НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1163–1167

УДК 535.345.673

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФОТОННЫЙ КРИСТАЛЛ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ЗАПОЛНЕННЫЙ НИТРИТОМ НАТРИЯ

© 2020 г. В. С. Горелик[1, 2, *], П. П. Свербиль[1]

[1]*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия*

[2]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия*

**e-mail: gorelik@lebedev.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.
После доработки 15.06.2020 г.
Принята к публикации 23.06.2020 г.

На основе заполнения пористого анодного оксида алюминия нитритом натрия создан одномерный сегнетоэлектрический фотонный кристалл. Обнаружен батохромный сдвиг на 40 нм спектрального положения стоп-зоны исходного фотонного кристалла при введении в его поры нитрита натрия. Показана возможность применения композитных фотонных кристаллов на основе оксида алюминия в качестве селективных узкополосных зеркал.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический фотонный кристалл, стоп-зона, заполнение пор, узкополосный фильтр, спектр отражения

DOI: 10.31857/S0002337X20110020

ВВЕДЕНИЕ

Характерным свойством фотонных кристаллов (**ФК**) является наличие в их энергетическом спектре т. н. стоп-зон [1–4], в области которых имеет место сильное отражение электромагнитного излучения. В связи с этим открывается возможность для создания новых типов селективных зеркал и светофильтров с управляемыми оптическими свойствами.

Ранее исследовались оптические свойства пористых глобулярных ФК, построенных в виде гранецентрированной кубической решетки плотно упакованных шариков (глобул) кремнезема (SiO_2) [5–24]. На основе метода электрохимического окисления (анодирования) алюминия [25–31] в последние годы были созданы одномерные ФК пористого анодного оксида алюминия. Период решетки таких кристаллов может изменяться в диапазоне 100–500 нм в зависимости от режима травления. Свойства таких ФК без заполнения пор кристаллическими наночастицами исследовались в работах [31–41].

В данной работе была поставлена задача исследования спектров отражения композитных ФК на основе пористого оксида алюминия с заполнением пор наночастицами нитрита натрия и возможности их применения в качестве селективных узкополосных зеркал. Нитрит натрия является биоактивным материалом и присутствует в некоторых биообъектах. Кроме того, этот материал является пьезоэлектриком и сегнетоэлектриком и представляет интерес для изучения нелинейных оптических процессов. Аналогичные свойства характерны для нецентросимметричных биологических структур: триглицинсульфата, сегнетовой соли, хиральных кристаллических аминокислот, белков и др. Выбор нитрита натрия связан также с удобством его введения в пористый оксид алюминия ввиду высокой растворимости в воде.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводились с ФК в виде тонких многослойных пленок оксида алюминия, полученных с помощью электрохимического анодирования алюминия [25–31, 42]. В процессе изготовления образцов через алюминиевую подложку, погруженную в смесь кислот, пропускался периодически изменяющийся ток плотностью 0.4–1.2 А/см^2 при напряжении до 20 В. При этом на поверхности алюминия образовывался анодный оксид, в котором протравливались поры (каналы) диаметром 55–85 нм и глубиной, зависящей от времени травления (пространственная структура напоминает пчелиные соты). Плотность пор на единицу площади подложки и их размеры зависели от плотности тока и его зависимости во времени. В частности, в работе [4] отно-

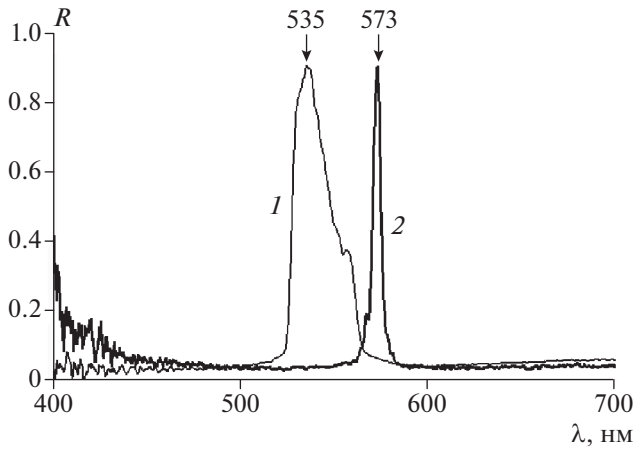

Рис. 1. Спектры отражения ФК анодного оксида алюминия без заполнения (*1*) и кристалла, заполненного нитритом натрия (*2*), в диапазоне длин волн 400–700 нм.

