Спектроскопия анизотропии плазмонов в клиновидных нанокластерах золота на поверхности (001) GaP

© В.Л. Берковиц[1], В.А. Кособукин[1], П.А. Алексеев[1], С.А. Хахулин[2], А.В. Нащекин[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 17 июня 2026 г.
Принята к публикации 17 июня 2026 г.

Путем отжига ультратонких пленок золота на окисленной поверхности (001) кристалла *n*-GaP были созданы нанокластеры Au в форме клиньев, обращенных в кристалл и вытянутых в направлении [110] на его поверхности. Методами спектроскопии отражения поляризованного света изучались анизотропия частот и поляризации плазмонов, локализованных на нанокластерах Au. Спектральная особенность, наблюдавшаяся при энергии 1 эВ, связана с дипольными плазмонами кластеров Au, поляризованными в направлении [110] подложки GaP. Другая особенность — при энергии 2 эВ — обусловлена плазмонами с поляризацией в ортогональном направлении $[1\bar{1}0]$. Плазмонные спектры случайных анизотропных Au нанокластеров в структурах Au/GaP(001) объяснены теоретически с учетом неоднородного уширения плазмонных линий по аналогии со спектрами структур Au/GaAs(001).

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

DOI: 10.61011/FTP.2026.05.63872.9501

1. Введение

Получение и исследование композиционных оптических материалов (метаматериалов) на основе полупроводников и благородных металлов актуальны для приложений в нанофотонике, микроэлектронике и т. п. Одним из направлений этой деятельности является создание структур и метаматериалов на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ и нанокластеров золота, обладающих высокодобротными плазмонами. Отметим, как пример, получение трех принципиально разных видов анизотропных кластеров золота [1,2] в результате отжига тонких пленок Au на поверхности GaAs(001) при разном ее химическом состоянии. В частности, обнаружено формирование клиновидных кластеров из смеси золота и интерметаллида Au_2Ga [2]. Такие кластеры возникают вследствие химического взаимодействия Au с подложкой GaAs на ее поверхности, кристаллография которой обусловливает химический состав, форму и ориентацию нанокластеров [1–3]. Согласно [3], образование многогранных кластеров Au ожидаемо и для других полупроводников $A^{III}B^{V}$, содержащих галлий. Более того, в работе [4] при иных физико-химических условиях получены кластеры серебра с плоскими гранями, внедренные в кристалл кремния.

В данной работе описано приготовление анизотропных кластеров Au на поверхности (001) кристалла *n*-GaP и исследование их свойств. Путем отжига пленки золота на поверхности GaP(001) получены клиновидные нанокластеры Au, проведена их характеризация, измерены и интерпретированы плазмонные спектры поляризованного оптического отражения.

2. Приготовление и характеризация кластеров Au

В работах [1–3] показано, что золото и кристалл $A^{III}B^{V}$ на основе галлия, находящиеся в контакте, могут химически взаимодействовать при нагреве с образованием Au-кластеров. В данной работе кластеры Au создавались на естественно окисленной поверхности (001) кристаллов GaP *n*-типа с концентрацией носителей $\sim 10^{17}$ см$^{-3}$. Перед нанесением золота подложки *n*-GaP обрабатывались в водном растворе аммиака (NH_4OH) и промывались деионизованной водой. Путем термоиспарения Au на поверхность (001) подложек *n*-GaP в вакууме 10^{-7} Торр наносились пленки Au толщиной 10 нм. Полученные структуры Au/GaP(001) отжигались при температуре 400 °C в течение 30 мин. При этих условиях клиновидные кластеры состоят из смеси золота с интерметаллидом Au_2Ga [2,3]; для них далее используется термин „кластеры Au“. Образцы структур с кластерами Au характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM7001F (JEOL, Japan) и атомно-силового микроскопа (АСМ) Integra. Результаты диагностики представлены на рис. 1.

На рис. 1, *a* представлено СЭМ-изображение поверхности структуры Au/GaP(001) после отжига. На поверхности видны светлые почти прямоугольные пятна, ориентированные в направлении [110] кристалла GaP.

