

16,03

Резонансное отражение света от периодической системы квазидвумерных слоев наночастиц Bi в GaAs

© Е.Д. Поленок^{1,2}, В.В. Преображенский³, М.А. Путятю³, Б.Р. Семягин³,
Н.С. Потапович¹, В.П. Хвостиков¹, В.И. Ушанов¹, В.В. Чалдышев¹

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

² Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: Chald.gvg@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 октября 2025 г.

В окончательной редакции 31 октября 2025 г.

Принята к публикации 1 ноября 2025 г.

Показана возможность создания и изучены оптические свойства структуры, представляющей собой матрицу эпитаксиального GaAs со встроенной периодической последовательностью квазидвумерных слоев нановключений Bi. В спектрах оптического отражения от такой структуры обнаружен резонансный пик, обусловленный брэгговской дифракцией электромагнитных волн, рассеивающихся на системе нановключений. Значительная амплитуда пика отражения (около 15% при нормальном падении света) обусловлена тем, что длина волны брэгговского резонанса близка к длине волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса в системе наночастиц висмута в матрице арсенида галлия.

Ключевые слова: GaAs, Bi, оптические свойства, плазмонный резонанс, наночастицы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62149.308-25

1. Введение

Явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) дает возможность сфокусировать электромагнитное поле в субволновом диапазоне и значительно усилить взаимодействие между светом и веществом [1], что обуславливает его практическую ценность. Ключевыми объектами для изучения в плазмонике считаются системы металлических наночастиц, которые могут демонстрировать ЛППР внутри полупроводниковой среды [2–6]. На их основе разрабатываются биологические сенсоры [6,7]; подобные системы плазмонных наночастиц могут повышать КПД солнечных элементов [8,9]; плазмонный резонанс позволяет на порядки усилить сигнал рамановского рассеяния [10–12]; с его помощью можно добиться высокоскоростной обработки информации в квантовых компьютерах [13]; ЛППР может кардинально менять оптические свойства полупроводника, значительно расширяя сферу применения классических полупроводниковых материалов [14–17].

Основная сложность в создании систем плазмонных наночастиц в полупроводниках заключается в том, что наиболее распространенные плазмонные металлы, такие как золото, серебро, медь, платина и др., могут быть нанесены на поверхность полупроводника в форме тонких пленок или наночастиц [18], однако формирование массива таких наночастиц внутри эпитаксиального слоя на сегодняшний день неосуществимо. Вместе с тем

существуют металлы, способные формировать наночастицы непосредственно в полупроводниковой среде. Для полупроводников типа A_3B_5 , в частности, для GaAs, такими плазмонными материалами служат элементы пятой группы — As, Sb и Bi. Согласно теоретическим расчетам ЛППР для наночастиц этих материалов в матрице GaAs [19–21], наиболее подходящим кандидатом для реализации ЛППР в пределах прозрачности GaAs является висмут. Для системы наночастиц висмута в арсениде галлия резонансная энергия ЛППР соответствует энергиям фотонов вне границ прозрачности полупроводниковой матрицы. Тем не менее, благодаря большой ширине резонанса, ЛППР должен воздействовать на оптические характеристики материала и в длинноволновой части спектра, где матрица GaAs считается прозрачной. Для увеличения эффекта от ЛППР систему можно сделать периодической, так чтобы в области плазмонного резонанса осуществлялась конструктивная брэгговская дифракция электромагнитных волн [22,23].

Следует отметить, что введение в матрицу арсенида галлия значительной концентрации висмута, необходимой для формирования системы нановключений, представляет собой сложную технологическую задачу. Ее решение возможно с применением метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [24]. В исследовании [25] было показано, что с помощью МЛЭ можно создавать квазидвумерные слои наночастиц висмута в матрице GaAs. Для этого структуру следует вырастить в несте-

хиометрических условиях при пониженных температурах, а затем подвергнуть отжигу при повышенных температурах.

Ранее мы уже сообщали об экспериментальном наблюдении брэгговского резонанса в системе квазидвумерных слоев наночастиц Bi в матрице GaAs [26], однако из-за разупорядоченности структуры резонанс распадался на несколько квазibrэгговских пиков в отражении. Это обстоятельство, однако, не помешало нам построить численную модель, адекватно описывающую результаты эксперимента. На основе этих промежуточных результатов была разработана новая структура, реализующая более добротный брэгговский резонанс в данной системе.

