

5. Брагинский В.Б., Манукин А.Б. Измерение малых сил в физических экспериментах. М., 1974.
6. Braginsky V.B., Khalili F.Ya., Volikov P.S. // Phys. Lett. A. 2001. **287**. P. 31.
7. Braginsky V.B., Khalili F.Ya. // Phys. Lett. A. 1999. **257**. P. 241.
8. Abramovici A.A., Althouse W.E. // Science. 1992. **252**. P. 325.
9. Gustafson E., Shocmaker D., Strain K., Weiss R. // LSC white paper on detector research and development. LIGO T990080-00-D, 11 Sept. 1999. Available in <http://www.ligo.caltech.edu>.

Поступила в редакцию
31.01.03

УДК 535.555 и 535.015

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ФОТОННАЯ ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА В СЛОЯХ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. А. Мельников, Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, С. А. Гаврилов^{*)}, Д. А. Кравченко^{*)}, Ю. Н. Пархоменко^{**)}, Е. А. Скрылева^{**)}

(кафедра общей физики и молекулярной электроноки)

E-mail: sapphire@vega.phys.msu.su

В работе сообщается о получении слоев пористого оксида алюминия (ПОА) методом электрохимического анодирования алюминиевой фольги при комнатной температуре и исследовании их структурных и оптических свойств. Измерена величина двулучепреломления в таких слоях и проведено сравнение ее значения с расчетами в рамках модели эффективной среды. Для длин волн, сравнимых с периодом структуры ПОА, наблюдается фотонная запрещенная зона, перестраиваемая с изменением угла падения излучения на слой.

Введение

В последнее десятилетие наблюдается бурное развитие физики твердотельных систем пониженной размерности. Одним из важных примеров таких систем является пористый оксид алюминия (ПОА), полученный анодированием алюминия в различных электролитах [1–3]. Важным достоинством ПОА является то, что соответствующим подбором электролита и условий анодирования можно изменять диаметр пор и расстояние между ними от десятков до сотен нанометров [1–3]. Это открывает многочисленные области применения ПОА в оптике, включая нелинейную оптику [3–6]. Вариация структурных параметров материала позволяет формировать слои, обладающие как оптической анизотропией, так и свойствами двумерных фотонных кристаллов [4, 5]. В известных нам исследованиях требуемые оптические параметры ПОА достигались лишь в слоях, получаемых с использованием специальных и достаточно сложных технологических приемов, включающих, например, предварительное задание мест порообразования (импринтинг) [5, 7, 8] и/или последующее травление при низких температурах [1, 2, 8, 9], что позволяло достигнуть необходимого упорядочения структуры. В настоящей работе мы сообщаем о получении оптически качественных слоев ПОА методом электрохимического анодирования при комнатной температуре без предварительного

текстурирования алюминиевой подложки. Исследованы двулучепреломление и фотонно-кристаллические свойства полученных образцов.

1. Образцы и их структурные свойства

Образцы пленок ПОА формировались методом электрохимического травления подложек из фольги алюминия (чистоты 99.9) толщиной 500 мкм. Перед травлением поверхность фольги очищалась раствором CrO_3 (20 г/л) : H_3PO_4 (35 г/л 85%-го водного раствора). После получения образец промывался в дистиллированной воде, и затем слой ПОА отделялся от подложки растворением последней в растворе 0.05 М CuCl_2 : HCl (50%).

Образец 1 был получен в водном растворе щавелевой кислоты (40 г/л) в режиме стабилизации тока $j = 10$ мА/см² за 3 ч. Толщина образца измерялась на микроскопе и равнялась 42 мкм. Период пористой структуры составил 90 нм, а диаметр пор 30 нм.

Образец 2 был сформирован в водном растворе винной кислоты (60 г/л) в режиме стабилизации тока 10 мА/см² за 10 мин. Толщина образца была равна 6 мкм, период структуры 500 нм, а радиус пор 150 нм.

