

Брэгговский резонанс в системе слоев плазмонных наночастиц Bi в матрице GaAs

© Е.Д. Поленок^{1,2}, Н.А. Берт², А.А. Иванов², В.В. Преображенский³, М.А. Пулято³, Б.Р. Семягин³, Л.А. Снигирев², В.И. Ушанов², М.А. Яговкина², В.В. Чалдышев²

¹ СПбПУ Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

³ ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова,
Новосибирск, Россия

E-mail: polenok.ed@edu.spbstu.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Экспериментально исследованы оптические свойства структуры, представляющей собой периодическую систему квазидвумерных слоев плазмонных наночастиц висмута, встроенную в кристаллическую матрицу арсенида галлия. С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции экспериментально изучено пространственное распределение наночастиц висмута, определены их характерные размеры и концентрация. Методом матриц переноса проведено моделирование оптических спектров отражения. Геометрические параметры модели определялись на основе данных структурных исследований. Оптический отклик отдельных наночастиц висмута рассчитывался по теории Ми. Построенная модель позволила количественно описать все существенные особенности экспериментальных спектров оптического отражения.

Ключевые слова: нестехиометрический GaAs, нановключения Bi, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, брэгговская дифракция, оптическое отражение.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59766.3-25

1. Введение

Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR — localized surface plasmon resonance) позволяет сконцентрировать электромагнитное поле на субволновых масштабах и многократно усилить взаимодействие света с веществом [1], что делает его привлекательным для практического применения. Одним из наиболее перспективных объектов исследований плазмоники являются системы металлических наночастиц, способные поддерживать LSPR в полупроводниковой среде [2–6]. На основе таких систем создаются биологические сенсоры [6,7], системы плазмонных наночастиц способны улучшать энергоэффективность солнечных батарей [8,9], плазмонный резонанс позволяет значительно усиливать рамановское рассеяние [10–12], с помощью плазмонов можно достичь высокой скорости обработки информации в квантовых компьютерах [13], LSPR способен значительно изменять оптические свойства полупроводниковой среды, позволяя существенно расширить область применения традиционных полупроводниковых материалов [14–16].

Проблема формирования систем плазмонных наночастиц в полупроводниковых средах состоит в том, что наиболее популярные плазмонные металлы, среди которых золото, серебро, медь, платина и другие, могут

быть нанесены на поверхность полупроводника в виде тонких пленок или наночастиц [17], однако формирование системы наночастиц этих материалов в объеме эпитаксиального слоя не является на сегодняшний день выполнимой задачей. Однако существуют металлы, способные образовывать наночастицы в полупроводниковой среде. В случае полупроводников типа $A^{III}B^V$, в частности, GaAs, такими плазмонными материалами являются элементы пятой группы, а именно, As, Sb и Bi. Теоретические оценки LSPR для наночастиц этих материалов в матрице GaAs показывают [18–20], что наилучшим кандидатом для реализации LSPR в пределах окна прозрачности GaAs является висмут. Для системы наночастиц висмута в арсениде галлия резонансная энергия LSPR находится в области энергий фотонов за пределами окна прозрачности полупроводниковой матрицы. Однако вследствие большой ширины LSPR он должен влиять на оптические свойства материала и в длинноволновой области спектра, где полупроводниковая матрица GaAs номинально прозрачна. Для дополнительного усиления эффекта, связанного с LSPR, систему можно сделать периодической так, чтобы в области плазмонного резонанса реализовывался еще и брэгговский резонанс [21,22].

Так же важно заметить, что растворение в матрице арсенида галлия значительного количества висмута,

