

01,08,16

Размерозависимые оптические свойства массивов наночастиц алюминия, сформированных вакуум-термическим нанесением

© О.П. Горелков, Л.С. Волкова, Т.С. Гришин, А.О. Козлов, А.Ю. Трифонов, А.В. Павликов, И.В. Лавров, С.В. Дубков, А.В. Аникин, Д.Г. Громов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский университет „Московский институт электронной техники“,
Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: oleg.gorelkov@gmail.com

Поступила в Редакцию 15 августа 2025 г.

В окончательной редакции 15 августа 2025 г.

Принята к публикации 28 августа 2025 г.

С использованием методов РЭМ, ПЭМ и эллипсометрии исследованы процессы формирования массивов наночастиц алюминия (Al-НЧ) методом вакуум-термического испарения и конденсации при температуре подложки 150 °C. Показано, что частицы в массиве имеют приплюснутую форму, а их средний размер в массиве линейно зависит от количества осаждаемого алюминия. Получены экспериментальные спектральные зависимости показателя преломления, коэффициентов экстинкции и пропускания массивов Al, покрытых слоем SiO₂. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами моделирования композиционного материала Al-НЧ/SiO₂ с использованием приближения Максвелла–Гарнетта и его обобщения. Показано, что важным фактором, определяющим спектральные оптические характеристики композиционного материала Al-НЧ/SiO₂, играет неоднородность формы наночастиц Al в массиве.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, алюминий, наночастицы, электронно-лучевое испарение, эллипсометрия, оптические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61612.231-25

1. Введение

Металлические наночастицы способствуют возникновению локализованных поверхностных плазмонных резонансов (ЛПР) за счет когерентных коллективных колебаний их поверхностных электронов проводимости [1]. При оптической стимуляции на резонансной частоте ЛПР генерирует высоколокализованное и интенсивное электромагнитное поле вблизи наночастицы [2].

Это явление обеспечивает значительное поглощение и рассеяние света наночастицами. Резонансные характеристики, включая частоту и ширину линии, зависят от состава материала, геометрической формы и показателя преломления окружающей среды [2]. В результате наночастицы демонстрируют исключительные нанооптические свойства, которые полезны для различных технологических применений. К ним относятся сверхчувствительное зондирование, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) [3–5], флуоресценция усиленная металлами и фотокатализ [1,2,6–10].

Явление ЛПР было широко изучено в наночастицах благородных металлов, в частности золота и серебра, которые долгое время служили основными материалами для исследований [1,11]. Их доминирование в этой области обусловлено сочетанием уникальных оптических, химических и физических свойств. Наночастицы золота и серебра демонстрируют сильные, четко выраженные пики ЛПР в спектре от видимого до ближнего инфракрасного (400–1000 nm) излучения. Этот диапазон

имеет решающее значение для многих фотонных и биологических применений [1,12,13], так как он совпадает с рабочими длинами волн обычных лазеров, оптических детекторов и микроскопических систем. Более того, золото обладает высокой химической инертностью, устойчиво к окислению и коррозии даже в условиях окружающей среды, что обеспечивает долгосрочную стабильность плазмонныхnanoструктур [14].

Хотя золото и серебро по-прежнему остаются основополагающими материалами в плазмонике, последние достижения подчеркнули потенциал алюминия благодаря его плазмонной активности в ультрафиолетовом спектре. Кроме того, алюминий является более распространенным, экономически выгодным материалом, совместимым с современными технологиями производства полупроводников [15]. Одним из ключевых преимуществ алюминия является его способность поддерживать сильные плазмонные резонансы на более коротких длинах волн (до 250 nm), где традиционные плазмонные металлы, такие как золото и серебро, менее эффективны [11,15]. Кроме того, наночастицы алюминия демонстрируют возможность варьирования положением ЛПР, которое зависит от размера частиц, их формы и степени окисления, что обеспечивает гибкость при проектировании плазмонных устройств [2]. Алюминий очень легко поддается окислению в атмосфере воздуха и образует на своей поверхности пленку из оксида толщиной примерно 2 nm [16]. Было показано, что при варьировании содержания оксида алюминия мож-

но добиться изменения плазмонных реакций [16]. Это делает данный материал пригодным для применения в сенсорике, катализе и фотонике.

Таким образом, все эти свойства в совокупности подчеркивают потенциал алюминия как устойчивого и адаптируемого материала для разработки плазмонных систем следующего поколения для таких областей как биомедицинская диагностика [12], интегральные фотонные схемы [17], нелинейная оптика, лазеры, фотолюминесценция, датчики на алюминиевой металлической пленке [15].

Еще одно перспективное применение плазмонных наноструктур — это плазмонная литография. В ряде статей было отмечено, что данный метод получения изображений на пленке фоторезиста позволяет получать структуры с размерами менее 10 nm, к тому же он является более экономически выгодным по сравнению с другими типами литографических процессов [18,19]. В этой связи, алюминий также представляет интерес, как плазмонный материал. Было показано, что алюминиевые плазмонные наноструктуры позволили получить высоко контрастное изображение в фоторезисте с разрешением $\lambda/6$ [20].

В настоящее время изучено множество методов получения структур с ЛППР. Например, различные методы литографии: наносферная литография, наноимпринтная литография, голограммическая литография и литография прямой записи [21]. Данные методы позволяют получать на поверхности подложек достаточно точное расположение массивов с малым количеством дефектов, однако основным недостатком данных методов является их высокая стоимость и необходимость преодоления дифракционного предела для получения частиц малого размера. Также в литературе упоминаются коллоидные методы [22]. Они позволяют получать частицы малого размера, однако они маломасштабные, требуют использования стабилизирующих веществ, а также существует сложность очистки итогового продукта от веществ, используемых в ходе процесса получения.

Наиболее экономически выгодными и технологически простыми методами получения массивов наночастиц являются различные методы химического и физического осаждения из паровой фазы, например, осаждение под косым углом [23], вакуумно-термическое напыление [24–26]. Они позволяют получать массивы, состоящие из частиц достаточно малого размера и высокой степени чистоты, благодаря вакуумированию в процессе получения.

В настоящей работе мы демонстрируем возможность управляемого получения массивов наночастиц алюминия методом вакуум-термического испарения и оптические свойства полученных массивов. Таким образом, целями данной статьи являются экспериментальная и теоретическая характеризация оптических свойств массивов наночастиц алюминия, полученных вакуумно-термическим методом осаждения, в зависимости от размеров и формы наночастиц.

2. Методы получения и исследования образцов

2.1. Формирование массивов наночастиц алюминия

При изготовлении образцов были использованы разные подложки: кварцевое стекло — для изучения оптических свойств, кремний со слоем термического оксида толщиной 300 nm — для исследований методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и аморфный углерод толщиной 20 nm — для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Массивы наночастиц Al формировались на указанных подложках методом электронно-лучевого испарения на установке Angstrom EvoVac-34 при остаточном давлении в камере не выше $4 \cdot 10^{-8}$ Torr. Подложки были нагреты до температуры 150 °C, после чего была проведена очистка поверхности подложек бомбардировкой ионами аргона при следующих режимах: давление рабочего газа — 1.0 mTorr; расход Ar — 4.8 cm³/min; время обработки — 30 s. Далее осуществлялся процесс осаждения алюминия со скоростью 0.3 Å/s. Для исследований были нанесены слои алюминия толщиной 1.5, 3.0 и 4.5 nm. Следует отметить, что при осаждении Al столь малых толщин тонкие пленки, как будет продемонстрировано, сразу представляют собой массив наночастиц, поэтому указанные толщины пленок являются виртуальными. На завершающем этапе в едином вакуумном цикле сформированный массив наночастиц Al покрывался слоем SiO₂ толщиной 7.5 nm также методом электронно-лучевого испарения (скорость нанесения составляла 1 Å/s) для предотвращения окисления наночастиц Al при хранении на воздухе.

