

УДК 543.422 + 621.357

К. В. ЧЕРНЯКОВА<sup>1</sup>, Р. КАРПИЧ<sup>2</sup>,  
С. М. ЗАВАДСКИЙ<sup>1</sup>, Е. КОВГЕР<sup>2</sup>, О. Н. ПОКЛОНСКАЯ<sup>3</sup>

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт  
Центр физических наук и технологии, Вильнюс, Литва

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методами ИК- и ЭСР-спектроскопии исследованы особенности структуры и состояния углеродсодержащих компонентов в пористом анодном оксиде алюминия, полученном в водном растворе винной кислоты в гальваностатическом режиме, а также их превращения при термическом отжиге. Установлено, что массовая доля углерода в неотожженных образцах составляет 3,2 %. В исходном и отожженных на воздухе при 200–700 °С образцах анодного оксида алюминия присутствуют объемные полимерные структуры из атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -конфигурациях с преобладанием атомов в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Регистрировались сигналы ЭСР, обусловленные электронами, локализованными на оборванных связях четырех- и трехкоординированных атомов углерода. Для неотожженного углеродсодержащего анодного оксида алюминия  $g$ -фактор равен 2,0033, ширина линии  $\Delta B = 0,68$  мТл.

The effect of heat treatment on structural and chemical changes in carbon-bearing components in anodic alumina formed in aqueous solution of tartaric acid in galvanostatic mode was studied by FTIR and ESR spectroscopy. It was also established that in as-anodized samples carbon content is about 3.2 % (wt.). In as-anodized and heat treated in air at 200–700 °C samples there are three-dimensional polymeric structures built of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridized carbon atoms; and  $sp^2$  type threefold coordinated bonds are dominated. The ESR signals with  $g$  2.0033 and  $\Delta B = 0.68$  mT resulted from electrons localized on the dangling bonds of tetrahedrally and threefold coordinated carbon atoms were observed.

**Ключевые слова:** композитный материал; углеродсодержащий анодный оксид алюминия; винная кислота; отжиг; ИК-спектроскопия; ЭСР-спектроскопия; фотолюминесценция.

**Keywords:** composite materials; carbon-bearing anodic alumina; tartaric acid; heat treatment; IR spectroscopy; ESR spectroscopy; photoluminescence.

В настоящее время анодный оксид алюминия (АОА) с упорядоченной структурой пор используется как матрица с высоким структурным совершенством

для получения на его основе композитных материалов, например полимер/анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1], металл/анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2] и углерод/анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Ранее нами [4–6] была показана возможность формирования углеродсодержащего АОА в процессе анодирования алюминия в водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования  $J_a = 60 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ . Однако при этом массовая доля углерода в образцах не превышала 1,7 %. Также установлено, что АОА имеет сложный состав и содержит разные по своей химической природе углеродсодержащие компоненты, в том числе аморфный углерод, которые и определяют физико-химические и оптические свойства АОА. Содержание углерода в АОА линейно увеличивается с увеличением логарифма плотности тока анодирования [7]. Целью настоящей работы является формирование композитного материала углерод/АОА с повышенной массовой долей углерода путем анодирования алюминия в водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования порядка  $700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ , а также исследование особенностей структуры и состояния углеродсодержащих компонентов в полученном пористом АОА и изучение их превращений при отжиге.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали Al-фольгу толщиной 100 мкм (99,99 %, AlfaAesar). Поверхность образцов обезжиривали в 1,5 М растворе NaOH при  $80^\circ\text{C}$  в течение 15 с, а затем выдерживали 120 с в 1,5 М растворе  $\text{HNO}_3$  и высушивали на воздухе [8]. Далее образцы анодировали в 0,4 М водном растворе винной кислоты с двух сторон в гальваностатическом режиме ( $J_a = 700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ ) по стандартной методике до полного окисления алюминия [9]. Напряжение анодирования на участке стационарного роста АОА составляло 200 В. Процесс проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке при постоянной температуре  $(18,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  с использованием термостата F 12 (Julabo). Образцы отжигали на воздухе в интервале температур 200–800  $^\circ\text{C}$  в муфельной печи DM 50 (Zhermack).

