

УДК 541.13 : 541.138.2

АНОДНЫЕ ОКИСНЫЕ ПЛЕНКИ

Н. Г. Бардина

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	602
II. Рост анодных пленок	602
III. Беспористые пленки	603
IV. Теория роста анодных пленок	605
V. Свойства беспористых окисных пленок	610

I. ВВЕДЕНИЕ

Окисные пленки на металлах широко используются в народном хозяйстве, в различных электрохимических приборах, в конденсаторах, выпрямителях, в химических источниках тока, а также для защиты металлов от коррозии.

Система металл — окисел — электролит обладает значительной емкостью и может выпрямлять переменный ток в большом диапазоне напряжений. Поэтому такая система находит широкое применение в электрофизических приборах.

Окисные пленки имеют также самостоятельное значение при изучении электрохимических реакций на металлах, так как в определенных условиях необходимо учитывать, что все металлы покрыты окисными пленками.

В настоящее время имеется обширный материал по экспериментальным и теоретическим проблемам анодных окисных пленок, который трудно обобщить в одном обзоре. Поэтому в данной статье будут рассмотрены некоторые вопросы, касающиеся закономерностей при образовании анодных окисных пленок и их свойств.

Темой данного обзора является рассмотрение кинетических закономерностей роста окисных пленок при анодном окислении, а также некоторых свойств пленок на вентильных металлах.

II. РОСТ АНОДНЫХ ПЛЕНОК

Анодные окисные пленки на металлах или полупроводниках образуются в растворе электролита при наложении напряжения, смещающего их равновесный потенциал в положительную сторону. После того, как металл покроется тонким сплошным слоем окисла, нерастворимого в электролите, в окисле устанавливается электростатическое поле, вызывающее движение ионов металла или кислорода через этот слой окисла, что и приводит к росту пленки. Для образования каждого нового слоя окисла требуется дополнительное напряжение dv , которое добавляется к имеющемуся уже напряжению в пленке.

Экспериментально установлено, что величина dv/dx не изменяется с увеличением толщины, однако для некоторых металлов имеются отклонения в ту и другую сторону.

Рост пленки в сильной степени затрудняется процессами на границе пленки с металлом и с электролитом¹⁻⁴.

Образование центров кристаллизации, а также утолщение пленки требуют перенапряжения от 10 до 1000 mV. Это перенапряжение складывается из: 1) энергии выхода иона металла из решетки на границу окисел—металл; 2) энергии движения иона металла через пленку; 3) энергии обмена заряженных частиц между электродом и раствором на границе окисел—электролит.

По своей структуре окисные пленки делятся на пористые и сплошные (беспористые). Сопротивление пористых пленок порядка нескольких ом, потенциал их во время роста близок к равновесному, они почти всегда кристаллические, рост их осуществляется диффузией ионов через окисел или через электролит. Такие пленки образуются на кадмии, цинке, магнии.

Вермилья⁵ считает, что сплошные пленки образуются при одновременном окислении металла во всех точках поверхности.

Миш⁶ полагает, что характер окисной пленки зависит от значения ионного потенциала (заряда иона разделенного на радиус), от вида решетки металла и окисла, а также энергии связи. Сцепление частиц окисла зависит от ионного характера окисла, от сопротивления проникновению воды и того, насколько отношение мольного объема окисла к мольному объему металла (отношение Пиллинга—Бедворта) превышает единицу. Непрерывный рост пленки зависит от общего ионного тока в пленке, в связи с чем следует рассматривать следующие факты: 1) общую электропроводность окисла и 2) числа переноса ионов, электронов и дырок.

Если окисел является электронным полупроводником, то весь ток расходуется на разряд и выделение газообразного кислорода, ионный ток будет незначителен и толщина пленки не увеличится—такая реакция происходит на титане⁷.

К другому типу реакций относятся процессы, происходящие на тантале⁸, алюминии⁹, цирконии, для которых наблюдается 100%-ная эффективность анодирования чистого металла. Рост таких пленок начинается с монослоя и продолжается равномерно по всей толщине примерно до 10^{-4} см; при этом сопротивление пленки может достичь миллиона ом.

По своей структуре такие пленки могут быть кристаллические, стеклообразные или аморфные. Они обладают униполярной проводимостью¹⁰.

На некоторых металлах как, например алюминии, окисные пленки образуются слоистыми¹¹⁻¹⁶—слой ближе к металлу сплошной, а тот, который ближе к раствору,—пористый. С ростом толщины усугубляются обстоятельства, способствующие появлению трещин¹⁷⁻²¹: перегрев в дефектных местах вследствие прохождения постоянного тока через пленку, переход окисла из одной модификации в другую и пр.

III. БЕСПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ

Эмпирические соотношения между ионным током, полем и температурой

На рис. 1 дана зависимость $i-u$ для вентильных металлов, покрытых окисной пленкой. Из рисунка видно, что в отрицательном направлении ток быстро увеличивается, электродный процесс при этом сопровождается выделением водорода. При анодной поляризации ток исчезающе мал и довольно плохо воспроизводим вплоть до таких величин напряжения, при которых ионный ток преобладает над током утечки, который затем быстро растет с потенциалом. Прохождение анодного

тока сопровождается выделением кислорода. Это связано с электронной проводимостью пленки.

Теоретически ионный ток имеет место при всех значениях потенциала выше обратимого кислородного электрода, практически он незначителен по сравнению с током утечки при небольших полях.

Как только напряженность поля делается достаточно высокой для появления ионного тока, прохождение последнего через электрод вызывает рост пленки. Такой рост может быть осуществим как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах.

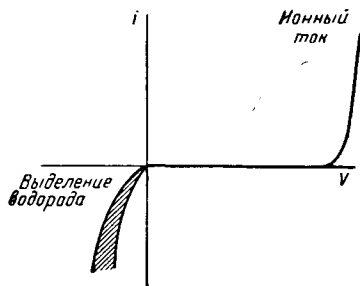


Рис. 1. Вольтамперная характеристика окисленного танталового электрода

При прохождении постоянного тока через пленку образование каждого нового слоя требует дополнительного к имеющемуся в пленке полю, напряжения dv . Величину dv/dx называют дифференциальной напряженностью поля.

Зависимость между скоростью роста потенциала и плотностью тока в таком случае может быть связана со скоростью роста пленки. Последняя равна

$$\frac{dD}{dt} = \frac{iM}{ZF\rho}$$

где i — плотность ионного тока; F — число Фарадея; M — молекулярный вес окисла; ρ — плотность окисла; D — толщина окисла; t — время.

Если дифференциальная напряженность поля E_d постоянна, то скорость увеличения напряжения равна

$$\frac{dv}{dt} = E_d \frac{dD}{dt} = iE_d \frac{M}{ZF\rho} \quad (1)$$

Для тантала при комнатной температуре $\frac{dv}{dt} = 3 \text{ в/сек}$ для $i = 10^{-3} \text{ А/см}^2$ напряженность поля, необходимая для протекания в пленке ионного тока величиной $10^{-8}—10^{-1} \text{ А/см}^2$, составляет $10^6—10^7 \text{ В/см}$ или $0,01—0,1 \text{ В/А}$.

