

12,13

Плазмонная спектроскопия анизотропного отражения света от наночастиц металла, находящихся на поверхности полупроводника

© В.А. Кособукин, А.В. Коротченков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Kosobukin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2016 г.)

Представлена теория дифференциального анизотропного отражения света от наночастиц, обладающих плазмонами и находящихся вблизи границы раздела сред. Рассматривается модель монослоя одинаковых металлических частиц эллипсоидальной формы, заполняющих узлы прямоугольной решетки. Методом функций Грина в самосогласованном приближении квазиточечных диполей вычислены эффективные плазмонные полярности наночастиц в слое. Учитывается эффект локального поля, обусловленный анизотропными дипольными плазмонами частиц слоя и диполями их изображения. Наблюдавшиеся недавно резонансные спектры анизотропного отражения света от нанокластеров индия на поверхности InAs объясняются различием частот, принадлежащих плазмонам с ортогональными поляризациями в плоскости поверхности. Показано, что различие плазмонных частот может быть связано с анизотропией формы частиц или/и структуры слоя, причем знак разности частот различен для этих двух типов анизотропии.

1. Введение

В последнее время значительное внимание уделяется поляризационным оптическим эффектам, в которых проявляется анизотропия плазмонов. Это относится к эллипсометрии [1,2], магнитоплазмонике [3] и дифференциальной спектроскопии анизотропного отражения света [4–7]. В спектре анизотропного отражения света от нанокластеров индия, сформированных на поверхности (001) InAs [5,6], недавно наблюдалась резонансная спектральная особенность, обусловленная плазмонами. Эта особенность была связана с макроскопической анизотропией массива нанокластеров, которая не была выявлена обычными методами диагностики. Плазмонное происхождение обнаруженной спектральной особенности подтверждается ее красным смещением при увеличении размера наночастиц и диэлектрической проницаемости окружающей среды [6]. Масштаб плазмонного спектра анизотропного отражения, наблюдаемый для частиц индия на поверхности (001) GaAs [4] и InAs [5,6], на один-два порядка величины превышает масштаб $\sim 10^{-3}$, характерный для спектров анизотропного отражения атомарных структур на поверхности полупроводников [8–10].

Теоретическая интерпретация наблюдаемых спектров анизотропного отражения проводилась в моделях эффективной среды [4] и регулярного массива наночастиц в слоистой диэлектрической среде [3,6]. Несмотря на концептуальное различие указанных подходов и различие полупроводниковых подложек (GaAs в [4] и InAs в [5,6]), из экспериментальных плазмонных спектров анизотропного отражения получены близкие оценки степени анизотропии массивов эллипсоидальных частиц индия. В работе [6] было показано также, что эффект струк-

турной анизотропии массива, отсутствующий в модели эффективной среды, сравним с эффектом анизотропии формы частиц. Сходные аспекты плазмоники анизотропных систем затрагивались в ряде других работ [11–13]. Однако для интерпретации новых спектроскопических эффектов представляется актуальным развитие общей теории поляризационно-зависимых оптических эффектов с участием анизотропных плазмонов.

В настоящей работе представлена теория плазмонной спектроскопии анизотропного отражения света массивами металлических наночастиц. Принципиальной особенностью изучаемых систем является наличие анизотропного локального поля, обусловленного действием дипольных плазмонов наночастиц [3]. Обычно локальное поле значительно отличается от макроскопического, а его спектральные свойства и поляризация могут существенно зависеть от анизотропии резонансных диполей и их расположения [3,11–13]. Далее мы учитываем эффекты анизотропии формы наночастиц и структуры слоя, который они образуют. Резонансный оптический отклик с учетом локального поля плазмонов вычисляется самосогласованным образом в модели квазиточечных диполей, образующих прямоугольную решетку вблизи границы раздела сред.

Содержание статьи заключается в следующем. В разд. 2 обсуждается постановка задачи, в разд. 3 представлено ее общее решение с учетом эффекта локального поля, описанного в разд. 4. В разд. 5 вычислены наблюдаемые оптические величины, а их зависимость от анизотропии формы частиц и межчастичных расстояний обсуждается в разд. 6. Результаты численного анализа и оценка геометрических параметров анизотропии слоя наночастиц на основе наблюдаемых спектров приведены в разд. 7.

2. Постановка задачи и основные соотношения

Задача решается методом функций Грина электродинамики [3,14]. Невозмущенной считается среда, образованная оптически однородными слоями макроскопической толщины, которые перпендикулярны оси z . Для этой среды компоненты тензора локальной изотропной диэлектрической проницаемости представляются в виде $\epsilon_{\alpha\beta}^{(0)}(z, \omega) = \delta_{\alpha\beta}\epsilon^{(0)}(z, \omega)$, где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера с декартовыми индексами α и β , ω — частота. Функция $\epsilon^{(0)}(z, \omega)$, описывающая эффекты макроскопической электродинамики, равна ϵ_n в n -м однородном слое.

Возмущением является поляризация $\mathbf{P}(z, \boldsymbol{\rho}; \omega)$. Полное электрическое поле $\mathbf{E}(z, \boldsymbol{\rho}; \omega)$ получается в результате решения последовательности уравнений

$$\sum_v \left[\sum_\mu \text{rot}_{\alpha\mu} \text{rot}_{\mu\nu} - \epsilon^{(0)}(z; \omega) k_0^2 \delta_{\alpha\nu} \right] \times \begin{Bmatrix} E_v^{(0)}(z, \boldsymbol{\rho}) \\ D_{v\beta}^{(0)}(z, z', \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}') \\ E_v(z, \boldsymbol{\rho}) \end{Bmatrix} = 4\pi k_0^2 \begin{Bmatrix} 0 \\ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\alpha\beta} \\ P_\alpha(z, \boldsymbol{\rho}) \end{Bmatrix}, \quad (1)$$

где $\mathbf{r} = (z, \boldsymbol{\rho})$, $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$, $k_0 = \omega/c$, c — скорость света. Строки (1)–(3) соответствуют отдельным уравнениям с одним и тем же оператором в левой части. Уравнение (1) определяет электрическое поле $\mathbf{E}^{(0)}$, а уравнение (2) — тензорную функцию Грина $\hat{D}^{(0)}$ для невозмущенной среды с проницаемостью $\epsilon^{(0)}(z, \omega)$, трансляционно-инвариантной по $\boldsymbol{\rho}$. Решения уравнений (1) и (2) и их преобразования Фурье

$$\left\{ \mathbf{E}^{(0)}(z; \boldsymbol{\kappa}), \hat{G}^{(0)}(z, z'; \boldsymbol{\kappa}) \right\} = \int d^2\rho \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}) \left\{ \mathbf{E}^{(0)}(z, \boldsymbol{\rho}), \hat{D}^{(0)}(z, z', \boldsymbol{\rho}) \right\} \quad (4)$$

