

03,07

Формирование квазидвумерных слоев наночастиц висмута в эпитаксиальных пленках арсенида галлия

© Е.Д. Поленок^{1,2}, Н.А. Берт¹, А.А. Иванов¹, Л.А. Снигирев¹, В.И. Ушанов¹, В.В. Преображенский³, М.А. Путьато³, Б.Р. Семягин³, М.А. Яговкина¹, В.В. Чалдышев^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2024 г.

В окончательной редакции 9 июля 2024 г.

Принята к публикации 10 июля 2024 г.

Путем дельта-легирования висмутом слоёв арсенида галлия в процессе низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии с последующим отжигом получены квазидвумерные слои наночастиц висмута в матрице эпитаксиального арсенида галлия. Низкая температура эпитаксии обеспечивает формирование в объеме материала высокой концентрации дефектов нестехиометрии, в первую очередь антиструктурных дефектов [As_{Ga}] и вакансий галлия. Миграция этих дефектов в процессе отжига приводит к формированию как мелких преципитатов в слоях низкотемпературного GaAs, так и более крупных нановключений, обогащенных висмутом и расположенных на дельта-слоях Bi.

Ключевые слова: нестехиометрический GaAsBi, молекулярно-лучевая эпитаксия, преципитация, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическое поглощение.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58774.183

1. Введение

Одним из важных направлений в современной оптоэлектронике является реализация локализованных поверхностных плазмонных резонансов (localized surface plasmon resonance, LSPR). Причина повышенного интереса состоит в том, что с помощью LSPR возможно многократно усилить взаимодействие между светом и веществом, что очень востребованно в различных прикладных областях [1]. Последние достижения в области LSPR описаны в недавно опубликованных обзорных статьях [2–6]. Например, на основе плазмонных наночастиц можно создавать биодетекторы с рекордно низким порогом чувствительности [6,7]. Системы плазмонных наночастиц, встроенных в полупроводниковые материалы, способны увеличивать эффективность солнечных панелей [8,9], значительно изменять оптические свойства структур [10–12], многократно усиливать рамановское рассеяние [13–15] и давать возможность совершать ультрабыструю обработку кубитов в квантовом компьютере [16].

Существует проблема с реализацией LSPR в полупроводниковой среде. В качестве примера для рассмотрения возьмём арсенид галлия, как наиболее изученный и применяемый в оптоэлектронике полупроводник. Эффективно формировать металлические наночастицы в матрице арсенида галлия на данный момент возможно только из некоторых элементов пятой группы, что

сильно сужает круг подходящих материалов и убирает из рассмотрения наиболее популярные в плазмонике металлы, такие как серебро, золото, платина и другие [1]. Технологически возможно сформировать наночастицы золота или серебра на поверхности полупроводника [16], однако формирование их внутри объема эпитаксиального слоя полупроводниковой структуры является на данный момент практически невыполнимой задачей. Другая проблема состоит в том, что GaAs непрозрачен в оптическом диапазоне для фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны этого полупроводника (1.4 eV при комнатной температуре). Поэтому, даже если LSPR реализован в матрице арсенида галлия с помощью наночастиц металла, он может находиться вне окна прозрачности полупроводниковой матрицы.

Из всех материалов, которые когда-либо удавалось встроить в матрицу арсенида галлия в виде нановключений, висмут реализует LSPR, наиболее близкий к окну прозрачности GaAs [17]. К тому же плазмонный резонансный пик по своей природе достаточно широк и частично выходит за край окна прозрачности GaAs, из-за чего может быть виден при оптических измерениях, в особенности если его усилить, например, с помощью брэгговского резонанса [18]. Таким образом, формирование наночастиц висмута в матрице арсенида галлия, в частности, при дельта-легировании, является очень важной задачей в современной плазмонике.

Эффективный рост полупроводниковых структур, содержащих висмут, возможно осуществить с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Однако в условиях, оптимальных для роста арсенида галлия, висмут очень плохо встраивается в решётку, поэтому рост подобных структур необходимо проводить в неравновесных условиях при низкой температуре (low temperature, LT) 150–200°C. Если при этом молекулярный поток мышьяка существенно превышает поток галлия, то в растущей эпитаксиальной пленке LT-GaAs будет формироваться большое количество соответствующих антиструктурных дефектов и вакансий галлия [19]. Чтобы в таком материале произошло формирование наночастиц, нужно подвергнуть полученный таким образом материал дополнительной термической обработке. В результате отжига точечные дефекты, связанные с нестехиометрическими условиями роста, начинают мигрировать, что приводит к формированию наночастиц, состоящих из элементов пятой группы [20]. В случае низкотемпературного $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \approx 0.02$) наночастицы состоят из почти чистого висмута [21–23], обладают ромбоэдрической атомной структурой и имеют почти сферическую форму, с диаметром 10–20 nm.

