Спектральные свойства фотонного кристалла с переменным периодом из анодного оксида алюминия

М. В. Пятнов[+*1)], *И. Р. Волкова*[×], *Д. С. Бузин*[+], *С. Я. Ветров*[+*], *М. Н. Волочаев*[+], *И. И. Рыжков*[*∘], *И. В. Тимофеев*[+*]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского – обособленное подразделение Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский Федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", 660041 Красноярск, Россия*

[∘]*Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660041 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 2024 г.
После переработки 5 декабря 2024 г.
Принята к публикации 9 декабря 2024 г.

Из пористого анодного оксида алюминия изготовлен одномерный фотонный кристалл с переменным периодом. Ступенчатое увеличение периода позволило добиться уширения фотонной запрещенной зоны с 50 до 170 нм. Введение в поры кристалла воды, спирта или ацетона позволяет модифицировать спектр пропускания и расщепить полосу пропускания. Показано, что комбинация углового падения света с заполнением пор позволяет использовать изготовленный кристалл в качестве широкополосного и узкополосного многоразового фильтра.

DOI: 10.31857/S0370274X25020025, EDN: RSUBUI

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, что приводит к запрету распространения света в определенном диапазоне частот [1]. Фотонная запрещенная зона (ФЗЗ) проявляется как минимум в пропускании или максимум в отражении. Положение ФЗЗ в спектре определяется периодом структуры, эффективным показателем преломления и углом падения света на образец [2]. Благодаря уникальным оптическим свойствам ФК всесторонне изучаются и имеют широкий спектр практических применений, таких как обнаружение газа, создание новых типов микролазеров, поляризаторы, логические вентили, оптические фильтры [3].

Анодирование при периодическом изменении напряжения или тока является универсальным методом изготовления 1D ФК на основе пористых оксидов вентильных металлов, например, алюминия [4, 5] или титана [6]. Периодическая модуляция условий анодирования приводит к периодическому разветвлению пор [7, 8] и/или изменению диаметра пор [9], и, следовательно, к чередованию эффективного показателя преломления n_{eff} вдоль направления, нормального к оксидной пленке. Возможность точной настройки параметров пористой структуры, таких как диаметр пор, расстояние между порами, период структуры и количество периодов, является основным преимуществом ФК из анодного оксида алюминия.

В данной работе был изготовлен фотонный кристалл с широкой ФЗЗ, что было достигнуто за счет прогрессивной модификации входного периода анодирования во входном профиле режима анодирования. С помощью просвечивающей электронной микроскопии была изучена их структура. Изучено влияние на спектры пропускания жидких наполнителей – воды, спирта, ацетона.

Для получения ФК использовалась алюминиевая фольга чистоты 99.99 % и толщиной 500 мкм. Образцы обезжиривались в изопропиловом спирте, а затем в этаноле. Перед анодированием была проведена электрохимическая полировка алюминия в растворе хромового ангидрида (185 г/л) и ортофосфорной кислоты (1480 г/л) при $T = 80\,^{\circ}$C и плотности тока $j = 1.0$ А/см^2 до получения зеркальной поверхности.

Алюминиевая фольга анодировалась в 1.5 М H_2SO_4 в двухэлектродной электрохимической ячейке на участке, ограниченном уплотнитель-

1)e-mail: mpyatnov@iph.krasn.ru

ным кольцом. Площадь анодирования составила $A = 7.07\,\text{см}^2$ (круг диаметром 30 мм). Температура электролита во время анодирования оставалась постоянной и составляла 0 °C. Во избежание замерзания электролита в него был добавлен этанол (25 об. %). Электролит перемешивался посредством мешалки со скоростью 300 об./мин.