должны удовлетворять максвелловским граничным условиям по переменной z . Поле $\mathbf{E}^{(0)}$ вычисляется далее при условии, что из оптически прозрачной среды 1 с проницаемостью $\epsilon^{(0)}(z) = \epsilon_1$ ($\text{Im}\epsilon_1 = 0$) вдоль оси z ($\boldsymbol{\kappa} = 0$) падает монохроматическая волна

$$\mathbf{E}^{\text{inc}}(z, \boldsymbol{\rho}) = \mathbf{e}_\alpha \bar{E}^{\text{inc}} \exp(i\sqrt{\epsilon_1} k_0 z), \quad (5)$$

линейно поляризованная вдоль орта \mathbf{e}_α , где α обозначает x или y . Функции $E_\alpha^{(0)}$ и $G_{\alpha\beta}^{(0)}$ в зависимости от z и z' имеют макроскопический масштаб $\sim 1/k_0$, как и поле (5), однородное в плоскостях $z = \text{const}$.

Предположим, что в изолированной наночастице квазиоднородное световое поле $E_\alpha \mathbf{e}_\alpha$ наводит дипольный момент поверхностного плазмона

$$\boldsymbol{\rho} = \chi_{\alpha\alpha}^{(0)}(\omega) E_\alpha \mathbf{e}_\alpha, \quad (6)$$

где $\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}(\omega)$ — компонента тензора поляризуемости. Тогда в уравнении (3) поляризация, связанная с индуцированными диполями одинаковых частиц, имеет вид

$$P_\alpha(z, \boldsymbol{\rho}) = \delta(z - z_0) \sum_n \chi_{\alpha\alpha}^{(0)}(\omega) \delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_n) E_\alpha(z_0, \boldsymbol{\rho}_n). \quad (7)$$

Наличие дельта-функции $\delta(z - z_0)\delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_n)$ означает, что частицы малых размеров по сравнению с длиной волны света центрированы в точках $\mathbf{r}_n = (z_0, \boldsymbol{\rho}_n)$ плоскости $z = z_0$. Далее считаем, что они расположены в узлах прямоугольной решетки с векторами трансляции

$$\boldsymbol{\rho}_n = n_x A_x \mathbf{e}_x + n_y A_y \mathbf{e}_y, \quad (8)$$

где A_x и A_y — периоды решетки, n_x и n_y — номера ее узлов, $\mathbf{n} = (n_x, n_y)$. Предполагаем, что главные оси тензора поляризуемости $\hat{\chi}^{(0)}$ совпадают с осями \mathbf{e}_α векторов решетки (8).

3. Общее решение задачи

В случае нормально падающей волны (5) уравнению (3) с поляризацией (7) эквивалентно следующее интегральное уравнение:

$$E_\alpha(z, \boldsymbol{\rho}) = E_\alpha^{(0)}(z|0) + \sum_\beta \int \frac{d^2\boldsymbol{\kappa}}{(2\pi)^2} G_{\alpha\beta}^{(0)}(z, z_0; \boldsymbol{\kappa}) \chi_{\beta\beta}^{(0)} e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}} \bar{E}_\beta(z_0; \boldsymbol{\kappa}). \quad (9)$$

Здесь введено обозначение $E_\alpha^{(0)}(z|0) = E_\alpha^{(0)}(z, \boldsymbol{\rho})$ для нормально распространяющейся невозмущенной волны с $\alpha = x$ или y и представление

$$\bar{E}_\beta(z_0; \boldsymbol{\kappa}) = \sum_n e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}_n} E_\beta(z_0, \boldsymbol{\rho}_n) \quad (10)$$

для моды действующего (ближнего) поля $E_\beta(z_0, \boldsymbol{\rho})$. Отметим различие обозначений $\mathbf{E}(z; \boldsymbol{\kappa})$ для амплитуд Фурье вида (4), (10) и $\mathbf{E}(z|\boldsymbol{\kappa})$ для амплитуд волн $\mathbf{E}(z, \boldsymbol{\rho}) = \mathbf{E}(z|\boldsymbol{\kappa}) \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho})$ в реальном пространстве.

Выполнив преобразование (10) выражения (9), получим уравнение для компонент $\bar{E}_\beta(z_0; \boldsymbol{\kappa}) = \bar{E}_\beta(z_0; \boldsymbol{\kappa} + \mathbf{b}_m)$ ближнего поля (10) в квазистатическом приближении, когда $G_{\alpha\beta}^{(0)} = \delta_{\alpha\beta} G_{\alpha\alpha}^{(0)}$. При этом используем представление

$$\sum_n \exp(-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\rho}_n) = \frac{(2\pi)^2}{A_x A_y} \sum_m \delta(\boldsymbol{\kappa} - \mathbf{b}_m),$$

содержащее суммирование по номерам узлов $\mathbf{m} = (m_x, m_y)$ обратной решетки, или по ее векторам трансляции

$$\mathbf{b}_m = 2\pi \left(\frac{m_x}{A_x} \mathbf{e}_x + \frac{m_y}{A_y} \mathbf{e}_y \right) \quad (11)$$

с целыми m_x и m_y .

Подставляя в (9) результаты самосогласованного решения уравнений для $\tilde{E}_\beta(z_0; 0)$ с $\kappa = 0$, для поля излучения находим

$$E_\beta(z, \rho) = E_\alpha^{(0)}(z|0) \delta_{\alpha\beta} + \sum_m e^{i\mathbf{b}_m \cdot \rho} G_{\beta\alpha}^{(0)}(z, z_0; \mathbf{b}_m) \frac{\chi_{\alpha\alpha}}{A_x A_y} E_\alpha^{(0)}(z_0|0). \quad (12)$$

Здесь $\chi_{\alpha\alpha}$ — эффективная плазменная поляризуемость частицы в слое, которая соответствует представлению $p_\alpha = \chi_{\alpha\alpha} E_\alpha^{(0)}$ дипольного момента (6) в формуле (7). Она получается при $\kappa = 0$ из общей формулы

$$\chi_{\alpha\alpha}(\kappa) = \frac{\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}}{1 - \chi_{\alpha\alpha}^{(0)} (A_x A_y)^{-1} \sum_m G_{\alpha\alpha}^{(0)}(z_0, z_0; \kappa + \mathbf{b}_m)}, \quad (13)$$

найденной в квазистатическом приближении.