Структура слоев ПОА была исследована при помощи сканирующего электронного и атомного силового микроскопов. Из рис. 1, демонстрирующего изображение поверхности образца 1 в атомном

^{*)} Московский институт электронных технологий, 103498, Москва.

^{**)} Московский институт стали и сплавов, 119049, Москва.

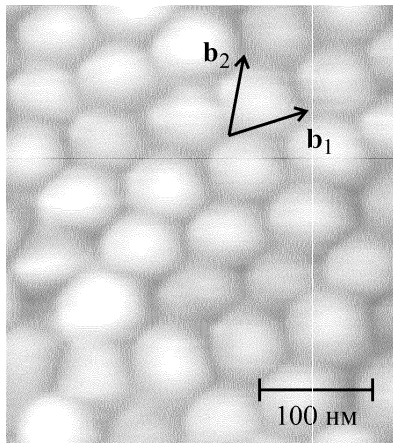


Рис. 1. Изображение поверхности пористого оксида алюминия в атомно-силовом микроскопе (векторами \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 обозначены векторы трансляции треугольной решетки пор)

силовом микроскопе, видна гексагональная структура ПОА. Поры представляют собой упакованные в треугольную решетку цилиндрические каналы, ориентированные по нормали к поверхности пленки. Абсолютные значения векторов трансляции треугольной решетки пор равны друг другу ($|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = b$), что говорит о качественной гексагональной упаковке и отсутствии латеральной неоднородности используемых слоев.

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии был исследован химический состав полученных образцов ПОА как на поверхности, так и в объеме слоев на глубине свыше 60 нм. Установлено, что отношение концентраций атомов кислорода и алюминия составляет $N_{\text{O}}/N_{\text{Al}} = 1.50 \pm 0.05$, что свидетельствует о стехиометрическом составе, соответствующем Al_2O_3 . Доля молекул воды составляла 6% от массы ПОА. Других примесей в исследуемых образцах обнаружено не было. Наблюдение дифракции рентгеновских лучей показало, что полученный ПОА является аморфным.

2. Методика оптических измерений

Экспериментально исследовались спектры пропускания пленок ПОА в диапазоне от 400 до 950 нм для различных углов падения пробного излучения. Для определения анизотропии величины показателя преломления измерялись спектры пропускания образцов, помещенных между скрещенными поляризаторами. Как известно [10], введение двулучепреломляющей пленки между скрещенными поляризаторами приводит к просветлению такой системы в том случае, если проекция оптической оси двулучепреломляющей пластины на плоскости поляризаторов отлична от нуля и не лежит в их плоскостях поляризации. На выходе из анализатора происходит сложение амплитуд обыкновенной и необыкновенной волн. Интенсивность суммарного излучения зависит от разности фаз между ними, что приводит к возникновению в спектре пропускания максимумов и минимумов, контраст между которыми усиливался нор-

мировкой полученных спектров на спектры пропускания образцов в параллельных поляризаторах. Для изучения фотонно-кристаллических свойств ПОА снимались спектры пропускания для света, поляризованного перпендикулярно порам. В этом случае нормировка производилась на спектр пропускания при нормальном падении зондирующего излучения. Диаметр светового пучка при нормальном падении на слой ПОА составлял около 3 мм. Отметим, что, в отличие от работ [5, 7, 9], где ПОА исследовался в оптическом микроскопе при жесткой фокусировке света, в нашей работе измерялись оптические свойства, усредненные по достаточно большому объему образца. Такая методика является более адекватной для выяснения оптического качества ПОА.

3. Результаты и их обсуждение

а) Двулучепреломление в слоях ПОА

В нашей работе двулучепреломление в слоях ПОА исследовалось на примере образца 1 с периодом структуры, значительно меньшим длины волны видимого диапазона. Следовательно, данный образец можно рассматривать как однородную оптическую среду с эффективным показателем преломления. Учитывая, что поры в ПОА ориентированы перпендикулярно поверхности пленки ПОА, следует ожидать двулучепреломления, обусловленного анизотропией формы: должны различаться показатели преломления света, поляризованного вдоль пор (необыкновенная волна) и перпендикулярно порам (обыкновенная волна) [10]. Слой ПОА при этом должен проявлять свойства положительного одноосного кристалла ($\Delta n = n_e - n_o > 0$, n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн соответственно) [4, 10].

