

УДК 538.958,544.653.1

ОДНОМЕРНЫЕ ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА С ВЫСОКОЙ ДОБРОТНОСТЬЮ

© 2020 г. А. И. Садыков^а, С. Е. Кушнир^{а, б, *}, Н. А. Саполетова^{а, **}, К. С. Напольский^{а, б}

^аХимический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^бФакультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru

**E-mail: nsapoletova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 17.05.2019 г.

Анодный оксид титана является перспективным материалом для формирования фотонно-кристаллических структур ввиду его высокого показателя преломления, устойчивости в кислых средах и полупроводниковой проводимости. В настоящей работе были получены одномерные фотонные кристаллы путем анодирования титана в режиме треугольно-волновой модуляции напряжения в зависимости от плотности протекшего заряда. Исследована зависимость положения фотонной запрещенной зоны от заряда, затрачиваемого на один цикл анодирования. Коэффициент отражения в области фотонной запрещенной зоны полученных образцов достигает 70%. Учет химического растворения стенок пор в ходе анодного окисления и постепенное сокращение периода структуры вдоль толщины пленки позволили получить фотонные кристаллы на основе оксида титана с рекордным значением коэффициента добротности, равным 9.6.

Ключевые слова: фотонный кристалл, анодный оксид титана, анодирование, пористый материал, фотонная запрещенная зона, пленка, оптические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096020010136

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы (ФК) на основе оксида титана являются перспективными материалами для практического применения в оптоэлектронике, сенсорике, фотовольтаике и фотокатализе [1–6]. Интерес к таким структурам обусловлен комбинацией аномальной дисперсии фотонных кристаллов и уникальных свойств оксида титана, таких как высокий показатель преломления ($n_{\text{TiO}_2} = 2.6$ для длины волны 600 нм [7]), высокая химическая стабильность, низкая токсичность, полупроводниковая проводимость и электрохромизм.

Фотонные кристаллы на основе пористых анодных пленок оксида титана получают путем периодического изменения условий анодирования, приводящих к периодическому изменению пористости (а значит, и эффективного показателя преломления) в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [1, 8]. Недавно был разработан режим анодирования, позволяющий изменять напряжение анодирования в зависимости от плотности электрического заряда, $U(q)$ [6]. Ре-

жим $U(q)$ имеет преимущество относительно ранее использованных режимов анодирования (напряжение от времени $U(t)$ и плотность тока от времени $j(t)$), поскольку позволяет контролировать толщину слоев фотонного кристалла с высокой точностью благодаря *in situ* измерению заряда.

Однако, независимо от выбранного режима, пока на дне поры происходит анодирование, боковые стенки медленно растворяются в электролите. Химическое растворение стенок пор приводит к увеличению пористости и, в рамках модели эффективной среды, к уменьшению эффективного показателя преломления анодного оксида [9–11]. В результате химического растворения средняя пористость верхней части пленки оказывается выше, чем нижней части, из-за того, что верхняя часть находится в контакте с электролитом дольше, чем нижняя часть. Поэтому, несмотря на периодическое изменение пористой структуры по толщине пленки, длина оптического пути каждого периода (произведение среднего эффективного показателя преломления на период фотонного кристалла) возрастает от верхней

части пленки к нижней. Это приводит к уменьшению интенсивности и уширению максимума отражения, соответствующего фотонной запрещенной зоне (ФЗЗ) [12–14]. Следует отметить, что скорость химического растворения аморфного анодного оксида [15, 16] может изменяться со временем из-за неоднородного состава стенок пор [17], вызванного миграцией ионов в барьерном слое в процессе анодирования [18, 19].

По аналогии с оптическими микрорезонаторами, для характеристики ширины фотонной запрещенной зоны используют добротность [20–22]:

$$Q = \lambda_0 / \text{FWHM}, \quad (1)$$

где λ_0 – положение и FWHM – ширина на половине высоты спектрального максимума, соответствующего ФЗЗ.

