

УДК 535.343.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

*В. И. Мухин<sup>1</sup>, А. Н. Ходан<sup>2</sup>, М. М. Назаров<sup>1</sup>, А. П. Шжуринов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Московский госуниверситет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва,

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

С помощью метода импульсной терагерцовой спектроскопии были исследованы спектры поглощения и преломления наноструктурированных оксигидроксида и оксидов алюминия, а также их химических модификаций оксидом кремния. Полученные экспериментальные результаты были использованы в «модели эффективной среды» Бруггемана для расчёта спектров поглощения и преломления фибрилл — основного элемента структуры указанных наноматериалов. Исследования, выполненные в температурном диапазоне  $20 \div 1200$  °С, позволили проследить изменения коэффициентов преломления и поглощения и их взаимосвязь с изменениями структурно-фазового состояния и химического состава наноструктурированных оксигидроксида и оксида алюминия и их химических модификаций оксидом кремния. Особое внимание уделяется изучению влияния содержания и состояния воды и её производных в структуре и на поверхности наноматериала. Полученные результаты позволяют количественно оценивать поглощение и преломление в материалах и средах, созданных на основе наноструктурированных оксигидроксида и оксида алюминия и их химических модификаций оксидом кремния.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств нанодисперсных материалов с целью создания на их основе функциональных сред, обладающих новыми диэлектрическими свойствами в различных спектральных диапазонах, которые могут быть использованы при разработке устройств для управления электромагнитным излучением. Получение нанодисперсных материалов, обладающих высокой пористостью и, как следствие, большой удельной поверхностью, открывает перспективы создания оптических сред с заданными или переменными коэффициентами преломления и поглощения или демонстрирующих эффекты избирательного поглощения, внутреннего или внешнего фотоэффекта и ряд других. Требуемая интенсивность проявления необходимых эффектов может быть достигнута путём физической и химической модификации поверхности материалов, например осаждением активных органических или неорганических веществ, или путём изменения их фазового и химического состава, а также с помощью введения нано- и микроразмерных частиц в наноматериал. Основной задачей данной работы являлось исследование диэлектрических свойств нанодисперсных материалов в терагерцовом диапазоне частот и выявление взаимосвязи их коэффициентов преломления и поглощения с особенностями их структурно-фазового состояния.

Высокопористые нанодисперсные материалы состоят из нескольких, как минимум из двух, компонент, отличающихся диэлектрическими свойствами. Для получения информации о диэлектрических параметрах отдельных компонент среды в общем случае необходимо описывать распространение электромагнитного излучения в ней на основе уравнений Максвелла. В случае, если ансамбль пространственно-изолированных нанокластеров допустимо рассматривать как среду с некоторой эффективной диэлектрической проницаемостью [1], можно применить «модель эффективной среды». Как правило, в этой модели пользуются электростатическим приближением,

условием применимости которого является малость размера частиц и расстояний между ними по отношению к длине электромагнитной волны. В рамках «модели эффективной среды», зная параметры каждого из её компонентов, можно определить параметры и всей среды как целого. Для этого надо связать электрическую индукцию  $\langle D \rangle$ , усреднённую по объёму  $V$ , размеры которого во много раз превышают размеры неоднородностей диэлектрической проницаемости, и напряжённость внешнего электрического поля  $E_0$ . Величина  $\langle D \rangle$  даётся формулой

$$\langle D \rangle = \frac{1}{V} \int D(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int \varepsilon(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (1)$$

Здесь  $D(\mathbf{r})$ ,  $E(\mathbf{r})$  и  $\varepsilon(\mathbf{r})$  — локальные значения электрической индукции, напряжённости электрического поля и диэлектрической проницаемости. Эта связь определяет эффективную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{\text{eff}}$  композитной среды, вводимую соотношением

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} E_0. \quad (2)$$

Модель изотропной эффективной диэлектрической среды Бруггемана [1] предполагает решение задачи электростатики о локальном поле в шаре. Локальное поле  $E_1$  внутри шара складывается из внешнего поля  $E_0$  и поля поляризованной сферы  $E_d = -4\pi P/3$ :

$$E_1 = E_0 + E_d = E_0 - \frac{4\pi}{3} P = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0, \quad (3)$$

$$P = \chi_0 E_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости шара и среды, в которую он помещён,  $P$  — вектор поляризации в шаре,  $\chi_0$  — коэффициент поляризуемости сферы.

