

Модель эффективной диэлектрической проницаемости пористых 3D-наноструктур оксигидроксидов алюминия в диапазоне THz

© А.В. Андреев¹, Э.А. Кекконен², А.А. Коновко¹, А.Н. Ходан³✉

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

² ГБОУ Школа № 1547, Москва, Россия

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

✉ e-mail: anatole.khodan@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2025 г.

В окончательной редакции 19.12.2025 г.

Принята к публикации 19.12.2025 г.

Предложена методика количественной оценки комплексной диэлектрической проницаемости высокопористых сред, структура которых представляет собой монолитную высокопористую 3D-наноструктуру, состоящую из сети 1D-нанопризм оксигидроксида алюминия (ПМОА — пористый монолит оксигидроксида алюминия). Физическая модель была разработана на основе формулы эффективной среды Бругемана с использованием приближения Максвелла–Гарнетта, учитывающего эффекты деполяризации в материалах ПМОА, обусловленные вытянутой эллиптической формой нанопризм. На основе модельных приближений выполнены количественные оценки диэлектрической проницаемости и показателя преломления в зависимости от изменения структурно-фазового состояния наноматериалов ПМОА при отжиге в интервале температур 20–1650 °С. Продемонстрирована возможность оценки диэлектрических свойств и оптической анизотропии, обусловленных наличием текстуры, связанной с особенностями 1D-роста нанопризм и процессом формирования общей монолитной пористой 3D-наноструктуры материалов ПМОА.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, наноматериалы, нанопризмы, оксигидроксиды алюминия, мезопористые материалы, 3D-наноструктура.

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62778.8521-25

Введение

Разработка методов синтеза трёхмерных наноструктур с заданными физическими и химическими свойствами лежит в основе создания новых наноматериалов и нанокомпозитов, функциональные свойства которых позволяют решать различные прикладные задачи в области гетерогенного фотокатализа и фотосинтеза [1], фотокаталитической биодegradация микроорганизмов [2], создавать на их основе элементы оптики для диапазона IR и THz [3], антенные решётки, фотонные кристаллы и метаматериалы. Физические свойства материалов на основе монолитных высокопористых 3D-наноструктур, состоящих из сетки нанопризм оксигидроксида алюминия (ПМОА), могут изменяться в широких пределах в зависимости от способов химической или термической обработки [4,5]. При отжиге в температурном диапазоне 25–1700 °С общая пористая 3D-наноструктура материалов ПМОА сохраняется, но линейные размеры образцов изотропно уменьшаются до ~ 10 раз, существенно изменяется морфология нанопризм — средний диаметр увеличивается от ~ 4.8 до 300 nm, химический и фазовый составы изменяются от аморфного гидратированного псевдобемита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ до кристаллических оксидов: γ -, θ - и α - Al_2O_3 . Физические свойства могут из-

меняться в следующих пределах: объёмная плотность — от ~ 0.02 до 3 g/cm³, открытая пористость — от 99.6% до 25%, удельная поверхность уменьшается более чем в 100 раз: от ~ 300 до ~ 1 cm²/g. Ранее была предложена физическая модель, количественно описывающая эволюцию пористой 3D-наноструктуры материалов ПМОА при отжиге [4,5].

Выбор материалов оптики диапазона THz, которые сочетают необходимый коэффициент преломления с малой величиной потерь и рассеяния, в настоящее время довольно ограничен. Пористые 3D-наноструктуры и нанокомпозиты на их основе открывают перспективы создания новых материалов и оптических сред для диапазона THz. Контролируемое изменение коэффициента преломления в материалах на основе ПМОА может осуществляться как снижением общей пористости и увеличением объёмной плотности материала при отжиге (рис. 1), так и путём импрегнирования свободного объёма пористой 3D-структуры металлическими или оксидными наночастицами с целью изменения/увеличения общего эффективного коэффициента преломления в заданном спектральном диапазоне.

Необходимым этапом в разработке новых функциональных материалов с заданными оптическими свойствами является создание физических моделей, количествен-

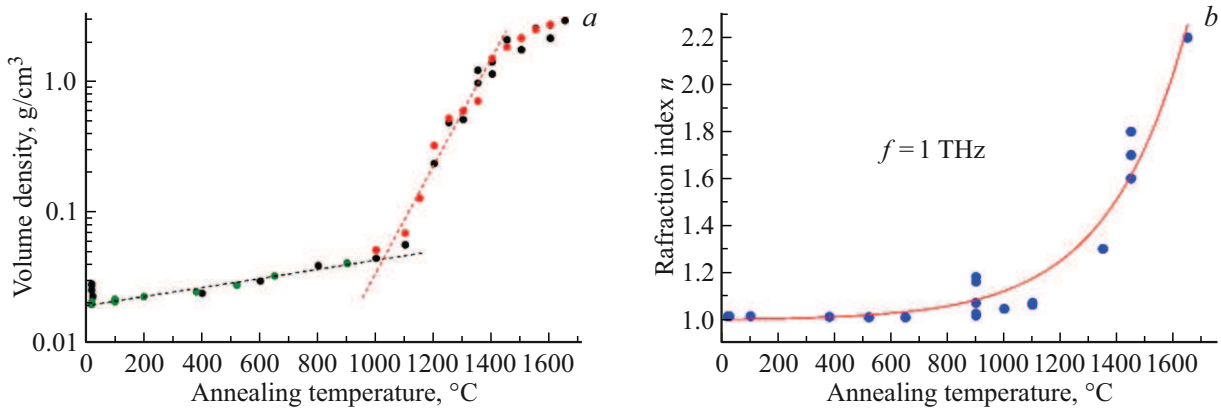


Рис. 1. Физические свойства материалов ПМОА в зависимости от температуры T , °С изохронного отжига в течение 4 h: (a) изменение объёмной плотности; (b) зависимость вещественной части показателя преломления, измеренного на частоте 1 THz.