Пористые фотонные кристаллы с узкими ФЗЗ и, следовательно, высокими значениями коэффициента добротности, перспективны для применения в качестве сенсоров [23]. Для увеличения добротности необходимо в первую очередь добиться неизменности длины оптического пути каждого периода пористой структуры по всей толщине пленки. Одним из способов достичь этого в условиях негативного влияния химического растворения является постепенное сокращение толщины периодов в пористой структуре по мере ее роста [12–14].

В настоящей работе при помощи режима анодирования $U(q)$ проведена оптимизация коэффициента сокращения толщины периодов в пористой структуре для получения фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с наибольшим значением добротности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения анодных пористых пленок оксида титана использовали титановые фольги марки ВТ 1-00 (толщина 0.3 мм) размером 15 × 15 мм. Перед анодированием титановые фольги подвергали электрохимической полировке в смеси, содержащей 15.6 М CH_3COOH и 1.0 М HClO_4 , при температуре 10–25°C. Полировку проводили в импульсном режиме: 40 В в течение 10 с, затем 60 В в течение 10 с, цикл повторяли 12 раз.

Все эксперименты проводили в двухэлектродной ячейке с титановым катодом, расстояние между электродами составляло 2 см. В качестве электролита использовали свежеприготовленный раствор, состоящий из 0.09 М NH_4F , 0.09 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1.2 М H_2O в этиленгликоле (99.7%), объемом 50 мл. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали и его температуру поддерживали равной 30°C. Пло-

щадь анодирования каждого образца составляла 1.13 см². После завершения экспериментов образцы промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Для получения фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана анодирование проводили в режиме $U(q)$ с использованием треугольно-волновой формы профиля напряжения с уменьшающимся периодом. Треугольно-волновая форма профиля $U(q)$ позволяет сократить продолжительность анодирования по сравнению с синусоидальной формой, использовавшейся ранее [6], что в конечном итоге минимизирует эффект растравливания пор на конечную структуру материала. Плотность заряда, приходящуюся на i -й цикл (q_i), задавали по формуле:

$$q_i = q_0 k^{i-1}, \quad (2)$$

где q_0 – плотность заряда первого цикла, k – коэффициент сокращения, принимающий значения от 0.990 до 1.000. В процессе анодирования напряжение 60 раз циклически изменяли в диапазоне 40–70 В.

Морфологию пленок анодного оксида титана исследовали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов LEO Supra 50 VP и Carl Zeiss NVision 40, предварительно напыляя на образец слой хрома толщиной 7 нм. Для измерения спектров отражения (угол падения 8°, диапазон длин волн 400–2000 нм, шаг 2 нм, размер исследуемой области 2 × 2 мм) использовали спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950 с приставкой для измерения зеркального отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены зависимости напряжения и плотности тока от плотности заряда ($U(q)$ и $j(q)$) в ходе анодирования. Видно, что форма профиля плотности тока схожа с профилем напряжения. При этом форма пор также наследует черты зависимостей $U(q)$ и $j(q)$: на микрофотографиях рассеянных пор (рис. 1б) заметна треугольно-волновая модуляция их диаметра. На рис. 1б также видно чередование светлых и темных полос, которые соответствуют слоям с меньшей и большей пористостью [6]. Согласно данным РЭМ, полученные пленки анодного оксида титана представляют собой массив нанотрубок, скрепленных в верхней (рис. 1в) и нижней (рис. 1г) частях пленки. Стоит отметить, что в ходе анодирования не происходит ветвления пор или увеличения числа трубок.

