

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ
MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, METALLURGY

УДК 539.216;535.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-1-7-17>

Поступила в редакцию 01.12.2022
Received 01.12.2022

И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, И. М. Андрухович

*Государственное научно-производственное объединение
«Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Республика Беларусь*

**АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВЯЗКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Аннотация. Показана возможность формирования анодного оксида алюминия (АОА) со свойствами одномерного фотонного кристалла вдоль нормали к поверхности. Структура АОА представлена чередующимися слоями различной пористости и сформирована в вязком электролите на основе серной кислоты и этиленгликоля при периодически изменяющейся плотности тока с 1,8 на 0,4 мА/см² с прямоугольной формой импульса. Определены размеры пор и расстояние между ними, плотность пор и пористость, толщина и период структуры АОА. Изучены особенности спектров зеркального отражения одиночных составляющих структуру АОА слоев и структур одномерных фотонных кристаллов, сформированных из 165 периодов, каждый из которых соответствовал росту оксида при плотностях тока 1,8 и 0,4 мА/см². Отмечено увеличение пористости верхних слоев структуры вследствие химического травления пор в процессе роста оксида. Показано, что неизменность спектрального положения фотонной запрещенной зоны для структур АОА достигается уменьшением заряда на каждом последующем цикле анодирования на 0,1 % при их формировании, что приводит к уменьшению периода структуры в нижних слоях, компенсируя рост пористости в верхних слоях. Спектры отражения проанализированы для углов падения 10° и 30° и использованы для расчета периода структуры и эффективного показателя преломления. Эффективный показатель преломления одиночных составляющих структуру АОА слоев рассчитан с использованием оптических осцилляций Фабри–Перо. Для АОА со свойствами одномерного фотонного кристалла при нормальном падении света наблюдается зеленая окраска, а при изменении угла – радужная. АОА может быть использован как декоративное покрытие на корпусах электронных приборов (планшеты, ноутбуки, телефоны и др.) и при создании объектов дизайна из алюминия и его сплавов.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, периодически изменяющаяся пористость, одномерные фотонные кристаллы, коэффициент отражения, фотонная запрещенная зона, осцилляции Фабри–Перо

Для цитирования: Гасенкова, И. В. Анодирование алюминия в вязком электролите для формирования одномерных фотонных кристаллов / И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, И. М. Андрухович // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-1-7-17>

Irina V. Gasenkova, Nikolai I. Mukhurov, Iryna M. Andruhovich

State Scientific and Production Association “Optics, Optoelectronics and Laser Technology”, Minsk, Republic of Belarus

**ANODIZING ALUMINUM IN A VISCOUS ELECTROLYTE
TO PRODUCE ONE-DIMENSIONAL PHOTONIC CRYSTALS**

Abstract. In the paper, the possibility to produce anodic aluminum oxide (AAO) featuring one-dimensional photonic crystal along the normal to the surface is shown. The AAO structure is represented by alternating layers of different porosity and is formed in a viscous electrolyte based on sulfuric acid and ethylene glycol at the periodically varying from high (1.8 mA/cm²) to low (0.4 mA/cm²) current density with a rectangular pulse shape. The pore sizes and interpore distance, pore density and porosity, thickness and period of the AAO structure have been determined. The specular reflection spectra features for single layers that make up the AAO structure and for one-dimensional photonic crystals structures consisting of

165 periods have been studied. An increase in the porosity of the upper layers of the structure due to chemical etching of the pores during the oxide growth is noted. It is shown that the invariance of the spectral position of the photonic band gap for AAO structures is achieved by a 0.1 % decrease in charge at each subsequent anodizing cycle during their formation, which leads to a decrease in the period of the structure in the lower layers, compensating for the increase in the upper layers porosity. The reflection spectra have been analyzed for the incidence angles of 10° and 30° and used to calculate the period of the structure and the effective refractive index. The effective refractive index of the single layers that make up the AAO structure is calculated using the optical Fabry–Perot oscillations. For AAO with the properties of one-dimensional photonic crystal, a green color is observed at normal light incidence, and an iridescent color is observed when the angle changes. AAO can be used as a decorative coating on the housings of electronic devices (tablets, laptops, phones, etc.) and when creating design objects made of aluminum and its alloys.

Keywords: anodic aluminum oxide, periodically changing porosity, one-dimensional photonic crystals, reflection coefficient, photonic band gap, Fabry–Perot oscillations

For citation: Gasenkova I. V., Mukhurov N. I., Andruhovich I. M. Anodizing aluminum in a viscous electrolyte to produce one-dimensional photonic crystals. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-1-7-17>

Введение. Полученный электрохимическим окислением анодный оксид алюминия (АОА) обладает пористой структурой, поры в которой расположены преимущественно вдоль нормали к поверхности и имеют гексагональную упаковку в плоскости поверхности [1, 2]. При этом размером пор, межпоровым расстоянием, длиной пор и их плотностью (пористой структурой) можно управлять изменением условий анодирования: плотностью тока и напряжением, составом электролита, его концентрацией и температурой [3–5]. Изменяя плотность тока и/или напряжение между высокими и низкими значениями, можно формировать анодный оксид с отличающимися различной степенью пористости слоями. Такие оксиды обладают возможностью присутствия в их спектре фотонных запрещенных зон, для которых характерно сильное отражение излучения в определенных диапазонах частот, и являются одномерными фотонными кристаллами в направлении нормали к поверхности [3, 6–8]. При расположении фотонной запрещенной зоны в видимом диапазоне наблюдается окрашивание поверхности оксида алюминия, а цвет покрытия определяется спектральным диапазоном с соответствующим интенсивным отражением падающего светового потока [9, 10]. Из-за большей длины волны видимого диапазона излучения по сравнению с размерами пор оптические свойства пористого анодного оксида можно рассматривать как эффективную среду с эффективным показателем преломления [11].

