

Плазмонный резонанс в новых металло-полупроводниковых метаматериалах AsSb—AlGaAs

© В.И. Ушанов[†], В.В. Чалдышев^{†¶}, Н.А. Берт⁺, В.Н. Неведомский⁺, Н.Д. Ильинская⁺,
Н.М. Лебедева⁺, В.В. Преображенский^{*}, М.А. Путьято^{*}, Б.Р. Семягин^{*}

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 22 апреля 2015 г.)

Исследована оптическая экстинкция в металло-полупроводниковом метаматериале на основе матрицы AlGaAs, содержащей хаотические массивы плазмонных нановключений AsSb. Метаматериал был выращен методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре. Система нановключений различного размера формировалась путем отжига при температурах 400, 500 и 600 °С. Исследование микроструктуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что средний размер нановключений для использованных температур отжига составлял 4–7, 5–8 и 6–9 нм соответственно. Экспериментально показано, что массивы наночастиц AsSb в матрице AlGaAs вызывают резонансное поглощение света. Установлено, что параметры обнаруженных в метаматериале плазмонных резонансов практически не зависят от размеров нановключений AsSb. Энергия плазмонного резонанса составила (1.47 ± 0.01) эВ, а его полная ширина на половине высоты — (0.19 ± 0.01) эВ.

1. Введение

Металло-полупроводниковые метаматериалы представляют большой интерес для современной фотоники, поскольку в таких материалах имеет место усиленное взаимодействие света с веществом, проявляющееся в резонансном поглощении и рассеянии света плазмонными возбуждениями в системе металлических наночастиц, помещенных в диэлектрическую среду.

Создание подобных метаматериалов представляет собой трудную задачу, так как необходимо совместить хорошо отработанную технологию эпитаксиального роста полупроводниковых наноструктур с возможностью формирования металлических нановключений. Этого можно добиться путем создания в полупроводниковой матрице пересыщения атомами металла так, чтобы при снятии кинетических ограничений в среде происходила самоорганизация включений металлической фазы. Необходимая метастабильная среда может быть получена, например, путем ионной имплантации в матрицу GaAs ионов Ag [1] и As [2] или в процессе выращивания GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой температуре, обеспечивающей захват в растущий слой избыточного мышьяка в форме антиструктурных дефектов As_{Ga}. Последующий отжиг приводит к формированию системы металлических нановключений за счет процессов объемной самоорганизации в эпитаксиальном слое [3].

Полученные таким образом метаматериалы имеют ряд интересных особенностей. К ним относятся ультракороткие времена жизни носителей заряда, что позволяет их применять в высокочастотных оптоэлектрических переключателях и фотодетекторах [4]. В диапа-

зоне энергий света ниже края фундаментального поглощения в металло-полупроводниковых метаматериалах наблюдается значительный фотоотклик, объясняемый внутренней фотоэмиссией в металлических включениях, благодаря которому материал может быть использован в качестве детектора дальнего инфракрасного излучения [5].

Существование плазменных возбуждений в системе металлических наночастиц может резонансно изменять оптические свойства метаматериала. В случае, когда размеры нановключений и расстояния между ними много меньше длины волны света, а их объемная доля f мала, оптические свойства данного метаматериала можно рассматривать в рамках приближения эффективной среды с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} , определяемой из соотношения

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

где ϵ_s и ϵ_m — диэлектрические функции полупроводниковой и металлической компонент соответственно [6–8]. Проявление плазмонного резонанса в оптических свойствах среды соответствует обращению в 0 знаменателя в правой части соотношения Максвелла–Гарнетта (1), а именно при выполнении условия $\text{Re}(\epsilon_m + 2\epsilon_s) = 0$.

В работе [4] проводились расчеты оптических свойств метаматериалов на основе матрицы GaAs, содержащей неупорядоченные массивы наночастиц металлов Cr, Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Er и As. Было показано, что наибольший эффект должен наблюдаться для наночастиц Ag, поскольку относительно других металлов серебро обладает наименьшим значением мнимой части диэлектрической функции. Экспериментальные исследования массивов нановключений Ag в AlGaAs проводились в работе [2]. Матрица AlGaAs была выращена методом

[†] E-mail: ushanovvi@mail.ioffe.ru

[¶] E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

МЛЭ при нормальных условиях, а массив нановключений был получен путем имплантации ионов серебра с последующим отжигом при температурах 650 и 900°C, обеспечивающим самоорганизацию наночастиц Ag в объеме AlGaAs. Экспериментальные исследования оптического поглощения неупорядоченными массивами нановключений Ag в AlGaAs не выявили существенных особенностей, которые можно было бы связать с плазмонным резонансом в данном метаматериале.