но описывающих их электродинамические, оптические и дисперсионные свойства в различных спектральных диапазонах (инфракрасном, терагерцовом и др.). Результаты детальных экспериментальных исследований изменений химического состава наноприбрилл, их морфологии и 3D-структуры при отжиге были количественно описаны в рамках физической модели эволюции материалов ПМОА, где в качестве „элементарной ячейки“ был принят куб с ребром, равным „усреднённой“ длине наноприбриллы ПМОА — нити $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было показано, что изменения физико-химических свойств ПМОА хорошо описываются геометрическим фактором: аспектным соотношением длина/диаметр для усреднённого размера наноприбрилл [4]. Основываясь на результатах экспериментальных исследований и физической модели эволюции материалов ПМОА, нами предложена модель диэлектрической проницаемости 3D-наноматериалов, которая позволяет количественно учесть влияние таких факторов как пористость, наличие текстуры, содержание структурной воды, а также их изменения в зависимости от температуры и времени отжига материала.

Модель диэлектрической проницаемости наноструктурированного оксигидроксида алюминия

3D-структуру в монолитных пористых образцах ПМОА образует сетка переплетённых волокон-прибрилл гидратированного оксида алюминия, средний диаметр которых составляет от 4 до 10 nm и длина находится в пределах 150–300 nm. После отжига при температуре 1300°C прибриллы укорачиваются и утолщаются, их форма приближается к эллипсоиду, при этом их максимальный размер уменьшаются до 130–270 nm при среднем значении ~ 200 nm. Оценка диаметра прибрилл по величине их удельной поверхности даёт значение

183 nm. Из этого следует, что образцы ПМОА достаточно однородны для длин волн $\lambda > 3 \mu\text{m}$, и их оптические свойства могут быть описаны эффективной диэлектрической проницаемостью [6]. Общий состав ПМОА зависит от температуры отжига и изменяется от $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.6\text{--}4.3$ в исходном состоянии при 25°C, и до хорошо кристаллизованной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после отжига 4 h при 1300°C, которая не содержит как структурной, так и адсорбированной воды из воздуха. Для построения модели эффективной диэлектрической проницаемости ПМОА необходимо задать диэлектрические проницаемости указанных компонент [7–9]. Принимая влажность воздуха равной нулю, его диэлектрическую проницаемость полагаем равной $\epsilon_{\text{air}} = 1$. Диэлектрическую проницаемость полностью дегидратированного оксида алюминия $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в области частот THz можно получить путём аппроксимации экспериментальных данных, взятых из статьи [4], следующими выражениями:

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \nu_{pl}^2 \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma^2 / (2\pi)^2},$$

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 e^{q_2 \nu}, \quad \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \epsilon' + i\epsilon'\delta, \quad (1)$$

где ϵ' — вещественная часть диэлектрической проницаемости, δ — тангенс угла потерь, ν — частота THz, а ϵ'_{∞} , ν_{pl} , ν_0 , Γ , q_2 , δ_1 , δ_2 — подгоночные коэффициенты. При этом вещественная часть диэлектрической проницаемости моделируется исходя из известной функции Лоренца для согласования с соотношениями Крамерса–Кронига, а для тангенса угла потерь, медленно изменяющегося в указанном диапазоне частот, выбрано формальное выражение, обеспечивающее достаточную точность аппроксимации.

В публикациях по спектроскопии воды в THz-диапазоне приводятся различные численные значения диэлектрической проницаемости „свободной“ (объёмной) воды. В нашей модели мы использовали выражение

из статьи [6]:

$$\varepsilon_w = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_{1s}}{1 + 2\pi i\tau_{1s}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{\Delta\varepsilon_{2s}}{1 + 2\pi i\tau_{2s}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{A}{\omega_0^2 - (2\pi\nu \cdot 10^{12})^2 + i\gamma_1 2\pi\nu \cdot 10^{12}}. \quad (2)$$

Следует отметить, что параметры модели зависят от температуры [10], и адекватная модель диэлектрической проницаемости среды, включающей в себя воду, должна эту зависимость учитывать. В настоящей работе, однако, мы предполагаем, что температура образца после отжига фиксирована и равна $T = 20^\circ\text{C}$.