Совершенно очевидно, что при таких больших напряженностях электрических полей закон Ома не соблюдается.

Уравнение для ионного тока и электрического поля при произвольных полях в общем виде хорошо описывается зависимостью

$$i = 2A \operatorname{sh} BE \quad (2)$$

Для электрических полей с большой напряженностью уравнение (2) переходит в уравнение, которое впервые было дано Гюнтершульце и Бетцем²³

$$i = A \exp BE \quad (3)$$

где A и B — константы, линейно зависящие от температуры.

Уравнение (3) в первом приближении удовлетворительно описывает зависимость $i—E$.

При малых электрических полях уравнение (2) имеет вид:

$$i = 2ABE \quad (4)$$

Из уравнения (3) видно, что наклон $dE/d \ln i$, аналогичный Тафелевскому, имеет линейную зависимость от температуры. Однако, как

показали экспериментальные данные, температурная зависимость в отдельных случаях отличается от линейной.

Приведенные уравнения не отражают полностью процесса роста пленки, так как не учитывают явлений на границе металл — окисел и металл — электролит.

Для более полного выражения всех явлений, вызываемых полем в окисной пленке, удобно ввести понятие перенапряжения при образовании окисла, которое, по аналогии с перенапряжением при выделении водорода, при любом электродном процессе определяется как разность между падением потенциала на границе окисел — раствор и тем падением потенциала, которое было бы на электроде, если бы он был обратимый для данной электродной реакции или как потенциал окисного электрода в отношении обратимого вспомогательного электрода.

Связь между перенапряжением образования окисла η и величиной приложенного напряжения, т. е. величиной напряженности электрического поля E в массе окисла и на границах окисел — металл и окисел — электролит можно представить следующим образом. Положим, что в гипотетически обратимом состоянии падение потенциала на границе окисел — металл, в массе окисла и на границе окисел — электролит равны соответственно Φ_1^e , Φ_2^e , Φ_3^e . Тогда величина перенапряжения образования окисла выразится через сумму падений потенциала на границе окисел — металл ($\Phi_1 - \Phi_1^e$) в массе окисла ($\Phi_2 - \Phi_2^e$) и на границе окисел — электролит ($\Phi_3 - \Phi_3^e$)

$$\eta = (\Phi_1 - \Phi_1^e) + (\Phi_2 - \Phi_2^e) + (\Phi_3 - \Phi_3^e)$$

где Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 — соответственно падения потенциала при наложении электрического поля.

Поскольку величины $(\Phi_1 - \Phi_1^e)$ и $(\Phi_3 - \Phi_3^e)$ не зависят от толщины окисла, а зависят только от величины поляризующего тока, то перенапряжение процесса роста пленки будет определяться

$$\eta = \Phi_2 - \Phi_2^e \quad (6)$$

тогда

$$E = \frac{\eta}{D}$$

при условии, что в гипотетически обратимом состоянии поле в пленке исчезающе мало по сравнению с тем, которое осуществляет рост пленки.

IV. ТЕОРИИ РОСТА АНОДНЫХ ПЛЕНОК

Современные теории роста анодных окисных пленок основаны на известной теории Мотта и Кабрера²⁴ и Вервея²⁵, развитых для окисления металлов в газовой фазе.

Через тонкую пленку окисла (10 Å) на металле с некоторой вероятностью из глубины металла на поверхность могут проникать электроны и ионизовать адсорбированные атомы кислорода. Это приводит к возникновению электрического двойного слоя с некоторой разностью потенциалов, что при указанной выше толщине пленки дает градиент потенциала 10^7 В/см. Наличие такого поля позволяет катионам перемещаться через пленку.

Согласно теории Мотта и Кабрера, в достаточно тонких пленках объемный заряд невелик и потому не вызывает заметных изменений поля в массе пленки (поле в пленке считается однородным), а потому ионный полный ток определяется энергией выхода иона металла на границу металл — окисел согласно уравнению

$$i = n'v' \exp - \{(w' - q'a'E')/KT\} \quad (7)$$

где ν' — частота колебания иона в решетке металла;
 ω' — энергия активации выхода иона из решетки металла;
 q' — заряд иона;
 a' — расстояние от максимума до минимума потенциальной энергии;
 E' — напряженность поля;
 n' — поверхностная концентрация ионов металла;
 K — постоянная Больцмана;
 T — абс. температура;
 i — плотность ионного тока.

Мотт полагал, что концентрация носителей в массе пленки не постоянна и изменяется под влиянием поля до тех пор, пока ток в массе пленки

$$i = 2avn \exp \{(\omega - qaE)/KT\} \quad (8)$$

не станет равен току через границу окисел — металл (см. ур. 7). При этом концентрация ионов n внутри окисла станет равной поверхностной концентрации ионов металла.

Наклон $\frac{dE}{d \ln i} = \frac{kT}{qa}$ должен быть пропорционален температуре.

Теория Вервея, в противоположность теории Мотта, предполагает, что ионный ток в пленке определяется движением иона в массе пленки, при этом зависимость ионного тока от электрического поля выражается аналогичным уравнением.

Применение анодного метода окисления металлов — более точного в смысле задаваемых параметров, позволило более глубоко исследовать процесс роста окисной пленки.

Величины a и ω для ионной проводимости в высоком поле

Металл	Энергия активации ω , eV	(см. уравнение 7) $\cdot 10^{-8}$ см	Ссылки на литературу
Ta	1,39	2,5	27
Al	1,55	2,5	48
Zr	1,34—1,84	2,3—3,7	1
Zr	1,04—1,19	2,8—4,4	83
Nb	0,71—0,76	3—4	33,84
Nb	1,19	2,4	85

Экспериментальные данные по изучению температурной зависимости анодного окисления и изучение переходных процессов показали, что уравнение (7) описывает движение только отдельных ионов в пленке в условиях электрического поля с большой напряженностью и что поведение общего ионного тока в пленке более сложно. Было найдено, что величина a и ω в кинетическом

уравнении тока значительно больше, чем предсказанные теорией (см. таблицу). Эти две теории следует рассматривать как крайние случаи одной и той же теории.