Целью настоящей работы было создание и исследование оптических свойств периодической структуры на основе квазидвумерных слоев нановключений Bi в матрице GaAs , обеспечивающей одну моду брэгговской дифракции в оптическом отражении вблизи края запрещенной зоны GaAs . В статье представлены результаты экспериментальных оптических исследований такой структуры, состоящей из 24 слоев наночастиц Bi . Построена модель, которая количественно описывает все ключевые особенности полученных оптических спектров отражения.

2. Методы и материалы

Исследованный образец был выращен методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках полупроводящего 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 измерялась по осцилляциям зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов. Температура подложки определялась по показаниям термомпары, калиброванной по температурам переходов поверхностных структур на поверхности арсенида галлия.

После сгона защитного окисного слоя на поверхности подложки выращивался буферный слой GaAs толщиной $0.3 \mu\text{m}$ со скоростью роста $1 \mu\text{m}/\text{hour}$. Рост проходил при температуре роста 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 при этой низкой температуре (low temperature, LT) выращивалась сверхрешетка, состоящая из 24 периодов. В состав периода входили слои LT GaAs толщиной 125 nm и дельта слои GaBi толщиной один монослой. Скорость роста составляла $1 \mu\text{m}/\text{hour}$. Плотность потока мышьяка и висмута в зоне роста составляли соответственно $P_{\text{As}_4} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ и $P_{\text{Bi}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$. После роста

слоя LT GaAs потоки галлия и мышьяка перекрывались, открывалась заслонка источника Bi и осаждался 1 монослой висмута. Время осаждения рассчитывалось из изменения интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО и составляло 45 секунд. Затем поток висмута перекрывался, и подавались потоки мышьяка и галлия.

В начальной стадии роста LT слоев GaAs на картине ДБЭО наблюдалась сетка тяжелой основных рефлексов, что позволяет сделать заключение об атомарной гладкости поверхности и высоком кристаллическом совершенстве. На картине ДБЭО, во время роста, наблюдалось 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 . Существенного огрубления дифракционной картины после завершения роста не наблюдалось.

После выращивания образец был подвергнут высокотемпературному отжигу с целью формирования развитой структуры нановключений Bi . Процессы быстрого термического отжига проводились в кварцевом реакторе в постоянном потоке предварительно очищенного палладиевым фильтром водорода. Для предотвращения деградации поверхности при температурной обработке образцы накрывались пластиной GaAs . Нагрев образцов осуществлялся при помощи печи трубчатого типа до температуры 600°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Время выдержки на температуре отжига составило 15 min. Такая термообработка обеспечивала существенное понижение концентрации собственных точечных дефектов в LT GaAs и формирование квазидвумерных слоев нановключений Bi [25]. Проведенные в предшествующей работе [25] электронно-микроскопические исследования показали, что нановключения Bi формируются из материала дельта-слоев GaBi , так что пространственное положение слоев нановключений Bi и дельта-слоев GaBi совпадают. Характерный размер включений висмута составляет $10\text{--}15 \text{ nm}$.

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.

Моделирование оптических спектров проводилось с помощью метода матриц переноса. Для описания взаимодействия электромагнитной волны с квазидвумерным слоем наночастиц висмута использовалась модель Перссона–Либша [27]. Оптический отклик отдельной

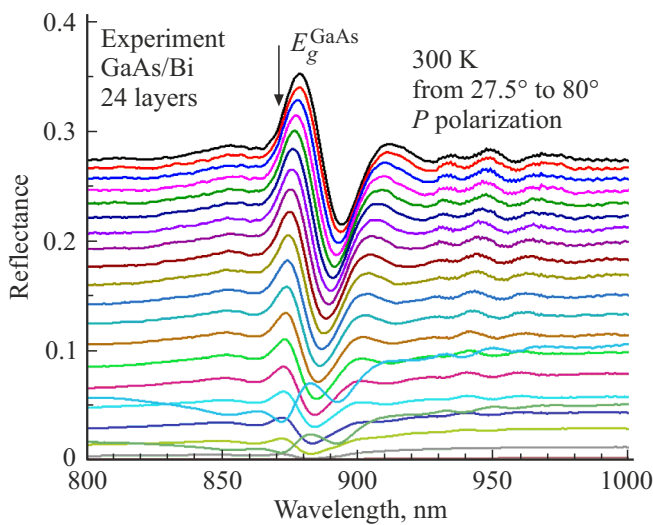


Рис. 1. Экспериментальные спектры отражения от периодической структуры, состоящей из 24 квазидвумерных слоев наночастиц Bi в матрице GaAs, при углах падения *P*-поляризованного света от 27.5° до 80°. Спектры записаны при комнатной температуре с шагом по углу 2.5°.