2.2. Исследование морфологии поверхности массивов наночастиц алюминия

Для исследования морфологии поверхности, в частности, латеральных геометрических размеров наночастиц Al в массиве была использована растровая электронная микроскопия. Исследование образцов проводилось на двухлучевом электронно-ионном микроскопе Helios G4CX (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении HV = 5 kV, токе пучка $I_e = 86$ pA и рабочем расстоянии WD = 4 mm. Изображения во вторичных электронах были получены с помощью внутривилонного детектора в иммерсионном режиме.

С помощью фокусированного ионного пучка (ФИП), интегрированного в электронно-ионный микроскоп Helios G4CX, был подготовлен тонкий поперечный срез (ламель) образа с массивом наночастиц Al для последующего исследования геометрии поперечного среза наночастиц, в частности их высоты, методом просвечивающей электронной микроскопии. С целью защиты области интереса от непреднамеренного деструктивного воздействия ионного пучка был сформирован защитный

слой Pt с помощью системы инжекции газа (GIS), интегрированной в микроскоп. Сначала был нанесен слой платины толщиной ~ 150 nm в условиях индуцирования электронным пучком, после чего осаждение осуществлялось в условиях ионного пучка до достижения общей толщины около $1\text{--}2\mu\text{m}$.

Затем было проведено грубое локальное удаление материала при ускоряющем напряжении $HV = 30$ kV и токе ионного пучка $I_i = 2.5$ pA с целью формирования заготовки ламели. После формирования заготовки ламели было проведено предварительное ее утонение с использованием того же ускоряющего напряжения (30 kV), но с уменьшенным током ионного пучка (0.43 pA). Затем ламели извлекались с помощью наноманипулятора (EasyLift), аккуратно переносились на медную сетку для ПЭМ и фиксировались дополнительным осаждением Pt.

Окончательное утонение и очистка поверхности включали постепенное снижение ускоряющего напряжения с 10 до 2 kV с постепенным уменьшением тока пучка до десятков пикоампер. Этот щадящий, поэтапный подход к утонению позволил минимизировать ионно-индуцированные структурные повреждения и эффекты аморфизации, в частности, удалить поверхностный аморфизированный слой, сформированный на ранних этапах подготовки, и достичь оптимальной электронной прозрачности пластины (толщиной менее 100 nm). Контроль качества на всех этапах подготовки включал высокоразрешающую электронную визуализацию с использованием детекторов вторичных (SE) и обратно рассеянных (BSE) электронов для обеспечения структурной целостности и точных размеров готовой пластины.

2.3. Исследование кристаллической структуры наночастиц алюминия в массиве

Кристаллическую структуру наночастиц Al в массиве и их поперечный срез исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G² 20 S-Twin (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенного системой рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) фирмы EDAX. Для определения химического состава поверхности и валентных состояний наночастиц Al использовался фотоэлектронный спектрометр PHI 5000 VersaProbe II с монохроматизированным источником возбуждения излучением AlK_α ($h\nu = 1486.6$ eV, мощность 50 W, диаметр 200 μm).

Исследованию методом ПЭМ были подвергнуты образцы с массивом наночастиц Al на аморфном углероде и тонкий поперечный срез, подготовленный, как отмечалось выше, посредством ФИП. Слой аморфного углерода толщиной 20 nm сначала формировался на кристалле соли NaCl магнетронным распылением. Для ПЭМ-исследований тонкий слой аморфного углерода с уже сформированным на нем массивом наночастиц Al отделялся от кристалла NaCl погружением в деионизованную воду и растворением последнего, после чего перемещался на медную сетку для ПЭМ.

2.4. Изучение оптических свойств массивов наночастиц алюминия

Спектроскопический эллипсометр SER 850 DUV с диапазоном измерения от 190 до 3500 nm использовался для определения спектральных зависимостей оптических характеристик материала. Эллипсометр позволяет исследовать тонкие прозрачные пленки и слои и получать зависимости относительной разности фаз Δ для *s*- и *p*-поляризаций падающего и отраженного луча, а также величину ψ , характеризующую отношение амплитуд этих поляризаций. Имея спектральные зависимости Δ и ψ можно определить толщины исследуемых слоев и спектральные зависимости показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (k).

Спектрофотометр Agilent Cary 5000 был использован для измерения спектров пропускания в широком спектральном диапазоне от 180 nm до 3.3 μm за счет наличия дополнительного PbSmart детектора. Спектрофотометр характеризуется расширенным фотометрическим диапазоном и позволяет измерять оптическую плотность более 8 во всем спектральном диапазоне от УФ до ИК. Дополнительная приставка с интегрирующей сферой позволяет измерять спектры отражения и рассеяния в спектральном диапазоне 180 nm – 1.8 μm .

3. Результаты и обсуждение

Исследования были выполнены на трех образцах наночастиц алюминия. Характеристики образцов приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности исследованных образцов при одинаковом увеличении. Как можно видеть, во всех случаях на поверхности видны массивы наночастиц с тем отличием, что при нанесении слоя с виртуальной толщиной 1.5 nm массив состоит из большого количества мелких наночастиц, а при нанесении более толстого слоя с виртуальной толщиной 4.5 nm массив состоит из меньшего количества наночастиц заметно более крупного размера. По полученным изображениям было определено распределение частиц по размерам. Средний размер частиц образца #1 составил 11.5 ± 1.7 nm, образца #2 — 20.7 ± 7.0 nm, образца #3 — 36.2 ± 11.9 nm.

На основании полученных данных были построены зависимости среднего размера частиц (рис. 2, *a*) и числа частиц (рис. 2, *b*) на единице площади от виртуальной толщины пленки. Аппроксимация экспериментальных значений среднего размера наночастиц Al к линейной функции методом наименьших квадратов дает коэффициент корреляции 0.989 (рис. 2, *a*), что указывает на линейный характер зависимости среднего размера наночастиц от виртуальной толщины пленки, т. е., фактически, от количества конденсированного алюминия. В то же время, значения числа частиц Al в зависимости от виртуальной толщины пленки хорошо (с коэффициентом

Таблица 1. Сведения об исследованных образцах

Условный номер образца	Описание	Количественное соотношение в виде виртуальной толщины	Температура подложки при осаждении
#1	Наночастицы Al, покрытые SiO ₂	Al 1.5 nm/SiO ₂ 7.5 nm	+150 °C
#2	Наночастицы Al, покрытые SiO ₂	Al 3.0 nm/SiO ₂ 7.5 nm	+150 °C
#3	Наночастицы Al, покрытые SiO ₂	Al 4.5 nm/SiO ₂ 7.5 nm	+150 °C