В данной модели предполагается, что каждая частица находится в среде с некоторой эффективной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , отличающейся от диэлектрических проницаемостей компонентов  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Кроме того предполагается, что на каждый шар действует усреднённое по всему объёму поле. Таким образом, получаем

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_2} = 0, \quad (5)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — факторы заполнения для каждой из сред,  $f_1 + f_2 = 1$ . В данном случае два компонента, формирующие нанокомпозитную среду, равноправны. Условием применимости данной модели часто считается следующее ограничение на факторы заполнения:

$$1/3 < f_{1,2} < 2/3. \quad (6)$$

## 1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА) и его модификация оксидом кремния (НОАМ). Для создания новых оптически активных и поглощающих сред на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия используются два способа изменения химического состава среды: первый состоит в химической модификации поверхности на глубине от долей монослоя до нескольких монослоёв; второй заключается в введении оптически активных нанодисперсных частиц в наноструктурированный оксигидроксид алюминия и его химическую модификацию оксидом кремния, что позволяет изменять эффективный коэффициент преломления среды как однородно, так и с определённой

модуляцией в пространстве. Исходные нанокompозитные материалы и материалы, полученные методом модификации поверхности, и являлись объектами исследования в настоящей работе.

Исходный наноструктурированный оксигидроксид алюминия был получен методом контролируемого окисления на поверхности жидкометаллической фазы, осаждённой на поверхность алюминия [2–7]. Созданные таким способом материалы обладают высокой, до 99 %, пористостью и удельной площадью поверхности до 320 м<sup>2</sup>/г. Общая химическая формула этих материалов  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , где величина  $n$  зависит от условий синтеза и может иметь значения от 1 до 3,7. Исходная структура наноструктурированного оксигидроксида алюминия является супрамолекулярной и представляет собой трёхмерную сетку из аморфных нанofибрилл с диаметром 5÷7 нм и со средней длиной в пределах 100÷150 нм. При отжиге наноструктурированного оксигидроксида алюминия изменяются его химический состав и структура, величина  $n$  уменьшается до 0,1 и менее при переходе в  $\gamma$ - и  $\theta$ -кристаллизованные состояния  $Al_2O_3$  и вплоть до 0 для  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , см. табл. 1. В настоящей работе величина  $n$  определялась по данным термогравиметрического анализа. С его помощью можно рассчитать химический состав исходных и отожжённых образцов наноструктурированного оксигидроксида алюминия, предполагая, что из образца уходит вся вода при нагреве до температур выше 1000 °С, когда соответствующие графики выходят на плато. Это позволяет подсчитать количество молекул воды, приходящихся на одну молекулу  $Al_2O_3$ . Изначально масса образца определяется выражением  $m_1 = N [M(Al_2O_3) + nM(H_2O)]$  а. е. м., где  $N$  — число молекул оксида алюминия,  $M(Al_2O_3)$  и  $M(H_2O)$  — молярные массы оксида алюминия и воды соответственно, а. е. м. — атомная единица массы, равная  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г. Когда вся вода покидает структуру, масса образца  $m_2 = NM(Al_2O_3)$  а. е. м. Вычитая  $m_2$  из  $m_1$  и выражая  $N$  через  $m_2$ , получаем формулу для  $n$ :  $n = (m_1 - m_2) M(Al_2O_3) / [m_2 M(H_2O)]$ . При изохронном 4-часовом отжиге наноструктурированного оксигидроксида алюминия были установлены следующие структурно-фазовые превращения: при температуре порядка 100 °С исходная супрамолекулярная структура переходит в аморфное, т. е. предбемитное состояние оксида, при температуре 650÷900 °С формируется гамма-оксид алюминия, а при температуре выше 1100 °С образуется альфа-оксид.

Таблица 1. Содержание воды  $n$  в фибриллах НОА ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) и НОАМ ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O \cdot kSiO_2$ ) при различных температурах отжига

$T, ^\circ C$	НОА	НОАМ
20	3,72	3,70
100	1,45	2,86
200	1,06	1,94
380	0,88	1,57
520	0,58	1,45
650	0,27	1,33
900	—	0,95
1000	—	0,88
1200	—	0,46

способом, описанным выше. Поверхность модифицированного материала отличается большей гидрофобностью по сравнению с исходным наноструктурированным оксигидроксидом алюминия.

