

Описание оптических свойств материалов магниевой плазмоники с использованием подхода DFT+U

© В.А. Дурьманов, Л.А. Авакян, В.В. Срабионян, Д.С. Рубаник, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: durymanov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 01.04.2023 г.

В окончательной редакции 26.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Серебро и золото, как наиболее востребованные и распространенные плазмонные материалы, имеют тем не менее ограничения не только по стоимости, но и по гибкости настройки ширины и профиля поверхностного плазмонного резонанса наночастиц составов Ag, Au, AgAu. Поэтому для создания, например, широкополосных поглотителей света рассматриваются магний и другие плазмонные металлы. В настоящей работе изучаются оптические спектры экстинкции сплавов и составных наночастиц с архитектурой твердого раствора и «ядро-оболочка» содержащих золото и магний. Диэлектрические свойства сплавов рассчитываются в приближении независимых электронных возбуждений на основе электронной структуры изучаемых соединений, полученной методом теории функционала плотности с поправкой Хаббарда (DFT+U). Рассчитанные спектры оптической экстинкции наночастиц золото-магниевых сплавов показывают, что основные изменения происходят в области длин волн менее 500 nm. При этом положение резонанса оказывается заметно ниже значений, предсказываемых правилом Вегарда. Описание экспериментального спектра экстинкции образца стекла, содержащего золото и магний, с помощью рассчитанных спектров указывает на формирование в образце составных наночастиц с ядром из сплава Au₃Mg и оболочкой Au.

Ключевые слова: теория функционала плотности с поправкой Хаббарда, спектры оптической экстинкции, сплавы MgAu, локализованный поверхностный плазмонный резонанс.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56616.4777-23

1. Введение

В настоящее время плазмонные материалы находят широкое применение во многих отраслях нашей жизни [1], в том числе в структурных исследованиях методами поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) [2,3], в преобразовании энергии света в тепло [4], медицинской визуализации [5], катализе [6], фотовольтаике и оптоэлектронике [7]. Наибольшее распространение получили плазмонные материалы на основе наночастиц золота и серебра, что обусловлено их оптическими свойствами [8–10]. Однако использование плазмонных материалов на основе монометаллических наночастиц золота и серебра имеет существенный недостаток, обусловленный дороговизной используемых материалов. В качестве альтернативы для создания плазмонных материалов могут рассматриваться другие плазмонные металлы и сплавы, такие как медь [11], оксид алюминия, а также галлий и магний [12–14]. Эти металлы являются более распространенными и относительно дешевыми, однако они намного менее устойчивы к окислению, что может приводить к деградации оптических свойств материалов на их основе. Еще одним общим недостатком материалов на основе монометаллических плазмонных наночастиц является фундаментальное ограничение положения и ширины пика локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), затрудняющее их

применение для создания широкополосных поглотителей с целью преобразования света в тепло, хранения и транспортировки энергии, создания селективных поглотителей, перестраиваемых в широком диапазоне длин волн и т. д.

Одним из возможных способов преодоления указанных ограничений является создание биметаллических наночастиц как со структурой ядро-оболочка [15,16], так и со структурой сплава/твердого раствора [17,18]. При создании таких биметаллических наночастиц с компонентами, имеющими сильно различающиеся энергии ЛППР, результирующий ЛППР может быть настроен в широких пределах, ограниченных ЛППР каждого компонента, путем изменения компонентного состава и атомной архитектуры частиц, т. е. характера распределения компонентов по объему частицы. Такой подход синтеза биметаллических золото-серебряных наночастиц со структурой ядро-оболочка был реализован в работе [19], где было продемонстрировано, что результирующее положение полосы ЛППР может быть настроено в диапазоне от ~ 450 до 600 nm, что в несколько раз превышает диапазон настройки ЛППР для соответствующих монометаллических наночастиц путем изменения их размера.

Недавние сообщения о перспективности достаточно крупных (более 100 nm) магниевых наночастиц для создания широкополосных поглотителей света [14], а также положение полосы ЛППР монометаллических

наночастиц магния диаметром ~ 50 nm, подходящее на длины волн $\lambda \sim 350$ nm, позволяют заключить, что замена дорогостоящего серебра в золото-серебряных наночастицах со структурой ядро-оболочка на более широкодоступный магний представляется многообещающим способом создания как широкополосных, так и селективных поглотителей света. Важно, однако, понимать, что идеальная структура ядро-оболочка вряд ли осуществима экспериментально в силу возможных структурных неустойчивостей по отношению к смешиванию компонентов [20]. Это обстоятельство следует учитывать и при анализе структуры биметаллических наночастиц. Здесь, однако, следует отметить, что в недавней работе [21] на примере золото-серебряных наночастиц было показано, что закономерности изменения плазмонных свойств таких наноматериалов в зависимости от концентрации компонентов различны для структур ядро-оболочка и сплавов. Этот результат позволяет надеяться на возможность определения структуры биметаллических наночастиц по их спектрам оптической экстинкции и еще раз подчеркивает значимость исследования плазмонных материалов с легированной структурой.

Несмотря на перспективность применения биметаллических наночастиц на основе золота и магния, для направленного поиска и оценки ожидаемых оптических свойств таких новых плазмонных материалов необходимо знание диэлектрических характеристик (комплексного показателя преломления) золото-магниевых сплавов, сведения о которых неполны или отсутствуют.

Данная работа посвящена определению диэлектрических функций ряда сплавов с составами $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ ($x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.75$) путем расчета из первых принципов методом теории функционала плотности (DFT) с поправкой Хаббарда (DFT+U). Полученные диэлектрические функции используются для расчета спектров экстинкции наночастиц AuMg в стекле, которые далее сопоставляются с экспериментальными спектрами для синтезированных образцов. В разд. 2 описаны применяемые методы и подходы для расчета электронной структуры, диэлектрических свойств сплавов и спектров экстинкции для наночастиц. В разд. 3 представляются и обсуждаются полученные результаты, а в разд. 4 представлены основные выводы.

