

08

Химическое приготовление нанокластеров золота на поверхности GaP(001) и спектроскопия их анизотропных плазмонов

© В.Л. Берковиц¹, В.А. Кособукин¹, В.П. Улин¹, А.В. Нащекин¹, С.А. Хахулин²¹ ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.berkovits@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 26 декабря 2024 г.

Принято к публикации 5 января 2025 г.

Химическим способом, не требующим прогрева образцов, приготавливались нанокластеры золота на поверхности (001) кристаллов GaP. Выполнена характеристика полученных наноструктур Au/GaP и исследованы плазмоны в них методом спектроскопии анизотропного отражения света. Показано, что спектральная особенность при энергии около 2 эВ принадлежит плазмонам слабоанизотропных нанокластеров Au, вытянутых преимущественно в кристаллографическом направлении [110] на поверхности GaP(001).

Ключевые слова: кластеры золота, фосфид галлия, поляризационная спектроскопия, анизотропные плазмоны.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60225.20197

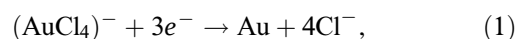
Создание и исследование новых наноструктур и материалов на основе полупроводников с кластерами благородных металлов весьма актуальны для оптоэлектроники и нанофотоники [1]. Одним из направлений этой деятельности является создание на поверхности полупроводников A^{III}B^V нанокластеров золота, обладающих высокодобротными плазмонами. Например, в работах [2,3] при прогреве тонких пленок Au на поверхности GaAs в зависимости от ее состояния было получено три принципиально различных вида анизотропных кластеров золота и его интерметаллидов. Однако указанная технология приготовления структур Au/GaAs имеет ограничения из-за того, что для образования кластеров путем химического взаимодействия Au с GaAs требуется высокотемпературный отжиг образцов.

В настоящей работе в отличие от цитированных работ применен способ химического приготовления нанокластеров Au на поверхностях GaP(001), который не требует прогрева образцов. Этим методом получены новые структуры Au/GaP, выполнена их характеристика и исследованы спектры анизотропных плазмонов. Следует отметить, что подобные химические методы получения пленок и частиц Au из раствора золотосодержащей кислоты развивались ранее для подложек GaAs и InP [4,5].

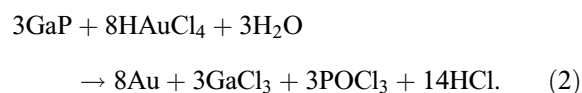
В предлагаемой далее методике приготовления нанокластеров Au поверхности подложек GaP(001) обрабатываются смесью водного $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора золотохлористоводородной (HAuCl₄) и ортофосфорной (H₃PO₄) кислот в объемном соотношении 5 : 1. Перед обработкой поверхности подложек очищаются путем кипячения в трихлорметане, изопропиловом спирте, выдерживаются 30 min в растворе аммиака (NH₄) и промываются деионизованной водой. Затем подложки погружаются в золотосодержащий раствор с темпе-

ратурой 50 °С; время обработки образцов в растворе составляет 10–20 min.

При химическом контакте анионов (AuCl₄)[–] раствора с атомами поверхности кристалла GaP происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой электроны из валентной зоны GaP переходят на анионы (AuCl₄)[–]. При этом, согласно реакции



трехвалентное золото восстанавливается и выделяется на поверхности кристалла в виде атомов Au. В свою очередь на связях атомов Ga и P поверхностного слоя GaP появляются свободные адсорбционные позиции, которые согласно (1) заполняются анионами Cl[–] с образованием ионно-ковалентных связей. В итоге происходит отделение от кристалла растворимых в фосфорной кислоте (H₃PO₄) продуктов реакции GaCl₃ и PCl₅ (последнее соединение в содержащем воду растворе гидролизует до POCl₃), что приводит к микротравлению поверхности подложки GaP(001). Описываемые процессы представляются формулой



Выделившиеся атомы золота обладают высокой подвижностью на поверхности кристалла, которая покрыта кислотой H₃PO₄ из раствора. Случайные взаимные столкновения мигрирующих адатомов Au приводят к образованию в адсорбционном слое ассоциатов золота, для которых характерно резкое падение подвижности с увеличением размеров. Малоподвижные ассоциаты становятся зародышами для формирующихся кластеров Au.