Содержание углерода в АОА определяли методом химического полумикроанализа путем окисления навесок измельченных образцов в потоке кислорода при температуре 1500  $^\circ\text{C}$  с помощью анализатора серы и углерода CS-2000 (Eltra). Морфологию поперечного сечения углеродсодержащего АОА исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 840A (JEOL).

Регистрацию электронного спинового резонанса (ЭСР) образцов углеродсодержащего пористого АОА проводили на радиоспектрометре SE/X-2543 (RadioPan) с  $H_{102}$ -резонатором в X-диапазоне (частота 9,31 ГГц) при комнатной температуре в темноте, на воздухе по стандартной методике [10]. Мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения не превышала 100 мВт. Поляризуемое спины постоянного магнитного поля модулировали с частотой 100 кГц и амплитудой до 0,1 мТл. Величину индукции  $B$  постоянного магнитного поля регистрировали датчиком протонного магнитного резонанса и датчиком Холла, закрепленными между полюсными наконечниками элек-

тромагнита. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовали кристалл рубина ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ ), закрепленный на торцевой стенке  $H_{102}$ -резонатора. Чувствительность ЭСР-спектрометра составляла  $3 \cdot 10^{12}$  спин/мТл.

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения записывали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) в интервале волновых чисел  $2800\text{--}3150 \text{ см}^{-1}$  на воздухе, разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$  и накопление 32 скана. Анализировали экспериментальные данные ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [11]. Для этого корректировали базовую линию спектров относительно поглощения АОА, не содержащего углерода, т. е. полученного анодированием 100 мкм Al-фольги в растворе винной кислоты при  $J_a = 700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  и отожженного при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записывали на спектрометре F900 (Edinburgh Instruments) в интервале длин волн  $400\text{--}800 \text{ нм}$  с шагом  $1 \text{ нм}$  при ширине оптической щели  $2 \text{ нм}$ . В качестве источника возбуждения ФЛ использовали импульсный полупроводниковый диодный лазер EPL-375 (продолжительность одного импульса  $70 \text{ пс}$ ), создающий на поверхности образца облученность  $0,15 \text{ МВт} \cdot \text{мм}^{-2}$  на длине волны  $\lambda_{ex} = 375 \text{ нм}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродсодержащий пористый АОА, полученный в  $0,4 \text{ М}$  водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования  $J_a = 700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ , имеет упорядоченную ячеисто-пористую структуру, в которой преобладают цилиндрические, параллельные друг другу, ориентированные перпендикулярно к поверхности образцов поры диаметром  $90\text{--}100 \text{ нм}$ . Расстояние между центрами пор составляет  $400\text{--}440 \text{ нм}$  (рис. 1). Согласно данным химического полумикроанализа массовая доля углерода в исходных образцах АОА составляет  $3,2 \%$ , что приблизительно в два раза больше, чем в образцах, полученных при  $J_a = 60 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  [6].

Сигнал ЭСР углеродсодержащего пористого АОА представляет собой симметричную линию с  $g$ -фактором (фактором спектроскопического расщепления) равным  $2,0033$  и шириной  $0,68 \text{ мТл}$  (рис. 2, *a*, вставка). В результате отжига в интервале температур  $200\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$   $g$ -фактор изменяется незначительно (от  $2,0032$  до  $2,0034$ ). После отжига при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  значение  $g$ -фактора уменьшается до  $2,0027$ , а после отжига при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  увеличивается до  $2,0033$  (рис. 2, *a*).

В случае исходного и отожженных при  $200\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  образцов углеродсодержащего АОА асимметрии линии ЭСР

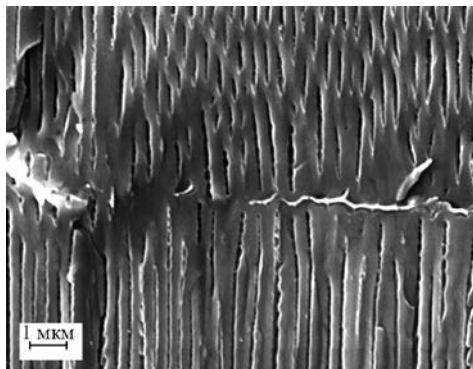


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения углеродсодержащего АОА, полученного в  $0,4 \text{ М}$  водном растворе винной кислоты при  $J_a = 700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$

