

03,09

## Резонанс Фрëлиха в системе AsSb/AlGaAs

© В.И. Ушанов<sup>1,2</sup>, В.В. Чалдышев<sup>1,2</sup>, Н.Д. Ильинская<sup>1</sup>, Н.М. Лебедева<sup>1</sup>, М.А. Яговкина<sup>1</sup>,  
В.В. Преображенский<sup>3</sup>, М.А. Путятю<sup>3</sup>, Б.Р. Семягин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2014 г.)

Исследуется оптическое поглощение в металлополупроводниковом метаматериале на основе матрицы AlGaAs. Ключевой особенностью такого материала является наличие хаотических массивов металлических нановключений AsSb, модифицирующих его диэлектрические свойства. Показано, что наличие таких массивов приводит к резонансному поглощению света поверхностными плазмонами в AsSb-нановключениях в диапазоне энергий падающих фотонов 1.37–1.77 eV. В экспериментальном спектре коэффициента экстинкции при энергии 1.48 eV наблюдается резонансный пик, полуширина которого равняется 0.18 eV. По теории Ми выполнен расчет коэффициента экстинкции для нановключений AsSb в матрице AlGaAs. Его спектр также содержит резонансный пик, энергия и полуширина которого равняются 1.48 и 0.18 eV соответственно. Расчетная величина плазменной энергии для свободных нановключений в вакууме составила 7.38 eV.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-02-01123).

### 1. Введение

В настоящее время развитие фотоники тесно связано с разработкой новых метаматериалов. Метаматериалами принято называть композиционные материалы, свойства которых обусловлены коллективными эффектами и взаимодействием света с составляющими их элементами, имеющими размеры, значительно меньшие длины волны света, но превышающие размеры отдельных атомов. Примером метаматериала является полупроводниковая матрица, содержащая массив нановключений металла. Поскольку полупроводники и металлы обладают диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon$ , разными как по величине, так и по знаку, наличие массива металлических нановключений в полупроводниковой матрице позволяет существенно модифицировать диэлектрические свойства среды.

В том случае, когда размеры наночастиц и расстояния между ними много меньше длины волны света, а их объемная доля  $f$  мала, исследуемый материал может рассматриваться в рамках приближения эффективной среды. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{eff}}$  такой среды определяется по соотношению Максвелла–Гарнетта

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}(\omega) - \epsilon_s(\omega)}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_s(\omega)} = f \left( \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_s(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_s(\omega)} \right). \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon_s(\omega)$  и  $\epsilon_m(\omega)$  — диэлектрические функции полупроводниковой матрицы и металлических нановключений соответственно [1–3]. Согласно соотношению (1), при выполнении условия  $\text{Re}(\epsilon_m + 2\epsilon_s) = 0$  имеет место резонанс Фрëлиха, при котором в оптических спек-

трах возникают резонансные особенности, связанные с поглощением света поверхностными плазмонами в нановключениях металла.

В работе [4] проводились расчеты оптических свойств метаматериалов на основе матрицы GaAs, содержащей хаотические массивы наночастиц металлов Ag, Au, Cu, Ni, Fe, Cr, Er и As. Было показано, что наибольший эффект должен иметь место для наночастиц Ag, так как относительно других металлов серебро обладает наименьшим значением мнимой части диэлектрической функции. Массив наночастиц был получен путем имплантации ионов серебра с последующим отжигом, обеспечивающим самоорганизацию наночастиц в объеме матриц GaAs или AlGaAs. Экспериментальные исследования оптического поглощения хаотическими массивами нановключений Ag в матрицах GaAs и AlGaAs, проведенные в работе [5], не выявили существенных особенностей, которые можно было бы связать с плазмонным резонансом в этих нановключениях.

В работе [6] проводилось оптическое исследование GaAs, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре. После роста структуры были подвергнуты отжигу, что приводило к формированию хаотических трехмерных массивов нановключений As в объеме эпитаксиального слоя GaAs. Авторами экспериментально изучалось оптическое отражение и пропускание. Результаты исследования не выявили резонансных особенностей, которые можно отнести к неупорядоченной системе нановключений As.

Вероятной причиной отсутствия наблюдаемых особенностей, связанных с плазмонными возбуждениями

в AlGaAs(Ag) и GaAs(As), является слишком большая энергия плазмонного резонанса в металлах Ag и As, обеспечивающая Фрелиховский резонанс далеко за пределами области прозрачности матриц GaAs и AlGaAs.