Принципиально, что структуры Au/GaP с нанокластерами золота образуются в результате низкотемпературной реакции (2) в противоположность структурам Au/GaAs, требующим сильного прогрева для образования кластеров Au [3].

Полученные структуры Au/GaP характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM7001F (JEOL, Japan), результаты представлены на рис. 1. На приведенном СЭМ-изображении виден слой нанокластеров Au, образовавшихся на поверхности GaP(001), обработанной в растворе кислот $\text{HAuCl}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ в течение 20 min при температуре 50 °С. Из рис. 1, *a* видно также, что нанокластеры Au распределены по поверхности случайно, в среднем однородно. Форма многих кластеров в плоскости поверхности близка к круговой, но видна и тенденция к их вытянутости и ориентации. Приведенная на рис. 1, *b* гистограмма дает для среднего размера кластеров и стандартного отклонения следующие оценки: $\langle a \rangle \approx 54 \text{ nm}$ и $\sqrt{\langle a^2 - \langle a \rangle^2 \rangle} \approx 15 \text{ nm}$. СЭМ-изображение на рис. 1, *c* получено после полного химического удаления кластеров золота с поверхности образца аналогично работе [3]. На рис. 1, *c* видны множественные ямки на поверхности подложки GaP(001), являющиеся результатом ее травления в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Результаты исследования структур Au/GaAs показывают [2,3], что кластеры Au, образующиеся на поверхности (001) полупроводника, обладают анизотропией формы и поляризации их плазмонов. Далее мы однозначно доказываем наличие анизотропии плазмонов в структурах Au/GaP и исследуем ее методом плазменной спектроскопии анизотропного отражения света [6]. Этот метод при нормальном падении света дает зависимость от частоты ω сигнала анизотропии

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_x - R_y}{R_x + R_y}. \quad (3)$$

Здесь R_α — коэффициент отражения света, линейно поляризованного по оси α (x или y) на поверхности GaP(001). Сигнал $\Delta R/R \neq 0$ из формулы (3), безусловно, свидетельствует о наличии анизотропии ($R_x \neq R_y$), которая в нашем случае означает наличие анизотропии формы кластеров и их ориентации одновременно. Установка для быстрого обнаружения анизотропии кластеров путем непосредственной регистрации спектров (3) без измерения R_α описана в работах [2,3]. В эксперименте линейная поляризация света, падающего по нормали на поверхность образца, модулируется вдоль кристаллографических направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Отраженный от поверхности свет детектируется с помощью фотоумножителя с последующей обработкой сигнала синхронным детектором, который обеспечивает чувствительность по сигналу $\Delta R/R$ на уровне 10^{-5} .

На рис. 2 представлены измеренные спектры 1 и 2 анизотропного отражения света $\Delta R/R$ соответственно при отсутствии и наличии на поверхности GaP(001)