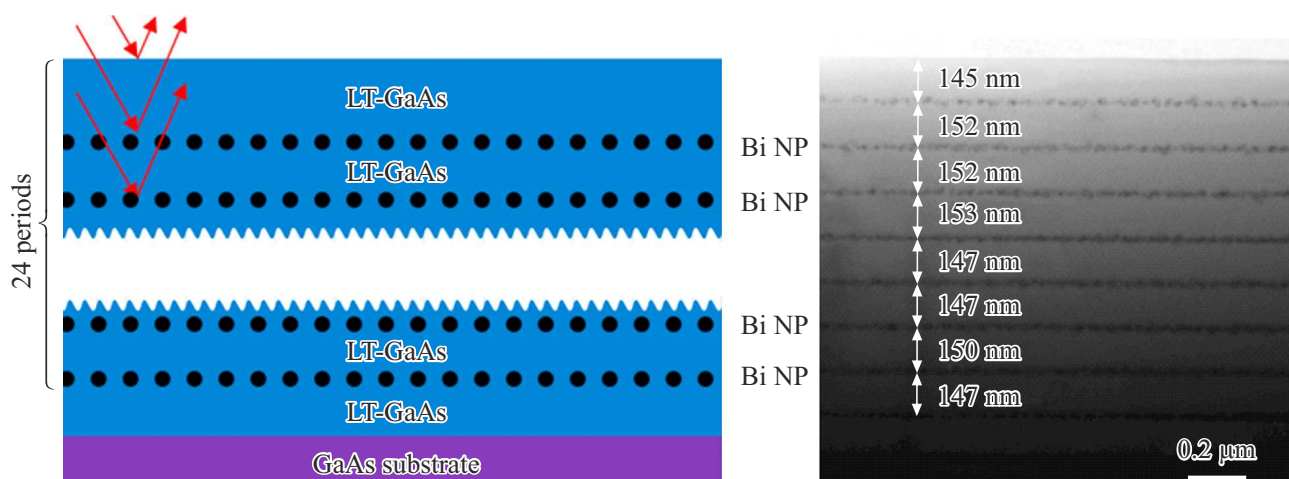


Рис. 1. *a* — Схематическое изображение поперечного сечения образца. Темные точки изображают нановключения висмута. Красные линии со стрелками изображают лучи падающего и отраженного света. *b* — Светлопольное изображение поперечного сечения части образца, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

необходимого для формирования системы нановключений, является сложной задачей. Решение этой задачи возможно при использовании технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [23]. В работе [24] было продемонстрировано, что с использованием МЛЭ можно создавать квазидвумерные слои наночастиц висмута в матрице GaAs. Для этого необходимо производить рост структуры в нестехиометрических условиях при низкой температуре.

В данной статье мы сообщаем о результатах экспериментальных оптических исследований плазмонной брэгговской решетки, состоящей из 24 слоев наночастиц Bi, сформированных в матрице GaAs. На основе данных структурных исследований построена модель, количественно описывающая все существенные особенности полученных спектров.

2. Образцы и результаты структурных исследований

Исследованные образцы выращены методом МЛЭ. В качестве подложки использовался полуизолирующий арсенид галлия с ориентацией (001). На подложке сначала при нормальных условиях наращивался буферный слой GaAs. Затем температура подложки понижалась до 200°C. При этой температуре в условиях избытка мышьяка поочередно наращивались слои низкотемпературного арсенида галлия (LT-GaAs) толщиной около 145 nm и монослои висмута. Таким образом, структура состояла из 25 слоев арсенида галлия, разделяющих 24 дельта-слоя висмута (см. рис. 1, *a*). В процессе роста после каждых пяти периодов арсенида галлия производилась остановка и отжиг структуры при температуре 500°C. Также вся структура была подвергнута послеростовому отжигу при температуре 600°C в течение 15 минут.

В результате формировалась периодическая система квазидвумерных слоев нановключений висмута. Более подробно процесс выращивания образцов и формирования в них нановключений Bi описан в работе [24].

Для определения содержания висмута и геометрических параметров структуры были проведены исследования методом рентгеновской дифракции. Кривые дифракционного отражения были получены на дифрактометре D8Discover, фирмы BrukerAXS (Германия) в двухкристальной геометрии с использованием четырехкратного щелевого монохроматора Ge (022). Исследования выявили систему дифракционных пиков, соответствующую периодической системе дельта-слоев висмута. Средний период полученной структуры оказался равен 147 nm. Рентгеновские исследования также показали, что в структуре присутствует некоторое отклонение от точной периодичности. Дифракционные кривые и их детальное обсуждение приведены в нашей предыдущей работе [24].