Для диэлектрической проницаемости структурной (ε_{sw}) и абсорбированной (ε_{aw}) воды в ТНЗ-диапазоне частот предложена аналогичная формула [11], отличающаяся от выражения для „свободной“ воды только величиной подгоночных коэффициентов:

$$\varepsilon_{sw} = \varepsilon_{sw\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{1s}}{1 + 2\pi i\tau_{1s}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{\Delta\varepsilon_{2s}}{1 + 2\pi i\tau_{2s}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{A_s}{\omega_{0s}^2 - (2\pi\nu \cdot 10^{12})^2 + i\gamma_{1s} 2\pi\nu \cdot 10^{12}}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{aw} = \varepsilon_{aw\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{1a}}{1 + 2\pi i\tau_{1a}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{\Delta\varepsilon_{2a}}{1 + 2\pi i\tau_{2a}\nu \cdot 10^{12}} + \frac{A_a}{\omega_{0a}^2 - (2\pi\nu \cdot 10^{12})^2 + i\gamma_{1a} 2\pi\nu \cdot 10^{12}}, \quad (4)$$

Оптические свойства композитного материала, включающего в себя частицы со сложной структурой, в общем случае зависят от того, как именно распределено вещество, а следовательно, и поле в этих частицах [12]. Однако, не имея достаточно точных сведений о распределении компонент в фибриллах, предположим, что абсорбированная вода, структурная вода и оксид алюминия распределены в объёме фибрилл в среднем изотропно. Чтобы точнее учесть вклад воды различного типа, рассчитаем сначала эффективную диэлектрическую проницаемость среды „абсорбированная вода в структурной воде“ согласно модели эффективной среды по формуле Бруггемана [13,14]:

$$(1 - f) \frac{\varepsilon_{ew} - \varepsilon_{sw}}{\varepsilon_{sw} + 2\varepsilon_{ew}} + f \frac{\varepsilon_{ew} - \varepsilon_{aw}}{\varepsilon_{aw} + 2\varepsilon_{ew}} = 0. \quad (5)$$

Здесь ε_{sw} , ε_{aw} и ε_{ew} — диэлектрические проницаемости структурной воды, абсорбированной воды и их смеси соответственно, f — объёмная доля абсорбированной воды, $1 - f$ — объёмная доля структурной воды. Выбор модели обусловлен тем, что в формуле (5) обе компоненты среды входят симметрично, а взаимодействие частицы с другими частицами учитывается в приближении усреднённого поля. Решая уравнение (5) относительно

ε_{ew} , получаем аналитическое выражение

$$\varepsilon_{ew} = \frac{1}{4} \left(-\varepsilon_{aw} + 3f\varepsilon_{aw} + 2\varepsilon_{sw} - 3f\varepsilon_{sw} + \sqrt{(8\varepsilon_{aw}\varepsilon_{sw} + [\varepsilon_{aw}(3f - 1) + \varepsilon_{sw}(2 - 3f)]^2)} \right). \quad (6)$$

Учитывая изменение f и объёмной доли оксида алюминия g с ростом температуры отжига согласно модели эволюции структуры [4], диэлектрическую проницаемость ε_{fib} композитного материала фибриллы находим аналогично, рассматривая двухкомпонентную среду, образованную оксидом алюминия с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и водой с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{ew} :

$$\varepsilon_{\text{fib}} = \frac{1}{4} \left(-\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3g\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2\varepsilon_{ew} - 3g\varepsilon_{ew} + \sqrt{8\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}\varepsilon_{ew} + [\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}(3g - 1) + \varepsilon_{ew}(2 - 3g)]^2} \right). \quad (7)$$

Влияние формы фибрилл оксида алюминия на диэлектрическую проницаемость ПМОА проявляется в анизотропии поляризуемости как отдельных фибрилл, так и материала в целом. В работе [4] была предложена модель элементарной ячейки ПМОА, в рамках которой для простоты оценок фибрилла считается прямым круговым цилиндром. Однако фибриллы лишены плоских оснований, диаметр фибриллы может изменяться вдоль её оси, и при отжиге фибриллы приобретают эллипсоидальную форму. Поэтому будем полагать, что фибриллы имеют форму вытянутых эллипсоидов. Найдём диэлектрическую проницаемость ПМОА с помощью соотношения Максвелла Гарнетта для эллипсоидальных частиц в однородной среде [14]. Вдали от плазмонного резонанса это приближение допустимо. Поляризуемости таких сфероидов даются следующими выражениями:

$$\alpha_x = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon_{\text{fib}} - \varepsilon_{\text{air}}}{\varepsilon_{\text{air}} + L_1[\varepsilon_{\text{fib}} - \varepsilon_{\text{air}}]},$$

$$\alpha_z = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon_{\text{fib}} - \varepsilon_{\text{air}}}{\varepsilon_{\text{air}} + L_0[\varepsilon_{\text{fib}} - \varepsilon_{\text{air}}]},$$

$$L_m = \frac{1}{1 - (\varepsilon_1^m / \varepsilon_{\text{air}})}, \quad (8)$$

$$L_0 = (\xi_0^2 - 1) \left(\frac{\xi_0}{2} \ln \left(\frac{\xi_0 + 1}{\xi_0 - 1} \right) - 1 \right),$$

$$L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0) \quad \xi_0^2 = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1}, \quad (9)$$