В настоящей работе исследуется формирование наночастиц при дельта-легировании висмутом слоев арсенида галлия, выращиваемых молекулярно-лучевой эпитаксией при низкой температуре. Будет рассмотрен процесс формирования наночастиц пятой группы в таком материале, а также некоторые его оптические свойства, исключая особенности оптического взаимодействия плазмонных наночастиц со светом.

2. Образцы и методика эксперимента

2.1. Образцы

Исследованный образец был выращен методом МЛЭ на подложке полуизолирующего GaAs с ориентацией (001) $\pm 0.5^\circ$. Процессы на поверхности роста контролировались методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Плотность молекулярных потоков As_4 и Bi измерялась манометрическим датчиком ионизационного вакуумметра, на время измерения помещаемого в зону роста. Скорость роста определялась по осцилляциям зеркального рефлекса картины ДБЭО. Температура подложки определялась по показаниям калиброванной термопары, закрепленной на нагревателе манипулятора. Калибровка термопары проводилась по температурам переходов поверхностных структур арсенида галлия.

После сгона защитного окисного слоя на поверхности подложки выращивался буферный слой GaAs толщиной 0.3 μm , со скоростью роста 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Рост проходил при температуре 580°C в условиях существования суперпозиции поверхностных сверхструктур ((2)(3) \times (4)(6)). Это обеспечивало условия роста, близкие к стехиометрическим.

После завершения роста буферного слоя подложка охлаждалась до температуры 200°C и выращивалась сверхрешетка (superlattice, SL), состоящая из 24 периодов. В состав периода входили слои LT-GaAs толщиной 140 nm и дельта-слои Bi толщиной один монослой (ML). Скорость роста составляла 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Давление в потоке мышьяка и висмута в зоне роста составляли, соответственно, $P_{\text{As}_4} = 3 \cdot 10^{-5}$ Торг и $P_{\text{Bi}} = 8 \cdot 10^{-8}$ Торг. После роста слоя LT-GaAs потоки галлия и мышьяка перекрывались, открывалась заслонка источника Bi и осаждался 1 ML висмута. Время осаждения рассчитывалось из изменения интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО. Затем поток висмута перекрывался, и подавались потоки мышьяка и галлия.

На начальной стадии роста слоев GaAs на картине ДБЭО наблюдалась сетка тяжёлых основных рефлексов, что позволяет сделать заключение об атомарной гладкости поверхности и высоком кристаллическом совершенстве. Постепенно на картине ДБЭО проявлялось диффузное рассеяние, возрастающее по мере увеличения толщины растущего слоя. Это явление, по-видимому, обусловлено возрастанием внутренних напряжений в растущей гетероструктуре, вызванных как захватом избыточного мышьяка, так и влиянием дельта-слоев Bi . Для предотвращения развития рельефа растущей поверхности после каждого пятого слоя LT-GaAs рост останавливался, и структура нагревалась до температуры 500°C. Затем структура охлаждалась до температуры 200°C, и рост начинался с осаждения 1 ML Bi . Такой промежуточный отжиг приводил к выглаживанию поверхности, что наблюдалось по изменению картины ДБЭО. Промежуточный отжиг структуры проводился четыре раза. Верхние четыре периода структуры не отжигались.

Выращенный образец после роста колотся на четыре части. Одна часть не подвергалась каким-либо обработкам (as grown), три других отжигались в течение 15 min при температурах 400, 500 и 600°C. Отжиг проводился в ростовой камере установки МЛЭ при избыточном давлении As_4 .

2.2. Рентгеновская дифрактометрия

Для структурной характеристики образцов использовался метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (high-resolution X-ray diffraction — HRXRD). Кривые дифракционного отражения (КДО) были получены на дифрактометре D8Discover фирмы Bruker AXS (Германия), оснащённом источником с вращающимся анодом (ток катода — 100 mA, ускоряющее напряжение 45 kV) и PSD-детектором (position sensitive detector) Лунхеуе. Дифракционные кривые были получены в двукристалльной геометрии с использованием 4-кратного целевого монохроматора Ge (022).