Для исследования структуры системы нановключений использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Образцы были подготовлены в поперечном сечении (110) согласно стандартной процедуре, включающей в себя предварительное механическое истончение и ионное распыление. Измерения проводились с помощью электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Tokyo, Japan) с ускоряющим напряжением 200 kV. На рис. 1, *b* приведено светлопольное изображение поперечного сечения образца. На изображении видны слои частиц с характерными размерами от 5 до 15 nm. В работе [24] было показано, что эти наночастицы являются включениями висмута. Из рис. 1, *b* видно, что толщина слоев арсенида галлия, разделяющих квазидвумерные слои наночастиц Bi, варьируется от 145 до 153 nm в пределах девяти видимых периодов. ПЭМ-исследование других участков поперечного сечения образца так же показывает вариации толщин разделительных слоев

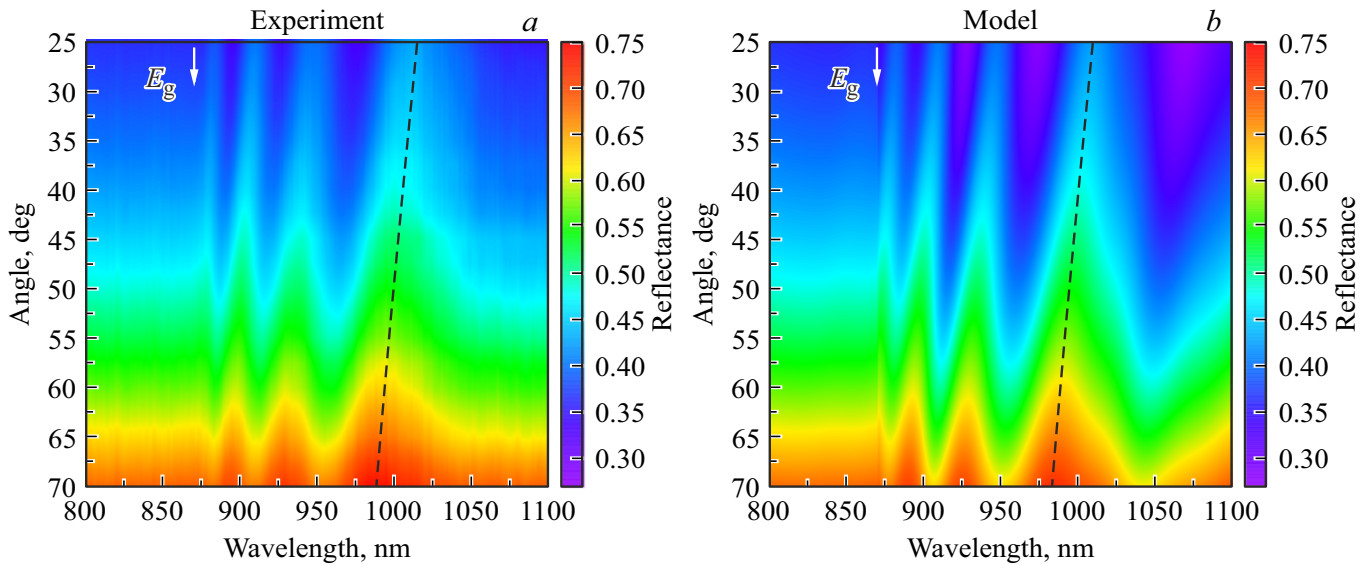


Рис. 2. *a* — Спектры оптического отражения образца, отожженного при температуре 600°C, при S-поляризации падающего излучения для разных углов падения, измеренные при комнатной температуре. Штриховой линией соединены максимумы отражения для каждого угла. *b* — Расчетные спектры оптического отражения при тех же условиях.

GaAs. Амплитуда флуктуаций толщины по отношению к среднему периоду структуры не превышает 10%. Таким образом, структурные исследования показали, что в кристаллической матрице GaAs была сформирована близкая к периодической система квазидвумерных слоев нановключений Bi.

3. Результаты оптических исследований

Оптическое исследование образца было выполнено с помощью спектроскопии оптического отражения при различных углах падения света. Источником белого света являлась галогеновая лампа. Для передачи света использовались оптоволоконные кабели. Поляризация света осуществлялась с помощью призмы Глана-Тейлора. Для записи спектров нами использовались миниспектрометры NIRQuest-512 и QE65000, а также программное обеспечение SpectraSuite от OceanOptics. Все исследования проводились при комнатной температуре.

