

## МОДУЛИРОВАНИЕ ПОР АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Медведева Н.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент  
Плиговка А.Н. – канд. техн. наук

**Аннотация.** В данной работе представлен краткий обзор модификаций нанопористого анодного оксида алюминия, способы и процесс их формирования. Было выявлено 3 основных модификации, а также 4 способа их получения. Показана причина востребованности анодного оксида алюминия для создания фотонных кристаллов.

**Ключевые слова:** алюминий, фотонные кристаллы, электрохимическое анодирование, модулирование пор, самоорганизованная структура.

**Введение.** В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании процессов формирования и самоорганизации. Пористый анодный оксид алюминия (АОА) представляет практический интерес в этой области. Он востребован в микро- и нанотехнологии, т. к. обладает технологической гибкостью, химической стойкостью и просто формируется. В результате различной модуляции АОА можно создавать фотонные кристаллы, широко используемые в оптике.

**Основная часть.** Во время электрохимического анодирования алюминия, проводимого в кислых электролитах, в том числе в серной кислоте [1–4], щавелевой кислоте [5, 6] и фосфорной кислоте [7], может быть получен анодный оксид алюминия (АОА) с периодической шестиугольной структурой, формирующейся самопроизвольным образом. Путем строгого контроля условий анодирования возможно получение пористого АОА с четко выраженными характерными геометрическими характеристиками, такими как диаметр пор, межпористое расстояние (диаметр ячейки), толщина стенок и толщина барьерного слоя. Все геометрические параметры АОА легко контролируются условиями анодирования (тип электролита, анодный потенциал или протекающий ток, время, температура и скорость перемешивания) и последующей обработкой (травление и отжиг) [8].

Для самоупорядоченной пористой АОА было обнаружено, что межпористое расстояние, диаметр пор и толщина барьерного слоя линейно увеличиваются с анодным потенциалом. Общеизвестно, что для мягкого анодирования (*mild anodizing* – MA) алюминия, выполняемого в серной, щавелевой и фосфорной кислотах, расстояние между порами зависит от используемого потенциала с константой пропорциональности около  $2,5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ . Поэтому уменьшение приложенного потенциала в  $1/\sqrt{2}$  при анодировании приводит к разветвлению пор стебля и, следовательно, образуется пористый АОА с Y-разветвленными нанопорами [9].

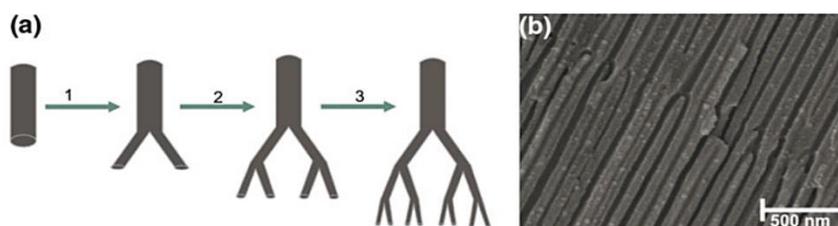


Рисунок 1 – Схематическое представление процедуры анодирования, используемой для изготовления АОА с иерархическими Y-разветвленными нанопорами (1, 2, 3 с последующим уменьшением потенциала в  $1/\sqrt{2}$  раза) (a) вместе с СЭМ-микрофотографией поперечного сечения пористого АОА с Y-разветвленными нанопорами (b)

Упорядоченный нанопористый АОА со сложной внутренней структурой пор может быть образован в результате сочетания *МА* и жесткого анодирования (*hard anodizing – HA*) в процессе так называемого импульсного анодирования [10]. Такой подход позволяет осуществлять непрерывную модуляцию диаметра внутренней поры вдоль оси пор. Принцип импульсного анодирования основан на следующих принципах: применение относительно длинных импульсов с низким потенциалом/током (режим *МА*), за которыми следует короткие импульсы высокого потенциала/тока (режим *HA*). Длина сегментов *МА* и *HA* в структуре АОА полностью контролируется переменным временем анодирования и условиями *МА* и *HA* (применяемые потенциал/ток).