2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования наноструктуры системы включений в образце использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Образцы были подготовлены в поперечном сечении (110) согласно стандартной процедуре, включающей предварительное механическое истончение и ионное распыление. Измерения проводились с помощью электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Tokyo, Japan) с ускоряющим напряжением 200 kV, снабжённого энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDXS) Quantax 400 STEMXFlash 6T 30 (BrukerAXS, Karlsruhe, Germany).

2.4. Оптическая спектроскопия

Экспериментальное исследование оптических свойств полученных образцов в видимой и инфракрасной областях спектра при комнатной температуре (300 K) осуществлялось методом спектроскопии оптического отражения и пропускания. Измерение спектров оптического отражения и пропускания осуществлялось в геометрии нормального падения в диапазоне длин волн 600–1500 nm. Для генерации зондирующего излучения использовался источник LS-1 (OceanOptics). Для передачи света между компонентами экспериментальной установки использовались оптоволоконные кабели. Регистрация спектров производилась при помощи спектрометров фирмы Ocean Optics NIRQuest-512 и QE65000. Запись спектров осуществлялась на программном обеспечении SpectraSuite фирмы Ocean Optics.

3. Результаты эксперимента

3.1. Рентгеновская дифрактометрия

На рис. 1 представлены кривые рентгеновского дифракционного отражения от плоскостей (004), полученные до и после отжига исследуемого образца при различных температурах. Синей стрелкой обозначено положение дифракционного пика 004 подложки. На дифракционных кривых для неотожженной части образца видны два множества дифракционных пиков, соответствующих двум периодическим сверхрешеткам (SL1 и SL2) с разным средним межплоскостным расстоянием. Главные дифракционные максимумы SL1 и SL2 и несколько сателлитных рефлексов отмечены на рис. 1 красными и черными стрелками. Анализ дифракционной картины показывает, что обе сверхрешетки имеют одинаковый период, в среднем равный 147 nm. Эта величина примерно соответствует расстоянию между дельта-слоями висмута, рассчитанному по скорости эпитаксиального роста LT-GaAs. При этом для обеих сверхрешёток период увеличивается примерно на 1.4 nm в каждом следующем периоде. Кривая, соответствующая неотожженной части образца, проявляет наиболее яркие

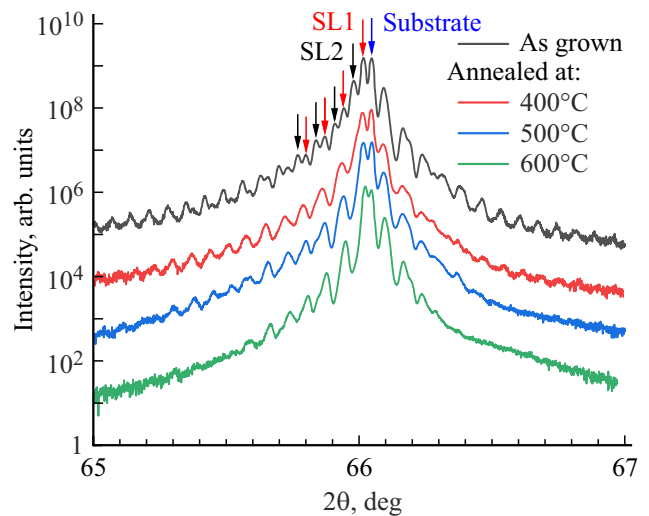


Рис. 1. Кривые рентгеновского дифракционного отражения от исследуемого образца до и после отжига при различных температурах. Кривые смещены по вертикальной оси для лучшей видимости. Синей стрелкой показано положение дифракционного пика 004 подложки. Красными и черными стрелками показаны главные и несколько сателлитных дифракционных максимумов сверхрешеток SL1 и SL2.

осцилляции и большое число сверхструктурных максимумов, что свидетельствует о хорошей планарности интерфейсов в структуре. Отличие SL2 от SL1 заключается в разной величине среднего межплоскостного расстояния.

