Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 10, с. 687 – 692

Спектроскопия анизотропного отражения света от металлических нанокластеров, сформированных на поверхности полупроводника

В. Л. Берковиц[1], *В. А. Кособукин, В. П. Улин, А. Б. Гордеева, В. Н. Петров*

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 27 августа 2013 г.
После переработки 21 октября 2013 г.

С помощью дифференциальной спектроскопии анизотропного отражения света обнаружена анизотропия нанокластеров индия, сформированных на поверхности (001) арсенида индия. Факт наблюдения спектра анизотропного отражения от массива нанокластеров однозначно свидетельствует о наличии его макроскопической анизотропии, которая не выявляется обычными методами диагностики. Масштаб наблюдаемого плазмонного сигнала анизотропии на два порядка величины превышает масштаб сигналов, получаемых от анизотропных ковалентных структур, образующихся на поверхности полупроводника. Особенность, обнаруженная в спектре анизотропного отражения, интерпретируется в модели взаимодействующих дипольных плазмонов, принадлежащих эллипсоидальным наночастицам. Оценка на основе наблюдаемых спектров показывает, что в плоскости поверхности образца длины полуосей эллипсоидов различаются на проценты.

DOI: 10.7868/S0370274X13220074

Интерес к наногранулированным металлам связан с их необычными физическими свойствами, особенно проводящими и оптическими [1, 2]. Металлические нанокластеры могут, в частности, обладать долгоживущими поверхностными (локальными) плазмонами. Последние важны как сами по себе, так и как усилители светового поля, в которых нуждаются фотоника, электроника, фотовольтаика и т.д. В связи с этим представляется актуальным поиск разнообразных плазмонных наносистем и методов изучения *in-situ* их свойств, включая анизотропию. Среди гранулированных металлов особое место занимают массивы нанокластеров индия, которые исследуются в различных областях физики конденсированного состояния (см., например, [3, 4]).

Целью настоящей работы было обнаружение с помощью спектроскопии анизотропного отражения света собственной плазмонной анизотропии слоев гранулированных металлов. Принцип и инструментарий метода описаны в обзоре [5]. В качестве образцов применялись массивы нанокластеров In, сформированные электрохимическим методом на кристаллической поверхности (001) арсенида индия. В результате были получены спектры анизотропного отражения, показывающие наличие макроскопической оптической анизотропии, для обнаружения которой чувствительности стандартных методов диагностики (характеризации) металлических нанокластеров недостаточно.

Кластеры индия на поверхности кристалла InAs создавались путем его электрохимической обработки в слабокислом (pH ~ 5) водном растворе NH_4Cl. При подаче на кристалл катодного смещения гидратированные протоны из раствора восстанавливаются на его поверхности до атомарного водорода H^*. Затем этот химически активный водород реагирует с кристаллом в соответствии с реакцией $InAs + 3H^* = In + AsH_3 \uparrow$. Возникающие в результате реакции адатомы In мигрируют по поверхности кристалла и связываются в кластеры. Размер и концентрация таких кластеров зависят от плотности катодного тока и времени обработки в электролите.

На рис. 1 и 2 приведены примеры характеризации нанокластеров In, образованных на поверхности InAs(001) при приложенном в течение 70 с напряжении 3.4 В. Изображение массива нанокластеров In, приведенное на рис. 1, показывает, что изучаемая система в целом неупорядочена. На рис. 2 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующие наличие кластеров индия, слегка сплюснутых вдоль нормали к поверхности InAs. Кластеры имеют характерные размеры $\sim 30-60$ нм в плоскости поверхности и высоту $\sim 20-40$ нм. Важно подчеркнуть, что представленные стандартные результаты диагностики не выявляют анизотропии массива кластеров In. Однако да-