В работе [9] исследовались оптические свойства полупроводниковой матрицы GaAs, содержащей неупорядоченные массивы нановключений As. Структура была выращена методом МЛЭ при низкой температуре (200°C) и подвергнута отжигу при температурах 400, 500, 600 и 760°C, что обеспечивало самоорганизацию трехмерных хаотических массивов нановключений As различного размера в объеме эпитаксиального слоя GaAs. Оптические исследования не выявили существенных особенностей, которые можно было бы связать с плазмонным резонансом в неупорядоченной системе наночастиц As.

В работе [10] нами исследовалась оптическая экстинкция в неупорядоченной системе нановключений AsSb в AlGaAs. Исследуемый образец был выращен методом МЛЭ при низкой температуре и подвергнут отжигу при температуре 600°C, что приводило к самоорганизации неупорядоченных массивов нановключений AsSb в AlGaAs. В оптических спектрах коэффициента экстинкции нами впервые обнаружен широкий пик резонансного поглощения света в окне прозрачности полупроводниковой матрицы (длина волны 700 нм и более), который мы связываем с плазмонным резонансом для нановключений AsSb в AlGaAs. Энергия резонансного пика равнялась 1.48 эВ, а его полная ширина на половине высоты составила 0.18 эВ.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании спектров экстинкции света для метаматериалов, полученных по технологии низкотемпературной МЛЭ с различными температурами отжига, и исследовании микроstructures метаматериалов AsSb–AlGaAs методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемая структура была получена по технологии, аналогичной использованной для получения структур в работе [10]. Образец был выращен методом молекулярно-пучковой эпитаксии при низкой температуре (200°C) в установке „Катунь“ на подложке полупроводникового арсенида галлия с ориентацией (001) и представлял собой твердый раствор AlGaAs(Sb) толщиной 1 мкм. Концентрации сурьмы и алюминия составили 0.2 и 2.6%, что соответствовало окну прозрачности для света с длиной волны 700 нм и более. Низкая температура роста обеспечивала захват в растущий слой избыточного мышьяка в форме антиструктурных

дефектов As_{Ga} [3]. Выращенный образец был разделен на четыре части, три из которых впоследствии были подвергнуты отжигу при температурах 400, 500 и 600°C, что приводило к самоорганизации неупорядоченных массивов нановключений AsSb различных размеров в объеме эпитаксиального слоя AlGaAs.

Значение концентрации антиструктурных дефектов As в эпитаксиальном слое AlGaAs(Sb) определялось на основе данных по оптическому поглощению в неотожженной части образца из работы [10] с использованием соответствующей калибровочной зависимости коэффициента поглощения от концентрации дефектов EL2 в GaAs на длине волны 1 мкм для комнатной температуры [11]. Определенная таким образом величина концентрации дефектов As составила $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Другой метод определения концентрации заключался в исследовании спектров рентгеновской дифракции вблизи рефлекса (004) на основе смещения дифракционного пика пленки AlGaAs(Sb) в результате отжига [12–14]. Величина концентрации дефектов As, определенная из рентгеновских данных, в исследованных эпитаксиальных пленках AlGaAs(Sb) составила $7.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Исследование микроstructures выращенных образцов осуществлялось методом ПЭМ с использованием микроскопа Jeol JEM2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для ПЭМ были приготовлены в планарной геометрии в плоскости (001) по стандартной методике механической полировки и травления ионами Ag⁺.

Подготовка экспериментальных образцов для исследования оптического пропускания в диапазоне 700–900 нм проводилась путем полного удаления подложки и буферного слоя GaAs посредством химического травления в аммиачно-перекисном травителе состава H₂O₂:NH₄OH = (3:1) (скорость травления ~ 10 мкм/мин) с последующим селективным удалением оставшегося слоя GaAs в специально подобранном химическом составе на основе перекиси водорода и аммиака с pH = 7.5.