При изохронном отжиге наноструктурированного оксигидроксида алюминия, химически модифицированного оксидом кремния, фазовые переходы происходят при более высоких температурах: в аморфный оксид алюминия — при температуре 100÷200 °С, в гамма-оксид алюминия —

При обработке наноструктурированного оксигидроксида алюминия парами триметилметоксисилана в результате гидролиза и после дополнительного отжига при температуре 500 °С на его поверхности образуется оксид кремния, толщина которого не превышает 1 монослоя; химическая модификация поверхности и отжиг приводят к снижению параметра  $n$ . Общая химическая формула модифицированного наноструктурированного оксигидроксида алюминия есть  $Al_2O_3 \times nH_2O \cdot kSiO_2$ , где значение параметра  $k$  находится в диапазоне 0,06÷0,25 в зависимости от условий модификации. Величина  $k$  рассчитывалась по изменению массы в процессе модификации, после чего значения  $n$  можно было найти

при температуре  $1000 \div 1200$  °С. Такой «сдвиг» фазовых переходов объясняется кинетическими ограничениями выхода воды из наноструктурированного оксигидроксида алюминия, химически модифицированного оксидом кремния.

## 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ

Для исследования спектров поглощения и преломления наноструктурированного оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния в терагерцовом диапазоне частот была использована установка, схема которой представлена на рис. 1. Источником оптического излучения являлся лазер с длиной волны генерации 790 нм, максимальной средней мощностью 1 Вт и длительностью импульса менее 100 фс. Частота следования импульсов составляла 80 МГц. В качестве преобразователя оптического импульсного излучения в терагерцовое использовалась поверхность полупроводника GaAs, выращенного методом низкотемпературной эпитаксии. Детектирование импульсного терагерцового излучения осуществлялось с помощью электрооптического эффекта в нелинейном кристалле ZnTe с ориентацией {110} и толщиной 300 мкм, при этом спектральный диапазон измерений составлял  $0,3 \div 3,0$  ТГц [8]. Излучение лазера разделялось при помощи делителя на два луча: основной и опорный. Основной луч фокусировался на поверхность полупроводника GaAs, где в результате генерировалось импульсное терагерцовое излучение, после чего оно фокусировалось системой параболических зеркал на образец наноструктурированного оксигидроксида алюминия или его химической модификации оксидом кремния и далее на кристалл ZnTe. Пробный луч проходил через линию задержки, позволявшую получить временную развёртку терагерцового импульса.

Сигнал с балансных фотодиодов снимался при помощи синхронного вольтметра и далее обрабатывался на компьютере. В экспериментах использовалась временная выборка с длительностью 50 пс из 700 точек с временем накопления сигнала в каждой точке 300 мс. Это позволяло проводить измерения с отношением сигнал/шум более  $10^2$  для частот в диапазоне  $0,3 \div 2,5$  ТГц и со спектральным разрешением порядка 16 ГГц. С помощью преобразования Фурье по временному