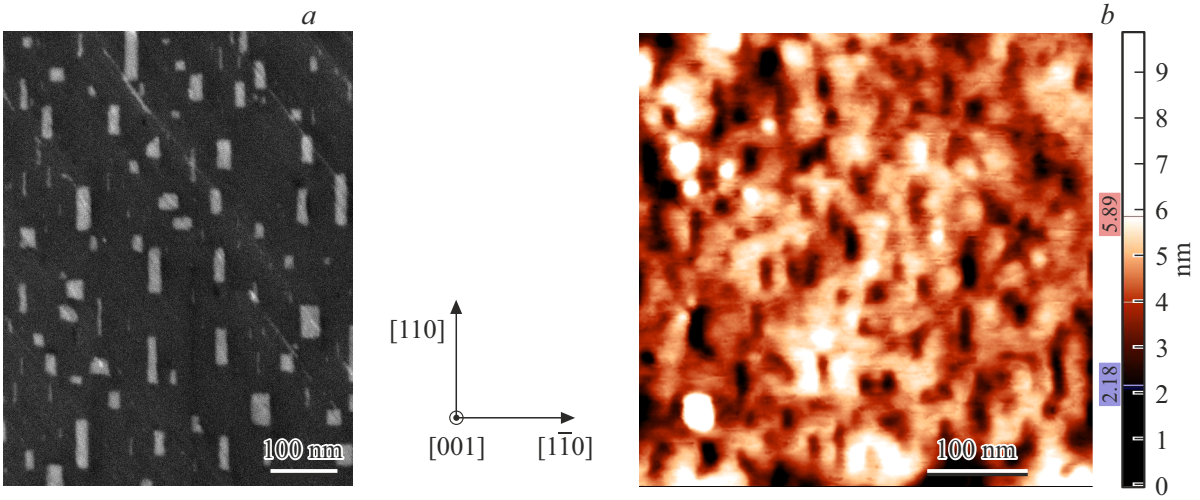


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение поверхности (001) кристалла GaP после отжига покрывающего слоя Au толщиной 10 нм в вакууме при температуре 400 °C в течение 30 мин. *b* — АСМ-изображение поверхности того же образца после химического удаления золота.

Они соответствуют основаниям лежащих на поверхности кристалла GaP(001) кластеров Au с характерными ширинами $a \cong 25-40$ нм и длинами $2b \cong 80-110$ нм. После удаления золота путем обработки в водном растворе $K_4(Fe(CN)_6-CS(NH_2)$ остаются вытянутые в направлении [110] канавки, которые видны на АСМ-изображении поверхности GaP(001), представленном на рис. 1, *b*. Из характеризации образцов (рис. 1, *a, b*) и результатов работ [2,3] следует, что на поверхности Au/GaP(001) при нагреве образуются нанокластеры Au в форме клиньев, обращенных острием в кристалл GaP. Также, как в случае Au/GaAs(001) [2], в GaP клиновидные кластеры Au ориентированы вдоль направления [110].

3. Спектроскопия анизотропных плазмонов

Предполагаем, что нанокластеры Au в структурах Au/GaP(001) обладают анизотропными плазмонами. Для их быстрого и надежного обнаружения мы используем экспресс-спектроскопию анизотропии отражения поляризованного света [1,2]. Этим методом при нормальном падении света измеряется зависимость сигнала анизотропии

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\,\frac{R_x - R_y}{R_x + R_y} \qquad (1)$$

от частоты ω. Здесь R_α — коэффициент отражения света, линейно поляризованного по кристаллографической оси α в плоскости поверхности GaP(001) (далее $x \parallel [1\bar{1}0]$ и $y \parallel [110]$ в согласии с рис. 1). Экспериментальное обнаружение сигнала анизотропии $\Delta R/R \neq 0$ из (1) означает, что $R_x \neq R_y$, и эта анизотропия детально исследуется далее методами отражения света, поляризованного по осям x и y. Для структур Au/*n*-GaP(001) с нанокластерами Au измеренные оптические спектры анизотропии отражения $\Delta R/R$ и поляризованного отражения R_α представлены на рис. 2, *a, b* соответственно.

Геометрическая структура и спектры кластеров Au на поверхности полупроводника существенно связаны с его зонной структурой. Согласно [5], кристалл GaP прозрачен для фотонов с энергиями $\hbar\omega$ ниже порога 2.24 эВ непрямого межзонного перехода. Далее он слабо поглощает вплоть до края 2.76 эВ прямого перехода и выше него становится сильно поглощающим. Спектр нормального отражения $R^{(0)}$, измеренный для кристалла *n*-GaP, показан кривой *3* на рис. 2, *b*.

