

Оптические свойства структур GaAs, содержащих периодическую систему слоев металлических нановключений AsSb

© П.В. Лукин, В.В. Чалдышев[†], 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 5 апреля 2012 г. Принята к печати 9 апреля 2012 г.)

Исследованы оптическое отражение и пропускание структур GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре и периодически δ -легированных сурьмой или фосфором. Периодичность легирования соответствовала брэгговскому условию для света с длиной волны в вакууме ~ 1.4 мкм. Структуры были подвергнуты отжигу при различных температурах в диапазоне 400–760°C, который приводил к формированию хаотической трехмерной системы металлических нановключений (квантовых точек) As в объеме эпитаксиального слоя GaAs, а также к формированию двумерных слоев металлических нановключений (квантовых точек) AsSb на δ -слоях Sb. δ -слои P не влияли существенно на формирование системы нановключений As. В спектрах оптического отражения и пропускания нами не обнаружено особенностей, которые можно было бы связать с неупорядоченной трехмерной системой нановключений As. Периодическая система двумерных слоев металлических нановключений AsSb проявила себя в виде резонансного пика в спектрах оптического отражения и поглощения. Величина резонансного отражения и поглощения увеличивалась с увеличением размера нановключений AsSb. Резонансная длина волны зависела от угла падения света в соответствии с законом Брэгга.

Металло-полупроводниковые метаматериалы позволяют создавать новые среды с необычными оптическими свойствами (см., например, [1]). Даже относительно небольшая концентрация наночастиц металла в полупроводниковой матрице может изменять оптические свойства среды, поскольку металлы и полупроводники обладают различными как по величине, так и по знаку значениями диэлектрической проницаемости. Если размеры металлических включений и расстояния между ними много меньше длины волны света λ , а их объемная доля f мала, то такой материал можно рассматривать в рамках приближения эффективной среды с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} , определяемой соотношением Максвелла–Гарнета

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

где ϵ_s , ϵ_m — диэлектрические проницаемости полупроводниковой матрицы и металлических включений соответственно [2]. Рассеяние света малыми металлическими частицами в среде описывается теорией Ми, а в поглощении должен проявляться резонанс Фрелиха, соответствующий условию $\text{Re}(\epsilon_m + 2\epsilon_s) = 0$ [3].

Создание металло-полупроводниковых метаматериалов представляет собой непростую задачу, поскольку хорошо разработанные технологии получения полупроводниковых слоев или объемных кристаллов необходимо совместить с формированием металлических включений. Эту задачу можно решить путем создания пересыщения полупроводниковой матрицы атомами металла, так чтобы при снятии кинетических ограничений в среде про-

исходила самоорганизация включений металлической фазы [4]. Необходимую метастабильную среду можно получить, например, путем ионной имплантации в матрицу GaAs ионов As [5], Ag [6] или путем выращивания эпитаксиальных слоев GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой температуре, обеспечивающей захват в полупроводниковую матрицу избыточного мышьяка [7].

Оптические исследования GaAs, содержащего массивы нановключений Ag [6] и As [7,8], однако, не выявили резонанс Фрелиха. Как показывают расчеты [9], вероятной причиной этого является малость концентрации нановключений, занимающих $\sim 1\%$ объема метаматериала.

Арсенид галлия, получаемый методом низкотемпературной МЛЭ, принято обозначать LT-GaAs. Использование низкотемпературной МЛЭ позволяет получать не только трехмерные неупорядоченные массивы нановключений полуметалла As, но и двумерные слои нановключений As или AsSb [10]. Для этого в матрице LT-GaAs необходимо сформировать прекурсоры для преципитации, которыми могут служить тонкие слои GaSb или InAs (в иной терминологии — δ -слои Sb или In). Наборы таких δ -слоев позволяют получать пространственно-упорядоченные в направлении роста системы нановключений [11–14].