Процесс начинался с 10-минутного шага при постоянной плотности тока 1.120 мА/см^2 для достижения однородной скорости роста нанопор, что соответствует полному току 7.92 мА в течение 600 с. Затем происходило переключение в режим двойного экспоненциального пульсирующего анодирования [10] в течение 135000 с, при этом входная плотность тока $J(t)$ пульсировала между высокой плотностью тока ($J_{\max} = 1.120\,\text{мА/см}^2$) и низкой плотностью тока ($J_{\min} = J_{\text{off}} = 0.280\,\text{мА/см}^2$) в соответствии с уравнением:

$$J(t) = \begin{cases} J_{\text{off}} + 2A_J \exp(t/10) & \text{для } t \le N_P T_P/5, \\ J_{\text{off}} + 2A_J(1 - \exp(t/10)) & \text{для } t > N_P T_P/5. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь t – время анодирования в секундах, $A_J = 0.420\,\text{мА/см}^2$ – амплитуда плотности тока, N_P – целое число, соответствующее номеру импульса, T_P – период анодирования в секундах.

Период T_p менялся 6 раз за процесс, при этом использовались следующие периоды T_p: 805, 830, 855, 880, 905, 930 с, а продолжительность каждой стадии составляла 375 мин. Общее время анодирования составило 135600 с.

Рисунок 1 показывает параметры тока, поддерживаемые для получения образца и регистрируемое напряжение, которое в рамках одного цикла изменялось от 5 до 13 В.

После анодирования пористые оксидные пленки неоднократно промывались в деионизованной воде и были высушены на воздухе. Остаточный алюминиевый субстрат стравливался в водном растворе хлорида меди (0.25 М) и соляной кислоты (5 об. %).

Морфология ФК из пористого анодного оксида алюминия была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) HT7700 (Hitachi). Спектральные свойства образцов были проанализированы с помощью спектрометра Ocean FX UV-VIS в диапазоне 400–700 нм при нормальном и угловом падении.

По данным ПЭМ изображений (рис. 2) полученный образец имеет слоистую структуру, высокопористые слои чередуются с низкопористыми, за счет чего создается периодическая модуляция показателя преломления. При этом поры имеют вид утолщающихся цилиндров, что дает надежду на успешное введение жидких наполнителей внутрь пор.

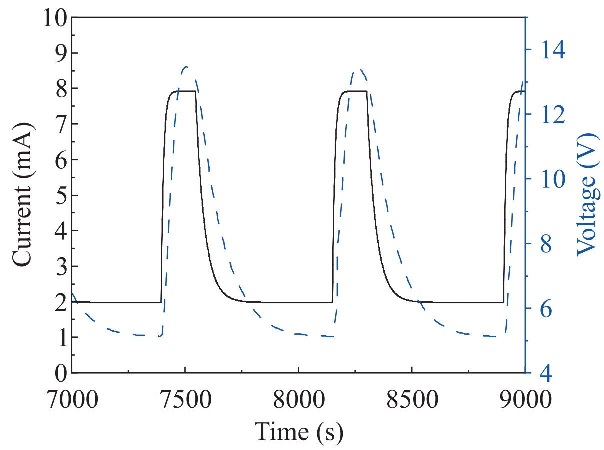

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость силы тока, подаваемого на образец, и зарегистрированного напряжения от времени в интервале от 7000 до 9000 с

Определение толщин слоев и вычисление пористости ФК было выполнено путем графического анализа данных с помощью открытого программного обеспечения ImageJ. Его принцип работы основан на анализе контраста оттенков серого цвета на изображении. Отношение количества пикселей, цвет которых лежит внутри определенного интервала к общему количеству пикселей изображения, дает искомую пористость. Проведя анализ ПЭМ-изображения ФК с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT) и оценки контраста оттенков серого цвета были получены значения толщин d_1 и d_2 и пористостей f_1 и f_2 слоев, которые оказались равны $d_1 = (80 \pm 10)$ нм, $f_1 = (60 \pm 5)$ % для высокопористого слоя и $d_2 = (90 \pm 10)$ нм, $f_2 = (40 \pm 5)$ % для низкопористого.