На рис. 2, *a* показано, что спектр *1* сигнала анизотропии с $\max|\Delta R/R| \approx 0.15$ от структуры Au/GaP(001) принципиально отличается от спектра *2* с $\max|\Delta R/R| \approx 2 \cdot 10^{-3}$ от поверхности кристалла GaP без кластеров. При наличии кластеров Au в спектре *2* на рис. 2, *a* имеются широкие отрицательный и положительный экстремумы $\Delta R/R$ при $\hbar\omega \approx 1$ и 2 эВ соответственно, с переходом между ними через нуль около 1.5 эВ. Резонансный характер и большую величину сигнала анизотропии *1* от структуры Au/GaP(001) мы связываем с анизотропными плазмонами нанокластеров Au. Согласно (1), отрицательная особенность спектра *1* на рис. 2, *a* отвечает условию $R_{[110]} > R_{[1\bar{1}0]}$ поляризации плазмонов преимущественно по направлению [110] вытянутости Au-кластеров, а положительная соответствует поляризации плазмонов вдоль перпендикулярного направления $[1\bar{1}0]$. В области края непрямого объемного перехода ~ 2.24 эВ в *n*-GaAs обнаруживается также обусловленная электронами доноров особенность в виде ступеньки, которая начинается в области прозрачности кристалла. Отметим, что для структуры Au/GaP(001) спектр *1* на рис. 2, *a* имеет вид, подобный спектрам $\Delta R/R$ клиновидных нанокластеров Au, образующихся в GaAs(001) [2].

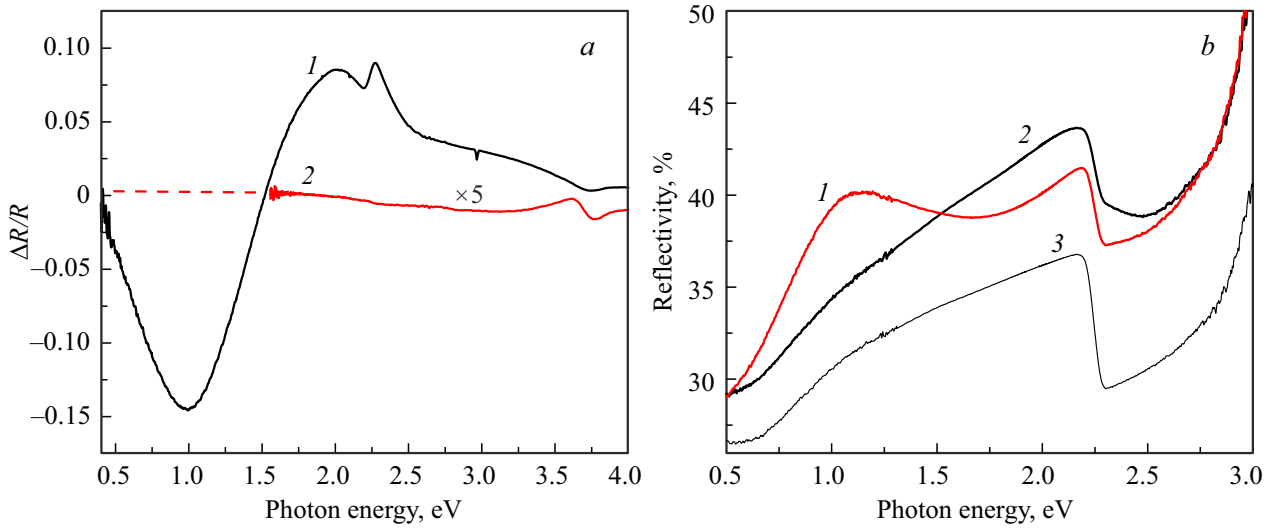


Рис. 2. *a* — измеренные спектры анизотропии отражения света $\Delta R/R$ от поверхности (001) кристалла *n*-GaP с кластерами Au (*1*) и от поверхности *n*-GaP(001) без кластеров (*2*) (умножено на 5). *b* — коэффициенты нормального отражения от поверхности *n*-GaP света с поляризациями $\alpha = y \parallel [110]$ (*1*) и с $\alpha = x[1\bar{1}0]$ (*2*) при наличии кластеров Au, а также $R^{(0)}$ (*3*) в отсутствие кластеров.