На рис. 2, *a* представлены экспериментальные спектры отражения S-поляризованного света для различных углов падения. Спектры демонстрируют осцилляции в области 870–1050 nm. Со стороны коротких длин волн область осцилляций ограничена окном прозрачности матрицы GaAs, определяемым величиной E_g . С длинноволновой стороны осцилляции также затухают. Стоит отметить, что помимо основного пика брэгговского отражения в спектрах присутствуют сравнимые с ним по амплитуде дополнительные пики, которые могут свидетельствовать о некотором нарушении периодичности образца.

На рис. 2, *a* главные максимумы отражения в каждом спектре соединены штриховой линией. Видно, что при увеличении угла падения света максимум энергии смещается в сторону более коротких длин волн, от 1025 до 1000 nm. Такое смещение характерно для брэгговской дифракции, при которой положение максимума отражения описывается формулой

$$\lambda = 2d\sqrt{\varepsilon_{eff} - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где λ — спектральное положение максимума отражения, d — расстояние между отражающими интерфейсами, θ — угол падения света, ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость среды.

Формула (1) дает качественное объяснение смещения максимума отражения, но для количественного описания дифракционной картины необходимо прибегнуть к более точному численному моделированию. Первым шагом в этом моделировании является описание взаимодействия между электромагнитной волной и наночастицей висмута. Эта задача может быть решена в рамках теории Ми. Поскольку наночастицы висмута имеют форму, близкую к сферической, их оптический отклик может быть описан с помощью поляризуемости следующего вида:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}, \quad (2)$$

где a — радиус частицы, ε_m — диэлектрическая проницаемость металла, ε_d — диэлектрическая проницаемость среды. Для описания диэлектрической функции материала матрицы GaAs использовалась известная модель Адачи [25]. Данные о диэлектрических свойствах металлических нановключений Bi были взяты из работы Ушанова и др. [20].

Параметры модели, используемой при расчете спектров, показанных на рис. 2, *b*

Номер группы	Период d , nm	Обратный фактор заполнения $R/2a^*$	Радиус частиц a , nm
1	161	5.9	5
2	151	4.9	19
3	134	5.5	14
4	133	4.5	7
5	119	4.5	7

Примечание. *: Обратный фактор заполнения — отношение среднего расстояния между наночастицами висмута в дельта-слое R к их диаметру $2a$.

Для описания взаимодействия электромагнитной волны с квазидвумерным слоем наночастиц висмута использовалась модель Перссона–Либша [26]. Моделирование спектров оптического отражения было выполнено с помощью метода матриц переноса. При построении модели мы принимали во внимание, что в процессе роста производилось пять остановок, при которых проводились промежуточные отжиги. Поэтому в модели вся структура была разделена на пять групп, в каждой из которых толщины разделительных слоев GaAs и параметры квазидвумерных слоев нановключений Bi полагались одинаковыми. При этом период в разных группах варьировался от 119 до 161 nm. Диаметры металлических наночастиц варьировались от 5 до 19 nm. В целом величина вариаций геометрических параметров структуры, использованная при моделировании оптических спектров, соответствовала данным структурных исследований. В таблице представлены подробные параметры модели.

На рис. 2, *b* представлены рассчитанные спектры отражения для разных углов падения S -поляризованного света с длиной волны от 800 до 1100 nm. Видно, что использованная модель количественно описывает все особенности экспериментального спектра отражения. Моделирование показало, что относительно небольшая амплитуда главного брэгговского пика связана главным образом с непостоянством периода структуры на протяжении 25 слоев. Штриховая кривая показывает смещение основного пика брэгговского отражения при изменении угла падения света, которое соответствует формуле (1) и экспериментальным наблюдениям.

Для подтверждения этого вывода нами были выполнены расчеты для виртуальных структур со строго периодической системой квазидвумерных слоев нановключений Bi и для такой же системы, содержащей крайне малое количество нановключений (большой обратный фактор заполнения квазидвумерных слоев). Результаты расчетов представлены на рис. 3 для угла падения S -поляризованного света $\theta = 25^\circ$ красными и черными линиями, соответственно. Из рисунка видно, что при малой