ПЭМ-изображение было получено путем пропускания электронного пучка через образец толщиной приблизительно 150 нм. Поэтому определить толщины всех 6 периодов с удовлетворительной точностью по фотографии не представляется возможным, так же, как и понять к какому конкретно из этих 6 периодов относится определенная толщина. Поэтому мы воспользовались численным моделированием и эмпирически определили возможные значения толщин слоев ФК. Толщины всех слоев оказались в пределах разброса в 10 нм, от 80 и 90 нм соответственно.

На рисунке 3 показаны измеренные спектры пропускания образца при нормальном падении света. В спектре наблюдается ярко выраженный провал, соответствующий фотонной запрещенной зоне шириной на полувысоте около 170 нм. Очевидно, что такая ширина запрещенной зоны обусловлена переменным

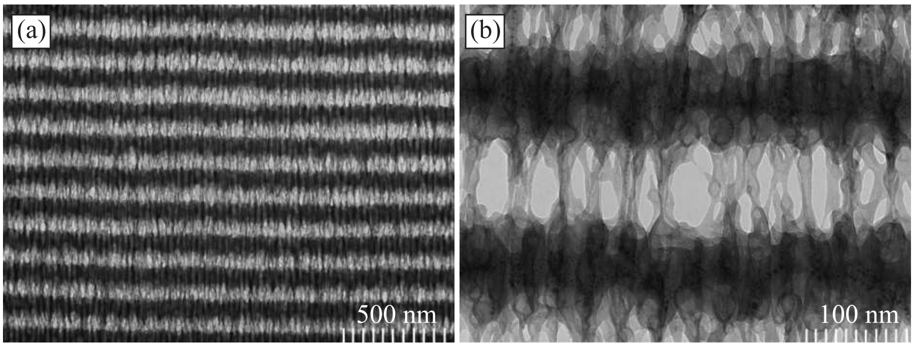

Рис. 2. ПЭМ-изображения поперечного сечения ФК. (a) – Изображения образца (a) с низким и (b) – с высоким увеличением. Поры и оксид алюминия показаны светло-серым и темно-серым цветами, соответственно

периодом изготовленных фотонных кристаллов. При этом для ФК, изготовленного по аналогичной методике [10], но имеющего строго периодическую структуру, ширина запрещенной зоны составляет приблизительно 50 нм.

Спектральные положения стоп-зон в зависимости от угла падения излучения на поверхность ФК задаются соотношением Вульфа–Брэгга [11]:

$$m\lambda = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2 \sin^2 \Theta}, \tag{2}$$

где λ – длина волны центра запрещенной зоны, m – порядок зоны, d – период структуры, Θ – угол падения, n_{eff} – эффективный показатель преломления ФК, n_{air} – показатель преломления окружающей среды. Несмотря на то, что рассматриваемая в данной работе структура не является строго периодической, данное соотношение качественно позволяет описать ее спектральные свойства. Из соотношения видно, что при увеличении угла падения света на ФК, положение запрещенной зоны сдвигается в коротковолновую область.

Заполнение пор ФК из анодного оксида алюминия жидкими субстанциями или газами приводит к увеличению эффективных показателей преломления слоев ФК, и, как следствие, к модификации спектра пропускания. Как видно из рис. 3, заполнение пор водой, ацетоном или спиртом приводит к красному сдвигу запрещенной зоны, а также ее расщеплению. Наибольшее расщепление возникает при заполнении пор водой и достигает 50 нм.

