Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

АЛЕКСЕЕВ Прохор Анатольевич

Сканирующие зондовые методы исследования электронных и оптических свойств современных полупроводниковых материалов

Специальность
1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2025

Оглавление

Введение 6

Глава 1. Исследуемые современные полупроводниковые материалы 14

1.1 Поверхность полупроводников A3B5 14

1.1.1 Закрепление уровня Ферми на поверхностных состояниях 14

1.1.2 Различные модели поверхностных состояний 17

1.2 Полупроводниковые нанопровода A3B5 21

1.2.1 Синтез, морфология, кристаллическая структура 21

1.2.1 Поверхностные состояния в НП. ОПЗ 25

1.2.2 Пассивация поверхности A3B5 нанопроводов. 28

1.2.3 Контактные электронные явления в НП. Электронный транспорт. 29

1.2.4 Электромеханические и оптомеханические явления в НП. 34

1.3 Ван-дер-ваальсовы материалы. Графен. Дихалькогениды переходных металлов 36

1.3.1 Графен 36

1.3.2 Оптические и электронные свойства дихалькогенидов переходных металлов 39

1.3.3 Технологические сложности создания приборов на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур 41

1.4 Выводы к Главе 1 43

Глава 2. Зондовые методы исследования 45

2.1 Сканирующий или растровый подход в организации зондовых исследований 45

2.1.1 Сканирующая зондовая микроскопия 47

2.1.2 Обзор современных СЗМ зондов кантилеверного типа 52

2.2 Сканирующая Кельвин-зонд микроскопия 55

2.2.1 СКЗМ с амплитудной модуляцией 55

2.2.2 Градиентная КЗМ 57

2.2.3 Некоторые практические особенности СКЗМ 59

2.3 Электропроводные методики СЗМ. 63

2.3.1 Сканирующая микроскопия сопротивления растекания 63

2.3.2 Проводящая атомно-силовая микроскопия 64
2.3.3 C-AFM вертикальных нанопроводов. 69
2.4 Исследование электромеханических явлений СЗМ методами 75
2.4.1 Одноосная деформация вертикального НП 76
2.4.2 Изгибная деформация вертикального НП 78
2.4.3 Изгибная деформация горизонтального НП 80
2.4.4 Микроскопия пьезоотклика и пьезоэлектрическая генерация 82
2.5 Сканирующий подход в оптической спектроскопии 86
2.6 Выводы к Главе 2 93
Глава 3. Сканирующая литография современных полупроводниковых материалов 95
3.1 Механическая СЗЛ 95
3.1.1 Особенности м-СЗЛ GaAs 95
3.1.2 м-СЗЛ квазидвумерных слоёв галогенидных перовскитов 100
3.1.3 Фрикционная м-СЗЛ ДПМ 103
3.1.4 Ф-СЗЛ $InGaS_3$ 110
3.1.5 Зондовое выглаживание тонких слов ДПМ 115
3.2 Локальное анодное окисление 118
3.2.1 Изотропный и анизотропный режимы ЛАО $MoSe_2$ 118
3.2.2 Создание квазинезависимых слоёв ДПМ методом ЛАО 127
3.2.3 ЛАО структур графен/SiC 135
3.3 Сканирующее лазерное фотоокисление поверхности A3B5 полупроводников 141
3.3.1 Фотоокисление A3As и A3Sb поверхности 142
3.3.2 Фотоокисление A3As поверхности нанопроводов 149
3.4 Выводы к Главе 3 156
Глава 4. Поверхностные электронные явления в полупроводниках A3As и A3Sb со слоем естественного оксида 160
4.1 Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3As и A3Sb .. 160
4.1.1 Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3As 160
4.1.2 Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3Sb 166

4.1.3 Проводимость наноконтакта к A3As и A3Sb полупроводникам со слоем естественного оксида 169
4.1.4 Локальное анодное окисление поверхности работающих A3As гетероструктур 173
4.1.5 Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности GaP НП.... 176
4.2 Модель закрепления уровня Ферми на поверхности A3As и A3Sb полупроводников с поверхностным слоем V группы 182
4.2.1 Улучшенная модель эффективной работы выхода 182
4.2.2 Обсуждение различных моделей поверхностных состояний для поверхности A3B5 полупроводников..... 190
4.3 Выводы к Главе 4..... 193
Глава 5. Электронные и оптические явления в нанопроводах A3As и A3P 195
5.1 ВАХ GaAs НП: C-AFM и моделирование..... 195
5.1.1 Высоколегированные p^+-GaAs НП..... 197
5.1.2 Низколегированные GaAs НП. Химическая пассивация..... 208
5.1.3 Легированные GaAs НП на подложке графен/SiC..... 214
5.1.4 Гистерезис ВАХ при накоплении заряда на поверхности GaAs НП.. 220
5.1.5 Солнечный элемент p-GaAs НП/p-Si подложка 227
5.2 Электромеханические явления в A3As НП 236
5.2.1 Гигантский тензорезистивный эффект в InGaAs НП 236
5.2.2 Пьезоэлектрическая генерация в GaAs НП. 244
5.3 Определение концентрации носителей заряда в GaP НП 246
5.4 Фотолюминесценция GaAs НП 254
5.4.1 Фотодеградация пассивированных GaAs НП 255
5.4.2 Спектральные особенности ФЛ GaAs НП в области 1.6-2.2 эВ 257
5.5 КРС спектроскопия изогнутых GaP НП 258
5.6 Выводы к главе 5 263
Глава 6. Электронные и оптические явления в ДПМ 267
6.1 Электронные и фотоэлектронные процессы в ДПМ на различных подложках 267

6.1.1 Работа выхода некоторых ДПМ материалов 267
6.1.2 Фотодеградация $MoSe_2$ 269
6.1.3 Влияние работы выхода проводящей подложки на ФЛ ДПМ 276
6.2 Оптомеханические свойства монослоя $MoSe_2$ 281
6.3 Оптические свойства нанофотонных резонаторов из объёмных ДПМ ... 287
6.3.1 ФЛ $MoSe_2$ микродисковых резонаторов 288
6.3.2 ФЛ гетероструктурных $MoSe_2/WS_2/MoSe_2$ микродисков 295
6.4 Выводы к Главе 6 304
Заключение 306
Список литературы 310
Список работ автора по теме диссертации 329

Введение

Актуальность темы исследования. Данная Диссертация посвящена исследованию оптических и электронных свойств современных полупроводниковых материалов и наноструктур преимущественно методами сканирующей зондовой микроскопии. Среди объектов исследования - поверхность объёмных полупроводников и гетероструктур A3B5, нанопровода (НП) или нитевидные нанокристаллы A3B5, графен и дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) с различным количеством слоёв. Диссертация включает цикл исследований, выполненных на протяжении последних 14 лет, начиная с 2011 г., и для наглядной иллюстрации формирования данной темы исследования и её актуальности изложение в данном разделе представлено в хронологическом порядке.

Полупроводниковые НП, в частности GaAs, в 2011 году являлись интересными и перспективными объектами для исследования и практического применения вследствие их уникальных свойств: возможности роста на рассогласованных подложках, контроля фазы кристаллической решётки, создания упорядоченных массивов, возможности создания упругих деформаций до 10% и др. [1,2].

Для использования НП в электронных приборах необходимо исследовать их электронные транспортные свойства, в частности концентрацию носителей заряда и подвижность. Для этого необходимо создание электрических контактов к отдельному НП. На момент начала исследований было возможным создание контактов к НП с помощью электронной литографии [3], малодоступной технологии, а также с помощью нанозонда к вертикальному НП при контроле позиционирования зонда в сканирующем электронном микроскопе(СЭМ) [4] - также малодоступному оборудованию.

С другой стороны, сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) являлись более доступным оборудованием, и разработка методов и подходов исследования электронных свойств одиночных НП методами СЗМ была актуальной и востребованной. Для определения количественных параметров из измеренных вольт-амперных характеристик от одиночных НП требовалась разработка аналитического подхода. Это было обусловлено наличием конкурирующих представлений в описании контактных явлений в полупроводниковых НП [5,6] и сложности использования для НП теории барьера Шоттки, применимой к объёмным полупроводникам [7].

Помимо сложности описания контактных электронных явлений в полупроводниковых нанопроводах, дополнительной проблемой является высокая плотность поверхностных электронных состояний в полупроводниках со слоем

естественного оксида, образующегося в атмосферных условиях. Так, например, в GaAs НП с высоким отношением поверхность/объём поверхностные состояния в запрещённой зоне приводят к формированию области пространственного заряда, занимающей весь объём НП, и снижению концентрации носителей заряда на много порядков по сравнению с уровнем легирования НП [8,9].

Несмотря на интенсивные исследования природы поверхностных состояний в полупроводниках, универсальной общепризнанной модели, описывающей поверхностные состояния и их генезис для окисленной поверхности A3B5 полупроводников, не сформировалось [10–12]. Вместе с тем, развитие в последнее время методов комплексной электронной, структурной и химической диагностики на наномасштабах открыло возможность к проведению дополнительных исследований для решения этой проблемы. Выявление природы поверхностных состояний должно также способствовать усовершенствованию методов пассивации поверхности полупроводников[13–15] и снижению плотности поверхностных состояний в НП.

Появление графена [16] и других ван-дер-ваальсовых материалов в форме мономолекулярного слоя открыло уникальные возможности по исследованию различных электронных и оптических явлений при комнатной температуре и в условиях воздушной атмосферы. В частности, в монослоях дихалькогенидов переходных металлов [17] энергия связи экситона, достигающая 0.5 эВ [18], позволяет проводить соответствующие исследования при комнатных температурах. Объёмные многослойные ДПМ и другие ван-дер-ваальсовы материалы обладают рекордными значениями показателя преломления света и гигантской оптической анизотропией [19]. Создание вертикальных и горизонтальных ван-дер-ваальсовых полупроводниковых гетероструктур [20] без привлечения сложного технологического эпитаксиального оборудования позволило многим исследовательским группам осуществлять самостоятельный синтез и исследование полупроводниковых гетероструктур.

Важно подчеркнуть, что в атмосферных условиях помимо образования оксида, на поверхности полупроводников также присутствует водная плёнка, влияющая на фото- и электрохимические процессы в электронных приборах и устройствах. Действительно, проблемы свойственные для A3B5 полупроводников, в частности особенности контактных и поверхностных электронных явлений также актуальны и для ДПМ [21].

При этом разнообразие химических составов и структур ван-дер-ваальсовых материалов продолжает увеличиваться, что требует разработки методов и подходов по исследованию и модификации их электронных и оптических свойств. Одним из решений видится применение методов СЗМ. Действительно, помимо исследования различных

физических свойств полупроводниковых наноструктур, сканирующая зондовая микроскопия позволяет оказывать локальное электрическое, электрохимическое и механическое воздействие [22]. Разработка и усовершенствование методов сканирующей зондовой литографии, а также методов исследования электромеханических [23] и оптомеханических явлений [24] в НП A3B5 и ван-дер-ваальсовых материалах при упругих деформациях недостижимых в объёмных материалах является важной и актуальной задачей.

Сказанное выше определяет актуальность диссертации.

Целью работы является разработка сканирующих зондовых методов и подходов для исследования и модификации поверхности современных полупроводниковых материалов и наноструктур, а также выявление особенностей электронных и оптических явлений, обусловленных воздушной атмосферой.

Для достижения цели были поставлены следующие конкретные научные задачи:

1. Выявить универсальные физические и физико-химические процессы на поверхности полупроводников A3B5 со слоем естественного оксида, позволяющие использовать единый подход при описании закрепления уровня Ферми.

2. Определить положение закрепления уровня Ферми на поверхности полупроводников A3B5 (арсениды, антимониды, фосфиды) различной ориентации со слоем естественного оксида.

3. Установить положение закрепления уровня Ферми на поверхности НП A3B5 (арсениды, фосфиды) в зависимости от кристаллической структуры.

4. Разработать метод стабильной химической пассивации НП GaAs.

5. Разработать экспериментальный и теоретический подход, позволяющий исследовать электронные свойства НП A3B5 и определять их уровень легирования.

6. Исследовать электромеханические и оптомеханические явления в НП A3B5 при упругой механической деформации. Определить вклад деформации, вызванной рассогласованием решёток в области ростового контакта НП/подложка, в электронные и оптоэлектронные явления в НП. Исследовать пьезоэлектрическую генерацию в арсенидных и фосфидных НП A3B5 с вюрцитной кристаллической структурой.

7. Исследовать влияние проводящей подложки и атмосферы воздуха на электронные и оптические свойства ДПМ с различным количеством слоёв.

8. Разработать методику и исследовать влияние упругих механических деформаций на оптоэлектронные свойства ДПМ.

9. Разработать зондовые технологические методики для создания приборных структур на основе монослоёв ДПМ (очистка от полимерных соединений, литография).

10. Создать оптические резонаторы и другие нанофотонные структуры на основе многослойных гомо- и гетероструктур из ДПМ и исследовать их оптические свойства.

Научная новизна

1. Продемонстрирована возможность создания устойчивого электрического контакта к любой заданной точке поверхности вертикального полупроводникового нанопровода с помощью зонда атомно-силового микроскопа и контролем деформации НП, что позволяет исследовать электронные и электромеханические явления в нанопроводах.

2. Исследована структура собственного оксида НП GaAs в зависимости от интенсивности фотоокисления и кристаллической решётки GaAs. Выявлено формирование поверхностного двойного As и GaO_x слоя, обладающего фотолюминесценцией в области 1.7-1.8 эВ. Увеличение интенсивности фотоокисления приводит к формированию нанокристаллов β-Ga_2O_3 на поверхности ZB областей GaAs и в объёме WZ областей GaAs, а также частичному удалению As.

3. Предложено универсальное объяснение природы поверхностных состояний в A3As и A3Sb полупроводниках со слоем естественного оксида, указывающее на сформированный поверхностный (As или Sb) слой как источник поверхностных состояний. Предложено развитие модели эффективной работы выхода, учитывающее электронные свойства слоя в зависимости от его кристаллической структуры и позволяющее объяснить зависимость работы выхода полупроводника от уровня легирования различной степенью экранирования поверхностным слоем.

4. Показана возможность формирования кристаллических квази-ван-дер-ваальсовых слоёв Sb и AsSb при локальном фотоокислении поверхности (100) кристаллов GaSb и GaAsSb, соответственно.

5. Показано комбинированное влияние огранки пирамиды АСМ зонда и анизотропии механических свойств ван-дер-ваальсовых материалов на форму канавки, образующуюся при разрезании материала зондом.

6. Показана возможность управления спектром фотолюминесценции путём изменения размеров дисковых резонаторов на основе двойных гетероструктур из объёмных дихалькогенидов переходных металлов, в которые внедрены гетеослои.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методы и подходы по исследованию электронных, электромеханических и оптомеханических свойств одиночных полупроводниковых нанопроводов с применением сканирующего зондового микроскопа. Показано, что подвижность носителей заряда в GaAs нанопроводах, растущих на подложке, на

несколько порядков меньше, чем в объёмном материале. Продемонстрирована возможность создания тензорезисторов на базе InGaAs нанопроводов с коэффициентом тензочувствительности достигающим 6500.

2. Разработаны методы сканирующей зондовой литографии по созданию наноструктур из ван-дер-ваальсовых материалов с латеральным разрешением до 20 нм. Продемонстрирован способ очистки поверхности и интерфейсов ван-дер-ваальсовых гетероструктур с помощью сканирующего зондового выглаживания. Продемонстрирована возможность создания областей квазинезависимых монослоёв дихалькогенидов переходных металлов в многослойных флейках методом локального анодного окисления.

3. Выявлен значимый вклад упругих деформаций, возникающих при росте нанопроводов GaAs на подложке Si в электронные и оптоэлектронные процессы.

4. Определена зависимость работы выхода $MoSe_2$ от количества монослоёв в кристалле. Выявлена взаимосвязь разности работ выхода между $MoSe_2$ и проводящей подложкой, и интенсивностью экситонной фотолюминесценции, а также структурной фотодеградацией $MoSe_2$ в атмосферных условиях. При увеличении разности работ выхода происходит снижение интенсивности фотолюминесценции с увеличением скорости фотоокисления $MoSe_2$ при наличии на поверхности плёнки воды.

5. Усовершенствована модель эффективной работы выхода, позволяющая определить положение закрепления уровня Ферми на поверхности A3As и A3Sb полупроводников со слоем естественного оксида, а также предсказывающая высоту барьера Шоттки при создании электрического контакта.

6. Исследованы различные виды пассивации поверхности GaAs нанопроводов. Определена стабильность пассивирующих покрытий в атмосферных условиях и при интенсивном оптическом воздействии.

Данная диссертация является экспериментальной. Исследования проводились комбинацией методов сканирующей зондовой микроскопии (атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая Кельвин-зонд микроскопия (СКЗМ), проводящая АСМ (C-AFM), и др. с прецизионным контролем деформации исследуемого объекта), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС или EDX). Комбинация данных методов позволяла исследовать электронные, оптические, структурные и химические свойства поверхности A3B5 объёмных полупроводников и нанопроводов, а

также наноструктур из дихалькогенидов переходных металлов.

Исследование одних и тех же нанообъектов или модифицированных внешним воздействием наноразмерных областей разными методами осуществлялось с помощью получения пространственных карт распределения исследуемых параметров в требуемой области. Локальное внешнее воздействие осуществлялось как с помощью сфокусированного в субмикронную область оптического излучения, так и с помощью сканирующей зондовой литографии (механическая сканирующая зондовая литография, локальное анодное окисление).

Полученные экспериментальные результаты преимущественно интерпретировались с помощью их воспроизведения численным моделированием в коммерческих программных продуктах. Взаимодействие наноструктур со светом и распределение электромагнитного поля в них, а также механические деформации моделировались в программном пакете COMSOL Multiphysics. Контактные и поверхностные электронные явления, а также электронный транспорт в НП моделировались в программном пакете SILVACO Atlas.

Достоверность представленных результатов опирается на эксперименты, выполненные на современном и своевременно откалиброванном оборудовании, а также использовании нескольких независимых методов исследования.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы механической сканирующей зондовой литографии позволяют создавать нанофотонные структуры оптического диапазона (резонаторы, волноводы, фотонные кристаллы) с добротностью достаточной для возникновения резонансных оптических явлений.

2. При фотоокислении поверхности полупроводников A3As и A3Sb происходит увеличение толщины естественного оксида и формируется двухслойная структура с внутренним аморфным слоем материала V-группы (As и Sb) и внешним слоем, преимущественно состоящим из оксидов III группы. Увеличение плотности мощности при фотоокислении приводит к кристаллизации аморфного Sb слоя и частичной кристаллизации As слоя.

3. Работа выхода поверхности полупроводников A3As и A3Sb с поверхностным слоем As или Sb, образующимся при окислении поверхности, описывается моделью эффективной работы выхода и близка к значению работы выхода элемента V-группы, а именно 4.8±0.3 эВ для A3As и 4.6±0.2 эВ для A3Sb. Более точно работа выхода определяется степенью экранирования положения уровня Ферми в объёме полупроводника поверхностным слоем V-группы, и зависит от толщины слоя V-группы и

плотности электронных состояний, а также электронных свойств полупроводника.

4. Измерение вольт-амперных характеристик легированных нанопроводов GaAs и GaP методом проводящей атомно-силовой микроскопии, где зонд является одним из электродов, позволяет определить концентрацию и подвижность основных носителей заряда в нанопроводе с точностью до половины порядка величины.

5. При приложении внешнего электрического смещения к нанопроводу GaAs с энергетическими барьерами в области контактов, на границе областей пространственного заряда барьеров в слое естественного поверхностного оксида нанопровода происходит накопление основных носителей заряда. Накопление основных носителей заряда приводит к уменьшению силы тока через нанопровод из-за полевого эффекта. В высоколегированных нанопроводах ток через нанопровод может увеличиваться вследствие увеличения рекомбинационного тока.

6. Микродисковые оптические резонаторы диаметром ~2 мкм изготовленные из многослойных дихалькогенидов переходных металлов способны усиливать в области низкого собственного оптического поглощения как собственную непрямозонную фотолюминесценцию, так и фотолюминесценцию внедрённого в резонатор гетеослоя за счёт эффекта Парселла.

Апробация работы. Результаты работ, вошедших в диссертацию, докладывались автором на следующих мероприятиях: конкурсы научных работ Отделения физики твёрдого тела (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) - 2016, 2019, 2022, 2023. Конкурсы научных работ ФТИ им. Иоффе – 2022, 2023. Низкоразмерный семинар ФТИ им. А.Ф. Иоффе – 2016, 2024, 2025. Чайный семинар ФТИ им. А.Ф. Иоффе – 2019, 2023. Наноструктуры: Физика и технология – 2013, 2015, 2017, 2018. Российская конференция по физике полупроводников – 2015, 2017, 2019, 2022, 2024. Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» - 2022, 2025. ФизикА.СПБ – 2012. Nanogenerators and Piezotronics – 2016, Рим. EMN: Nanowires – 2016, Амстердам. Nanowires Week – 2017, Лунд. E-MRS Spring meeting – 2020, Страсбург. ICMAT – 2019, 2023, Сингапур. Metanano – 2018, 2019, 2021. Комбинационное рассеяние света – 2023, Новосибирск. PIERS – 2025, Абу-Даби.

Личный вклад

Под руководством автора были защищены следующие диссертации:

1. Pavel Geydt, Atomic Force microscopy of electrical, mechanical, and piezo properties of nanowires, Doctor of Science (Technology), LUT University, Лаппеэнранта, Финляндия, 2018. https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/158829/Pavel%20Geydt%20A4.pdf

2. Шаров Владислав Андреевич, Оптические и электронные явления в нитевидных нанокристаллах AIIIBV при механической деформации, к.ф.-м.н., ФТИ им. Иоффе, 2023, https://www.ioffe.ru/ru/podgotovka-kadrov/zashity-dissertacij/572/

3. Бородин Богдан Романович, Сканирующая зондовая литография дихалькогенидов переходных металлов и исследование электронных и оптических свойств структур на их основе, к.ф.-м.н., ФТИ им. Иоффе, 2023, https://www.ioffe.ru/ru/podgotovka-kadrov/zashity-dissertacij/583/

Автор внёс вклад в работы, на которые опираются вышеперечисленные диссертации. В данной диссертации эти работы также используются для последовательного и гармоничного изложения материала, но не используются в контексте защищаемых положений и научной новизны.

Результаты, представленные в диссертации опубликованы в 53 работах, индексируемых в международных базах данных. СЗМ исследования, моделирование электронных явлений в программном пакете Silvaco, и механических свойств в пакете COMSOL Multiphysics выполнялось лично автором или под его руководством. В большинстве работ постановка задачи также выполнялась автором, за исключением работ [A1, A4, A8, A16, A20, A22, A32, A43, A49].

Диссертация состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка литературы. Она содержит 333 страницы текста, включая 139 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 405 наименований.

Глава 1. **Исследуемые современные полупроводниковые материалы**

В данной главе представлен литературный обзор, посвящённый современным полупроводниковым материалам, исследуемым в работе. В обзоре основной упор сделан на описании исследуемых в работе физических свойств полупроводниковых материалов и выявлении неразрешённых научных проблем на момент начала проведения исследований.

1.1 Поверхность полупроводников A3B5

1.1.1 Закрепление уровня Ферми на поверхностных состояниях

При описании электронных свойств объёмных полупроводниковых материалов используются теоретические подходы подразумевающие, что кристалл бесконечный. Однако, если в бесконечный кристалл внести границу, то есть поверхность, спектр электронных состояний изменится [25]. Электронные состояния, обусловленные поверхностью, принято называть поверхностными электронными состояниями или поверхностными состояниями (сокращённо). При этом могут возникнуть состояния, расположенные в запрещённой зоне полупроводника. Для характеризации поверхностных состояний используют понятие плотность поверхностных состояний (ППС), которая измеряется в см$^{-2}$·эВ$^{-1}$. Также иногда используют размерность см$^{-2}$, когда не хотят комментировать спектральное распределение состояний. Кроме величины плотности ППС, также важно их спектральное распределение относительной валентной зоны и зоны проводимости в полупроводнике. Спектр поверхностных состояний может быть получен с помощью методов ёмкостной (C-V) спектроскопии [26], оптической спектроскопии [27], сканирующей туннельной спектроскопии[28]. Форма спектра зависит от природы поверхностных состояний и может быть как «U» образной, т.е. с максимумами вблизи зоны проводимости и валентной зоны и минимум в середине запрещённой зоны, так и наоборот с максимумами на дискретных уровнях в запрещённой зоне [12]. Стоит отметить, что для упрощения расчётов спектральное распределение иногда принимают за дискретный уровень с положением, совпадающим с максимумом спектрального распределения для акцепорных или донорных поверхностных состояний (жирная линия, Рисунок 1.1) [29].

В зависимости от величины ППС может происходить закрепление (пиннинг) уровня Ферми на поверхностных состояниях [30]. Действительно, при относительно высокой плотности поверхностных состояний, приповерхностную область можно

рассматривать как энергетический переход поверхность-объём, при этом в равновесных условиях уровни Ферми на поверхности (в максимуме распределения ППС) и в объёме должны совпадать. Для выполнения этого условия будет происходить формирование приповерхностного изгиба энергетических зон и формирование приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) (Рисунок 1.1). По аналогии ОПЗ p-n перехода, при решении уравнения Пуассона в области поверхностного изгиба зон должно выполняться условие электронейтральности. Таким образом, если полупроводник обладает высоким уровнем легирования и у него на поверхности низкая ППС, то свободных носителей заряда полупроводника достаточно для заполнения всех поверхностных состояний и уровень Ферми на поверхности не будет совпадать с максимумом в спектральном распределении ППС (Рисунок 1.1 (a)). В такой ситуации не происходит пиннинга уровня Ферми [31]. При высокой плотности поверхностных состояний, даже в сильнолегированных полупроводниках, уровень Ферми будет закрепляться на ППС (Рисунок 1.1 (b)).

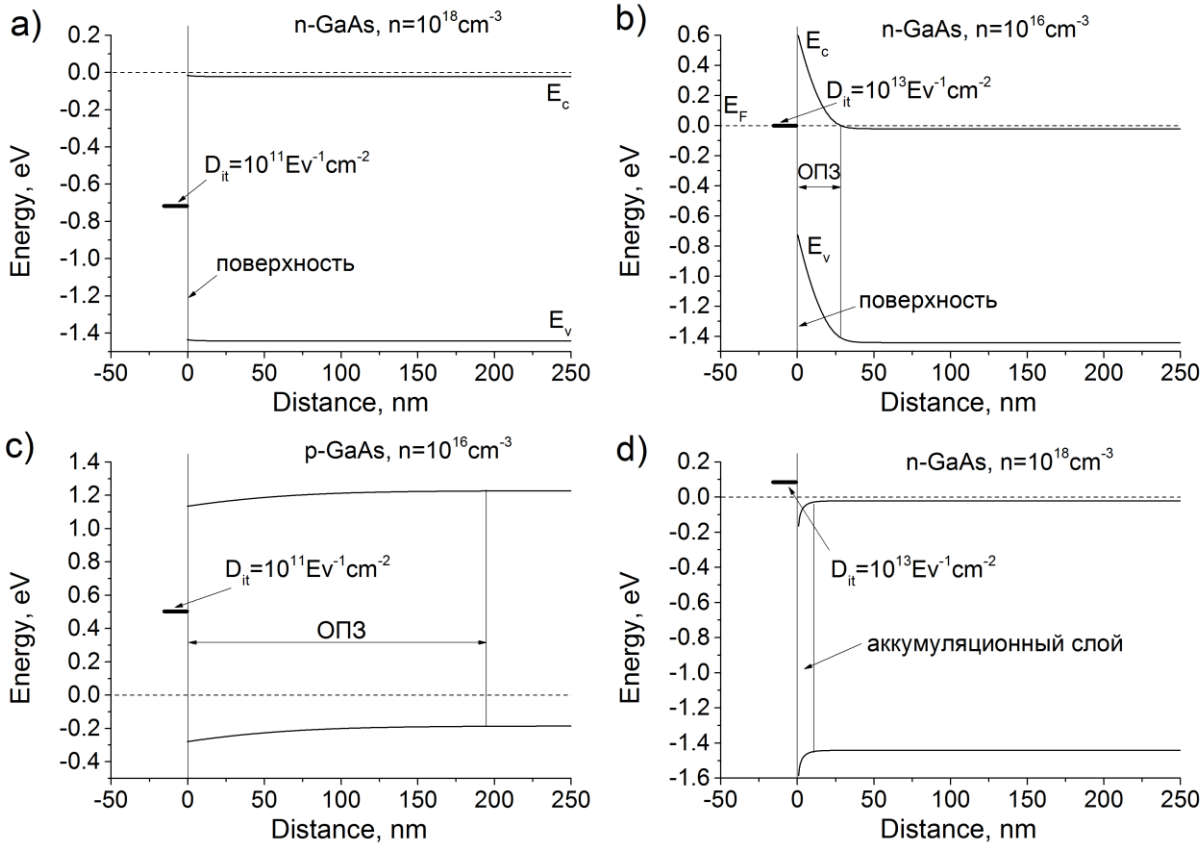

Рисунок 1.1. Приповерхностный изгиб зон в GaAs а зависимости от уровня и типа легирования полупроводника, а также плотности поверхностных состояний (D_{it}) и их уровня энергии E_s (жирная горизонтальная линия, примыкающая к поверхности). (a) n-GaAs $n=10^{18}$ $см^{-3}$, $D_{it}=10^{11}$ $эВ^{-1}см^{-2}$ Es – середина запрещённой зоны. (b) n-GaAs $n=10^{18}$ $см^{-3}$, $D_{it}=10^{13}$ $эВ^{-1}см^{-2}$ E_s – середина запрещённой зоны. (c) p-GaAs $p=10^{16}см^{-3}$, $D_{it}=10^{11}$ $эВ^{-1}см^{-2}$ E_s – середина запрещённой зоны. (d) n-GaAs $n=10^{18}см^{-3}$, $D_{it}=10^{13}$ $эВ^{-1}см^{-2}$ E_s – 0.3 эВ выше дна зоны проводимости.

Несмотря на устоявшееся использование понятия «пиннинг уровня Ферми», строгих количественных критериев, определяющих это понятие, не существует. Во многом это вызвано различным негативным проявлением пиннинга на работу электронных и оптоэлектронных приборов.

Во-первых, пиннинг уровня Ферми возникает не только на поверхности полупроводников, но и на интерфейсах с металлами [30], диэлектриками и другими полупроводниками. С одной стороны, интерфейсы также могут создавать дополнительные электронные состояния вследствие создания границ в бесконечном кристалле. С другой стороны, физические и химические процессы на поверхности и на интерфейсах во многом схожи [11,32,33]. На интерфейсах с металлами пиннинг приводит к тому, что не выполняется правило Шоттки-Мотта[34,35], подразумевающее, что высота барьера Шоттки (φ_b) является разностью работы выхода металла (φ_m) и электронного сродства полупроводника (χ), или $d\varphi_b/d\varphi_m=1$. В следствие пиннинга высота барьера Шоттки слабо зависит от работы выхода металла $d\varphi_b/d\varphi_m<0.3$[36].

Во-вторых, в полевых метал-диэлектрик-полупроводник (МДП) транзисторах, высокая плотность состояний и пиннинг уровня Ферми на интерфейсе диэлектрик-полупроводник или оксид-полупроводник приводит к усложнению управлением током сток-исток подачей напряжения на затвор [37]. На практике, низкая плотность состояний на интерфейсе Si/SiO_2 составляющая 10^{10} $см^{-2}эВ^{-1}$, обеспечила прогресс в создании комплиментарных МДП транзисторов, являющихся основными элементами современной вычислительной электроники. Однако, высокая плотность поверхностных состояний на интерфейсах полупроводников А3В5 с их естественными оксидами, достигающая 10^{12}-10^{14} $см^{-2}эВ^{-1}$, не позволила создать эффективные полевые МДП транзисторы с размерами сопоставимыми с современными кремниевыми нанотранзисторами.

В-третьих, поверхностные состояния являются центрами безызлучательной рекомбинации, что приводит к тушению фотолюминесценции и электролюминесценции, а также уменьшению эффективности солнечных элементов и фотодиодов [38,39]. Важно подчеркнуть, что при увеличении соотношения поверхность/объём при переходе к наноразмерным приборам, данные явления оказывают критическое воздействие на функционирование полупроводниковых приборов.

В-четвёртых, закрепление уровня Ферми может происходить не только в запрещённой зоне. Так, например, в InAs со слоем естественного оксида уровень Ферми закрепляется в зоне проводимости (Рисунок 1.1 (d) [40], что приводит к образованию аккумуляционного слоя и поверхностного электронного канала проводимости как в

полупроводнике n-типа, так и p-типа. Данный эффект облегчает создание омических контактов. Вместе с тем, он приводит к большим поверхностным токам утечки, а также к сложностям получения p-типа проводимости в наноструктурах [41].

1.1.2 **Различные модели поверхностных состояний**

В предыдущем подразделе в качестве источника поверхностных состояний указывалось внесение границы в бесконечный кристалл. Однако в реальных поверхностях, например возникающих при раскалывании кристалла, происходит перестроение поверхностных атомов (реконструкция). При реконструкции поверхности происходит как латеральное смещение нескольких слоёв поверхностных атомов, так и смещение в направлении перпендикулярном поверхности. В результате такого перестроения могут возникать достаточно большие элементарные ячейки, включающие большое количество атомов, например реконструкция 7x7 на (111) поверхности Si [42]. Вследствие реконструкции, энергетический спектр поверхностных состояний естественным образом меняется [43]. Примером достаточно простой реконструкции является поверхность (110) GaAs на которой сохраняется (1x1) элементарная ячейка, однако происходит горизонтальное смещение атомов. Интересно отметить, что за счёт такого смещения поверхностные состояния выталкиваются из запрещённой зоны и на такой поверхности не происходит закрепления уровня Ферми [44].

Важно учитывать, что несмотря на реконструкцию, на поверхности остаётся высокая концентрация оборванных химических связей. Поэтому свойства таких поверхностей возможно исследовать только в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). Стоит отметить, что изначально реконструкция поверхности подтверждалась методами электронной дифракции. Огромный прорыв был связан с развитием сканирующей туннельной микроскопии, которая позволила проводить прямое наблюдение расположения атомов на поверхности [42]. На данный момент существует множество методов исследования электронных и оптических свойств поверхности. В качестве систематизирующего можно привести обзор [45], где также указано какие конкретно свойства каким методом можно исследовать.

Следующим усложнением поверхности являются точечные и линейные протяжённые (ступеньки) дефекты, высокая концентрация которых также может приводить к пиннингу уровня Ферми на поверхности [31]. Кроме того, точечные дефекты могут возникать при нанесении суб-монослойных атомарных покрытий на поверхность. Так, например, при нанесении на (110) GaAs поверхность атомов различных металлов (In, Al, Au и др.), а также кислорода, происходит закрепление уровня Ферми примерно в

середине запрещённой зоны. При этом разница в положении закрепления между p- и n-GaAs составляет ~200 мэВ и слабо зависит от наносимого материала [10]. Данное обстоятельство позволило выдвинуть универсальный механизм пиннинга, связанный с генерацией собственных дефектов на поверхности при нанесении покрытий.

Перечисленные выше примеры являются исследованиями, выполненными в условиях СВВ. Однако практическое применение полупроводниковых структур подразумевает их использование в атмосферных условиях, при которых происходит окисление поверхности и образование слоя естественного (собственного) оксида. В отличии от кремния, например, используемые в реальных приборах полупроводники A3B5 являются двойными, тройными или даже четверными твёрдыми растворами. Естественно предположить, что в зависимости от состава скорость окисления элементов, составляющих твёрдый раствор может быть различна [46]. В данной диссертации исследуются три класса соединений: A3As, A3Sb и A3P (арсениды, антимониды, фосфиды), где элементами третьей группы (A3) являются In, Ga, Al. В работах [46–49] показано, что при анодном окислении InAs, GaAs, GaSb наблюдаются одинаковые явления заключающиеся в более быстром окислении элементов III-группы, с образованием слоя элемента V-группы (As, Sb), детектируемого методом комбинационного рассеяния света (КРС).

В фосфидах происходят более сложные процессы, обусловленные также окислением фосфора и образованием фосфатов. Важно отметить, что нанесение металлов на поверхность арсенидов и антимонидов вызывает схожие с окислением процессы, поскольку металлы вступают в реакцию с элементами III-группы [50]. Это приводит к нарушению правила Шоттки-Мотта в барьерах Шоттки в GaAs. Независимость высоты барьера Шоттки от работы выхода металла позволило выдвинуть модель эффективной работы выхода (ЭРВ) [11], заключающуюся в том что на интерфейсе с металлом или с поверхностным оксидом образуется слой As, который и определяет высоту барьера Шоттки и работу выхода с поверхности. Дополнительным экспериментом подтверждающим природу поверхностных состояний обусловленную слоем As, является фотоотмыв «photowashing» [51,52]. В данном эксперименте производилось растворение слоя мышьяка в воде, сопровождающееся резким усилением интенсивности фотолюминесценции (ФЛ).

Важно также отметить, что сам по себе кислород не обязательно приводит к высокой плотности поверхностных состояний и закреплению уровня Ферми. Так например, при нанесении Ga_2O_3 слоя на GaAs возможно снизить плотность поверхностных состояний до 10^{10} $см^{-2}эВ^{-1}$ [53].

С другой стороны, при окислении поверхности происходит её разупорядочение, что также может создавать поверхностные состояния. Подобное разупорядочение может возникать и на интерфейсах с различными металлами, диэлектриками и полупроводниками. Такие поверхностные состояния (или интерфейсные состояния) было предложено описывать моделью «disorder induced gap states (DIGS)» [54]. Для обоснования применимости DIGS модели были приведены изображения интерфейсов с оксидом, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Интерфейсы с высокой плотностью состояний были разупорядочены, по сравнению с атомно гладкими интерфейсами Si/SiO_2 с низкой ППС. DIGS модель также как модель ЭРВ предсказывает одинаковую работу выхода не только внутри классов арсенидов и антимонидов, но и вообще для большинства полупроводников A3B5, а также Si.

Таким образом можно выделить четыре класса моделей, описывающих поверхностные состояния [55]:

- модели основанные на внесении границы в бесконечный кристалл и создании сплошного однородного интерфейса. Среди таких моделей стоит отметить модель «metal induced gap states MIGS» на границе полупроводник-металл, или «virtual induced gap states VIGS» на границе с диэлектриком [33,56]. Такие модели дают сплошной «U» образный спектр поверхностных состояний.

- модели, основанные на точечных дефектах. Несмотря на то, что аккуратный расчёт дефектных комплексов предложенных в работе [10], выявил расхождение с экспериментом, рост вычислительных мощностей и развитие теоретических подходов, позволяющих учитывать сложносоставные дефектные комплексы позволил описывать положение закрепления уровня Ферми на различных поверхностях [57–59]. Такие модели дают дискретные уровни в спектре поверхностных состояний.

- модели, основанные на химическом изменении поверхности или интерфейса. Среди них стоит выделить модель ЭРВ, а также модель дипольного слоя вызванного поляризацией химических связей между поверхностью и адсорбатами [60].

- модель DIGS.

Существуют и другие модели, часто являющиеся комбинацией названных выше подходов. Достаточно подробная классификация моделей представлена в работе [12], при этом авторы обзора указывают на достаточно неплохую универсальность DIGS модели и критикуют остальные подходы. В качестве критики модели MIGS в этой же работе указывают на выполнение правила Шоттки-Мотта в диодах Шоттки на базе SiC, хотя MIGS модель предсказывает закрепление уровня Ферми в запрещённой зоне.

Модели точечных дефектов критикуются за несоответствие предсказанных энергетических спектров поверхностных состояний с экспериментально наблюдаемыми непрерывными «U»-образной формы. Хотя, как уже отмечалось выше, учёт многообразия сложносоставных дефектных комплексов одновременно может давать сплошной спектр из пересекающихся уровней отдельных комплексов. Также критикуется модель ЭРВ [55], авторы которой не комментируют и не предсказывают форму спектра поверхностных состояний. Действительно, модель ЭРВ не описывает наблюдаемые в эксперименте зависимости положения закрепления уровня Ферми от типа и уровня легирования в полупроводнике [10] и, вероятно подразумевает одинаковое положение соответствующее эффективной работе выхода.

Активное развитие различных моделей, описывающих поверхностные и интерфейсные состояния в полупроводниках, началось с конца 70-х годов. Пик интереса был достигнут к концу 80-х годов, когда были сформированы основные подходы (представленные выше 4 подхода). Развитию способствовало расширение возможностей прецизионного роста полупроводниковых структур, и главное, методов диагностики поверхности. Несмотря на заявляемую авторами и сторонниками различных подходов универсальность предлагаемых моделей, многообразие экспериментальных данных, полученных впоследствии не позволило найти универсальный подход.

Вместе с тем, за последнее время возможности методов диагностики поверхности продолжили совершенствоваться. Произошёл скачок в возможностях синтеза различных полупроводниковых наноструктур, в частности нитевидных нанокристаллов (ННК) или нанопроводов, в которых высокое соотношение поверхность/объём критически обострило влияние поверхностных электронных свойств на свойства всей наноструктуры. При этом происходит активное использование полупроводниковых A3B5 наноструктур в изготовлении электронных и оптоэлектронных приборов, что делает актуальным исследование электронных явлений на поверхности таких полупроводников со слоем естественного оксида.

Таким образом, можно сформулировать следующие задачи исследования:

1. Определить положение закрепления уровня Ферми на поверхности полупроводников A3B5 (арсениды, антимониды, фосфиды) различной ориентации со слоем естественного оксида.

2. Выявить наличие или отсутствие универсального характера физических и физико-химических процессов на поверхности полупроводников A3B5 со слоем

естественного оксида позволяющих использовать универсальный подход при описании закрепления уровня Ферми.

Решению данных научных задач посвящена Глава 4 диссертации.

1.2 Полупроводниковые нанопровода A3B5

1.2.1 Синтез, морфология, кристаллическая структура

В предыдущем разделе упоминался стремительный прогресс в возможностях роста различных полупроводниковых наноструктур начиная с 90-х годов XX века. Одним из классов таких наноструктур являются полупроводниковые нанопровода (НП) от английского nanowires (NW) [3]. В русскоязычной литературе более распространённым является термин нитевидный нанокристалл (ННК) [2]. Также встречаются термины нановискер [61], nanopillar [62] и др. В данной диссертации будет использоваться как термин НП, так и ННК.

Рисунок 1.2 показывает изображение массива GaAs НП, выращенных на GaAs подложке методом метал-органической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) с использованием Au каталитических наночастиц. Изображение получено методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ).

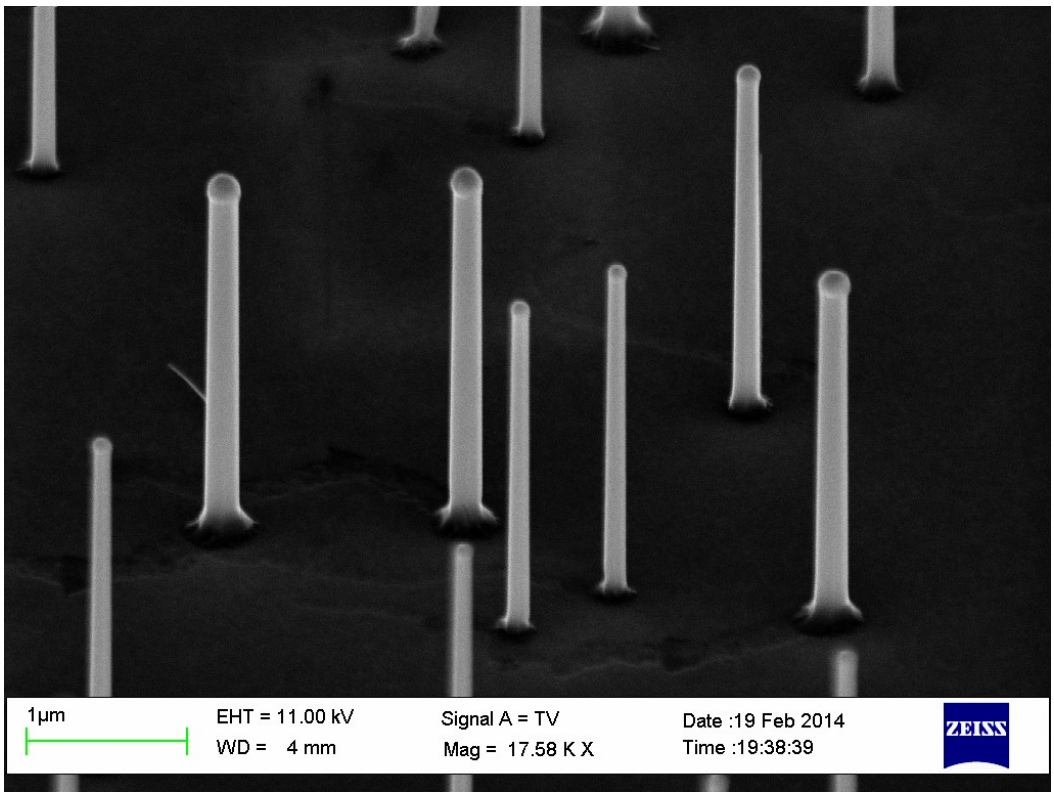

Рисунок 1.2 СЭМ изображение массива GaAs НП выращенных под Au катализатором на GaAs подложке.

На СЭМ изображении массива НП видны вертикальные наноструктуры, растущие на подложке. В литературе нет устоявшегося строгого определения понятия нанопровод и как правило, под ним подразумевают объекты с высоким аспектным соотношением размеров в одном измерении по отношению к двум другим измерениям. Часто используется понятие одномерности, однако многие НП не являются одномерными объектами если рассматривать их электронные свойства. На практике нанопровода представляют собой вытянутые структуры с диаметром в диапазоне (10-1000 нм) и длиной, многократно превышающей диаметр.

На СЭМ изображении также заметно шарообразное образование на вершине НП. В данном случае это Au каталитическая частица, которая способствует одномерному росту НП. В большинстве случаев, при эпитаксиальном росте НП, капля находится в расплавленном состоянии и скорость роста на интерфейсе капля-кристалл значительно превышает скорость роста вне интерфейса, что и приводит к образованию одномерных структур. Такой механизм роста обозначают пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [63,64] или VLS и он реализуется в большинстве случаев роста НП, однако возможны и другие механизмы.

Рисунок 1.3 схематически показывает основные кинетические процессы происходящие при росте НП по механизму ПЖК, представленные в работе [65].

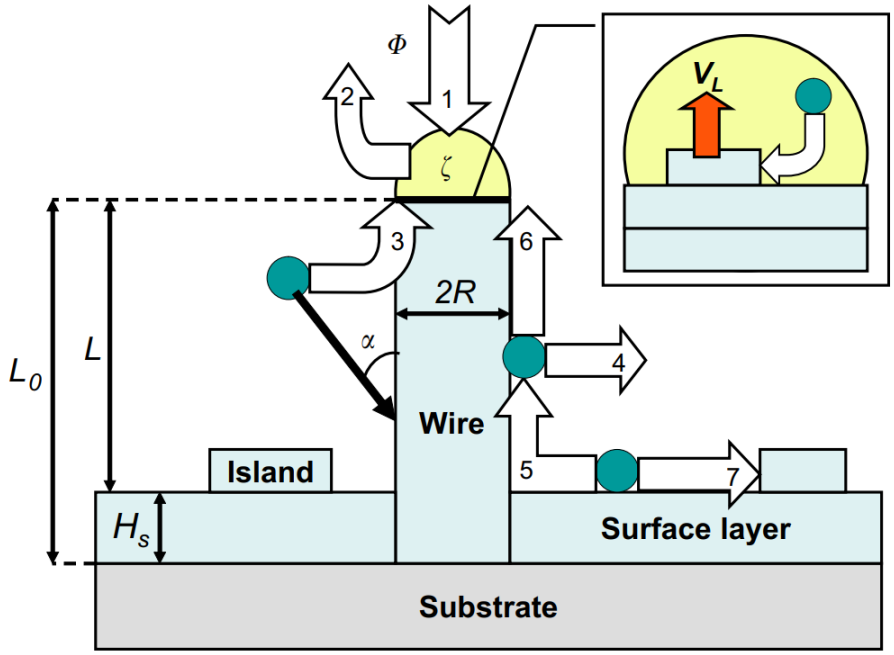

Рисунок 1.3 Модель роста провода: (1) прямое столкновение, (2) десорбция из капли, (3) диффузионный поток от боковых стенок к капле, (4) десорбция от боковых стенок, (5) диффузия от подложки к боковым стенкам, (6) диффузия от подложки вдоль боковых стенок к капле, (7) зародышеобразование на поверхности. Вставка показывает рост, вызванный зародышеобразованием, на грани кристалла под каплей, что приводит к вертикальной скорости роста $V_L = dL_0/dt$. Адаптировано из работы [65].

Из рисунка следует, что помимо роста под каталитической каплей (аксиальный рост), может происходить увеличение диаметра НП (радиальный рост) и образование слоя на поверхности ростовой подложки. Важно отметить, что наличие наноразмерной капли даёт дополнительные возможности в выборе технологических параметров для управления морфологией, кристаллической структурой и распределением легирующих примесей в НП. Данная диссертация не посвящена особенностям роста НП и в качестве исчерпывающих систематизирующих обзоров можно выделить работы лидеров данного направления в России, Г.Э Цырлина и В.Г. Дубровского [2,66,67]. Однако следует подчеркнуть ряд уникальных свойств НП и возможностей доступных при их росте:

- вследствие одномерной структуры и большого соотношения поверхность объём возможен бездислокационный рост НП, на сильно рассогласованных подложках. При этом период кристаллической решётки подложки может на несколько процентов отличаться от решётки НП, что недостижимо при росте сплошных планарных эпитаксиальных слоёв.

- рост НП с кристаллической структурой, отличающейся от кристаллической структуры планарных слоёв. Влияние поверхности может делать термодинамически выгодным формирование вюрцитной (WZ) кристаллической структуры в НП на основе A3B5 арсенидов, антимонидов и фосфидов, а то время как объемные кристаллы данных соединений, как правило, имеют структуру цинковой обманки (ZB или сфалерит). GaP НП с вюрцитной структурой являются прямозонным полупроводником [68], в отличие от GaP со структурой цинковой обманки. Интересно, что для соединений IV группы также возможен рост НП с гексагональной кристаллической структурой, и вследствие прямой запрещённой зоны [69], такие НП имеют большие перспективы для применения в оптоэлектронике. Важно отметить, что управляя параметрами роста можно контролируемо переключать кристаллическую структуру в аксиальном направлении [70].

- возможность создания комбинации аксиальных и радиальных гетеро- и гомопереходов, а также сверхрешёток в одном НП [71].

Одной из интересных особенностей НП, является преимущественный рост в направлении (111) для НП с ZB структурой, и (0001) для НП с WZ структурой. Возможны и другие направления, например, горизонтальный рост НП вдоль поверхности подложки [72]. Рост в направлении (111) или (0001) позволяет управлять углом наклона НП к поверхности подложки с помощью выбора ориентации подложки, например на (111) подложке НП растут вертикально. Также важно отметить, что НП, как правило, имеют огранку поверхности и не являются круглыми в сечении. A3B5 НП с кубической решёткой имеют шестиугольное сечение, при этом боковая поверхность ограняется плоскостями

(110). Данное обстоятельство является примечательным, поскольку сколы A3B5 объёмных структур также являются поверхностью (110), для которых получен большой объём научных данных. WZ НП помимо гексагонального сечения, могут иметь более сложную огранку с боковой поверхностью (1010) или(1120) [73].

Несмотря на отмеченные выше преимущества и возможности по управлению структурой и составом в НП по сравнению с планарным эпитаксиальным ростом, существует ряд технологических сложностей. В первую очередь эти сложности обусловлены влиянием каталитической капли и геометрией НП. Действительно, при росте НП существует несколько путей встраивания атомов в НП (см. Рисунок 1.3), поскольку эти пути различны, то и скорость роста (встраивания) под каплей и на боковой поверхности будет различна. При этом, при росте тройных твёрдых растворов могут происходить аксиальные [74] и радиальные [75] флуктуации состава. Также при росте НП, не удаётся полностью подавить радиальный рост, поэтому при создании аксиального гетероперехода, на боковой поверхности нижней части НП будет формироваться гетеослой.

Отдельно стоит отметить проблему контролируемого легирования НП, которая является одним из сдерживающих факторов применения НП в приборных структурах [76]. Классическим примером является вопрос о типе легирования, который даёт Si в A3B5 НП, поскольку данная примесь может давать как p-, так и n-тип [77]. Другим сдерживающим фактором использования массивов НП в приборных структурах является получение массивов, в которых структура, форма и электронные свойства каждого НП одинаковы (см. Рисунок 1.2). Несмотря, на достижения, обусловленные применением метода селективной эпитаксии (selective area epitaxy), однородные массивы в миллионы НП до сих пор не продемонстрированы.

Таким образом, развитие методов синтеза полупроводниковых НП позволило создать гетероструктуры с составами недостижимыми при планарном эпитаксиальном росте. Синтез A3B5 НП с вюрцитной кристаллической структурой инициировал исследование оптических электронных и других свойств классических и хорошо изученных полупроводников (GaP, InAs, InP, GaP), но уже с «неклассической» WZ решёткой. Среди актуальных научных проблем также можно выделить разработку методов диагностики для определения электрических свойств и уровня легирования в одиночных НП и определения однородности свойств между НП, составляющими массив.

1.2.1 **Поверхностные состояния в НП. ОПЗ**

Полупроводниковые НП являются структурами с высоким соотношением поверхность/объём. При анализе различных свойств наноструктур применяют различные критерии, характеризующие те или иные особенности обусловленные наномасштабами. Например, если диаметр НП близок к длине волны де Бройля электрона, то в НП будет происходить квантование уровней в направлении перпендикулярном направлению роста. Такие НП называются квантовые проволоки или quantum wires. В данной диссертации диаметр НП существенно превышал длину волны де Бройля и поскольку исследования выполнялись при комнатной температуре, квантование не исследовалось.

В контексте электронных свойств НП, основным параметром является ширина ОПЗ, близкая к понятию Дебаевской длины экранирования. Ширина ОПЗ для плоской поверхности объёмного полупроводника может быть оценена как $(2\varepsilon\varepsilon_0 U/eN)^{1/2}$, где $\varepsilon\varepsilon_0$ – относительная и абсолютная диэлектрические проницаемости, U – величина приповерхностного изгиба зон (потенциал), eN – заряд электрона и концентрация носителей заряда. Естественно предположить, что при относительно малой величине диаметра НП и низком уровне легирования ОПЗ будет занимать весь объём НП. Рисунок 1.4 является иллюстрацией, представленной в работе [78], показывающий радиальные зависимости зонной структурой (E_c, E_v) в зависимости от диаметра НП. При уменьшении диаметра НП (d) до (d_{crit}) ОПЗ (depletion region) занимает весь объём НП (центральное изображение). При этом проводимость НП будет резко падать. Интересно отметить, что дальнейшее уменьшение диаметра будет уменьшать напряжённость электрического поля внутри НП (левое изображение).

Выражение для плоской поверхности в объёмном полупроводнике плохо описывает ширину ОПЗ НП, вследствие его цилиндрической формы. Для более точного описания был предпринят ряд попыток получить аналитическое выражение для расчёта ОПЗ в НП. В работе [79] было получено выражение для ширины ОПЗ в Si НП со слоем естественного оксида. Модель учитывает величину плотности поверхностных состояний. Особенность данной модели заключается в учёте возможного фиксированного заряда, захваченного на глубокие ловушки в оксиде. Однако данная модель не соответствует граничным условиям, при которых НП частично обеднён носителями заряда.

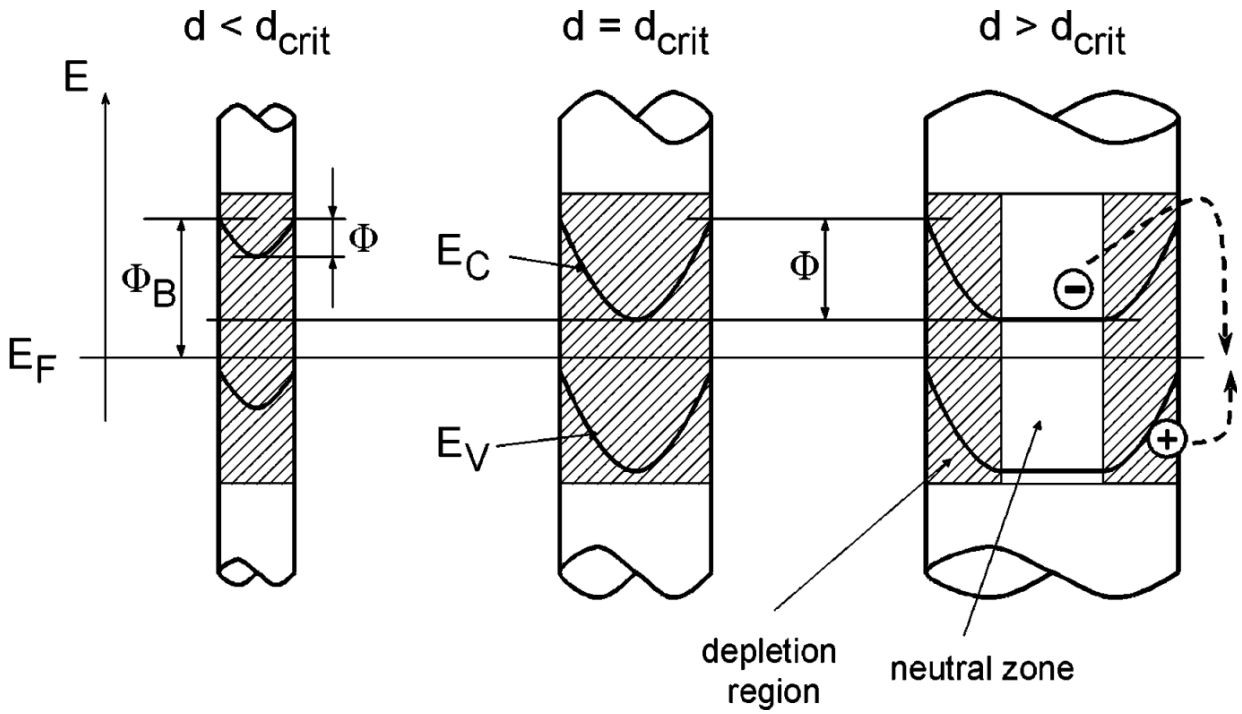

Рисунок 1.4 Зонные диаграммы и ОПЗ (заштрихованная область) в НП n-типа в зависимости от его диаметра.

В работе [80] представлено решение уравнение Пуассона для НП с неполным обеднением (ОПЗ занимает не весь объём НП). При этом в модели учитывается “жёсткое” закрепление уровня Ферми, то есть не учитывается конечная величина плотности поверхностных состояний. В качестве развития представленных моделей, был разработан более совершенный подход [9], позволяющий определить ширину ОПЗ и рассчитать радиальное распределение зонной структуры в НП как в частично обеднённом, так и полностью обеднённом НП. Подход учитывает конечную величину плотности поверхностных состояний и для определения положения закрепления уровня Ферми использует понятие поверхностного уровня зарядовой нейтральности (charge neutrality level) или электронейтральности, предложенного Зи [81]. В качестве решения представлено не конечное выражение, а трансцендентное уравнение, из которого предлагается определять ширину ОПЗ.

Особенностью зависимости ширины ОПЗ от уровня легирования и ППС в НП, по сравнению с подобной зависимостью для плоской поверхности объёмного полупроводника, является значительно более резкий рост ширины ОПЗ с уменьшением легирования. Это приводит к ещё более существенному уменьшению проводимости вдоль НП и влиянию ППС на электронные свойства НП.

Перечисленные модели не позволяют учитывать особенности спектра поверхностных состояний, а также особенности, обусловленные гексагональным сечением НП. Для расчёта электронных и оптических явлений в полупроводниковых наноструктурах эффективным решением является использование программных пакетов физического и технологического моделирования. Среди таких пакетов можно перечислить COMSOL Multiphysics, SILVACO TCAD, Sentaurus TCAD и др.

В данной диссертации использовался пакет SILVACO TCAD с модулем Atlas, отвечающим за моделирование физических явлений в приборных структурах. Данный модуль позволяет воспроизводить трёхмерную или двумерную модель полупроводникового прибора с учётом свойств конкретных материалов, а также контактных, поверхностных и объёмных электронных явлений. Важно отметить, что модуль позволяет моделировать не только электронные явления, но также оптические, оптоэлектронные, механические и др. Фактически в него включены возможности, охватывающие большинство физических явлений, актуальных для полупроводников. Кроме того, в случае отсутствия специализированной модели, в программный пакет можно самостоятельно добавлять дополнительные. В диссертации осуществлялось моделирование зонной структуры гетеропереходов в A3B5 полупроводниках, расчёт приповерхностного изгиба зон (например см. Рисунок 1.1), а также расчёт вольт-амперных характеристик (ВАХ) в темноте и с освещением заданного спектра.

При моделировании, в требуемой структуре задаётся двумерная или трёхмерная сетка, для которой решается система дифференциальных уравнений. Как правило, это уравнение Пуассона, уравнение непрерывности, уравнения дрейфа и диффузии носителей заряда с учётом различной статистики (Больцмана или Ферми-Дирака), а также учитывается генерация и рекомбинация носителей заряда. Для моделирования поверхностных состояний программный пакет позволяет задавать на поверхности донорные или акцепторные уровни с заданной поверхностной концентрацией ($см^{-2}$) и энергетическим распределением. Также возможно задавать их временные параметры (время жизни, сечение захвата). Кроме того, возможно задавать фиксированный заряд на поверхности. Стоит отметить, что для моделирования НП удобно использовать двумерное моделирование в цилиндрических координатах. В пакете Silvaco данная возможность появилась в начале 2010-х годов, что позволило делать расчёты на рабочем персональном компьютере.

Таким образом, для расчёта величины ОПЗ в A3B5 НП необходимо знать плотность поверхностных состояний, а также спектральное распределение ППС.

1.2.2 **Пассивация поверхности A3B5 нанопроводов.**

Из предыдущего раздела следует, что высокая ППС приводит к полному обеднению НП носителями заряда, и его проводимость падает на несколько порядков [78]. Кроме того, поверхностные состояния выступают в качестве центров безызлучательной рекомбинации, что снижает эффективность солнечных элементов [82] и фотодиодов, а также тушит фотолюминесценцию в НП [8]. Для уменьшения ППС используется технологическая процедура пассивации поверхности. В широком смысле под пассивацией подразумевают снижение химической активности поверхности, но в контексте полупроводников данный термин описывает именно устойчивое во времени снижение плотности поверхностных состояний вследствие технологического воздействия. Иногда, образование естественного оксида приводит к пассивации поверхности, как, например, в случае Si/SiO_2. К сожалению, в полупроводниках A3B5 этого не происходит и необходима разработка специальной процедуры.

Можно выделить два подхода пассивации поверхности НП: *in situ* эпитаксиальный рост поверхностных слоёв и *ex situ* химическая пассивация. В качестве примера реализации первого подхода следует обратиться, к известному факту, что AlGaAs имеет низкую плотность состояний на интерфейсе с GaAs[13]. Важно отметить, что AlGaAs сам по себе обладает высокой плотностью поверхностных состояний и окисляется быстрее чем GaAs. Для этого поверхность AlGaAs в случае НП, дополнительно покрывают тонким слоем GaAs. Поскольку AlGaAs имеет большую ширину запрещённой зоны и образует гетеропереход I-типа с GaAs, то носители заряда из GaAs НП не могут преодолеть гетеробарьер для захвата на поверхностные состояния [8]. Таким образом, ключевым условием эпитаксиальной пассивации является создание более широкозонного эпитаксиального слоя, образующего гетеропереход первого типа с низкой плотностью интерфейсных состояний. Для GaAs НП помимо арсенидных эпитаксиальных слоёв могут использоваться фосфиды [83–85] и др. соединения.

Представленный выше подход пассивации поверхности с помощью эпитаксиального роста широкозонной оболочки, эффективно снижает плотность поверхностных состояний и увеличивает проводимость вдоль НП. Однако такой подход менее эффективен в случае необходимости создания контакта к боковой поверхности, как например в полевых транзисторах. В таком случае пассивирующий слой будет дополнительно искажать управляющие сигналы, подаваемые на затвор.

В качестве альтернативы *in situ* эпитаксиальному росту была предложена химическая пассивация поверхности. В данном подходе полупроводник обрабатывается в растворах химических соединений или плазме [86] с целью образования стабильного

защитного покрытия на поверхности. Для успешной пассивации вначале происходит удаление слоя поверхностного оксида, обнажается поверхность полупроводникового кристалла, на оборванные связи которой садятся элементы из раствора или плазмы. Для GaAs в качестве пассивирующего элемента были предложены сера [14,87] и селен [88], однако данные покрытия деградировали в атмосферных условиях. Более стабильной является нитридизация поверхности [15]. Существуют и другие подходы [89] пассивации поверхности, например молекулярное наслаивание (atomic layer deposition ALD) [90] и др. [91,92]. Среди работ, посвящённых химической пассивации GaAs НП, можно отметить работу [93], в которой осуществлялась серная пассивация солнечного элемента на базе массива НП. В работе наблюдалось увеличение эффективности солнечного элемента и полная деградация пассивирующего эффекта за 7 дней.

Применение химической пассивации для A3B5 НП осложняется рядом особенностей. В первую очередь плотный массив НП, растущих на подложке, плохо смачивается пассивирующим раствором. Во-вторых, известно, что эффективность химической пассивации зависит от ориентации поверхности [94], и особенности пассивации поверхности (110) и тем более поверхностей в НП с WZ структурой являются слабо изученными.

Таким образом, нитридная пассивация [15] является эффективным способом уменьшения плотности поверхностных состояний в GaAs. Однако возможности пассивации GaAs НП данным методом и его эффективность, являются не изученными.

1.2.3 **Контактные электронные явления в НП. Электронный транспорт.**

Для использования нанопроводов в полупроводниковых электронных приборах необходимо создание электрических контактов. При этом такие контакты должны быть «омическими» с линейной ВАХ и иметь низкое сопротивление, то есть не должны быть выпрямляющими. В объёмных полупроводниковых структурах омический контакт можно создать с помощью подбора работы выхода металлического контакта, в случае выполнения правила Шоттки-Мотта [34,35]. Однако, как уже отмечалось выше, химические процессы на поверхности арсенидов и антимонидов при образовании естественного оксида и нанесении металлического покрытия во многом схожи. Поэтому в данных соединениях высокая плотность поверхностных состояний приводит к закреплению уровня Ферми на интерфейсе. Поскольку в GaAs данное закрепление происходит в запрещённой зоне, то это приводит к формированию энергетического барьера. В данной диссертации любой барьер металл-полупроводник по традиции будет

обозначаться понятием барьер Шоттки, хотя, строго говоря теория Шоттки для контакта металл-полупроводник для исследуемых объектов не применима из-за интерфейсных состояний и геометрии НП, как будет показано ниже.

Известно два основных подхода создания контактов к НП. Первый подход заключается в переносе НП с ростовой подложки на изолирующую подложку с последующим созданием как минимум двух контактов к горизонтальнолежащему НП (горизонтальная конфигурация). Второй подход подразумевает создание контакта к вершине НП, растущего на подложке, при этом другой контакт создаётся к проводящей ростовой подложке (вертикальная конфигурация). В зависимости от реализованной конфигурации в электрической цепи между контактами будет находиться различное количество элементов. Действительно в горизонтальной конфигурации последовательно подключены барьер металл-полупроводник – нанопровод – барьер металл полупроводник. В вертикальной конфигурации барьер металл-полупроводник – нанопровод – гомо- или гетеробарьер НП/подложка.

Важно отметить, что сопротивлением между подложкой и внешним контактом можно пренебречь, поскольку его площадь, как правило на много порядков больше площади контакта между подложкой и НП. Таким образом, для описания вольт-амперной характеристики (ВАХ), измеренной при приложении напряжения между контактами необходимо выяснить ВАХ каждого элемента в данной цепи. Отметим, что рассмотренные выше конфигурации подразумевают создание двух контактов и на ВАХ будут влиять сопротивления контактов. Для исключения данного недостатка и исследования электрических свойств только НП возможна реализация хорошо известного четырёхзондового метода [95–97]. Однако на практике такой метод сложно реализуем на НП относительно малой длины.

Рассмотрим по отдельности электронные процессы в каждом из элементов, последовательно включённых в сеть. В контакте металл-полупроводник ток может быть обусловлен следующими электронными процессами [98]: эмиссия электронов над барьером в металл; туннелирование через барьер; рекомбинация в ОПЗ; рекомбинация в нейтральной области (инжекция дырок). В планарных контактах большой площади, как правило, доминируют первые два механизма, при этом роль второго механизма(туннелирования) возрастает при увеличении уровня легирования и реализуется режим термо-полевой эмиссии.

Для описания термоэмиссионного вклада (первый механизм) в ток используется известное выражение: $I = I_0(\exp(eU/\eta k_B T)–1)$, где U – приложенное напряжение, e -заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, η – коэффициент идеальности.

Важно отметить, что значение коэффициента идеальности как правило практически равно единице с поправкой в несколько процентов. Существенное отклонение от единицы говорит о неприменимости стандартной модели для барьера Шоттки. Для случая НП с относительно низкой плотностью поверхностных состояний, а именно GaN [99] и ZnO [100], были получены значения коэффициента идеальности, достигающие 8. Такое отличие объясняется геометрией НП в области барьера Шоттки многократно увеличивающей напряженность электрического поля, что приводит к термо-полевой эмиссии при относительно невысоком уровне легирования НП [6]. Другим примером отличия НП от объемных полупроводников является то, что в Ge НП, ток в основном обусловлен рекомбинацией носителей заряда [5].

Для определения проводимости полупроводника необходимо знать концентрацию носителей заряда или уровень легирования, а также подвижность носителей заряда. Тогда проводимость (σ) НП n-типа определяется хорошо известным выражением $\sigma=e\cdot N\cdot\mu$, где μ -подвижность носителей заряда. Рассмотрим способы определения данных параметров, из ВАХ измеренной в горизонтальной или вертикальной конфигурации. В горизонтальной конфигурации два контакта при условии возникновения выпрямляющих барьеров существенно снижают протекающий ток в обоих полярностях. В такой конфигурации барьеры Шоттки включены на встречу друг другу, и ВАХ в основном определяется обратными ветвями каждого барьера в обоих полярностях, т.е. в одной полярности один барьер включён прямо, а другой барьер обратно, при смене полярности - наоборот. Для анализа таких ВАХ в работе [6] был предложен подход, опирающийся на зависимость обратных токов (пробоя) от напряжения при термо-полевой эмиссии.

Данный подход позволяет определять концентрацию носителей заряда. Однако такой подход не всегда применим, он подразумевает, что НП в цепи проявляет себя как резистор с линейной зависимостью тока от напряжения. Такая ситуация реализуется при высоких уровнях легирования НП, однако при средних и низких уровнях легирования концентрация инжектированных носителей заряда может превышать концентрацию в полупроводнике. В этом случае реализуется режим ограничения тока пространственным зарядом или space charge limited current (SCLC) [101]. В НП данный режим имеет отличия от объёмных полупроводников в силу геометрии и сниженного экранирования (для низкой ППС). В работе [4] для GaN НП было показано, что плотность тока в режиме SCLC через НП $J\sim\varepsilon\mu U^2/r^2L$, где μ -подвижность носителей заряда, r – радиус НП, L – длина НП. В работе [5] также было показано, что в GaN и InAs ВАХ имеет симметричный вид (при отрицательных и положительных напряжениях), при этом при малых напряжениях ВАХ

линейная и с увеличением напряжения переходит в квадратичную, что соответствует режиму SCLC. По напряжению перехода линейного режима в квадратичный (U_c) было предложено определять концентрацию носителей заряда $N=\varepsilon U_c/er^2$. Таким образом, предложенный подход, позволяет определять и подвижность и концентрацию носителей заряда. Данные примеры хорошо работают, когда при малых напряжениях ВАХ имеет линейный вид, тогда можно определить и концентрацию, и подвижность носителей заряда. В случае, когда ВАХ при малых напряжениях не линейная такой анализ не возможен.

Стоит отметить, что между авторами работ [6] и [5] была научная полемика как правильнее анализировать ВАХ. Авторы работы [6] показывали, что симметричную выпрямляющую ВАХ с линейным видом при малых напряжениях можно получить и без режима SCLC при относительно невысоких барьерах Шоттки или в случае поверхностной утечки. Действительно, в InAs НП в силу закрепления уровня Ферми в зоне проводимости, на поверхности возникает канал проводимости. Этот канал и отвечает за линейный вид ВАХ при малых напряжениях, переход к квадратичной зависимости при высоких напряжениях может быть обусловлен существенным разогревом вследствие высокой плотности тока ~10^4 А/см^2.

Представленный выше механизм SCLC не учитывал высокую плотность поверхностных состояний. Действительно $J\sim U^{\alpha}$, где $\alpha=2$ для низкой плотности поверхностных состояний и $\alpha>2$ при захвате носителей заряда на объёмные или поверхностные ловушки [101], т.е. при высокой ППС [95,102]. В таком случае анализ величины α может дать лишь качественные характеристики влияния ППС. Для количественных оценок ППС необходимы зависимости α от температуры [95].

В случае, когда к НП создано два барьера Шоттки, определение подвижности носителей заряда является не тривиальной задачей, поскольку ВАХ в каждой полярности описывается комбинацией прямых и обратных токов двух барьеров. Как уже говорилось, в случае термо-полевой эмиссии существует алгоритм определения концентрации носителей заряда. Для определения подвижности, к НП должно быть приложено высокое напряжение, когда открываются оба барьера (точнее, включённый прямо открывается, а включённый обратно пробивается), тогда ВАХ должна приобрести линейный вид, и из наклона ВАХ возможно определить сопротивление. Зная концентрацию носителей заряда, ширину ОПЗ, можно определить диаметр канала проводимости в НП, и определить подвижность. На практике в экспериментальных ВАХ с двумя барьерами Шоттки сложно получить линейный участок при высоких напряжениях.

Классическим методом определения подвижности является определение по эффекту Холла, однако данную схему сложно реализовать в геометрии НП. Альтернативным является полевой способ, в котором получают зависимости тока сток-исток от напряжения на затворе [103]. В таком подходе тоже возникает ряд сложностей ввиду сложности геометрии и оценки ёмкости между НП и затвором, а также перезарядкой поверхностного оксида, что приводит к гистерезису зависимостей [5]. Тем не менее, в GaAs НП данный подход, как правило даёт значения подвижности на несколько порядков меньшие чем в объёмном GaAs для средних уровней легирования [104] и сопоставимые для высокого уровня легирования [105]. В последнее время большую популярность приобрели бесконтактные методы измерения подвижности с помощью терагерцовой оптической спектроскопии [106]. В данных методах значения подвижности в НП близки, к значениям в объёмном материале даже в НП со средним уровнем легирования, что противоречит измерениям другими методами. Вероятно различие вызвано особенностями терагерцовой методики, в которой происходит генерация неравновесных носителей заряда. Для практических применений НП в качестве транзисторов, значения подвижности, полученные методами оптической спектроскопии не всегда применимы.

Обратимся теперь к конфигурации, в которой к НП создан один контакт Шоттки, а второй контакт омический. В такой конфигурации при прямой полярности происходит открытие барьера Шоттки и его сопротивление становится мало по сравнению с сопротивлением НП, в таком случае по линейному участку ВАХ возможно определить сопротивление НП. По обратной ветви ВАХ в случае термо-полевой эмиссии определить концентрацию носителей заряда и с учётом сопротивления НП, определить подвижность. Такой подход хорошо работает в случае низкой плотности поверхностных состояний и высокого уровня легирования НП. При средних уровнях легирования может реализовываться SCLC режим и определение подвижности и концентрации носителей заряда из ВАХ аналитическим подходом затруднено.

Из представленных выше примеров следует, что анализ ВАХ НП является крайне нетривиальной задачей вследствие конкурирующих представлений, описывающих электронные контактные явления. В качестве дополнительной иллюстрации сложности использования аналитических выражений для адекватного описания электронных явлений в наноконтактах, следует привести исследования ZnO НП с Au каталитической каплей представленные в работе [7]. Рисунок 1.5 показывает схему измерения ВАХ на ZnO НП одинакового диаметра, но с разным размером Au каталитической капли (правая вставка). ВАХ, представленные на вставке в центре, демонстрируют контринтуитивный

результат, а именно, капля малого размера даёт линейную ВАХ, а самая большая капля - выпрямляющую ВАХ. Объяснить данный эксперимент с помощью модели Шоттки-Мотта является затруднительным, однако моделирование с учётом реальной геометрии контакта Au/ZnO и геометрии НП даёт адекватное описание эксперимента. В данном случае, в области контакта Au/ZnO изгиб зон отличается от приповерхностного изгиба зон на торце НП. Это приводит к тому, что в переходной области, а именно по краю Au капли барьер Шоттки имеет малую высоту, что приводит к увеличению плотности тока (см. правую вставку) и линейной ВАХ.

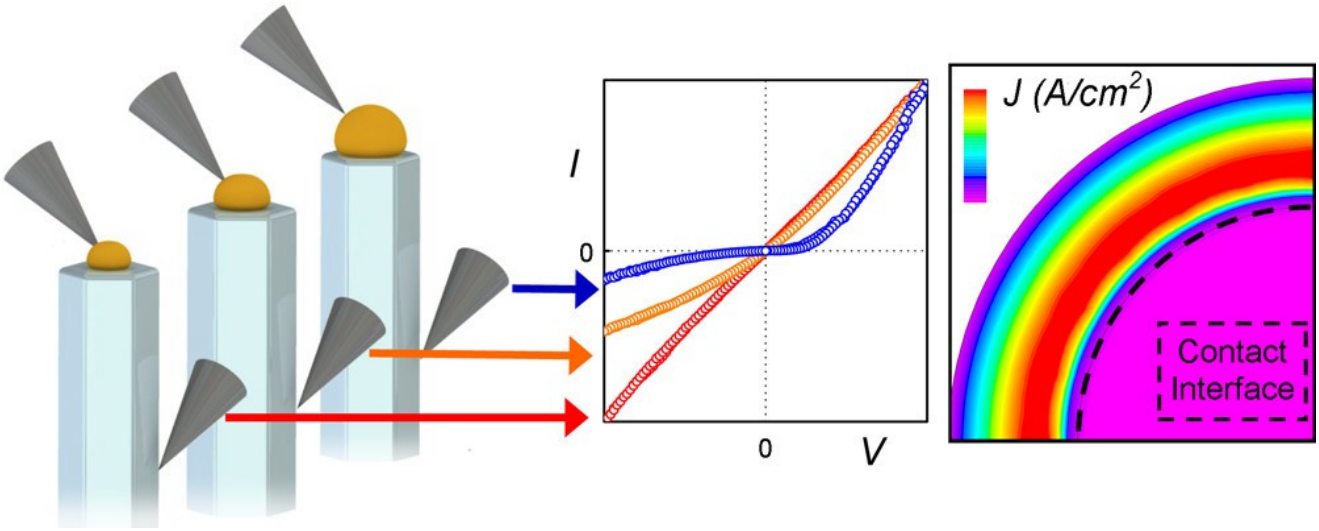

Рисунок 1.5 Схема измерения (вставка слева) и ВАХ (вставка в центре) ZnO НП с Au каплей на вершине. Распределение плотности тока в левом верхнем квадранте на торце НП (вставка справа).

Данный пример демонстрирует комплексность контактных электронных явлений в полупроводниковых НП. В А3В5 НП данные явления дополнительно усложняются высокой плотностью ППС, что затрудняет получение информации об уровне легирования и подвижности носителей заряда в НП. Таким образом, выработка подходов и методов анализа ВАХ А3В5 нанопроводов является актуальной задачей.

1.2.4 **Электромеханические и оптомеханические явления в НП.**

Полупроводниковые НП вследствие их наноразмерного диаметра обладают уникальными механическими свойствами. Действительно, они выдерживают упругие деформации достигающие ~10%, что в десятки раз выше значений достижимых для объёмных полупроводников [107]. Это открывает возможность исследовать электромеханические и оптомеханические явления в полупроводниках при ранее не осуществимых значениях упругой деформации. Дополнительный интерес вызывает поведение зонной структуры при деформации А3В5 с WZ кристаллической структурой

(арсениды, фосфиды). Так например при 3.5% деформации GaAs НП с ZB решёткой наблюдался спектральный сдвиг ФЛ на 290 мэВ [24], а в GaAs с WZ решёткой наблюдалось тушение ФЛ вследствие возникновения непрямой запрещённой зоны [108]. Отметим, что совокупность электромеханических и оптомеханических эффектов является предметом исследований недавно сформулированного направления стрейнтроника (straintronics) [109]. Термин широкий и, вследствие своей широты, не конкретный и потому не обязательный.

В Si НП наблюдался гигантский тензорезистивный эффект [110], который впоследствии критиковался в работе [111], где было показано, что основной вклад в эффект вносит перезарядка поверхностных состояний, которые модулируют проводимость в НП. Однако возможность НП выдерживать большие деформации расширяет чувствительность тензорезисторов. В InAs с Al_2O_3 покрытием НП деформация приводила к изменению проводимости на 4 порядка, что связывалось с различной скоростью спектрального сдвига донорных и акцепторных поверхностных состояний при деформации [112].

Помимо тензорезистивного эффекта, связанного с изменением зонной структуры, в A3B5 проявляется и пьезоэлектрический эффект. Действительно, даже в ZB НП, растущих в направлении (111) не нулевые пьезоэлектрические коэффициенты [113], для WZ A3B5 нанопроводов пьезоэлектрический эффект может приводить к существенному изменению высоты гетеробарьеров [114]. Таким образом, рост НП на рассогласованных подложках должен приводить к изменению высоты гетеробарьера НП/подложка вследствие тензорезистивного и пьезоэлектрического эффектов. Данные явления при анализе ВАХ, полученных на вертикальных НП, растущих на рассогласованной подложке, практически не учитываются и являются не исследованными.

Также стоит отметить явление пьезоэлектрической генерации, обнаруженное в ZnO [23] и нитридных A3B5 [115] нанопроводах. Данное явление заключается в модуляции высоты барьера Шоттки вследствие пьезоэлектрического эффекта при деформации НП при боковом изгибе НП подвижным точечным контактом. Ожидается, что в арсенидных и фосфидных A3B5 также должна наблюдаться пьезоэлектрическая генерация [116].

Таким образом, можно сформулировать следующие задачи исследования, обоснованные в разделе 1.2.

1. Определить положение закрепления уровня Ферми на поверхности A3B5 НП (арсениды, фосфиды) в зависимости от кристаллической структуры.

2. Разработать метод стабильной химической пассивации GaAs НП.

3. Разработать экспериментальный и теоретический подход, позволяющий исследовать электронные свойства A3B5 НП и определять их уровень легирования.

4. Исследовать электромеханические и оптомеханические явления в A3B5 при больших уровнях деформации. Определить вклад деформации, вызванной рассогласованием решёток в области ростового контакта НП/подложка, в электронные и оптоэлектронные явления в НП. Исследовать пьезоэлектрическую генерацию в арсенидных и фосфидных A3B5 НП с WZ структурой.

Решению данных научных задач посвящена Глава 5 диссертации.

1.3 Ван-дер-ваальсовы материалы. Графен. Дихалькогениды переходных металлов

1.3.1 **Графен**

В предыдущих разделах было показано, как электронные свойства поверхности увеличивают свой вклад в электронные свойства полупроводникового прибора при переходе от объёмных полупроводниковых материалов к наноструктурам. Естественно предположить, что предельным случаем уменьшения размеров трёхмерного кристалла и, соответственно увеличения соотношения поверхность/объём является двумерный кристалл моноатомной толщины. Долгое время считалось, что получение таких кристаллов невозможно [117], однако в 2004 году был продемонстрирован двумерный кристалл из атомов углерода [16] - графен. Данный материал был получен путём отщепления монослоя углерода от кристалла высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ или HOPG), был перенесен на изолирующую подложку, на которой его и исследовали. Важно отметить, что предсказания о невозможности существования идеального двумерного кристалла верны, и графен либо опирается на подложку, либо в отсутствии подложки в нём возникает гофрировка в направлении перпендикулярном плоскости слоя.

Получение монослоя из ВОПГ с помощью липкой ленты стало возможно благодаря тому, что между слоями в ВОПГ относительно слабые ван-дер-ваальсовы (vdW) связи, или π-связи, однако в плоскости слоя связи намного сильнее с sp2 гибридизацией. Кристаллы, в которых в одном из направлений связи ван-дер-Ваальса и формируется слоистая структура в данной диссертации будут назваться ван-дер-ваальсовы кристаллы, а материалы с такой структурой будут называться ван-дер-ваальсовы материалы.

Открытие графена привело к ускорению развития физики двумерных материалов. Интенсивное исследование графена позволило открыть множество физических эффектов и явлений [118,119], однако большинство из них не является предметом

данной диссертации. Одним из свойств графена является его высокая проводимость (сопротивление слоя 10^{-8} Ом·м) [120] и низкая величина поглощения света (2.3%) [121]. Сочетание этих двух факторов, делает графен эффективным прозрачным контактом для полупроводниковых оптоэлектронных приборов, в том числе на базе нанопроводов[122]. Тем не менее изготовление таких контактов сравнительно большой площади является сложной задачей.

Действительно, помимо метода с использованием липкой ленты (механическое расщепление), графен может быть получен и другими методами[123]. Одним из подходов является эпитаксиальный рост на различных подложках и, в частности, на медной подложке. После роста, для ряда задач необходимо переносить слои графена с ростовых подложек. Для этого используют различные полимеры и первоначально, отмыв полимера являлся нетривиальной задачей. Образцы однослойного графена, которые попадались автору в 2010-2020 годах, как правило имели толщину 2-3 нм и крайне низкую проводимость, вследствие недостаточного удаления полимера. Также в 2018 А.Гейм в пленарном докладе на конференции Metanano в г. Сочи утверждал, что на тот момент, лучшее качество имел графен, полученный методом механического расщепления, но таким способом сложно получить слои контролируемой площади. Тем не менее совершенствование методов роста и переноса графена с ростовых подложек, на данный момент позволяет получать высококачественный графен эпитаксиальными методами [118].

Альтернативным способом получения графена является термодеструкция SiC, при которой с поверхности объёмного кристалла SiC происходит сублимация Si, и остающийся углерод перестраивается в графеновый слой [124]. Недостатком такого подхода является то, что поверхность SiC имеет ступеньки (террасы) шириной в несколько микрометров, а также присутствие участков двухслойного графена незначительной площади. Поскольку SiC является широкозонным полупроводником и прозрачен в видимом и инфракрасном оптическом диапазоне, то вместе с поверхностным слоем графена он образует прозрачную подложку, на которой можно производить эпитаксиальный рост. При этом, к выращенным эпитаксиальным слоям снизу будет возникать прозрачный электрический контакт графен/SiC. Известны работы в которых был выполнен рост GaAs [125] и InAs [126] НП на подложках графен/SiC, однако в этих работах не было произведено исследование электронных свойств контакта графен-НП. Таким образом исследование электронных свойств контакта графен-НП является актуальным.

Поскольку графен является ван-дер-ваальсовым материалом, то в случае отсутствия дефектов, будет замедлено изменение его работы выхода, вследствие адсорбции на поверхность элементов из атмосферы. Данная особенность позволяет использовать ВОПГ в качестве эталона для определения работы выхода (4.48 эВ) [127] методом Кельвин-зонд микроскопии. Интересно отметить, что при уменьшении количества слоёв в ВОПГ, происходит увеличение работы выхода. Для графена на подложке SiC (монослой) работа выхода составляет 4.55±0.02 эВ, а для двухслойного графена 4.44±0.02 эВ [128]. Таким образом, между монослойным и двухслойным графеном на SiC существует разность работ выхода или поверхностных потенциалов ~100 мэВ, что можно использовать для идентификации участков с двухслойным графеном [129].

Высокую проводимость графена и его химическую стойкость также возможно использовать для создания контакта к ван-дер-ваальсовым гетероструктурам. Графен получают из объёмного кристалла ВОПГ, однако существуют и другие ван-дер-ваальсовы кристаллы, монослои которых обладают полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами. Из таких слоёв можно создать вертикальную гетероструктуру (см. Рисунок 1.6), последовательно укладывая требуемые слои поверх предыдущего [20]. На рисунке в качестве полупроводниковых монослоёв представлены MoS_2 и WSe_2 - соединения дихалькогенидов переходных металлов, о которых пойдёт речь в следующем разделе. В качестве диэлектрика – гексагональный нитрид бора (hBN).

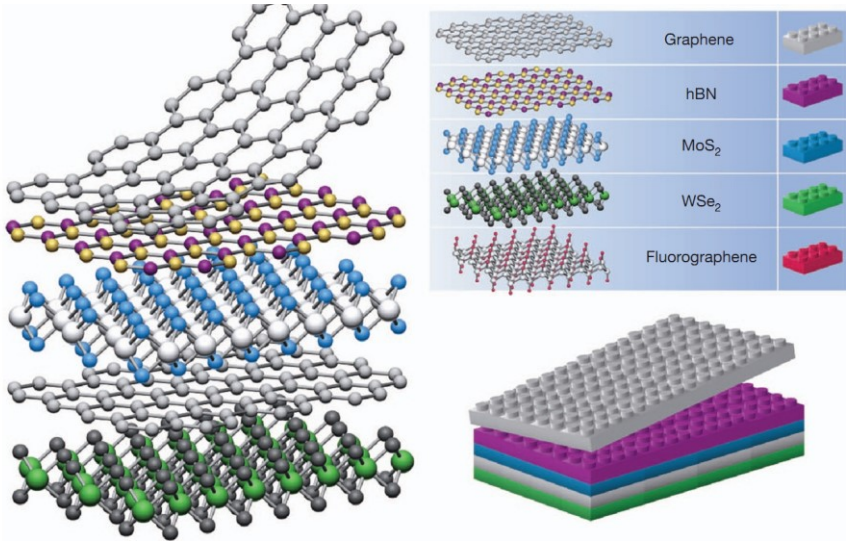

Рисунок 1.6 Концепция создания вертикальной ван-дер-ваальсовой гетероструктуры[20].

Интересно отметить, что разность потенциалов между участками поверхности с однослойным и двухслойным графеном должна влиять на электронные свойства полупроводниковых монослоёв, уложенных сверху, однако такие явления являются малоизученными и их исследование является актуальным.

1.3.2 **Оптические и электронные свойства дихалькогенидов переходных металлов**

Рассмотрим теперь свойства монослойных полупроводниковых аналогов графена – дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) или transition metal dichalcogenides (TMDC). Данные соединения имеют химическую формулу MX_2, где (M – Mo, W, Sn, Zr, Hf и др., X – S, Se, Te). Стоит отметить, что не все ДПМ являются полупроводниками, некоторые из них – полуметаллы и металлы. Экспоненциальный рост количества работ, посвящённых данным материалам начался после демонстрации полупроводникового монослоя MoS_2 [17]. С тех пор, как и в случае с графеном было обнаружено множество физических явлений в данных материалах, с которыми можно ознакомиться в соответствующих обзорах [18,118,130–132]. В данном разделе отметим лишь некоторые из них, необходимые для объяснения исследований, представленных в следующих главах. Стоит отметить, что исследования ДПМ были начаты автором в 2015 году и на тот момент существовал достаточно широкий круг актуальных явлений, которые были слабо изучены в ДПМ и которые можно было исследовать на доступном оборудовании.

Следствием малой толщины монослоя (мономолекулярного слоя) ~0.7 нм, является сниженное диэлектрическое экранирование, что приводит к формированию экситонов с большой энергии связи, достигающей ~0.5 эВ [18,133]. При этом зонная структура некоторых монослоёв ДПМ, например WS_2 [134], способствует интенсивной экситонной фотолюминесценции. Таким образом, монослои ДПМ позволяют исследовать особенности экситонной ФЛ при комнатных температурах, что значительно упрощает проведение эксперимента.

Влияние сниженного диэлектрического экранирования также проявляется в зависимости зонной структуры от количества монослоёв. Например, монослои MoS_2, WSe_2 и WSe_2 являются прямозонными материалами, в то время как двуслойные и трёхслойные структуры являются непрямозонными [135], что приводит к резкой зависимости (тушению) интенсивности экситонной ФЛ, от количества слоёв [136]. Объёмные ДПМ, как правило, непрямозонные материалы с низкой интенсивностью ФЛ. Также, помимо количества слоёв, параметрами ФЛ в монослоях ДПМ можно эффективно управлять с помощью изменения диэлектрической проницаемости

подложки или среды, в которой находится монослой [137]. Однако, проводящая подложка может образовывать барьер Шоттки со слоем ДПМ, в поле которого может происходить диссоциация экситона. Данный эффект является слабоизученным для ДПМ и его исследование является актуальным.

Двумерная геометрия тонких слоёв ДПМ также позволяет выдерживать гигантские упругие деформации до 11% [138]. Таким образом, как и в случае полупроводниковых нанопроводов, возможно управлять экситонной ФЛ с помощью внешней деформации [135]. Такие исследования также являются актуальными.

ДПМ обладают уникальными оптическими свойствами. Поглощение света в монослое в видимой области на длине волны экситонного резонанса может превышать 20% [139]. При этом вдали от экситонного резонанса, в спектральном диапазоне с низким поглощением, ДПМ обладают рекордными значениями показателя преломления света, превышающем 4 [140] (см. Рисунок 1.7 (a, b)).

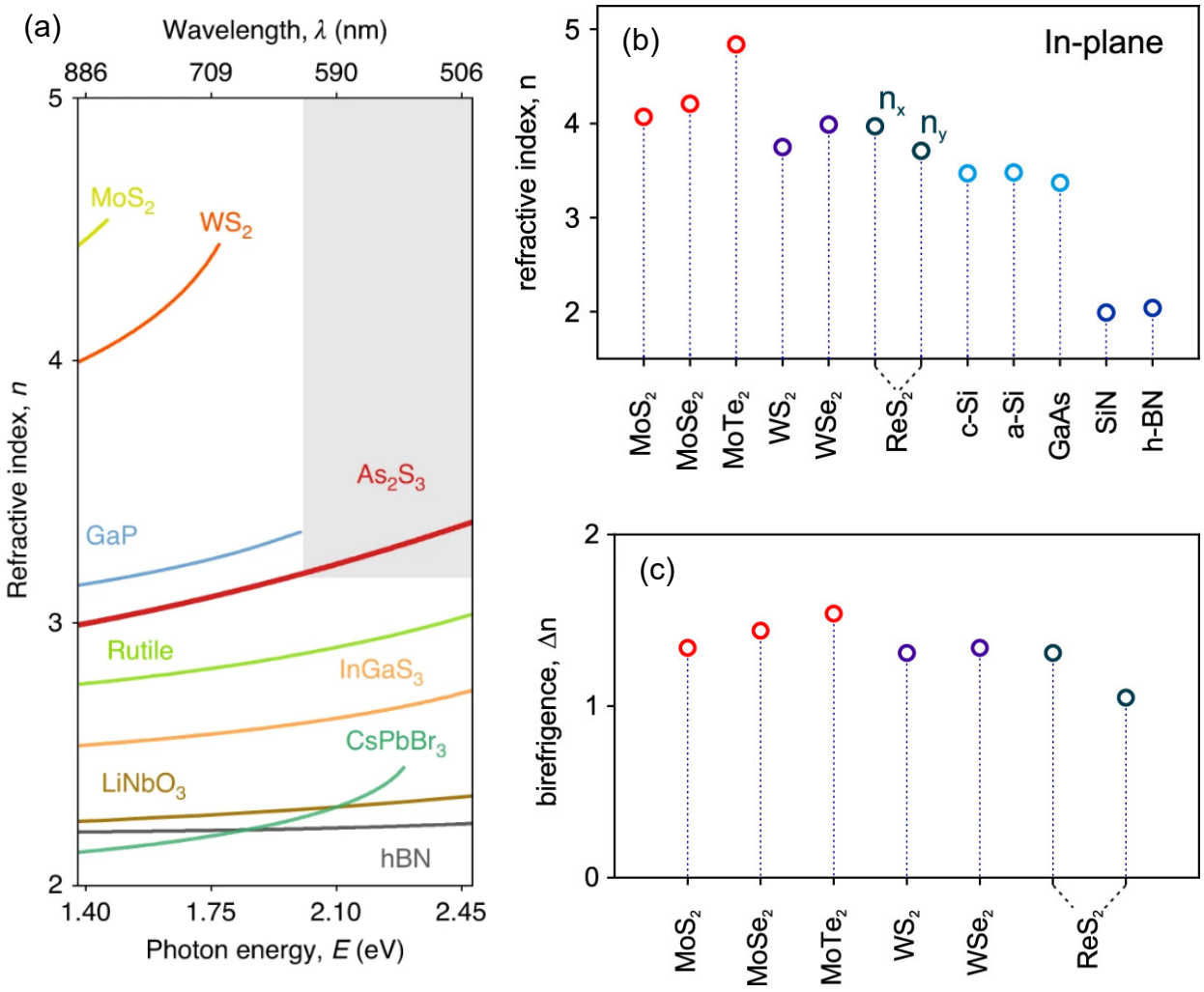

Рисунок 1.7 Показатель преломления ван-дер-ваальсовых и обычных фотонных материалов в их (a) окнах прозрачности [141] (b) в плоскости слоя на длине волны 1550 нм. (c) Разность показателей преломления в плоскости слоёв и в направлении перпендикулярном плоскости [142].

Важно также отметить, что подобные высокие значения показателя преломления наблюдаются и у объёмных материалов ДПМ [142], а также других ван-дер-ваальсовых материалов [141], содержащих множество монослоёв (см. Рисунок 1.7 (a, b)). Кроме того, анизотропия кристаллической решётки ван-дер-ваальсовых материалов проявляется в гигантской анизотропии оптических свойств и показатель преломления в плоскости слоя может на единицу превышать показатель преломления в направлении перпендикулярном плоскости слоёв[19] монослоёв (см. Рисунок 1.7 (c)).

Рекордно высокие значения показателя преломления в области низкого поглощения делают ДПМ и другие ван-дер-ваальсовы материалы перспективными кандидатами для применения в области диэлектрической нанофотоники [143]. Из данных материалов возможно изготавливать оптические резонаторы и волноводы рекордно малых размеров [144]. Изготовление таких элементов фотонных оптических схем и исследование их свойств является актуальной задачей.

1.3.3 **Технологические сложности создания приборов на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур**

Для использования уникальных электронных и оптических свойств ван-дер-ваальсовых материалов необходимо создание электронных или фотонных устройств. На пути создания данных устройств существует ряд сложностей [118]. Для создания устройства, необходимо сформировать вертикальную или горизонтальную гетероструктуру с помощью эпитаксиального роста или последовательной укладки отдельных ван-дер-ваальсовых слоёв. Затем необходимо ограничить латеральные размеры структуры с помощью литографии. На заключительном этапе создать электрические контакты к структуре. Рассмотрим особенности каждого из этапов по отдельности.

Для формирования vdW гетероструктуры необходимо обладать информацией об электронных свойствах отдельных слоёв: о ширине запрещённой зоны, работе выхода и электронном сродстве. Поскольку монослои ДПМ начали активно исследоваться относительно недавно, то такая информация по большинству соединений отсутствует. Кроме того, вследствие их малой толщины, на вышеназванные параметры влияет диэлектрическое окружение, а значит подложка [145] и верхние слои в гетероструктуре. Такие явления слабо изучены и разработка принципов, позволяющих сформировать гетероструктуру с прогнозируемыми свойствами, является актуальной.

Несмотря на прогресс в эпитаксиальном росте графена и ДПМ, для формирования вертикальных vdW гетероструктур используется метод механического отщепления (эксфолиации) и прецизионного переноса (трансфера) слоёв с последующей укладкой [146]. Отщеплённый и перенесённый на подложку материал называется flake в зарубежной литературе. В отечественной литературе нет устоявшегося понятия и чаще всего используются термины чешуйка и флейк. При эксфолиации флейка от объёмного кристалла и дальнейшем трансфере используются липкие полимерные соединения, которые частично остаются на поверхности материала после трансфера (см. Рисунок 1.8). Таким образом между слоями vdW структуры может оставаться инородный материал, который будет влиять на оптические и электронные свойства гетероструктуры [147]. Разработка методов удаления полимерного материала после трансфера флейков является актуальной задачей.

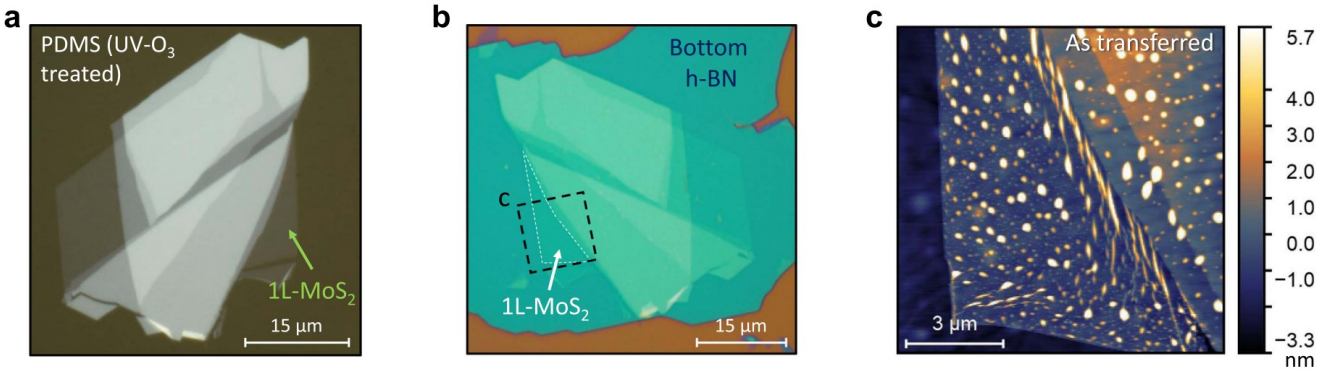

Рисунок 1.8 (a) Флейк MoS_2 с монослойной областью (1L-MoS2). (b) Флейк MoS_2 после переноса на hBN с выделенным пунктиром монослоем. (c) АСМ изображение области, обозначенной на (b)[147].