Выражение (12) описывает световое поле в слоистой среде с монослоем диполей, резонансно возбуждаемых волной (5). Поле (12) включает вклады с векторами обратной решетки $\mathbf{b}_m \neq 0$ из (11), которые в случае короткопериодных решеток удовлетворяют условиям $|\mathbf{b}_m| \gtrsim A_\alpha^{-1} \gg k_0$. Соответствующие компоненты поля, определяемые функциями $|G_{\beta\mu}^{(0)}(z, z_0; \mathbf{b}_m)| \propto \exp(-|\mathbf{b}_m||z - z_0|)$ в (12), затухают на субволновом расстоянии $|z - z_0| \sim A_\alpha \ll k_0^{-1}$, т.е. они отвечают за эффекты ближнеполевой оптики [15]. Поле излучения по нормали к поверхности $z = \text{const}$ в спектроскопии анизотропного отражения от короткопериодной решетки включает только вклад в (12) с $\mathbf{b}_m = 0$ и той же поляризацией α , что у падающей волны (5).

Анизотропия компонент светового поля (12) при нормальном отражении обусловлена соотношением $\chi_{xx} \neq \chi_{yy}$. Оно определяется компонентами тензора $\tilde{\chi}^{(0)}$ и квазистатическими решеточными суммами

$$\frac{1}{A_x A_y} \sum_m G_{\alpha\alpha}^{(0)}(z_0, z_0; \mathbf{b}_m) = \sum_n D_{\alpha\alpha}^{(0)}(z_0, z_0; \rho_n) \quad (14)$$

по узлам \mathbf{m} обратной решетки или \mathbf{n} прямой решетки. Далее мы изучим роль анизотропии этих двух типов по отдельности.

4. Эффект локального поля в анизотропной наноструктуре

Рассмотрим границу раздела $z = 0$ двух сред, для чего полагаем в уравнениях (1)–(3), что $\varepsilon^{(0)}(z) = \varepsilon_1$ при $z < 0$ и $\varepsilon^{(0)}(z) = \varepsilon_2$ при $z > 0$. Считаем, что в плоскости $z = z_0 = -h < 0$ вблизи границы раздела сред расположен слой диполей. Поле $E_\alpha = E_\alpha^{(0)} + E_\alpha^{(d)} + E_\alpha^{(i)}$, действующее в решетке (8) на диполь в выделенном узле $\mathbf{r}_{\mathbf{n}=0} = (z_0, \rho_n = 0)$, включает невозмущенное по-

ле $E_\alpha^{(0)}$ и поля

$$\left. \begin{aligned} E_\alpha^{(d)} &= S_\alpha^{(d)} \frac{\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}}{\varepsilon_1 A_\alpha^3} E_\alpha, \\ E_\alpha^{(i)} &= S_\alpha^{(i)}(h) \frac{\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}}{\varepsilon_1 A_\alpha^3} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Величины $S_\alpha^{(d)}$ и $S_\alpha^{(i)}$ получаются в пренебрежении запаздыванием из сумм $\sum_n D_{\alpha\alpha}^{(0)}(z_0, z_0, \rho_n)$, входящих в $\chi_{\alpha\alpha}$ согласно (13), (14). Поле $\mathbf{E}^{(d)}$ создается диполями, находящимися в узлах решетки с $\rho_n \neq 0$, а поле $\mathbf{E}^{(i)}$ — решеткой диполей изображения, возникающих на границе раздела сред $\varepsilon_1|\varepsilon_2$. С учетом поправок на локальное поле (15) и представлений $p_\alpha = \chi_{\alpha\alpha}^{(0)} E_\alpha = \chi_{\alpha\alpha} E_\alpha^{(0)}$ для дипольного момента (6) выражение для компонент тензора эффективной поляризуемости принимает вид

$$\chi_{\alpha\alpha} = \left[\frac{1}{\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}} - \frac{1}{\varepsilon_1 A_\alpha^3} \left(S_\alpha^{(d)} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} S_\alpha^{(i)} \right) \right]^{-1}. \quad (16)$$

Эти компоненты описывают длинноволновый ($\kappa = 0$) отклик на макроскопическое поле $E^{(0)}$, которое определяется из уравнения (1).

В выражения (15) и (16) входит решеточная сумма

$$S_\alpha^{(d)} = A_\alpha^3 \sum_{n_\alpha, n_\beta = -\infty}^{\infty} \frac{3\rho_{n,\alpha}^2 - \rho_n^2}{\rho_n^5} = 4 \left[\xi(3) - 8\pi^2 \sum_{m_\alpha=1}^{\infty} \sum_{m_\beta=1}^{\infty} m_\alpha^2 K_0 \left(2\pi m_\alpha m_\beta \frac{A_\beta}{A_\alpha} \right) \right], \quad (17)$$

в которой индексы α и β равны x и y , причем если $\alpha = x$, то $\beta = y$, и наоборот. Первое равенство в (17) относится к суммированию по узлам прямоугольной решетки (8) с $\rho_n \neq 0$. Быстро сходящийся ряд по узлам обратной решетки (11) дается вторым равенством в (17), где $\xi(p)$ — дзета-функция Римана, $K_0(z)$ — функция Макдональда. Функции $S_\alpha^{(d)}$, рассчитанные численно в зависимости от отношения A_x/A_y , приведены в работе [3].

Решеточная сумма, которая связана с диполями изображения, находящимися в узлах решетки $\mathbf{r}'_n = (h, \rho_n)$ на расстоянии h от границы раздела сред, равна

$$\begin{aligned} S_\alpha^{(i)}(h) &= -\left(\frac{A_\alpha}{2h}\right)^3 + A_\alpha^3 \sum_{n_\alpha, n_\beta = -\infty}^{\infty} \frac{3\rho_{n,\alpha}^2 - (\rho_n^2 + 4h^2)}{(\rho_n^2 + 4h^2)^{5/2}} \\ &= -8\pi^2 \sum_{m_\alpha=1}^{\infty} \sum_{m_\beta=-\infty}^{\infty} \frac{m_\alpha^2}{\sqrt{m_\alpha^2 (A_\beta/A_\alpha)^2 + m_\beta^2}} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{4\pi h}{A_\beta} \sqrt{m_\alpha^2 (A_\beta/A_\alpha)^2 + m_\beta^2}\right). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь индексы α и β имеют тот же смысл, что в выражении (17). В первом соотношении (18) выделен

расходящийся при $h \rightarrow 0$ член, который соответствует вкладу собственного изображения выделенного диполя [16].