Для объяснения возникновения расщепления фотонной запрещенной зоны мы использовали теорию эффективной среды в приближении Бруггемана [5], согласно которой эффективный показатель преломления слоя ФК может быть найден с помощью следующего соотношения:

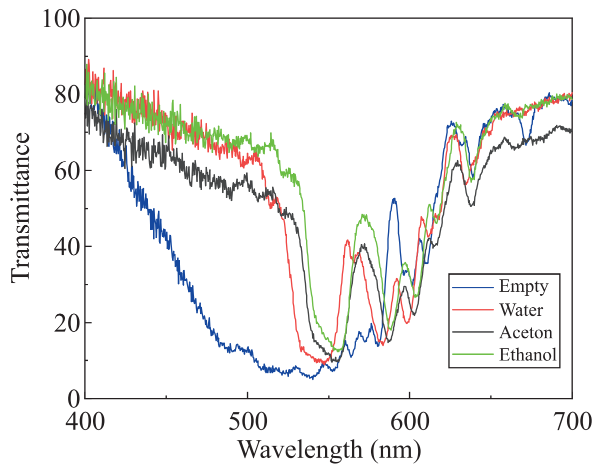

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр пропускания синтезированного пористого фотонного кристалла из анодного оксида алюминия с переменным периодом при различных наполняющих жидкостях

$$f\left(\frac{n_p^2 - n^2}{n_p^2 + 2n^2}\right) + (1-f)\left(\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n^2}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 + 2n^2}\right) = 0. \tag{3}$$

Здесь n – эффективный показатель преломления слоя ФК, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.63$ и n_p – показатель преломления среды внутри пор. Мы считали, что жидкости полностью заполняют пространство внутри пор, в противном случае необходимо ввести небольшую поправку, уменьшающую n_p. Используя соотношение (3), а также значения пористостей f_1 и f_2 слоев из ПЭМ изображений структуры, мы получили значения показателей преломления n_1 и n_2 чередующихся слоев ФК, заполненных различными материалами (табл. 1).

Согласно табл. 1 заполнение пор приводит к тому, что разница показателей преломления слоев ФК становится меньше. Этот факт не позволяет сливаться запрещенным зонам, создаваемым каждым периодом ФК, в одну широкую зону.

Таблица 1. Значение показателей преломления низкопреломляющего и высокопреломляющего слоев ФК в предположении пористостей, равных 60 и 40 % для различных сред внутри пор ФК

Среда внутри пор	Показатель преломления среды внутри пор	Показатель преломления низкопреломляющего слоя	Показатель преломления высокопреломляющего слоя
Без заполнения	$n_p = 1$	$n_1 = 1.24$	$n_2 = 1.37$
Вода	$n_p = 1.33$	$n_1 = 1.45$	$n_2 = 1.5$
Ацетон	$n_p = 1.359$	$n_1 = 1.47$	$n_2 = 1.52$
Этанол	$n_p = 1.361$	$n_1 = 1.47$	$n_2 = 1.52$

Строго говоря, формула (3) получена в приближении модели Бруггемана для сферических пор и остовов. Учесть форму пор в виде эллипсоидов вращения позволяет обобщенная формула Бруггемана [12]:

$$f\left(\frac{n_p^2 - n^2}{L(n_p^2 - n^2) + n^2}\right) + \tag{4}$$

$$+ (1-f)\left(\frac{n_{\mathrm{Al_2O_3}}^2 - n^2}{L(n_{\mathrm{Al_2O_3}}^2 - n^2) + n^2}\right) = 0,$$

где L – фактор деполяризации, отвечающий за форму эллипсоидов вращения. При $L = 1/3$ соотношение (4) переходит в соотношение (3), что соответствует случаю сферических частиц. Уменьшение L до 0.1 приводит к тому, что значения n_1 и n_2 в первой строке табл. 1 меняются на $n_1 = 1.27$, а $n_2 = 1.4$. Данное незначительное изменение является подтверждением установленного ранее факта, что практически все известные приближения эффективной среды при применении их к ФК из пористого анодного оксида алюминия, дают близкие значения показателей преломления слоев [8].