Литография ван-дер-ваальсовых материалов и гетероструктур является нетривиальной задачей. Стандартные методы фотолитографии и электронной литографии подразумевают использование маски, а значит нанесение и удаление резиста. Как уже отмечалось выше, остатки резиста могут существенным образом влиять на свойства структуры. Более того, растворители и травители зарекомендовавшие себя в Si и A3B5 технологии, не применимы для ДПМ, поэтому требуется подбор эффективных веществ. Одним из решений является применение безмасочной литографии, а именно сканирующей зондовой литографии [22]. Однако эффективность таких методов для литографии ван-дер-ваальсовых материалов и гетероструктур является малоизученной, что делает такие исследования актуальными.

Монослои ДПМ представляют собой полупроводниковую поверхность, поэтому большинство явлений представленных в разделе 1.1 для поверхности полупроводников, актуально и для ДПМ. Существенным отличием является более высокая химическая

стабильность в атмосферных условиях, вследствие отсутствия свободных связей на поверхности. Однако, на краях флейка, данные связи присутствуют. При этом, как и в случае поверхности А3В5, ДПМ подвержены окислению [148] и фотоокислению в атмосферных условиях [149]. При этом скорость окисления может увеличиваться на проводящих подложках, например графене [148]. Формирование контактов к ДПМ можно осуществить несколькими способами: осуществить трансфер структуры на подложку с уже готовыми контактами; осуществить трансфер графена на структуру с частичным перекрытием [150]; напылить контакты с использованием литографии[151]. При этом, как и в случае с барьера Шоттки к полупроводникам А3В5, при создании контактов к ДПМ, правило Мотта-Шоттки не всегда выполняется, вследствие дефектов на интерфейсе, а также химической модификации [21].

Таким образом, можно сформулировать следующие задачи исследования, обоснованные в разделе 1.3

1. Исследовать влияние проводящей подложки в атмосферных условиях на электронные и оптические свойства ДПП с различным количеством слоёв.

2. Разработать методику и исследовать влияние механических деформаций на электронные свойства ДПМ.

3. Разработать технологические подходы для создания приборных структур на основе монослоёв ДПМ (очистка от полимерных соединений, безмасочная литография).

4. Создать и исследовать оптические свойства оптических резонаторов и других нанофотонных структур на основе многослойных гомо- и гетероструктур из дихалькогенидов переходных металлов.

Решению технологических задач, в том числе сканирующей зондовой литографии посвящена Глава 3. Исследованию оптических и электронных свойств структур на основе ДПМ посвящена Глава 6 диссертации.

1.4 Выводы к Главе 1

В представленных выше разделах дан краткий анализ некоторых физических проблем актуальных для поверхности объёмных полупроводников и нанопроводов А3В5, а также ван-дер-ваальсовых материалов (графен, дихалькогениды переходных металлов). Основной упор сделан на явлениях, наблюдаемых в воздушной атмосфере при комнатной температуре, поскольку такие явления имеют прямое влияние на полупроводниковые приборные структуры. Данный акцент сделан сознательно, чтобы подчеркнуть прикладную важность представленных явлений. Важно подчеркнуть взаимосвязь и общность некоторых явлений характерных для этих, казалось бы,

существенно различных объектов. Одной из основных проблем, влияющих на электронные свойства полупроводниковых приборов A3B5, является высокая плотность поверхностных состояний. Данная проблема обостряется в A3B5 нанопроводах. Ключевой особенностью данной проблемы является её физико-химический характер. То есть для её исследования, объяснения и решения необходимо учитывать, в том числе, химические процессы, происходящие при формировании естественного оксида. Эти же процессы необходимо учитывать при исследовании электронных и оптических свойств ДПМ в атмосферных условиях.

Безусловно, при переходе от объёмных материалов к НП, возникают дополнительные особенности и технологические сложности, обусловленные переходом к наномасштабам. В то же время появляются дополнительные возможности по управлению электронными и оптическими свойствами (контроль кристаллической структуры, гигантские механические деформации). В ван-дер-ваальсовых материалах таких возможностей больше, вследствие постоянно растущей библиотеки материалов, из которых возможно формировать ван-дер-ваальсовы гетероструктуры. При этом монослои таких материалов фактически являются поверхностью, а значит методы и подходы к проведению исследований таких материалов, схожи с методами, разработанными для поверхности A3B5.

Для исследования поверхности полупроводников, и особенно полупроводниковых наноструктур, необходимо владеть информацией о поверхностном распределении различных физических параметров. Получить зависимость таких параметров от координаты на поверхности можно с помощью сканирующих (растровых) зондовых методов. За последние 20 лет возможности по многоканальному сбору и анализу различных физических параметров поверхности с помощью сканирующих методов существенно возросли. Более того, активно развивались различные методы сканирующей литографии, а также локального воздействия на поверхность. Таким образом, за последнее время появились новые и перспективные полупроводниковые материалы и наноструктуры, при этом происходит рост возможностей по исследованию и модификации данных материалов сканирующими зондовыми методами. Комбинация двух этих факторов позволяет сформулировать **Цель диссертации**: Разработка сканирующих зондовых методов и подходов для исследования и модификации поверхности современных полупроводниковых материалов и наноструктур, а также выявление особенностей электронных и оптических явлений, обусловленных воздушной атмосферой. Конкретные задачи исследования сформулированы в окончании каждого раздела данной главы, а также приведены во Введении.

Глава 2. **Зондовые методы исследования**

Данная глава посвящена сканирующим зондовым методам исследования и особенностям их применения в изучении полупроводниковых материалов, представленных в предыдущей главе. В данной главе представлен как литературный обзор, поясняющий базовые принципы отдельных методик, так и оригинальные исследования раскрывающие особенности применения зондовых методов, а также являющиеся усовершенствованием базовых возможностей. Оригинальные исследования сопровождаются ссылкой на публикацию, перед номером которой стоит буква [А…].

2.1 Сканирующий или растровый подход в организации зондовых исследований

Под сканирующим зондовым подходом в данной работе подразумевается получение одномерного, двумерного или трёхмерного пространственного распределения физических параметров исследуемого объекта с использованием зонда. Под зондом подразумевается датчик для измерения или изменения (модификации) физических параметров в заданной точке пространства. Важно отметить, что данное измерение может быть выполнено как в непосредственном механическом контакте между зондом и образцом, так и бесконтактным способом. В данной диссертации большинство исследований выполнено методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), подразумевающей взаимодействие нано острого зонда с исследуемой поверхностью.

К бесконтактным зондовым методам можно отнести растровую (сканирующую) электронную микроскопию (СЭМ или РЭМ), а также пространственное картирование фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света конфокальной оптической спектроскопией. В случае электронной микроскопии, зондом выступает сфокусированный электронный пучок, а в случае оптической спектроскопии – сфокусированный оптический пучок. Важно отметить, что включение СЭМ и оптической спектроскопии в семейство сканирующих зондовых методов может казаться спорным, однако они в полной мере удовлетворяют представленным выше критериям, то есть к ним применимо понятие «сканирующие зондовые методы», однако к ним не стоит применять термин СЗМ.

Физическая природа и параметры зонда определяют пространственное разрешение (латеральное разрешение в случае поверхности), позволяющее различать находящиеся близко объекты. Так например, латеральное разрешение (d) конфокальной оптической спектроскопии определяется соотношением $d \approx \lambda/(2 \cdot n \cdot NA)$ [152], где λ - длина волны излучения, n – показатель преломления света, NA – числовая апертура, и в видимом диапазоне это субмикронные значения. Однако, стоит учитывать, что дифракционный предел был введён в 19 веке, когда не существовало современных средств измерения и оптическое изображение через микроскоп регистрировалось непосредственно глазами человека. Современные цифровые системы накопления сигнала и оптической микроскопии позволяют различить близко стоящие объекты и на расстояниях, меньших дифракционного предела [153]. В электронной микроскопии можно достигнуть субнанометрового пространственного разрешения [154].

В последнее время одним из магистральных направлений развития сканирующих зондовых методов является увеличение объёмов получения и обработки данных во время сканирования. Во многом это стало возможным вследствие увеличения производительности современной вычислительной техники. Фактически, происходит качественный переход, когда преимущественно «качественная» диагностика, становится «количественной» [155]. При этом растущие объёмы, получаемых экспериментальных данных предлагается обрабатывать в том числе при помощи искусственного интеллекта [156,157]. Более того, искусственный интеллект может выявлять потенциально интересные области в образце, которые может пропустить оператор и настраивать режимы их исследования самостоятельно [158].

Таким образом, сканирующий зондовый подход к исследованию современных полупроводниковых материалов позволяет получать большие массивы данных, содержащие пространственное распределение, а также временную эволюцию физических параметров в образце. Чем больше корректно полученных данных об образце, тем точнее можно описать изучаемое физическое явление. Отдельно стоит прокомментировать современные методологические подходы по исследованию полупроводниковых наноструктур, в сравнении с другими областями физики. На первых курсах физики, на лабораторных работах, студентов учат, как ставить эксперимент и обрабатывать данные. В экспериментах, выполняемых, например на большом адронном коллайдере, так же есть требования (пять стандартных отклонений СКО, σ), выполнение которых необходимо для фиксации открытия (нового явления).

К сожалению, в области полупроводниковых наноструктур таких общепринятых стандартов нет. Это приводит к тому, что многие работы, особенно выполненные на заре

развития области, являются невоспроизводимыми. Причинами, приводящими к сложности воспроизведения результатов другой группы, чаще всего является недостаточная характеризация свойств образца различными методами. Именно поэтому, в процессе рецензирования в современных научных журналах, рецензенты настаивают на характеризации «уникального» образца различными методами, что иногда авторам кажется избыточным. Однако, опора только на один метод исследования может приводить к неверной интерпретации результатов, поскольку даже химическая формула исследуемого образца может оказаться не той, которую подразумевали авторы. В данной работе исследование образцов производилось комбинацией методик, что позволило получить более надёжные ожидаемые результаты, и что более важно, гораздо большее количество новых неожиданных результатов.

2.1.1 Сканирующая зондовая микроскопия

Рассмотрим теперь основные методы, входящие в понятие СЗМ и используемые в работе. Для этого обратимся к схеме одного из вариантов современного сканирующего зондового микроскопа [159] (см. Рисунок 2.1). Стоит отметить, что в учебном пособии [А1] данная схема приведена для атомно-силового микроскопа. В Российской и мировой литературе существует устоявшаяся терминологическая неточность, связанная с тем, что очень часто сканирующий зондовый микроскоп называют атомно-силовым микроскопом, а методы СЗМ (scanning probe microscopy, SPM), методами атомно-силовой микроскопии (АСМ, atomic force microscopy, AFM) [160]. Строго говоря, АСМ основана на регистрации взаимодействия между зондом и поверхностью обусловленного атомными силами, то есть методами АСМ можно получать только топографию поверхности образца, тогда как методы СЗМ позволяют получать гораздо больше информации. Поскольку данная терминологическая неточность является устоявшейся в научной литературе, то в данной диссертации также иногда будет использоваться понятие АСМ в более широком смысле.

Рисунок 2.1 включает в себя зондовый датчик (2) представляющий собой балку (кантилевер, cantilever) с одним закреплённым концом, которая изгибается при взаимодействии с поверхностью образца (3). На свободном конце балки находится «пирамида» с остриём. Данная «пирамида» не обязательно должна иметь пирамидальную форму, а может иметь коническую или цилиндрическую и другие формы. Важно отметить, что кантилевер вместе с пирамидой и обозначают понятием зонд. Довольно часто под понятием зонд подразумевают только остриё. Важнейшим параметром, характеризующим зонд, является его острота, а именно радиус

полусферы, которой можно аппроксимировать самый кончик острия. Детальный обзор различных зондов и их свойств представлен в следующем разделе.

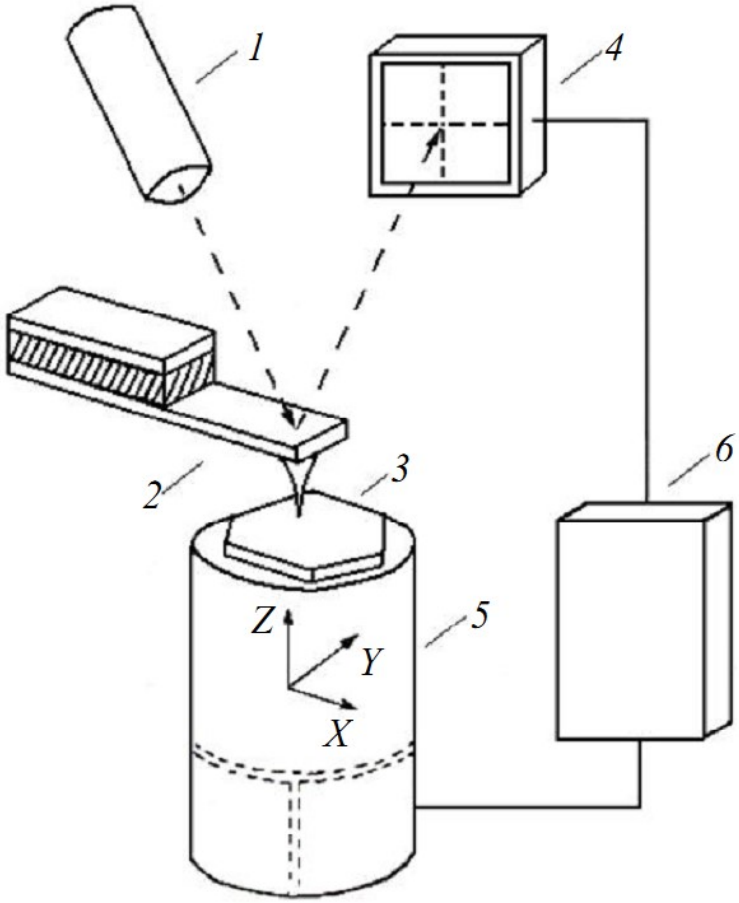

Рисунок 2.1 Схема сканирующего зондового микроскопа [А1]. 1 – лазер; 2 – кантилевер с иглой; 3 – образец; 4 – фотодетектор; 5 – трубчатый пьезосканер; 6 – блок обратной связи.

Отклонение зонда, регистрируется с помощью оптической системы, состоящей из лазера (1) и четырёхсекционного фотодиода (4). Поверхность кантилевера является подвижным зеркалом и его отклонение приводит к изменению положения отраженного лазерного пятна на фотодиоде, а значит изменения разности фототоков с различных секций фотодиода. Важно отметить, что задействованный в данной схеме лазер частично засвечивает поверхность. Данное обстоятельство, с одной стороны, позволяет проводить исследование влияния данного лазера, например, на локальные электронные свойства. Поскольку данный лазер можно отключить при измерении вольт-амперных характеристик, сохраняя механический контакт между зондом и поверхностью. С другой стороны, лазер затрудняет организацию исследований в условиях абсолютной темноты.

Для полупроводников важным является соотношение длины волны лазера и ширины запрещённой зоны, поскольку лазер может приводить к генерации

неравновесных носителей заряда. В данной работе использовались СЗМ, оснащённые лазерами с длиной волны 650 нм и 1300 нм. Лазер с длиной волны 1300 нм позволяет организовать исследования без генерации неравновесных носителей в таких распространённых полупроводниках как GaAs, GaP, InP, Si. Существуют и другие схемы детектирования отклонения положения лазера, например в первой работе, посвящённой АСМ, отклонение детектировалось через туннельный контакт [160].

Организация сканирования производится с помощью XYZ сканера (5), который отвечает за позиционирование зонда относительно поверхности образца. В качестве примера рассмотрим принцип получения топографии или АСМ изображения поверхности образца в контактном режиме (моде). Самым простым вариантом является ситуация, когда зонд приводится в контакт с поверхностью и сканер двигает зонд в плоскости поверхности образца (XY). В таком случае зонд, будет отклоняться вверх на выступах поверхности, и чем выше особенность на поверхности, тем сильнее он отклоняется и тем выше разность фототоков с четырёх-секционного фотодиода. Такой режим (мода) сканирования называется контактным в режиме постоянной высоты (с выключенной обратной связью). Однако возникает вопрос, как же перевести разность фототоков в высоту особенности, измеряемую в нанометрах?

На первый взгляд можно сделать калибровку зонда на эталонном образце с известной высотой и это будет верным подходом. Однако, при смене зонда произойдёт изменение параметров оптической системы, поскольку лазерное пятно может падать несколько в другую область на поверхности кантилевера, что приведёт к необходимости новой времяёмкой калибровки на эталонном образце. Для преодоления данных сложностей используется обратная связь (6). В таком случае, перед сканированием, оператор задаёт в системе постоянное (set point) отклонение кантилевера, гарантирующее нахождение в механическом контакте с образцом. Во время сканирования зонд (кантилевер) при взаимодействии с образцом будет отклоняться, и обратная связь, сравнивания текущее значение отклонения с заданным (set point), подаёт управляющий сигнал на Z-сканер, который поднимает или опускает зонд (или образец) для достижения заданного отклонения.

Таким образом в каждой XY точке поверхности измеряется положение Z сканера, а именно высота образца. Такой режим сканирования также называется контактным, но уже с постоянной силой. При этом Z-сканер калибруется по эталонному образцу, однако такую калибровку не обязательно проводить перед каждым экспериментом. Кроме того, современные сканеры оснащены дополнительной системой ёмкостных датчиков, измеряющих их положение. Использование обратной связи являлось одним из первых

шагов для облегчения получения количественных характеристик образцов. Помимо получения топографии поверхности, в данной диссертации обратная связь также используется в сканирующей Кельвин зонд микроскопии (СКЗМ), где обратная связь подаёт постоянное напряжение зонд, являющееся поверхностным потенциалом поверхности (подробнее см. Раздел 2.2.).

В данной главе будут рассмотрены особенности лишь некоторых методов сканирующей зондовой микроскопии, основы и современные достижения можно найти в соответствующих обзорах [155,159]. Однако стоит отметить, что представленный выше контактный режим может приводить к разрушению образца, действительно несмотря на малую изгибную жёсткость (в z-направлении), при латеральном движении наноразмерное остриё может «царапать» образец. Для преодоления данного недостатка разработаны полуконтактные (semicontact, tapping) методы, в которых зонд в каждой точке совершает периодические колебания (см. Рисунок 2.2 (b) и (c)).

Полуконтактный режим позволяет более точно контролировать воздействие зонда на поверхность и проводить неразрушающие измерения. При этом колебания зонда на резонансной частоте создаются с помощью пьезовибратора у основания держателя зонда, либо с помощью импульсного фотовозбуждения дополнительным лазером (микроскопы производителя Asylum Research). Рисунок 2.2 (c) демонстрирует третий режим реализации АСМ, при котором в каждой точке поверхности производится измерение силовых кривых (также используются термины: кривые подхода-отхода или кривые сила-расстояние, force-distance curves). Данные кривые несут информацию о z-зависимости сил взаимодействия зонда и поверхности, т.е. измерение таких кривых это силовая спектроскопия. Важно отметить, что помимо измерения топографии с хорошо контролируемой силой давления в каждой точке и механических свойств[161], данным методом также можно извлекать информацию о поверхностном электрическом потенциале(СКЗМ) [162] и других величинах.

Рост возможностей современной электроники и вычислительной мощности позволил (примерно с 2015 г.) организовать измерение силовых кривых и их аналитическую обработку на частотах в единицы кГц. Таким образом стало возможно сканирование поверхности с измерением силовых кривых в каждой точке за приемлемое время. Такой режим сканирования имеет множество обозначений в зависимости от производителя микроскопа и могут встречаться термины jumping mode (прыжковая мода), PeakForce (Bruker), HybriD (НТ-МДТ).

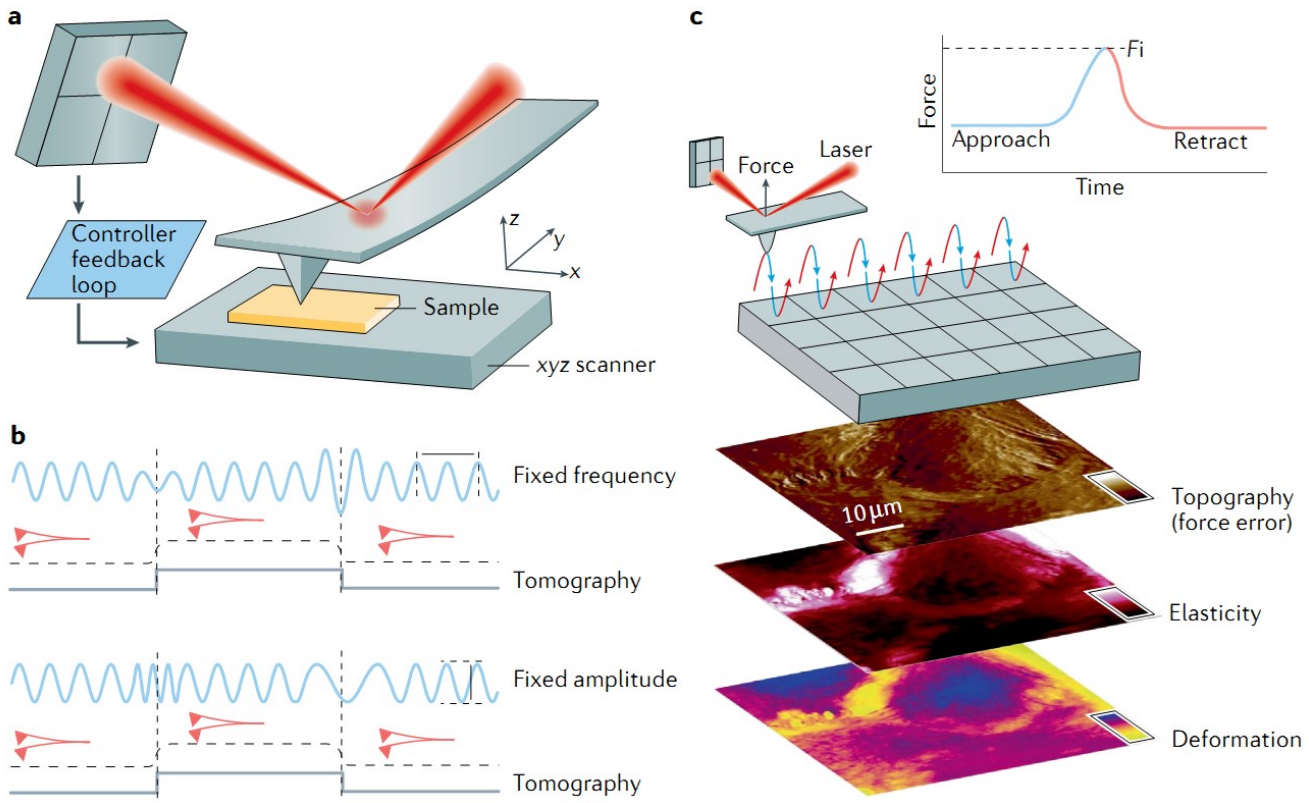

Рисунок 2.2 Основы атомно-силовой микроскопии [155]. (a) Лазерный луч детектирует отклонение кантилевера, вызванное силами взаимодействия между зондом и образцом. Незначительные изменения в отклонении кантилевера компенсируются петлями обратной связи, управляющими пьезоэлектрическим сканером. (b) Принципы работы амплитудно-модулированной (AM-AFM) верхнее изображение и частотно-модулированной АСМ (FM-AFM). В амплитудно-модулированной АСМ частота фиксирована, а амплитуда предустановлена (set point) для управления расстоянием зонд-образец. В FM-AFM амплитуда фиксирована, а фаза заблокирована, тогда как сдвиг частоты предустановлен для управления расстоянием зонд-образец. (c) АСМ может записывать кривые сила-расстояние для отображения механических свойств образца, включая локализованную упругую и неупругую деформацию, механическую работу, давление и растяжение и др.

Основная часть зондовых исследований, представленных в диссертации, выполнена с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия). Данный микроскоп был произведён в 2008 году и был оснащён электроникой восьмого поколения P8 с одним синхронным детектором. В микроскопе реализована возможность сканирования, как образцом относительно неподвижного зонда, так и зондом относительно неподвижного образца, что позволяет исследовать относительно крупногабаритные образцы. Микроскоп оборудован герметичной съёмной камерой (колпаком), позволяющей контролировать атмосферу во время проведения исследований. В работе данная возможность использовалась для реализации вакуумных условий (давление 10^{-5} Бар), а также для создания контролируемой относительной влажности. Микроскоп обладает широкими возможностями для

проведения физического эксперимента, как с помощью стандартных встроенных методик, так и разработки новых, поскольку существует возможность самостоятельного написания программных управляющих скриптов. Производитель всячески оказывал бесплатную поддержку и консультации, что является дополнительным преимуществом.

2.1.2 Обзор современных СЗМ зондов кантилеверного типа

Ключевым элементом в сканирующем зондовом микроскопе является зонд и именно от его характеристик зависит возможность получения требуемой информации об образце. Самой простой характеристикой зонда является его острота или радиус закругления острия. Действительно, чем меньше радиус закругления, тем точнее будут измеряться латеральные размеры топографических особенностей на поверхности, тем лучше будет латеральное разрешение. Для исследования других свойств поверхности возможна функционализация острия зонда. Так, например, для измерения локальной электрической проводимости поверхности, остриё зонда должно быть проводящим и иметь сравнительно низкое контактное сопротивление. Для измерения магнитных свойств поверхности покрытие должно быть магнитным. Другой важной особенностью является форма «пирамиды» зонда, поскольку она влияет на механические характеристики, латеральные размеры относительно высоких особенностей на поверхности, а также латеральное разрешение в СКЗМ. Также следует учитывать изгибную жёсткость кантилевера (k_{cant}).

Рассмотрим основные особенности типов зондов, используемых в работе. Исторически, в начале 2000-2010х годов большинство зондов, доступных в РФ были получены травлением монокристаллического кремния. Такие зонды имели ярко выраженную пирамиду из высоколегированного кремния (Рисунок 2.3 (a-c)), на которую наносились различные покрытия. Далее появились зонды с балкой из поликристаллического кремния (Etalon) с хорошо контролируемой жёсткостью и резонансной частой в процессе производства. У данных зондов «пирамида» представляет собой цилиндр, продолжающийся цилиндрической иглой меньшего диаметра (Рисунок 2.3 (d, e)). Большую практическую ценность имеют зонды с алмазным остриём вследствие их высокой износостойкости. Такие зонды могут быть реализованы различными способами: нанесение алмазного покрытия на кремниевую пирамиду, монтирование алмазной пирамиды на кантилевере, и выращиванием алмазного острия на самом кончике кремниевой пирамиды с алмазным покрытием (Рисунок 2.3 (f)).

При исследовании электронных свойств поверхности зонд должен обладать электрической проводимостью. Существуют различные типы проводящих покрытий и

если открыть сайт производителя или продавца зондов, тона первый взгляд все виды покрытий обладают исключительными эксплуатационными характеристиками, но на практике это не всегда так. За практически двадцатилетний опыт использования зондов нами в лаборатории накоплен значительный опыт использования различных зондов. Систематизация данного опыта является практически важной и представлена в Таблице 1. В столбце «Примечания» указаны как положительные, так и отрицательные особенности конкретных типов зондов. Также представлены ссылки на соответствующие работы.

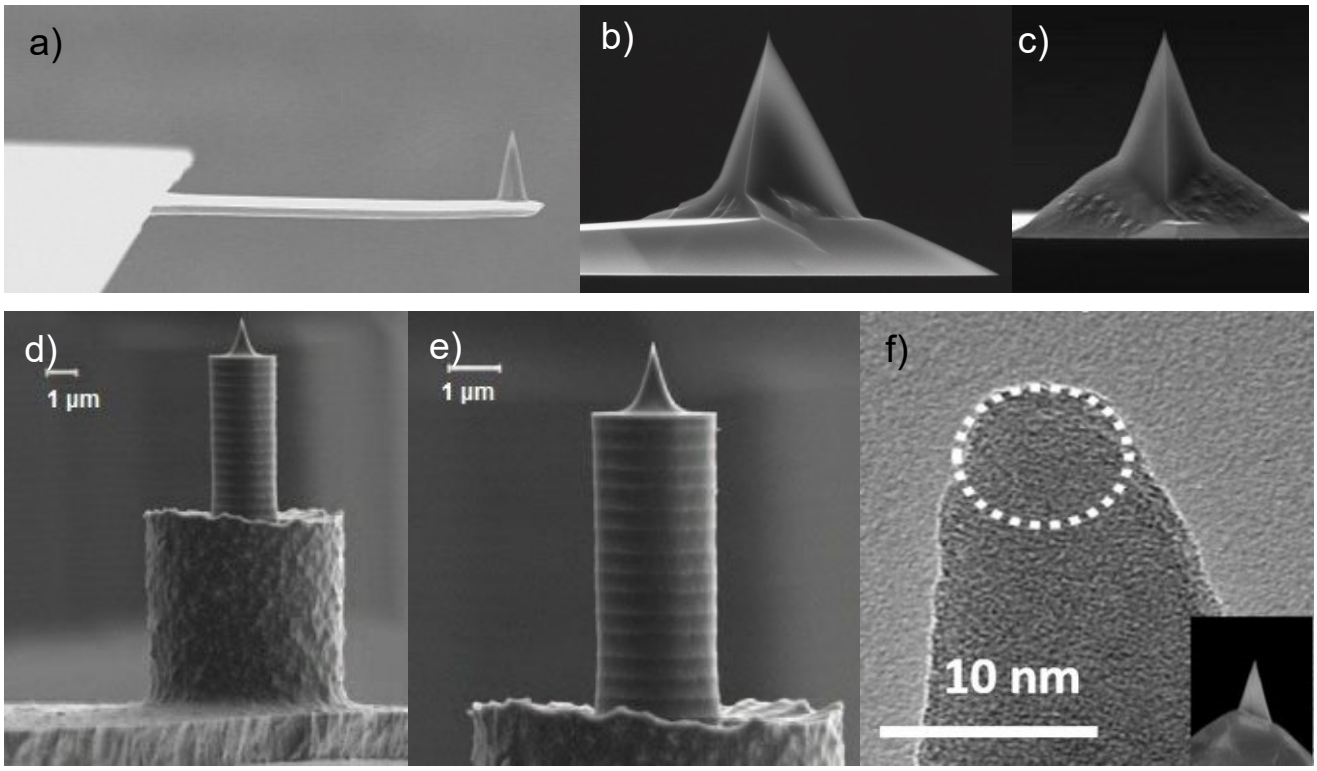

Рисунок 2.3 СЭМ изображения различных типов АСМ-зондов. Изображения с сайта tipsnano.com. (a) Кантилевер с пирамидой (b) из монокристаллического кремния вид сбоку. (c) Пирамида из монокристаллического кремния (вид вдоль направления кантилевера). (d) Пирамида из поликристаллического кремния (Etalon) с монокристаллической иглой (e). (f) Остриё из монокристаллического алмаза, выращенное на игле с алмазным покрытием.

Из таблицы следует, что в зависимости от покрытия контактное сопротивление может отличаться на 5 порядков. При этом даже для одной партии зондов контактное сопротивление может отличаться в зависимости от площади реального контакта, которая зависит от конкретной формы острия и свойств исследуемой поверхности. Также важно учитывать, что алмазные покрытия сложно наносить на кантилеверы с малой жёсткостью, поэтому зонды с алмазным покрытием как правило жёсткие.

Таблица 1. Характеристики используемых зондов. Материал острия или покрытия «Материал», k_{cant} – жёсткость, r_{tip} – радиус закругления острия, R_{con} – контактное сопротивление.

Материал	**k_{cant}, Н/м**	**r_{tip}, нм**	**R_{con}, Ом**	**Примечания**
Монокристаллический Si кантилевер (NSG, FMG, CSG, DCP, DEP, DRP, fpN, PPP, SCM и др.)				
Si	0.01-600	5-30	10^{12}	Применимы для СКЗМ, могут давать лучшее разрешение [A2]
Au, Pt/Ir	0.01-100	20-70	10^{4}-10^{9}	Применимы для СКЗМ, при >3 Вольт с острия слетает покрытие. Деградируют при измерении тока [A3, A4].
Алмаз покрытие (N-doped)	3-100	70-200	10^{8}-10^{10}	Стабильны до 30 В. Жёсткие. Высокое сопротивление. Низкое латеральное разрешение [A5].
Алмаз покрытие (B-doped)	3-100	70-200	10^{4}-10^{7}	Стабильны до 30 В. Жёсткие. Рекордно низкое сопротивление. Низкое латеральное разрешение. [A6]
Алмазная игла (B-doped)	3-600	2-30	10^{5}-10^{7}	Отличное латеральное разрешение и стабильность в токовых измерениях. Разрушают «мягкую» поверхность. [A7]
TiN	2-30	30-70	10^{5}-10^{7}	Низкое сопротивление. Относительно стабильны до 10В. [A8]
Поликристаллический Si кантилевер Etalon (HA_C, HA_FM, HA_NC, HA_HR и др.) Возможны те же покрытия (Au, Pt/Ir, алмаз), что и для монокристаллических Si зондов, демонстрирующие схожие параметры и недостатки.				
W_2C	0.01-40	35-50	10^{6}-10^{8}	Стабильны до 30В. Низкое разрешение в АМ-СКЗМ с из-за особенностей «пирамиды» зонда. Могут попадаться партии с высоким сопротивлением.[A9]
Rocky mountain. Кантилевер и остриё из цельного загнутого Pt микропровода				
Pt	0.3-300	10-30	10^{6}-10^{8}	Остриё быстро деформируется при эксперименте

Интересно отметить, что наилучшее латеральное разрешение в СКЗМ может быть получено зондом без покрытия, однако важно, чтобы такой зонд не содержал зарядовых ловушек, перезарядка которых будет вносить артефакты. На данный момент развитие

технологии производства проводящих зондов позволяет проводить стабильно воспроизводимые токовые исследования с суб-10 нм латеральным разрешением в атмосферных условиях при выборе зондов с алмазной иглой и даже достигать атомарного разрешения [163]. Стоит отметить, что нам не удалось воспроизвести данный результат [163] вследствие наличия только жёстких зондов, что ещё раз подчёркивает важность выбора оптимального зонда под конкретный эксперимент.

2.2 Сканирующая Кельвин-зонд микроскопия

2.2.1 СКЗМ с амплитудной модуляцией

Одним из основных СЗМ методов исследования электронных свойств поверхности является сканирующая Кельвин-зонд микроскопия (СКЗМ или КЗМ) [164,165]. В данном методе в каждой точке поверхности измеряется контактная разность потенциалов (КРП, contact potential difference CPD) между зондом и поверхностью. Также изображения, полученные методом КЗМ, называют распределением поверхностного потенциала. Фактически, КРП является разностью работ выхода между зондом и поверхностью, разделённой на заряд электрона.

Рассмотрим теперь особенности аппаратной реализации КЗМ, на микроскопах, используемых в диссертации [А1]. Рассмотрим систему, которая состоит из зонда с проводящим покрытием, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке. Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение U_0 и переменное напряжение $U_{\sim} = U_1 \sin\omega t$. Разность работ выхода поверхности и зонда, обозначим как $U_{\text{КРП}}$. Напряжение между зондом и поверхностью образца можно представить в виде [159]

$$U = U_0 + U_1 \sin\omega t - U_{\text{КРП}}.$$

Колебания кантилевера в данном случае инициируются осцилляциями электрического поля в зазоре кантилевер – образец. Если электрическая емкость системы кантилевер − образец равна *C*, то электрическая энергия, запасенная в конденсаторе: $E = \frac{CU^2}{2}$. Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца $F = -\text{grad}E$. При этом *z*-компонента силы, инициированная $\frac{\partial C}{\partial z}$, – электродинамическая сила, с которой будет притягиваться кантилевер к поверхности:

$$F_{\text{ED}} = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Учитывая, что полное напряжение между образцом и кантилевером $U = U_0 + U_1 \sin\omega t - U_{\text{КРП}}$, для электродинамической силы, действующей между образцом и кантилевером, можно записать:

$$F_{\mathrm{ED}_Z} = -\left[\frac{1}{2}\left((U_0 - U_{\text{КРП}})^2 + \frac{1}{2}U_1^2\right) + (U_0 - U_{\text{КРП}})U_1 \sin\omega t - \frac{1}{4}U_1^2 \cos 2\,\omega t\right]\frac{\partial C}{\partial z}.$$

Таким образом, на кантилевер будет действовать несколько компонент электродинамической силы:

– постоянная во времени (электростатическая сила)

$$F_{\mathrm{ED}_Z}(\omega = 0) = -\left[\frac{1}{2}\left((U_0 - U_{\text{КРП}})^2 + \frac{1}{2}U_1^2\right)\right]\frac{\partial C}{\partial z}; \quad (2.1)$$

– на первой гармонике возбуждающего сигнала

$$F_{\mathrm{ED}_Z}(\omega) = -[(U_0 - U_{\text{КРП}})U_1 \sin\omega t]\frac{\partial C}{\partial z}; \quad (2.2)$$

Градиент электростатической силы:

$$\frac{\partial F_{\mathrm{el}}}{\partial z} = \frac{1}{2}(U_0 - U_{\text{КРП}})^2\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (2.3)$$

Градиент электродинамической силы на первой гармонике возбуждающего сигнала:

$$\frac{\partial F_{\mathrm{ED}_Z}}{\partial z}(\omega) = -[(U_0 - U_{\text{КРП}})U_1 \sin\omega t]\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (2.4)$$

Зондовый микроскоп Ntegra Aura с управляющей электроникой P8 имеет встроенный метод Кельвин-зонд микроскопии, реализуемый в качестве двухпроходной методики. Два прохода реализовано в построчном сканировании, т.е. в первом проходе измеряется топография в одной строке, затем во втором проходе зонд двигается на фиксированном расстоянии над поверхностью и измеряется поверхностный потенциал. Измерение происходит на основе уравнения 2.2, а именно на зонд подаётся переменный электрический сигнал на резонансной частоте, что приводит к колебаниям зонда и через петлю обратной связи на зонде дополнительно варьируется постоянное напряжение U_0 с целью зануления амплитуды детектируемых колебаний. Постоянное напряжение, при котором амплитуда зануляется и есть $U_{\text{КРП}}$. Важно отметить, что при такой реализации между зондом и поверхностью отсутствует разность потенциалов и зонд практически не возмущает электронные свойства поверхности (за исключением времени срабатывания обратной связи).

У данной реализации есть ряд недостатков. Во первых, кулоновские силы являются дальнодействующими и в электростатическом взаимодействии с поверхностью участвует не только остриё зонда, но и его пирамида и кантилевер. Это приводит к падению латерального разрешения в распределении поверхностного потенциала [128,166]. Во-вторых, при сильных перепадах поверхностного потенциала латеральное электрическое поле может влиять на топографию поверхности,

получаемую в полуконтактном режиме, в итоге на втором проходе зонд будет отслеживать топографический артефакт, что дополнительно исказит измеряемый $U_{\text{КРП}}$. Для преодоления данного недостатка возможна реализация двухпроходной точечной методики (не построчной), а точнее однопроходной, когда в каждой следующей точке поверхности при измерении топографии на зонд подаётся напряжение, соответствующее поверхностному потенциалу измеренному в предыдущей.

2.2.2 **Градиентная КЗМ**

Для улучшения латерального разрешения, получаемого в СКЗМ, возможна реализация измерения распределения поверхностного потенциала, учитывающего z-градиент электрических сил [167]. В таком случае будет учитываться электрическое взаимодействие только кончика зонда и поверхности. Действительно, уравнения (2.3) и (2.4) связывают градиент электрических сил и $U_{\text{КРП}}$. Следовательно, возможно измерение $U_{\text{КРП}}$ на основе градиента электростатической (2.3) или электродинамической (2.4) силы. Для регистрации градиента электрических сил при измерении отслеживается либо сдвиг резонансной частоты, либо сдвиг фазы колебаний кантилевера.

Рассмотрим случай, когда в бесконтактном режиме (второй проход) на зонд, колеблющийся на резонансной частоте, действует электростатическая сила F_{el}. Наличие градиента силы $\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z}$ приводит к изменению эффективной жесткости осциллятора:

$$k_{\text{ef}} = k - \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z}.$$

В результате резонансная частота ω_0 меняется на величину

$$\Delta\omega = \omega_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z}}{m\omega_0}} \right) \approx \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z}. \qquad (2.5)$$

Фаза колебаний кантилевера сдвигается на

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial z}. \quad (2.6)$$

Рассмотрим вначале реализацию метода на основе амплитудной модуляции, выполненную с помощью программного скрипта, написанного Ладутенко К.С. [168]. Из уравнений 2.3 и 2.6 следует, что фаза колебаний кантилевера квадратично зависит от разности потенциалов между зондом и поверхностью (уравнение (2.3)). Экспериментальное измерение сигнала поверхностного потенциала в каждой точке организуется по следующему алгоритму: вначале измеряется топография в полуконтактном режиме, затем расстояние между средним положением зонда и поверхностью образца фиксируется, а амплитуда колебаний зонда уменьшается в

несколько раз (микроскоп переводится в бесконтактный режим). Далее выставляется зазор между средним положением зонда и образцом («лифт»), измеряется зависимость фазы колебаний зонда от приложенного напряжения, и полученная зависимость аппроксимируется параболой по методу наименьших квадратов. Значение напряжения, соответствующее вершине параболы, и является измеренным сигналом $U_{\text{КРП}}$ по методу градиентной Кельвин-зонд микроскопии (ГКЗМ). Предполагая, что работа выхода зонда не меняется во время измерений, можно получить распределение потенциала по поверхности образца.

Подобный способ измерения $U_{\text{КРП}}$ достаточно прост для приборной реализации, поскольку требует только одного синхронного усилителя, а также позволяет проводить исследования как в атмосферных условиях, так и в вакууме. Однако в атмосферных условиях чувствительность метода может быть недостаточной, вследствие низкой добротности зонда (см. уравнение 2.6). Для увеличения чувствительности, при измерении параболической зависимости, можно увеличивать амплитуду потенциала, однако это может приводить к возмущению электронных свойств поверхности [169].

Поскольку для определения значения поверхностного потенциала в каждой точке необходимо получить параболу, характеризующую зависимость фазы колебаний от напряжения, то время сканирования значительно увеличивается. Это обусловлено необходимостью измерения достаточно большого количества точек на параболе (10–20) для получения малошумного сигнала, позволяющего делать количественные оценки. Данный метод использовался в большинстве представленных автором исследований, где упоминается ГКЗМ.

Для реализации ГКЗМ-метода, обеспечивающего большую скорость измерения, используется методика, основанная на частотной модуляции [170] frequency modulated kelvin probe force microscopy FM-KPFM). При измерениях к зонду, осциллирующему на резонансной частоте ω_0, прикладывается переменное напряжение на частоте, примерно в 100 раз меньшей, чем резонансная ω_{mod}, что приводит к возникновению двух дополнительных обертонов с частотами $\omega_0 \pm \omega_{\text{mod}}$. Тогда колебания зонда можно представить как [166]

$$d = A_0\, sin(\omega_0 t + \varphi) + A_0 \frac{\Delta\omega}{\omega_{mod}\, sin(\omega_{\text{mod}} t)\, cos(\omega_0 t + \varphi)}$$

Для измерений используются 2 синхронных усилителя: первый производит отделение сигнала на ω_{mod}, второй на выходе выдает амплитуду колебаний на частоте ω_{mod}, которая в свою очередь согласно уравнениям (2.4) и (2.5) зависит от $U_{\text{КРП}}$. Петля обратной связи, изменяя U_0, зануляет сигнал со второго синхронного усилителя и

соответственно сдвиг частоты. Таким образом, значение U_0, при котором сигнал со второго синхронного усилителя нулевой, и есть $U_{КРП}$. Данная версия ГКЗМ или FM-KPFM реализована на микроскопах Ntegra Aura с электроникой 10-го поколения. В диссертации данный прибор, доступ к которому предоставил Анкудинов А.В., использовался для исследования поверхностного потенциала GaP нанопроводов [A10].

2.2.3 **Некоторые практические особенности СКЗМ**

Кельвин-зонд микроскопия является эффективным методом исследования электронных свойств поверхности. Для полупроводниковых материалов важнейшей возможностью является измерение разности работ выхода, а значит энергетического положения закрепления уровня Ферми на поверхности. Для количественных абсолютных оценок, а именно определения работы выхода поверхности (φ_{surf}), необходимо использование образца с эталонной работой выхода, чтобы определить абсолютную работу выхода зонда. В качестве эталонной подложки (см. раздел 1.3.1) используется поверхность свежесколотого ВОПГ (φ_{HOPG}=4.48 эВ). Тогда работа выхода искомого образца определяется следующим выражением [A2]: $\varphi_{surf} = 4.48 + e(U_{HOPG} - U_{surf})$ где e – заряд электрона, U_{HOPG} и U_{surf} – поверхностные потенциалы ВОПГ и образца, измеренный одним и тем же зондом. Важно отметить, что часто в процессе сканирования образцов с развитым рельефом и загрязнениями, может происходить прилипание различных объектов к острию и соответствующему изменению работы выхода зонда. Для получения надёжных данных следует измерять поверхностный потенциал на ВОПГ до и после эксперимента с исследуемым образцом.

Интересной эталонной подложкой для исследования ван-дер-ваальсовых полупроводников является структура графен/SiC [128]. На таких подложках, как правило присутствуют области с однослойным и двуслойным графеном, кроме того, их поверхность не загрязнена и при переносе слоёв на такие подложки возможно создать атомарно гладкий интерфейс. В ФТИ им. Иоффе в лаб. Лебедева А.А. отработана технология создания таких подложек [A4] (см. Рисунок 2.4). На рисунке представлены изображения топографии (a), распределения поверхностного потенциала (b), а также карты КРС интенсивности линии G (c) одной и той же области поверхности. Сканирование одной и той же области различными методами позволило однозначно выявить области с двуслойным графеном (светлые области на (b) и (c)). При этом разница в потенциале между однослойным и двуслойным графеном соотносится с известными данными (см. раздел 1.3.1) [128]. При исследовании поверхностного потенциала на такой подложке возможно не только определить его абсолютную работу

выхода, но и оценить качество зонда и его латеральное разрешение в СКЗМ по разнице потенциала между однослойным и двуслойным графеном [171].

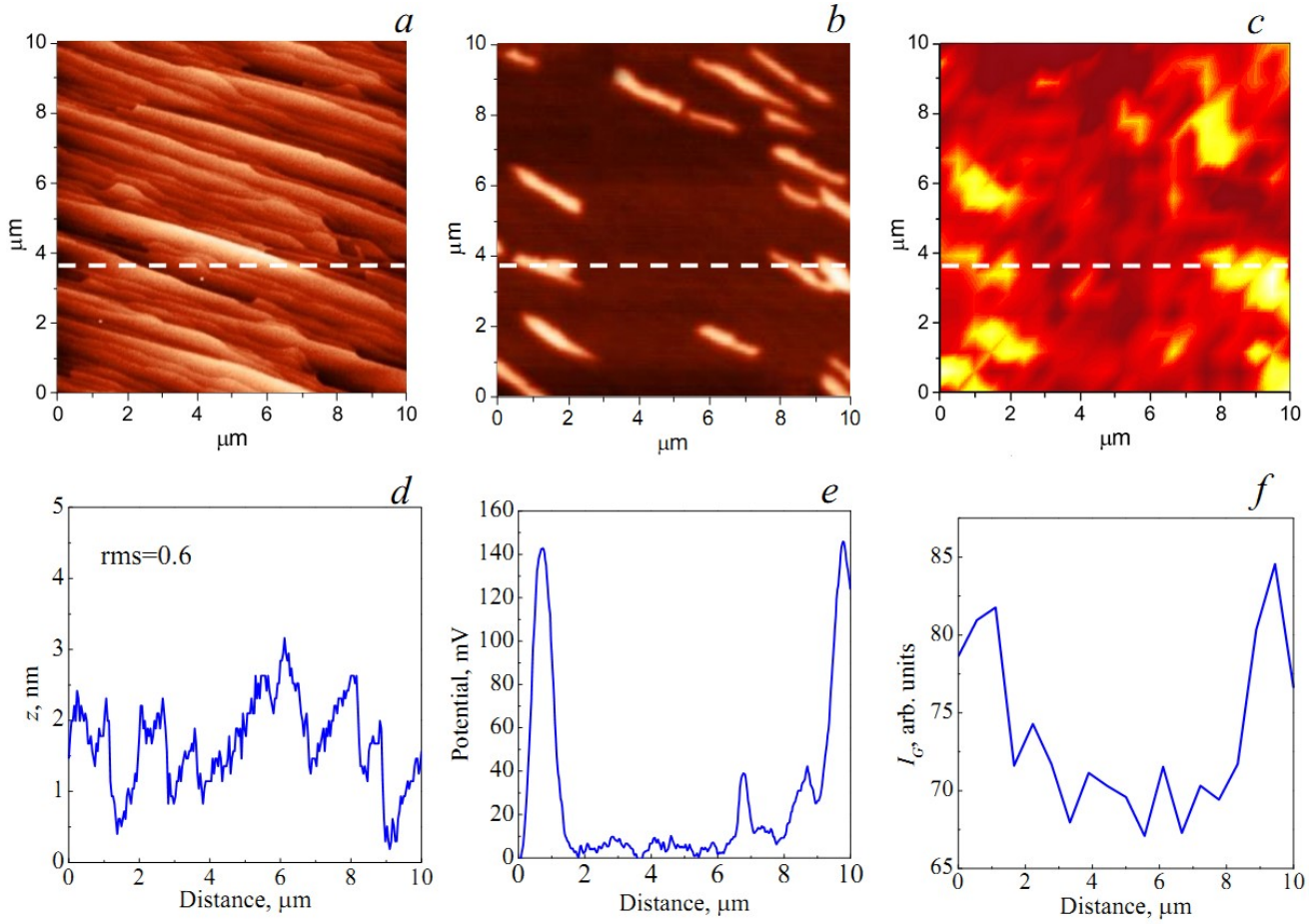

Рисунок 2.4 Топография поверхности (a) и ее профиль (d), полученный вдоль линии отмеченной пунктирной линией. Распределение поверхностного потенциала (b) и соответствующий профиль (e). Карта КРС интенсивности линии G (c) и соответствующий профиль (f) [А4].

Обсудим теперь вопрос влияния внешних условий на измерение поверхностного потенциала. Известно, что в атмосферных условиях на большинстве исследуемых поверхностей может находиться пленка влаги, которая приводит к экранированию реального поверхностного потенциала [172]. Кроме того, возможно перераспределение ионов, находящихся в поверхностной пленке под действием электрического поля зонда. Все перечисленные факторы устраняются проведением измерений в условиях СВВ, в которых работа выхода, измеренная методом СКЗМ и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совпадают [173]. В условиях среднего и низкого вакуума работа выхода может отличаться от работы выхода измеренной в СВВ в переделах 0.1 эВ для относительно стабильных поверхностей (ВОПГ, Al/AlO_x, ITO) и в

пределах 0.3 эВ при протекании фото и электрохимических реакций, обусловленных водой [174].

Другим преимуществом вакуумных условий является значительное увеличение (примерно на 2 порядка) добротности колебаний зонда, что приводит к возрастанию чувствительности измерений. Однако поскольку время стабилизации амплитуды колебаний зонда *τ* определяется как $\tau = \frac{Q}{(\pi f)}$, то для типичных значений *Q* = 20 000 и *f* = 100 кГц время стабилизации составит 60 мс. Поскольку в одной строчке сканирования обычно используется от 200 до 500 точек, то частота сканирования одной строчки должна быть не больше 0.3 Гц. Ситуацию можно исправить сканированием на второй резонансной частоте, на которой добротность меньше, однако, параллельно увеличивается эффективная жесткость кантилевера и соответственно падает чувствительность. ГКЗМ, основанная на частотной модуляции, лишена этого ограничения, поскольку измеряется не амплитуда, а частота, и время стабилизации составляет $\tau = \frac{1}{(\pi f)}$.

Рисунок 2.5 показывает АСМ изображение скола p-n GaAs/AlGaAs диода и соответствующие профили распределения поверхностного потенциала, измеренные в темноте и на свету [А11]. Данный рисунок демонстрирует дополнительные возможности КЗМ для определения типа легирования поверхности полупроводника. Действительно, при освещении, приводящем к генерации неравновесных носителей заряда, происходит уменьшение величины приповерхностного изгиба зон. Поскольку у большинства полупроводниковых материалов уровень Ферми на поверхности закрепляется в запрещённой зоне, то в p-типе зоны загнуты вниз, а в n-типе вверх. При освещении поверхностный потенциал будет уменьшаться в p-типе и увеличиваться в n-типе. Разность поверхностных потенциалов в темноте и на свету называют фотопотенциалом и на поверхности p-типа он положительный, а n-типа - отрицательный. С другой стороны, данный пример также демонстрирует возможное влияние АСМ лазера, детектирующего отклонения кантилевера. В данном случае этот эффект отсутствовал, поскольку использовался лазер с длиной волны 1300 нм.

Другим важным эффектом при КЗМ исследовании поверхности полупроводников со слоем естественного оксида является возможный захват в оксиде (зарядка), основными носителей заряда. Рисунок 2.6 показывает распределение поверхностного потенциала на сколе структуры аналогичной структуре на Рисунке 2.5 при приложении обратного смещения 45 В (а). При этом измерения выполнены спустя 1 минуту после приложения напряжения и 3 минуты.

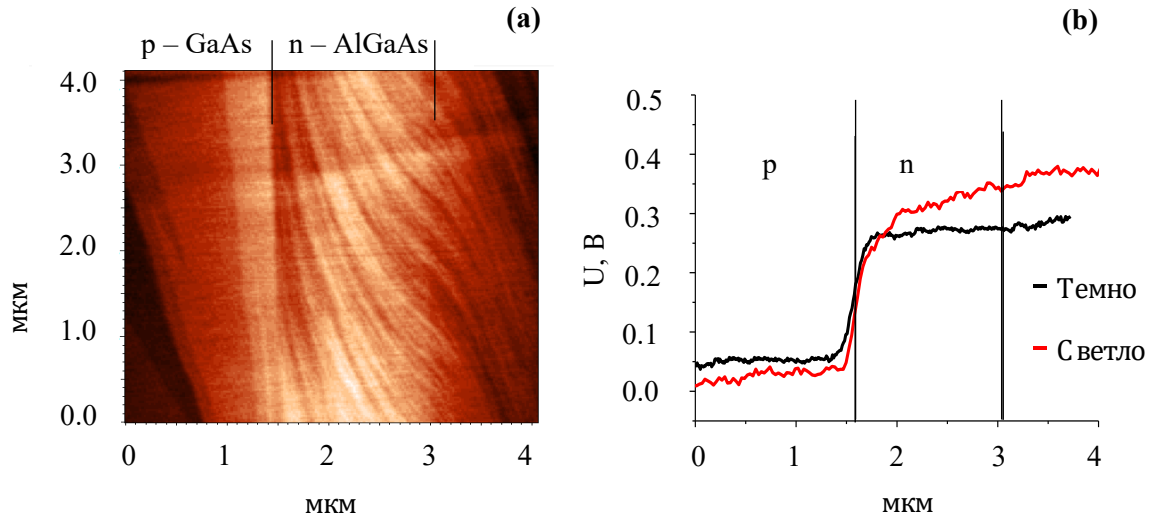

Рисунок 2.5 p-GaAs/n-AlGaAs диод. $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ (n = $1.5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, толщина 1.47 мкм); GaAs (p = $3\text{-}3.5 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$, толщина 2 мкм) (a) АСМ изображение скола. (b) Профили распределения поверхностного потенциала на свету и в темноте [A11].

На Рисунке 2.6 видна трансформация профиля распределения потенциала в области L~3 мкм, что является проявлением накопления основных носителей заряда (электронов) в поверхностном оксиде. При снятии внешнего напряжения данный заряд также можно визуализировать и отследить его эволюцию (см. Рисунок 2.6. (b). Подобное накопление основных носителей заряда также наблюдалось на поверхности GaAs НП в области барьера Шоттки [175]. Также важно отметить, что поверхностный оксид может захватывать и фотоиндуцированные неравновесные носители заряда. При этом времена удержания захваченных зарядов могут быть значительными (минуты и часы) [176].

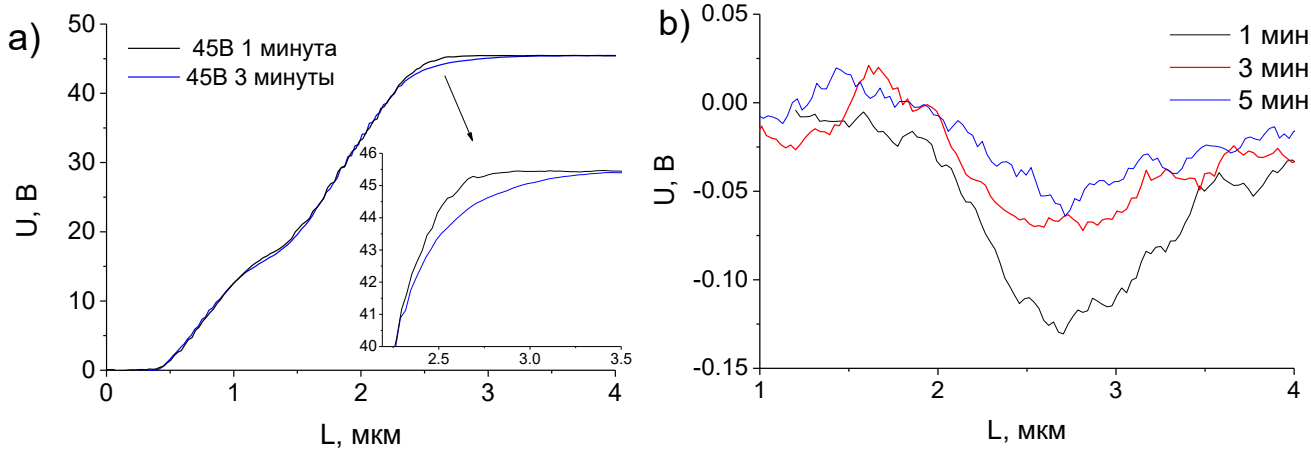

Рисунок 2.6 Распределение поверхностного потенциала и его эволюция на сколе p-GaAs/n-AlGaAs диода при приложении обратного смещения -45В (a) и последующем заземлении структуры (b).

Стоит подчеркнуть возможности используемого зондового микроскопа. Перепад потенциала на Рисунке 2.6 (а) составляет 45 В и автору не известны работы с сопоставимыми результатами (важно отметить, что данный профиль является типичным для большого количества измеренных структур и до этого не был опубликован по просьбе группы предоставившей структуры). Данные исследования были выполнены методом ГКЗМ в вакуумных условиях при использовании Si зонда без проводящего покрытия (NSG 11).

Таким образом, Кельвин-зонд микроскопия позволяет с нанометровым латеральным разрешением определять распределение поверхностного потенциала и величину работы выхода поверхности, а также исследовать захваченные в диэлектрик заряды.

2.3 Электропроводные методики СЗМ.

2.3.1 Сканирующая микроскопия сопротивления растекания

Для исследования электронных свойств поверхности, помимо КЗМ, возможно также локальное измерение проводимости. Проводящий СЗМ зонд является мобильным электродом и позволяет измерять сопротивление в каждой точке поверхности образца при приложении напряжения между зондом и образцом. Прикладывая постоянное напряжение на зонд и сканируя поверхность можно получать карту распределения силы тока (токовую карту). При этом величина силы тока определяется несколькими последовательно включёнными сопротивлениями (контактным сопротивлением зонда, сопротивлением толщи образца, сопротивлением барьера зонд-полупроводник и сопротивлением растекания). Действительно, поскольку поверхность является плоскостью, а зонд можно аппроксимировать кругом с радиусом a, то сопротивление растекания $R=\rho/4a$, где ρ – удельное сопротивление полупроводника, определяемое концентрацией и подвижностью носителей заряда.

Метод СЗМ, основанный на измерении сопротивления растекания, называется сканирующая микроскопия сопротивления растекания (СМСР, scanning spreading resistance microscopy, SSRM). Данный термин, как правило применяют для описания СЗМ метода для получения токовых карт на поверхности образца. Метод хорошо себя зарекомендовал в определении уровня легирования различных эпитаксиальных слоёв [177] и транзисторных структур [178] с высоким пространственным разрешением вплоть до визуализации квантовых точек [179]. Важно отметить, что количественное определение уровня легирования делают путём сопоставления величины тока на исследуемом и эталонном образце с использованием одинакового зонда [180].

Высокое латеральное разрешение метода достигается за счёт исследования сколов структур, на поверхность которых выходят слои с различным уровнем легирования. Для применения метода на образцах с развитой поверхностью, например НП, производят планаризацию поверхности [181].

2.3.2 **Проводящая атомно-силовая микроскопия**

Для описания метода исследования проводимости с помощью СЗМ используется термин проводящая атомно-силовая микроскопия (conductive atomic force microscopy, C-AFM). Данный термин, является более широким и чаще употребляемым. Широта объясняется тем, что в данное понятие входит не только измерение токовых карт, но и измерение локальных ВАХ с помощью зонда и даже получение поверхностных массивов ВАХ, которые, по сравнению с SSRM, несут много больше информации по сравнению с SSRM. В данной диссертации будет использоваться термин C-AFM.

В данном разделе представлены результаты исследования трёхмерного качественного распределения легирования в горизонтальных GaAs НП, которые подробно изложены в работе [А7]. Особенности распределения легирования при росте горизонтальных GaAs НП, являются малоизученными. При исследовании использовались проводящие зонды с износостойким проводящим покрытием W_2C, а также с монокристаллической алмазной иглой с радиусом закругления 10 нм, что обеспечило суб-100 нм пространственное разрешение.

Горизонтальные GaAs НП были выращены методом MOVPE (МОГФЭ метал органическая газофазная эпитаксия) на двух видах подложек GaAs (100), легированных p- и n-типом. Уровни легирования подложек составляли ~$2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ для подложек n-типа и ~$1\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ для подложек p-типа с разориентацией поверхности 2°. Разориентация подложки p-типа привела к образованию террас на поверхности и данное обстоятельства важно для объяснения особенностей распределения легирования при росте НП.

При росте НП производилось включение источника с n-примесью (Sn), а затем в середине процесса p-примесью (Zn), или наоборот. Было выращено четыре типа легированных НП имеющих различные комбинации типа легирования подложки и последовательности легированных сегментов НП: 1) p-подложка, сначала p-сегмент (Zn), затем n (Sn); 2) n-подложка, p-легированный и затем n-легированный сегменты; 3) p-подложка, n- и затем p- сегменты; 4) n-подложка, n- и затем p- сегменты. Для удобства используются следующие обозначения для образцов с легированием: «легирование подложки»/„легирование в первом сегменте“ - „легирование во втором сегменте“.

Например, p/n-p означает, что образец состоит из p- подложки, на которой первая половина роста НП была проведена с использованием n-легирующего прекурсора, а вторая половина - с использованием p-легирующего прекурсора.

Топография образцов исследовалась в контактном режиме АСМ. Рисунок 2.7 (a) показывает схему реализации C-AFM и пример одной сканирующей линии. На выходе сканирования сигнал высоты дает карту рельефа, а сигнал тока формирует токовую карту. Для n-сегмента на p-подложке протекающий ток будет меньше, чем для p-сегмента на такой же подложке вследствие наличия p-n перехода между сегментом и подложкой. На других панелях рисунка показаны АСМ изображения (b, e) и токовые (c, f) карты, а также соответствующие ВАХ (d, g) для образцов p/p-n и n/p-n (два характерных образца).

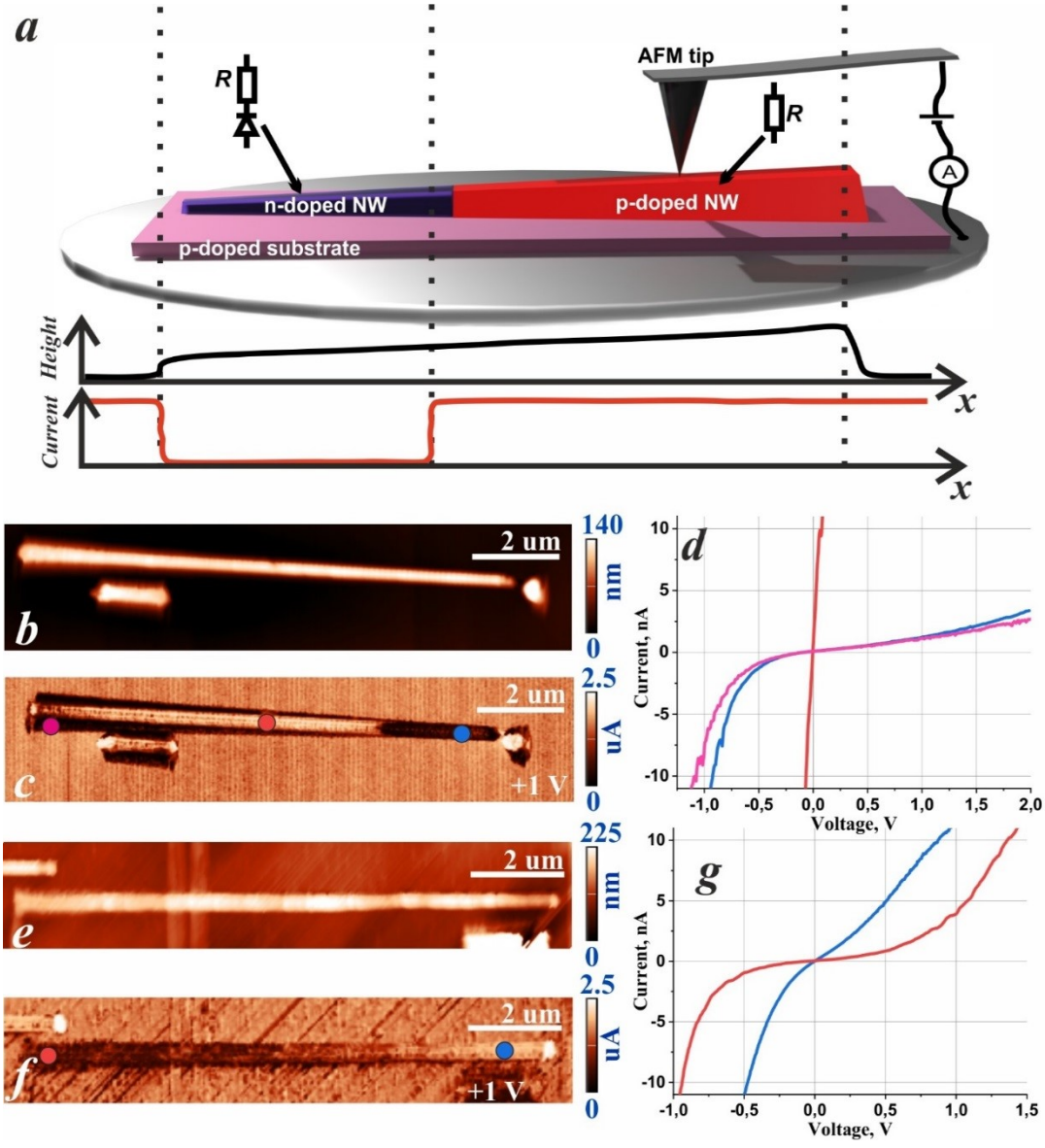

Рисунок 2.7 (a) Схема C-AFM исследования горизонтальных GaAs НП. Топография (b, e), токовые карты (c,f) и ВАХ измеренные в точках отмеченных на (c,f) с соответствующим цветом. (b-d) p/p-n образец; (e-g) n/p-n образец.

Как видно на рисунке (b, e), образцы p/p-n и n/p-n демонстрируют в целом схожую топографию НП, хотя карты силы тока существенно различаются. В зависимости от типа подложки и последовательности легирования могут формироваться различные конфигурации проводящих и непроводящих областей. Для правильной интерпретации токовых карт использовалась просвечивающая электронная микроскопия для изучения внутренней структуры НП. Для проведения ПЭМ-исследования были выбраны два наиболее отличающихся друг от друга образца (см. Рисунок 2.7). На верхних правых вставках (Рисунок 2.8 (a, b)) представлены изображения сечений p/p-n и n/p-n НП, полученные методом высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей ПЭМ (HAADF).

Известно, что интенсивность изображения в методе HAADF чувствительна к атомным номерам z элементов в изображаемых структурах [182] или к фазам кристаллической структуры. Поэтому на HAADF-изображениях n- области, содержащие Sn (z = 50), могут контрастировать с областями, образованными Zn (z = 30), Ga (z = 32) и As (z = 33). С другой стороны, ПЭМ-изображение высокого разрешения образца p/p-n также показывает разницу в кристаллических фазах между ядром и оболочкой.

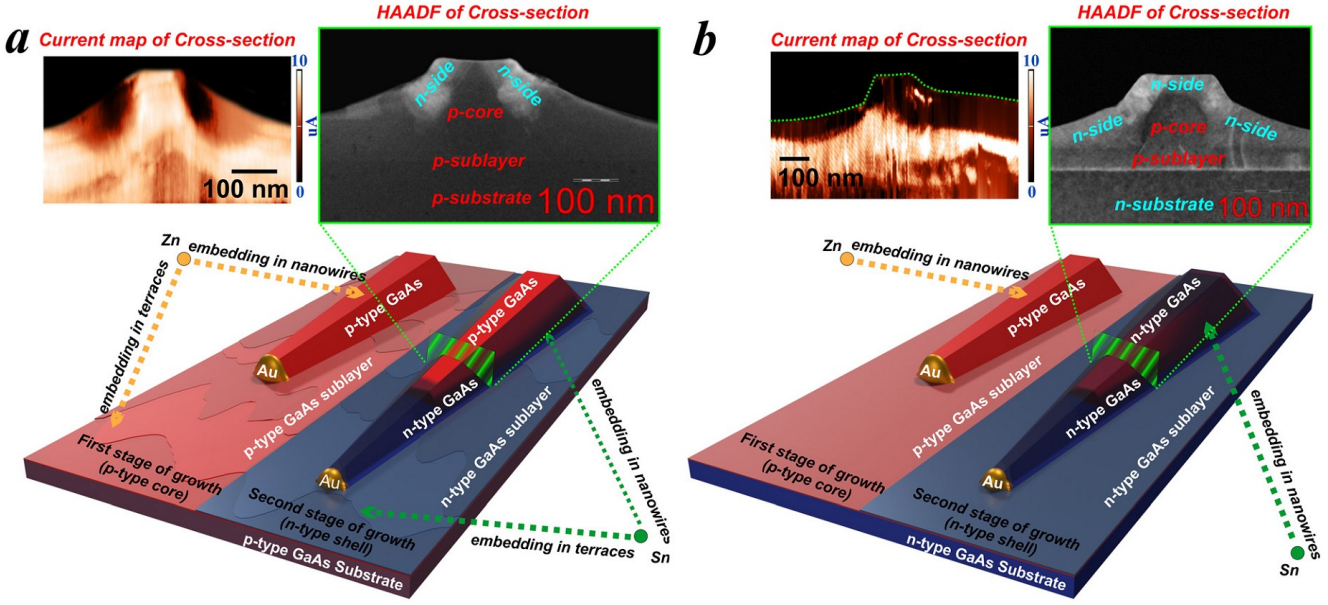

Рисунок 2.8 Процесс роста НП образцов (a) p/p-n и (b) n/p-n. Вставки - сечения соответствующих НП полученные методом ПЭМ (TEM) справа, и токовые карты полученные на сколах образцов - слева.

Рисунок 2.8 иллюстрирует формирование сегментов НП с различными типами легирования на первом и втором этапах роста. Как видно на вставках, ядро и оболочка НП с различными типами легирования четко различаются по контрасту на изображениях HAADF. Толщина оболочки также может меняться в зависимости от положения поперечного сечения вдоль оси НП. Для выявления распределения Sn было проведено

сканирующее C-AFM исследование поперечных сечений НП. Для исследования подложки с горизонтальными НП были расколоты в направлении, перпендикулярном оси роста НП. Верхние левые вставки (см. Рисунок 2.8 (a, b)) показывают токовые карты поперечного сечения НП, полученные при подаче +1 В на зонд. Токовые карты коррелируют с изображениями HAADF. Области с легированием Sn имеют более низкую проводимость. Стоит подчеркнуть высокое суб-100нм латеральное разрешение в полученных картах.

Важно отметить, что тип подложки влияет на процесс роста. НП, растущие на подложках, легированных p-примесью (Рисунок 2.8 a), не имеют верхней части n-оболочки. Соответственно, карты тока показывают зазор между боковыми n-сегментами (см. Рисунок 2.7 (c)). НП, растущие на подложке, легированной n-примесью (Рисунок 2.8 (b), имеют сплошную оболочку, что приводит к более однородным картам тока (см. Рисунок 2.7 (f)). Наблюдаемая разница в формировании оболочки связана с влиянием разориентации подложки на рост планарных НП.

Помимо топографии и карт тока, Рисунок 2.7 показывает типичные ВАХ, полученные в измерениях C-AFM. Красные кривые соответствуют сегментам, легированным p-типом, синие кривые соответствуют сегментам, легированным n-типом. Красная кривая (Рисунок 2.7 (d)) является линейной, что указывает на отсутствие барьеров для тока, протекающего от зонда к подложке. Действительно, эта кривая была измерена в части НП, легированной p-типом, выращенной на подложке, также легированной p-типом. Более того, линейный вид кривой указывает на высокий уровень легирования и отсутствие влияния барьера Шоттки между зондом и поверхностью. Синяя кривая (Рисунок 2.7 (d)) является выпрямляющей из-за p-n-перехода, образованного между p-легированной подложкой и n-легированным сегментом НП.

Синяя кривая (Рисунок 2.7 (g)) соответствует n-легированному сегменту НП, выращенному на n-подложке, покрытой тонким p-легированным подслоем, и поэтому кривая является сублинейной. Красная кривая на (Рисунок 2.7 (g)) была измерена в области p-n-перехода между НП и подложкой, и поэтому она имеет выпрямляющую форму.

Разница в распределении легирования связана с преимущественным включением в полярные грани НП в сочетании с разницей между n- и p-подложками в их влиянии на поверхностную диффузию легирующих частиц. Диффузия атомов Zn и Sn в направлении НП ограничивается их включением в 2D-слой подложки, формирующийся одновременно с НП. Известно, что включение Zn и Sn в полярную поверхностную ступеньку происходит интенсивнее, чем в неполярную (001) поверхность [183]. Изначально более высокая

плотность ступеней разориентированных p-подложек вызывает более интенсивное включение легирования в 2D-слой по сравнению с более гладкими n-легированными подложками. Таким образом, поток диффузии легирующей примеси в НП, растущий на подложке p-типа, меньше, чем в НП, растущем на подложке n-типа. Легирующие примеси Zn и Sn, достигающие GaAs НП, предпочтительно встраиваются в полярные боковые грани, чем в неполярную верхнюю грань (001). Поэтому уровень легирования боковых граней выше, чем в верхней грани НП на подложках p-типа с высокой плотностью ступеней (и низким диффузионным потоком в НП) (Рисунок 2.8 (a)). Однако встраивание легирующей примеси насыщается с увеличением атомного потока. Таким образом, более однородное легирование наблюдается в НП на подложках n-типа с более низкой плотностью ступеней. В этом случае сплошная оболочка покрывает НП (Рисунок 2.8 (b)).

Для дополнительной интерпретации полученных токовых карт и определения уровней легирования, было выполнено моделирование в программном пакете Silvaco TCAD, воспроизводящее форму сечения НП и учитывающее приповерхностную ОПЗ в НП [A7]. Моделирование позволило установить диапазоны уровней легирования в n- и p-сегментах НП, а именно $7{\cdot}10^{17}{\div}4{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$ и $7{\cdot}10^{18}{\div}5{\cdot}10^{19}$ см$^{-3}$, соответственно.

Стоит также упомянуть о возможных применениях результатов данной работы. Сформированные структуры, очевидно, являются транзисторными структурами, которые при должной технологической доработке могут быть основой планарных НП-транзисторов. Более того, полученные структуры позволяют реализовать сразу два типа транзисторов – биполярные и полевые с p-n затвором. Рисунок 2.9 показывает, как могут быть реализованы транзисторные структуры разных типов.

Биполярные структуры получены на 2˚ разориентированных подложках, что индуцирует неоднородное распределение легирования в оболочке. Структуры с полевым транзистором выращены на GaAs(001) подложке. При этом оба типа структур могут быть сформированы в рамках одного процесса. Легирование полученных структур также может быть легко изменено на любой стадии роста. Таким образом, продемонстрированные структуры перспективны для создания транзисторов на основе горизонтальных НП.

Таким образом, были выращены горизонтальные GaAs НП легированные p (Zn) и n (Sn) примесью. Изучение распределения легирования с помощью C-AFM с суб-100 нм пространственным разрешением и подтверждённое независимым HAADF-TEM исследованием выявило трёхмерное распределение легирующих примесей.

Особенности распределения можно контролировать с помощью разориентации поверхности подложки.

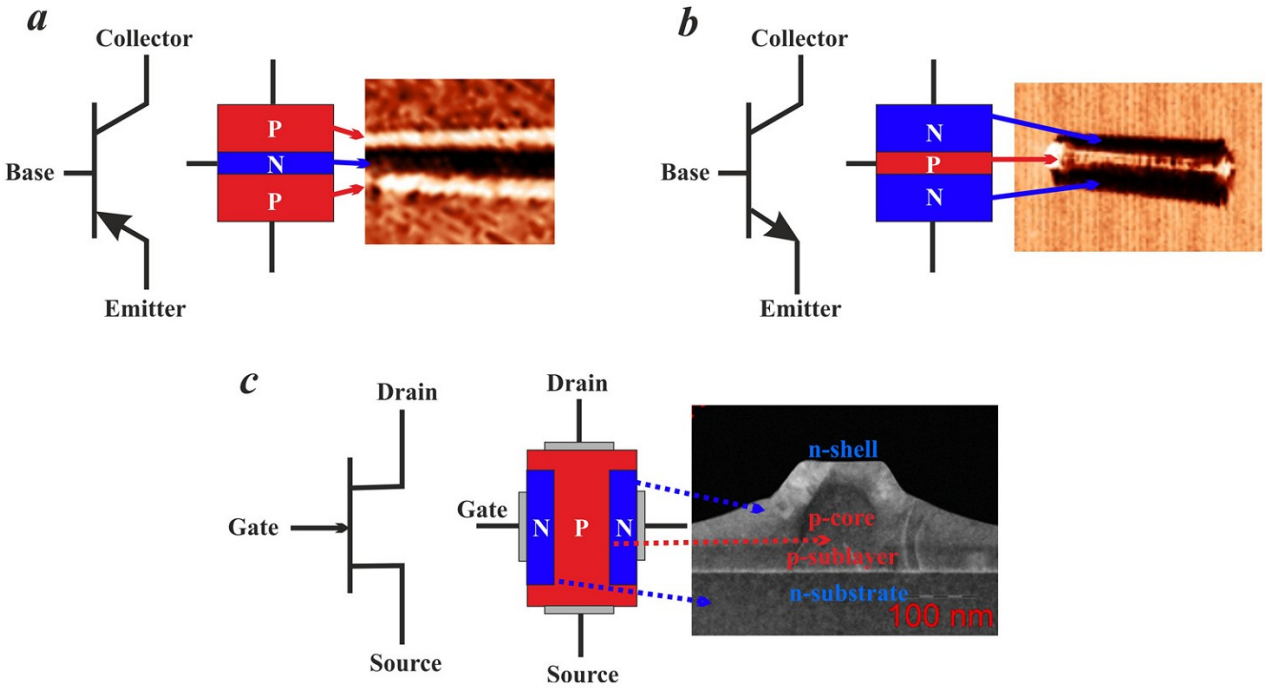

Рисунок 2.9 Примеры реализации (a) структуры биполярного транзистора p-n-p на основе образца p/n-p, (b) структуры биполярного транзистора n-p-n на основе образца p/p-n и (c) структуры полевого транзистора с p-n затвором на основе образца n/p-n.

2.3.3 **C-AFM вертикальных нанопроводов.**

В предыдущем разделе, в C-AFM исследовании горизонтальных НП, было показано, что создание стабильного электрического контакта можно обеспечить, увеличивая силу нажима зонда. В случае вертикальных НП, такой подход не работает. Действительно, НП с высоким аспектным соотношением обладают малой изгибной жёсткостью и при контакте с СЗМ зондом легко изгибаются вбок. Для полупроводникового цилиндрического НП с радиусом R=50 нм и длиной L=1 мкм, модулем Юнга E, изгибная жёсткость составляет $k_{бок} = ER^4/L^3 \sim 0.1$ Н/м. Для создания устойчивого контакта к GaAs подложке, зонд прижимают с силой, достигающей 1 мкН, при этом даже сила 1 нН будет приводить к боковому изгибу вертикального НП на 10 нм и изменению площади контакта, а значит невоспроизводимым измерениям.

Измерение ВАХ вертикальных НП возможно реализовать с помощью металлического зонда, положение которого контролируется сканирующим электронным микроскопом [5] или сканирующим туннельным микроскопом [184,185], однако такие исследования требуют специализированного более дорогостоящего оборудования, по сравнению с АСМ. Таким образом, разработка C-AFM метода исследования

вертикальных НП является актуальной задачей. Далее представлена хронология с важными вехами, в методических и технических новациях, позволивших успешно проводить C-AFM исследования на вертикальных НП,

На момент начала (2011 год) интенсивных C-AFM исследований вертикальных НП, автор диссертации столкнулся со сложной ситуацией. Зондовый микроскоп позволял получать топографию в контактном или полуконтактном режиме, а также были доступны зонды с металлическими (Pt/Ir или Au) покрытиями или алмазным покрытием, легированным азотом (DCP, с относительно высоким сопротивлением, см. Таблицу 1). Алмазные зонды, легированные бором, обладали лучшей проводимостью, но они не были доступны для группы [186]. Сканирование массива НП, растущих на подложке приводило к их изгибу (см. Рисунок 2.10 (b)) или отламыванию, поэтому невозможно было создать устойчивый электрический контакт. Для решения этой проблемы применялось заращивание массива НП аморфным полупроводником [187] или полимером [188], что приводило к фиксации НП и возможности создания контакта к вершине НП. Однако, материал матрицы может влиять на электронные свойства НП, например, накапливая заряд и модулируя проводимость НП во время измерения ВАХ [175].

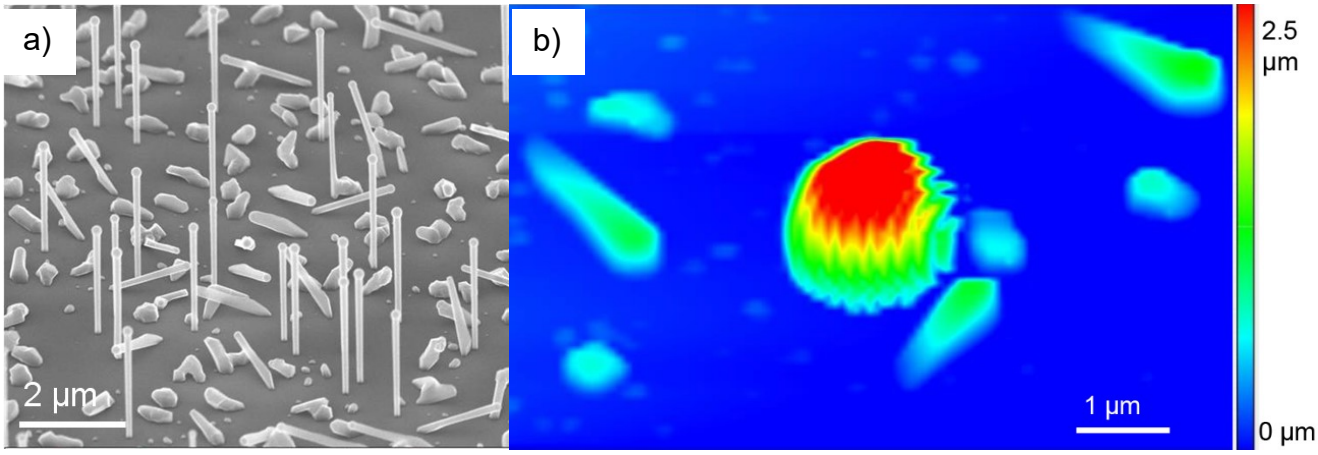

Рисунок 2.10 Массив вертикальных и наклонных GaAs НП (a) СЭМ изображение (b) АСМ изображение полученное в полуконтактном режиме.

В качестве иллюстрации сложности создания электрического контакта между зондом и нанопроводом, рассмотрим массив вертикальных и наклонных GaAs НП (см. Рисунок 2.10). При сканировании в полуконтактном режиме, горизонтальный провод раскачивается зондом, что приводит к формированию размытого пятна на АСМ изображении и невозможности создать контакт к вершине НП (см. Рисунок 2.11). Также на АСМ изображении видны более короткие наклонные НП, изображение которых является менее размытым. В 2012 году было предложено создавать контакт к

наклонным НП с помощью «ручного» управления положением зонда. Под «ручным» управлением подразумевается следующая последовательность действий. После получения АСМ изображения отключалась петля обратной связи, и производилось управление положением зонда в трёх пространственных измерениях. При этом расстояние зонд-поверхность задавалось на контроллере положения z-сканера, а в плоскости XY положением зонда в реальном времени управлял курсор мыши. Стоит отметить, что микроскопы не всех производителей позволяют производить такие манипуляции, и, как правило, измерение ВАХ происходит в месте, заданном указанием нужной точки на АСМ изображении.

Преимуществом «ручного» управления является возможность аккуратной подстройки взаимного расположения зонда и вершины НП. Для этого между зондом и НП прикладывается напряжение, как правило высокое (~10В), и отслеживается значение протекающего тока на осциллографе. При образовании контакта, в цепи начинает протекать ток. Далее осуществляются незначительные перемещения зонда относительно НП с целью максимизации протекающего тока. В случае стабилизации значения тока, напряжение отключается, и производится измерение серии ВАХ. Если ВАХ воспроизводятся, то они считаются надёжными.

Высокое напряжение на момент создания контакта необходимо для образования проводящего канала между зондом и НП, поскольку создание такого канала увеличением нажима, как в случае контакта с подложкой, невозможно. В 2012 году были проведены первые эксперименты по измерению ВАХ на наклонных GaAs НП [А5]. Контакт создавался не к самому острию зонда, а к боковой поверхности пирамиды зонда (см. Рисунок 2.11) для уменьшения контактного сопротивления зондов с алмазным покрытием. Имеющиеся в наличии зонды с металлическими покрытиями, к сожалению, быстро деградировали при высоких напряжениях.

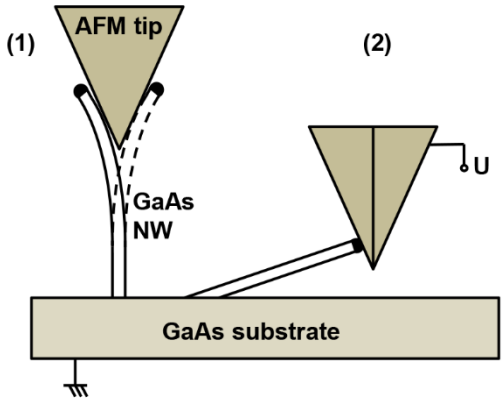

Рисунок 2.11 Схема создания контакта между зондом и (1) вертикальным НП, (2) наклонным НП.

В 2014 году сотрудничество лаборатории Оптики Поверхности (ФТИ им. Иоффе) и лаборатории возглавляемой Erkki Lähderanta (Лаппенрансткий технологический университет LUT, Финляндия) привело к приобретению СЗМ Bruker Multimode 8 финской стороной. Данный микроскоп обладал только появившейся возможностью получения топографии и проведения СЗМ исследований в прыжковой моде (PeakForce), что позволило существенно снизить силу воздействия зонда на образец, а также минимизировать латеральные силы, что важно для исследования вертикальных НП. Одновременно стали доступны зонды с более стабильным Pt/Ir проводящим покрытием. Это позволило получать АСМ изображения массивов НП без их изгиба. Рисунок 2.12 (a) и (e) показывает примеры 3D АСМ изображений массива (a) [A3] и одиночного GaAs НП.

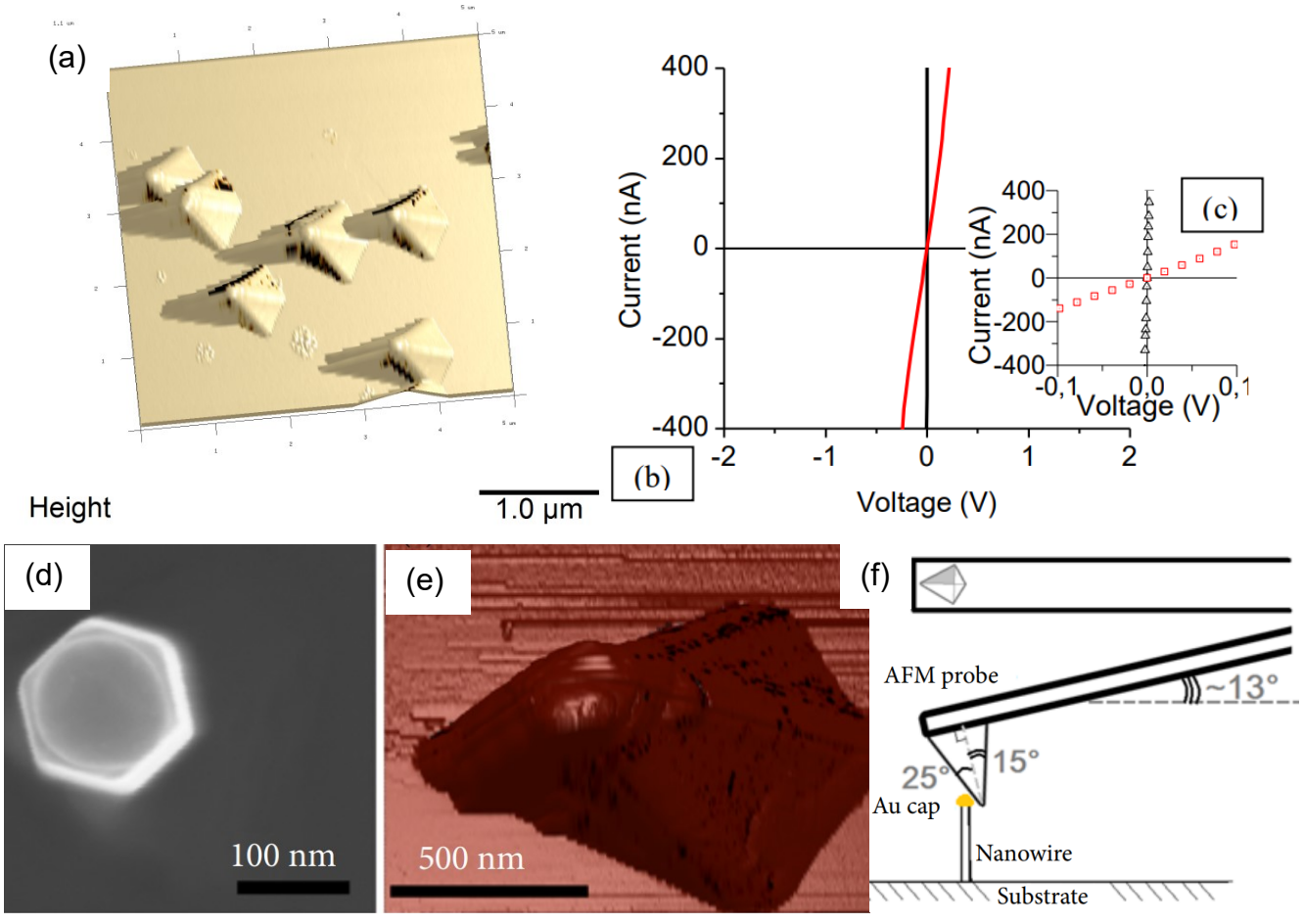

Рисунок 2.12. 3D АСМ изображение массива GaAs НП (a) с наложенной токовой картой (тёмные области соответствуют местам протекания тока). (b) и (c) ВАХ различных GaAs НП [A12]. Одиночный GaAs НП (d) СЭМ изображение вид сверху (e) 3D АСМ изображение с наложенной токовой картой. (f) Схема контакта между зондом и НП при измерении ВАХ, с учётом геометрии пирамиды зонда (вставка сверху) и наклона кантилевера относительно горизонтали [A3].

На изображении видны пирамиды АСМ зонда. То есть изображения являются результатом конволюции формы НП и пирамиды зонда. Поскольку НП имеет сравнительно небольшой диаметр (Рисунок 2.12 (d)), то фактически произошло

сканирование нанопроводом пирамиды зонда. На АСМ изображения наложены токовые карты и при приложении отрицательного напряжения, места протекания тока обозначены тёмными пятнами. Важно отметить, что на изображении на вершинах пирамиды такие пятна отсутствуют. Таким образом, при контакте самого кончика зонда и вершины НП ток практически не протекает, однако протекает при контакте с боковой поверхностью пирамиды зонда. Использование возможностей PeakForce позволило вначале получить токовую карту, а затем в месте с наилучшей проводимостью измерить ВАХ. Для сильнолегированных p-GaAs НП были получены линейные ВАХ с наклоном, соответствующим 7 кОм, что говорит, о рекордно низком контактном сопротивлении к НП [A12].

Важной особенностью при измерении ВАХ вертикальных НП, является форма пирамиды зонда, а также угол наклона кантилевера. В зависимости от производителя микроскопа угол наклона может быть разным. Например, у микроскопов Bruker данный угол составляет 13° (Рисунок 2.12 (f)), а у микроскопов НТ-МДТ 20°.

В 2015 году при измерении ВАХ вертикальных НП, начали использоваться зонды серии Etalon с проводящим покрытием W_2C. Благодаря цилиндрической форме пирамиды (см. Рисунок 2.3 (d,e)) стало возможно создавать устойчивый контакт к вершине НП без использования сканирования в прыжковой моде (PeakForce)[A13, A14, A15]. При этом возможен выбор кантилеверов с жёсткостью от 0.1 до 30 Н/м. Рисунок 2.13 показывает СЭМ изображение массива AlGaAs НП[189] (a), СЭМ изображение «пирамиды» и острия АСМ зонда Etalon (b), и АСМ изображение массива НП, полученное этим зондом (c). Изображения представлены в одинаковых масштабах и развёрнуты так, чтобы их конволюция приводила к формированию соответствующего АСМ изображения.

На АСМ изображении видны яркие пятна диаметром 0.5 мкм. Данные пятна формируются при сканировании вершин НП остриём зонда. Самые светлые пятна соответствуют наиболее высоким НП, такие пятна окружены наклонным ореолом с диаметром ~2 мкм, что соответствует взаимодействию наклонного торца цилиндра (Рисунок 2.13 (b)) и вершины НП. Важно отметить, что благодаря наклону кантилевера и форме зонда возможно создание устойчивого контакта между зондом и НП в области, отмеченной красным на рисунке (b) и (c). Представленный на рисунке массив НП является достаточно плотным и поэтому устойчивый контакт можно создать только к самым высоким НП. Для более низких и близкорасположенных НП наклонный торец цилиндра будет касаться сразу нескольких НП.

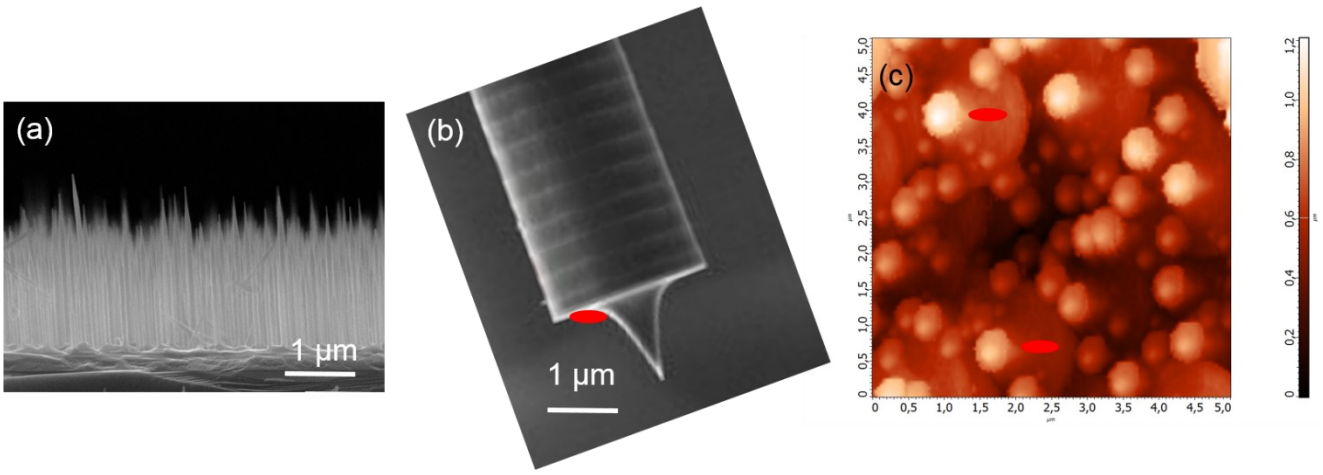

Рисунок 2.13 (a) СЭМ изображение массива AlGaAs НП, (b) СЭМ изображение цилиндрической «пирамиды» и острия зонда HA_FM W2C с учётом угла наклона кантилевера c) АСМ изображение массива AlGaAs НП, полученное зондом на рис. (b). Изображение (c) развёрнуто на 90°, чтобы соответствовать проекции зонда на рис. (b). Красной линией (b) помечена область зонда при контакте с которой вершины самых высоких НП дают соответствующие участки (красные овалы) на АСМ изображении.

Также важно отметить, что контакт с цилиндром возможен если длина НП превышает длину острия зонда (участок зонда до цилиндра). Для исследования относительно коротких НП, остриё зонда может быть обломано и такую процедуру можно выполнить только на относительно жёстких (30 Н/м) кантилеверах серии HA_HR.

Таким образом, появление зондов с износостойким проводящим W_2C покрытием, нанесённым на цилиндрическую «пирамиду» зонда, позволило создавать стабильный и устойчивый контакт к вершине вертикального НП на микроскопе, неоснащённом прыжковой модой. Стоит отметить, что автору попадалось несколько бракованных партий зондов с плохопроводящим W_2C покрытием. Более того, ВАХ с применением таких зондов были выпрямляющими при исследовании металлических образцов.

В 2016 году появились зонды с проводящим TiN покрытием. Данное покрытие также является высокопроводящим и стабильным, и присутствует на кончике острия зонда. Это позволяет создавать контакт к вершине НП [A8].

На текущий момент на рынке присутствует широкий спектр зондов с различными стабильными покрытиями (см. Таблицу 1), а также с широким выбором жёсткости кантилевера. Представленные выше примеры демонстрируют успешное создание контакта к вершине НП при использовании прыжковой моды для относительно «мягких», т.е. с малой изгибной жёсткостью НП и относительно жёстких НП при использовании менее современного зондового микроскопа.

Возникает вопрос, возможно ли создание контакта к НП с малой изгибной жёсткостью при использовании стандартного микроскопа? Действительно, ведь даже

получение АСМ изображения в полуконтактном режиме таких НП является затруднительным (см. Рисунок 2.10 (b)). Для исследования таких объектов было найдено решение – сканирование с выключенной обратной связью [А15]. В данном режиме зонд отводится от поверхности на расстояние, примерно соответствующее длине НП, и производится сканирование с регистрацией сигнала отклонения кантилевера (DFL, deflection) и токовой карты (если между зондом и НП приложено напряжение). На карте DFL будут возникать соответствующие особенности, показывающие координаты вершин НП. При этом возможно дополнительно настраивать расстояние зонд поверхность с целью уменьшения латеральных размеров особенности. В таком случае будет возникать механический контакт между самым кончиком зонда и НП. Далее в «ручном» режиме производится дополнительное позиционирование зонда и измерение ВАХ. Однако в случае контакта к поверхности НП со слоем оксида, ВАХ могут быть шумящими из-за влияния зарядовых ловушек на интерфейсе [184] [А13].

Таким образом, прогресс в создании АСМ зондов с различной формой острия и износостойкими проводящими покрытиями, а также разработка различных методик C-AFM позволяют производить измерения ВАХ на одиночных вертикальных НП.

2.4 Исследование электромеханических явлений СЗМ методами

В разделе 1.2.5 упоминалось несколько электромеханических эффектов, проявляющихся в А3В5 НП. Поскольку СЗМ позволяет исследовать различные электронные явления с помощью измерения силы тока или поверхностного потенциала, а также контролировать силу воздействия зонда на различные наноструктуры с высокой точностью, то СЗМ является эффективным инструментом для исследования электромеханических явлений. По аналогии с прямым и обратным пьезоэлектрическим эффектом, введём разделение электромеханических явлений на прямые и обратные. Прямые эффекты подразумевают изменение электронных свойств при механическом воздействии, а обратные - изменение механических свойств объекта при протекании электрического тока или приложении напряжения.