Спектры оптического отражения и пропускания измерялись при нормальном падении света в диапазонах длин волн 700–1000 и 1000–1600 нм при комнатной температуре. Источником света являлась галогеновая лампа Osram HLX (100 Вт, 6.6 А) с коллиматором. Для передачи света между компонентами экспериментальной установки использовались оптоволоконные кабели. Регистрация спектров производилась при помощи спектрометров фирмы OceanOptics HR4000CG в диапазоне 700–1000 нм и NIRQuest-512 в диапазоне 1000–1600 нм. Запись спектров осуществлялась на программном обеспечении SpectraSuite фирмы OceanOptics.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено темнопольное изображение планарной поверхности (001) образца, отожженного при

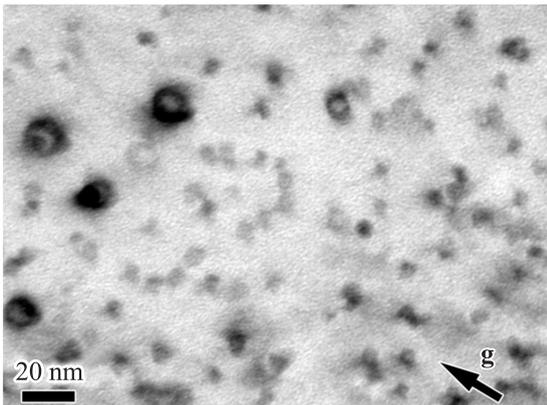


Рис. 1. Темнопольное ПЭМ-изображение хаотических массивов нановключений AsSb в матрице AlGaAs для образца, отожженного при температуре 600°C. Проекция [001]. Действующий вектор дифракции $g = [200]$.

температуре 600°C, полученное в двухлучевых условиях с действующим вектором дифракции $g = [200]$. Этот образец исследовался в нашей предшествующей работе [10]. На рис. 1 виден неупорядоченный массив нановключений. Размеры нановключений можно оценить в 6–9 нм. Эта величина близка к пороговому значению, при котором вблизи включений AsSb в GaAs образуются локальные дислокационные петли-сателлиты [15–17]. Такие дислокационные петли действительно видны вблизи наиболее крупных нановключений на рис. 1. Размер нановключений AsSb в образцах, отожженных при температурах 400 и 500°C на основании данных ПЭМ можно оценить в 4–7 и 5–8 нм соответственно.

Спектры коэффициента оптической экстинкции были сосчитаны по закону Бугера–Ламберта–Бера на основании экспериментальных данных по оптическому отражению и пропусканию. На рис. 2 сплошными линиями представлены экспериментальные зависимости коэффициента оптической экстинкции α_{ext} системы нановключений AsSb в AlGaAs от энергии фотонов для температур отжига 400, 500 и 600°C. Каждый из экспериментальных спектров состоит из двух кривых, соответствующих диапазонам длин волн 700–1000 и 1000–1600 нм, сшивка которых выполнена вблизи энергии 1.25 эВ. При энергии фотонов 1.7 эВ и выше на всех экспериментальных зависимостях наблюдается резкое увеличение коэффициента экстинкции, связанное с краем фундаментального поглощения в полупроводниковой матрице AlGaAs. На рис. 2, *a, b* вблизи энергии 1.42 эВ в спектре присутствуют экситонные особенности, обусловленные наличием тонкого недотравленного слоя подложки GaAs.

На всех экспериментальных зависимостях в окне прозрачности матрицы AlGaAs наблюдается широкий асимметричный пик резонансного поглощения и рассеяния света. Каждый резонанс 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 [10], поэтому мы связываем данные пики с плазмонным резонансом в системе нановключений AsSb в матрице AlGaAs. Резонансные энергии пиков и полные ширины на половине высоты составили 1.47 и 0.21 эВ для температуры отжига 400°C, 1.47 и 0.20 эВ для 500°C, 1.48 и 0.18 эВ для 600°C соответственно.

Таким образом, параметры плазмонных резонансов практически не зависят от температур отжига образцов, определяющих размеры образующихся нановключений. Данное наблюдение хорошо согласуется с теорией Ми для случая частиц, малых по сравнению с длиной волны света.

Для количественного описания экспериментальных данных был выполнен расчет коэффициента экстинкции света для образца, отожженного при температуре 600°C. Детали расчета описаны в работе [10]. По теории Ми коэффициент экстинкции для случая, когда размер нановключений много меньше длины волны света, дается выражением [18]

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

где $f \ll 1$ — объемная доля наночастиц, n — коэффициент преломления среды, k_{vac} — волновое число для света в вакууме, Im обозначает мнимую часть аргумента.