где $\varepsilon_{\text{air}} = 1$ — диэлектрическая проницаемость воздуха, ξ — объёмная доля фибрилл в ПМОА. В частности, если фибриллы имеют форму эллипсоида вращения и вытянуты (текстурированы) в направлении роста ПМОА (вдоль оси Z , в перпендикулярной плоскости XY фибриллы ориентированы случайным образом [4,5]), при

этом аспектное соотношение приближается к $\sim \alpha$, и безразмерный фактор деполяризации принимает вид

$$L = L_z = \frac{\alpha \arccos(\alpha)}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}} - \frac{1}{\alpha^2 - 1}, \quad L_x = L_y = \frac{1 - L}{2}. \quad (10)$$

Геометрический форм-фактор фибриллы как отношение длины к диаметру, согласно [4,5], можно извлечь из следующих выражений для α_D (при температуре отжига $T < 1000^\circ\text{C}$) и α_B (при температуре отжига $T \geq 1000^\circ\text{C}$):

$$\alpha_D = \alpha_0 \left(1 - \frac{1}{\alpha_0} \sqrt{t D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)} \right)^{3/2}, \quad (11)$$

$$\alpha_B = \alpha_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_f} + \exp\left(-t B_0 \left(-\frac{E_b}{RT}\right)\right) \right)^{1.2}. \quad (12)$$

Здесь использованы обозначения из работ [4,5]: начальная длина и диаметр фибриллы $a_0 = 140 \text{ nm}$, $d_0 = 5 \text{ nm}$, исходное аспектное отношение фибрилл $\alpha_0 = a_0/d_0$, плотность материала фибриллы $\rho_f = 3.1 \text{ g/cm}^3$, число фибрилл в элементарной ячейке $n_f = 6.8$, плотность материала в начальный момент времени $\rho_0 = \rho_f \pi n_f / (4\alpha_0^2)$, коэффициент поверхностной диффузии $D_0 = 6.0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, энергия активации разложения оксигидроксида $E_D = 28 \pm 1 \text{ kJ/mol}$, постоянная „свободного объёма“ $B_0 = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, энергия активации процесса спекания $E_b = 61 \text{ kJ/mol}$, время отжига $t = 4 \text{ h} = 1.44 \cdot 10^4 \text{ s}$, R — универсальная газовая постоянная.

Переключение между режимами низкотемпературного ($T < 1000^\circ\text{C}$) и высокотемпературного ($T > 1000^\circ\text{C}$) отжига формально моделируем следующим образом:

$$\alpha = \alpha_D \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{T - T_0}{\Delta T}\right) \right) + \alpha_B \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{T - T_0}{\Delta T}\right) \right), \quad (13)$$

где T — температура отжига, T_0 — температура, в окрестности которой низкотемпературный режим сменяется высокотемпературным, ΔT — характерный диапазон температур, в котором сосуществуют оба режима. В расчётах мы принимаем $T_0 = 990^\circ\text{C}$, $\Delta T = 120^\circ\text{C}$.

Объёмная доля оксида алюминия, структурной и адсорбированной воды в зависимости от температуры отжига даётся формулами, приведёнными в статье [4]. Таким образом, решая численно уравнение (8) при заданных температуре и времени отжига, получаем ϵ_{PMOAZ} , а также ϵ_{PMOAX} и ϵ_{PMOAY} .

Дальнейшее развитие модели будет связано с учётом неоднородности материала фибриллы, а также дисперсии, связанной с пространственной ориентацией фибрилл и уточнением её вклада в оптическую анизотропию ПМОА.

Результаты и обсуждение

Если не сказано иное, в наших расчётах предполагалось, что 3D-структура образцов ПМОА имеет текстуру — часть фибрилл ориентирована вдоль оси OZ . На рис. 2 приведены зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ_{PMOAZ} (а) и ϵ_{PMOAX} (b) от температуры T ($^\circ\text{C}$) изохронного отжига 4 h и от частоты излучения ν (THz). При температурах отжига $T \leq 900^\circ\text{C}$ сохраняется относительно высокая пористость и большая величина геометрического фактора, следовательно, воздушная среда занимает большую часть свободного объёма 3D-структуры. При повышении температуры отжига $T \geq 1000^\circ\text{C}$ амплитуды обеих величин ϵ_{PMOAZ} и ϵ_{PMOAX} увеличиваются и возрастают с температурой. Этот эффект связан с изменением морфологии нанофибрилл: уменьшается среднее аспектное соотношение (отношение длины фибриллы a к её диаметру d), в результате объёмная плотность материала ПМОА возрастает и общая пористость снижается — вклад оксидов алюминия в величину общей диэлектрической проницаемости начинает доминировать.