5. Наблюдаемые величины

В случае падающей волны (5) поле излучения по нормали в область $z \rightarrow -\infty$

$$E_\alpha(z, \rho) - E_\alpha^{\text{inc}}(z, \rho) = (r^{(0)} + \Delta r_\alpha) \bar{E}^{\text{inc}} \exp(-i\sqrt{\varepsilon_1} k_0 z) \quad (19)$$

получается из (12) при учете только члена с $\mathbf{b}_{\mathbf{m}=0} = 0$ в сумме. Коэффициент отражения света $r_\alpha = r^{(0)} + \Delta r_\alpha$ в среду с $\varepsilon^{(0)}(z) = \varepsilon_1$ включает вклады

$$r^{(0)} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \quad (20)$$

плоской границы раздела $\varepsilon_1 | \varepsilon_2$ и

$$\Delta r_\alpha = \frac{2\pi i k_0}{\sqrt{\varepsilon_1}} \frac{\chi_{\alpha\alpha}}{A_x A_y} \left(e^{-i\sqrt{\varepsilon_1} k_0 h} + r^{(0)} e^{i\sqrt{\varepsilon_1} k_0 h} \right)^2 \quad (21)$$

слоя частиц с эффективными поляризуемостями $\chi_{\alpha\alpha}$.

Методом спектроскопии анизотропного отражения света регистрируется сигнал [5,6]

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_x - R_y}{R_x + R_y} \quad (22)$$

в зависимости от энергии фотонов. В формуле (22) $R_\alpha = |r_\alpha|^2$ — коэффициент нормального отражения света с поляризацией по оси α . В случае резонансного отражения спектр (22) удобно вычислять на основе представления

$$\frac{k_0}{A_x A_y} \chi_{\alpha\alpha}(\omega) \approx \frac{\Omega_\alpha^2}{\omega_\alpha^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_\alpha} \quad (23)$$

Феноменологически оно соответствует модели лоренцевых осцилляторов для анизотропных плазмонов. При условиях $|\Delta r_\alpha| \ll |r^{(0)}|$ и $\sqrt{\varepsilon_1} k_0 h \ll 1$ выражение (22) принимает простой вид

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{16\pi\sqrt{\varepsilon_1} k_0}{A_x A_y} \text{Im} \left(\frac{\chi_{yy} - \chi_{xx}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right). \quad (24)$$

В случае эффективных поляризуемостей (23) выражение (24) описывает резонансный спектр $\Delta R/R$.

6. Анизотропия формы частиц и структуры решетки

Изучим эффекты анизотропии в спектре отражения (20)–(22), используя модель одинаковых наночастиц эллипсоидальной формы. Компоненты тензора поляризуемости изолированной частицы имеют вид [17]

$$\chi_{\alpha\alpha}^{(0)} = \frac{a_x a_y a_z}{3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{(\varepsilon - \varepsilon_1) N^{(\alpha)} + \varepsilon_1} \quad (25)$$

Здесь ε и ε_1 — проницаемости материала частицы и однородной окружающей среды. Коэффициенты деполяризации эллипсоида [17]

$$N^{(\alpha)} = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(s + a_\alpha^2)^3 (s + a_\beta^2) (s + a_\gamma^2)}}, \quad (26)$$

где $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$, зависят от длин a_x, a_y, a_z его полуосей и удовлетворяют условию $N^{(x)} + N^{(y)} + N^{(z)} = 1$.

Далее будем считать, что наночастицы образованы металлом с диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (27)$$

где ω_p — плазменная частота, $1/\gamma$ — время релаксации электронов. Из (25) следует уравнение $(\text{Re}\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1) N^{(\alpha)} + \varepsilon_1 = 0$, которое при учете (27) дает частоту

$$\omega_\alpha^{(0)} = \omega_p \sqrt{N^{(\alpha)} / \varepsilon_*^{(\alpha)}} \quad (28)$$

дипольного плазмона, поляризованного вдоль α -й полуоси эллипсоида. Частота (28) с $\varepsilon_*^{(\alpha)} = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) N^{(\alpha)} + \varepsilon_1$ найдена с точностью до членов $\sim (\gamma/\omega_\alpha^{(0)})^2 \ll 1$; она зависит от длин полуосей эллипсоида через $N^{(\alpha)}$.

Определим параметры эффективной поляризуемости (23) *ab initio* в модели слоя наночастиц, для чего подставим (25) в (16). Преобразование последнего выражения к виду (23) дает для длинноволновой ($\kappa = 0$) плазмонной моды с поляризацией α в плоскости слоя значения

$$\omega_\alpha = \omega_\alpha^{(0)} \left\{ 1 - \frac{a_x a_y a_z}{3A_\alpha^3} \frac{1}{\varepsilon_*^{(\alpha)} N^{(\alpha)}} \times \left[S_\alpha^{(d)} + S_\alpha^{(i)} \mu' + \frac{\gamma}{\omega_\alpha^{(0)}} \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} N^{(\alpha)} S_\alpha^{(i)} \mu'' \right] \right\}^{1/2}, \quad (29)$$

$$\Gamma_\alpha = \gamma + \frac{a_x a_y a_z}{3A_\alpha^3} \omega_\alpha^{(0)} \frac{1}{\varepsilon_*^{(\alpha)} N^{(\alpha)}} \times \left[S_\alpha^{(i)} \mu'' - \frac{\gamma}{\omega_\alpha^{(0)}} \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} N^{(\alpha)} (S_\alpha^{(d)} + S_\alpha^{(i)} \mu') \right], \quad (30)$$

$$\Omega_\alpha^2 = \frac{\omega_\alpha}{c A_x A_y} \frac{a_x a_y a_z}{3} (\omega_\alpha^{(0)})^2 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_*^{(\alpha)} N^{(\alpha)}}. \quad (31)$$

Здесь $S_\alpha^{(i)} < 0$ и

$$\mu = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1^2 - |\varepsilon_2|^2 - 2i\varepsilon_1\varepsilon_2''}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + (\varepsilon_2'')^2}, \quad (32)$$

причем $\mu' = \text{Re}\mu < 0$ и $\mu'' = \text{Im}\mu < 0$ при $1 \gtrsim \varepsilon_1 < |\varepsilon_2|$.

Далее мы свяжем наблюдаемую анизотропию плазмонных частот с анизотропией геометрических характеристик массива частиц. Экспериментальные спектры анизотропного отражения $\Delta R/R$ [6] указывают на слабую анизотропию плазмонных частот

$|\omega_x - \omega_y| \ll \omega_x, \omega_y$. В общем случае формула (29) учитывает два источника анизотропии плазмонных частот $\omega_x \neq \omega_y$. Ими являются (I) анизотропия формы частиц с $a_x \neq a_y$ при $A_x = A_y = A$ (квадратная решетка) и (II) анизотропия структуры слоя с $A_x \neq A_y$ при $a_x = a_y = a$ (сфероиды). В случае II условие $\omega_x \neq \omega_y$ связано с анизотропией дипольных взаимодействий между плазмонами разных частиц.