2. Методы и подходы

Подход DFT+U был использован ранее [22] для демонстрации его применения с целью предсказания оптических свойств плазмонных материалов — некоторых бинарных сплавов золота, магния, серебра и алюминия. Однако из ряда сплавов $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ был рассмотрен лишь один сплав ($x = 0.5$) с наименьшей периодической ячейкой. Рассмотрение сплавов с более крупными ячейками выполнено в настоящей работе. Еще одним отличием настоящей работы является применение более широко используемого, свободно распространяемого

программного комплекса Quantum Espresso (QE) [23] с открытым исходным кодом и активным сообществом. Возможности QE постоянно расширяются и не уступают платным аналогам. В частности, QE позволяет не только проводить самосогласованные циклы оптимизации электронной структуры в рамках подхода LDA (local density approximation) +U, но также имеет возможность определения параметра Хаббарда U из первых принципов [24], что потенциально позволяет проводить исследования перспективных материалов в отсутствие экспериментальных данных. Имеющиеся отличия между QE и GPAW [25], связанные с реализацией алгоритмов решения уравнений Кона-Шэма, внутренним представлением электронных плотностей, форме псевдопотенциала и способом расчета диэлектрической функции или отклика системы на внешнее электрическое поле, приводят к необходимости обоснования выбора значения поправки Хаббарда U .

Информация о структуре золота, магния и их сплавов бралась из базы данных COD [26]. Волновые функции в подходе QE разлагались по базису плоских волн. Размер базиса определялся наибольшей кинетической энергией плоской волны, которая была выбрана равной 545 eV по результатам тестов на сходимость полной энергии и энергии Ферми. Состояния остовных электронов учитывались посредством оптимизированных нормосохраняющих псевдопотенциалов (ONCV) [27]. Для улучшения сходимости процедуры самосогласования числа заполненных состояний описывались распределением, аналогичным распределению Ферми-Дирака, с шириной размытия $\sigma = 0.01$ eV.

Стабильность рассматриваемых соединений (энергетическая целесообразность образования материала со структурой сплава по сравнению с реализацией простых фаз образующих его компонентов) оценивалась по энергиям образования E_f , приходящихся на один атом, определяемых согласно

$$E_f = (E^{\text{alloy}} - N_A\mu_A - N_B\mu_B)/(N_A + N_B),$$

где E^{alloy} — энергия ячейки, содержащей N_A и N_B атомов типов А и В соответственно. Энергия образования для стабильных соединений должна быть отрицательной. Химические потенциалы μ_A оценивались как полная энергия, приходящаяся на один атом $\mu_A = E_A^{\text{crys}}/N$ кристалла в стандартной фазе атомов А (гранцентрированный кубический (ГЦК) кристалл Au и гексагональный плотноупакованный (ГПУ) — для Mg).

Самосогласованные расчеты электронной структуры примитивной ячейки золота (параметр ячейки $a = 4.07$ Å) проводились на сетке k -точек $15 \times 15 \times 15$. Для определения электронной структуры чистого магния, а также сплавов AuMg расчеты проводились на сетке k -точек с плотностью, аналогичной плотности точек в расчетах для чистого золота, что в случае ГПУ магния соответствует сетке $23 \times 23 \times 12$.

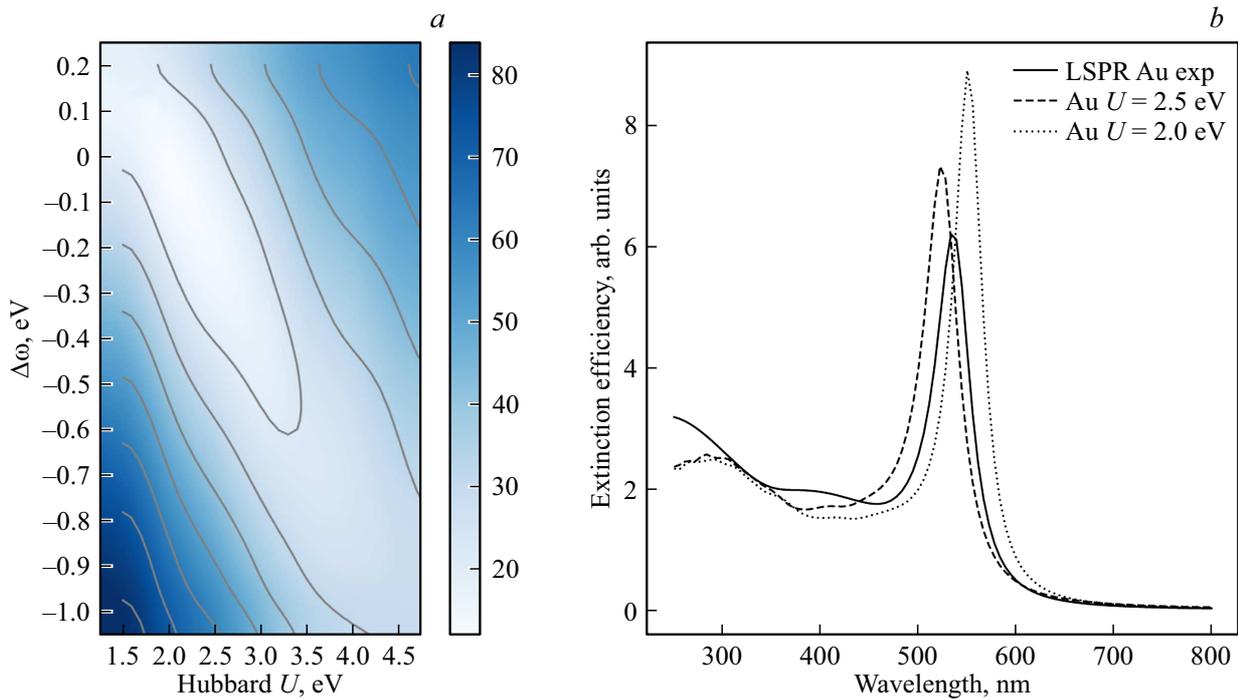


Рис. 1. (a) Зависимость невязки χ^2 от параметра Хаббарда U и сдвига $\Delta\omega$. (b) Сравнение спектров оптической экстинкции золотых наночастиц диаметром 30 nm в стеклянной матрице, рассчитанных с использованием различных диэлектрических функций: сплошная линия — расчет с экспериментальной функцией Рюкса и др. [31], штрихи и точки — расчеты с использованием функций с параметрами $U = 2.5$ и 2.0 eV соответственно.