Спектры зеркального отражения образцов представлены на рис. 2. С увеличением плотности заряда, приходящегося на один цикл анодирования, ФЗЗ сдвигается вправо. При этом для

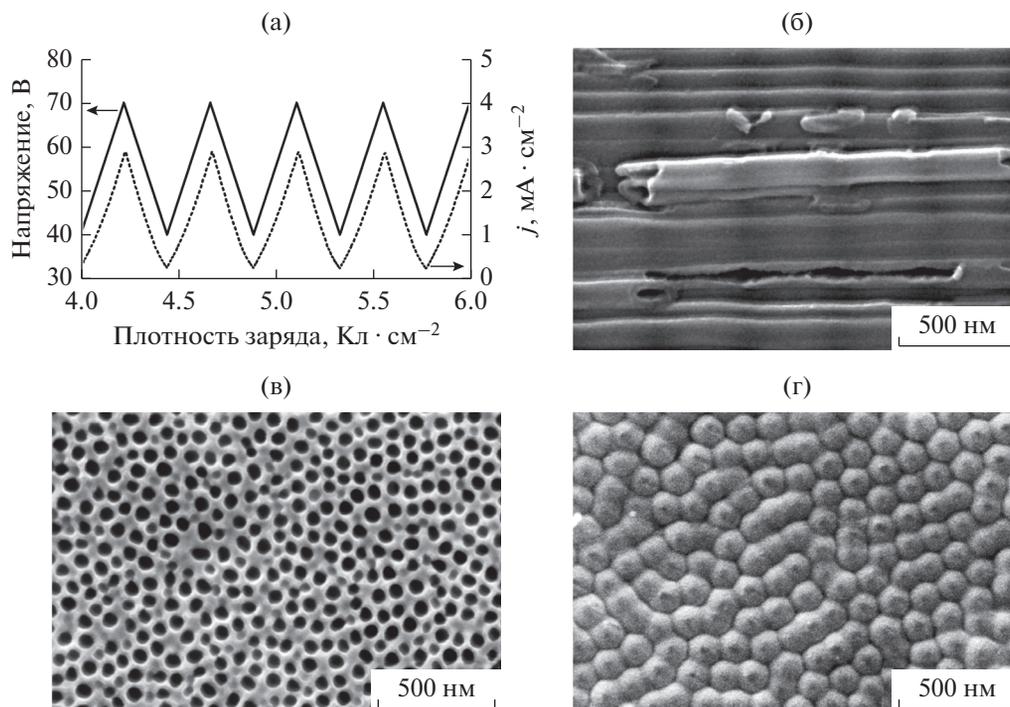


Рис. 1. Зависимости $U(q)$ и $j(q)$ в процессе анодирования (а) и морфология образца (б–г) фотонного кристалла с $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $k = 1$. РЭМ-изображения образца: б – поперечный скол (направление роста оксидной пленки – слева направо), в – верхняя сторона пленки, г – нижняя сторона пленки.

образца, полученного при минимальном значении плотности заряда на цикл, отражение в области ФЗЗ меньше, чем для остальных пленок, что может быть связано с увеличением интенсивности рассеяния при уменьшении длины волны излучения [24].

На рис. 3 приведены спектры отражения образцов, полученных с сокращением заряда, затрачиваемого на формирование одного периода структуры, по формуле (2). Введение коэффициента сокращения периода позволяет уменьшить ширину ФЗЗ при сохранении коэффициента зеркального отражения в области ФЗЗ на прежнем уровне. Наименьшая ширина ФЗЗ достигается для образца с $k = 0.993$. Добротность в этом случае составляет 9.6, что больше, чем для других фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана [1, 3].

На рис. 4 показаны РЭМ-изображения скола образца с наибольшей добротностью. Видно, что внутренний диаметр трубок в верхней части пленки значительно больше, чем в нижней части. Учитывая неизменность внешнего диаметра нанотрубок, можно заключить, что средняя пористость уменьшается, а эффективный показатель преломления увеличивается от верхней части образца к его нижней поверхности. Увеличение эффективного показателя преломления компенси-

руется уменьшением толщины слоев пористой структуры по мере приближения к нижней части пленки. В результате, удалось сохранить неизменной длину оптического пути каждого периода в структуре фотонного кристалла. Последнее, в свою очередь, привело к уменьшению ширины пика отражения и увеличению добротности.