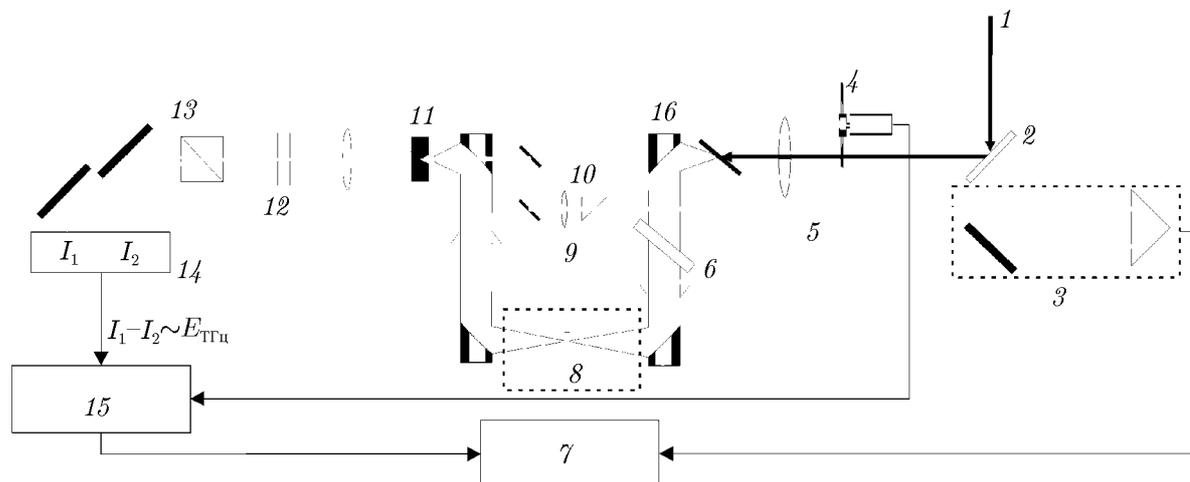


Рис. 1. Схема импульсного терагерцового спектрометра. 1 — лазерный луч, 2 — делитель, 3 — линия задержки, 4 — модулятор, 5 — пробный импульс, 6 — фильтр, 7 — персональный компьютер, 8 — образец, 9 — луч терагерцового излучения, 10 — поляризатор, 11 — детектор на основе кристалла ZnTe, 12 — фазовая пластинка « $\lambda/4$ », 13 — призма Воластоны, 14 — балансные фотодиоды, 15 — синхронный вольтметр, 16 — GaAs

профилю терагерцового импульса вычислялся его комплексный спектр. Таким образом, проведя измерения с образцом, получаем  $E_{\text{sam}}(\omega)$ , а без образца —  $E_{\text{ref}}(\omega)$ . Далее можно найти спектр пропускания образца [8–10]:

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = T_0(\omega)FP(\omega)RL(\omega), \quad (7)$$

где коэффициент

$$T_0(\omega) = \exp[-i(n_{\text{sam}} - n_{\text{air}})d\omega/c] \quad (8)$$

содержит основную информацию о коэффициентах поглощения и преломления среды, через которую прошёл терагерцовый импульс;  $d$  — толщина образца,  $c$  — скорость света,  $\omega$  — циклическая частота,  $n_{\text{air}} \equiv 1$  — коэффициент преломления воздуха,  $n_{\text{sam}}$  — комплексный коэффициент преломления образца; величина

$$RL(\omega) = \frac{4n_{\text{sam}}n_{\text{air}}}{(n_{\text{sam}} + n_{\text{air}})^2} = 1 - R^2(\omega) \quad (9)$$

описывает потери на отражение на границах образца, а коэффициент

$$FP(\omega) = [1 - R^2(\omega) \exp(-2in_{\text{sam}}d\omega/c)]^{-1} \quad (10)$$

— импульсы переотражения в параллельной пластинке. т.е. моды резонатора Фабри—Перо;  $n(\omega) = n'(\omega) - in''(\omega)$  — комплексный показатель преломления для соответствующей среды;  $n''(\omega) = \alpha(\omega)c/\omega$ , где  $\alpha(\omega)$  — коэффициент поглощения;  $R(\omega) = (n_{\text{sam}} - n_{\text{air}})/(n_{\text{sam}} + n_{\text{air}})$  — комплексный коэффициент отражения. Отметим, что мы используем показатель поглощения по полю, а не по мощности.

Уравнение (7) невозможно решить аналитически в общем виде, но для большинства практически интересных случаев можно найти его приближённое решение. Предположив, что  $RL(\omega) \approx \text{const} = R_{\text{av}}$  и  $FP(\omega) \approx 1$ , получим

$$\alpha(\omega) = \frac{-\ln |T(\omega)|}{d} + \frac{\ln(1 - R_{\text{av}}^2)}{d}, \quad (11)$$

где  $R_{\text{av}} = (n_{\text{av}} - 1)/(n_{\text{av}} + 1)$  — коэффициент отражения, усреднённый в диапазоне измеряемых частот, который легко определяется по задержке импульса  $\Delta t$  при его распространении через образец с помощью формулы

$$n_{\text{av}} = 1 + \Delta t c/d. \quad (12)$$

Частотная зависимость показателя преломления даётся выражением

$$n'(\omega) = -\arg[T(\omega)] \frac{c\omega}{d} + 1. \quad (13)$$

При более строгом рассмотрении нужно также учесть переотражения на границах образца, т.е. моды резонатора Фабри—Перо. Такой подход необходим в случае большого показателя преломления и тонких пластинок исследуемых образцов.

По спектрам преломления и поглощения можно найти значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [11] с помощью формул

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = [n'(\omega)]^2 - [n''(\omega)]^2, \quad (14)$$

$$\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = 2n'(\omega)n''(\omega), \quad (15)$$

где  $\varepsilon(\omega)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость.