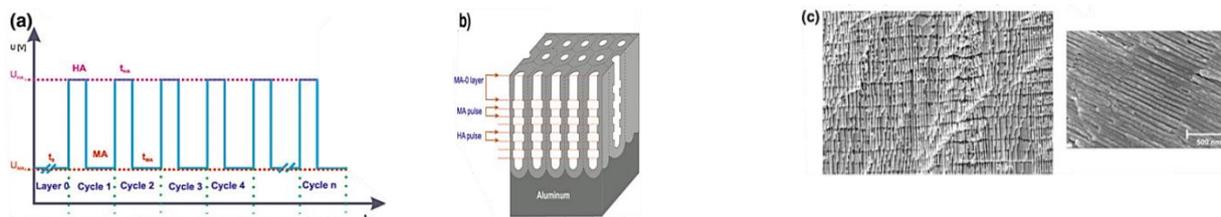


Рисунок 2 – Импульсное анодирование алюминия для модуляции диаметра пор.

Типичный сигнал напряжения, подаваемый при импульсном анодировании алюминия, где  $U$  – анодные потенциалы, используемые для достижения условий мягкого анодирования (*МА*) и жесткого анодирования (*HA*) соответственно (а).

Схематическое представление структуры АОА, выращенной после нескольких импульсов *HA* и *МА* (b). СЭМ-микрофотография, показывающая поперечные сечения подготовленных слоев АОА, полученных импульсным анодированием в 0,3 М  $H_2SO_4$  при  $U = 25$  В и  $U = 32$  В (с)

Пористый оксид алюминия со сформированной заданной геометрией пор и сложной пористой архитектурой может быть получен периодическим анодированием. Понятие периодического анодирования основано на подаче периодически колеблющегося сигнала либо потенциостатического, либо гальваностатического режима во время процесса анодирования. Периодическое анодирование алюминия с контролируемым анодным потенциалом с последующим химическим травлением может привести к периодически разветвляющимся нанопорам [11–13]. В этом методе анодный потенциал линейно уменьшается до определенного значения, а затем увеличивается синусоидально до начального значения потенциала. При повторении этого процесса образуется периодическая структура с основным (стволовым) каналом и разветвленными каналами. Прямой стволовой канал формируется во время высоковольтного периода, а разветвление на несколько небольших каналов происходит в период приложения низкого напряжения [11, 14].

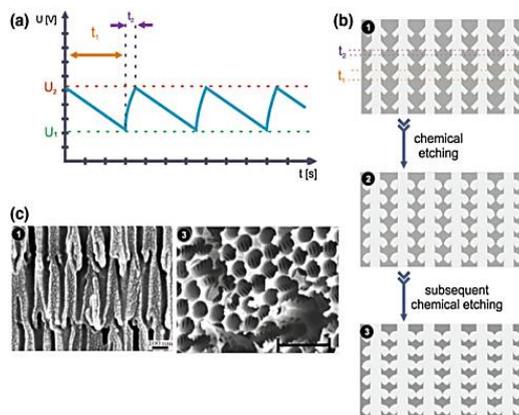


Рисунок 3 – Схематическая иллюстрация процесса синтеза пористого АОА с периодически разветвленными нанопорами. Типичный сигнал напряжения, подаваемый при периодическом анодировании алюминия (а). Схематическое представление структуры АОА, выращенной после (1) нескольких циклов периодического анодирования и (2, 3) последующего химического травления (b). СЭМ-микрофотография, показывающая поперечные сечения подготовленных слоев АОА методом (1) периодического анодирования и (3) после последующего химического травления (с)

**Заклучение.** Исследованы модификации пор анодного оксида алюминия такие как Y-разветвление, периодическое разветвление, и поры с периодическим диаметром, а также способы их получения: мягкое анодирование, периодическое анодирование, импульсное анодирование (сочетание мягкого и жесткого способов анодирования), соответственно. Образованный таким образом анодный оксид алюминия имеет упорядоченную периодическую структуру с показателем преломления, изменяющимся в трех пространственных измерениях, и обладает хорошей пропускной способностью. Помимо этого, он отличается простотой формирования, вследствие чего может быть использован для создания фотонных кристаллов [15].