Среди прямых эффектов можно выделить пьезоэлектрический эффект (piezoelectric), тензорезистивный эффект (piezoresistive), флексоэлектрический эффект (flexoelectric) [190], а также пьезоэлектрическую генерацию [23] и трибоэлектрическую генерацию [191]. Среди обратных эффектов отметим обратный пьезоэлектрический эффект. Все перечисленные эффекты в различной степени проявляются в А3В5 НП. Для исследования прямых эффектов необходимо создавать контролируемую деформацию (strain) в наноструктуре.

В следующих подразделах рассмотрены примеры практической реализации экспериментальных условий с контролируемой деформацией A3B5 НП. Стоит отметить, что оценка распределения деформации при взаимодействии зонда с плоской поверхностью является хорошо исследованной и решённой задачей. Существуют как аналитические решения, в которых остриё зонда аппроксимируется относительно простой геометрической фигурой, например модель Герца [192], так и численное моделирование, например в пакете COMSOL Multiphysics [A16], в котором можно точно воспроизвести заранее измеренную более сложную форму зонда.

2.4.1 **Одноосная деформация вертикального НП**

Для нанопроводов, вертикально растущих на подложке, возможно создать одноосную деформацию сжатия вдоль оси НП с помощью СЗМ зонда. Действительно, зонд возможно привести в механический контакт с вершиной НП и с помощью уменьшения расстояния зонд - поверхность подложки Δz, зная жёсткость зонда k_c, определить деформацию ε_{zz} в НП: $\varepsilon_{zz} = k_c \cdot \Delta z/(L \cdot ((\pi \cdot d^2 \cdot E/4L) + k_c))$ [A17], где L – длина НП, d – диаметр НП, E – модуль Юнга НП (см. Рисунок 2.14). Важно подчеркнуть, что при одноосном сжатии значение упругой деформации одинаково по всей длине НП.

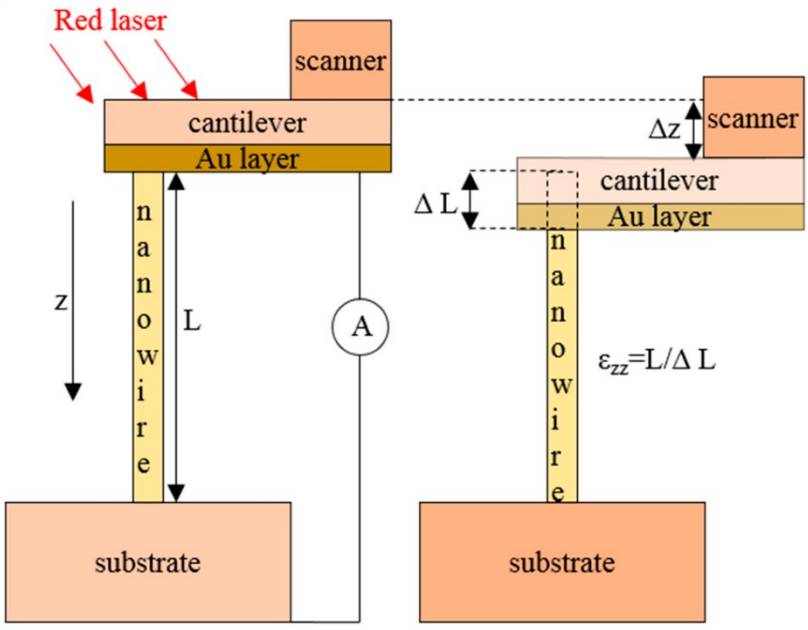

Рисунок 2.14 Схема эксперимента по одноосному сжатию НП с помощью АСМ кантилевера. При сжатии возможно измерение силы тока, а также засветка АСМ лазером.

Для создания одноосной деформации следует учитывать ряд ограничений, связанных с особенностями зондового микроскопа и геометрией НП. Поскольку кантилевер наклонен под углом 20° к подложке, то смещение кантилевера строго в

горизонтальном направлении будет также создавать силу в латеральном направлении и соответственному изгибу НП. Для преодоления данного негативного эффекта в работе [A17] было предложено наклонить образец на 20° для чего был изготовлен специальный держатель. Использование подобного держателя налагает дополнительные ограничения на выбор исследуемой области на подложке. В такой геометрии возможно производить деформацию нанопроводов растущих только вблизи самого края подложки (на расстоянии, не превышающем длину кантилевера). При попытке исследовать НП ближе к середине подложки, держатель зонда будет касаться поверхности подложки раньше зонда.

Для создания устойчивого механического контакта в описанной выше геометрии возможно использование зондов серии Etalon, для которых точку контакта с вершиной НП можно выбрать на плоской части цилиндра «пирамиды» зонда (см. Рисунок 2.13 (b), красный овал). Другим вариантом является использование перевёрнутого на 180° кантилевера, при этом контакт создаётся с плоскостью, на которой отсутствует пирамида. Поскольку ширина кантилевера составляет около 30 мкм, то перед проведением эксперимента необходимо заранее сломать зондом НП, растущие в радиусе минимум 15 мкм от нанопровода, который планируется деформировать.

Другим ограничением, которое следует учитывать, является критерий Эйлера-Бернулли, задающий максимальное значение одноосной деформации сжатия цилиндра перед потерей его боковой устойчивости (buckling): $\pi^3 \cdot E \cdot d^4/128L^2$. На практике, для определения максимальной деформации перед переходом в режим неустойчивости, полезно измерять силовую кривую F(z) при одноосной деформации НП (см. Рисунок 2.15).

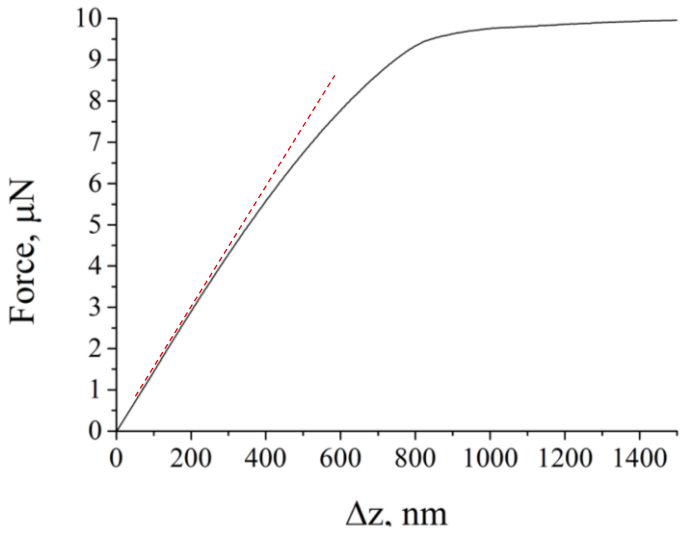

Рисунок 2.15 Силовая кривая F(z) при одноосной деформации AlGaAs НП длиной 6 мкм и диаметром 100 нм, кантилевером с жёсткостью 15 Н/м [A17].

Переход в режим неустойчивости будет сопровождаться изменением наклона линейного участка кривой (красная пунктирная линия). Данное ограничение затрудняет создание одноосной деформации, превышающей 1%.

2.4.2 **Изгибная деформация вертикального НП**

В предыдущем разделе рассмотрена одноосная деформация сжатия НП, однако для более полного исследования электромеханических свойств необходимо также исследовать влияние деформации растяжения вдоль оси роста нанопровода. Деформацию растяжения возможно реализовать при боковом изгибе растущего на подложке НП. Рисунок 2.16 (a) показывает пример боковой деформации АСМ зондом, растущего на подложке НП и распределение деформации по сечению и длине НП. Из рисунка следует, что при боковой деформации происходит одновременное сжатие и растяжение НП на противоположных боковых гранях.

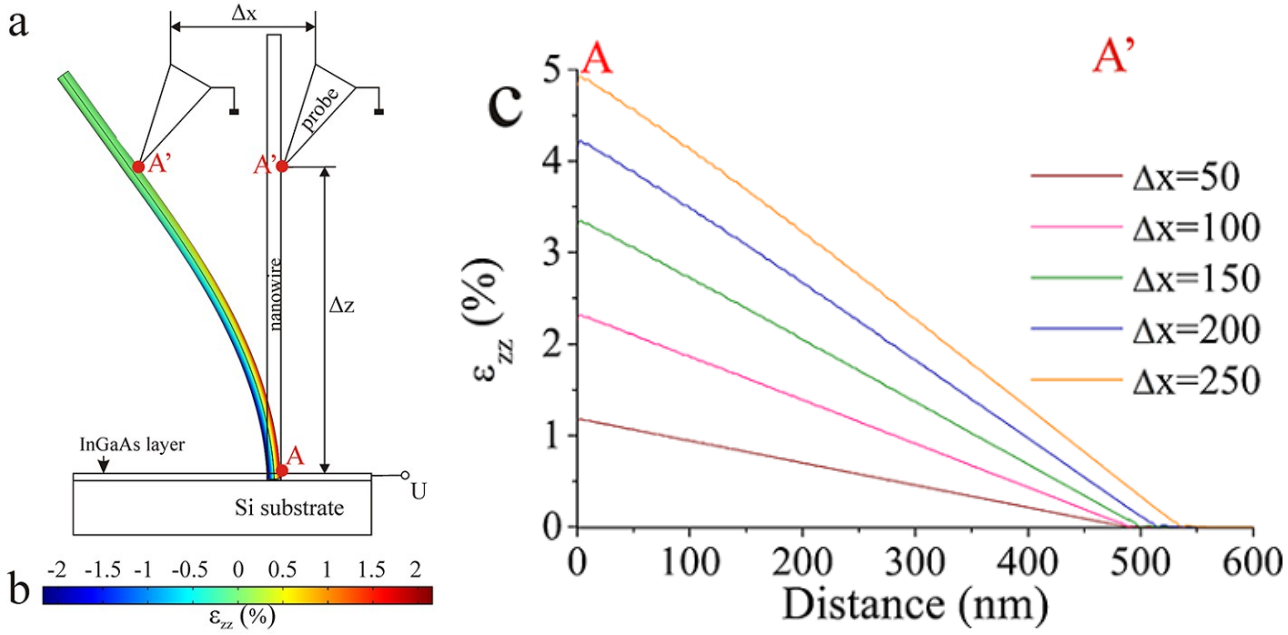

Рисунок 2.16 (a) Экспериментальная конфигурация для измерений ВАХ при боковом изгибе НП диаметром 20 нм с помощью проводящего зонда АСМ (справа) и соответствующее распределение деформации по диаметру НП у его основания (слева). Расстояние зонд-поверхность подложки Δz = 500 нм. (b) Распределение деформации у основания НП вдоль диаметра, рассчитанное для значения Δx 100 нм. (c) Расчетное распределение деформации НП между нулевым положением у основания НП (точка A) и контактом с зондом (точка A′) вдоль длины НП как функция смещения Δx [A18].

При этом максимальная деформация достигается у основания НП и линейно спадает (при условии постоянства диаметра вдоль длины НП) к точке контакта с зондом. То есть реализуется изгиб балки с одним закреплённым концом, и величина деформации у основания НП может быть оценена аналитически $\varepsilon_z = 3\Delta x \cdot R/\Delta z^2$, где R – диаметр НП. Однако на практике НП при латеральном смещении зонда (Δx) будет

проскальзывать вдоль зонда и более точно величину деформации удобно оценивать при моделировании, например в COMSOL (см. Рисунок 2.16), что и было сделано в работе [A18].

Стоит обратить внимание на ряд особенностей при практической реализации эксперимента при боковом изгибе НП с помощью зонда. Во-первых, Рисунок 2.16 не совсем корректно отображает реальную геометрию зонда. Подобная геометрия возможна при использовании зондов с отклонённым остриём (VIT, Tipsnano и др.) при условии использования их на микроскопах где, кантилевер наклонён меньше чем на 17° по горизонтали (в используемом в работе основном СЗМ этот угол составлял 20°) (см. Рисунок 2.17 (a)).

Реализация эксперимента, в котором зонд самым кончиком касается боковой поверхности НП на требуемой высоте (расстоянии от ростовой подложки), возможна. Для этого необходимо использовать зонды в которых угол конуса острия не превышает 40°, например зонды серии Etalon (Рисунок 2.13 (b)), тогда при условии наклона балки зонда на 20° возможно касаться боковой поверхности НП (см. Рисунок 2.17 (b)). Однако следует учитывать конечную длину острия данного зонда серии Etalon. Для зондов со стандартной кремниевой пирамидой и остриём с малым углом конуса такой необходимости нет Рисунок 2.17 (c)).

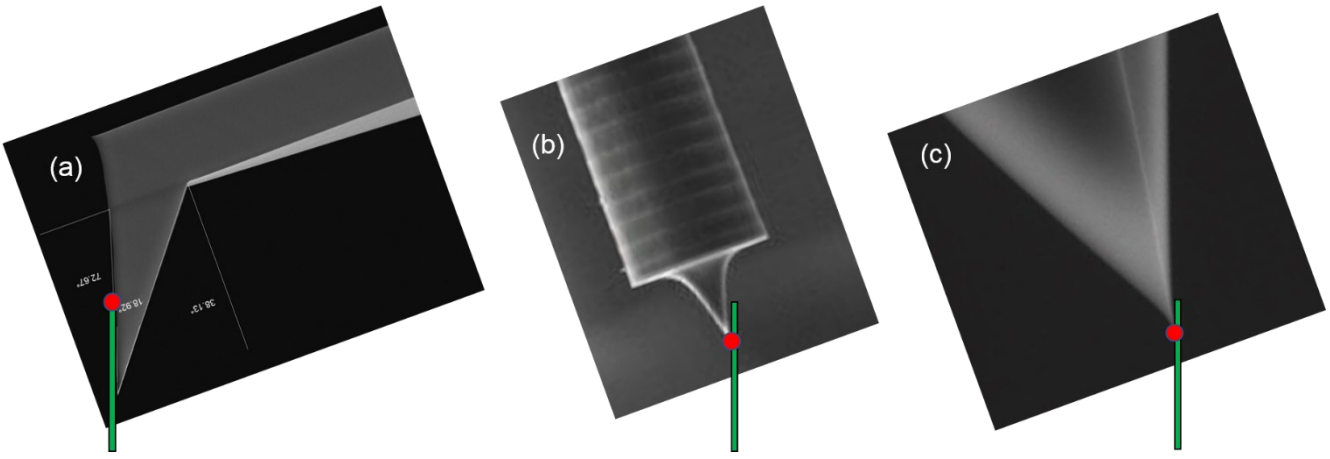

Рисунок 2.17 Схематическое изображение кончиков различных зондов и вертикального НП (зелёный прямоугольник) при условии наклона кантилевера на 20° (a) зонд VIT, (b) зонд ETALON, (c) зонд Golden. Красным кругом показана точка механического контакта. СЭМ изображения взяты с сайта tipsnano.com.

Для измерения ВАХ на определённом расстоянии от ростового контакта на боковой поверхности НП, необходимо вначале получить АСМ изображение НП, затем отвести зонд на требуемое расстояние от подложки, затем произвести латеральное смещение зонда, так чтобы завести самый кончик зонда за нанопровод (на Рисунке 2.17 (b) и (c) такому смещению соответствует смещение вправо), и затем латерально

сместить зонд в перпендикулярном направлении (данному направлению соответствует направление на наблюдателя на Рисунке 2.17 (b) и (c)). В такой конфигурации возможна контролируемая боковая деформация НП с одновременным измерением ВАХ.

Также следует учитывать, что НП может быть не цилиндрическим, а коническим. В таком случае распределение деформации вдоль оси НП будет нелинейным и при некоторых углах конуса даже не монотонным[193].

При боковом изгибе, возможно достижение деформации у основания НП достигающей 10% и величина создаваемой деформации ограничена пределом прочности НП или ростового контакта.

2.4.3 **Изгибная деформация горизонтального НП**

При боковом изгибе вертикального НП наибольшая деформация возникает в области ростового контакта, однако в ряде задач необходимо создавать контролируемую деформацию в строго заданном месте НП. Для реализации этой возможности производят боковой изгиб НП, горизонтально лежащих на подложке. Рисунок 2.18 (a) показывает АСМ изображение GaP лежащего на Ni/Si подложке [A19].

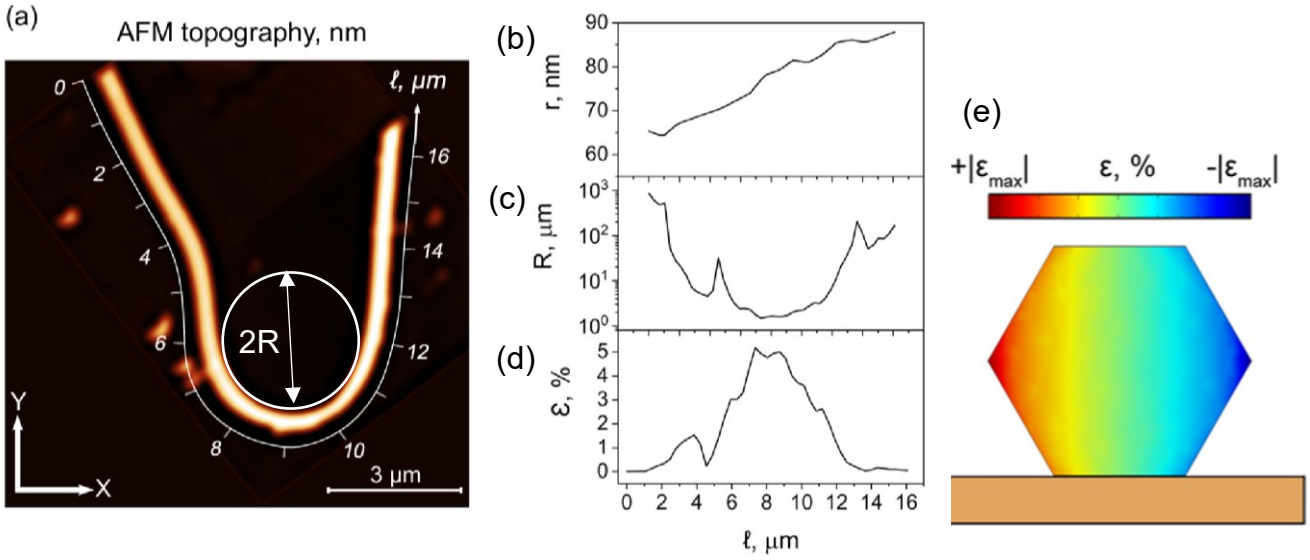

Рисунок 2.18 Согнутый GaP нанопровод лежащий но подложке (a) АСМ изображение, (b) Изменение радиуса сечения (описывающего шестиугольник круга) НП вдоль длины НП, (c) Изменение радиуса кривизны изгиба НП вдоль длины НП, (d) Распределение деформации вдоль длины НП (по модулю), (e) Распределение деформации по сечению НП в области изгиба [A19].

НП был перенесён на подложку с помощью механического контакта поверхности подложки с массивом НП, выращенным на ростовой подложке. При этом НП отламываются и остаются на Ni/Si подложке. После переноса часть НП в зависимости от их длины и диаметра уже будут согнуты. Дополнительный контролируемый изгиб или деформацию можно создать с помощью смещения части НП АСМ зондом. Деформация

данного НП ε достигает 5% (см. Рисунок 2.18 (d)) может быть оценена как ε=r/R, где r – радиус окружности, описывающей гексагональное сечение НП, а R – радиус кривизны изгиба НП. Более аккуратно R возможно определить, как $R = ((X'^2+Y'^2)^{3/2})/|X'Y''-Y'X''|$, где ’- обозначает производную по l (длине НП) (см. Рисунок 2.18 (c)).

Поскольку при боковом изгибе внешняя часть НП растягивается, а внутренняя часть НП сжимается (см. Рисунок 2.18 (e)), то суммарное изменение деформации вдоль сечения удваивается. На Рисунке изменение деформации в НП на рисунке достигает 10%, при этом такая деформация является упругой, что ещё раз иллюстрирует уникальные возможности НП для исследования свойств полупроводниковых материалов при гигантских деформациях.

Важно отметить, что НП на рисунке после изгиба с помощью зонда, сохраняет свою форму и положение. Это вызвано преобладанием сил ван-дер-Ваальса ($F_{вдВ}$) между НП и подложкой над упругими силами ($F_{упр}$), стремящимися выпрямить НП. В данном эксперименте подложка Ni/Si была выбрана не случайно, поскольку такая подложка имела субнанометровую шероховатость, а значит сильное ван-дер-ваальсово взаимодействие между НП и подложкой. Более строго условие сохранения формы изогнутого НП на подложке можно записать как $F_{упр} = EIk'' < F_{вдВ} = Ad^{1/2}L/16s^{5/2}$, где k – кривизна НП, I – момент инерции, E – модуль Юнга, A – постоянная Хамакера, d – диаметр НП, s – расстояние между НП и подложкой [194,195]. Из представленного выше условия следует, что длинные и тонкие НП могут сохранять форму на подложке после изгиба. Для коротких и толстых НП, для сохранения деформации, необходима фиксация.

Исследование электромеханических явлений на деформированных НП, горизонтально лежащих на подложке, возможно с помощью C-AFM и Кельвин-зонд микроскопии. Однако следует учитывать, что не закреплённый провод в C-AFM эксперименте под воздействием зонда может менять форму. Кроме того, необходим нетривиальный анализ полученных результатов, вследствие сплошного электрического контакта между нижней гранью НП и проводящей подложкой. На практике автор диссертации не знает успешных подобных экспериментов.

КЗМ исследования изогнутых GaAs и GaP НП, лежащих на подложке, автором проводились. Действительно, вследствие тензорезистивного и пьезоэлектрического эффектов, возможно их проявление в распределении поверхностного потенциала вдоль НП. Однако надёжных и воспроизводимых изменений, вследствие деформации обнаружено не было, что вероятно связано с легированием НП (затрудняющим регистрацию пьезоэлектрического эффекта) и высокой плотностью поверхностных состояний в GaAs и пиннингом уровня Ферми (нечувствительности положения пиннинга

к деформации). Несмотря на сложности в исследовании электромеханических явлений на деформированных горизонтальных НП, свободно лежащих на подложке, их исследование методами оптической спектроскопии оказалось намного более эффективным, что будет более детально рассмотрено в ближайших разделах.

2.4.4 **Микроскопия пьезоотклика и пьезоэлектрическая генерация**

Рассмотрим теперь особенности экспериментального СЗМ исследования проявлений обратного и прямого пьезоэлектрического эффекта в полупроводниковых НП. Для исследования обратного пьезоэлектрического эффекта хорошо известен СЗМ метод – силовая микроскопия пьезоотклика (piezoresponce force microscopy) и его особенности детально рассмотрены, например в работе [196]. Суть метода заключается в регистрации изменения размеров пьезоэлектрика при приложении внешнего электрического напряжения. Изменение размеров регистрируют по отклонению зонда, приведённого в плотный механический и электрический контакт с пьезоэлектриком, находящимся на проводящей подложке. При этом подаётся переменное напряжение с определённой частотой и фазой и на этой же частоте регистрируются соответствующие механические колебания кантилевера.

Следует отметить, что при приложении переменного напряжения зонд может совершать колебания не только из-за обратного пьезоэлектрического эффекта, но и других явлений [197], в частности кулоновского взаимодействия между кантилевером и проводящей поверхностью. Для минимизации данного эффекта предлагается использовать жёсткие кантилеверы, однако для уверенных заявлений об обнаруженных пьезоэлектрических свойствах того или иного нанообъекта стоит измерить зависимость амплитуды колебаний зонда от величины переменного напряжения как на нанообъекте, так и на проводящей подложке в области между нанообъектами. Обычно это позволяет исключить возможные спекуляции. По наклону зависимости амплитуды от напряжения определяют пьезоэлектрические коэффициенты или пьезоэлектрические модули.

Регистрация влияния прямого пьезоэлектрического эффекта возможна при измерении ВАХ и различной деформации НП. Однако при таком подходе помимо пьезоэлектрического эффекта вклад в изменение ВАХ также будет вносить тензорезистивный эффект. Для разделения вкладов обоих эффектов необходимо аккуратное численное моделирование, которое представлено в Главе 5. Также прямой пьезоэлектрический эффект проявляется в пьезоэлектрической генерации.

В 2006 году Z.L. Wang опубликовал статью [23], в которой при получении АСМ изображения массива ZnO НП одновременно производилась регистрация

электрического напряжения (зонд выступал как электрод вольтметра), при этом внешнего напряжения не прикладывалось. На карте распределения напряжения были обнаружены всплески, соответствующие областям, в которых зонд изгибал ZnO НП, растущие на подложке. Всплески были объяснены пьезоэлектрической генерацией. При боковом изгибе, на противоположных боковых гранях НП возникает пьезоэлектрический заряд противоположного знака, при этом в слаболегированном НП разность потенциалов, вызванная пьезоэлектрическим зарядом, может достигать десятков Вольт.

Данные заряды и потенциалы меняют высоту барьера Шоттки между зондом и НП. При этом на растянутой боковой поверхности НП барьер увеличивается и ток не протекает (Рисунок 2.19 (e)), а на сжатой части контакт становится омическим и за счёт разности потенциалов между поверхностью сжатой части НП и зондом, в цепи протекает ток (Рисунок 2.19 (f)). Таким образом, происходит преобразование механической энергии в электричество (генерация).

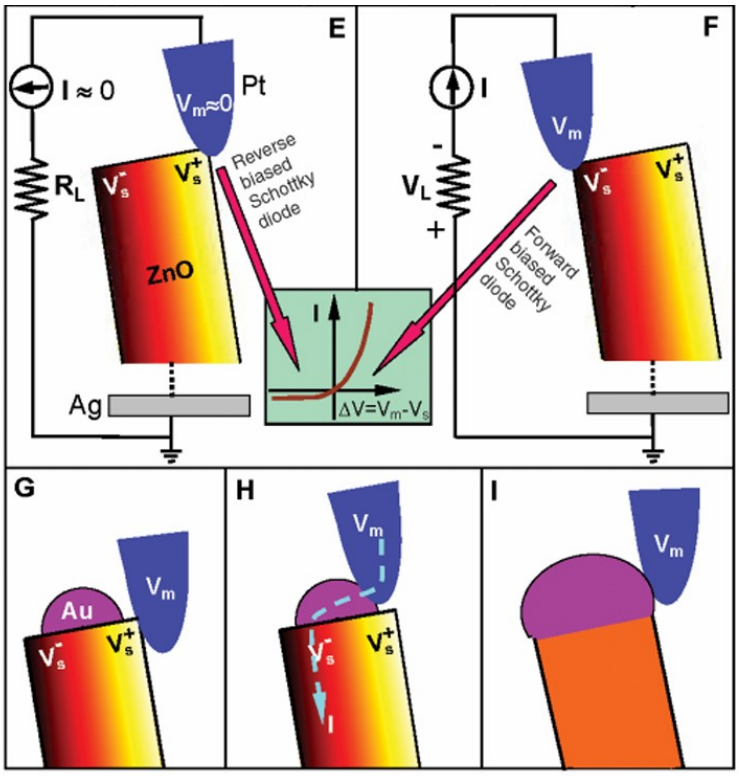

Рисунок 2.19 Генерация тока при деформации ZnO НП с помощью Pt зонда. Рисунок адаптирован из работы [23]. (e) Контакт зонда с растянутой частью НП, увеличивает высоту барьера Шоттки зонд-НП. (f) Контакт со сжатой частью уменьшает высоту барьера и в цепи протекает ток вызванный пьезоэлектрическим потенциалом. (g) и (h) если каталитическая Au частица на вершине НП не полностью перекрывает торец НП, то ток будет протекать при контакте с Au частицей деформированного НП. (i) Если частица закрывает весь торец, то она шунтирует сжатые и растянутые части НП и генерации не будет.

В 2014 году профессор Мошников В.А. (ЛЭТИ) обладающий технологией гидротермального синтеза ZnO НП[198], обратился с предложением исследовать выращенные структуры (СЭМ изображение, Рисунок 2.20 (a)) методами СЗМ. Ниже представлены примеры экспериментального исследования прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов в данных структурах. Рисунок 2.20 (b) показывает АСМ изображение массива НП, полученное в полуконтактном режиме. Полуконтактный режим был выбран вследствие большой высоты НП и в контактном режиме либо происходил слом НП, либо изображение было критически зашумлённым. Интересно отметить, что при получении АСМ изображения на токовой карте наблюдались всплески тока отрицательной полярности, при этом между зондом и образцом напряжения не прикладывалось. То есть данные всплески тока (чёрные точки на рисунке (c)) являются свидетельством пьезоэлектрической генерации. Как правило в полуконтактном режиме даже при приложении внешнего напряжения между зондом и образцом, ток не регистрируется. В данном же случае ток уверенно регистрировался.

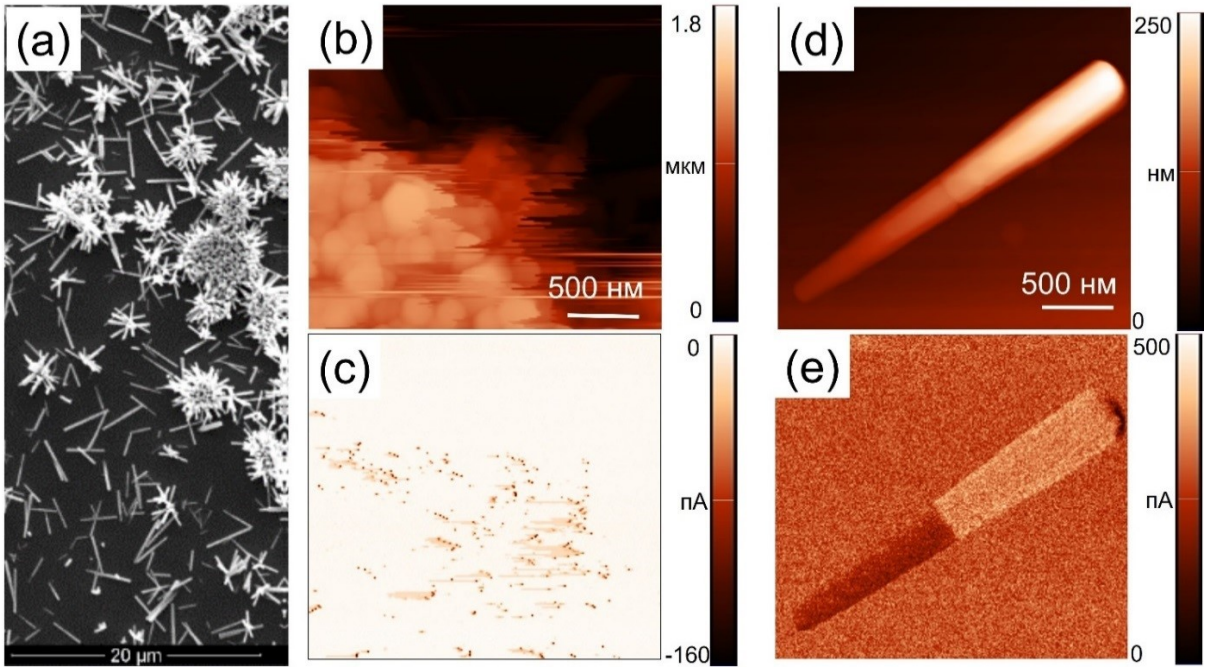

Рисунок 2.20 ZnO НП, выращенные на проводящей подложке. (a) СЭМ изображение, (b),(c) АСМ изображение и соответствующая токовая карта, (d), (e) АСМ изображение и соответствующая карты амплитуды пьезоотклика.

Рисунок 2.20 (d) показывает АСМ изображение одиночного НП. Данный НП имеет границу примерно в середине длины. При этом более низкая часть НП имела сплошной адгезионный контакт с подложкой, а более высокая (светлая) не имела такого контакта. Соответствующая карта амплитуды пьезоотклика (рисунок (e)) показывает чёткое разделение двух частей НП. На основании данного эксперимента был подан патент на

способ определения адгезионной прочности между массивом НП и подложкой при гидротермальном синтезе [П1]. Идея патента заключалась в определении относительного количества НП без сплошного адгезионного контакта.

В работе [23], как и в большинстве других, а также на Рисунке 2.22 (c) пьезоэлектрическая генерация регистрировалась при получении АСМ изображения с включённой обратной связью. Данное обстоятельство значительно затрудняет оценку величины деформации НП и выявление зависимости эффективности генерации от степени деформации. Действительно, с включённой обратной связью степень деформации будет зависеть от изгибной жёсткости НП, жёсткости кантилевера, а также скорости срабатывания обратной связи.

Для получения токовых карт с контролируемой изгибной деформацией НП, растущих на подложке, нами был предложен метод получения токовых карт с отключенной обратной связью [А15]. Рисунок 2.21 иллюстрирует схему эксперимента. Поскольку длина НП была 6 мкм, то при расстоянии зонд-поверхность подложки меньшем чем эта величина, сканирование в латеральной плоскости на постоянной высоте будет приводить к изгибу НП. Чем меньше расстояние зонд-поверхность (Z) тем сильнее будет деформироваться НП.

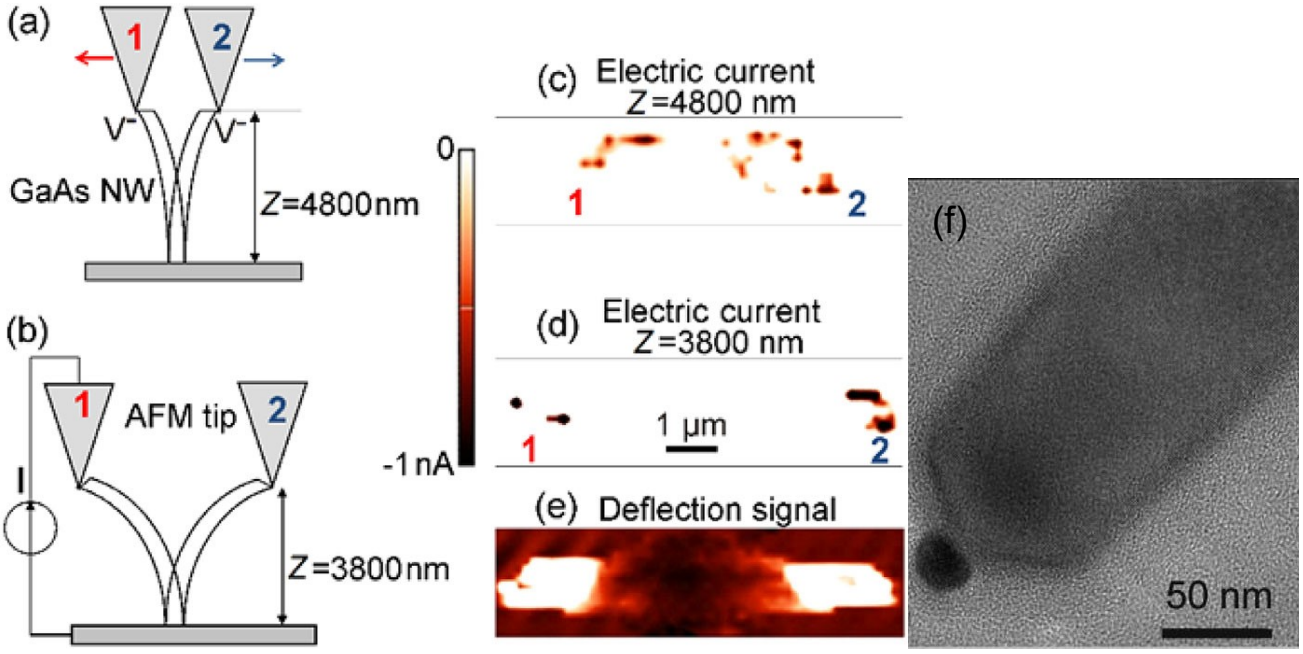

Рисунок 2.21 (a), (b) Схематические изображения зонда и НП длиной 6 мкм, на подложке. (c),(d) Комбинированные токовые карты для одного и того же НП, полученные для расстояния зонд-подложка Z=4800 нм (c) и Z=3800 нм (d). (e) Комбинированное АСМ-изображение, представляющее отклонение НП как влево, так и вправо от центра для Z=4800 нм. «1» и «2» — это направления движения зонда АСМ справа налево и слева направо соответственно. (f) ПЭМ изображение вершины НП, на котором Au каталитическая частица не полностью закрывает верхнюю грань НП [А15].

На рисунке (e) показана карта сигнала DFL (отклонения кантилевера). Поскольку обратная связь выключена, то с помощью такого сигнала можно детектировать положение НП. Данная карта составлена из двух изображений при сканировании слева-направо и справа-налево и на карте хорошо видны два светлых пятна, показывающие отклонение кантилевера вверх. При этом если бы жёсткость зонда существенно превышала изгибную жёсткость НП, то данные пятна не наблюдались бы (зонд бы не чувствовал НП). В противоположном случае, когда жёсткость НП существенно выше жёсткости кантилевера, положение пятна при сканировании слева-направо и справа-налево было бы одинаковым (зонд бы не изгибал НП). В нашем же случае, зонд изгибает НП и при уменьшении расстояния Z, расстояние между пятнами увеличивается (см. Рисунок 2.21 (c), (d)).

Интересно отметить, что на токовых картах (Рисунок 2.21 (c), (d)), всплески тока регистрируются только в самый последний момент перед сползанием зонда с согнутого НП. То есть, при контакте зонда и Au каталитической частицы (Рисунок 2.21 (f), что аналогично ситуации в работе [23] (Рисунок 2.19 (h)). Таким образом, предложенный подход позволяет контролировать степень изгибной деформации и регистрировать генерируемый ток. Природа регистрируемого в данном случае тока, будет подробно обсуждена в Главе 5.

Таким образом, разработаны подходы по созданию контролируемой одноосной деформации сжатия и деформации изгиба в одиночных НП с помощью СЗМ зонда, который одновременно выступает электродом, позволяющим проводить электрические измерения.

2.5 Сканирующий подход в оптической спектроскопии

Помимо исследований, опирающихся на сканирующую зондовую микроскопию, в данной диссертации значительная часть исследований выполнена методами оптической спектроскопии, а именно спектроскопии микрофотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) или рамановской спектроскопии (Raman). Данные оптические исследования выполнялись в группах В.Ю. Давыдова (А.Н. Смирновым и И.А. Елисеевым) - ФТИ им. Иоффе, также в В.А. Шаровым в Алфёровском Университете, А.Г. Милёхиным и И.А. Милёхиным в ИФП СО РАН, а также Ф.А. Бенимецким и А.К. Самусевым в ИТМО. Автор диссертации не был непосредственным оператором спектрометров, но участвовал в постановке и обсуждении задачи и результатов, а также во многих случаях непосредственно присутствовал при выполнении эксперимента. Исследования проводились на оптических спектрометрах

производителя Horiba, более детальные подробности конкретной установки будут описываться непосредственно при представлении экспериментальных результатов в последующих главах диссертации.

Спектроскопия ФЛ и спектроскопия КРС являются мощными оптическими методами [199], позволяющими характеризовать различные свойства полупроводниковых материалов [200]. Кратко напомним, что в спектроскопии ФЛ, образец засвечивается лазером на определённой длине волны, как правило соответствующей энергии, превышающей ширину запрещённой зоны. В результате рождаются электронно-дырочные пары, которые излучательно рекомбинируют, приводя к люминесценции. Часть неравновесных носителей заряда рекомбинируют безызлучательно и в полупроводниковых наноструктурах основным каналом безызлучательной рекомбинации является поверхность. Таким образом, интенсивность ФЛ является одним из индикаторов плотности поверхностных состояний, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации.

По спектру ФЛ можно определить энергетическую структуру материала и уровни, с которых происходит излучательная рекомбинация. Дополнительные возможности открываются при проведении время-разрешённых исследований (time resolved). При импульсном фотовозбуждении возможно исследовать характерные времена излучательной рекомбинации и определять природу той или иной спектральной особенности (прямые переходы, переходы с дефектных уровней, непрямые переходы и др). Также дополнительным инструментом является управление поляризацией падающего и собираемого излучения, но в данной диссертации поляризационно чувствительных исследований ФЛ не проводилось.

Спектроскопия КРС представляет собой явление второго порядка, при котором падающее оптическое излучение рассеивается на фононах исследуемого образца [201]. Поскольку характерные энергии фононов зависят от кристаллической решётки материала, то КРС помимо химического анализа, позволяет регистрировать механические изменения (внешние деформации, температурные деформации). Кроме того, интенсивность процесса КРС зависит в четвёртой степени от напряжённости электрического поля. Таким образом КРС также чувствительна к уровню легирования полупроводника, параметрам приповерхностной ОПЗ и пространственному распределению падающего оптического излучения внутри полупроводниковых оптических резонаторов.

Преимуществом современных оптических спектрометров является возможность пространственного картирования оптических спектров. Как уже отмечалось выше с

помощью объектива с числовой апертурой (NA) близкой к единице возможно сфокусировать оптическое излучение в субмикронную область. Используемая в работе оптическая схема была конфокальной, в которой фотовозбуждение образца и сбор сигнала производились через один и тот же объектив. Сфокусированное в субмикронные размеры оптическое пятно возможно перемещать относительно образца (производить сканирование) с нанометровой точностью с помощью пьезоэлектрического сканера, на котором находится образец. Альтернативным вариантом является сканирование пьезоэлектрическими зеркалами, отклоняющими положение светового пятна.

На практике, для количественных оценок необходимо точное определение размеров светового пятна и определение функции пространственного распределения интенсивности в пятне на конкретном оптическом спектрометре. В качестве примера решения данной проблемы приведём подход, представленный в работе [A16]. В данной работе производилась точечная деформация АСМ зондом монослоя $MoSe_2$, на мягком полимерном слое с одновременным получением карт ФЛ с целью исследования сдвига максимума экситонной ФЛ при деформации монослоя (см. схему эксперимента Рисунок 2.22 (a)).

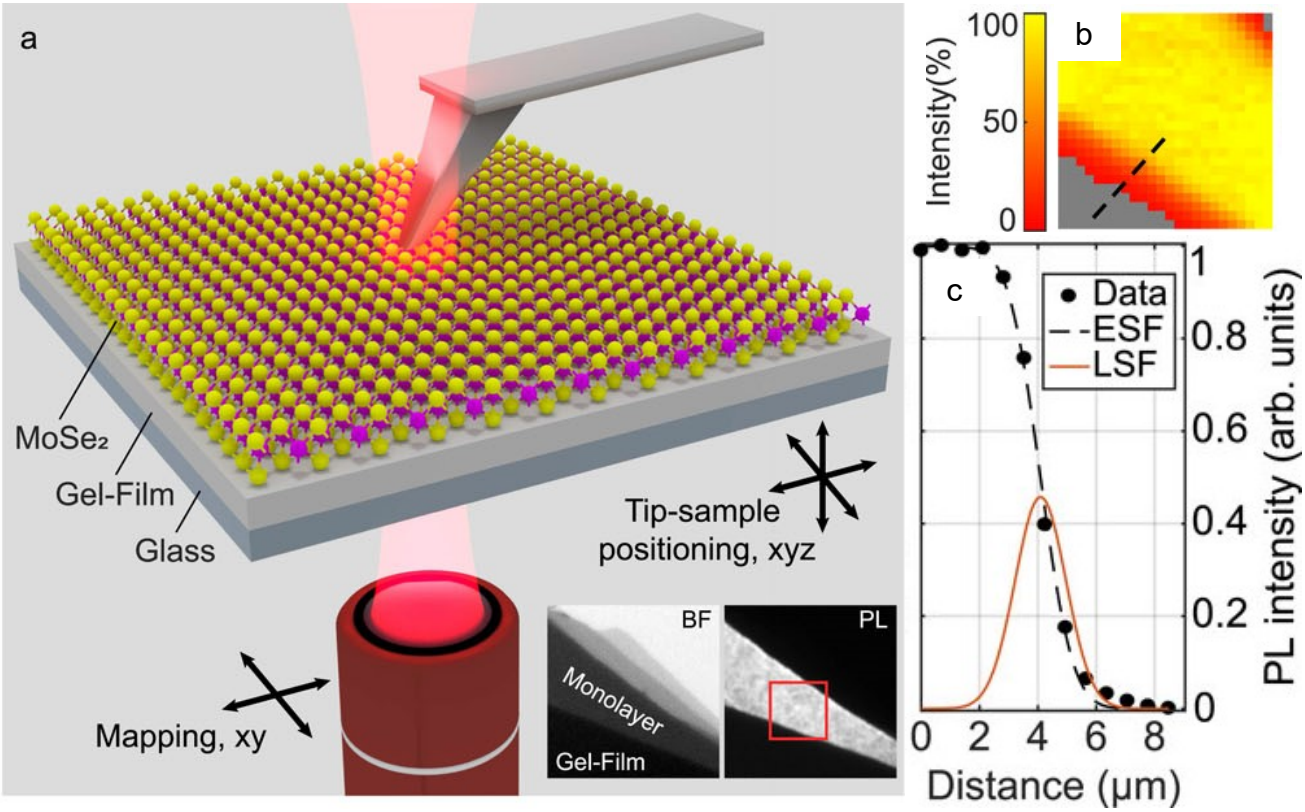

Рисунок 2.22 (a) Схема экспериментальной установки для локальной деформации монослоя $MoSe_2$ с использованием АСМ. На вставке показаны светлопольные (BF) и фотолюминесцентные (PL) изображения образца. Красный квадрат обозначает область,

выбранную для картирования. (b) Карта интенсивности экситонной ФЛ. (c) Профиль интенсивности ФЛ по краю $MoSe_2$, как указано пунктирной линией на (b). Экспериментальные данные показаны точками. Пунктирная и сплошная кривые представляют собой подгонки функции рассеяния края (ESF) и линейной функции рассеяния (LSF) соответственно. Ширина на полувысоте функции ошибки равна 1.69 мкм, как определено подгонкой ESF.

В данном случае была получена карта интенсивности ФЛ вблизи резкого края флейка (см. Рисунок 2.22 (b)). Поскольку интенсивность ФЛ на краю и вдали от края в монослое $MoSe_2$ практически не меняется, то можно оценить функцию рассеяния края (edge spread function, ESF), а также функцию рассеяния линии (LSF) характеризующую используемую оптическую систему. В данном случае величина LSF (ширина на полувысоте составила) 1.69 мкм, что существенно выше ожидаемого от используемого объектива с NA=0.7 при длине волны 632 нм. Зная величину LSF, можно выполнять деконволюцию оптического зонда и полученной карты ФЛ, для получения истинной карты распределения интенсивности ФЛ при деформации флейка. Результаты данного оптомеханического исследования представлены в Главе 6.

Другим более сложным примером взаимодействия оптического пятна и исследуемого НП является оценка LSF при оптическом картировании GaP НП лежащего на стеклянной подложке [A20]. В данном случае производилось картирование спектров КРС вдоль линии поперёк НП (см. Рисунок 2.23). Вдали от НП с диаметром 160 нм сигнал КРС от GaP (самая интенсивная TO мода в области 366 $см^{-1}$) был нулевой, при фокусировке в центр НП сигнал был максимальным. Зависимость интенсивности КРС от положения относительно оси НП имеет форму близкую к гауссиане с шириной на полувысоте (FWHM) 300 нм. В работе использовался объектив с NA=0.9 и накачка осуществлялась на длине волны 532 нм. Тогда $LSF=0.4\lambda/NA=236$ нм. При этом к теоретической оценке LSF следует добавить диаметр НП (160 нм) для корректного сравнения с экспериментальным LSF. В результате получается, что экспериментальное разрешение существенно лучше (на 100 нм), чем теоретические оценки.

Для объяснения данного противоречия следует учитывать, что GaP обладает высоким показателем преломления n=3.5 и для сравнения экспериментальной и теоретической LSF необходимо диаметр НП делить на показатель преломления. Тогда экспериментальное и теоретическое значения становятся близки. Данное обстоятельство следует учитывать при конфокальном исследовании материалов с высоким показателем преломления. В таких материалах дифракционный предел в n раз меньше предела на воздухе. Таким образом возможно производить оптическое картирование с субволновым пространственным разрешением. В работе [A20] было

произведено измерение спектров КРС при изгибе НП, при этом спектры измеренные на сжатой и растянутых частях НП существенно отличались. Подробности представлены в главе 5.

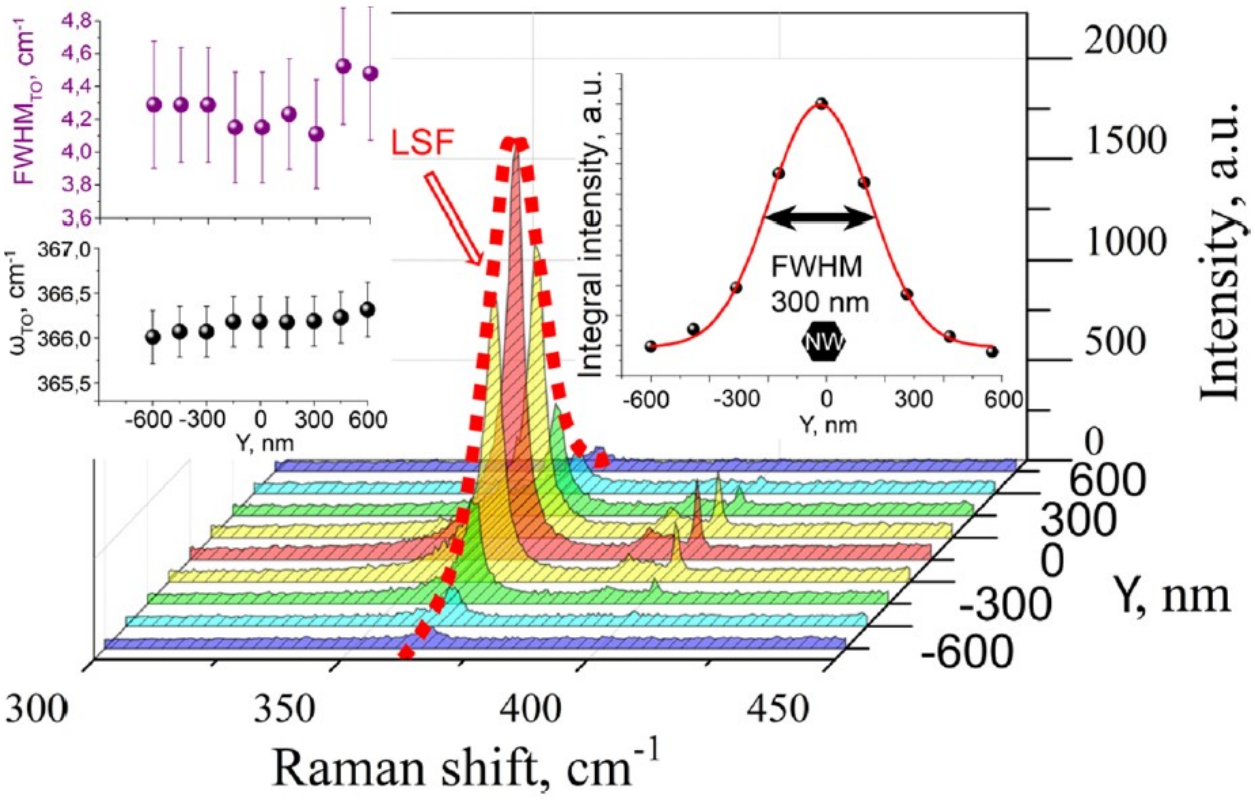

Рисунок 2.23 Оценка функции рассеяния линии спектрометра (LSF) с помощью измерения серии спектров КРС поперёк НП диаметром 160 нм с шагом картирования 150 нм. Положения и FWHM фононной ТО моды показаны на левых вставках. Правая вставка показывает, что интегральная интенсивность КРС имеет гауссову форму относительно координаты Y поперек НП. Y = 0 соответствует оси НП [A20].

Заключительным примером ещё более сложных эффектов при картировании спектров является случай, когда исследуемый объект является оптическим резонатором на длине волны накачки. В GaP положение ТО моды в спектре КРС можно однозначно сопоставить с деформацией растяжения (синий сдвиг) и сжатия (красный сдвиг). Поэтому при измерении спектра КРС от деформированного НП, в спектре наблюдается уширение ТО, поскольку диаметр светового пятна превышает диаметр НП[202]. Однако если при изгибе НП а спектре КРС наблюдается одновременно несколько ТО линий, то значит сигнал КРС поступает одновременно с нескольких областей с различным уровнем деформации. В работе [A19] исследовались GaP НП диаметром 160 нм (NW1) и 210 нм (NW2) с высокой степенью изгибной деформации (см. Рисунок 2.18 (a)), на Ni/Si подложке. При картировании спектров КРС поперёк НП, в местах с наибольшей деформацией наблюдалось сложное поведение ТО линии в зависимости от взаимного

расположения НП и светового пятна (см. Рисунок 2.24). Действительно, для более тонкого НП при фокусировании сбоку от НП наблюдалось раздвоение линии TO. При фокусировании в центр - уширение линии TO. Для более толстого НП вне зависимости от положения фокусировки наблюдалось три линии TO.

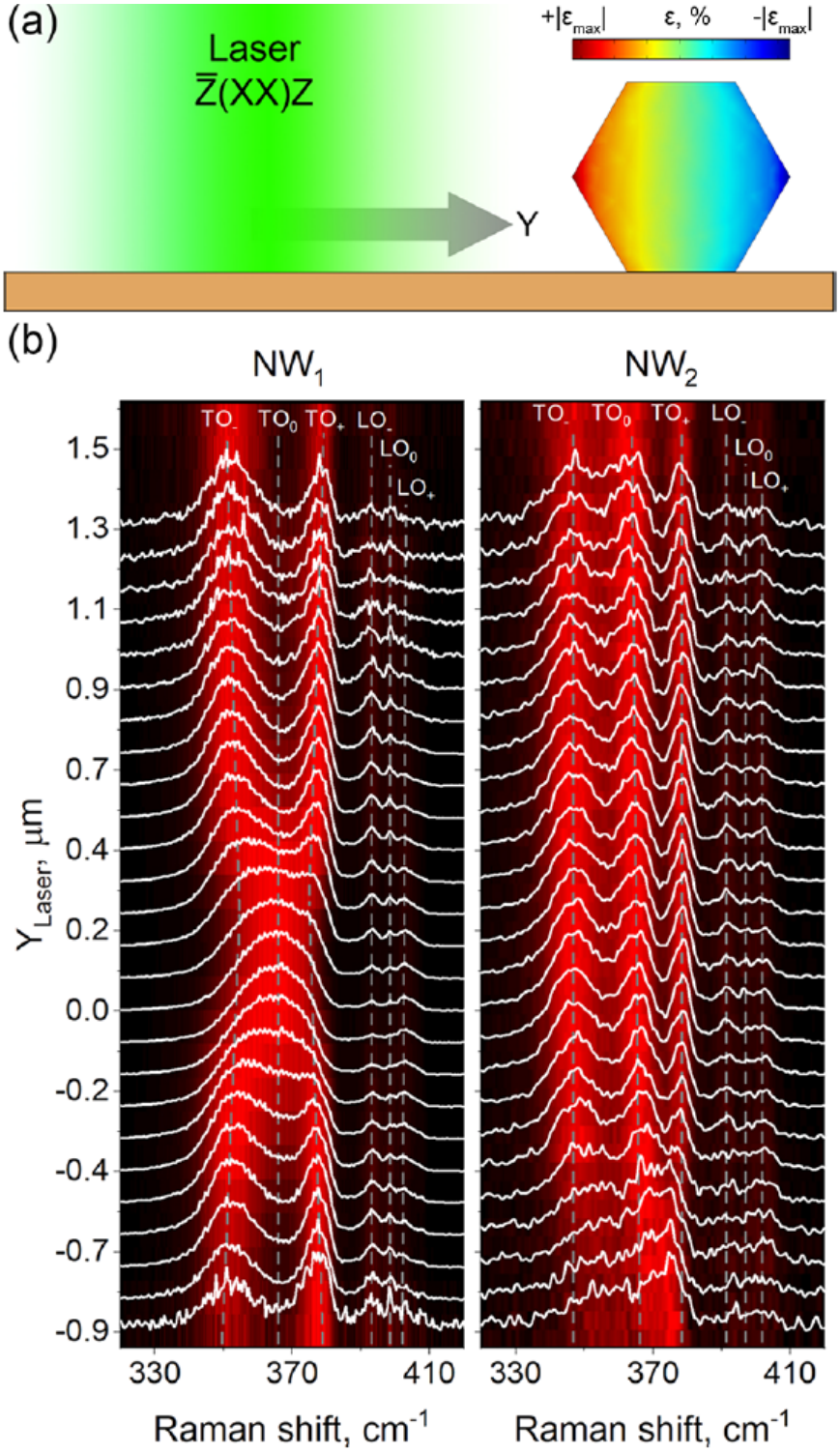

Рисунок 2.24 Измерения серии спектров КРС поперёк НП диаметром 160 нм (слева) и 210 нм (справа). (a) Схема эксперимента, показывающая распределение деформации и расположение лазера. (b) Спектры КРС NW1 и NW2. Y=0 центр НП.

Для объяснения наблюдаемого эффекта было выполнено 3D моделирование распределения электрического поля (E^4) внутри НП при освещении гауссовым пучком, точно воспроизводящим экспериментальный (NA=0.9, λ=532 нм). Также модель учитывала точную геометрию НП с гексагональным сечением, различное взаимное расположение НП и светового пятна и поляризацию света (см. Рисунок 2.25.)

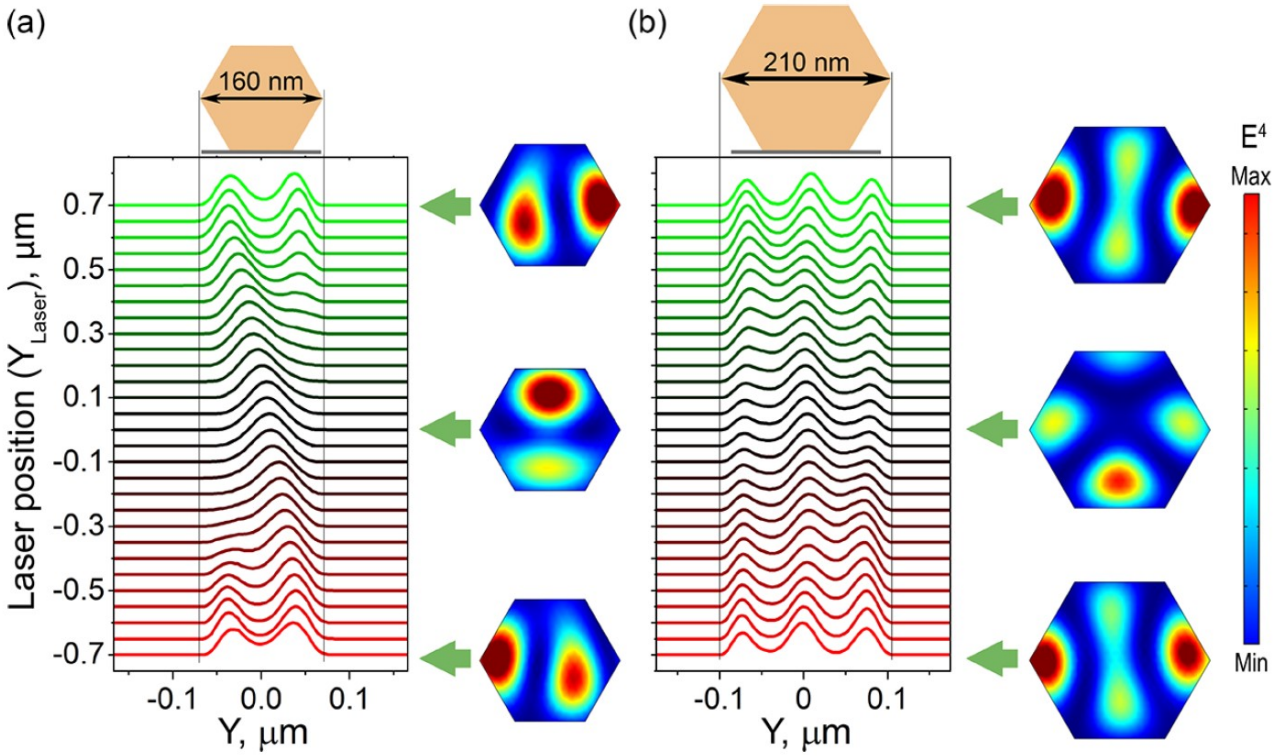

Рисунок 2.25 Рассчитанное нормированное распределение E^4 внутри НП диаметром (a) 160 и (b) 210 нм при освещении гауссовым пучком 532 нм в поляризации Z(XX)Z. На вставках показано распределение поля (E) в поперечном сечении НП для значений Y −700, 0 и 700 нм.

Численное моделирование воспроизводит экспериментальные наблюдения. Действительно, для более тонкого НП в направлении (Y) перпендикулярном оси НП наблюдаются две области локализации электрического поля в растянутом и сжатом краях НП, что приводит к появлению двух линий на КРС спектре. При засветке центральной части НП, областей локализации поля также две, однако они находятся в частях НП (верхняя и нижняя) с одинаковой деформацией, что приводит к появлению одной уширенной ТО линии на спектрах КРС. Для более толстого НП вне зависимости от положения лазерного пятна, в НП поле локализуется в четырёх областях (растянутой, сжатой и в двух центральных со слабой деформацией). Это приводит к появлению трёх ТО линий на спектрах КРС.

На основании данного исследования можно сделать ряд выводов. Во-первых, внутри НП возможна локализация электромагнитного поля с субволновым

разрешением: в НП диаметром 210 нм удаётся разрешить три области, т.е. разрешение 70 нм, вследствие высокого показателя преломления света. Во-вторых, локализация поля в НП зависит от взаимного расположения светового пятна и НП, а также соотношения длины волны и диаметра НП. То есть, возможна реализация оптической томографии НП при варьировании длины волны и взаимного расположения светового пятна и НП.

Отметим, что при получении первых спектров КРС, в которых возникало раздвоение или растроение ТО линии, первой реакцией было неприятие данного результата и подозрение экспериментальной ошибки. Доклады результатов на нескольких конференциях также вызывали скепсис у некоторых слушателей. В качестве примера, наш соавтор В.Ю. Давыдов также выражал сомнение, пока не получил такой же результат на собственном оборудовании.

Важно также подчеркнуть, что авторы работы [202] указывают, что помимо уширения ТО линии также наблюдали странное её поведение при определённых положениях оптического пятна, однако затруднились объяснить данное поведение и предпочли его проигнорировать. Данное отступление представлено для того, чтобы проиллюстрировать ряд важных методических аспектов. Во-первых если, эксперимент выполнен корректно и воспроизводится, то отбрасывать экспериментальные данные, которые кажутся сложно объяснимыми – не продуктивно. Во-вторых, 3D моделирование аккуратно воспроизводящее экспериментальную геометрию, способно воспроизвести и объяснить, на первый взгляд, «сложно объяснимые» явления.

Таким образом, сканирующий подход в оптической спектроскопии позволяет с субволновым пространственным разрешением получать спектры ФЛ и КРС при исследовании различных полупроводниковых наноструктур. Субволновое разрешение может быть достигнуто как за счёт деконволюции LSF оптической системы, так и за счёт управления локализацией электромагнитного поля в наноструктурах с высоким показателем преломления света.

2.6 Выводы к Главе 2

В представленных выше разделах данной главы основной акцент сделан на особенностях сканирующих зондовых методов, включающих методы СЗМ и картирование оптических спектров методами конфокальной микроскопии. На примере структур графен/SiC с включениями двуслойного графена продемонстрирована возможность многометодовой (АСМ топография, СКЗМ, картирование КРС) характеризации определённой области поверхности.

Дан ретроспективный обзор и проанализированы характеристики и эффективность доступных коммерческих АСМ зондов для проведения C-AFM и СКЗМ исследований. Сделан вывод о коммерческой доступности в настоящее время зондов для проведения воспроизводимых C-AFM и СКЗМ исследований с суб-100 нм разрешением. Продемонстрирована возможность проведения СКЗМ исследований на структурах с перепадом приложенного напряжения до 45В в области 2 мкм.

На примере серии горизонтальных GaAs НП с различным пространственным распределением p-n легирования, показана возможность определения распределения легирующей примеси методом C-AFM с суб-100 нм пространственным разрешением. Выявлена возможность управления распределением легирующей примеси в НП с помощью выбора степени разориентации ростовой подложки. Показана возможность роста НП с распределением примеси, соответствующим как биполярному, так и полевому транзистору с управляющим p-n переходом.

Разработано семейство методик по исследованию электронных свойств одиночных вертикальных НП, растущих на подложке методами C-AFM. Продемонстрирована возможность получения ВАХ одиночных НП с контактным сопротивлением зонд-вершина НП не более 7 кОм.

Разработаны СЗМ методы создания контролируемой деформации в вертикальных НП (одноосная деформация сжатия, изгибная деформация) и горизонтальных НП, лежащих на подложке (изгибная деформация) достигающей 5%. Разработаны СЗМ подходы по исследованию электромеханических явлений в НП с контролируемой деформацией.

Продемонстрированы особенности определения функции рассеяния линии (LSF) при картировании оптических спектров на монослое $MoSe_2$ и горизонтальных НП. Для горизонтальных НП обнаружено, что при определении LSF необходимо учитывать высокий показатель преломления света материала НП. Для GaP НП на Ni/Si подложке выявлены резонансные явления в распределении электромагнитного поля внутри НП. Экспериментально и с помощью численного моделирования показано, что распределение поля внутри НП определяется диаметром НП, длиной волны света, а также взаимным расположением НП и конфокального объектива (NA=0.9).

Глава 3. **Сканирующая литография современных полупроводниковых материалов**

В данной главе представлены оригинальные результаты, демонстрирующие развитие методов сканирующей безмасочной литографии современных полупроводниковых материалов. Обоснование развития и актуальности применения данных методов были представлены в Главе 1. Здесь приведены результаты применения сканирующей зондовой литографии (СЗЛ, scanning probe lithography SPL) и её более частных методик: силовой зондовой литографии или механической зондовой литографии (м-СЗЛ, m-SPL), локального анодного окисления (ЛАО) или окислительной СЗЛ (o-SPL). Также представлены результаты использования метода сканирующего зондового выглаживания монослоёв ДПМ. Помимо СЗЛ также представлены результаты сканирующего лазерного фотоокисления поверхности полупроводников.

3.1 Механическая СЗЛ

Методы сканирующей зондовой литографии позволяют производить безмасочную литографию современных материалов с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа с нанометровым латеральным разрешением [22]. Одним из таких методов является механическая сканирующая зондовая литография (м-СЗЛ), заключающаяся в разрезании или удалении материала поверхности с помощью зонда, твёрдость которого превышает твёрдость поверхности [203]. Преимущество метода заключается в его универсальности и возможности литографии современных полупроводниковых материалов (дихалькогениды переходных металлов, ван-дер-ваальсовы материалы, галогенидные перовскиты и др.), для которых ещё не разработана технология масочной литографии с использованием травления. В следующих разделах представлены различные примеры применения м-СЗЛ для современных полупроводниковых материалов (GaAs, галогенидные перовскиты, ван-дер-ваальсовы материалы). Перечисленные материалы обладают существенно различными значениями модуля Юнга и твердости, отличающимися на несколько порядков. Кроме того, ван-дер-ваальсовы материалы также обладают существенной механической анизотропией.

3.1.1 **Особенности м-СЗЛ GaAs**

Недавно были проведены детальные исследования формирования наноканавки при литографии GaAs [204] и Si [205] с помощью алмазных зондов. Установлено влияние формы пирамиды зонда и ориентации её граней, кристаллографической ориентации поверхности, силы нажима и др. на глубину и форму канавки, а также на толщину разупорядоченного слоя в исходном материале. Вместе с тем, помимо линейных

нанообъектов, также востребованными являются циркулярные объекты. Например, микродиски из современных полупроводниковых материалов могут применяться в качестве оптических резонаторов с оптической добротностью, значительно превышающей добротность полосковых резонаторов. Рассмотрим особенности формирования микродисков на GaAs с помощью алмазных зондов методом м-СЗЛ [А21].

В работе использовалась подложка (100) GaAs с уровнем шероховатости поверхности менее ~1 нм. Исследования проводились с использованием кантилеверов DRP_IN (Tipsnano). Для успешной м-СЗЛ относительно твёрдых материалов, таких как GaAs (твёрдость H=750 кг/мм^2) необходимо использование жёстких кантилеверов с жёсткостью не менее ~100 Н/м с алмазным остриём с радиусом закругления менее 100 нм. При этом алмазное остриё должно быть монолитно интегрировано на кантилевер.

Одним из подходов является приклеивание алмазной пирамиды к кантилеверу, однако из-за малого модуля Юнга клея, такие зонды не позволяют проводить м-СЗЛ твёрдых материалов. Для сравнения было выбрано два зонда из одной партии, жёсткость которых составила 180 Н/м (#1) и 120 Н/м (#2). Данные зонды имели остриё из монокристаллического алмаза с радиусом закругления, заявляемым производителем 25 нм. В начале процедуры м-СЗЛ относительно твёрдых материалов, как правило, происходит самопроизвольное отламывание самого кончика острия зонда. После отламывания форма острия определялась с помощью тестовой решётки TGT1 (NT-MDT), которая представляет собой массив вертикальных игл с радиусом закругления острия меньше 10 нм.

Перед созданием микродисков были созданы пробные канавки при движении зонда в различных направлениях. Рисунок 3.1 (a) показывает канавки и изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием зонда #1 (слева) и зонда #2 (справа), соответственно. Движение зонда происходило в последовательности, пронумерованной и показанной красными стрелками. Сила нажима составляла 50 мкН, скорость движения 10 мкм/с. Для оценки глубины и ширины полученных канавок на Рисунке (b) и (c) представлены профили, полученные перпендикулярно направлению резки. Анализ изображений показал, что зонд #2 оставляет примерно в 1.5 раза более глубокие и широкие канавки, чем зонд #1.

Важно отметить, что глубина и ширина канавок значительно зависит от направления движения. При этом, если для зонда #1 наиболее глубокая канавка получилась при движении в направлении 7, то для зонда #2 наибольшая глубина получена в направлениях 3 и 6. Также обращает на себя внимание различие глубины и бортиков (светлые особенности на АСМ изображениях) при вертикальном движении

зонда, но в различную сторону (направления 1 и 6). Поскольку подложка была ориентирована одинаково, сила нажима и скорость движения зондов также были одинаковыми, то различия в зависимости формы канавок для двух зондов, вероятно, объясняются различием формы их кончиков.

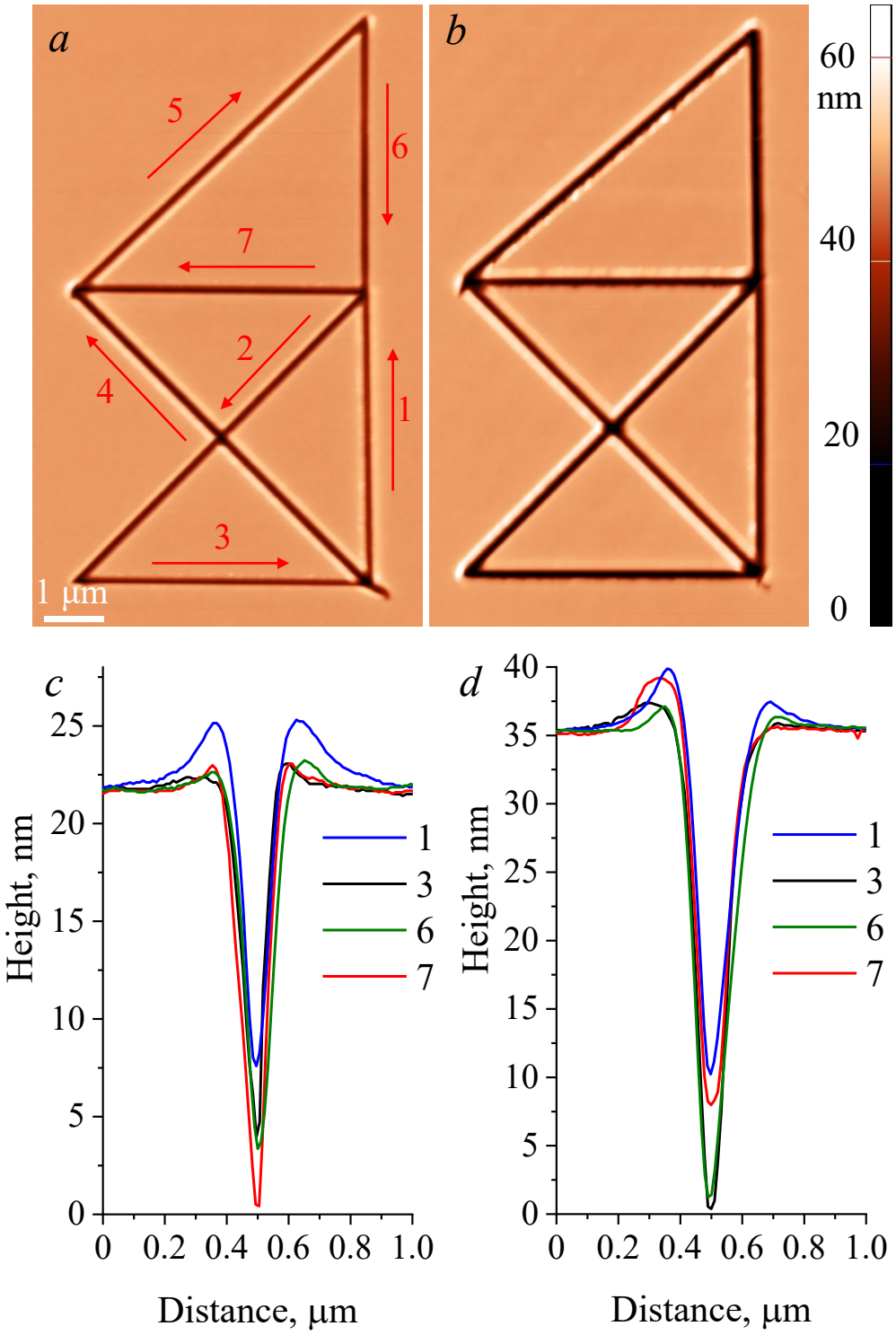

Рисунок 3.1 АСМ изображение a и соответствующие профили (b), (c), полученные после м-СЗЛ при движении зонда #1 ((a), вставка слева) и #2 ((a), вставка справа) в последовательности, указанной красными стрелками. Профили получены в направлениях перпендикулярных направлению движению зонда.

Рисунок 3.2 (a) и (b) демонстрирует АСМ изображения кончиков зондов #1 и #2 соответственно. Для удобства восприятия изображения, полученные с помощью тестовой решётки, отражены по вертикали и горизонтали. Действительно, формы кончиков зондов существенно отличаются и не могут быть описаны полусферой, поскольку представляют собой пирамиды с различным количеством и площадью граней.

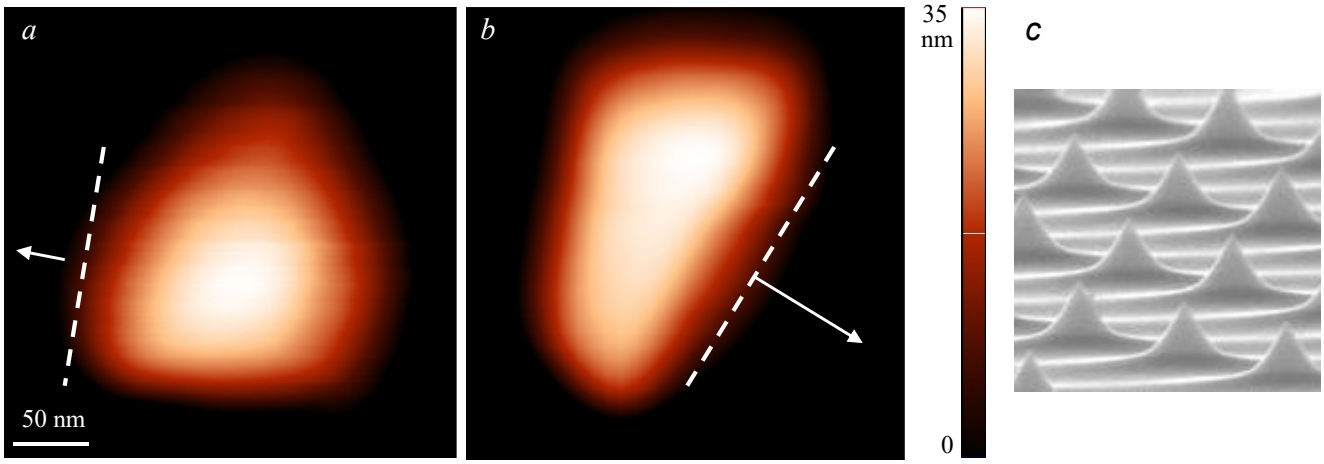

Рисунок 3.2 АСМ-изображения кончика зонда #1 (a) и #2 (b). Пунктиром показана грань наибольшей площади. (c) СЭМ изображение тестовой решётки TGT1 (tipsnano.com)

Рисунок 3.3 показывает АСМ изображения и соответствующие профили микродисков, созданных с помощью зонда #1 (a) и зонда #2 (b,c). При создании микродисков зонд двигался по круговым траекториям против часовой стрелки (зелёная стрелка рис.(a). Литография осуществлялась в векторном режиме с помощью встроенного в программное обеспечение микроскопа интерфейса через задание шаблона с серией концентрических окружностей, радиус которых увеличивался на 10 нм. При этом, в самом начале зонд передвигался из центра диска, и переход на следующую круговую траекторию большего радиуса происходил при перемещении зонда вправо. Вследствие этого на АСМ изображениях заметна горизонтальная линия, начинающаяся в центре диска.

Анализ изображений показывает, что удаление материала вокруг диска происходит не равномерно. При этом наиболее глубокие (темные) и возвышенные (светлые) области коррелируют с данными, представленными на Рисунке 3.1. Действительно, наибольшая глубина наблюдается в верхней и левой частях изображения, что соответствует направлению 7 и 6 (см. Рисунок 3.1 (a)). На Рисунке 3.3 (b) наибольшая глубина получилась в нижнем левом углу, между направлениями 3 и 6 (см. Рисунок 3.1 (a), правая часть). Стоит отметить сильную азимутальную неоднородность при удалении материала зондом #2, что, вероятно, объясняется

существенным различием плоскостей, которые образуют вершину данного зонда (см. Рисунок 3.2 (b)).

В работе [206] показано, что канавка наибольшей ширины и глубины образуется при движении зонда вперёд гранью в направлении перпендикулярном грани. Наименьшая глубина получается при движении ребром пирамиды вперёд. Изображения на Рисунке 3.1 (b) и Рисунке 3.3 согласуются с данным наблюдением. Действительно, для зонда #1 направление 1 с движением ребром пирамиды вперёд создаёт канавку наименьшей глубины, при движении в направлении 7 грань наибольшей площади двигается по нормали и образуется канавка наибольшей глубины. Для зонда #2 грань наибольшей длины (пунктирная линия на Рисунке 3.2 (b)) создаёт максимальную глубину в направлении (белая стрелка), перпендикулярном плоскости грани – см. Рисунок 3.3(b) (наиболее тёмная область).

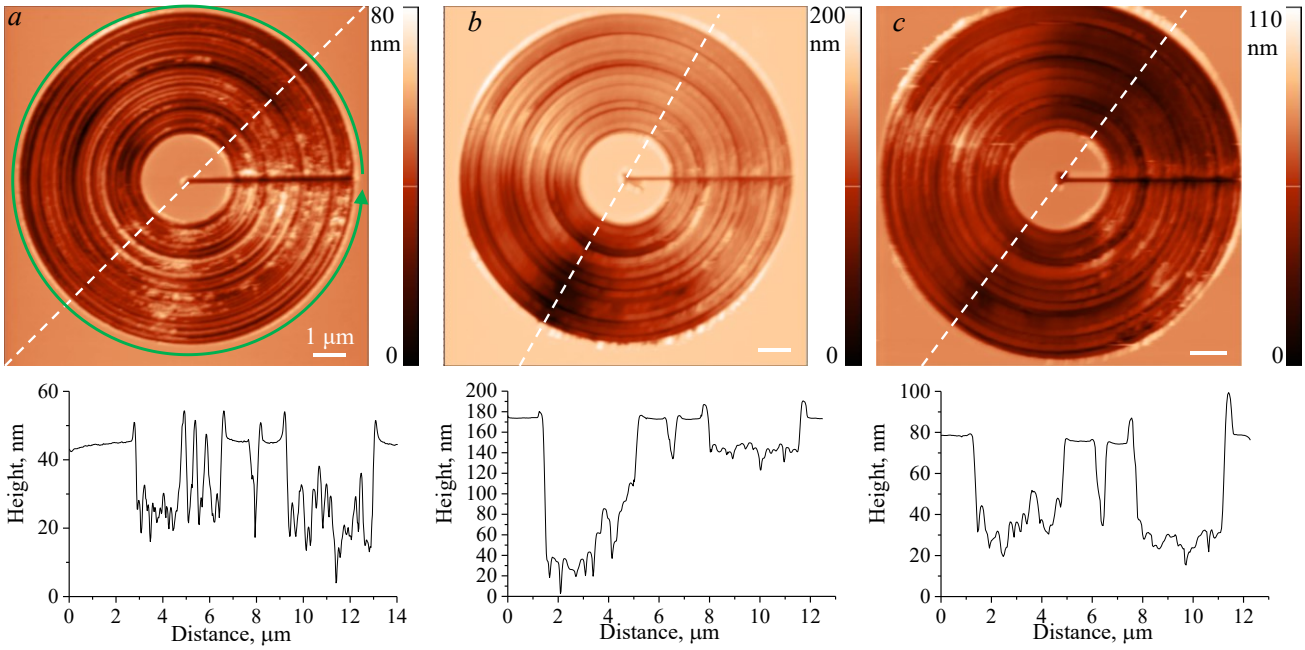

Рисунок 3.3 АСМ-изображения (a-c) и соответствующие профили микродисков, сформированных зондом #1 (a) и зондом #2 (b,c). Профили получены вдоль пунктирных линий. Микродиск на (c) сформирован при другом наклоне плоскости подложки, выбранном с целью уменьшения неоднородности удаления материала.

Для однородного удаления материала в азимутальном направлении зондом #2 был произведён наклон плоскости подложки. Было проверено изменение наклона плоскости в различных направлениях (здесь не представлено), однако наиболее однородное удаление материала было получено при изменении наклона вдоль пунктирной линии на Рисунке 3.2 (b) таким образом, что нижний конец данной линии был поднят вверх (на наблюдателя) на 2°. На Рисунке 3.3 (c) показано АСМ изображение

микродиска с относительно однородным азимутальным удалением материала. Диск сформирован при нажиме 40 мкН и изменённом наклоне подложки.

Таким образом, было исследовано формирование микродисков на поверхности GaAs методом м-СЗЛ. Показано, что удаление материала при движении зонда с нажимом на поверхность зависит от направления движения зонда и формы кончика зонда. В качестве примера использованы два алмазных зонда из одной поставки, обладающих существенным различием огранки кончика. Показано, что наибольшее удаление материала (глубина и ширина) происходит при движении вперёд в направлении, перпендикулярном грани острия с наибольшей площадью. Значительное различие в площади граней, формирующих остриё, приводит к существенной азимутальной неоднородности в удалении материала при круговом движении зонда. Данная неоднородность может быть уменьшена наклоном плоскости образца.

3.1.2 **м-СЗЛ квазидвумерных слоёв галогенидных перовскитов**

Рассмотрим теперь м-СЗЛ галогенидных перовскитов, обладающих твёрдостью менее 1 ГПа. Совместно с группой А.К. Самусева (ИТМО) была выполнена м-СЗЛ для создания фотонного кристалла из слоя $(PEA)_2PbI_4$ [207] для создания экситон-поляритона с сильной связью при комнатной температуре [208]. Идея (см. Рисунок 3.4) и практически все исследования выполнены группой Самусева А.К., в то время как наш вклад (П.А. Алексеев и Б.Р. Бородин) заключался только в разработке подхода к созданию фотонного кристалла методом м-СЗЛ [A22].

В работе, как и предыдущем подразделе, использовались зонды DRP_IN с жёсткостью 350 Н/м. Исследовалось влияние периода и глубины наноканавок на величину расщепления Раби Ω_R, характеризующую сильную связь при образовании экситон-поляритона. Во время изготовления кристалла кантилевер прижимался к поверхности с силой, контролируемой системой обратной связи АСМ. Кантилевер совершал один проход вдоль указанного направления, образуя канавки в перовскитной пленке. Во время формирования канавки материал частично сжимался и частично выталкивался к краям канавки. Однако большая его часть перемещалась остриём к концу канавки.

В конце каждой наноканавки зонд отрывался от поверхности, т.е. осуществлялся режим литографии с векторным шаблоном, представляющим серию параллельных линий. Срезанные зерна оставались на краю изготовленной структуры и не влияли на оптические свойства фотонного кристалла. Глубина канавки зависела от приложенной силы кантилевера. Экспериментально было определено, что сила, необходимая для

достижения глубины 15–50 нм, находится в диапазоне 5-30 мкН. Поскольку наконечник имеет коническую форму, минимальная ширина траншеи зависит от глубины h_m. Для глубины 15–50 нм ширина на половине высоты траншеи составляла 80–130 нм. Скорость зонда в процессе литографии не превышала 3 мкм/с, поскольку при более высоких значениях зонд начинал вытягивать зерна перовскита. Оптимальная скорость для литографии 2D-перовскитной пленки составляет примерно 1 мкм/с.

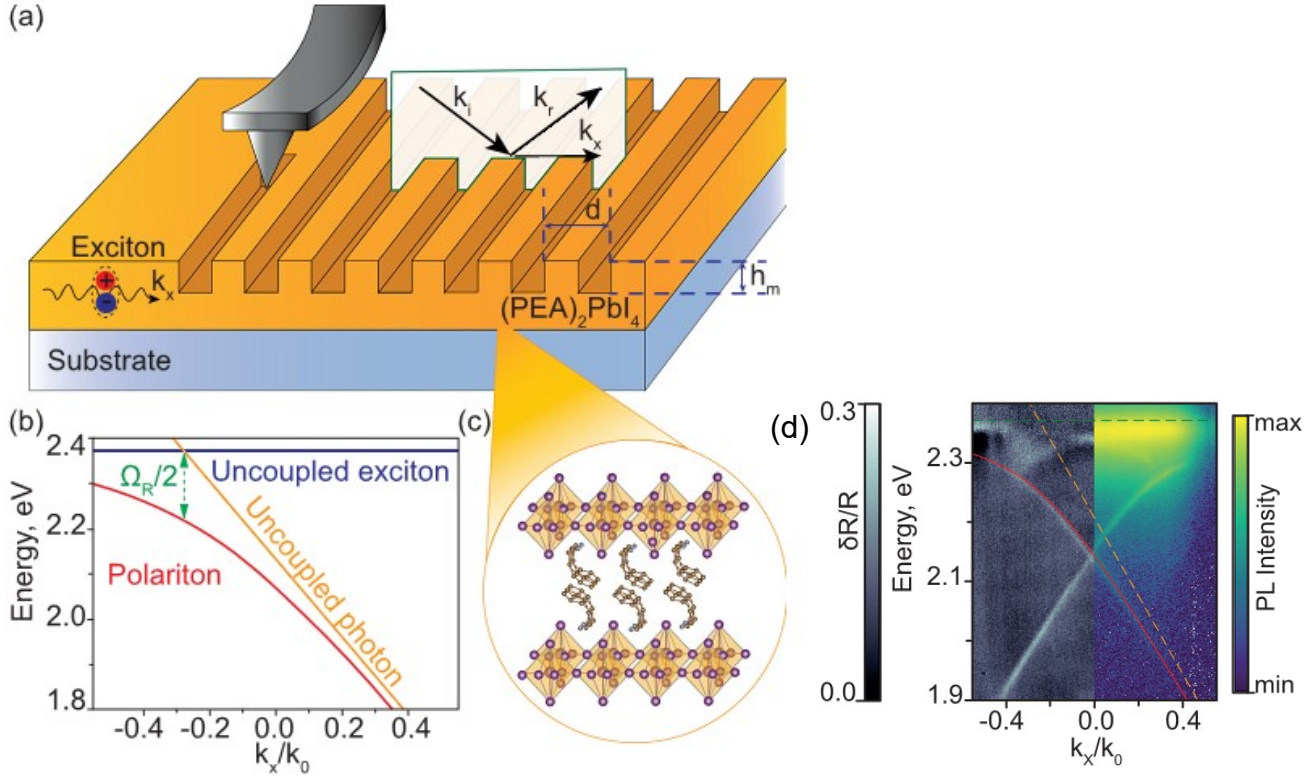

Рисунок 3.4 (a) Схема м-СЗЛ тонкой пленки $(PEA)_2PbI_4$. На вставке схематически показаны падающий (k_i) и отраженный (k_r) волновые векторы, а также их плоскостная компонента (k_x). (b) Расчетная дисперсия нижней поляритонной ветви (красная линия), возникающая из-за сильной связи между несвязанным экситонным резонансом (синяя линия) и несвязанной фотонной модой полости (оранжевая линия). (c) Атомная структура 2D-перовскита $(PEA)_2PbI_4$. (d) Спектры отражения (слева) и фотолюминесценции (справа) с угловым разрешением исследуемого фотонного кристалла с периодом d = 320 и модуляцией h_m = 20 нм. Жёлтые пунктирные линии соответствуют расчётным дисперсиям несвязанных фотонных мод резонатора. Зелёные пунктирные линии соответствуют несвязанным экситонным резонансам. Красные сплошные линии представляют поляритонные моды, соответствующие модели двух связанных осцилляторов.

Были изготовлены фотонные кристаллы с латеральными размерами 15x30 мкм. Типичная АСМ топография структуры и соответствующее СЭМ изображение, показаны на Рисунке 3.5 (a). Используя различные шаблоны, были изготовлены фотонные кристаллы с периодами d = 320, 340, 360 и 380 нм и глубиной около 20 нм (Рисунок 3.5

(b)). Также с помощью изменения силы давления (9-24 мкН) была изготовлена серия структур с различной глубиной h_m = 16; 24; 40; и 49 нм и одним периодом d = 340 нм (см. Рисунок 3.5 (c)). Варьируя период и глубину канавок, можно тонко настраивать спектральное положение оптического резонанса фотонного кристалла с целью его совпадения с положением экситонной ФЛ перовскитного слоя. В результате, методами спектроскопии ФЛ и отражения с угловым разрешением было подтверждено образование экситон-поляритона (см. Рисунок 3.4 (d)) с сильной связью с Ω_R в диапазоне 230 - 260 мэВ при соответствующей глубине наноканавок 49 – 16 нм. Подробности оптического эксперимента представлены в работе [A22].

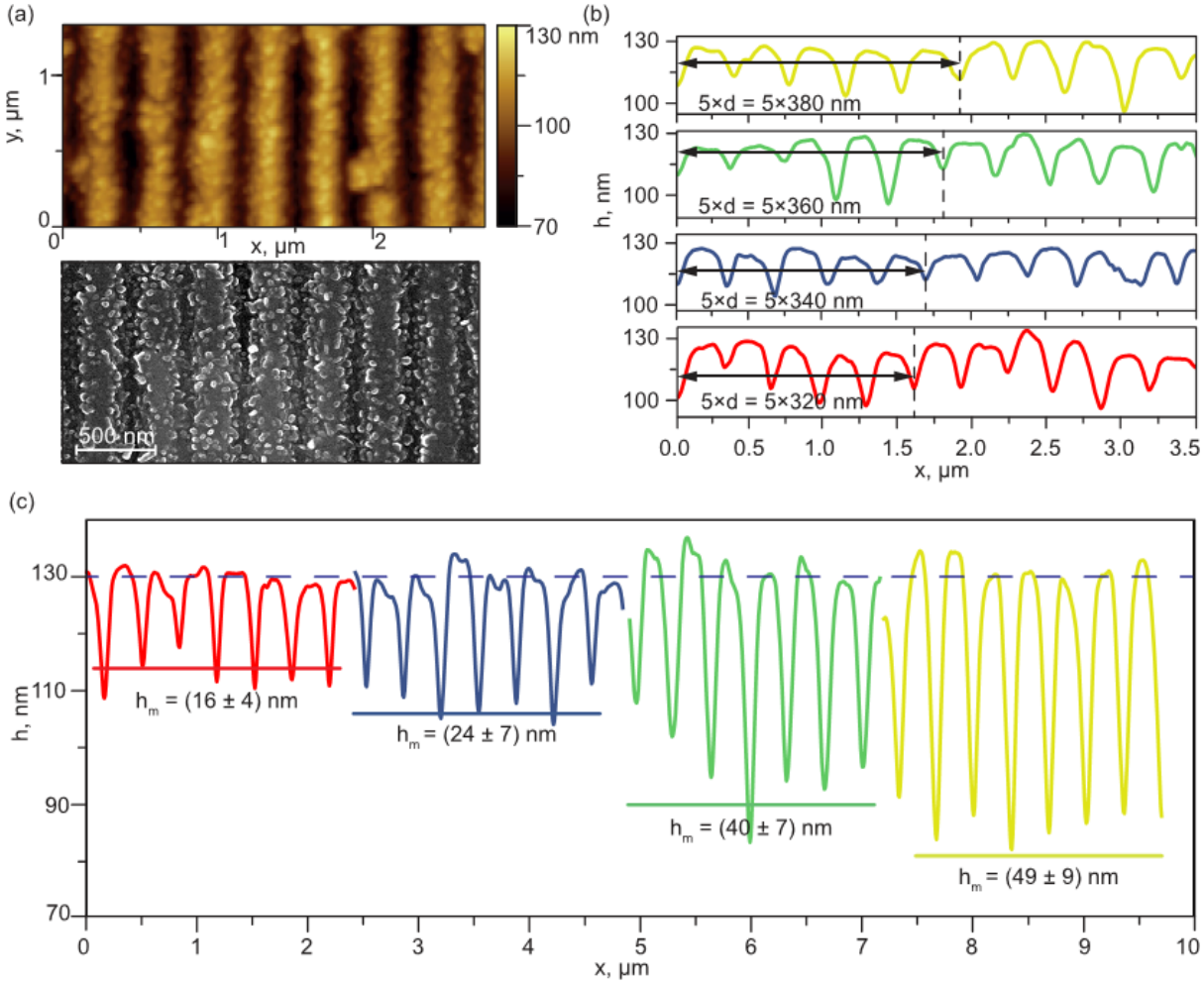

Рисунок 3.5 (a) АСМ и СЭМ изображения фотонного кристалла с периодом 360 нм. (b) Усредненные профили из измерений АСМ изготовленных структур с различными периодами d и одинаковой глубиной hm. (c) Усредненные профили изготовленных структур с различной глубиной, но одним периодом.

Данный пример м-СЗЛ приведён в диссертации, поскольку он наглядно иллюстрирует эффективность м-СЗЛ для создания фотонных структур для оптического диапазона. Важно отметить, что СЭМ и АСМ изображения (см. Рисунок 3.5) вызывают сомнения в способности такого кристалла поддерживать оптические резонансы с

приемлемым уровнем добротности. Однако, на практике такие структуры работают и м-СЗЛ является эффективным инструментом для прототипирования различных элементов нанофотоники на основе галогенидных перовскитов. Также следует подчеркнуть, что низкая твёрдость галогенидных перовскитов позволяет использовать наноимпринт литографию, когда нужный шаблон возможно проштамповывать более твёрдой матрицей. Такой подход существенно более производительней при необходимости создания большого количества одинаковых структур [209]. Однако м-СЗЛ более эффективна в случаях, когда необходимо варьирование размеров и деталей шаблона и соответствующего изменения штампа.

3.1.3 **Фрикционная м-СЗЛ ДПМ**

В предыдущих подразделах продемонстрировано успешное применение м-СЗЛ для литографии GaAs и галогенидных перовскитов. Данные материалы имеют несущественную анизотропию механических свойств. Однако в ван-дер-ваальсовых материалах такая анизотропия существенна и твёрдость в плоскости монослоя на несколько порядков превышает твёрдость в перпендикулярном направлении из-за слабых ван-дер-ваальсовых связей между слоями.

М-СЗЛ ранее использовалась для формирования рисунка на тонких слоях графена, однако хорошо известно, что в процессе механической литографии может появиться множество артефактов, зацепов, складок и т. д. [210,211]. Эти артефакты значительно снижают пространственное разрешение этого метода и ограничивают его применимость для обработки относительно толстых ван-дер-ваальсовых гетероструктур, поскольку чем толще структура, тем большую силу необходимо приложить и тем больше артефактов появляется.

Целью данной работы было исследование использования механической сканирующей зондовой литографии слоистых материалов, а именно $MoSe_2$. Предлагается новый подход к реализации м-СЗЛ, который позволяет минимизировать появление артефактов, достичь пространственного разрешения до 20 нм и прорезать флейки толщиной до 40 нм [A23].

Экспериментальный образец состоял из Si подложки, покрытой 50 нм золота. Флейки $MoSe_2$ были получены с помощью микромеханического отслаивания (т. е. методом скотча) и перенесены на поверхность подложки. Эксперименты проводились с использованием зондов DCP (NT-MDT) с радиусом кривизны 100 нм и жесткостью кантилевера 35-85 Н/м. Схема эксперимента представлена на 3.6.

Рисунок 3.6 изображает три типичных случая м-СЗЛ слоистого толстого образца. Небольшое давление зонда на поверхность может обеспечить гладкую, но неглубокую канавку. Для увеличения глубины необходимо увеличить давление. Однако рост приложенной силы приводит к увеличению площади взаимодействия острия зонда и материала при углублении зонда в материал. Сильная анизотропия твёрдости приводит к преимущественному отслаиванию материала вместо его разрезания (см. среднее давление (в центре) и сильное давление (справа) Рисунок 3.6).

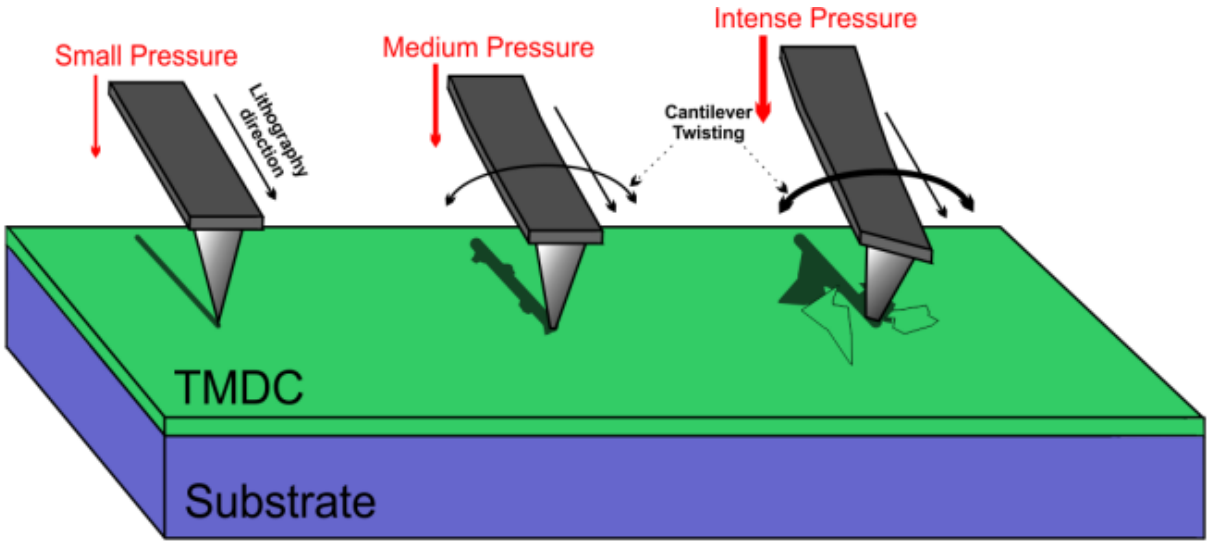

Рисунок 3.6 Схема м-СЗЛ при приложении силы давления различной величины.

Для литографии толстых образцов без ухудшения латерального разрешения был предложен подход фрикционной м-СЗЛ. Он заключается в многократном повторении литографического рисунка с приложением небольшой силы, достаточной для разрезания нескольких монослоёв. Такой подход позволяет избежать скручивания кантилевера и отслаивания материала, что предотвращает образование артефактов и позволяет поддерживать высокое разрешение даже в случае относительно толстых образцов. Литография осуществляется путем постепенного стирания материала с поверхности. Кроме того, такой подход обеспечивает лучший контроль глубины литографического рисунка. Также стоит отметить, что жёсткие кантилеверы обеспечивают более стабильный процесс литографии из-за сложности скручивания. По этой причине для этих экспериментов использовались зонды DCP с жесткостью 35–85 Н/м. Зонды DRP_IN на момент проведения данного эксперимента были недоступны.