Формирование АОА со свойствами одномерного фотонного кристалла представляет и теоретический, и практический интерес. В настоящее время для получения фотонных кристаллов АОА используются периодически изменяющиеся параметры электрических тока или напряжения с различными профилями: прямоугольные формы импульсов, треугольные, сложной формы и синусоидальные, импульсные гауссовы [12–15]. Применение разнообразных подходов показывает сложность формирования одномерных фотонных кристаллов АОА с управляемым расположением фотонной запрещенной зоны и необходимость дальнейшего совершенствования технологических приемов. Несмотря на достигнутые результаты, остаются нерешенными окончательно вопросы по выбору состава электролита, его концентрации и температуры для уменьшения химического травления пор в процессе роста оксида и получения заданного положения фотонной запрещенной зоны.

Цель настоящей работы – исследование влияния спектров зеркального отражения одномерных фотонных кристаллов на основе АОА, полученных в вязком электролите при периодически изменяющейся плотности тока с прямоугольной формой импульса, на положение фотонной запрещенной зоны и изменение цвета фотонного кристалла в зависимости от количества слоев.

Методика формирования образцов. В качестве исходного материала использовали алюминиевую фольгу (99,99 %), предварительно отрифтованную и полированную. Площадь образца составляла $9,0 \text{ см}^2$. Электролитом служила 1,0 М серная кислота с добавкой этиленгликоля (50 %об.), температура электролита составляла 5°C . Добавка этиленгликоля в электролит анодирования позволила уменьшить скорость растворения стенок пор анодного оксида, обеспечив лучшие условия для постоянства оптического периода.

Процесс анодирования проводили в двухэлектродной ячейке, где одновременно располагалось два образца. Периодические изменения плотности электрического тока анодирования использовали для синтеза АОА с пористой структурой, модулированной вдоль нормали к поверхности пленки. Плотность тока варьировали в пределах одного периода от 0,4 до 1,8 мА/см² с соотношением 1,0 : 4,5. При этом каждый период состоял из двух стадий: на первой стадии анодирование проводили при плотности тока 0,4 мА/см², на второй – при 1,8 мА/см². Максимальное количество периодов равнялось 165, максимальное время анодирования составляло 1667 мин. В процессе анодирования на первой и второй стадиях поддерживали одинаковую плотность заряда G , которую отсчитывали от начала соответствующей стадии, определяя численным интегрированием зависимости тока от времени:

$$G = \int \frac{I(t)dt}{S}, \quad (1)$$

где I – сила тока, А; t – время, мин; S – площадь поверхности анодирования, см².

По достижении на каждой стадии значения 0,22 Кл переходили к последующим циклам анодирования. Величину электрического заряда для каждого последующего цикла анодирования сокращали на 0,1 %, чтобы компенсировать травление в электролите верхних слоев структуры и тем самым сохранить постоянство оптического периода создаваемой сложной структуры АОА. Процесс анодирования, в силу достаточно большой длительности, прерывался 3 раза.

Спектры зеркального отражения в диапазоне длин волн 190–1100 нм были исследованы с помощью спектрофотометра МС 122 (Proscan Special Instruments, Беларусь). Измерения спектров отражения относительно вертикали к поверхности образцов проводились при углах падения 10° и 30°. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре на воздухе.

Изображения поверхностей и сколов образцов анодного оксида алюминия были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4800 (Япония) в режиме вторичных электронов. Морфологические параметры АОА (толщина, диаметр пор и ячеек) измерены на СЭМ-изображениях непосредственно при их получении. Для более точного определения параметров проводили не менее пяти измерений.

Обсуждение полученных результатов. На рис. 1 приведены зависимости электрического тока и соответствующего напряжения от заряда в процессе анодирования алюминия в начальный момент роста анодного оксида. Видно, что зависимость напряжения имеет отличный от прямоугольного вид изменения плотности тока с 0,4 до 1,8 мА/см². При увеличении плотности тока наблюдается линейный рост напряжения, соответствующий обычному виду зависимости напряжения в начальный момент анодирования в гальваностатическом режиме. Максимального значения 31,5 В напряжение достигает к 60 % периода анодирования при токе высокой плотности, уменьшаясь к концу периода, и при изменении плотности тока с 1,8 на 0,4 мА/см² наблюдается резкий спад напряжения от 29,3 до 27,6 В с последующим плавным уменьшением до конца периода анодирования при низком значении тока.