Предложенная интерпретация спектров $\Delta R/R$ структур Au/GaP(001) подтверждается спектрами поляризованного отражения R_α, представленными на рис. 2, *b*. Действительно, в спектре отражения *1* полоса с максимумом при 1 эВ связана с плазмонами, поляризованными в кластерах Au в направлении [110] кристалла, а полоса около 2 эВ относится к плазмонам с поляризацией вдоль $[1\bar{1}0]$.

4. Неоднородное уширение плазмонных спектров

При нормальном отражении линейно поляризованного света от поверхности полупроводника с одинаково ориентированными кластерами в формуле (1) имеем

$$R_\alpha \equiv |r^{(0)} + \Delta r_\alpha|^2 \approx R^{(0)} + 2\,\mathrm{Re}\,(r^{(0)}\Delta r_\alpha^*),$$

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\,\mathrm{Re}\left(\frac{\Delta r_x - \Delta r_y}{r^{(0)}}\right). \qquad (2)$$

Здесь $R^{(0)} = |r^{(0)}|^2$ — коэффициент отражения света от оптически изотропной поверхности кристалла, а Δr_α — вклады плазмонов, имеющих поляризации $\alpha = x, y$ в плоскости поверхности. Разложения (2) учитывают, что $|\Delta r_\alpha| \ll |r^{(0)}|$ в согласии с наблюдаемыми спектрами (рис. 2).

Чтобы объяснить форму экспериментальных спектров, используем для плазмонов в анизотропных нанокластерах Au модель сфероидов эффективной поляризуемости [2]. Считаем, что в отдельном кластере с тензором плазмонной поляризуемости $\hat{\chi} = \tilde{\chi}' + i\tilde{\chi}''$ квазиоднородное электрическое поле $\mathbf{E}$ индуцирует дипольный момент $\mathbf{p} = \hat{\chi}\mathbf{E}$. Для вытянутого кластера Au с номером n компоненты диагонального тензора поляризуемости $\chi_{\alpha\beta,n}(\omega) = \delta_{\alpha\beta}\chi_n^{(\alpha)}$ определим в главных осях $\alpha = x, y$ формулой [2,6]

$$\chi_n^{(\alpha)}(\omega - \omega_{\alpha,n}) = B_n^{(\alpha)} \frac{\omega_{\alpha,n}^2}{\omega_{\alpha,n}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha,n}}. \qquad (3)$$

Частота $\omega_{\alpha,n}$ и коэффициент $B_n^{(\alpha)}$ для плазмона с поляризацией α зависят от отношения b/a длин полуосей $a < b \ll c/\omega$ *n*-го сфероида поляризации.

При нормальном падении света в приближении среднего поля на поверхности кристалла с кластерами, имеющими компоненты поляризуемости (3) и среднюю плотность $1/l^2$, имеем [2]

$$\Delta r_\alpha(\omega) = iA\sum_n \chi_n^{(\alpha)}(\omega - \omega_{\alpha,n})$$

$$= i8\pi\,\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})^2}\,\frac{k_0}{l^2}\,\mathrm{e}^{2ih\sqrt{\varepsilon_2}\omega/c}\sum_n \chi_n^{(\alpha)}(\omega - \omega_{\alpha,n}). \qquad (4)$$

Здесь суммирование проводится по номерам n кластеров, находящихся в среде с проницаемостью ε_2 на расстоянии $\hbar \ll c/\omega$ от границы раздела $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ со средой, из которой падает свет. Вследствие разреженности кластеров на поверхности (рис. 1) взаимодействием между их дипольными плазмонами пренебрегаем. Эффект сил изображения со стороны поверхности считаем формально включенным в частоты плазмонов $\omega_{\alpha,n}$. При учете в (2) формул (3), (4) и $r^{(0)} \approx -|r^{(0)}|$ для GaP в рассматриваемом диапазоне частот имеем

$$2\,\mathrm{Re}\left[|r^{(0)}|^{\pm 1}\Delta r_\alpha^*\right] \approx |r^{(0)}|^{\pm 1} C_\alpha \sum_n \frac{\omega\gamma_\alpha/2}{(\omega_{\alpha,n} - \omega)^2 + (\gamma_\alpha/2)^2} \qquad (5)$$

с коэффициентом $C_\alpha = \mathrm{Re}\,A \cdot \mathrm{Re}\,\overline{B}^{(\alpha)}$.