Рисунок 3.7 демонстрирует результаты сравнения эффективности фрикционной СЗЛ (ф-СЗЛ) и м-СЗЛ. В первую очередь, была сделана серия линий с использованием

различной силы давления зонда на поверхность образца (см. Рисунок 3.7 (a)). С увеличением приложенной силы росло количество артефактов и дефектов литографии. Даже приложение силы 11 мкН приводило к потере латерального разрешения, обеспечивая канавку глубиной 15 нм, в то время как приложение 18 мкН приводило к отслоению больших участков $MoSe_2$. Затем был определён порог силы, выше которой начинают появляться дефекты литографии. Ниже этого порога было выбрано несколько значений силы, приводящей к формированию ровных и гладких канавок, а именно 5 мкН и 7.5 мкН. Рисунок 3.7 (b) показывает результаты эксперимента по фрикционной литографии при различном количестве повторений и постоянной силе 5 мкН. Как видно, увеличение количества повторений приводит к углублению канавок и не приводит к увеличению количества артефактов и дефектов. Результаты представлены на графике (см. Рисунок 3.7 (c)).

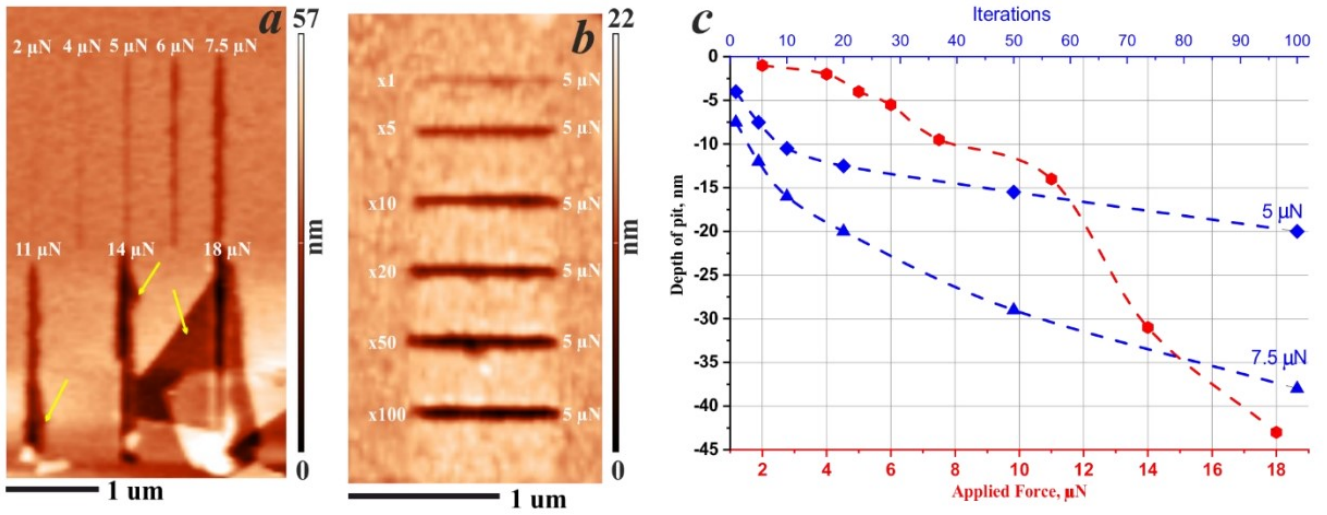

Рисунок 3.7 Сравнение м-СЗЛ и ф-СЗЛ. (a) – АСМ-изображение области с серией наноканавок созданных м-СЗЛ с использованием силы от 2 мкН до 18 мкН. Желтыми стрелками обозначены дефекты и артефакты; (b) – АСМ-изображение области, с серией наноканавок созданных ф-СЗЛ с использованием постоянной силы давления 5 мкН и числом итераций от 1 до 100; (c) – Зависимость глубины канавок от приложенной силы давления и числа итераций.

На Рисунке 3.7 (c) показаны данные о глубине канавок, полученных с использованием классической м-СЗЛ при различных приложенных силах (красная кривая) и ф-СЗЛ при различном количестве итераций и постоянных силах (синие кривые). Как можно видеть, увеличение приложенной силы приводит к резкому, немонотонному, непредсказуемому увеличению глубины наноканавки. В то время как фрикционный метод обеспечивает плавные, монотонные зависимости глубины канавок от количества итераций. Используя силу 7.5 мкН, была достигнута такая же глубина, что и при использовании 18 мкН, но без каких-либо дефектов или артефактов.

Предлагаемый метод ф-СЗЛ позволяет выполнять литографию высокого разрешения. Рисунок 3.8 демонстрирует использование этого подхода для создания различных рисунков на $MoSe_2$. Как можно видеть, любой рисунок может быть реализован с использованием ф-СЗЛ. Наивысшее достигнутое пространственное разрешение составляет 20 нм в наносужении (см. Рисунок 3.8 (b)). Следует учитывать, что в этих экспериментах использовались зонды DPC с радиусом кривизны 100 нм. Использование более острых зондов, позволяет достичь более высокого пространственного разрешения. Однако следует учитывать, что с увеличением глубины, вследствие расширяющегося острия зонда, латеральное разрешение ухудшается.

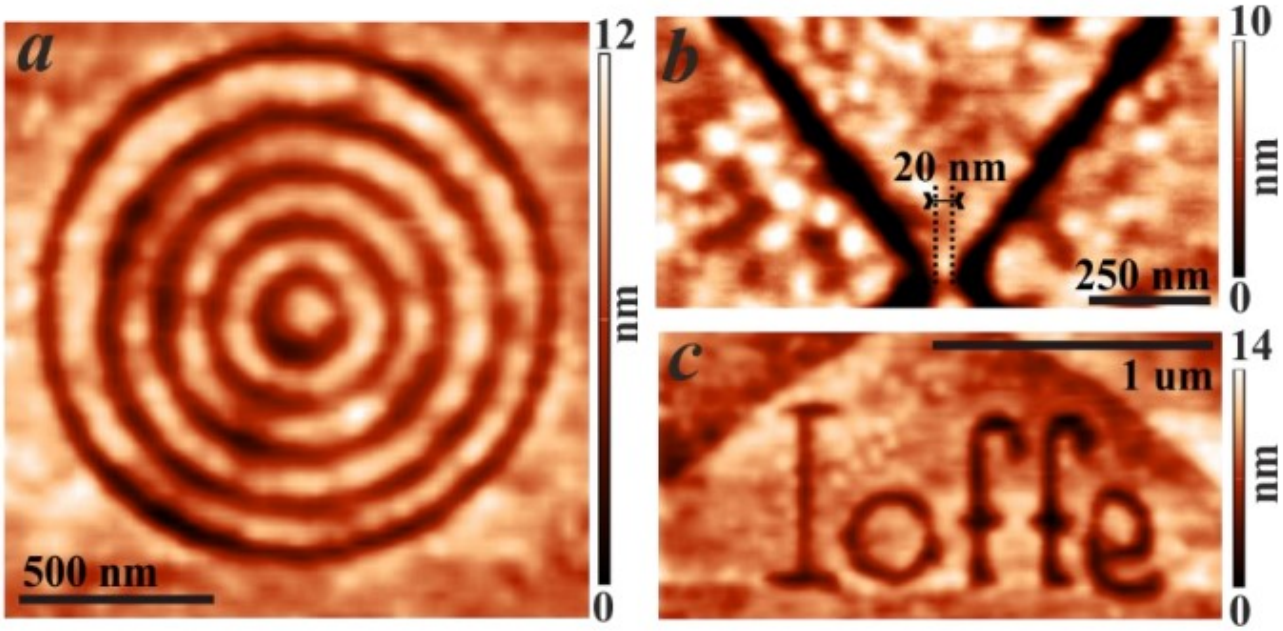

Рисунок 3.8 АСМ-изображения примеров узоров, полученных методом ф-СЗЛ. (a) серия окружностей радиусом от 650 нм до 90 нм; (b) – наносужение 20 нм; (c) – рукописный узор.

В представленных выше результатах продемонстрировано прорезание флейка ДПМ на глубину до 40 нм. На практике может потребоваться и большая глубина, например для формирования оптических резонаторов. Как уже упоминалось в разделе 1.3.2, ДПМ обладают рекордными значениями показателя преломления света, а значит на основе их возможно создание оптических резонаторов рекордно малых размеров. Одним из видов подобных резонаторов являются нано- и микродиски. Стоит отметить, что создание таких резонаторов, как правило выполняется с использованием маски и электронной литографии [212–214], с последующим плазменным травлением. В работе [212] после литографии на поверхности нанодисков оставался резист, оптические свойства которого приходилось учитывать при исследовании оптических свойств нанодисков. В работе [213] были получены микродиски из флейка WS_2 толщиной 50 нм

и продемонстрирована оптическая добротность 400. Недавно комбинация электронной литографии, плазменного и жидкостного травления позволила создать треугольные углубления с атомарно резкими границами в флейке MoS_2 [215].

Несмотря на то, что наличие электронной литографии считается мировым стандартом в исследовательских центрах за рубежом, её доступность для автора диссертации была ограничена, поэтому для создания микродисков из ДПМ использовалась ф-СЗЛ [А24].

Рисунок 3.9 демонстрирует пример создания микродисковых резонаторов методом ф-СЗЛ из флейка $MoSe_2$ толщиной 70 нм [А25]. Отметим, что в процессе ф-СЗЛ, отделённый от флейка материал случайным образом распределён на поверхности. Для его удаления после литографии выполнялось сканирование поверхности в контактном режиме зондом с малой жёсткостью. Удалённый таким образом материал остаётся на краях квадратной области сканирования (см. Рисунок 3.9 (c)). В этом случае микродиск оставался в первоначальном положении. Однако, в случае смещения микродиска зондом, его положение можно восстановить с помощью более жёсткого зонда. Детальное оптическое исследование оптических свойств данных микродисков представлено в Главе 6.

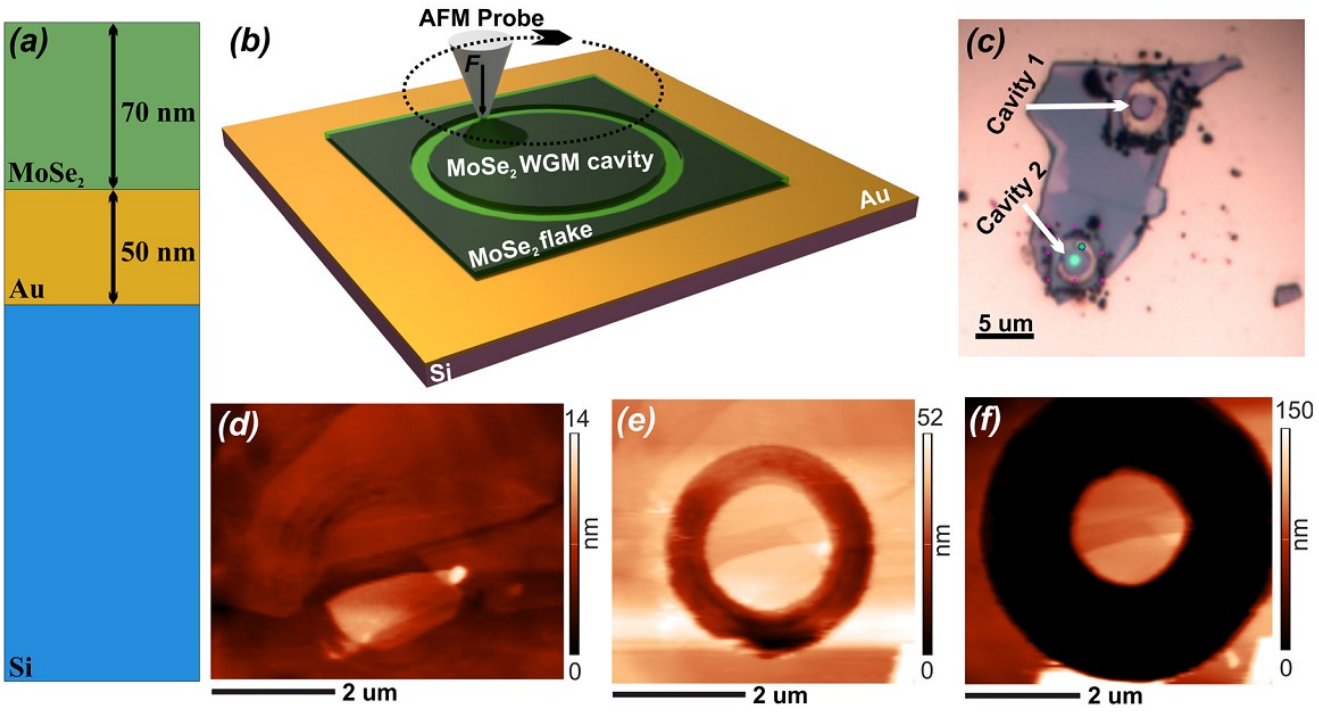

Рисунок 3.9 (a) Схематическое изображение сечения структуры перед ф-СЗЛ, (b) Схема создания микродискового резонатора методом ф-СЗЛ, (c) оптическое изображение флейка $MoSe_2$ с созданными микродисками (d), (e) АСМ изображения микродиска на начальном этапе литографии (малое число повторений шаблона) и на заключительном (e), (f) АСМ изображение другого микродискового резонатора.

На момент написания диссертации отработан метод создания микродисков из различных ДПМ толщиной до 200 нм. Создание микродисков большей толщины зависит от параметров конкретного зонда DRP_IN. Поскольку в данных зондах гарантированная длина алмазной монокристаллической иглы после отламывания самого кончика в процессе ф-СЗЛ составляет ~200 нм. Стоит подчеркнуть, что чем больше толщина флейка, тем больше различия в диаметре диска на вершине и у основания, что вызвано расширением зонда. Также в случае существенной радиальной асимметрии острия зонда, может наблюдаться соответствующая радиальная асимметрия диска.

Представленный выше пример демонстрировал создание микродисков из флейка ДПМ. Однако, преимуществом вдВ материалов является возможность создания вертикальных вдВ гетероструктур. Как правило, такие гетероструктуры состоят из нескольких гетеро-монослоёв и имеют незначительную суммарную толщину. Одной из задач является создание гетероструктуры, в которой монослой помещён в относительно толстые гетеослои, при этом суммарная толщина структуры составляет не менее 50 нм [A26]. Рисунок 3.10 демонстрирует вертикальную 25нмWS_2/1 ML$MoSe_2$/25нмWS_2 гетероструктуру и созданные из неё микродиски.

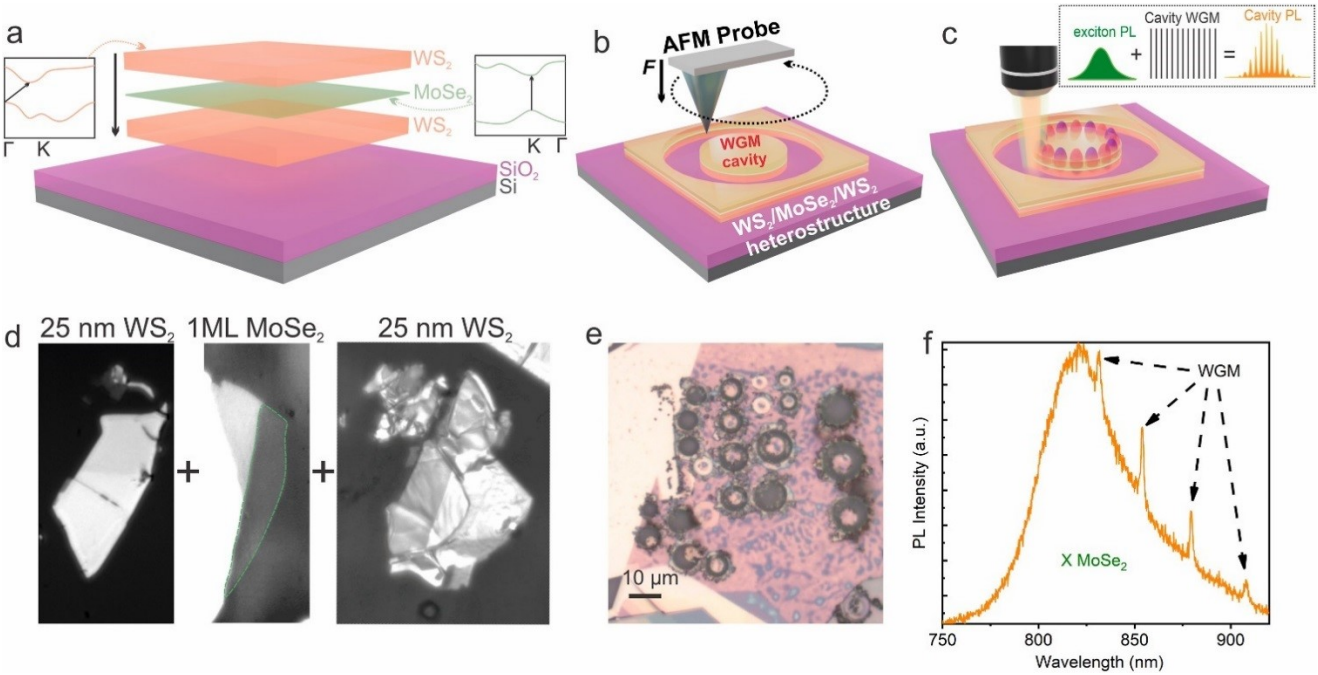

Рисунок 3.10 Двойная гетероструктура $WS_2/MoSe_2/WS_2$. (a) Схема последовательности слоев. Многослойный WS_2 является не прямозонным полупроводником, а монослойный $MoSe_2$ является прямозонным полупроводником. Их запрещенная зона схематически показана на вставках. (b) Схема вырезания микродискового резонатора методом ф-СЗЛ. (c) Геометрия эксперимента измерения ФЛ и эскиз формирования спектров ФЛ. (d) Оптические изображения флейков WS_2 и $MoSe_2$ до сборки вертикальной гетероструктуры. (e) Оптическое изображение гетероструктуры с изготовленными микродисковыми резонаторами. (f) Типичный экспериментальный спектр ФЛ микродискового резонатора.

Исследование данных дисков методом пространственного картирования спектров ФЛ представлено в Главе 6. Здесь же отметим, что в спектрах ФЛ наблюдались моды шепчущей галереи (МШГ, WGM) и по их спектральной ширине можно оценить оптическую добротность, а значит и качество оптического резонатора. Добротность WGM линий на Рисунке 3.10 (f) достигает 700, что превышает значение добротности на WS_2 микродисках такой же толщины в работе [213]. Следует подчеркнуть, что АСМ изображение микродиска с добротностью 700 свидетельствует о наличии дефектов на краях микродиска (см. Рисунок 3.11), однако, как и в случае фотонного кристалла из галогенидных перовскитов (см. предыдущий раздел 3.1.2) данные дефекты не оказывают существенного влияния на резонансные оптические свойства наноструктуры. АСМ изображение (см. Рисунок 3.11 (c)) содержит серию микродисков различного диаметра. Некоторые из микродисков в процессе создания оказались удалены из начального местоположения, а некоторые сдвинуты.

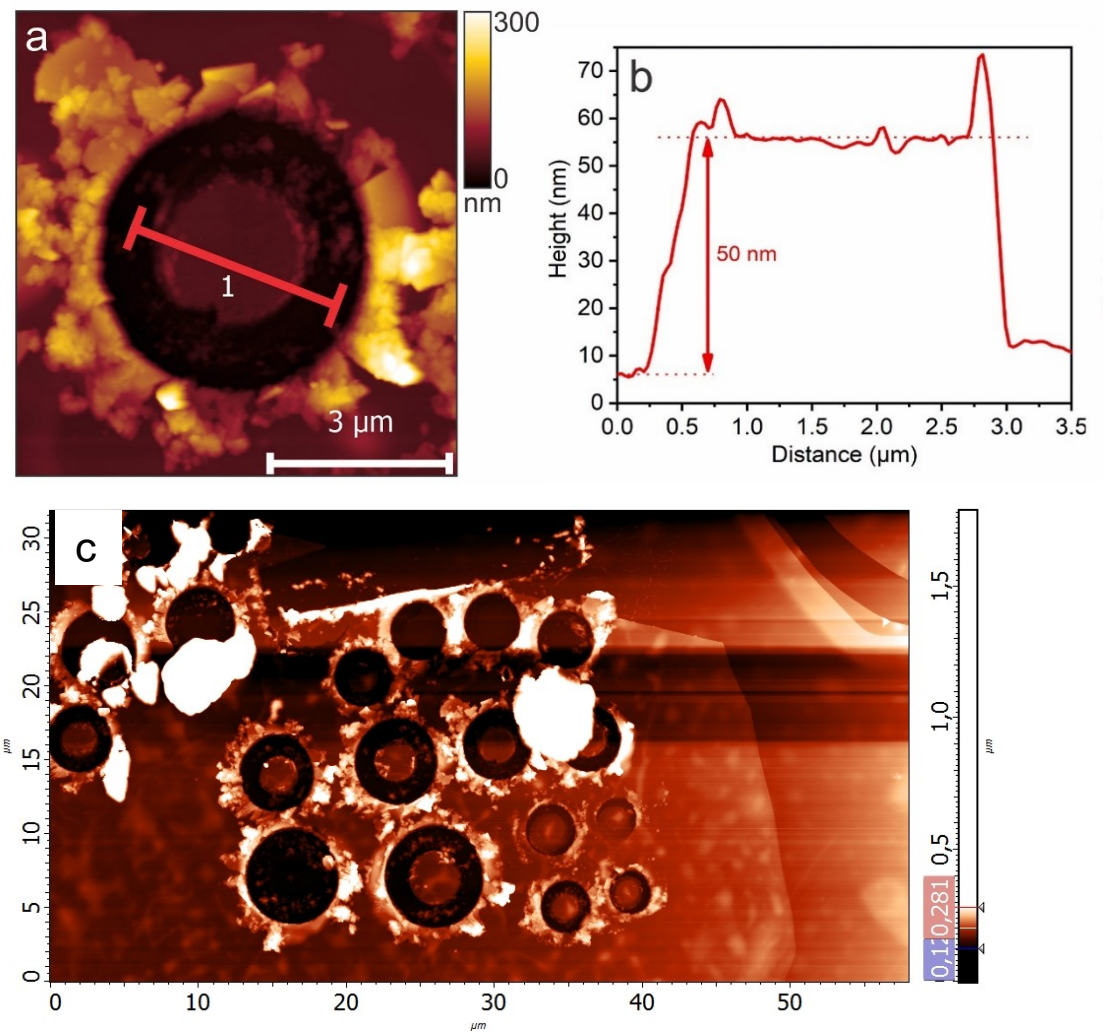

Рисунок 3.11 АСМ изображение (a) и соответствующий профиль (b) гетероструктурного микродиска диаметром 2.35 мкм, (c) АСМ изображение серии микродисков созданных методом ф-СЗЛ.

Было вырезано более 20 резонаторов разного диаметра, четыре из них демонстрировали добротность Q>300. Еще пять имели Q < 100, а остальные резонаторы 100 < Q < 300. Таким образом, выход высокодобротных резонаторов не 100%. Тем не менее, традиционные методы литографии, включая этап травления, не являются перспективными для обработки многослойных гетероструктур, вследствие различных скоростей травления гетеослоёв и такие примеры автору не известны. На сегодняшний день продемонстрированы только гомоструктурные многослойные дисковые резонаторы ДПМ, полученные травлением.

3.1.4 **Ф-СЗЛ $InGaS_3$**

Рассмотрим теперь особенности ф-СЗЛ квази ван-дер-ваальсова материала $InGaS_3$. Данный материал имеет гексагональную симметрию (пространственная группа $P6_5$) с параметрами решётки a=b=6.6 Å внутри мономолекулярного слоя и c=17.9 Å между слоями[216]. Данный материал является перспективным для диэлектрической нанофотоники, поскольку имеет показатель преломления n>2.5 и низкое поглощение для длин волн λ>470 нм. Идея применения ф-СЗЛ для литографии на флейках данного материала возникла после запроса А.Д. Большакова (Алфёровский университет/МФТИ). Вследствие перспективных оптических свойств данного материала необходимо было изготовить полосковые волноводы (waveguides, WG) минимальных размеров, для подтверждения перспективности использования данного материала в элементах фотонных схем. Попытки сделать волноводы с помощью травления фокусированным ионным пучком не дали положительного результата вследствие большого количества дефектов, вносимых ионным пучком, при этом внешне волноводы выглядели замечательно, но не работали. Другие подходы с масочной литографией также на данный момент не увенчались успехом.

Перед литографией флейк нужной толщины и площади был выбран с помощью АСМ. Для создания волновода по его краям удалялся материал, т.е. создавалась наноканавка. Гладкость краев канавки, созданной м-СЗЛ, зависит от многих факторов. Среди них форма и ориентация кончика зонда, кристаллографическая ориентация образца-подложки, сила нажатия, нормальная и боковая жесткость кантилевера. Как правило, заранее форма самого кончика зонда и ориентация флейка неизвестны. Чтобы обеспечить гладкие края волновода, было проведено предварительное исследование путем изготовления тестовых шаблонов (структуры в виде «розы ветров») с линиями, ориентированными под разными углами (см. Рисунок 3.12).

На Рисунке 3.12 (b) представлено АСМ изображение рисунка «розы ветров», изготовленного на поверхности флейка $InGaS_3$ с использованием м-СЗЛ. Для литографии использовались зонды DRP_IN с силой нажима 10 мкН. Как видно на рисунке, изображение демонстрирует анизотропные характеристики формирования рисунка при литографии. Есть направления, где канавки узкие и чистые, в то время как в других направлениях канавки широкие с чешуйчатыми краями. Наблюдаемый эффект, помимо влияния огранки пирамиды зонда, вероятно, возникает из-за механических свойств кристалла $InGaS_3$.

Например, в дихалькогенидах переходных металлов (ДПМ) с очень похожей структурой решетки (т. е. пространственной группой $P6_3/mmc$) «кресельное» (armchair) направление обладает значительно более высокой прочностью на разрыв (в 1.5–2.2 раза), чем направление «зигзаг» (zigzag) [217]. Из-за этого при деформации разрушения эти материалы имеют тенденцию к разрушению вдоль направления «зигзаг». Таким образом, если сила приложена вдоль направления зигзаг, то относительно легко сделать разрез вдоль этого кристаллографического направления и получить гладкие края. Напротив, когда сила приложена в «кресельном» направлении, существует значительная вероятность разрыва связей вдоль направления «зигзаг» и получения неровного края.

Для проверки влияния анизотропии механических свойств флейка на формирование гладких краёв при разрезе был сделан дополнительный эксперимент. Рисунок 3.12 (c) показывает «розу ветров» меньшего размера, вырезанную на том же флейке, что и на Рисунке (b). Из рисунка следует, что направления остаются постоянными в пределах одного флейка. Рисунок 3.12 (d) показывает «розу ветров», изготовленную, на той же пластине после поворота образца против часовой стрелки на 45°. Можно заметить, что предпочтительные направления резки повернулись вместе с образцом, что указывает на то, что наблюдаемые особенности не возникают из-за формы зонда. Однако следует отметить, что в целом геометрия наконечника (форма, угол, симметрия и т. д.) важна, что видно по формированию бортиков различной высоты по разные стороны от канавок, и также влияет на исследование (см. раздел 3.1.1). Полученный наблюдаемый эффект представляет собой комбинацию структурно-механической анизотропии $InGaS_3$ и асимметрии формы наконечника.

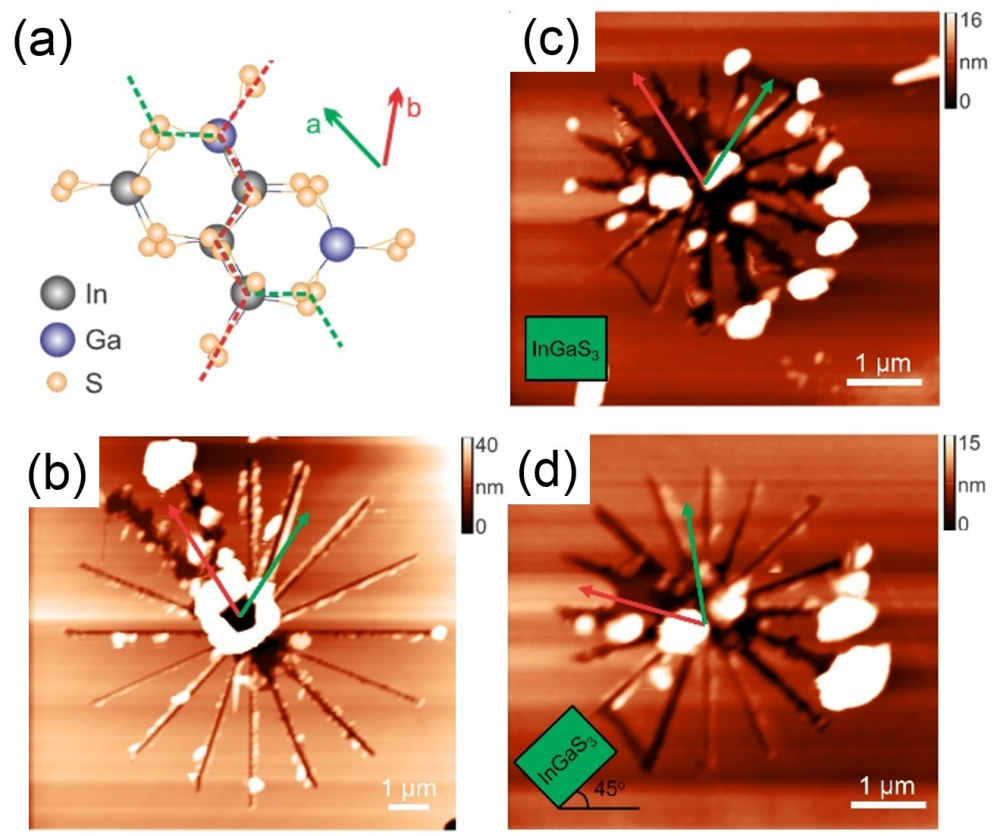

Рисунок 3.12 Механическая анизотропия, выявленная с помощью м-СЗЛ. (a) Эскиз кристаллической структуры $InGaS_3$ (адаптировано из [216]). Зеленые и красные стрелки указывают «кресельное» и «зигзаг» направления, соответственно. (b) Пример «розы ветров», вырезанной на поверхности флейка $InGaS_3$. (c) АСМ изображение «розы ветров» (d) «Роза ветров», вырезанная на том же флейке (c) после поворота образца против часовой стрелки на 45°.

Предлагаемый подход м-СЗЛ резки «розы ветров» предлагает два ключевых практических применения: (1) быстрая идентификация кристаллографической ориентации механически анизотропных материалов и (2) оптимальное выравнивание (поворот)образца для достижения точной гладкой резки краев во время м-СЗЛ. Таким образом, для изготовления волновода в этом исследовании мы сначала определили оптимальные кристаллографические направления, которые дают гладкие профили краев, а затем сориентировали все последующие литографические шаблоны вдоль этих предпочтительных осей.

Для изготовления волноводов был выбран флейк $InGaS_3$ с равномерной толщиной 70 нм, перенесённый на SiO_2 подложку. После определения оптимального направления резки, обеспечивающего гладкие края, волноводы формировались следующим образом. Вначале флейк вместе с подложкой поворачивался для совмещения оптимального направления резки с вертикальным или горизонтальным направлением сканирования АСМ. После этого выполняется тестовая резка путем

циклического сканирования области 32x1024 точек (0.95x30 мкм), обеспечивающего тонкое удаление материала, режим ф-СЗЛ. Направление быстрого сканирования было горизонтальным, а скорость зонда составляла 230 мкм/сек. Сканирование выполнялось в контактном режиме с силой давления 2 мкН. Циклическое сканирование позволяет контролировать глубину канавки, образованной во время сканирования. Вышеуказанные условия сканирования облегчают удаление слоя толщиной ~10 нм за одно сканирование. На Рисунке 3.13 (a) показана область с частью образованной канавки. Стоит отметить, что левый край канавки чистый и гладкий, в то время как правый край не гладкий, с нагромождением удаленного материала. Эта асимметрия обусловлена формой пирамидального наконечника используемого зонда.

На Рисунке 3.13 (b) показана серия сформированных наноканавок. Все канавки имеют чистый и гладкий левый край. Чтобы обойти влияние формы кончика и сформировать волноводы с обоими гладкими краями, образец был повернут на 180°после изготовления левых краев и далее были сформированы противоположные гладкие края (см. Рисунок 3.13 (c)). Для завершения формирования волноводов их концы были изготовлены с помощью горизонтальных канавок путем сканирования в контактном режиме (Рисунок 3.13 (d)). Для удаления остатков вырезанного материала была проведена очистка образца в контактном режиме с силой 400 нН. Интересно, что после очистки часть скопившегося материала не сметена (белые области на изображениях АСМ), поскольку она не была полностью срезана с флейка. Тем не менее, были созданы волноводы с гладкими краями (каждая вторая полоса на Рисунке 3.13 (d)).

Соответствующее изображение волноводов, полученное с помощью СЭМ, представлено на Рисунке 3.13 (e). Крупный план на Рисунке 3.13 (f) демонстрирует гладкие края волноводов после изготовления и удаления остаточного материала. На Рисунке 3.13 (g) и (h) представлены СЭМ изображения неудачных попыток изготовления волноводов, возникших в результате неправильной ориентации флейков, что вызвало образование неровных, поврежденных краев волновода.

Таким образом была изготовлена серия волноводов толщиной 70 нм и шириной от 400 нм. Пример спектра пропускания света для волновода шириной 800 нм и длиной 20 мкм представлен на Рисунке (i). Из спектра следует, что в коротковолновой области поглощение материала превышает ожидаемое, вследствие рассеяния и поверхностной неоднородности (шероховатость RMS=15 нм), что также согласуется с расчётными спектрами пропускания (красная кривая) однако волновод обладает удовлетворительным пропусканием в области 600 нм, что говорит о его удовлетворительном качестве.

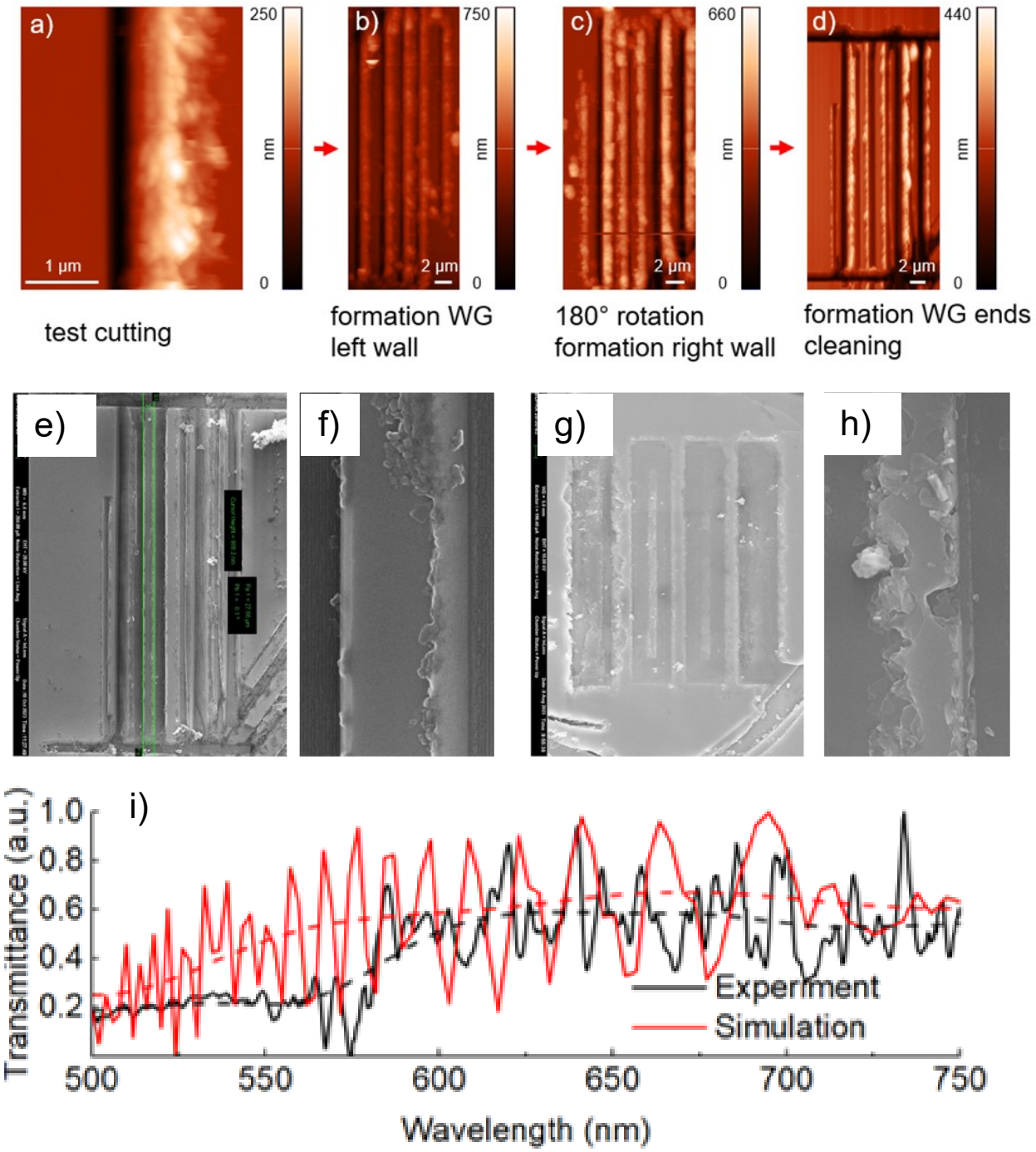

Рисунок 3.13 Полосковые волноводы. АСМ изображения процесса создания методом ф-СЗЛ (a-d), (e-f) СЭМ изображения, (g,h) СЭМ изображения волноводов с неровными краями, (i) Спектры пропускания волновода шириной 800 нм, экспериментальные (чёрная кривая) и расчётные (красная).

Таким образом, на основании результатов, представленных в разделах 3.1.1-3.1.3 можно сделать вывод, что м-СЗЛ и ф-СЗЛ позволяют создавать элементы современных фотонных схем (волноводы, микродисковые резонаторы) с латеральным разрешением достаточным для проявления оптических резонансных явлений в подобных структурах.

3.1.5 Зондовое выглаживание тонких слов ДПМ

При микромеханическом отщеплении тонких ДПМ слоёв от исходного кристалла и дальнейшем их переносе на подложку с помощью липкой ленты, на поверхности перенесённого флейка, а также на интерфейсе между флейком и подложкой может оставаться полимер (см. Рисунок 1.8 и Рисунок 3.14 (a)). Также возможно формирование складок и воздушных пузырей. Для очистки флейка и улучшения однородности интерфейса можно использовать выглаживание с помощью СЗМ зонда [218–220]. Принцип зондового выглаживания заключается в многократном сканировании поверхности флейка в контактном режиме, относительно тупым зондом с силой давления зонда, не приводящей к разрушению флейка (см. Рисунок 3.14 (b)). Поскольку флейк обладает высокой прочностью, то существенно более мягкий полимер при множественном повторении сканирования в контактном режиме выдавливается с интерфейса между флейком и подложкой. Целью работы было исследование влияния зондового выглаживания $MoSe_2$/Au структуры на структурные, оптические и электронные свойства. Особенностью исследования была большая площадь $MoSe_2$ флейка и различное количество монослоёв. Детали исследования приведены в Главе 6, здесь же рассмотрим особенности процесса выглаживания и характеризацию качества флейка до и после выглаживания с помощью картирования спектров КРС [A27].

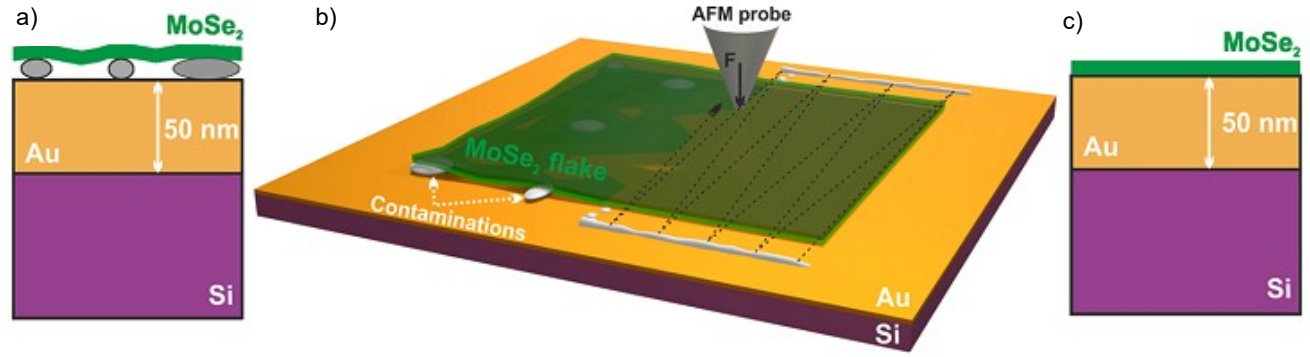

Рисунок 3.14 (a) Остатки полимера на интерфейсе, (b) принципиальная схема СЗМ выглаживания ДПМ флейка. (c) Выглаженный интерфейс.

Флейк $MoSe_2$ был получен путем механического отслаивания от коммерчески доступного объемного кристалла (HQ Graphene) с использованием скотча. Первоначальная идентификация однослойных и малослойных ДПМ была сделана с использованием цвета и яркости оптических изображений в сочетании с ФЛ-визуализацией. После получения флейка он был перенесён на предварительно изготовленную подложку Au/Si. Толщина пленки Au составляла 50 нм. Среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности подложки 2.5 нм.

Для выглаживания использовались зонды HA_HR_DCP(NT-MDT) с радиусом кривизны 100 нм и жесткостью 35−85 Н/м. Большой радиус кривизны предотвращает разрезание слоя. Точный контроль силы имеет решающее значение для очистки без повреждения слоя. Здесь использовалась сила 1 мкН. После изготовления образца были получены топография, и карта спектров КРС. Затем выбранная область очищалась зондом, и исследование повторялось. На Рисунке 3.15 (a) показана топография образца до очистки. Как видно, толщина флейка неравномерна. Ступенька между подложкой и самой тонкой областью $MoSe_2$ составляет около 4 нм (см. Рисунок 3.15 (c)).

Хорошо известно, что высота монослоя $MoSe_2$ составляет около 0.7-0.8 нм, но она может быть завышена из-за высокой шероховатости подложки и наличия загрязнений. На Рисунке 3.15 (b) показана топография образца после очистки. Зеленый прямоугольник обозначает очищенную область, а желтые стрелки указывают на край очищенной области, где скопились загрязнения. На Рисунке 3.15 (c) показано сравнение высоты ступеньки до (см. зеленую линию) и после (см. красную линию) очистки. Как видно, после очистки она составляет 1.4 нм. Учитывая влияние эффекта шероховатости подложки (в нашем случае RMS подложки составляет около 2.5 нм), можно предположить, что высота 1.4 нм соответствует монослою, что подтверждается спектрами КРС (см. Рисунок 3.16). Таким образом, на Рисунке 3.15 показаны области с различной толщиной флейка от 1 до 5 монослоёв.

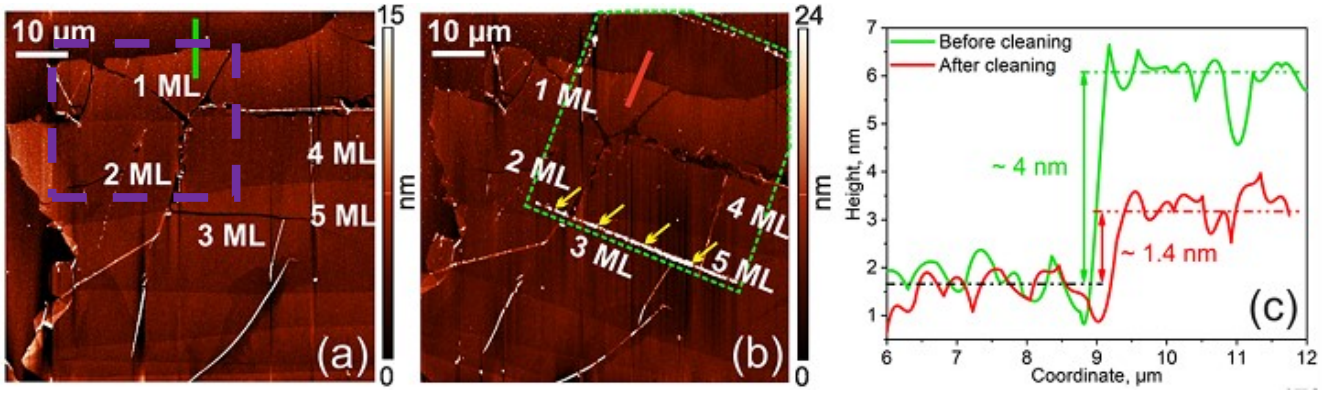

Рисунок 3.15 Топография образца (a) до и (b) после очистки, (c) профили высоты монослоя $MoSe_2$ (снятые вдоль линий соответствующих цветов на (a) и (b). Зеленый прямоугольник указывает на область, очищенную зондом. Желтые стрелки указывают на край очищенной области, где скопилось загрязнение. Фиолетовый прямоугольник указывает на область КРС картирования.

Чтобы убедиться в отсутствии влияния процесса очистки на структурные свойства флейка, была произведено КРС картирование той же области. На Рисунке 3.16 (a) показана карта положения пика комбинационного рассеяния A_{1g}. Границы между исходными и очищенными областями на карте не наблюдается. Можно заметить, что в

очищенной области есть смещенные в красную область точки. Однако они соответствуют трещинам, которые были там до очистки (см. Рисунок 3.15).

На Рисунке 3.16 (b) показаны типичные спектры КРС монослоя и бислоя, полученные в исходных и очищенных областях. Спектры комбинационного рассеяния показывают пик при 241.2 $см^{-1}$ для монослоя и пик при 242 $см^{-1}$ для бислоя. Исходные и очищенные монослои (а также бислои) показывают те же положения пика A_{1g}, характерные для неповрежденного $MoSe_2$ [136,221]. Более того, в спектрах нет линий, связанных с образованием дефектов [222]. Карты интенсивности КРС (Рисунок 3.16 (c)) и FWHM (Рисунок 3.16 (d)) также не показывают отличий между исходными и очищенными областями. Таким образом, процедура очистки зондовым выглаживанием не наносит структурных повреждений флейку $MoSe_2$.

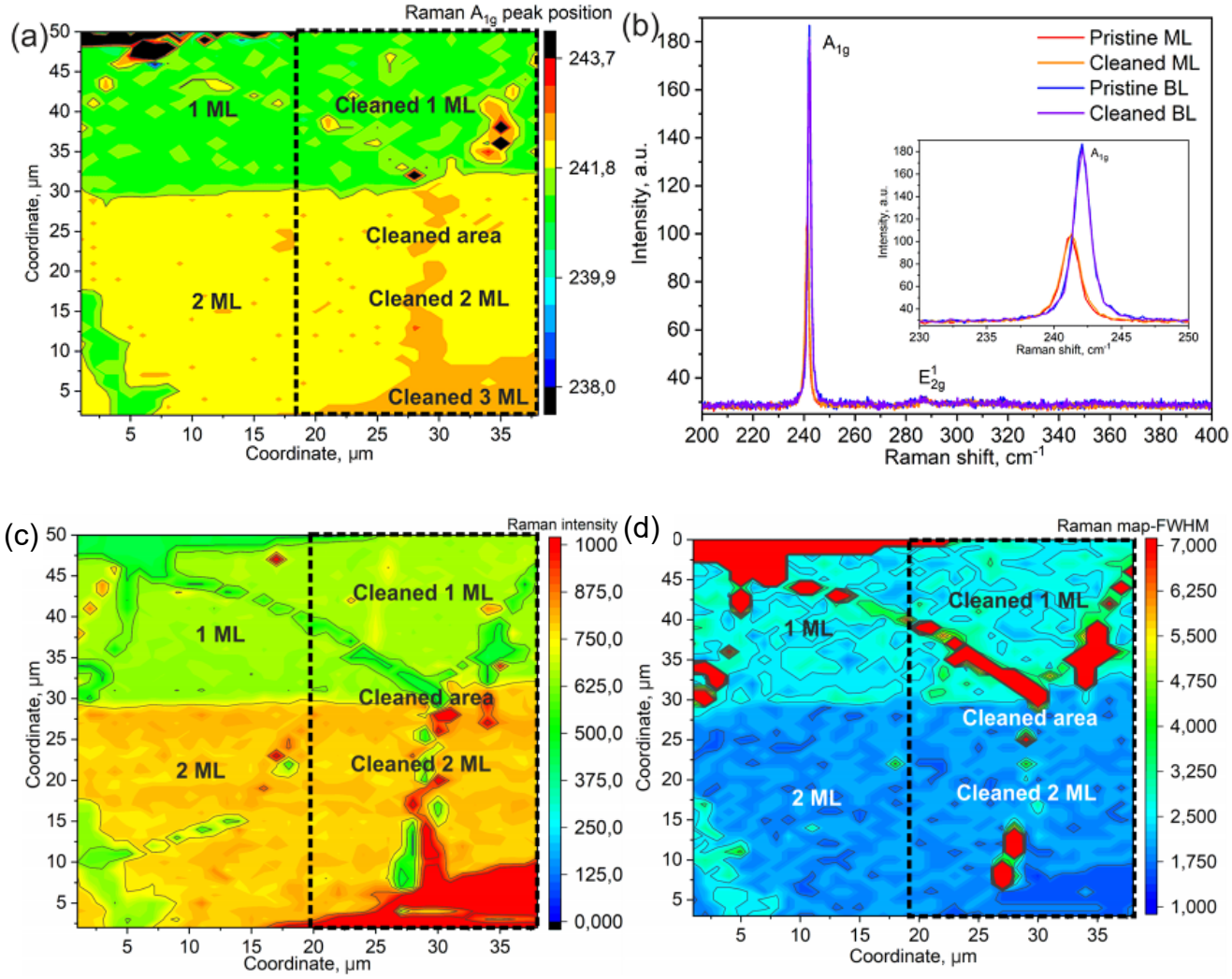

Рисунок 3.16 $MoSe_2$ флейк с различным количеством монослоёв (a) Карта положения пика КРС A_{1g}. (b) Типичные спектры КРС для монослойного и двухслойного $MoSe_2$, полученные в исходных и очищенных областях. Распределение интенсивности (c) и FWHM (d) пика A_{1g}.

3.2 Локальное анодное окисление

Локальное анодное окисление (ЛАО, LAO) поверхности полупроводниковых материалов является хорошо развитым методом СЗЛ, что подтверждается наличием серии обзоров, посвящённых данному методу [223,224]. Альтернативным названием данного метода является окислительная СЗЛ (о-СЗЛ, o-SPL) [22,225]. Данный метод был успешно применён, в том числе и отечественными коллективами, для создания окисленных областей на поверхности Ti [226], Si, GaAs и др. с суб-100 нм латеральным разрешением [227]. Интересно отметить, что на атомарно гладкой поверхности Si была показана возможность контроля глубины окисления с точностью до одного монослоя [228].

Рост интереса к исследованию ван-дер-ваальсовых материалов также инициировал исследование особенностей ЛАО данных материалов, результаты которого представлены в недавнем обзоре [224]. В данном разделе диссертации представлены результаты исследования различных режимов ЛАО $MoSe_2$ [A9, A28] и создания различных структур на его основе [A29, A30], а также особенностей ЛАО структур графен/SiC [A31, A32].

3.2.1 Изотропный и анизотропный режимы ЛАО $MoSe_2$

Перед исследованием флейки $MoSe_2$ были перенесены на Au/Si подложкку. Для ЛАО использовались два типа зондов: кремниевые зонды (HA_NC, TipsNano) с резонансной частотой 140 кГц, жесткостью $k \approx 3.5$ Н/м и радиусом кривизны острия < 10 нм, а также кремниевые зонды с покрытием W_2C (HA_C/W2C+, NT-MDT) с резонансной частотой 37 кГц, жесткостью $k \approx 0.65$ Н/м и радиусом кривизны острия < 35 нм. В ходе экспериментов относительная влажность (RH) контролировалась и варьировалась от 40% до 70%. Более высокая влажность при сканировании больших полей может приводить к пробою пьезокерамики сканера. На Рисунке 3.17 представлена схема эксперимента по локальному анодному окислению.

В условиях высокой относительной влажности поверхность покрывается естественной пленкой воды, которая образует мениск при размещении зонда в непосредственной близости от поверхности. Важно отметить, что размеры окисленной области зависят от размера водного мениска, поэтому для минимизации размеров мениска, ЛАО проводилось в полуконтактном режиме [225]. Амплитуда колебаний была установлена таким образом, чтобы зонд вибрировал в пределах 10 нм от поверхности, чтобы избежать разрушения мениска. При подаче напряжения (как правило отрицательного) на зонд через структуру протекает ток. Этот ток разлагает воду, в

результате чего мениск насыщается водородом и кислородом. Атомы водорода образуют молекулы и покидают мениск, тогда как химически активные кислородсодержащие молекулы (в основном OH^-) инициируют химические реакции, которые окисляют структуру.

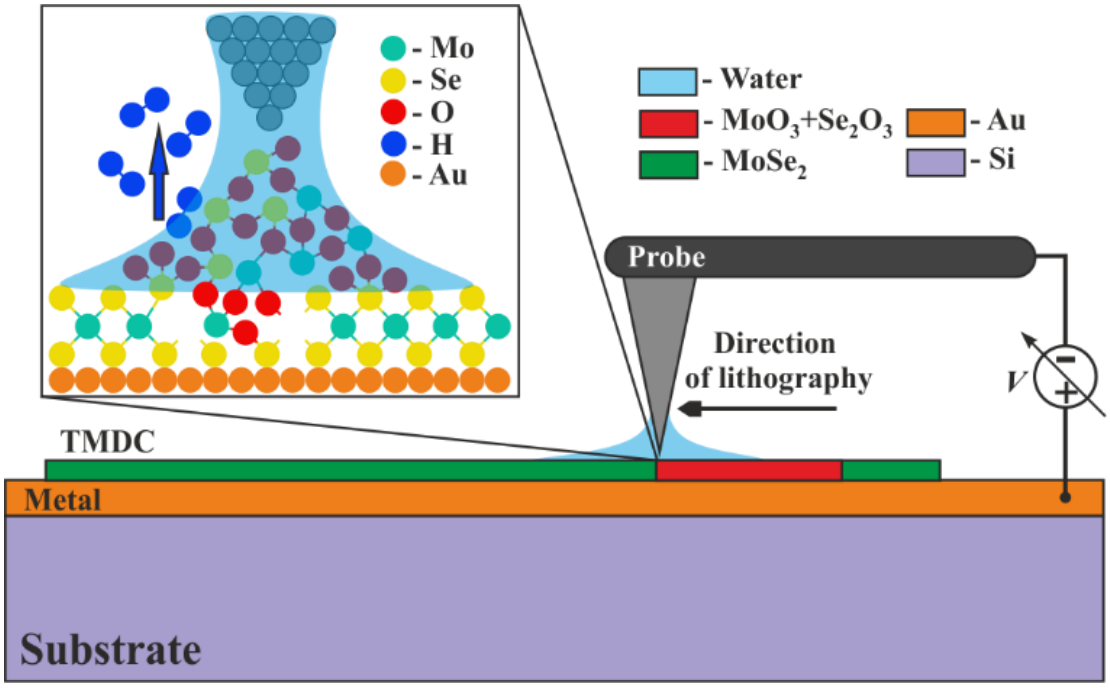

Рисунок 3.17 Схема локального анодного окисления $MoSe_2$ на Au/Si подложке. Вставка иллюстрирует окисление в атомном масштабе. При разложении воды в водном мениске, атомы кислорода (красные точки) связываются с атомами Mo (зеленые точки) и Se (желтые точки), образуя Mo-оксид и Se-оксид (уравнение реакции приведено ниже), а атомы водорода (синие точки) образуют молекулы и покидают мениск.

Контроль влажности (RH) также позволяет контролировать область окисления, поскольку реакция происходит преимущественно в водном мениске[229]. Кроме того, водный мениск действует как электростатическая линза, которая фокусирует электрическое поле внутри себя из-за разницы в электрической проницаемости внутри и снаружи жидкого мостика (ε=81 и ε=1 соответственно). Локальный нагрев, вызванный током, также способствует реакции окисления, при этом объем структуры увеличивается после окисления. В результате процесса окисления оксиды не только поднимаются над структурой, но и проникают в нее.

Реакцию окисления $MoSe_2$ можно записать следующим образом:

$$MoSe_2 + 9H_2O + 14h^+ \rightarrow MoO_3 + 2SeO_3^{2-} + 18H^+.$$

Хорошо известно, что многие параметры, включая RH, напряжение, время экспозиции, температуру, освещение, скорость зонда и материал зонда, могут влиять на процесс окисления. В данной работе исследовалось влияние трёх параметров: RH, напряжение, и время экспозиции. Для достижения наивысшего разрешения ЛАО крайне

важно определить вклад каждого из этих параметров. АСМ изображение серии окисленных областей при точечном контакте, полученных при RH (60-65%), времени экспозиции (0.1-4 мс) и напряжениях (15-27.5 В) представлено на Рисунке 3.18.

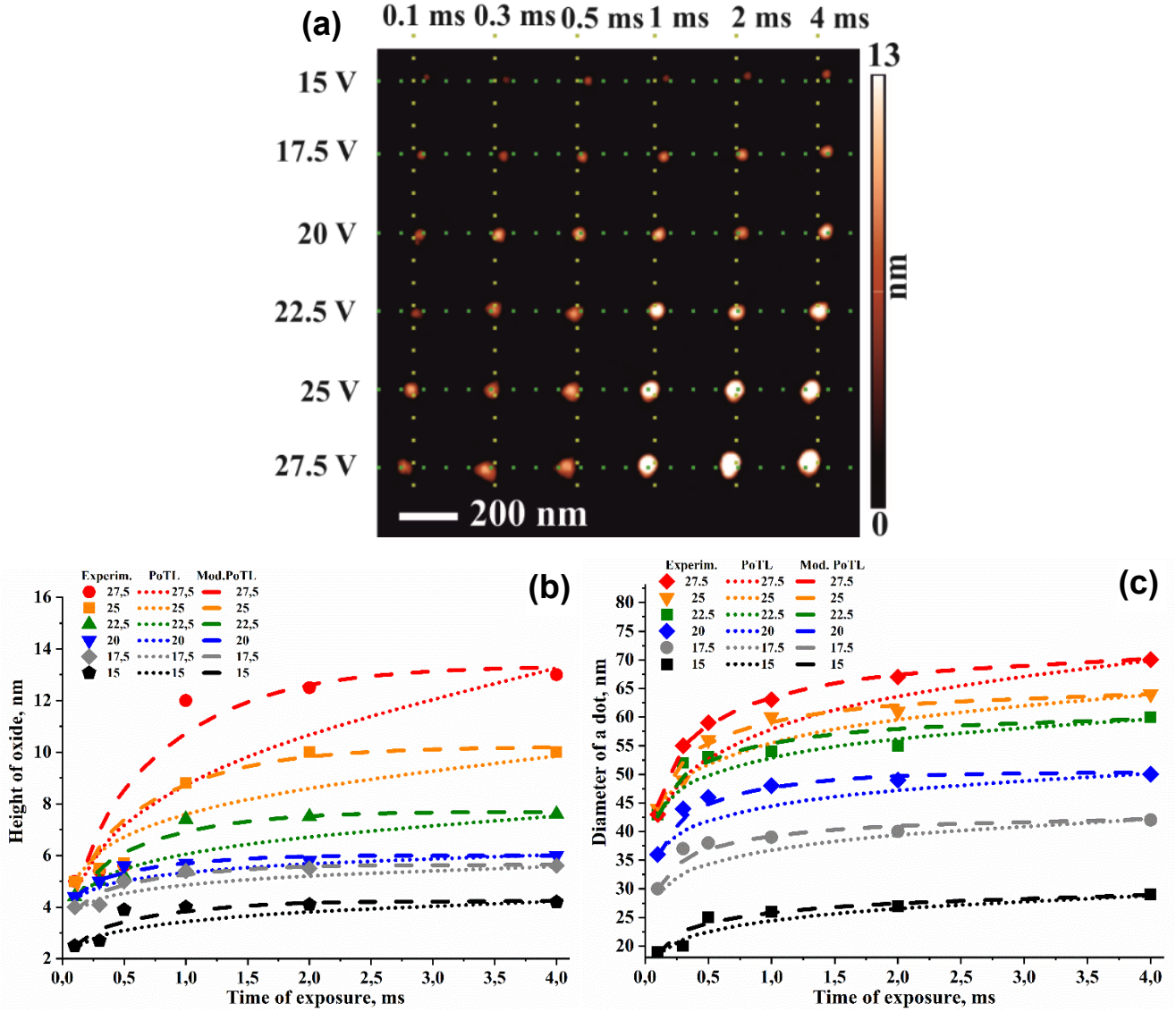

Рисунок 3.18 (a) АСМ изображение серии окисленных точек, полученных при разном напряжении и времени экспозиции. Экспериментальные и теоретические (пунктирные и штриховые кривые) зависимости (b) высоты и (c) диаметра окисленных точек в зависимости от времени экспозиции для различных напряжений. Стандартный степенный закон ЛАО от времени (пунктирные кривые) и модифицированный степенной закон (штриховые кривые).

Как показывает Рисунок 3.18 (b) и (c), чем больше напряжение смещения и чем больше время экспозиции, тем выше и шире окисленная точка. Чтобы объяснить эти результаты, необходимо рассмотреть кинетику процесса окисления. При подаче напряжения ток протекает через структуру и вызывает гидролиз молекул воды внутри мениска. Возникающее электрическое поле перемещает кислородсодержащие ионы к поверхности. По мере окисления поверхности электрическое поле способствует

диффузии ионов через оксид. Увеличение напряжения (и, соответственно, тока) не только увеличивает количество расщепленных молекул воды, но и усиливает электрическую силу, движущую ионы через оксид.

Кроме того, следует отметить, что увеличение напряжения является не единственным методом получения более высокого тока. Зонды с проводящим покрытием или тупым остриём (например, 30 нм W_2C или 100 нм DCP), которые обеспечивают более высокий ток по сравнению с зондами Si диаметром 10 нм при том же напряжении, приводят к более мощному и быстрому окислению. Используя эти зонды, порог окисления может быть снижен до менее 10 В. Однако, при этом снижается контроль размеров окисленной области.

Увеличение времени экспозиции обеспечивает больше времени для диффузии через оксид, в то время как более высокая влажность приводит к большему мениску. Каждый из этих факторов способствует объяснению кривых на Рисунке 3.18 (b) и (c). Кривые показывают, что увеличение времени экспозиции не приводит к линейному росту высоты и диаметра окисленной области. Это связано с тем, что по мере роста окисленной области путь диффузии от острия к неокисленным областям удлиняется, что приводит к снижению скорости окисления. Степенной закон зависимости размеров от времени (PoTL)[230] широко используется для описания зависимости размера оксида от параметров окисления, и может быть представлен в следующем виде:

$$h(t,V) = \frac{V}{V_0} \times (\frac{t}{t_0})^{\alpha}$$

где h, V и t — размер (высота или ширина, в зависимости от параметров подгонки) окисленной точки, приложенное напряжение и продолжительность окисления соответственно; V_0 и t_0 — параметры подгонки, связанные с критическим напряжением и временем воздействия, которые различны для разных материалов; α — параметр подгонки, связанный со свойствами материала, в частности, с его коэффициентом диффузии. Данное выражение хорошо работает для описания ЛАО относительно однородных материалов (Si, Ti и др.), в случае слоистого $MoSe_2$, данное выражение работает плохо (см. пунктирные кривые Рисунок 3.18).

Первая причина плохого соответствия ЛАО $MoSe_2$ стандартному степенному закону заключается в том, что слоистые материалы имеют различную структуру вдоль направлений в плоскости и вне плоскости. Это означает, что коэффициенты диффузии в плоскости и вне плоскости различны. Более того, в случае $MoSe_2$ оксиды обычно растворимы в воде[231]. Таким образом, когда поверхность непосредственно под зондом окисляется, оксид растворяется в воде, что приводит к электрическому контакту

зонда со следующим слоем. Следовательно, более глубокие слои ближе к основанию флейка вовлекаются в процесс окисления. Это приводит к быстрому росту высоты оксида в первые миллисекунды окисления (см. Рисунок 3.18 (b) для t = 0.5–1 мс). Этот процесс ЛАО слоистого материала с растворимым оксидом проиллюстрирован на Рисунке 3.19.

После четырех стадий изображённых на Рисунке 3.19, образуется высокий оксидный холм, дальнейшее окисление которого определяется в первую очередь диффузией кислородсодержащих ионов через оксид. Таким образом, скорость окисления уменьшается (см. Рисунок 3.18 (b) для t = 2–4 мс). Учитывая все эти аспекты процесса окисления в $MoSe_2$, был модифицирован стандартный степенной закон PoTL, и получено следующее выражение (мод. PoTL): $h(t,V) = \frac{V}{D_0} \times \ln(R \times D_{eff} \times \frac{t}{V} + 1)^{\alpha}$, где D_0 — подгоночный параметр, связанный с начальным коэффициентом диффузии, который учитывает растворимость оксида в водной пленке на поверхности и последующее вовлечение глубоколежащих слоев; D_{eff} — подгоночный параметр, учитывающий вышеупомянутый эффект снижения коэффициента диффузии в ходе окисления, $D_{eff} = D_0 \exp(-kt(V/V_0 - 1))$, R — подгоночный параметр, k — коэффициент снижения начального коэффициента диффузии, который связан с уменьшением растворимости оксида в воде по мере увеличения концентрации оксида.

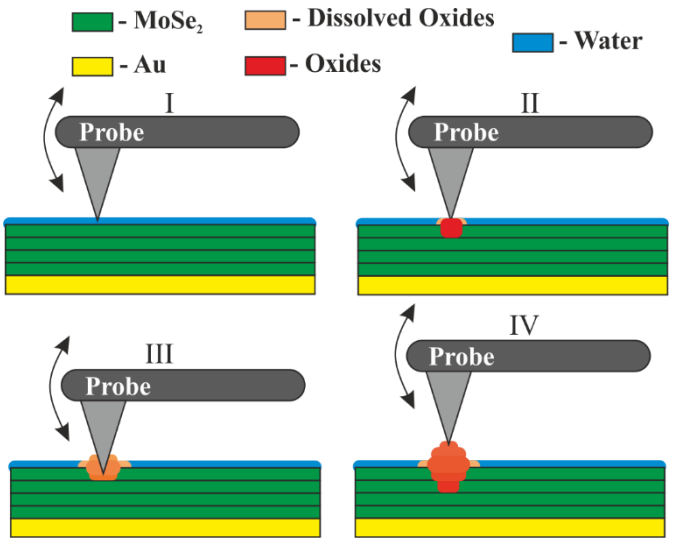

Рисунок 3.19 Иллюстрация начальной фазы быстрого окисления. I – Зонд вибрирует вблизи поверхности в полуконтактном режиме. II – На зонд подается импульс напряжения, и первый слой окисляется. III – Первый окисленный слой частично растворяется в водной пленке на поверхности, что обеспечивает более легкий электрический контакт со следующим слоем. IV – Следующий слой окисляется. Толщина оксида увеличивается, что приводит к снижению эффективности растворения и образованию высокого оксидного холма.

Для подгонки использовались следующие параметры: V_0 = 10 В, D_0 ~ 0.6 В/нм, k = 0.1–1; R = 1 (для подгонки по высоте) и 300–500 (для подгонки по диаметру), a = 0.1–0.4. Как видно из Рисунка 3.18 (штриховые кривые), модифицированный степенной закон точнее описывает зависимость размера окисленной точки от времени экспозиции, особенно при более высоких напряжениях.

Интересной особенностью Рисунка 3.18 (b) является то, что наблюдаются почти плоские сегменты кривой, для которых увеличение времени экспозиции не приводит к увеличению высоты оксида. Для диаметра окисленной точки соответствующих особенностей не наблюдается (см. Рисунок 3.18 (c)). Следовательно, для этих параметров окисления окисленная область имеет тенденцию становиться шире в плоскости, а нижние слои не участвуют в реакции. Более того, при увеличении напряжения и времени экспозиции высота оксида, увеличивается кратно 2 нм (что соответствует одному окисленному слою $MoSe_2$). Это является свидетельством послойного механизма окисления. В зависимости от конкретной задачи параметры ЛАО могут быть выбраны для достижения высокого пространственного разрешения или для окисления большой площади.

В качестве примера на Рисунке 3.20 продемонстрированы различные узоры, созданные методом ЛАО на $MoSe_2$.

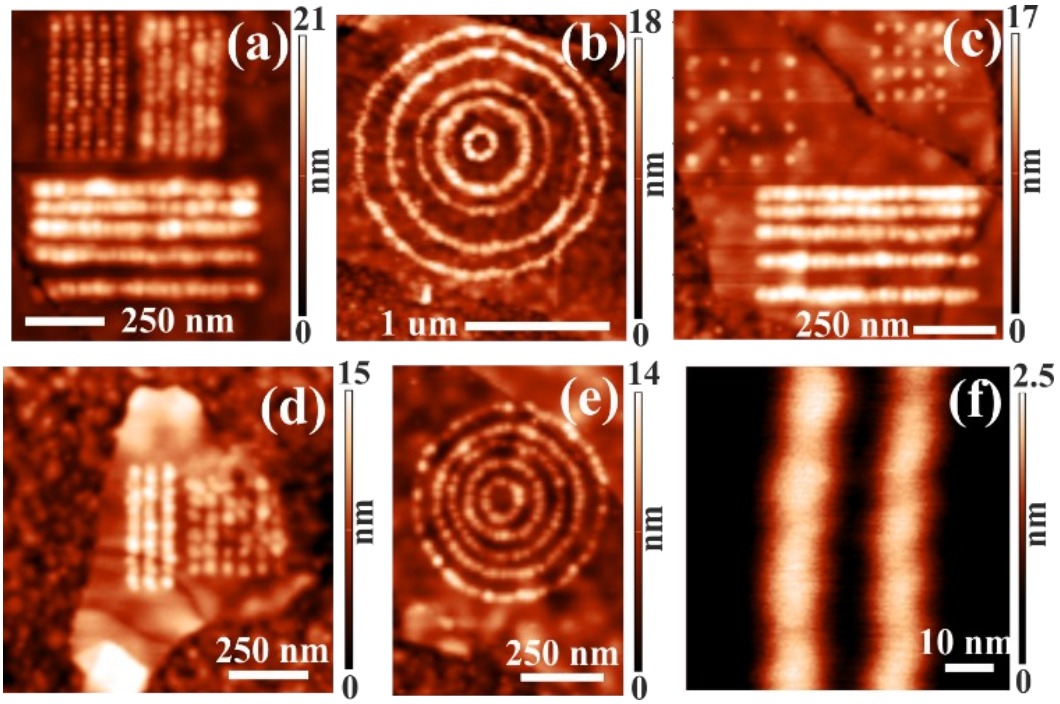

Рисунок 3.20 Результаты окисления флейков $MoSe_2$. Толщина флейков составляет 3–5 монослоёв. Относительная влажность составляет приблизительно 60%. (a)–(e) Различные оксидные узоры. (f) Узор с наивысшим достигнутым пространственным разрешением.

Рисунок 3.20 (f) показывает наивысшее достигнутое разрешение ЛАО при параметрах RH ~ 60%, V = 15 В и t = 0.1 мс. Узор состоял из двух линий, каждая длиной приблизительно 500 нм и средним зазором приблизительно 10 ± 2 нм, что указывает на то, что метод ЛАО имеет среднюю погрешность 2 нм. На момент выхода работы это был превосходный результат для зондовой литографии. Поскольку обычно только размер отдельных окисленных точек может быть менее 15 нм, в то время как минимальное расстояние между окисленными линии составляло около 20–30 нм[232]. Однако стоит отметить, что существует еще один важный фактор, который влияет на пространственное разрешение ЛАО: глубина окисления. В эксперименте, показанном выше, окислялся только самый верхний слой. При попытке увеличить глубину окисления пространственное разрешение ухудшается, поскольку в реакцию вовлекается больше материала как по глубине, так и по ширине.

В дополнение к изотропному окислению в плоскости возможно также анизотропное окисление в плоскости слоя. В этом режиме окисление перестает быть равномерным во всех направлениях. Это приводит к образованию равносторонних треугольных оксидных холмов одинаковой высоты. Этот режим реализуется при следующих параметрах: V ≈ 25–30 В, t = 0.1–0.5 мс и RH ≈ 40%–50%. Результаты анизотропного окисления показаны на Рисунке 3.21.

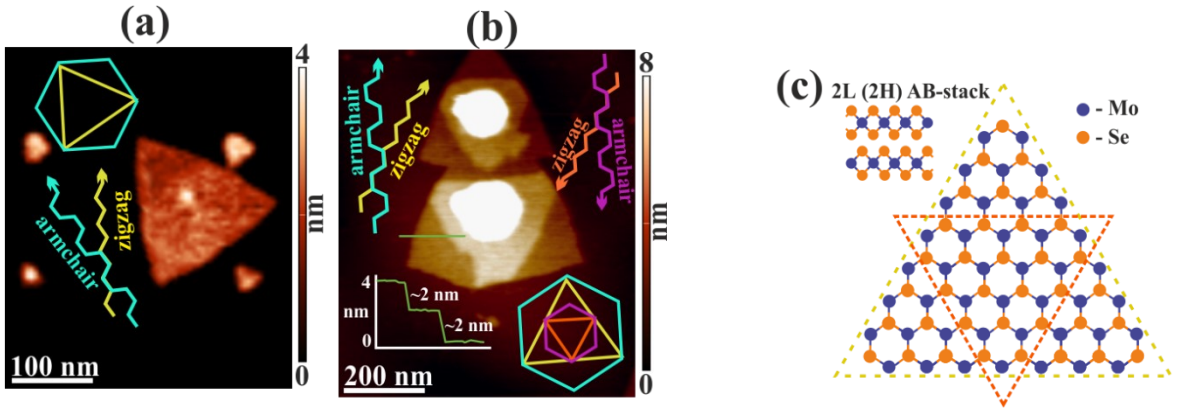

Рисунок 3.21 Анизотропное окисление $MoSe_2$. (a) Однослойное анизотропное окисление (RH = 40%). (b) Многослойное анизотропное окисление (RH = 50%). На вставке показана высота ступени окисленных областей. Высота одного окисленного слоя составляет приблизительно 2 нм. Желтые (оранжевые) и голубые (фиолетовые) стрелки указывают кристаллографические кресельное и зигзагообразное направления в первом (втором) слое соответственно. Шестиугольники и треугольники указывают ориентацию элементарных ячеек и зигзаг направления соответственно, следуя тому же соотношению цвет/слой. (c) Структура внутри флейка $MoSe_2$. Синие и оранжевые точки представляют атомы Mo и Se соответственно. Тип укладки слоёв — AB (фаза 2H). Желтые и оранжевые пунктирные треугольники указывают ориентацию направлений зигзага в первом и втором слоях соответственно.

Как видно из Рисунка 3.21 (a), (b), окисленные области имеют треугольную форму в анизотропном режиме. Их размер значительно больше диаметра острия зонда. В простом случае образуется равносторонний треугольник с равномерной высотой (см. Рисунок 3.21 (a)). Концентрические треугольники могут быть образованы (см. Рисунок 3.21 (b)), если процесс окисления затрагивает нижние слои. Пики в центрах треугольников указывают места, в которых зонд был расположен во время окисления.

Как показано на вставке к Рисунку 3.21 (b), высота ступеньки окисленных треугольников составляет приблизительно 2 нм и соответствует одному окисленному слою (состоящему из MoO_3 + Se_2O_3). Таким образом, на Рисунке 3.21 (a) окисляется один слой, а на Рисунке 3.21 (b) — несколько слоёв. Анизотропный режим также, как и изотропный может зависеть от многих факторов. Тем не менее, этот режим проявляется в условиях относительно низкой влажности воздуха (40–50%) и коротких (0.1–0.5 мс) высоковольтных (25–30 В) импульсов (см. Рисунок 3.22). При этих параметрах происходит подавление растворения оксида. Поэтому окисление определяется в первую очередь анизотропией электрических и химических свойств как в плоскости, так и вне плоскости. Интересно отметить, что, как и в случае м-СЗЛ $InGaS_3$, в данном случае также проявляется анизотропия, но уже электрохимического процесса.

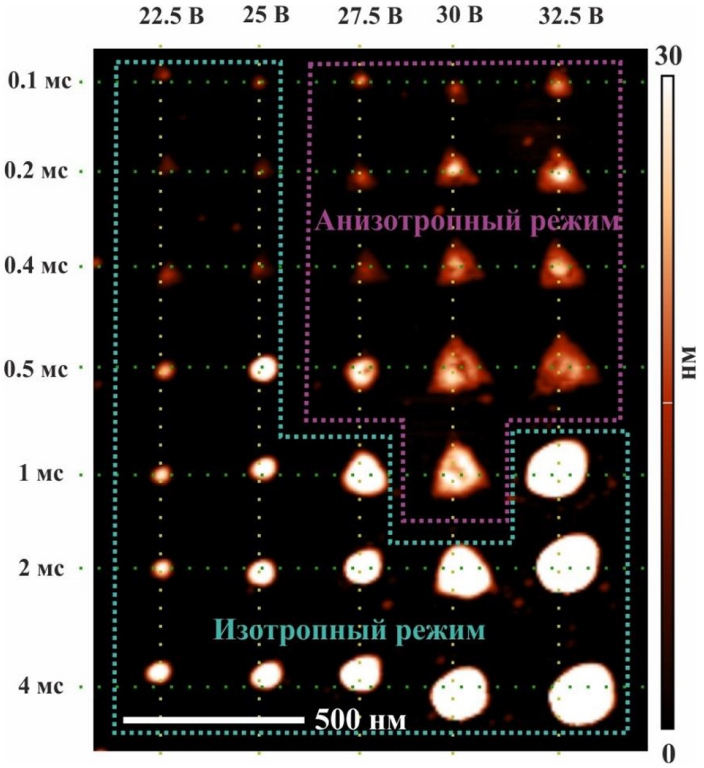

Рисунок 3.22 АСМ изображение окисленных областей полученных при RH=58% и различных напряжениях и временах экспозиции.

При ЛАО менее химически устойчивые края окисляются, в то время как более химически устойчивые края сопротивляются окислению. Когда окисление происходит вблизи зонда, если электрическое поле превышает определенный порог, то может окислиться любой край. Однако по мере удаления от зонда электрическое поле ослабевает, и разница в порогах окисления различных направлений становится важной. На определенном расстоянии условия для окисления зигзагообразных краев становятся недостаточными и внутри зигзагообразных краев образуется треугольная окисленная область.

Таким образом, можно определить направление зигзагообразных и кресельных краев как в верхнем, так и в нижнем слое (см. вставку на Рисунке 3.21 (b)). Поэтому ЛАО можно использовать не только как метод модификации поверхности, но и как метод исследования. Взаимная ориентация слоев является одним из важнейших факторов, определяющих структуру флейка. Как показано на Рисунке 3.21 (b), нижний треугольник повернут на 180° относительно верхнего. Это соответствует фазе 2H и типу укладки AB, схема этой структуры показана на Рисунке 3.21 (c). Кроме того, монокристалличность слоя можно оценить, сравнив ориентации окисленных треугольников в разных точках флейка. Как показано на Рисунке 3.21 (b), треугольники имеют одинаковую ориентацию, которая остается строго постоянной на протяжении всего флейка. Треугольник на Рисунке 3.21 (a) ориентирован по-другому, поскольку эта область находится на другом флейке.

Были установлены два различных режима ЛАО $MoSe_2$. Первый (V = 15–27.5 В, t=0.1–4 мс, RH = 60%–65%) является изотропным режимом в плоскости. Для этого режима были определены порог окисления и влияние напряжения и времени воздействия на высоту и диаметр окисленной области. Было создано несколько узоров на поверхностях флейков $MoSe_2$ с помощью ЛАО, чтобы продемонстрировать возможности литографии. Достигнуто 10 нм латеральное разрешение. Ошибка в изменения ширины окисленной линии составляет приблизительно 2 нм. Эти результаты подчеркивают потенциал ЛАО как метода нанолитографии высокого разрешения для изготовления устройств на основе тонких слоев ДПМ.

Второй режим (V ≈ 25–30 В, t = 0.1–0.5 мс, RH = 40%–50%) представляет собой анизотропное окисление в плоскости. В этом режиме окисление приводит к образованию треугольников, которые окисляются внутри зигзагообразных краев. Таким образом, ЛАО также является перспективным методом исследования материалов со свойствами, которые демонстрируют сильную внутреннюю анизотропию, в частности ДПМ.

3.2.2 Создание квазинезависимых слоёв ДПМ методом ЛАО

При создании наноструктур различной формы (см. Рисунок 3.23) путём окисления границ этих областей из $MoSe_2$ флейка толщиной 7 монослоёв было обнаружено интересное явление [A29, A30]. Как известно, $MoSe_2$ флейк толщиной более 3 монослоёв практически не имеет ФЛ[136], однако при окислении границ, на неокисленной области наблюдалась ФЛ характерная для монослоя (см. Рисунок 3.24) . Рассмотрим причины данного явления подробнее.

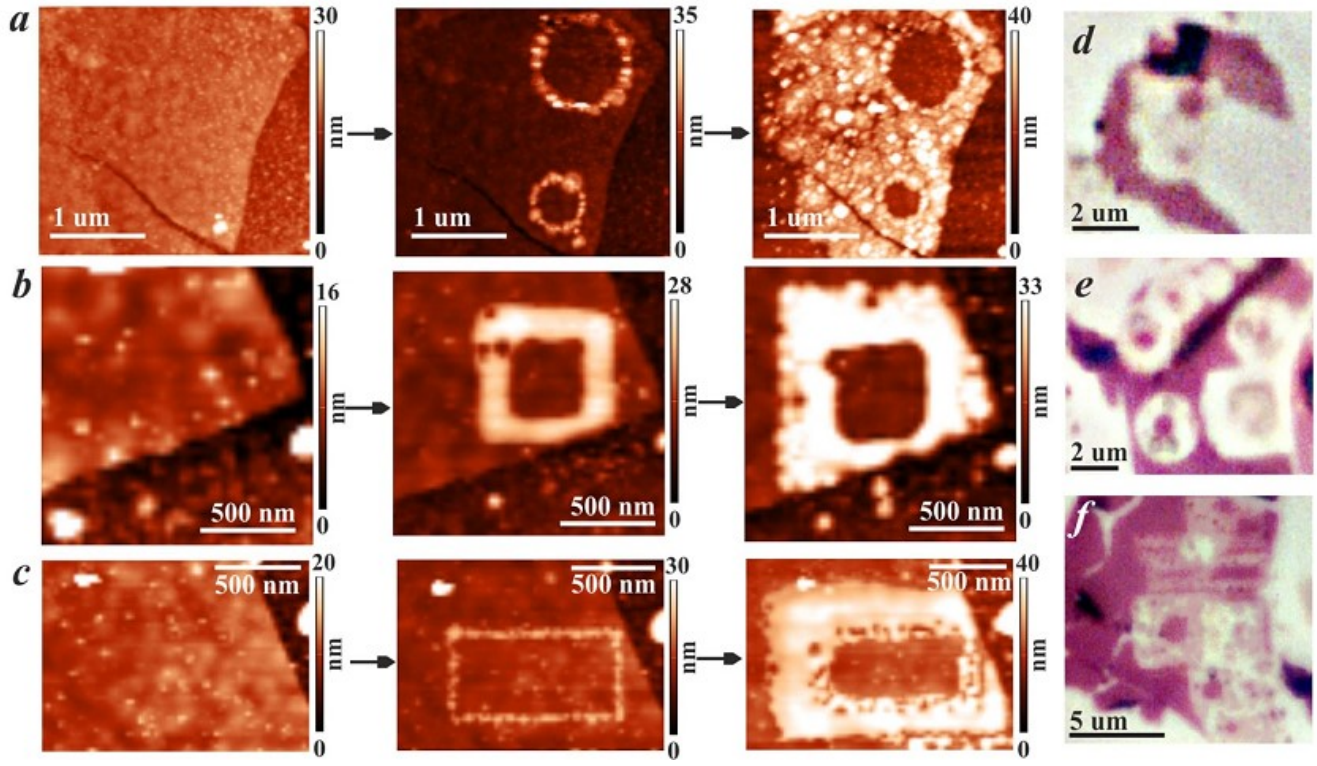

Рисунок 3.23 (a)–(c) АСМ-изображения процесса создания наноструктур различной формы: (a) круги диаметром 0.9 и 0.4 мкм (соответствует оптическому изображению на рисунке (d)); (b) квадрат размером 0.5 × 0.5 мкм; (c) прямоугольник размером 1 × 0.5 мкм (соответствует оптическому изображению на рисунке (f)). (d)–(f) Оптические изображения соответствующих созданных наноструктур. Флейки и не окисленные области имеют фиолетовый цвет. Оксид прозрачен для видимого света (или может казаться серым, когда он густой).

ЛАО выполнялось при RH~ 65%. Для окисления структуры использовались короткие (t = 0.1–1 мс) и высокие (V = 17.5–25 В) импульсы напряжения. Последовательность изготовления наноструктур показана Рисунке 3.23 (a-c). После выбора подходящего флейка вначале аккуратно окислялась поверхность по желаемому контуру, чтобы получить наноструктуру определенной формы. Затем, когда наноструктура была электрически изолирована от остальной части флейка, окисление вокруг производилось в более жёстком режиме (V = 22.5–27.5 В, t = 2–10 мс) для

латерального разделения от остального флейка и проведения конфокального оптического эксперимента.

Оптические и структурные свойства структур исследовались путем измерения спектров ФЛ и КРС соответственно. Для этих экспериментов использовался спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенный конфокальным микроскопом. Спектры были получены при комнатной температуре с использованием решетки 1800 штр./мм со спектральным разрешением 1.1 $см^{-1}$. Использовался объектив Olympus MPLN100× (NA = 0.9). Измерения проводились с непрерывным возбуждением (cw) с использованием лазерной линии 532 нм лазера Nd:YAG. Чтобы предотвратить повреждение образцов, мощность лазера была ограничена 400 мкВт.

Для получения информации о межслоевых колебательных модах ДПМ использовался метод сверхнизкочастотной КРС спектроскопии. Линия Рэлея была подавлена с помощью набора из четырех фильтров (один полосовой фильтр и три режекторных фильтра). Использование этой установки позволило приблизиться к линии лазера в пределах 5 $см^{-1}$.

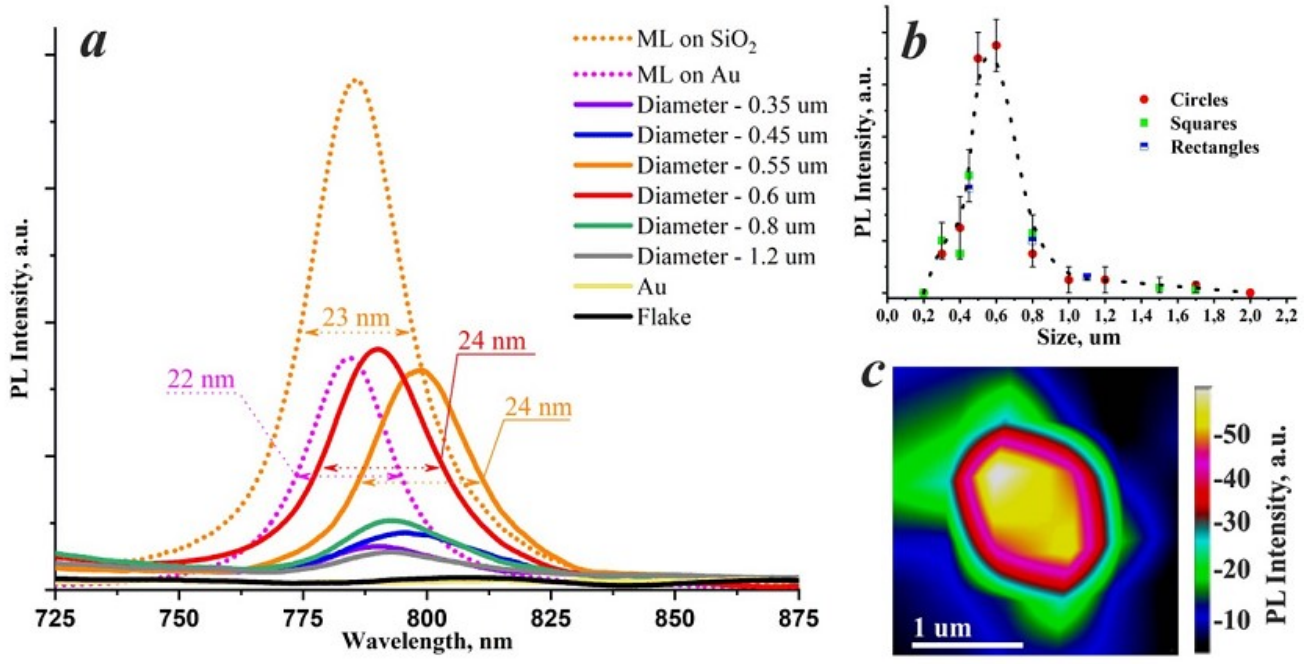

Рисунок 3.24 (a) Спектры ФЛ наноструктур разного диаметра. (b) Зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры. Черная пунктирная линия — ориентир для глаза. (c) Картирование ФЛ наноструктуры.

Оптические свойства созданных наноструктур были исследованы методом микро-ФЛ (Рисунок 3.24). Независимо от формы (круглая или прямоугольная), многие наноструктуры демонстрировали усиленную ФЛ. Спектры ФЛ можно увидеть на Рисунке 3.24 (a). Для сравнения также были измерены спектры ФЛ подложки, флейка вблизи

наноструктур и монослоя $MoSe_2$ (пунктирная оранжевая линия), отслоенного от того же кристалла, на SiO_2. Как и ожидалось, многослойный флейк на покрытой металлом (Au/Si) подложке не показывает значительной ФЛ (нижняя черная линия).

Наиболее успешные наноструктуры демонстрируют почти половину интенсивности ФЛ монослоя на SiO_2. Большинство пиков ФЛ лежат между 790 и 800 нм и соответствуют смещенному в красную область спектру от монослоя. На Рисунке 3.24 (b) показана зависимость интенсивности ФЛ от диаметра наноструктуры. Кроме того, даже несмотря на то, что форма наноструктуры не влияет на усиление, на кривой зависимости интенсивности от размера наноструктуры имеется четкий пик. Было обнаружено, что по крайней мере одно из измерений наноструктуры должно находиться в определенном диапазоне (приблизительно от 0.3 до 0.8 мкм) для достижения максимального усиления ФЛ. Например, прямоугольная наноструктура размером 0.5 × 2 мкм показала более интенсивную ФЛ, чем квадратная наноструктура размером 1 × 1 мкм.

Такое сильное увеличение интенсивности ФЛ в наноструктурах ставит вопрос о наличии оптического резонанса. Однако толщины этих наноструктур слишком малы (5-20 нм) для поддержки обычных типов резонанса, таких как Фабри-Перо или МШГ. Столь резкое увеличение интенсивности ФЛ может быть связано и с изменением оптических свойств самого материала наноструктуры, а именно с его переходом от толстого непрямозонного многослойного материала к прямозонному малослойному или монослойному материалу.

Возможным объяснением является образование монослойного $MoSe_2$ на краях наноструктур вследствие неполного окисления. Для проверки были измерены спектры ФЛ краев наноструктур и выполнено картирование ФЛ. Краев, демонстрирующих сильные сигналы ФЛ, обнаружено не было. Структуры с радиусом 2 мкм не демонстрируют никакой ФЛ ни в центре, ни на краях. На Рисунке 3.24 (c) четко виден максимальный сигнал ФЛ в центре структуры. Более того, усиление сильно зависит от размера структуры (см. Рисунок 3.24 (b)), что не может быть связано с образованием островков монослоя на краях. Это позволяет предположить, что природа наблюдаемого эффекта иная. Для выявления этой природы усиления ФЛ было проведено КРС исследование.

Для надежного определения количества слоев в $MoSe_2$ крайне важен анализ низкочастотных ($v<35$ $см^{-1}$) линий КРС. Эти линии соответствуют сдвиговым и «дышащим» фононным модам, связанным со смещением слоев $MoSe_2$ относительно друг друга в плоскости слоя и перпендикулярно ей соответственно. Поэтому они крайне

чувствительны к любым изменениям межслоевого взаимодействия. В результате совместного анализа спектров КРС и ФЛ для каждой наноструктуры было установлено, что чем сильнее эффект увеличения интенсивности ФЛ, тем больше разница между флейком и наноструктурой в спектрах КРС. Таким образом, чтобы подчеркнуть изменения в спектрах КРС, на Рисунке 3.25 представлен КРС спектр структуры с самой интенсивной ФЛ в сравнении со спектром неокисленного флейка. Наноструктуры с меньшей интенсивностью ФЛ демонстрируют схожие, но менее заметные изменения.

В диапазоне высоких частот сильная линия КРС A_{1g} доминирует в обоих спектрах. Положение линии A_{1g} демонстрирует красное смещение на 1.5 $см^{-1}$ [233] при переходе от многослойной структуры (N > 7) к монослою. В нашем случае линия A_{1g} наноструктуры смещена на 0.8 $см^{-1}$ относительно линии A_{1g} в спектре флейка (с 242 до 241.2 $см^{-1}$). Также наблюдается очевидное уширение линии A_{1g}, при этом ее полная ширина на полувысоте увеличивается с 1.5 $см^{-1}$ на флейке до 2.1 $см^{-1}$ для наноструктуры.

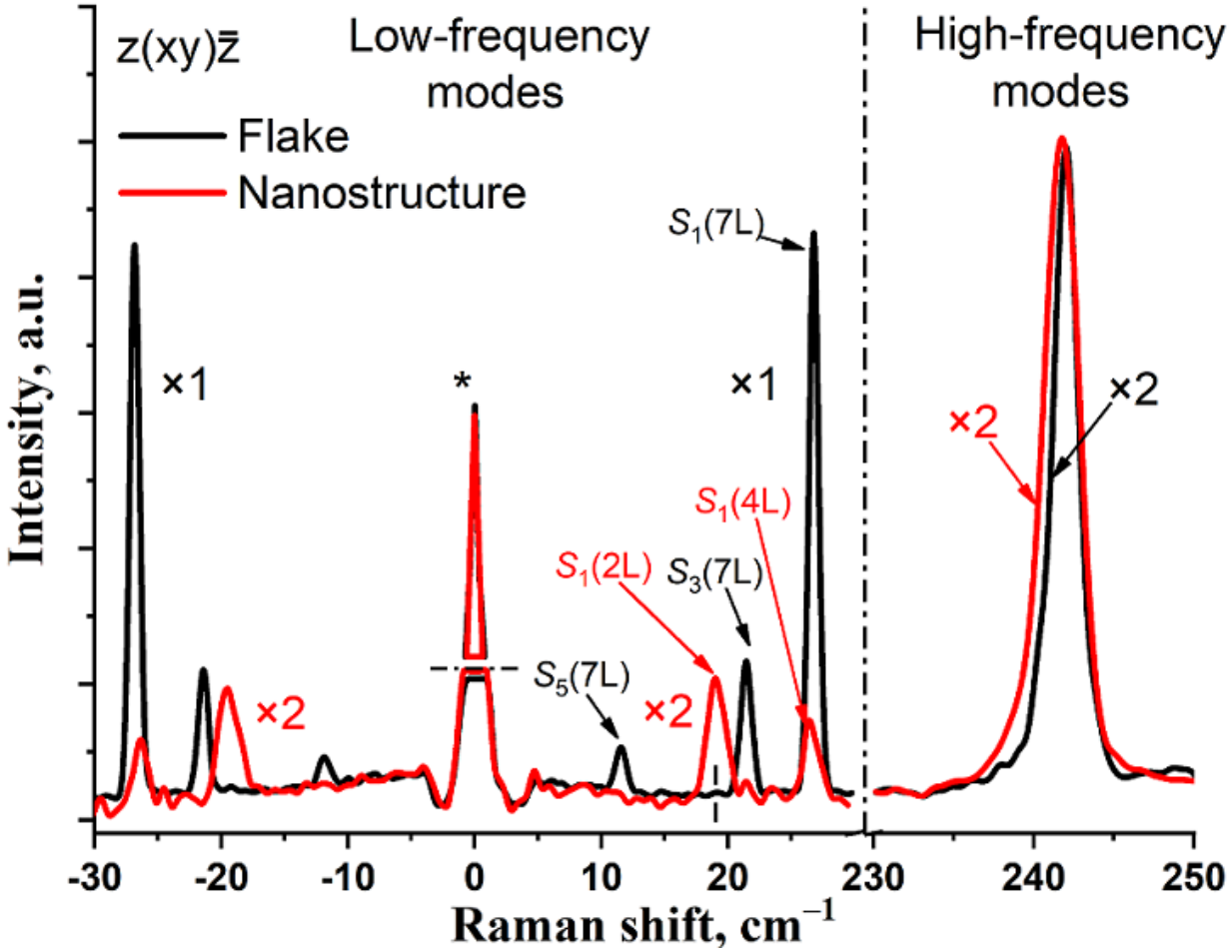

Рисунок 3.25 Спектры КРС не окисленного флейка (черная линия) и наноструктуры с наиболее сильной ФЛ (красная линия). Обозначения низкочастотных линий даны в соответствии с данными работы [234]. Звездочкой обозначена рэлеевская линия лазера.

Низкочастотные линии в спектре флейка полностью соответствуют линиям семислойного $MoSe_2$, представленные в литературе [234], что хорошо согласуется с данными АСМ. Однако спектр КРС наноструктуры в этой области частот совершенно другой. Вместо острых и интенсивных пиков флейка видны только две слабые линии. Первая при 19 $см^{-1}$ лежит очень близко к положению линии S_1 в спектре двухслойного $MoSe_2$, а вторая при 26.5 $см^{-1}$ имеет ту же частоту, что и линия S_1 четырехслойного $MoSe_2$. Поскольку монослой не должен проявлять никаких линий в области низких частот, анализ спектра наноструктуры в этом диапазоне позволяет предположить что в данном случае наблюдается суперпозиция спектров $MoSe_2$ с различной толщиной. А именно, наблюдаются спектры одного монослоя, одного бислоя и одного квадрислоя (4х-слоя) $MoSe_2$. Это также объясняет наблюдаемое уширение линии A_{1g} по сравнению с таковой на флейке. Таким образом, интенсивная ФЛ квазинезависимого монослоя и наблюдается в эксперименте.

В процессе ЛАО растворённые продукты реакции могут интеркалировать между слоями, разрывая большую часть межслоевых связей. Наличие таких интеркалированных слоев также может объяснить своеобразное положение пиков ФЛ между 790 и 800 нм. В работе [А16] показано, что 1% деформации в монослое $MoSe_2$ приводит к сильному красному смещению пика А-экситона на ~30 нм и уменьшению интенсивности в 2 раза. Принимая во внимание, что структура расширяется в 3 раза в направлении перпендикулярном плоскости слоя при окислении, весьма вероятно, что деформация этого порядка может происходить в монослое, окруженном окисленной областью.

Учитывая данные спектров КРС и ФЛ, а также зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры, предложен следующий механизм расслоения при ЛАО. Наиболее важной подсказкой для предлагаемого механизма расслоения является зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры (см. Рисунок 3.24 (b)). Этот четко определенный пик не может быть объяснен каким-либо резонансом, поскольку толщина наноструктур слишком мала. Однако размер наноструктуры может влиять на процесс расслоения. Окисление приводит к значительному увеличению толщины ДПМ. Поскольку окисление происходит сверху вниз, с использованием точечного режима (для создания наноструктуры применяется несколько сотен импульсов напряжения), каждый последующий окисленный слой поднимает предыдущие слои (см. Рисунок 3.26(a)).

Таким образом, при окислении многослойной структуры области вблизи окисленных краев подвергаются значительному смещению вверх и, как следствие, растяжению. Образующиеся пустоты между смещенными слоями могут быть заполнены

растворенным оксидом. Этот процесс проиллюстрирован на Рисунке 3.26 (a). Со временем водорастворимый оксид растворяется в поверхностной водной пленке, и высокие оксидные края исчезают. В результате края наноструктуры несколько опускаются, и механическое напряжение уменьшается. Однако вещество, интеркалированное между слоями, остаётся там.