Как видно из рис. 1, в результате отжига образца дифракционная картина изменяется. А именно, пропадают осцилляции, связанные со сверхрешеткой SL2, включая и главный дифракционный пик. Главный дифракционный пик SL1 в результате послеростового отжига смещается на 0.05% к пику подложки. После отжигов при температурах 500 и 600°C происходит постепенное размытие и затухание осцилляций, обусловленных сверхрешеткой SL1. Поскольку среднее межплоскостное расстояние в SL2 больше, чем в SL1, а периоды обеих подрешеток одинаковы, можно заключить, что SL2 соответствует верхней, не отожженной в процессе выращивания части структуры, а SL1 соответствует части структуры, подвергнутой промежуточным отжигам в процессе эпитаксии [18]. Изменение параметра решетки в процессе отжига вызвано преципитацией избыточного мышьяка, захваченного в GaAs в условиях низкотемпературной МЛЭ [24]. В случае исследованного в настоящей работе образца относительное изменение межплоскостного расстояния в сверхрешётке SL2 в результате отжига составило $\frac{\Delta a}{a} = 5.06 \cdot 10^{-4}$. По данным работы [25], такому изменению параметра решетки соответствует концентрация антиструктурных дефектов $[As_{Ga}] = 4.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, трансформировавшихся в систему нановключений. Этому значению $[As_{Ga}]$ соответствует температура роста исследуемых слоёв около

220°C [23], что разумно согласуется с температурой подложки в процессе МЛЭ нашего образца.

Поскольку после отжига концентрация антиструктурных дефектов становится малой и они не оказывают существенного влияния на параметры решетки матрицы GaAs, среднее межплоскостное расстояние в сверхрешетке SL1 можно использовать для определения концентрации висмута. Принимая параметр решетки виртуального соединения GaBi равным 6.3240 Å [26], среднее содержание висмута в сверхрешетке SL1 составляет $x_{\text{average}} = 0.19\%$. Такое среднее содержание висмута в точности соответствует 1 ML GaBi в каждом периоде сверхрешетки.

3.2. Оптическая спектроскопия

Одновременное измерение спектров оптического пропускания T и отражения R позволяет определить спектр поглощения с помощью очевидного соотношения $\text{Absorption} = 1 - \frac{T}{1-R}$. Полученные спектры оптического поглощения до и после отжига частей образца при различных температурах приведены на рис. 2. Там же для сравнения приведен спектр поглощения подложки GaAs.

Из рисунка видно, что на длинах волн, соответствующих энергиям выше ширины запрещенной зоны арсенида галлия, неотраженный свет полностью поглощается. По спектральному сдвигу края оптического поглощения можно определить разницу ширин запрещенных зон в GaAs и $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ [27]. Соответствующие измерения мы проводили с помощью линейной интерполяции участка спектра 850–950 nm. Величина сдвига составила $\Delta E = 1.3 \text{ meV}$. Соответствующая такому изменению ширины запрещенной зоны концентрация висмута в GaAs составляет $x \approx 0.02\%$ [28,29].

В области меньших длин волн в спектре поглощения на рис. 2 виден „хвост“ поглощения. Для чистого GaAs этот хвост относительно невелик, что является характерным для прямозонных полупроводников при комнатной температуре [30]. В исследованном образце хвост поглощения значительно сильнее и зависит от термообработки образца. Ранее было установлено [19,25], что зависящее от отжига оптическое поглощение в спектральном диапазоне 1.0–1.1 μm в LT-GaAs обусловлено антиструктурными дефектами мышьяка As_{Ga} , которые в процессе отжига образуют нановключения. Зная изменение коэффициента поглощения арсенида галлия на длине волны 1000 или 1100 nm, с помощью калибровки Мартина [31] можно определить концентрацию антиструктурных дефектов. В связи со спецификой роста образцов все слои сверхрешетки, кроме верхних пяти, были отожжены уже в процессе МЛЭ. Поэтому в расчетах коэффициента поглощения, обусловленного антиструктурными дефектами, использовалась толщина пяти верхних слоев LT-GaAs. Чтобы исключить влияние сторонних процессов поглощения, связанных с висмутом, мы брали разницу коэффициентов поглощения на