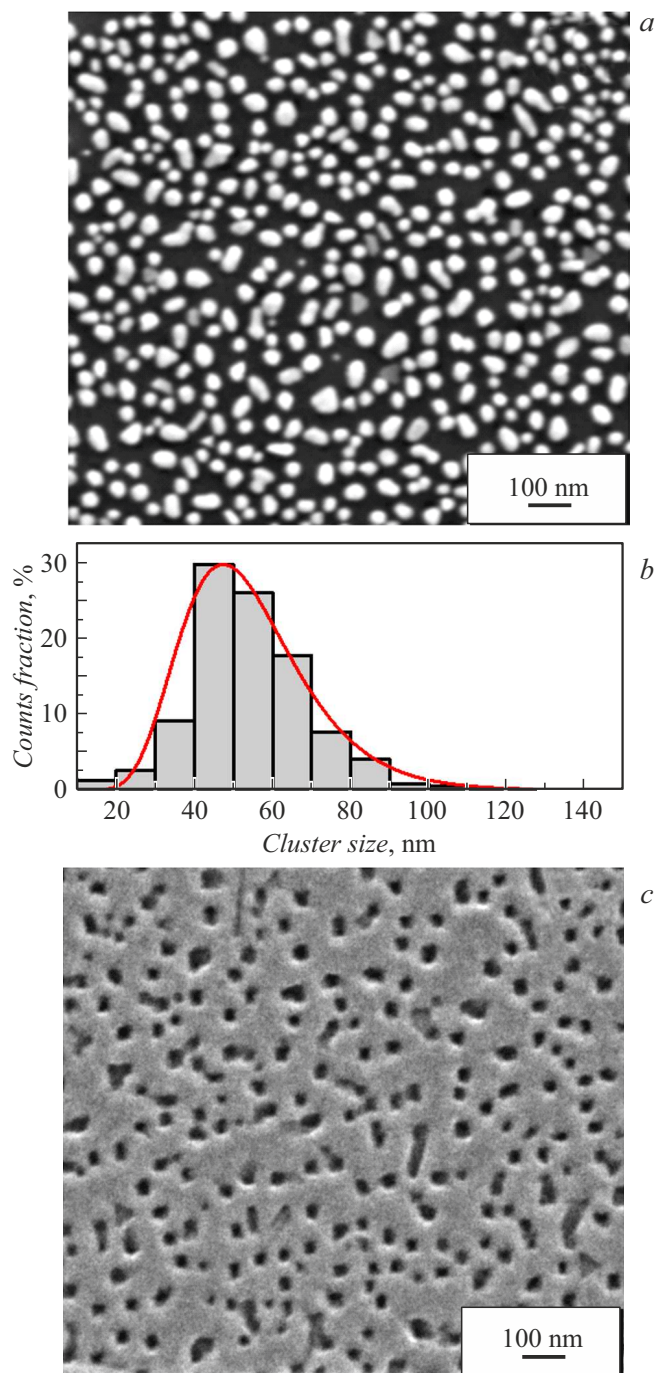


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение участка поверхности Au/GaP(001) площадью $6 \mu\text{m}^2$ с нанокластерами золота; *b* — распределение кластеров Au по линейным размерам, оцененным по площади пятен в плоскости поверхности (плавная линия добавлена для глаза); *c* — СЭМ-изображение участка той же поверхности GaP, что на фрагменте *a*, после удаления кластеров Au и промывки.

ансамбля нанокластеров Au, показанного на рис. 1, *a*. Спектр анизотропного отражения 2, относящийся к ансамблю нанокластеров Au, имеет при энергии около 2 eV характерный резонансный провал, отсутствующий

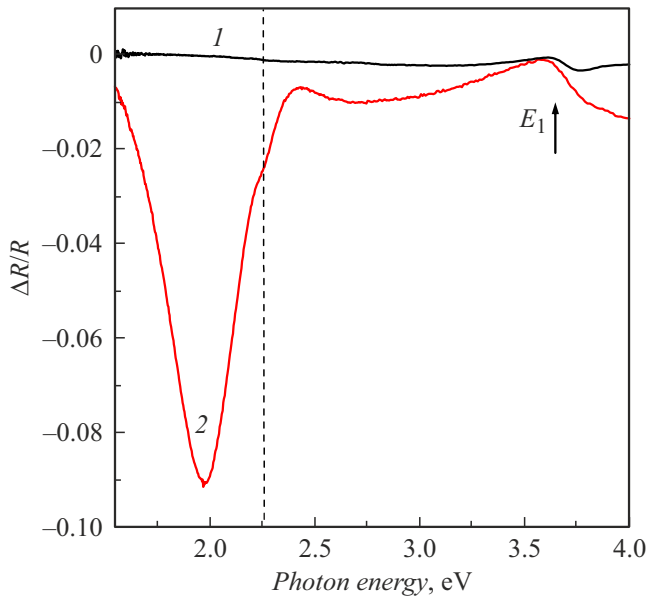


Рис. 2. Спектры анизотропного отражения света $\Delta R/R$ от поверхности GaP(001), измеренные при отсутствии (1) и при наличии (2) ансамбля нанокластеров Au, показанного на рис. 1, а. Штриховая линия соответствует энергии 2.25 eV непрямого межзонного перехода в GaP.