В изотропной модели, для которой $\Delta R/R = 0$, введем плазмонную частоту $\omega_{||}$, соответствующую наличию вырождения частот ω_α с $\alpha = x, y$ из (29) по поляризации в плоскости x, y . Частоту $\omega_{||}$ и ее малое анизотропное расщепление $\Delta\omega_{||}$ выразим формулами

$$\omega_{||} = \frac{1}{2}(\omega_x + \omega_y), \quad \Delta\omega_{||} = \omega_x - \omega_y. \quad (33)$$

В случае (I) расщепление $\Delta\omega_{||} \neq 0$ связываем с анизотропией длин полуосей $a_{x,y} = a \mp \Delta a/2$, $|\Delta a| \ll a$ эллипсоидов, заполняющих квадратную решетку. В случае (II) расщепление $\Delta\omega_{||} \neq 0$ связываем с анизотропией периодов $A_{x,y} = A \mp \Delta A/2$, $|\Delta A| \ll A$ решетки сфероидов. Разложение функций $\omega_\alpha(a_\alpha, A_\alpha)$ из (29) в линейном приближении по Δa и ΔA вблизи значений параметров a, A дает

$$\frac{\omega_x - \omega_y}{\omega_{||}} = C_I \frac{\Delta a}{a} + C_{II} \frac{\Delta A}{A}. \quad (34)$$

Вычислим коэффициенты C_I и C_{II} , отмечая индексом $||$ величины, относящиеся к изотропной модели с параметрами a, A . Анизотропия формы частиц в квадратной решетке связана с деформацией кругового сечения сфероидов в эллиптическое. Разлагая выражение $N^{(\alpha)} = N^{||} + \Delta N^{(\alpha)}$ из (26) по Δa , получаем $\Delta N^{(x)} = -\Delta N^{(y)} = \Delta N^{||}$. При этом в формуле (34) находим

$$C_I = -\frac{1}{4} \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_*^{||}} + \frac{U}{1-U} \left(1 + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\varepsilon_*^{||}} N^{||} \right) \right] \times \frac{1}{1-\eta^2} \frac{(5-2\eta^2)\eta^2 f - 3\text{arctg}f}{\text{arctg}f - \eta^2 f}, \quad (35)$$

где

$$U = \frac{\eta}{3} \left(\frac{a}{A} \right)^3 \frac{1}{\varepsilon_*^{||} N^{||}} \left(S_{||}^{(d)} + S_{||}^{(i)} \text{Re}\mu \right), \quad (36)$$

$\varepsilon_*^{||} = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)N^{||} + \varepsilon_1$, $\eta = a_z/a$, $f = \sqrt{1-\eta^2}/\eta = \sqrt{(a/a_z)^2 - 1}$, $S_{||}^{(d)}$ и $S_{||}^{(i)}$ — суммы (17) и (18), вычисленные для квадратной решетки с периодом A . Величина μ дается формулой (32), вклад с μ'' из выражения (36) исключен вследствие малости параметра $(\gamma/\omega_{||}^{(0)})|\varepsilon_\infty/\varepsilon_1 - 1| \ll 1$ в (29).

Анизотропия структуры массива частиц определяется прямоугольной решеткой с $A_{x,y} = A \mp \Delta A/2$. При этом из разложения (29) по ΔA получаем

$$C_{II} = -\frac{3}{2} \frac{U}{1-U} \frac{\sigma_{||}^{(d)} + \sigma_{||}^{(i)} \text{Re}\mu}{S_{||}^{(d)} + S_{||}^{(i)} \text{Re}\mu}. \quad (37)$$

Здесь стоит U из формулы (36), суммы

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{||}^{(d)} &= \sum'_{n,m=-\infty}^{\infty} n^2 \frac{3n^2 - 7m^2}{(n^2 + m^2)^{7/2}}, \\ \sigma_{||}^{(i)} &= \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} n^2 \frac{3n^2 - 7m^2 - 2(2h/A)^2}{(n^2 + m^2 + (2h/A)^2)^{7/2}} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

выражаются через производные по A_x и A_y сумм (17) и (18), взятые при $A_\alpha = A$, а штрих означает отсутствие в сумме члена с $n = m = 0$.

Заметим, что, хотя мы использовали модель периодического массива наночастиц, результаты теории качественно применимы к длинноволновым плазмонам в аperiodических макроскопически однородных массивах [5,6]. Действительно, в них когерентность между дипольными плазмонами обеспечивается квазиоднородным возбуждающим полем, при этом роль мелкокомпабного беспорядка становится незначительной [18]. Вследствие гомогенизации отклика в разупорядоченных средах с дальнедействием существуют длинноволновые поляризационные возбуждения с качественно такими же свойствами, как в соответствующих кристаллах. Для примера укажем наличие поверхностных плазмонов в жидких металлах [19], поверхностных фононных поляритонов [20] и продольно-поперечного расщепления фононов [21] в полярных стеклах, экситонных поляритонов в полупроводниковых твердых растворах [22] и т.д. Эти представления распространяются и на длинноволновые моды дипольных плазмонов в разупорядоченных массивах частиц.

7. Численный анализ спектров и оценка анизотропии

Перейдем к интерпретации наблюдаемых спектров $\Delta R/R$ в рамках представленной выше теории и оценке степени анизотропии массивов наночастиц. Вначале рассматривая функцию вида (23) как феноменологическую, получим значения ее параметров путем непосредственной подгонки спектров $\Delta R/R$ из (20)–(22) под эксперимент [6]. Затем выполним *ab initio* расчет плазмонных спектров $\Delta R/R$ с теоретической функцией (23), выраженной через оптические характеристики (29)–(31) плазмонов. Наконец, используя зависимость величин (29)–(31) от геометрических параметров модели, оценим степень анизотропии массивов частиц, ответственных за наблюдаемые спектры $\Delta R/R$.