[1] e-mail: Vladimir.Berkovits@mail.ioffe.ru

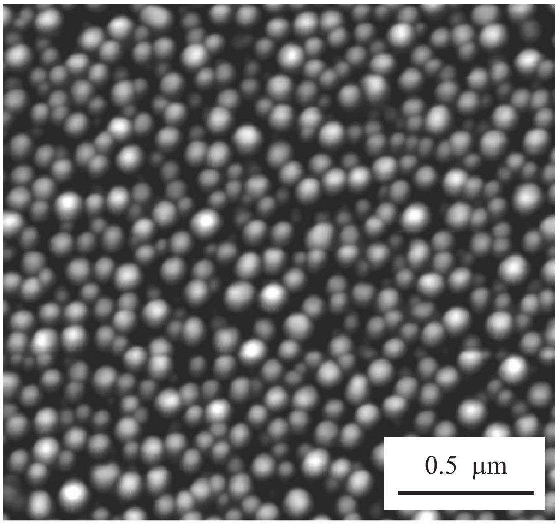

Рис. 1. Изображение 2×2 мкм^2 нанокластеров индия на поверхности InAs(001), полученное в атомно-силовом микроскопе

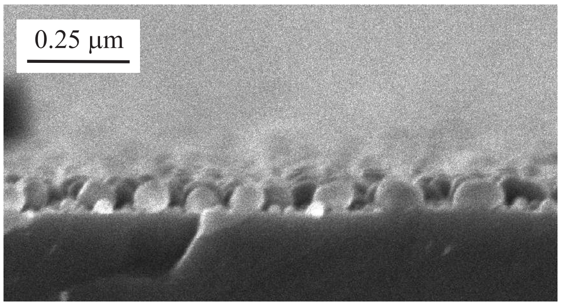

Рис. 2. Изображение нанокластеров индия на поверхности InAs(001), полученное в сканирующем электронном микроскопе

лее будет показано, что на самом деле такие массивы обладают собственной слоевой анизотропией, которая обнаруживается при исследовании их спектров анизотропного отражения света.

В методе спектроскопии анизотропного отражения [5] измеряется сигнал

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\frac{R_x - R_y}{R_x + R_y} \tag{1}$$

как функция энергии фотонов $\hbar\omega$. Здесь R_α – коэффициенты отражения волн, падающих по нормали к поверхности образца и линейно поляризованных вдоль ортогональных осей $\alpha = x$ или y в плоскости поверхности образца. Принципиально важно, что при $R_x = R_y$, т.е. в отсутствие поверхностной анизотропии, сигнал (1) отсутствует. Следовательно, появление сигнала (1) должно однозначно свидетельствовать о наличии оптической анизотропии в плоскости поверхности образца, определяемой осями x и y. В дальнейшем мы ориентируем ось x для поверхности (001) кубического полупроводника вдоль его кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$, а ось y – вдоль [110]. Для наших целей важны такие особенности спектроскопии анизотропного отражения, как широкополосность измеряемого спектра ($\hbar\omega = (1{-}5)$ эВ) и чувствительность к слабым сигналам $|\Delta R|/R \sim 10^{-4}{-}10^{-3}$ [5].

На рис. 3 представлены измеренные в энергетическом диапазоне 1.5–5 эВ спектры анизотропного от-

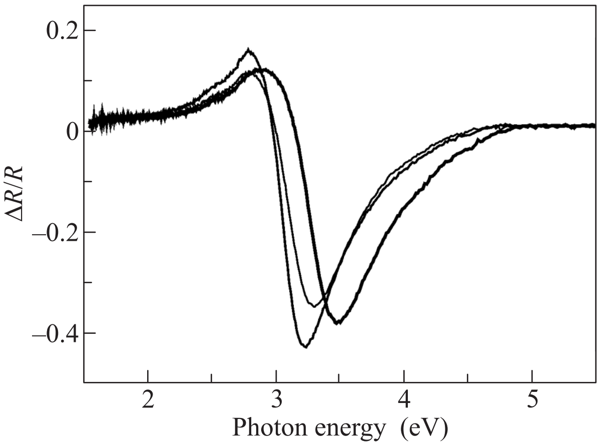

Рис. 3. Спектры анизотропного отражения $\Delta R/R$, полученные от разных областей слоя нанокластеров индия, покрывающих поверхность InAs(001). Результаты получены для образца, изображения которого приведены на рис. 1 и 2