Основное уравнение электрического поля, охватывающее эти два случая как предельные, дано Юнгом²⁶

$$E(x) = E_0 + \frac{1}{\beta} \ln \{ [n_0(n_0 - n) \exp(-\beta 4\pi q x n / \epsilon)] n \} \quad (9)$$

Здесь n — концентрация подвижных ионов в электронейтральном окисле;
 n_0 — концентрация подвижных ионов при данном значении поля;
 ϵ — диэлектрическая постоянная;
 E — напряженность поля в окисле;
 x — координата;
 q — заряд иона;
 a — расстояние от максимума до минимума потенциальной энергии.

$$\beta = \frac{aq}{KT}$$

Величины E_0 и n_0 в уравнении (9) представляют собой значения E и n при $x = 0$. В таком случае при больших x , т. е. в толстых пленках

$$E(x) = E_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{n_0}{n} \quad (10)$$

Подставив в это уравнение значения E и n , выведенные в предположении, что скорость движения иона через границу окисел — металл равна скорости движения иона в массе пленки, мы получаем уравнение Вервея для ионного тока:

$$E = \frac{1}{\beta} \left\{ (\ln i / 2avp) + \frac{w}{KT} \right\} \quad (11)$$

Из уравнения (1) мы видим, что электрическое поле определяется объемными свойствами пленки. Можно показать, что для малых x уравнение (9) переходит в уравнение (7).

Определяя температурную зависимость скорости роста анодной окисной пленки, Вермилья нашел, что в области 0—80° тафелевский наклон не зависит от температуры.

Это также подтвердил Юнг²⁷ для температур 20—60° для пленки ниобия. За пределами этих температур зависимость $\frac{dE}{d \ln i} = \frac{KT}{qa}$ сохранялась.

Экспериментальными работами Шольте и ван-Гиля²⁸ и Юнга^{27, 29} было показано, что наложение электрического поля на пленку Nb_2O_5 вызывает увеличение концентрации подвижных ионов, а объемный заряд в пленке составляет заметную величину, которая зависит от плотности тока. После выключения формирующего напряжения в пленке медленно устанавливается псевдо-равновесное состояние — распределенный объемный заряд.

Измеряя импеданс окисленного ниобиевого электрода сразу же после размыкания внешней цепи, Юнг получил кривые возрастания емкости во времени для различных величин объемного заряда. Возрастание емкости на кривых зависело от температуры и не зависело от плотности ионного тока.

На основании этих измерений, а также измерений импеданса Nb_2O_5 электрода в зависимости от частоты Юнг сделал вывод о том, что сопротивление окисла экспоненциально меняется с расстоянием от границы окисел — металл к границе окисел — электролит, т. е. поле изменяет концентрацию подвижных ионов.

Процентное отношение изменения обратной емкости для данного изменения логарифма частоты становится независимым от толщины. Таким образом, сопротивления слоев пленки на границе с металлом и на границе с раствором следует считать независимыми от толщины (общей ее толщины), т. е. степень отклонения от стехиометрии в этих слоях будет устанавливаться равновесием на границах окисел — металл и окисел — электролит.

Роль объемного заряда в кинетике роста анодной пленки и количественную интерпретацию объемного заряда впервые дал Деволд^{30, 31} на основе модели окисной пленки, развитой Херингом³² (см. рис. 2).

На рис. 2 показано, что при выходе из металла движущийся ион на расстоянии b должен преодолеть больший потенциал Ω , чем при своем дальнейшем движении внутри пленки, где величина потенциального барьера равна u .

Рассматривая пленку как решетку стехиометрического состава, через которую движутся ионы металла под влиянием электрического

поля, с учетом объемного заряда, Деволд показал, что поведение такой системы зависит от критического фактора δ (безразмерная величина), который определяется как параметрами решетки окисла, так и условиями опыта

$$\delta = \beta \gamma n_0 D = \left[\frac{4\pi q^2 (m_s v_s)^{a/b}}{K r v} \right] \exp^{(u - \Phi a/b)/KT} \frac{D}{T} i^{(1-a/b)} \quad (12)$$

Здесь u — энергия активации движения иона между двумя положениями равновесия в отсутствие электрического поля;

$2a$ — расстояние между двумя положениями равновесия;

v — частота колебания иона в междоузлии;

v_s — частота колебания атома металла на поверхности;

n_0 — концентрация ионов при $x=0$;

Φ — энергия активации диффузии иона из решетки в пленку;

m_s — поверхностная плотность ионов металла;

D — толщина пленки.

Для малых величин δ , соответствующих небольшой величине объемного заряда, кинетику роста пленки определяют явления на границе окисел — металл. Для больших величин $\delta \sim 10$ при толщине пленок 1000 Å скорость образования окисла почти полностью определяется

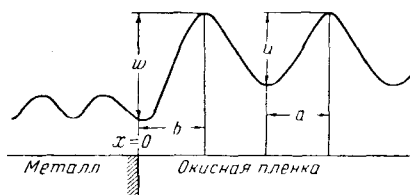


Рис. 2. Потенциальная кривая иона металла в высоком электрическом поле, x обозначает равновесное положение иона на поверхности металла

массой пленки. При наложении высокого электрического поля электроны из пленки удаляются и движение ионов в междоузлиях не электрокомпенсировано, вследствие чего возникает объемный заряд.

Для средних напряженностей электрических полей Деволд получил уравнение

$$\bar{E} = E_0 + \frac{1}{\beta} \left\{ \left(1 + \frac{1}{\delta} \right) \ln(1 - \delta) - 1 \right\} \quad (13)$$

Из уравнения видно, что в любой точке пленки поле определяется двумя величинами — величиной поверхностного заряда E_0 , обуславливающей движение ионов, и величиной, связанной с объемным зарядом.

Уравнение (13) выражает довольно простую зависимость для $\delta \gg 1$ и $\delta \ll 1$, но достаточно сложно для δ , близких к единице.

Толкование параметра δ также позволило предсказать, что тафелевский наклон при некоторых значениях плотности тока, толщины окисной пленки и соотношения параметров a/a' и w/w' может быть независим от температуры. Теория нашла экспериментальное подтверждение в работах Вермилля²¹ и Юнга³³.

Теория Деволда сделала шаг вперед по пути определения совокупности сложных процессов и их взаимосвязи, протекающих при анодном окислении металлов.

К числу явлений, наблюдаемых в процессе роста пленки, не нашедших отражения в теории Деволда, относятся переходные процессы. Так называемые переходные процессы отражают переходное состояние пленки между двумя стационарными, соответствующими двум различным величинам напряженности поля.

Переходные процессы исследовались методом внезапного изменения электрического поля в пленке³⁴, что вызывает два последовательных процесса, соответствующих вначале мгновенному, а затем медленному изменению тока.

В случае, если ток внезапно увеличивался^{35, 36}, возрастание потенциала в первый момент сменялось более низким стационарным значением потенциала, соответствующим новому значению тока

(см. рис. 3). Величина избыточного поля не зависела от плотности исходного тока в интервале $2 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-4}$ А/см², от толщины и температуры, а зависела только от отношения конечной и начальной плотностей тока и от способа прерывания тока.

Второй метод изучения процессов, происходящих в переходном состоянии, заключается в наложении переменного напряжения малой амплитуды на постоянное формирующее напряжение³⁵.

Рассчитанные из обоих типов экспериментов энергии активации и расстояния между двумя положениями равновесия в переходном состоянии аномально велики 0,7—1,4 эВ для ω и 2,4—2,8 Å для a .