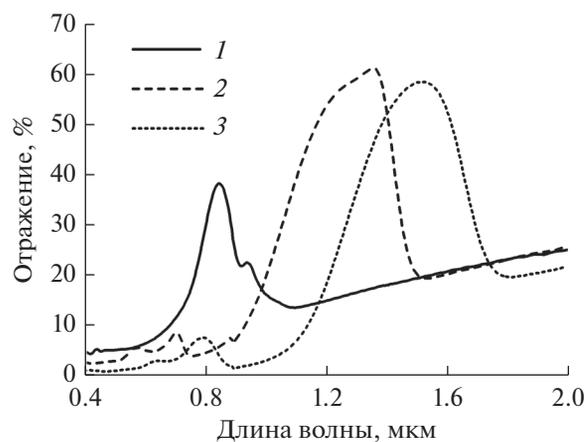


Рис. 2. Спектры отражения образцов с $k = 1$ и различными значениями плотности заряда на цикл: 0.296 (1), 0.444 (2) и 0.592 Кл · см⁻² (3).

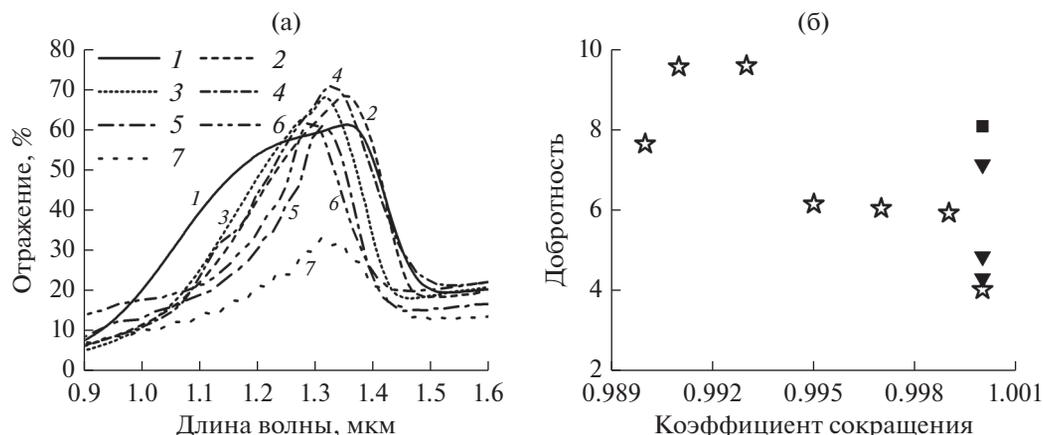


Рис. 3. Спектры отражения (а) и зависимость добротности от коэффициента сокращения заряда (б) для образцов фотонных кристаллов, полученных при $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$. Использованы различные коэффициенты сокращения k : 1.000 (1), 0.999 (2), 0.997 (3), 0.995 (4), 0.993 (5), 0.991 (6), 0.990 (7). Для сравнения значений, полученных в данной статье (звезды), приведена добротность из работ: [1] (треугольники), [3] (квадрат).