Нормированные спектры пропускания ($I_{\text{пер}}/I_{\text{пар}}$) для образца 1 при различных углах падения зондирующего излучения β представлены на рис. 2. При нормальном падении зондирующего излучения на поверхность пленки ПОА интерференционная картина в спектре пропускания не наблюдается (рис. 2, а). При повороте плоскости образца в спектре пропускания возникают интерференционные максимумы и минимумы. Так, при угле падения в 45° спектр пропускания образца 1 содержит нулевой интерференционный максимум при $\lambda = 910$ нм (рис. 2, б). Для $\beta = 50^\circ$ при $\lambda = 542$ нм наблюдается первый интерференционный минимум (рис. 2, в). При $\beta = 60^\circ$ положение интерференционного минимума смещается в сторону больших длин волн (рис. 2, г). Наконец, при $\beta = 70^\circ$ в спектральном диапазоне от 500 до 950 нм видны как первый максимум, так и первый минимум (рис. 2, д). По положению максимумов и минимумов в спектрах пропускания при различных углах падения β была рассчитана угловая зависимость анизотропии показателя преломления для образца 1, которая представлена на рис. 3.

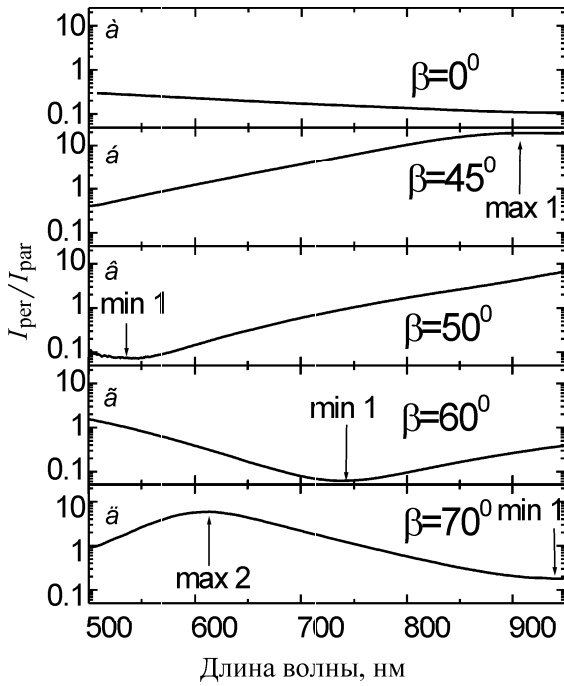


Рис. 2. Спектры пропускания образца 1 в скрещенных поляризаторах, нормированные на его спектры пропускания в параллельных поляризаторах, для различных углов падения пробного излучения

Как видно, разность показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн нарастает при увеличении угла падения зондирующего излучения от нулевого значения до $\Delta n = 0.018$ при $\beta = 70^\circ$.

Отсутствие в спектре пропускания при нормальном падении интерференционных максимумов и минимумов и их появление при больших углах падения указывают на то, что оптическая ось перпендикулярна плоскости образца 1.

Полученные экспериментальные данные были проанализированы при помощи модели Сайто и Мийаги [4] и модифицированной формулы Бруггемана для модели эффективной среды.

В модели Сайто и Мийаги [4] анализируется распространение плоских волн с различной поляризацией в двумерной решетке пор в предположении, что диаметр поры много меньше ее длины. Эта модель дает аналитические выражения для главных показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн:

$$n_o = n_1 - p \frac{n_1(n_1^2 - n_2^2)}{n_1^2 + n_2^2}, \quad (1)$$

$$n_e = n_1 - \frac{p}{2} \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1}, \quad (2)$$

где p — пористость, а $n_1 = 1.76$ и $n_2 = 1$ — показатели преломления оксида алюминия в видимом диапазоне и вещества (воздуха), заполняющего поры, соответственно.