Известно, что элементы V группы As и Sb являются полуметаллами из-за перекрытия зон проводимости и валентной зоны с экстремумами в различных точках зоны Бриллюэна [7]. При этом перекрытие зон, а значит, и концентрация свободных носителей заряда в сурьме меньше, чем в мышьяке. Соответственно должна быть ниже и энергия плазмонного резонанса. В работе [8] нами исследовалось отражение света от метаматериала на основе полупроводниковой матрицы AlGaAs со встроенной неупорядоченной системой металлических нановключений As и AsSb. Используемый в качестве матрицы твердый раствор AlGaAs обеспечивал окно прозрачности для света с длиной волны 700 nm и более. Формирование системы наночастиц As оказывало слабое влияние на спектры отражения, тогда как формирование системы нановключений AsSb вызывало существенное уменьшение амплитуды осцилляций Фабри–Перо в области 700–900 nm. Вероятной причиной этого является более низкая энергия резонанса Фрелиха для нановключений AsSb, чем для нановключений As, что обеспечивает более сильное поглощение и рассеивание света в окне прозрачности полупроводниковой матрицы AlGaAs.

В настоящей работе изучается поглощение света в метаматериале на основе неупорядоченной системы металлических нановключений AsSb в матрице AlGaAs. Цель работы — экспериментально обнаружить и исследовать резонанс Фрелиха, возникающий в системе AsSb/AlGaAs.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемая структура была выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре (200°C) в установке „Катунь“ на подложке полупроводящего арсенида галлия с ориентацией (001). Структура представляла собой твердый раствор AlGaAs(Sb) толщиной 1 μm с содержанием Sb менее 1%. Низкая температура роста обеспечивала захват в растущий слой избыточного мышьяка в форме антиструктурных дефектов [9]. Выращенный образец был разделен на две части, одна из которых подвергалась отжигу при температуре 600°C, что приводило к самоорганизации неупорядоченных массивов нановключений AsSb в объеме эпитаксиального слоя AlGaAs. Кроме того, был выращен контрольный образец AlGaAs на подложке GaAs при стандартных условиях, обеспечивающих высокое кристаллическое совершенство структуры, низкую концентрацию точечных дефектов и отсутствие нановключений.

Для определения концентрации избыточного мышьяка в эпитаксиальных слоях, а также химического состава

матрицы AlGaAsSb были исследованы рентгеновские дифракционные кривые вблизи рефлекса (004). Концентрация избыточного мышьяка определялась по смещению дифракционного пика пленки AlGaAsSb в результате отжига [10–12]. Согласно исследованиям рентгеновской дифракции концентрация точечных дефектов As в LT-AlGaAs(Sb) составила  $7.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Другим методом определения концентрации избыточного As было исследование оптического поглощения в неотожженной части образца. Для определения концентрации точечных дефектов As использовалась калибровочная зависимость коэффициента поглощения от концентрации EL2-дефектов для GaAs на длине волны 1 μm при комнатной температуре [13]. Величина концентрации антиструктурных дефектов мышьяка по оптическим измерениям составила  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

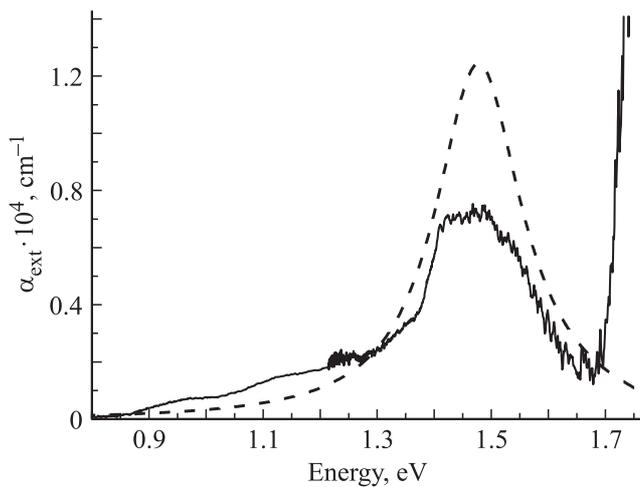
Электронно-микроскопические исследования образца не проводились, однако наличие релаксации параметра решетки и исчезновение характерного оптического поглощения, связанного с антиструктурными дефектами, после отжига однозначно свидетельствуют о структурных превращениях и самоорганизации нановключений AsSb в матрице AlGaAs [11]. Средний радиус нановключений можно оценить в 10 nm на основании данных электронной микроскопии, приведенных в работах [14,15] для образцов, выращенных и термообработанных по схожим технологиям.