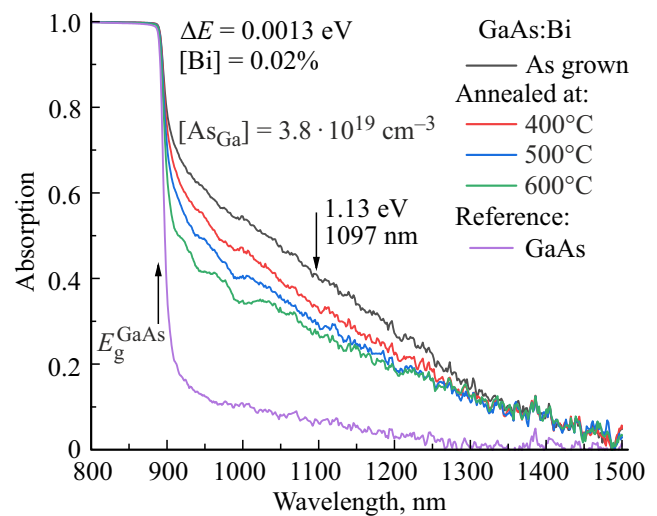


Рис. 2. Спектры оптического поглощения образца до и после отжига при различных температурах. Фиолетовая кривая — спектр поглощения подложки GaAs. Спектры измерены при температуре 300 К. Стрелка вверх показывает ширину запрещенной зоны GaAs. Стрелкой вниз отмечена длина волны, на которой измерялось изменение поглощения при отжиге.

длине волны 1100 nm между неотожжённым образцом и образцом с отжигом 600°C. Полученная разница в коэффициентах, равная 3049 cm^{-1} , соответствует концентрации антиструктурных дефектов $[\text{As}_{\text{Ga}}] = 3.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

На рис. 2 обращает на себя внимание весьма существенное оптическое поглощение в области энергий фотонов ниже края полосы фундаментального поглощения. Это поглощение не исчезает после отжига при высоких температурах и связано с наличием в структуре висмута. Природа этого поглощения в данной статье обсуждаться не будет.

3.3. Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 3 представлено темнопольное изображение поперечного сечения нижних слоёв образца, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Поле рисунка захватывает область подложки, два дельта-слоя висмута и три разделительных слоя LT-GaAs. Данная часть образца подвергалась после выращивания отжигу при 600°C в течение 15 min. На изображении можно видеть хорошо выраженный темный контраст, сформированный квазидвумерными слоями наночастиц, положение которых совпадает с положением дельта-слоев висмута в матрице арсенида галлия. Характерный размер наночастиц в квазидвумерных слоях составляет 10–15 nm.

Кроме того, в слоях арсенида галлия между дельта-слоями висмута можно увидеть более слабый контраст от мелких преципитатов размером от 3–5 nm. Следует отметить, что формирование нановключений при отжиге

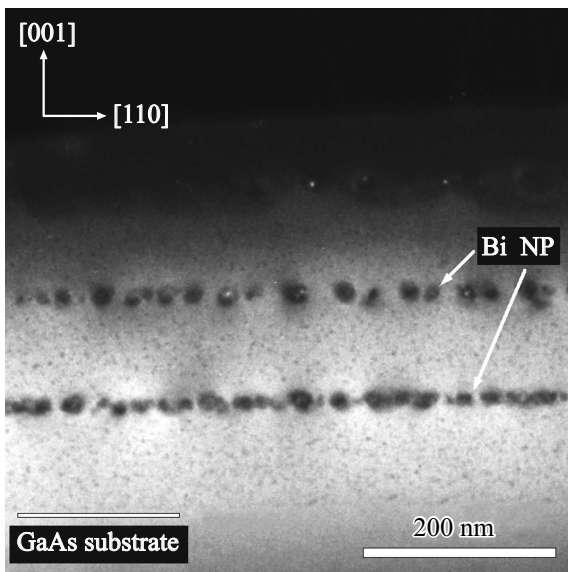


Рис. 3. Темнопольное в действующем рефлексе 002 ПЭМ-изображение образца в поперечном сечении (110).

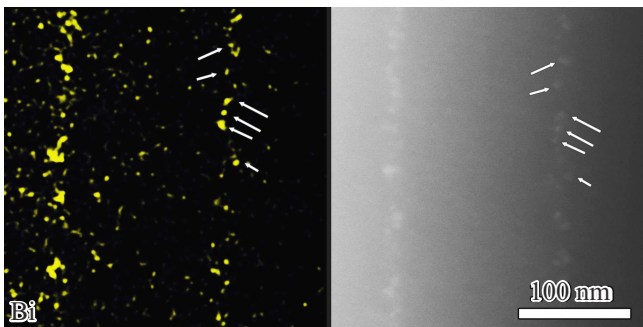


Рис. 4. Карта распределения висмута, полученная методом рентгено-дисперсионного микроанализа (левая панель), а также соответствующее ему темнопольное изображение, полученное в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (правая панель). Стрелки указывают на несколько нановключений висмута в квазидвумерном слое.