(отношение амплитуды низкополювого  $A$  крыла линии к высокополювому  $B$  крылу линии) не наблюдается ( $A/B \approx 1,0$ ). После отжига при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  образца АОА линия ЭСР становится асимметричной ( $A/B = 2,6$ ), т. е. приобретает форму линии Дайсона. После отжига при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  асимметрия  $A/B$  уменьшается до  $0,7$  (рис. 2, б). Регистрация асимметричных линий свидетельствует о появлении в образце кластеров из углерода с достаточно высокой СВЧ-электропроводностью [12, 13].

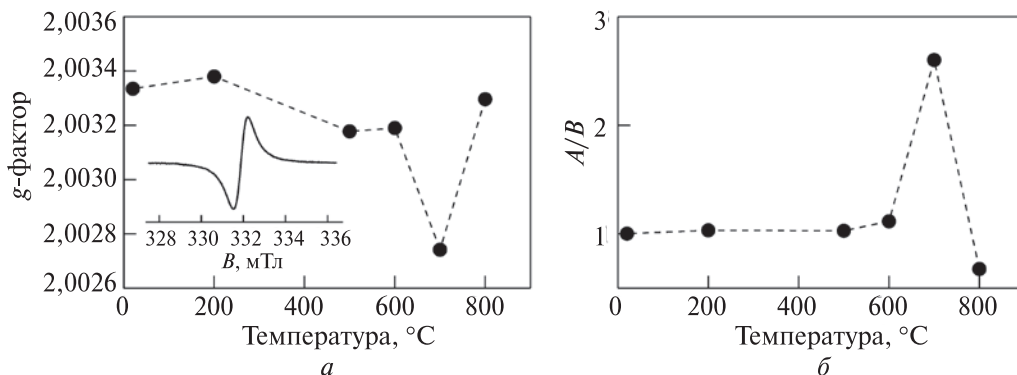


Рис. 2. Параметры ЭСР исходного и отожженных на воздухе образцов углеродсодержащего АОА в зависимости от температуры отжига:  
 а –  $g$ -фактор (на вставке: линия ЭСР исходного образца);  
 б – асимметрия  $A/B$  амплитуд крыльев линии ЭСР.  
 Штриховые линии проведены для удобства восприятия

Сигналы ЭСР с описанными выше параметрами появляются при карбонизации органических соединений [14, 15]. Природа парамагнитного центра обусловлена наличием нескомпенсированного (неспаренного) спинового магнитного момента электрона, локализованного на оборванной углерод-углеродной химической связи [16]. Образец АОА, полученный анодированием в органических кислотах, является аморфным материалом, содержащим разные по своей химической природе углеродсодержащие компоненты [17]. Кроме того, установлено, что кристаллизация АОА в зависимости от условий анодирования начинается в интервале температур  $860\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  [18].

Следовательно, сигнал ЭСР может быть обусловлен электронами, локализованными на оборванных химических связях атомов углерода, как в четырехкоординированном ( $g = 2,0030$ ), так и в трехкоординированном окружении ( $g = 2,0027$ ) [19]. Поэтому установить характер химических связей углерода в исследуемых образцах АОА только методом ЭСР-спектроскопии не представляется возможным.

Для определения качественного состава углеродсодержащих компонентов в АОА и объяснения происходящих при отжиге структурных изменений записывали ИК-спектры поглощения образцов в области характеристиче-

ских колебаний СН-связей (рис. 3, а). Природа этих колебаний определяется СН<sub>n</sub>-группами с атомами углерода в sp<sup>3</sup>- и sp<sup>2</sup>-валентном состояниях. Поскольку полосы поглощения, относящиеся к колебаниям разных СН-групп, перекрываются, контур экспериментальных полос поглощения раскладывали на индивидуальные компоненты (рис. 3, б). При разложении спектров пользовались следующими правилами: 1) экспериментальные данные аппроксимировали суммой функций Гаусса; 2) количество гауссиан, начальные значения максимумов полос поглощения и ширину линий (полная ширина на полувысоте) для аппроксимации ИК-спектров выбирали в соответствии с данными для валентных колебаний СН-групп в пленках аморфного гидрогенизированного углерода (a-C:H) [11, 20–22].