Подготовка экспериментального образца для исследования оптического пропускания в диапазоне 700–900 nm проводилась путем полного удаления подложки и буферного слоя GaAs посредством химического травления в аммиачно-перекисном травителе состава  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = 3:1$  (скорость травления  $\sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ ) с последующим селективным удалением оставшегося слоя GaAs в специально подобранном химическом составе на основе перекиси водорода и аммиака с  $\text{pH} = 7.5$ .

Нами измерялись спектры пропускания и отражения света при нормальном падении в диапазонах длин волн 700–1000 и 1000–1600 nm при комнатной температуре. В качестве источника света использовалась лампа Osram HLX 100W 6.6A с коллиматором. Для передачи света от источника к образцу и от образца к детектору использовались оптоволоконные кабели. Регистрация спектров осуществлялась при помощи спектрометров фирмы OceanOptics HR4000CG в диапазоне 700–1000 nm и NIRQuest-512 в диапазоне 1000–1600 nm. Запись спектров производилась с помощью программного обеспечения SpectraSuite фирмы OceanOptics.

## 3. Результаты эксперимента

Спектр коэффициента оптической экстинкции  $\alpha_{\text{ext}}$  рассчитывался по закону Бугера–Ламберта–Бера с использованием экспериментальных данных по оптическому



**Рис. 1.** Экспериментальный (сплошная линия) и расчетный (штриховая линия) коэффициенты оптической экстинкции в зависимости от энергии фотонов.

отражению и пропусканию

$$\alpha_{\text{ext}}d = -\ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right), \quad (2)$$

где  $R$  — коэффициент отражения,  $T$  — коэффициент пропускания,  $d$  — толщина слоя.

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр коэффициента экстинкции света при комнатной температуре в матрице AlGaAs, содержащей нановключения AsSb. Экспериментальный спектр состоит из двух кривых, соответствующих диапазонам длин волн 700–1000 и 1000–1600 nm. Вблизи энергии 1.25 eV выполнена сшивка двух экспериментальных зависимостей. При энергии света 1.7 eV и выше на экспериментальной зависимости наблюдается резкое увеличение коэффициента экстинкции, связанное с краем фундаментального поглощения в полупроводниковой матрице AlGaAs.

Как видно из рис. 1, экспериментальный спектр имеет широкий асимметричный пик резонансного поглощения или рассеяния в области энергий фотонов ниже края фундаментального поглощения матрицы AlGaAs. Резонансная энергия пика составила 1.48 eV, а полуширина — 0.18 eV. Пик имеет длинный хвост в инфракрасной области спектра. В контрольном образце, выращенном при стандартной температуре и не содержащем нановключений, подобной особенности в спектре поглощения не наблюдалось. Поэтому мы связываем обнаруженный пик с поглощением света поверхностными плазмонами в нановключениях AsSb.

#### 4. Обсуждение результатов

Для количественного описания наблюдаемого плазмонного резонанса был проведен расчет зависимости

коэффициента оптической экстинкции от энергии падающего света для наночастиц металла AsSb в полупроводниковой среде AlGaAs по теории Ми [16].

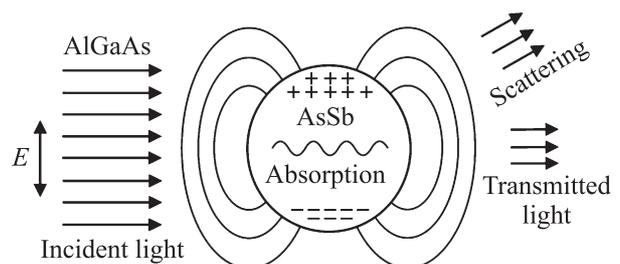
На рис. 2 приведена схема взаимодействия света с наночастицей AsSb, находящейся в полупроводниковой матрице AlGaAs. Нановключения AsSb имеют почти сферическую форму и характерный размер 10 nm, много меньший длины волны света. Расчет оптического поглощения малыми металлическими сферами в полупроводниковой среде по теории Ми в дипольном приближении был выполнен в [4,5]. В настоящей работе используется аналогичный подход для случая нановключений AsSb в матрице AlGaAs. Предполагается, что в окне прозрачности AlGaAs 700–900 nm матрица является непоглощающей. В пределе малой концентрации наночастиц вклад в полное сечение экстинкции от каждого нановключения линеен и определяется в основном сечением поглощения, которое много больше сечения рассеяния. Полный коэффициент экстинкции определяется по формуле

$$\alpha_{\text{ext}} = 3fn_s(\omega)k_{\text{vac}}\text{Im}\left(\frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_s(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_s(\omega)}\right), \quad (3)$$

где  $f \ll 1$  — объемная доля наночастиц,  $n_s = \sqrt{\epsilon_s}$  — коэффициент преломления среды,  $k_{\text{vac}}$  — волновое число для света в вакууме,  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_s$  — диэлектрические функции металлических нановключений и полупроводниковой матрицы соответственно,  $\text{Im}$  обозначает мнимую часть аргумента.