является характерным явлением для LT-GaAs. Причиной этого процесса является большая неравновесная концентрация антиструктурных дефектов и вакансий в катионной подрешетке LT-GaAs. Как видно из рис. 3, в области стехиометрического буферного слоя GaAs, отмеченного на рисунке как GaAs Substrate, никакого контраста, связанного с нановключениями, не наблюдается.

Для определения пространственного распределения висмута в образце были проведены исследования методом рентгено-дисперсионного микроанализа (EDXS), результаты которых представлены на рис. 4. На левой панели желтым цветом на черном фоне показана карта распределения концентрации висмута в относительных единицах. На правой панели представлено темнополь-

ное изображение того же участка образца, полученное в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM). Несмотря на весьма значительный уровень шума, из рис. 4 видно, что распределение висмута неоднородно по сечению образца. Наблюдаемый сигнал, связанный с висмутом, значительно выше в области дельта-слоев Bi, проекция которых проходит по рисунку вертикально. При этом сравнение изображений на правой и левой панелях рис. 4 показывает, что висмут аккумулирован в нановключениях. Такие висмутовые нановключения отмечены на обеих панелях рис. 4 стрелками.

4. Обсуждение

Сопоставление данных рентгено-дифракционных, оптических и электронно-микроскопических исследований позволяет составить общую картину процессов, происходящих при эпитаксии и последующем отжиге образца LT-GaAs со встроенной системой дельта-слоев висмута.

В процессе низкотемпературной МЛЭ в слоях LT-GaAs образуется неравновесный избыток мышьяка, преимущественно в форме антиструктурных дефектов As_{Ga} . По изменению картины рентгеновской дифракции после отжига можно заключить, что концентрация антиструктурных дефектов в неотожженном LT-GaAs составляет $[As_{Ga}] = 4.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Концентрацию этих антиструктурных дефектов можно независимо определить из изменения оптического поглощения на калиброванной длине волны 1100 nm. Этим методом получено значение концентрации: $[As_{Ga}] = 3.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Величины, полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Результатом структурных превращений, вызывающих уменьшение концентрации антиструктурных дефектов, являются нановключения мышьяка, формирующиеся в матрице GaAs [19,20,24,25]. Наличие таких нановключений подтверждено картинками ПЭМ.

Из спектров оптического поглощения видно, что край полосы межзонных переходов, соответствующих запрещенной зоне LT-GaAs, немного смещён в область меньших энергий. Такой сдвиг можно связать с наличием в слоях арсенида галлия некоторой доли висмута, который мог попасть туда в процессе роста или отжига. Экспериментально зафиксированное уменьшение ширины запрещенной зоны составляет 1.3 meV, что соответствует концентрации висмута $x \approx 0.02\%$ в твердом растворе $GaAs_{1-x}Bi_x$. Таким образом, сегрегация висмута в условиях низкотемпературной МЛЭ и диффузия висмута при промежуточных и послеростовых отжигах не приводят к сколько-нибудь существенному перемешиванию выращиваемой сверхрешетки дельта-слоев висмута. Это вывод подтверждается анализом сверхрешеточной дифракционной картины в рентгеновских КДО, а также картой EDXS.

Электронно-микроскопические исследования задокументировали формирование квази-двумерных слоёв на-

ночастиц, обогащенных висмутом, пространственное положение которых совпадает с положением дельта-слоев висмута, сформированных при эпитаксии. Размер нановключений в квазидвумерных слоях оказался равным 10–15 nm. Эти квазидвумерные слои наночастиц висмута разделены слоями LT-GaAs с малым содержанием Bi, в которых, в свою очередь, формируется система мелких (3–5 nm) нановключений.