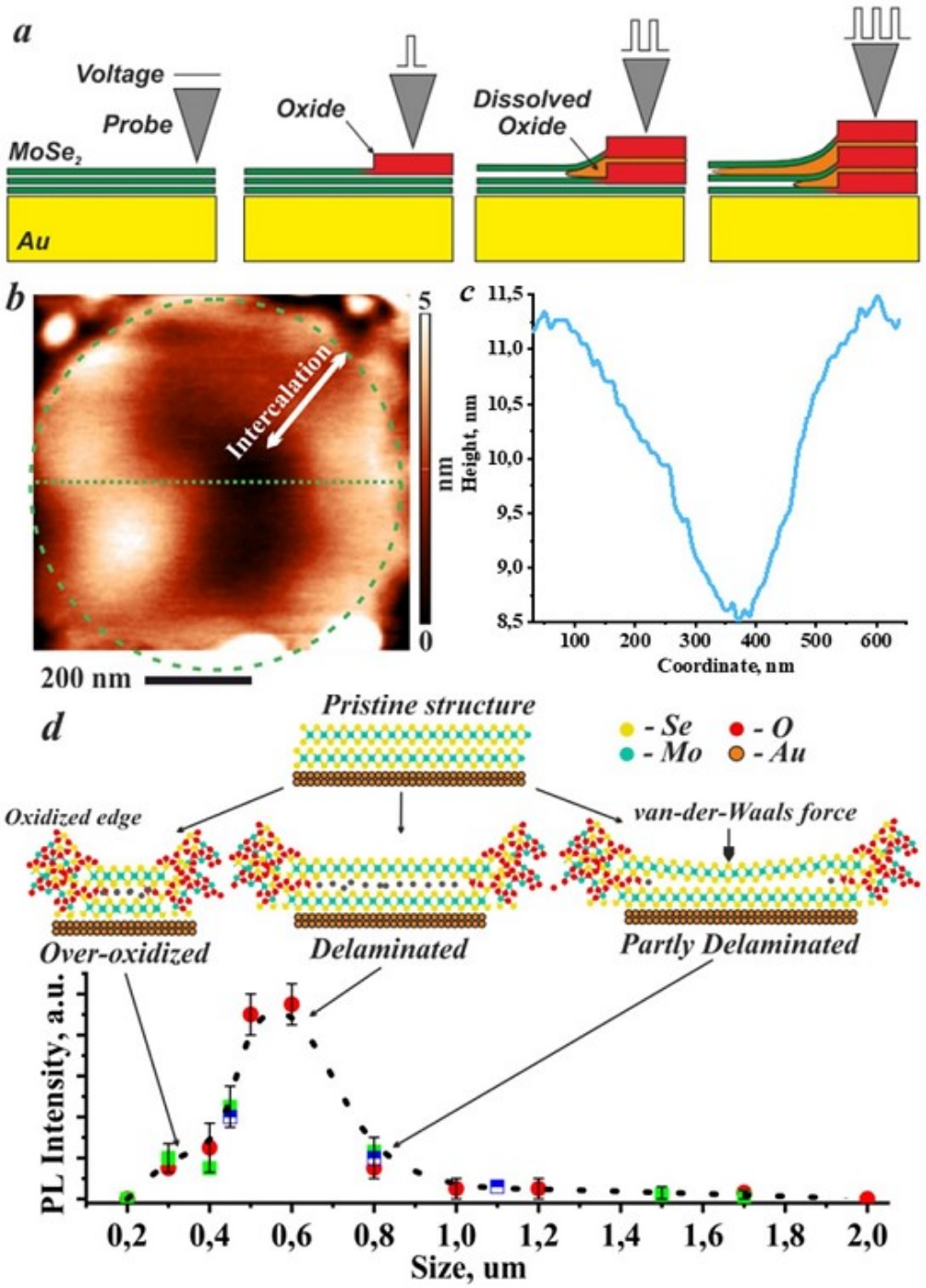

Рисунок 3.26 (a) Схема расслоения в процессе окисления. Зеленые прямоугольники — слои $MoSe_2$. Красные прямоугольники — окисленные слои (MoO_3 + Se_2O_3). Оранжевые области — растворённый оксид. Показаны три последовательных импульса напряжения. (b) Топография наноструктуры, демонстрирующей интенсивную ФЛ. (c) Профиль наноструктуры. (d) Наноструктуры разных размеров и их ФЛ.

Рисунок 3.26 (b) показывает типичную топографию наноструктуры, демонстрирующей повышенную ФЛ. Как можно видеть на Рисунке 3.26 (c), края приподняты примерно на 3 нм по сравнению с центром наноструктуры. По топографии также возможно оценить среднюю длину интеркаляции, которая составляет около 250 нм. Эта длина интеркаляции может объяснить зависимость интенсивности ФЛ от размера наноструктуры (см. Рисунок 3.26 (d)). Если эта длина составляет около 250–300 нм, то наноструктура диаметром 500–600 нм должна быть расслоена по всей площади, как следствие, демонстрировать наибольшую интенсивность ФЛ (центральная вставка, см. Рисунок 3.26 (d)).

Уменьшение размера наноструктуры приводит к увеличению вклада безызлучательной рекомбинации на границе с оксидом, и, как следствие, к снижению интенсивности ФЛ (левая вставка см. Рисунок 3.26 (d)). Кроме того, уменьшается площадь сбора сигнала ФЛ. С другой стороны, увеличение размера наноструктуры приводит к усилению ван-дер-ваальсового притяжения. Оно стягивает слои вместе и эффективно предотвращает интеркаляцию растворённого оксида между слоями, т. е. наноструктуры большого диаметра остаются не расслоенными (правая вставка см. Рисунок 3.26 (d)). Это объясняет, почему наноструктуры большого диаметра (диаметром более 800 нм), не демонстрирующие усиленную ФЛ, являются плоскими и не имеют такого углубления в центре на топографии.

Предложенный механизм также успешно объясняет, почему для увеличения интенсивности ФЛ достаточно только одного латерального измерения (размера) наноструктуры, попадающего в «диапазон усиления», в то время как другое измерение может быть намного больше: если максимальное расстояние между окисленными краями наноструктуры находится в этом диапазоне, то слои между этими краями будут интеркалированы. Например, прямоугольная наноструктура размером 0.8 × 2.5 мкм демонстрировала такую же интенсивность ФЛ, как и круглая наноструктура диаметром 0.8 мкм.

Для подтверждения предложенного механизма расслоения ДПМ методом ЛАО и образования квазинезависимых слоёв можно выполнить теоретическую оценку. Такая оценка может быть сделана аналитически из расчёта равенства упругих сил возникающих при поднятии края наноструктуры при окислении и ван-дер-ваальсовых сил между слоями, препятствующих расслоению [A29] (см. Рисунок 3.27 (a)). Альтернативным подходом является оценка деформации наноструктуры с помощью численного моделирования в COMSOL. В модели были заданы механические свойства

слоёв и адгезия между слоями. Результаты моделирования представлены на Рисунке 3.27 (b)–(d).

Как видно на Рисунке 3.27 (b), моделирование воспроизводит 3D-картину, похожую на экспериментальную топографию (см. Рисунок 3.26 (b)). В модели варьировалось смещение по оси z (Рисунок 3.26 (c)) и количество слоев, чтобы получить данные о длине расслоения для разных значений толщины флейка и смещения слоев. Полученные данные были нанесены на поверхность (см. Рисунок 3.27 (d)).

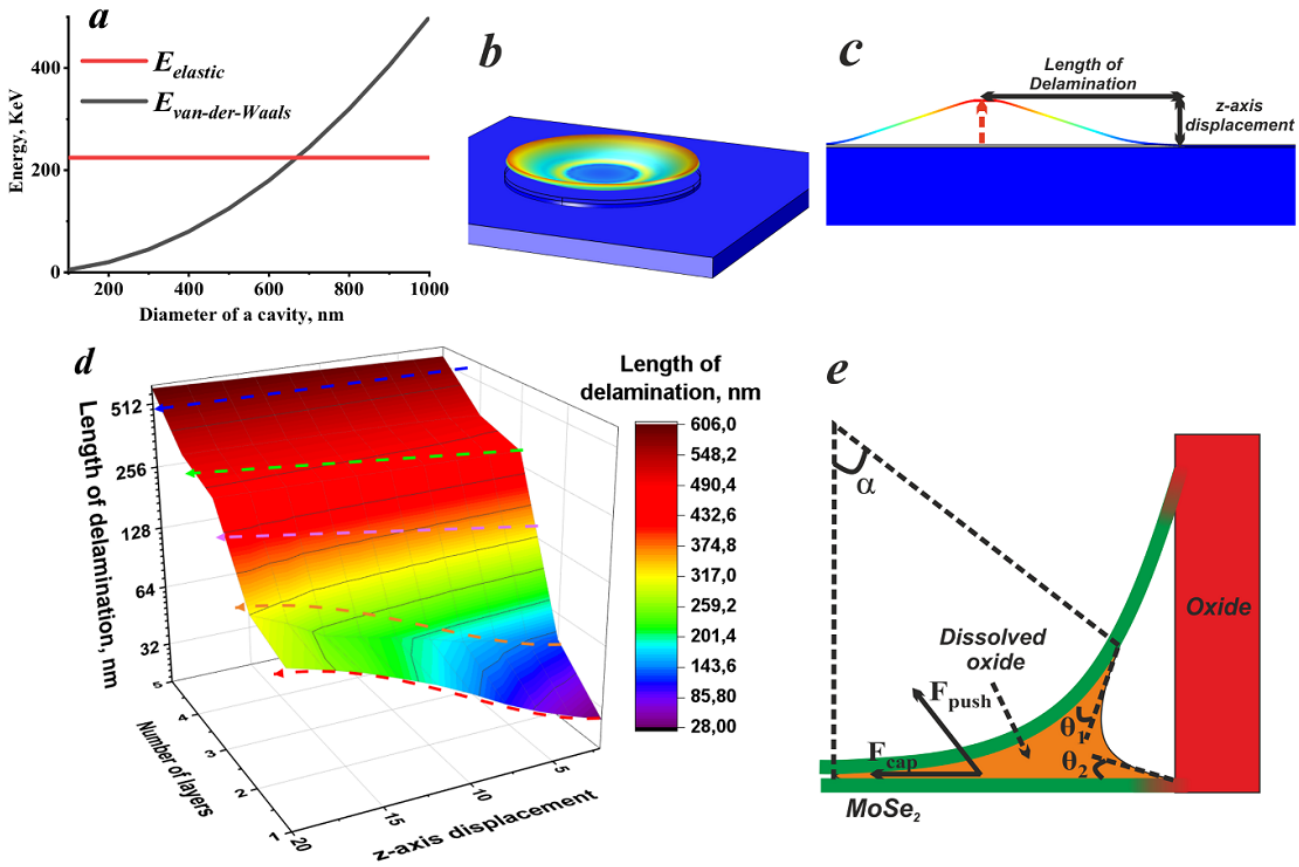

Рисунок 3.27 Моделирование процесса расслоения в COMSOL. (a) Зависимость упругой энергии монослоя и энергии ван-дер-Ваальса от диаметра наноструктуры. (b) 3D-моделирование наноструктуры. (c) Схема 2D-моделирования. (d) Визуализация набора данных, полученных в результате 2D-моделирования. (e) Схема капиллярных сил в структуре.

Как видно из Рисунка 3.27 (d), увеличение смещения по оси z и количества слоев приводит к увеличению длины расслоения, как и ожидалось. Интересно отметить, что отслоенные моно и бислои провисают вследствие малой жёсткости, а более толстые — нет. Также важно подчеркнуть, что ЛАО тонкого, например двуслойного флейка, не будет приводить к отщеплению монослоя на значимую длину, поскольку высота оксида в таком флейке не будет превышать 4 нм. В случае 7-ми слойного $MoSe_2$, если предположить, что квазимонослой образуется при ЛАО на самом верху флейка, то окисление

нижележащих слоёв должно приводить к поднятию края верхнего флейка не менее 6x2 нм=12 нм. Из Рисунке 3.27 (d), следует, что длина расслоения составляет 150-200 нм, что меньше наблюдаемого в эксперименте значения 250 нм. Однако в реальных условиях, помимо упругих сил, также возникают капиллярные силы F_{cap}, дополнительно увеличивающие длину расслоения (см. Рисунок 3.27 (e)) [235].

$F_{cap} = 2\gamma_L(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)/\cos\alpha$, где γ_L — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела вода-воздух (~72.9 мН/м при 20 °C), θ_1 и θ_2 - контактные углы воды на расслоившемся слое и подложке ($\theta_1 = \theta_2 = \theta \approx 50°$) [236], а α — угол между подложкой и внешней касательной линией расслоившегося слоя ($\alpha \approx 20°$). Учёт капиллярной силы объясняет экспериментально наблюдаемую длину расслоения.

Таким образом, продемонстрировано образование квазимонослоя $MoSe_2$ из флейка объёмного материала методом ЛАО. Образование происходит за счёт расщепления ДПМ при поднятии окисленной области и интеркаляции в межслоевое пространство растворённых оксидов.

3.2.3 ЛАО структур графен/SiC

Помимо ЛАО окисления ДПМ, литография графена также является актуальной задачей [237]. Возможность локального анодного окисления графена на SiC была показана в работе [238]. Стоит отметить, что электронные свойства оксида графена (GO) на SiC остаются практически неизученными. Кроме того, в большинстве подобных работ с ЛАО авторы используют малые электрические напряжения и, как следствие, малые скорости зонда, что затрудняет литографию на образцах большой площади. Поскольку используемый в работе СЗМ позволял прикладывать -50 В, то открывалась возможность исследования различных режимов окисления, варьируя напряжение и скорость зонда [А31].

Использовались проводящие зонды DCP (NT-MDT). Образец представлял собой монослойный графен высокого качества с небольшой долей (~ 10%) включений двухслойных островков с субмикронными размерами, полученный методом термодеструкции в аргоне Si-грани подложки 6*H*-SiC (0001) [А4]. Измерения спектров КРС проводились при комнатной температуре, использовался Nd:YAG-лазер (λ = 532 nm).

На Рисунке 3.28 представлено АСМ изображение топографии (a) и карта распределения поверхностного потенциала (b) участка поверхности с окисленной областью в правом верхнем квадранте (p.3). Окисление проводилось при напряжении -30 В и скорости зонда 1.5 мкм/с, в контактном режиме с силой нажима 60 нН

при относительной влажности 45%. При окислении быстрая ось сканирования была горизонтальной, поэтому на границе области окисления на Рисунке 3.28 (a) образовалась вертикальная полоса (p.2). Возникновение данной полосы обусловлено частичным переносом оксида графена на край области, в которой производилось окисление. На карте распределения поверхностного потенциала видно, что область, подвергшаяся воздействию, имеет четкие границы и ее потенциал на 350 мВ выше, чем потенциал невозмущенных областей. Известно, что поверхностный потенциал SiC без слоя графена также на 350 мВ выше, чем потенциал SiC с монослоём графена. Таким, образом, окисление графена приводит к снижению экранировки потенциала SiC под ним.

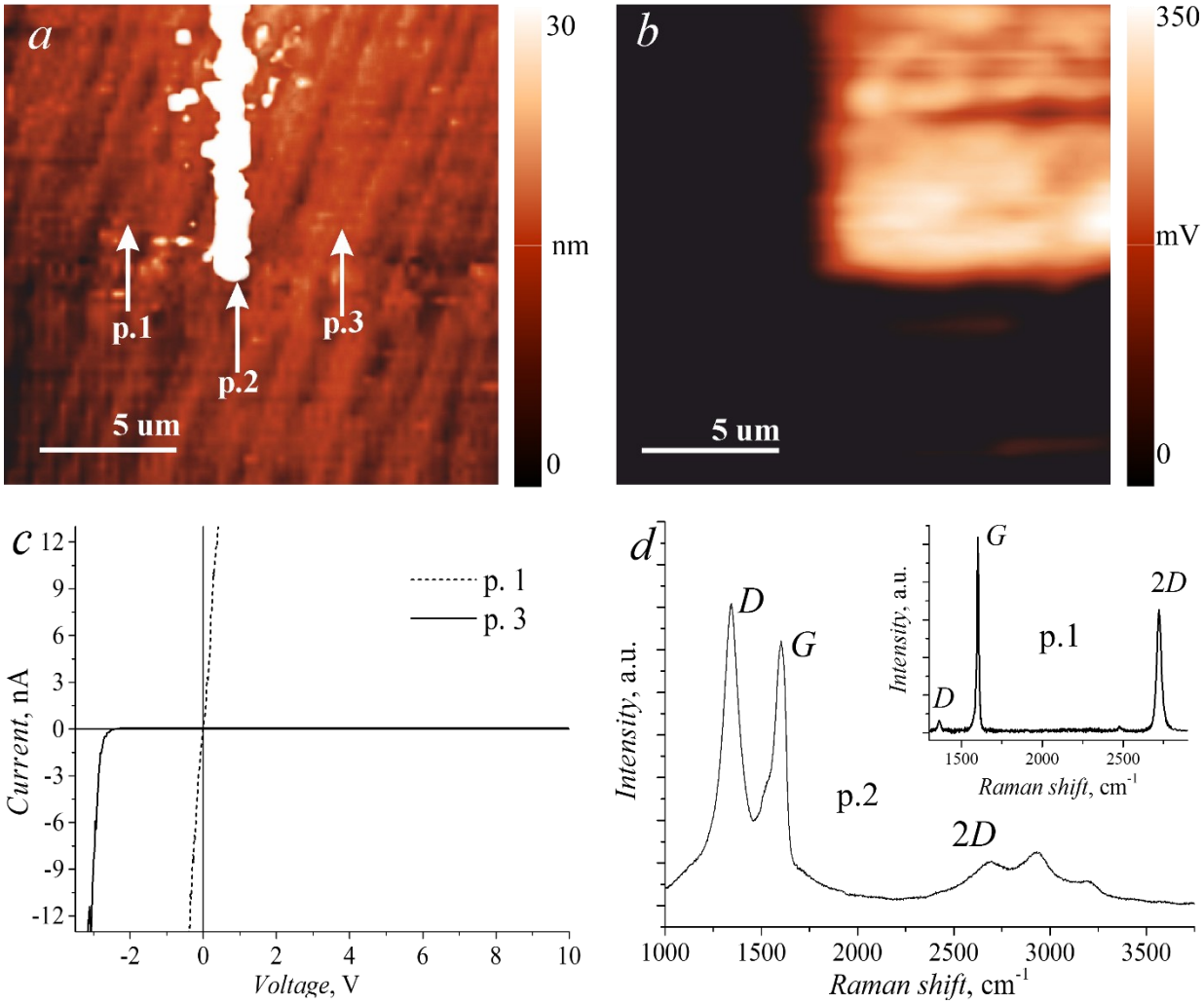

Рисунок 3.28 Топография (a), распределение поверхностного потенциала (b) после воздействия, вольт-амперные характеристики измеренные в точках p.1 и p.3 (c) и спектр КРС полученный в точке p.2 (d) (на вставке показан спектр полученный в точке p.1).

На Рисунке 3.28 (c) представлены ВАХ, измеренные при контакте зонда с невозмущённой и окисленной поверхностью, в точках p.1 и p.3, соответственно. ВАХ, измеренная при контакте зонда с графеном (p.1) имеет линейный вид, характерный для

омического контакта с сопротивлением 30 МОм. При этом ВАХ, измеренная при контакте зонда с окисленной поверхностью (р.3), имеет выпрямляющий (диодный) вид, характерный для барьера Шоттки с полупроводником *n*-типа. Стоит отметить, что в широком диапазоне напряжений окисленная область, является изолирующей относительно невозмущенной поверхности.

На Рисунке 3.28 (d) представлен спектр КРС, полученный в точке скопления продуктов взаимодействия зонда с поверхностью (р.2). В спектре наблюдаются широкие полосы *D* (~ 1345 $см^{-1}$), *G* (~ 1603 $см^{-1}$) и 2*D* (~2692 $см^{-1}$). Такой вид спектра является типичным для оксида графена [239]. По сравнению со спектром КРС исходного не окисленного графенового слоя (он приведен на вставке) для спектра GO характерно значительное уширение *G*-полосы и существенное увеличение интенсивности *D*-полосы. В спектре КРС GO в области высоких частот кроме 2*D*-полосы наблюдается еще несколько полос (~2931 и ~ 3188 $см^{-1}$), которые связаны с особенностями его электронной структуры[239]. Таким образом, анализ спектра КРС позволяет сделать вывод о модификации поверхности графена, ведущей к образованию оксида графена.

Влажность оказывает сильное влияние на процесс окисления. Чем выше уровень влажности, тем при меньшем значении напряжения на зонде происходит окисление. Однако, высокий уровень влажности (~ 60%) приводит к ухудшению локальности процесса. Окисление уже не происходит в области под зондом, а распространяется на области с адсорбировавшейся водой вокруг зонда и может достигать нескольких микрометров.

После подтверждения формирования оксида графена при ЛАО, были проведены исследования режимов окисления (напряжение на зонде и скорость сканирования) при относительной влажности 45%. Наиболее эффективным был определён режим -15 В и 1 мкм/с, так как в нем сочетаются умеренное напряжение на зонде, достаточная для быстрой обработки больших площадей скорость зонда и равномерное окисление поверхности. Отметим, что при увеличении скорости сканировании на 1 мкм/с необходимо увеличивать напряжение на зонде на -5 В, например, 2 мкм/с, -20 В и т.д.

Данные о режимах окисления позволили перейти к экспериментам по получению минимального разрешения литографии. Для этого были использованы зонды с меньшим радиусом острия (NT-MDT: HA_FM/W2C ~ 20-30 нм). Был произведен эксперимент по получению графеновой наноленты, а также наносужения области графена как можно меньшей ширины.

Детектирование окисленных областей и зазора между ними с линейным размером в десятки нанометров, как правило, выполняют с помощью измерения силы трения

зонда о поверхность, поскольку трение между зондом и оксидом графена больше трения между зондом и графеном [238]. На Рисунке 3.29 представлены карты распределения силы трения участка поверхности, на котором методом ЛАО формировалась узкая не окисленная графеновая нанолента шириной 20 нм (a) и наносужение шириной 10 нм (b), что сопоставимо с лучшими результатами, полученными на отшелушенном графене. Светлые области на изображении соответствуют окисленному графену, тёмные – неокисленному. В результате серии экспериментов были определены оптимальные параметры литографии, обеспечивающие наибольшее разрешение. Данная литография производилась в контактном режиме, при относительной влажности воздуха ~ 45%, напряжение –6 В, скорости зонда 0.2 мкм/с и времени воздействия на точку 10 мс.

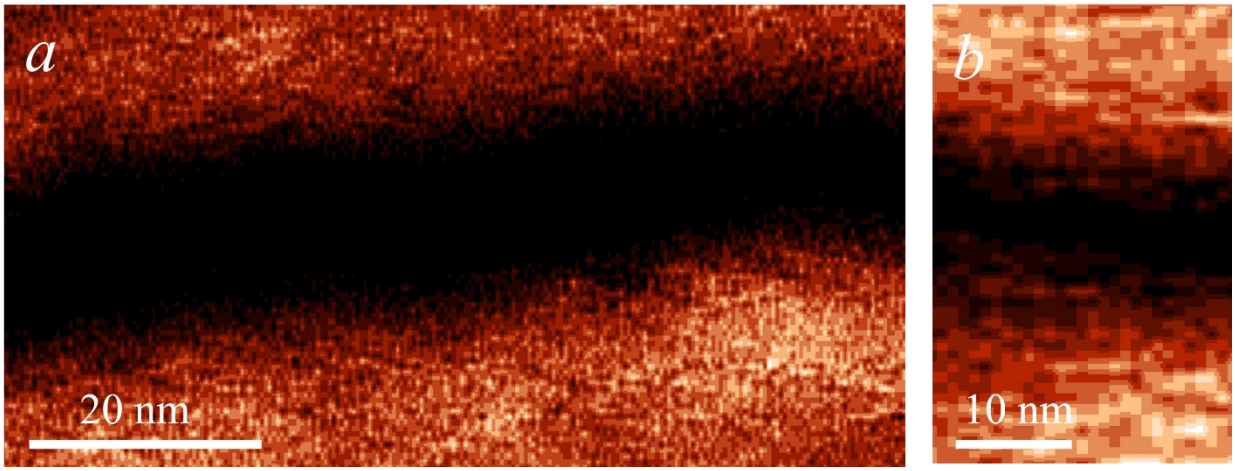

Рисунок 3.29 Графеновая нанолента (ширина ~ 20 нм) между двумя окисленными областями (a), графеновое наносужение (ширина ~ 10 нм) между двумя окисленными областями. (b).

Таким образом, в работе было исследовано влияние параметров (электрическое напряжение и скорость сканирования) на окисление монослоёв графена. Были определены параметры, обеспечивающие воспроизводимое формирование оксида графена. Получены экспериментальные данные о проводимости, потенциале, топографии и кристаллической структуре окисленных областей. Результаты работы позволяют говорить о локальном анодном окислении графена на SiC, как о методе нанолитографии с разрешением 10 нм, который может быть использован для создания устройств на основе тонких слоев графена.

Определённые в работе режимы окисления графена на SiC, использовались для создания графеновых микролент для исследования их терагерцового рассеяния [A32]. Как известно, графен обладает сильным плазмонным откликом на терагерцовых частотах, что обусловлено как высокой плотностью состояний, так и малой коллективной эффективной массой свободных носителей заряда[240]. Поэтому весьма актуальным

является исследования взаимодействия электромагнитного излучения в THz спектральном диапазоне с СЗМ зондом вблизи графеновой ленты. Целью данной работы было исследование терагерцового ближнепольного отклика от лент однослойного графена.

На Рисунке 3.30 показано распределение поверхностного потенциала, полученное методом Кельвин зонд микроскопии участка поверхности графена/SiC на котором проводилось окисление. Светлые горизонтальные полосы (с более высоким значением поверхностного потенциала) шириной ~1 мкм являются областями с оксидом графена. Таким образом, ширина графеновых лент составляла 0.5 мкм, 2.5 мкм, 3.6 мкм и 6 мкм.

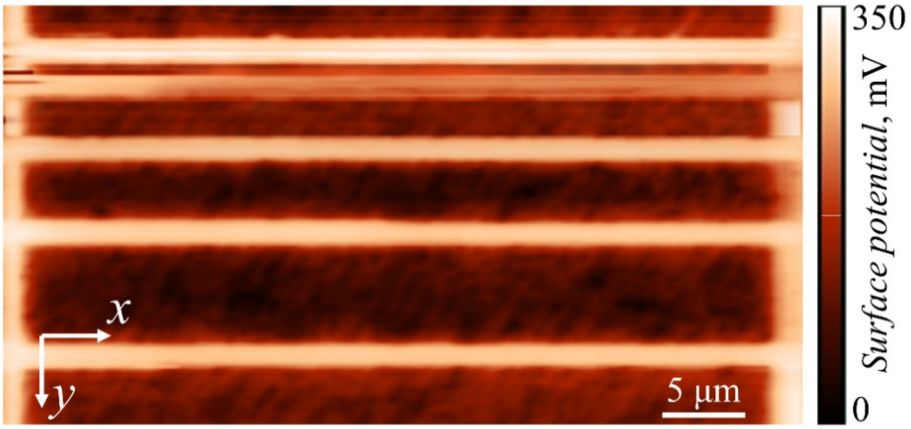

Рисунок 3.30 Распределение поверхностного потенциала участка поверхности графена, на котором были сформированы области оксида графена (светлые полосы).

Терагерцовый безапертурный ближнепольный микроскоп, используемый в данной работе, представляет собой когерентный THz спектрометр с временным разрешением с интегрированным в него атомно-силовым микроскопом на базе сканирующего зондового микроскопа NanoEducator. Данное исследование выполнялось В.Н. Трухиным (ФТИ им. Иоффе). Детальное изложение особенностей работы установки и принципиальная схема представлены [241]. Спектральное разрешение составляло 0.05 ТГц.

В ходе экспериментов были получены волновые формы терагерцового импульса (временная зависимость дифференциального сигнала пропорционального величине THz ближнего поля возле зонда), образованные в результате взаимодействия THz ближнепольной компоненты с различными образцами: пленка Au, монослой графена и ленты на основе монослоя графена. На Рисунке 3.31 (а) приведены спектральные распределения рассеянного THz излучения (ближнепольный отклик, полученный в режиме поддержания постоянной амплитуды колебаний зонда), зарегистрированного для пленки золота, слоя неструктурированного графена и спектральное распределение

исходного терагерцового излучения, падающего на зонд. Спектры были получены с помощью преобразования Фурье волновых форм с одинаковым временным интервалом. Так как эксперименты проводились в воздушной среде, содержащей молекулы воды, в полученных спектрах THz излучения присутствуют пики поглощения на парах воды. В исходном спектре THz излучения отмечены линии поглощения B, C и D, которые соответствуют линиям поглощения молекул воды в области 0.75 ТГц, 1.17 ТГц и 1.67 ТГц. В спектре, обусловленном ближнепольным взаимодействием с графеном, присутствуют как эти же линии поглощения молекул воды, так и линии поглощения, которые практически отсутствуют в полученном спектре возбуждающего излучения: линии A и E. Отметим, что линии B и C проявляются сильнее в спектре ближнепольного сигнала.

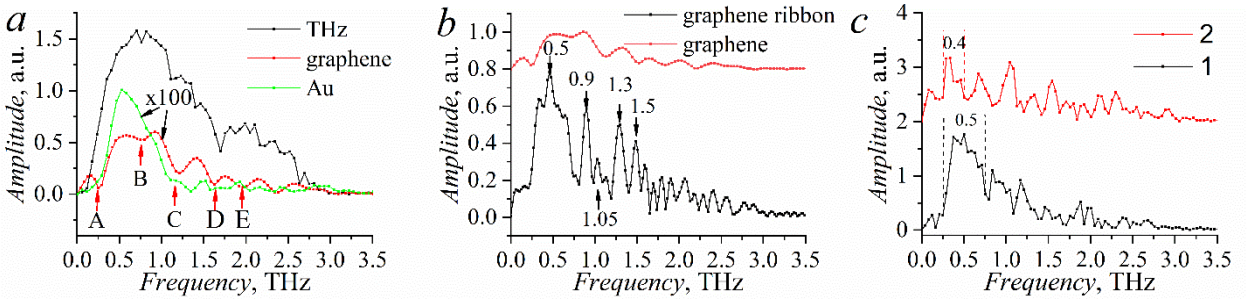

Рисунок 3.31 Терагерцовое спектры: (a) исходного терагерцового излучения, падающего на зонд (черная кривая), дифференциального сигнала, полученного при нахождении зонда над поверхностью золота (зеленая кривая) и поверхностью неструктурированного графена (красная кривая); (b) дифференциального сигнала, полученного при нахождении зонда над поверхностью графеновой ленты шириной 3.6 мкм (чёрная кривая) и поверхностью неструктурированного графена (красная кривая). Верхняя кривая приподнята по оси ординат на 0.8 a.u.; (c) дифференциального сигнала, полученного при нахождении зонда над поверхностью графеновой ленты шириной 3.6 μm (кривая 1) и при смещении на 4 мкм (лента шириной 6 мкм) вниз вдоль оси y (см. рис. Рисунок 3.30) – кривая 2. Верхняя кривая приподнята по оси ординат на 2 a.u.

Последующие исследования ближнепольного взаимодействия со структурированным графеном (графеновыми лентами) показали, во-первых, что сила взаимодействия ближнепольной компоненты терагерцового электромагнитного поля с графеновой лентой имеет по порядку ту же величину, как и в случае взаимодействия с поверхностью металла. Во-вторых, происходит изменение спектра THz импульса, конвертированного зондом THz ближнепольного микроскопа. Кроме того, максимальная амплитуда волновой формы THz ближнепольного сигнала для графеновой ленты была примерно в три раза больше, чем соответствующее значение для неструктурированного графена.

В ходе эксперимента было обнаружено, что в спектре THz излучения, рассеянного на системе «зонд + объект», существуют особенности, которые отсутствуют в спектре исходного THz излучения (Рисунок 3.31 (b)). В области 0.2-1.6 ТГц появились резонансные пики (0.5; 0.9; 1.05; 1.3; 1.5 ТГц), которых нет ни в ближнепольном отклике от поверхности металла Au, ни в отклике от неструктурированного графена. Стоит отметить, что положение этих пиков (ω_n) хорошо согласуется с зависимостью описывающей плазмонные моды в графеновой ленте: $\omega_n \sim ((2n-1)^{1/2}\omega_1)$, где n=2,3.., и ω_1-частота первой плазмонной моды [242]. Кроме того, было обнаружено, что спектр рассеянного от зонда THz импульса зависит от ширины ленты W, примерно, как $\omega_1 \sim (W)^{-1/2}$, например($\omega_1(W(3.6\ \mu m))/\ \omega_1(W(6\ \mu m))=0.5/0.4 \sim (6/3.6)^{½}$ Рисунок 3.31 (c)). Положения пиков 0.5 и 0.4 ТГц соответствуют серединам соответствующих первых полос (края полосы помечены пунктирными линиями) на Рисунке 3.31 (c). Пики на Рисунке 3.31 (b) и (c), имеют сложную форму.

Природа наблюдаемых особенностей в спектре на графеновых лентах является в некоторой степени дискуссионной и её обсуждение не входит в цели и задачи данного исследования. Однако данное исследование является примером успешного применения ЛАО для формирования графеновых микролент с модифицированным спектром THz отклика по сравнению с исходной поверхностью графен/SiC.

3.3 Сканирующее лазерное фотоокисление поверхности A3B5 полупроводников

Помимо модификации поверхности полупроводника СЗМ зондом, изменение свойств поверхности также возможно с помощью лазерного излучения. Поскольку лазерное излучение возможно сфокусировать в субмикронную область, то используя сканирующий подход возможно осуществлять безмасочную литографию с субмикронным разрешением [243,244]. В данном разделе рассмотрены особенности модификации поверхности A3As [A33, A34, A35] и A3Sb [A36, A37] полупроводников с помощью лазерного фотоокисления [47,49,245]. При освещении поверхности интенсивным лазерным излучением с энергией кванта больше чем ширина запрещённой зоны полупроводника, генерируемые неравновесные носители заряда могут участвовать создании кислородосодержащих ионов и подобно процессу ЛАО происходит окисление поверхности полупроводника [246].

3.3.1 **Фотоокисление A3As и A3Sb поверхности**

Фотоокисление поверхности как правило выполняется при сканировании поверхности сфокусированным лазерным лучом (см. схему, Рисунок 3.32). Основными параметрами, определяющими эффективность фотоокисления, являются: длина волны лазера, диаметр лазерного пятна, мощность излучения (P), время облучения поверхности в одной точке, и расстояние между точками при сканировании.

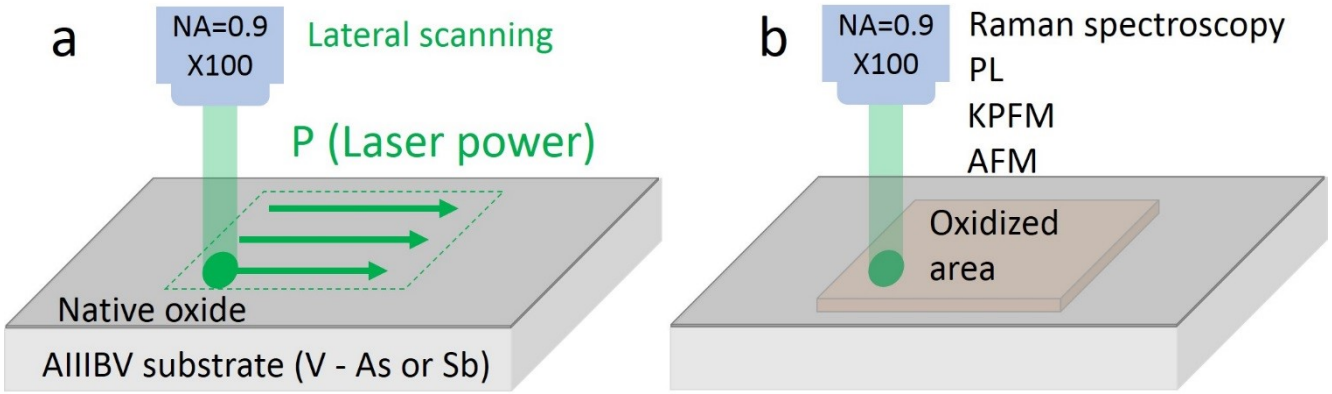

Рисунок 3.32 Схема фотоокисления. (a) Лазерное сканирование квадратной области с различной интенсивностью лазерного излучения. (b) Исследование фотоокисленного участка различными методами.

В процессе фотоокисления также возможно измерение спектров ФЛ или КРС (Рисунок 3.33 (e)). Фото-окисленные области в данной диссертации исследовались методами спектроскопии ФЛ и КРС, АСМ, СКЗМ, а также в случае нанопроводов методом ПЭМ с EDX химическим анализом. В качестве примера различных комбинаций методов исследования фотоокисленных областей (100) поверхности p-GaSb и p-$GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$ представлен Рисунок 3.33 из работы [A36]. Измерение распределения поверхностного потенциала (U_{sp}) с помощью СКЗМ проводилось в режиме амплитудной модуляции в условиях окружающей среды. Использовались зонды NSG30 с проводящим Pt-покрытием и радиусом кривизны острия 30 нм. На Рисунке 3.33 (a) представлена карта пиковой интенсивности ФЛ, а на Рисунке 3.33 (b) – распределение поверхностного потенциала, полученное в той же области.

Карта интенсивности ФЛ была получена путем измерения спектров ФЛ в диапазоне 1700–1800 нм. Латеральный шаг на поверхности GaAsSb между точками при измерении карты ФЛ составлял 100 нм. На Рисунке 3.33 (a) видна горизонтальная черная полоса, созданная фотоокислением с плотностью мощности 2.5 МВт/см^2 при перемещении лазерного луча в горизонтальном направлении со скоростью 1 мкм/с. Под полосой также видно чёрное пятно, созданное точечным фотоокислением с плотностью мощности 0.5 МВт/см^2 в течение 5 минут. Спектр КРС этого пятна показан на Рисунке

3.34 (e) (розовая линия). Уменьшение интенсивности ФЛ в полосе и пятне практически одинаково из-за большей плотности мощности, но меньшей длительности облучения полосы. Распределение поверхностного потенциала на Рисунке 3.33 (b) коррелирует с картой интенсивности ФЛ: видны горизонтальная полоса и пятно под ней. Однако уменьшение поверхностного потенциала в пятне меньше, чем в полосе.

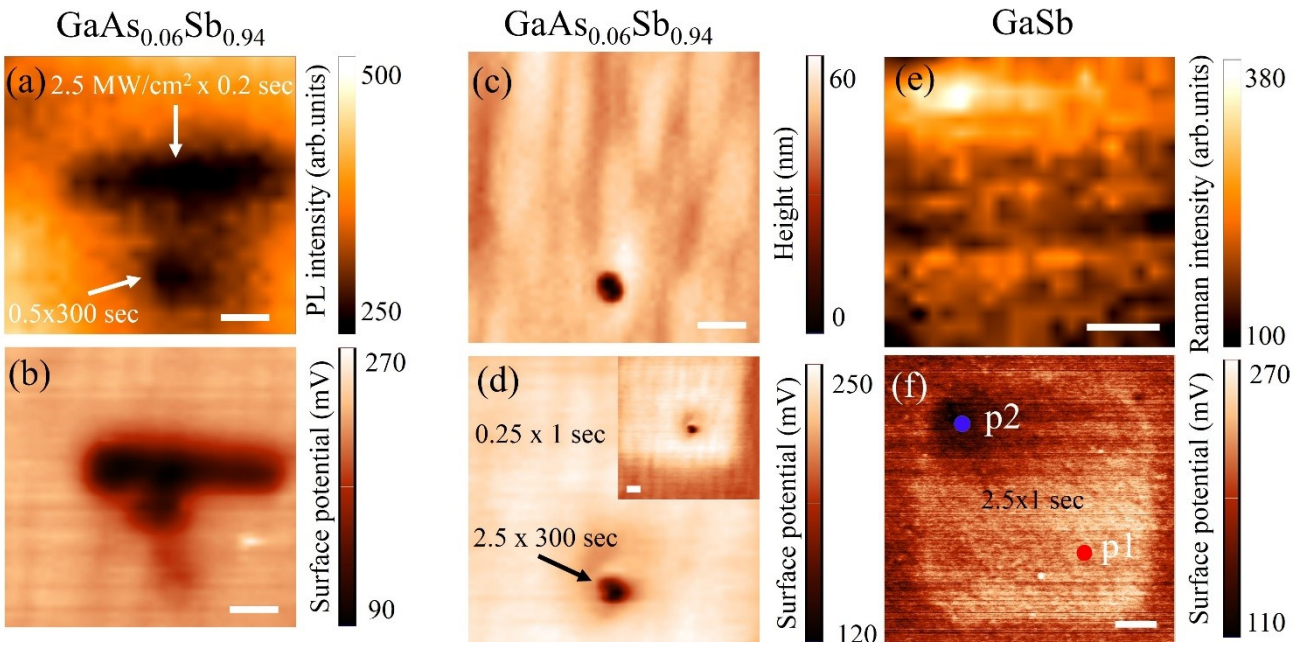

Рисунок 3.33 Карты поверхности $GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$ (a-d) и GaSb (e,f) после фотоокисления. Масштабная линейка 1 мкм. (a) Карта интенсивности ФЛ и (b) Распределение поверхностного потенциала того же места после точечного фотоокисления с плотностью мощности 0.5 МВт/см^2 и фотоокисления вдоль горизонтальной линии с плотностью мощности 2.5 МВт/см^2. (c), (d) АСМ топография и распределение поверхностного потенциала, соответственно, после точечного фотоокисления 2.5 МВт/см^2. Вставка на рис. (d) показывает карту большей области, указывающую на повышение поверхностного потенциала после картирования КРС с плотностью мощности накачки 0.25 МВт/см^2. (e) Карта интенсивности КРС (относительная интенсивность моды c-As A_{1g}), полученная при сканирующем фотоокислении с плотностью мощности 2.5 МВт/см^2, (f) Распределение поверхностного потенциала после сканирующего фотоокисления с плотностью мощности 2.5 МВт/см^2 (рис. (e)).

На Рисунке 3.33 (c) и (d) показаны АСМ-изображения и соответствующее распределение поверхностного потенциала после точечного фотоокисления с плотностью мощности 2.5 МВт/см² в течение 300 секунд. Распределение поверхностного потенциала представляет собой темное пятно, окруженное светлой областью с повышенным потенциалом. На вставке к Рисунку 3.33 (d) показана увеличенная область сканирования, демонстрирующая, что картирование интенсивности фотолюминесценции (в левой верхней части вставки) при лазерном излучении плотностью 0.25 МВт/см² увеличивает поверхностный потенциал.

Карта интенсивности КРС моды A_{1g} кристаллической сурьмы на частоте 144 $см^{-1}$ (смещенной из-за нагрева), полученная в ходе точечного фотоокисления (2.5 МВт/см², 1 секунда на точку) GaSb, представлена на Рисунке 3.33 (e). Карта демонстрирует неоднородное распределение c-Sb, и самая яркая область соответствует наибольшему количеству c-Sb. На Рисунке 3.33 (f) показано распределение поверхностного потенциала после фотоокисления. Фотоокисленная область имеет форму квадрата со стороной ~5.5 мкм. Стоит отметить, что при фотоокислении сканировалась область размером 4x4 мкм Распределение поверхностного потенциала внутри квадрата также неоднородно и коррелирует (красные точка p.1 и синяя точка p.2 на (e) со спектрами КРС на Рисунке 3.34 (b) (синяя и фиолетовая кривые).

Из Рисунка 3.33 (b-d) можно оценить поперечный размер области, модифицированной фотоокислением. Полная ширина на полувысоте для различных пятен и полос находится в диапазоне 600–1000 нм, что говорит о возможности достижения субмикронного латерального разрешения. Таким образом, фотоокисление III-Sb поверхности приводит к изменению поверхностного потенциала, интенсивности ФЛ и изменению спектров КРС. Причины изменения интенсивности ФЛ и поверхностного потенциала детально разобраны в Главе 4. Ниже представлено детальное исследование спектров КРС при различных режимах фотоокисления A3As и A3Sb поверхности.

Рассмотрим теперь спектры КРС различных III-As и III-Sb полупроводников, до и после фотоокисления. Как уже упоминалось в Главе 1, до выполнения работы было известно, что в зависимости от условий окисления, на поверхности A3As и A3Sb может образовываться свободный элемент V- группы (As или Sb) [46,247]. Для A3As НП (InAs [47], GaAs [49]) и GaAs [245], было показано что фотоокисление приводит к формированию As, который проявляется в спектрах КРС. На Рисунке 3.34 представлены спектры КРС различных двойных, тройных и четверных A3As и A3Sb соединений до и после фотоокисления поверхности (100).

Фотоокисление проводилось в комнатной атмосфере лазером с длиной волны 532 нм, сфокусированным в субмикронное пятно (x100 объектив NA=0.9). Плотность мощности при фотоокислении и соответствующее время окисления указаны на легендах к графикам. Спектры КРС до и после фотоокисления измерялись при низкой накачке 5 $кВт/см^2$, чтобы избежать фотоокисления во время измерения спектра. Измерение спектров КРС до окисления проводилось с накоплением в течение 1 часа (Рисунок 3.34 (a,c,d), с целью регистрации возможных следов элементов V группы до фотоокисления.

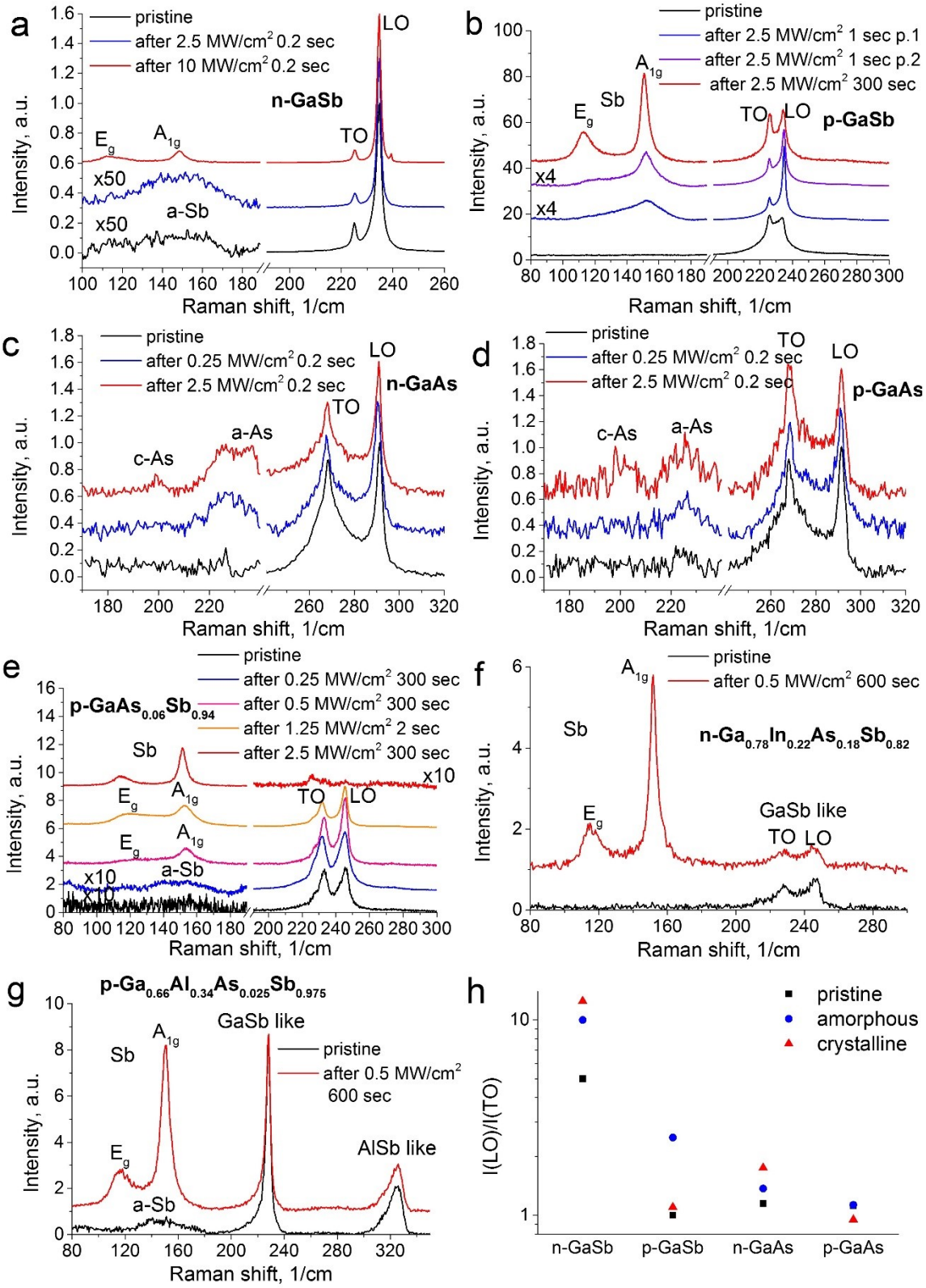

Рисунок 3.34 Спектры КРС (a) n-GaSb, (b) p-GaSb, (c) n-GaAs, (d) p-GaAs, (e) p-$GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$, (f) n-$Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0.82}$, (g) p-$Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$ исходных (черные кривые), фотоокисленных с аморфными элементами V группы (синие кривые), с кристаллическими слоями V группы (красные кривые). (h) Соотношение интенсивностей фононных мод LO и TO для GaAs и GaSb исследованных поверхностей. p.1 и p.2 (b) обозначают точки на Рисунке 3.33 (f), где были измерены спектры. Плотность мощности при фотоокислении и время фотоокисления в точке указаны в легендах к графикам.

Параметры исследуемых материалов, а также результаты анализа спектров КРС, представлены в Таблице 2. Важно отметить, что для всех семи соединений, представленных на Рисунке 3.34 наблюдалась схожая эволюция спектров КРС при увеличении мощности накачки. Действительно, в спектрах появляются дополнительные линии, а также меняется соотношение интенсивности TO и LO мод (см. Рисунок 3.34 (h)).

Таблица 2. Параметры полупроводников до и после фотоокисления

Материал	**Легирование, $см^{-3}$**	**Накачка для кристаллизации**	**Толщина слоя As или Sb, нм**
GaAs	n, 10^{18}	2.5 МВт/$см^2$ 0.2 сек	~8
GaAs	p, 10^{18}	2.5 МВт/$см^2$ 0.2 сек	~8
GaSb	n, 10^{17}	10 МВт/$см^2$ 0.2 сек	>10
GaSb	p, 10^{17}	2.5 МВт/$см^2$ 1 сек	10
$GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$	p, 10^{16}	0.5 МВт/$см^2$ 300сек	10-15
$Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0.82}$	n, 10^{17}	0.5 МВт/$см^2$ 600сек	>10
$Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$	p, 10^{18}	0.5 МВт/$см^2$ 600сек	>10

Для GaSb обоих типов легирования изменения в спектре КРС наблюдались только после плотности мощности 2.5 МВт/$см^2$. При фотоокислении с плотностью мощности 0.5 МВт/$см^2$ (здесь не показано) изменений в спектрах не наблюдалось. Спектры КРС (красные кривые на Рисунке 3.34 (a) и (b)) демонстрируют дополнительные особенности при ~112 $см^{-1}$ и ~150 $см^{-1}$, которые можно отнести к модам E_g и A_{1g} сурьмы, соответственно [46]. Сканирующее фотоокисление в течение 1 секунды на точку привело к неоднородной кристаллизации Sb. Спектры КРС (синяя и фиолетовая кривые на рис. Рисунке 3.34 (b)) были получены в точках p. 1 и p. 2, показанных на Рисунке 3.33 (f). Синие кривые (см. Рисунок 3.34 (a) и (b)) с широким пиком 130-170 $см^{-1}$ могут быть отнесены к аморфной Sb [248] , тогда как фиолетовая кривая (b) к кристаллическому слою β-Sb (E_g ~ 152 $см^{-1}$ и A_{1g} ~ 120 $см^{-1}$) толщиной ~ 10 нм, поскольку положение данных линии чувствительно к толщине слоя [249,250]. Неоднородности в кристаллизации Sb обусловлены относительно коротким временем фотоокисления, а увеличение времени приводит к кристаллизации слоя Sb (оранжевая кривая (b)). Положение и интегральная интенсивность мод TO и LO (226 $см^{-1}$ и 234 $см^{-1}$) GaSb не изменились в результате фотоокисления, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры объёмной GaSb. Соотношение интенсивностей мод TO и LO изменилось. Подробнее это явление будет рассмотрено в следующей главе.

Для тройных и четверных A3Sb соединений характерно схожее с GaSb поведение. В спектрах КРС после фотоокисления появляются E_g и A_{1g} линии кристаллической Sb (β-фаза), или Sb-As. Важно отметить, что данная фаза соответствует слоистому vdW кристаллу, из которого могут быть получены слои антимонена (antimonene) [251]. При этом плотность мощности, при которой происходит кристаллизация Sb по сравнению с GaSb существенно снижена, и кристаллизация происходит уже при плотности 0.5 МВт/см^2. Однако при плотности мощности 0.25 МВт/см^2 кристаллизация не происходит. Значения плотности мощности, при которых уже наблюдалась кристаллизация слоёв из элементов V группы при фотоокислении также представлены в Таблице 2. Определение точного порога кристаллизации не являлось целью работы, однако представленные значения являются ориентиром для практического применения.

До фотоокисления (чёрные кривые), в области 130-170 см$^{-1}$, также наблюдается широкая полоса низкой интенсивности (см. Рисунок 3.34 (a, e, g), указывающая на наличие аморфного слоя Sb. При этом, только спектр (a) был получен при накоплении в течение часа, спектры на Рисунке 3.34 (b,e,f,g) копились в течение 5 мин. Тем не менее, при образовании естественного оксида, до фотоокисления аморфная Sb присутствует на поверхности и может быть обнаружена с помощью спектроскопии КРС. После фотоокисления при средней интенсивности (0.25 МВт/см$^{-2}$, синяя кривая, рис. (e) эта полоса становится более выраженной. Важно отметить, что низкочастотные участки некоторых кривых для наглядности увеличены в «x» раз, что отмечено на графиках. Анализ спектров выявил отсутствие следов оксида сурьмы и монокристаллического оксида галлия.

Таким образом, для A3Sb соединений увеличение плотности мощности лазерного излучения фотоокисления приводит к увеличению толщины поверхностного аморфного слоя Sb, с последующей его кристаллизацией в объемный (β-фазный) слой при дальнейшем увеличении плотности мощности. Для тройных и четверных A3Sb соединений значения плотности мощности для увеличения толщины аморфного слоя и его кристаллизации снижены в несколько раз по сравнению с GaSb.

КРС спектры p-GaAs и n-GaAs показаны на Рисунке 3.34 (c) и (d) соответственно. Подобно GaSb, исходная поверхность GaAs (черные кривые) также показывает особенности, которые могут быть связаны с аморфным слоем V-группы. Фактически, особенность низкой интенсивности при 225 см$^{-1}$ соответствует аморфному мышьяку [49,248]. Эта особенность относительно слабая из-за малой толщины аморфного слоя мышьяка в естественном оксиде (1-2 нм) и низкой интенсивности накачки при измерении спектра КРС. После фотоокисления интенсивность этой особенности увеличивается из-

за увеличения толщины аморфного слоя (синие кривые). Примечательно, что дальнейшее увеличение интенсивности фотоокисления приводит к появлению широкого пика при 200 $см^{-1}$, который связан с кристаллическим серым мышьяком [49]. Помимо присутствия серого мышьяка может происходить образование черного мышьяка, сопровождающееся линиями КРС с частотой 223 $см^{-1}$ и 230 $см^{-1}$, моды A_{g1} и B_{2g} соответственно [252]. Форма линии показывает зависимость от количества слоев, как сообщалось в работе [253], и вплоть до толщины монослоя может быть обнаружена спектроскопией КРС.

Таким образом, в p-GaAs наблюдается образование смешанных аморфной и кристаллической фаз, в отличие от GaSb, где наблюдается полный переход из аморфной в кристаллическую фазу. В случае n-GaAs наличие двойного пика в области 220–235 $см^{-1}$ (красная линия), может указывать на образование смеси чёрного и серого кристаллического мышьяка. Также анализ спектров КРС и ФЛ не выявил никаких признаков наличия оксидов мышьяка. Более того, методом КРС кристаллический оксид галлия также не был обнаружен. Следовательно, можно сделать вывод, что в GaSb и GaAs после фотоокисления поверхностный слой состоит из слоя элементов V-группы и аморфного слоя GaO_x.

Образование слоя элементов V группы согласуется с единством процессов окисления и фотоокисления как в GaSb, так и в GaAs. Естественный оксид в обоих случаях содержит аморфный Sb или As, причем количество этих элементов увеличивается в условиях фотоокисления. Дальнейшее увеличение интенсивности лазерного излучения фотоокисления приводит к появлению кристаллического Sb или As.

Фотоокисление GaAs приводит к образованию возвышенности на поверхности в фотоокисленной области. Подъем высоты в 2 нанометра наблюдался как для p-, так и для n-GaAs с кристаллическим слоем As, в то время как подъем в 1 нанометр наблюдался для GaAs с аморфными слоями As [A35]. Если предположить, что только слои GaO_x и As образуются в процессе окисления, то можно оценить толщину аморфного и кристаллического слоев мышьяка. Подробности расчета представлены в [A35]. Толщину кристаллического слоя As можно оценить в 8 нм, в то время как толщину аморфного слоя — в 4 нм. Толщина слоя GaO_x составляет 12 нм и 6 нм соответственно. В случае GaSb не было обнаружено никаких изменений в АСМ-топографии после фотоокисления. Это явление можно объяснить тем, что плотность Sb на 20% выше, чем плотность GaSb и оксида галлия. Это ещё раз подтверждает отсутствие оксида сурьмы. Присутствие оксида сурьмы привело бы к поднятию поверхности из-за его сравнительно меньшей плотности. Однако толщину Sb слоя можно оценить из положения E_g и A_{1g}

линии. Оценки толщины слоёв V группы для GaAs (из АСМ топографии) и GaSb (из спектров КРС) также представлены в Таблице 2.

3.3.2 **Фотоокисление A3As поверхности нанопроводов**

Исследование фотоокисления A3As НП предоставляет дополнительные инструменты и возможности в дополнение к результатам, представленным в предыдущем разделе. НП являются удобным объектом для ПЭМ исследования совместно с химическим EDX анализом. Также, из-за высокого соотношения поверхность/объём, изменения свойств поверхности более выраженно сказываются на спектрах ФЛ НП, по сравнению с объёмными материалами. Кроме того, в A3As НП может присутствовать WZ кристаллическая структура и исследование процесса её фотоокисления является актуальным. При этом, в отличие от предыдущего раздела, исследуемые НП имели поверхность (110).

Рассмотрим особенности фотоокисления GaAs НП [A33], а также InGaAs и AlGaAs[A34]. Исследование выполнено с использованием ПЭМ, EDX, ФЛ и КРС. Измерения ФЛ проводились в диапазоне температур от 77 К до 300 К с использованием спектрометров Horiba Jobin Yvon T64000 и LabRAM HR, оснащенных температурно-контролируемым столиком микроскопа Linkam THMS600. Измерения проводились с непрерывным возбуждением на длине волны 532 нм Nd:YAG лазера.

Исследования методом ПЭМ проводились с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.19 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments INCA. Выращенные НП GaAs и AlGaAs переносились на обычную медную сетку для просвечивающего электронного микроскопа с углеродной пленкой путем прикладывания сетки к подложке с НП.

Исследованные образцы представляли собой нелегированные НП GaAs, $Ga_{0.66}In_{0.34}As$ и $Al_xGa_{1-x}As$ (x=0.2) выращенные методом ПЖК в МПЭ камере [189,254]. GaAs НП были выращены в присутствии каталитических капель Ga на подложках GaAs. AlGaAs и InGaAs НП были выращены на Si подложках под Au каталитическими каплями. В основном, AlGaAs и GaAs НП имели ZB кристаллическую структуру с дефектами упаковки и двойникованием, но вблизи вершины GaAs НП имели WZ структуру, (см. Рисунок 3.35 (a)). InGaAs НП имели WZ структуру. Длина НП GaAs, $Ga_{0.66}In_{0.34}As$ и $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ составляла 2–4 мкм, 0.3–1 мкм и 1.5–2 мкм соответственно. Диаметр НП составлял 90–220 нм, 30–50 нм и 60–90 нм, соответственно.

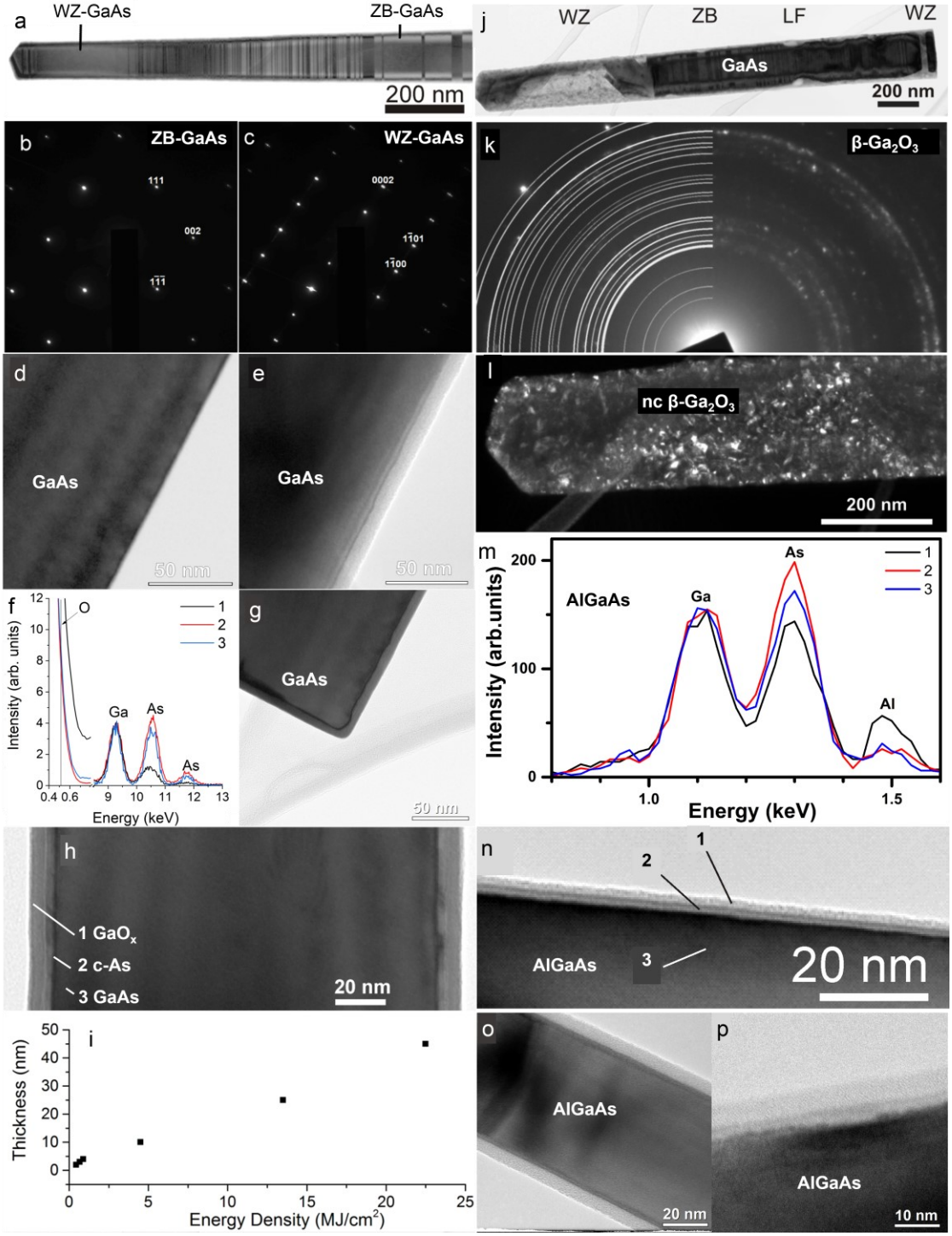

Рисунок 3.35 ПЭМ изображения GaAs (a,d,e,g,h,j,i) и AlGaAs (n,o,p). До (a,d,n) и после фотоокисления после фотоокисления с 50 кВт/см² x 90 секунд (e,g,h,o), 100 кВт/см² x 90 секунд (p). Дифракционные картины, соответствующие (b) ZB-GaAs, (c) WZ-GaAs (верхняя часть НП). (i) Зависимость толщины поверхностного слоя от плотности энергии при фотоокислении. (f) Спектры EDX, в областях, отмеченных на (h) после фотоокисления. (j) ПЭМ изображение после фотоокисления с плотностью энергии 22.5 МДж/см², сфокусированного в точке «LF». (k) Дифракционная картина, полученная на верхней части НП, с наложенными на неё рассчитанными дифракционными кольцами, соответствующими моноклинной модификации β-Ga_2O_2. (d) Темнопольное ПЭМ изображение, демонстрирующее нанокристаллическую (nc) фазу. (m) EDX спектры, измеренные в соответствующих точках на (n) AlGaAs НП до фотоокисления.

На Рисунке 3.35 (a,d) представлены ПЭМ изображения, участков поверхности GaAs НП до (a) и после (e,g,h) 90-секундного воздействия лазерного излучения с плотностью мощности 50 кВт/см², а также соответствующие спектры EDX (f). Как следует из Рисунка 3.35 (e), интенсивное оптическое излучение формирует на поверхности НП аморфную пленку толщиной 8 нм. Также на рисунке (e) и (h) виден тонкий слой между поверхностью НП и аморфной оболочкой. Образование двойного поверхностного слоя связано с окислением. Спектры EDX (f) показывают, что содержание мышьяка в аморфной оболочке в 4 раза меньше, чем в объёме НП, что свидетельствует об обогащении аморфной оболочки Ga.

Таким образом, можно сделать вывод, что внешняя оболочка GaAs НП образована преимущественно из аморфного GaO_x, а интерфейсный слой – из кристаллического As. На Рисунке 3.35 (h) представлено изображение другого GaAs НП после фотоокисления. На этом рисунке интерфейсный слой между объемом НП и аморфной оболочкой виден более отчетливо. Важно отметить, что фотоокисление происходит примерно с одинаковой скоростью для поверхности (110) НП и поверхности (111), см Рисунок 3.35 (g), где изображена область с основанием и боковой поверхностью НП.

Обсудим, как лазерно-индуцированные изменения приповерхностной области НП GaAs зависят от плотности мощности лазерного излучения. На Рисунке 3.35 (i) представлена толщина поверхностного слоя GaO_x в зависимости от плотности энергии лазерного излучения (произведения плотности мощности на время воздействия). Видно, что с увеличением плотности мощности и длительности воздействия толщина оболочки вокруг НП увеличивается. Согласно рисунку (i), дальнейшее увеличение плотности энергии может привести к структурным изменениям практически во всем объеме НП.

Действительно, на Рисунке 3.35 (j) представлено ПЭМ изображение GaAs НП вблизи ZB/WZ перехода после воздействия лазерного луча с плотностью энергии 22.5 МДж/см², сфокусированного в точке «LF», расположенной в области ZB НП. Видно, что толщина модифицированной поверхностной области имеет максимальное значение в точке фокусировки лазерного луча. В то же время WZ области НП, расположенные в верхней части НП и в узкой вставке вблизи основания после воздействия света, оказываются полностью модифицированными.

Анализ EDX показывает, что содержание мышьяка в модифицированной части ex-WZ вблизи верхней части НП в 8 раз меньше, чем в центре НП со структурой ZB. Интересно отметить, что часть ex-WZ НП содержит нанокристаллы, см. Рисунок 3.35 (l). Эти нанокристаллы также обнаружены в аморфной оболочке части ZB НП. Из анализа

дифракционной картины, представленной на Рисунке 3.35 (k), можно сделать вывод, что область НП с кристаллической структурой вюрцита под действием интенсивного лазерного излучения трансформируется преимущественно в нанокристаллическую фазу β-Ga_2O_3. При этом, фотоокисленные WZ области с нанокристаллами β-Ga_2O_3 демонстрировали ФЛ в диапазоне 1.8-2.4 эВ [A33]. Важно отметить, что селективное фотоокисление WZ вставок (см. Рисунок 3.35 (j), основание НП), позволяет также добиться суб-100 нм латерального разрешения[255] в лазерной литографии за счёт высокого показателя преломления света в A3As НП, а также возможности контроля толщины WZ вставок в ростовом процессе.

Интересно, что на основании представленных данных можно сделать вывод о меньшей стабильности WZ структуры по сравнению с ZB при фотоокислении, и это действительно так для НП выращенных в направлении (0001). Однако следует учитывать, что НП с WZ структурой могут быть выращены также в направлении (0110). WZ НП выращенные в этом направлении имеют огранку поверхностями типа (0001) и (1120), и такие НП практически не подвержены фотоокислению [47]. Более того, на таких поверхностях не должно образовываться слоя As и при обычном окислении, а значит и поверхностного проводящего канала. К сожалению автору, так и не удалось получить для исследования A3As НП с такими поверхностями, для проверки данной гипотезы.

ПЭМ изображения приповерхностной области $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ НП до фотоокисления, представлено на Рисунке 3.35 (n) соответственно. В отличие от GaAs, ещё до фотоокисления на поверхности AlGaAs чётко различим двойной слой толщиной 4 нм. Также были измерены спектры EDX в различных слоях двойного слоя оксидной оболочки (Рисунок 3.35 (m)). Как видно, внешний слой НП состоит в основном из оксидов галлия и алюминия, в то время как во внутреннем слое концентрация мышьяка повышена. Из-за малой толщины слоя при измерении спектров EDX в сигнал от слоя подмешивается сигнал от соседних слоёв. После фотоокисления AlGaAs, толщина поверхностного слоя, как и в случае с GaAs существенно увеличивается (см. Рисунок 3.35 (o,p)).

ПЭМ исследования позволили выявить структуру фотоокисленной поверхности, состоящей из слоя элемента V-группы, граничащего с объёмным кристаллом, и внешнего слоя оксида III-группы. Рассмотрим теперь спектры КРС A3As НП до и после фотоокисления чтобы подтвердить единство процессов на поверхности A3As подложек (предыдущий раздел) и на поверхности НП. Кроме того, рассмотрим изменения спектров ФЛ НП до и после фотоокисления.

В спектрах ФЛ GaAs НП при фотоокислении наблюдался пик в области 1.7-1.8 эВ (Рисунок 3.36 (a,c)). Для выяснения природы этого пика было проведено исследование

при низких температурах. Известно, что скорость фотоокисления в GaAs значительно уменьшается с понижением температуры [256]. Чтобы проверить эту тенденцию, была измерена последовательность спектров ФЛ, показанных на Рисунке 3.36 (a). Сначала были измерены спектры ФЛ при 79 К, затем при комнатной температуре и затем снова при 79 К. Первый спектр показывает два пика при энергиях 1.48 эВ и 1.50 эВ, в то время как в диапазоне 1.7-1.8 эВ пик не наблюдается. Пик при 1.48 эВ можно отнести к переходам из примесной зоны в GaAs. Эта полоса образуется из-за непреднамеренного легирования НП, созданной фоновыми примесями в камере МЛЭ. Второй пик при 1.50 эВ соответствует переходам зона-зона в GaAs при T = 79 К. Измеренный далее при комнатной температуре спектр ФЛ показывает дополнительный пик при 1.78 эВ. После понижения температуры обратно до 79 К пик при 1.78 эВ остаётся неизменным, а пик при 1.48 эВ исчезает. Такие результаты подтверждают, что при комнатной температуре фотоокисление необратимо изменяет структуру и оптические свойства поверхности НП.

Действительно, известно, что интенсивное оптическое возбуждение образцов GaAs способствует тушению ФЛ [245,256]. Поскольку уровень фонового легирования невысок, усиление безызлучательной рекомбинации полностью подавляет излучательную рекомбинацию из примесной зоны и снижает интенсивность краевой ФЛ (см. Рисунок 3.36 (c)). Увеличение интенсивности фотоокисления приводит к полному тушению краевой ФЛ от НП ((см. Рисунок 3.36 (e))). На основе ПЭМ+EDX анализа, можно сделать вывод, что ФЛ в области 1.7-1.8 эВ после фотоокисления связана с ФЛ образовавшегося слоя GaO_x, на поверхности НП. Действительно, в работе [257] наблюдалась ФЛ области 1.7-1.8 от Ga_2O_3 структур.

На Рисунке 3.36 (b,d) показаны спектры КРС, измеренные в WZ и ZB частях GaAs НП при различной плотности мощности пучка. Спектры наглядно демонстрируют, что увеличение мощности приводит к образованию мышьяка на поверхности, что согласуется с данными, представленными в предыдущем разделе. В области WZ образование поверхностного мышьяка происходит при меньшей интенсивности пучка по сравнению с областью ZB. Дальнейшее увеличение плотности пучка приводит к исчезновению линии, соответствующей TO-фононам WZ, что согласуется с ПЭМ исследованиями (см. Рисунок 3.35 (j, i)), а также линии, соответствующей слою мышьяка, что свидетельствует о его испарении. Анализ положения LO-фонона в зависимости от плотности мощности позволяет оценить температуру НП. При плотности мощности 1.4 МВт/см^2 температура НП достигает ~ 700 К, что достаточно для испарения слоя мышьяка с поверхности. Важно отметить, что такая высокая температура достигается за счёт уменьшенного теплоотвода между НП и подложкой.

Рассмотрим теперь результаты исследования фотоокисления GaAs, AlGaAs, InGaAs с помощью измерения спектров КРС и ФЛ при низкой накачке (10 кВт/см^2) после ступенчатого увеличения интенсивности фотоокисления (см. Рисунок 3.36 (e-j)).

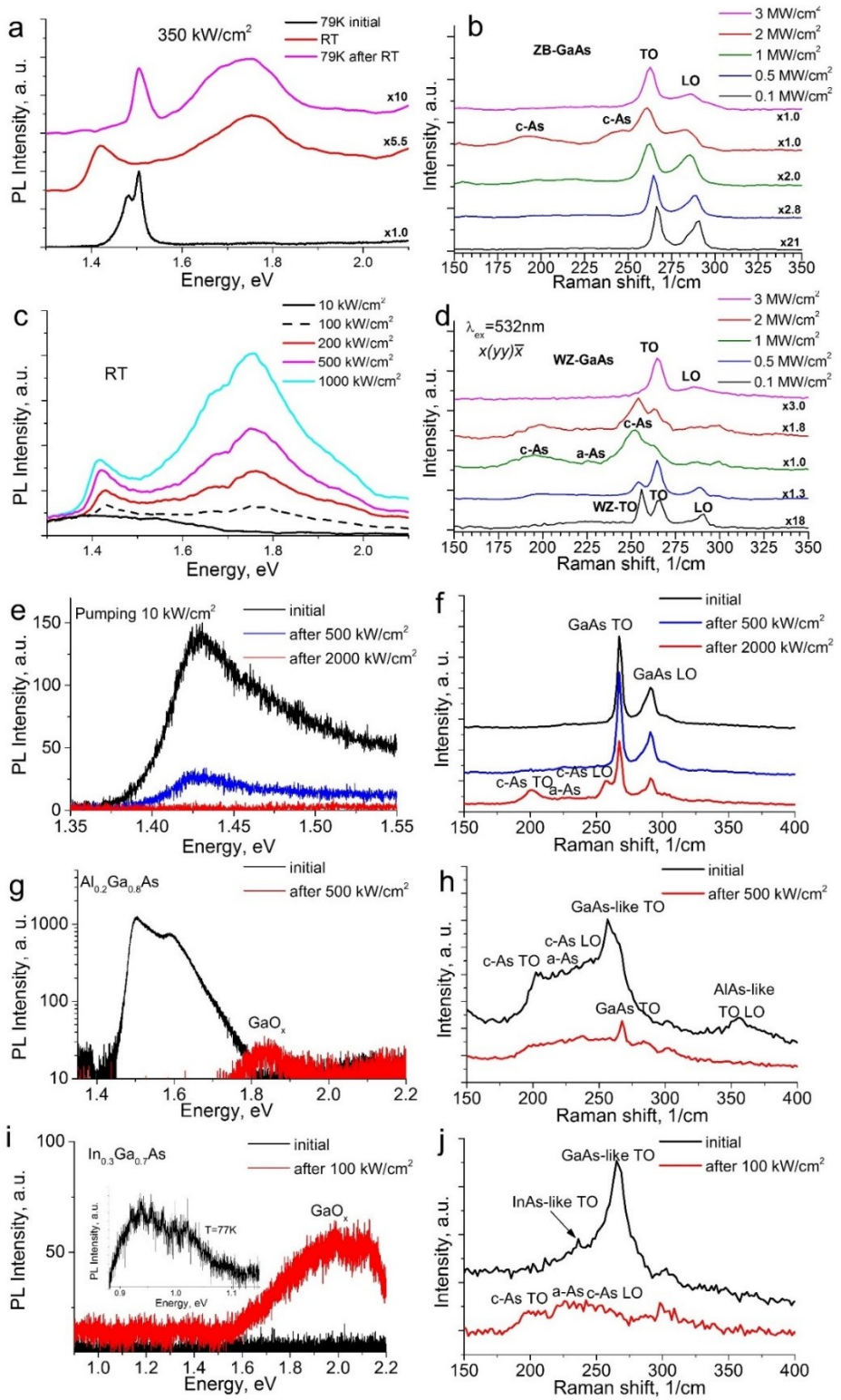

Рисунок 3.36. Спектры ФЛ (a,c,e,g,i) и КРС (b,d,f,h,j) GaAs (a-f), AlGaAs (g,h) и InGaAs (I,j) НП лежащих на Si/SiO_2 или Si/Si_3N_4 подложке. Спектры (a-d) получены при накачке указанной в легенде или на графиках. Спектры (e-j) измерены при накачке 10 кВт/см^2, после фотоокисления с плотностью мощности, указанной в легендах.

На Рисунке 3.36 (e,f) представлены спектры, полученные для НП GaAs. Видно, что после лазерного облучения мощностью 500 кВт/см² интенсивность исходного спектра фотолюминесценции (черная кривая на Рисунке 3.36 (e) уменьшилась примерно в 10 раз. После третьего облучения (мощностью 2000 кВт/см²) фотолюминесценция практически не регистрировалась. Параллельно с этим интенсивное лазерное облучение привело к появлению и росту дополнительных линий в спектрах комбинационного рассеяния света в спектральной области 200–260 $см^{-1}$, соответствующих фононам в аморфном и кристаллическом мышьяке (Рисунок 3.36 (f)). Эти результаты ясно свидетельствуют о том, что избыточный мышьяк на поверхности в кристаллической или аморфной форме является источником поверхностных состояний, ответственных за поверхностную безызлучательную рекомбинацию и закрепление поверхностного уровня Ферми.

На Рисунке 3.36 (g,h) показаны оптические спектры НП $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$. Исходный спектр фотолюминесценции выявил широкий пик при 1.5–1.6 эВ, что согласуется с содержанием Al в НП [258]. Ширина пика, по-видимому, может быть обусловлена оптическими переходами во вставках WZ и ZB, а также в области между ними. Исходный спектр комбинационного рассеяния, помимо линий GaAs-подобных и AlAs-подобных TO-фононов [259], также содержал линии, соответствующие кристаллическому и амморфному мышьяку, что согласуется с результатами ПЭМ, представленными на Рисунке 3.35 (n-p). Этот мышьяк появился благодаря большей толщине естественного оксидного слоя в AlGaAs, чем в GaAs [260]. Присутствие мышьяка в естественной оксидной оболочке AlGaAs НП, а также в фотоокисленной оболочке GaAs НП, подтверждает справедливость предположения об одинаковой структуре естественных и фотоокисленных оксидов. Фотоокисление лишь увеличивает толщину внешнего оксидного слоя, богатого элементом III-группы, и внутреннего слоя, богатого мышьяком.

После фотоокисления AlGaAs НП с плотностью мощности 500 кВт/см² краевая фотолюминесценция не была обнаружена, что свидетельствует об уменьшении интенсивности фотолюминесценции как минимум на 3 порядка. В то же время появилась слабая фотолюминесценция вблизи 1.8 эВ, по-видимому, также, связанная с образованием слоя GaO_x. В спектре КРС сохранялась слабая линия, связанная с GaAs-подобным TO-фононом. Следует отметить, что после лазерного облучения сохранялся широкий спектральный пьедестал, связанный с мышьяком.

Благодаря малому диаметру и низкому уровню легирования НП $Ga_{0.66}In_{0.34}As$ был полностью обеднён носителями заряда. Поэтому при плотности накачки 10 кВт/см² краевая фотолюминесценция в НП не наблюдалась (Рисунок 3.36 (i)). На вставке

показан спектр ФЛ от массива НП, полученный при низкой температуре (77 K). Несколько пиков в этом спектре могут быть вызваны флуктуацией состава в массиве НП и различными оптическими переходами в частях WZ/ZB НП. В исходном спектре комбинационного рассеяния, показанном на Рисунке 3.36 (j), наблюдались ТО линии, связанные с InAs и GaAs подрешётками [261]. После фотоокисления с плотностью мощности 100 кВт/см^2 эти линии исчезли, и вместо них появились линии, соответствующие кристаллическому и аморфному мышьяку. Слабый пик фотолюминесценции, наблюдаемый на Рисунке 3.36 (i) в области 1.7–2.2 эВ, можно объяснить образованием оксидов GaO_x/Ga_2O_3.

Таким образом, при воздействии высокоинтенсивного лазерного излучения в атмосферных условиях на поверхности полупроводников A3As и A3Sb происходит фотоокисление. При фотоокислении происходит увеличение толщины поверхностного слоя естественного оксида. При этом поверхностный оксид состоит из двух слоёв: из аморфного слоя элемента V-группы (As или Sb), граничащего с кристаллом полупроводника, и внешнего слоя, состоящего преимущественно из оксидов III-группы. Образование слоя V-группы возможно обнаружить методами КРС, как до фотоокисления, так и после него. При увеличении интенсивности оптического излучения происходит кристаллизация аморфного слоя Sb, и частичная кристаллизация As слоя. В тройных и четверных соединениях фотоокисление происходит при плотности оптического излучения в несколько раз меньшей чем для бинарных соединений. В WZ GaAs НП, фотоокисление также происходит при меньшей плотности мощности по сравнению с ZB GaAs НП. Увеличение толщины поверхностного As слоя в A3As НП приводит к тушению краевой ФЛ, что указывает на то, что As слой является источником центров безызлучательной рекомбинации.

Латеральное разрешение лазерной литографии методом фотоокисления составляет ~1 мкм для лазера с длиной волны 532 нм. Для случая GaAs НП возможно суб-100 нм разрешение при наличии суб 100 нм WZ вставок в ZB GaAs НП.

3.4 Выводы к Главе 3

Представленные в данной главе результаты являются примерами безмасочной литографии. Продемонстрирована модификация поверхностности современных полупроводниковых материалов с помощью воздействий различной физической природы, а именно: механического воздействия с помощью твёрдого острого зонда (м-СЗЛ); электрохимического воздействия (ЛАО) в электролитической ячейке ограниченной водным мениском между СЗМ зондом и поверхностью; а также фотохимического

воздействия, приводящего к окислению поверхности, на которую сфокусировано интенсивное лазерное излучение (фотоокисление).

Исследованы особенности м-СЗЛ полупроводниковых материалов с механической твёрдостью в широком диапазоне, от галогенидных перовскитов до GaAs, а также материалов с высокой анизотропией твёрдости: ван-дер-ваальсовых материалов (ДПМ) и квази вдВ материала $InGaS_3$. Разработаны подходы, позволяющие достигнуть латерального разрешения м-СЗЛ порядка 20 нм, для тонких слоёв ДПМ. Для достижения наилучшего разрешения м-СЗЛ материалов с выраженной анизотропией механических свойств, помимо свойств материала, необходимо учитывать форму острия конкретного зонда.

На примере GaAs показано, что удаление материала при движении зонда с нажимом на поверхность зависит от направления движения зонда и формы кончика зонда. Наибольшее удаление материала (глубина и ширина) происходит при движении вперёд в направлении, перпендикулярном грани острия с наибольшей площадью. Значительное различие в площади граней, формирующих остриё, приводит к существенной азимутальной неоднородности в удалении материала при круговом движении зонда. Данная неоднородность может быть уменьшена наклоном плоскости образца.

Для м-СЗЛ слоистых материалов показана возможность определения оптимального направления реза (зигзаг) в плоскости слоя с минимальной шероховатостью стенки. Для прямолинейного реза флейка слоистого материала оптимальное направление определяется с помощью пробных резов под разными углами, исходящими из одной точки - «розы ветров». Для м-СЗЛ флейков слоистых материалов с толщиной, превышающей несколько монослоёв, разработан фрикционный подход (ф-СЗЛ), заключающийся в многократном повторении литографического шаблона с силой нажатия зонда на поверхность, достаточной для разрезания нескольких монослоёв. Ф-СЗЛ позволяет избежать отслоения материала, наблюдаемого при м-СЗЛ, с большими силами нажатиями для достижения большой глубины реза.

Применение м-СЗЛ и её разновидности ф-СЗЛ было сфокусировано на создании нанофотонных структур для оптического диапазона. Продемонстрированы фотонные кристаллы в виде решётки на тонком слое галогенидного перовскита, обеспечивающие формирование экситон-поляритона с сильной связью и расщеплением Раби >200 мэВ при комнатной температуре. Продемонстрированы полосковые волноводы $InGaS_3$ толщиной 70 нм, пропускающие свет в оптическом диапазоне. Созданы дисковые оптические резонаторы из вертикальных гомо- и гетероструктур ДПМ толщиной 70 и 50

нм, соответственно, поддерживающие моды шепчущей галереи с оптической добротностью, достигающей 700. На основании данных результатов сформулировано первое положение, представленное во Введении.

Полученные результаты имеют высокую практическую значимость, поскольку демонстрируют подход к прототипированию нанофотонных структур из современных полупроводниковых материалов произвольного химического состава, для которых методы масочной литографии ещё не разработаны.

Помимо м-СЗЛ, также продемонстрированы возможности по СЗМ механическому выглаживанию моно- и бислоёв $MoSe_2$ площадью, превышающей 1000 мкм^2, а также их очистке от остатков полимерных соединений, участвовавших при переносе флейка на подложку. Выглаживание приводит к улучшению однородности интерфейса между флейком и подложкой.

Локальное анодное окисление $MoSe_2$ интересно тем, что оксиды данного соединения являются водорастворимыми. Поскольку ЛАО происходит в области водного мениска между зондом и поверхностью, то растворимость оксидов вносит изменения в кинетику процесса по сравнению с классическим ЛАО объёмных материалов, описываемым степенным законом. Было детально изучено влияние влажности, прикладываемого напряжения и времени окисления на размеры окисленной области. Модифицирована классическая степенная зависимость, описывающая размеры окисленной области от параметров ЛАО.

Показано, что при коротких и высокоамплитудных импульсах напряжения при средних значениях влажности происходит анизотропное окисление преимущественно верхнего монослоя. При этом окисленная область представляет собой треугольник с огранкой зигзаг направлениями решётки. При окислении нижележащего слоя окисленная область развёрнута на 180°, что говорит о возможности метода определять кристаллографические направления внутри слоя, а также тип упаковки (в данном случае 2H) между слоями. При высоких значениях влажности формируются относительно изотропные окисленные области в плоскости монослоя. Продемонстрирован рекордно малый латеральный размер окисленной линии ~10 нм.

При ЛАО многослойного $MoSe_2$ обнаружено образование квазимонослоя, сопровождающееся увеличением интенсивности ФЛ на несколько порядков, поскольку ФЛ исходного многослойного $MoSe_2$ практически отсутствует. Образование происходит за счёт расщепления ДПМ при локальном поднятии окисленной области и интеркаляции в межслоевое пространство растворённых оксидов. Формирование квазимонослоя внутри исходного флейка подтверждено низкочастотной КРС спектроскопией,

выявившей расслоение семислойного флейка на четырёхслойный, двуслойный и однослойный. Латеральное расстояние расслоения от точки ЛАО зависит от исходного количества слоёв в флейке, механических свойств материала, и капиллярных сил в растворённом оксиде и составляет ~250 нм.

Исследованы особенности ЛАО графена на поверхности SiC. Определены параметры позволяющие получить латеральное разрешение ~10 нм, а также параметры для быстрого окисления областей большой площади. Созданы графеновые микроленты на которых наблюдался модифицированный спектр терагерцового отклика, по сравнению с исходной поверхностью графена.

Фотоокисление поверхности объёмных полупроводников A3As и A3Sb и их тройных и четверных твёрдых растворов, а также A3As НП исследовано комбинацией методов АСМ, КЗМ, КРС, ФЛ, а также ПЭМ с EDX анализом. Показано, что под воздействием высокоинтенсивного оптического излучения с длиной волны 532 нм и плотностью мощности ~ 1 МВТ/см^2 происходит увеличение толщины слоя естественного оксида, имеющего двухслойную структуру. Слой на границе с полупроводниковым кристаллом состоит из аморфного элемента V – группы, а внешний слой состоит преимущественно из оксидов III – группы. Подобная двухслойная структура наблюдается и до фотоокисления, на образцах с более толстым естественным оксидом в полупроводниках, содержащих Al. Увеличение плотности мощности при фотоокислении приводит к кристаллизации аморфного Sb слоя и частичной кристаллизации As слоя.

Плотность мощности, необходимая для фотоокисления за время порядка 1 секунды и соответствующего увеличения толщины слоя V-группы зависит от состава и кристаллической структуры полупроводника. Так, например, в тройных и четверных соединениях плотность мощности при фотоокислении снижена в несколько раз по сравнению с GaAs и GaSb. В GaAs НП с WZ структурой плотность мощности также снижена в несколько раз по сравнению с ZB GaAs НП и вследствие более эффективного нагрева, возможно полное разрушение WZ GaAs и трансформация в материал содержащий нанокристаллы β-Ga_2O_3 с фотолюминесценцией в области 1.8-2.4 эВ.

Увеличение толщины As слоя в A3As НП приводит к снижению интенсивности краевой ФЛ, а его кристаллизация к тушению ФЛ, что указывает на As слой как источник центров безызлучательной рекомбинации. Формирование поверхностного аморфного GaO_x слоя в НП приводит к появлению ФЛ в области 1.7-1.8 эВ. На основании исследования процессов фотоокисления A3As и A3Sb сформулировано второе положение.

Глава 4. **Поверхностные электронные явления в полупроводниках A3As и A3Sb со слоем естественного оксида**

В последних разделах предыдущей Главы показано, что процессы образования естественного оксида и фотоокисления на поверхности A3As и A3Sb полупроводников имеют одинаковую природу и приводят к формированию слоя V-группы на границе с полупроводниковым кристаллом. При этом сформированный слой является источником центров безызлучательной рекомбинации. Следовательно, слои V-группы на окисленных поверхностях должны также одинаково проявляться в электронных свойствах окисленных поверхностей A3As и A3Sb. В данной главе исследуются электронные явления на окисленных поверхностях методами СКЗМ [A34, A36, A37, A38], C-AFM [A6]. Предпринята попытка описать наблюдаемые явления с помощью модели [A35], объясняющей поверхностные состояния и закрепление уровня Ферми на окисленных поверхностях A3As и A3Sb. Также проведено сравнительное исследование для поверхности GaP НП [A10]. Рассмотрено беззондовое локальное анодное окисление на поверхности обратно смещённых A3As диодов в области p-n гетероперехода [A11].

4.1 Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3As и A3Sb

4.1.1 **Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3As**

Для определения положения закрепления уровня Ферми на поверхности сколов различных A3As гетероструктур (110 поверхность) использовалась ГКЗМ. Для определения абсолютных значений работы выхода использовалась свежесколотый ВОПГ. Помимо гетероструктур, также исследовались различные A3As НП. Для определения работы выхода (ϕ_s) НП переносились на электрически заземленную поверхность ВОПГ. Исследовались нелегированные GaAs, $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$, $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$, $In_{0.9}Ga_{0.1}As$, $In_{0.8}Ga_{0.2}As$, $In_{0.3}Ga_{0.7}As$, $In_{0.34}Ga_{0.66}As$ и легированные p^+ НП GaAs.

Были получены значения ϕ_s на поверхности скола (110) p-i-n-структуры GaAs и гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As$. Обе структуры состояли из относительно толстых слоев, что позволяет пренебречь электростатическими эффектами, которые могут повлиять на точность измерений с помощью ГКЗМ. Кроме того, эти слои имеют чётко определённые уровни легирования, что позволило изучить зависимость положения пиннинга от уровня легирования.

Измерения проводились при комнатной температуре в условиях низкого вакуума. Для устранения нежелательного влияния лазера кантилевера на изгиб зон в полупроводнике использовалась сканирующая АСМ-головка с инфракрасным (длина

волны 1.3 мкм) лазером. Лазер фокусировался в точку близкую к закреплённому концу кантилевера.

На Рисунке 4.1 (a) показаны усреднённые профили значения работы выхода -ϕ_s, измеренные вдоль нелегированных и легированных p^+ GaAs НП, перенесённых на подложку ВОПГ. Из рисунка следует, что значения работы выхода для нелегированных и легированных p^+ GaAs НП различаются на 0.1 эВ. На Рисунке 4.1 (b) показан профиль -ϕ_s, измеренный вдоль сколотых, естественно окисленных n^+ ($5\cdot10^{18}$ $см^{-3}$)-n ($1\cdot10^{15}$)-p^+ ($5\cdot10^{18}$) слоёв p-i-n структуры. Положение уровня вакуума было принято за нулевое. Из Рисунка 4.1 (b) можно сделать вывод, что энергия между точками закрепления уровня Ферми для p^+- и n^+-слоев составляет примерно 0.2 эВ, что согласуется с работой [10]. Для слаболегированного промежуточного слоя точка закрепления находилась примерно посередине между точками закрепления для p^+-слоя и n^+-подложки.

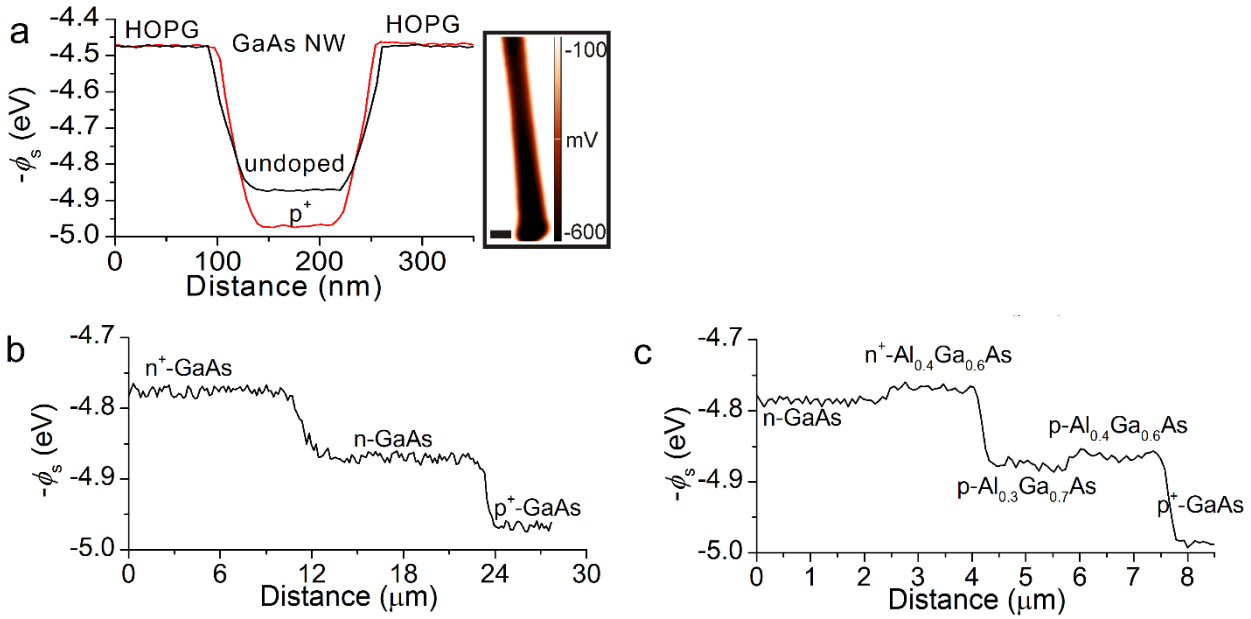

Рисунок 4.1 Профили положения закрепления поверхностного уровня Ферми (построенные относительно нулевого уровня вакуума), измеренные на (a) нелегированных (черная кривая) и p^+ легированных (красная кривая) GaAs НП, лежащих на подложке ВОПГ; (b) скол p-i-n GaAs структуры и (c) гетероструктура лазерного диода GaAs/AlGaAs. На вставке к (a) показано распределение работы выхода p^+-GaAs НП, лежащего на подложке ВОПГ. Масштабная линейка 100 нм.

Для исследования закрепления уровня Ферми на поверхности (110) $Al_xGa_{1-x}As$ использовался скол лазерной диодной гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As$ [262]. Гетероструктура была выращена на подложке n^+ ($2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$) GaAs и состояла из следующих слоёв: n^+ ($5\cdot10^{18}$ $см^{-3}$)-эмиттерного $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$/p ($5\cdot10^{16}$ $см^{-3}$)-волноводного $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/ p ($1\cdot10^{17}$ $см^{-3}$)-эмиттерного $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$/ и контактного p^+ ($7\cdot10^{18}$)-эмиттерного слоя GaAs. Профиль распределения величины работы выхода по поверхности скола

гетероструктуры представлен на Рисунке 4.1 (c). Как и на Рисунке 4.1 (b), разница между положениями закрепления p^+ и n^+ GaAs составила ~ 0.2 эВ. Как видно из Рисунке 4.1 (c), положения пиннинга для сильнолегированного n^+-слоя $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ и сильнолегированной n^+-подложки GaAs оказались очень близкими. Для слаболегированных p-слоев $Al_xGa_{1-x}As$ уровень Ферми был зафиксирован примерно посередине между положениями для n^+- и p^+-слоев.

Было исследовано около 20 $Al_xGa_{1-x}As$ НП и 20 гетероструктур GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$, в которых концентрация Al x варьировалась в диапазоне 0.1–0.4. При всех значениях x расстояние между точками закрепления для легированных n^+- и p^+-слоев не превышало 0.25 эВ (в случае если сколы находились на воздухе несколько дней), тогда как для слаболегированных слоев и нелегированных НП точки закрепления располагались вблизи середины этого диапазона. Положения закрепления, определенные относительно уровня вакуума, представлены на Рисунке 4.2 (a). Видно, что для поверхности (110) $Al_xGa_{1-x}As$ ($0 \le x \le 0.45$) уровень Ферми фиксировался вблизи 4.8 ± 0.2 эВ и вблизи 4.9 ± 0.2 эВ для материалов n- и p-типа соответственно.

Для построения аналогичной зависимости для окисленных поверхностей n-$Ga_xIn_{1-x}As$ ($0 \le x \le 1$) были проанализированы данные, опубликованные в работах [10,40,263]. На Рисунке 4.2 (b) синими квадратами отмечены известные положения поверхностного закрепления для n-InAs, n-$Ga_{0.47}In_{1-x}As$. Все эти точки снова оказались на одном и том же расстоянии 4.8 ± 0.1 эВ от уровня вакуума. Аналогичный результат был получены в работе, в которой было обнаружено, что положения закрепления для компонентов МДП-структур $Ga_xIn_{1-x}As$ для всех x также были равноудалены от уровня вакуума [264].

Таким образом, полученные результаты однозначно демонстрируют, что на окисленной поверхности (110) соединений A3As уровни Ферми закрепляются в одинаковом положении от уровня вакуума. Из Рисунка 4.2 (b) также видно, что при x ~ 0.2 положение уровня Ферми совпадает с дном зоны проводимости, что соответствует так называемому условию плоской зоны. Это согласуется с недавними исследованиями НП n-$Ga_xIn_{1-x}As$ [265].

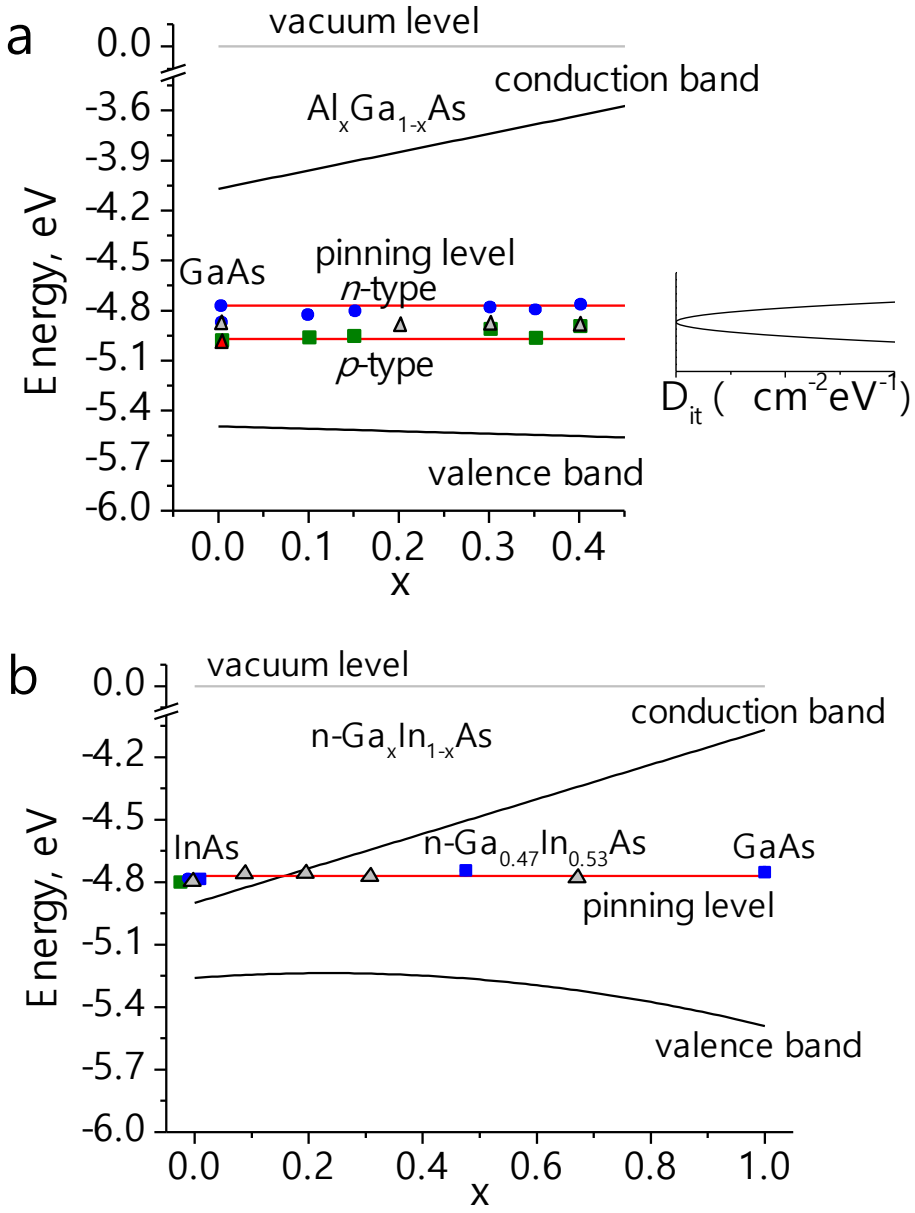

Рисунок 4.2 Зонные диаграммы для тройных твёрдых растворов A3As, где красные линии указывают положение поверхностного уровня Ферми. (a) Положения уровней Ферми гетеослоёв $Al_xGa_{1-x}As$, измеренные с помощью ГКЗМ. Синие точки указывают положение гетеослоёв n-типа, а зелёные квадраты – положение гетеослоёв p-типа. Треугольники указывают положение для НП (серые – для нелегированных и красные – для легированных p^+ НП). U-образная кривая представляет распределение плотности поверхностных состояний относительно той же оси ординат; (b) Положения уровней Ферми для поверхностей n-$Ga_xIn_{1-x}As$ (синие квадраты), взятые из [10,40,263].