Величины мнимых частей диэлектрических проницаемостей ϵ_{PMOAZ} и ϵ_{PMOAX} также возрастают с температурой (рис. 3), но с увеличением частоты величины мнимых частей демонстрируют обратную зависимость. Аналогичные зависимости для вещественной (n') и мнимой (n'') частей показателя преломления $n = \sqrt{\epsilon_{PMOAZ}}$ приведены на рис. 4 и 5. Возрастание поглощения при уменьшении частоты обусловлено тем, что пик поглощения связанной воды находится в сравнительно низкочастотной области 16 GHz. Как следует из рис. 6, экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенной моделью в широком диапазоне температур. Заметное различие возникает в диапазоне $1300 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}$. Отжиг в этой области температур вызывает последовательность структурно-фазовых превращений в фибриллах ПМОА: исходный аморфный гидратированный псевдобемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [17], где $n \approx 4.6$, превращается в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащий небольшое количество структурной воды ($n < 0.1$), этот процесс завершает переход к безводным фазам: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих только молекулы воды, адсорбированные на поверхности. В процессе отжига возрастает однородность пористого 3D-наноматериала, снижается дисперсность, а общая открытая пористость уменьшается до 30–25%.

Важно заметить, что 3D-наноструктура материалов ПМОА имеет текстурные искажения, что обусловлено особенностями процесса формирования и 1D-роста нанофибрилл, всегда направленного строго нормально к поверхности жидкометаллического сплава $\text{Me}(\text{Al})$ [4]. Оценки, сделанные в рамках предложенной модели, подтвердили наличие анизотропии оптических свойств: отношение вещественных частей ϵ_{PMOAZ} (измеренной вдоль направления роста) и ϵ_{PMOAX} (измеренной в перпендикулярном направлении) может достигать величины 2.28 (рис. 2).

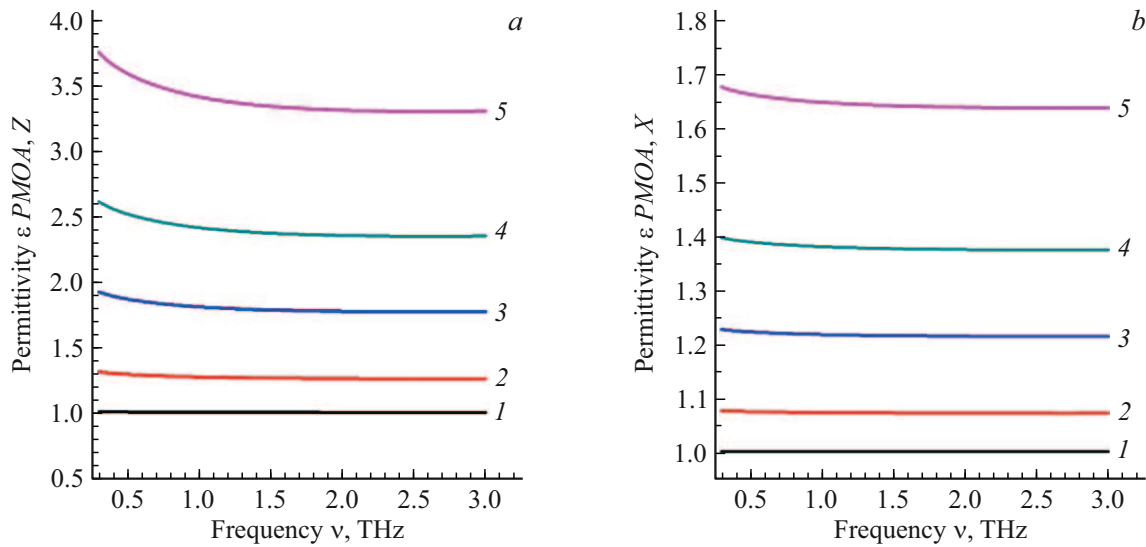


Рис. 2. Зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости материалов ПМОА от частоты ν THz-излучения для направлений: (a) $\varepsilon_{PMOA,z}$ — вдоль оси роста OZ , и (b) $\varepsilon_{PMOA,x}$ — в поперечном направлении OX для наноструктур, отожжённых в течение 4 h при температурах: 1 — 100°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C; 4 — 1325°C; 5 — 1350°C.