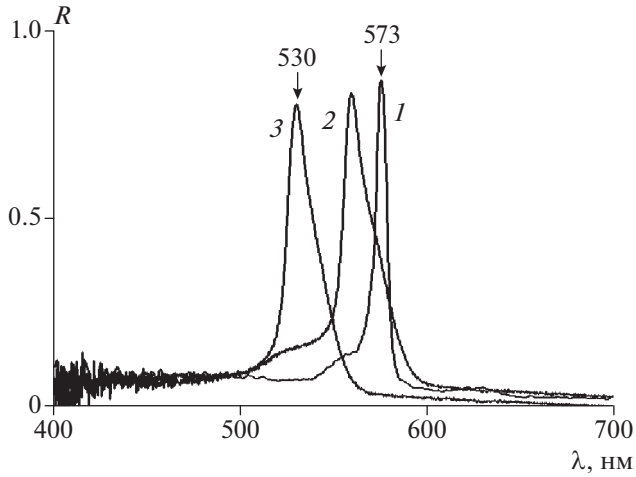

Рис. 2. Спектры зеркального отражения ФК анодного оксида алюминия с заполнением нитритом натрия в диапазоне длин волн 400–700 нм при углах падения 0° (*1*), 25° (*2*) и 40° (*3*).

сительная площадь пор на поверхности пленки составляла 45%. В процессе травления периоды T_1 и T_2 большой и малой плотности тока многократно повторялись. В результате образовывались чередующиеся слои 1 и 2 анодного оксида алюминия различной пористости и, соответственно, с различными эффективными показателями преломления. После окончания процесса (получения требуемого количества слоев) центральная часть алюминиевой подложки с обратной стороны вытравливалась. В результате получалась многослойная периодическая структура ФК диаметром около 1 см, края которой переходили в алюминиевый кольцодержатель диаметром около 2 см. Толщина ФК составляла ~20 мкм, период – около 390 нм. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров отражения излучения галогенной лампы от поверхности ФК аналогична приведенной в [40, 41]. Измерялись спектры зеркального отражения исходных ФК и ФК с введенным в поры оксида алюминия нитритом натрия в диапазоне длин волн 400–700 см при углах 0°–40° падения света на поверхность ФК. ФК пропитывался насыщенным водным раствором нитрита натрия и затем высушивался с образованием нанокристаллов в порах образца. В работе [41] были зарегистрированы спектры пропускания этого ФК без введения каких-либо веществ в поры. В этих спектрах были обнаружены три стоп-зоны с центрами вблизи 1070, 535 и 360 нм.

На рис. 1 приведены зарегистрированные в диапазоне длин волн 400–700 нм при нормальном падении света спектры отражения исследуемого одномерного ФК и ФК, заполненного нитритом натрия.

Видно, что в спектре отражения исходного (не заполненного нитритом натрия) образца обнаруживается максимум в области второй стоп-зоны, соответствующей длине волны 535 нм. После заполнения образца нитритом натрия максимум отражения сдвигается к длине волны 573 нм (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены зарегистрированные в диапазоне длин волн 400–700 нм спектры отражения заполненного нитритом натрия ФК при различных углах падения света.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные положения стоп-зон в зависимости от угла падения излучения на поверхность ФК задаются соотношением Вульфа–Брэгга [43, 44]:

$$m\lambda_m = 2d\sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2\theta}. \quad (1)$$

Здесь m – номер соответствующей стоп-зоны (в нашем случае $m = 2$); λ_m – длина волны, соответствующая спектральному положению соответствующей стоп-зоны; $d = a_1 + a_2$ – период ФК; a_1, a_2 – толщины однородных слоев ФК; θ – угол падения излучения на поверхность ФК, n_{ef} – эффективный показатель преломления ФК

$$n_{ef}^2 = \frac{a_1}{a_1 + a_2} n_1^2 + \frac{a_2}{a_1 + a_2} n_2^2, \quad (2)$$

где n_1, n_2 – показатели преломления однородных слоев ФК.