Предполагая, что распределение плотности поверхностных состояний имеет U-образную форму [37], можно предположить, что минимум этого распределения находится на расстоянии ~ 4.9 эВ от уровня вакуума (см. Рисунок 4.2 (a)), а ширина распределения не превышает 0.25 эВ. Известно, что плотность поверхностных

состояний на окисленной поверхности полупроводников A3As в минимуме распределения превышает 10^{12} $см^{-2}$ $эВ^{-1}$. Следовательно, для слаболегированных p- и n-материалов уровень Ферми должен закрепляться вблизи минимума распределения. С увеличением уровня легирования поверхностные состояния в минимуме распределения начинают заполняться, и уровень Ферми смещается вдоль кривой распределения в зависимости от типа легирования. В результате уровень Ферми смещается вверх или вниз в материалах n- и p-типа соответственно.

Чем выше уровень легирования, тем больше смещение положения закрепления уровня Ферми от минимума распределения. Однако, благодаря резкому увеличению плотности поверхностных состояний на расстоянии ~ 0.1 эВ от минимума распределения, дальнейшее увеличение уровня легирования не приводит к смещению положения пиннинга. Следует также отметить, что значение плотности поверхностных состояний в минимуме распределения для окисленной поверхности может варьироваться от 10^{12} до 10^{13} $см^{-2}эВ^{-1}$, что может смещать кривую «U» на Рисунке 4.2 (а) в сторону меньшей или большей плотности состояний.

Представленные данные однозначно указывают на существование единого механизма пиннинга уровня Ферми на окисленных (110) поверхностях полупроводниковых структур A3As. Действительно, положение поверхностного уровня Ферми относительно уровня вакуума оказалось одинаковым для всех исследованных структур A3As и их тройных растворов. С учётом результатов, представленных в предыдущей Главе, можно сделать вывод, что избыточные атомы мышьяка, появляющиеся на поверхности полупроводника при окислении, ответственны за закрепление уровня Ферми на (110) окисленных поверхностях A3As.

Действительно, в работе [266] было показано, что осаждение мышьяка на чистую поверхность (110) приводило к закреплению уровня Ферми. Отжиг окисленной поверхности обеспечивал сублимацию мышьяка и приводил к снятию закрепления уровня Ферми. В отличие от поверхностного мышьяка, оксиды, связанные с Ga, в соединениях A3As не обеспечивали закрепление уровня Ферми. В работе [53] слой Ga_2O_3 был осажден на поверхность GaAs, и в результате плотность поверхностных состояний в середине запрещенной зоны снизилась до 10^{10} $см^{-2}эВ^{-1}$ для резкого интерфейса между GaAs и Ga_2O_3.

Теперь обсудим, почему поверхностный мышьяк создавал поверхностные состояния в запрещенной зоне в A3As. Для объяснения закрепления уровня Ферми в таких соединениях традиционно используются подходы, основанные на собственных дефектах или эффективной работе выхода. В первом подходе, считалось, что

электронные состояния поверхностных вакансий галлия и мышьяка вызывают пиннинг поверхностного уровня Ферми [32]. Позднее более детальные расчеты показали, что уровни в середине запрещенной зоны могут принадлежать дефектам As-antisite, существование которых на окисленной поверхности GaAs было подтверждено и экспериментально [267]. Совсем недавно проведенные исследования интерфейса GaAs/оксид с использованием теории функционала плотности показали, что пиннинг уровня Ферми в середине запрещенной зоны может быть вызван более сложными комплексами дефектов, включающими вакансию As (V_{As}) и два антисайт участка As (As_{Ga}) [268]. Последний дефект также возникал в форме комплекса V_{Ga}-As_{Ga}.

В качестве критики подхода, основанного на собственных дефектах, обычно приводят эксперимент с фотоотмывкой. В этом эксперименте измерялась интенсивность ФЛ образцов GaAs, погруженных в воду [52]. Было обнаружено, что интенсивность ФЛ увеличивается на порядок после растворения поверхностного мышьяка. Более того, было продемонстрировано снижение плотности поверхностных состояний до 10^{11} $см^{-2}$ $эВ^{-1}$ и откребление поверхностного уровня Ферми [51]. Маловероятно, что водный раствор способен удалить поверхностные дефекты. Кроме того, было обнаружено, что удаление поверхностного слоя мышьяка с GaAs плазменным травлением приводит к снижению плотности поверхностных состояний [269].

Подход эффективной работы выхода, предполагает, что поверхностные химические реакции, вызванные окислением или осаждением металлов на поверхности A3As, приводят к образованию поверхностного слоя мышьяка [50] к которому можно приписать эффективную работу выхода ϕ_{eff}. Экспериментальных данных о работе выхода мышьяка не так много. Известно, что ϕ_{eff} = 4.66 эВ и 4.72 эВ для аморфного [270] и кристаллического слоя As [271] соответственно. Также известно значение 5.1 эВ для кристаллического As [272]. Теоретически предсказанное значение ϕ_{eff} составляет 4.9 эВ [273]. В нашем случае положение пиннинга на Рисунке 4.2 (a,b) хорошо согласуется со значением работы выхода на уровне 4.8–4.9 эВ. Однако, наблюдающееся в GaAs смещение положения пиннинга уровня Ферми на 0.2 эВ при переходе от p^+- к n^+-материалам (Рисунок 4.1 (a,b)) на первый взгляд сложно объяснить с помощью подхода эффективной работы выхода, на что в частности указывал Hasegawa [55], продвигающий свою модель DIGS. В следующих разделах представлена улучшенная модель ЭРВ, позволяющая объяснить зависимость положения закрепления уровня Ферми от уровня легирования полупроводника.

4.1.2 **Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности A3Sb**

Поскольку в предыдущей Главе было выявлено единообразие химических и фотохимических процессов при образовании естественных оксидов на поверхности A3As и A3Sb полупроводников, то естественно предположить, что и закрепление уровня Ферми на поверхности A3Sb полупроводников также происходит вследствие образования Sb слоя на поверхности. Для экспериментального подтверждения данной гипотезы были выполнены СКЗМ исследования.

Исследовались A3As и A3Sb приборные гетероструктуры. Для исследований производилось раскалывание подложки с выращенными на ней слоями. После раскалывания структуры выдерживались в атмосферных условиях в течение суток для образования поверхностного оксида. Затем структуры с помощью проводящего клея крепились к держателю из нержавеющей стали так, чтобы исследуемая поверхность скола (110) была горизонтальна. Исследуемые образцы, их состав, тип и уровень легирования представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Уровень и тип легирования исследуемых полупроводников.

Материал	Легирование **n**, $см^{-3}$	Легирование **p**, $см^{-3}$
GaAs	10^{18}	10^{18}
InAs	10^{18}	10^{18}
GaSb	10^{17}	10^{17}
$GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$		10^{16}
$GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$		10^{16}
$Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0.82}$	10^{17}	10^{17}
$Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$	10^{18}	10^{18}
$InAs_{0.92}Sb_{0.08}$		10^{18}
$InAs_{0.32}Sb_{0.26}P_{0.42}$		10^{18}

На Рисунке 4.3 представлены значения работы выхода и краёв запрещённой зоны, для различных полупроводниковых соединений. Кругами отмечены измеренные в данной работе значения, а квадратами известные из литературных данных. Из рисунка следует, что работа выхода согласуется с ранее полученными значениями 4.8±0.2 эВ для A3As. Для A3Sb также наблюдается подобная зависимость, однако значение работы выхода сдвинуто и составляет 4.65±0.1 эВ. При этом, для полупроводников n-типа значения работы выхода как правило меньше, чем для полупроводников p-типа, и с увеличением ширины запрещённой зоны данная разница также увеличивается и

достигает 0.2 эВ. Интересно отметить, что работа выхода $GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$ находится между значениями p-GaAs и p-GaSb, что вероятно объясняется работой выхода AsSb слоя.

Важно отметить, что измеренная работа выхода для GaSb близка к известным литературным данным (квадраты на Рисунке 4.3) [10]. Более того, для четверных твёрдых растворов A3Sb работа выхода принимает значения, близкие к работе выхода GaSb. Данное наблюдение позволяет предположить, что для поверхностей A3Sb, как и для поверхностей A3As также применима модель эффективной работы выхода и уровень Ферми на поверхности закрепляется на одном расстоянии от уровня вакуума.

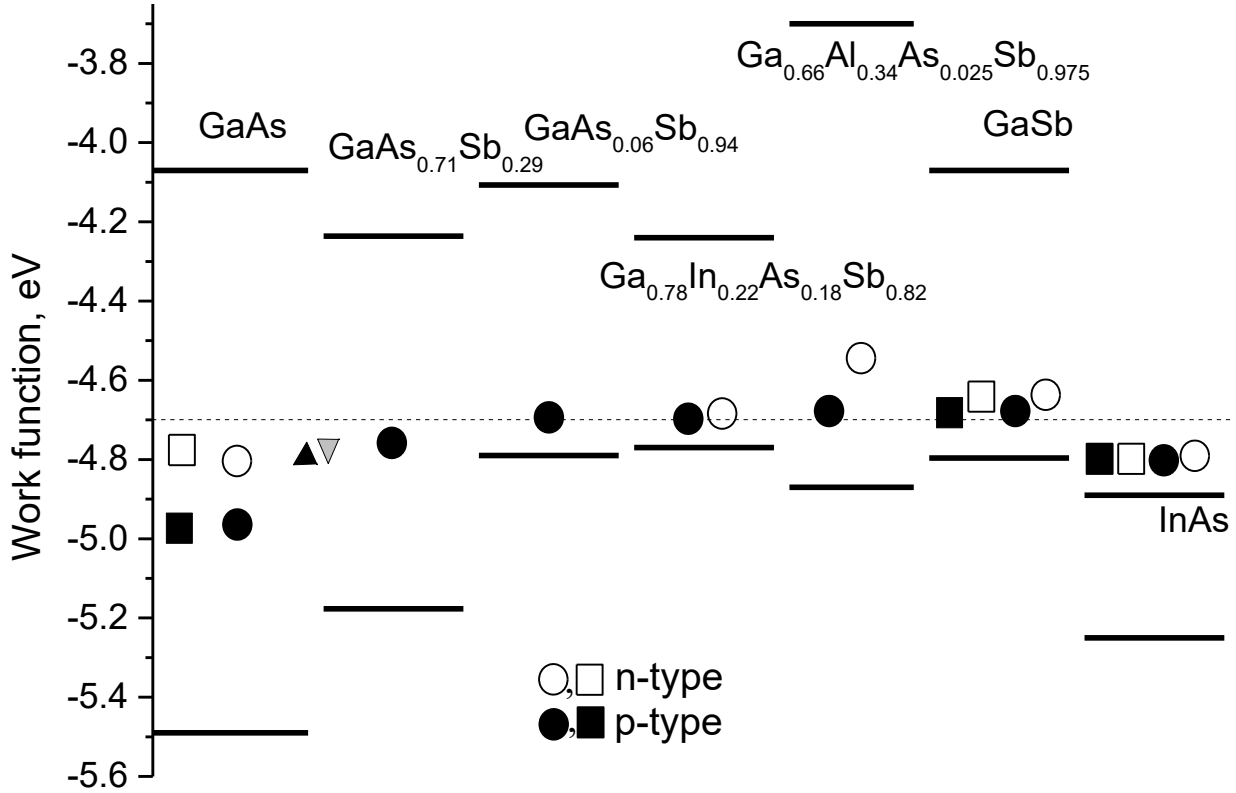

Рисунок 4.3 Значения работы выхода и зонные диаграммы различных A3Sb и A3As полупроводников. Круги соответствуют измеренным значениям, квадраты – литературным данным. Сплошные символы соответствуют p-типу, открытые n-типу. Чёрный треугольник соответствует $InAs_{0.92}Sb_{0.08}$, серый $InAs_{0.32}Sb_{0.26}P_{0.42}$ [A38].

В качестве дополнительного подтверждения определяющего влияния Sb на работу выхода окисленных A3Sb соединений следует сравнить полученные значения работы выхода с известными значениями работы выхода для объёмной Sb [273]. Данные значения, составляющие 4.7 эВ для поверхности (100) и 4.55 эВ для аморфной Sb близки к значениям работы выхода, полученным в данной работе.

Представленные выше значения работы выхода для поверхностей A3As и A3Sb полупроводников со слоем естественного оксида были получены в разное время на протяжении последних 10 лет. В основном это были исследования по запросу различных технологических групп. Хотелось бы обратить внимание на ряд практических моментов при определении абсолютного значения работы выхода. В качестве эталона использовался свежесколотый ВОПГ и исследования проводились в условиях форвакуума (10^{-5} Бар). В данных условиях поверхностная плёнка воды не всегда удаляется с поверхности [176]. Это приводит к тому, что измеряемая работа выхода уменьшается. В большинстве случаев абсолютные значения работы выхода составляли ~4.8 эВ для A3As, однако в некоторые экспериментальные сессии они могли составлять 4.5 эВ и даже 4.3 эВ. Тогда в качестве эталонной использовалась уже работа выхода GaAs на которой точно было измерено значение 4.8 эВ. Также делалась проверка между p^+ и n^+ GaAs с целью подтверждения разницы ~200 мэВ.

Другим фактором является возможная генерация неравновесных носителей заряда в узкозонных соединениях при засветке лазером 1.3 мкм. Данный эффект сложно игнорировать и для его минимизации возможно только фокусировать лазер ближе к основанию кантилевера. С другой стороны были сделаны дополнительные измерения по исследованию сколов GaAs с использованием лазера 1.3 мкм и 0.65 мкм, для свежесколотого образца (в течение нескольких часов), генерация неравновесных носителей заряда приводила к изменению поверхностного потенциала на ~350 мэВ, однако уже на следующий день это значение уменьшалось и насыщалось на величине не превышающей 100 мэВ вне зависимости от типа и уровня легирования. Именно поэтому значения работы выхода и обозначены сравнительно большими значками на графиках, из-за возможной ошибки в измерениях ~100 мэВ.

Отдельно стоит отметить исследование сколов AlGaAs структур. Распределение поверхностного потенциала, представленное на Рисунке 4.1 (c) измерено на поверхности спустя несколько дней после скалывания. Примерно через год данный образец исследовался повторно и перепады потенциала уже составляли не 200 мэВ, а 50 мэВ. Данный эффект наблюдался на большинстве AlGaAs структур. С течением времени разница между p и n слоями уменьшалась, что вероятно связано с дальнейшим окислением Al содержащей поверхности и увеличением толщины As слоя.

Таким образом, на (110) поверхности A3As и A3Sb со слоем естественного оксида уровень Ферми закрепляется на расстоянии 4.8±0.2 эВ и 4.6±0.2 эВ от уровня вакуума, соответственно.

4.1.3 Проводимость наноконтакта к A3As и A3Sb полупроводникам со слоем естественного оксида

Полупроводники A3B5 используются для создания электронных и оптоэлектронных приборов, при этом соединения A3As и A3Sb применяются в приборах видимого и инфракрасного диапазонов. Эффективность диодных полупроводниковых структур во многом зависит от величины токов утечки при приложении обратного смещения. Одним из основных каналов утечки является поверхность [274]. Механизм возникновения поверхностной проводимости не исследован в полной мере. Наличие поверхностной проводимости позволяет создавать омические контакты к полупроводниковым материалам.

Из Рисунка 4.3 следует, что, в n- и p-InAs вследствие высокой плотности поверхностных электронных состояний в зоне проводимости происходит закрепление уровня Ферми в зоне проводимости и должен возникать поверхностный канал проводимости. При этом металлический контакт к такой поверхности является омическим и не зависит от работы выхода металла [40]. В GaSb уровень Ферми на поверхности закрепляется близко к потолку валентной зоны, поэтому высота барьера Шоттки для p-GaSb существенно ниже чем для n-GaSb, что согласуется с работой [275].

Таким образом, в случае A3As и A3Sb окисленных поверхностей, на поверхности существует проводящий слой V- группы и величина энергетического барьера между этим слоем и полупроводниковым кристаллом определяется дном зоны проводимости полупроводника. При создании контакта к поверхности полупроводника с естественным оксидом, высота барьера Шоттки будет определяться не работой выхода контакта и полупроводника, а работой выхода материала V-группы и полупроводника, что соответствует модели ЭРВ [A6].

Для проверки данной гипотезы было выполнено C-AFM исследование. Для измерения вольт-амперных характеристик использовались зонды DCP30 (NT-MDT, Россия) с проводящим покрытием из высоколегированного бором алмаза. Зонды имели радиус кривизны острия 100 нм. Для измерения ВАХ на поверхности со слоем плохо проводящего естественного оксида необходимо механическое прокалывание оксида зондом. Для этих целей сила нажима зонда на поверхность составляла ~3 мкН.

Исследовались A3Sb и A3As приборные гетероструктуры. Для исследований производилось раскалывание подложки с выращенными на ней слоями. После раскалывания структуры выдерживались в атмосферных условиях в течение суток для образования поверхностного оксида. Затем структуры с помощью проводящего клея

крепились к держателю из нержавеющей стали так, чтобы поверхность скола (110) была горизонтальна (см. Рисунок 4.4).

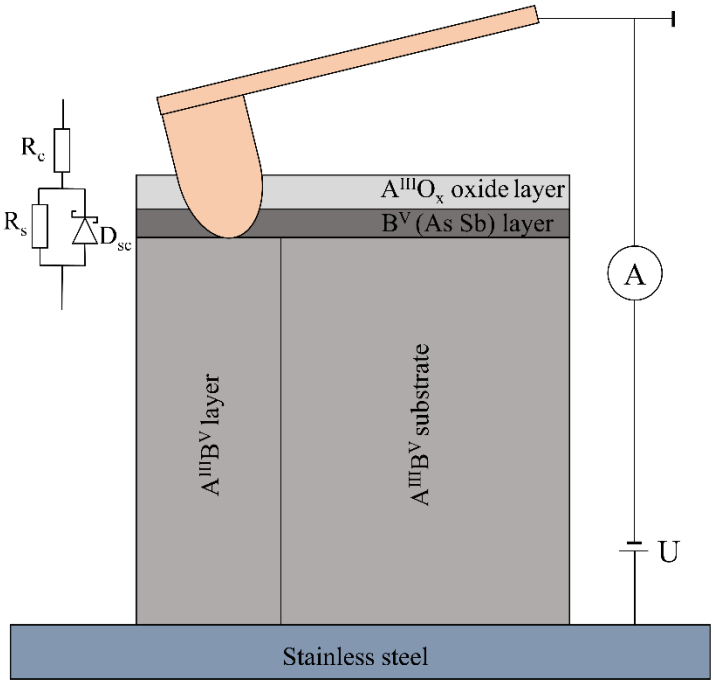

Рисунок 4.4 Схема измерения локальных ВАХ с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии на поверхности скола гетероструктуры со слоем оксида и проводящим слоем элемента V-группы на границе с полупроводником. Слева показана эквивалентная электрическая схема.

Важно отметить, что каждый слой имел электрический контакт с держателем. Поверхность скола исследовалась методами СЗМ. Поскольку толщины слоёв в гетероструктуре превышали 1 мкм, то с помощью зонда можно измерять ВАХ каждого отдельного слоя. Исследуемые образцы, их состав, тип и уровень легирования были представлены выше в Таблице 3 (за исключением последних двух строк таблицы).

На Рисунке 4.5 приведены ВАХ, измеренные для различных A3Sb и A3As полупроводников. Данные представлены для значений тока, не превышающих 1 мкА. При больших значениях тока возможен существенный разогрев области наноконтакта, затрудняющий корректную интерпретацию экспериментальных данных. Стоит отметить, что ВАХ для p-GaSb, p-$GaAs_{0.06}Sb_{0.94}$, p-$Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0.82}$, InAs, а также для плёнки Au толщиной 100 нм (для сравнения) демонстрировали линейную зависимость с наклоном, соответствующим сопротивлению в диапазоне 8-20 kΩ. Данное сопротивление является сопротивлением точечного контакта (R_c). Изменение площади контакта вследствие различий в шероховатости поверхности полупроводника, а также толщины оксида приводит к изменениям в значении сопротивления контакта. Учитывая

радиус кривизны зонда, контактное сопротивление не превышает $2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см$^{-2}$, что соответствует сопротивлению омических микро- и макроконтактов [276].

Таким образом, для относительно узкозонных полупроводников A3Sb p-типа проводимости контакт является омическим. Данное явление можно объяснить, обратившись к зонным диаграммам (Рисунок 4.3) и электрической схеме (Рисунок 4.4). При создании механического контакта к полупроводнику с проводящим слоем V-группы, в цепи можно выделить три основных элемента. Сопротивление точечного контакта R_c, сопротивление растекания R_s и диод Шоттки (D_{sc}). Сопротивление растекания определяется удельной проводимостью полупроводника и площадью контакта. При этом эффективная площадь контакта может превышать площадь контакта между зондом и поверхностью вследствие проводимости поверхностного слоя. Также важно отметить, что удельная проводимость полупроводника зависит от величины приповерхностного изгиба зон. При формировании аккумуляционного слоя проводимость увеличивается, а при формировании ОПЗ уменьшается.

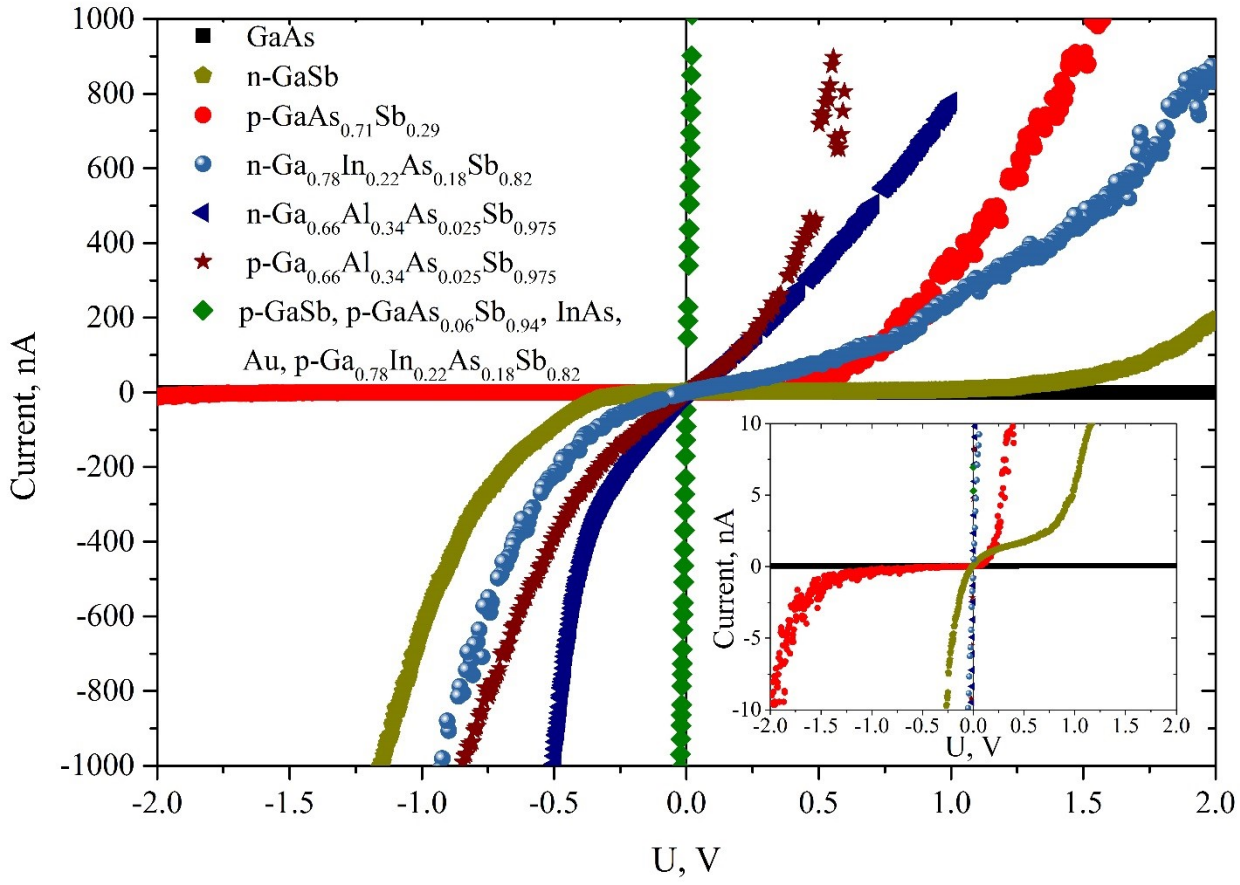

Рисунок 4.5 ВАХ, измеренные при контакте СЗМ зонда к различным A3Sb и A3As полупроводникам.

Прямое или обратное включение барьера Шоттки зависит от типа проводимости полупроводника. Дифференциальное сопротивление диода Шоттки зависит от параметров приповерхностной ОПЗ, которые определяются разностью между положением уровня Ферми в объёме полупроводника и на поверхности (работой выхода поверхностного слоя V-группы), уровнем легирования и подвижностью носителей заряда. Действительно, работа выхода на поверхности A3Sb полупроводников p-типа близка к энергии уровня Ферми в объёме полупроводника. Таким образом, в данных полупроводниках практически отсутствует приповерхностный изгиб зон, что приводит к возникновению омического контакта.

При увеличении концентрации As или Al, уровень Ферми в объёме полупроводника p-типа смещается ниже, что приводит к увеличению приповерхностного изгиба зон и ВАХ становятся нелинейными. Так, в случае $Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$ наблюдается нелинейная ВАХ с сопротивлением утечки 2 МОм. Для $GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$ ВАХ имеет выпрямляющий вид с сопротивлением растекания 5 ГОм. Дальнейшее увеличение приповерхностного изгиба зон для случая GaAs приводит к значениям тока <100 пА в интервале напряжений от -2 до 2 В.

Для полупроводников A3Sb n-типа, ВАХ имеют выпрямляющий вид. При этом хорошо различима смена полярности прямой и обратной ветви по сравнению с выпрямляющими ВАХ для p-типа (см. n-GaSb и p- $GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$). Интересно отметить, что для n-$Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$ сопротивление растекания R_s составляет 1.5 МОм, что близко к значению R_s для такого же состава полупроводника p-типа. Для n- $Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0.82}$ сопротивление растекания составляет 6 МОм, в то время как для n-GaSb R_s=100 МОм. Отличие в величине сопротивления растекания качественно можно объяснить с помощью различного уровня легирования полупроводников, а также величиной приповерхностного изгиба зон, влияющего на удельную проводимость. Кроме того, эффективная площадь контакта может увеличиваться за счёт увеличения толщины проводящего слоя при образовании естественного оксида. Для этого следует учитывать то, что чем толще естественный оксид, тем толще проводящий слой. При этом, для тройных и четверных твёрдых растворов с добавлением In и Al, толщина поверхностного оксида как правило выше. Кроме того, проводимость аморфного As [277] на несколько порядков ниже, чем проводимость аморфной Sb [278].

Таким образом, при создании наноконтакта к (110) поверхности A3Sb и A3As полупроводников со слоем естественного оксида, проводимость контакта определяется сопротивлением растекания и величиной приповерхностного изгиба зон между слоем V-группы и полупроводником. Для случая НП с высоким соотношением поверхность/объём

влияние представленных эффектов существенно усиливается и соответствующие результаты исследований представлены в следующей Главе.

4.1.4 **Локальное анодное окисление поверхности работающих A3As гетероструктур**

Продолжая тему поверхностной проводимости, стоит привести результаты ещё одного исследования [A11]. При исследовании GaAs/AlGaAs диодов, структура которых представлена на Рисунке 2.5 был обнаружен интересный эффект. При увеличении обратного электрического смещения, в атмосферных условиях, происходило нелинейное возрастание обратного тока утечки, приводящее к электрическому пробою при дальнейшем увеличении напряжения. Однако если выдерживать структуру при обратном смещении при напряжениях чуть ниже, чем напряжение пробоя, то при следующем цикле увеличения напряжения при измерении ВАХ, величина пробойного напряжения возрастала (см. Рисунок 4.6 (c)). То есть, наблюдался значимый практический эффект увеличения пробойного напряжения после процедуры названной «тренировка» структуры. Для объяснения причин увеличения пробойного напряжения после «тренировки» было выполнено СЗМ исследование.

Гетероструктура была создана на подложке n-GaAs методами MOCVD. На подложке были выращены следующие слои: $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ ($n = 1.5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, толщиной 1.47 мкм); GaAs ($p = 3\text{-}3.5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, толщиной 2 мкм); GaAs ($p = 6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, толщиной 0.4 мкм). Омические контакты были сформированы с помощью AuGe/Ni/Au для n-типа и AuZn/Au для p-типа. Структура была расколота на элементы размером: 400x400 мкм. Элементы были установлены на медное основание, с использованием индиевого припоя. На Рисунке 4.6 (a) показана топография поверхности скола в месте p-n-перехода. Различие в топографии слоев AlGaAs и GaAs объясняется большей толщиной поверхностного оксида AlGaAs. Перепад высот в этом месте составляет около 1 нм. Часть эксперимента проводилась в низком вакууме ($P = 10^{-4}$ Бар), другая часть – в атмосферных условиях (P = 1 бар, влажность 24%).

На Рисунке 4.6 показаны топография (a), профили поверхности (b) и ВАХ (c), соответствующие трём этапам тренировки. Первая тренировка проводилась в условиях вакуума (Рисунок 4.6 (a), топография №2; и Рисунок 4.6 (b,c) синие линии). Используя измеренные ВАХ (Рисунок 4.6 (c) синяя линия), можно определить пробойное напряжение, которое составило 20 В. Профили и топографии, соответствующие первой тренировке, отличаются от профилей и топографий нетренированной структуры (Рисунок 4.6 (a), топография №1; и Рисунок 4.6 (b), красная линия). Изменения

топографии структуры объясняются процессом образования оксида в месте p-n-перехода. После первой тренировки высота оксида составила 4 нм. Процесс образования оксида будет описан ниже. После второй тренировки высота оксида увеличилась на 1 нм. ВАХ (Рисунок 4.6 (c), зелёная линия) изменилась по сравнению с первой тренировкой. Действительно, напряжение пробоя увеличилось.

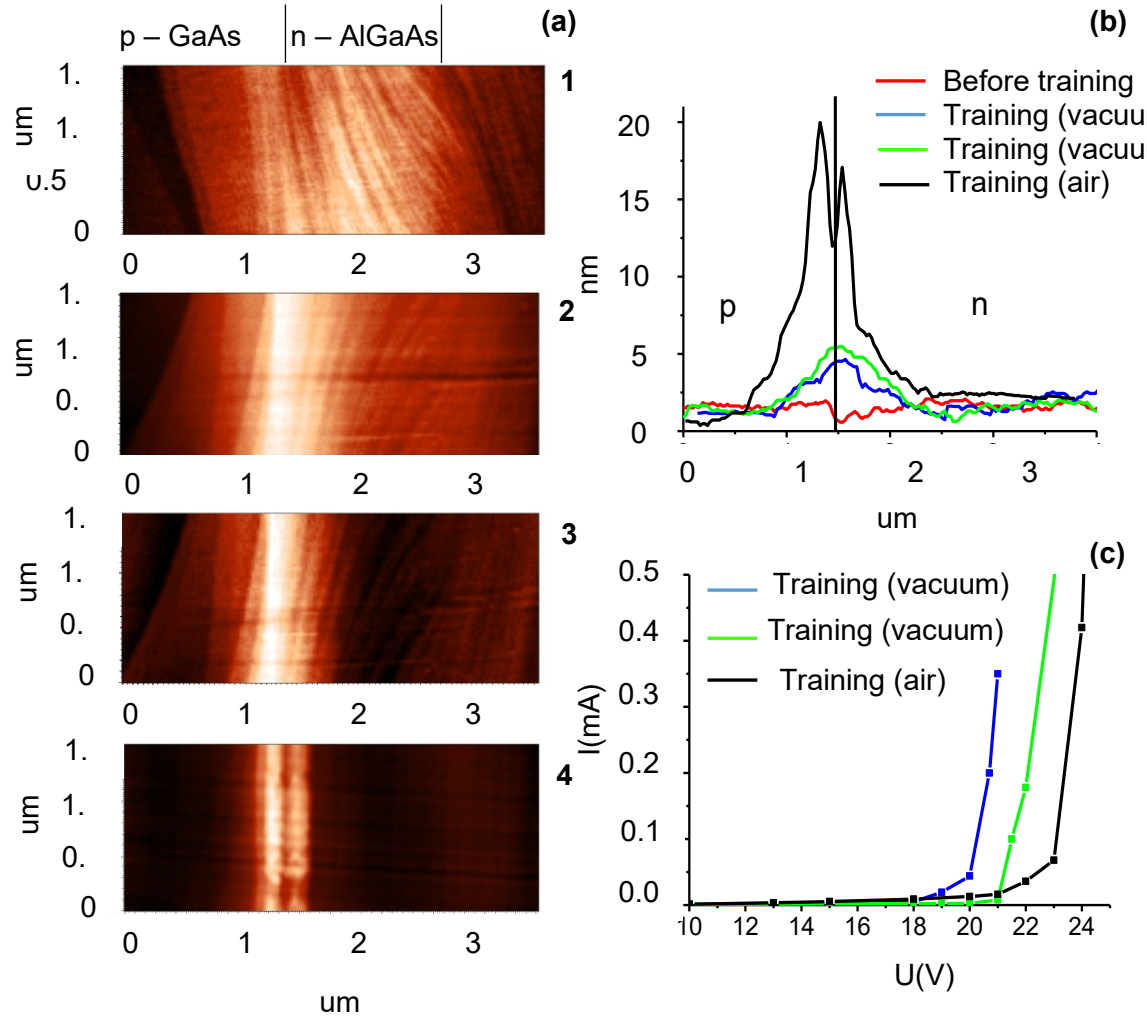

Рисунок 4.6 (a) Топография поверхности: №1. До тренировки. №2. После первой тренировки (вакуум). №3. После второй тренировки (вакуум). №4. После третьей тренировки (атмосферные условия). (b) Профили поверхности, соответствующие топографии. (c) ВАХ, соответствующие каждому процессу тренировки.

Тренировка в атмосферных условиях приводит к наибольшему увеличению высоты оксида в месте расположения p-n-перехода. Высота оксида составила 15–20 нм. Напряжение пробоя также увеличилось (Рисунок 4.6 чёрные кривые).

Из Рисунка 4.6 следует, что образование оксида зависит от условий тренировки и приложенного обратного напряжения. При этом напряжение пробоя зависит от высоты оксида. Для объяснения данного явления можно предположить, что образование оксида

блокирует канал поверхностного тока утечки. Интересно отметить, что в атмосферных условиях при небольших напряжениях смещения ток утечки выше, чем в вакууме. Это означает, что канал поверхностной утечки по поверхностной водной плёнке может частично сохраняться после образования оксида. Поэтому увеличение пробойного напряжения может также происходить за счёт блокирования канала утечки через поверхностный слой As, поскольку оксид также прорастает вниз и может прерывать поверхностный As слой (см. Рисунок 4.7 (a)). С другой стороны, более толстая пленка воды в атмосферных условиях приводит к образованию более толстого оксида во время тренировки в атмосферных условиях и более высоким электрохимическим токам во время тренировки.

На Рисунке 4.7 (a) схематически показан процесс окисления. Этот процесс аналогичен процессу локального анодного окисления, однако поле приложено не между зондом и поверхностью, а между p и n слоями. Образование оксида в месте расположения p-n-перехода зависит от нескольких факторов: наличия поверхностно абсорбированной водной пленки, высокой напряженности электрического поля для диссоциации воды и условий протекания тока.

Водная пленка как правило присутствует на поверхности полупроводников в атмосферных условиях. Однако образование оксида наблюдалось и при тренировке в вакууме. Это окисление происходило при низком вакууме (10^{-4} Бар) при котором вода всё ещё присутствует на поверхности. Было показано, что в этих условиях на поверхности сохраняется пленка воды [176].

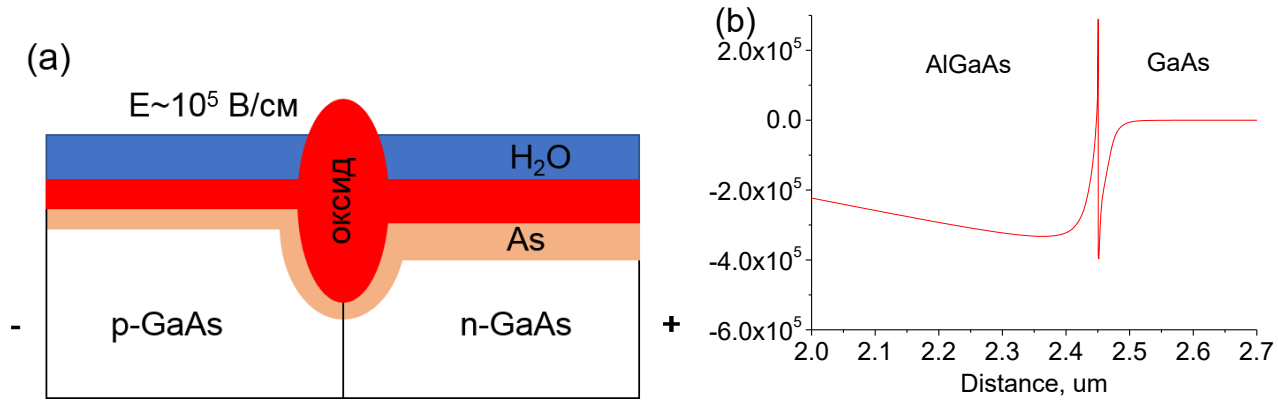

Рисунок 4.7 (a) Модель анодного окисления поверхности в области перехода p-GaAs/n-AlGaAs. (b) Напряжённость электрического поля на поверхности в области гетероперехода при приложении обратного смещения 20 В.

Для образования оксида необходимо наличие сильного электрического поля. Под его действием молекула воды диссоциирует на гидроксильную группу и водород. Интересно отметить, что на Рисунке 4.6 (a,№4) видна двухгребневая структура

образовавшегося оксида. Для образования подобной двойной структуры электрическое поле должно иметь два максимума. Расчёт электрического поля производился в программном пакете Silvaco, при этом рассчитывалось именно поле на поверхности с учётом разницы поверхностного потенциала (закреплении уровня Ферми) для p и n слоёв (см. Рисунок 2.5).

Расчёт показал, что распределение поля действительно имеет два максимума (Рисунок 4.7 (b)). Появление двух максимумов вызвано различием закрепления уровня Ферми на поверхности, легирования, и соответствующих ширин приповерхностной ОПЗ, а также различными диэлектрическими проницаемостями GaAs и AlGaAs, что приводит к смещению p-n перехода относительно гетерограницы при приложении напряжения. При обратном напряжении 20 В электрическое поле в области p-n перехода возрастает до уровня 10^5В/см, что достаточно для диссоциации воды [279].

Таким образом, методами сканирующей зондовой микроскопии исследована поверхность скола диода p-GaAs/n-AlGaAs. По рельефу и распределению поверхностного потенциала установлено местоположение p-n-гетероперехода. Приложение обратного напряжения, превышающего пробойное, приводит к образованию поверхностного оксида в области перехода. Это окисление сопровождается увеличением пробойного напряжения на 20%. Предложен механизм образования оксида, основанный на локальном анодном окислении. В результате этого механизма поверхностная водная пленка диссоциирует в электрическом поле p-n-перехода и гетероперехода. Продукты диссоциации окисляют GaAs и AlGaAs. Образование оксида блокирует поверхностный ток утечки.

4.1.5 **Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности GaP НП**

В предыдущих разделах показано, что в A3Sb и A3As при образовании естественного оксида, также образуется слой из Sb или As. Возникает вопрос относительно проявления подобного эффекта и в других A3B5 материалах, в частности фосфидов и нитридов. Для нитридов, возникновение слоя азота, связанного с поверхностью только ван-дер-ваальсовыми связями невозможно, вследствие его газового состояния при комнатных температурах. Для фосфидов, на первый взгляд, формирование слоёв, например чёрного фосфора на интерфейсе с оксидом III-группы может быть возможно. Однако, при окислении поверхности GaP, фосфор предпочитает также окисляться[46].

При сотрудничестве с В.В. Фёдоровым и И.С. Мухиным (Алфёровский университет), которые обладают технологией роста A3P НП, были проведены

исследования по фотоокислению и измерению работы выхода GaP и GaPAs НП с различным типом и уровнем легирования, а также WZ и ZB структурой.

Исследование фотоокисления GaP НП с помощью КРС не выявило никаких признаков формирования слоёв фосфора на поверхности НП, поэтому здесь не приводится. Однако КЗМ исследования НП, перенесённых на ВОПГ подложку, позволили определить значения работы выхода. Исследования были выполнены методом FM-KPFM в вакуумных условиях. Исследовалось несколько типов GaP НП с различным легированием [A39] и структурой [A40, A41], а также GaP с аксиальной вставкой GaPAs [A10].

Структура и состав НП были определены комбинацией методов картирования КРС, а также ПЭМ+EDX. НП были выращены методом МПЭ, n-тип легирования производился с помощью Si источника, а p-тип с помощью Be, уровень легирования не превышал 10^{17} $см^{-3}$. Аксиально гетероструктурированные НП GaP/GaPAs/GaP были выращены на подложках Si(111) с помощью двухстадийного процесса и состояли из двух сегментов GaP, выращенных в течение одинакового времени при различном соотношении V/III, разделенных нанодисковым включением $GaP_{0.6}As_{0.4}$ толщиной 30 нм, которое служило маркером для исследований в СЭМ и ПЭМ (см. Рисунок 4.8). НП были непреднамеренно легированы p-типом с N_A~ 10^{16} $см^{-3}$.

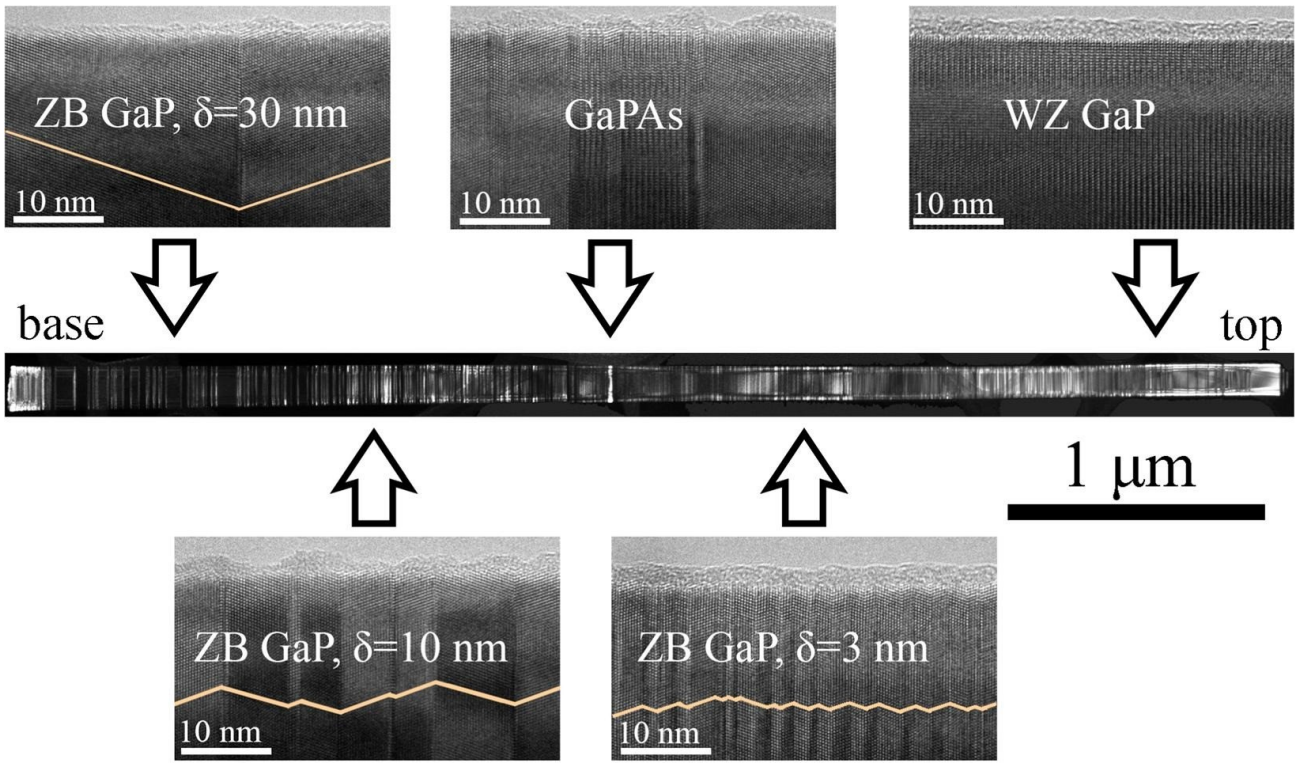

Рисунок 4.8 ПЭМ изображение GaP НП и ПЭМ высокого разрешения различных локальных областей с различной кристаллической структурой и периодом двойникования (выделены пунктирной линией).

НП имели кристаллическую структуру ZB и демонстрировали двойникование с поворотом на 180° вдоль направления роста, что типично для самокаталитического роста. Согласно исследованиям с помощью ПЭМ, наблюдаемые планарные дефекты в основном представляют собой границы двойникования {111}, и дефекты упаковки по всей длине НП не образуются. Последующее расходование каталитической капли Ga при повышенном соотношении V/III приводит к увеличению плотности дефектов двойникования. Таким образом, период двойникования уменьшается с 30 нм у основания до 3 нм к вершине. В конечном итоге расходование капли приводит к кристаллизации вершины НП со структурой WZ. Область вершины имеет кристаллическую структуру WZ с низкой плотностью дефектов упаковки (бездефектный период здесь превышает 100 нм). Воспроизводимость формирования сегментов WZ и их вертикальная дисперсия размеров, изученная на нескольких НП, были подтверждены дополнительными исследованиями в темнопольном ПЭМ с дифракционным контрастом. Типичная длина сегмента WZ составляет 300–500 нм.

Исследования с помощью ПЭМ и элементное картирование методом EDX показывают образование нанодисков WZ GaPAs толщиной 30 нм в середине НП, образующих аксиальный гетеропереход с сегментами GaP (см. Рисунок 4.9). Однако из-за практически неизбежного радиального роста НП может происходить образование оболочки. Таким образом, нижние сегменты НП могут быть покрыты оболочкой из GaPAs, содержащей As. Исходя из расчётной скорости радиального роста 3–4 Å/мин, толщина оболочки должна находиться в диапазоне 1.5–2 Å и не может быть определена в ходе проведённого EDX анализа.

Кроме того, некоторые НП того же массива начали расти после прекращения подачи потока мышьяка. Эти НП не покрыты мышьяковой оболочкой и имеют среднюю длину 5 мкм и средний диаметр 150 нм. Благодаря меньшему диаметру и определенному контактному углу они не имеют протяженных областей WZ, что было подтверждено картированием сигнала КРС. Таким образом, эти НП имеют кристаллическую структуру ZB по всей длине, что дает возможность более точной оценки работы выхода. Два типа НП легко различимы на изображениях, полученных с помощью АСМ и даже оптического микроскопа, поскольку имеют различную геометрию. Далее приведено сравнение сигнала КЗМ от НП с ZB и политипного ZB/WZ НП, покрытого As оболочкой.

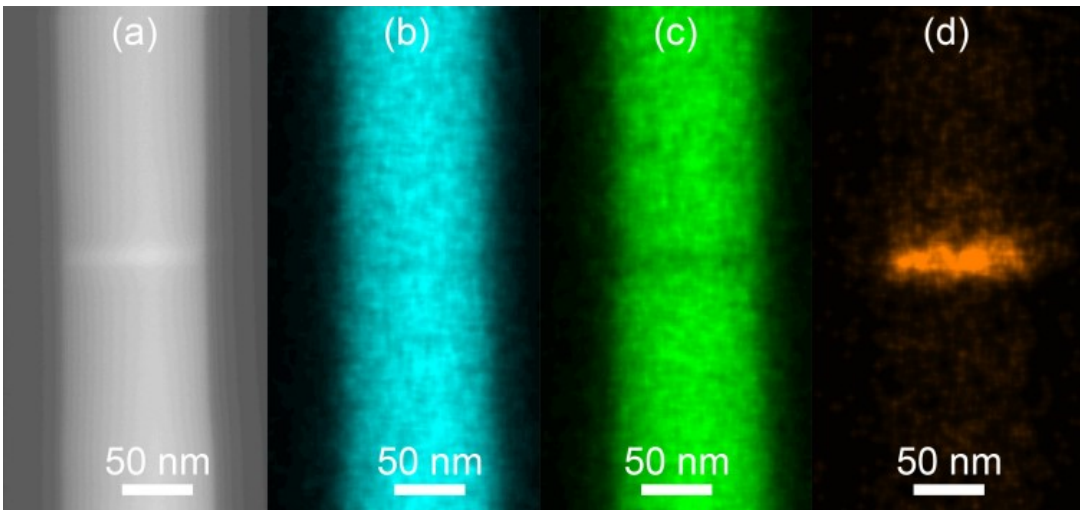

Рисунок 4.9 (a) STEM-изображение вставки GaPAs, (b)–(d) EDX-карты Ga, P и As

На Рисунке 4.10 (a), представлены АСМ-топография и карта поверхностного потенциала для ZB НП с двойниками с соответствующими профилями вдоль оси роста. Поверхностный потенциал был пересчитан в работу выхода путём добавления значения 4.48 эВ, соответствующего ВОПГ. На Рисунке 4.10 (b) представлены аналогичные данные для GaP/GaPas НП. Хорошо видно, что ZB НП имеет диаметр 150 нм с низкой конусностью, а поверхностный потенциал изменяется около 0.15–0.05 эВ по всей длине.

В то же время, GaP/GaPAs НП имеет выраженную конусность с диаметром, уменьшающимся от 300 до 180 нм. Распределение поверхностного потенциала вдоль НП имеет определенные особенности. Так, заметно резкое изменение поверхностного потенциала в середине НП. Нижняя часть имеет меньшее значение КРП и, следовательно, более высокую работу выхода по сравнению с ВОПГ. Обратное верно для верхней части. Стоит отметить, что обе части НП имеют одинаковую огранку (110), что означает, что такой сдвиг сигнала не может быть объяснен разным положением закрепления уровня Ферми на разных кристаллографических плоскостях. Наиболее простое объяснение наблюдаемого явления следует связывать с наличием субмонослойной оболочки As содержащего GaPAs в нижней части НП, образованной в процессе роста вставки GaPAs, что влияет на сродство к электрону. Величина сдвига КРП в середине НП превышает 200 мВ, в то время как максимальная разница в КРП между верхней и нижней частями составляет 600 мВ.

Значение в нижней части НП, покрытой GaPAs, находится в диапазоне 4.6–4.75 эВ, что согласуется с величиной в GaP НП с более толстой оболочкой GaPAs (4.75 эВ) [A42], а также стремится к значению характерному для всех A3As поверхностей (см. Рисунок 4.3). Таким образом, даже субмонослойная оболочка GaPAs существенно влияет на работу выхода GaP-НП за счет увеличения сродства к электрону.

Наблюдаемый эффект можно рассматривать как новый путь настройки сродства, полезный для приложений фотоэлектрохимического расщепления воды.

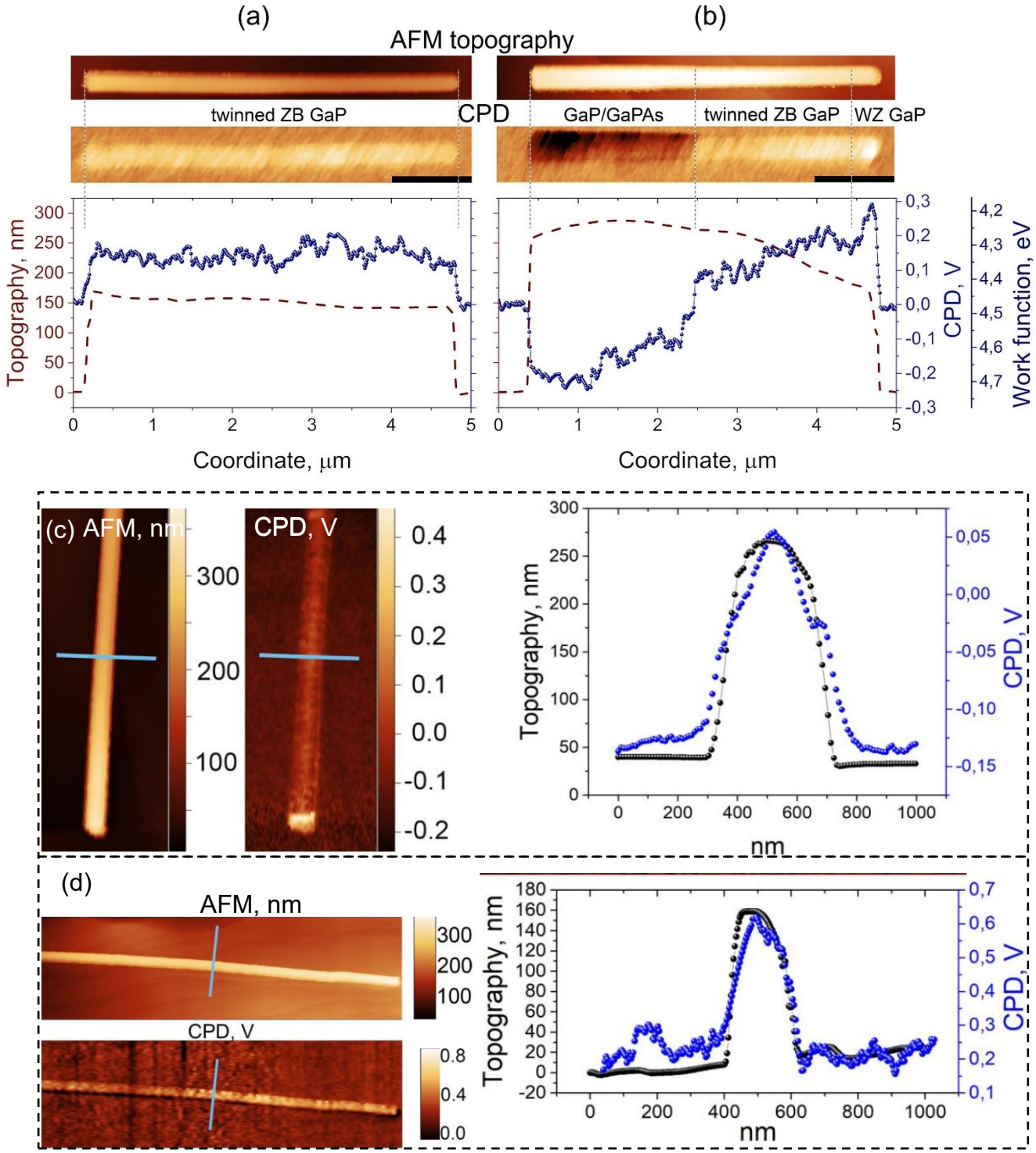

Рисунок 4.10. (a) Нелегированные ZB GaP НП с двойникованием, (b) ZB GaP/GaPAs НП с WZ вершиной, (c) ZB p-GaP НП, (d) ZB n-GaP НП. Изображения включают АСМ топографии и распределения поверхностного потенциала с соответствующими профилями.

Значение КРП в области, которая предположительно имеет фазу ZB и не покрыта оболочкой (координата от 2.5 до 4.5 мкм, см. Рисунок 4.10 (b)), находится в том же диапазоне, что и для ZB-НП. Затем наблюдается увеличение КРП на 80 мэВ на верхнем конце НП, которая, согласно данным КРС, имеет WZ структуру. Данное изменение связано с переключением кристаллической фазы. Соответствующие значения работы выхода для участков ZB с двойниками и чистого WZ оцениваются в 4.3 и 4.2 эВ, соответственно. Дополнительное исследование методом КЗМ, проведенное на нескольких НП, подтвердило воспроизводимость этого результата.

Также были исследованы НП разного диаметра, чтобы исключить влияние диаметра НП на работу выхода. Исследование участков ZB GaP НП с низкой концентрацией двойников дало значение работы выхода 4.3-4.4 эВ. Различие между работой выхода ZB и WZ можно объяснить разрывом энергетических зон на границе раздела кристаллических фаз. Недавно были получены значения разрывов зон ΔE_C = –20 мэВ и ΔE_V = 136 мэВ [280]. В случае p-GaP доминирует поведение валентной зоны.

Результаты исследования легированных GaP НП представлены на Рисунке 4.10 (c), и (d) для p- и n-типа соответственно. Из рисунка следует, что работа выхода p-GaP составляет 4.3 эВ, а n-GaP 4.0-4.1 эВ.

Таким образом, можно заключить, что работа выхода чистых слаболегированных ZB и WZ GaP составляет 4.3-4.4 эВ и 4.2 эВ соответственно. Полученное значение для поверхности (110) ZB близко к недавно опубликованному исследованию (100) p-GaP с слоем естественного оксида, где работа выхода составила 4.35 эВ[281]. Двойниковые границы действуют как бислои WZ и, следовательно, дополнительно снижают работу выхода на 80 мэВ. Покрытие ZB-области GaPAs сдвигает работу выхода до 4.75 эВ. Таким образом, можно регулировать работу выхода (110) GaP в диапазоне 4.0–4.75 эВ, что может быть полезно для различных приложений.

Важно отметить, что электронное сродство в GaP составляет 3.8 эВ и в случае n-GaP НП приповерхностный изгиб зон в НП практически отсутствует. Существенное различие в работе выхода p- и n-типа, а также в работе выхода WZ и ZB частей, указывает на отсутствие закрепления уровня Ферми на поверхности. Кроме того, образование фосфора на поверхности при окислении также не было обнаружено, что говорит о том, что модель эффективной работы выхода, хорошо работающая для A3As и A3Sb поверхностей, в случае GaP не применима, вследствие более активного окисления фосфора по сравнению с As и Sb. Это также предсказывал Woodall в работе [50]. Также отметим, что КЗМ исследование WZ/ZB GaAs НП не выявило разницы в работе выхода между фазами кристаллической решётки, что объясняется наличием As.

4.2 Модель закрепления уровня Ферми на поверхности A3As и A3Sb полупроводников с поверхностным слоем V группы

4.2.1 Улучшенная модель эффективной работы выхода

В разделе 3.3 было показано формирование слоя элементов V-группы при окислении и фотоокислении поверхности. Образование слоя элементов V группы согласуется с единством процессов окисления и фотоокисления как в GaSb, так и в GaAs. Естественный оксид в обоих случаях содержит аморфную Sb или As, причем объём этих элементов увеличивается в условиях фотоокисления. Дальнейшее увеличение интенсивности лазерного излучения, воздействующего на фотоокисление, приводит к появлению кристаллического Sb или As. Поскольку элементы V группы обнаруживаются методом КРС, использование модели ЭРВ оправдано. Целью данного раздела является развитие модели ЭРВ для объяснения закрепления уровня Ферми на фотоокисленных (001) поверхностях GaAs и GaSb с легированием p- и n-типа, представленных в разделе 3.3.1. Изменение интенсивности фотоокисляющего лазера позволяет изменять структуру и толщину поверхностного слоя As или Sb и исследовать их с помощью комбинации методов КРС и КЗМ.

Обратимся к спектрам КРС на Рисунке 3.34. Спектральные положения линий TO и LO КРС в GaSb и GaAs после фотоокисления остаются постоянными. Однако относительная интенсивность мод LO и TO, т. е. отношение I(LO)/I(TO), изменяется. На Рисунке 3.34 (h) показано это отношение для поверхностей GaSb и GaAs с начальными (до фотоокисления), аморфными и кристаллическими слоями группы V. Известно, что это отношение характеризует напряженность поверхностного электрического поля, индуцированного закреплением уровня Ферми и поверхностным изгибом зон [282]. Образование аморфного поверхностного слоя V-группы в GaAs и GaSb увеличивает напряженность поля независимо от типа легирования.

Однако образование кристаллического поверхностного слоя по-разному влияет на напряженность поля в n- и p-типах. Таким образом, в n-GaAs и n-GaSb этот процесс сопровождается дальнейшим увеличением напряжённости поля. Напротив, в p-GaSb и p-GaAs это приводит к уменьшению напряженности поля. Таким образом, эволюция поверхностного электрического поля в p-GaSb и p-GaAs немонотонна в процессе фотоокисления, начиная с увеличения и заканчивая уменьшением. Это различие в поведении можно объяснить различным положением закрепления уровня Ферми для аморфных и кристаллических слоев. В частности, для p-GaSb работа выхода аморфного Sb ниже, чем у кристаллического [273], что приводит к увеличению изгиба зон с аморфным слоем и уменьшению с кристаллическим. В случае n-GaSb изгиб зон

увеличивается с образованием кристаллического слоя. Для дальнейшего подтверждения этих результатов было проведено исследование фотоокисленных областей методом КЗМ.

На Рисунке 4.11 представлены изображения поверхностного потенциала фотоокисленных областей с аморфными (a, c, e) и кристаллическими (b, d, f) поверхностными слоями элементов V группы. Данные области соответствуют КРС спектрам на Рисунке 3.34. Области с более высоким поверхностным потенциалом соответствуют более низкой работе выхода. Примечательно, что некоторые из областей имеют ромбическую форму, что является следствием дрейфа образца во время фотоокисления. Карты поверхностного потенциала, представленные на Рисунке 4.11, выявляют чёткое положение закрепления уровня Ферми как в аморфном, так и в кристаллическом As или Sb, где работа выхода кристаллических слоёв наблюдается более высокой. В частности, для GaAs p-типа (Рисунок 4.11 (f)) распределение поверхностного потенциала после высокоинтенсивного фотоокисления представляет собой тёмную квадратную область со светлым контуром. Это является следствием гауссова распределения интенсивности накачки в пятне и формирования аморфного слоя при более низкой интенсивности на периферии. Аналогичное формирование наблюдалось для p-GaSb и p-GaAsSb (см. Рисунок 3.33 (f) и (d), соответственно). Значения относительного изменения поверхностного потенциала после фотоокисления хорошо воспроизводятся, что подтверждено многократными измерениями окисленных участков. Значения в пределах одного образца, но с различной толщиной и структурой слоёв V группы, измерены с высокой точностью (~10 мэВ).

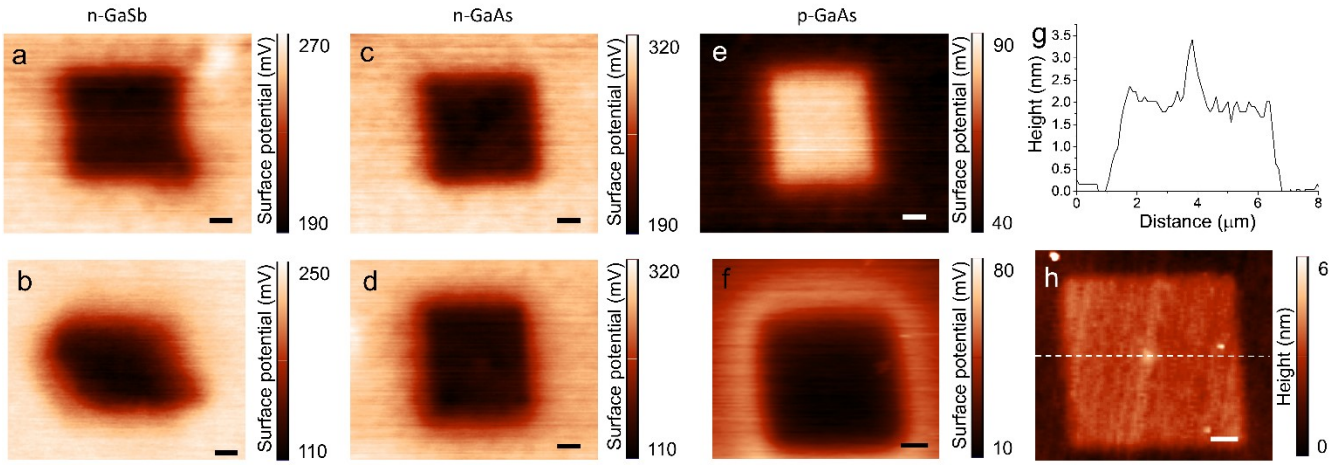

Рисунок 4.11 Карты поверхностного потенциала после формирования слоёв аморфных (a, c, e) и кристаллических (b, d, f) элементов V группы для n-GaSb (a, b), n-GaAs (c, d) и p-GaAs (e, f). АСМ-изображение топографии области, показанной на панели (f), и соответствующий профиль вдоль пунктирной линии (h, g). Масштабная линейка 1 мкм.

Для GaSb или GaAsSb p-типа (для GaAs p-типа представленная ниже модель также работает) на Рисунке 4.12 представлена схема изгиба энергетических зон на границе раздела слой Sb/GaAsSb (черные кривые) до и после окисления при низкой (красные кривые) и высокой (синие кривые) плотности мощности. Также показано положение уровня Ферми зонда АСМ во время измерения поверхностного потенциала. Во время измерения цепь обратной связи подает напряжение на зонд АСМ для выравнивания уровней вакуума между зондом и поверхностью полупроводника.

Приложенное напряжение представляет собой поверхностный потенциал (U_{sp}). Известно, что работа выхода c-Sb составляет 4.7 эВ, а a-Sb – 4.55 эВ [273]. Разность поверхностных потенциалов толстого слоя a-Sb и толстого слоя c-Sb также составляет 150 мэВ (см. Рисунок 3.33). Таким образом, с увеличением плотности мощности фотоокисления работа выхода уменьшается с увеличением толщины слоя a-Sb. После фазового перехода из a-Sb в c-Sb при высоких плотностях мощности работа выхода увеличивается с одновременным уменьшением приповерхностного изгиба зон.

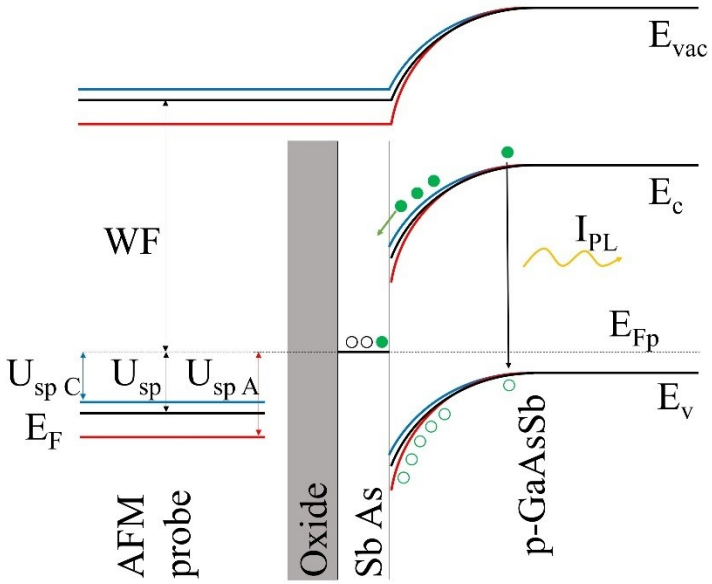

Рисунок 4.12 Зонная диаграмма p-GaAsSb (GaSb) с естественным оксидным слоем и АСМ-зондом при измерении поверхностного потенциала (схема). До фотоокисления (чёрные линии), после фотоокисления с образованием аморфного слоя Sb-As (Sb) (красные линии) и с образованием кристаллического слоя Sb-As (Sb) (синие линии). Зелёные круги и окружности обозначают неравновесные носители заряда. Чёрные окружности обозначают поверхностные состояния.

На Рисунке 4.13 (а) показаны значения поверхностного потенциала как для исходных, так и для фотоокисленных поверхностей, данные взяты из Рисунка 4.11 и Рисунка 3.33. Видно, что работы выхода p-GaSb и n-GaSb с относительно толстыми полуметаллическими кристаллическими слоями Sb равны. Предположим, что их значение может быть принято равным работе выхода кристаллического Sb (4.7 эВ).

Поверхностный потенциал был пересчитан в работу выхода, соответствующая ось добавлена в правую часть графика. На график добавлены значения работы выхода кристаллической и аморфной Sb, а также кристаллического (4.72 эВ) и аморфного (4.66 эВ) As. Однако, стоит отметить, что абсолютные значения работы выхода, полученные путем сравнения со свежесколотым высокоориентированным графитом, могли отличаться на 100 мэВ вследствие уже рассмотренных особенностей измерения абсолютных значений работы выхода на используемой установке [283].

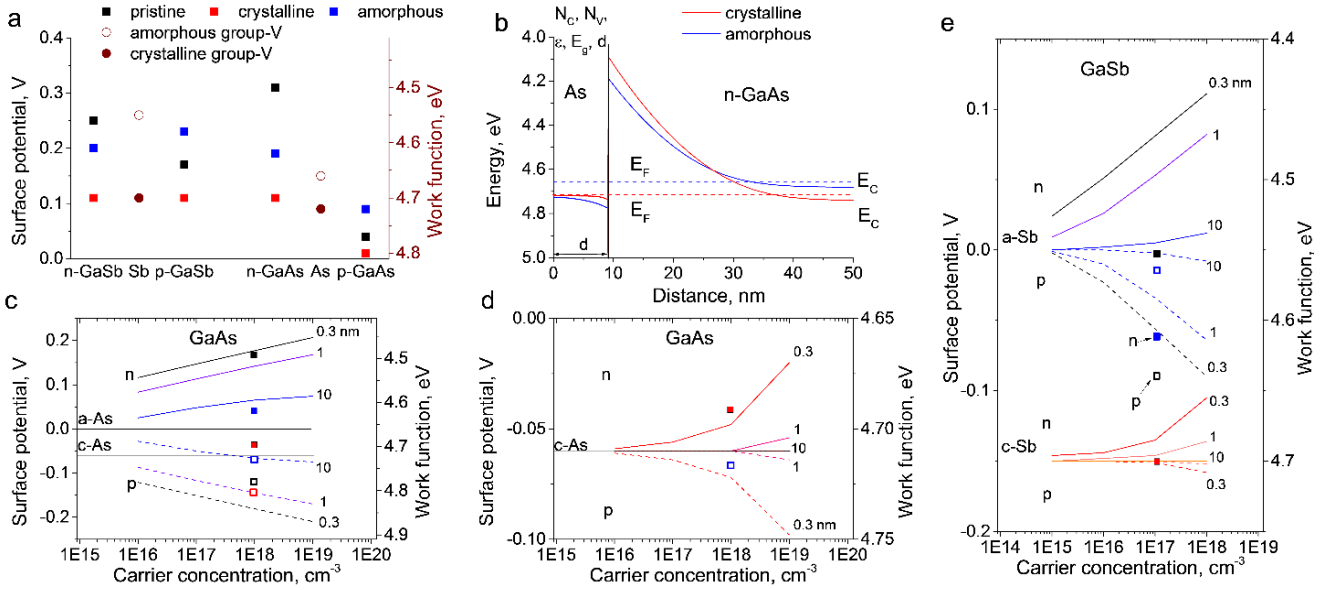

Рисунок 4.13 (a) Значения поверхностного потенциала (левая ось) и работы выхода (правая ось). Экспериментальные данные (квадраты) для GaAs и GaSb и литературные из [270,271,273] для As и Sb (круги). (b) Дно зоны проводимости для интерфейса As/n-GaAs. Аморфный слой As (синие кривые), кристаллический (красные кривые). Поверхностный потенциал рассчитан для аморфного As (c), кристаллического As (d) и аморфной и кристаллической Sb (e) в зависимости от легирования GaAs или GaSb и толщины слоя V-группы (0.3, 1 или 10 нм). Сплошные линии для n-типа, пунктирные для p-типа. Экспериментальные значения с рисунка (a) также добавлены на рисунки (c–e), закрашенные квадраты для n-типа и открытые квадраты для p-типа.

Интересно, что разница между аморфными и кристаллическими значениями для Sb, p-GaSb и n-GaSb практически одинакова (~100 мэВ). Аналогичное поведение наблюдается для аморфного и кристаллического As с литературными значениями работы выхода 4.66 эВ и 4.72 эВ соответственно. Однако абсолютные значения для n-GaAs, p-GaAs и As не совпадают. Следовательно, стандартная модель ЭРВ адекватно функционирует для фотоокисленных поверхностей GaSb, в то время как применимость модели ЭРВ для GaAs менее очевидна. Для объяснения наблюдаемых экспериментальных данных необходимо включить электронные свойства слоёв элементов V группы в усовершенствованную модель ЭРВ.

Для развития модели ЭРВ предлагается описывать пиннинг уровня Ферми и работу выхода гетеропереходом, состоящим из поверхностного слоя элементов V группы и полупроводника A3B5. В этом предположении электронные свойства слоя элементов V группы играют ключевую роль, включая работу выхода (WF), ширину запрещённой зоны (E_g), плотность электронных состояний (DOS, N_c, N_v), легирование и диэлектрическую проницаемость (ε). В случае тонкого поверхностного слоя с низкой DOS положение уровня Ферми в объёмном полупроводнике не экранируется. Увеличение толщины слоя и легирование экранируют его положение в объёме, и наблюдаемая работа выхода образца будет равна работе выхода поверхностного слоя.

Отметим, что присутствие GaO_x/Ga_2O_3 (присутствие оксидов мышьяка или сурьмы не было обнаружено) не влияет на закрепление уровня Ферми или измеренный поверхностный потенциал. Более того, GaO_x не учитывается в модели. GaO_x/Ga_2O_3 является относительно широкозонным полупроводником (диэлектриком) с практически нулевой плотностью состояний в запрещенной зоне. В планарном случае присутствие диэлектрической пленки не приводит к изменению поверхностного потенциала. Потенциал может быть изменен только зарядами, захваченными на границе раздела As/оксид или Sb/оксид, или внутри самого оксида. Энергетическое положение ловушек, которые должны быть заполнены зарядами, определяется уровнем Ферми (поверхностным потенциалом) слоя Sb или As. В равновесных условиях ожидается, что зарядка ловушек будет происходить в диапазоне энергий kT (25 мэВ) от положения уровня Ферми в Sb или As. Поэтому предполагается, что положение уровня Ферми в Sb или As (аморфном или кристаллическом) определяет поверхностный потенциал, поскольку измерения проводились в равновесных условиях.

Для расчета поверхностного потенциала использовался программный пакет SILVACO Atlas. Используемая 2D-модель представляет собой электрически заземленный полупроводник (GaAs или GaSb) с поверхностным слоем группы V. Зонная структура и равновесное распределение носителей заряда были рассчитаны с учетом как рекомбинации Шокли-Рида-Холла, так и сужения запрещенной зоны, вызванного легированием.

Электронные свойства GaSb и GaAs были получены из базы данных, включенной в пакет. Поверхностный слой моделировался как полупроводник с узкой запрещенной зоной (E_g = 1 мэВ), поскольку кристаллические As и Sb являются полуметаллическими [251,284] для толщин, превышающих 1 монослой. Концентрации носителей заряда для кристаллических As и Sb составляли $2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ и $4 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ [285]. Аморфные As и Sb являются полупроводниками с существенной шириной запрещенной зоны. Их аморфная

структура приводит к относительно высокой плотности состояний в запрещенной зоне. В модели аморфные As и Sb также рассматриваются как полуметаллические, со значениями плотности состояний вблизи уровня Ферми, соответствующими 10^{18} эВ$^{-3}$ см$^{-3}$ (Sb) [286] и 10^{17} эВ$^{-3}$ см$^{-3}$ (As) [277]. Относительная диэлектрическая проницаемость кластеров As составляет 30 [287]. Работы выхода слоев As и Sb были взяты из соответствующих значений на Рисунке 4.13 (a).

В качестве примера на Рисунке 4.13 (b) представлены энергетические диаграммы дна зоны проводимости, рассчитанные для n-GaAs с аморфным (синие кривые) или кристаллическим (красные кривые) слоями As толщиной 10 нм. Поверхностный потенциал является разностью между уровнем Ферми (пунктирная линия) и дном зоны проводимости (сплошная линия). Из рисунка следует, что 10 нм кристаллический слой As практически полностью экранирует положение уровня Ферми в объёме и работа выхода GaAs определяется работой выхода c-As. В случае аморфного слоя происходит не полное экранирование.

На Рисунке 4.13 (c) и (d) представлены рассчитанные значения поверхностного потенциала для аморфного и кристаллического GaAs с различным легированием соответственно. На Рисунке 4.13 (e) показан рассчитанный потенциал для GaSb. Потенциал был рассчитан для кристаллических и аморфных слоев элементов группы V толщиной 0.3, 1 и 10 нм, что является типичными значениями для поверхностей с естественным оксидным слоем (0.3–1 нм) и для фотоокисленных поверхностей (10 нм) показанными в предыдущей главе. Рисунки показывают, что увеличение толщины и плотности состояний приводит к улучшению экранирования объемных полупроводниковых особенностей. Работа выхода образца совпадает с работой выхода слоя элементов группы V. Рассчитанные значения для полупроводников n-типа (сплошные кривые) и p-типа (штриховые кривые) демонстрируют почти симметричное поведение относительно уровня аморфных (a-As, a-Sb) и кристаллических (c-As) слоев. Слой c-Sb демонстрирует асимметричное поведение из-за его близкого расположения к потолку валентной зоны в GaSb.

Примечательно, что положения точек закрепления уровня Ферми в GaAs и GaSb согласуются с соотношением I(LO)/I(TO), представленным на Рисунке 3.34 (h). Наблюдение практически одинакового соотношения для p- и n-GaAs подразумевает сопоставимые изгиб зон и степень закрепления вблизи середины запрещенной зоны. Однако в GaSb наблюдается выраженное различие в соотношении p- и n-типов, что можно объяснить более близким закреплением к валентной зоне.

Сплошные квадраты на Рисунке 4.13 (c–e) представляют собой поверхностный потенциал (значения работы выхода), полученные из Рисунка 4.13 (a). Для GaAs (Рисунок 4.13 (c, d)) экспериментальные значения хорошо согласуются с расчетными. Разница между расчетными положениями закрепления для p- и n-GaAs с собственным оксидным слоем составляет 200–300 мэВ (черные и фиолетовые кривые), а в эксперименте — 280 мэВ. Эта разница также близка к ранее опубликованным значениям для поверхностей (110) (см. Рисунок 4.2 и 4.3) и (100) [288–290]. Увеличение толщины аморфного слоя As (синие кривые) приводит к уменьшению расчетной разницы до 130 мэВ, что также близко к экспериментальному значению 100 мэВ (синие квадраты). Интересно отметить, что в работе [291] был обнаружен слой поверхностного мыщьяка толщиной в несколько монослоёв и обладающий металлическими свойствами. Образование этого слоя приводило к закреплению уровня Ферми на расстоянии 0.5±0.1 эВ от дна зоны проводимости, что согласуется с результатами, представленными на Рисунке 4.13 (b).

Расчёт для кристаллического слоя As даёт практически одинаковые значения работы выхода для p- и n-GaAs (красные кривые, Рисунок 4.13 (d)) и совпадает с экспериментальным значением для n-GaAs. Однако экспериментальное значение для p-GaAs с кристаллическим слоем As (красный квадрат, 4.8 эВ) значительно отклоняется от расчётного. Это расхождение можно объяснить преобладанием аморфной фазы в частично кристаллизованном слое As, что согласуется с относительно слабым пиком c-As, наблюдаемым в спектре КРС (Рисунок 3.34 (d), красная кривая). Напротив, экспериментальное значение для (110) GaAs с выраженным кристаллическим слоем As совпадает с расчётным значением (Рисунок 4.2). Напомним, что абсолютные значения экспериментальных работ выхода между p- и n-образцами, а также между GaAs и GaSb могут иметь ошибку в диапазоне 100 мэВ, что уже упоминалось ранее. Поэтому экспериментальные точки данных между p- и n-GaAs и GaSb могут быть смещены по вертикали на Рисунке 4.13 (a, c, d, e), что обеспечит лучшее согласие с моделью.

Расчёт поверхностного потенциала частично согласуется с экспериментальными измерениями для GaSb (Рисунок 4.13 (e)). Разница между p- и n-GaSb (чёрные и фиолетовые кривые) с собственным оксидом уменьшается с увеличением толщины аморфного слоя (синие кривые). Для кристаллического слоя Sb экспериментальные значения предполагались идентичными (4.7 эВ), и эти значения согласуются с расчётными результатами. В модели разница между слоями a-Sb и c-Sb была установлена равной 150 мэВ на основе известных значений работы выхода (4.55 и 4.7 эВ соответственно). Однако, если в модель включить значение 4.60 эВ [271] для c-Sb,

расхождение уменьшится, что приведёт к более благоприятному согласию между моделью и экспериментом. Однако следует отметить, что экспериментальных работ, посвящённых значениям работы выхода для аморфных и кристаллических As и Sb, немного. Следовательно, усовершенствованная модель ЭРВ даёт результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментами, представленными в этой и других работах.

Кроме того, модель объясняет зависимость закрепления уровня Ферми от уровня легирования в GaAs и GaSb, а также в других полупроводниках A3Sb и A3As. Предполагается, что эта модель также может быть использована для объяснения закрепления уровня Ферми в дихалькогенидах переходных металлов [21,292] и других современных полупроводниках, где происходит химическая модификация в условиях окружающей среды или на границах раздела с металлом.

Например, при нанесении титана (Ti) с работой выхода 4.33 эВ на многослойный MoS_2 со сродством ~4.0 эВ [292] обычно формируется омический контакт [293], в отличие от ожидаемого барьера Шоттки. Формирование омического контакта можно объяснить появлением слоя TiS_2, обладающего полуметаллической фазой и электронным сродством 4.10 эВ [294]. Образование Ti_xS_y также было подтверждено [295,296]. Кроме того, недавно было предложено [297] и реализовано [294] решение для формирования омического контакта к MoS_2 путем добавления полуметаллических слоев TiS_2. Эта конфигурация аналогична формированию омического контакта к InAs, где работа выхода слоя мышьяка ниже, чем сродство InAs.

В заключение следует отметить, что влияние фотоокисления на структурные свойства и зонную структуру подложек GaAs и GaSb с легированием как p-, так и n-типа было изучено с помощью КЗМ и спектроскопии КРС. Спектроскопия КРС выявила единообразное поведение химических процессов на поверхности при формировании поверхностного оксидного слоя. Атмосферные условия приводят к образованию аморфного поверхностного слоя V группы, который может быть утолщен и кристаллизован лазерным фотоокислением.

КЗМ была использована для выявления утолщения аморфного слоя и выявления последующей его кристаллизации, о чем свидетельствуют изменения поверхностного потенциала в области фотоокисления. Релевантность модели ЭРВ подтверждается наблюдением близкорасположенного закрепления уровня Ферми для поверхностей с толстыми слоями группы V. Для выяснения отличающихся положений закрепления, наблюдаемых в p- и n-полупроводниках с тонкими аморфными слоями группы V, была разработана усовершенствованная модель ЭРВ.

Усовершенствованная модель учитывает экранирование положения уровня Ферми в объеме поверхностным слоем V группы. Поверхностный слой был смоделирован в зависимости от его толщины и электронных свойств. За счет выбора экспериментально определённых значений толщины, плотности электронных состояний и диэлектрической проницаемости для аморфных и кристаллических слоев As и Sb было получено хорошее согласие с экспериментом. Усовершенствованная модель эффективной работы выхода может быть использована для объяснения величины работы выхода и барьера Шоттки на поверхностях и интерфейсах, где происходит химическая модификация исходного материала.

4.2.2 **Обсуждение различных моделей поверхностных состояний для поверхности A3B5 полупроводников**

В первой Главе были разобраны четыре основных подхода к описанию поверхностных состояний и закрепления уровня Ферми на поверхности A3B5 полупроводников. Обратимся к ним снова, но теперь уже с учётом результатов представленных в Главе 3 и Главе 4. Представленные в Главе 4 результаты однозначно указывают на то, что при наличии на поверхности As или Sb толщиной больше чем несколько монослоёв, для определения положения закрепления уровня Ферми можно использовать усовершенствованную модель ЭРВ. Однако для случая GaP НП эта модель очевидно не работает. Точнее возможно она и работает, но вследствие окисления фосфора и образования сложных фосфатов необходимы дополнительные исследования на предмет выяснения возможного химического соединения на поверхности, проявляющегося в электронных свойствах также как As или Sb на поверхности A3As и A3Sb.

Стоит отметить, что одинаковое закрепление уровня Ферми относительно уровня вакуума также предсказывает модель поверхностных состояний, обусловленных разупорядочением (DIGS – модель) [54]. Согласно данной модели, уровень Ферми закрепляется на расстоянии 100±100мэВ выше потолка валентной зоны Ge (5.0 эВ относительно уровня вакуума). При этом данное положение закрепления относительно уровня вакуума также должно быть верным и для Si, A3As, A3P, A3Sb. В качестве подтверждения зависимости плотности поверхностных состояний от степени разупорядочения поверхности в работе были приведены данные просвечивающей электронной микроскопии окисленных поверхностей. Важно отметить, что при окислении поверхности A3B5 полупроводников, помимо образования не окисленных элементов V

группы (модель эффективной работы выхода), происходит разупорядочение поверхности (модель DIGS).

Вместе с тем модель эффективной работы выхода для GaP предсказывает низкую плотность поверхностных состояний вследствие того, что при окислении поверхности, также происходит окисление фосфора. Однако исследование работы выхода окисленной поверхности GaP/GaPAs нанопроводов с аксиальным гетеропереходом показало изменение работы выхода амплитудой до 600 мэВ между областями GaP и GaPAs, что противоречит модели DIGS. При этом данные ПЭМ в различных участках поверхности подтверждали высокий уровень разупорядочения на границе с поверхностным оксидом (см. Рисунок 4.8) благоприятствующий применению модели DIGS. Это указывает на низкую применимость модели DIGS в случае поверхности A3B5 со слоем естественного оксида.

Также следует вспомнить VIGS или MIGS модель, которая также может давать положение закрепления уровня Ферми в GaAs или высоту барьера Шоттки близкие к наблюдаемому в эксперименте. Однако, как уже указывалось в первой главе, данные модели предсказывают наличие поверхностных состояний на интерфейсе металл/SiC при этом, в эксперименте высота барьера Шоттки к SiC определяется работой выхода металла. При этом поверхность SiC достаточно инертна, поэтому и пиннинг отсутствует. Следовательно, модели VIGS и MIGS также обладают слабой предсказательной силой в случае поверхности A3B5 со слоем естественного оксида.

Интересно отметить, что попытки применения DIGS и MIGS активно продолжаются для описания пиннинга уровня Ферми в металлических контактах к ДПМ[298]. При этом одновременно применяются обе модели для объяснения наблюдаемого пиннинга, что крайне сомнительно.

Для описания остаются ещё два подхода. Подход, основанный на точечных дефектах и подход, основанный на химической изменении поверхности (ЭРВ, дипольный слой). Данные подходы для автора диссертации имеют преимущество, поскольку оба источника поверхностных состояний (точечные дефекты и поверхностные слои) наблюдаются в физическом эксперименте. Подход точечных дефектов отлично работает на поверхностях без оксида в сверхвысоком вакууме. При окислении количество точечных дефектов на поверхности существенно возрастает и как уже разбиралось выше, энергии относительно простых точечных дефектов (вакансии и антисайты) не совпадают с наблюдаемыми в эксперименте и необходим учёт более сложных дефектных комплексов. Например, расчеты в рамках численных моделей показали, что комплексы дефектов мышьяка, такие как димер As-As/DB (оборванная

связь), являются хорошими кандидатами на роль амфотерных дефектных уровней в середине запрещенной зоны. Такие модели также достаточно хорошо описывают резкие границы раздела GaAs/Al_2O_3 [58] и других A3B5 с эпитаксиальными слоями оксида [92].

Начиная с определённой концентрации точечных дефектов их уже становится удобнее представлять в виде слоёв. Предлагаемый в диссертации подход улучшенной ЭРВ (УЭРВ) безусловно применим для случая наличия нескольких монослоёв материала V-группы на поверхности. При этом важно отметить, что кристаллические As и Sb являются квази ван-дер-ваальсовыми материалами. В модели УЭРВ поверхностные аморфные и кристаллические слои V группы представлялись в виде полуметаллов. На первый взгляд для антимонена и арсенена такое допущение верно, начиная с толщины 3 монослоя. При меньших толщинах, данные соединения являются полупроводниковыми. Также в модели УЭРВ не учитывается возможное квантование или изменение ширины запрещённой зоны слоя V-группы при взаимодействии с полупроводниковым кристаллом. Тем не менее, модель хорошо описывает положение закрепления уровня Ферми в A3As и A3Sb полупроводниках с различным уровнем легирования и слоем естественного оксида.

Для легированных GaP НП и GaP/GaPAs сильного закрепления уровня Ферми на поверхности не происходит и в данном случае применимы модели, основанные на точечных дефектах, а в случае субомонослойного As покрытия GaP/GaPAs НП работает модель дипольного слоя.

Отдельно стоит прокомментировать влияние ориентации поверхности на закрепление уровня Ферми. В главе представлены результаты для поверхностей (100) и (110). Также были измерены GaAs поверхности (111A) и (111B), со слоем естественного оксида после длительного хранения в атмосферных условиях. На данных образцах наблюдалась работа выхода с точностью до 100 мэВ, совпадающая с (100) поверхностью. Однако, на образцах (111A) и (111B) после удаления оксида, работа выхода может отличаться вследствие различного последнего слоя атомов на поверхности (As или Ga). Данное различие приводит к разной скорости образования естественного оксида.

Также, для случая WZ InAs НП, выше приводился пример достаточно стабильной поверхности (0001) и (1120) [47], для которой фотоокисление не приводит к образованию слоя As и соответствующего закрепления уровня Ферми. Кроме того, тип и уровень легирования полупроводника также влияет на скорость образования поверхностного оксида [299]. Таким образом, для выбора предпочтительной модели, описывающей закрепление уровня Ферми на поверхности A3B5 полупроводников необходим

структурный и элементный анализ поверхности. Современное оборудование позволяет проводить подобный анализ с разрешением близким к атомарному. Для случая A3Sb и A3As поверхностей со слоем естественного оксида и соответствующих полупроводниковых приборов применима модель УЭРВ.

4.3 Выводы к Главе 4

Представленные КЗМ исследования (100) и (110) поверхностей различных A3As, A3Sb и A3P соединений позволили выявить единый механизм закрепления уровня Ферми на поверхности A3As и A3Sb полупроводников со слоем естественного оксида. На основании результатов, представленных в Главе 3, образование слоёв V-группы на поверхности полупроводника при окислении приводит к закреплению уровня Ферми на поверхности. Уровень Ферми закрепляется на расстоянии 4.8±0.3 эВ в A3As и 4.6±0.2 эВ в A3Sb полупроводниках от уровня вакуума. Для тройных твёрдых растворов A3AsSb закрепление уровня Ферми происходит в границах, представленных выше значений.

Положение закрепления уровня Ферми в основном определяется работой выхода слоя элементов V-группы, что соответствует модели ЭРВ. При этом работа выхода аморфного слоя на ~100 мэВ меньше, чем кристаллического. Для объяснения зависимости положения закрепления уровня Ферми от уровня и типа легирования полупроводника предложена улучшенная модель эффективной работы выхода. В модели произведена оценка поверхностного потенциала слоя V-группы на поверхности полупроводникового кристалла в зависимости от толщины слоя и его электронных свойств, а также типа и уровня легирования полупроводника. Поскольку слой V-группы обладает полуметаллическими свойствами, то при увеличении его толщины происходит увеличение экранирования положения уровня Ферми в объёме полупроводника и работа выхода структуры полупроводник-слой будет соответствовать работе выхода слоя. При уменьшении толщины слоя или при уменьшении плотности его электронных состояний, как и при увеличении уровня легирования полупроводника происходит снижение экранирования и сдвиг работы выхода структуры относительно работы выхода слоя, что соответствует частичному откреплению уровня Ферми. На основе данного результата сформулировано третье положение.

Исследование поверхности GaP НП с различным типом легирования и кристаллической структурой, а также НП с гетеропереходом GaP/GaPAs не выявило формирования слоя V-группы на поверхности, а также применимости модели ЭРВ. Работа выхода слаболегированных ZB и WZ GaP равна соответственно 4.3-4.4 эВ и 4.2 эВ соответственно. Двойниковые границы действуют как бислои WZ и, следовательно,

дополнительно снижают работу выхода на 80 мэВ. Работа выхода p-GaP составляет 4.3 эВ, а n-GaP 4.0-4.1 эВ. Покрытие ZB-области слоем GaPAs сдвигает работу выхода до 4.75 эВ. Таким образом, показана возможность регулирования работы выхода (110) GaP в диапазоне 4.0–4.75 эВ, что может быть полезно для различных приложений.

Образование поверхностного слоя V-группы, обладающего электрической проводимостью, оказывает влияние на поверхностные токи утечки, а также высоту барьера Шоттки в контактах к поверхности полупроводников A3As и A3Sb. При создании наноконтакта к таким поверхностям проводимость контакта определяется сопротивлением растекания и величиной приповерхностного изгиба зон между слоем V-группы и полупроводником. Таким образом, в случае близкого расположения работы выхода слоя V-группы и дна зоны проводимости или потолка валентной зоны в полупроводнике, на поверхности может возникать канал проводимости и будет формироваться омический контакт с низким сопротивлением. Например, в случае InAs, p-GaSb или p- $Ga_{0.78}In_{0.22}As_{0.18}Sb_{0}$.82.

При приложении обратного смещения к диодной структуре протекание тока по поверхности может приводить к реакции локального анодного окисления в области выхода на поверхность p-n и гетероперехода. На примере поверхности скола диода p-GaAs/n-AlGaAs обнаружено локальное увеличение толщины поверхностного оксида при приложении обратного напряжения близкого к пробойному. Образование оксида в области перехода приводило к увеличению пробойного напряжения структуры на 20%. Увеличение пробойного напряжения вызвано блокированием канала поверхностной утечки через слой поверхностной воды и слой V-группы.

Представленные поверхностные электронные явления в объёмных полупроводниках значительно усиливают своё влияние на электронные свойства структур с высоким соотношением поверхность/объём, в частности НП. Исследованию данной проблемы посвящена следующая Глава.

Глава 5. **Электронные и оптические явления в нанопроводах A3As и A3P**

В предыдущей главе показано влияние образования поверхностного слоя элемента V-группы на электронные свойства поверхности A3B5 полупроводников. Полупроводниковые НП обладают высоким соотношением поверхность/объём и в таких структурах электронные свойства поверхности определяют электронные и оптические свойства всей структуры. В данной главе представлены результаты C-AFM исследований A3As [A3, A5, A12, A14, A13, A43, A44], InP [A45, A46] и GaP [A8] НП. Разработана модель позволяющая воспроизводить экспериментальные ВАХ в зависимости от электронных свойств объёма и поверхности НП, а также контактов к НП [A44, A17]. Исследовано влияние различных видов пассивации на электронные и оптические свойства GaAs НП [A3, A5, A47]. Представлены исследования различных электромеханических явлений в A3As НП [A15, A17, A18, A48]. Обсуждается влияние одноосной деформации на эффективность солнечного элемента на базе одиночного GaAs НП [A17, A48]. Исследовано легирование GaP НП [A8]. Определены значения деформационных потенциалов для сдвига фононных мод при изгибе GaP НП [A19, A20].

5.1 ВАХ GaAs НП: C-AFM и моделирование

В данном разделе детально разобраны различные эффекты, влияющие на ВАХ GaAs НП. В Главе 1.2 были представлены контактные и поверхностные явления в полупроводниковых НП. Кратко напомним их в контексте ВАХ, полученной методом C-AFM, от одиночного НП, растущего на подложке.

Для описания ВАХ целесообразно представить эквивалентную схему при измерении методом C-AFM. Данная схема состоит из последовательно включённых элементов, описывающих: 1) контакт зонд – вершина НП; 2) НП; 3) контакт НП-подложка. Рассмотрим по отдельности свойства каждого из этих элементов.

При росте A3As и A3P НП, как правило, используется каталитическая частица Au или Ga. Естественно предположить омический контакт с низким сопротивлением между зондом и такой частицей на вершине НП. Следовательно свойства контакта зонд-НП определяются свойствами барьера частица-НП. Для A3As НП высота барьера между частицей и НП может определяться не работой выхода частицы, а эффективной работой выхода As (см. Рисунок 4.2). Согласно этому рисунку в случае InAs барьер между зондом и НП будет отсутствовать, а в случае GaAs ЭРВ будет составлять 4.8-5.1 эВ. Для A3P НП вследствие неприменимости модели ЭРВ, высота барьера Шоттки между зондом и

НП может быть произвольной и для её определения необходим литературный поиск, а также моделирование ВАХ для совпадения с экспериментом.

Элемент цепи, соответствующий нанопроводу, можно представить в виде резистора с линейной ВАХ для случая наличия проводящего канала вдоль оси роста НП. При этом важно учитывать, что диаметр проводящего канала, концентрации носителей заряда и тип проводимости зависят от плотности поверхностных состояний и положения закрепления уровня Ферми на поверхности. Например, если уровень Ферми закрепляется ниже середины запрещённой зоны в GaAs n-типа с относительно низким уровнем легирования, приповерхностная ОПЗ может занимать весь объём НП. В таком случае, в ядре НП будет p-тип проводимости с концентрацией носителей заряда на много порядков меньше, чем уровень легирования. В InAs НП, наоборот, вследствие закрепления уровня Ферми в зоне проводимости будет возникать приповерхностный аккумуляционный слой.

Другим важным аспектом является зарядка поверхностного оксида при протекании тока через НП. Заряд, захваченный в оксид, может работать как затвор (подобно плавающему затвору в современных элементах памяти), и существенно изменять ток, протекающий через НП. Накопление такого заряда вблизи контактов к НП будет дополнительно менять высоту соответствующих барьеров.

Третий элемент цепи, обозначающий контакт с подложкой, целесообразно представлять в виде полупроводникового гомо- или гетеробарьера. Однако необходимо учитывать возможное проявление электромеханических эффектов вследствие деформаций у основания НП, обусловленных ростом на подложках с другой постоянной кристаллической решётки.

Таким образом, в большинстве случаев эквивалентную схему можно представить в виде последовательно включённых диодов и резистора. Однако, наиболее сложным для описания является ситуация при наличии барьерных контактов к полностью обеднённому НП. В таком случае с одной стороны в НП должен реализовываться режим ограничения тока пространственным зарядом (SCLC), с другой стороны в цепь включены навстречу друг другу два диода. В таком случае в обоих полярностях будет хотя бы один обратно включённый диод, а для реализации SCLC инжекция носителей из контакта должна превышать концентрацию носителей заряда в НП. Проблема корректного описания и эквивалентной схемы для такого случая является дискуссионной.

В представленных ниже разделах приведены ВАХ GaAs НП и их моделирование по мере усложнения эквивалентной схемы и увеличения количества эффектов, необходимых для учёта с целью успешного воспроизведения экспериментальных ВАХ.

5.1.1 **Высоколегированные p^+-GaAs НП**

Рассмотрим ВАХ от одиночного высоколегированного GaAs НП, поскольку легирование Zn в MOVPE даёт контролируемый уровень p- легирования (в отличие от n легирования), то рассмотрим НП p^+-GaAs. Исследовалось несколько образцов НП, выращенных на GaAs подложках с различным типом легирования, а также подвергнутых различной обработке поверхности (пассивации) [A12, A3]. Характеристики образцов представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Параметры p^+ GaAs НП.