Расчеты диэлектрических функций (ϵ) осуществлялись в приближении случайных фаз (RPA), как это реализовано в программе `epsilon.x`, входящей в пакет QE [23]. Энергии и волновые функции состояний, необходимые для расчета диэлектрических функций, оценивались несамосогласованным способом на основании самосогласованной плотности занятых состояний. Для этого использовались более плотные сетки k -точек с примерно одинаковой плотностью для всех материалов. В частности, для чистого золота использовалась сетка $27 \times 27 \times 27$. Число незанятых состояний выбиралось так, чтобы имелось не менее четырех незанятых состояний на один атом золота и не менее трех незанятых состояний на атом магния. Расчет диэлектрической функции чистого магния осуществлялся с применением приближения локальной плотности LDA (без поправки Хаббарда U), что обусловлено отсутствием занятых d -состояний.

Комплексный показатель преломления $n_c = n + ik$ рассчитывался на основании диэлектрической функций как

$$n = \sqrt{(|\epsilon| + \epsilon_1)/2}, \quad k = \sqrt{(|\epsilon| - \epsilon_1)/2}.$$

Моделирование спектров оптической экстинкции для сферических наночастиц и составных наночастиц с архитектурой ядро-оболочка (ядро@оболочка) выполнялось методом многосферных Т-матриц [28] с использованием Python-интерфейса MSTM-Studio [29]. Размер наноча-

стиц в моделях был выбран 30 nm, что соответствует размерам наиболее крупных наночастиц, внедренных в стекло в результате эксперимента по лазерному плавлению золотой пленки [19]. Показатель преломления матрицы был выбран равным 1.5, что соответствует оптическим стеклам.

3. Обсуждение и результаты

3.1. Выбор параметра U поправки Хаббарда

Несмотря на то, что в предыдущей работе был выбран параметр поправки Хаббарда для чистого золота, полученные значения не могут напрямую использоваться в программе QE [30]. Поиск параметра U методом линейного отклика [24] требует значительных вычислительных ресурсов и может не приводить к наилучшему описанию экспериментальных спектров.

В настоящей работе выбор параметра U осуществлялся в результате сопоставления мнимых частей экспериментальных ϵ_2^{exp} и теоретических $\epsilon_2^{\text{theor}}$ диэлектрических функций. Близость функций определялась значением невязки χ^2 определенной как

$$\chi^2 = \left(\epsilon_2^{\text{exp}}(\omega) - \epsilon_2^{\text{theor}}(\omega + \Delta\omega, U) \right)^2,$$

где $\Delta\omega$ — дополнительный сдвиг диэлектрической функции по шкале частот ω . При этом значение невязки