В случае, когда расстояние между частицами $\gtrsim \lambda/2$ (λ — длина волны света), приближение эффективной среды становится неприменимым для расчета оптических свойств. При наличии периодичности в расположении наночастиц хотя бы в одном направлении в оптических спектрах должен появляться брэгговский резонанс, возникающий из-за дифракции электромагнитных волн. Главный брэгговский максимум должен наблюдаться на

[†] E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

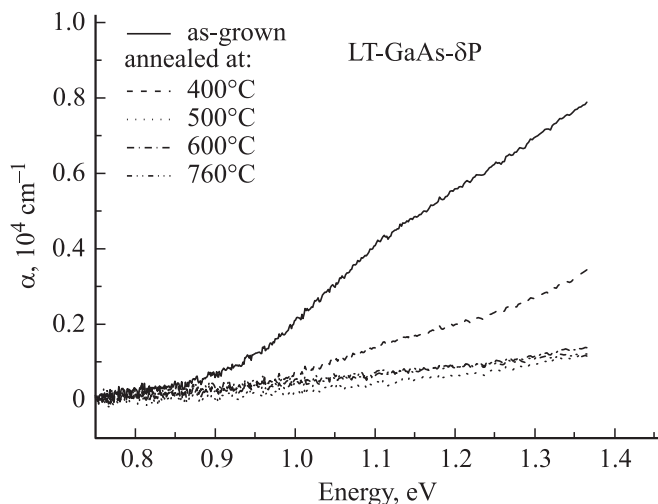


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения для отожженных при разных температурах образцов LT-GaAs с δ -слоями P.

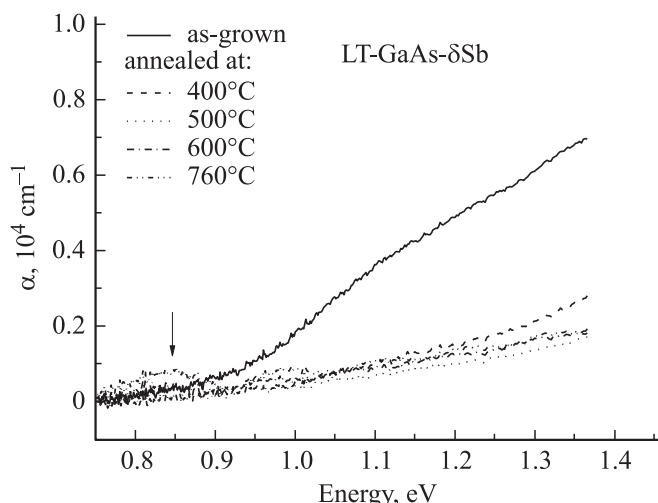


Рис. 2. Спектры коэффициента поглощения для отожженных при разных температурах образцов LT-GaAs с δ -слоями Sb.

длине волны света в вакууме

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

где d — период структуры, θ — угол падения света. В области брэгговского резонанса взаимодействие света с метаматериалом оказывается усиленным, что позволяет надеяться на обнаружение в оптических спектрах резонансных особенностей, связанных с микроструктурой метаматериала.

В данной работе изучались оптические свойства эпитаксиальных слоев LT-GaAs, содержащих неупорядоченную трехмерную систему металлических наночастиц As и периодическую систему двумерных слоев металлических наночастиц AsSb.

Исследованные слои LT-GaAs выращивались на установке МЛЭ „Штат“ на подложках полуизолирующего

арсенида галлия с ориентацией (001). Скорость роста составляла 0.8 мкм/ч. Эпитаксия производилась при температуре 200°C. Концентрация сверхстехиометрического мышьяка (As_{Ga}) в данных образцах LT-GaAs составляла, по данным рентгеновской дифрактометрии, $(6-10) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [15]. В процессе выращивания образцов GaAs в них формировались системы δ -слоев GaSb или GaP толщиной около 1 монослоя на расстояниях $\sim 200 \text{ нм}$ друг от друга. Образцы содержали 7 δ -слоев. Общая толщина слоя LT-GaAs составляла 1.5 мкм.