Модель эффективной среды без анализа распространения электромагнитных волн позволяет для неоднородных сред с характерным размером неоднородности, много меньшим длины волны, рассчитать

эффективные показатели преломления. Модифицированная формула Бруггемана [11] учитывает топологию неоднородностей:

$$\left(\frac{n_1^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{eff}}^2 + L_i(n_1^2 - n_{\text{eff}}^2)} \right) (1 - p) + \left(\frac{n_2^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{eff}}^2 + L_i(n_2^2 - n_{\text{eff}}^2)} \right) p = 0, \quad (3)$$

где n_{eff} — эффективный показатель преломления, L_i — форм-фактор, который для цилиндрических частиц равен нулю для поля, направленного вдоль цилиндров ($n_{\text{eff}} = n_e$), и 0.5 для поля, перпендикулярного оси цилиндра ($n_{\text{eff}} = n_o$).

Для одноосного кристалла угловая зависимость анизотропии показателя преломления определяется формулой

$$\Delta n(\theta) = n_o \left(\frac{1}{\sqrt{\cos^2 \theta + (n_o/n_e)^2 \sin^2 \theta}} - 1 \right), \quad (4)$$

где θ — угол между оптической осью и направлением распространения луча внутри образца; для s -поляризации $\theta = \arcsin(\sin \beta/n_o)$. Используя формулу (4), можно аппроксимировать экспериментальную зависимость (см. рис. 3); величины главных показателей преломления при этом оказываются равными $n_o = 1.59$ и $n_e = 1.65$. Эти значения удовлетворяют модели Сайто и Мийаги [4] и модифицированной модели Бруггемана [11] при пористости ПОА 18 и 16% соответственно. Таким образом, величина анизотропии исследуемых образцов ПОА составляет $\Delta n = n_e - n_o = 0.06$.

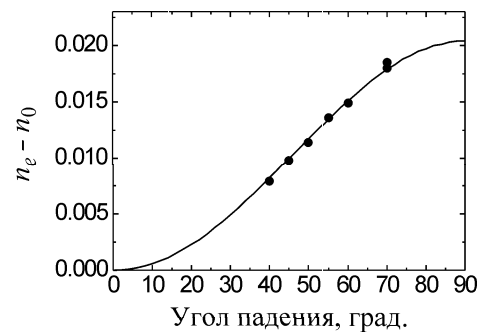


Рис. 3. Зависимость анизотропии показателя преломления образца 1 от угла падения зондирующего излучения β

Величины пористости образца 1, полученные из анализа угловой зависимости анизотропии показателя преломления, были сопоставлены с пористостью, рассчитанной из геометрических соображений, и пористостью, полученной из гравиметрических измерений. Предполагая, что поры радиуса a образуют идеальную треугольную решетку с периодом b , можно рассчитать пористость по формуле

$$p = \frac{2\pi a^2}{\sqrt{3} b^2}. \quad (5)$$

Для образца 1 с периодом структуры 90 нм и диаметром пор 30 нм формула (5) дает значение

пористости $p = 35\%$. Столь сильное различие с данными оптических измерений можно объяснить, если учесть наличие в образце 1 неупорядоченных областей со значительно меньшей пористостью.

Гравиметрические измерения позволяют оценить пористость следующим образом:

$$p = 1 - \frac{M}{Sh\rho}, \quad (6)$$

где M — масса образца, S — его площадь, h — толщина, а ρ — плотность материала, образующего пористую структуру. Формула (6) дает значение пористости $p = 17 \pm 5\%$, близкое к значению, полученному из оптических измерений, при плотности $\rho = 3.4 \text{ г/см}^3$. Подобная плотность является характерной для анодного оксида алюминия стехиометрического состава. Так, в работе [12] плотность анодного оксида алюминия составила 3.2 г/см^3 . Однако строение ПОА, полученного методом электрохимического травления, зависит от условий получения [13] и в настоящее время изучено недостаточно.