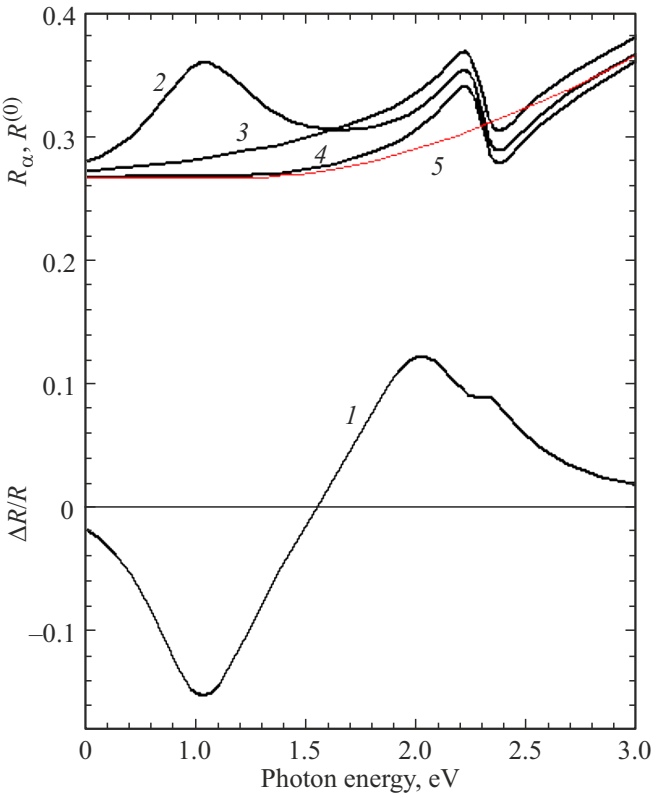


Рис. 3. Неоднородно уширенные спектры анизотропии отражения $\Delta R/R$ (*1*) и поляризованного отражения R_y (*2*), R_x (*3*), рассчитанные по формулам (7)–(9) для структур Au/*n*-GaP. Представлены также вычисленные спектры $R^{(0)}$ нормального отражения света от кристаллов *n*-GaP (*4*) и *p*-GaP (*5*) в отсутствие кластеров. Использованы диэлектрические проницаемости GaP из работы [5] и Au из работы [7].

Наличие разброса по форме и размерам кластеров Au (рис. 1) приводит к неоднородному уширению линий их плазменных колебаний с поляризацией α. Для макроскопически большого массива случайных кластеров суммирование по их плазменным частотам $\omega_{\alpha,n}$ в (2)–(5) означает по существу усреднение спектров (2), соответствующее их неоднородному уширению. Задав поляризацию α, перейдем от дискретных по n случайных плазменных частот $\omega_{\alpha,n}$ к случайной величине ξ, имеющей непрерывную плотность распределения $g_\alpha(\xi-\overline{\omega}_\alpha)$ со средним значением $\overline{\omega}_\alpha$ и нормировкой $\int g_\alpha(\xi-\overline{\omega}_\alpha)d\xi=1$. Усреднение (5) линий плазменных колебаний по положениям их максимумов $\omega_{\alpha,n}$ определим правилом (N — нормировочный множитель):

$$\frac{1}{N}\sum_n \frac{1}{(\omega-\omega_{\alpha,n})^2+(\gamma_\alpha/2)^2} \equiv \int \frac{g_\alpha(\xi-\overline{\omega}_\alpha)}{(\omega-\xi)^2+(\gamma_\alpha/2)^2}\,d\xi. \tag{6}$$

Используя распределение Коши $g_\alpha(\xi-\overline{\omega}_\alpha)=(\delta_\alpha/2\pi)/[(\xi-\overline{\omega}_\alpha)^2+\delta_\alpha^2/4]$, в (5)–(6) получаем оценку неоднородно уширенных спектров (2) в аналитической форме:

$$\frac{\Delta R}{R}(\omega)=W_x^{(-)}L_x(\omega-\overline{\omega}_x)-W_y^{(-)}L_y(\omega-\overline{\omega}_y), \tag{7}$$

$$R_\alpha(\omega)=R^{(0)}(\omega)+W_\alpha^{(+)}L_\alpha(\omega-\overline{\omega}_\alpha), \tag{8}$$

$$L_\alpha(\omega-\overline{\omega}_\alpha)=\frac{\omega\Delta_\alpha/2}{(\omega-\overline{\omega}_\alpha)^2+(\Delta_\alpha/2)^2}. \tag{9}$$