7.1. Подгонка спектров. Спектры анизотропного отражения $\Delta R/R$, наблюдавшиеся для массивов металлических нанокластеров [4–6], показывают наличие характерной структуры в области плазмонных резонансов. Как пример, на рис. 1, *a, c* и *e* точками изображены экспериментальные спектры $\Delta R/R$ нанокластеров индия, сформированных на разных участках поверхности (001)

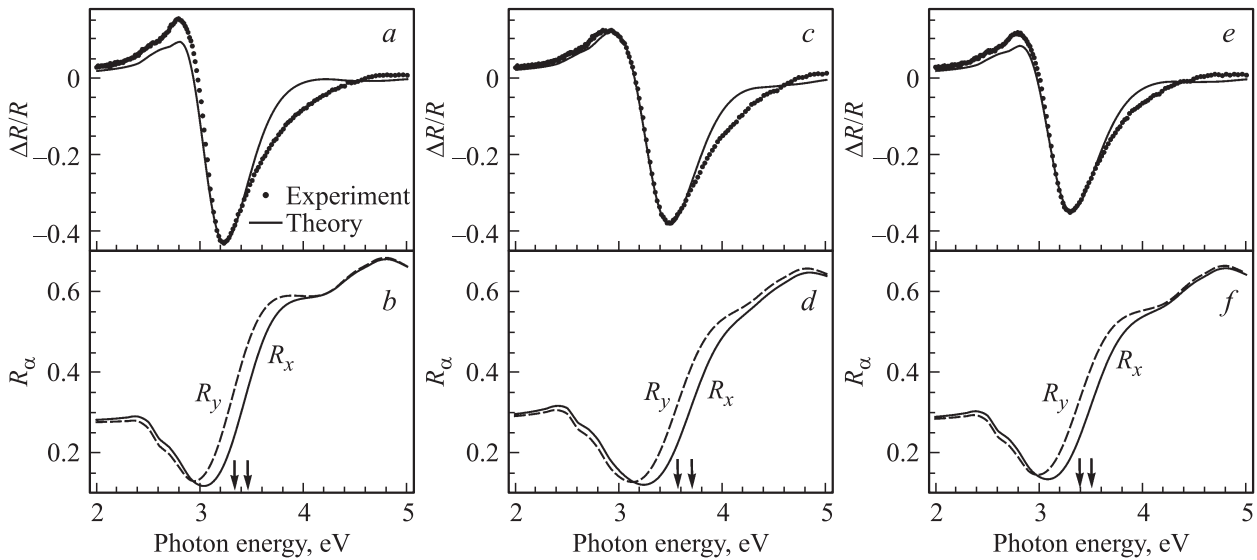


Рис. 1. *a, c, e* — спектры анизотропного отражения света $\Delta R/R$ (точки), измеренные [6] в разных частях массива нанокластеров индия на поверхности (001) InAs, и результаты подгонки по формулам (20)–(22) (сплошные линии). *b, d, f* — соответствующие спектры поляризованного отражения R_y и R_x , вычисленные при подгонке. Энергии плазмонов $\hbar\omega_y$ и $\hbar\omega_x$ в спектрах R_y и R_x показаны левой и правой стрелками соответственно. Полученные параметры феноменологической функции вида (23) представлены в таблице.

InAs [6]. Сплошными линиями показаны результаты подгонки спектров $\Delta R/R$ при использовании для плазмонов феноменологической поляризуемости (23). В таблице приведены параметры функций (23), найденные в предположении, что $\omega_x \neq \omega_y$, а величины Γ и Ω одинаковы для осцилляторов с $\alpha = x$ и y .

Для подгонки спектров $\Delta R/R$ использовалась формула (22) после подстановки в нее спектров отражения $R_\alpha = |r^{(0)} + \Delta r_\alpha|^2$ из выражений (20) и (21). Последние при $\Delta r_\alpha = 0$ дают коэффициент отражения света $|r^{(0)}|^2$ от границы раздела сред $\epsilon_1|\epsilon_2$ в отсутствие частиц. При $r^{(0)} = 0$ они выражают коэффициенты анизотропного отражения $|\Delta r_\alpha|^2$ слоем частиц, находящихся в однородной среде ($\epsilon_1 = \epsilon_2$). По отдельности спектры $|r^{(0)}|^2$ и $|\Delta r_\alpha|^2 \sim |\chi_{\alpha\alpha}^{(0)}|^2$ имеют простую форму, в частности последний, согласно (23), имеет резонансный характер в области плазмонных частот. Однако форма спектров $R_\alpha = |r^{(0)} + \Delta r_\alpha|^2$ может быть многообразной в зависимости от фаз интерферирующих амплитуд $r^{(0)}$ и Δr_α . Это видно из спектров R_α , представленных на рис. 1, *b, d*

и *f* в качестве промежуточного результата при подгонке спектров $\Delta R/R$. При расчете спектров $\Delta R/R$ требуется выполнение двух физических условий: 1) должно быть $|\Delta r_\alpha|^2 < 1$, $R_\alpha < 1$, и 2) сумма (18), расходящаяся при $h \rightarrow 0$, не должна превышать сумму (17).

Согласие между результатами подгонки и экспериментальными спектрами $\Delta R/R$ на рис. 1, *a, c* и *e* вполне удовлетворительное. Следует подчеркнуть, что найденные частоты минимумов в спектрах $\Delta R/R$ не совпадают с частотами плазмонов ω_α , которые показаны стрелками на рис. 1, *b, d* и *f*. Разности частот $\omega_x - \omega_y$, являющиеся мерой анизотропии слоя частиц, малы по сравнению с частотами ω_α и ширинами Γ плазмонных резонансов.

7.2. Модельный анализ параметров анизотропии. Проинтерпретируем теперь результаты подгонки спектров $\Delta R/R$ (см. таблицу), выполнив их теоретический анализ в модели слоя эллипсоидов. Начнем с оценки плазмонных частот в изотропной модели с $a_\alpha = a$ и $A_\alpha = A$. Частота плазмона в изолированном сфероиде

Значения параметров в феноменологических выражениях вида (23), полученные в результате подгонки теоретических спектров $\Delta R/R$ (непрерывные линии на рис. 1, *a, c, e*) под экспериментальные (точки на рис. 1, *a, c, e* [6]). При расчете по формулам (20)–(22) считалось, что $\omega_x \neq \omega_y$, а Γ и Ω одинаковы для компонент $\chi_{\alpha\alpha}$ с поляризациями $\alpha = x, y$.

Рисунок, представляющий спектр $\Delta R/R$	$\hbar\omega_x, \text{eV}$	$\hbar\omega_y, \text{eV}$	$\hbar\omega_{ }, \text{eV}$	$\hbar\Delta\omega_{ }, \text{eV}$	$\hbar\Gamma, \text{eV}$	$\hbar\Omega, \text{eV}$
1, <i>a</i>	3.46	3.34	3.40	0.12	1.07	0.78
1, <i>c</i>	3.71	3.58	3.645	0.13	1.17	0.78
1, <i>e</i>	3.52	3.40	3.46	0.12	1.17	0.77