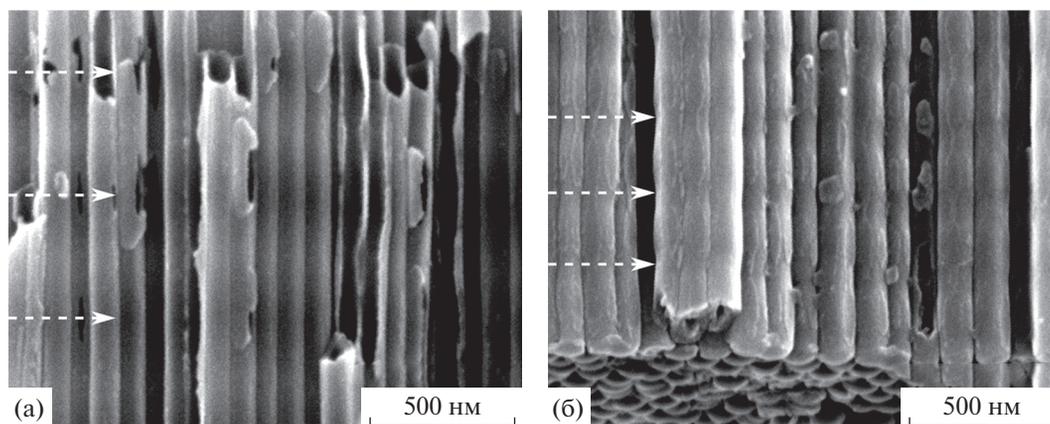


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного скола образца фотонного кристалла с $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $k = 0.993$ около верхней (а) и нижней (б) поверхности образца. Стрелками отмечены границы периодов в структуре образца. РЭМ-изображения получены при одинаковых увеличениях.

На рис. 5 приведены спектры отражения образца с $k = 0.993$ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем. Коэффициент преломления этиленгликоля (1.42 [25]) выше, чем у воздуха (1.00 [26]), поэтому при заполнении пор этиленгликолем эффективный показатель преломления материала (n_{eff}) увеличивается [9], а максимум отражения смещается в сторону больших длин волн согласно формуле Брэгга–Снелла [27]:

$$\lambda_{\text{max}} = 2h(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{0.5}, \quad (3)$$

где λ_{max} — положение фотонной запрещенной зоны, h и n_{eff} — средние значения периода и эффективного показателя преломления фотонного кристалла, θ — угол падения света на образец (8°).

Увеличение показателя преломления вещества, заполняющего поры, приводит к уменьшению амплитуды модуляции эффективного показателя преломления в фотонном кристалле, что в свою очередь, ведет к уменьшению интенсивности максимума отражения [13, 28].

Важной характеристикой сенсоров является чувствительность, которая в данном случае характеризует смещение пика отражения при изменении показателя преломления вещества, заполняющего поры. Величина сдвига составляет $160 \pm 1 \text{ нм}$, что дает величину чувствительности $381 \pm 2 \text{ нм}$ на единицу показателя преломления. Данное значение превышает значения, достигнутые ранее в литературе [3, 5, 29, 30].