в спектре 1. Согласно формуле (3), наличие провала означает, что $R_y > R_x$ при выборе осей $x \parallel [110]$ и $y \parallel [1\bar{1}0]$ на поверхности GaP. Наблюдаемый резонансный провал в спектре $\Delta R/R$ структуры Au/GaP(001) мы приписываем плазмонам анизотропных кластеров Au, как в работах [2,3] для структур Au/GaAs(001). Наличие единственной резонансной особенности $\Delta R/R < 0$ в спектре 2 на рис. 2 означает, что частоты максимумов для спектров $R_y \neq R_x$, входящих в (3), близки друг к другу (слабая анизотропия). При этом спектр 2 принципиально отличается от спектров $\Delta R/R$ сильно вытянутых и строго ориентированных кластеров [3], для которых характерны две широкие сильно разнесенные особенности разного знака. Отметим также наличие в спектре 1 на рис. 2 слабой особенности при энергии 2.25 eV, связанной с непрямым межзонным переходом в GaP(001) [7]; последний активизируется благодаря плазмонным нанокластерам Au. Стрелкой на рис. 2 показана не связанная с плазмонами особенность, которая обусловлена переходами E_1 в объеме кристалла GaP.

Для интерпретации наблюдаемых спектров используем, следуя [8], модель сфероидов с длинами полуосей $a < b$, учитывающую вытянутость кластеров Au, которая видна на рис. 1, а. Наносфероид Au с субволновыми a и b обладает анизотропными поверхностными плазмонами, поляризованными вдоль его главных осей. Квазиоднородное электрическое поле $\mathbf{E}$ индуцирует дипольный момент $\mathbf{p} = \hat{\chi}\mathbf{E}$ плазмонов, обладающих тензором поляризуемости $\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}' + i\hat{\chi}''$. При учете плазмонной поляризуемости в выражение (3) входят ко-

эффициенты нормального отражения $R_\alpha = |r^{(0)} + \Delta r_\alpha|^2$ с линейными поляризациями света $\alpha = x, y$. Они выражаются через коэффициент $r^{(0)}$ отражения света от кристалла и анизотропные вклады Δr_α , обусловленные плазмонами. При вычислении последних далее мы пренебрегаем взаимодействием между дипольными плазмонами разных кластеров (рис. 1, а), а эффект сил изображения со стороны подложки считаем формально включенным в частоту $\omega_{\alpha,n}$ плазмона с α -поляризацией в n -м кластере.

В экспериментальном спектре $\Delta R/R$ на рис. 2 резонансный провал с минимумом при энергии $\hbar\omega_R \approx 2$ eV мы связали с плазмонами, локализованными на кластерах Au. Чтобы энергия такого плазмона, вычисленная для шара с параметрами Au из [9], была близка к $\hbar\omega_R$, нужно положить $\epsilon_* \gtrsim 6$ для диэлектрической проницаемости окружающей среды. Это значение ϵ_* (промежуточное между проницаемостями воздуха и GaP) означает, по-видимому, что кластеры Au находятся в переходном слое между воздухом и GaP. Такой вывод согласуется с приведенным на рис. 1, с СЭМ-изображением поверхности GaP, которая после удаления кластеров Au обнаруживает наноструктурированный рельеф. Ширина $\hbar g_R \approx 0.4$ eV провала в спектре $\Delta R/R$ на рис. 2 существенно превышает ширину $\hbar\epsilon''(\omega)\omega^3/\omega_p^2 \approx 0.12$ eV элементарной спектральной линии, которая выражается компонентой поляризуемости $|\chi_{\alpha\alpha}(\omega - \omega_{\alpha,n})|$ плазмона с $\omega_{\alpha,n} \approx \omega_R$. Это заставляет предположить аналогично [3], что спектры $\Delta R/R$ и R_α неоднородно уширены вследствие зависимости плазменных частот $\omega_{\alpha,n}$ от формы кластеров.