Показатель преломления каждого слоя ФК $n_{1,2}$ связан с пористостью слоя оксида алюминия и коэффициентом заполнения выражением

$$n_j = \sqrt{(1 - \delta_j)n_a^2 + \delta_j(1 - \eta_j)n_0^2 + \delta_j\eta_j n_f^2}. \quad (3)$$

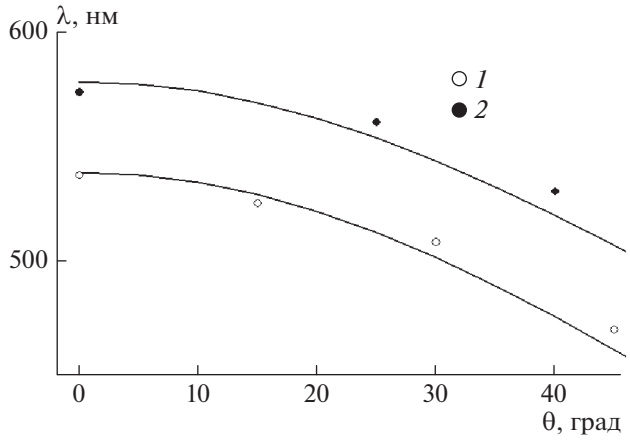

Рис. 3. Зависимости спектрального положения центра второй стоп-зоны ФК анодного оксида алюминия без заполнения (*1*) и с заполнением (*2*) нитритом натрия от угла падения света (θ = 0°–45°); сплошные линии – расчет по формуле (1) при значении эффективного показателя преломления 1.37 (нижняя кривая) и 1.47 (верхняя кривая).

Здесь $j = 1, 2$; δ_j – пористость слоев 1 и 2; n_a, n_0 и n_f – показатели преломления монокристалла оксида алюминия ($n_a = 1.76$), воздуха ($n_0 = 1$) и заполняющего вещества (для нитрита натрия $n_f = 1.34$); η_j – коэффициент заполнения пор ФК нитритом натрия. Ширина $\Delta\lambda_m$ и спектральное положение λ_m стоп-зоны с порядковым номером m связаны с показателями преломления слоев соотношением [44]

$$\frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m} = \frac{4}{\pi m}\frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2}. \quad (4)$$

В работе [41] на основании спектров пропускания ФК, с учетом формул (1)–(4), были получены следующие значения параметров незаполненного ФК: $n_{ef} = 1.37$, $n_1 = 1.3$, $n_2 = 1.44$. Исходя из сдвига спектра отражения ФК с заполнением нитритом натрия (см. рис. 1) при нулевом угле падения рассчитано значение эффективного показателя преломления ФК, заполненного нитритом натрия: $n'_{ef} = 1.47$.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости спектрального положения центра второй стоп-зоны ФК анодного оксида алюминия без заполнения (пустые кружки) и с заполнением (закрашенные кружки) нитритом натрия от угла падения света (θ = 0°–45°). Сплошные линии проведены в соответствии с расчетом по формуле (1) при двух значениях эффективного показателя преломления ФК: 1.37 и 1.47.

В результате поворота исследуемого образца на 0°–40° по отношению к направлению луча света спектральное положение центра второй стоп-зоны плавно перестраивается на 0–40 нм. Таким образом может быть осуществлена точная подстройка полосы отражения селективного зеркала к требуемой длине волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан сегнетоэлектрический ФК на основе пористого анодного оксида алюминия, обеспечивающий возможность создания управляемых селективных фильтров и зеркал, а также новых эффективных преобразователей частоты лазерного излучения при генерации оптических гармоник. Измерен сдвиг спектрального положения второй стоп-зоны для заполненного сегнетоэлектриком нитритом натрия ФК на 40 нм в длинноволновую область. Это соответствует увеличению эффективного показателя преломления ФК на 0.1 при заполнении его нитритом натрия. Точная подстройка полосы зеркального отражения ФК к заданной длине волны может быть достигнута при его повороте на определенный угол в соответствии с формулой (1).

Выполненная работа открывает возможность для создания новых композитных материалов посредством введения в поры ФК оксида алюминия пьезоэлектрических, сегнетоэлектрических и хиральных биоактивных сред. Созданные фотонно-кристаллические структуры могут также использоваться как высокочувствительные сенсоры для биомедицинских применений [45].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18–02–00181 и 20-52-00002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быков В.П.* Спонтанное излучение в периодической структуре // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 505–513.
2. *Yeh P., Yariv A., Hong C.-S.* Electromagnetic Propagation in Periodic Stratified Media // J. Opt. Soc. Am. 1977. V. 67. P. 423–428.
3. *Yablonovitch E.* Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059–2062.
4. *John S.* Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486–2487.
5. *Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A.* Optical Spectroscopy of Opal Matrices with CdS Embedded in Its Pores: Quantum Confinement and Photonic Band Gap Effects // Il Nuovo Cimento D. 1995. V. 17. P. 1349–1354.
6. *Romanov S.G., Johnson N.P., Fokin A.V., Butko V.Y., Yates H.M., Pemble M.E., Sotomayor Torres C.M.* Enhancement of the Photonic Gap of Opal-Based Three-

Dimensional Gratings // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 2091–2093.