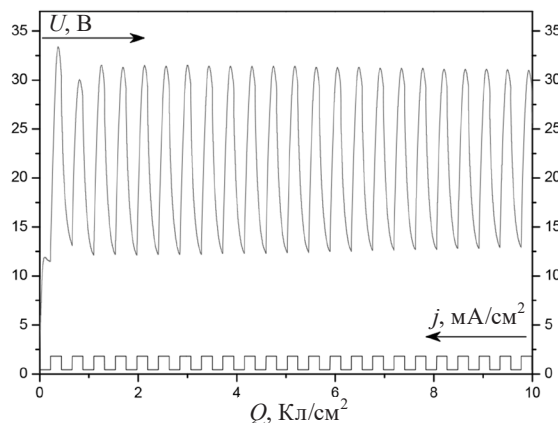


Рис. 1. Зависимости плотности тока и напряжения анодирования от плотности заряда

Fig. 1. Dependences of current density and anodizing voltage on charge density

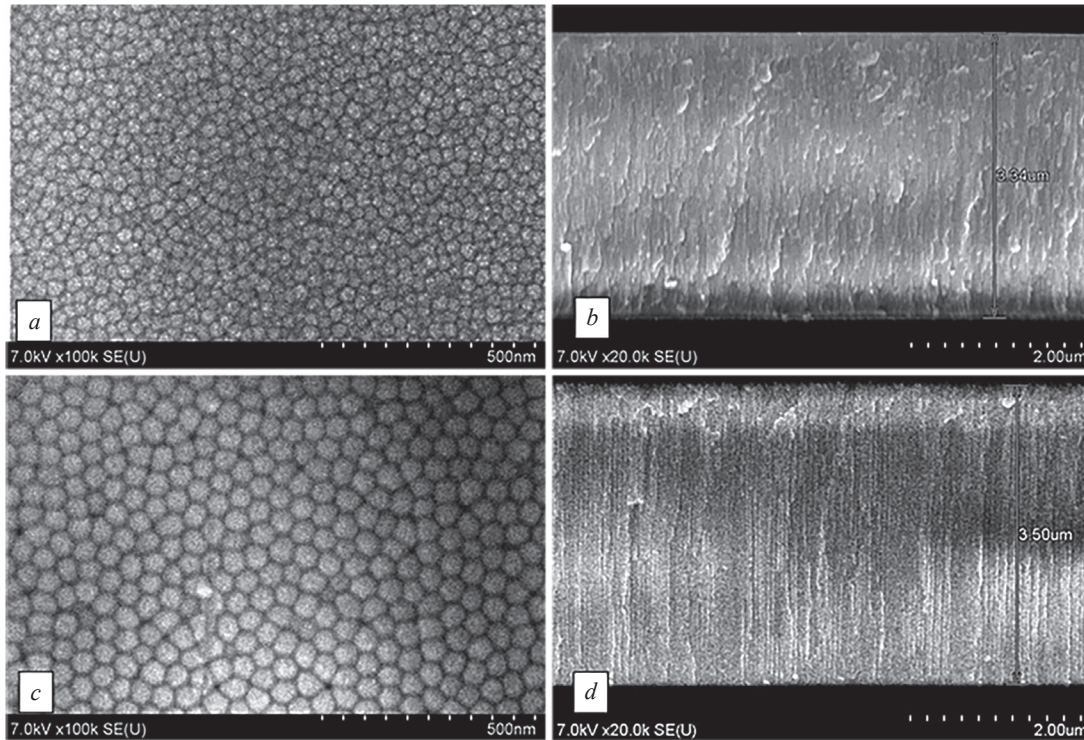


Рис. 2. Морфология поверхности со стороны АОА – алюминий (а, с) и скол (b, d) образцов АОА, сформированных при плотностях тока 0,4 мА/см² (а, b) и 1,8 мА/см² (с, d)

Fig. 2. Surface morphology from the AAO – aluminum (a, c) and chipped (b, d) samples of AAO formed at current densities of 0.4 mA/cm² (a, b) and 1.8 mA/cm² (c, d)

Минимальное значение напряжения равнялось 12,2 В, соотношение между максимальным и минимальным напряжением составляло 2,6 : 1,0, что, согласно [16], необходимо для ветвления пор и, соответственно, для изменения пористости. В течение всего процесса анодирования максимальные напряжения для каждого периода увеличивались всего на 1 %. Минимальное значение напряжения возросло до 20 % в течение начальных 55 циклов и далее медленно увеличивалось на 7 %, оставаясь практически постоянным на конечных 20 циклах. При этом отношение значений напряжений максимального к минимальному снизилось до 2 : 1, что достаточно для изменения пористости чередующихся слоев.

На рис. 2 представлена морфология поверхности образцов, полученных при прохождении электрического заряда плотностью 10 Кл/см² и при плотностях тока анодирования 0,4 и 1,8 мА/см². Видно, что при повышении плотности тока анодирования происходит увеличение степени упорядочения оксида, улучшается гексагональное строение ячеек.

Плотность ячеек (p_{int} , шт/мкм²) рассчитывали по формуле [17]

$$p_{\text{int}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{D_{\text{int}}} \right)^2, \quad (2)$$

где D_{int} – диаметр ячейки, нм.

Пористость анодного оксида алюминия (P , %) определяли согласно выражению

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right)^2, \quad (3)$$

где D_p – диаметр поры, нм.

Для образца, сформированного при плотности тока 0,4 мА/см², средний диаметр пор составлял 7,14 нм, средний диаметр ячеек – 30,93 нм (см. рис. 2, а), пористость – 4,83 % и плотность ячеек 1209 шт/мкм². Увеличение плотности тока при формировании оксида привело к уменьше-

нию пористости. Для образца, сформированного при большей плотности тока, средний диаметр пор составлял 11,62 нм, средний диаметр ячеек – 55,42 нм (рис. 2, с), пористость – 3,99 %, плотность ячеек – 372 шт/мкм² (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Параметры одиночных слоев, полученные из данных СЭМ и измерений спектров зеркального отражения

T a b l e 1. Parameters of single layers obtained from SEM data and measurements of specular reflection spectra

Плотность тока, j , мА/см ²	Положение интерференционных максимумов		Эффективный показатель преломления, $n_{эф}$, отн. ед.	Толщина, h , мкм	Средний диаметр ячеек, $D_{шт}$, нм	Средний диаметр пор, D_p , нм	Пористость, P , %
	λ_1 , нм	λ_2 , нм					
0,4	340	362	1,6840	3,34	30,93	7,14	4,83
	524	576	1,7465	–	–	–	–
	679	771	1,7125	–	–	–	–
1,8	339	359	1,7472	3,50	55,42	11,62	3,99
	528	578	1,7525	–	–	–	–
	715	813	1,7036	–	–	–	–

Согласно рис. 2, *b, d*, толщина пленок оксида алюминия при прохождении электрического заряда плотностью 10 Кл/см² составляет 3,34 и 3,50 мкм для образцов, полученных при плотностях тока 0,4 и 1,8 мА/см² соответственно. Путем деления толщины пленки оксида на плотность заряда рассчитаны толщины пленок при прохождении заряда 1 Кл/см². Зная эти значения и учитывая, что при формировании многослойной структуры на каждой стадии проходил заряд, равный 0,22 Кл, рассчитаны толщины одиночных слоев. Установлено, что они составляют 73,48 нм при плотности тока 0,4 мА/см² и 77,0 нм – при 1,8 мА/см², таким образом, рассчитанная величина периода формируемой структуры равна 150,48 нм. Спектры отражения одиночных слоев, составляющих период фотонной структуры и сформированных на алюминии при указанных плотностях тока и количестве протекшего заряда, равном 10 Кл, приведены на рис. 3.