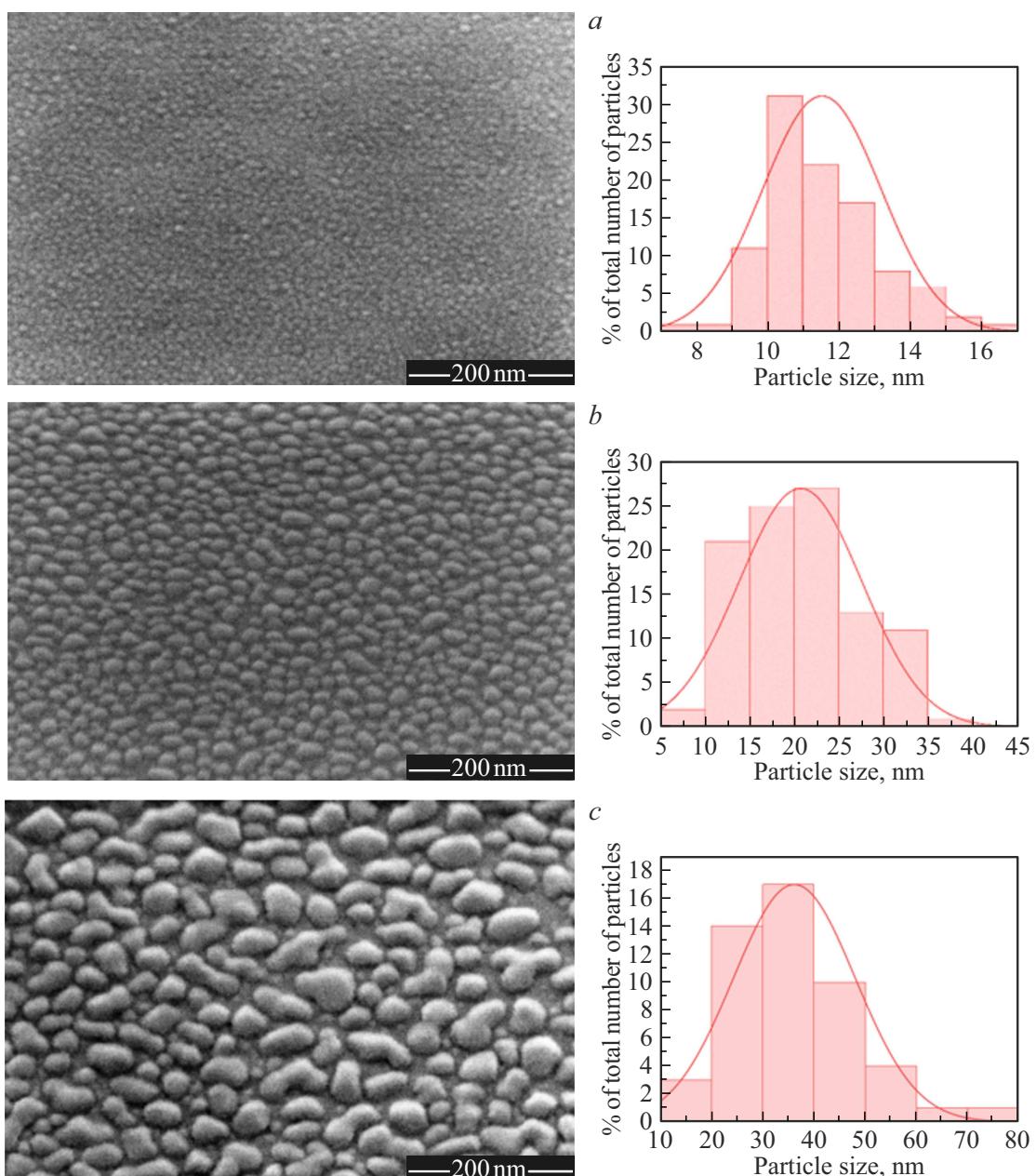


Рис. 1. РЭМ-изображения при увеличении $\times 600k$ (слева) и гистограммы распределение частиц по размерам (справа)nanoструктур алюминия: *a* — образец # 1; *b* — образец # 2; *c* — образец # 3.

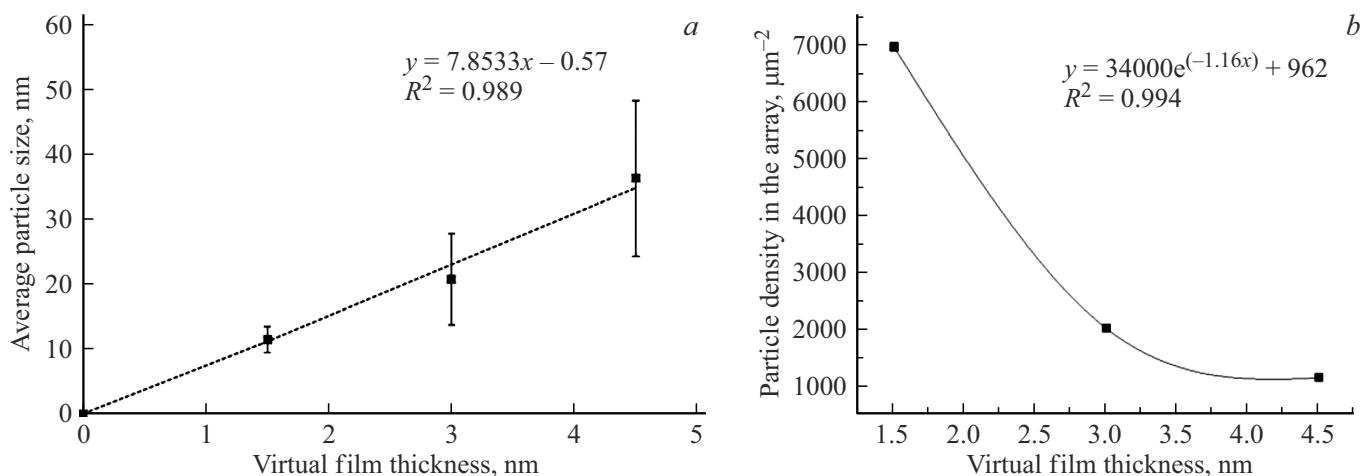


Рис. 2. Зависимости среднего размера частиц алюминия (a) и количества частиц алюминия на единице площади массива (b) от виртуальной толщины пленки.

корреляции 0.998) аппроксимируются к экспоненциальному функции (см. рис. 2, b). Полученные закономерности изменения размера наночастиц и числа частиц алюминия в массиве подобны тем, что наблюдались ранее для других материалов, таких как серебро и золото [24,25]. Очевидно, что вид этих закономерностей носит общий характер вне зависимости от материала и является ключом к управлению параметрами формируемых массивов наночастиц при использовании метода вакуумтермического испарения.

На рис. 3 продемонстрированы результаты исследований образцов #2 и #3 методом ПЭМ. Получить контрастные ПЭМ-изображения массива наночастиц Al образца #1 не удалось. Поэтому невозможно было определить их границы и, соответственно, размеры, что, очевидно, связано со слишком малой толщиной наночастиц в данном массиве и, при этом, малой массой атомов Al. Даже для образцов #2 и #3, где вещества было в 2 и 3 раза больше, чем в образце #1, контраст изображений в обычном режиме ПЭМ был очень слабый, поэтому при получении изображений использовалась объективная апертура малого диаметра.

Анализ полученных изображений также позволил построить гистограммы распределения наночастиц Al по размерам (рис. 3) и определить средний размер частиц образца #2: 20.9 ± 4.9 nm и образца #3: 32.9 ± 8.1 nm. Хотя массивы наночастиц Al для ПЭМ были сформированы на поверхности аморфного углерода, можно видеть, что, тем не менее, средний размер наночастиц соответствующих образцов #2 и #3 определенный по РЭМ- и ПЭМ-изображениям прекрасно совпадает в пределах установленных погрешностей.

Для определения кристаллического состояния пленок для обоих образцов были получены дифракционные картины от выбранной области (Selected Area Diffraction

Pattern — SADP). Они приведены на рис. 4. Выбранная область представляла собой круг диаметром около 1 μm . Дифракционные картины от обоих образцов практически не отличаются и соответствуют поликристаллической структуре с ГЦК решеткой алюминия с параметром решетки $a = 0.405$ nm.

Кристаллографические плоскости в отдельных наночастицах можно наблюдать на изображениях, полученных при больших увеличениях в режиме электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). Для образца #2 такое изображение приведено на рис. 5. На нем можно видеть изображение одной наночастицы, ориентированной вдоль зонной оси [110]. На вставке также показан образ Фурье представленного изображения с проиндексированными рефлексами кристаллических плоскостей. Вся частица представляет собой единый монокристалл алюминия.

Также посредством ПЭМ был исследован изготовленный тонкий поперечный срез образца #2, что позволило установить боковые размеры наночастиц алюминия в массиве. Типичный вид поперечного сечения частицы алюминия представлен на рис. 6. Как можно видеть, высота наночастицы примерно в два раза меньше планарного размера. Таким образом, форма наночастиц алюминия далека от сферической. Статистический анализ изображений поперечного сечения различных наночастиц в массиве показал, что соотношение длины к высоте структур варьируется в интервале 1.9–2.5. При этом корреляция с планарным размером выявлена не была.