б) Фотонно-кристаллические свойства пористого оксида алюминия в видимом диапазоне

Пористый оксид алюминия представляет собой среду с периодически изменяющимся показателем преломления и проявляет фотонно-кристаллические свойства для длин волн, сопоставимых с периодом структуры. В плоскости пленки ПОА период изменения показателя преломления наименьший и эффективно увеличивается с ростом угла падения излучения на образец. В направлении нормали к поверхности пленки ПОА не обладают периодичностью. Соответственно при нормальном падении зондирующего излучения на пленку запрещенная зона отсутствует. При повороте пленки ПОА вокруг оси, лежащей в ее плоскости, в спектре пропускания возникает фотонная запрещенная зона для длин волн, сопоставимых с периодом изменения показателя преломления.

Фотонно-кристаллические свойства ПОА исследовались для образца 2, период структуры которого составлял 500 нм. На рис. 4 представлены спектры пропускания данного образца, измеренные при различных углах падения излучения. При углах падения 40° и более наблюдается резкое уменьшение коэффициента пропускания в области 500–700 нм, что может быть хорошо объяснено наличием фотонной запрещенной зоны в ПОА. С ростом угла падения изменения коэффициента пропускания в указанной спектральной области становятся более заметными, что, очевидно, связано с уменьшением параллельной порам компоненты волнового вектора используемого s -поляризованного света.

Необходимо отметить, что точное описание положения фотонной запрещенной зоны в 2D-структурах и ее зависимости от поляризации излучения и угла падения может быть выполнено с использованием

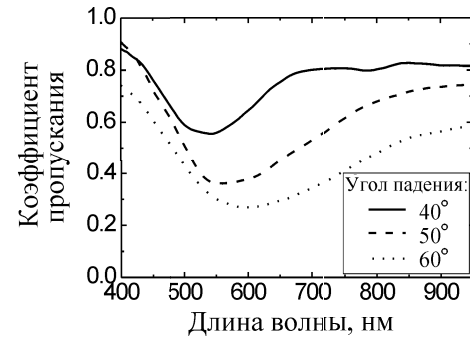


Рис. 4. Спектры пропускания образца 2 при различных углах падения зондирующего излучения

численных расчетов [14]. Однако даже без сложных расчетов можно объяснить смещение минимума пропускания в область больших длин волн с ростом угла падения пробного излучения. Действительно, разность хода между интерферирующими на структуре ПОА световыми волнами нарастает при увеличении угла падения и достигает своего максимума при распространении света перпендикулярно порам. Это приводит к сдвигу положения фотонной запрещенной зоны, прямо связанной с разностью хода, в область больших длин волн. Заметим, что в 1D-структурах с ростом угла падения (отсчитываемого от нормали к слоям) происходит уменьшение оптической разности хода между интерферирующими лучами, что приводит к коротковолновому сдвигу фотонной зоны [15].

Заключение

В работе получены оптически качественные слои пористого оксида алюминия и исследованы их линейные оптические свойства в диапазоне 400–950 нм. Наблюдаемая анизотропия показателя преломления слоев с периодом структуры 90 нм значительно выше анизотропии кристаллического оксида алюминия, что обусловлено появлением анизотропии формы. Величина двулучепреломления Δn пористого оксида алюминия составила 0.06, что находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами, выполненными в приближении эффективной среды. Для образцов с периодом структуры порядка сотен нанометров в спектрах пропускания наблюдается фотонная запрещенная зона в видимом диапазоне, что указывает на достаточно высокую степень упорядочения пор в исследованных слоях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 02-02-17259, 02-03-32223), Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и технологии» Минпромнауки РФ, программы «Интеграция» (грант I-0964).