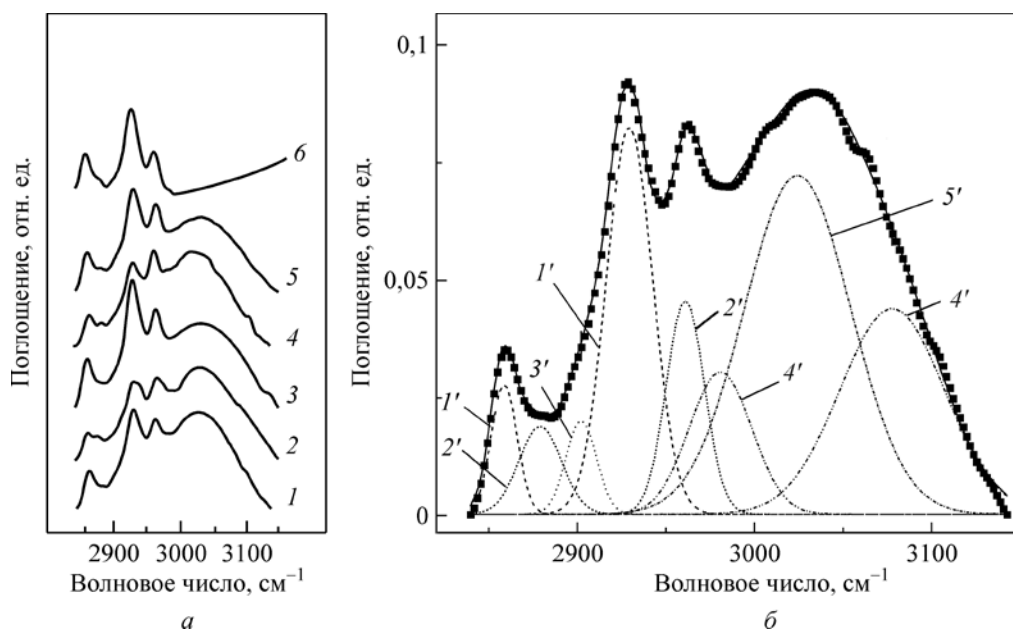


Рис. 3. ИК-спектры поглощения углеродсодержащего АОА в области характеристических колебаний СН-связей:

а – для разных температур отжига на воздухе

(спектры смещены по вертикальной оси для наглядности):

1 – исходный; 2 – 200 °С; 3 – 500 °С; 4 – 600 °С; 5 – 700 °С; 6 – 800 °С;

б – пример деконволюции контура ИК-спектра на индивидуальные компоненты:

■ – эксперимент; ---- – контур деконволюции;

1' – sp<sup>3</sup>СН<sub>2</sub>; 2' – sp<sup>3</sup>СН<sub>3</sub>; 3' – sp<sup>3</sup>СН; 4' – sp<sup>2</sup>СН<sub>2</sub>; 5' – sp<sup>2</sup>СН аром.

В результате разложения ИК-спектров исходного АОА и образцов, отожженных при 200–700 °С, установили наличие следующих полос поглощения (см. рис. 3, б): 2855 см<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup>СН<sub>2</sub> сим.), 2875 см<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup>СН<sub>3</sub> сим.), 2900 см<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup>СН), 2930 см<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup>СН<sub>2</sub> асим.), 2960 см<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup>СН<sub>3</sub> асим.), 2980 см<sup>-1</sup> (sp<sup>2</sup>СН<sub>2</sub> олеф. сим.), 3025 см<sup>-1</sup> (sp<sup>2</sup>СН аром.), 3080 см<sup>-1</sup> (sp<sup>2</sup>СН<sub>2</sub> олеф. асим.). Таким образом,

в исходном и отожженных образцах АОА присутствуют атомы углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -валентном состоянии. Следует отметить, что данные ИК-спектроскопии углеродсодержащего АОА хорошо согласуются с литературными данными для  $\alpha$ -С:Н, полученного электролизом водных растворов метанола и этанола [23], расплавов ацетатов и формиатов [24], а также ацетиленда лития [25]. После отжига АОА при 800 °С ИК-спектр существенно изменяется: в диапазоне волновых чисел 2980–3100  $\text{см}^{-1}$  исчезают полосы, соответствующие колебаниям связей СН с атомами углерода в  $sp^2$ -валентном состоянии.