Обратное преобразование выглядит следующим образом:

$$n'(\omega) = \left[ \sqrt{\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)]^2 + \operatorname{Im}[\varepsilon(\omega)]^2} + \operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)] \right]^{1/2} / \sqrt{2}, \quad (16)$$

$$n''(\omega) = \left[ \sqrt{\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)]^2 + \operatorname{Im}[\varepsilon(\omega)]^2} - \operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)] \right]^{1/2} / \sqrt{2}. \quad (17)$$

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые образцы были приготовлены в виде таблеток с диаметром 5 мм, полученных прессованием при нагрузке до 1 тонны. В результате измерений были получены спектральные зависимости коэффициентов поглощения и преломления исходных образцов наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния, а также и образцов, отожжённых в течение 4 часов при температурах 100, 200, 300, 380, 520, 650, 900, 1 000 и 1 200 °С. Погрешность измерения спектров пропускания определяется отношением сигнал/шум и составляет 3÷5 % в диапазоне частот 0,4÷1,7 ТГц и 8 % при 2,1 ТГц. Зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от частоты, получаемые по формулам (14) и (15) в модели эффективной среды Бруггемана [1], (5) и (6), позволяют оценить диэлектрические параметры фибрилл, из которых состоят материалы наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния. Зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от частоты, найденные в рамках модели эффективной среды, по формулам (16) и (17) были пересчитаны в спектры поглощения и преломления, которые представлены на рис. 2 и 3. Значения коэффициента преломления материала из фибрилл наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния, как исходных, так и отожжённых при различных температурах, можно получить анализируя зависимости коэффициента преломления от температуры отжига при частоте излучения равной 1 ТГц, см. рис. 4. Было установлено, что показатели преломления фибрилл наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния имеют значения  $3,00 \pm 0,25$ , близкие к показателю преломления сапфира [12], что указывает на отсутствие влияния воды на коэффициент преломления фибрилл. В предельном переходе при длительном высокотемпературном отжиге наноструктурированный оксигидроксид алюминия переходит в сапфир.

Супрамолекулярная структура исходного наноструктурированного оксигидроксида алюминия содержит большое количество молекул воды, что приводит к значительному поглощению им излучения терагерцового диапазона. При фазовом переходе в аморфный оксид алюминия часть воды уходит из структуры и с поверхности материала, и коэффициент поглощения уменьша-

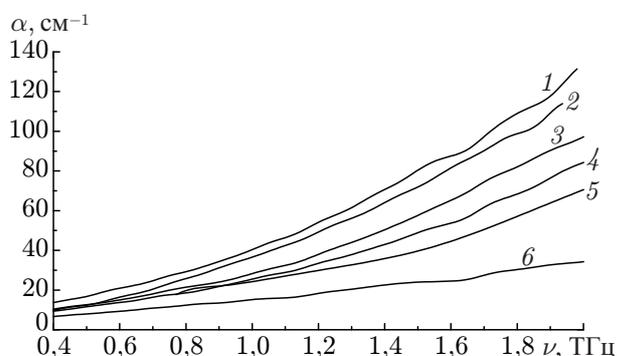


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от частоты  $\nu$  для фибрилл НОА и НОАМ, образующих супрамолекулярную структуру, аморфный оксид и гамма-оксид. 1 — НОА, супрамолекулярная структура, 2 — НОАМ, супрамолекулярная структура, 3 — аморфный НОАМ,  $T_{\text{отж}} = 650$  °С, 4 — аморфный НОА,  $T_{\text{отж}} = 520$  °С, 5 — гамма-оксид НОА,  $T_{\text{отж}} = 900$  °С, 6 — гамма-оксид НОАМ,  $T_{\text{отж}} = 1\,200$  °С