7. *Bogomolov V.N., Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Kapitonov A.M., Petrov E.P., Gaponenko N.V., Prokofiev A.V., Ponyavina A.N., Silvanovich N.I., Samoilovich S.M.* Photonic Band Gap Phenomenon and Optical Properties of Artificial Opals // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 7619–7625.
8. *Reynolds A., Lypez-Tejeira F., Cassagne D., Garcna-Vidal F.J., Jouanin C., Sбnchez-Dehesa J.* Spectral Properties of Opal-Based Photonic Crystals Having a SiO_2 Matrix // Phys. Rev. B. 1999. V.60. P. 11422–11426.
9. *Vlasov Yu.A., Astratov V.N., Baryshev A.V., Kaplyanskii A.A., Karimov O.Z., Limonov M.F.* Manifestation of Intrinsic Defects in Optical Properties of Self-Organized Opal Photonic Crystals // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 5784.
10. *Galisteo-Lypez J.F., Palacios-Lidyn E., Castillo-Martнnez E., Lypez C.* Optical Study of the Pseudogap in Thickness and Orientation Controlled Artificial Opals // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 115109.
11. *Pavarini E., Andreani L.C., Soci C., Galli M., Marabelli F., Comoretto D.* Band Structure and Optical Properties of Opal Photonic Crystals // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 045102.
12. *Pokrovsky A.L., Kamaev V., Li C.Y., Vardeny Z.V., Efros A.L., Kurdyukov D.A., Golubev V.G.* Theoretical and Experimental Studies of Metal-Infiltrated Opals // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 165114.
13. *Gajiev G.M., Golubev V.G., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Pevtsov A.B., Sel'kin A.V., Travnikov V.V.* Bragg Reflection Spectroscopy of Opal-Like Photonic Crystals // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205115.
14. *Ивченко Е.Л., Поддубный А.Н.* Резонансные трехмерные фотонные кристаллы // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 540–547.
15. *Baryshev A.V., Kosobukin V.A., Samusev K.B., Usvyat D.E., Limonov M.F.* Light Diffraction from Opal-Based Photonic Crystals with Growth-Induced Disorder: Experiment and Theory // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 205118.
16. *Горелик В.С.* Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квант. электроника. 2007. Т. 37. С. 409–432.
17. *Kapitonov A.M.* One-Dimensional Opal Photonic Crystals // Photonics Nanostr. – Fundam. Appl. 2008. V. 6. P. 194–199.
18. *Ding B., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G.* Three-Dimensional Photonic Crystals with an Active Surface: Gold Film Terminated Opals // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035119.
19. *Muskens O.L., Koenderink A.F., Vos W.L.* Broadband Coherent Backscattering Spectroscopy of the Interplay between Order and Disorder in Three-Dimensional Opal Photonic Crystals // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 155101.
20. *Rybin M.V., Sinev I.S., Samusev A.K., Samusev K.B., Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Golubev V.G., Limonov M.F.* Dimensionality Effects on the Optical Diffraction from Opal-Based Photonic Structures // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 125131.
21. *Boiko V., Dovbeshko G., Dolgov L., Kiisk V., Sildos I., Loot A., Gorelik V.* Angular Shaping of Fluorescence from Synthetic Opal-Based Photonic Crystal // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 97.
22. *Войнов Ю.П., Горелик В.С., Зайцев К.И., Злобина Л.И., Свербиль П.П., Юрченко С.О.* Вторая оптическая гармоника вблизи поверхности сегнетоэлектрических фотонных кристаллов и фотонных ловушек // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 443–449.
23. *Zaytsev K.I., Katyba G.M., Yakovlev E.V., Gorelik V.S., Yurchenko S.O.* Band-Gap Nonlinear Optical Generation: The Structure of Internal Optical Field and the Structural Light Focusing // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 213505.
24. *Yurchenko S.O., Zaytsev K.I., Gorbunov E.A, Yakovlev E.V., Zotov A.K., Masalov V.M., Emelchenko G.A., Gorelik V.S.* Enhanced Third-Harmonic Generation in Photonic Crystals at Band-Gap Pumping // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. 055105.
25. *Masuda H., Ohya M., Asoh H., Nakao M., Nohtomi M., Tamamura T.* Photonic Crystal Using Anodic Porous Alumina // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L1403.
26. *Choi J., Luo Y., Wehrspohn R.B., Hillebrand R., Schilling J., Gosele U.* Perfect Two-Dimensional Porous Alumina Photonic Crystals with Duplex Oxide Layers // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 4757–4762.
27. *Wang B., Fei G.T., Wang M., Kong M.G., Zhang L.D.* Preparation of Photonic Crystals Made of Air Pores in Anodic Alumina // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 365601.
28. *Liu Yisen, Chang Yi, Ling Zhiyuan, Hu Xing, Li Yi.* Structural Coloring of Aluminum // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 1336–1339.
29. *Li S.-Y., Wang J., Wang G., Wang J.-Z., Wang C.-W.* Fabrication Of One-Dimensional Alumina Photonic Crystals by Anodization Using a Modified Pulse-Voltage Method // Mater. Res. Bull. 2015. V. 68. P. 42–48.
30. *Горелик В.С., Климонский С.О., Филатов В.В., Напольский К.С.* Оптические свойства одномерных фотонных кристаллов на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 4. С. 562–568.
31. *Gorelik V.S., Bi D., Fei G.T.* Optical Properties of Mesoporous Photonic Crystals, Filled with Dielectrics, Ferroelectrics and Piezoelectrics // J. Adv. Dielectr. 2017. V. 7. P. 1750038.
32. *Su Y., Fei G.T., Zhang Y., Li H., Yan P., Shang G.L., Zhang L.D.* Anodic Alumina Photonic Crystal Heterostructures // J. Opt. Soc. Am. B. 2011. V. 28. P. 2931–2933.
33. *Bellingeri M., Scotognella F.* Light Transmission Behaviour as a Function of the Homogeneity in One Dimensional Photonic Crystals // Photonics Nanostr. – Fundam. Appl. 2012. V. 10. P. 126–130.
34. *Shang G.L., Fei G.T., Zhang Y., Yan P., Xu S.H., Hao Miao Ouyang, Zhang L.D.* Fano Resonance in Anodic Aluminum Oxide Based Photonic Crystals // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 3601.
35. *Ferrй-Borrull J., Rahman M.M., Josep Pallarus J., Marsal L.F.* Tuning Nanoporous Anodic Alumina Distributed-Bragg Reflectors with the Number of Anodization