ражения от участков поверхности образца, на которых кластеры имеют различную сплюснутость и разные средние размеры в интервале 30–60 нм (один из таких участков показан на рис. 1 и 2). Эти спектры имеют резонансный вид, близки по форме, но слегка различаются как по энергии в минимуме, так и по ширине особенности. Сравнивая спектры, приведенные на рис. 3, с обычными спектрами анизотропного отражения (например, от окисленной поверхности InAs(001) в отсутствие нанокластеров [6]), можно сделать следующие выводы.

1. Масштаб $|\Delta R|/R \sim 10^{-1}$ спектров, полученных от нанокластеров индия на два порядка величины превосходит масштаб $|\Delta R|/R \sim 10^{-3}$ спектров, получаемых от поверхностей полупроводников.

2. Измеренные спектры анизотропного отражения кластеров In в области 3.2–3.5 эВ обладают четко выраженной особенностью, имеющей резонансный характер, и принципиально отличаются от нерезонансного спектра поверхности InAs(001).

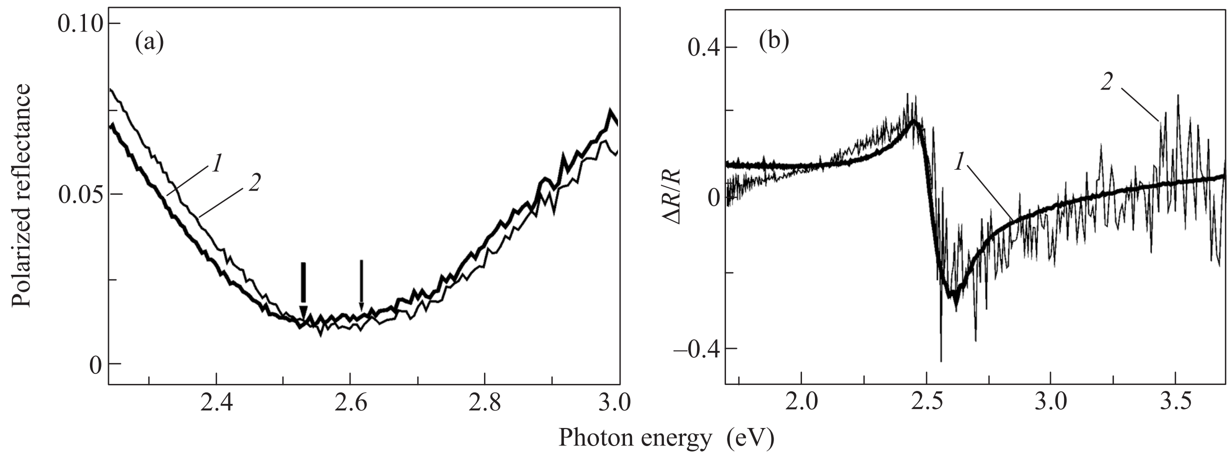

Рис. 4. (a) – Спектры отражения R_{110} (*1*) и $R_{1\bar{1}0}$ (*2*) от нанокластеров In на поверхности InAs(001), измеренные для поляризации света в направлениях (110) и (1$\bar{1}$0) кристалла. Стрелками показаны минимумы спектров отражения. (b) – Спектры анизотропного отражения: *1* – измеренный и *2* – вычисленный по формуле (1) при подстановке в нее спектров $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110}, представленных на рис. 4a

3. Оси анизотропии x и y, в которых получены спектры, показанные на рис. 3, совпадают, соответственно, с направлениями [1$\bar{1}$0] и [110] на поверхности кристалла InAs.

Тот факт, что в электронном спектре характеристических потерь для наших образцов наблюдается пик при энергии 5.2 эВ [7], связанный с поверхностными плазмонами, мы обсудим ниже.