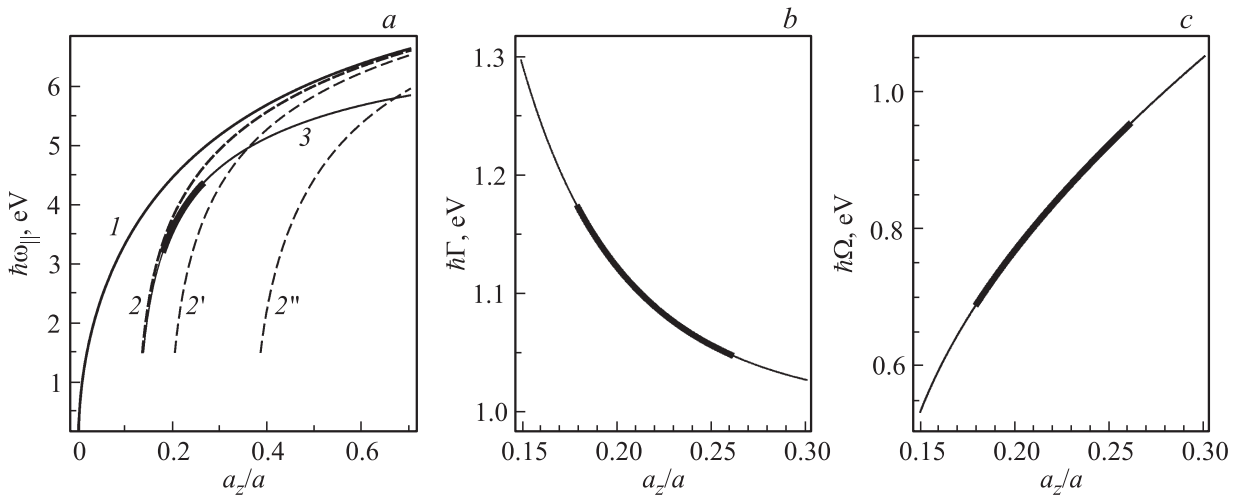


Рис. 2. *a* — вычисленные в зависимости от $\eta = a_z/a$ частоты плазмонов: $\omega_{||}^{(0)}$ из выражения (28) для изолированного сфероида (1), $\omega_{||}^{(s)}$ из (39) для одиночного сфероида с учетом сил изображения при $p_h = 3$ (2), $p_h = 2$ (2'), $p_h = 1.1$ (2''), $\omega_{||}$ из (29) для слоя сфероидов с учетом межчастичного взаимодействия и сил изображения при $p_h = 3$ (3). *b* — параметр затухания (30), *c* — „сила осциллятора“ (31) плазмонных мод в слое сфероидов. Для выделенных жирным отрезков кривых на панелях *a*–*c* выполнено условие $R_\alpha < 1$. Вычислено при $a = 20$ nm, $A = 50$ nm с диэлектрическими проницаемостями In из [23] и InAs из [24]. Энергии $\hbar\omega = 3.45$ eV на кривой 3 соответствует $\eta \approx 0.2$ ($a_z = 4$ nm).

равна $\omega_{||}^{(0)}$ из (28), а с учетом сил изображения для того же сфероида, расположенного на расстоянии h от поверхности, она преобразуется в частоту

$$\omega_{||}^{(s)} = \omega_{||}^{(0)} \left(1 + \frac{\eta}{24} \left(\frac{a}{h} \right)^3 \frac{1}{N_{||} \epsilon_*^{||}} \text{Re} \mu \right)^{1/2}. \quad (39)$$

Длинноволновая плазмонная мода массива частиц вблизи поверхности имеет частоту $\omega_{||}$ из (29), в которой учтено межчастичное дипольное взаимодействие. На рис. 2, *a* приведены зависимости частот $\omega_{||}^{(0)}$ (кривая 1), $\omega_{||}^{(s)}$ (кривые 2, 2', 2'') и $\omega_{||}$ (кривая 3) от $\eta = a_z/a$ для наночастиц индия с $a = 20$ nm на поверхности InAs. Значения масштабирующих параметров $p_A = A/a$ и $p_h = h/(\eta a)$ равны $p_A = 2.5$ и $p_h = 3$. Из рис. 2, *a* видно, что при уменьшении η плазмонные частоты испытывают поляризационное „смягчение“ по сравнению с $\omega_{||}^{(0)}$, причем $\omega_{||}^{(s)} \rightarrow +0$ и $\omega_{||} \rightarrow +0$ при критических значениях η , которые зависят от p_h и p_A/p_h . В этом состоит проявление хорошо известного эффекта сил изображения для точечных резонансных диполей [16].

Чтобы найти физически обоснованное значение η , в соответствии с формулой (33) отождествим теоретическую частоту $\omega_{||}$ для изотропной модели с экспериментальной величиной $(\omega_x + \omega_y)/2$ из таблицы. В случае $\hbar\omega_{||} = 3.45$ eV рис. 2, *a* дает значение $\eta \approx 0.2$, которое обеспечивает выполнение условий $R_\alpha < 1$. При $\eta \approx 0.2$ из рис. 2, *b* и 2, *c* находим теоретические значения $\hbar\Gamma = 1.12$ eV и $\hbar\Omega = 0.77$ eV, близкие к результатам подгонки из таблицы. Подставим эти значения Γ и Ω ,

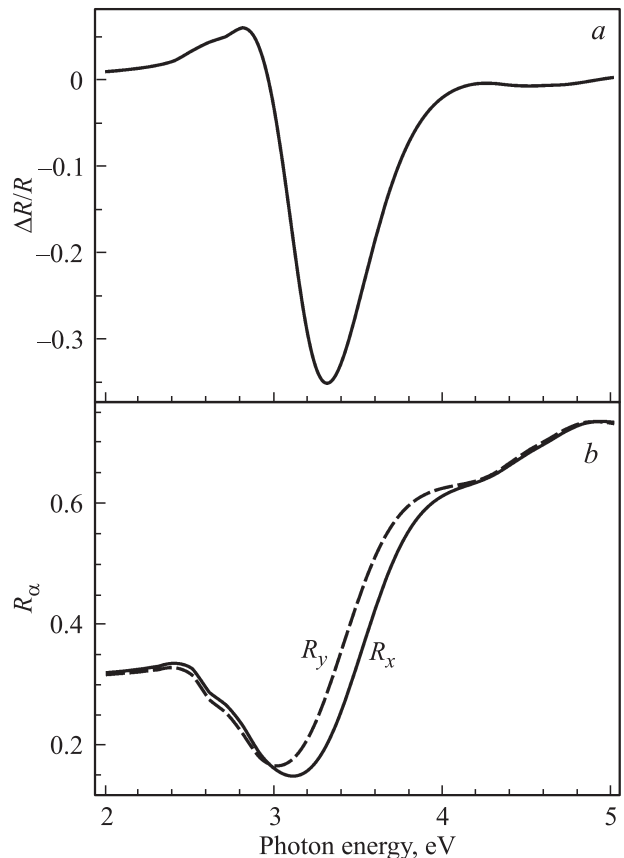


Рис. 3. Теоретические спектры $\Delta R/R$ (*a*), R_y и R_x (*b*), вычисленные для модели прямоугольной решетки эллипсоидов In/InAs. Используются те же значения параметров, что на рис. 2: $a = 20$ nm, $A = 50$ nm, $p_h = 3$, $a_z = 4$ nm ($\eta \approx 0.2$), $h = 12$ nm. Величина $\hbar\Delta\omega_{||} = 0.12$ eV взята в соответствии с таблицей.