Количественный состав АОА, содержащего углерод, оценивали по ИК-спектрам согласно методике, описанной в [11, 21]. Долю атомов углерода в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -валентном состоянии в исходном и отожженных образцах определяли по площади под соответствующими полосами поглощения [11]. При этом согласно [26, 27] полагали, что относительный вклад отдельных линий в спектре одинаковый. Анализ интегральных интенсивностей полос  $sp^2$ -СН<sub>n</sub> по отношению к колебаниям СН-связей в  $sp^3$ -СН<sub>n</sub> ( $sp^2/sp^3$ ) показал, что соотношение  $sp^2/sp^3$  для исходного и отожженных при 200–600 °С образцов изменяется незначительно и составляет 1,45–1,64. При повышении температуры отжига до 700 °С соотношение  $sp^2/sp^3$  уменьшается до 1,08 и в случае отжига при 800 °С становится практически равным нулю (рис. 4), так как доля атомов в  $sp^2$ -валентном состоянии практически равна нулю.

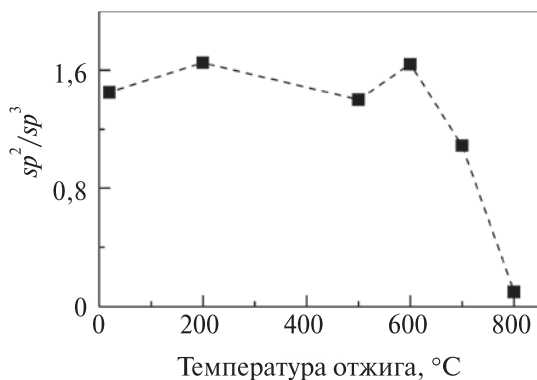


Рис. 4. Соотношение содержания атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -валентном состоянии в исходном и отожженных на воздухе при 200–800 °С образцах углеродсодержащего АОА. Штриховая линии проведена для удобства восприятия

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования позволяют сделать вывод о том, что в исходном и отожженных при 200–700 °С образцах АОА присутствуют объемные полимерные углеродные структуры из атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -конфигурациях, в которых преобладают атомы в  $sp^2$ -гибридном состоянии. ЭСР-сигнал обусловлен электронами, локализованными на оборванных связях углерода в четырех- и трехкоординированном окружении. После отжига при 800 °С структура образца углеродсодержащего АОА существенно изменяется. Практически полностью окисляются атомы углерода в  $sp^2$ -валентном состоянии. Следовательно, ЭСР-сигнал обусловлен

только электронами, локализованными на оборванных связях четырехкоординированного углерода.

Образование аморфного углерода возможно в процессе анодирования алюминия в результате последовательных реакций диссоциативной адсорбции, дегидрирования, декарбоксилирования, дегидроциклизации и поликонденсации тартрат-ионов [23]. Как было показано в [4],  $\alpha$ -С:Н в АОА взаимодействует с  $\text{Al}^{3+}$ -ионами за счет кислородсодержащих функциональных групп, обладающих ионообменными свойствами, например карбоксилатных, карбонильных и гидроксильных.

Известно, что конденсированные углеродные полимерные слои, образующиеся на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе каталитического пиролиза углеводородов, не только блокируют реакционно-активные центры поверхности, но и прочно связаны с ней [28]. Однако отжиг на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  приводит к окислению части атомов углерода в  $sp^2$ -валентном состоянии (см. рис. 4) и удалению хемисорбированной воды. В результате освобождаются активные центры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и совершенствуется его структура: возникает ближний порядок в расположении структурных единиц шпинельной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, в образцах может протекать упорядочение неокисленных  $\text{C}=\text{C}$ -связей на акцепторных центрах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , за счет которого в матрице возникает сеть локализованных проводящих каналов, разделенных тонкими диэлектрическими прослойками [29]. Это объясняет регистрацию асимметричных линий ЭСР и появление СВЧ-проводимости в образцах углеродсодержащего АОА, отожженного при  $700^\circ\text{C}$ .