Доля объема, занимаемая нановключениями, была определена по измерениям концентрации мышьяковых антиструктурных дефектов в неотожженном образце и

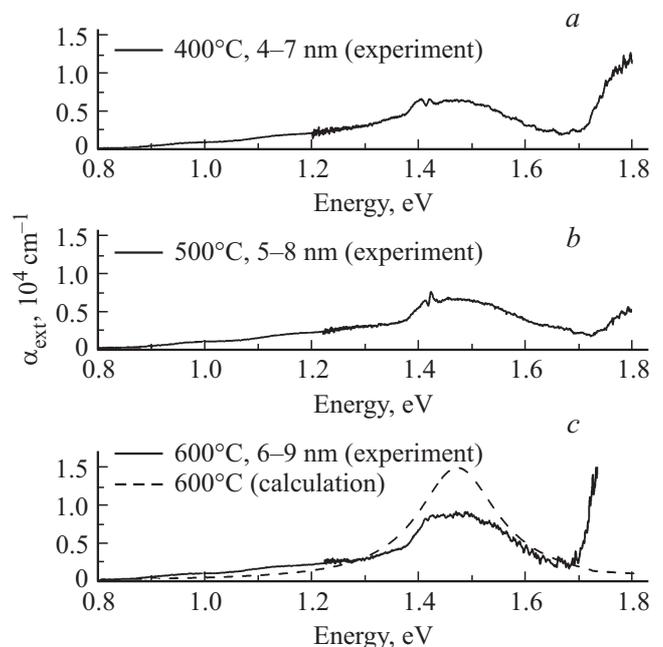


Рис. 2. Экспериментальные спектры (сплошные кривые) коэффициента оптической экстинкции метаматериала AsSb–AlGaAs, полученного путем отжига при разных температурах: *a* — 400°C (размер нановключений AsSb 4–7 нм), *b* — 500°C (5–8 нм), *c* — 600°C (6–9 нм). Штриховая линия — расчет по теории Ми.

составила $f = 0.17\%$. Зависимости коэффициента преломления n и диэлектрической проницаемости матрицы AlGaAs $\epsilon_s = n^2$ от энергии света при комнатной температуре были получены с помощью аппроксимации [19]. Диэлектрическая проницаемость нановключений AsSb ϵ_m была рассчитана по модели свободных электронов Друде.

В качестве подгоночных параметров в расчете выступали плазменная частота для наночастиц AsSb в вакууме и время затухания плазмонного возбуждения. Величина плазменной энергии составила 7.38 эВ, в то время как константа затухания равнялась 3 фс.

Расчетный спектр коэффициента оптической экстинкции представлен на рис. 2, с штриховой линией. Спектр содержит симметричный резонансный пик на энергии 1.48 эВ с полушириной 0.18 эВ. Амплитуда пика не была подгоночным параметром и оказалась для расчетного спектра выше, чем для экспериментального. Заметим, что большая диэлектрическая проницаемость полупроводниковой матрицы AlGaAs смещает плазмонный резонанс в область существенно меньших энергий по сравнению с энергией плазмонного резонанса для свободных наночастиц AsSb.

В работе [20] нами исследовалось оптическое отражение от метаматериалов на основе полупроводниковой матрицы AlGaAs со встроенной неупорядоченной системой металлических нановключений As или AsSb. Среда AlGaAs обеспечивала окно прозрачности для света с длиной волны 700 нм и более. Было обнаружено, что присутствие наночастиц AsSb оказывало существенное влияние на спектры отражения в диапазоне длин волн 700–900 нм, вызывая значительное уменьшение амплитуды осцилляций Фабри–Перо. В соответствии с экспериментальными спектрами коэффициента экстинкции (рис. 2) причиной наблюдавшегося в работе [20] явления было резонансное поглощение света системой наночастиц в этом диапазоне длин волн.

Известно, что элементы V группы As и Sb являются полуметаллами вследствие перекрытия зоны проводимости и валентной зоны с минимумами в различных точках зоны Бриллюэна [21]. При этом перекрытие зон в Sb меньше, чем в As, а значит, должна быть ниже и энергия плазмонного резонанса. Таким образом, можно предполагать, что плазмонный резонанс в метаматериалах AsSb–AlGaAs реализуется при более низких энергиях фотонов по сравнению с аналогичным резонансом в метаматериалах As–AlGaAs. В последнем случае резонанс, по-видимому, попадает в область фундаментального поглощения матрицы AlGaAs и вследствие этого экспериментально не обнаруживается [9]. Схожая ситуация, по-видимому, реализуется в метаматериалах Ag–AlGaAs, исследованных в работе [2].