Для вычисления коэффициента экстинкции по формуле (3) необходимо определить входящие в нее параметры  $f$ ,  $n$ ,  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_s$ . Доля объема, занимаемая наночастицами, была найдена из измеренной концентрации антиструктурных дефектов до отжига в предположении, что весь избыток элементов V группы As и Sb в процессе самоорганизации перешел в нановключения AsSb. Объемная доля нановключений  $f$ , определенная таким способом, составила 0.17%.

Полупроводниковая матрица представляет собой сплав  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ , в котором содержание сурьмы  $y$  мало. Для определения точного химического состава полупроводниковой матрицы использовались данные рентгеновской дифракции для параметра решетки эпитаксиальной пленки и данные оптических измерений ширины запрещенной зоны, соответствующей краю



**Рис. 2.** Взаимодействие нановключений AsSb в матрице AlGaAs с падающим светом.

фундаментального поглощения в пленке. Для анализа зависимости параметра решетки от состава твердого раствора нами использовался закон Вегарда для квазибинарных систем AlAs–GaAs и GaAs–GaSb [17].

Для анализа ширины запрещенной зоны от состава использовались зависимости  $E_g(y) = 1.424 - 1.9y + 1.2y^2$  для твердого раствора GaAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> [18] и  $E_g(x) = 1.424 + 1.155x + 0.37x^2$  для твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As [19]. Из значений запрещенной зоны и параметра решетки сплава Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> были получены концентрации алюминия  $x = 0.26$  и сурьмы  $y = 0.002$ .

Зависимости коэффициента преломления  $n$  и диэлектрической проницаемости матрицы AlGaAs(Sb)  $\epsilon_s = n^2$  от энергии фотонов при комнатной температуре были определены с помощью аппроксимации Адачи [19] с использованием полученного экспериментально значения ширины запрещенной зоны сплава  $E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y) \approx 1.72 \text{ eV}$

$$\epsilon_s(\omega) = A_0 \left[ F(\hbar\omega/E_g) + \frac{1}{2} [E_g/(E_g + \Delta_0)]^{\frac{3}{2}} \times F(\hbar\omega/(E_g + \Delta_0)) \right] + B_0, \quad (4)$$

где  $F(z)$  — функция, зависящая от аргумента  $z$  следующим образом:

$$F(z) = z^{-2} (2 - \sqrt{1+z} - \sqrt{1-z}).$$

Величина спин-орбитального расщепления  $\Delta_0 = 0.29 \text{ eV}$ . Параметры аппроксимации зависят от  $x$ :  $A_0(x) = 6.3 + 19.0x$ ,  $B_0(x) = 9.4 - 10.2x$ . В использованной модели не учитывается наличие сурьмы. Поскольку ее концентрация мала ( $y = 0.002$ ), мы считаем, что она слабо влияет на вид  $\epsilon_s(\omega)$ .

Диэлектрическая проницаемость нановключений AsSb  $\epsilon_m(\omega)$  была рассчитана с использованием модели Друде. Ее действительная и мнимая части удовлетворяют соотношениям

$$\text{Re}\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\tau^{-2} + \omega^2} \right), \quad (5)$$

$$\text{Im}\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty \frac{1}{\omega\tau} \frac{\omega_p^2}{\tau^{-2} + \omega^2}, \quad (6)$$

где  $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m_e$  — квадрат плазменной частоты. Здесь  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\tau$  — время релаксации электронного возбуждения,  $n$  — концентрация электронов в сплаве AsSb,  $e$  — заряд электрона,  $m_e$  — эффективная масса электрона в AsSb.

Штриховая линия на рис. 1 соответствует расчетному спектру коэффициента экстинкции по теории Ми согласно формулам (3)–(6). Для вычисления плазменной частоты использовались следующие параметры:  $\epsilon_\infty = 1$ ,  $m_e = 0.1m_0$ ,  $n = 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ . Расчетная величина плазменной энергии (для свободных наночастиц

AsSb в вакууме), обеспечивающая соответствие расчета с экспериментом, составила  $\hbar\omega_p = 7.38 \text{ eV}$ . Расчетная энергия резонанса Фрелиха при этих параметрах оказалась равной  $1.48 \text{ eV}$ , а его ширина на половине высоты составила  $0.18 \text{ eV}$ .