Видно, что на спектрах присутствуют осцилляции, которые объясняются интерференцией света, отраженного от поверхности АОА и границы АОА – подложка алюминия. АОА представляет собой композит из двух сред с различными диэлектрическими проницаемостями, одна из которых собственно оксид, а вторая – воздух в порах. При этом характерные размеры структурных элементов каждой из сред (максимально наблюдаемый диаметр пор 16 нм и минимально наблюдаемый 6 нм) много меньше длины световой волны, поэтому АОА можно рассматривать как однородную оптическую среду.

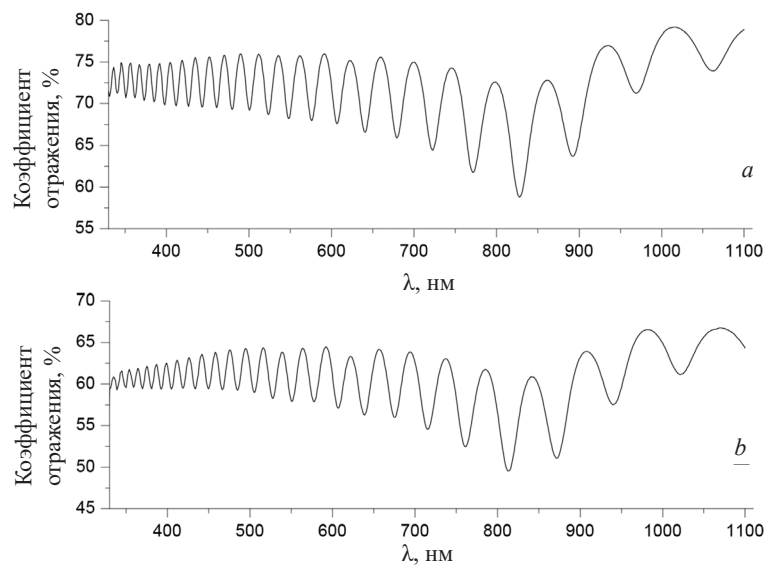


Рис. 3. Спектры отражения образцов АОА, сформированных при плотностях тока: *a* – 0,4 мА/см², *b* – 1,8 мА/см²

Fig. 3. Reflection spectra of AAO samples formed at current densities: *a* – 0.4 mA/cm², *b* – 1.8 mA/cm²

Свойства среды могут быть описаны с помощью эффективной диэлектрической проницаемости, а по интерференционным осцилляциям отражения можно найти эффективный показатель преломления. С использованием модели эффективной среды были рассчитаны оптическая толщина для одиночных слоев АОА и эффективный показатель преломления [18]:

$$n_{\text{эф}}^2 = \left(\frac{N_2 - N_1}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)h} \right)^2 + \sin^2 \theta, \quad (4)$$

где N_1, N_2 – номера максимумов коэффициента отражения; λ_1, λ_2 – длины волн, соответствующие максимумам коэффициента отражения, нм; h – геометрическая толщина образца, нм; θ – угол падения светового пучка на образец.

Как следует из табл. 1, существует неоднородность значений эффективного показателя преломления при расчете для различных участков длин волн. Среднее значение эффективного показателя преломления для образца АОА, сформированного при $0,4 \text{ мА/см}^2$, составило $1,7143 (n_1)$, для образца, сформированного при $1,8 \text{ мА/см}^2$, – $1,7344 (n_2)$.

Положение фотонной запрещенной зоны первого порядка в многослойной структуре, образованной чередующимися одиночными слоями с установленными эффективными показателями преломления ($n_1 = 1,7143, n_2 = 1,7344$) и толщинами ($h_1 = 73,48 \text{ нм}, h_2 = 77,00 \text{ нм}$), при нормальном угле падения ($\theta = 0^\circ$) имеет вид: $n_1 h_1 + n_2 h_2 = \lambda/2$ [19] и равняется $519,03 \text{ нм}$.

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поперечного сечения сформированной при периодически изменяемой плотности тока структуры АОА. Видно, что структура многослойна и состоит из слоев различной пористости, количество периодов структуры соответствует количеству циклов изменения плотности тока. На границах между слоями отмечается ветвление пор с большим диаметром на как минимум две поры с меньшим диаметром, при этом границы трудно различимы.