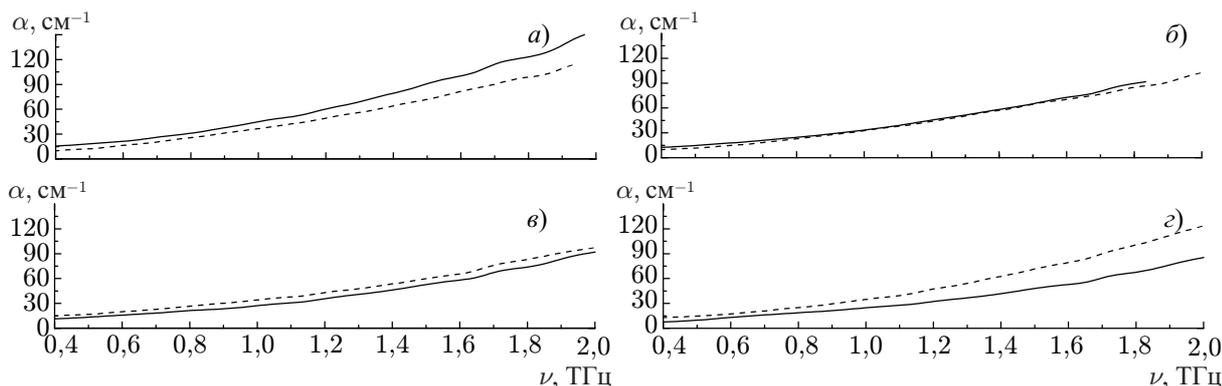


Рис. 3. Спектры поглощения фибрилл НОА и НОАМ неотожжённых образцов (а) и образцов, прошедших изохронный отжиг в течение 4 часов при температурах  $T$ , равных  $100^\circ\text{C}$  (б),  $380^\circ\text{C}$  (в) и  $650^\circ\text{C}$  (з). Сплошные линии — НОА, пунктирные — НОАМ

ется, см. рис. 2. При кристаллизации в гамма-оксид, происходящий при температуре порядка  $900^\circ\text{C}$ , теряется большая часть структурной воды, что приводит к ещё большему снижению коэффициента поглощения терагерцового излучения. Аналогичные результаты получены и для модифицированного материала. Тем не менее, важно отметить, что в наноструктурированном оксигидроксида алюминия, химически модифицированном оксидом кремния, нет заметного отличия в поглощении супрамолекулярной структурой и аморфным оксидом. Это можно объяснить тем, что в процессе модификации поверхность материала становится гидрофобной, и вода из атмосферы практически перестаёт на неё адсорбироваться. Также стоит учесть тот факт, что часть воды на поверхности наноструктурированного оксигидроксида алюминия, химически модифицированного оксидом кремния, теряется в процессе гидролиза при реакции с модификатором. Под термином «вода» мы понимаем не только молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , но и другие адсорбционные комплексы  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , расположенные как на поверхности материала, так и в его порах и внутренней структуре.

При сравнении спектров поглощения наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния, см. рис. 3, полученных с использованием различных температур отжига, нужно заметить, что у фибрилл исходного наноструктурированного оксигидроксида алюминия, химически модифицированного оксидом кремния, коэффициент поглощения меньше, чем у исходного наноструктурированного оксигидроксида алюминия. Этот факт мы объяснили потерями воды при гидролизе. Но уже для температуры отжига  $100^\circ\text{C}$  коэффициенты поглощения фибрилл наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния практически одинаковы. Это объясняется тем, что наноструктурированный оксигидроксид алюминия легче теряет воду при отжиге, т. к. в модифицированном материале поверхность фибрилл покрыта слоем оксида кремния, обладающим гидрофобными свойствами. С ростом температуры отжига разница показателей поглощения только увеличивается, поскольку уменьшение размеров фибрилл в процессе отжига приводит к уменьшению удельной поверхности, что увеличивает толщину слоя оксида кремния, т. к. оксид кремния не растворяется в оксиде алюминия при этих температурах. Таким образом, толщина слоя оксида кремния растёт, и выход из структуры воды кинетически ограничен и тем меньше, чем выше температура отжига.

Зависимости коэффициента поглощения фибрилл наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния от температуры отжига для излучения с частотой  $1\text{ ТГц}$  представлены на рис. 5. Для корректного расчёта коэффициента поглощения при заданной частоте спектры поглощения аппроксимировались полиномами второго