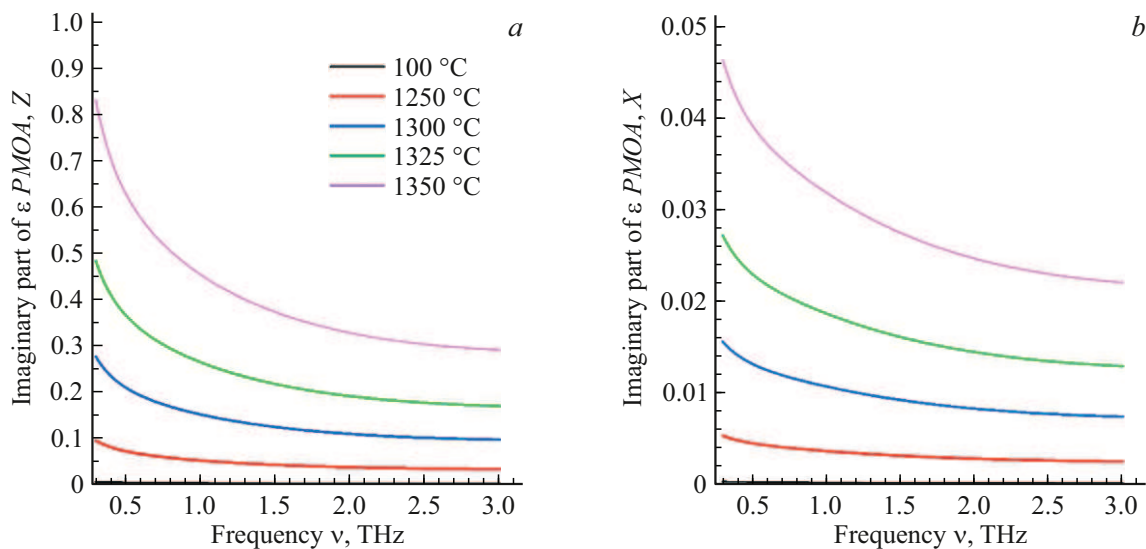


Рис. 3. Зависимость мнимой части показателя преломления $n = \sqrt{\varepsilon_{PMOA,z}}$ от частоты ν THz-излучения для направлений: (a) n''_z — в направлении вдоль оси роста OZ и (b) n''_x — в поперечном направлении OX для наноструктур, отожжённых в течение 4 h при температурах: 1 — 100°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C; 4 — 1325°C; 5 — 1350°C.

Однако фибриллы в образцах ПМОА могут быть упорядочены более сложным образом. Для учёта этих особенностей можно модифицировать данную модель, введя формально объёмную долю f нитей, ориентированных перпендикулярно оси OZ : $\leq f \leq 1$. В этом случае оценить эффективную диэлектрическую проницаемость среды можно как

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ef,z} &= (1 - f)\varepsilon_{PMOA,z} + f\varepsilon_{PMOA,x}, \\ \varepsilon_{ef,x} &= f\varepsilon_{PMOA,z} + (1 - f)\varepsilon_{PMOA,x}. \end{aligned} \quad (14)$$

Разность вещественных частей показателей преломления в зависимости от объёмной доли нитей f представлена на рис. 7. Разность вещественных частей эффективных показателей преломления может превышать единицу, что свидетельствует о сильной анизотропии распределения нанофибрилл. По измерениям разности в показателях преломления для направлений OZ и OX можно судить о распределении нанофибрилл в структуре, ориентированных вдоль и поперёк направления роста ПМОА.

Предложенная модель диэлектрической проницаемости ПМОА для THZ-диапазона частот может быть

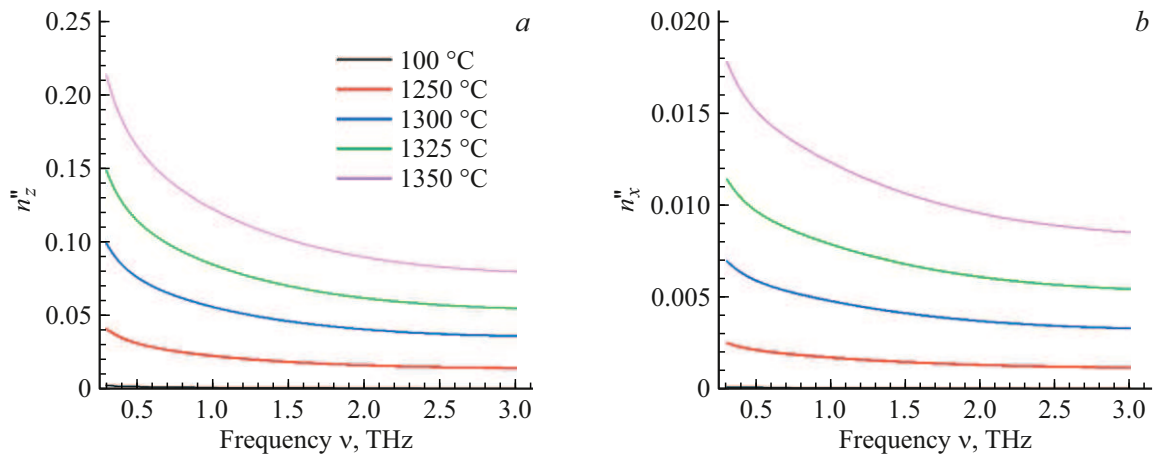


Рис. 4. Зависимость мнимой части показателя преломления $n = \sqrt{\epsilon_{PMOA,Z}}$ от частоты ν THz-излучения для направлений: (a) n''_z — в направлении вдоль оси роста OZ и (b) n''_x — в поперечном направлении OX для наноструктур, отожжённых в течение 4 h при температурах: 1 — 100°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C; 4 — 1325°C; 5 — 1350°C.