Спектры анизотропного отражения от пленок, образованных островками In большого размера (130–250 нм), наблюдались в работе [8], где они напылялись на поверхность (001)GaAs. Резонансная особенность на порядок меньшего масштаба, чем в нашем случае подложки InAs, интерпретировалась в терминах резонансов Ми для феноменологической модели эффективной среды. В связи с этим отметим, что для больших островков In следовало бы учитывать значительные красный сдвиг энергии и радиационное затухание дипольных поверхностных плазмонов [9], которое в нашем случае незначительно.

Для анализа природы резонансной особенности в спектре $\Delta R/R$ кластеров In были измерены представленные на рис. 4a спектры отражения света, поляризованного в направлениях [1$\bar{1}$0] и [110]. Спектры поляризованного отражения $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110} имеют минимумы, соответствующие резонансному поглощению света плазмонами при энергиях, которые указаны стрелками. Измеренные спектры $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110} были использованы для вычисления спектра анизотропного отражения $\Delta R/R$ по формуле (1), в которой под R_α с $\alpha = x, y$ понимаются спектры $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110} соответственно. Сравнение полученного результата (кривая *2*) со спектром $\Delta R/R$, найденным путем прямого измерения (кривая *1*), показывает полное согласие (рис. 4b). Таким образом, резонансная особенность в спектре $\Delta R/R$ имеет плазмонную природу. Она обусловлена относительным сдвигом спектров нормального отражения света с разной поляризацией. Из этого сравнения (рис. 4b) также видно, что дифференциальный спектр анизотропного отражения в области минимума имеет предельно малые шумы (как на рис. 3 и 5). В то же время в спектрах поляризованного отражения присутствуют значительные шумы, затрудняющие их интерпретацию, в частности вычисление из них спектра $\Delta R/R$. Заметим, что энергия фотонов, соответствующая особенности в спектре $\Delta R/R$ на рис. 4b, несколько меньше, чем для спектров $\Delta R/R$, представленных на рис. 3, так как данные рис. 4 относятся к образцу с более крупными частицами индия.

Возникает вопрос: связана ли резонансная особенность в наблюдаемых спектрах $\Delta R/R$ (рис. 3 и 4) с поверхностными плазмонами кластеров индия? Для ответа на него обсудим полученные результаты в рамках теории резонансного плазмонного анизотропного отражения, развитой в самосогласованном приближении [10]. Рассмотрим невозмущенную модель границы раздела изотропных сред с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1 = \text{const}$ и ε_2 (полупроводник кубической симметрии). В первой среде на расстоянии H от полупроводника находится слой резонансно поляризующихся наночастиц (нанокластеров). По нормали к слою падает световая волна с частотой ω, линейно поляризованная вдоль α-й оси в плоскости поверхности. При наличии частиц входящие в формулу (1) коэффициенты поляризованного отражения имеют вид

$$R_\alpha = \left| r^{(0)} + \Delta r_\alpha \right|^2. \qquad (2)$$

Здесь $r^{(0)} = (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})/(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$ – коэффициент нормального отражения света от границы раздела изотропных сред в отсутствие частиц. Возмущение

$$\Delta r_\alpha = \frac{2\pi i}{\sqrt{\varepsilon_1}} \frac{\omega}{c} \frac{\chi^{(\alpha)}}{A_x A_y} \left[\exp(-i\varphi) + r^{(0)} \exp(i\varphi) \right]^2 \qquad (3)$$

с $\varphi = \sqrt{\varepsilon_1}\omega H/c$ обусловлено наличием частиц с эффективными поляризуемостями

$$\chi^{(\alpha)} = \left(1/\chi_0^{(\alpha)} - S_\alpha \right)^{-1} \qquad (4)$$

в направлениях главных осей $\alpha = x, y$. В формуле (4) $\chi_0^{(\alpha)}$ – компонента анизотропной поляризуемости изолированной частицы, а S_α – решеточные суммы, учитывающие вклад в действующее поле других диполей слоя и диполей их изображения на границе раздела сред (эффект локального поля) [6]. При расчете сумм S_α предполагается, что частицы занимают узлы двумерной решетки с периодами A_x и A_y на поверхности полупроводника. Использование модели решетки не является серьезным ограничением теории: для эффективной плазмонной поляризуемости металлических частиц в упорядоченных и разупорядоченных массивах справедливо выражение (4) с близкими параметрами [11]. Это согласуется с общим утверждением о том, что в системах с дальнодействующими взаимодействиями, однородных в среднем, основные свойства длинноволновых коллективных возбуждений (плазмонов, полярных оптических фононов) при разупорядочении качественно не меняются.

