 1.2 kV со вспышечными характеристиками ЭЛ и диэлектрическими проницаемостями кетонов представлены в табл. 3.

Из данных табл. З видна хорошая корреляция величин $E_{\rm max}$ с экспериментальными данными пиковых характеристик I_f ЭЛ разнотолщинного Al₂O₃ в Ac и Acac. Важным следствием этой корреляции является четко прослеживаемая закономерность: с ростом напряженности $E_{\rm max}$ увеличивается светимость ЭЛ в обоих кетонах. Таким образом, не только наличие оксидной пленки, но и ее структурная организация являются факторами, определяющими яркостные характеристики электрогенерированной люминесценции в кетонах. Этот вывод согласуется с недавно полученными результатами

по ЭЛ Al и Та при их анодировании в спиртах [22]. Стоит отметить, что величина средней напряженности электрического поля в оксидной пленке E, рассчитанная с учетом ее контакта с Ac и Acac, оказывается на три порядка меньше полученной в [21], поскольку авторами использовался водный раствор слабо диссоциирующей (щавелевой) кислоты и не учитывался образуемый им слой, примыкающий к Al₂O₃, что ведет к перераспределению приложенного напряжения и соответственно напряженности поля между слоями. Однако рассчитанные нами величины $E_{\rm max}$ с учетом предложенного в работе [21] параметра K_g оказываются достаточными для инициирования и поддержания ионизационных процессов, ведущих к генерации светового излучения.

Заключение и выводы

В настоящее время кетоны преимущественно используются в качестве вспомогательных веществ (например, Ac) при подготовке Al к анодированию [5,23]. Имеются публикации по применению Асас и его соединений с металлами (ацетилацетонаты) в виде добавок к водным растворам для химического преобразования пленок Al₂O₃ на анодированном Al [24,25], а также в неводных электролитах для анодирования других металлов [25]. Как показано в настоящей работе, кетоны и их родственные соединения могут быть использованы не только в качестве самостоятельных КНГ-содержащих электролитов для безэлектролизного преобразования пленок Al₂O₃, но и для исследований электрон-транспортных процессов через такие пленки, приводящих к генерации ЭЛ. Причем интерпретация результатов этих исследований оказывается свободной от учета каких-либо добавок или продуктов электролиза в исходном электролите.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать по ним следующие выводы.

1. Сформированная электролизным окислением в дистиллированной воде пленка Al₂O₃ толщиной от 2 2. При постоянных напряжении и температуре 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 Al_2O_3 . Причем неоднородности и морфологические особенности нанопористой структуры пленок приводят к локальному усилению напряженности электрического поля, достигающего значений порядка 10^6 V/m, которого достаточно для инициирования и поддержания ионизационных процессов, ведущих к генерации светового излучения.

В заключение отметим, что при отсутствии оксидных покрытий на Al-анодах не было обнаружено какого-либо светового излучения ни в одном из использованных в настоящей работе кетонов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90112.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Lazarouk S., Katsouba S., Leshok A., Demianovich A., Stanovski V., Voitech S., Vysotski V., Ponomar V. // Microelectron. Eng. 2000. V. 50. N 1–4. P. 321.
- [2] Katsouba S., Jaguiro P., Lazarouk S., Smirnov A. // Physica E. 2009. V. 41. P. 931.
- [3] Sulka G.D., Hnida K. // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 075303.
- [4] Lee W., Park S.J. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 7487. doi.org/10.1021/cr500002z
- [5] Ilango M.S., Mutalikdesai A., Ramasesha S. // J. Chem. Sci. 2016. V. 128. N 1. P. 153. doi 10.1007/s12039-015-1006-8
- [6] Гриднев А.Е., Чернышев В.В. // Вестник ВГУ, Сер. Физика. Математика. 2005. № 2. С. 8.
- [7] Zeković Lj.D, Urošević V.V. // Thin Solid Films. 1981. V. 78.
 N 3. P. 279. doi 10.1016/0040-6090(89)90594-4
- [8] Zeković Lj.D., Urošević V.V. // Thin Solid Films. 1981. V. 86.
 N 4. P. 347. doi 10.1016/0040-6090(81)90342-4
- [9] Zeković Lj.D., Urošević V.V., Jovanić B. // Appl. Surface Sci. 1982. V. 11–12. P. 90.
- [10] Wielage B., Alisch G., Lampke Th., Nickel D. // Key Engin. Mater. 2008. V. 384. P. 263.
- [11] Keen Mc. // Fluorinated coatings and finishes handbook.
 2006. P. 99. doi 10.1016/B978-081551522-7.50011-X
- [12] Вихарев А.В., Вихарев А.А. // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 204.

- [13] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // Научный альманах. 2019. № 2-2(52). С. 75. doi 10.17117/na.2019.02.02.075
- [14] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // Письма в ЖТФ. 2019.
 Т. 45. В. 10. С. 31. doi 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723;
 Ovechenko D.S., Boychenko A.P. // Techn. Phys. Lett. 2019.
 V. 45. N 5. P. 503. doi 10.1134/S1063785019050250
- [15] Lisenkov A.D., Poznyak S.K., Zheludkevich M.L., Ferreiraa M. // J. Electrochem. Soc. 2016. № 163(7). P. 364. doi 10.1149/2.0881607jes
- [16] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2019. Т. 16. № 2. С. 59. doi 10.31429/vestnik-16-2-59-67
- [17] Эйдельберг М.И. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. В. 1. С. 97.
- [18] Эйдельберг М.И. // Опт. и спектр. 1964. Т. 17. В. 2. С. 244.
- [19] Эйдельберг М.И. // Опт. и спектр. 1964. Т. 17. В. 3. С. 426.
- [20] Горох Г.Г., Фейзуллаев Р.Э., Кошин Ю.А. // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: 7 международная научно-техническая конференция. Таганрог, 2000. С. 252.
- [21] Лазарук С.К., Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 9. С. 86.
- [22] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2019. Т. 16. № 3. С. 68. doi 10.31429/vestnik-16-3-68-75
- [23] Stojadinović S., Vasilić R., Kasalica B., Belča I., Zeković L. // Electrodeposition and Surface Finishing. 2014. Part of the Modern Aspects of Electrochemistry book series (MAOE, vol. 57). P. 241. doi 10.1007/978-1-4939-0289-7_5
- [24] Barkey D.P. Patent US № US009689064B2, 2017.
- [25] Sorachon Yoriya. Materials Challenges and Testing for Manufacturing, Mobility, Biomedical Application and Climate. Springer, 2014. P. 107. doi 10.1007/978-3-319-11340-1_111