наночастицы был найден с помощью теории Ми. Поскольку, как было показано в прошлой работе [26], частицы в таких структурах принимают форму, близкую к сферической, их оптический отклик может быть описан с помощью поляризуемости следующего вида:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (1)$$

где a — радиус частицы, ϵ_m — диэлектрическая проницаемость металла, ϵ_d — диэлектрическая проницаемость среды. Для описания диэлектрической функции материала матрицы GaAs использовалась модель Адачи [28]. Данные о диэлектрических свойствах металлических нановключений Bi были взяты из работы Ушанова и др. [21].

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры отражения исследуемого образца при углах падения *P*-поляризованного света от 27.5° до 80° с шагом 2.5°. Стрелкой отмечен край фундаментального поглощения матрицы GaAs. Видно, что в спектральной области 870–910 nm проявляется знакопеременный резонанс, который при увеличении угла падения света смещается в коротковолновую область к краю фундаментального поглощения матрицы. Такое смещение характерно для брэгговских систем, в которых положение максимума отражения описывается формулой:

$$\lambda_{Br} = 2d\sqrt{\epsilon_{eff} - \sin^2 \theta}, \quad (2)$$

где λ_{Br} — спектральное положение максимума отражения, d — расстояние между отражающими интерфейсами, θ — угол падения света, ϵ_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость среды. В области больших длин волн видны слабые затухающие побочные осцилляции. Следует отметить, что в области длин волн более 1 μm наночастицы висмута теряют плазмонные свойства [21]. В этой длинноволновой части спектра никаких спектральных особенностей не наблюдалось. В области коротких длин волн при энергии фотонов $\hbar\omega > E_g^{\text{GaAs}}$ матрица GaAs становится непрозрачной, и брэгговские осцилляции перестают быть видны. Коэффициент отражения вне области резонанса соответствует значениям, которые могут быть получены по формулам Френеля. При увеличении угла падения *P*-поляризованного света коэффициент отражения уменьшается, достигая минимума при угле Брюстера, составляющего в GaAs около 74°. При больших углах коэффициент отражения начинает расти. При этом фаза отраженного света изменяется на π . В целом вне области резонанса спектры отражения соответствуют ожидаемым для обычного эпитаксиального GaAs.

Область резонансного отражения нуждается в специальном рассмотрении. Формула (2) позволяет качественно объяснить смещение резонанса при изменении угла падения. Для количественного описания необходимо прибегнуть к численному моделированию, методика которого была описана в разделе „Методы и материалы“.

4. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены расчетные спектры отражения структуры, состоящей из 24 квазидвумерных

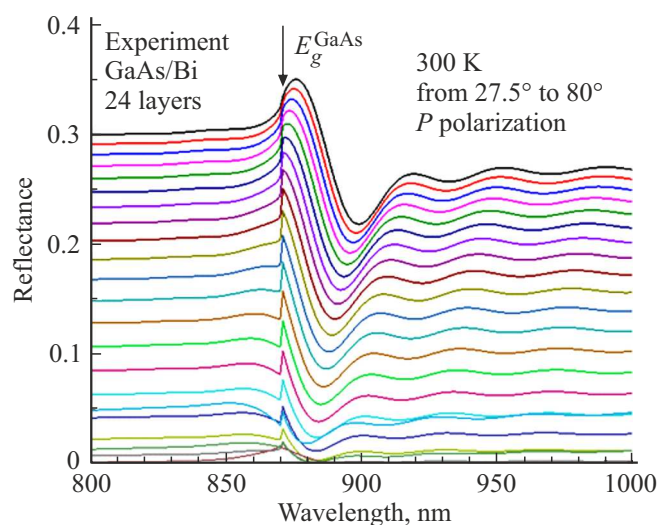


Рис. 2. Расчетные спектры отражения от периодической структуры, состоящей из 24 квазидвумерных слоев наночастиц Bi в матрице GaAs, при углах падения *P*-поляризованного света от 27.5° до 80°. Спектры рассчитаны для комнатной температуры с шагом по углу 2.5°.