В отличие от Вермилья и ван-Гиля³⁷, объясняющих аномально большие величины a и ω релаксационными явлениями в структуре пленки, Юнг и Деволд рассматривают наличие переходных состояний в пленке при резком изменении внешнего поля как результат изменения концентрации подвижных носителей в пленке.

Приведенные экспериментальные данные по переходным процессам показывают, что при достаточно высоком поле скорость переноса ионов через пленку определяется не только напряженностью поля, но и градиентом концентрации носителя, и потому не может быть описана ни одним из уравнений, предложенных ранее.

Объяснение экспериментальных результатов по переходным процессам в пленке нашло отражение в теории, предложенной Бином, Фишером и Вермильем³⁸ и одновременно Деволдом³⁶, Юнгом^{26, 39} и Винкелем³⁵.

Из экспериментальных данных по ионной проводимости окислов в высоких электрических полях Море⁴⁰ сделал предположение о зависимости концентрации подвижных ионов в окисле от величины поля. Для кристаллического окисла увеличение ионной проводимости под влиянием полей с высокой напряженностью аналогично возникновению дефектов Френкеля. Возможность возникновения ионной проводимости таким путем в электрических полях с напряженностью $6 \cdot 10^6$ В/см была экспериментально подтверждена Томпкинсом и Якобсом⁴¹.

Бин и другие, а позднее Деволд применили эту теорию для объяснения экспериментальных результатов по переходным процессам в окисных пленках.

В основу теории было положено предположение о подвижности иона в междоузлии и неподвижности дырки, что в условиях электрических полей с такой большой напряженностью мало вероятно.

Концентрация подвижных ионов, равная n , считалась зависимой от поля, а окисел полагался нейтральным.

Скорость возникновения дефектов Френкеля дается уравнением

$$(N_0 - m) v_1 \exp - \{(\omega_1 - qa_1E)/KT\} \quad (14)$$

где N_0 — концентрация ионов металла в решетке;

m — концентрация дефектов Френкеля;

a — 1/2 расстояния между соседними положениями равновесия иона.

Все параметры с индексом 1 относятся к выходу ионов из решетки металла.

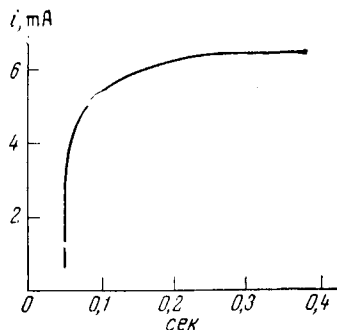


Рис. 3. Переходное состояние ионного тока в пленке Ta₂O₅ в момент изменения электрического поля от 0,057 до 0,062 В/Å при 81°

Полагая скорость рекомбинации (захват ионы дыркой) равной $im\sigma$, было получено дифференциальное уравнение для концентрации дырок:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = (N_0 - m) v_1 \exp \left\{ - \frac{(\omega_1 - qa_1 E)}{KT} \right\} - im\sigma \quad (15)$$

полагая $m = n$ получим

$$i = 2a_2 m v_2 \exp \left\{ - \frac{(\omega_2 - qa_2 E)}{KT} \right\} \quad (16)$$

Здесь параметры с индексом 2 относятся к движению в междоузлиях.

В стационарном состоянии

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 0, \quad (17)$$

тогда при $N_0 \gg m$ уравнение (15) и (16) превращаются в

$$m = \left(\frac{v_1 N_0}{2\sigma a_2 v_2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{\omega_1 - \omega_2}{2KT} \right\} \exp \frac{q(a_1 - a_2)}{2KT}, \quad (18)$$

отсюда скорость анодного окисления

$$i = 2a_2 v_2 \left(\frac{v_1 N_0}{2\sigma a_2 v_2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{\omega_1 - \omega_2}{2KT} \right\} \exp q \frac{a_2 + a_1}{2KT} \quad (19)$$

Уравнение (18) совпадает по внешнему виду с уравнением Мотта для ионного тока. Различие заключается только в трактовке величин a и ω . Величина a рассматривается авторами как прерывная функция напряженности поля. Увеличение напряженности поля оказывает влияние не только на скорость движущихся ионов, но вызывает и другие изменения в пленке и эти вторичные изменения оказывают влияние на ионный ток.

Такие вторичные изменения могут быть двух видов: первое заключается в том, что поле меняет концентрацию движущихся ионов путем создания дефектов Френкеля — величины a и ω при этом принимают большие значения.

Второе изменение^{34, 42} состоит в том, что меняется ионная локальная конфигурация пленки, т. е. меняются ее параметры и энергия активации процесса выхода и движения ионов в междоузлии. Это объяснение нашло экспериментальное подтверждение в работе Веркерка⁴³.

Юнг^{44, 45} изучал переходные процессы на окисленном танталовом электроде. Он наблюдал, что при внезапном увеличении напряженности поля, накладываемого на электрод с малой начальной концентрацией дефектов Френкеля, происходит сначала медленное, а затем быстрое увеличение ионного тока. Это противоречило утверждению, что

$= 0$, т. е., что ток максимален при $t = 0$.

Из этих данных Юнг сделал вывод, что дефекты Френкеля возникают не вследствие взаимосвязанного действия поля и тепловой диффузии в окисле, а вследствие каскадного процесса, который выбивает ионы из решетки окисла в междоузлие.

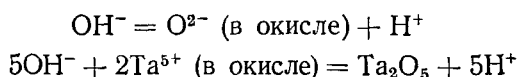
V. СВОЙСТВА БЕСПОРИСТЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК

Свойства беспористых анодных пленок типа Ta_2O_5 , ZrO_2 существенно зависят от того, находятся они в контакте с электролитом или нет.

Приложенное напряжение в системе металл — окисел — металл является мерой разности химических потенциалов вдоль этой системы, т. е. в направлении поля, и движущей силой тока является выравнивание уровней Ферми. В системе металл — окисел — электролит вследствие

электрохимической реакции на границе окисел — электролит приложенное напряжение включает в себя перенапряжение выделения водорода при катодной поляризации или кислорода — при анодной, в зависимости от направления тока. По этой причине вольтамперные характеристики сухих и мокрых систем могут сравниваться только при условии учета электрохимической реакции на границе окисел — электролит.

Юнг полагает, что в области потенциала, близкой к стационарному, имеет место одна из реакций:



согласно которым во внешнем слое окисла будет нарушаться стехиометрический состав путем введения кислорода.

Электропроводность окисных пленок при анодной поляризации зависит от величины приложенного напряжения^{40, 46}. При небольших напряжениях проводимость — электронная, зависимость тока от напряжения подчиняется закону Ома. При наложении электрических полей с достаточно большой напряженностью проводимость — ионная и она подчиняется другим закономерностям^{47, 48}.