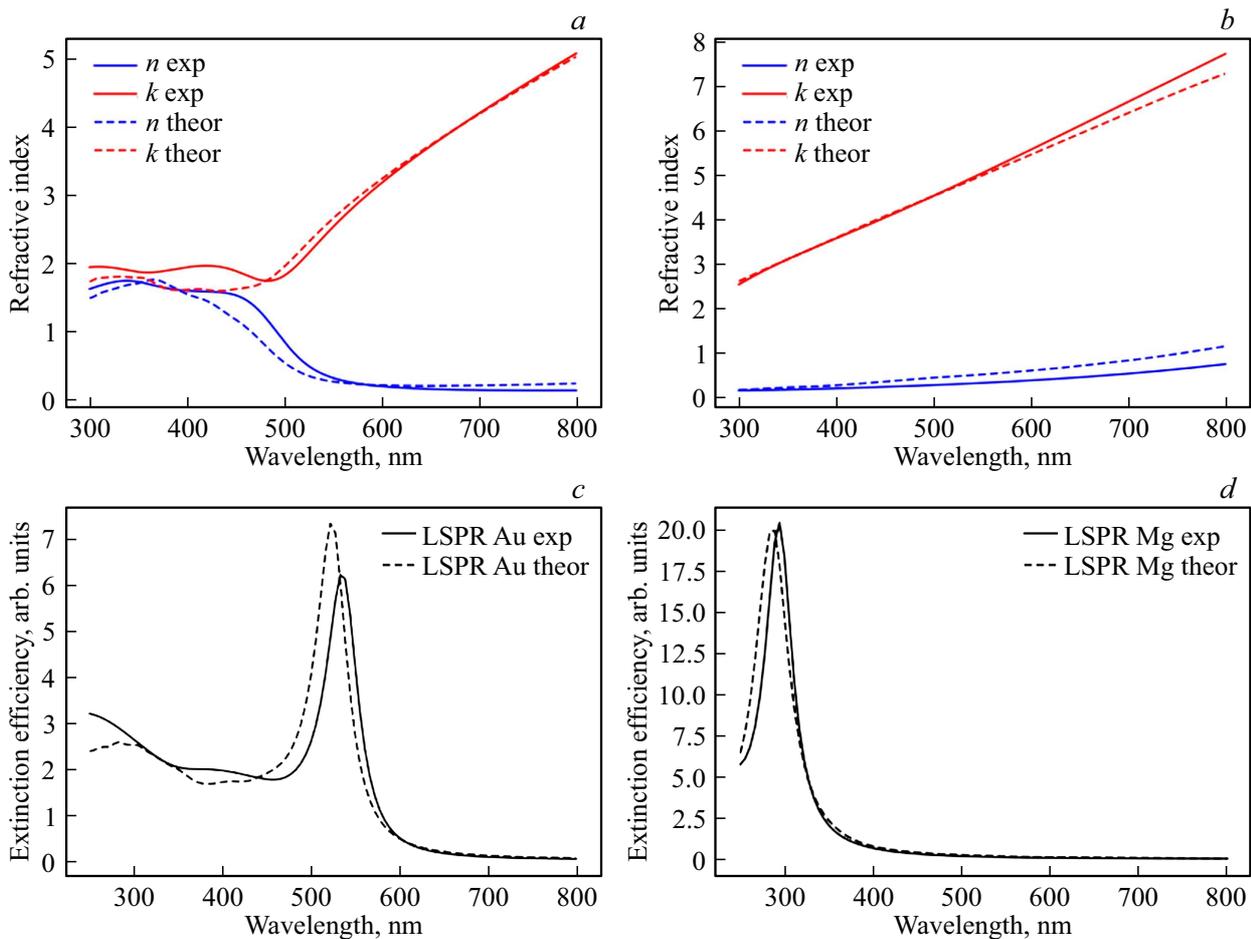


Рис. 2. Сравнение рассчитанных комплексных показателей преломления (a) золота и (b) магния (штриховые линии) с экспериментальными данными (сплошные линии), полученными (a) Рюксом [31] и (b) Хэдджманном [32]. На нижней панели представлены результаты моделирования спектров оптической экстинкции сферических наночастиц золота (c) и магния (d) диаметром 30 nm в диэлектрической матрице с $n = 1.5$, рассчитанных с применением представленных на (a), (b) комплексных показателей преломления.

при $\Delta\omega = 0$ указывает на непосредственную близость сопоставляемых функций, в то время как при ненулевом сдвиге $\Delta\omega$ оценивается схожесть диэлектрических функций „по форме“, нивелируя сдвиг между ними, связанный с несовершенством обменно-корреляционного функционала. В качестве экспериментальных данных использовались результаты [30] для чистого золота. На рис. 1, a показана рассчитанная зависимость невязки от параметра Хаббарда U и дополнительного сдвига $\Delta\omega$. Как видно из рис. 1, a, минимальное значение невязки достигается при $U = 2.0 - 2.5$ eV. Рассмотрение спектров экстинкции наночастиц (для примера, на рис. 1, b показаны спектры наночастицы золота диаметром 30 nm в стекле) показывает преимущество диэлектрических функций, рассчитанных с величиной $U = 2.5$ eV без дополнительного сдвига $\Delta\omega$. Полученная величина U используется в дальнейшем для атомов золота во всех исследуемых материалах.

3.2. Результаты моделирования для простых металлов

Прежде чем переходить к рассмотрению сплавов, убедимся в применимости подхода DFT+U, реализованного в программе QE, для описания диэлектрических функций простых металлов. На рис. 2, a, b сравниваются рассчитанные комплексные показатели преломления для чистого золота и чистого магния с экспериментальными данными, полученными Рюксом и др. [31] для золота и Хэдджманном [32] для магния. Как можно видеть, достигнуто качественное согласие между теоретическими и экспериментальными функциями, которое в случае золота было недостижимо в рамках стандартного подхода DFT. Отметим, что имеющиеся отклонения между экспериментальными и теоретическими функциями не приводят, однако, к существенным расхождениям между теоретическим и экспериментальным спектрами плазмонного резонанса. Для примера на рис. 2, c, d показаны рассчитанные спектры экстинкции для наночастиц