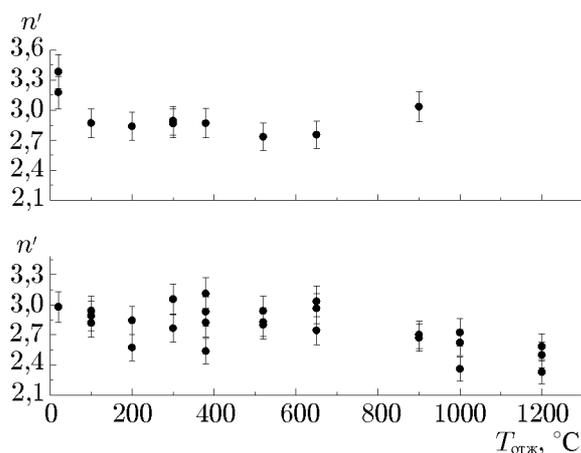


Рис. 4. Зависимость коэффициента преломления  $n'$  фибрилл НОА и НОАМ от температуры отжига  $T_{отж}$  при частоте излучения 1 ТГц. Верхняя панель — НОА, нижняя — НОАМ

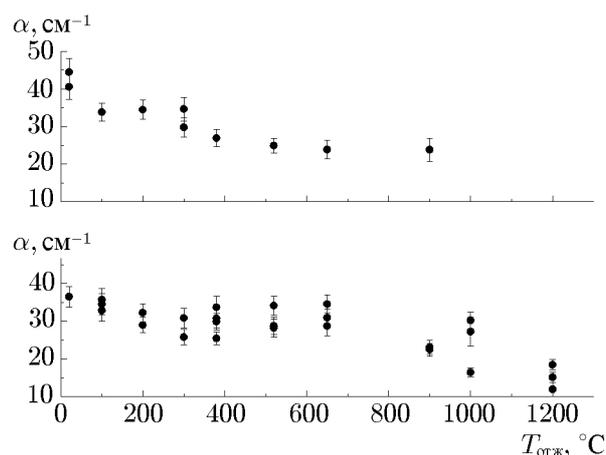


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  фибрилл НОА и НОАМ от температуры отжига  $T_{отж}$  при частоте излучения 1 ТГц. Верхняя панель — НОА, нижняя — НОАМ

порядка. Погрешность, отмеченная на графиках, включает в себя начальную погрешность, определяемую по отношению сигнал/шум, и погрешность аппроксимации. В результате для частоты 1 ТГц были построены зависимости коэффициента поглощения от количества молекул воды (см. табл. 1), приходящихся на одну молекулу оксида алюминия, см. рис. 6.

Из этих результатов следует, что присутствующая в материале вода в различных состояниях и её производные вносят вклад в поглощение терагерцового излучения. Во-первых, это слабо связанная вода на поверхности супрамолекулярной структуры немодифицированного материала. Вода в этой форме легко возвращается на поверхность при остывании образцов на воздухе после отжига практически при всех указанных выше температурах. Во-вторых, это химически связанная вода, которая покидает структуру только при температурах кристаллизации. В-третьих, это вода, стабилизирующая структуру гамма-оксида. Потеря этой части воды происходит при фазовом переходе в альфа-оксид алюминия.

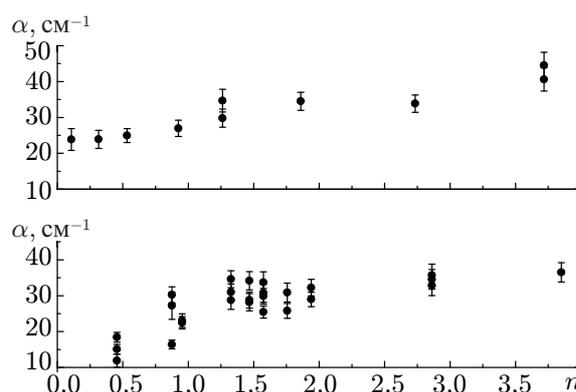


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от содержания воды  $n$  в фибриллах НОА ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и НОАМ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot k\text{SiO}_2$ ) при частоте излучения 1 ТГц. Верхняя панель — НОА, нижняя — НОАМ

## ВЫВОДЫ

Впервые в терагерцовом диапазоне частот исследованы свойства высокопористых материалов на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия. С помощью «модели эффективной среды» получены спектры поглощения и преломления для фибрилл — основного компонента структуры наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химически модифицированного оксидом кремния. Показатель преломления фибриллы имеет значение  $3,00 \pm 0,25$ , близкое к показателю преломления однородного сапфира. Величина показателя поглощения фибрилл в значительной мере зависит от условий приготовления материала, т. е. от температуры и длитель-

ности отжига. Таким образом, задавая температуру и время отжига, можно получить материалы с показателями поглощения, лежащими в широких диапазонах, например, от 10 до 50 см<sup>-1</sup> при частоте излучения 1 ТГц и от 30 до 150 см<sup>-1</sup> при 2 ТГц.