Отжиг образцов проводился при температурах $T_a = 400, 500, 600$ и 760°C , что обеспечивало формирование в объеме эпитаксиальных слоев GaAs массива нановключений As размером от 3 до 10 нм [16]. При этом наличие δ -слоев GaP не влияло на пространственное распределение нановключений [16,17], в то время как наличие δ -слоев GaSb приводило к формированию на них двумерных слоев нановключений As, содержащих Sb [16,18].

Исследования спектров оптического отражения и пропускания проводились при комнатной температуре в диапазоне прозрачности матрицы GaAs $\lambda = 0.9-1.7 \text{ мкм}$. Источником света служила лампа Osram HLX 100W 6,6 с коллиматором. Для транспорта света от источника к образцу использовались оптоволоконные кабели. Регистрация спектров осуществлялась спектрометром Ocean Optics NIRQuest-512, использующим в качестве фотоприемника охлаждаемую многоэлементную InGaAs-матрицу. Запись спектров производилась на программном обеспечении Ocean Optics SpectraSuite.

Для расчета коэффициента экстинкции в слое LT-GaAs были измерены спектры пропускания референтной подложки GaAs, не содержащей в существенной концентрации избыточный мышьяк ни в форме точечных дефектов, ни в форме нановключений. Коэффициент экстинкции вычислялся по формуле

$$\alpha = \ln \left[\frac{T_0(1 - R_\alpha)}{T_\alpha(1 - R_0)} \right] / d, \quad (3)$$

где T_0, T_α — спектры пропускания референтного GaAs и LT-GaAs соответственно, R_0, R_α — соответствующие спектры отражения при нормальном падении света, d — толщина слоя LT-GaAs. Спектральные зависимости коэффициента экстинкции для образцов LT-GaAs с δ -слоями Sb и P представлены на рис. 1 и 2.

Из рисунков видно, что для слоев LT-GaAs, не подвергнутых отжигу (as-grown), характерен сильный „хвост“ коэффициента экстинкции, простирающийся от края фундаментального межзонного поглощения (1.4 эВ) в глубь запрещенной зоны до энергии $\sim 0.9 \text{ эВ}$ с характерным изломом вблизи 1.1 эВ (сплошные кривые на рис. 1 и 2). Известно [19], что такой хвост связан с поглощением на антиструктурных дефектах мышьяка As_{Ga} в арсениде галлия. Использование калибровки [19] показало, что концентрация таких дефектов нестехиометрии в исследованных образцах составляет

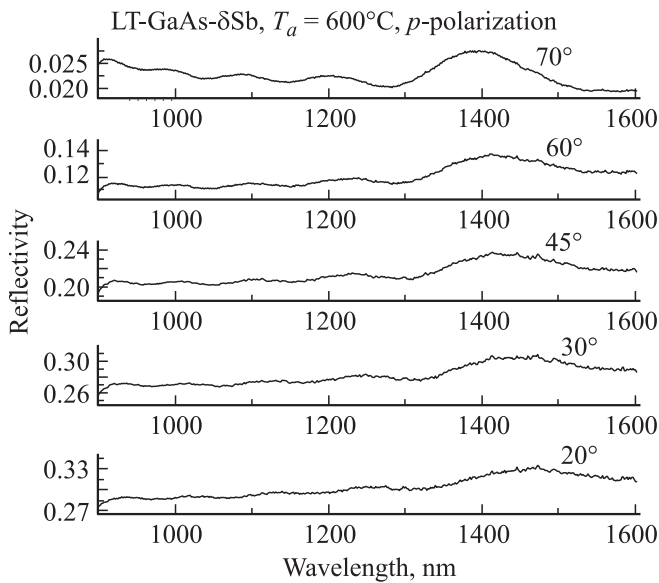


Рис. 3. Спектры оптического отражения от образца LT-GaAs-δSb, отожженного при 600°C, для *p*-поляризованного света при различных углах падения (указаны).