Присутствие аморфного углерода в образцах АОА определяет также и их люминесцентные свойства (см. рис. 5). Видно, что для исходного и отожженных в интервале температур  $200\text{--}600^\circ\text{C}$  образцов ширина (полная ширина на полувысоте) спектров ФЛ практически не изменяется и равна приблизительно  $135\text{ нм}$ . После отжига при  $700^\circ\text{C}$  ширина спектра ФЛ увеличивается до  $155\text{ нм}$ ,

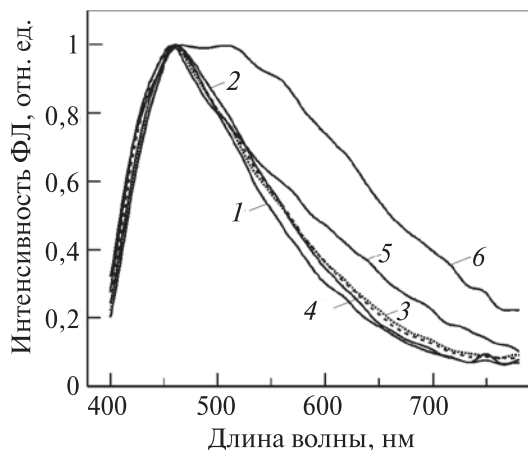


Рис. 5. Нормированные (на максимумы интенсивностей) спектры ФЛ исходного и отожженных на воздухе при  $200\text{--}800^\circ\text{C}$  образцов углеродсодержащего АОА. Длина волны возбуждающего ФЛ лазерного излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 375\text{ нм}$ : 1 — исходный; 2 —  $200^\circ\text{C}$ ; 3 —  $500^\circ\text{C}$ ; 4 —  $600^\circ\text{C}$ ; 5 —  $700^\circ\text{C}$ ; 6 —  $800^\circ\text{C}$

а после 800 °С становится равной 230 нм, что согласуется с нашими данными ЭСР- и ИК-спектроскопии об изменении структуры аморфного углерода в АОА при отжиге (см. рис. 2–4), а также с литературными данными о ФЛ анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в различных органических кислотах [6, 30], и аморфного гидрогенизированного углерода, полученного электролизом водных растворов или расплавов органических соединений [31].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в пористом анодном оксиде алюминия, полученном в 0,4 М водном растворе винной кислоты при постоянной плотности тока анодирования  $700 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , массовая доля углерода в исходных образцах АОА составляет 3,2 %. ИК- и ЭСР-спектроскопические исследования показали, что в исходном и отожженных на воздухе при 200–700 °С образцах АОА присутствуют объемные полимерные углеродные структуры из атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -конфигурациях, в которых преобладают атомы углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии; ЭСР-сигнал обусловлен электронами, локализованными на оборванных связях четырех- и трехкоординированного углерода. После отжига на воздухе при 800 °С структура образцов углеродсодержащего АОА существенно изменяется: практически полностью окисляются атомы углерода в  $sp^2$ -валентном состоянии, и соответственно электронный спиновый резонанс обуславливается только электронами, локализованными на оборванных связях четырехкоординированных атомов углерода.

Работа выполнена в рамках совместного проекта фонда Литовского научного совета и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № ТАР LB-12/2015).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Huber C. A., Huber T. E., Sadoqi M. [et al.]. Nanowire array composites // Science. 1994. Vol. 263. P. 800–802.
2. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 1995. Vol. 268. P. 1466–1468.
3. Sui Y. C., Cui B. Z., Guardian R. [et al.]. Growth of carbon nanotubes and nanofibers in porous anodic alumina film // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 1011–1016.
4. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А. Примесно-дефектная структура анодного оксида алюминия, сформированного методом двустороннего анодирования в растворе винной кислоты // Журн. прикл. спектроскопии. 2012. Т. 79, № 1. С. 83–89.
5. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Азарко И. И. Природа парамагнитных центров в анодном оксиде алюминия, сформированном в растворе винной кислоты // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 10. С. 1747–1753.
6. Vrublevsky I. A., Chernyakova K. V., Ispas A. [et al.]. Optical properties of anodic alumina membranes formed in a solution of tartaric acid // Thin Solid Films. 2014. Vol. 556. P. 230–235.