1. Электронная проводимость

Электронная составляющая анодного тока в так называемых барьерных пленках, т. е. в пленках с униполярной проводимостью, падает с увеличением напряженности поля в пленке менее быстро, чем ионная⁴⁹. Это обстоятельство позволяет разделить их и изучать самостоятельно.

Электронную проводимость тонких окисных пленок изучали Чарлсби^{48, 50} и Вермилья⁵¹, а также и другие ученые. Было установлено, что зависимость электронного тока от напряженности поля выражается гиперболическим синусом. Для объяснения полученных экспериментальных результатов по механизму электронного тока была использована теория Френкеля⁵².

Вермилья предложил следующий механизм для электронной проводимости: в пленке существует потенциальный барьер шириной $2a$ и высотой u , через который должны проникать электроны. Наличие электрического поля уменьшает величину барьера и увеличивает вероятность движения электронов в направлении поля.

Вермилья показал, что при потенциале ниже потенциала формовки через пленку протекает электронный ток, который является функцией напряженности поля в пленке.

$$i = 2A \exp\left(-\frac{u}{KT}\right) \text{sh}\left(\frac{eaE}{KT}\right) \quad (20)$$

где A — константа, i — плотность электронного тока, E — поля.

Поле изменяет параметры решетки, позволяя электронам проходить симметричный потенциальный барьер высотой u и шириной $2a$.

Вермилья исходил из полупроводниковой природы окисной пленки и рассматривал электропроводность как результат увеличения электронной эмиссии в зону проводимости под влиянием электрического поля. Он показал, что при наличии в пленке поля напряженностью $5 \cdot 10^6$ В/см вероятность движения электронов по туннельному механизму в 100 раз больше, чем вследствие термического возбуждения.

Проводимость в пленке.

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\epsilon_0 - |V_0|}{2KT}\right) = \sigma \exp\left\{\left[\frac{q^2 E}{\epsilon}\right]^{1/2} / KT\right\} \quad (21)$$

при наложении поля увеличивается вследствие эффекта Шоттки.

Здесь E — величина электрического поля;
 e_0 — ширина запретной зоны;
 $e_0|V_0|$ — ширина запретной зоны при наложении поля;
 q — заряд электрона;
 ϵ — диэлектрическая постоянная окисла.

Согласно этому уравнению зависимость $\ln i - E^{1/2}$ прямолинейна, как показал Чарлсби⁴⁸.

Вермилья рассчитал, что в ZrO_2 на 1 см^3 приходится 10^6 ловушек, т. е. величина весьма малая по сравнению с другими полупроводниками (10^{14} — 10^{20}) и этим объяснял низкую проводимость в окислах.

Электронная проводимость в окисной пленке, по-видимому, не однородна по всей ее толщине.

Шольте и ван-Гил²⁰ на основании частотных измерений сопротивления окисной пленки пришли к выводу, что ее сопротивление состоит из ряда последовательно соединенных сопротивлений и сопротивление каждого элемента является функцией расстояния. Согласно этой модели, пленка состоит из части с невысоким сопротивлением и другой части, сопротивление которой значительно выше и является функцией расстояния (см. рис. 4). Изменение сопротивления окисла с расстоянием объясняли изменением состава окисла с расстоянием также и другие ученые⁵³⁻⁵⁵.

Поскольку распределение электронного тока в пленке точно не известно, то можно определить только нижний предел проводимости.

Вермилья рассчитал, что для пленки Nb_2O_5 толщиной 2000 \AA полный ток при напряжении 100 V равен 10^{-8} A/cm^2 , отсюда сопротивление окисной пленки должно быть равно $10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

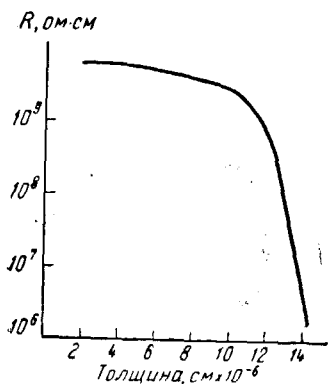


Рис. 4. Изменение сопротивления пленки в зависимости от ее толщины

2. Выпрямление

Окисные пленки на ниобии, висмуте, сурьме, цирконии и других вентильных металлах обладают свойством униполярной проводимости⁵⁶. Они проводят ток только в одном направлении. Уолтер⁵⁷ сообщает о способности циркония выпрямлять переменный ток. Кармоди⁵⁸ сравнивал коэффициенты выпрямления на окисных пленках циркония и тантала в разбавленных растворах серной кислоты, а также изучал применение циркония в электролитических конденсаторах.

Пленка Ta_2O_5 резко меняет свою электропроводность будучи погруженной в раствор электролита; сила тока, протекающего даже через весьма малую площадь (10^{-2} см^2), может изменяться в 10^4 раз при изменении знака поляризации.

Тейлор и Херинг⁵⁹ наблюдали выделение водорода и высаживание меди на танталовом электроде, покрытом окисной пленкой.

Если вместо электролита на окисную пленку Al_2O_3 напылить слой металла, то такая система металл — окисел — металл оказывается вначале коротко замкнутой, но с повышением потенциала цепь размыкается из-за испарения металла, находящегося внутри пор, и проникновения его на проводящие стороны пленки. После размыкания такая система является изолятором во всех направлениях⁶⁰.

Несмотря на то, что свойство системы металл — окисел — электролит запирает ток в анодном направлении было открыто давно, до сих пор

нет удовлетворительного объяснения этому явлению. Если по механизму выпрямления тока пористых пленок за последнее время была достигнута ясность⁶¹⁻⁶³, то в случае сплошных пленок многочисленные экспериментальные данные не находят объяснения ни в одной из существующих теорий.

Среди многочисленных теорий природы униполярной проводимости окисных пленок можно выделить две группы.

К первой группе относятся теории, основанные на предположении наличия структурных дефектов в пленке — трещин, которые заполняются электролитом и последний по различным причинам (концентрационная поляризация, фарадеевское выпрямление) осуществляет проводимость только в катодном направлении. К этой группе следует отнести электроосмотическую теорию, разработанную в 1930 г.⁶¹. Непременным условием этой теории является наличие сквозных пор в окисной пленке. При наложении напряжения на системе $Al-Al_2O_3$ — электролит, электролит в порах окисла испытывает действие двух сил: силы электростатического притяжения обкладок конденсатора, стремящейся втянуть электролит в поры до соприкосновения со второй обкладкой, и другой силы — электроосмотической, которая может действовать как в проводящем, так и в запорном направлении, в зависимости от комбинации электролита и окисла. При анодном включении электроосмотическая сила направлена против электростатической и вытесняет электролит из пор пленки, превращая ее в изолятор. В катодном направлении действие этих сил направлено в одну сторону. Эту теорию подтверждают опыты Закгейма⁶², который показал, что коэффициент выпрямления системы $Al-Al_2O_3$ — электролит увеличивается по мере повышения валентности катиона в электролите.