Оптические свойства полученных образцов с массивами наночастиц Al в комбинации с покрывающим их слоем SiO_2 были исследованы с помощью эллипсометрии. На рис. 7 представлены спектральные зависимости n и k исследуемых образцов массивов наночастиц алюминия, покрытых слоем SiO_2 . Толщины слоев, определенные с

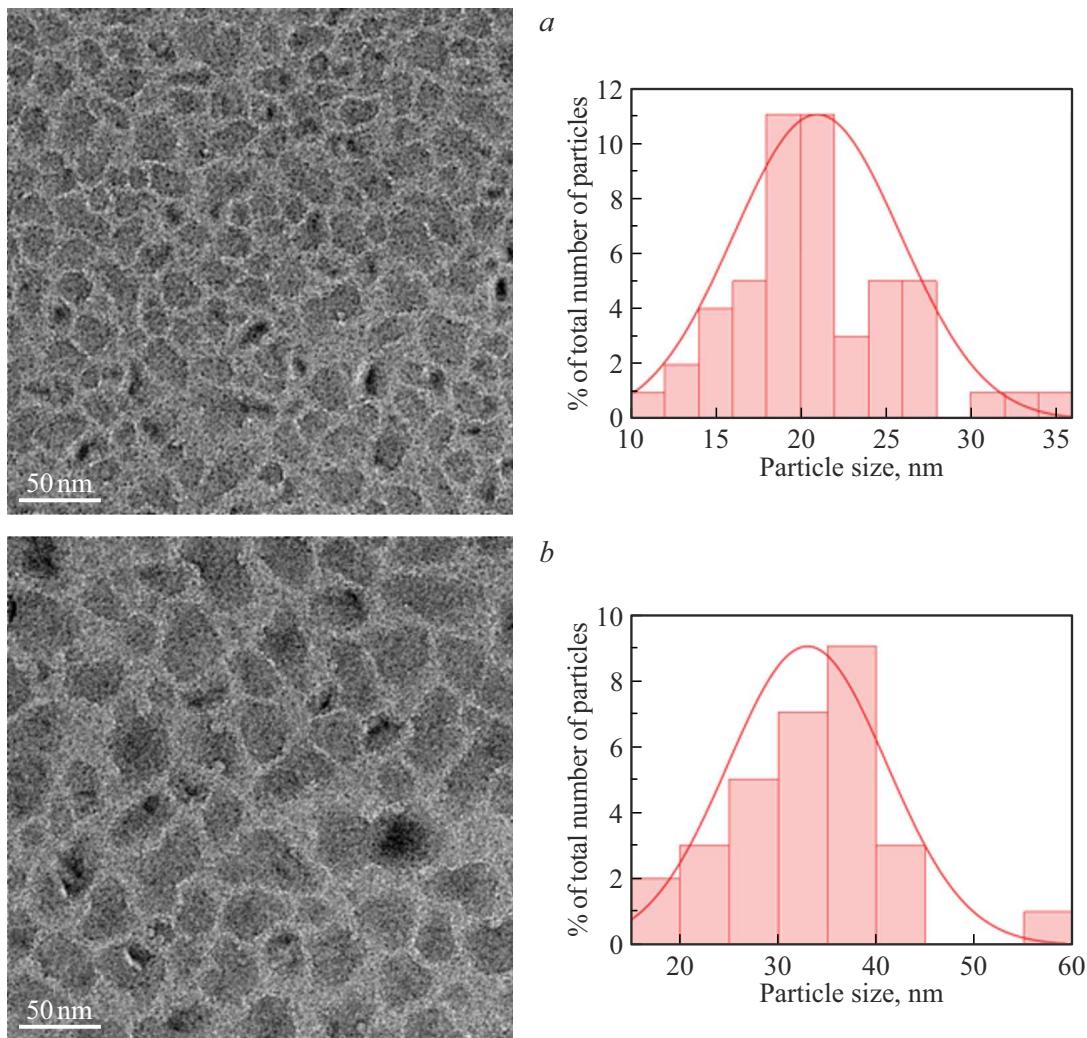


Рис. 3. ПЭМ-изображения при увеличении $\times 71k$ (слева) и гистограммы распределение частиц по размерам (справа) наноструктур алюминия: *a* — образец #2; *b* — образец #3.

помощью эллипсометрии составляли 11.0 ± 0.5 nm для образца #1, 13 ± 0.5 nm для образца #2 и 14.5 ± 0.5 для образца #3 соответственно.

Сравнивая представленные зависимости, можно отметить, что n для всех образцов монотонно растет в спектральном диапазоне от 190 до 600 nm. Но диапазон изменения n возрастает с увеличением среднего размера наночастиц Al: у образца #1 от 1.4 до 1.7, у образца #2 от 1.0 до 2.5, у образца #3 от 0.5 до 3.4.

Приведенные зависимости хорошо коррелируют с зависимостью k , представленной на рис. 7, *b*. На рисунке видно, что с увеличением среднего размера наночастиц Al экстремум k смешается в сторону больших длин волн.

Были также выполнены измерения спектров пропускания слоев T , которые приведены на рис. 8. Из представленных спектров видно, что с незначительным увеличением толщины, T заметно снижается, а минимум пропускания смещается в красную область, что согласуется со сдвигом положения пика k .

Для проведения моделирования оптических свойств полученных алюминиевых пленок был выбран образец #2. Это связано с тем, что как было показано выше, оптические свойства исследованных образцов имеют качественное сходство и изменяются закономерно с увеличением размера наночастиц алюминия, а также тем, что для этого образца делался поперечный срез, что позволило для него определить вместе с латеральными и поперечными размерами наночастиц Al.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что полученные образцы массивов наночастиц Al, покрытых слоем SiO_2 , по-существу, представляют собой композитную пленку, т.е. ее можно представить как матричный композит, где матрицей является SiO_2 , в которую погружены включения из алюминия. При этом сами включения Al имеют довольно сплюснутые формы, размеры включений в плоскости пленки в несколько раз превышают размер в направлении, перпендикулярном к плоскости пленки.

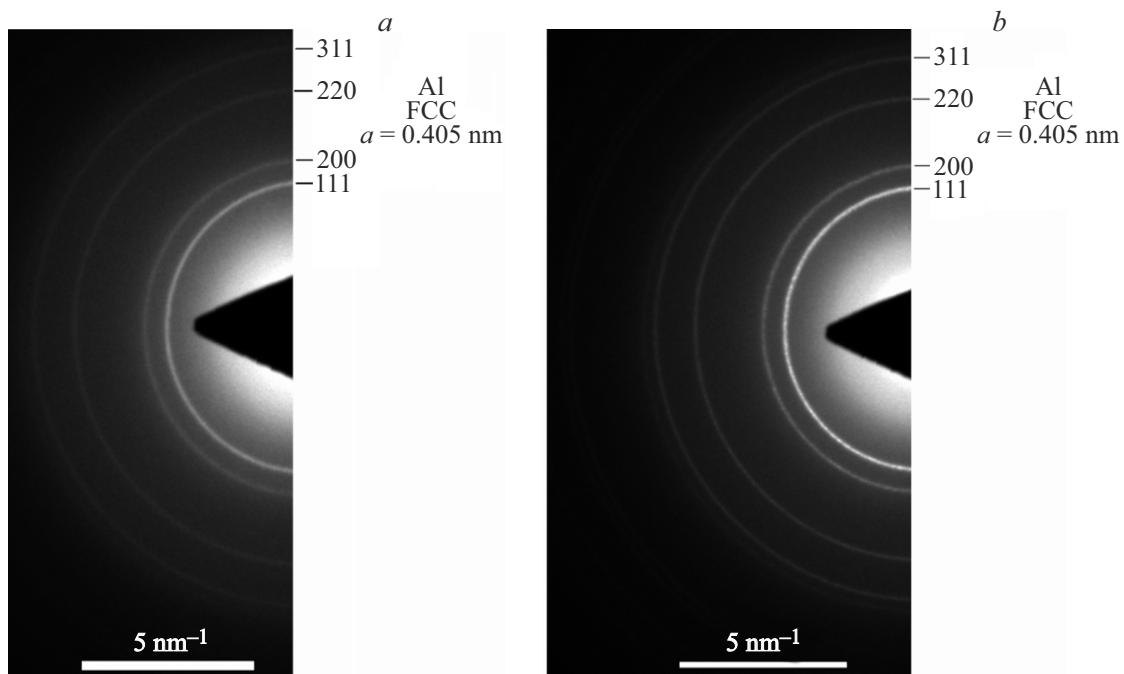


Рис. 4. Дифракционные картины от выбранной области (SADP) наноструктур алюминия: *a* — образец #2; *b* — образец #3.