7. Santos A., Alba M., Rahman M. M. Structural tuning of photoluminescence in nanoporous anodic alumina by hard anodization in oxalic and malonic acids // *Nanoscale Research Lett.* 2012. Vol. 7. P. 228–239.

8. Vrublevsky I. A., Jagminas A. I., Chernyakova K. V. Re-Anodizing technique as a method of investigation of thermally activated defects in anodic alumina films // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. C285–C290.

9. Mehmood M., Rauf A., Rasheed M. A. [et al.]. Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 104. P. 306–311.

10. Eaton G. R. *Quantitative EPR*. Wien : Springer, 2010.

11. Ristein J., Stief R. T., Ley L. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 87, № 7. P. 3836–3847.

12. Поклонский Н. А., Вырко С. А., Поклонская О. Н. [и др.]. Инвертирование сигнала электронного спинового резонанса каменных углей // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2013. Т. 80. С. 379–384.

13. Petit P., Jouguelet E., Fisher J. E. [et al.]. Electron spin resonance and microwave resistivity of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, № 15. P. 9275–9278.

14. Буянов П. Л. *Закоксование катализаторов*. Новосибирск : Наука, 1983.

15. *Химические вещества из угля / под общ. ред. Ю. Фальбе*. М. : Химия, 1980.

16. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng., R: Reports*. 2002. Vol. R37. P. 129–281.

17. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И. Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного в растворе винной кислоты // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. Вып. 8. С. 177–186.*

18. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I. [et al.]. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes // *J. Membrane Sci.* 1995. Vol. 98. P. 131–142.

19. Zhang F., Chen G., Zhang Y., Yu G. IR and ESR studies of the structural properties of hydrogenated amorphous carbon films // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. Vol. 109. P. K39–K44.

20. Dishler B. Amorphous Hydrogenated Carbon Films // *EMRS Symp. Proc.* 1987. Vol. 17. P. 189.

21. Jacob W., Unger M. Experimental determination of the absorption strength of C–H vibrations for infrared analysis of hydrogenated carbon films // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P. 475–477.

22. McNamara K. M., Williams B. E., Gleason K. K., Scruggs B. E. Identification of defects and impurities in chemical vapor deposited diamond through infrared spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. P. 2466–2472.

23. Sreejith K., Nuwad J., Pillai C. G. S. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon films // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 252. P. 296–302.

24. Aublanc P., Novikov V. P., Kuznetsova L. V., Mermoux M. Diamond synthesis by electrolysis of acetates // *Diamond Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 942–946.

25. Shevchenko E., Matiushenkov E., Kochubey D. [et al.]. Synthesis of carbon films with diamond-like structure by electrochemical oxidation of lithium acetylide // *Chem. Commun.* 2001. P. 317–318.

26. Gielen J. W. A. M., Kleuskens P. R. M., van de Sanden M. C. M. [et al.]. Optical and mechanical properties of plasma-beam-deposited amorphous hydrogenated carbon // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 5986–5995.

27. *Pisana S., O'Leary S. K., Zukotynski S.* Optical properties of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by dc saddle field plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. Vol. 351. P. 736–740.

28. *Zotov R. A., Molchanov V. V., Volodin A. M., Bedilo A. F.* Characterization of the active sites on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes // *J. Catalysis.* 2011. Vol. 278. P. 71–77.

29. *Grill A., Pate V., Cohen S.* Electrical resistivities of diamond-like carbon // *Diamond Related Mater.* 1994. Vol. 3. P. 281–284.

30. *Yamamoto Y., Baba N.* Nature of carboxylate species incorporated in anodic alumina films formed in oxalic acid solution // *Thin Solid Films.* 1983. Vol. 101. P. 329–338.

31. *Новиков В. П., Ищенко Н. Н., Стецук А. Н., Мудрый А. В.* Синтез алмазоподобного углерода при низкой температуре // *Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2005): материалы Междунар. науч. конф. Минск, 26–28 окт. 2005 г. Минск, 2005.* С. 432–434.

Поступила в редакцию 03.01.2015