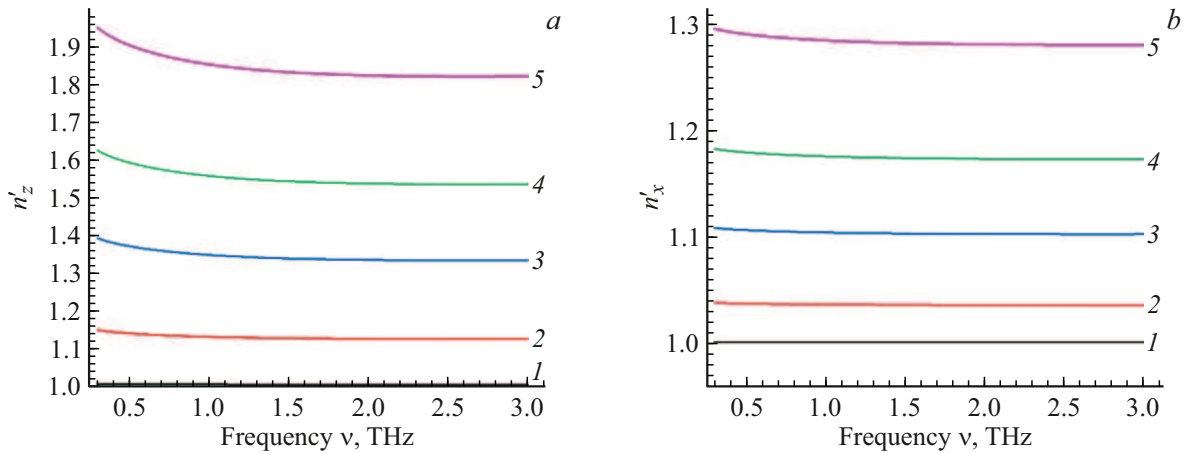


Рис. 5. Зависимость вещественной части показателя преломления $n = \sqrt{\epsilon_{PMOA,Z}}$ от частоты ν THz — излучения для направлений: (a) n'_z — в направлении вдоль оси роста OZ и (a) n'_z — в поперечном направлении OZ и (b) n'_x — в поперечном направлении OX для наноструктур, отожжённых в течение 4 h при температурах: 1 — 100°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C; 4 — 1325°C; 5 — 1350°C.

расширена на дальний и средний ИК-диапазоны при условии, что максимальные размеры фибрилл оксидов алюминия остаются много меньше длины волн.

Развитие лабораторных нанотехнологий на основе ПМОА открывает перспективы создания новых функциональных 3D-наноструктур и нанокомпозитов на основе монолитных высокопористых материалов ПМОА, импрегнированных металлическими, оксидными или углеродными наночастицами. Дисперсионные свойства таких материалов будут зависеть как от общей пористости ПМОА и содержания импрегнированных наночастиц, но также и от размеров и формы наночастиц, их взаимного расположения, среднего расстояния между частицами и от объединения частиц в кластеры и формирования протяжённых структур вдоль поверхности фибрилл. Формирование кластеров и протяжённых структур увеличивает вероятность возбуждения плазмонов, локали-

зованных на металлических частицах. На структурах, состоящих из упорядоченных металлических частиц и кластеров, также возможно возбуждение поверхностных плазмонных поляритонов [13–16]. В условиях возбуждения плазмонного резонанса повышается напряжённость электрического поля в окрестности металлических частиц и структур, что в свою очередь увеличивает вероятность нелинейно оптических процессов, но в этом случае для корректного описания оптических свойств материала будет необходимо отказаться от соотношения Максвелла Гарнетта, заменив его, например, формулой Бругемана.

Предложенная модель является начальным этапом и предполагает дальнейшее её развитие в поисках более общего решения физической задачи количественного описания взаимодействия излучения THz-диапазона с метаматериалами на основе пористых оксидных 3D-наноструктур и нанокомпозитов с химически модифи-

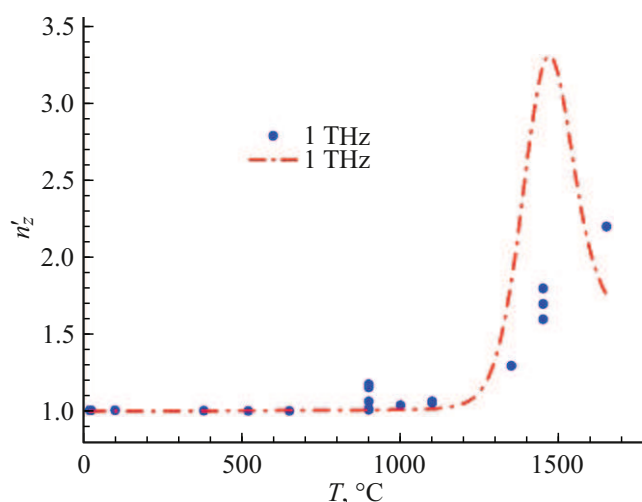


Рис. 6. Сравнение экспериментальных результатов (●), измеренных на частоте 1 THz в направлении роста ПМОА (ось OZ), с теоретическими оценками значений действительной части диэлектрической проницаемости n'_z в зависимости от температуры отжига T (°C).