Также наблюдается довольно значительный разброс в отношениях размеров включений в плоскости пленки от приблизительно круглых до имеющих существенно вытянутую форму цепочек слипшихся включений с

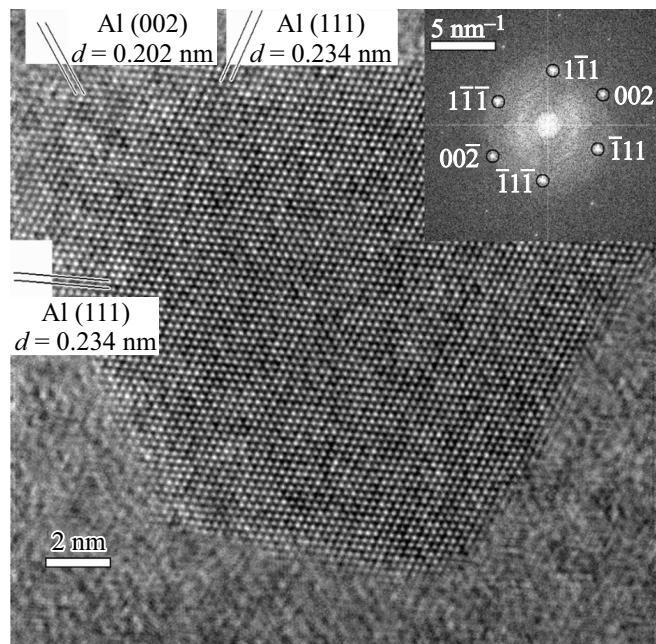


Рис. 5. Изображения наноструктур алюминия образца #2 в режиме высокого разрешения (ВРЭМ) с увеличением $\times 1050k$, ось зоны [110]. На вставке — дифрактограмма изображения с проиндексированными рефлексами от плоскостей ГЦК решетки алюминия.

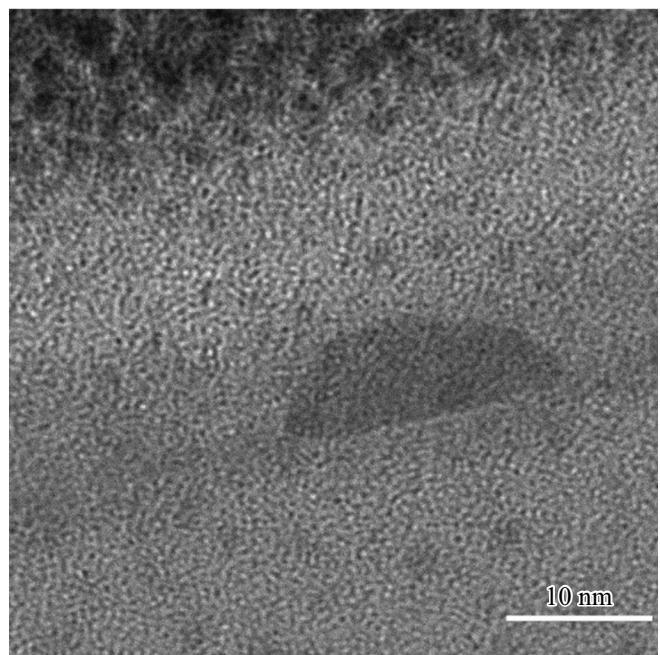


Рис. 6. ПЭМ-изображение поперечного среза образца #2.

различной ориентацией в плоскости пленки. Реальную форму включений можно моделировать эллипсоидами с различными аспектными отношениями. Так как размеры включений и расстояния между ними значительно меньше длины в рассматриваемом диапазоне 0.2–0.8 μm , для прогнозирования оптических характеристик композита

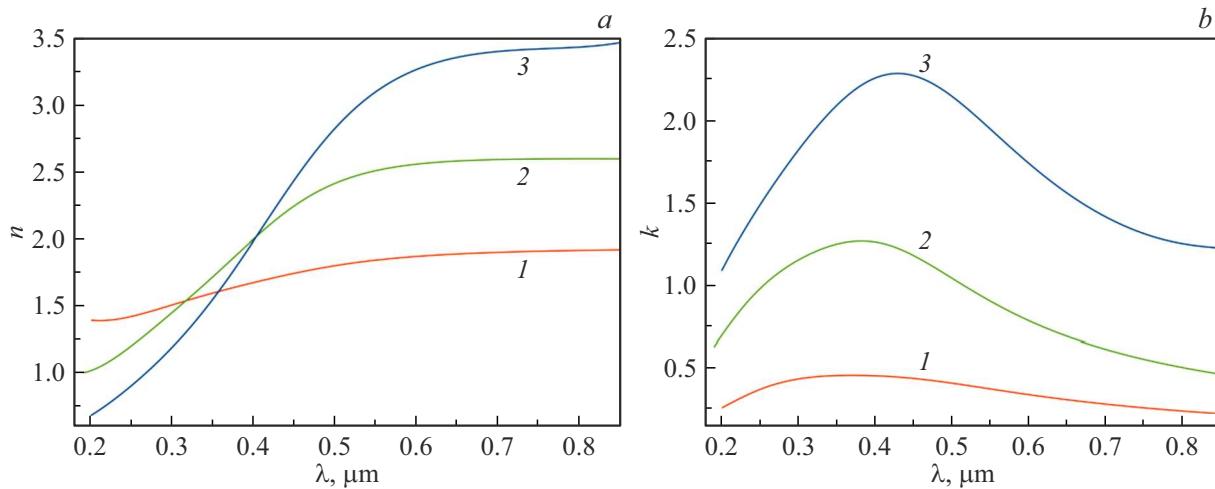


Рис. 7. Зависимости показателя преломления n (а) и коэффициента экстинкции k (б) образцов #1, #2, #3 от длины волны.

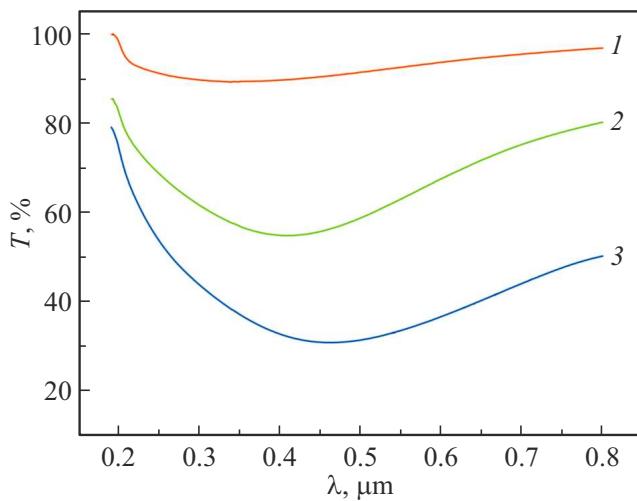


Рис. 8. Изменение коэффициента пропускания полученных образцов #1, #2, #3 в зависимости от длины волны.

можно применять квазистатический подход. Так как магнитные свойства компонентов данной неоднородной среды отсутствуют, ее оптические свойства определяются эффективной диэлектрической проницаемостью как функцией частоты воздействующего электромагнитного поля.