Обсудим теперь характер неоднородного уширения наблюдаемых плазмонных спектров, предполагая следующее. Поляризуемость $|\chi_{\alpha\alpha}(\omega - \omega_{\alpha,n})|^2$ плазмона с поляризацией по оси α в n -м сфероиде выражается лоренцианом, имеющим максимум на частоте $\omega_{\alpha,n}$ и ширину γ_α с $\gamma_\alpha \ll \omega_{\alpha,n}$ [3]. Неоднородно уширенный спектр плазмонов состоит из линий $|\chi_{\alpha\alpha}(\omega - \omega_{\alpha,n})|^2$ с близкими частотами $\omega_{\alpha,n}$ для каждой оси α , вдоль которой в среднем ориентированы кластеры. Этот спектр получается путем усреднения по частотам плазмонов $\omega_{\alpha,n}$ (по номерам n) с функцией распределения, имеющей среднюю частоту $\bar{\omega}_\alpha$ и ширину δ_α . В результате усреднения с распределением Коши для неоднородно уширенных спектров с поляризациями $\alpha = x, y$ получаем выражения вида (ср. с [3])

$$\frac{\Delta R}{R}(\omega) = A_x^{(-)} L_x(\omega - \bar{\omega}_x) - A_y^{(-)} L_y(\omega - \bar{\omega}_y), \quad (4)$$

$$R_\alpha(\omega) = R^{(0)}(\omega) + A_\alpha^{(+)} L_\alpha(\omega - \bar{\omega}_\alpha), \quad (5)$$

$$L_\alpha(\omega - \bar{\omega}_\alpha) = \frac{\omega \Delta_\alpha / 2}{(\omega - \bar{\omega}_\alpha)^2 + (\Delta_\alpha / 2)^2}. \quad (6)$$

Здесь ширина $\Delta_\alpha = \gamma_\alpha + \delta_\alpha$ неоднородно уширенного пика включает константы однородного γ_α и неоднородного δ_α уширения, а коэффициенты $A_\alpha^{(\mp)} > 0$ вычисляются с учетом размеров кластеров Au, показанных на рис. 1.