а также $\hbar\omega_{x,y} = 3.45 \pm 0.06 \text{ eV}$ в $\chi_{\alpha\alpha}$ из (23), результаты — в формулы (20)–(22). Этот расчет *ab initio* дает представленные на рис. 3 теоретические спектры $\Delta R/R$ и R_{α} в хорошем соответствии с результатами эксперимента и подгонки (рис. 1). Полученные теоретические результаты соответствуют геометрическим параметрам модели $a = 20 \text{ nm}$, $a_z = 4 \text{ nm}$, $h = 12 \text{ nm}$, $A = 50 \text{ nm}$.

В представленной теории величины $\Delta a/a$ и $\Delta A/A$ являются мерой макроскопической анизотропии слоя металлических нанокластеров. Оценим на основе формулы (34) величины $\Delta a/a$ и $\Delta A/A$, соответствующие заданному (наблюдаемому) расщеплению частот $\Delta\omega_{\parallel}/\omega_{\parallel}$. Из формул (35) и (36) при найденных выше значениях параметров модели получаем $C_I = 1.12$. Подстановка его в (34) показывает, что величине $\Delta\omega_{\parallel}/\omega_{\parallel} = 0.12/3.45$ соответствует деформация сфероидов $\Delta a/a \approx a_y/a_x - 1 \approx 3.1\%$, если $\Delta A = 0$. Аналогично из выражений (37) и (38) следует $C_{II} \approx -0.28$ и деформация решетки $\Delta A/A \approx A_y/A_x - 1 \approx -12.6\%$, если $\Delta a = 0$. Вычисленные коэффициенты C_I и C_{II} указывают, что наблюдаемое расщепление частот $\Delta\omega$ может быть вызвано анизотропным изменением формы частиц или параметров решетки, при этом величины $\Delta a/a$ и $\Delta A/A$ имеют разные знаки. Расщепление $\Delta\omega_{\parallel} > 0$ может свидетельствовать о сжатии сфероидов или/и о растяжении решетки вдоль оси x . С ростом a/A отношение коэффициентов $|C_I/C_{II}|$ (величин $|\Delta A/A|$ и $|\Delta a/a|$) уменьшается. Следует особо подчеркнуть, что величина $\Delta\omega_{\parallel}$ сильно влияет на вид резонансных спектров $\Delta R/R$ и их масштаб.

8. Заключение

В работе построена теория анизотропного отражения, обусловленного длинноволновыми коллективными модами дипольных плазмонов, которые возбуждаются в слое наночастиц при нормальном падении света. Показано, что анизотропные плазмонные моды ответственны за формирование резонансной особенности в дифференциальных спектрах отражения, которая исчезает в случае изотропного слоя наночастиц. Сигнал анизотропного отражения, связанный с плазмонами частиц, на два порядка величины больше сигнала, характерного для атомарных поверхностей полупроводников. Представленная теория объясняет, в частности, наблюдавшиеся недавно характерные резонансные спектры анизотропного отражения света в области плазмонных частот нанокластеров индия. Ожидается, что качественные выводы работы применимы к разупорядоченным слоям наночастиц, которые макроскопически однородны и анизотропны в среднем.

Авторы благодарны В.Л. Берковицу за полезные обсуждения и предоставление данных эксперимента.

Список литературы

- [1] Ellipsometry at the Nanoscale / Ed. M. Losurdo, K. Hingerl. Springer. (2013). 730 p.
- [2] R. Verre, M. Modreanu, O. Ualibek, D. Fox, K. Fleischer, C. Smith, H. Zhang, M. Pemble, J.F. McGilp, I.V. Shvets. Phys. Rev. B **87**, 235428 (2013).
- [3] В.А. Кособукин. ФТТ **54**, 2340 (2012).
- [4] N. Esser, A.M. Frisch, A. Roseler, S. Schintke, C. Goletti, D.O. Fimland. Phys. Rev. B **67**, 125306 (2003).
- [5] В.Л. Берковиц, В.А. Кособукин, В.П. Улин, А.Б. Гордеева, В.Н. Петров. Письма в ЖЭТФ **98**, 687 (2013).
- [6] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, A.B. Gordeeva, V.N. Petrov. Surf. Sci. **632**, L9 (2015).
- [7] R. Verre, K. Fleischer, O. Ualibek, I.V. Shvets. Appl. Phys. Lett. **100**, 031102 (2012).
- [8] В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.А. Кособукин. ФТТ **43**, 985 (2001).
- [9] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, A.B. Gordeeva. J. Appl. Phys. **118**, 245305 (2015).
- [10] P. Weightman, D.S. Martin, R.J. Cole, T. Farrell. Rep. Prog. Phys. **68**, 1251 (2005).
- [11] I. Romero, F.J.G. Abajo. Opt. Express **17**, 22012 (2009).
- [12] L. Persechini, R. Verre, N. McAlinden, J.J. Wang, M. Ranjan, S. Facsko, I.V. Shvets, J.F. McGilp. J. Phys.: Condens. Matter **26**, 145302 (2014).
- [13] T. Menegotto, F. Horowitz. Appl. Opt. **53**, 2853 (2014).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1978). Ч. 2. 448 с.
- [15] C. Girard, A. Dereux. Rep. Prog. Phys. **59**, 657 (1996).
- [16] G.C. Schatz. In: Surface Enhanced Raman Scattering / Ed. R.K. Chang, T.E. Furtak. Plenum Press, N.Y. (1982). P. 35.
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 620 с.
- [18] B.N.J. Persson, A. Liebsch. Phys. Rev. B **28**, 4247 (1983).
- [19] H.L. Lemberg, S.A. Rice, D. Guidotti. Phys. Rev. B **10**, 4079 (1974).
- [20] А.Г. Банщикова, В.Е. Корсуков, В.А. Кособукин. ФТТ **19**, 3322 (1977).
- [21] F.L. Galeener, G. Lucovsky. Phys. Rev. Lett. **37**, 1474 (1976).
- [22] R.P. Seisyan, V.A. Kosobukin, S.A. Vaganov, M.A. Markosov, T.S. Shamirzaev, K.S. Zhuravlev, A.K. Bakarov, A.I. Toropov. Phys. Status Solidi C **2**, 900 (2005).
- [23] R.Y. Koyama, N.V. Smith, W.E. Spicer. Phys. Rev. B **8**, 2426 (1973).
- [24] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).