В формулах (7)–(8) полные ширины $\Delta_\alpha=\gamma_\alpha+\delta_\alpha$ пиков (9) учитывают вклады однородного γ_α и неоднородного δ_α уширения плазмонных линий. Масштабирующие коэффициенты $W_\alpha^{(\pm)}=|r^{(0)}|^{\pm1}C_\alpha$ с $C_\alpha\sim k_0V/l^2$ из (5) учитывают характерные значения объема V кластеров и их плотности $1/l^2$ в массиве в согласии с рис. 1.

На рис. 3 показаны неоднородно уширенные спектры $\Delta R/R$ и R_α, рассчитанные по формулам (7)–(9) при следующих значениях подгоночных параметров (эВ): $\hbar\overline{\omega}_y=1$, $\hbar\overline{\omega}_x=2$, $\hbar\gamma_y=0.2$, $\hbar\gamma_x=0.3$, $\hbar\delta_y=0.4$, $\hbar\delta_x=0.5$. Спектр $\Delta R/R$, изображенный кривой *1* на рис. 3, хорошо согласуется по форме с экспериментальным спектром *1*, приведенным на рис. 2, *a*. Форма теоретических (рис. 3) коэффициентов отражения *2* (R_y) и *3* (R_x) тоже находится в хорошем соответствии с измеренными спектрами *1* и *2*, которые показаны на рис. 2, *b*.

5. Заключение

Итак, мы показали, что при отжиге пленки Au на поверхности (001) кристалла *n*-GaP образуются нанокластеры Au в форме клина, вытянутые в направлении [110]. Образование таких кластеров Au в структуре Au/GaP(001) при нагреве обусловлено химическим взаимодействием Au с галлиевой компонентой кристалла, как и в структурах Au/GaAs(001). Наблюдающиеся плазмонные спектры отражения поляризованного света от структур Au/GaP(001) объясняются в рамках теории неоднородного уширения линий в плазмонном спектре массива случайных анизотропных кластеров Au.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] 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). https://doi.org/10.1002/pssb.202100394
[2] 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). https://doi.org/10.1016/j.susc.2023.122437
[3] В.П. Улин, Г.В. Ли, А.В. Нащекин, В.Л. Берковиц. ФТП, **59** (7), 414 (2025). DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62006.8680
[4] A. Ermina, N. Solodovchenko, A. Larin, V. Bolshakov, K. Prigoda, D. Markov, Y. Zharova. J. Phys. Chem. Solids, **211**, 113384 (2026). https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113384

[5] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B, **27** (2), 985 (1983). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985
[6] В.А. Кособукин, А.В. Коротченков. ФТТ, **58** (12), 2446 (2016). DOI: 10.21883/ftt.2016.12.43871.164
[7] P.B. Johnson, R.W. Chrystie. Phys. Rev. B, **6** (12), 4370 (1972). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370

Редактор Г.А. Оганесян

Spectroscopy of plasmon anisotropy in wedge-shaped Au nanoclusters on (001) GaP surface

V.L. Berkovits[1], *V.A. Kosobukin*[1], *P.A. Alekseev*[1], *S.A. Khakhulin*[2], *A.V. Nashchekin*[1]

[1] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract By annealing ultrathin gold films on the oxidized (001) surface of *n*-GaP crystal, Au nanoclusters were created in the form of wedges facing the crystal and extended in the [110] direction on the GaP surface. Using polarized light reflectance spectroscopy methods, the frequency and polarization anisotropy of plasmons localized on gold nanoclusters were studied. Spectral feature observed at energy of 1 eV is associated with dipole plasmons of Au clusters, polarized in [110] direction of GaP substrate. Another feature — at the energy of 2 eV — is due to plasmons with polarization in the orthogonal direction $[1\bar{1}0]$. Plasmon spectra of random anisotropic Au nanoclusters in Au/GaP(001) structures are explained theoretically taking into account the inhomogeneous broadening of plasmon lines similar to the spectra of Au/GaAs(001).