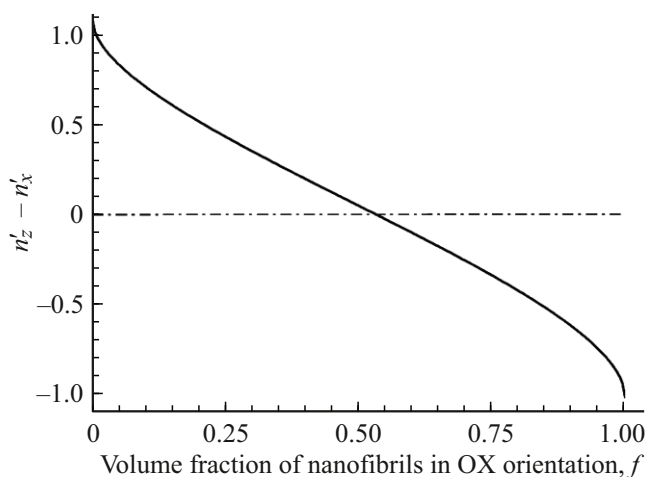


Рис. 7. Оценка разницы между вещественной частью эффективных показателей преломления n'_z и n''_x для направлений вдоль направления роста ПМОА (ось OZ) и поперёк (ось OX) в зависимости от изменения объёмной доли нановолокон, ориентированных вдоль оси OZ . Расчёты выполнены для образца ПМОА, прошедшего отжиг 4 h при температуре $T = 1300^\circ\text{C}$ для частоты $\nu = 1$ THz.

цированной поверхностью [5] или импрегнированных наночастицами Ag, Au. Такие нанокompозиты уже синтезированы, и их физические свойства в настоящее время исследуются.

Выводы

На основе модели структурной эволюции материалов ПМОА [4] разработана физическая модель эффективной диэлектрической проницаемости пористых оксид-

ных 3D-наноструктур, построенная на основе формулы Бруггемана и приближения Максвелла–Гарнетта с учётом эффектов деполяризации, связанных с формой нановолокон. Предложенная модель открывает перспективу дальнейшего развития моделей диэлектрической проницаемости нанокompозитных метаматериалов на основе пористых оксидных 3D-наноструктур с химически модифицированной поверхностью или импрегнированных металлических наночастицами.

Финансирование работы

В работе использованы результаты экспериментальных исследований 3D-наноструктур оксидгидроксидов алюминия методами импульсной THz-спектроскопии, выполненных в соответствии с планом работ по гранту РФФИ 22-23-01011, и теоретические модели, разработанные в ходе работ по гранту РФФИ 18-02-00528.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.M. Korobkov, K.P. Birin, A.N. Khodan et al. *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (15), 12165 (2023). DOI: 10.3390/ijms241512165
- [2] A.V. Svetlakova, M.S. Mendez, E.S. Tuchin et al. *Opt. Spectrosc.*, **129** (8), 846–850 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21060175
- [3] K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, N.V. Chernomyrdin et al. *J. Opt.*, **22** (1), 013001 (2020). DOI: 10.1088/2040-8986/ab4dc3
- [4] A. Khodan, T.H.N. Nguyen, M. Esaulkov et al. *J. Nanopart. Res.*, **20**, 194–201 (2018). DOI: 10.1007/s11051-018-4285-4
- [5] A. Khodan, A. Kanaev, M. Esaulkov et al. *Nanomaterials*, **12** (20), 3591–3603 (2022). DOI: 10.3390/nano12203591
- [6] А.П. Виноградов. *Электродинамика композитных материалов*, под ред. Б.З. Каценеленбаума (Эдиториал УРСС, М., 2001). 208 с.
- [7] P.H. Bolivar, M. Brucherseifer, J.G. Rivas et al. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **51** (4), 1062–1066 (2003). DOI: 10.1109/TMTT.2003.809693
- [8] A.A. Angeluts, A.V. Balakin, M.G. Evdokimov et al. *Quantum Electron.*, **44** (7), 614–632 (2014). DOI: 10.1070/QE2014v044n07ABEH015565
- [9] P. Lunkenheimer, S. Emmert, R. Gulich et al. *Phys. Rev. E*, **96** 062607 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.062607
- [10] N. Penkov, V. Yashin, E. Fesenko, A. Manokhin et al. *Appl. Spectr.*, **72** (2) 257–267 (2018). DOI: 10.1177/0003702817735551
- [11] Л.А. Апрессян, Д.В. Власов, Д.А. Задорин, В.И. Красовский. *ЖТФ*, **87** (1) 10-17 (2017). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44011>
- [12] D.A.G. Bruggeman. *Annalen der Physik*, **416** (75), 636–664 (1935). DOI: 10.1002/andp.1935416705
- [13] L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. *Physics-Uspokhi*, **50** (6), 595–612 (2007). DOI: 10.1070/PU2007v050n06ABEH006257

- [14] O.A. Smolyanskaya, N.V. Chernomyrdin, A.A. Konovko et al. *Prog. Quantum Electron.*, **62**, 1–77 (2018). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2018.10.001
- [15] В.В. Климов. *Наноплазмоника*, изд. 2, испр. (Физматлит, М., 2010). 480 с. ISBN 978-5-9221-1205-5
- [16] Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, А.А. Пухов, А.А. Зябловский, А.А. Лисянский. *Квантовая наноплазмоника. Учебное пособие* (Издательский дом Интеллект, Долгопрудный, 2015). 368 с. ISBN 978-5-91-559203-1
- [17] S. Iijima, T. Yumura, Zh. Liu. *PNAS*, **113** (42), 11759–11764 (2016). DOI: 10.1073/pnas.1614059113