№	Подложка, $см^{-3}$	Легирование, $см^{-3}$	Покрытие, нм	Длина, мкм	Диаметр, нм
1	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	-	1	100-120
2	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	GaP, ~0.3	1	100-120
3	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	InP, ~ 0.6	1	100-120
4	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	GaN, ~0.3	~0.4	100-120
5	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	AlGaAs, 10	1	100-120
6	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	AlGaAs, 30	1	100-120
7	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $0.5\cdot10^{19}$	AlGaAs, 300	1	100-120
8	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	-	~2.3	100-200
9	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $1\cdot10^{19}$	SiO_x	~2.3	100-200
10	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $5\cdot10^{19}$	GaP, ~0.3	1.1	100-200
11	p, $1.4\cdot10^{19}$	p, $5\cdot10^{19}$	GaP, ~0.3, SiO_x	1.1	100-200
12	n, $3\cdot10^{18}$	p, $1\cdot10^{19}$	-	~2.3	100-200
13	n, $3\cdot10^{18}$	p, $1\cdot10^{19}$	SOG, SiO_x	~2.3	100-200
14	n, $3\cdot10^{18}$	p, $5\cdot10^{19}$	GaP, ~0.3	1.1	100-200
15	n, $3\cdot10^{18}$	p, $5\cdot10^{19}$	GaP, ~0.3, SiO_x	1.1	100-200

В представленной таблице можно выделить две серии образцов. Образцы 1-7 были выращены на одной GaAs подложке и имели одинаковый диаметр, однако подвергались различными видам пассивации поверхности. Данная серия планировалась для исследования эффективности различных видов пассивации GaAs. Прочерк в графе покрытие в таблице обозначает естественный оксид. Вторая серия образцов включает в себя два вида GaAs НП без покрытия и с GaP монослойным покрытием выращенных как на p-GaAs, так и на n-GaAs подложках. Кроме того, часть образцов (9,11,13,15) заращивалась слоем SiO_x толщиной 1 мкм. Учитывая длину НП, вершины НП возвышались над SiO_x слоем, покрывающим подложку (см. Рисунок 5.1 (f)).

НП были выращены в группе профессора Харри Липсанена, Университет Аальто (Эспо, Финляндия). Рост НП осуществлялся методом пар–жидкость–кристалл (VLS). Уровень легирования используемой подложки GaAs (образцы 1-11), легированной цинком, составлял $1.4 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, поэтому ее сопротивление составляло ~7 Ом, т. е. на несколько порядков ниже ожидаемого сопротивления НП. Таким образом, удельное сопротивление таких подложек p^+GaAs считается пренебрежимо малым и не влияющим на измеренные ВАХ НП. GaAs НП №12-15 были выращены на n^+-GaAs подложке с уровнем легирования $3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, сопротивлением которой также можно пренебречь.

Подложки GaAs сначала очищались с помощью ацетона, изопропанола и деионизированной воды. Очищенные подложки обрабатывались полилизином, после чего проводилось осаждение наночастиц Au размером ~100 нм из коллоидного раствора. Затем подложки помещали в реактор для эпитаксии из паровой фазы металлоорганических соединений (MOVPE). Перед ростом НП образцы нагревали до 650 °C в потоке H_2 в течение 10 минут для десорбции поверхностных оксидов. Затем температуру снижали до 450 °C для роста НП, что осуществлялось путем одновременного открытия потоков триметилгаллия (TMGa) (6.1 мкмоль/с) и трибутиларсина (TBAs) (114 мкмоль/с).

Для пассивации ультратонкие покровные слои InP или GaP выращивали в том же цикле с использованием трибутилфосфина (TBP), триметилиндия (TMIn) [83]. В качестве альтернативы также выращивались оболочки AlGaAs при температуре 650 °C путем введения потоков TMGa, TBAs и триметилалюминия (TMAl) со скоростью 9.2, 148 и 7.2 мкмоль/с соответственно. Время роста оболочки AlGaAs составляло 2, 5 и 20 с. НП были дополнительно легированы p-типом с помощью диэтилцинка (DEZn) со скоростью 0.1 мкмоль/с для всех образцов, кроме образца с оболочкой AlGaAs, выращенной в течение 20 с, для которого скорость потока DEZn составляла 0.05 мкмоль/с во время роста НП. Рост НП в направлении (111B) продолжался до тех пор, пока НП (образцы 1-7) не достигали высоты ~ 1 мкм (над подложкой, не учитывая высоту Au шапочки). Толщина пассивирующих слоев (оболочки) считалась одинаковой для всех НП в каждом массиве и однородной по длине.

Как упоминалось выше, уровень легирования НП контролировался дополнительным потоком DEZn и регулировкой соотношения II/III источников Zn/Ga. Для образцов 1–6,8,9,12,13 поток составлял 1 SCCM (стандартный кубический сантиметр в минуту) для достижения легирования ~10^{19} см$^{-3}$ [105]. Следует отметить, что образец 7 был легирован примерно вдвое ниже уровня ~$0.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ при потоке 0.5 SCCM, а образцы 10,11,14, 15 были легированы при потоке 5 SCCM.

Образцы 1, 8,12 не были пассивированы, в то время как пассивирующие слои образцов 2, 3, 5, 6, 7,10,11,14,15 были выращены в камере MOVPE по механизму пар–кристалл, однако VLS механизм при этом не был полностью подавлен. Пассивирующие слои GaP и InP были выращены толщиной менее 1 нм. Пассивация с помощью AlGaAs проводилась при различной продолжительности потока прекурсора, что приводило к толщине пассивирующего слоя 10, 30 и ~300 нм соответственно (см. Рисунок 5.1).

Нитридная пассивация (нитридизация, образование слоя GaN) проводилась *ex situ* путем выдержки массива в концентрированном растворе гидразина в течение 10 минут. Для поверхностной нитридизации кристаллов GaAs обычно используется жидкостная химическая обработка в сильнощелочном (pH ~ 12) гидразин-сульфиде [300]. Однако известно, что такая обработка вызывает микротравление поверхности, которое может удалить несколько монослоев материала GaAs [301]. Чтобы избежать микротравления и предотвратить возможное повреждение поверхности НП, использовался слабощелочной (pH ~ 8.5) раствор гидразин-сульфида, в котором концентрация анионов OH^- намеренно снижена на 4 порядка, и микротравление становится практически невозможным.

Приготовление раствора включало два этапа. Сначала был получен гидразиновый буферный раствор, добавляя безводный дигидрохлорид гидразина ($N_2H_2 \cdot 2HCl$) в гидразин-гидрат до заданного значения pH. Далее в раствор вводили Na_2S до концентрации 0.01 М. Поскольку данный раствор обеспечивает удаление естественных оксидов с поверхности GaAs, специальной предварительной обработки не проводилось, и образцы с GaAs НП погружали в раствор при температуре 80 °C на 10 мин. После нитридизации образцы тщательно промывали в деионизированной воде и высушивали на воздухе.

Толщина пассивации составляла один монослой соединения GaN, покрывающий НП. К сожалению, такая обработка массива жидким раствором привела к частичному отламыванию НП и их остаточная высота составила ~400 нм. Это происходило вследствие низкой смачиваемости гидрофильными агентами, такими как гидразин. Что приводило к значительно большим силам, действующим на тонкие НП в массиве из-за веса капель жидкого гидразина. В результате Au-шапочки были удалены, поэтому ВАХ были измерены через контакт между зондом АСМ и оставшейся частью p-GaAs НП.

СЭМ изображения характерных GaAs НП представлены на Рисунке 5.1. Диаметр Au-шапочки на рисунке (d)) составляет 120 нм, а расстояние между двумя параллельными сторонами шестиугольного сечения НП составляет 150 нм.

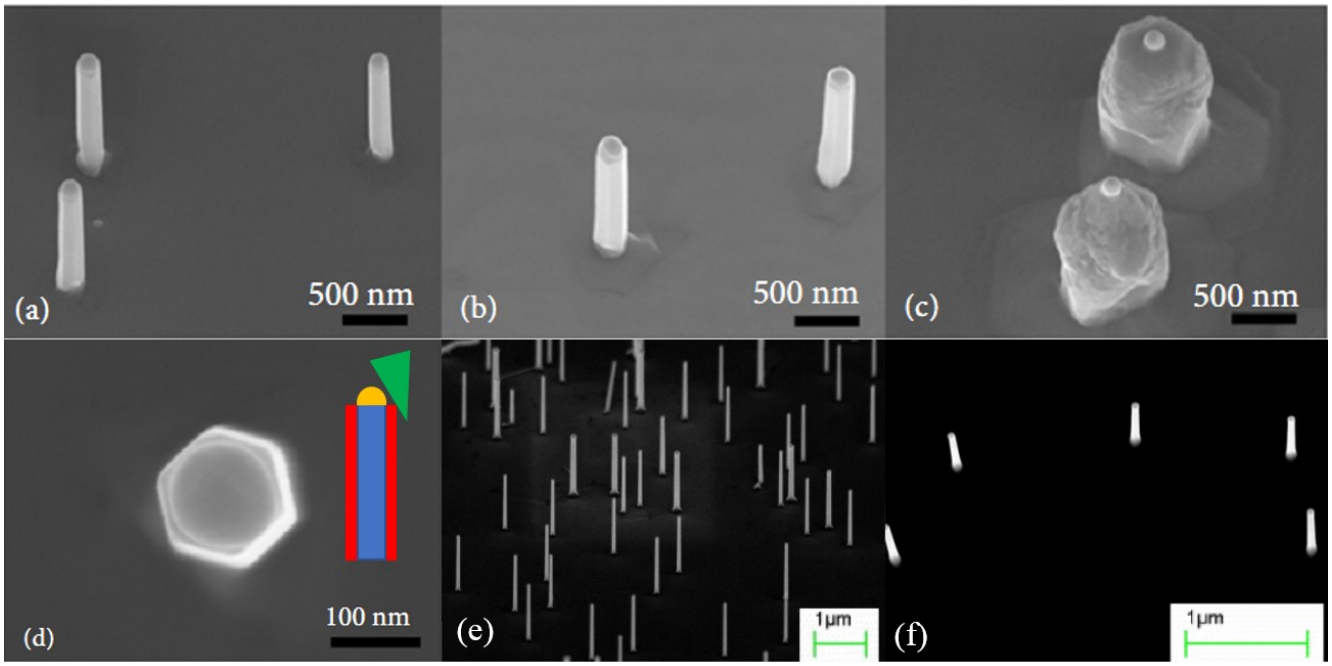

Рисунок 5.1 СЭМ-изображения снятые под углом 30° p-GaAs НП, покрытых оболочкой из пассивирующих слоев AlGaAs: (a) 10 нм (№5), (b) 30 нм (№6) и (c) 300 нм (№7). (d) СЭМ-изображение образца №5, вид сверху. На вставке схематически показан контакт зонда (зелёный) и AlGaAs слоя (красный). (e) Образец №8 (f) Образец №9.

Измерения ВАХ производились с использованием зондов PFTuna (Bruker) с проводящим Pt/Ir покрытием. Высокий уровень легирования НП, не подразумевал приложения высоких напряжений, поэтому в данном случае Pt/Ir покрытие не деградировало. При измерении один контакт создавался к подложке, а второй - зондом к вершине НП. Напряжение прикладывалось к подложке. Далее представлены ВАХ для каждого образца с наилучшей проводимостью и наименьшими шумами.

Рисунок 5.2 показывает ВАХ, измеренные на p-GaAs с различными видами пассивации поверхности (образцы 1-7). Из Рисунка 5.2 (a) и (b), следует что все образцы, за исключением пассированного слоем InP имеют сравнительно высокую проводимость. Исследование ФЛ образца со слоем InP также продемонстрировало крайне низкую интенсивность ФЛ, что указывает на возможный сбой при ростовом процессе и в дальнейшем данный образец не обсуждается. Остальные ВАХ с пассивирующими покрытиями соответствуют более высокой проводимости, чем проводимость НП без покрытия (чёрная кривая Рисунок 5.2 (a) и (b)). При этом ВАХ для НП с AlGaAs и GaN покрытиями имеют нелинейный вид, что указывает на проявление барьера Шоттки Au/GaAs и зонд/GaAs соответственно.

Обращает на себя внимание линейный вид ВАХ №2, соответствующей нанопроводу с GaP покрытием. При этом важно отметить, что p-GaAs НП с более высоким уровнем легирования (образец 10 и 11) с подобным покрытием также имеет

линейную ВАХ (см. Рисунок 5.3 (b)). Поскольку толщина GaP слоя на боковой поверхности НП не превышала один монослой, то возникновение поверхностной проводимости и шунтирующего канала по GaP слою исключено. Однако при росте GaP слоя, также происходит встраивание фосфора под каталитической каплей. В предыдущей главе было показано, что для A3P уровень Ферми, а значит и высота барьера Шоттки может изменяться в широком диапазоне. Таким образом, можно предположить, что встраивание фосфора под шапочкой приводит к эффективному уменьшению высоты барьера, и, для случая p-GaAs, работа выхода контакта должна превышать ~5.2 эВ. В таком случае ВАХ через такой барьер становится линейной (см. расчётные ВАХ Рисунок 5.4 (b)). Данное предположение также подтверждается увеличением высоты барьера в n-GaAs НП при росте GaP покрытия [302].

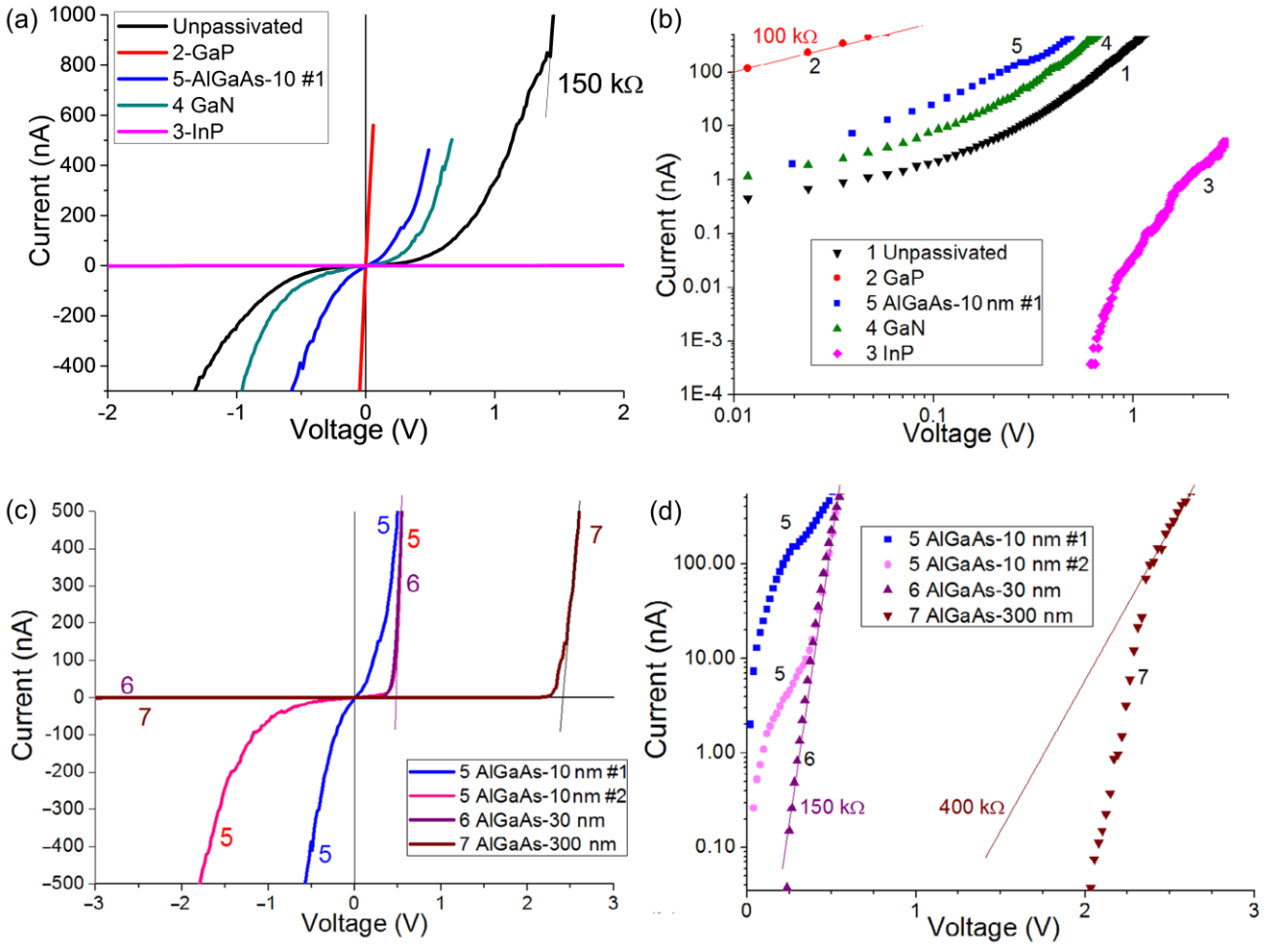

Рисунок 5.2 Сравнение ВАХ для p-GaAs НП, с различной пассивацией поверхности. ВАХ представлены в (a) линейном и (b) двойном логарифмическом масштабе для области прямого смещения. Номера образцов, указанные рядом с кривыми, соответствуют номерам в Таблице 4. ВАХ от НП с различной толщиной AlGaAs покрытия (c) и (d). Для образца 5 представлены ВАХ двух отдельных НП.

Обсудим теперь влияние AlGaAs покрытия на ВАХ GaAs НП. Встраивание Al под шапочку при росте AlGaAs покрытия не должно приводить к существенному изменению высоты барьера Шоттки вследствие закрепления уровня Ферми, вызванного мышьяком (модель ЭРВ). При измерении ВАХ от НП с различной толщиной AlGaAs покрытия было обнаружено, что ВАХ от НП с покрытием толщиной 30 и 300 нм (образцы 6 и 7) имеют ярко выраженный диодный выпрямляющий вид (см. Рисунок 5.2 (c) и (d)). При этом часть НП с AlGaAs слоем толщиной 10 нм также демонстрирует выпрямляющий вид (кривая 5#2), а часть НП на этом же образце имеют форму ВАХ, подобную ВАХ непассивированного и GaAs/GaN нанопроводов (кривая 5#1, Рисунок 5.2 (c) и (d)).

Для объяснения возникновения выпрямляющей ВАХ следует вспомнить особенности геометрии контакта между пирамидой зонда и НП, рассмотренные в Главе 2. На самом кончике зонда Pt/Ir покрытие может отсутствовать либо иметь высокое сопротивление. Поэтому, как правило контакт формируется с боковой поверхностью пирамиды зонда. При увеличении толщины AlGaAs покрытия, контакт между зондом и НП, будет осуществляться через AlGaAs слой, а не через Au шапочку (см. вставку Рисунок 5.1 (d)). В случае AlGaAs оболочки толщиной 10 нм возможен как контакт через шапочку (кривая 5#1, Рисунок 5.2 (c) и (d)), так и через AlGaAs (кривая 5#2). Выпрямляющий вид ВАХ обусловлен проявлением гетеробарьера AlGaAs/GaAs.

Обсудим теперь ВАХ образцов 8-15. Рисунок 5.3 (a) показывает ВАХ от p^+-GaAs НП, на p^+-GaAs подложке, покрытой (красная кривая) и не покрытой (чёрная кривая) слоем SiO_x. Подложка и уровень легирования образцов 8 и 9 такие же, как и образца 1. Однако НП 8 и 9 имеют большую длину и как правило больший диаметр. При этом ВАХ №1 (Рисунок 5.2 (a)) и ВАХ №8 (Рисунок 5.3 (a)) практически идентичны. Покрытие слоем SiO_x приводит к увеличению силы тока.

Для случая НП, покрытых слоем GaP (Рисунок 5.3 (b)), как уже говорилось выше, наблюдаются линейные ВАХ. При этом SiO_x покрытие, наоборот, приводит к уменьшению тока. Данное существенное уменьшение не объяснить возможным различием диаметров НП, и вероятно более низкий ток обусловлен контактом с самым кончиком зонда, поскольку над слоем SiO_x в случае образца №11 возвышается только Au шапочка. Поскольку самый кончик зонда обладает существенно большим сопротивлением, чем боковая поверхность пирамиды зонда, то и измеряемая ВАХ демонстрирует существенно большее сопротивление. Таким образом, при высоком уровне легирования GaAs НП, контактное сопротивление между зондом и НП может играть решающую роль. Для уменьшения контактного сопротивления возможно приложение высоких напряжений и «прожигание» проводящего канала с повторным

измерением ВАХ. Однако в данном эксперименте использовался СЗМ Bruker Multimode 8. Измерения проводились в режиме «прыжковой моды» и при каждом измерении ВАХ контакт разрывался и создавался заново.

ВАХ p-GaAs НП, выращенных на n-GaAs подложке (образцы 12-15) демонстрируют существенно меньшую дифференциальную проводимость (на три порядка), см. Рисунок 5.3 (c,d), вследствие последовательного включения в цепь ОПЗ p-n перехода НП-подложка. Интересно отметить, что ВАХ НП №12 без пассивации и покрытия демонстрируют явный гистерезис (Рисунок 5.3 (c)). Появление данного гистерезиса обусловлено зарядкой поверхности естественного оксида в GaAs в области p-n перехода [175], и детально данный эффект рассмотрен разделе 5.1.4. Нанесение SiO_x покрытия (образец 13) приводит к исчезновению выраженного гистерезиса. Поскольку SiO_x в образце 13 не покрывает область барьера Шоттки, то гистерезис ВАХ вызван накоплением заряда именно в области p-n перехода.

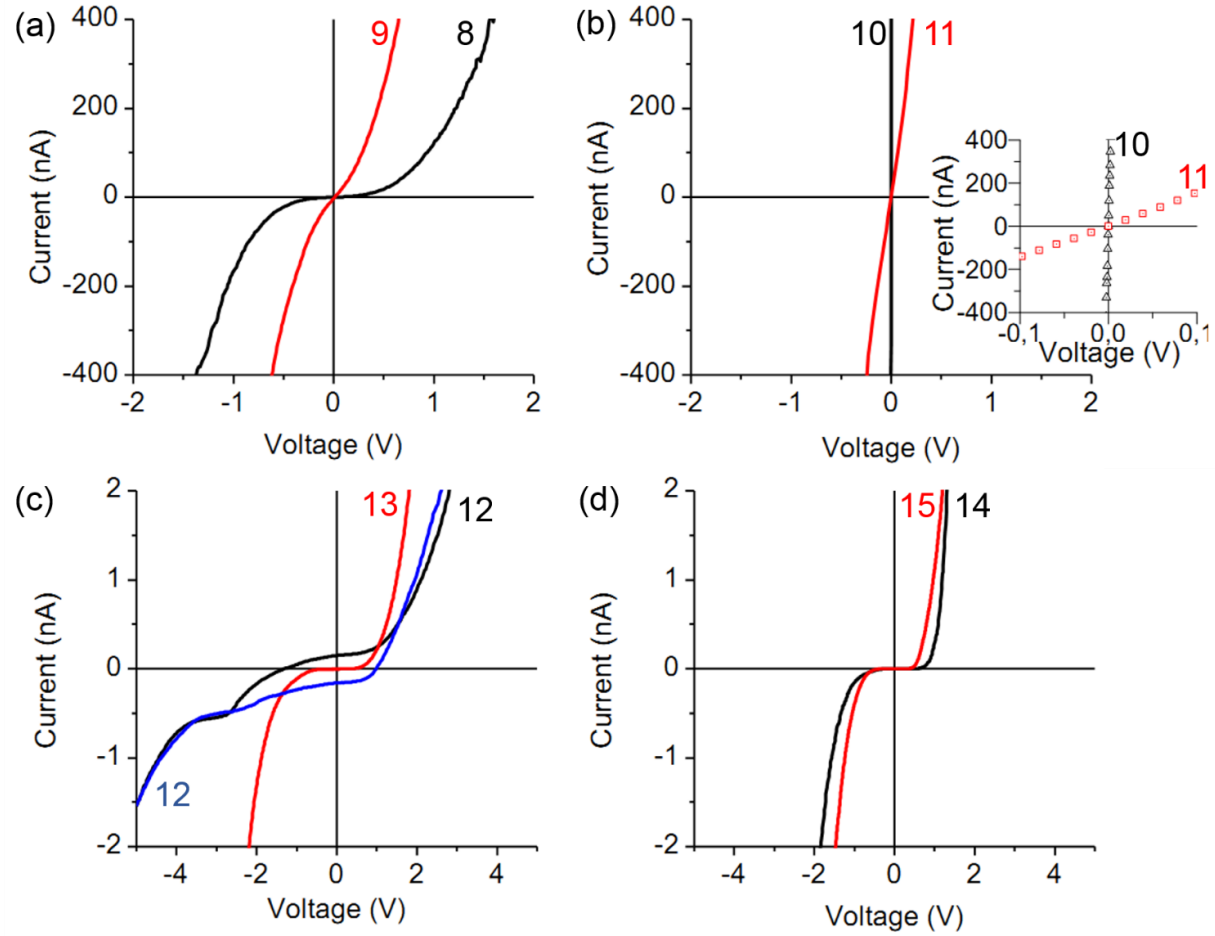

Рисунок 5.3 ВАХ p-GaAs НП (образцы 8-15, Таблица 4). Красные кривые с SiO_x слоем, чёрные без SiO_x. (a) p-GaAs НП на p-GaAs подложке. (b) p-GaAs НП с GaP покрытием на p-GaAs подложке, на вставке показаны ВАХ при малых напряжениях. (c) p-GaAs НП на n-GaAs подложке. Чёрная и синяя кривые получены при увеличении и уменьшении напряжения при измерении и отображают гистерезис. (d) p-GaAs НП с GaP покрытием на n-GaAs подложке.

Измерение ВАХ от одиночных НП преследовало цель определения электрофизических параметров НП, в частности определения концентрации N_a и подвижности (μ_p) основных носителей заряда. Применим известные аналитические подходы (Глава 1) к анализу измеренных ВАХ.

Форма измеренных ВАХ определяется сопротивлением диода Шоттки и НП, включённых последовательно, в случае p-GaAs НП/ и p-GaAs подложки. При положительных напряжениях диод Шоттки включен в прямом направлении и при увеличении напряжения его сопротивление становится много меньше сопротивления НП и наклон линейного участка ВАХ будет равен сопротивлению НП. Важно отметить, что из ВАХ, представленных на Рисунке 5.2 и Рисунке 5.3, только ВАХ №1,2,6,7,10,11 имеют линейные участки. К сожалению, используемый микроскоп имел ограничения на измеряемую силу тока (1000 нА) и ВАХ от остальных НП не смогли выйти на линейный участок.

Проанализируем наклон ВАХ №1,2,6,7,10. Для этих НП известны их геометрия и уровень легирования. Необходимо сделать уточнение, при легировании НП, информация от технологов об уровне легирования может быть не точной (поскольку производится калибровка на планарных слоях) и уровень легирования может отличаться на несколько порядков. Однако, в первом приближении будем считать, что $N_a \sim 10^{19}$ см$^{-3}$, при таком уровне легирования и при плотности поверхностных состояний $D_{it} \sim 10^{12}$-10^{13} см$^{-2}$, ширина приповерхностной ОПЗ составляет несколько нанометров, поэтому влиянием поверхностных состояний можно пренебречь и считать канал проводимости равным сечению НП.

Используя параметры НП (длина L, и радиус r) из Таблицы 4 и наклоны линейных участков ВАХ (R), определим подвижность основных носителей заряда по формуле $\mu_p = L/(eN_aR\pi r^2)$. Результаты представлены в Таблице 5, с учётом разброса в диаметрах НП.

Таблица 5. Электрофизические параметры НП.

№	R, кОм	N_a, 10^{19} см$^{-3}$	μ_p, см^2/В·с
1	150	1	3-5
2	100	1	5-8
5	150	1	3-5
6	150	1	3-5
7	400	0.5	2-4
10	7	5	6-25

Из Таблицы 5 следует отличное совпадение значений подвижности, а именно ~5 $см^2/В·с$ для всех представленных НП. Стоит отметить, что данное значение несколько ниже значений в объёмном GaAs с подобными уровнями легирования (~30 $см^2/В·с$) [303]. С одной стороны, можно предположить, что влияние поверхности в НП приводит к снижению подвижности по сравнению с объёмным GaAs. С другой стороны, также можно предположить, что исходная информация об уровне легирования в НП была не точна.

Для дополнительной оценки уровня легирования обратимся к анализу ВАХ от образцов с p-n переходом. Действительно, ВАХ в таких образцах при положительных напряжениях определяется обратно включённым p-n переходом и прямо включённым барьером Шоттки. Для анализа таких ВАХ можно обратиться к известным данным о зависимости пробойного напряжения p-n перехода от уровня легирования в GaAs, или выполнить численное моделирование.

Численное моделирование ВАХ, представленных на Рисунке 5.4 выполнялось в программном пакете Silvaco TCAD. НП считался цилиндрическим, поэтому использовалась 2D осесимметричная модель, воспроизводящая геометрию НП (диаметр 100 нм и длина 1 мкм) и части подложки в области ростового контакта. Внешний контакт к подложке считался омическим. Контакт между зондом и НП задавался как сплошной, покрывающий торец НП. Высота барьера Шоттки задавалась с помощью работы выхода контакта (WF). Электронное сродство GaAs было задано как 4.07 эВ. Подвижность дырок в НП составляла 5 $см^2/В·с$. Уровень легирования подложки соответствовал значениям в Таблице 4. Были рассчитаны ВАХ в зависимости от уровня легирования НП (Рисунок 5.4 (a),(c)) и работы выхода контакта к НП (Рисунок 5.4 (b),(d)). Расчёт был сделан, как для p-GaAs подложки (Рисунок 5.4 (a),(b)), так и для n-GaAs (Рисунок 5.4 (c),(d)).

Программный пакет Silvaco Atlas позволяет подключать различные модели для аккуратного учёта контактных и поверхностных явления в полупроводниках. При моделировании вследствие высокого легирования учитывалось уменьшение ширины запрещённой зоны в GaAs [304] и использовалась статистика Ферми-Дирака для носителей заряда, а также рекомбинация Шокли-Рида-Холла [305]. Для моделирования обратной ветви p-n перехода учитывалось прямое и не прямое туннелирование [306]. Барьер Шоттки рассчитывался с помощью встроенной модели Universal Schottky Tunneling, учитывающей полевую и термополевую эмиссию [307]. Кроме того учитывалось снижение высоты барьера вследствие экранирования [36].

Несмотря на высокий уровень легирования НП, на поверхности НП дополнительно были заданы амфотерные (донорные и акцепторные) поверхностные состояния в середине запрещённой зоны. ПС были заданы одним уровнем с плотностью $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ [308] с помощью встроенной функции для ускорения моделирования. Важно подчеркнуть, что в Главе 4 была представлена модель поверхностных состояний, создаваемых слоем V-группы на поверхности A3B5 полупроводников, объясняющая зависимость работы выхода от уровня и типа легирования полупроводника, а также толщины поверхностного оксида. Применение данной модели для расчёта ВАХ также возможно при условии значительного снижения подвижности в слое V группы (иначе он шунтирует НП). Однако машинное время вычислений многократно возрастает. Поэтому расчёт ВАХ НП здесь и в последующих разделах производился с использованием встроенной в Silvaco модели ППС, предполагая амфотермные (акцепторные и донорные) состояния расположенные на одном уровне в середине запрещённой зоны с плотностью $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$. Данное значение ППС соответствует поверхности НП со слоем естественного оксида не подвергавшегося дополнительному воздействию.

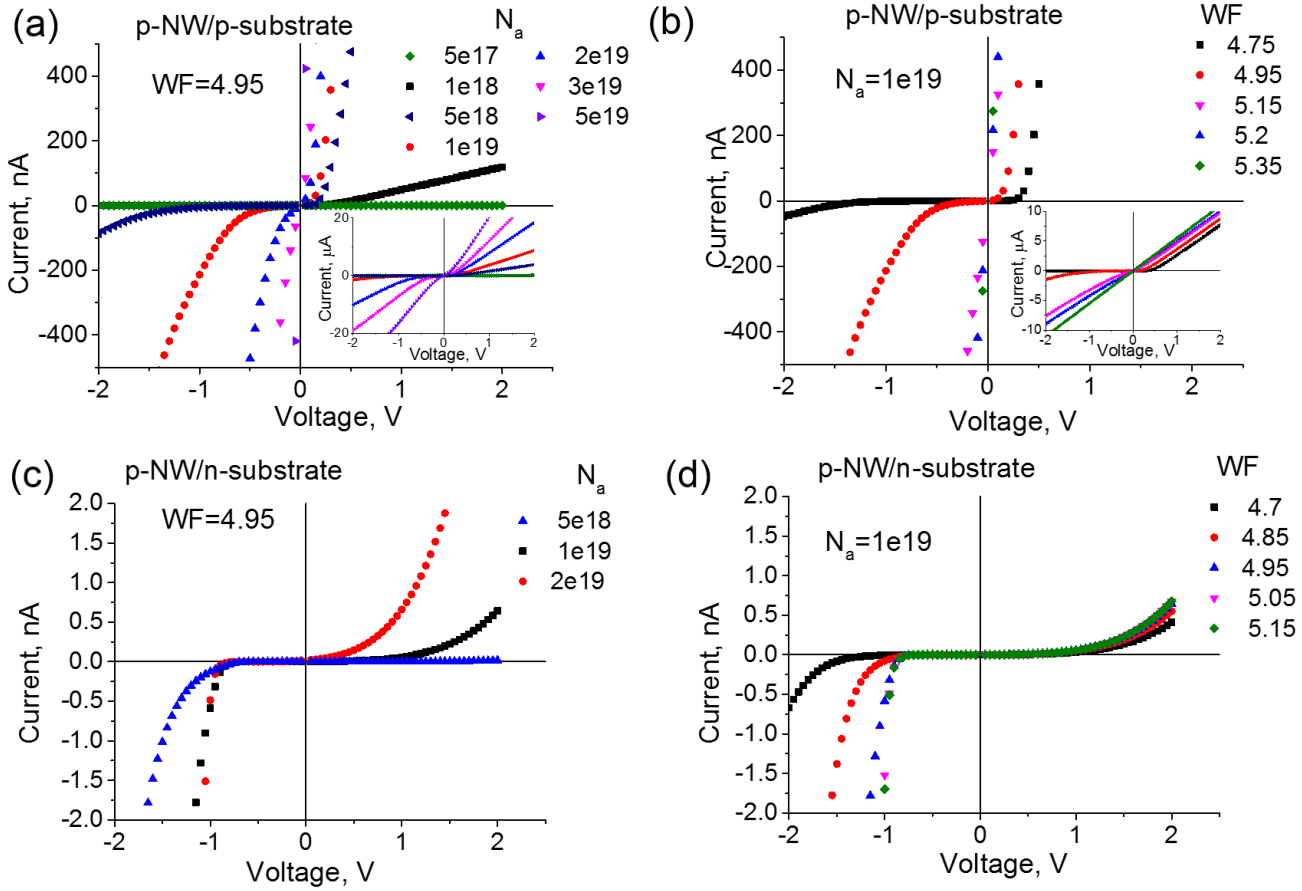

Рисунок 5.4 Теоретические ВАХ GaAs НП. (a), (b) p-GaAs НП на p-GaAs подложке, на вставках шкалы тока до 10 мкА. (c),(d) p-GaAs НП на n-GaAs подложке. В зависимости от ЭРВ GaAs на контакте зонд-НП (b),(d) и концентрации дырок в НП (a,c).

Вернёмся к оценке уровня легирования НП. Для этого обратимся к ВАХ p-GaAs НП на n-подложке (см. (Рисунок 5.4 (c,d)). Из рисунка следует, что, как и предсказывалось выше, уровень легирования в наибольшей степени влияет на форму участка ВАХ при положительных напряжениях, соответствующих обратному смещению p-n перехода. Из Рисунка 5.4 (c), а также Рисунка 5.3 (c) следует, что уровень легирования НП №1-6, 8,9,12,13 находится в диапазоне $1\text{-}2\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ и изначальные оценки уровня легирования от технологов оказались достаточно точными. Интересно, отметить, что изменение высоты барьера Шоттки ((Рисунок 5.4 (d)) слабо влияет на форму ВАХ при положительных напряжениях. При отрицательных напряжениях влияние, более выраженное вследствие доминирования сопротивления обратно включённого барьера Шоттки. Анализ экспериментальных и расчётных ВАХ указывает на то, что при эффективной работе выхода контакта к НП равной 4.95 эВ экспериментальные ВАХ соответствуют теоретическим.

Расчётные ВАХ p-НП на p-подложке (Рисунок 5.4 (a),(b)), соответствующие экспериментальным на Рисунке 5.2 и Рисунке 5.3(a) также подтверждают уровень легирования в диапазоне $1\text{-}2\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ при анализе участков с отрицательными напряжениями. Также важно отметить, что расчётные ВАХ имеют линейные участки, при этом наклон (проводимость) при положительных напряжениях больше, чем при отрицательных. Это обусловлено сопротивлением обратно включённого барьера Шоттки при напряжениях больше пробойных. Таким образом, для оценки уровня легирования и подвижности необходимо анализировать линейные участки при напряжениях, соответствующих исключительно прямо включённому диоду Шоттки (в нашем случае положительных).

Важно отметить, что изначальной целью исследования было определение влияния пассивации, однако экспериментальные ВАХ НП №4,5 (см. Рисунок 5.2 (a)) не имели линейных участков, что вызвано относительно высокими контактными сопротивлением зонд-НП в данных случаях. Действительно, при малых сопротивлениях контакта, расчётные ВАХ выходят на линейные участки при токе меньше 500 нА (см. Рисунок 5.4 (a),(b)). Таким образом, оценка влияния пассивации на проводимость НП по ВАХ в данном случае невозможна. Влияние пассивации в следующих разделах будет оценено по интенсивности ФЛ.

С другой стороны, высокий уровень легирования данных образцов делает малочувствительным диаметр канала проводимости к ППС. Поскольку сопротивление непассивированного НП №1 равно сопротивлению НП №5, 6 с AlGaAs покрытием (Рисунок 5.2). При более низких уровнях легирования проводимость НП нелинейно

падает (см. Рисунок 5.4 (а)). При уровне легирования $5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ ОПЗ занимает весь объём НП, однако при уменьшении ППС, возникновение канала проводимости, приводило бы к значительным изменениям ВАХ.

Таким образом, методом C-AFM измерены ВАХ одиночных p^+ GaAs НП с различным уровнем легирования, выращенных на p- и n-GaAs подложках. Анализ линейных участков ВАХ НП на p-GaAs подложке, а также моделирование ВАХ НП, выращенных на n подложке, позволяют с высокой точностью (ошибка менее чем в два раза) определить подвижность и концентрацию основных носителей заряда. Показано, что нанесение GaP монослойного пассивирующего покрытия приводит к уменьшению высоты барьера Шоттки (Au/GaAs) и возникновению линейной ВАХ. Показано, что контактное сопротивление зонд-НП может превышать сопротивление высоколегированного нанопровода и ограничивать количественный анализ ВАХ.

5.1.2 **Низколегированные GaAs НП. Химическая пассивация.**

Обратимся теперь к случаю низколегированных GaAs НП, в которых отсутствует канал проводимости, а также исследуем влияние нитридной и сульфидной пассивации [A5]. НП были выращены в группе профессора Detlev Grützmacher (г. Юлих, Германия) на высоколегированных подложках n^+-GaAs (111)B методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием механизма ПЖК. Рост НП [254] происходил под действием каталитических капель Ga, а боковая поверхность НП была огранена плоскостями (110). Уровень легирования подложки составлял ~10^{18} см$^{-3}$, и преднамеренное легирование НП не проводилось. По оценкам технологов, уровень фонового легирования не превышал 10^{16} см$^{-3}$. Диаметр и длина выращенных НП находились в интервалах 90-160 нм и 1.2-2 мкм соответственно. В Главе 2 уже обсуждался данный образец и на Рисунке 2.10 представлено типичное СЭМ изображение. Рост НП происходит преимущественно в направлении (111)B. Однако также присутствует некоторое количество НП, наклонённых под углом 19º к плоскости подложки в направлении (111) A. Именно наклонные НП и исследовались методом C-AFM, вследствие особенностей доступных на тот момент зондов (2012-2013 г.), что обсуждалось в Главе 2.

Исследовалось три типа образцов: 1) непассивированные; 2) подвергнутые сульфидной химической пассивации; 3) подвергнутые нитридной химической пассивации (нитридизации, формирование монослоя GaN). Процедура нитридной пассивации в растворах гидразин-гидрата была описана в предыдущем разделе. Сульфидная или серная пассивация осуществлялась в 1 М водном растворе Na_2S в течение 2 мин с последующей промывкой водой.

На Рисунке 5.5 (a) показано влияние пассивации поверхности на ВАХ НП. Чёрная кривая получена до пассивации, а красная и синяя – после сульфидной и нитридной обработок соответственно.

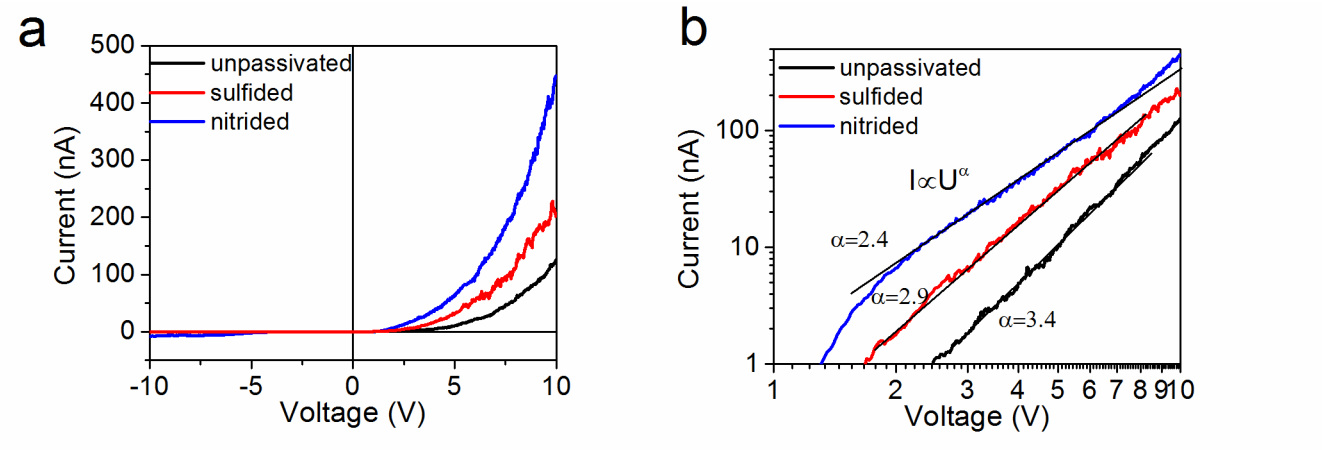

Рисунок 5.5 (a) ВАХ непассивированных, сульфидированных и нитридизованных НП, измеренные методом C-AFM; (b) прямые ветви ВАХ, построенные в двойном логарифмическом масштабе. Прямые линии соответствуют аппроксимации зависимости $I \sim U^{\alpha}$ для тока, ограниченного пространственным зарядом (SCLC). Полярность ВАХ соответствует напряжению, приложенному к зонду.

Измеренные ВАХ имеют выпрямляющий характер. Действительно, при прямом смещении (т.е. когда к зонду приложено положительное напряжение относительно подложки GaAs) барьер между зондом и НП уменьшается, тогда как при обратном смещении (т.е. когда к зонду приложено отрицательное смещение) барьер увеличивается. Следовательно, можно сделать вывод, что ток, проходящий через барьер, обеспечивается электронами. Из Рисунка 5.5 (a) можно сделать вывод, что как сульфидная, так и нитридная пассивация поверхности приводят к значительному увеличению прямого тока через НП, при этом нитридная пассивация приводит к увеличению тока примерно на порядок по сравнению с непассивированным НП.

На Рисунке 5.5 (b) показаны ВАХ, измеренные для трех различных состояний поверхности НП в диапазоне прямого смещения (0–10) В, построенные в двойном логарифмическом масштабе. Все три ВАХ могут быть аппроксимированы степенным законом $I \sim U^{\alpha}$. Такая зависимость характерна для тока, ограниченного пространственным зарядом (SCLC), в НП. В этом случае показатель степени α отражает распределение поверхностных состояний по энергии [5]. В идеальном случае ($\alpha = 2$) захват инжектированных носителей заряда ловушками не происходит ни в объёме материала, ни на поверхности. Эта модель описывает транспорт носителей в диэлектриках и слаболегированных полупроводниках. Поскольку НП были непреднамеренно слабо легированы, приведенные выше наблюдения указывают на то, что весь объём НП

обедняется в темноте и что проводимость НП обеспечивается в основном носителями, инжектированными из контактов.

Как показано на Рисунке 5.5 (b), как сульфидная, так и нитридная пассивация поверхности снижают значение показателя α (α = 2.4 и 2.9 для нитридизованных и сульфидированных НП соответственно) по сравнению с непассивированной поверхностью НП (α = 3.4). Аналогичный анализ вольт-амперных характеристик, измеренных на более толстом НП (диаметром ~ 140 нм), показывает практически одинаковые значения α для пассивированных и непассивированных поверхностей НП. Статистический анализ данных, полученных для НП с диаметрами в диапазоне от 90 нм до 160 нм, показал значения α = 4 ± 1 для непассивированных НП, α = 3.1 ± 0.4 для сульфидированных НП и α = 2.4 ± 0.4 для нитридизованных НП.

Следует отметить, что нитридная пассивация обеспечивает значение α, весьма близкое к 2, что свидетельствует о существенном подавлении влияния поверхностных состояний на проводимость НП. Однако полученные данные наглядно показывают, что даже нитридизация поверхности не обеспечивает формирования проводящего ядра в слаболегированных GaAs НП. В противном случае значение α должно быть ближе к 1. То есть наблюдался бы линейный участок ВАХ при больших напряжениях. Для непассивированных НП разброс измеренных значений α наибольший, что, вероятно, связано с неоднородностью интерфейса между материалом НП и естественным поверхностным оксидом. Уменьшение разброса α после пассивации свидетельствует о том, что интерфейсы между материалом НП и пассивирующим поверхностным слоем стали более однородными.

Далее рассмотрим механизм, ответственный за наблюдаемое увеличение проводимости слаболегированных GaAs НП после нитридизации. При подаче отрицательного смещения на подложку n^+-GaAs электроны инжектируются в НП из подложки и движутся к противоположному контакту НП-зонд. Проходя через НП, электроны захватываются поверхностными состояниями, что должно уменьшать измеряемый ток. Очевидно, что более высокая плотность поверхностных состояний и меньшее количество электронов, достигающих АСМ-зонда, должны уменьшать ток. Таким образом, можно заключить, что проводимость слаболегированных НП, в которых даже нитридная пассивация не обеспечивает формирования проводящего ядра, полностью определяется плотностью поверхностных состояний. Однако, как и предсказывалось в предыдущем разделе, сульфидная и нитридная пассивация уменьшают плотность состояний на поверхности НП, что, в свою очередь, приводит к заметному увеличению проводимости слаболегированных НП.

Важно отметить, что отсутствие линейного участка ВАХ, а также недостаток информации о типе и уровне фонового легирования, а также высоте барьера Шоттки Ga/GaAs НП затрудняют достоверное моделирование в программном пакете SILVACO, поэтому здесь оно не приводится.

Для подтверждения снижения плотности поверхностных состояний, вызванного пассивацией поверхности НП, были проведены измерения ФЛ для отдельных пассивированных и непассивированных НП. Фотолюминесценция НП при низкой интенсивности накачки может наблюдаться только при наличии необеднённого ядра внутри НП [8]. Для формирования такого ядра в исследованных слаболегированных НП использовалась интенсивность накачки до 7 кВт·см$^{-2}$.

Были проведены измерения ФЛ в средних участках «вертикальных» и «наклонных» НП, где они имеют практически одинаковый диаметр. Были получены спектры для 8–10 НП с каждым типом обработки поверхности. На Рисунке 5.6 (a) показаны типичные спектры ФЛ, измеренные для непассивированных, сульфидированных и нитридизованных НП. Интенсивность ФЛ от нитридизованных НП в шесть раз выше, чем измеренная для непассивированных НП. По-видимому, такой результат может быть обусловлен соответствующим значительным уменьшением плотности поверхностных состояний и хорошо согласуется с измерениями проводимости. Сульфидная пассивация привела лишь к двукратному увеличению интенсивности ФЛ.

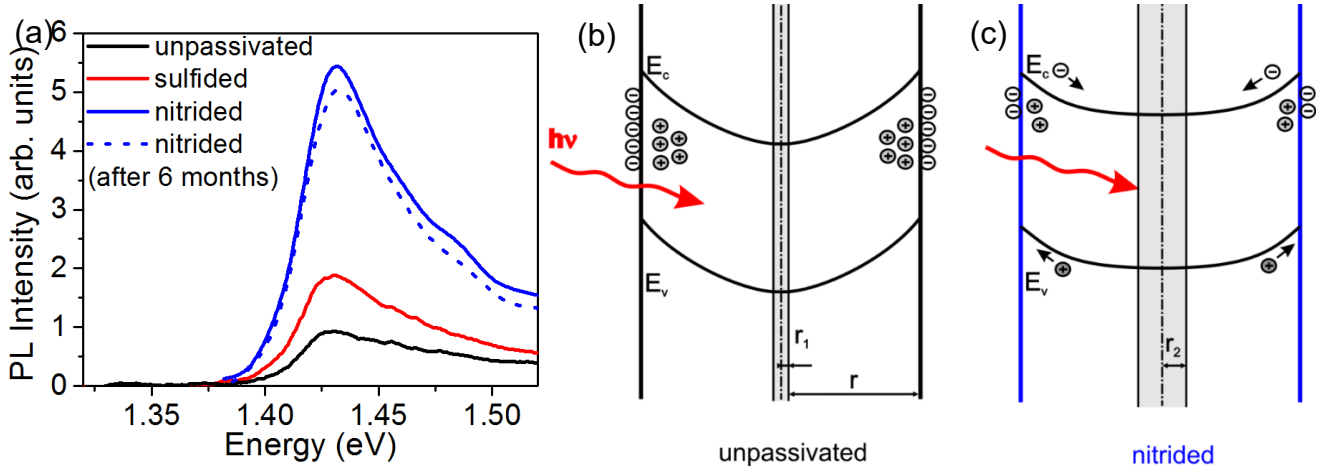

Рисунок 5.6 (a) Спектры ФЛ (300 K), полученные в средней части нитридизованных, сульфидированных и непассивированных НП. Также представлен спектр ФЛ нитридизованного НП, измеренный после шести месяцев хранения на воздухе. Зонные диаграммы по сечению НП с каналами проводимости для: (b) непассивированных и (c) нитридизованных НП при измерении ФЛ.

Наблюдаемое в слаболегированных НП увеличение интенсивности фотолюминесценции (I_{PL}), вызванное пассивацией, свидетельствует о расширении

необедненного ядра внутри НП, где возможна излучательная рекомбинация фотовозбужденных избыточных носителей заряда. Проведём оценку уменьшения ППС для различных видов пассивации. Для непассивированных НП при постоянном уровне накачки $I_{PL1} \propto r_1^2$, где r_1 — радиус необедненного ядра [8] (см. Рисунок 5.6 (b)). Радиус r_2 необедненного ядра в нитридизованном НП можно оценить, при условии, что r_1, $r_2 << r$ (где r — радиус НП), используя следующее выражение:

$I_{PL2}/I_{PL1}=r_2^2/r_1^2 = 6$. (5.1)

Таким образом, можно заключить, что нитридизация поверхности приводит к 2.5-кратному увеличению радиуса необедненного ядра. Решая уравнение непрерывности для электронов и дырок, найдём зависимость радиуса r_1 от скорости поверхностной рекомбинации S_r. При фотовозбуждении монохроматическим светом с длиной волны λ, падающим на НП перпендикулярно её оси, скорость фотогенерации G линейно пропорциональна интенсивности фотовозбуждения I_0:

$G = \alpha I_0$ (5.2)

где α – коэффициент оптического поглощения материала НП на данной длине волны. Таким образом, для случая $\alpha^{-1} >> 2r$ скорость фотогенерации можно считать постоянной во всём объёме НП. Резонансные эффекты, связанные с поглощением света, здесь не учитываются. Тогда общее число избыточных носителей, генерируемых в объёме НП V за единицу времени, равно:

$$q_G = GV = \pi\alpha I_0 \ell r^2 \quad (5.3)$$

Далее фотогенерированные избыточные дырки оказываются в электрическом поле области обеднения на поверхности НП, которая, как уже упоминалось выше, охватывает весь объём НП. В НП с фоновым легированием n-типа дырки дрейфуют в электрическом поле обеднённой области к поверхности НП, где безызлучательно рекомбинируют с электронами, занимающими соответствующие поверхностные состояния. Поскольку длина диффузии неосновных носителей заряда (дырок) в слаболегированном НП оказывается больше радиуса НП, можно предположить, что практически все избыточные дырки (за исключением тех, которые излучательно рекомбинируют с избыточными электронами внутри НП и вносят вклад в фотолюминесценцию) могут достичь поверхности НП.

Общее число дырок, рекомбинирующих на поверхности НП в единицу времени:

$q_s = S_r \Delta p_s S$, (5.4)

где $S = 2\pi r\ell$ — общая площадь боковой поверхности НП, Δp_s — концентрация избыточных дырок на поверхности НП. В стационарном режиме $q_s = q_G$. Пренебрегая рекомбинацией внутри НП, из (5.3) и (5.4) получаем:

$$\Delta p_s = \frac{q_G}{S_r S} = \frac{\alpha I_0 r}{2S_r}. \quad (5.5)$$

Тогда суммарный неравновесный заряд приповерхностного слоя НП толщиной $w_0 << r$ можно записать как

$$\Delta Q_s = \frac{e\Delta p_s S w_0}{2} = \frac{\pi e \alpha I_0 \ell r^2 w_0}{2S_r}, \quad (5.6)$$

где e – заряд электрона.

Избыточный поверхностный заряд ΔQ_s уменьшает высоту поверхностного барьера за счёт эффекта поверхностной фотоэдс, что, в свою очередь, уменьшает толщину области обеднения. Избыточный заряд ΔQ_s компенсирует неравновесный заряд ΔQ_i в области обеднения шириной $r - r_1$. Последний заряд можно записать в следующем виде:

$$\Delta Q_i = \pi e N_d \ell \left[r^2 - \left(r^2 - r_1^2 \right) \right]. \quad (5.7)$$

Приравнивая (5.6) и (5.7), можно получить радиус не обеднённого ядра в центре НП при фотовозбуждении:

$$r_1^2 = \frac{\pi \alpha I_0 r^2 w_0}{2N_d S_r}. \quad (5.8)$$

Из уравнений (5.1) и (5.8) следует, что нитридная пассивация снижает скорость поверхностной рекомбинации в 6 раз, тогда как сульфидная пассивация снижает скорость поверхностной рекомбинации в 2 раза.

Поскольку $S_r \propto D_{it}$, где D_{it} — плотность поверхностных состояний, и предполагая для непассивированной поверхности GaAs (110) $S_r = 1.8 \cdot 10^4$ см/с и $D_{it} = 3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ [308], находим для нитридизованных НП, что $S_r = 3 \cdot 10^3$ см/с и $D_{it} = 5 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$, а для сульфидированных НП, что $S_r = 9 \cdot 10^3$ см/с и $D_{it} = 15 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$.

Важно отметить, что представленный выше анализ справедлив только для случая, когда радиусы необеднённых областей до и после пассивации меньше, чем радиус НП. Для сильнолегированных НП, а также поверхности объёмных полупроводников оценка изменения скорости поверхностной рекомбинации по изменению интенсивности ФЛ затруднена и более продуктивным является исследование время-разрешённой ФЛ (TRPL) [8], либо определение диффузионной

длины неравновесных носителей [A49]. Для (100) поверхности GaAs было показано уменьшение скорости поверхностной рекомбинации нитридизованной поверхности в 5 раз [A49], по сравнению с поверхностью с естественным оксидом, что согласуется со значением (в 6 раз) полученным с помощью представленного выше анализа.

Стабильность при длительном хранении на воздухе является важной характеристикой пассивирующих слоёв поверхности. Для проверки этой характеристики исследовались нитридизованные и сульфидированные GaAs НП после шести месяцев хранения в атмосферных условиях. Для сульфидированных НП коэффициент α увеличивается до ~4, что свидетельствует о полной деградации сульфидного пассивирующего слоя на поверхности НП. Нитридные слои, по-видимому, более стабильны, о чём свидетельствует наблюдаемое небольшое увеличение α с 2.4 до 2.6. Полученные данные измерений ФЛ хорошо согласуются с данными измерений проводимости. Действительно, интенсивность ФЛ нитридных НП снижается всего на 10% после шести месяцев хранения (см. Рисунок 5.6 (a)).

Таким образом, исследование низколегированных GaAs НП методом C-AFM выявило наличие обеднённого ядра в НП до и после пассивации поверхности. Степенная зависимость ВАХ выявила режим ограничения тока пространственным зарядом при протекании тока через НП. Нитридная химическая пассивация поверхности увеличивает проводимость НП на порядок и является стабильной при хранении НП в атмосферных условиях. Измерение ФЛ пассивированных и непассивированных НП, а также разработанная модель выявили уменьшение скорости поверхностной рекомбинации, а также соответствующее снижение ППС в нитридизованных НП в 5-6 раз.

5.1.3 **Легированные GaAs НП на подложке графен/SiC**

В двух вышестоящих разделах GaAs НП были выращены на GaAs подложках, что облегчало анализ ВАХ. В данном разделе рассмотрим GaAs НП [A14], выращенные на гибридных подложках графен/SiC [A4].

Целью данной работы было изучение возможности синтеза массивов GaAs НП на графен/SiC подложке с помощью метода МПЭ и исследование электрических свойств контакта НП-графен. Синтез GaAs НП осуществлялся в группе профессора Г.Э. Цырлина (Алфёровский университет) на установке Riber Compact 21TM, оснащенной дополнительной камерой для осаждения золота, которое использовалось в качестве катализатора для роста НП, в условиях сверхвысокого вакуума. После предварительной очистки гибридных подложек они передавались в дополнительную камеру для создания

массивов капель-катализаторов роста путем осаждения на разогретые до 500°C подложки атомов золота в течение 1 минуты. Далее, после снижения температуры, образцы передавались в ростовую камеру, где и осуществлялся непосредственный синтез массивов GaAs НП. Температура во время роста НП, который продолжался 15 минут, поддерживалась одинаковой во всех экспериментах и составляла 500°C. Следует отметить, что были синтезированы как нелегированные, так и легированные бериллием, а также кремнием массивы НП. Важно отметить, что легирование Be достаточно хорошо контролируется и его уровень соответствовал, $5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ для объемных слоев. Легирование GaAs НП кремнием является менее контролируемым процессом и кремний может давать как p-, так и n-тип легирования. Определение уровня и типа легирования при легировании кремнием было дополнительной задачей исследования.

Измерение ВАХ одиночных GaAs НП, выращенных на подложке со слоями графена, производилось методом C-AFM при комнатных условиях. Схема эксперимента представлена на Рисунке 5.7 (a). Для измерения ВАХ один электрод прижимался к поверхности графена, а вторым являлся СЗМ зонд с проводящим W_2C покрытием. Использовались зонды FM_W2C (NT-MDT). Измерения были произведены на десяти легированных и десяти нелегированных GaAs НП.

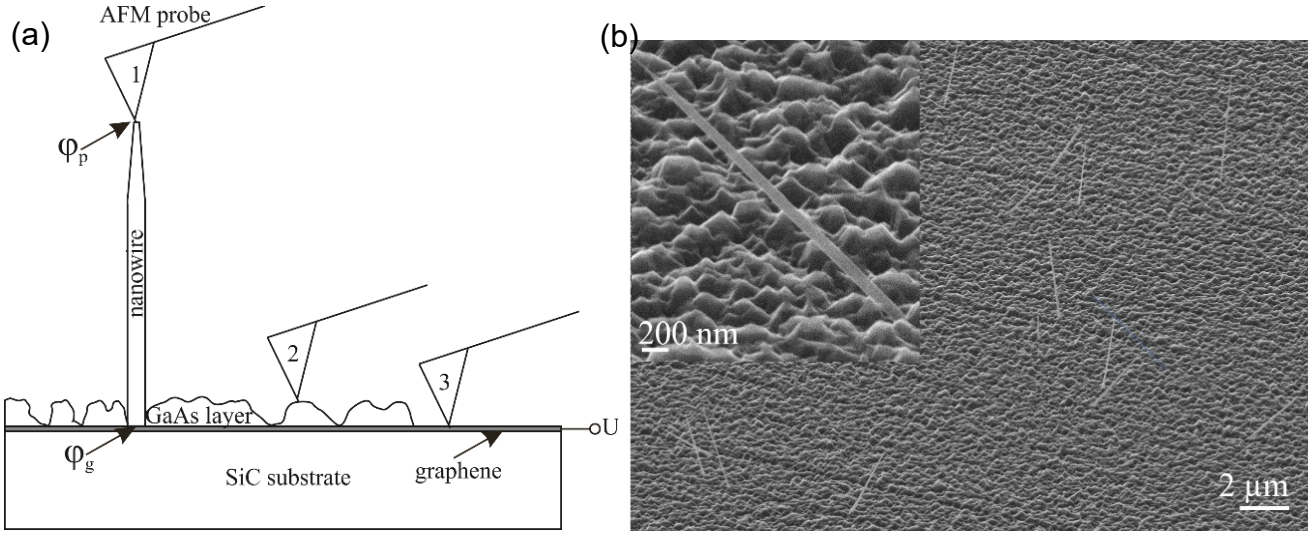

Рисунок 5.7 (a) Схема эксперимента по измерению ВАХ одиночных НП с помощью СЗМ зонда. (b) СЭМ изображение массива GaAs НП, выращенных на SiC подложке со сформированными слоями графена. На вставке приведено изображение одиночного GaAs НП.

На Рисунке 5.7 (b) представлено характерное СЭМ изображение массива легированных GaAs НП, выращенных на графеновых слоях. Видно, что диаметр синтезированных НП составлял около 40-100 нм, а длина варьировалась в диапазоне 2-5 мкм. Наблюдалось сужение НП к вершинам, при этом минимальный диаметр не

превышал 10 нм. Следует отметить, что СЭМ изображения массивов легированных и нелегированных НП не имели существенных отличий. Из Рисунка 5.7 (b) также следует, что при росте НП на поверхности подложки происходило образование дополнительного смачивающего GaAs слоя толщиной до 300 нм. При этом, на топографии GaAs слоя можно выделить полосы, направление которых совпадает с направлением террас на изначальной подложке.

Вначале рассмотрим ВАХ НП, легированных бериллием. На Рисунке 5.8 (a) представлены ВАХ, измеренные на поверхности графена до (1) и после роста НП (2). При измерении ВАХ один контакт создавался зондом, второй являлся прижимным (положение 3 на Рисунке 5.7 (a)). До роста GaAs НП сопротивление составило ~1 МОм и соответствует сопротивлению зонда. Стоит отметить, что SiC подложки были высокоомными, поэтому их проводимостью можно пренебречь. При измерении ВАХ после роста НП, GaAs слой механически удалялся в двух местах. К одному из мест создавался неподвижный контакт, а во втором месте прижимался СЗМ-зонд. Из Рисунка 5.8 (a) следует, что GaAs подслой снижает проводимость графена на 3 порядка. При этом контакты к графену после нанесения GaAs остаются омическими и их сопротивление много меньше сопротивления GaAs слоя. Таким образом, при анализе ВАХ, измеренных на НП, допустимо предположение, что ток протекает в цепи СЗМ зонд-НП-графен-прижимной контакт.

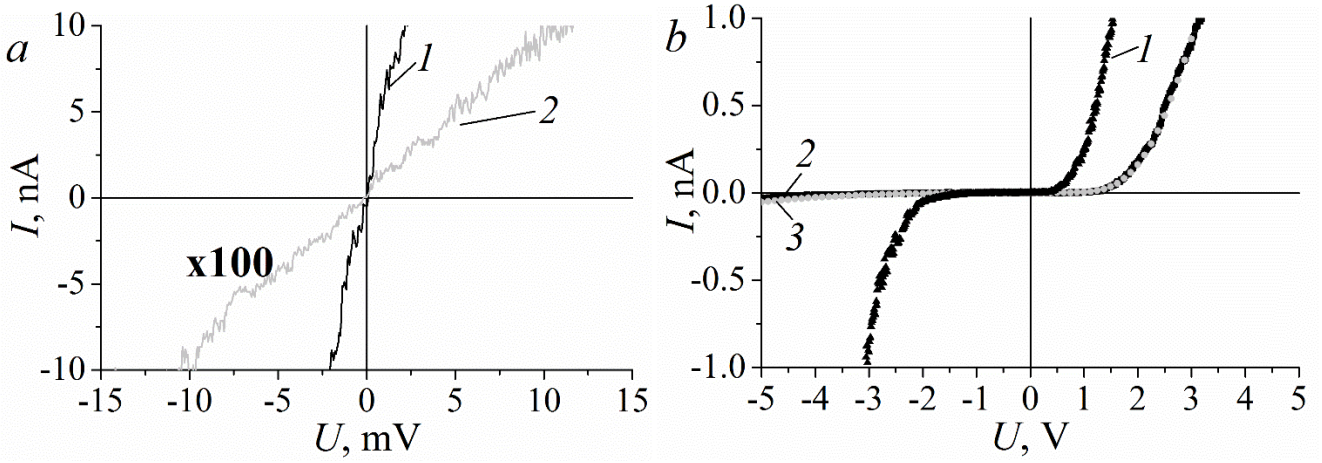

Рисунок 5.8 (a) ВАХ слоёв графена, измеренные до (*1*) и после (*2*) выращивания GaAs НП. (b) ВАХ, измеренные при контакте зонда с GaAs слоем (*1*) и вершиной НП (*2*). Кривая (3, серые точки) – ВАХ полученная численным моделированием при высоте барьера между НП и графеном φ_g=0.62 эВ.

На Рисунке 5.8 (b) приведены ВАХ, измеренные при контакте зонда с вершиной НП (чёрная кривая- положение 1 на Рисунке 5.7 (a)) и GaAs слоем (чёрные треугольники - положение 2 на Рисунке 5.7 (a)) для легированного образца. Стоит отметить, что ВАХ, измеренные на нелегированных НП в диапазоне напряжений ±10В, выявили токи,

сопоставимые по величине с чувствительностью используемого амперметра (3 пА). При этом наблюдался гистерезис ВАХ, что может свидетельствовать о значительном влиянии перезарядки естественного оксида на поверхности НП на проводимость. Кроме того, уровень фонового легирования в данном случае был не известен. Поэтому далее будут обсуждаться ВАХ, измеренные только на легированных НП. ВАХ, полученная на GaAs слое имеет пробойное напряжение -2 - -3 В, что соответствует уровню легирования p^+=1-5·10^{18} $см^{-3}$ [36] и согласуется, как уже было отмечено выше, с возможными уровнями легирования НП.

Форма ВАХ, измеренной на GaAs НП имеет ассиметричный вид (см. Рисунок 5.8 (b)). При этом в прямом направлении (положительные напряжения) напряжение отсечки составило ~1.5 В. Известно, что для слаболегированных GaAs НП, имеющих омический контакт с высоколегированной GaAs подложкой и барьерный контакт между зондом и вершиной НП, напряжение отсечки не превышает 1 Вольт (см. предыдущий раздел). Следовательно, при росте GaAs НП на графене, вероятнее всего, происходило формирование Шоттки-барьера (φ_g см. Рисунок 5.7 (a)). Таким образом, при измерении ВАХ, ток протекал через два встречных барьера Шоттки: один (φ_p) между зондом и НП, а второй (φ_g) между НП и графеном.

Для анализа ВАХ, измеренной на одиночном GaAs НП (чёрные квадраты, Рисунок 5.8 (b)) использовалось численное моделирование в программном пакете Silvaco TCAD. В модель была заложена реальная форма НП (диаметр - 80 нм, длина – 4 мкм). Диаметр верхнего контакта составлял 10 нм, с соответствующей высотой барьера Шоттки φ_p=0.55 В. Плотность поверхностных состояний составляла D_{it}= 3·10^{12} $см^{-2}$. Диаметр нижнего контакта равнялся диаметру НП. При моделировании производилось варьирование высоты барьера между графеном и НП, а также уровень легирования НП в диапазоне p^+=1-5·10^{18} $см^{-3}$. Полученные ВАХ сравнивались с экспериментальной. Наилучшее совпадение было получено при уровне легирования НП p^+=2·10^{18} $см^{-3}$ и высоте барьера φ_g=0.62 В (серые точки на Рисунке 5.8 (b))

Высота барьера между НП и графеном (0.62 В) близка по величине с высотой между НП и СЗМ зондом (0.55 В). При этом данная величина согласуется с полученной ранее высотой барьера Шоттки между GaAs НП и графеном, перенесённым на поверхность массива GaAs НП [309]. Кроме того, данное значение согласуется с моделью эффективной работы выхода и соответствует значению 4.87 эВ. Высота барьера между графеном и НП, схожая с высотой барьера к другим металлическим покрытиям, по-видимому, может указывать на формирование избыточного мышьяка на интерфейсе между НП и графеном при эпитаксиальном росте. Известно, что при

эпитаксии ковалентных связей между слоем графена и полупроводником не образуется (за исключением дефектов на поверхности). Безусловно, вопрос о полярности структуры нижнего слоя НП здесь не имеет определенного ответа, но вполне возможно, что при синтезе GaAs НП начальная стадия роста была обусловлена наличием избыточного мышьяка на интерфейсе между НП и графеном.

Рассмотрим теперь ВАХ НП, легированных кремнием. На Рисунке 5.9 (a) представлена измеренная ВАХ (чёрная кривая) и рассчитанные ВАХ при различных уровнях донорного легирования. При анализе ВАХ и сравнении с ВАХ от НП, легированного бериллием, видна смена полярности ВАХ. Действительно при отрицательных напряжениях кремниевая примесь даёт большие токи, чем Be. Таким образом, легирование Si даёт n-тип проводимости в GaAs НП. При моделировании использовались те же параметры (эффективные работы выхода для контактов) что и для GaAs:Be и варьировался уровень легирования для наилучшего совпадения с экспериментом. Из рисунка следует, что N_d при легировании Si находится в диапазоне $1\text{-}2\cdot10^{17}$ $см^{-3}$. Интересно так же отметить, что полярность ВАХ измеренная на GaAs смачивающем слое (положение 2 на Рисунке 5.7 (a)) при Si легировании, такая же как и при Be легировании, что указывает на p-тип легирования смачивающего слоя.

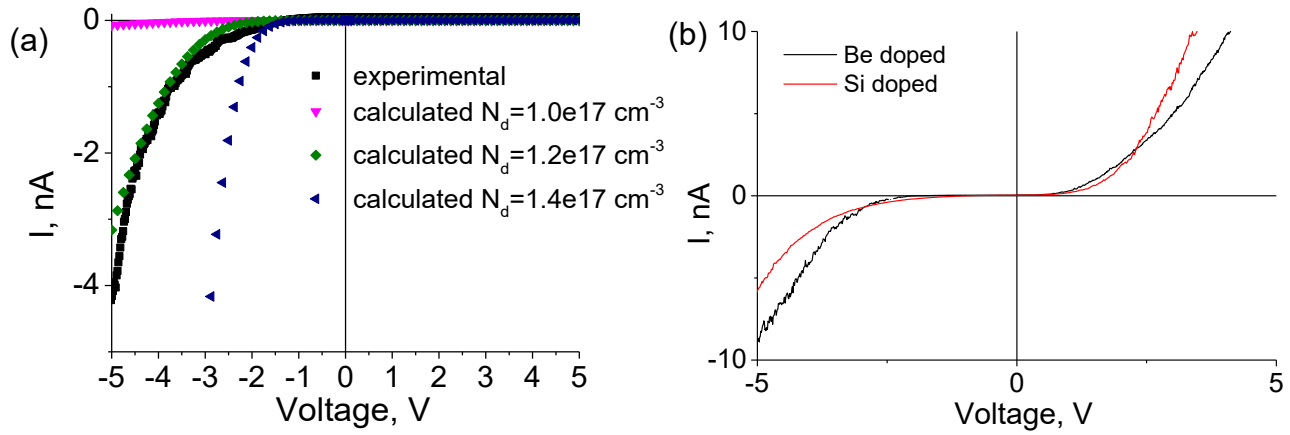

Рисунок 5.9 ВАХ от GaAs легированного Si. (a) ВАХ при контакте к вершине НП экспериментальная (чёрная кривая) и расчётные (другие цвета) при различных уровнях легирования. (b) ВАХ, измеренные при контакте зонда с GaAs слоем при легировании Be (чёрная кривая) и Si (красная кривая).

При расчёте ВАХ на Рисунке 5.8 (b)) использовалось значение подвижности дырок μ_p=0.1 $см^2/В\cdot с$, для ВАХ на Рисунке 5.9 (a) подвижность электронов μ_n=0.5 $см^2/В\cdot с$. Данные значения на несколько порядков меньше соответствующих значений в объёмных полупроводниках при подобных уровнях легирования, однако согласуются со значениями из работ [104,310]. Снижение подвижности в НП может быть вызвано как

влиянием поверхностных состояний, так и структурными WZ/ZB дефектами в НП. Действительно, Рисунок 5.10 показывает характерное ПЭМ изображение исследуемых НП, на котором видно чередование вставок WZ/ZB.

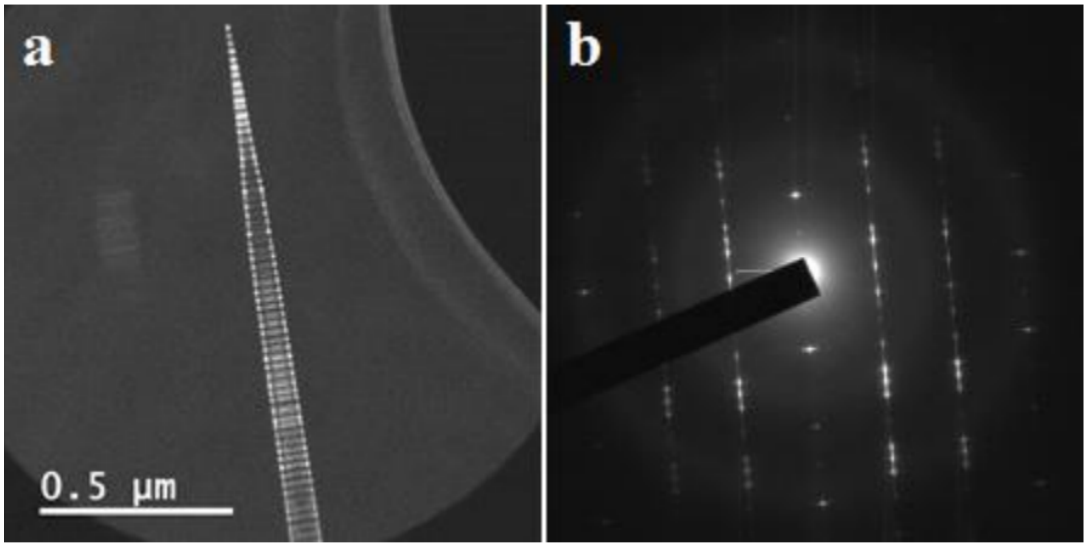

Рисунок 5.10 (a) Темнопольное ПЭМ изображение GaAs НП (a), (b) дифракционная картина.

В программном пакете Silvaco встроено несколько моделей, позволяющих учесть влияние продольного [311] и поперечного[312] электрических полей на снижение подвижности, так же есть возможность подключения модели учитывающей концентрационную зависимость подвижности. Использование встроенных по умолчанию параметров вышеназванных моделей дает эффективные значения подвижностей μ_p~0.5 см^2/В·с и μ_n~10 см^2/В·с. Важно подчеркнуть что данные значения на несколько порядков меньше значений, полученных методами терагерцовой спектроскопии[106]. Таким образом, при расчёте ВАХ значения подвижности, полученные методами терагерцовой спектроскопии, могут быть не применимы. Отметим также, что учёт дефектов кристаллической структуры и их влияние на снижение подвижности с помощью встроенных в пакет Silvaco моделей затруднён и в большинстве случаев подвижность в модели задавалось константой.

Таким образом, в работе были синтезированы GaAs НП на поверхности (0001) 6H-SiC подложки, покрытой моно- и бислоями графена. Рост НП осуществлялся преимущественно в областях с бислоями графена на границе ступеней, которыми была терминирована поверхность подложки. В процессе роста сформировался разупорядоченный массив НП с произвольными углами наклона к плоскости подложки.

Измерение ВАХ одиночных НП с помощью СЗМ зонда выявило наличие Шотткибарьера между НП и графеном. С помощью численного моделирования ВАХ была

определена высота барьера, которая составила ~0.6 В. Полученная высота барьера согласуется с высотой барьера Шоттки в структурах, сформированных путём нанесения проводящих покрытий на поверхность GaAs, то есть согласуется с моделью ЭРВ. Таким образом, при эпитаксиальном росте GaAs НП на поверхности SiC подложки, покрытой слоями графена, по-видимому, также происходило образование избыточного мышьяка на интерфейсе. Показано, что легирование кремнием даёт n-тип проводимости НП. Поверхностные состояния и структурные дефекты WZ/ZB снижают значение подвижности носителей заряда на 2 порядка по сравнению с объёмным GaAs.

5.1.4 **Гистерезис ВАХ при накоплении заряда на поверхности GaAs НП**

Двигаясь вперёд по степени усложнения возможных поверхностных электронных и контактных явлений в GaAs НП, рассмотрим подробно эффекты, вызывающие гистерезис ВАХ при накоплении зарядов на поверхности НП [A44]. Один из примеров подобного гистерезиса был представлен на Рисунке 5.3 (c).

Для экспериментов использовались два типа легированных Zn НП: (1) p^+-GaAs НП (с концентрацией носителей N_a ~$5\cdot10^{18}$ $см^{-3}$) на подложке n^+-GaAs (N_d ~$5\cdot10^{18}$ $см^{-3}$) и (2) p-GaAs НП (N_a ~$1\cdot10^{18}$ $см^{-3}$) на подложке p^+-GaAs (N_a ~$5\cdot10^{18}$ $см^{-3}$). GaAs НП были выращены на подложке GaAs(111)B с помощью эпитаксии из металлорганических соединений в газовой фазе (МОГФЭ) с использованием наночастиц Au номинальным размером 100 нм в качестве каталитических частиц методом ПЖК. Длина НП была ~1.1 мкм, а диаметр составлял 100-150 нм. Характерное СЭМ изображение данных образцов представлено на Рисунке 5.1 (a).

Были проведены измерения ВАХ отдельных GaAs НП (со статистической проверкой ~5 НП на образец). ВАХ НП измерялись с помощью АСМ Bruker Multimode 8 (BRUKER Inc.) в условиях окружающей среды. Использовались зонды PFTuna (BRUKER Inc.) с проводящим покрытием Pt/Ir и номинальным радиусом закругления острия 25 нм. Часть лазерного излучения (сфокусированного на конце кантилевера АСМ) достигала образца с НП. Поэтому данные измерения можно считать выполненными в условиях подсветки.

Численные расчеты распределения потенциала и процессов переноса заряда в НП были выполнены в пакете Silvaco. Модель воспроизводит цилиндрический GaAs диаметром 100 нм. Фактические параметры НП использовались для длины, формы, положения контактов и уровней легирования в последующих моделированиях. Высота барьера Шоттки составляла 0.55 эВ. НП были размещены на подложке GaAs с модельной толщиной 200 нм, с омическим электрическим контактом к подложке. В

модель были включены донорные и акцепторные поверхностные состояния в середине запрещенной зоны с плотностью D_{it} = $3 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$. Эффект накопления заряда на вольт-амперных характеристиках моделировался путем добавления фиксированных поверхностных зарядов (Q_f) на поверхность НП.

В первую очередь, рассмотрим причины накопления заряда в поверхностном оксиде на границе области обеднения обратно смещенного барьера. Распределение электрического потенциала внутри оксида p^+-GaAs НП при обратном смещении 3-10 В моделировалось вблизи барьера Шоттки. Из профилей на Рисунке 5.11 (a) становится очевидным, что большая часть напряжения падает в непосредственной близости от барьера Шоттки. Область обеднения расширяется с увеличением смещения. Следовательно, электрический потенциал в оксиде распределен нелинейно между двумя электродами. Однако изучаемая система должна стремиться к минимизации своей энергии, что соответствует линейному распределению потенциала в оксиде (показано пунктирными линиями на Рисунке 5.11 (a)).

В работе [313] внешнее напряжение прикладывалось между электродами, установленными на слое SiO_2. Со временем распределение потенциала трансформировалось из нелинейного в линейное за счет перераспределения заряда в слое SiO_2. Ранее мы также наблюдали именно такое поведение потенциала на горизонтальных НП с помощью СКЗМ [175]. Для достижения линейного распределения потенциала в оксидном слое в p-легированном НП должны накапливаться именно положительные носители заряда. Аналогично, поверхностный оксид n-легированного НП будет накапливать отрицательный заряд, то есть соответствующие основные носители заряда. Более того, увеличение обратного смещения приведет к увеличению количества захваченных зарядов.

Ожидается, что накопление носителей заряда на поверхности НП вблизи барьера Шоттки может привести к нескольким физическим явлениям: (1) изменению ширины канала проводимости НП и вероятности туннелирования вследствие полевого эффекта; (2) изменению высоты барьера Шоттки вследствие силы изображения и (3) изменению рекомбинационного тока[314]. В частности, накопление положительного заряда на стенках p^+-НП должно уменьшать ток в соответствии с явлением (1), упомянутым выше[315]. Согласно другим упомянутым эффектам (2, 3), накопление положительного заряда должно увеличивать ток.

На Рисунке 511 (b)-(d) представлены смоделированные полусечения p^+-GaAs НП вблизи барьера Шоттки при обратном смещении 10 В. Каждое сечение показывает распределение концентрации электронов при различной плотности поверхностного

заряда Q_f вблизи ОПЗ барьера Шоттки. Диаметр канала проводимости сжимается под действием растущего поверхностного заряда (от $Q_f = 0$ на Рисунке 5.11 (b) до $Q_f = 5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ на Рисунке 5.11 (c)), вызванного полевым эффектом. Однако дальнейшее увеличение поверхностного заряда до $Q_f = 7 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ (Рисунок 5.11 (d)) приводит к появлению инверсной области вблизи поверхности НП. Тем не менее, канал проводимости в НП в таких условиях все еще открыт. Возникновение сильно легированной инверсной n^+ области приводит к росту тока рекомбинации. Таким образом, ток через НП в случае, показанном на Рисунке 5.11 (d), выше, чем в случае, показанном на Рисунке 5.11 (c). Это означает, что НП должен быть сильно легированным и с не обеднённым ядром для возникновения значительного рекомбинационного тока. В слаболегированных НП поверхностный заряд также может привести к появлению n^+-области, но обеднение НП приведёт к незначительной концентрации дырок и пренебрежимо малому рекомбинационному току.

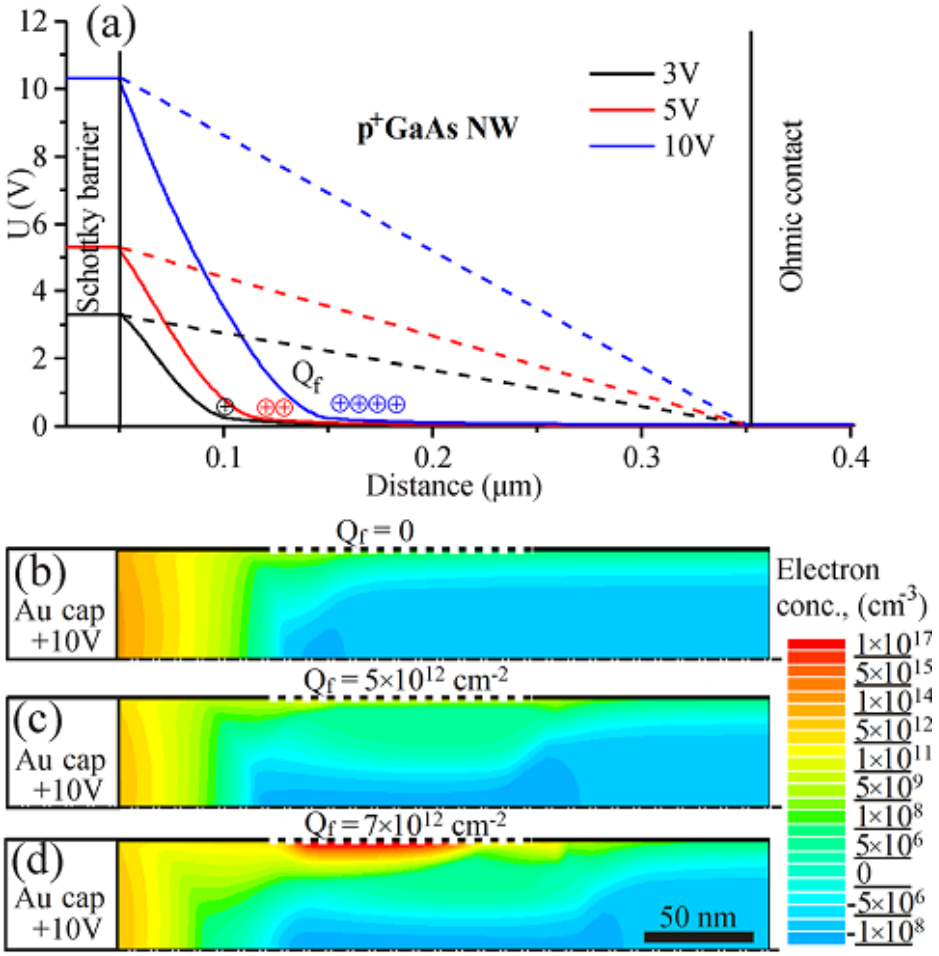

Рисунок 5.11 (a) Распределение электрического потенциала в поверхностном оксиде GaAs НП при обратном смещении в диапазоне 3–10 В, приложенном к барьеру Шоттки на границе между Au-шапочкой и НП. Q_f указывает на местоположение заряда, накопленного в поверхностном оксиде. Пунктирные линии показывают линейное распределение потенциала. (b)–(d) Карты поперечного (половины) сечения

распределения концентрации электронов при различных значениях Q_f в поверхностных оксидных слоях вблизи области поверхностного заряда барьера Шоттки при напряжении 10 В, приложенном к Au.

Следовательно, можно сделать вывод, что накопление основных носителей заряда на поверхности НП вблизи энергетических барьеров приводит к снижению проводимости слаболегированных НП. С другой стороны, в сильнолегированных НП возможно увеличение проводимости за счёт усиления рекомбинационного тока.

Примечательно, что сравнение результатов моделирования (Рисунок 5.11) и экспериментальных данных (Рисунок 5.12) подкрепляет предложенную гипотезу. На Рисунке 5.12 показаны ВАХ вертикальных p^+-GaAs НП, выращенных на подложке n^+-GaAs, измеренные при контакте между НП и проводящим АСМ-зондом. Эти ВАХ были записаны при изменении напряжения от 0 В до +7 В и обратно и от 0 В до -7 В и обратно. Скорость развертки составляла 4 В/с (Рисунок 5.12 (a)) и 1 В/с (Рисунок 5.12 (b)). Сравнение этих ВАХ выявляет гистерезис, связанный с накоплением и рассеиванием электрического заряда вблизи ОПЗ барьера Шоттки, с характерной длительностью этих процессов порядка секунд.

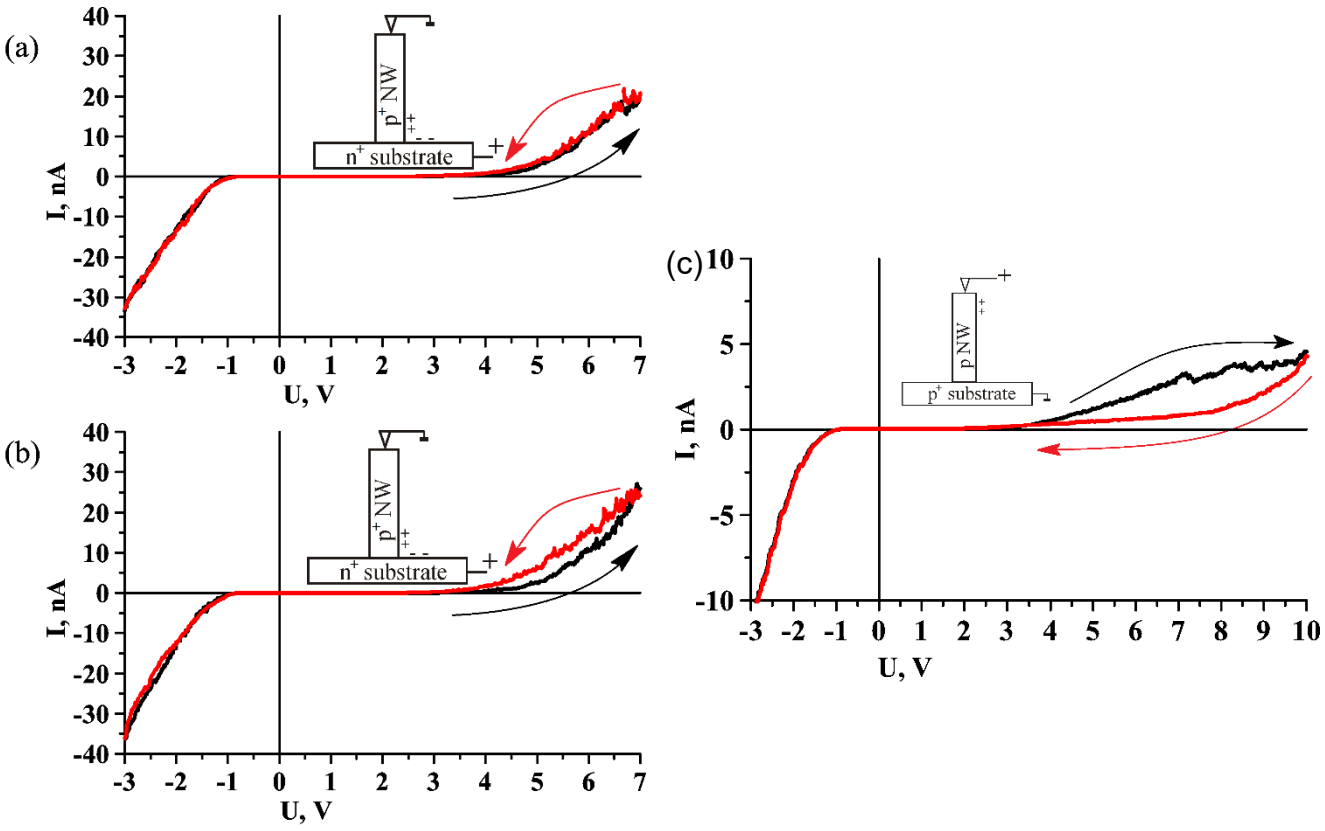

Рисунок 5.12 ВАХ вертикальных p-GaAs НП, выращенных на подложке n-GaAs (a,b) и на p-GaAs подложке (c). Чёрные и красные кривые обозначают измерения, соответствующие увеличению или уменьшению напряжения. Скорость изменения напряжения смещения составляла (a) 4 В/с и (b) 1 В/с. (c) 4 В/с. На вставках показана схема приложения напряжения.

На Рисунке 5.12 (c) представлены ВАХ вертикальных p-GaAs НП, выращенных на подложке p^+-GaAs. ВАХ были получены при изменении напряжения от 0 до +10 В и обратно, а также от 0 до -10 В и обратно со скоростью развертки 4 В/с. Сравнение этих ВАХ выявляет гистерезис, инвертированный по отношению к гистерезису, показанному на (a) и (b).

Выраженный гистерезис виден для НП на обеих подложках (Рисунок 5.12). Примечательно, что ток увеличивается с уменьшением напряжения на (a) и (b), в то время как ток падает на (c) в том же режиме. Важно отметить, что характерные времена жизни зарядов, устанавливающих гистерезис, составляют порядка секунд. Поэтому вероятно существование гистерезиса связано с накоплением заряда в поверхностном оксиде GaAs НП. На этот вывод также указывает тот факт, что увеличение длительности измерения ВАХ приводит к усилению гистерезиса. Более того, это подтверждается отсутствием гистерезиса при измерении ВАХ на пассивированных НП, поскольку поверхностный оксид в них заменяется пассивирующими слоями (см. предыдущие разделы).

Для дальнейшего анализа важно учитывать, что распределение электрических потенциалов между электродами стремится к линейному. По-видимому, накопление заряда происходит в областях с наибольшим падением напряжения. Например, в случае обратного смещения это область на границе с ОПЗ барьера Шоттки или p-n-перехода.

Что касается ВАХ, измеренных на вертикальном НП p^+-GaAs, выращенном на подложке n^+-GaAs (Рисунок 5.12 (a,b)), их форма определяется обратным током через p-n-переход при подаче положительного напряжения. При отрицательном напряжении форма определяется обратным током через барьер Шоттки. Увеличение скорости измерения ВАХ уменьшает гистерезис. Гистерезис практически отсутствует при отрицательных напряжениях ниже -1.5 В из-за пробоя барьера Шоттки и, как следствие, уменьшения сопротивления. Следовательно, падение напряжения на барьере уменьшается и накопление заряда на поверхности НП не происходит. При положительном напряжении основная часть напряжения приходится на p-n-переход, при этом накопление заряда происходит на стенках НП и на поверхности подложки вблизи контакта. Однако, поскольку поверхность накапливает основные носители заряда, то поверхность p^+-НП накапливает дырки, тогда как поверхность n^+-подложки накапливает электроны.

На Рисунке 5.13 (a) показано поперечное полусечение цилиндрически симметричной модели НП длиной 1 мкм и радиусом 50 нм (горизонтальный и вертикальный масштабы различны). На этом рисунке представлено распределение

плотности тока в p^+-НП на n^+-подложке при подаче на подложку напряжения смещения +7 В. Хорошо видно, что плотность тока вдоль поверхности уменьшается. Это связано с изгибом зон на поверхности вследствие закрепления уровня Ферми на ППС. Кроме того, на Рисунке 5.13 (a) отмечены конкретные места, в которых устанавливался фиксированный заряд: Q_{f1} для случая p^+-НП на n^+-подложке, и Q_{f2} для случая p-НП на p^+-подложке. Для проверки модели была рассчитана ВАХ p^+-НП на n^+-подложке для случая, представленного на Рисунке 5.12 (a), с минимальным гистерезисом и, соответственно, с пренебрежимо малым количеством накопленного заряда. Сравнение расчетных и экспериментальных ВАХ представлено на Рисунке 5.13 (b). Совпадение расчетных и экспериментальных ВАХ свидетельствует о корректности примененной модели и выбранных параметров D_{it}, и Q_f. Это позволяет моделировать влияние захваченного в оксиде заряда на ВАХ.

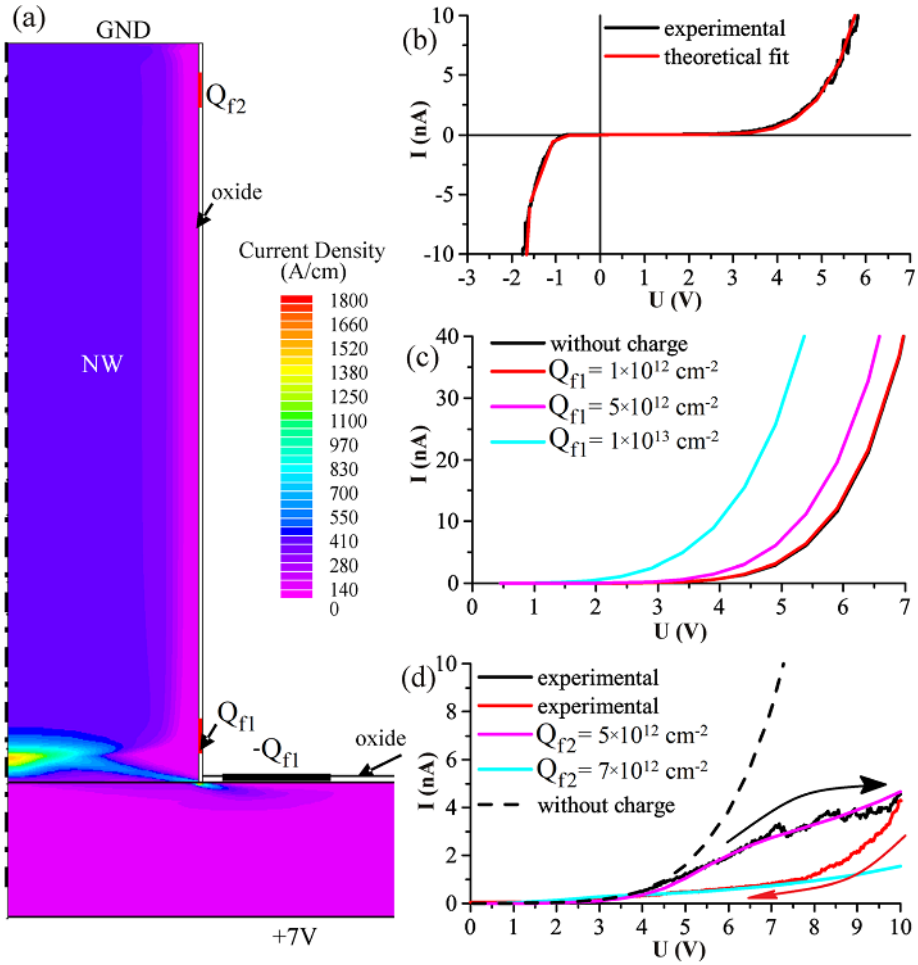

Рисунок 5.13 (a) Полусечение вертикальных p^+-НП на подложке n^+-GaAs с рассчитанным распределением плотности тока при напряжении смещения +7 В. Q_{f1} и Q_{f2} — положения фиксированных зарядов. (b) Экспериментальные и рассчитанные ВАХ p^+-НП на подложке n^+-GaAs. (c) Рассчитанные ВАХ p^+-НП на подложке n^+-GaAs с фиксированной плотностью заряда Q_{f1}. (d) Экспериментальные и рассчитанные ВАХ p-НП на подложке p^+-GaAs с фиксированной плотностью заряда Q_{f2}.

На Рисунке 5.13 (c) представлены расчетные ВАХ с различной плотностью фиксированного заряда в областях, обозначенных на Рисунке 5.13 (a) как Q_{f1}. Плотность заряда была одинаковой в областях, где были установлены положительные и отрицательные заряды. Стоит отметить, что место установки заряда находится на некотором расстоянии от непосредственного расположения барьера. Расстояние, на которое эти области удалены от границы, определяется шириной проникновения ОПЗ барьера. Из Рисунка 5.13 (c) следует, что увеличение поверхностной плотности фиксированного заряда с 10^{12} см$^{-2}$ до 10^{13} см$^{-2}$ приводит к усилению обратного тока через p-n-переход. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. Рисунок 5.12 (b)). Увеличение обратного тока через p-n-переход связано с увеличением рекомбинационного тока.

В случае p-НП на p^+-подложке (Рисунок 5.12 (c)) уровень легирования был меньше, чем для ранее рассмотренных p^+-НП, в которых пробой барьера Шоттки происходит при низких напряжениях, что препятствует накоплению заряда и, следовательно, гистерезису. Однако при уровне легирования 10^{18} см$^{-2}$ пробой барьера Шоттки НП происходит при 3–4 В (см. Рисунок 5.12 (c)), и гистерезис виден. Следует отметить, что участок ВАХ, соответствующий пробою барьера Шоттки p-НП, находится в областях с противоположными знаками напряжения (полярностью). При отрицательных напряжениях на Рисунке 5.12 (c) гистерезис не наблюдался из-за открытия барьера Шоттки при относительно низком (<1 В) прямом смещении и малого сопротивления барьера p-p^+ между НП и подложкой.

Для численного моделирования ВАХ, представленных на Рисунке 5.12 (c), вблизи барьера Шоттки между НП и Au-частицей был установлен положительный фиксированный заряд Q_{f2} (см. Рисунок 5.13 (a)). На Рисунке 5.13 (d) показаны экспериментально полученные и рассчитанные ВАХ для различных значений поверхностной плотности заряда Q_{f2}. Этот рисунок также иллюстрирует, что увеличение положительной поверхностной плотности заряда приводит к уменьшению обратного тока через барьер Шоттки. Следует отметить, что рассчитанные ВАХ согласуются с экспериментом лишь качественно. Это связано с тем, что в расчетах в определенном положении устанавливалось фиксированное количество заряда.

Однако увеличение напряжения в начале записи ВАХ должно приводить к увеличению плотности заряда в случае реальных НП. Это также должно приводить к снижению плотности заряда только после пробоя барьера Шоттки. Более того, поскольку накопление заряда происходит вблизи границы обедненной области, то изменение напряжения сдвигает границу и одновременно смещает положение области накопления

заряда (Q_f). Учет этих процессов в модели возможен с использованием настроек временных параметров ловушек заряда в поверхностном оксиде. Однако сложность полученной модели резко возрастет.

В случае НП с более низким уровнем легирования (Рисунок 5.12 (c)) накопление заряда снижает ток в отличие от сильно легированных НП, изображенных на Рисунке 5.12 (a,b). Это обусловлено различными механизмами, влияющими на ВАХ. В частности, в случае с меньшим уровнем легирования поверхностного заряда достаточно для блокировки канала проводимости в НП. В случае сильно легированных НП такой блокировки не происходит.

Подводя итог отметим, что при измерении ВАХ вертикальных GaAs НП возникает гистерезис. Характерное время регистрируемого гистерезиса составляет порядка нескольких секунд. Это явление объясняется захватом основных носителей заряда в собственном оксиде на поверхности НП. Положительный заряд накапливается в поверхностном слое окисленных p-GaAs НП, в непосредственной близости от барьера Шоттки и p-n-перехода при обратном смещении. В сильнолегированных НП накопление заряда приводит к увеличению тока за счёт усиления рекомбинации. В умеренно легированных НП накопленный заряд блокирует проводящий канал, и ток уменьшается.