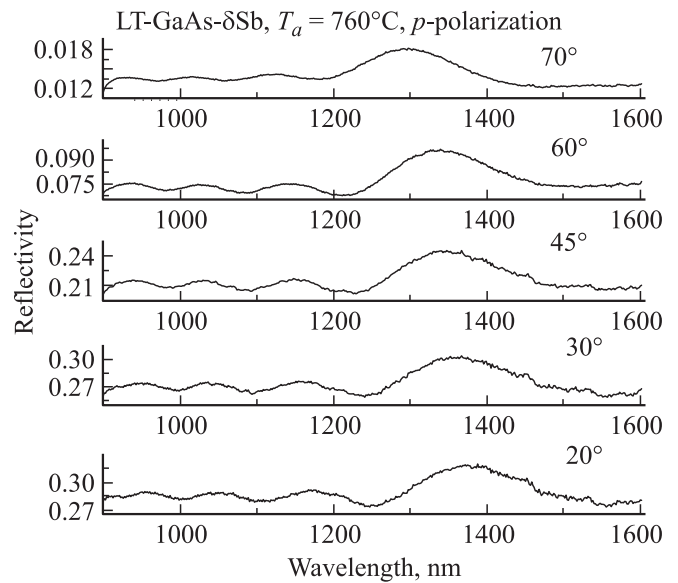


Рис. 5. Спектры оптического отражения от образца LT-GaAs-δSb, отожженного при 760°C, для *p*-поляризованного света при различных углах падения (указаны).

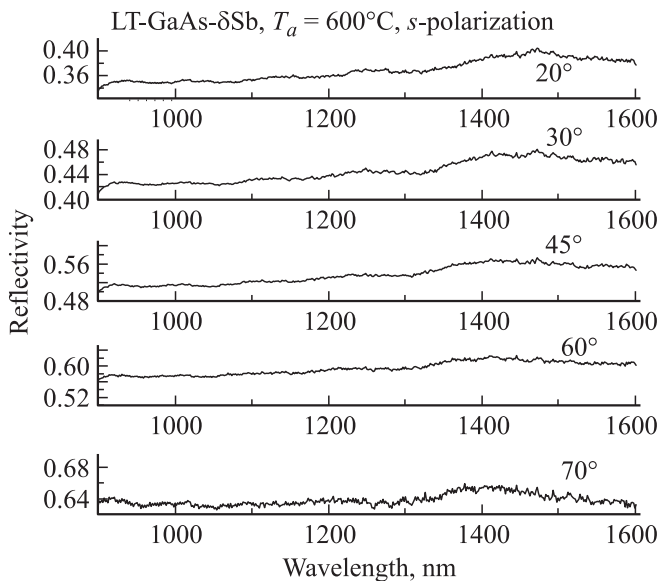


Рис. 4. Спектры оптического отражения от образца LT-GaAs-δSb, отожженного при 600°C, для *s*-поляризованного света при различных углах падения (указаны).

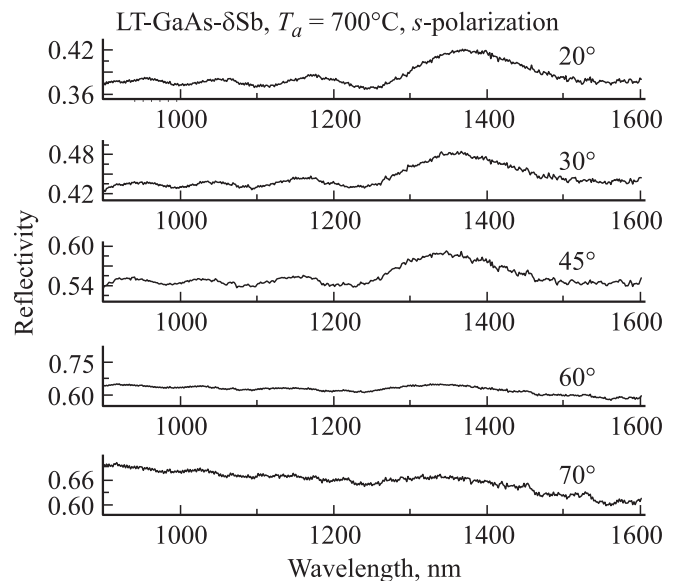


Рис. 6. Спектры оптического отражения от образца LT-GaAs-δSb, отожженного при 760°C, для *s*-поляризованного света при различных углах падения (указаны).