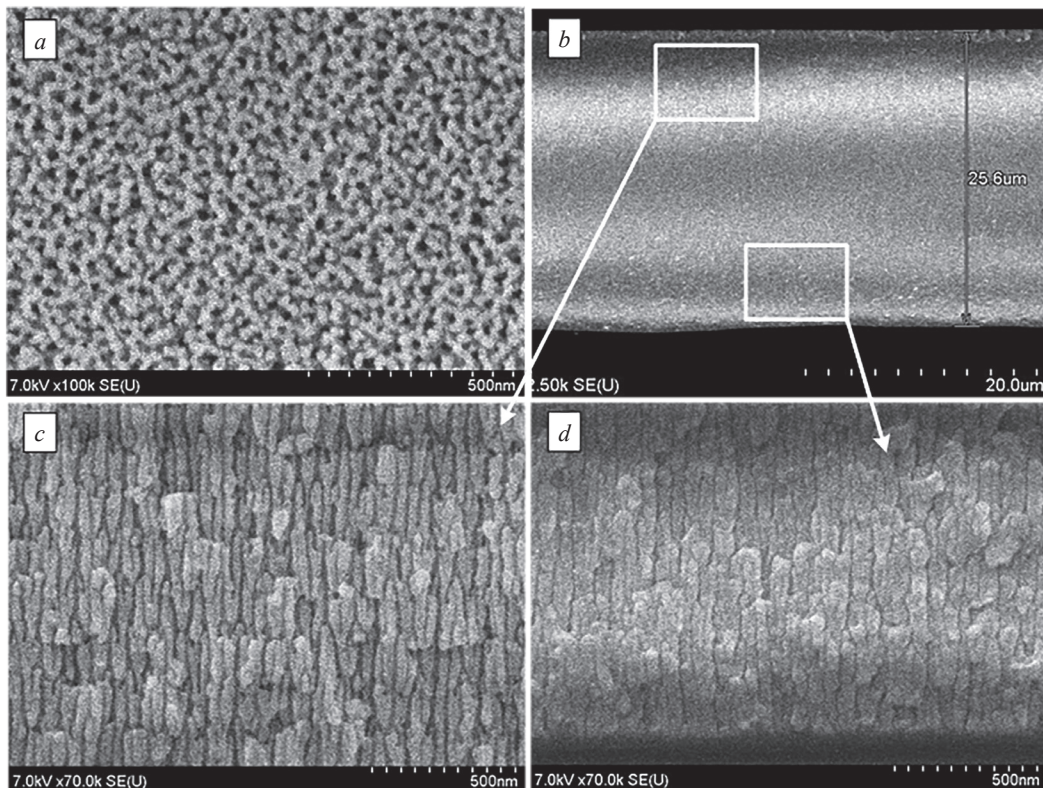


Рис. 4. Морфология поверхности многослойного образца со стороны электролит – АОА (а), скол (b) и увеличенный скол вблизи поверхности электролит – АОА (с), увеличенный скол вблизи границы АОА – алюминий (d)

Fig. 4. Morphology of the surface of the multilayer sample from the side of electrolyte – AAO (a), cleavage (b) and increased cleavage near the surface of electrolyte – AAO (c), increased cleavage near the boundary of AAO – aluminum (d)

Анализ поперечных сечений позволил установить различие в пористости слоев вблизи поверхностей электролит – АОА и АОА – алюминий, которое возникает вследствие химического травления пор в процессе анодирования. Вблизи поверхности электролит – АОА средний диаметр пор увеличивается с 11,5 по 16,0 нм для слоев, полученных при плотности тока 1,8 мА/см², а вблизи барьерного слоя остается неизменным и равным значениям 11,5 нм, соответствующим одиночным слоям при тех же условиях формирования. На самой поверхности оксида со стороны электролит – АОА наблюдаются поры диаметром до 24 нм. Следует отметить, что отличие в величинах пористости слоев структуры не позволяет добиться постоянства оптического периода формируемой структуры. Оптический период структуры, определяемый как произведение эффективного показателя преломления на период структуры, в этом случае будет неизбежно больше для слоев оксидной пленки вблизи поверхности АОА – алюминий по сравнению со слоями вблизи поверхности электролит – АОА, дольше находящимися в электролите и подверженными химическому травлению.

Для сохранения постоянства оптического периода при формировании структуры необходимо уменьшать толщину каждого последующего периода, что в ходе технологического процесса достигалось уменьшением протекающего заряда в каждом последующем цикле. Толщина структуры составляла 25,6 мкм. Расчетное значение периода получено делением толщины на количество циклов (165) и равно 155,15 нм, что близко к значению, рассчитанному по параметрам одиночных слоев, и подтверждает хорошую воспроизводимость при формировании многослойной структуры.

Спектр зеркального отражения в видимом диапазоне длин волн образца АОА, сформированного в вязком электролите при чередовании прямоугольных импульсов тока, представлен на рис. 5. Спектры зеркального отражения образцов снимали при углах падения 10° и 30° по отношению к нормали (площади пучка падающего света).

Видно, что спектры содержат области высокого отражения и области осцилляций коэффициента отражения. Области высокого отражения в фотонных запрещенных зонах соответствуют условию невозможности распространения света в структуре фотонного кристалла. Сильные пики располагаются на отметках 515 и 265 нм. Поскольку соотношение положений этих пиков составляет примерно 1 : 1/2, они являются первой и второй фотонными запрещенными зонами соответственно. Обнаружено, что положения пиков, полученных с обеих сторон АОА, совпадают в пределах погрешности (см. рис. 5, *b*). Это свидетельствует о том, что при различной пористости слоев вблизи сторон электролит – АОА и АОА – алюминий, как следует из электронно-микроскопических исследований, уменьшения заряда на каждой последующей стадии на

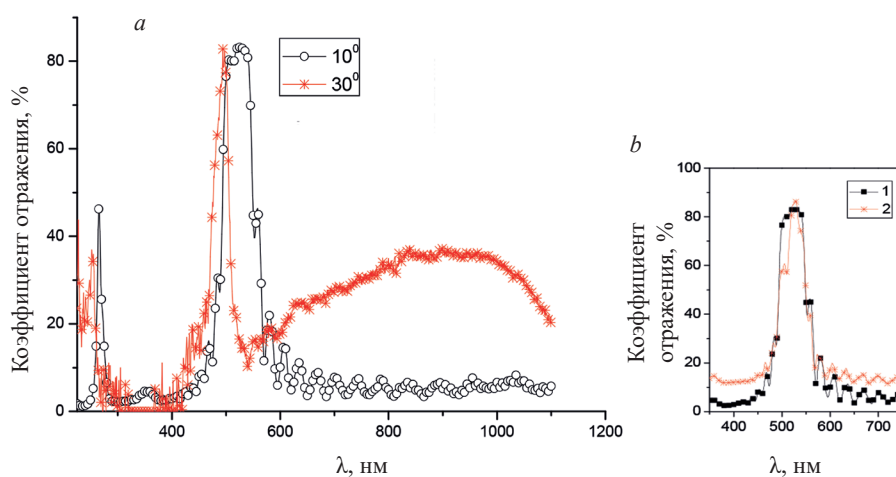


Рис. 5. Спектр зеркального отражения образца АОА (*a*) при угле падения светового пучка 10° и 30°; спектры отражения образца со стороны: АОА – алюминий (1) и электролит – АОА (2) в области первой фотонной запрещенной зоны (*b*)