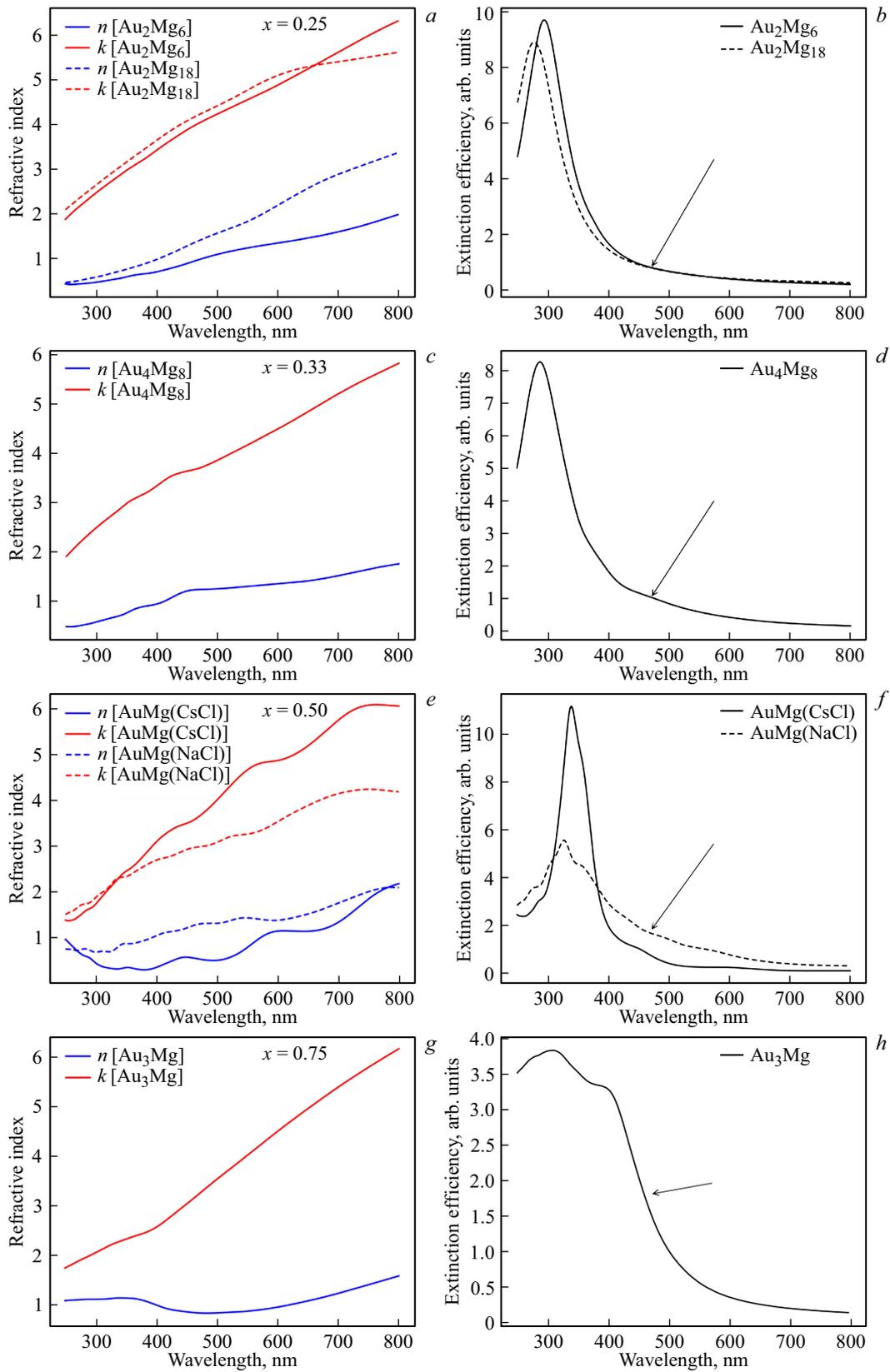


Рис. 3. Сравнение рассчитанных комплексных показателей преломления сплавов Au_xMg_{1-x} при различных концентрациях золота $x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.75$ (a, c, e, g). На панелях b, d, f и h представлены результаты расчетов спектров оптической экстинкции наночастиц с диаметром 30 nm, в диэлектрической матрице с $n = 1.5$, имеющих составы соответствующих сплавов Au_xMg_{1-x} . Стрелками указаны наплывы, связанные с вкладом золота.

диаметром 30 nm. Видно, что погрешность определения положения максимума ЛППР составляет $\sim 2\%$ как для золота, так и для магния, а ошибки оценки максимума экстинкции составляют $\sim 18\%$ и $\sim 2\%$ для золота и магния соответственно.

3.3. Результаты моделирования для сплавов

Информация об атомном строении рассматриваемых сплавов $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ с различным содержанием золота $x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.75$ взята из кристаллографической базы данных COD [26] без оптимизации параметров решетки с целью большей близости к экспериментальным данным. В качестве первого шага была выбрана гипотетическая структура AuMg с решеткой типа NaCl, для которой выполнялась оптимизация параметра ячейки. Для всех атомов золота вводилась одинаковая поправка Хаббарда $U = 2.5$ eV. В таблице представлены полученные энергии образования сплавов. Все энергии отрицательны, что указывает на стабильность сплавов и адекватность выполненных расчетов. При этом энергия образования для сплава AuMg (структура CsCl) оказалась наименьшей среди рассматриваемых составов, что указывает на тенденцию к формированию этого сплава при наличии золота и магния в необходимых пропорциях. Гипотетический сплав со структурой типа NaCl хотя и демонстрирует отрицательную энергию формирования, она на 0.029 eV/атом выше, чем для сплава со структурой типа CsCl. Отметим, что среди всех сплавов наибольший интерес для разработки широкополосных поглотителей света должны представлять сплавы с большим содержанием золота (более 50 at.%) [22].

На рис. 3, *a, c, e, g* представлены результаты расчетов комплексных показателей преломления объемных сплавов $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ при $x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.75$, а на рис. 3, *b, d, f, h* — соответствующие спектры экстинкции для наночастиц диаметром 30 nm в стекле, состоящих из сплавов, характеризующихся рассчитанными показателями преломления. Сравнение с рис. 2 показывает, что показатели преломления сплавов значительно ближе к таковым для магния, чем для золота, что находит свое отражение и в плазмонных свойствах наночастиц. В частности, плазмонный резонанс таких наночастиц расположен в УФ области и его положение слабо зависит от концентрации золота в частице, что свидетельствует о преобладании вклада магния. Интенсивности ЛППР наночастиц также слабо зависят от доли золота для всех изучаемых составов, кроме AuMg (со структурой типа NaCl), для которого наблюдается почти двукратное падение интенсивности. По мере увеличения концентрации золота появляется и растет наплыв в диапазоне длин волн 400–500 nm (вклад от золота), отмеченный стрелками на рис. 3, *b, d, f, h*. Видно, что коэффициент преломления сплава Au_3Mg (рис. 3, *g*) демонстрирует более выраженные черты, характерные для золота (300–400 nm). Как и в случае сплава AuMg (типа NaCl), интенсивность ЛППР для наночастиц состава

Au_3Mg претерпевает практически двукратное падение по сравнению с составами, содержащими меньшую концентрацию атомов золота. Вместе с этим, однако, наблюдается существенное уширение полосы ЛППР с 300–400 nm для AuMg (типа CsCl) до $\sim 200 - 450$ nm. Такое уширение полосы является результатом увеличения выраженности наплыва, обусловленного вкладом золота.

Полученные результаты подтверждают выдвинутое в работе [22] предположение о том, что использование наночастиц $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ среднего размера (≤ 60 nm) с содержанием золота менее 50 at.% не позволит добиться поглощения в широком диапазоне длин волн, тогда как использование наночастиц $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ с содержанием золота более 50 at.% является перспективным подходом для получения широкополосных поглотителей света.

3.4. Применимость правила Вегарда для определения положения ЛППР

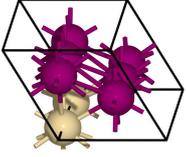
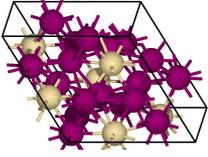
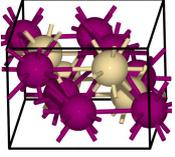
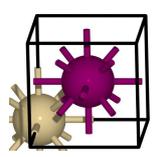
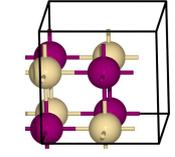
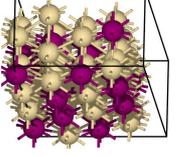
В работе [21] рассмотрена применимость правила Вегарда для определения положения ЛППР золото-серебряных наночастиц. Как и ожидалось, положение резонанса для наночастиц с составом из неупорядоченных сплавов AuAg достаточно хорошо подчиняется этому линейному закону. Рассмотрим случай упорядоченных сплавов золота и магния. На рис. 4 показана зависимость положения пика плазмонного резонанса в сплавах $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ при различных концентрациях золота. Как можно видеть, положения ЛППР, предсказываемые для сплавов, оказываются сильно заниженными относительно линейного поведения, предсказываемого правилом Вегарда, что отличается от результатов, полученных для наночастиц из сплавов AuAg и наночастиц состава AuAg с архитектурой ядро-оболочка [21]. При этом увеличение концентрации золота вплоть до 33% практически не влияет на положение полосы ЛППР (отклонение $< 5\%$), что указывает на невозможность управления положением резонанса в подобных наночастицах путем изменения их состава.