Видно, что экспериментальная и расчетная кривые на рис. 1 различны по форме. Расчетный спектр коэффициента поглощения имеет строго симметричный вид, тогда как экспериментальный асимметричен. Амплитуда последнего приблизительно в 1.7 раза меньше, чем амплитуда пика в расчетном спектре. На экспериментальной кривой наблюдается особенность вблизи энергии  $1.52 \text{ eV}$ . В расчетном спектре таковая отсутствует. Различия в форме спектров связаны с тем фактом, что зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической функции нановключений AsSb, рассчитанные по модели Друде, не в полной мере соответствуют их реальному виду. Тем не менее для определения расчетных параметров плазмонного резонанса этого достаточно. Энергии резонансных пиков, а также их ширины на половине высоты в расчете и эксперименте совпали. В расчете было определено значение энергии колебаний электронной плазмы в нановключениях AsSb (в вакууме), которое составило  $7.38 \text{ eV}$ , что соответствует дальнему ультрафиолетовому диапазону. Наличие полупроводниковой матрицы в качестве окружения для нановключений приводит к смещению энергии плазменных колебаний до  $1.48 \text{ eV}$ . Расчетное значение времени жизни плазменных возбуждений ( $3 \text{ fs}$ ) является типичным для металлов [20].

## 5. Заключение

Таким образом, нам впервые удалось наблюдать фрелиховский плазмонный резонанс в системе нановключений металла AsSb, встроенных в полупроводниковую матрицу AlGaAs. Присутствие наночастиц AsSb проявляется в спектрах поглощения в виде широкого асимметричного резонансного пика в области энергий фотонов ниже края фундаментального поглощения матрицы AlGaAs. Экспериментальные значения резонансной энергии и полуширины пика были равны  $1.48$  и  $0.18 \text{ eV}$  соответственно. Для определения параметров поверхностных плазмонов в нановключениях AsSb был выполнен расчет коэффициента экстинкции по теории Ми рассеяния и поглощения света малыми частицами. Расчетный спектр коэффициента экстинкции имеет симметричный резонансный пик при энергии  $1.48 \text{ eV}$  с полушириной  $0.18 \text{ eV}$ . Величина плазменной энергии для свободных наночастиц AsSb в вакууме в расчете равнялась  $7.38 \text{ eV}$ .

Авторы выражают благодарность А.А. Усиковой за помощь в подборе травителей. Рентгенодифракционные исследования были проведены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 624 с.
- [2] Г. ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. ИИЛ, М. (1961). 537 с. [H.C. van de Hulst. Light scattering by small particles. Dover, NY 1981)].
- [3] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Наука, М. (1973). 721 с.
- [4] D.D. Nolte. *J. Appl. Phys.* **76**, 3740 (1994).
- [5] D. Crouse, D.D. Nolte, J.C.P. Chang, M.R. Melloch. *J. Appl. Phys.* **81**, 7981 (1997).
- [6] П.В. Лукин, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. *ФТП* **46**, 1314 (2012).
- [7] J.H. Xu, E.G. Wang, C.S. Ting, W.P. Su. *Phys. Rev. B* **48**, 17271 (1993).
- [8] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. *ФТП* **47**, 1043 (2013).
- [9] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. *ФТТ* **35**, 2609 (1993).
- [10] Н.Н. Фалеев, В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков. *ФТП* **32**, 24 (1998).
- [11] D.A. Vasyukov, M.V. Baidakova, V.V. Chaldyshev, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *J. Phys. D* **34**, A15 (2001).
- [12] M.V. Baidakova, N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, V.N. Nevedomsky, M.A. Yagovkina, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Acta Cryst. B* **69**, 30 (2013).
- [13] G.M. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 9 (1981).
- [14] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1588 (1999).
- [15] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.E. Romanov, A.A. Suvorova, A.L. Kolesnikova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner, N. Zakharov, A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 377 (2002).
- [16] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Мир, М. (1986). 664 с.
- [17] Yu.A. Goldberg, N.M. Schmidt. Handbook series on semiconductor parameters. V. 2 / Eds M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur. World Scientific, London (1999). P. 62–88.
- [18] Ю.Ф. Бирюлин, Н.В. Ганина, М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев, Ю.В. Шмарцев. *ФТП* **17**, 108 (1983).
- [19] S. Adachi. *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985).
- [20] С.А. Майер. Плазмоника. Теория и приложения. R&C Dynamics, М. (2011). 296 с.