Вторая группа теорий связывает униполярную проводимость с полупроводниковой природой пленки. В этой группе следует различать два крайние направления. Одно направление считает, что униполярная проводимость обусловлена наличием $p-n$ перехода в пленке и что граница окисел — электролит не принимает никакого участия в катодной проводимости⁶⁴.

Другое направление^{65, 66}, напротив, считает, что катодная проводимость появляется вследствие электрохимической реакции на границе окисел — электролит, вызывающей изменение стехиометрического состава пленки и отсюда возникновение проводимости.

Гюнтершульце⁶⁷ в своих ранних работах считал, что униполярная проводимость обусловлена несимметричными свойствами разряда через газовые ловушки в пленке. Несколько позднее экспериментальные данные, полученные им и его сотрудниками, внесли изменение в первоначальную теорию: в катодном направлении кислород уходит из решетки окисла, превращая ее в полупроводник с избытком металла. В этом случае допускалась очень большая подвижность кислорода. Ван-Гил^{68, 69} считает, что униполярная проводимость в окисной пленке обусловлена наличием $p-n$ -перехода.

Тейлор и Херинг⁵⁹ свои экспериментальные данные по твердому электролитическому конденсатору также объясняют наличием $p-n$ -перехода в окисле.

Деккер и ван-Гил⁷⁰ при исследовании униполярной проводимости пленки Al_2O_3 использовали мост для компенсации емкостного тока. Таким способом при помощи катодного осциллографа удалось выделить ток проводимости из полного тока во время поляризации образца переменным напряжением. На пленке катодный ток при данном напряжении был больше в той четверти цикла, где катодный потенциал уменьшается, чем в той четверти цикла, где он увеличивается. Это давало гистерезис на вольтамперной кривой (см. рис. 5). Эти опыты не позволили сделать однозначного заключения о причине униполярной прово-

димости. Параллельное замещение емкости и сопротивления в компенсационной схеме при этих измерениях не отвечало эквивалентной схеме исследуемой системы, кроме того, при таком замещении активная и реактивная составляющие импеданса находятся в сложной зависимости от потенциала.

Ван-Гил и Бома⁷¹ использовали усовершенствованный метод для подобных измерений. Ими было найдено, что петля гистерезиса увеличивается со временем при поляризации переменным током и уменьшается

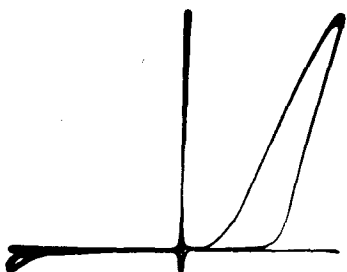


Рис. 5. Вольтамперная характеристика окисной пленки для синусоидального напряжения при частоте 200 гц

с увеличением частоты. Эффект рассматривался как следствие обратимого изменения стехиометрического состава окисла.

Ван-Гил и Писториус⁷² нашли, что чем длиннее период предварительной анодной поляризации, тем меньше катодный ток. Было найдено, что увеличение толщины пленки в 6 раз требует увеличения напряжения только на 30%, чтобы получить тот же самый ток. На основе этого пришли к заключению, что зависимость $i-U$ для катодного тока является функцией толщины.

Ван-Гилом, Бома и Писториус^{28, 67, 73, 74} были исследованы системы $Al-Al_2O_3$ — электролит, $Ta-Ta_2O_5$ — электролит и $Zr-ZrO_2$ — электролит в различных условиях. Было найдено, что катодная поляризация при большой плотности тока вызывает хорошую проводимость в обоих направлениях, однако проводимость окислов в анодном направлении со временем уменьшается.

Было также показано, что возбуждение проводимости в катодном направлении в окисной пленке связано со временем и что у циркония, например, подобное возбуждение требует значительного времени. Авторы полагали, что выпрямление обусловлено $p-n$ -переходом на границе двух слоев пленки — слоем на границе с раствором p -типа и остальной частью пленки — n -типа.

Сасаки⁶⁴ считает, что выпрямление обусловлено наличием $p-i-n$ -перехода в пленке.

Вермилья⁷⁵ из опытов с ртутной иглой установил, что окисная пленка имеет отдельные участки, площадью $\sim 10^{-2} \text{ см}^2$ с проводимостью в 100 раз большей, чем проводимость основной поверхности окисла. Через такие места пониженного сопротивления проходит ток 10^{-9} А в обоих направлениях вплоть до значительных величин напряжения. На этих местах он наблюдал выделение пузырьков водорода при катодной поляризации.

Вермилья также показал, что анодный ток утечки (электронная составляющая тока формовки), так же как и катодный ток при катодной поляризации, увеличивается с увеличением толщины пленки при данной величине кислородного перенапряжения. Он полагает, что проводимость пленки в катодном направлении может быть следствием первоначально присутствующих дислокаций в решетке металла, а затем и окисла — участков с низкой проводимостью, на которых он наблюдал выделение водорода.

При измерении импеданса окисленных электродов из циркония и ниобия Юнгом^{29, 46} было найдено, что при данном потенциале $\text{tg } \theta$ (тангенс угла диэлектрических потерь) увеличивается с увеличением толщины, а при данной толщине ток утечки увеличивается с уменьшением частоты. В первый момент катодной поляризации сопротивление пленки увеличивается, а затем падает, что автор объяснил проникновением

H^+ по месту дислокаций. Ток утечки падал со временем при постоянном потенциале.

Юнг⁷⁶ получил данные по катодному выделению водорода на поверхности окислов, приготовленных различными способами, и эти результаты также истолковывал как наличие трещин, механических дефектов в пленке, через которые водород может достигать металла.

Под трещинами Юнг подразумевает такие нарушения в структуре окисной пленки⁷⁷, которые вызваны уплотняющими напряжениями при ее построении, обусловленными неравномерным окислением металла. Неравномерному окислению металла способствует наличие различных загрязнений и дефектов в его решетке. Нарушения в периодической структуре решетки окисла могут принимать форму трещин или другие формы.

Юнг полагает, что трещины или, вернее, дислокации являются теми участками, которые имеют хорошую проводимость в катодном направлении и меньшую — в анодном. Протоны в качестве акцепторных агентов создают проводимость в пленке при условии имеющихся в ней дефектов — трещин. Юнг однако не исключает того, что в отсутствие трещин, пленка не теряет своего свойства униполярной проводимости.

На рис. 6 представлена частотная зависимость емкости для пленок различной толщины. Юнг объяснял полученное отклонение от прямолинейной зависимости наличием трещин в пленке, размер которых должен увеличиваться с толщиной. При катодной поляризации ионы водорода, ввиду их малого размера, проникают в эти трещины и разряжаются там до H_2 . При этом часть водорода выделяется на поверхность окисла. Автор, однако, не исключает того, что разряжение водорода локализуется также и в случае деформации пленки с последующим превращением ее в полупроводник n -типа. Если в пленке имеются трещины, и 2) изменения в стехиометрии, которое превращает пленку обычным полупроводником, таким как окись цинка или германий (см. работу Деволд⁷⁸). Это не распространяется на тонкие пленки, где область объемного заряда ограничена толщиной пленки.