При вычислении спектра (1) с учетом (2), (3) использовалось представление

$$\frac{\omega}{c} \frac{\chi^{(\alpha)}(\omega)}{A_x A_y} \approx \frac{\Omega^2}{\omega_\alpha^2 - i\omega\gamma - \omega^2}, \qquad (5)$$

соответствующее модели связанных лоренцевых осцилляторов. Теоретический спектр $\Delta R/R$ подгонялся под экспериментальный путем варьирования параметров, входящих в выражение (5). В соответствии с рис. 4а, который показывает, что резонансные кривые R_α сдвинуты друг относительно друга, входящие в (5) частоты ω_α осцилляторов с поляризациями $\alpha = x, y$ варьировались независимо, а параметры Ω и γ брались одинаковыми для обоих осцилляторов. Хорошее согласие с экспериментом, прослеживающееся на рис. 5, было получено при следующих

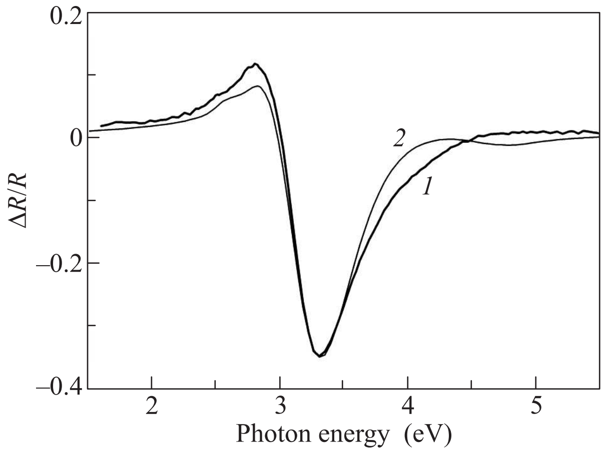

Рис. 5. Измеренный (*1*) и вычисленный (*2*) спектры анизотропного отражения света от нанокластеров индия, покрывающих поверхность InAs(001)

значениях параметров: $\hbar\omega_x = 3.53$ эВ, $\hbar\omega_y = 3.41$ эВ, $\hbar\Omega = 0.73$ эВ и $\hbar\gamma = 1.18$ эВ. При этом разность $\hbar(\omega_x - \omega_y) = 0.12$ эВ находится в хорошем согласии с относительным сдвигом поляризованных спектров отражения $R_{1\bar{1}0}$ и R_{110} на рис. 4а, который мал по сравнению с шириной резонансов $\hbar\gamma$.

Возрастание масштаба спектра $\Delta R/R$ на рис. 3–5 на два порядка величины по сравнению с обычными спектрами $\Delta R/R$ [5] предположительно можно связать со следующими причинами: 1) с собственной анизотропией слоя кластеров, 2) с анизотропией гипотетической ковалентной структуры поверхности полупроводника, отражение от которой усиливается плазмонами слоя с $\chi_0^{(x)} = \chi_0^{(y)}$ и $A_x = A_y$ аналогично усилению других оптических явлений [12]. Результаты работы [10] позволяют оценить относительную роль двух указанных вкладов. Выражение (3) показывает, что в первом случае $|\Delta r_\alpha| \sim p_1$, причем для параметра $p_1 \sim (a_\alpha/\lambda)\omega_\alpha/\gamma$ на частоте плазмона ω_α с учетом соотношений $\omega_\alpha/\gamma \gg 1$, $a \sim A_\alpha$ и $a/\lambda \ll 1$ (где a – размер частиц, $\lambda = 2\pi c/\omega$) достигается значение $p_1 \sim 1$, при котором $|\Delta r_\alpha| \sim |r^{(0)}|$ в (2). Во втором случае появляется дополнительный аддитивный вклад в Δr_α, пропорциональный $p_2 \sim |\Delta\varepsilon| l/\lambda$, где l – толщина анизотропного поверхностного слоя с эффективной проницаемостью $\Delta\varepsilon$. Для слоев атомной толщины l, как в нашем случае, вклад второго механизма в спектр $\Delta R/R$ мал по параметру $p_2 \sim l/\lambda \ll 1$ по сравнению со вкладом первого.