5. Заключение

В настоящей работе нами впервые получены квазидвумерные слои наночастиц висмута в матрице эпитаксиального арсенида галлия. Мы показали, что формирование таких слоев наночастиц возможно реализовать путем дельта-легирования слоёв арсенида галлия висмутом в процессе низкотемпературной МЛЭ с последующим отжигом. Мы установили, что низкая температура эпитаксии обеспечивает формирование в объеме материала высокой концентрации дефектов нестехиометрии, в первую очередь антиструктурных дефектов [As_{Ga}] и вакансий галлия. Миграция этих дефектов в процессе отжига приводит к формированию как мелких преципитатов в слоях LT-GaAs, так и более крупных нановключений, обогащенных висмутом и расположенных на дельта-слоях Bi.

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, N. Y. (2007).
- [2] L. Wang, M. Hasanzadeh Kafshgari, M. Meunier. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 51, 2005400 (2020).
- [3] N. Rivera, I. Kaminer. *Nature Rev. Phys.* **2**, 10, 538 (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. Vicjo 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. Pharmaceutical Analysis* (2024). In press. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.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.I. Zamkoye, B. Lucas, S. Vedraïne. *Nanomaterials* **13**, 15, 2209 (2023).
- [10] L. Agiotis, M. Meunier. *Laser Photon. Rev.* **16**, 10, 2200076 (2022).
- [11] R. Rajamanikandan, K. Sasikumar, S. Kosame, H. Ju. *Nanomaterials* **13**, 2, 290 (2023).
- [12] C. Zhang, C. Huang, M. Pu, J. Song, Z. Zhao, X. Wu, X. Luo. *Sci. Rep.* **7**, 1, 5652 (2017).
- [13] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 2, 163 (1974).
- [14] S. Bai, X.L. Ren, K. Obata, Y. Ito, K. Sugioka. *Opto-Electron. Adv.* **5**, 10, 210121 (2022).
- [15] Y. Wang, X. Xu, Y. Li, C. Li, X. Wang, J. Wu, Y. Li. *Talanta* **269**, 125432 (2024).
- [16] N.A. Toropov, I.A. Gladskikh, P.V. Gladskikh, A.N. Kosarev, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, V.V. Chaldyshev, T.A. Vartanyan. *J. Opt. Technol.* **84**, 7, 459 (2017).
- [17] V.I. Ushanov, S.V. Ereemeev, V.M. Silkin, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **14**, 1, 109 (2024).
- [18] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пуятто, Б.Р. Семягин. *ФТП* **50**, 12, 1620 (2016). [V.I. Ushanov, V.V. Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Semiconductors* **50**, 12, 1595 (2016)].
- [19] L.G. Lavrent'eva, M.D. Vilisova, V.V. Preobrazhenskii, V.V. Chaldyshev. *Crystallogr. Rep.* **47**, 1, S118 (2002).
- [20] V.V. Chaldyshev. *Mater. Sci. Eng. B* **88**, 2–3, 195 (2002).
- [21] M. Wu, E. Luna, J. Puustinen, M. Guina, A. Trampert. *Nanotechnol.* **25**, 20, 205605 (2014).
- [22] N. Baladés, D.L. Sales, M. Herrera, C.H. Tan, Y. Liu, R.D. Richards, S.I. Molina. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 125 (2018).
- [23] R. Butkutė, G. Niaura, E. Poizingytė, B. Čechavičius, A. Selskis, M. Skapas, V. Karpus, A. Krotkus. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 436 (2017).
- [24] Н.А. Берг, 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**, 10, 2609 (1993).
- [25] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2, 279 (1995).
- [26] A. Janotti, S.H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B* **65**, 11, 115203 (2002).
- [27] Б.Р. Семягин, А.В. Колесников, М.А. Пуятто, В.В. Преображенский, Т.Б. Попова, В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев. *ФТП* **56**, 3, 279 (2022). [B.R. Semyagin, A.V. Kolesnikov, M.A. Putyato, V.V. Preobrazhenskii, T.B. Popova, V.I. Ushanov, V.V. Chaldyshev. *Semiconductors* **56**, 3, 201 (2022)].
- [28] A.R. Mohmad, F. Bastiman, J.S. Ng, S.J. Sweeney, J.P.R. David. *Physica Status Solidi C* **9**, 2, 259 (2012).
- [29] R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M.P. Polak, P. Scharoch, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, R.D. Richards, F. Bastiman, J.P.R. David. *J. Appl. Phys.* **116**, 23, 233508 (2014).
- [30] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Pub., N. Y. (1971). ISBN 0-486-60275-3
- [31] G.M. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 9, 747 (1981).

Редактор Е.В. Толстякова