Fig. 5. The specular reflection spectrum of the AAO sample (*a*) at the angle of incidence of the light beam of 10° and 30°; the reflection spectra of the sample from the side: AAO – aluminum (1) and electrolyte – AAO (2) in the region of the first photon band gap (*b*)

0,1 % достаточно для компенсации химического травления пор вблизи поверхности образца при формировании в вязком электролите. По данным [20], в серном электролите степень травления больше, что обуславливает различие в положениях пиков отражения и требует увеличения коэффициента для компенсации заряда на каждой стадии.

Сравнение спектров отражения (угол падения 10°) в разных точках образцов фотонных кристаллов, полученных на площади 9 см^2 , выявляет отличие спектроскопических характеристик в исследуемых условиях формирования анодного оксида со слоями различной пористости: положения максимумов спектров отличаются на 16 нм.

При увеличении угла падения наблюдается сдвиг максимума спектра в область более коротких длин волн (от 515 нм при 10° и до 494 нм при 30° соответственно), что согласуется с законом Вульфа–Брэгга. Поскольку геометрическая толщина пленок АОА остается величиной постоянной, то спектры зеркального отражения при разных углах падения светового пучка могут быть использованы для расчета периода структуры и эффективного показателя преломления в соответствии с законом Брэгга–Снелла

$$m\lambda = 2d\sqrt{n_{\text{эф}}^2 - \sin^2\theta}, \quad (5)$$

где m – порядок отражения, d – период структуры.

Данные расчетов приведены в табл. 2. Величины периода структуры 155,23 нм со стороны электролит – АОА и 158,96 нм со стороны АОА – алюминий согласуются со значением 155,15 нм, полученным на основании СЭМ-изображений, а величины показателя преломления 1,6679 и 1,6323 – с данными работы [21] для пленок АОА, полученных в сернокислых электролитах (см. табл. 2). Расчетное положение пика при угле $\theta = 0^\circ$ коррелирует с данными, рассчитанными из одиночных образцов (519,03 нм). Пористость верхних слоев (со стороны электролит – АОА) многослойной структуры рассчитана по формуле (3) при подстановке значений диаметров поры и ячейки, определенных по СЭМ-изображению скола структуры, и составляет 11,79 %. На СЭМ-изображениях поверхности оксидной пленки наблюдаются поры диаметром 20–24 нм.

Т а б л и ц а 2. Параметры многослойной структуры АОА, полученные из данных спектров зеркального отражения

Table 2. Parameters of the multilayer AOA structure obtained from the specular reflection spectra data

Экспериментальное положение пика (при $\theta = 10^\circ$), $\lambda_{\text{ср}}$, нм	Сторона с соответствующей границей	Величина периода структуры, d , нм	Эффективный показатель преломления, $n_{\text{эф}}$, отн. ед.	Расчетное положение пика (при $\theta = 0^\circ$), λ , нм	Показатель преломления стенок ячеек АОА, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, отн. ед.	Пористость, P , %
515	Электролит – АОА	155,23	1,6679	517,82	1,7374	11,79
516	АОА – алюминий	158,96	1,6323	518,94	1,6746	–

В модели эффективной среды, применяемой для описания оптических свойств анодного оксида, величину эффективного показателя преломления $n_{\text{эф}}$ можно вычислить, используя значения пористости:

$$n_{\text{эф}}^2 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2(1 - P) + P, \quad (6)$$

где $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – показатель преломления стенок ячеек АОА.

Исходя из формулы (6) определили величину показателя преломления стенок ячеек анодного оксида (см. табл. 2), которая меньше значения показателя преломления для сапфира, равного 1,77, и согласуется с данными, приведенными в [21] для сформированного в щавелевом электролите оксида (1,67) и серной кислоты (1,70). Меньшее значение показателя преломления стенок ячеек пористого оксида, по мнению авторов [21], обусловлено наличием примесей, присутствие которых характерно для АОА, сформированного в кислотных электролитах.

Пленки АОА со сформированной периодической структурой в зависимости от угла падения света и угла наблюдения обладают различной цветовой гаммой. Окрашивание АОА происходит

за счет наличия запрещенной зоны у фотонного кристалла: в соответствии со спектром отражения при углах падения, близких к нормали, наблюдается зеленый цвет, который становится заметным при количестве периодов анодирования свыше 120. Зеленая окраска сохраняется и у образца, сформированного за 165 периодов, при этом цвет достаточно насыщенный. Высокий коэффициент отражения (порядка 80–90 %) определяет интенсивную окраску и качество фотонного кристалла из анодного оксида. При изменении угла наблюдения меняется и цвет анодного оксида (становится радужным). Со стороны пористого слоя наблюдаются такие цвета, как фиолетово-красный, пурпурный, коричнево-серый, охра, травяной (зеленого папоротника), серо-зеленый, зеленой мяты, бирюзовый, аквамаринный, синей стали, сизый и васильковый.