Литература

1. Masuda H., Yada K., Osaka A. // Japan. J. Appl. Phys. 1998. **37**, No. 11A. P. L1340.

2. Jessensky O., Muller F., Gosele U. // Appl. Phys. Lett. 1998. **72**, No. 10. P. 1173.
3. De Laet J., Terryn H., Vereecken J. // Thin Solid Films. 1998. **320**. P. 241.
4. Saito M., Miyagi M. // JOSA A. 1989. **6**, No. 12. P. 1895.
5. Masuda H., Ohya M., Asoh H. et al. // Japan J. Appl. Phys. 1999. **38**, No. 12A. P. L1403.
6. Днепровский В.С., Жуков Е.А., Шалыгина О.А. и др. // ЖЭТФ. 2002. **94**. С. 1169.
7. Masuda H., Ohya M., Nishio K. et al. // Japan J. Appl. Phys. 2000. **39**, No. 10B. P. L1039.
8. Masuda H., Ohya M., Asoh H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. **71**. P. 2770.
9. Masuda H., Ohya M., Asoh H., Nishio K. // Japan J. Appl. Phys. 2001. **40**, No. 11B. P. L1217.
10. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., 1970.
11. Spanier J.E., Herman I.P. // Phys. Rev. 2000. **B61**, No. 15. P. 10437.
12. Nielsch K., Choi J., Schwirn K. et al. // Nano Lett. 2002. **2**, No. 7. P. 677.
13. Францевич И.Н. Анодные окисные покрытия на металлах и их защита. Киев, 1985.
14. Galli M., Agio M., Andreani L.C. et al. // Phys. Rev. 2002. **B65**. P. 113111.
15. Ярич А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М., 1987.

Поступила в редакцию
07.03.03

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.214; 539.1.01

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ СИСТЕМ МАГНИТООПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н. А. Домнина, Т. Н. Лозовая, А. В. Потапов, А. М. Салецкий

(кафедра общей физики)

E-mail: potapov@lum.phys.msu.su

Исследован эффект Фарадея в воде, в водно-спиртовых и $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ растворах. Установлена немонотонная зависимость фактора магнитооптической аномалии H_2O от температуры, связанная с неоднородной структурой воды. В растворах $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ выполняется закон аддитивности для постоянной Верде. Перестройка структуры водно-спиртовых систем в зависимости от концентрации этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вызывает нелинейную зависимость эффекта Фарадея от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Многочисленные исследования свойств воды и водных растворов показали, что вода является весьма неординарной жидкостью, трудно поддающейся не только непосредственному экспериментальному изучению, но и моделированию. Многие из ее параметров аномальны и существенно отличаются от аналогичных характеристик других жидкостей, что может быть связано с ее структурой. Экспериментальные исследования водных систем [1–4] показали, что вода по своей структуре является неоднородной. При этом структура водных систем существенным образом влияет на эффективность физических процессов, регламентирующихся расстоянием между взаимодействующими молекулами. Наиболее значительное изменение физико-химических свойств воды, ее структурных параметров и эффективности фото процессов наблюдается для водных растворов различных растворителей. Наличие неоднородностей в водной матрице должно оказывать влияние на фотофизические процессы, происходящие с растворенными сложными молекулами. В этой связи представляет интерес исследование структуры воды и водных растворов.

В настоящей работе представлены результаты исследования эффекта Фарадея в воде при разных температурах и в водных растворах тяжелой воды и этилового спирта. Объектами исследования были бидистиллированная вода H_2O ($\chi = 1.2 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и D_2O ($\chi = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, содержание D_2O 99.8%). Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) очищался и осушался по стандартным методикам [5]. Контроль за его чистотой осуществлялся по УФ-спектрам поглощения, которые сравнивались со стандартными спектрами [5].

Сущность эффекта Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации при наложении на конденсированную среду магнитного поля [6]. Величина вращения определяется законом Верде $\theta = V(\lambda, T)lH$, где H — напряженность приложенного магнитного поля; l — длина пути света, распространяющегося параллельно магнитному полю; $V(\lambda, T)$ — постоянная Верде, являющаяся характеристикой исследуемого вещества и зависящая от длины волны света и от температуры T .

Эффект Фарадея наблюдается для любых прозрачных веществ. Однако постоянные Верде очень