Юнг^{44, 45} полагает, что наложение электрического поля вызывает изменение электронной структуры пленки. Это изменение локализуется двумя последовательными процессами: 1) пробоем катодного сопротивления — очень быстрого, обусловленного задержкой проводимости в трещинах и 2) изменения в стехиометрии, которое превращает пленку в проводящую.

В анодном направлении, по его мнению, пленку следует рассматривать свободной от объемного заряда и носителей. Поле на границе окисел — электролит, необходимое для инъекции электронов из раствора в пленку, должно быть непрерывно через всю пленку, так что перенапряжение кислорода на границе окисел — электролит распределяется в двух слоях: в наружном слое окисной пленки и в двойном слое на границе окисел — электролит.

Шмидт⁶⁵ исследовал поведение окисленного танталового электрода и n -типа силикона в безводных растворах NH_4NO_3 в жидком аммиаке и RuI_2 в жидком SO_2 .

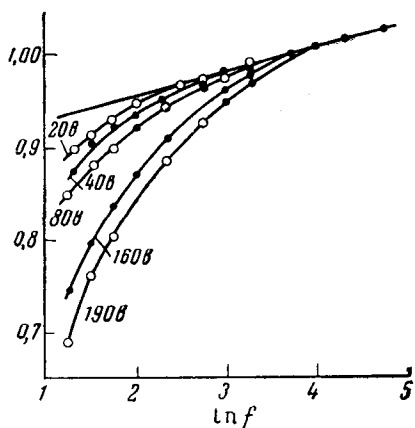


Рис. 6. Зависимость емкости от частоты для пленок различной толщины

В случае первого раствора, содержащего протоны, выпрямление имело место, в то время как во втором случае, в отсутствие протонов выпрямляющего действия обнаружено не было. Это позволило сделать предположение, что во время катодной поляризации протоны входят в окисел, а во время анодной — выходят из окисла. Протоны в окисле создают донорные центры, обуславливающие проводимость окисла.

Исследование катодных токов на окисленных электродах^{66, 79} показало, что величина катодного тока для данного потенциала зависит от размера катиона в электролите. По-видимому, электрическое поле иона создает на границе окисел — электролит потенциальный барьер.

Смит^{80, 81}, исследуя зависимость $i - v$ на окисленных электродах, пришел к заключению, что окисная пленка является изолятором, у которого на границе с электролитом происходит инжекция носителей как при катодной, так и при анодной поляризации вследствие электродного процесса, вызывающего ток. Разницу в величине токов в катодном и анодном направлении он относил за счет электронной структуры и соотношения энергий активации этих процессов.

Одынец⁶³, исследуя ту же систему, пришел к заключению, что окисная пленка на алюминии вне электролита не обладает униполярной проводимостью. Вентильное действие системы $Al - Al_2O_3$ — электролит он объясняет изменением скорости электрохимической реакции, происходящей на поверхности окисленного электрода при изменении полярности.

Из описанных экспериментальных работ, посвященных вопросу выпрямляющего действия анодных окисных пленок, видно, что этот вопрос все еще продолжает оставаться предметом противоречивых воззрений, что объясняется значительной сложностью системы металл — окисел — электролит. Эта сложность заключается прежде всего в том, что сопротивление массы пленки в направлении поля, вызывающего ее рост, не одинаково, а обусловлено экспоненциальным распределением объемного заряда в ней.

Во время наращивания новых слоев окисла может происходить изменение модификации окисла.

Наличие электрических полей с высокой напряженностью, вызывающих рост пленки, одновременно может вызвать структурные дефекты. Такие дефекты могут возникать из-за внутренних напряжений в пленке или могут образовываться вследствие передачи дислокаций, имеющих в решетке металла⁸².

При построении теорий выпрямляющего действия для окисных компактных пленок зарубежные ученые используют ряд терминов; cracks, fissure, weak spots и imperfections, подразумевая под этим несовершенства компактной структуры пленки, которые ответственны за выпрямляющее действие.

На этом следует остановиться подробнее. Несовершенства компактной структуры пленки нужно разграничивать независимо от того, как тот или иной автор их называет. Такие несовершенства могут быть двух видов: при наличии первого вида несовершенств мы имеем разделение пленки на две фазы, между которыми находится третья, например, молекулы или ионы электролита. В таком случае картина представляет собой как бы отдельные вкрапления, пятна из другого вещества, которое по различным причинам может осуществлять проводимость в катодном направлении и запирает ток в анодном.

Ко второму виду несовершенств компактной структуры пленки следует отнести дислокации, т. е. те нарушения в периодической решетке окисла, вследствие которых могут появиться акцепторные или донорные уровни⁸³⁻⁸⁵. Такие несовершенства структуры окисла влияют на электрические свойства полупроводников, так как они вызывают рас-

сеяние носителей тока и могут служить центрами рекомбинации и генерации носителей.

Дислокации могут образовываться под влиянием тепловых эффектов электрических полей, влияния среды, в которую помещен тот или иной кристалл, и т. п.

Весьма вероятно, что при росте пленки, с увеличением толщины внутренние напряжения в высоком электрическом поле растут и возникают несовершенства второго рода, которые могут явиться причиной появления несовершенств первого рода.

Явления на границе окисел — металл и особенно на границе окисел — электролит, например распределение потенциала в твердой обкладке двойного слоя на этой границе, влияние электрохимической реакции — все это значительно усложняет систему.

Из всего изложенного становятся очевидными трудности, с которыми связано изучение закономерностей, описывающих процесс роста пленки, и кинетические явления, происходящие как в самой пленке, так и на границах с металлом и электролитом.

В ряде случаев много явлений одновременно влияют на ход процессов, происходящих на границах и в объеме пленки.

При построении теорий, описывающих законы тока, необходимо учитывать закономерности, происходящие на обеих границах пленки, полупроводниковую природу ее, а в ряде случаев и механические нарушения структуры.