Заключение. Получены периодические многослойные структуры АОА со свойствами одномерного фотонного кристалла в направлении нормали к поверхности, состоящие из чередующихся слоев различной пористости и с количеством периодов до 165. Образцы сформированы в электролите на основе 1,0 М серной кислоты с добавкой этиленгликоля при периодически изменяющейся плотности тока с 1,8 на 0,4 мА/см² при температуре 5 °С. Методами электронной микроскопии определена пористость составляющих структуру одиночных слоев, сформированных при плотностях 0,4 и 1,8 мА/см², которая равна 4,93 и 3,99 %, соответственно. Установлено увеличение пористости для многослойной структуры АОА до 11,79 %, обусловленное травлением образца во время проведения процесса анодирования. Изучены и проанализированы спектры зеркального отражения одиночных образцов и многослойной структуры АОА. Определены эффективные показатели преломления образцов АОА, полученных при плотностях 0,4 и 1,8 мА/см², равные 1,7173 и 1,7344 соответственно. Эффективный показатель преломления одиночных слоев рассчитан с учетом максимумов осцилляций Фабри–Перо, многослойной структуры – используя закон Брэгга–Снелла. Для многослойной структуры эффективный показатель преломления составляет 1,6679. Отмечены нарушения постоянства оптического периода вследствие химического травления пор в процессе роста оксида. Для компенсации роста пористости вследствие травления, что приводит к уменьшению показателя преломления в верхних слоях структуры, использовали уменьшение толщины каждого слоя в последующих периодах роста оксида. Идентичность положения фотонной запрещенной зоны для структур оксида с обеих сторон (барьерной и пористой) была получена при уменьшении заряда на каждом последующем периоде на 0,1 %.

Отмечена окрашенность многослойных структур АОА: зеленый цвет начинает проявляться в образцах с количеством периодов равным 120. Для образца, сформированного за 165 периодов, при нормальном падении света характерна зеленая окраска, а при изменении угла – радужная.

АОА может быть использован как декоративное покрытие на корпусах электронных приборов (планшеты, ноутбуки, телефоны и др.) и при создании объектов дизайна из алюминия и его сплавов.

Список использованных источников

1. Masuda, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. – 1995. – Vol. 268, № 5216. – P. 1466–1471. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
2. Lee, W. The anodization of aluminum for nanotechnology applications / W. Lee // *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2010. – Vol. 62, № 6. – P. 57–63. <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0088-5>
3. Santos, A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals: fundamentals, developments and perspectives / A. Santos // *J. Mater. Chem. C*. – 2017. – Vol. 5, № 23. – P. 5581–5599. <https://doi.org/10.1039/C6TC05555A>
4. Mukhurov, N. I. Ordered Growth of Anodic Aluminum Oxide in Galvanostatic and Galvanostatic-Potentiostatic Mode / N. I. Mukhurov, I. V. Gasenkova, J. M. Andrukhovich // *JMSN: Journal of Materials Science and Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 1, iss. 1. – P. S110 (1–6). <https://doi.org/10.15744/2348-9812.1.S110>
5. Ramana Reddy, P. Effect of electrolyte concentration on morphological and photoluminescence properties of free standing porous anodic alumina membranes formed in oxalic acid / P. Ramana Reddy, K. M. Ajith, N. K. Udayashankar // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2020. – Vol. 106. – Art. ID 104755. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104755>
6. Спектры пропускания и оптические свойства мезопористого фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия / В. С. Горелик [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 124, вып. 2. – С. 171–177. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.02.45519.177-17>
7. Transmission spectra of one-dimensional porous alumina photonic crystals / V. S. Gorelik [et al.] // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. – 2018. – Vol. 32. – P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.004>

8. Kushnir, S. E. Anodizing with voltage versus optical path length modulation: a new tool for the preparation of photonic structures / S. E. Kushnir, T. Yu. Pchelyakova, K. S. Napolskii // *J. Mater. Chem.* – 2018. – Vol. 6, № 45. – P. 12192–12199. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
9. Rapid fabrication of iridescent alumina films supported on an aluminium substrate by high voltage anodization / Chunxin Sun [et al.] // *Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 104. – Art. ID 109937. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109937>
10. Segawa, H. Structural colors of laminated alumina films prepared by ac oxidation in oxalic acid solution / H. Segawa, K. Wada // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 250. – Art. ID 123031. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123031>
11. Юрасов, А. Н. Теория эффективной среды как инструмент анализа оптических свойств нанокompозитов / А. Н. Юрасов, М. М. Яшин // *Рос. технол. журн.* – 2018. – Т. 6, № 2. – С. 56–66. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2018-6-2-56-66>
12. Tunable Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Gaussian Pulse Anodization / L. K. Acosta [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12, № 17. – P. 19778–19787. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23354>
13. Engineering of Hybrid Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Heterogeneous Pulse Anodization / S. Y. Lim [et al.] // *Sci. Rep.* – 2018. – Vol. 8, № 1. – Art. ID 9455. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27775-6>
14. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Sawtooth-like Pulse Anodization / C. S. Law [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8, № 21. – P. 13542–13554. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03900>
15. Napolskii, K. S. Control of high-order photonic band gaps in one-dimensional anodic alumina photonic crystals / K. S. Napolskii, A. A. Noyan, S. E. Kushnir // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol. 109. – Art. ID 110317. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110317>
16. Petukhov, D. I. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels / D. I. Petukhov, K. S. Napolskii, A. A. Eliseev // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23, № 33. – P. 5601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/33/335601>
17. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid / L. Zaraska [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 534. – P. 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.056>
18. Application of infrared interferometry for quantitative analysis of chemical groups grafted onto the internal surface of porous silicon nanostructures / S. A. Alekseev [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, № 42. – P. 15217–15222. <https://doi.org/10.1021/jp0712452>
19. Controlling the color and effective refractive index of metal-anodic aluminum oxide (AAO)-Al nanostructures: morphology of AAO / C. V. Manzano [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 122, № 1. – P. 957–963. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11131>
20. Optical properties of one-dimensional photonic crystals based on porous films of anodic aluminum oxide / V. S. Gorelik [et al.] // *Opt. Spectrosc. C.* – 2016. – Vol. 120, № 4. – P. 534–539. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16040081>
21. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот / А. И. Садыков [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 265–273. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020185>