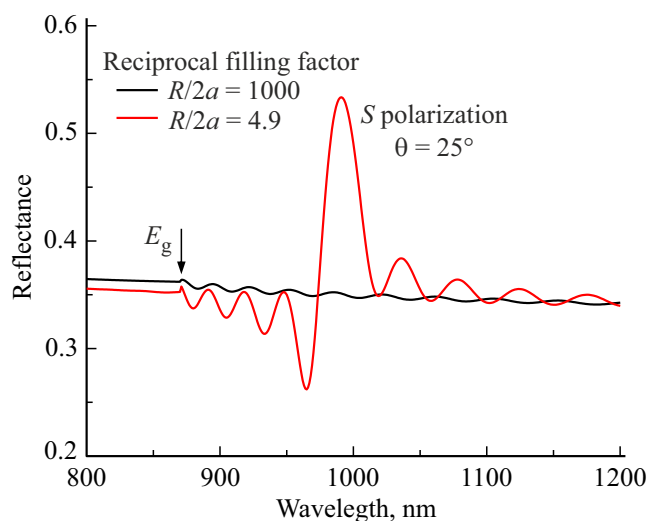


Рис. 3. Результаты моделирования спектров оптического отражения от структуры с 24 эквидистантными квазидвумерными слоями наночастиц Bi с обратным фактором заполнения 4.9 и периодом 139 nm (красная линия) и такой же структуры с обратным фактором заполнения 1000 (черная линия). Расчеты выполнены для S -поляризации и угла падения света 25° .

концентрации плазмонных наночастиц Bi существенных резонансных особенностей в спектрах оптического отражения не наблюдается. В окне прозрачности арсенида галлия у этого спектра (черная кривая) присутствуют лишь слабые осцилляции Фабри–Перо, возникающие при многократном отражении света между интерфейсами сред. Система из 25 эквидистантных квазидвумерных слоев формирует весьма сильный главный пик брэгговской дифракции, сопровождаемый более слабыми боковыми осцилляциями, амплитуда которых убывает по мере удаления от резонансной частоты (красная кривая). Сравнение дифракционных картин на рис. 2 и рис. 3 показывает, что, во-первых, плазмонные наночастицы Bi играют определяющую роль в формировании оптических спектров отражения от структуры; и, во-вторых, резонансный оптический отклик весьма чувствителен к отклонениям от строгой периодичности структуры.

Следует отметить, что зависимость оптического резонанса от отклонений от периодичности не является специфическим свойством плазмонных наноструктур. Подобный эффект, например, наблюдался и для квазипериодических систем квазидвумерных экситонов [27–30]. Детальный анализ явлений, связанных с пространственным беспорядком, выходит за рамки настоящей работы. Брэгговские осцилляции в спектрах оптического отражения, полученные в численной модели, ограничены со стороны коротких длин волн началом полосы межзонного поглощения в матрице GaAs. Как и в эксперименте, они также затухают со стороны длинных волн, больших 1050 nm. Это затухание оказалось связанным с дисперсией диэлектрической функции Bi. Наши расчеты показали, что в длинноволновой спектральной области

наночастицы Bi не могут поддерживать локализованный плазмонный резонанс в матрице GaAs. А именно, для резонансного усиления поляризуемости согласно формуле (2) необходимо, чтобы диэлектрическая проницаемость металла была отрицательной, а ее абсолютная величина была близка к удвоенной величине диэлектрической проницаемости диэлектрической среды. В соответствии с данными работы [20], диэлектрическая функция висмута не может обеспечивать выполнения этого условия для длин волн света, больших 1200 nm.