Все это приводит к тому, что в настоящее время ряд фундаментальных закономерностей в пленке остается не выясненным.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Young, Trans. Faraday Soc., **55**, 632 (1959).
2. K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Springer, Berlin, 1956.
3. K. Hauffe, W. Schottky, Halbleiterproblem Frieder, Vieweg und Sohns. Braunschweig, 1960, стр. 203.
4. P. van Rysselberghe, H. A. Jahanson. J. Electrochem. Soc., **106**, 355 (1959).
5. D. A. Vermilyea, Anodic Oxide Films, Report N 61 (2859M), 1961, Октябрь.
6. Р. Миш, Металлургия циркония, ИЛ, М., 1959 г.
7. R. D. Mish, W. E. Ruthen, J. Electrochem. Soc., **100**, 531 (1953).
8. L. Young, A. E. R. E. Rep. M/R — 790, 1951.
9. A. Charlaby, Proc. Phys. Soc., London, **66B**, 317 (1953).
10. W. Ch. van Geel, B. Schellen, Philips. Res. Repts, **12**, 240 (1957).
11. D. J. Stirland, R. W. Bickwell, J. Electrochem. Soc., **106**, 481 (1959).
12. C. J. L. Booker, J. L. Wood, A. Walsh, J. Appl. Phys., **8**, 347 (1957).
13. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., **100**, 411 (1953).
14. А. И. Голубев, Анодное окисление алюминиевых сплавов, Изд. АН СССР, 1961.
15. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1953.
16. А. И. Голубев, Размерное травление и анодирование алюминиевых сплавов, МДНТП им. Дзержинского, серия Прогресс. Технол. машин, 1959.
17. L. Young, Trans. Faraday Soc., **53**, 229 (1957).
18. H. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Verlagchemie, Berlin, 1933.
19. R. S. Cooper, J. Electrochem. Soc., **103**, 307 (1956).
20. H. Wilman, Proc. Phys. Soc., **B68**, 474 (1955).
21. D. A. Vermilyea, Acta Met., **1**, 282 (1953).
22. L. Young, Anodic Oxide Films, Acad. Press, London, 1961.
23. А. Гюнтершультце, Г. Бетц, Электролитические конденсаторы, Оборонгиз, 1938.
24. N. F. Mott, N. Cabrera, Rep. Progr. Phys., **12**, 163 (1948—1949).
25. E. Vervey, Physica, **2**, 1059 (1935).
26. L. Young, Can. J. Chem., **37**, 276 (1959).
27. L. Young, Trans. Faraday Soc., **50**, 153 (1954).
28. J. W. A. Scholte, W. Ch. van. Geel, Philips. Res. Repts, **8**, 47 (1953).
29. L. Young, Trans. Faraday Soc., **51**, 1250 (1955).
30. J. F. Dewald, Acta Met., **2**, 340 (1954).
31. J. F. Dewald, Acta Electrochem. Soc., **102**, 1 (1955).

32. H. E. Haring, Там же, **99**, 30 (1952).
33. L. Young, Trans. Faraday Soc., **52**, 502 (1956).
34. D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., **104**, 427 (1957).
35. P. Winkel, C. A. Pistorius, W. Ch. van Geel, Philips Res. **13**, 277 (1958).
36. J. F. Dewald, J. Phys., Chem. Sol., **2**, 55 (1957).
37. W. Ch. van Geel, C. A. Pistorius, Philips. Res. Repts, **11**, 471 (1956).
38. C. P. Bean, J. C. Fisher, D. A. Vermilyea, Phys. Rev., **101**, 551 (1956).
39. L. Young, Can. J. Chem., **37**, 1620 (1959).
40. R. G. Maurer, J. Chem. Phys., **9**, 579 (1941).
41. E. C. Tompkins, P. W. Jacobs, Quart. Rev., **6**, 238 (1952).
42. D. A. Vermilyea J. Electrochem. Soc., **104**, 485 (1957).
43. B. Verkerk, P. Winkel, D. G. De Groot, Philips. Res. Repts., **13**, 506 (1958).
44. L. Young, Proc. Roy. Soc., **263**, 395 (1961).
45. L. Young, Там же, **259**, 496 (1961).
46. L. Young, Trans. Faraday Soc., **55**, 842, (1959).
47. A. Charlsby, Acta Met., **1**, 340 (1953).
48. A. Charlsby, Proc. Phys. Soc., London, **B66**, 317 (1953).
49. G. B. Adams, P. van Rysselberghe, J. Electrochem. Soc., **102**, 502 (1955).
50. A. Charlsby, Acta Met., **1**, 348 (1953).
51. D. A. Vermilyea, Acta Met., **2**, 346 (1954).
52. J. Frenkel, Phys. Rev., **54**, 647 (1938).
53. J. E. Lillienfeld, J. Miller, J. Electrochem. Soc., **100**, 222 (1953).
54. D. Altenphol, Aluminium, **9**, 361 (1953).
55. D. Altenphol, Там же, **11**, 1062 (1955).
56. В. Миткевич, Phys. Ztschr., **2**, 747 (1901).
57. L. H. Walter, Electrician, **71**, 1057 (1913).
58. W. R. Carmody, Trans. Electrochem. Soc., **91**, 309 (1947).
59. R. L. Taylor, H. Haring, J. Electrochem. Soc., **103**, 611 (1956).
60. P. Winkel, B. Verkerk, Philips Res. Repts, **1**, 501 (1958).
61. А. Добиаш, Л. Крамп, О. Лебединская, Ztschr. Phys., **61**, 852 (1930).
62. Л. Н. Закгейм, Электролитические конденсаторы, Госэнергоиздат, М., 1954.
63. Л. Одынец, Вторая Всесоюзн. конфер. по физике диэл., Тезисы докл., Изд. АН СССР, 1958.
64. J. Sasaki, J. Phys. Chem. Soc., **13**, 177 (1960).
65. P. F. Schmidt, J. Appl. Phys., **28**, 278 (1957).
66. P. F. Schmidt, F. Huber, Z. Schwarz, J. Phys. Chem. Soc., **15**, 270 (1960).
67. A. Hinterschulze, H. Betz, Ztschr. Phys., **62**, 842 (1931).
68. W. Ch. van Geel, Physica, **17**, 761 (1951).
69. W. Ch. van Geel, Halbleiterprobleme, **1**, 291 (1955).
70. A. J. Dekker, W. Ch. van Geel, Philips. Res. Repts. **5**, 303 (1950).
71. W. Ch. van Geel, B. C. Bouma, Там же, **5**, 461 (1950).
72. W. Ch. van Geel, B. C. Bouma, Там же, **14**, 123 (1959).
73. W. Ch. van Geel, B. C. Bouma, Там же, **6**, 401 (1951).
74. W. Ch. van Geel, C. A. Pistorius, Там же, **11**, 471 (1956).
75. D. A. Vermilyea, J. Appl. Phys., **27**, 963 (1956).
76. L. Young, Trans. Faraday Soc., **53**, 841 (1957).
77. L. Young, Acta Met., **5**, 711 (1957).
78. J. F. Dewald, Глава в книге Semiconductors A. C. S. monograph **140** ed. N. B. Hannay Reinhold.
79. R. Meyer, J. Electrochem. Soc., **107**, 847 (1960).
80. A. C. Smith, Can J. Phys., **35**, 1151 (1957).
81. A. C. Smith, Там же, **37**, 591 (1959).
82. D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., **102**, 207 (1955).
83. L. T. S. Adams, S. M. Draganow, P. van Rysselyberghe, Там же, **105**, 660 (1958).
84. L. Young, Trans. Faraday Soc., **502**, 515 (1956).
85. C. B. Adams, T. Kao, J. Electrochem. Soc., **107**, 640 (1960).

Институт электрохимии
АН СССР