слоев наночастиц висмута в матрице арсенида галлия, с периодом, равным 122.7 nm, диаметром наночастиц, равным 12 nm, и фактором заполнения внутри дельта-слоя (т.е. с отношением радиуса частиц к постоянной решетки), равным 0.2. Эта конфигурация дает наиболее точное соответствие расчета экспериментальным спектрам. Полученное значение периода близко к номинальной величине 125 nm, а полученный диаметр и концентрация наночастиц согласуются с соответствующими параметрами, найденными в предыдущих работах [25,26] с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Из сравнения рис. 1 и рис. 2 видно достаточно хорошее соответствие между экспериментом и расчетом. Расчет, однако, дает более резкий край поглощения матрицы GaAs, что выражается в резких пиках в спектрах отражения при энергии фотонов, равной E_g^{GaAs} . В экспериментальных спектрах такие пики не наблюдаются, по-видимому, вследствие размытия края и формирования урбаховского „хвоста“ поглощения. В LT GaAs такое размытие дополнительно усилено за счет высокой концентрации точечных дефектов, формирующих в процессе низкотемпературной МЛЭ [29,30].

Таким образом, моделирование подтверждает, что экспериментальные спектры отражения соответствуют оптическому отклику периодической структуры состоящей из 24 квазидвумерных слоев плазмонных наночастиц висмута.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что формирование 24 периодов квазидвумерных слоев наночастиц висмута позволяет сформировать выраженный пик оптического отражения в области длин волн 870–910 nm вблизи края полосы фундаментального поглощения эпитаксиальной матрицы GaAs. Моделирование оптических спектров методом матриц переноса на основе данных структурных исследований и данных по диэлектрическим свойствам висмута и арсенида галлия показало, что физической причиной наблюдаемого пика отражения является брэгговская дифракция электромагнитных волн, индуцированных локализованными плазмонными возбуждениями в наночастицах Bi. Экспериментально установлено, что абсолютная амплитуда резонансного оптического отражения достигает 15%. Этот результат обеспечивается при концентрации наночастиц Bi в дельта-слоях, соответствующей фактору заполнения, равному 0.2.

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 об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer (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 (2020).
- [4] A.N. Koya, M. Romanelli, J. Kuttruff, N. Henriksson, A. Stefancu, G. Grinblat, A. DeAndres, 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 (2023).
- [5] V.E. Babicheva. *Nanomaterials* **13**, 7, 1270 (2023).
- [6] B.P. Nanda, P. Rani, P. Paul, R. Bhatia. *J. Pharm. Anal.* **14**, 11, 100959 (2024). <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. *Opto-Electronic Advances* **5**, 10, 210121 (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 (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] Y. Chen, H. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, Z. Fang. *Photonic Insights* **4**, R04 (2025).
- [18] 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**, 459 (2017).
- [19] V.M. Silkin, S.V. Ereemeev, V.I. Ushanov, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **13**, 1355 (2023).
- [20] V.I. Ushanov, S.V. Ereemeev, V.M. Silkin, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **14**, 167 (2024).
- [21] V.I. Ushanov, S.V. Ereemeev, V.M. Silkin, V.V. Chaldyshev. *Nanomaterials* **14**, 109 (2024).
- [22] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. *ФТП* **47**, 8, 1043 (2013).
- [23] В.И. Ушанов, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. *ФТП* **50**, 12, 1620 (2016).
- [24] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, F. Schiettekatte. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 14, 2245 (2003).

- [25] Е.Д. Поленок, Н.А. Берт, 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 **9**, 1514 (2024).
- [26] Е.Д. Поленок, Н.А. Берт, А.А. Иванов, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин, В.В. Чалдышев. ФТТ **67**, 1, 39 (2025).
- [27] B.N.J. Persson, A. Liebsch. Phys. Rev. B **28**, 8, 4247 (1983).
- [28] S. Adachi. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III–V and II–VI semiconductors. John Wiley & Sons (2009).
- [29] L.G. Lavrent'eva, M.D. Vilisova, V.V. Preobrazhenskii, V.V. Chaldyshev, Crystallography Reports, **47**, S118 (2002).
- [30] V.V. Chaldyshev. Mater. Sci. Eng. B **88**, 195–204 (2002).

Редактор Ю.Э. Кутаев