Cycles and the Anodization Temperature // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. P. 416.

36. *Wang G., Wang J., Li S.-Y., Zhang J.-W., Wang C.-W.* One-Dimensional Alumina Photonic Crystals with a Narrow Band Gap and Their Applications to High-Sensitivity Concentration Sensor and Photoluminescence Enhancement // Superlattices Microstr. 2015. V. 86. P. 546–551.
37. *Chen Y., Santos A., Wang Y., Kumeria T., Ho D., Li J., Wang C., Losic D.* Rational Design of Photonic Dust from Nanoporous Anodic Alumina Films: A Versatile Photonic Nanotool for Visual Sensing // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 12893.
38. *Santos A.* Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals: Fundamentals, Developments and Perspectives // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 5581.
39. *Горелик В.С., Яшин М.М., Bi D., Fei G.T.* Спектры пропускания и оптические свойства мезопористого фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 2. С. 171–177.
40. *Gorelik V.S., Sverbil P.P., Filatov V.V., Bi D., Fei G.T., Xu S.H.* Transmission Spectra of One-Dimensional Porous Alumina Photonic Crystals // Photonics Nanostr. – Fundam. Appl. 2018. V. 32. P. 6–10.
41. *Свербиль П.П., Горелик В.С., Bi D., Fei G.T., Xu S.H., Gao X.D.* Угловые зависимости спектров пропускания фотонно-кристаллических пленок на основе оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 4. С. 548–550.
42. *Sverbil P.P., Gorelik V.S.* Reflection Spectra of Composite Photonic Crystals Based on Anodic Alumina Filled with Ferroelectric Sodium Nitrite // Phys. Wave Phenomena. 2019. V. 27. P. 275–279.
43. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 713 с.
44. *Ярив А., Юх П.* Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 615 с.
45. *Ashurov M., Gorelik V., Napolskii K., Klimonsky S.* Anodic Alumina Photonic Crystals as Refractive Index Sensors for Controlling the Composition of Liquid Mixtures // Photonic Sens. 2020. V. 10. P. 147–154.