References

1. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 1995, vol. 268, pp. 1466–1471. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
2. Lee W. The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2010, vol. 62, no. 6, pp. 57–63. <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0088-5>
3. Santos A. Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals: Fundamentals, Developments and Perspectives. *Journal of Materials Chemistry, C*, 2017, vol. 5, no. 23, pp. 5581–5599. <https://doi.org/10.1039/C6TC05555A>
4. Mukhurov N. I., Gasenkova I. V., Andrukhovich I. M. Ordered Growth of Anodic Aluminum Oxide in Galvanostatic and Galvanostatic-Potentiostatic Mode. *JMSN: Journal of Materials Science and Nanotechnology*, 2014, vol. 1, iss. 1, pp. S110 (1–6). <https://doi.org/10.15744/2348-9812.1.S110>
5. Ramana Reddy P., Ajith K. M., Udayashankar N. K. Effect of electrolyte concentration on morphological and photoluminescence properties of free standing porous anodic alumina membranes formed in oxalic acid. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 106, art. ID 104755. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104755>
6. Gorelik V. S., Yashin M. M., Dungxue Bi, Guang Tao Fei. Transmission Spectra and Optical Properties of a Mesoporous Photonic Crystal Based on Anodic Aluminum Oxide. *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 124, iss. 2, pp. 167–173. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18020078>
7. Gorelik V. S., Sverbil P. P., Filatov V. V., Dongxue Bi, Guang Tao Fei, Shao Hui Xu. Transmission spectra of one-dimensional porous alumina photonic crystals. *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*, 2018, vol. 32, pp. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.004>
8. Kushnir, S. E., Pchelyakova T. Yu., Napolskii K. S. Anodizing with voltage versus optical path length modulation: a new tool for the preparation of photonic structures. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, vol. 6, no. 45, pp. 12192–12199. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
9. Chunxin Sun, Hao Shengzhen, Wang Zhijun, Xu Qin, Wang Yongguo, Peng Qi, Lan Tian. Rapid fabrication of iridescent alumina films supported on an aluminium substrate by high voltage anodization. *Optical Materials*, 2022, vol. 104, art. ID 109937. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109937>

10. Segawa H., Wada K. Structural colors of laminated alumina films prepared by ac oxidation in oxalic acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 250, art. ID 123031. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123031>
11. Yurasov A. N., Yashin M. M. Effective medium theory as a tool for analyzing the optical properties of nanocomposites. *Rossiiskii tekhnologicheskii zhurnal* [Russian Technological Journal], 2018, vol. 6, no. 2, pp. 56–66 (in Russian). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2018-6-2-56-66>
12. Acosta L. K., Bertó-Roselló F., Xifre-Perez E., Law C. S., Santos A., Ferré-Borrull J., Marsa L. F. Tunable Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Gaussian Pulse Anodization. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, no. 17, pp. 19778–19787. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23354>
13. Lim S. Y., Law C. S., Marsal L. F., Santos A. Engineering of Hybrid Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Heterogeneous Pulse Anodization. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, no. 1, art. ID 9455. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27775-6>
14. Law C. S., Santos A., Nemati M., Losic D. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Sawtooth-like Pulse Anodization. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 21, pp. 13542–13554. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03900>
15. Napolskii K. S., Noyan A. A., Kushnir S. E. Control of high-order photonic band gaps in one-dimensional anodic alumina photonic crystals. *Optical Materials*, 2020, vol. 109, art. ID 110317. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110317>
16. Petukhov D. I., Napolskii K. S., Eliseev A. A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no. 33, p. 5601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/33/335601>
17. Zaraska L., Stepiński W. J., Ciepiela E., Sulka G. D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 534, pp. 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.056>
18. Alekseev S. A., Lysenko V., Zaitsev V. N., Barbier D. Application of Infrared Interferometry for Quantitative Analysis of Chemical Groups Grafted onto the Internal Surface of Porous Silicon Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no. 42, pp. 15217–15222. <https://doi.org/10.1021/jp0712452>
19. Manzano C. V., Ramos D., Pethő L., Bürki G., Michler J., Philippe L. Controlling the Color and Effective Refractive Index of Metal-Anodic Aluminum Oxide (AAO)–Al Nanostructures: Morphology of AAO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 122, no. 1, pp. 957–963. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11131>
20. Gorelik V. S., Klimonsky S. O., Filatov V. V., Napolskii K. S. Optical properties of one-dimensional photonic crystals based on porous films of anodic aluminum oxide. *Optics and Spectroscopy C*, 2016, vol. 120, no. 4, pp. 534–539. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16040081>
21. Sadykov A. I., Leontev A. P., Kushnir S. E., Lukashin A. V., Napolskii K. S. Kinetics of the Formation and Dissolution of Anodic Aluminum Oxide in Electrolytes Based on Sulfuric and Selenic Acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 258–265. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020182>

Информация об авторах

Гасенкова Ирина Владимировна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gasenkova@oelt.basnet.by

Мухуров Николай Иванович – доктор технических наук, заведующий лабораторией, Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

Андрухович Ирина Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irini.andrukhovich@gmail.com

Information about the authors

Irina V. Gasenkova – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, State Scientific and Production Association “Optic, Optoelectronic and Laser Technique” (22, Logoiskii trakt, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gasenkova@oelt.basnet.by

Nikolai I. Mukhurov – Dr. Sci. (Engineering), Head of the Laboratory, State Scientific and Production Association “Optic, Optoelectronic and Laser Technique” (22, Logoiskii trakt, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

Iryna M. Andrukhovich – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, State Scientific and Production Association “Optic, Optoelectronic and Laser Technique” (22, Logoiskii trakt, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irini.andrukhovich@gmail.com