### Список литературы

1. Sulka, G.D. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid / G.D. Sulka [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, Iss. 7. – P. D97–D103. DOI: 10.1149/1.1481527.
2. Sulka, G.D. Defects analysis in self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminium at various temperatures / G.D. Sulka, M. Jaskula // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – Vol. 6, №12. – P. 3803–3811. DOI: 10.1166/jnn.2006.617.
3. Sulka, G.D. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid / G.D. Sulka, K.G. Parkola // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 515, Iss. 1. – P. 338–345. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.094.
4. Sulka, G.D. Temperature influence on well-ordered nanopore grown by anodization of aluminium in sulphuric acid / G.D. Sulka, K.G. Parkola // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52, Iss. 5. – P. 1880–1888. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.053.
5. Sulka, G.D. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays / G.D. Sulka [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55, Iss. 14. – P. 4368–4376. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.048.
6. Sulka, G.D. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures / G.D. Sulka, W.J. Stepniowski // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54, Iss. 14. – P. 3683–3691. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.046.
7. Zaraska, L. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid / L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskula // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 204, Iss. 11. – P. 1729–1737. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.051.
8. Sulka, G.D. Nanostructured Materials in Electrochemistry / G.D. Sulka // *Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organised anodising and template-assisted fabrication of nanostructured materials* / G.D. Sulka; ed. by A. Eftekhari. – Wiley-VCH, 2008. – P. 1–116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1.
9. Zaraska, L. Porous alumina membranes with branched nanopores as templates for fabrication of y-shaped nanowire arrays / L. Zaraska [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol. 16. – P. 3611–3619. DOI: 10.1007/s10008-012-1795-3.
10. Sulka, G.D. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates / G.D. Sulka, A. Brzózka, L. Liu // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56, Iss. 14. – P. 4972–4979. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.126.
11. Wang, B. Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina / B. Wang [et al.] // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18, №36. – P. 365601. DOI: 10.1088/0957-4484/18/36/365601.
12. Ferré-Borrull, J. Tuning nanoporous anodic alumina distributed-Bragg reflectors with the number of anodization cycles and the anodization temperature / J. Ferré-Borrull [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – Vol. 9. – P. 416. DOI: 10.1186/1556-276X-9-416.
13. Ling, Z.-Y. Optical transmission spectra of anodic aluminum oxide membranes with a dual layer-by-layer structure / Z.-Y. Ling [et al.] // *Chinese Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 26, №5. – P. 054213. DOI: 10.1088/0256-307X/26/5/054213.
14. Su, Y. Controllable preparation of the ordered pore arrays anodic alumina with high-quality photonic band gaps / Y. Su [et al.] // *Mater. Lett.* – 2011. – Vol. 65, Iss. 17–18. – P. 2693–2695. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.05.112.
15. Santos, A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals: fundamentals, developments and perspectives / A. Santos, // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – Vol. 5, Iss. 23. – P. 5581–5599. DOI: 10.1039/C6TC05555A.

UDC 544.653.23,539.232,621.382/3

## MODULATING THE PORES OF ANODIC ALUMINUM OXIDE DURING ITS PREPARATION FOR THE FORMATION OF PHOTONIC CRYSTALS

Medvedeva N.V.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*

*Poznyak A.A. – Ph.D. of Physico-mathematical Sciences, Associate Professor*

*Pligovka A.N. – Ph.D. of Technical Sciences*

**Annotation.** This paper provides a brief overview of the modifications of nanoporous anodic aluminum oxide (AOA), methods and process of their formation. 3 main modifications were identified, as well as 4 ways to obtain them. The potential reason for the demand for AOA for the creation of photonic crystals is investigated.

**Keywords.** aluminum, photonic crystals, electrochemical anodizing, pore modulation, self-organized structure.