4. Заключение

Таким образом, в данной работе исследованы спектры оптической экстинкции и микроструктура метаматериала

на основе полупроводниковой матрицы AlGaAs, содержащей неупорядоченные трехмерные массивы нановключений AsSb. Путем изменения температуры отжига средний размер нановключений AsSb в метаматериалах увеличивался и составил 4–7 нм для 400°C, 5–8 нм для 500°C и 6–9 нм для 600°C. В экспериментальных спектрах коэффициента оптической экстинкции во всех случаях нам удалось наблюдать пик плазмонного резонанса для нановключений AsSb в области энергий света, соответствующих окну прозрачности матрицы AlGaAs. Параметры пиков плазмонного резонанса практически не зависели от размеров нановключений AsSb, что хорошо согласуется с теорией Ми в случае, когда размеры частиц много меньше длины волны падающего света. Экспериментальные значения резонансной энергии и ширины на полувысоте составили (1.47 ± 0.01) эВ и (0.19 ± 0.01) эВ соответственно.

Авторы выражают благодарность А.А. Усиковой за помощь в подборе травителей.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований президиума РАН „Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов“. Исследованные образцы получены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-02-01123.

Список литературы

- [1] A. Claverie, F. Namavar, Z. Liliental-Weber. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1271 (1993).
- [2] D. Crouse, D.D. Nolte, J.C.P. Chang, M.R. Melloch. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7981 (1997).
- [3] 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. Якубена. *ФТТ*, **35**, 2609 (1993).
- [4] D.D. Nolte. *J. Appl. Phys.*, **76** (6), 3740 (1994).
- [5] V.V. Chaldyshev. *Mater. Sci. Engin. B*, **88**, 195 (2002).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика: Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1982).
- [7] Г. ван де Хюлст. *Рассеяние света малыми частицами*. (М., Изд-во иностр. лит, 1961) [H.C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles* (Dover, N.Y., 1981)].
- [8] М. Борн, Б. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973).
- [9] П.В. Лукин, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **46**, 1314 (2012).
- [10] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, Н.Д. Ильинская, Н.М. Лебедева, М.А. Яговкина, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. *ФТТ*, **56**, 1891 (2014).
- [11] G.M. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 9 (1981).
- [12] Н.Н. Фалесев, В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков. *ФТП*, **32**, 24 (1998).
- [13] D.A. Vasyukov, M.V. Baidakova, V.V. Chaldyshev, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, A15 (2001).

- [14] 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 Crystallogr. B*, **69**, 30 (2013).
- [15] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov, *Phys. Rev. B*, **79**, 233 304 (2009).
- [16] V.V. Chaldyshev, A.L. Kolesnikova, N.A. Bert, A.E. Romanov. *J. Appl. Phys.*, **97**, 024 309 (2005).
- [17] 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** (3), 377 (2002).
- [18] К. Борен, Д. Хаффмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986) с. 171.
- [19] S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **58**, 3 (1985).
- [20] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **47**, 1043 (2013).
- [21] J.H. Xu, E.G. Wang, C.S. Ting, W.P. Su. *Phys. Rev. B*, **48**, 17271 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Plasmon resonance in new metal–semiconductor metamaterials AsSb–AlGaAs

V.I. Ushanov⁺, V.V. Chaldyshev⁺, N.A. Bert⁺,
V.N. Nevedomsky⁺, N.D. Il'inskaya⁺, N.M. Lebedeva⁺,
V.V. Preobrazhenskii*, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin*

⁺ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Semiconductor Physics,

Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The optical extinction in metal–semiconductor metamaterial based on the AlGaAs matrix, containing random arrays of plasmonic AsSb nanoinclusions is investigated. The metamaterial was grown by molecular beam epitaxy at low temperature. Annealing at temperatures of 400, 500 and 600°C formed a system of AsSb nanoinclusions of various sizes. The samples microstructure was studied by the transmission electron microscopy. The sizes of nanoinclusions were estimated of 4–7, 5–8 and 6–9 nm, respectively, to the corresponding annealing temperatures. It is experimentally shown that arrays of AsSb nanoparticles in an AlGaAs matrix produce resonant light absorption. It was found that the plasmon resonance parameters of the metamaterial are almost independent of the size of AsSb nanoinclusions. The plasmon resonance energy was (1.47 ± 0.01) eV, and its full width at half height was (0.19 ± 0.01) eV.