4. Заключение

В настоящей работе были впервые изучены спектры оптического отражения от эпитаксиальных слоев арсенида галлия со встроенной системой квазидвумерных слоев плазмонных наночастиц висмута. В спектрах оптического отражения обнаружены брэгговские осцилляции интенсивности света, отраженного от слоев наночастиц Bi. Построена модель, количественно описывающая экспериментальные спектры оптического отражения и согласующаяся с данными рентгено-дифракционных и электронно-микроскопических исследований.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Санкт-Петербургского научного фонда № 24-22-20012, <https://rscf.ru/project/24-22-20012/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, NY (2007).
- [2] L. Wang, M. Hasanzadeh Kafshgari, M. Meunier. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 51, 2005400 (2020).
- [3] N. Rivera, I. Kaminer. *Nat. Rev. Phys.* **2**, 10, 538–561. (2020).
- [4] A.N. Koya, M. Romanelli, J. Kuttruff, N. Henriksson, A. Stefancu, G. Grinblat, A. De Andres, F. Schnur, M. Vanzan, M. Marsili, M. Rahaman, A.V. Rodríguez, T. Tapani, H. Lin, B.D. Dana, J. Lin, G. Barbillon, R.P. Zaccaria, D. Brida, D. Jariwala, L. Veisz, E. Cortés, S. Corni, D. Garoli, N. Maccaferri. *Appl. Phys. Rev.* **10**, 2, 021318 (2023).
- [5] V.E. Babicheva. *Nanomaterials* **13**, 7, 1270 (2023).
- [6] B.P. Nanda, P. Rani, P. Paul, R. Bhatia. *J. Pharm. Anal.* (2024). В печати. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2024.02.013>.
- [7] A.J. Haes, L. Chang, W.L. Klein, R.P. Van Duyne. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7, 2264 (2005).
- [8] P. Mandal. *Plasmonics* **17**, 3, 1247 (2022).
- [9] I. Ibrahim Zamkoye, B. Lucas, S. Vedraïne. *Nanomaterials* **13**, 15, 2209 (2023).
- [10] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 2, 163 (1974).
- [11] S. Bai, X. Ren, K. Obata, Y. Ito, K. Sugioka. *S*, **10**, 210121–1 (2022).
- [12] Y. Wang, X. Xu, Y. Li, C. Li, X. Wang, J. Wu, Y. Li. *Talanta*. **269**, 125432 (2024).
- [13] S. Bogdanov, A. Boltasseva, V. Shalaev. *Science*, **364**, 532–533 (2019).
- [14] L. Agiotis, M. Meunier. *Laser Photonics Rev.* **16**, 10, 2200076 (2022).
- [15] R. Rajamanikandan, K. Sasikumar, S. Kosame, H. Ju. *Nanomaterials* **13**, 2, 290 (2023).
- [16] C. Zhang, C. Huang, M. Pu, J. Song, Z. Zhao, X. Wu, X. Luo. *Sci. Rep.* **7**, 1, 5652 (2017).
- [17] N.A. Toropov, I.A. Gladskikh, P.V. Gladskikh, A.N. Kosarev, V.V. Preobrazhenskiy, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, V.V. Chaldyshev, T.A. Vartanyan. *J. Opt. Technol.* **84**, 7, 459 (2017).
- [18] V.M. Silkin, S.V. Ereemeev, V.I. Ushanov, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **13**, 1355 (2023).
- [19] V.I. Ushanov, S.V. Ereemeev, V.M. Silkin, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **14**, 167 (2024).
- [20] V.I. Ushanov, S.V. Ereemeev, V.M. Silkin, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **14**, 109 (2024).
- [21] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. *ФТП* **47**, 8, 1043 (2013).
- [22] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. *ФТП* **50**, 12, 1620 (2016).
- [23] S. Tixier, M. Adamczyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, Peng Wei, F. Schiettekatte. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 14, 2245 (2003).
- [24] Е.Д. Поленок, Н.А. Берг, А.А. Иванов, Л.А. Снигирев, В.И. Ушанов, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин, М.А. Яговкина, В.В. Чалдышев. *ФТТ* **66**, 9, 1514 (2024).
- [25] S. Adachi. John Wiley & Sons, NY (2009).
- [26] B.N.J. Persson, A. Liebsch. *Phys. Rev. B* **28**, 8, 4247 (1983).
- [27] Y. Merle d'Aubigne, A. Wasiela, H. Mariette, T. Dietl. *Phys. Rev. B* **54**, 14003 (1996).
- [28] L.C. Andreani, G. Panzarini, A.V. Kavokin, M.R. Vladimirova. *Phys. Rev. B* **57**, 4670 (1998).
- [29] J.P. Prineas, C. Cao, M. Yildirim, W. Johnston, M. Reddy. *J. Appl. Phys.* **100**, 063101 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2234814>.
- [30] A.A. Ivanov, V.V. Chaldyshev, V.I. Ushanov, E.E. Zavarin, A.V. Sakharov, W.V. Lundin, A.F. Tsatsulnikov. *Appl. Phys. Lett.* **121**, 4, 1101 (2022).

Редактор Е.Ю. Флегонтова