3.5. Описание экспериментального спектра экстинкции образца AuMg/стекло

Рассчитанные оптические свойства сплавов AuMg позволяют получить информацию о строении реальных материалов. В качестве примера рассмотрим спектр экстинкции образца, полученного в результате облучения наносекундным лазером (100 импульсов со средним потоком 100 mJ/cm² каждый) тонкой пленки на поверхности стекла, содержащей золото и магний. Наличие таких компонентов в исходной пленке позволило ожидать, что образующиеся под воздействием облучения наночастицы также должны содержать эти металлы [19].

Поскольку магний способен полностью испариться или окислиться, потеряв таким образом плазмонные

Энергии формирования рассматриваемых сплавов и иллюстрации соответствующих структур

Иллюстрация структуры						
Сплав	Au ₂ Mg ₆	Au ₆ Mg ₁₈	Au ₄ Mg ₈	AuMg(типа CsCl)	AuMg(типа NaCl)	Au ₃ Mg
COD ID	1510237	1510235	1510233	9008804	—	1510506
Симметрия	<i>P63/mmc</i>	<i>P - 3c1</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pm3m</i>	<i>Fm - 3m</i>	<i>Cmcm</i>
Au:Mg	1:3	1:3	1:2	1:1	1:1	3:1
E_f , eV/Atom	-0.009	-0.029	-0.035	-0.045	-0.016	-0.030

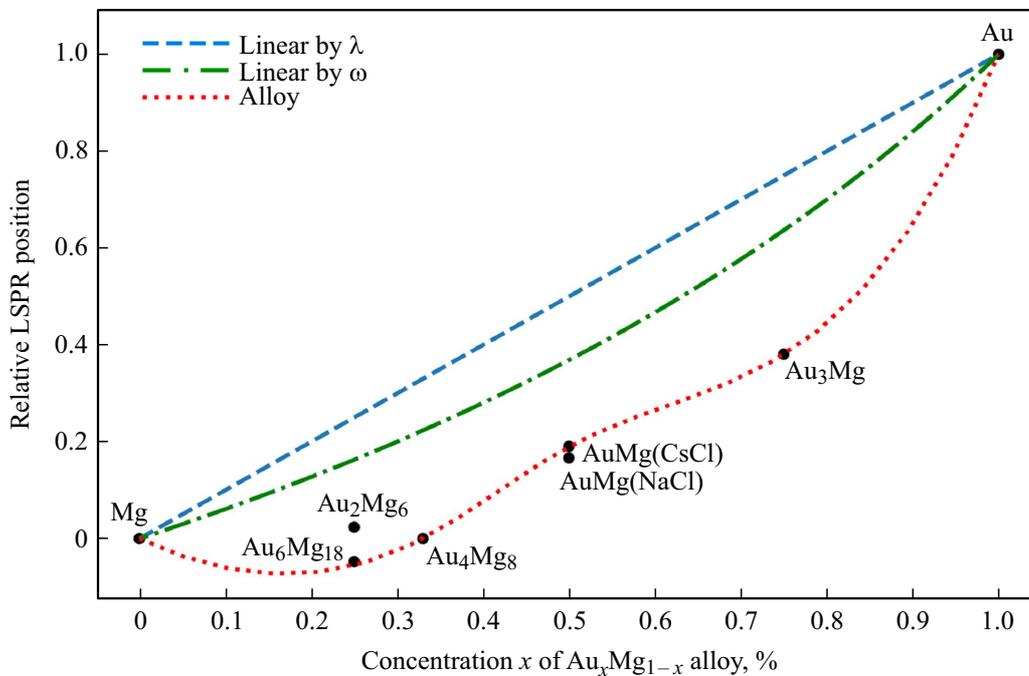


Рис. 4. Зависимость относительного положения плазмонного резонанса от концентрации золота в сплаве Au_xMg_{1-x} для наночастиц диаметром 50 nm в диэлектрической матрице с $n = 1.5$ (точки). Правило Вегарда иллюстрируется двумя кривыми — штриховая линия соответствует линейной зависимости положения ЛППР в пространстве длин волн от концентрации, а штрихпунктирная линия — линейная зависимость в пространстве частот от концентрации, пунктирная линия — интерполяционная кривая, проведенная через точки для сплавов с наименьшей энергией образования.

свойства, в качестве первого этапа была сделана попытка описать спектр экстинкции получившегося композитного материала, используя вклады только от золотых наночастиц. На рис. 5, а показан результат такого описания экспериментального спектра экстинкции при учете вклада от наночастиц золота с размерами, распределенными по логнормальному закону [33]. Параметры распределения и постоянный фоновый вклад варьировались для достижения наилучшего описания экспериментальной кривой. Как можно видеть, использованное

предположение о наличии в образце только золотых наночастиц привело к заметным расхождениям между теоретическими и экспериментальными кривыми. Еще одним негативным результатом сделанного предположения стало нереалистичное распределение наночастиц золота по размерам (вставка на рис. 5, а), с помощью которого не удалось получить хотя бы приемлемое описание эксперимента. Представленное на рис. 5 сопоставление спектров экстинкции позволило заключить, что для описания экспериментальных данных недостаточно