Показано, что чувствительность метода импульсной терагерцовой спектроскопии составляет от долей до одного монослоя воды на поверхности материала. Установлена связь между структурными и химическими изменениями наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния и величиной их поглощения в терагерцовом диапазоне частот. Исследовано влияние различных форм молекулярной воды и её производных на стабильность структурно-фазового состояния наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния.

При заданных условиях приготовления, т. е. температурах отжига и т. п., применение «модели эффективной среды» позволяет оценить их микроскопические диэлектрические проницаемости наноструктурированных оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния.

Синтезированные материалы наноструктурированного оксигидроксида алюминия и его химической модификации оксидом кремния не проявляют чётко выраженных резонансных спектральных особенностей в терагерцовом диапазоне частот, что позволяет создавать на их основе матрицы или подложки для исследования спектров отдельных молекул. При этом поглощение самой подложки можно корректно учесть.

Авторы выражают благодарность М. Р. Киселеву, Т. В. Рыбкиной, О. С. Антоновой и М. Н. Есаулкуву за помощь в проведении экспериментов. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11–02–90506, 11–02–12248 и 11–02–101470).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. // УФН. 2007. Т. 177. С. 619.
2. Асхадуллин Р. Ш., Мартынов П. Н., Симаков А. А., Юдинцев П. А. // Новые промышленные технологии. 2004. № 3. С. 54.
3. Асхадуллин Р. Ш., Юдинцев П. А., Курина И. С. // Новые промышленные технологии. 2004. № 3. С. 58.
4. Azevedo C., Tavernier B., Vignes J. L., et al. // Key Engineering Materials. 2008. V. 361–363. P. 809.
5. Vignes J.-L., Frappart C., di Costanzo T., et al. // J. Materials Science. 2008. V. 43, No. 4. P. 1 234.
6. Мартынов П. Н., Асхадуллин Р. Ш., Юдинцев П. А., Ходан А. Н. // Новые промышленные технологии. 2008. № 4. С. 48.
7. di Costanzo T., Fomkin A. A., Frappart C., et al. // Materials Science Forum. 2004. V. 453–454. Proc. YUCOMAT 2003. P. 315.
8. Назаров М. М., Шкуринов А. П., Кулешов Е. А., Тучин В. В. // Квантовая электроника. 2008. Т. 38, № 7. С. 647.
9. Khazan M. A. Time-domain terahertz spectroscopy and its application to the study of high-Tc superconductor thin films. Hamburg, 2002. 90 p.
10. Hanyo M., Nagashima T., Nashima S. // Meas. Sci. Technol. 2002. V. 13. P. 1 727.
11. Gorenflo S. A comprehensive study of macromolecules in composites using broadband terahertz spectroscopy. Hausenim Wiesental, 2006. P. 5.
12. Walther H., Koroteev N., Scully M. O. Frontiers in nonlinear optics. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1993. P. 221.

Поступила в редакцию 17 июня 2011 г.; принята в печать 25 сентября 2011 г.

## STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED ALUMINUM OXYHYDROXIDES IN TERAHERTZ FREQUENCY RANGE

*V. I. Mukhin, A. N. Khodan, M. M. Nazarov, and A. P. Shkurinov*

Using the method of pulsed terahertz spectroscopy, we study the absorption and refraction spectra of nanostructured aluminum oxyhydroxides and oxides and their chemical modifications by silicon oxide. The obtained experimental results were used in the Bruggeman “model of effective medium” for calculating the absorption and refraction spectra of fibrils which are the basic structural elements of the above nanomaterials. The studies performed in the temperature range 20–1200 °C allowed one to follow variations in the absorption and refraction coefficients and their relation to the variations in the structural–phase and chemical states of the nanostructured aluminum oxyhydroxide and oxide and their chemical modifications by silicon oxide. Special attention is paid to the study of the influence of the contents and the state of water and its derivatives in the structure and on the surface of nanomaterial. The obtained results allow us to perform quantitative estimation of absorption and refraction in materials and media created on the basis of the nanostructured aluminum oxyhydroxide and oxide and their chemical modifications by silicon oxide.