$\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с результатами анализа рентгеновской дифрактометрии для этих же образцов [15].

После отжига характерный хвост поглощения As_{Ga} существенно уменьшается, что связано с уменьшением концентрации атомарного избыточного мышьяка из-за формирования системы нановключений As в матрице GaAs [7]. Повышение температуры отжига приводит к увеличению средних размеров включений и соответствующему уменьшению квазиравновесной концентрации

As_{Ga} . Из сравнения оптических спектров рис. 1 и 2 видно, что в случае слоев, δ -легированных сурьмой, процесс структурных преобразований происходит интенсивней, чем в случае δ -легирования фосфором. Это наблюдение согласуется с результатами наших предшествующих исследований [16–18], а именно: наличие δ -слоев P не влияет на процесс самоорганизации нановключений As, в то время как δ -слои Sb являются центрами гетерогенной преципитации. Кроме того, фосфор не растворяется в преципитатах As в существенных концентрациях, в то

время как сурьма аккумулируется в преципитатах AsSb, обеспечивая большую скорость их роста.

Особенностью оптических спектров экстинкции образцов LT-GaAs, δ -легированных сурьмой и отожженных при высоких температурах (600–760°C), является пик в области 0.85 эВ, отмеченный на рис. 2 стрелкой. Этот пик имеет более слабый спутник в области энергий фотонов около 1.0 эВ и, возможно, несколько других еще более слабых спутников меньшей интенсивности. Следует отметить, что подобная структура отсутствует в спектрах LT-GaAs- δ Sb до отжига и не детектируется после низкотемпературных отжигов. В оптических спектрах экстинкции образцов LT-GaAs, δ -легированных фосфором, подобных пиков не наблюдается ни до, ни после термообработки во всем использованном диапазоне температур отжигов (400–760°C).

На рис. 3–6 представлены спектры оптического отражения от образца LT-GaAs- δ Sb, отожженного при 600 и 760°C. Спектры записаны при комнатной температуре для s - и p -поляризаций при различных углах падения света. Во всех спектрах отражения хорошо видна квазипериодическая структура, главный пик которой соответствует главному пику в спектрах оптической экстинкции, отмеченному стрелкой на рис. 2. При изменении угла падения света положение дифракционного пика изменяется, следуя брэгговскому закону (2). Длина волны главного дифракционного пика 1.4 мкм с учетом коэффициента преломления GaAs [20] соответствует периоду структуры 0.2 мкм, что совпадает с расстоянием между δ -слоями Sb.

Итак, в оптических спектрах LT-GaAs- δ Sb нами обнаружена брэгговская дифракция света, соответствующая периодичности δ -легирования. Следует отметить, что периодические системы как δ -слоев Sb, так и δ -слоев P сами по себе не вызывают сколько-нибудь заметной брэгговской дифракции, что хорошо видно из представленных на рис. 1 и 2 спектров оптической экстинкции для неотожженных образцов. Брэгговская дифракция возникает только после формирования периодической системы нановключений AsSb, после отжига при достаточно высокой температуре, т.е. когда нановключения AsSb достигают достаточно большого размера (> 20 нм). Причина этого состоит в том, что с увеличением размера увеличивается и дипольный момент, а значит, и взаимодействие таких наночастиц с внешним электромагнитным полем.

Интересно отметить, что в оптических спектрах исследованных нами структур не наблюдается фремиховского резонанса в эффективной среде, состоящей из хаотической системы нановключений As в матрице GaAs, что совпадает с результатами предшествующих работ [7,8]. Наблюдение оптических особенностей, связанных с системой нановключений AsSb в матрице GaAs, оказалось возможным вследствие трех причин: а) формирование пространственно-периодической одномерной брэгговской решетки нановключений AsSb, б) большие размеры нановключений AsSb по сравнению

с нановключениями As, полученными в тех же условиях роста и отжига, в) по-видимому, более низкая энергия плазмонного резонанса в нановключениях AsSb по сравнению с нановключениями As.