Для детальной интерпретации результатов эксперимента рассматривалась модель плазменных колебаний эллипсоидальных частиц, дипольная поляризуемость которых имеет компоненты [13]

$$\chi_0^{(\alpha)} = \frac{a_x a_y a_z}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1}{\varepsilon(\omega) N^{(\alpha)} + \varepsilon_1 (1 - N^{(\alpha)})}. \quad (6)$$

Здесь $N^{(\alpha)}$ – коэффициенты деполяризации, зависящие от отношения длин полуосей эллипсоида a_α (где $\alpha = x, y, z$), причем $\omega a_\alpha / c \ll 1$. Для проницаемости металлических частиц принимаем $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/(\omega^2 + i\omega\gamma)$, где ω_p – плазменная частота электронного газа. Из анализа резонансного знаменателя поляризуемости (6) следует, что для изолированной частицы энергия плазмона, поляризованного вдоль α-й оси эллипсоида, равна

$$\hbar\omega_{0,\alpha} = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_1 (1/N^{(\alpha)} - 1)}}. \quad (7)$$

Эта энергия тем меньше, чем больше длина полуоси a_α и соответствующая величина $1/N^{(\alpha)}$ ($1 < 1/N^{(\alpha)} < \infty$). Энергия плазмона (7) уменьшается и при увеличении проницаемости ε_1 окружающей среды. При подстановке (6) в (4) получаем формулу вида (5), в которой ω_α и $\gamma/2$ имеют смысл эффективной частоты и затухания дипольного поверхностного плазмона частицы с учетом эффектов локального поля.

Наблюдаемые в спектрах $\Delta R/R$ энергии минимумов около 3–3.5 эВ на рис. 3 и 5 или около 2.6 эВ на рис. 4 мы приписываем поверхностным плазмонам, поляризованным в плоскости слоя кластеров индия. Из оценки частоты спектрального минимума $(\omega_x + \omega_y)/2$ при условиях $|\omega_y - \omega_x| \ll \omega_x, \omega_y$ следует, что кластеры имеют форму, близкую к форме сфероидов (эллипсоидов вращения, сплющенных вдоль нормали) с отношением полуосей $a_z/a_{x,y} \approx 0.5$. Это представление качественно согласуется с изображением нанокластеров индия (рис. 2), которые слегка вытянуты вдоль поверхности.

Предложенная интерпретация не противоречит тому, что в электронном спектре характеристических потерь энергии тех же образцов In/InAs(001) наблюдается пик, обусловленный поверхностными плазмонами с энергией $\hbar\omega_z \approx 5.2$ эВ [7]. Отличие этой энергии от оптических значений $\hbar\omega_{x,y} \approx 3.3$ эВ объясняется тем, что в электронных и оптических спектрах проявляются плазмоны разной поляризации. Так, электронный пучок, падающий по нормали к слою частиц, возбуждает плазмоны, дипольно поляризованные вдоль оси a_z (продольный отклик с $\hbar\omega_z \approx 5.2$ эВ вдоль нормали к поверхности). Нормально же падающая поперечная световая волна возбуждает в слое частиц плазмоны с поляризацией вдоль оси x или y (поперечный отклик с $\hbar\omega_{x,y} \approx 3.3$ эВ, см. рис. 3).