Тензор ϵ^* эффективной диэлектрической проницаемости образца неоднородной среды определяется уравнением $\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon^* \langle \mathbf{E} \rangle$, где $\langle \mathbf{D} \rangle$, $\langle \mathbf{E} \rangle$ — средние по образцу электрическая индукция и напряженность электрического поля соответственно (предполагается применимой гипотезе эргодичности, т.е. среднее по ансамблю реализаций неоднородной среды совпадает со средним по образцу неоднородной среды). Для вычисления тензора ϵ^* матричного композита с целью прогнозирования его оптических свойств следует использовать приближение Максвелла—Гарнетта (МГ) и его обобщения [27]. Учет

Учет разброса форм и ориентаций включений естественным образом позволяет реализовать следующий вариант обобщенного приближения МГ, в котором ϵ^* вычисляется по формуле [28]:

$$\epsilon^* = [(1-f)\epsilon_m \mathbf{I} + f\langle \boldsymbol{\kappa} \rangle][(1-f)\mathbf{I} + f\langle \boldsymbol{\lambda} \rangle]^{-1}, \quad (1)$$

где ϵ_m — диэлектрическая проницаемость матрицы, f — объемная доля всех включений в материале; \mathbf{I} — единичный тензор 2-го ранга; тензоры 2-го ранга $\boldsymbol{\lambda}$ и $\boldsymbol{\kappa}$ связаны с конкретным включением и имеют вид:

$$\boldsymbol{\lambda} = [\mathbf{I} + \epsilon_m^{-1} \mathbf{L}(\boldsymbol{\epsilon} - \epsilon_m \mathbf{I})]^{-1}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \boldsymbol{\epsilon} \boldsymbol{\lambda}. \quad (2)$$

В выражениях (2) \mathbf{L} — тензор геометрических факторов данного включения-эллипсоида, $\boldsymbol{\epsilon}$ — тензор диэлектрической проницаемости включения. Главные компоненты тензора \mathbf{L} определяются формулами [27]:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{du}{[a_i^2 + u] R_u}, \quad i = 1, 2, 3;$$

$$R_u = [(u + a_1^2)(u + a_2^2)(u + a_3^2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где a_1, a_2, a_3 — полуоси эллипсоида.

Усреднение в (1) производится по всем включениям образца и может учитывать различные виды включений с точки зрения материальных свойств, их разброс по форме и ориентациям. В данном случае разброс по формам включений удобно реализовать, рассортировав все включения по видам в зависимости от их формы и включив в каждый вид включения с близкой формой. При этом форма всех включений данного вида считается одинаковой, равной средней форме включений данного вида. Тогда, если разделить включения образца компози-

та на n видов, формула (1) примет вид:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \left[\left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \boldsymbol{\varepsilon}_m \mathbf{I} + \sum_{j=1}^n f_j \langle \boldsymbol{\kappa}^j \rangle \right] \\ \times \left[\left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \mathbf{I} + \sum_{j=1}^n f_j \langle \boldsymbol{\lambda}^j \rangle \right]^{-1}. \quad (4)$$

где f_j — объемная доля включений j -го вида, $j = 1, \dots, n$; $\langle \boldsymbol{\lambda}^j \rangle$, $\langle \boldsymbol{\kappa}^j \rangle$ — средние значения тензоров $\boldsymbol{\lambda}$ и $\boldsymbol{\kappa}$ по включениям j -го вида. Так как форма и материальные характеристики всех включений данного вида считаются одинаковыми, то усреднение по включениям данного вида — это усреднение по ориентациям включений данного вида в некоторой фиксированной системе координат xuz , связанной с данным образцом пленки. Выберем ось z перпендикулярно плоскости пленки в направлении распространения электромагнитной волны, а оси x, y — перпендикулярно друг другу в плоскости пленки, чтобы система xuz была правой.

Связем с каждым включением систему координат $\xi\eta\xi$, оси которой совпадают с осями соответствующего эллипсоида: оси ξ, η и ξ направлены вдоль полуосей с размерами a_1, a_2, a_3 соответственно, причем будем считать, что a_3 — наименьшая из полуосей. Также будем пренебречь разбросом осей ξ включений от их идеального направления, совпадающего с направлением оси z . Направления осей ξ и η включений каждого вида будем считать равномерно распределенными в плоскости пленки, т. е. в плоскости xy . В этом случае тензор $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ композитной пленки будет одноосным и диагональным в системе xuz , его главные компоненты $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* \neq \varepsilon_{33}^*$.

Можно показать (см. работу [29]), что, если заменить распределение ориентаций включений каждого вида с равномерно распределенными в плоскости xy осями ξ и η на такое, при котором ровно половина включений данного вида будет иметь ось ξ , направленную по оси x , а другая половина — вдоль оси y (оси ξ всех включений остаются направленными по оси z), то величины $\varepsilon_{11}^*, \varepsilon_{22}^*, \varepsilon_{33}^*$ не изменятся. Таким образом, технически для вычисления тензора $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ каждый вид включений в форме общего эллипсоида с разными величинами полуосей a_1, a_2, a_3 с равномерно распределенными в плоскости xy осями ξ, η можно заменить на два вида включений с фиксированной ориентацией и величинами полуосей a_1, a_2, a_3 и a_2, a_1, a_3 соответственно, при этом объемные доли этих новых видов включений будут равны половине объемной доли исходного вида включений.

Тогда вместо выражения (4) для вычисления $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ будем иметь формулу:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \left[\left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \boldsymbol{\varepsilon}_m \mathbf{I} + \sum_{j=1}^n f_j \boldsymbol{\kappa}^j \right] \\ \times \left[\left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \mathbf{I} + \sum_{j=1}^n f_j \boldsymbol{\lambda}^j \right]^{-1}. \quad (5)$$

в которой n и f_j обозначают соответственно количество новых видов включений и их объемные доли. Вследствие того, что оси включений совпадают с осями системы координат xuz , а включения имеют скалярную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = \varepsilon \mathbf{I}$, тензоры $\boldsymbol{\lambda}^j$ и $\boldsymbol{\kappa}^j$ ($j = 1, \dots, n$) в системе xuz — диагональные, их главные компоненты

$$\lambda_i^{(j)} = \left(1 + \varepsilon_m^{-1} L_i^{(j)} (\varepsilon^{(j)} - \varepsilon_m) \right)^{-1}, \quad \kappa_i^{(j)} = \varepsilon^{(j)} \lambda_i^{(j)}, \\ i = 1, 2, 3, \quad j = 1, \dots, n, \quad (6)$$

где $L_i^{(j)}$, $i = 1, 2, 3$ — главные компоненты тензора геометрических факторов включений j -го вида с полуосами $a_1^{(j)}, a_2^{(j)}, a_3^{(j)}$, вычисляемые по формулам, аналогичным (3); $\varepsilon^{(j)}$ — диэлектрическая проницаемость включений j -го вида, величина которой скорректирована вследствие размерного эффекта из-за уменьшения средней длины свободного пробега электрона в малой металлической частице. Размерная поправка делается на основе модели Друде в следующей форме [30]:

$$\varepsilon^{(j)}(\omega, \langle l \rangle^{(j)}) = \varepsilon_b(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma^{(j)})}, \\ j = 1, \dots, n, \quad (7)$$

где $\varepsilon_b(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость массивного образца на частоте ω ; ω_p — плазменная частота; γ_0 — константа затухания электронов в массивном образце материала; $\gamma^{(j)} = \gamma_0 + (Av_F)/\langle l \rangle^{(j)}$ — измененная с учетом размерного эффекта константа затухания электронов в частице j -го вида; v_F — скорость электронов на поверхности Ферми; $\langle l \rangle^{(j)}$ — средняя длина свободного пробега в частице j -го вида; A — безразмерный параметр, определяемый деталями процесса рассеяния электронов поверхностью частицы, часто полагается равным 1. Считая, что рассеяние электронов от границы включения происходит по закону Ламберта, для $\langle l \rangle^{(j)}$ имеем [31]:

$$\langle l \rangle^{(j)} = \frac{4V^{(j)}}{S^{(j)}}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (8)$$

где $V^{(j)}$ — объем частицы j -го вида, $S^{(j)}$ — площадь ее поверхности.

Главные комплексные показатели преломления \tilde{n}_j^* и главные показатели преломления n_j^* и коэффициенты экстинкции k_j^* композитной пленки вычисляются по формулам:

$$\tilde{n}_j^* = \sqrt{\varepsilon_j^*}, \quad n_j^* = \operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon_j^*}, \quad k_j^* = \operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_j^*}, \quad j = 1, 2, 3. \quad (9)$$

При этом в силу одноосности тензора $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ данная композитная пленка обладает осевой симметрией своих оптических свойств: $n_1^* = n_2^* = n_{||}^*$, $k_1^* = k_2^* = k_{||}^*$, нижний индекс „ $||$ “ обозначает компоненту, соответствующую плоскости пленки.