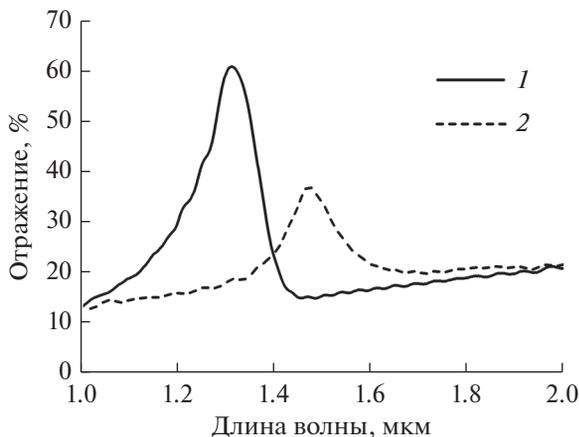


Рис. 5. Спектры отражения фотонного кристалла из анодного оксида титана с $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $k = 0.993$ с порами, заполненными воздухом (1) и этиленгликолем (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием треугольно-волновой формы зависимости напряжения от плотности заряда при анодировании титана получены одномерные фотонные кристаллы, состоящие из 60 периодов, с коэффициентом отражения в области фотонной запрещенной зоны, достигающим 70%. Рекордное значение добротности, равное 9.6, для фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана было получено при постепенном сокращении периода структуры вдоль толщины пленки по геометрической прогрессии со знаменателем 0.993. Показана возможность использования одномерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана в качестве сенсоров показателя преломления жидкости. Чувствительность полученных сенсоров достигает $381 \pm 2 \text{ нм}$ на единицу показателя преломления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lin J., Liu K., Chen X. // *Small*. 2011. V. 7. № 13. P. 1784. <https://doi.org/10.1002/smll.201002098>
- Guo M., Xie K., Lin J. et al. // *Energy Environ. Sci*. 2012. V. 5. № 12. P. 9881. <https://doi.org/10.1039/c2ee22854h>
- Zheng L., Cheng H., Liang F. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 9. P. 5509. <https://doi.org/10.1021/jp212416c>
- Guo M., Xie K., Liu X. et al. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 21. P. 13060. <https://doi.org/10.1039/C4NR03712J>
- Kim W.-T., Choi W.-Y. // *Sens. Actuators Phys*. 2017. V. 260. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.04.039>
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Electrochem. Commun*. 2018. V. 91. P. 5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.018>
- DeVore J.R. // *JOSA*. 1951. V. 41. № 6. P. 416. <https://doi.org/10.1364/JOSA.41.000416>
- Albu S.P., Kim D., Schmuki P. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2008. V. 47. № 10. P. 1916. <https://doi.org/10.1002/anie.200704144>
- Choy T.C. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- Rahman M.M., Garcia-Caurel E., Santos A. et al. // *Nanoscale Res. Lett*. 2012. V. 7. № 1. P. 474. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-474>
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math*. 2019. V. 10. № 2. P. 154. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157>
- Guo D.-L., Fan L.-X., Wang F.-H. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 46. P. 17952. <https://doi.org/10.1021/jp806926f>
- Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Mater. Des*. 2018. V. 144. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
- Liu Y., Chang Y., Ling Z. et al. // *Electrochem. Commun*. 2011. V. 13. № 12. P. 1336. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.008>
- Varghese O.K., Gong D., Paulose M. et al. // *J. Mater. Res*. 2003. V. 18. № 1. P. 156. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0022>
- Stepanova K.V., Yakovleva N.M., Kokatev A.N., Pettersson H. // *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech*. 2016. V. 10. № 5. P. 933. <https://doi.org/10.1134/S102745101605013X>
- Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E. et al. // *Appl. Surf. Sci*. 2018. V. 434. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.132>
- Mirzoev R.A., Davydov A.D., Zarubenko E.S. et al. // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 218. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.115>
- Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I. et al. // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 243. P. 270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.025>
- Городецкий М.Л. Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2011.
- Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. № 45. P. 12192. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. // *Electrochem. Commun*. 2019. V. 100. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
- Yan P., Fei G.T., Shang G.L. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 8. P. 1659. <https://doi.org/10.1039/C2TC00396A>
- Svyakhovskiy S.E., Maydykovskiy A.I., Murzina T.V. // *J. Appl. Phys*. 2012. V. 112. № 1. P. 013106. <https://doi.org/10.1063/1.4732087>

25. *Sani E., Dell'Oro A.* // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.035>
26. *Ciddor P.E.* // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. № 9. P. 1566. <https://doi.org/10.1364/AO.35.001566>
27. *Ozin G.A., Arsenault A.* *Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials.* London: Royal Society of Chemistry, 2015.
28. *Born M., Wolf E.* *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.* 7th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
29. *Wang G., Wang J., An Y., Wang C.* // *Superlattices Microstruct.* 2016. V. 100. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.09.027>
30. *Ermolaev G.A., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Napolskii K.S.* // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. № 4. P. 651. <https://doi.org/10.3390/nano9040651>

One-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Titanium Oxide with High Quality Factor

A. I. Sadykov¹, S. E. Kushnir^{1,2,*}, N. A. Sapoletova^{1,}, K. S. Napolskii^{1,2}**

¹*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru*

***e-mail: nsapoletova@gmail.com*

Anodic titanium oxide is a promising material for the formation of the photonic crystal structures due to the high refractive index, stability in acidic media, and semiconductor conductivity. In this paper, one-dimensional photonic crystals are obtained by titanium anodizing with triangular-wave profile of voltage versus charge density. The dependence of photonic band gap on charge density per one cycle of the anodizing is studied. The reflection coefficient within the photonic band gap of the obtained samples reaches 70%. Gradual reducing the structure period along the film thickness allowed us to reduce the effect of chemical dissolution and to obtain high value of Q-factor of 9.6.

Keywords: photonic crystal, anodic titanium oxide, anodization, porous material, photonic bandgap, film, optics.