Можно заключить, что нами впервые получены и исследованы оптические одномерные брэгговские решетки металлических нановключений (квантовых точек) AsSb в кристаллической матрице GaAs. Периодическая система двумерных слоев металлических нановключений AsSb проявила себя в виде резонансного пика в спектрах оптического отражения и поглощения. Величина резонансного отражения и поглощения увеличивалась с увеличением размера нановключений AsSb. Резонансная длина волны зависела от угла падения света в соответствии с законом Брэгга.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Российской академии наук.

Список литературы

- [1] А.В. Кильдишев, В.М. Шалаев. УФН, **181** (1), 59 (2011).
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика*. Т. 7. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1982).
- [3] 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)].
- [4] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **32**, 513 (1998).
- [5] A. Clavierie, F. Namavar, Z. Liliental-Weber. Appl. Phys. Lett., **62**, 1271 (1993).
- [6] D. Crouse, D.D. Nolte, J.C.P. Chang, M.R. Melloch. J. Appl. Phys., **81**, 7981 (1997).
- [7] 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. Якубена. ФТТ, **35**, 2609 (1993).
- [8] S.U. Dankowski, D. Streb, M. Ruff, P. Kiesel, M. Kneissl, B. Knupfer, G.H. Dohler, U.D. Keil, C.B. Sorenson, A.K. Verma. Appl. Phys. Lett., **68**, 37 (1996).
- [9] D.D. Nolte. J. Appl. Phys., **76**, 3740 (1994).
- [10] V.V. Chaldyshev. Mater. Sci. Eng. B, **88**, 195 (2002).
- [11] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, N.N. Faleev, A.E. Kunitsyn, D.I. Lubyshev, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, V.V. Tretyakov. Semicond. Sci. Technol., **12**, 51 (1997).
- [12] T.M. Cheng, C.V. Chang, A. Chin, M.F. Huang. Appl. Phys. Lett., **64**, 2517 (1994).
- [13] Н.А. Берг, В.В. Чалдышев, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин. ФТП, **29**, 2232 (1995).
- [14] В.В. Чалдышев, Н.А. Берг, А.Е. Куницын, Ю.Г. Мусихин, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, Р. Werner. ФТП, **32**, 1161 (1998).
- [15] В.В. Чалдышев, М.А. Яговкина, М.В. Байдакова, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. ФТП, **43**, 1117 (2009).
- [16] M.V. Baidakova, N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, V.N. Nevedomsky, M.A. Yagovkina, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. Physica B, **404**, 4970 (2009).

- [17] А.В. Бойцов, Н.А. Берг, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. ФТП, **43**, 278 (2009).
- [18] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, Y.G. Musikhin, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner. Appl. Phys. Lett., **74**, 1442 (1999).
- [19] G.M. Martin. Appl. Phys. Lett., **39**, 747 (1981).
- [20] S. Adachi. J. Appl. Phys., **58** (3), R1 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of GaAs structures, containing a periodic system of layers of metallic AsSb nanoinclusions

P.V. Lukin, V.V. Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin**

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Optical reflection and transmission are studied for GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy at low temperature and periodically δ -doped with antimony and phosphorus. Periodicity of the doping corresponded to the Bragg condition for the light with wavelength of $\sim 1.5 \mu\text{m}$ in vacuum. The structures were subjected to annealing at different temperatures in the range of 400–760°C, which results in the formation of a random three-dimensional system of metallic nanoinclusions (quantum dots) of As in the bulk of the GaAs epitaxial film, as well in the formation of two-dimensional layers of metallic nanoinclusions (quantum dots) of AsSb at the Sb δ -layers. The P δ -layers did not substantially affect the formation of the system of As nanoinclusions. In the optical reflection and transmission spectra we did not find any features that could be associated with the random three-dimensional system of As nanoinclusions. The periodic system of the two-dimensional layers of AsSb nanoinclusions manifested itself as a resonant peak in the optical reflection and transmission spectra. The magnitude of the resonant reflection and absorption increased with increasing size of AsSb nanoinclusions. The resonant wavelength depended on the angle of the light incidence as prescribed by the Bragg law.