Для объяснения анизотропии плазмонов в плоскости слоя ($\omega_x \neq \omega_y$ на рис. 4a) заметим, что формула (4) в общем случае указывает на два источника макроскопической анизотропии массива частиц. Одним из них является анизотропия поляризуемости наночастиц в плоскости поверхности ($\chi_0^{(x)} \neq \chi_0^{(y)}$), а другим – анизотропия структуры слоя ($S_x \neq S_y$ при $A_x \neq A_y$) [10]. В соответствии с рис. 1, который не выявляет структурной анизотропии, мы обсудим только анизотропию формы эллипсоидальных частиц ($a_x \neq a_y$), заполняющих квадратную решетку ($A_x = A_y$). При этом анизотропия частот плазмонов ($\omega_x \neq \omega_y$) связана с деформированием кругового сечения модельного сфероида в эллиптическое с $a_x \neq a_y$. Для значения $\hbar(\omega_x - \omega_y) = 0.12$ эВ, полученного выше при подгонке спектра $\Delta R/R$ под эксперимент (см. рис. 5), при учете (2)–(6) находим отношение полуосей эллипса $a_y/a_x \approx 1.06$ при $(a_x + a_y)/2 \approx 20$ нм. Таким образом, полученные плазмонные спектры $\Delta R/R$ выявляют анизотропию формы частиц в плоскости поверхности полупроводника. Ее причиной может быть, в частности, различная скорость диффузии атомов индия в процессе роста частиц вдоль разных направлений на поверхности кристалла. Однако этот вопрос не решается методами спектроскопии.

Итак, в данной работе продемонстрирована эффективность резонансной спектроскопии анизотропного отражения для обнаружения слабой анизотропии поверхностных плазмонов в слоях металлических нанокластеров. Факт наблюдения спектра анизотропного отражения от неупорядоченного слоя кластеров индия, сформированных на поверхности InAs(001), является безусловным указанием на наличие собственной макроскопической анизотропии слоя. Масштаб оптического сигнала, обусловленного плазмонами, на два порядка величины превышает масштаб сигнала, получаемого от обычных структур с ковалентными связями на поверхности полупроводников. Как следствие плазмонная спектроскопия анизотропного отражения может служить методом обнаружения анизотропии и оптической характеризации металлических наночастиц.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #11-02-00162) и гранта 3.2 программы ОФН РАН "Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения". Авторы признательны К.В. Федоровой за помощь в обработке экспериментальных результатов.

1. A. K. Sarychev, R. C. McPhedran, and V. M. Shalaev, Phys. Rev. B **62**, 8531 (2000).
2. W. Cai and V. M. Shalaev, *Optical Metamaterials*, Springer (2010).
3. Т. В. Шубина, С. В. Иванов, А. А. Торопов, П. С. Копьев, УФН **179**, 1007 (2009).
4. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М., Физматлит (2005).
5. P. Weightman, D. S. Martin, R. J. Cole, and T. Farrell, Rep. Prog. Phys. **68**, 1251 (2005).
6. V. L. Berkovits, A. B. Gordeeva, and V. A. Kosobukin, Phys. Stat. Sol. B **247**, 1932 (2010).
7. V. L. Berkovits, A. B. Gordeeva, V. A. Kosobukin, V. N. Petrov, A. B. Smirnov, V. P. Ulin, and K. V. Fedorova, *Proc. of 21-th Internat. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*, Saint-Petersburg (2013), p. 202.
8. N. Esser, A. M. Frisch, A. Roseler, S. Schintke, C. Goletti, and D. O. Fimland, Phys. Rev. B **67**, 125306 (2003).
9. V. A. Kosobukin, Phys. Lett. A **160**, 584 (1991).
10. В. А. Кособукин, ФТТ **54**, 2340 (2012).
11. B. N. J. Persson and A. Liebsch, Phys. Rev. B **28**, 4247 (1983).
12. *Гигантское комбинационное рассеяние*, М., Мир (1984).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М., Наука (2002).