Таблица 2. Аспектные отношения и объемные доли всех видов алюминиевых включений в модели композитной пленки

Вид вкл.	$a_1 : a_2 : a_3$	f_j/f	Вид вкл.	$a_1 : a_2 : a_3$	f_j/f	Вид вкл.	$a_1 : a_2 : a_3$	f_j/f
1	3.8:3.8:1	0.0170	24	5.0:2.6:1	0.0182	47	1.64:6.1:1	0.0121
2	3.9:3.7:1	0.0170	25	2.6:5.0:1	0.0182	48	6.2:1.56:1	0.0121
3	3.7:3.9:1	0.0170	26	5.1:2.5:1	0.0186	49	1.56:6.2:1	0.0121
4	4.0:3.6:1	0.0170	27	2.5:5.1:1	0.0186	50	6.3:1.48:1	0.0121
5	3.6:4.0:1	0.0170	28	5.2:2.4:1	0.0186	51	1.48:6.3:1	0.0121
6	4.1:3.5:1	0.0170	29	2.4:5.2:1	0.0186	52	6.4:1.40:1	0.0121
7	3.5:4.1:1	0.0170	30	5.3:2.3:1	0.0179	53	1.40:6.4:1	0.0121
8	4.2:3.4:1	0.0170	31	2.3:5.3:1	0.0179	54	6.5:1.34:1	0.0121
9	3.4:4.2:1	0.0170	32	5.4:2.2:1	0.0170	55	1.34:6.5:1	0.0121
10	4.3:3.3:1	0.0170	33	2.2:5.4:1	0.0170	56	6.7:1.35:1	0.0119
11	3.3:4.3:1	0.0170	34	5.5:2.12:1	0.0156	57	1.35:6.7:1	0.0119
12	4.4:3.2:1	0.0170	35	2.12:5.5:1	0.0156	58	7.0:1.35:1	0.0112
13	3.2:4.4:1	0.0170	36	5.6:2.04:1	0.0147	59	1.35:7.0:1	0.0112
14	4.5:3.1:1	0.0172	37	2.04:5.6:1	0.0147	60	7.3:1.40:1	0.0107
15	3.1:4.5:1	0.0172	38	5.7:1.96:1	0.0137	61	1.40:7.3:1	0.0107
16	4.6:3.0:1	0.0172	39	1.96:5.7:1	0.0137	62	7.6:1.40:1	0.0105
17	3.0:4.6:1	0.0172	40	5.8:1.88:1	0.0133	63	1.40:7.6:1	0.0105
18	4.7:2.9:1	0.0172	41	1.88:5.8:1	0.0133	64	8.2:1.45:1	0.0102
19	2.9:4.7:1	0.0172	42	5.9:1.8:1	0.0128	65	1.45:8.2:1	0.0102
20	4.8:2.8:1	0.0177	43	1.8:5.9:1	0.0128	66	9.0:1.50:1	0.0088
21	2.8:4.8:1	0.0177	44	6.0:1.72:1	0.0123	67	1.50:9.0:1	0.0088
22	4.9:2.7:1	0.0179	45	1.72:6.0:1	0.0123	68	11:1.60:1	0.0058
23	2.7:4.9:1	0.0179	46	6.1:1.64:1	0.0121	69	1.60:11:1	0.0058

На основе формул (5)–(9) и модели матричного композита с 69-ю видами включений из алюминия производилось вычисление показателя преломления n_j^* и коэффициента экстинкции k_j^* данной композитной пленки, а также коэффициента ее пропускания T при нормальном падении электромагнитной волны. Зависимости оптических характеристик аморфного SiO_2 , алюминия и значения параметров модели Друде для алюминия ($v_F = 2.03 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, $\hbar\gamma_0 \approx 0.129 \text{ eV}$, $\hbar\omega \approx 12.7 \text{ eV}$) были взяты из работы [32]. Аспектные отношения включений всех видов и их относительные объемные доли приведены в табл. 2. Полная объемная доля включений $f = 0.165$, размер полуоси a_3 для всех включений — 2.25 nm. Толщина композитной пленки при расчетах принималась равной 12.5 nm.

На рис. 9 приведены результаты расчетов n , k и T , соответственно. Экспериментально полученные с помощью эллипсометрических измерений данные n , k и T для

выбранного образца # 2 на рис. 9 демонстрируют кривые черного цвета. Вычисления с помощью приближения МГ для случая, если массив наночастиц Al состоит из одинаковых по форме и размерам сплюснутых сфероидов с аспектным отношением 3.8:3.8:1 и объемной долей $f = 0.1$, показывают, что должен быть хорошо выраженный ЛППР на длине волны $\sim 300 \text{ nm}$. При этом результаты расчетов в этом случае демонстрируют существенное отклонение (кривые красного цвета) от эксперимента (кривые черного цвета).

Экспериментально полученные зависимости (черные кривые) имеют вид сильно сглаженных кривых, максимум коэффициента экстинкции (рис. 9, b) и минимум коэффициента пропускания (рис. 9, c) композитной пленки очень сильно размыты, подъем показателя преломления (рис. 9, a) в спектральной области, в которой происходят плазмонные резонансы на поверхности включений композита, имеет очень плавный вид. Вычисления опти-

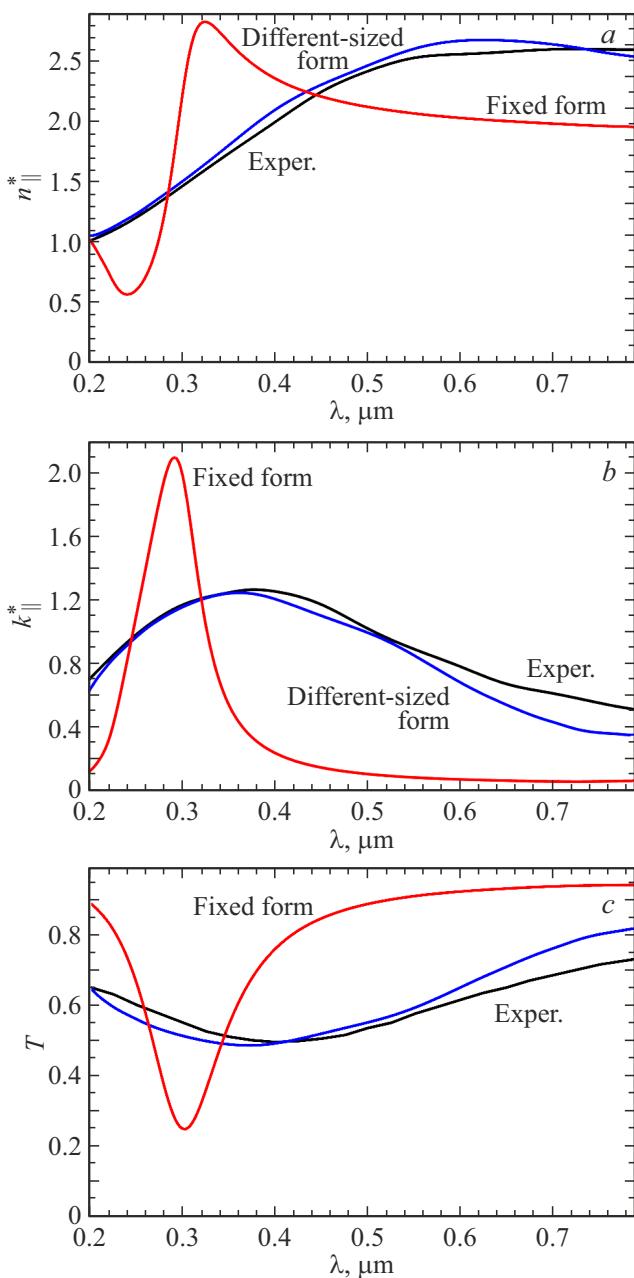


Рис. 9. Спектральные зависимости показателя преломления (a), коэффициента экстинкции (b) и коэффициента пропускания (c) композитной пленки с матрицей SiO_2 и включениями из алюминия, полученные эллипсометрическими измерениями (черные кривые) и расчетами по обобщенному приближению МГ с учетом разброса в формах включений (синие кривые) и с фиксированной формой включений (красные кривые).