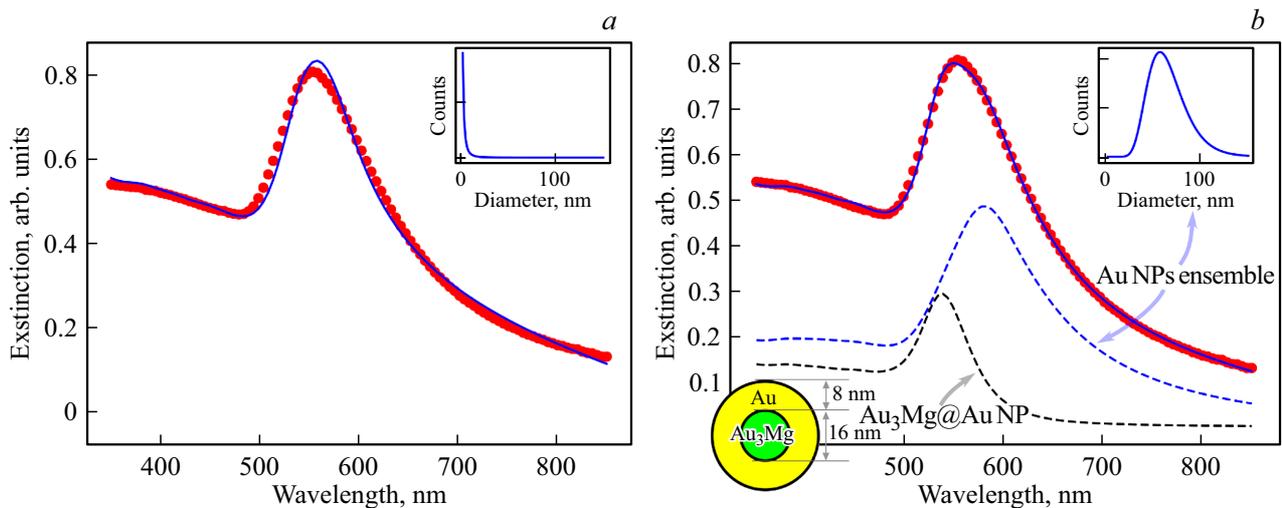


Рис. 5. Результаты подгонки к экспериментальному спектру экстинкции образца AuMg/стекло (красные точки) моделями наночастиц различного состава и размера: (а) монометаллические наночастицы золота с размерами, распределенными согласно вставке; (б) наночастицы золота вместе с наночастицами со структурой $\text{Au}_3\text{Mg}@\text{Au}$ (с ядром Au_3Mg и оболочкой Au) с размерами, распределенными согласно вставке.

учета вкладов только наночастиц чистого золота и их ансамблей в стекле.

Для улучшения описания экспериментального спектра экстинкции изучаемого нанокompозита AuMg/стекло к рассмотренному выше основному вкладу от ансамбля золотых наночастиц добавлялись вклады от монодисперсных наночастиц, таких как магниевые частицы, частицы AuMg с архитектурой сплава или ядро-оболочка. Весовая доля и параметры монодисперсных наночастиц (размер частицы, размер ядра для составных частиц) варьировались совместно с параметрами ансамбля золотых наночастиц. Наилучшее согласие с экспериментом, представленное на рис. 5, б, было достигнуто при суммировании вклада от ансамбля золотых наночастиц и вклада от частиц со структурой типа ядро@оболочка с оболочкой из золота и ядром из сплава Au_3Mg . В результате подгонки к экспериментальному спектру оценены размеры составных наночастиц (радиусы ядра и оболочки — 8 и 16 nm соответственно) и получено реалистичное распределение по размерам „фоновых“ наночастиц золота, средний диаметр которых составил ~ 60 nm.

4. Заключение

Применение теории функционала плотности с поправкой Хаббарда (DFT+U) к золоту, магнию, ряду их сплавов и к наночастицам состава AuMg позволило установить следующее.

Использование параметра Хаббарда $U = 2.5$ eV для атомов золота в подходе LDA+U позволяет описать спектры экстинкции золотых наночастиц. При этом длина волны локализованного плазмонного резонанса

определяется с погрешностью ~ 10 nm, а интенсивность с погрешностью $\sim 18\%$.

Рассчитанные значения энергий формирования указывают на энергетическое преимущество сплава AuMg со структурой CsCl по сравнению с другими. Спектры экстинкции наночастиц сплавов $\text{Au}_x\text{Mg}_{1-x}$ при концентрациях золота $x < 50\%$ близки к спектрам наночастиц чистого магния.

Для разработки широкополосных поглотителей света наиболее перспективен сплав Au_3Mg (структура *Cmcm*).

С помощью рассчитанных показателей преломления определены особенности строения материала, полученного в результате плавления лазерным излучением пленки, содержащей золото и магний на поверхности стекла. Подгонка к экспериментальному спектру экстинкции показала, что в полученном композитном материале, помимо ансамбля золотых наночастиц, присутствуют составные наночастицы с ядром из сплава Au_3Mg и оболочкой из золота.

Благодарности

Авторы выражают благодарность доктору Юргену Илеману (Институт нанофотоники в Гёттингене, Германия) за подготовку образцов и получение спектров.