Угловая зависимость спектра пропускания ФК, заполненного водой, приведена на рис. 4. В соответствии с условием Брэгга (2) спектр сдвигается в коротковолновую область. Отметим, что комбинация углового падения света с заполнением пор позволяет использовать изготовленные образцы в качестве многоразовых широкополосных и узкополосных фильтров одновременно. Многоразовость обусловлена быстрой и хорошей испаряемостью жидких сред, используемых в данном эксперименте. Для подтверждения данного факта было проведено по 5 измерений спектров пропускания образца с каждым наполнителем. Измерения подтвердили, что даже после такого количества наполнений пор, качественного изменения спектра не произошло.

В заключение отметим, что на основе величины расщепления фотонной запрещенной зоны изготовленного ФК можно определять жидкую среду внутри пор, решая обратную задачу, т.е применять кристалл в сенсорике.

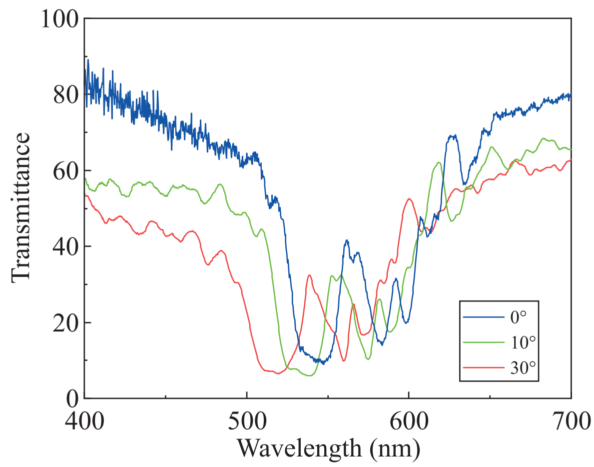

Рис. 4. (Цветной онлайн) Угловая зависимость спектра пропускания заполненного водой пористого фотонного кристалла из анодного оксида алюминия с переменным периодом

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания “Федерального исследовательского центра Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, Solid State Commun. **102**, 165 (1997).
2. X. Lv, B. Zhong, Y. Huang, Z. Xing, H. Wang, W. Guo, X. Chang, and Z. Zhang, Chin. J. Mech. Eng. **36**, 39 (2023).
3. M. A. Butt, S. N. Khonina, and N. L. Kazanskiy, Opt. Laser. Technol. **142**, 107265 (2021).
4. C. S. Law, S. Y. Lim, A. D. Abell, N. H. Voelcker, and A. Santos, Nanomaterials. **8**, 788 (2018).

5. G.Shang, D. Bi, V.S. Gorelik, G. Fei, and L. Zhang, Mat. Tod. Comm. **34**, 105052 (2023).
6. P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, Ang. Chem. Int. Ed. **50**, 2904 (2011).
7. S. E. Kushnir and K. S. Napolskii, Mat. Des. **144**, 140 (2018).
8. М. В. Пятнов, М. М. Соколов, Р. Г. Бикбаев, П. С. Панкин, И. Р. Волкова, В. А. Гуняков, М. Н. Волочаев, И. И. Рыжков, С. Я. Ветров, И .В. Тимофеев, В. Ф. Шабанов, ЖТФ **94**, 278 (2024).
9. I. V. Roslyakov, S. E. Kushnir, V. B. Novikov, A. A. Dotsenko, D. M. Tsymbarenko, N. A. Sapoletova, T. V. Murzina, V. S. Stolyarov, and K. S. Napolskii, J. Phys. Chem. Lett. **15**, 4319 (2024).
10. L. Liu, S. Y. Lim, C. S. Law, B. Jin, A. D. Abell, G. Ni, and A. Santos, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 57079 (2020).
11. П. П. Свербиль, В. С. Горелик, G. T. Fei, D. Bi, G. T. Fei, S. H. Xu, and X. D. Gao, Оптика и спектроскопия **127**, 548 (2019).
12. Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, УФН **177**, 619 (2007).