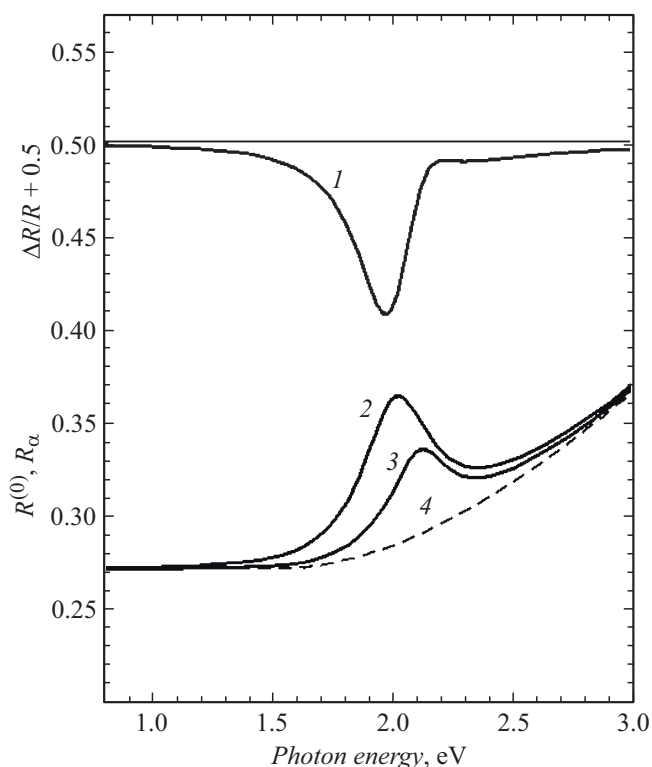


Рис. 3. Теоретические неоднородно уширенные оптические спектры анизотропного отражения $\Delta R/R + 0.5$ (1) и поляризованного отражения R_y (2) и R_x (3) от поверхности GaP с кластерами Au. Штриховой линией показан спектр отражения света $R^{(0)}$ (4) кристаллом GaP в отсутствие кластеров. Вычисления проведены с параметрами GaP из [7] и Au из [9], спектр $\Delta R/R$ поднят на 0.5 для удобства.

Приведенные на рис. 3 неоднородно уширенные спектры $\Delta R/R$ и R_α рассчитаны по формулам (4)–(6) при следующих значениях параметров (eV): $\hbar\bar{\omega}_y = 2$, $\hbar\bar{\omega}_x = 2.1$, $\hbar\gamma_y = 0.2$, $\hbar\gamma_x = 0.15$, $\hbar\delta_x = \hbar\delta_y = 0.15$. Видно, что неоднородно уширенный спектр $\Delta R/R$, представленный кривой 1 на рис. 3, хорошо согласуется с экспериментальным спектром 2, показанным на рис. 2. Независимо усредненные коэффициенты отражения света R_y и R_x , рассчитанные по формуле (5), показаны на рис. 3 для полноты.

Итак, на поверхности GaP(001) в результате ее химической реакции с раствором золотосодержащей кислоты созданы нанокластеры Au. Методами СЭМ-характеризации и оптической спектроскопии доказано наличие анизотропии формы кластеров Au и их плазмонов. Показано, что удлиненные кластеры Au ориентированы преимущественно в направлении [110] на поверхности GaP, как в системах Au/GaAs, изученных ранее [3].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Toropov, T.V. Shubina, *Plasmonic effects in metal-semiconductor nanostructures* (Oxford University Press, 2015).
- [2] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, P.A. Alekseev, F.Yu. Soldatenkov, V.S. Levitskii, *Phys. Status Solidi B*, **259**, 2100394 (2022). DOI: 10.1002/pssb.202100394
- [3] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, P.A. Alekseev, B.R. Borodin, F.Yu. Soldatenkov, A.V. Nashchekin, S.A. Khakhulin, O.S. Komkov, *Surf. Sci.*, **742**, 122437 (2024). DOI: 10.1016/j.susc.2023.122437
- [4] Ю.А. Гольдберг, Д.Н. Наследов, Б.В. Царенков, ПТЭ, № 3, 207 (1971).
- [5] S.Y. Sayed, B. Daly, J.M. Buriak, *J. Phys. Chem.*, **112**, 12291 (2008). DOI: 10.1021/jp803888g
- [6] В.Л. Берковиц, В.А. Кособукин, В.П. Улин, А.Б. Гордеева, В.Н. Петров, *Письма в ЖЭТФ*, **98** (10), 687 (2013). DOI: 10.7868/S0370274X13220074 [V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, A.B. Gordeeva, V.N. Petrov, *JETP Lett.*, **98** (10), 614 (2014). DOI: 10.1134/S0021364013230033].
- [7] D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Phys. Rev. B*, **27** (2), 985 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985
- [8] В.А. Кособукин, А.В. Коротченков, ФТТ, **58** (12), 2446 (2016). DOI: 10.21883/ftt.2016.12.43871.164 [V.A. Kosobukin, A.V. Korotchenkov, *Phys. Solid State*, **58** (12), 2536 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416120131].
- [9] P.B. Johnson, R.W. Chrystie, *Phys. Rev. B*, **6** (12), 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370