Финансирование работы

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 22-12-00106, <https://rscf.ru/project/22-12-00106/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragó, M.A. Iatí. *J. Phys. Cond. Matt.*, **29**, 203002 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa60f3
- [2] E.S. Babich, E.S. Gangrskaja, I.V. Reduto, J. Béal, A.V. Redkov, T. Maurer, A.A. Lipovskii. *Curr. Appl. Phys.*, **19**, 1088–1095 (2019). DOI: 10.1016/j.cap.2019.07.003
- [3] L. Tong, T. Zhua, Z. Liu. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1296–1304 (2011). DOI: 10.1039/c001054p
- [4] J.U. Kim, S. Lee, S.J. Kang, T. Kim. *Nanoscale*, **10**, 21555–21574 (2018). DOI: 10.1039/C8NR06024J
- [5] J.R. Mejía-Salazar, O.N. Oliveira. *Chem. Rev.*, **118**,
- [6] G. Baffou, R. Quidant. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3898 (2014). DOI: 10.1039/c3cs60364d
- [7] M.I. Stockman, K. Kneipp, S.I. Bozhevolnyi, S. Saha, A. Dutta, J. Ndukaife, N. Kinsey, H. Reddy, U. Guler, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, B. Gholipour, H.N.S. Krishnamoorthy, K.F. MacDonald, C. Soci, N.I. Zheludev, V. Savinov, R. Singh, P. Groß, C. Lienau, M. Vadai, M.L. Solomon, D.R. Barton, M. Lawrence, J.A. Dionne, S.V. Boriskina, R. Esteban, J. Aizpurua, X. Zhang, S. Yang, D. Wang, W. Wang, T.W. Odom, N. Accanto, P.M. de Roque, I.M. Hancu, L. Piatkowski, N.F. van Hulst, M.F. Kling. *J. Opt.*, **20**, 043001 (2018). DOI: 10.1088/2040-8986/aaa114
- [8] E.S. Sazali, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, M.S. Rohani, A. Awang. *J. Alloys Compd.*, **607**, 85–90 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.175
- [9] M.A. Garcia. *J. Phys. D.*, **44**, 283001 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/28/283001
- [10] O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, M.Y. Losytskyy, A.V. Kotko, A.O. Pinchuk. *Phys. Rev. B*, **79**, 235438 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235438
- [11] G.H. Chan, J. Zhao, E.M. Hicks, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne. *Nano Lett.*, **7**, 1947–1952 (2007). DOI: 10.1021/nl070648a
- [12] Y. Gutiérrez, D. Ortiz, J.M. Sanz, J.M. Saiz, F. Gonzalez, H.O. Everitt, F. Moreno. *Opt. Express*, **24**, 20621 (2016). DOI: 10.1364/OE.24.020621
- [13] Y. Gutiérrez, M. Losurdo, P. García-Fernández, M. Sainz de la Maza, F. González, A.S. Brown, H.O. Everitt, J. Junquera, F. Moreno. *Opt. Mater. Express*, **9**, 4050 (2019). DOI: 10.1364/OME.9.004050
- [14] J.S. Biggins, S. Yazdi, E. Ringe. *Nano Lett.*, **18**, 3752–3758 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00955
- [15] М.Ю. Гуткин, А.Л. Колесникова, С.А. Красницкий, А.Е. Романов. *ФТТ*, **56**, 723–730 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414040106 [M.Y. Gutkin, A.L. Kolesnikova, S.A. Krasnitsky, A.E. Romanov. *Phys. Solid State*, **56**, 723–730 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414040106]
- [16] A.A. Antipov, S.M. Arakelian, S.V. Kutrovskaya, A.O. Kucherik, T.A. Vartanian. *Opt. Spectrosc.*, **116**, 324–327 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14020039
- [17] C. Gong, M.S. Leite. *ACS Photonics*, **3**, 507–513 (2016). DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00586
- [18] M.-H. Chiu, J.-H. Li, T. Nagao. *Micromachines*, **10**, 73 (2019). DOI: 10.3390/mi10010073
- [19] M. Heinz, V. V. Sraibionyan, L.A. Avakyan, A.L. Bugaev, A.V. Skidanenko, S.Y. Kaptelinin, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev. *J. Alloys Compd.*, **767**, 1253–1263 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.183
- [20] Z. Nemati, J. Alonso, H. Khurshid, M.H. Phan, H. Srikanth. *RSC Adv.*, **6**, 38697–38702 (2016). DOI: 10.1039/C6RA05064F
- [21] А.В. Скиданенко, Л.А. Авакян, Е.А. Козинкина, Л.А. Бугаев. *ФТТ*, **60**, 2571–2578 (2018). DOI: 10.1134/S1063783419010256 [A.V. Skidanenko, L.A. Avakyan, E.A. Kozinkina, L.A. Bugaev. *Phys. Solid State*, **60**, 2571–2578 (2018). DOI: 10.1134/S1063783419010256].
- [22] L. Avakyan, V. Durimanov, D. Nemesh, V. Sraibionyan, J. Ihlemann, L. Bugaev. *Opt. Mater. (Amst.)*, **109**, 110264 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110264
- [23] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Cond. Matt.*, **21**, 395502 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [24] I. Timrov, N. Marzari, M. Cococcioni. *Phys. Rev. B*, **98**, 085127 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.085127
- [25] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen, J. Chen, M. Duřak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H.A. Hansen, H.H. Kristoffersen, M. Kuisma, A.H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P.G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N.A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G.A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G.K.H. Madsen, R.M. Nieminen, J.K. Nørskov, M. Puska, T.T. Rantala, J. Schiøtz, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen. *J. Phys. Cond. Matt.*, **22**, 253202 (2010). DOI: 10.1088/0953-8984/22/25/253202
- [26] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N.R. Serebryanaya, P. Moeck, R.T. Downs, A. Le Bail. *Nucleic Acids Res.*, **40**, D420–D427 (2012). DOI: 10.1093/nar/gkr900
- [27] D.R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **88**, 085117 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085117
- [28] D.W. Mackowski, M.I. Mishchenko. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **112**, 2182–2192 (2011). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.019
- [29] L.A. Avakyan, M. Heinz, A. V. Skidanenko, K.A. Yablunovskii, J. Ihlemann, J. Meinertz, C. Patzig, M. Dubiel, L.A. Bugaev. *J. Phys. Cond. Matt.*, **30**, 045901 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aa9fcc
- [30] S.A. Tolba, K.M. Gameel, B.A. Ali, H.A. Almossalami, N.K. Allam. *The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications*, in: *Density Funct. Calc. — Recent Progresses Theory Appl.*, InTech, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.72020
- [31] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Muñoz, E. Mazur, M. Meunier. *Adv. Opt. Mater.*, **2**, 176–182 (2014). DOI: 10.1002/adom.201300457
- [32] H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz. *JOSA*, **65**, 742 (1975). DOI: 10.1364/JOSA.65.000742
- [33] L. Gamez-Mendoza, M.W. Terban, S.J.L. Billinge, M. Martinez-Inesta. *J. Appl. Crystallogr.*, **50**, 741–748 (2017). DOI: 10.1107/S1600576717003715