ческих характеристик по модели с 69 видами включений с помощью МГ показывают, что данное размытие зависимостей может быть объяснено именно большим разбросом включений по форме. Расчетные синие кривые на рис. 9 находятся в хорошем соответствии с экспериментальными, для показателя преломления расчеты по данной модели дают несколько завышенные значения в

интервале $0.32\text{--}0.74 \mu\text{m}$, а для коэффициента экстинкции — несколько заниженные в интервале $0.38\text{--}0.8 \mu\text{m}$, при этом в интервале $0.58\text{--}0.74 \mu\text{m}$ наблюдается немноголе резкий спад расчетной зависимости по сравнению с экспериментальной. Расчетная зависимость коэффициента пропускания пленки в диапазоне $0.2\text{--}0.4 \mu\text{m}$ дает немноголе заниженные (не более, чем на 8 %) значения, в диапазоне $0.4\text{--}0.58 \mu\text{m}$ — очень близкие слегка завышенные значения, а в диапазоне $0.58\text{--}0.8 \mu\text{m}$ — завышенные на 5–12 % значения коэффициента пропускания по сравнению с экспериментальными значениями.

Таким образом, можно сделать вывод, что размытость спектральных зависимостей оптических характеристик полученных массивов наночастиц Al, покрытых слоем SiO_2 , обусловлена прежде всего большим разбросом алюминиевых включений по формам. Также можно заключить, что метод, основанный на обобщенном приближении МГ (1) и модели матричного композита с несколькими видами включений, может быть использован для адекватного прогнозирования оптических свойств нанокомпозитов с диэлектрической матрицей и металлическими включениями при условии малости размеров включений по сравнению с длиной волны электромагнитного излучения и отсутствии у составляющих данной среды магнитных свойств.

4. Заключение

Таким образом, в данной статье продемонстрирована возможность формирования массивов наночастиц алюминия с управляемым средним размером наночастиц в диапазоне от нескольких нанометров до $\sim 80 \text{ nm}$ методом вакуумно-термического осаждения. При этом размер наночастиц линейно зависит от количества осаждаемого Al. Вне зависимости от размера наночастицы Al в массиве имеют приплюснутую форму, когда высота наночастиц в 1.9–2.5 раза меньше планарного размера. Было выявлено, что наночастицы имеют гранецентрированную кристаллическую решетку и параметр решетки, типичные для объемного Al. Сопоставление экспериментальных данных полученных с помощью эллипсометрии и результатов моделирования показало, что определяющую роль в изменении спектральных оптических характеристик массива наночастиц алюминия, покрытого слоем SiO_2 , играет неоднородность формы наночастиц Al в массиве. Хорошее согласование результатов моделирования и экспериментальных оптических характеристик исследуемого материала показывает, что метод, основанный на обобщенном приближении МГ и модели матричного композита с несколькими видами включений, может быть использован для прогнозирования оптических свойств нанокомпозитов с диэлектрической матрицей и металлическими включениями при условии наличия частиц малого размера по сравнению с длиной волны электромагнитного излучения и отсутствии у составляющих данной среды магнитных свойств.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (Соглашение FSMR-2025-0006).

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Raj, R.K. Thomas. Optical and molecular physics. Apple Academic Press. (2021). Vol. 1, p. 43.
- [2] В.И. Балыкин, П.Н. Мелентьев. УФН **188**, 2, 143 (2018).
- [3] S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A.Yu. Trifonov, G.S. Yeritsyan, Yu.P. Shaman, E.P. Kitsyuk, A. Tarasov, O. Shtyka, R. Ciesielski, D.G. Gromov. Opt. Mater. X **7**, 100055 (2020).
- [4] D.G. Gromov, S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, Yu.P. Shaman, A.A. Polokhin, I.A. Belogorokhov, A.Yu. Trifonov. Appl. Surf. Sci. **489**, 701 (2019).
- [5] K. Kneipp. Phys. Today **60**, 11, 40 (2007).
- [6] T.P. Araujo, J. Quiroz, E.C.M. Barbosa, P.H.C. Camargo. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **39**, 110 (2019).
- [7] H. Lee, H. Lee, J.Y. Park. Nano Lett. **19**, 2, 891 (2019).
- [8] C. Yao, J. Lin, L. Li, K. Jiang, J. Sun, J. Wu. Phys. Status Solidi A **218**, 9, 2000737 (2021).
- [9] F. Temerov, K. Pham, P. Juuti, J.M. Mäkelä, J.M. Grachova, S. Kumar, S. Eslava, J. Saarinen. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 37, 41200 (2020).
- [10] Y. Hattori, S.G. Álvarez, J. Meng, K. Zheng, J. Sá. ACS Appl. Nano Mater. **4**, 2, 2052 (2021).
- [11] R. Li, D. Wang, W. Wang, X. Ao, G.C. Schatz, R. Schaller, T.W. Odom. J. Opt. Soc. Am. B **36**, 7, 104 (2019).
- [12] A. Loiseau, V. Asila, G. Boitel-Aullen, M. Lam, M. Salmain, S. Boujday. Biosensors **9**, 2, 78 (2019).
- [13] N.A. Brazhe, A.B. Evlyukhin, E.A. Goodilin, A.A. Semenova, S.M. Novikov, S.I. Bozhevolniy, B.N. Chichkov, A.S. Saricheva, A.A. Baizhumanov, E.I. Nikelshparg, L.I. Deev, E.G. Maksimov, G.V. Maksimov, O. Sosnovtseva. Sci. Rep. **5**, 1, 13793 (2015).
- [14] U. Boda, J. Strandberg, J. Eriksson, X. Liu, V. Beni, K. Tybrandt. ACS Appl. Mater. Interfaces **15**, 9, 12372 (2023).
- [15] A.E. Ershov, V.S. Gerasimov, R.G. Bikbaev, S.P. Polyutov, S.V. Karpov. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **248**, 106961 (2020).
- [16] M.W. Knight, N.S. King, L. Liu, H.O. Everitt, P. Nordlander, N.J. Halas. ACS Nano **8**, 1, 834 (2014).
- [17] X. Liu, A.W. Bruch, H.X. Tang. Adv. Opt. Photonics. **15**, 1, 236 (2023).
- [18] D. Han, S. Deng, T. Ye, Y. Wei. Microsyst. Nanoeng. **9**, 1, 40 (2023).
- [19] C.K. Chang, H.Y. Chien. Opt. Laser Technol. **174**, 110653 (2024).
- [20] E.S. Kim, YM. Kim, K.C. Choi. Plasmonics **11**, 5, 1337 (2016).
- [21] K. Yang, X. Yao, B. Liu, B. Ren. Adv. Mater. **33**, 50, 2007988 (2021).
- [22] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner. Chem. Phys. Chem. **1**, 1, 18 (2000).
- [23] Ch.Z. Wang, K. Huang, N. Gao, Zh.M. Wu, J.Y. Kang. Appl. Mech. Mater. **621**, 65 (2014).
- [24] D.G. Gromov, L.M. Pavlova, A.I. Savitskiy, A.Yu. Trifonov. Phys. Solid State **57**, 1, 173 (2015).
- [25] D.G. Gromov, L.M. Pavlova, A.I. Savitskiy, A.Yu. Trifonov. Appl. Phys. A. **118**, 4, 1297 (2015).
- [26] T.S. Grishin, L.S. Volkova, A.A. Dudin, G.A. Medenkov, D.V. Novikov, S.V. Dubkov, D.G. Gromov. Opt. Mater. **167**, 117260 (2025).
- [27] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Мир, М. (1986). 660 с.
- [28] И.В. Лавров. Известия вузов. Электроника **28**, 4, 403 (2023).
- [29] И.В. Лавров. Вычисление эффективных диэлектрических и проводящих характеристик случайно-неоднородных текстурированных сред: дисс. к.ф.-м. наук. М.: МИЭТ, 2010. 167 с.
- [30] W.T. Doyle. Phys. Rev. B. **39**, 14, 9852 (1989).
- [31] E.A. Coronado, G.C. Schatz. J. Chem. Phys. **119**, 3926 (2003).
- [32] E.D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids. Acad. Press, Orlando. (1985). Vol. 3, 804 p.

Редактор А.Н. Смирнов