5.1.5 **Солнечный элемент p-GaAs НП/p-Si подложка**

В предыдущих разделах рассматривались GaAs НП, выращенные либо на GaAs подложках, либо на графене. Рост на таких подложках не подразумевает наличие механических деформаций в области ростового контакта. Обратимся к C-AFM исследованию одиночных p-GaAs НП, выращенных на p-Si подложке [A17, A48].

GaAs НП является перспективным материалом для солнечных элементов третьего поколения [82,316,317]. Планарные солнечные элементы на основе GaAs демонстрируют высокую эффективность [318], но они менее экономичны, чем солнечные элементы на основе Si [319]. Современные технологии позволяют выращивать НП GaAs на недорогих подложках [320] для управления поглощением солнечного света путем изменения геометрического размера и расстояния между НП [84,321–324]. Формирование массива НП снижает расход материала во время роста по сравнению с традиционным планарным ростом. Недавно были разработаны солнечные элементы на основе НП GaAs с эффективностью 15.1% [325], где солнечные элементы были выращены на подложке GaAs. Для повышения эффективности солнечных элементов требуются дополнительные подходы. Формирование тандемных солнечных

элементов на основе НП GaAs/кремниевых подложек [326–328] является одним из таких подходов, которые в настоящее время изучаются.

Можно предположить, что рост GaAs НП с ZB или WZ структурой на кремниевых подложках вызывает пьезоэлектрическую поляризацию из-за деформации, создаваемой разницей в постоянных решетках GaAs и Si [329], но влияние такой поляризации на электрические свойства солнечных элементов GaAs/Si еще не изучалось. Для вюрцитных GaAs НП сжатие на 1% вдоль оси роста уменьшает ширину запрещенной зоны на 0.1 эВ и увеличивает сродство к электрону на 0.15 эВ [108], что следует учитывать при изучении эффектов, вызванных деформацией. Влияние механической деформации на солнечные элементы на основе GaAs НП с WZ структурой до сих пор не изучалось. Целью данной работы было исследование эффективности солнечных элементов на основе WZ GaAs НП/p-Si при одноосном сжатии GaAs НП, а также выявление влияния деформации ростового контакта на электронные и фотоэлектронные свойства.

GaAs НП были выращены в Академическом университете методом МПЭ на подложке p-Si (111) с уровнем легирования 10^{16} $см^{-3}$ с использованием каталитических наночастиц Au диаметром 20 нм. Уровень легирования НП p-типа (Be) находился в диапазоне 10^{17}-10^{18} $см^{-3}$. Для уменьшения плотности поверхностных состояний и повышения солнечной эффективности НП были пассивированы с использованием 7-нм покровного слоя AlGaAs. Длина НП составляла L = 6 мкм, а диаметр d = 100 ± 20 нм. После роста ядра GaAs температура подложки была снижена для обеспечения механизма послойного (пар-кристалл) роста оболочки AlGaAs. Этот механизм подразумевает отсутствие слоя AlGaAs под Au-частицей. Согласно предыдущим калибровкам скорости роста номинальное содержание Al в оболочке $Al_xGa_{1-x}As$ составляло x = 0.3.

Процедура осаждения наночастиц Au, позволяет контролировать плотность затравок. В нашем конкретном случае среднее расстояние между частицами было установлено на уровне 500 нм. Среднее расстояние между НП было подтверждено изображением сверху, полученным с помощью СЭМ (см. Рисунок 5.14 (a, b). НП имели WZ кристаллическую структуру. На Рисунке 5.14 (c, d) показаны картина электронной дифракции и ПЭМ изображение. В настоящее время хорошо известно, что контактный угол капли определяет кристаллическую фазу НП [330]. В общем случае, если угол меньше 120°, то доминирует фаза WZ. Такое значение угла достигается при низкотемпературном росте в условиях, обогащения мышьяком. Именно такие условия использовались при росте. Однако также известно, что рост WZ GaAs НП на кремниевой

подложке начинается с фазы цинковой обманки [331]. Ожидалось, что в нижней части НП будут образовываться ZB участки толщиной около 10 нм.

Для изучения влияния одноосной деформации одиночного НП на эффективность солнечного элемента были проведены C-AFM исследования. Экспериментальный подход по одноосному сжатию с помощью зонда и расчёт уровня деформации (ε_{zz}) был рассмотрен во второй главе, и схема эксперимента представлена на Рисунке 2.14. Для этих измерений использовались зонды HA_NC/W2C+ (NT-MDT) с проводящими покрытиями W_2C и значением жесткости кантилевера k_c = 15 Н/м. Тыльная сторона кантилевера была покрыта золотом производителем. Для достижения деформации сжатия GaAs НП требовалось, чтобы контакт между зондом и вершиной НП был стабильным, при этом вершина НП прижималась к поверхности зонда.

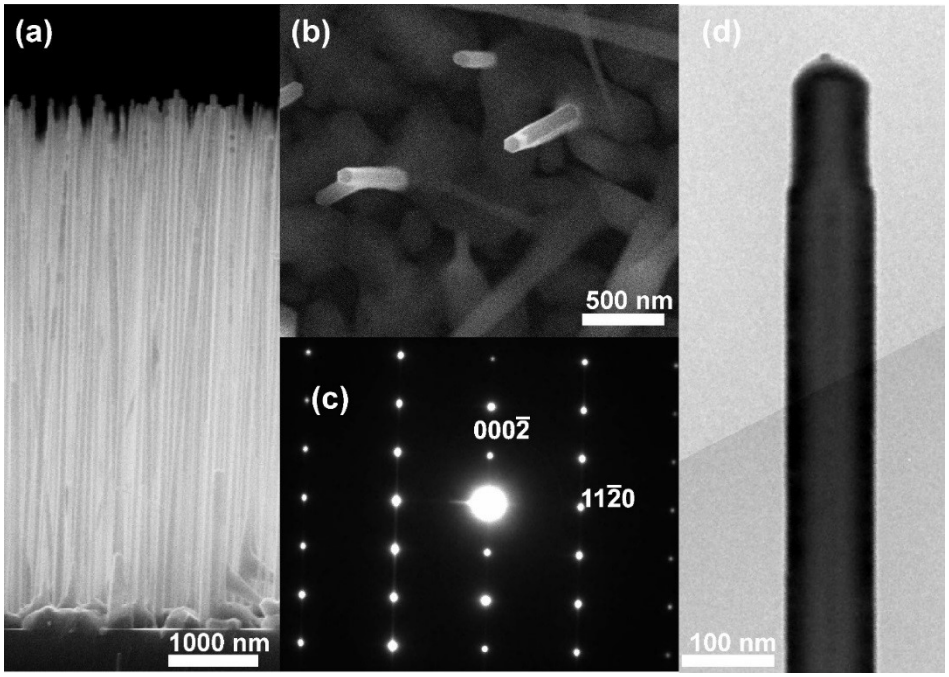

Рисунок 5.14 НП GaAs. (a) Вид сбоку и (b) Вид сверху, полученные с помощью СЭМ, изображения массива НП GaAs, выращенных на подложке Si; (c) Картина электронной дифракции одиночного НП; (d) ПЭМ изображение.

Для этой цели чип с кантилевером помещали вверх дном и Au покрытие кантилевера контактировало с вершиной НП путем вертикального перемещения зонда. Сжатие НП осуществлялось путем дальнейшего вертикального перемещения зонда. Вертикальное перемещение зонда осуществлялось с шагом Δz = 200 нм. На каждом шаге измерялись ВАХ НП с помощью C-AFM и встроенного амперметра с чувствительностью ~3 пА. Во время измерений зонд заземлялся, а на кремниевую подложку подавалось напряжение смещения. Поскольку отклонение кантилевера регистрировалось красным лазером, НП освещались монохроматическим излучением с

плотностью мощности ~ 10^4 Вт/м^2 и длиной волны ~ 650 нм. Для обеспечения контакта кантилевера с одним НП, соседние НП перед измерением ВАХ отламывались зондом путем сканирования в контактном режиме.

Моделирование ВАХ при освещении красным лазером было выполнено в 2D с цилиндрической симметрией с использованием программного пакета Atlas Silvaco. Модель (Рисунок 5.15) воспроизводила цилиндрический GaAs диаметром 100 нм и длиной 6 мкм, размещенный на кремниевой подложке толщиной 1 мкм и шириной 10 мкм. Электронное сродство кремниевой подложки составляло 4.05 эВ. Легирование подложки было p-типа с уровнем 10^{16} см$^{-3}$. Легирование p-типа НП варьировалось в ходе расчетов для достижения наилучшего соответствия. Нижний контакт между кремниевой подложкой и держателем образца был задан как омический, а верхний контакт с НП был типа Шоттки, предполагалось, что он покрывает верхнюю плоскость НП. Предполагается, что верхний контакт был Au/GaAs, поскольку AlGaAs отсутствовал под Au-покрытием. Вследствие AlGaAs пассивации и относительно высокого уровня легирования поверхностные состояния не учитывались в модели. Высота барьера Шоттки контакта Au/GaAs НП составляла 0.54 эВ, что соответствует высоте в предыдущих разделах. Подвижность дырок была снижена до 0.1 см^2/(В·с) из-за напряжённого интерфейса GaAs/Si и возможных планарных дефектов в НП.

Освещение красным лазером в модели рассматривалось с помощью реализации процесса оптоэлектронной генерации/рекомбинации, при этом освещение устанавливалось с равномерным распределением в пространстве и нормальным падением на боковую поверхность. Усиление поглощения света, обусловленное геометрией НП и массива, не учитывалось.

Влияние механической деформации на ВАХ НП учитывалось путем воздействия как пьезоэлектрического, так и тензорезистивного эффектов. Поскольку пьезоэлектрический эффект приводил к образованию противоположных зарядов в верхней и нижней плоскостях НП, фиксированные заряды, то есть Q_f и $-Q_f$, устанавливались на контактах GaAs/Si и GaAs/верхняя поверхность соответственно (Рисунок 5.15).

Положительный заряд всегда находился на границе раздела GaAs/Si, поскольку он индуцировался в нижней части GaAs НП, выращенной в направлении (111)B под давлением [332]. Заряды Q_f на 1% деформации для ZB и WZ GaAs представлены в Таблице 6. Плотность фиксированного заряда рассчитывалась согласно выражению $Q_f = e_{ij}\varepsilon_{zz}/e$, где e_{ij} представляет собой пьезоэлектрическую константу (e_{14} = -0.16 Кл/м^2 или

e_{33} = -0.295 Кл/м^2 для ZB [113] и WZ GaAs [333] соответственно), а *e* представляет собой элементарный заряд.

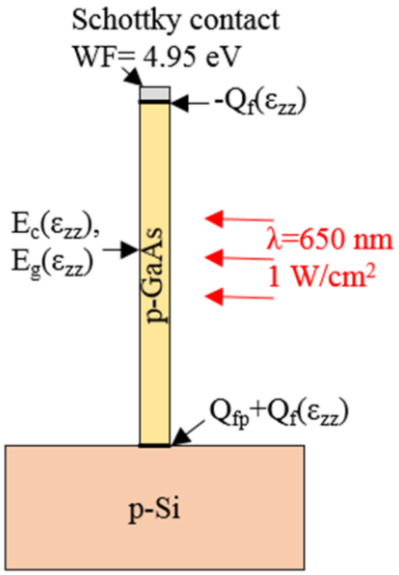

Рисунок 5.15 Схема расположения параметров, реализованных в расчетной модели

Эффект тензосопротивления рассчитывался путем введения в модель изменений дна зоны проводимости (сродства к электрону) E_c и ширины запрещенной зоны E_g при сжатии, значения которых были взяты из ссылок [24] и [108] для ZB и WZ GaAs соответственно, и представлены в Таблице 6. E_c для недеформированных WZ и ZB GaAs предполагалось равным 4.07 эВ. Изменения Q_f, E_c и E_g предполагались линейными относительно деформации ε_{zz}. При деформации сжатия E_c в WZ GaAs увеличивается, а в ZB GaAs уменьшается из-за противоположного поведения минимумов зоны проводимости $Г_8$ и $Г_6$ в WZ и ZB GaAs, соответственно.

Таблица 6. Параметры Q_f, E_c и E_g для недеформированных и деформированных с ε_{zz}=-1 % ZB и WZ НП.

	$Q_f(\varepsilon_{zz}=0)$	**E_c ($\varepsilon_{zz}=0$)**	**$E_g(\varepsilon_{zz}=0)$**	**$Q_f(\varepsilon_{zz}=-1\%)$**	**$E_c(\varepsilon_{zz}=-1\%)$**	**$E_g(\varepsilon_{zz}=-1\%)$**
ZB	0	4.07 эВ	1.42 эВ	$1\cdot10^{12}$ см$^{-2}$	4.01 эВ	1.52 эВ
WZ	0	4.07 эВ	1.42 эВ	$1.8\cdot10^{12}$ см$^{-2}$	4.22 эВ	1.32 эВ

На Рисунке 5.16 (а) показана ВАХ (черная сплошная линия), измеренная методом C-AFM до сжатия GaAs НП. Во время измерения к подложке p-Si прикладывалось напряжение смещения, и на ВАХ наблюдалось отрицательное напряжение холостого хода (V_{oc}). Красная пунктирная линия на рисунке представляет собой расчетную ВАХ для НП с уровнем легирования p-типа 10^{17} см$^{-3}$. V_{oc} на расчетной кривой было

положительным, причем полярность V_{oc} оставалась положительной при легировании p-типа с уровнем 10^{18} см$^{-3}$ и для НП с различными уровнями легирования n-типа (здесь не показано). Знак V_{oc} определялся полярностью фотогенерированного тока, который, в свою очередь, зависел от баланса между барьерами на границах НП/верхний контакт и НП/подложка. В нашем случае барьер Шоттки оказывал большее влияние по сравнению с гетеробарьером GaAs/Si.

Для точного моделирования требуется учесть заряд, индуцированный несоответствием постоянных решеток Si и GaAs. Известно, что несоответствие постоянных решеток в нитридах с кристаллической структурой вюрцита приводит к появлению зарядов на границе раздела [334]. Аналогичный процесс происходит для слоев ZB, выращенных в направлении (111) [335].

В процессе роста деформация, вызванная несоответствием постоянных решеток GaAs и Si (~4%), релаксировала на поверхности НП, уменьшаясь вдоль НП, что приводило к постепенному увеличению постоянной решетки вдоль НП [329]. В структурах A3N этот процесс индуцировал отрицательный фиксированный заряд вблизи интерфейса [336]. Знак константы e_{33} в структурах A3N был положительным, но в GaAs e_{33} был отрицательным [333], поэтому ожидался положительный фиксированный заряд Q_{fp}. Точную величину заряда было сложно оценить из-за неизвестной толщины сегмента ZB и сложного распределения деформации у основания НП. Попытка сделать подобный анализ была предпринята в работе [A48].

В процессе моделирования значения Q_{fp} и уровня легирования p-типа N_a варьировались для достижения наилучшего соответствия экспериментальной ВАХ. Красная пунктирная линия на Рисунке 5.16 (a) соответствует расчётным значениям N_a=10^{17} см$^{-3}$ и Q_{fp} = 3·10^{12} см$^{-2}$, полученным на границе раздела НП/подложка.

На Рисунке 5.16 (b) показаны ВАХ, полученные для недеформированных (чёрная сплошная линия) и сжатых GaAs НП после вертикального перемещения кантилевера с Δz = 200 нм (красная сплошная линия) и Δz = 400 нм (синяя сплошная линия). Пунктирные линии соответствуют расчётным кривым. Расчёты проводились в предположении, что $\varepsilon_{zz} \approx$ -0.25% для Δz = 200 нм и $\varepsilon_{zz} \approx$ -0.5% для Δz = 400 нм, при этом Q_f добавляется к Q_{fp} у основания НП. Смоделированные ВАХ удовлетворительно совпали с экспериментом. Рисунок 5.16 (b) показывает, что сжатие p-GaAs НП привело к снижению эффективности солнечных элементов WZ p-GaAs НП/p-Si на 40%.

На Рисунке 5.17 показаны зонные диаграммы, рассчитанные для WZ p-GaAs НП, выращенных на подложке p-Si, освещенной монохроматическим излучением с плотностью мощности ~ 10^4 Вт/м^2 и длиной волны 650 нм в условиях короткого

замыкания. Зонные диаграммы на Рисунке 5.17 (a), (b) и (c) соответствуют красным, черным (на Рисунке 5.16 (a)) и синим (на Рисунке 5.16 (b)) ВАХ, соответственно.

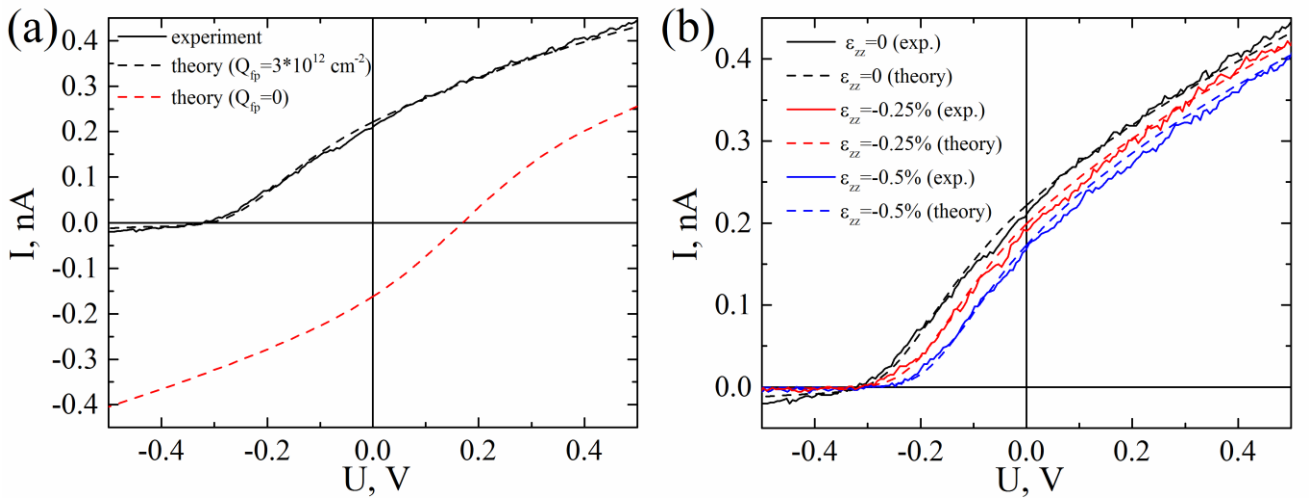

Рисунок 5.16 ВАХ p-GaAs НП, выращенных на подложке p-Si. Ось напряжения показывает напряжение, приложенное к подложке p-Si относительно вершины НП. (a) Измеренная кривая недеформированного НП (черная сплошная линия) и расчетные кривые с фиксированным зарядом Q_{fp} на границе раздела GaAs/Si (черная пунктирная линия) и без фиксированного заряда (красная пунктирная линия). (b) Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) ВАХ, полученные при одноосной деформации сжатия ε_{zz} = 0%, -0.25%, -0.5% (черная, красная и синяя кривые соответственно).

Профили соответствующих плотностей электронного и дырочного фототоков вдоль структуры представлены на Рисунке 5.18. Из Рисунка 5.17 (a) следует, что барьеры Au/GaAs и GaAs/Si соединены в противоположных направлениях. Однако на барьере Au/GaAs электронный фототок доминирует над дырочным фототоком, а на барьере GaAs/Si дырочный фототок доминирует над электронным фототоком (см. Рисунок 5.18 (a)). Это приводит к отрицательному I_{sc} и положительному V_{oc} на ВАХ.

Введение фиксированного заряда Q_{fp}, вызванного несоответствием решеток на интерфейсе GaAs/Si, изменяет баланс барьеров Au/GaAs и GaAs/Si (см. Рисунок 5.17 (b) и Рисунок 5.18 (b)). В этом случае электронные и дырочные фототоки меняют свое направление, и I_{sc} становится отрицательным при положительном V_{oc}. Добавление пьезоэлектрического заряда Q_f на интерфейсах Au/GaAs и GaAs/Si разгибает зоны (Рисунок 5.17 (c)) вблизи барьеров с одновременным уменьшением I_{sc} (Рисунок 5.18 (c)).

Вклад тензосопротивления и пьезоэлектрических эффектов в эффективность солнечного элемента также был разделен во время моделирования. I_{sc} и V_{oc} были рассчитаны для $\varepsilon_{zz} \approx$ -0.5%, предполагая Q_f = 0. Таким образом, учитывалось только влияние тензорезистивного эффекта и Q_{fp} (заряд, вызванный несоответствием постоянных решетки на границе GaAs/Si). Выключение пьезоэлектрического эффекта

приводит к одновременному уменьшению I_{sc} и V_{oc} на 0.2% и 2.2% соответственно. Это дает пренебрежимо малое изменение солнечной эффективности. Это объясняется относительно низким Q_f по отношению к Q_{fp} (~ в 3 раза ниже) и высоким уровнем легирования НП.

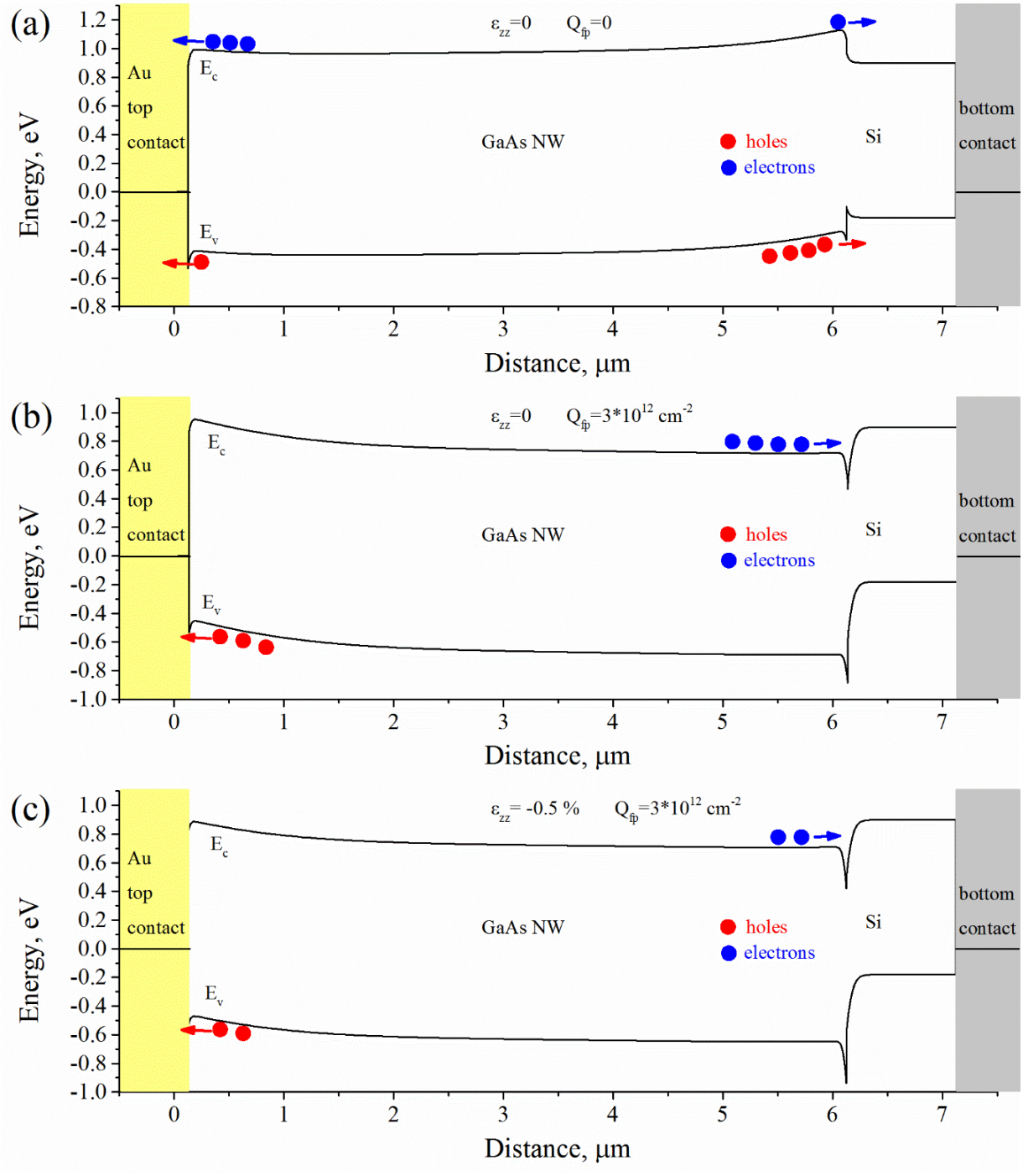

Рисунок 5.17 Зонные диаграммы, рассчитанные для WZ p-GaAs НП, выращенных на подложке p-Si, освещенной монохроматическим излучением в условиях короткого замыкания. Электроны и дырки показаны синими и красными кружками соответственно. (a) Недеформированный НП без фиксированного заряда на границе раздела GaAs/Si; (b) Недеформированный НП с фиксированным зарядом на границе раздела GaAs/Si Q_{fp} = 3·10^{12} см$^{-2}$; (c) Одноосно деформированный (ε_{zz} = -0.5%) НП с фиксированным зарядом на границе раздела GaAs/Si Q_{fp} = 3·10^{12} см$^{-2}$.

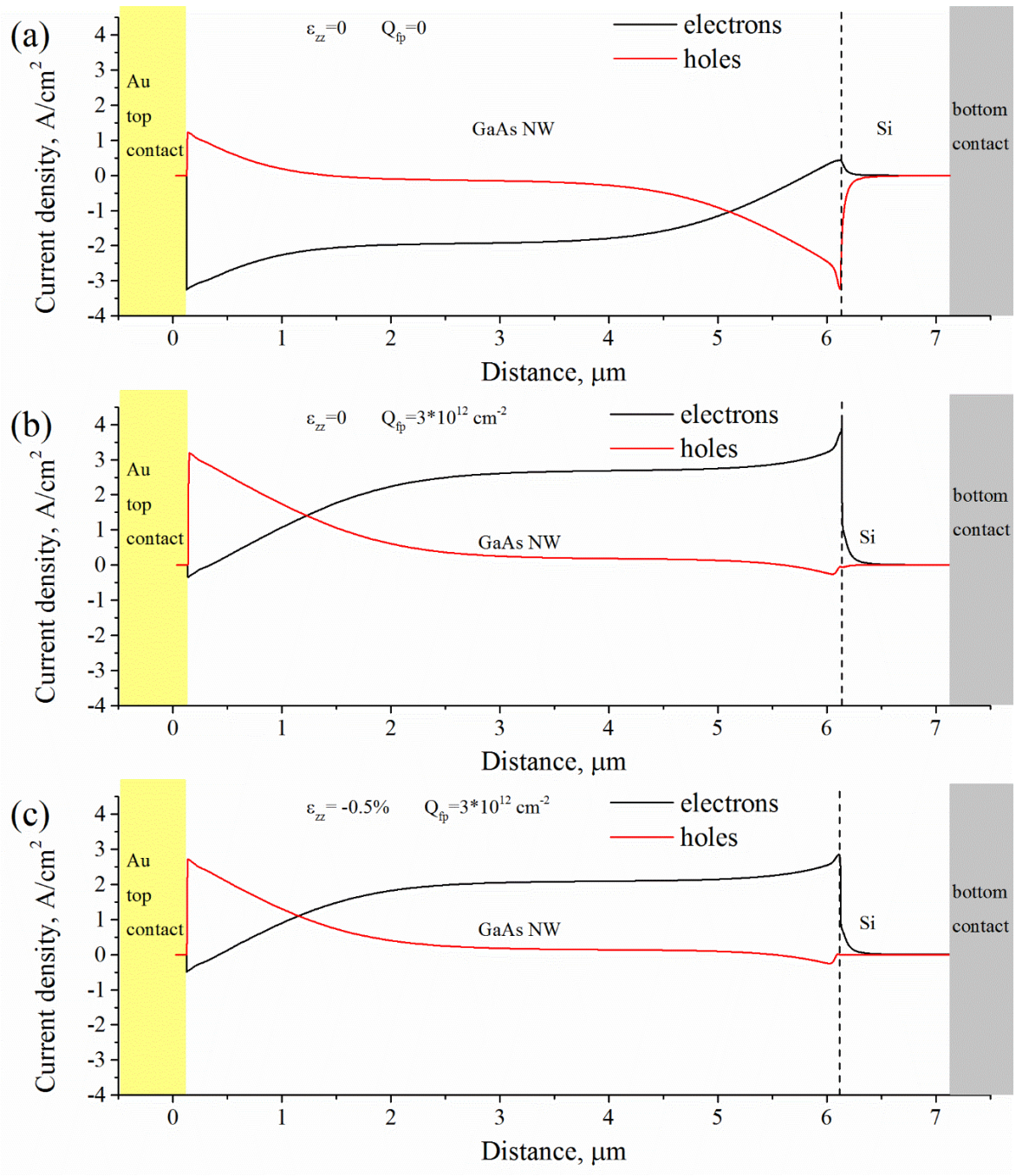

Рисунок 5.18 Распределение плотности электронного (черные кривые) и дырочного (красные кривые) фототока вдоль гетероструктуры Au/p-GaAs/p-Si, освещенной монохроматическим излучением в условиях короткого замыкания. (a) Недеформированный НП без фиксированного заряда на границе раздела GaAs/Si; (b) Недеформированный НП с фиксированным зарядом на границе раздела GaAs/Si Q_{fp} = $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$; (c) Одноосно деформированный (ε_{zz} = -0.5%) НП с фиксированным зарядом на границе раздела GaAs/Si Q_{fp} = $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$.

Высокое легирование и световая подсветка уменьшают пьезопотенциал, индуцированный Q_f в области барьера Шоттки. Изменение высоты барьера Шоттки на

величину Q_f пренебрежимо мало по сравнению с вкладом тензорезистивного эффекта (E_c).

Таким образом, рост GaAs НП на подложке Si (111) индуцировал эффективный положительный фиксированный заряд на границе раздела GaAs/Si, возникающий из-за несоответствия кристаллических решеток на границе раздела. Влияние заряда приводило к изменению знака V_{oc} в солнечном элементе – важному эффекту, ранее не рассматриваемому в известных публикациях, но который необходимо учитывать при проектировании высокоэффективных тандемных солнечных элементов GaAs НП/Si.

Важно отметить, что на момент написания диссертации высокоэффективные солнечные элементы GaAs НП/Si, превышающие эффективность 10%, так и не были продемонстрированы [337] и эффективность таких элементов существенно ниже эффективности GaAs НП/GaAs подложка, а также ниже эффективности более дешёвых гетероструктурных кремневых солнечных элементов. На данный момент солнечные элементы на базе GaAs НП могут рассматриваться перспективными лишь как одиночные наноразмерные источники энергии для систем с ультранизким энергопотреблением.

Таким образом, разработан экспериментальный и теоретический подходы, позволяющие исследовать влияние одноосной деформации на фотоэлектронные процессы в одиночных GaAs НП. Показано, что одноосное сжатие WZ p-GaAs НП на подложке Si p-типа снижает эффективность солнечного элемента на 50% при деформации -0.5%.

5.2 Электромеханические явления в A3As НП

5.2.1 Гигантский тензорезистивный эффект в InGaAs НП

В предыдущих разделах представлены исследования GaAs НП. Для случая непассивированных GaAs НП, поверхностные состояния приводят к возникновению приповерхностной ОПЗ и снижению проводимости НП. Однако если вспомнить, что поверхностные состояния вызваны образованием поверхностного слоя As, то для некоторых твёрдых растворов $In_xGa_{1-x}As$ (при x>0.8) снижение проводимости должно отсутствовать, вследствие закрепления уровня Ферми в зоне проводимости. Однако для таких соединений с WZ решёткой данное предположение может быть не вполне верным, вследствие малой исследованности положения дна зоны проводимости относительно работы выхода As. Целью данного раздела было исследование проводимости WZ $In_xGa_{1-x}As$ НП при различных x методами C-AFM [A13], а также исследование тензорезистивного эффекта в данных НП [A18].

НП $In_xGa_{1-x}As$ были выращены в Академическом Университете в группе проф. Г.Э. Цырлина на кремниевых подложках методом МПЭ с использованием метода ПЖК с использованием Au катализатора. Были выращены четыре образца с различным содержанием Ga (x = 0; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3). Скорости роста GaAs = (x) ML/s, InAs = (1-x) ML/s (x = 0.15; 0.2; 0.25; 0.3) калибровались непосредственно перед ростом НП на стандартных подложках GaAs(001) с использованием метода высокоэнергетической дифракции на отражение. Общее время роста всех образцов составило 10 мин. Рост НП также приводил к формированию слоя InGaAs на подложке Si толщиной 100–200 нм.

СЭМ изображение массива НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ представлено на Рисунке 5.19 (a). По полученному изображению длина НП оценивается в 0.8–1.2 мкм, а диаметр НП варьируется в диапазоне 15–40 нм. НП имеют конусообразную форму, расширяющуюся в направлении от основания к вершине. ПЭМ изображение, представленное на Рисунке 5.19 (b), показывает, что поверхность НП покрыта слоем естественного оксида толщиной 2 нм. Все исследованные НП демонстрируют чистую WZ кристаллическую структуру, и соответствующая картина дифракции в отраженном свете показана на Рисунке 5.19 (c).

Основная часть экспериментов была выполнена на НП условно обозначенных, как $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ НП и $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ НП. Реальное распределение содержания In вдоль НП, полученное методом EDX, показано на Рисунке 5.19 (d). Измерения показывают, что для $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ НП содержание индия в верхней части составляет x = 0.95 и x = 0.8 у основания НП. Для $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ соответствующие значения составляют x = 0.9 и x = 0.6 соответственно. Изменение содержания In вдоль оси НП вызвано различной скоростью диффузии In и Ga во время роста.

На Рисунке 5.20 (a,b,c) показаны три примера зонных диаграмм, определяемых положением поверхностного уровня Ферми в $In_xGa_{1-x}As$ НП. Закрепление вблизи середины запрещенной зоны в n-GaAs НП приводит к образованию приповерхностного обедненного слоя, который, в свою очередь, сужает проводящее ядро и уменьшает проводимость НП (Рисунок 5.20 (a)). Напротив, для InAs НП закрепление уровня Ферми приводит к образованию канала поверхностной проводимости (Рисунок 5.20 (b)). В тройных $In_xGa_{1-x}As$ НП при x = 0.8 поверхностный уровень Ферми закрепляется вблизи дна зоны проводимости, что приводит к появлению плоских зон [265] (Рисунок 5.20 (c)).

На Рисунке 5.20 (d) представлена зонная диаграмма для НП $In_xGa_{1-x}As$ со структурой цинковой обманки; также показано положение поверхностного уровня Ферми в этих НП.

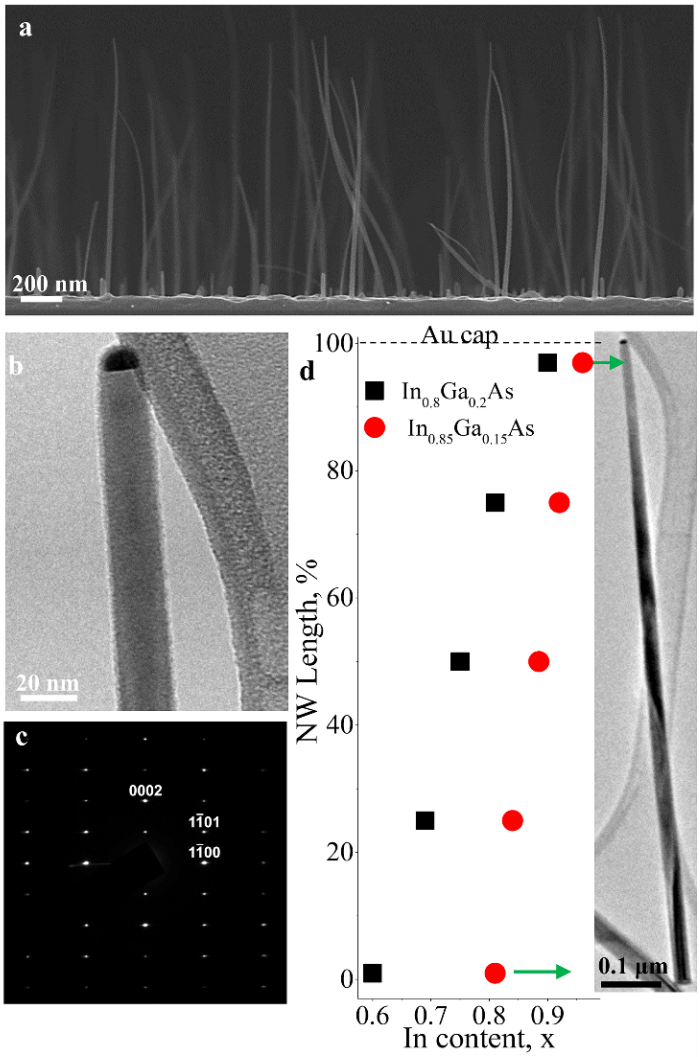

Рисунок 5.19 (a) СЭМ изображение массива НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$, выращенных на подложке Si; (b) ПЭМ изображения одиночного НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$; (c) дифракционная картина WZ структуры кристалла НП; (d) распределение содержания индия вдоль НП для $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ (красные круги) и для НП $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ (черные квадраты).

Для проверки представленной выше модели, рассмотрим ВАХ (Рисунок 5.20 (e)) от одиночных $In_xGa_{1-x}As$ (x=1; 0.85; 0.8 и 0.7). При измерении один контакт создавался к проводящему InGaAs подслою на поверхности подложки, а второй являлся зондом (C-AFM). Из рисунка следует, что ВАХ от InAs НП является линейной, что говорит о формировании аккумуляционного слоя у поверхности НП. При снижении содержания In ВАХ становится выпрямляющей и проводимость НП уменьшается на несколько порядков. При этом НП $In_{0.7}Ga_{0.3}As$ не проводит, что говорит о его полном обеднении. Для НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ важно учитывать, что у границы с подложкой содержание In меньше, а также дно зоны проводимости в WZ может идти выше, чем в ZB (Рисунок 5.20 (d). Таким образом у основания НП может возникать обеднённая область, однако данная область может быть обогащена с помощью внешней деформации.

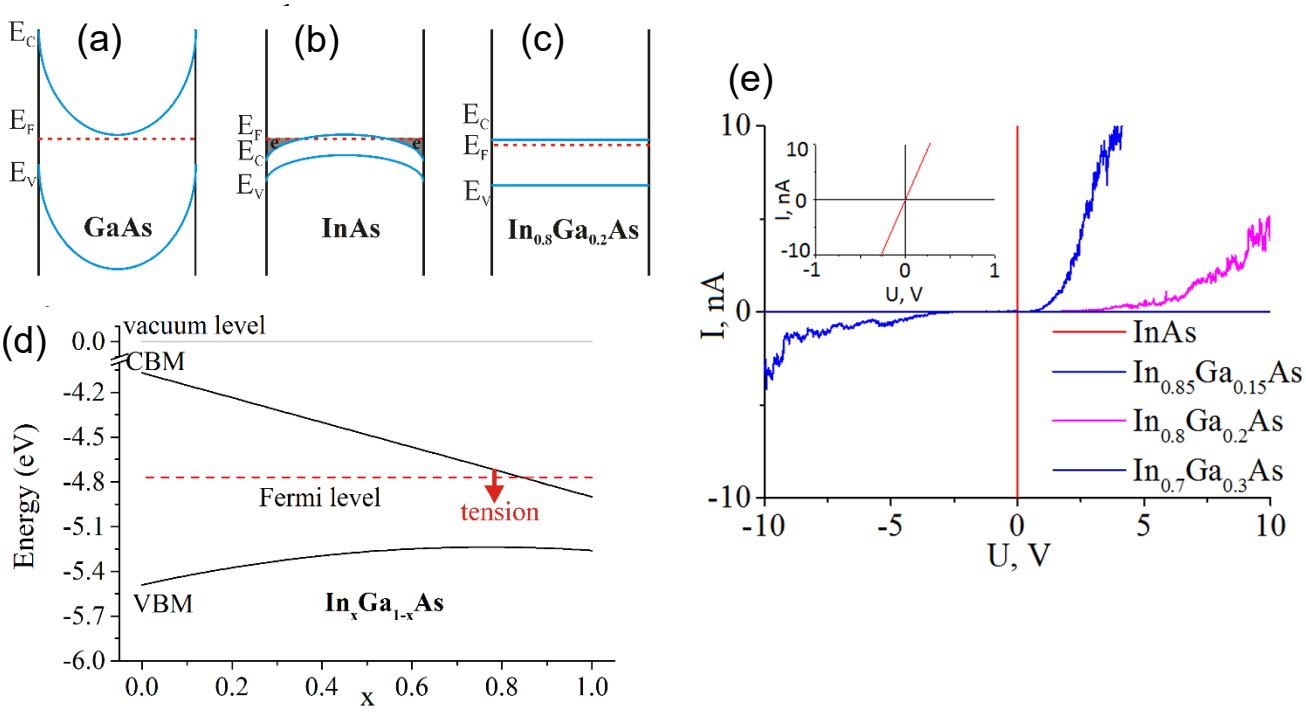

Рисунок 5.20 (a) Зона проводимости и валентная зона в GaAs НП, (b) в НП InAs, (c) в НП $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ с окисленными поверхностями. Красная линия показывает положение поверхностного уровня Ферми относительно зоны проводимости, положение которой можно регулировать содержанием индия или механической деформацией. (d) Зонная диаграмма для тройных НП $In_xGa_{1-x}As$ со структурой цинковой обманки. (e) ВАХ $In_xGa_{1-x}As$ НП.

Вернёмся к диаграмме на Рисунке 5.20 (d). Эта диаграмма позволяет нам предположить механизм влияния приложенного растяжения на проводимость $In_xGa_{1-x}As$ НП. Во-первых, если пиннинг уровня Ферми вызван поверхностным слоем мышьяка, приложенное растяжение слабо влияет на положение уровня Ферми, которое в данном случае определяется главным образом работой выхода слоя аморфного мышьяка. Однако приложенное растяжение создает в НП деформацию растяжения, которая, как правило, смещает дно зоны проводимости вниз относительно уровня вакуума [24,112]. Сдвиг дна зоны проводимости вниз под действием деформации снижает начальный потенциальный барьер и может привести к образованию канала поверхностной проводимости, если дно зоны проводимости опускается ниже уровня Ферми на поверхности. В результате проводимость НП должна значительно увеличиться, что соответствует ВАХ от InAs НП на Рисунке 5.20 (e).

Как следует из Рисунка 5.20 (d), при содержании In в диапазоне $0 < x < 0.85$ и отсутствии растяжения проводимость НП уменьшается из-за наличия области поверхностного обеднения, поскольку уровень Ферми лежит ниже дна зоны проводимости. Ожидаемый сильный тензорезистивный эффект должен наблюдаться для значений x, лежащих в узком диапазоне $x \sim 0.8$. В этом случае зазор между дном

зоны проводимости и уровнем Ферми достаточно мал и составляет порядка 60 мВ. Для того чтобы зона проводимости сместилась вниз (красная стрелка на Рисунке 5.20 (d)), на величину, превышающую последнее значение, при этом необходимая деформация не должна приводить к разрушению НП.

Целью данной работы была проверка справедливости предложенного механизма управления проводимостью НП с помощью внешней деформации. Деформация НП осуществлялась с помощью бокового изгиба НП, растущего на подложке с помощью острия зонда. Схема эксперимента была рассмотрена во второй главе (раздел 2.4.2). При латеральном смещении зонда ΔX возможно контролировать уровень растяжения НП вдоль оси роста. Первоначально зонд АСМ касался вертикально стоящего НП в точке, которая расположена в верхней части НП на постоянной высоте Δz = 500 нм от основания НП. Процедура эксперимента была следующей. Сначала измеряется ВАХ для недеформированного НП. Затем ВАХ измеряются после последовательных эквидистантных (Δx = 50 нм) перемещений зонда в латеральном направлении. Во время измерения ВАХ лазер АСМ был выключен, чтобы исключить влияние фотовозбужденных носителей на высоту барьера и проводимость.

На Рисунке 5.21 (a) и (b) показаны ВАХ, измеренные для НП $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ и $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ при различных деформациях, вызванных боковым смещением зонда Δx. ВАХ, представленные на Рисунке 5.21 (a), демонстрируют для всех значений Δx выраженный выпрямляющий характер, что указывает на наличие потенциального барьера в электрической цепи. Приложение деформации, как правило, увеличивает прямой ток. ВАХ, измеренные для НП $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ и $In_{0.7}Ga_{0.3}As$, показали аналогичное поведение (здесь не показано). Для НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ при той же деформации наблюдается существенно большее увеличение прямого тока (Рисунок 5.21 ((b)). Более того, ВАХ, полученная при максимальном смещении зонда Δx = 200 нм и деформации ε_{zz} ~ 4%, становится практически линейной, что свидетельствует о переходе барьерного контакта в омический. При этом проводимость НП при прямом смещении 0.5 В увеличивается на три порядка (Рисунок 5.21 ((b), вставка).

Наблюдаемое значительное увеличение тока для $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ НП качественно согласуется с предположением о том, что деформационно-индуцированный сдвиг дна зоны проводимости вниз обеспечивает проникновение поверхностного уровня Ферми в зону проводимости. Для количественного объяснения наблюдаемого эффекта необходимо определить начальное положение дна зоны проводимости в исследуемых WZ $In_xGa_{1-x}As$ и коэффициент деформации k для расчета деформационного сдвига дна

зоны проводимости: $\Delta E_c = k \cdot \varepsilon_{zz}$. В основании $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ НП, где деформация наибольшая, содержание индия составляет x=0.8 (Рисунок 5.19 (d)).

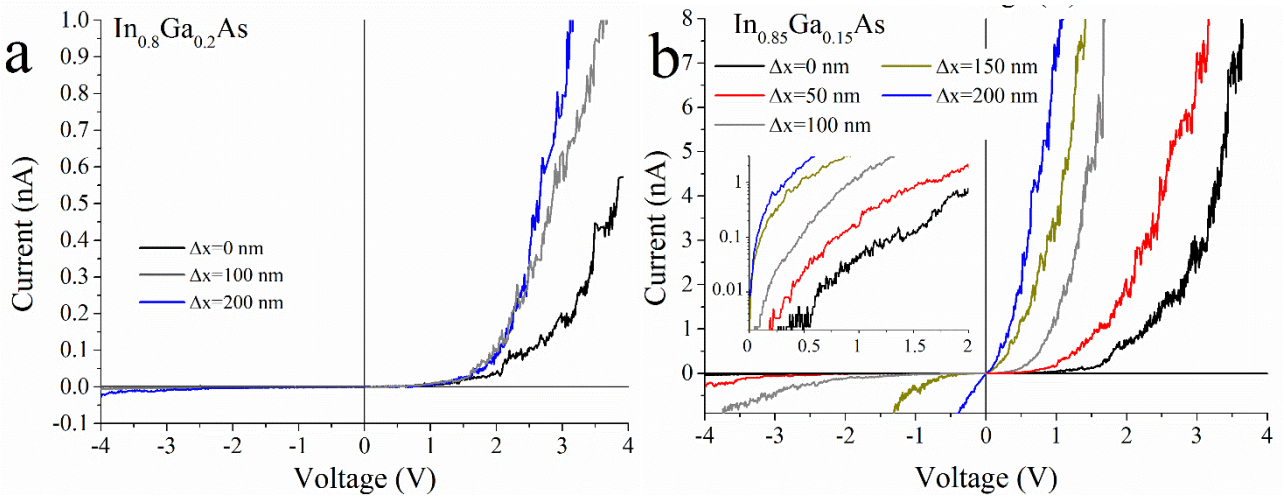

Рисунок 5.21 ВАХ, измеренные при различных деформациях НП, вызванных боковым смещением зонда АСМ на Δx для (a) НП $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ и (b) НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$. На вставке показаны ВАХ для НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ в логарифмическом масштабе.

Положение дна зоны проводимости для WZ $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ НП можно рассчитать с помощью линейной аппроксимации зонных параметров WZ GaAs и InAs НП. Для WZ InAs НП положение дна зоны проводимости относительно уровня вакуума можно взять из работы [73], в которой InAs НП с WZ и ZB включениями изучались с помощью сканирующей туннельной спектроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии. Измеренное положение дна зоны проводимости в WZ InAs НП на 120 мэВ выше, чем для ZB. Однако учитывая локальный уровень вакуума, сродство к электрону будет на 40 мВ меньше. Для WZ GaAs НП дно зоны проводимости на 100 мэВ выше, чем в кубических GaAs НП [338], но положение дна зоны проводимости относительно уровня вакуума неизвестно. Серая полоса на Рисунке 5.22 (b) представляет область возможных положений зоны проводимости в тройных $In_xGa_{1-x}As$ НП относительно уровня вакуума для различного содержания индия x.

Для точного определения коэффициентов деформации k необходимо учитывать, что зона проводимости вюрцитных GaAs и InAs включает долины $Г_{7c}$ и $Г_{8c}$, коэффициенты деформации которых противоположны по знаку [108]. Энергетическое разделение долин $Г_{7c}$ и $Г_{8c}$ в GaAs составляет приблизительно 60 мэВ [339], тогда как для InAs оно составляет ~0.8 эВ [340]. Следовательно, для $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ мы можем анализировать только поведение $Г_{7c}$. Коэффициент деформации для долины $Г_{7c}$ для вюрцитных GaAs НП равен k_{GaAs}=-61 мэВ/% [108]. Для WZ InAs НП известно только теоретически рассчитанное значение k_{InAs}=-~31 мэВ/%[341]. Линейная аппроксимация дает -37 мэВ/% для $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ НП. Следовательно, деформация растяжения ε_{zz} ~ 4%,

смещающая дно зоны проводимости вниз на 150 мэВ, достаточна для обеспечения появления уровня Ферми в зоне проводимости для НП с концентрацией индия x ~ 0.8 (см. Рисунок 5.22 (b)).

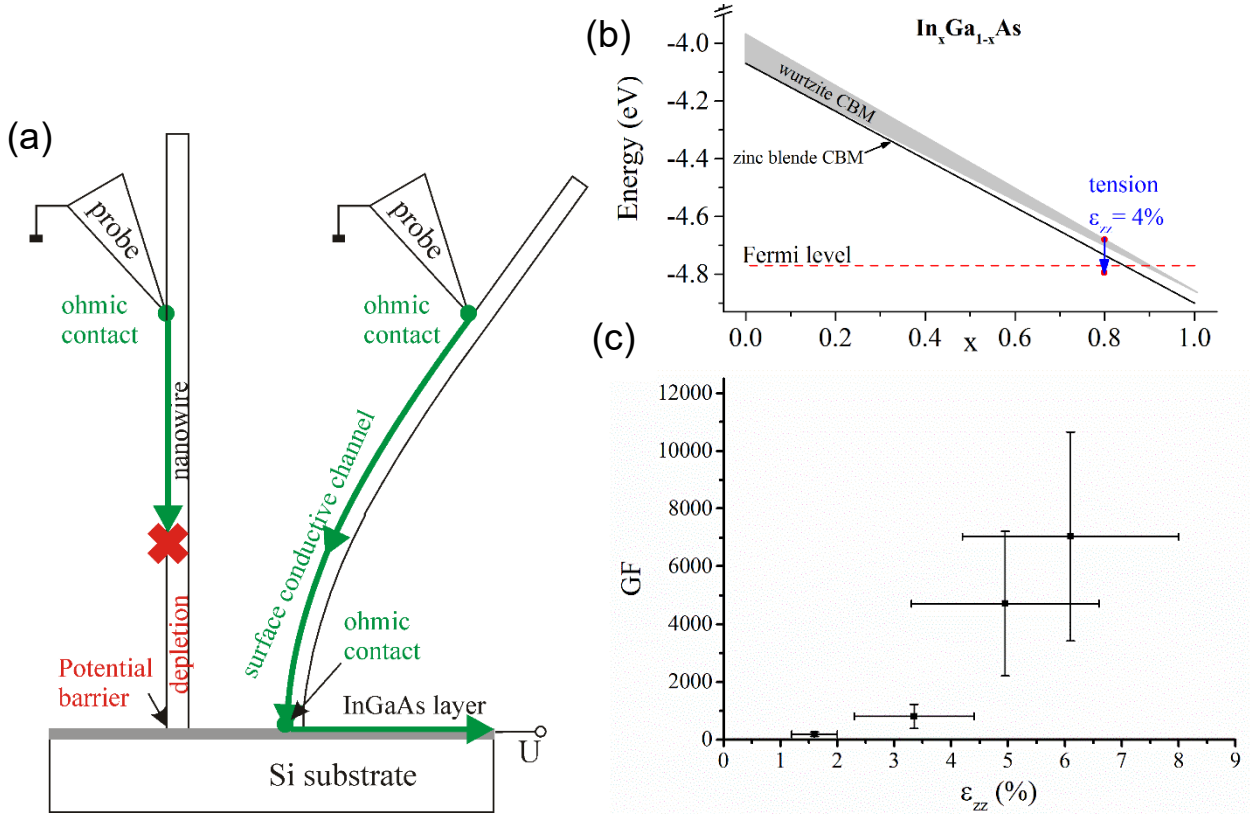

Рисунок 5.22 (a) Схематическое изображение прохождения тока (зелёная стрелка) в НП без деформации (слева) и при приложенной деформации (справа). (b) Энергетическая диаграмма, показывающая положение дна зоны проводимости и поверхностного уровня Ферми (красная линия) относительно уровня вакуума в НП $In_xGa_{1-x}As$. Серая область показывает возможное положение дна зоны проводимости в WZ НП. Синяя стрелка показывает смещение зоны проводимости при деформации 4%. (c) Значения коэффициентов тензочувствительности рассчитаны на основе измерений одиннадцати НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$. Коэффициенты тензочувствительности были рассчитаны для напряжения смещения 0.5 В.

Чтобы объяснить наблюдаемое значительное увеличение тока, вызванного деформацией, для НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$, показанное на Рисунке 5.21 (b), рассмотрим протекание тока вдоль НП в конфигурации, показанной на Рисунке 5.22 (a). В этой конфигурации электрический ток последовательно протекает через контакт зонд-НП, вдоль НП и, наконец, через контакт НП-подслой InGaAs. Поскольку зонд касается НП в точке с концентрацией индия x ~ 0.9 (см. Рисунок 5.19 (d)), контакт зонд-НП должен быть омическим (см. Рисунок 5.22 (b)). Для подтверждения была измерена ВАХ от ZB InGaAs подслоя (In ~ 0.85). ВАХ была линейной, что указывает на формирование омического контакта с зондом. Поскольку содержание индия в основании таких НП составляет x=0.8, уровень Ферми без деформации располагается немного ниже дна зоны проводимости.

В результате вблизи основания НП появляется приповерхностная обедненная область с высоким сопротивлением, а измеренная выпрямляющая ВАХ указывает на наличие потенциального барьера. Приложенная деформация смещает дно зоны проводимости вниз со скоростью k~-37 мэВ/% и модулирует высоту потенциального барьера и величину сопротивления НП. Когда растягивающая деформация в основании НП достигает своего максимального значения ε_{zz}≈4% на стороне НП, касающейся зонда, в зоне проводимости возникает поверхностный уровень Ферми, который преобразует выпрямляющий контакт НП-подложка в омический контакт в этой области. В результате на стороне НП, касающейся зонда, между зондом АСМ и основанием НП возникает канал проводимости (зеленая линия на Рисунке 5.22 (a)), что приводит к увеличению проводимости НП на несколько порядков.

Напротив, при той же степени деформации ВАХ, измеренная для НП $In_{0.8}Ga_{0.2}As$, сохраняет свой выпрямляющий характер и обнаруживает лишь небольшое увеличение тока. В таких НП содержание индия вблизи основания составляет x ~0.6, а зазор между поверхностным уровнем Ферми и дном зоны проводимости составляет 270 мВ (Рисунок 5.22 (b)). Следовательно, даже при максимальной степени деформации уровень Ферми остаётся ниже дна зоны проводимости. В этом случае наблюдаемое увеличение проводимости НП обусловлено уменьшением высоты потенциального барьера между НП и подложкой.

Для оценки воспроизводимости наблюдаемого увеличения тока было проведено исследование одиннадцати $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ НП. На Рисунке 5.22 (c) показаны значения коэффициента тензочувствительности (GF), рассчитанные для этих НП при различных приложенных деформациях ε. GF рассчитывается по следующему выражению: $GF=(\Delta I/I)/\varepsilon$, где ΔI — увеличение электрического тока при приложенных деформациях ε. Для получения GF необходимо знать величину деформации. Рассчитанное значение деформации зависит от диаметра основания НП. К сожалению, диаметры оснований для исследованных НП находятся в диапазоне 20–40 нм. Такое отклонение приводит к ошибке в определении деформации. Увеличение диаметра от 20 до 40 нм удваивает величину деформации.

Из Рисунка 5.22 (c) следует, что коэффициент GF достигает значения 10000. Это значение значительно превышает значения, полученные для обычного кремниевого тензорезистора p-типа [342] (GF~200) и даже превышает GF для кремниевых НП (GF~6500) [343]. Полученный высокий коэффициент тензочувствительности перспективен для разработки электронных переключателей и датчиков с высокой эффективностью.

В заключение, показано, что деформация растяжения НП $In_xGa_{1-x}As$ сильно влияет на их проводимость и значительно увеличивает прямой ток при измерении ВАХ методом C-AFM и боковом изгибе НП зондом. Для НП $In_{0.85}Ga_{0.15}As$ при деформации ~4% проводимость увеличивается на три порядка. Эти эффекты обусловлены смещением дна зоны проводимости ниже поверхностного уровня Ферми под действием деформации, что приводит к образованию канала поверхностной проводимости в деформированных НП. Наблюдаемые эффекты могут быть использованы для разработки электромеханических переключателей и тензодатчиков с высокой чувствительностью.

5.2.2 **Пьезоэлектрическая генерация в GaAs НП.**

В разделе 2.4.4 было показано, что при сканировании массива НП АСМ зондом в цепи зонд-НП-подложка может протекать электрический ток без приложения внешнего напряжения. Данный ток был вызван влиянием пьезоэлектрических зарядов на высоту барьера-Шоттки при деформации НП. Наиболее исследованными НП для пьезоэлектрической генерации являются НП ZnO и различные соединения A3N. Как уже говорилось в первой главе A3As и A3P с WZ кристаллической решёткой также могут быть перспективными для пьезоэлектрической генерации. В данном разделе рассмотрим пьезоэлектрическую генерацию в GaAs НП [A15].

Исследуемые образцы были теми же самыми, что и в разделе 5.1.5. Схема эксперимента и соответствующее описание были представлены во второй главе (см. Рисунок 2.21). Сканирование на расстоянии Z, значительно меньшем длины НП L, приводило к его изгибу зондом АСМ (Рисунок 2.21 (a)). Уменьшение этого расстояния увеличивало изгиб (Рисунок 2.21 (b–d)). Карты электрического тока, полученные на одном и том же НП при разных расстояниях Z, представлены на Рисунке 2.21 (c) и (d), где карты электрического тока, полученные в направлениях «вперед 2» и «назад 1», объединены.

Увеличение деформации НП приводит к увеличению тока, протекающего в цепи. Поэтому для детального рассмотрения вышеупомянутого эффекта были измерены зависимости электрического тока от расстояния Z, т.е. силы взаимодействия зонда с НП. На Рисунке 5.23 показаны эти зависимости, полученные в темноте и при освещении. Построенные значения тока были взяты как максимальные значения из соответствующих карт электрического тока, зарегистрированных для каждого смещения. Рисунок 5.23 показывает, что увеличение деформации НП усиливает ток от 1 до 9 пА

(для измерений использовался специальный высокочувствительный фА столик). Кроме того, амплитуда тока увеличивается от 9 пА до 1 нА в условиях освещения.

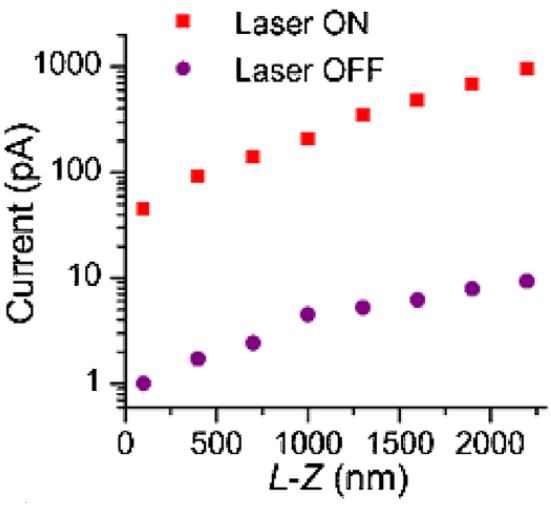

Рисунок 5.23 (а) Экспериментальные зависимости тока короткого замыкания от расстояния зонд-поверхность при боковом изгибе НП в темноте (синий), и при освещении (красный).

Для объяснения увеличения тока короткого замыкания в условиях освещения вспомним результаты, представленные в разделе 5.1.5: при одноосном сжатии НП ток короткого замыкания уменьшался (см. Рисунок 5.16). Можно предположить, что при растяжении НП, ток должен увеличиваться. В эксперименте по измерению «пьезоэлектрической» генерации зонд как раз касается растянутой части. Важно подчеркнуть, что в данном случае, вследствие относительно высокого легирования НП, пьезоэлектрический эффект оказывает незначительное влияние на изменение тока короткого замыкания. Основной вклад обусловлен тензорезистивным эффектом и его влиянием на фототок.

Рассмотрим теперь ток короткого замыкания в условиях темноты. Наблюдаемые значения силы тока крайне малы вследствие влияния двух включённых на встречу друг другу барьеров в данном образце и перераспределения носителей заряда, вследствие тензорезистивного и пьезоэлектрического эффектов. Тем не менее, это был единственный образец, в котором наблюдался ток короткого замыкания при сканировании массива НП в условиях темноты.

Здесь важно сделать небольшое отступление. В данной диссертации, выше, в основном изложены положительные результаты. Однако при проведении научной деятельности довольно часто результаты, ожидаемые из начальных предпосылок, не наблюдаются в эксперименте. Таким примером как раз и является пьезоэлектрическая генерация в A3As и A3P НП, под исследование которой был получен РНФ грант.

Предпосылки к исследованию опирались на работу автора, представленную выше и работы [114,116], обсуждённые в первой главе. Для этого исследовались GaAs и InP НП с WZ структурой. Большинство образцов были выращены в группе Г.Э. Цырлина, однако часть образцов были получены и из группы проф. Dan Ritter (Technion, Израиль), по инициативе зарубежной стороны, которая предоставила core/shell НП InP/GaP[344] с большим набором толщин и легирования.

Сканирование массивов полученных образцов (GaAs и InP [A46, A45]) НП, выращенных на различных подложках (GaAs, InP, графен/SiC или Si), с различными уровнями легирования, как с пассивацией поверхности, так и без неё, а также с различной геометрией каталитической шапочки, частично покрывающей вершину НП, не выявили тока короткого замыкания. Проверочные эксперименты на массивах ZnO НП данный ток уверенно выявляют. Основной причиной «отрицательного» результата являются относительной низкие пьезоэлектрические коэффициенты (относительно ZnO), а также относительно толстый поверхностный оксид, как на пассивирующих слоях, так и на непассивированной поверхности. Это приводит к тому, что в непассивированных НП, приповерхностная ОПЗ занимает объём слаболегированных НП.

При повышении легирования проводимость возрастает, но при этом увеличивается экранирование пьезоэлектрических зарядов свободными носителями заряда. В пассивированных НП хорошо проводящий электрический контакт возможен только к каталитической шапочке, но при этом шапочка не должна покрывать всю вершину НП и закорачивать растянутую и сжатую части НП (подробности были в разделе 2.4.4). В итоге единственным относительно успешным результатом, является НП, представленный в данном разделе. При этом величина наблюдаемых токов короткого замыкания в условиях темноты делает данные НП не перспективными для практического применения.

Однако при исследовании образцов с массивами НП, ток короткого замыкания наблюдался в ряде случаев, когда зонд касался подложки [A46, A45]. Данный ток обусловлен трибоэлектрической генерацией. Относительно новым (для поверхности полупроводников) и активно исследуемым явлением[345–347], чтобы не перегружать диссертацию, здесь оно подробно не обсуждается.

5.3 Определение концентрации носителей заряда в GaP НП

Продемонстрированный в прошлых разделах комплекс подходов по определению уровня легирования в GaAs НП с помощью C-AFM был применён для определения легирования GaP НП. Стоит отметить, что проблема легирования GaP НП, выращенных

методом МПЭ, особенно n-типом была не исследована. Целью было определение типа и уровня легирования в GaP НП.

Исследуемые GaP НП были выращены в Академическом Университете в группе проф. И.С. Мухина (В.В. Фёдоров) методом МПЭ на установке Veeco GEN III. Потоки легирующей примеси (Be или Si) калибровались по измерениям холловской проводимости легированных p- и n-типа планарных слоев GaP, выращенных на буферных слоях i-GaP на Si(001). Массивы НП формировались с помощью автокаталитического механизма роста ПЖК с использованием капель Ga. Рост легированных GaP НП p- и n- типа проводился на высоколегированных подложках Si (111) p- и n- типа, соответственно ($N_A = 1 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, $N_d = 2 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$). Важно отметить, что постоянные решётки Si (111) и GaP НП близки.

Диапазон соотношений потоков V/III, обеспечивающих стабильный рост ПЖК, оказывается весьма ограниченным, что затрудняет достижение оптимальных условий роста. Было обнаружено, что стабильный рост ПЖК GaP:Be НП может быть достигнут путем повышения температуры роста T_{gr} до 640 °C. СЭМ-изображение массива легированных бериллием GaP НП, выращенных в течение 120 мин при V/III=10, представлено на Рисунке 5.24 (a). НП имеют длину 2.4 мкм и толщину 80–100 нм вблизи основания и утолщаются до 150 ± 10 нм вблизи верхней грани, которая покрыта каталитической каплей.

Использовалась двухступенчатая технология роста, позволяющая эффективно легировать n-типом GaP НП с помощью Si, включающая предварительное формирование тонкого ядра GaP:Si НП в автокаталитическом режиме ПЖК с последующим формированием высоколегированной оболочки GaP:Si НП посредством роста пар-кристалл. Использовался поток Si, соответствующий концентрации носителей в планарном слое GaP $7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. На первом этапе ядра НП выращиваются в потоке Si при T_{gr} =630 °C и соотношении потоков V/III=30 в течение 33 мин. Для остановки роста ПЖК каталитические капли Ga расходуются, при этом потоки P_2 и Si остаются открытыми в течение 20 мин. В результате формируется ядро НП длиной 3.8 ± 0.8 мкм и толщиной 60 ± 10 нм. На втором этапе рост оболочки НП осуществляется при пониженной температуре роста 500 °C и с избытком потока V группы (V/III = 40, что примерно в 7 раз превышает стехиометрическое соотношение потоков) в течение 60 мин.

Низкая температура роста и высокая величина потока V группы способствуют включению Si в Ga подрешётку, в отличие от роста методом ПЖК под действием Ga-каталитических капель. СЭМ-изображение полученного массива GaP:Si ядро/оболочка НП представлено на Рисунке 5.24 (b). Массив обладает относительно низкой

поверхностной плотностью и высокой однородностью НП, которые имеют такую же высоту 4 мкм, как и исходное ядро НП, и увеличенный диаметр 160 и 130 (± 10) нм на верхней и нижней гранях соответственно.

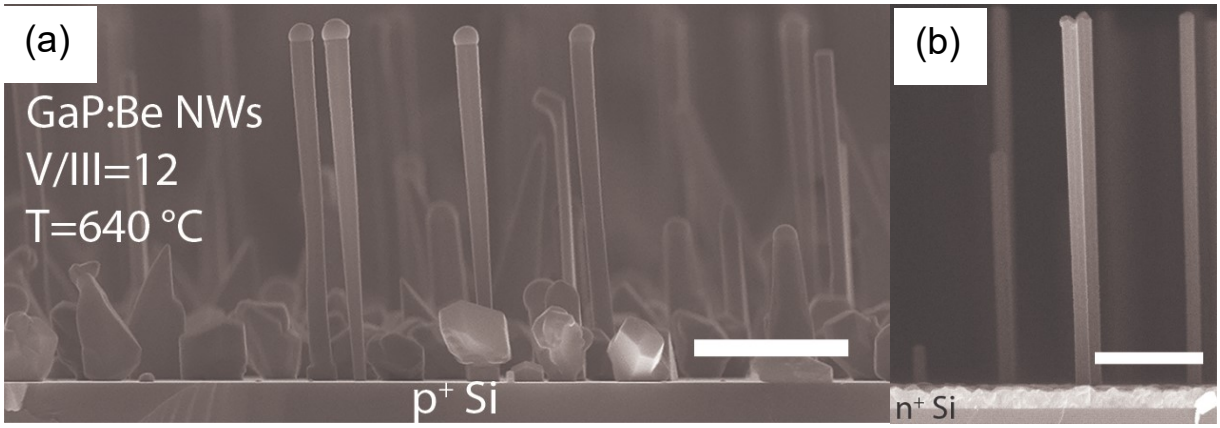

Рисунок 5.24 СЭМ изображения массивов GaP НП (a) легированные бериллием, (b) с оболочкой легированной кремнием в результате двухэтапного роста. Масштабная линейка равна 1 мкм.

Электропроводность отдельных вертикальных НП исследовалась путем измерения ВАХ методом C-AFM. Сначала были получены координаты нескольких НП путем сканирования рельефа образца. Затем отключалась система обратной связи микроскопа и вручную позиционировался заземленный проводящий наконечник зонда для установления механического контакта с верхней гранью НП. Затем подавалось напряжение смещения на проводящую подложку и измерялся токовый сигнал в цепи подложка/НП/зонд, как показано на Рисунке 5.25 (a).

На Рисунке 5.25 (b) показана топография поверхности обоих исследуемых образцов, а также полученные ВАХ для нескольких НП. Представлены данные для 5 различных НП для каждого образца, координаты которых обозначены на топографических изображениях синими крестиками. Анализировались только токи в диапазоне 10 нА. Важно отметить, что линейный участок ВАХ в диапазоне до 10В не наблюдался вследствие влияния двух включённых навстречу друг другу барьеров. Видно, что полученные кривые довольно гладкие, что указывает на стабильный электрический контакт между острием и НП во время измерений. Каждая полученная кривая хорошо воспроизводится, что было доказано проведением нескольких десятков последовательных измерений на одном и том же НП.

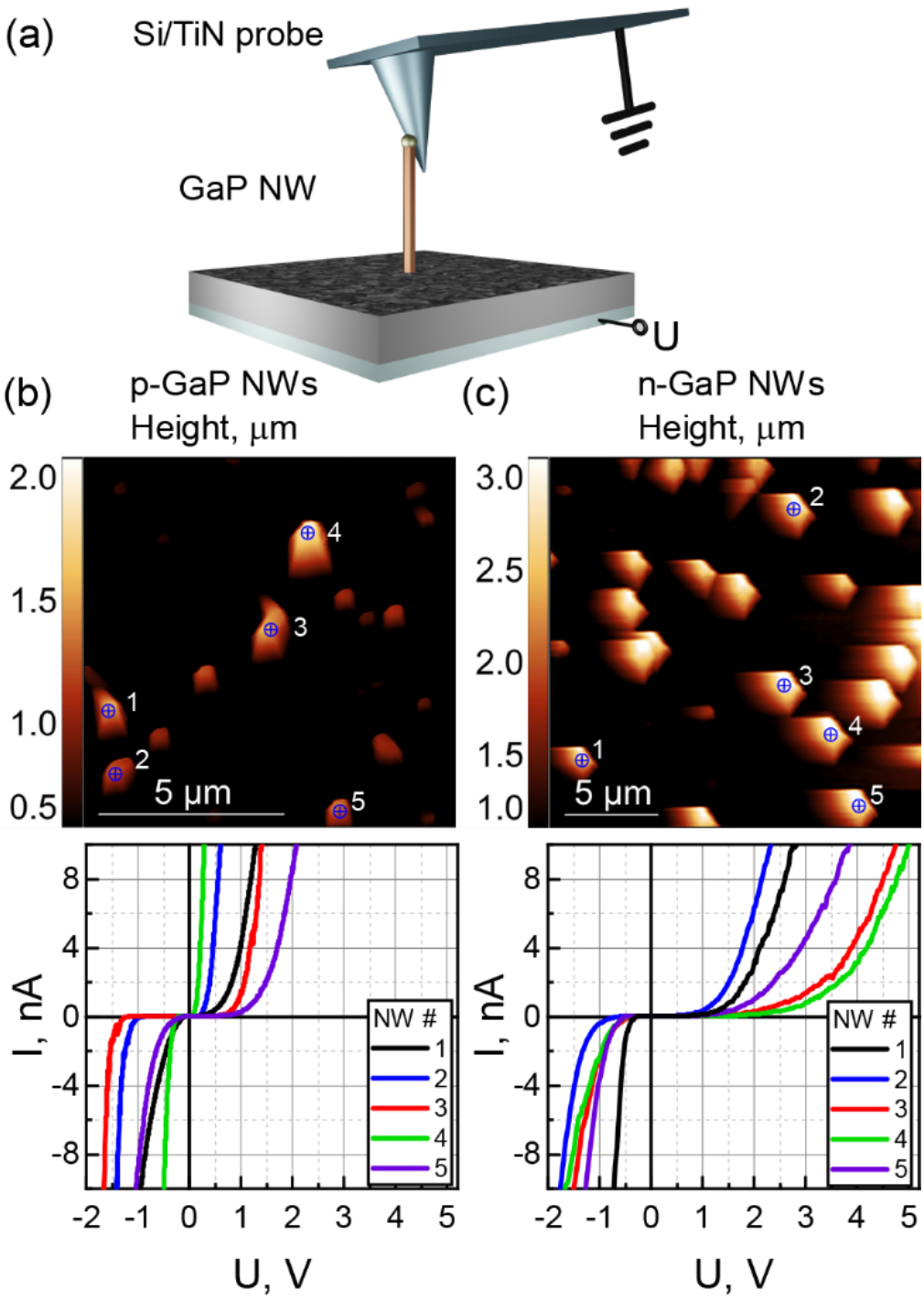

Рисунок 5.25 (a) Схема измерений ВАХ отдельного НП (не в масштабе), (b, c) топография поверхности и ВАХ НП GaP:Be (b) и GaP:Si (c)

Кривые были получены в условиях темноты, чтобы избежать фотогенерации в подложке Si. Все измеренные кривые демонстрируют выпрямляющее поведение, обусловленное в основном барьерами НП/зонд и НП/подложка. Форма кривых значительно различается между несколькими НП каждого образца. Это связано с неоднородностью выращенных массивов. Толщина и уровень легирования естественным образом варьируются от одного НП к другому в пределах одного массива.

Для оценки уровня легирования НП было проведено численное моделирование полученных ВАХ в пакете Silvaco. Размеры НП были оценены по изображениям, полученным с помощью СЭМ. Подвижности носителей заряда составляли $\mu_e=\mu_h=10$ $см^2/В\cdot с$, в соответствии с работами [348,349]. Высота барьера Шоттки ($\Phi_{b)}$ между (110) GaP и TiN была неизвестна, и варьировалась в расчёте около значения 1.23 эВ [350]. Моделирование заключалось в воспроизведении одной экспериментальной ВАХ для каждого образца, а именно кривых #1 на Рисунке 5.25. Варьировался уровень легирования и работа выхода верхнего контакта до достижения наилучшего соответствия. Вследствие высокого уровня легирования влияние ППС не учитывалось при моделировании.

Наилучшее соответствие для выбранных экспериментальных кривых было достигнуто при следующих параметрах: N_D(Core) = $7\cdot10^{17}$ $см^{-3}$, N_D(Shell) = $5.7\cdot10^{18}$ $см^{-3}$, Φ_b = 1 эВ. Для GaP:Be НП N_A = $1.9\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ и Φ_b = 1.15 эВ. Легирование НП n-GaP считалось аксиально однородным, что подтверждалось однородностью ВАХ, зарегистрированных в нескольких точках вдоль горизонтальных НП на золотой подложке (здесь не показано), в то время как радиальное распределение легирования в первом приближении считалось ступенчатым. Учитывая значительный коэффициент объемной диффузии примеси Be в материалах A3B5 при повышенных температурах и малом диаметре НП, предполагалось равномерное распределение атомов примеси Be за счет объемной диффузии при температуре роста 640 ◦C.

Сравнение смоделированных и экспериментальных кривых представлено на Рисунке 5.26. Уровень легирования, по-видимому, является наиболее критическим параметром, изменение которого в пределах одного порядка величины полностью изменяет электрические свойства НП. В то же время изменение геометрии НП, подвижности и высоты барьера Шоттки в пределах точности их оценки не приводит к столь резким изменениям, вследствие большой ширины запрещённой зоны в GaP. Влияние уровня легирования на ВАХ объясняется взаимодействием барьеров Шоттки и гетеробарьеров, подключенных встречно к НП. Ток в цепи подложка/НП/зонд зависит от туннельного тока, проходящего через барьеры, поскольку термоионная эмиссия мала для барьеров с высокой энергией. Поскольку туннельный ток доминирует при высоком уровне легирования, уменьшение легирования резко снижает ток (см. красную кривую на Рисунке 5.26 (b)).

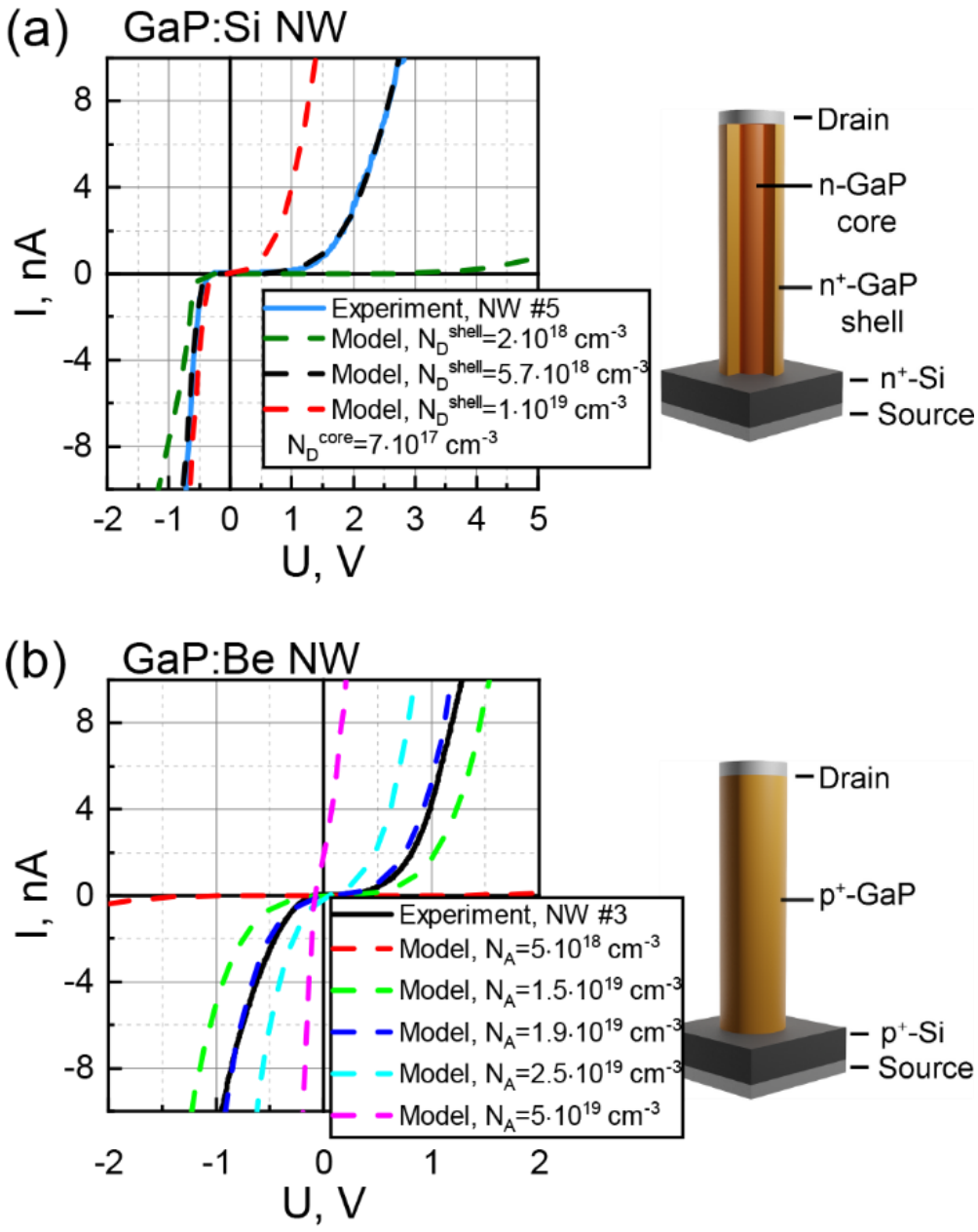

Рисунок 5.26 Схемы моделей и соответствующие серии смоделированных и экспериментальных ВАХ для (a) n-GaP и (b) p-GaP НП.

C-AFM позволяет изучать транспортные свойства множества отдельных НП, что полезно для получения статистических данных и оценки их среднего уровня легирования. Расширенные наборы ВАХ десяти НП каждого типа представлены на Рисунке 5.27. Моделирование экспериментально наблюдаемых ВАХ с изменением уровня легирования в модели до полного покрытия их разброса позволяет оценить дисперсию уровня легирования в исследуемых массивах НП. Установлено, что уровень легирования варьируется от $4{\cdot}10^{18}$ до $6{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$ в массиве, легированном Si, и от $0.8{\cdot}10^{19}$ до $3{\cdot}10^{19}$ см$^{-3}$ в массиве, легированном Be.

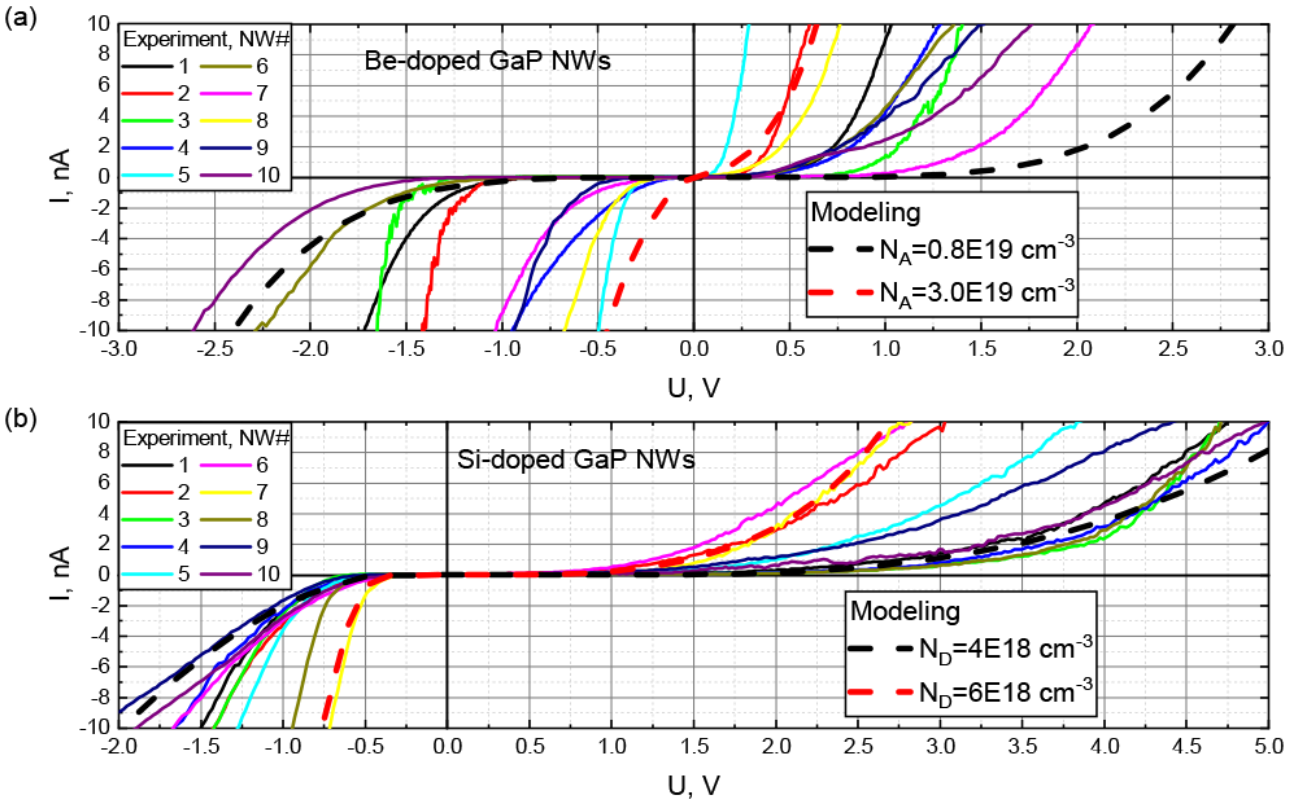

Рисунок 5.27 Экспериментальные ВАХ 10 отдельных вертикальных GaP НП, легированных бериллием (a) и кремнием (b), а также смоделированные кривые с различным уровнем легирования.

Для проверки численных результатов был проведён дополнительный независимый эксперимент с горизонтальным GaP:Si НП с двумя омическими контактами. Для этого НП был перенесен на чистую кварцевую подложку. После этого с помощью лазерной литографии были созданы два металлических электрода. Изготовление омических контактов к GaP затруднено из-за широкой запрещенной зоны и требует использования отожженных контактов с добавлением легирующих металлов. Контакты были сформированы путем осаждения Ni/Pd/Si/Al последовательно с толщинами 3 нм, 15 нм, 30 нм и 200 нм соответственно [351]. Структура была отожжена после осаждения металла при различных температурах от 175 до 350 °C. ВАХ, полученная в такой геометрии, представлена на Рисунке 5.28 (b), из которого следует, что 350 °C является достаточной температурой отжига для того, чтобы контакты стали омическими. СЭМ изображение НП представлено на Рисунке 5.28 (a).

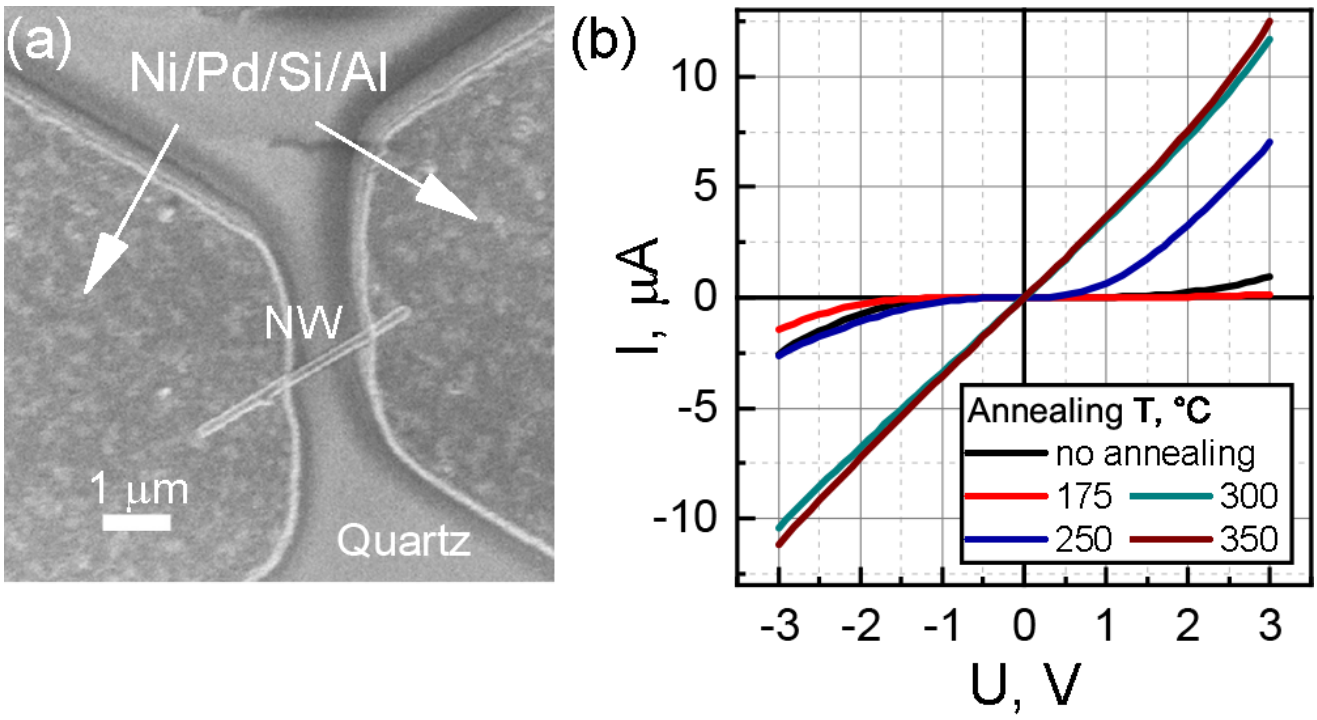

Рисунок 5.28 ВАХ Горизонтальный GaP:Si НП с двумя металлическими контактами. (a) СЭМ изображение (b) ВАХ полученные после различных температур отжига.

Таким образом, предлагаемый подход подходит для формирования омических контактов к одиночному НП n-GaP, что крайне важно для разработки устройств на основе НП. На основе наклона линейной ВАХ, подвижности носителей заряда, и размеров НП была оценена концентрация основных носителей заряда, которая составила N_d=3.25·10^{18} см$^{-3}$, что хорошо согласуется со значением полученным методом C-AFM и моделированием. Следовательно предложенная численная модель предсказывает уровень легирования с хорошей точностью. Учитывая неопределенности в площади контакта между зондом и НП и высоты барьера Шоттки, можно заключить, что достигнутый уровень легирования лежит в диапазоне N_D=3-6·10^{18} см$^{-3}$ и N_A=0.8-3·10^{19} см$^{-3}$ для GaP:Si и GaP:Be НП соответственно. Данные уровни также подтверждаются результатами анализа LO линий КРС спектров [352].

Горизонтальная геометрия НП с двумя контактами позволяет независимо определять тип легирования НП. Для этого к горизонтальной НП с уже имеющимися двумя литографическими контактами (истоком и стоком) был добавлен третий контакт (затвор), организованный с помощью АСМ-зонда. Затем измерялся ток исток-сток в зависимости от приложенного напряжения затвора. Результаты представлены на Рисунке 5.29, показывающем, что ток увеличивается при положительном напряжении

затвора и уменьшается при отрицательном, что типично для канала n-типа, подтверждая, что легированная Si GaP НП имеет n-тип.

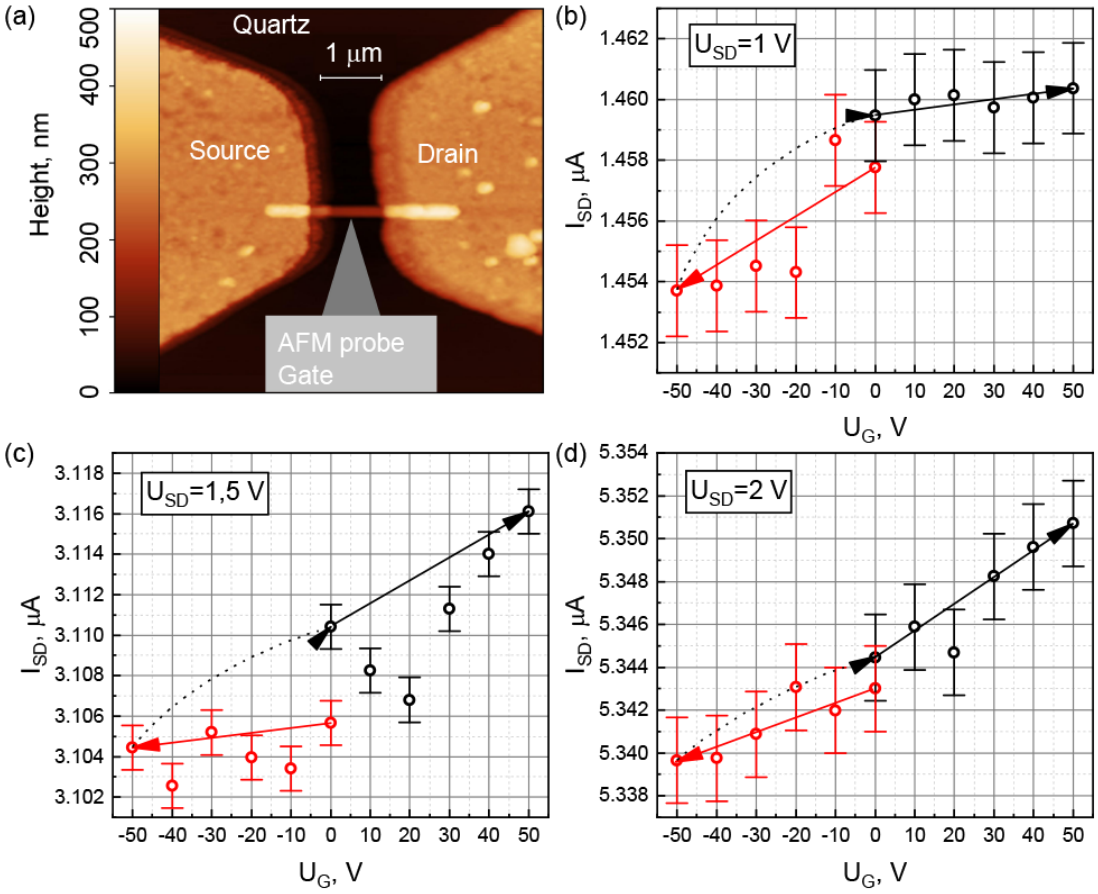

Рисунок 5.29 (a) АСМ-топография легированного кремнием GaP НП, (b–d) Ток исток-сток как функция напряжения АСМ затвора, измеренного при различных напряжениях исток-сток: 1 В (b), 1.5 В (c), 2 В (d)

В заключение, методом C-AFM совместно с численным моделированием определены уровни легирования одиночных GaP выращенных на Si подложках. Полученные ВАХ отдельных НП указывают на легирование пределах N_D = 3–6·10^{18} $см^{-3}$ и N_A = 0.8–3·10^{19} $см^{-3}$ для GaP:Si и GaP:Be НП, соответственно. Таким образом подтверждена высокая точность разработанного подхода в определении уровня легирования.

5.4 Фотолюминесценция GaAs НП

Перейдём теперь к оптическим свойствам GaAs НП, в частности рассмотрим особенности фотодеградации пассивированных GaAs НП [A47], а также обсудим спектральные особенности в области 1.7-2.0 эВ.

5.4.1 **Фотодеградация пассивированных GaAs НП**

В третьей и четвёртой главах обсуждалось фотоокисление поверхности GaAs со слоем естественного оксида. Применение GaAs НП в солнечных элементах накладывает требование на разработку защитных покрытий, предотвращающих фотоокисление. Также такие покрытия должны быть пассивирующими и снижать ППС. Рассмотрим в данном разделе фотодеградацию различных пассивирующих покрытий GaAs НП, которые в контексте влияния на ВАХ рассматривались в разделе 5.1.1.

Для исследования НП были перенесены на Si/SiO_2 подложку. Экспериментальная процедура изучения процесса фотодеградации была следующей. Сначала был измерен спектр фотолюминесценции НП при плотности мощности 10 кВт/см², затем НП подвергались последовательному воздействию лазерного излучения длительностью в одну минуту с плотностью мощности, варьируемой в диапазоне от 10 до 2000 кВт/см². После каждого воздействия лазерного излучения спектры фотолюминесценции измерялись при низкой плотности мощности накачки 10 кВт/см².

На Рисунке 5.30 представлены спектры ФЛ, измеренные для эталонных (непассивированных) и пассивированных НП с уровнем легирования $N_a \sim 10^{19}$ $см^{-3}$ при низкой плотности накачки 10 $кВт/см^2$. Спектр фотолюминесценции на Рисунке 5.30 (a) демонстрирует относительно широкий пик с максимальной интенсивностью при 1.4 эВ. Смещение пика в область меньших энергий (относительно E_g = 1.42 эВ для GaAs при комнатной температуре) и его форма обусловлены высоким уровнем легирования p^+ и согласуются со спектрами ФЛ, измеренными другими группами для p^+ GaAs, легированного Zn [353].

Для оценки эффективности методов пассивации по интенсивности фотолюминесценции спектры ФЛ представлены в логарифмическом масштабе на Рисунке 5.30 (b). Поскольку пассивация снижает плотность поверхностных состояний, действующих как центры безызлучательной рекомбинации, интенсивность фотолюминесценции должна увеличиваться. Чем ниже плотность поверхностных состояний, тем выше интенсивность фотолюминесценции. Из Рисунка 5.30 (b) следует, что пассивация AlGaAs является наиболее эффективной и увеличивает интенсивность ФЛ на два порядка. Химическая GaN пассивация несколько менее эффективна, в то время как пассивация GaP увеличивает интенсивность ФЛ только на один порядок.

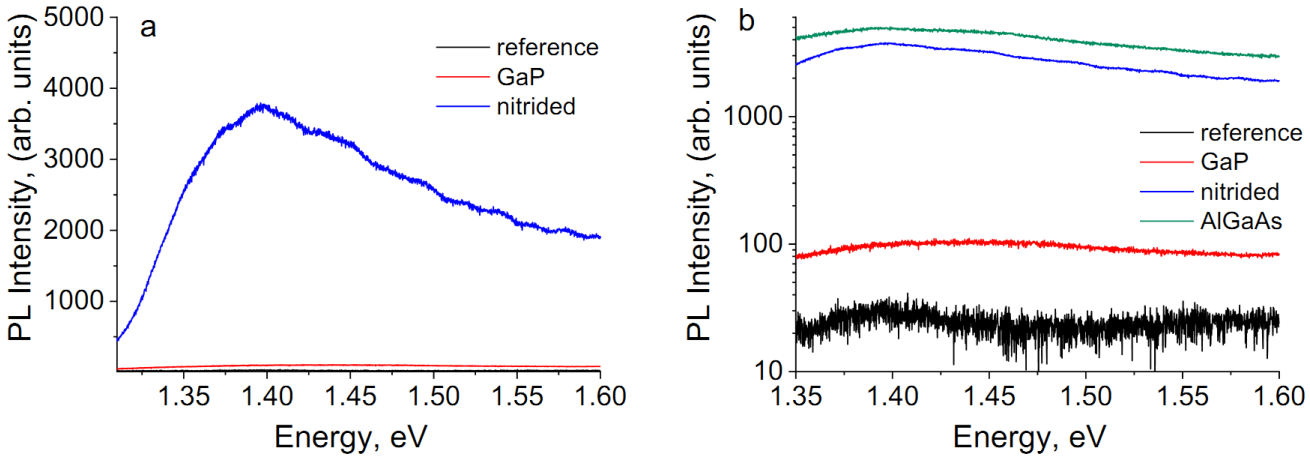

Рисунок 5.30 Спектры фотолюминесценции, измеренные для непассивированного GaAs НП (черная кривая), пассивированного GaP (красная кривая), нитридизованного (синяя кривая) и пассивированного AlGaAs (зеленая кривая), построены в (a) линейном масштабе и (b) логарифмическом масштабе.

Стоит отметить, что в отличие от случая слаболегированных НП (см. Рисунок 5.6 (a)), нитридная пассивация приводит к увеличению интенсивности ФЛ не в 6 раз, а на два порядка. Это обусловлено высоким уровнем легирования НП и наличию ФЛ при уровне накачки 10 кВт/см^2 вследствие не обеднённого ядра, в котором происходит излучательная рекомбинация. Пассивация приводит как к увеличению не обеднённого ядра, так и снижению скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации[8]. Вклад этих двух факторов проявляется в более значительном увеличении интенсивности ФЛ сильнолегированных GaAs НП по сравнению со слаболегированными.

Исследование фотодеградации НП показывает, что пассивация AlGaAs является наиболее стабильной и ФЛ гаснет после минутного воздействия на НП лазерного излучения с плотностью мощности 500 кВт/см^2. За это время оболочка AlGaAs толщиной 10 нм успевает полностью окислиться. Пассивация GaP деградирует после минутного воздействия с плотностью мощности 300 кВт/см^2. Отметим, что толщина GaP составляла один монослой, но вследствие большей стабильности GaP по сравнению с AlGaAs, данная пассивация оказалась сравнительно стабильной. Наименее стабильной пассивацией оказалась нитридная пассивация, которая разрушается при мощности 30 кВт/см^2.

Нитридная пассивация менее стабильна из-за большого несоответствия кристаллических решеток GaAs и GaN. Напряженный слой GaN при лазерном

возбуждении и соответствующем нагреве деградирует быстрее, чем менее напряженные слои GaP и AlGaAs.

Учитывая результаты C-AFM исследования данных пассивированных и непассивированных НП, можно отметить, что наиболее эффективной и стабильной является AlGaAs пассивация. Однако рост относительно толстых AlGaAs боковых покрытий не всегда желателен, например для случая создания контактов к горизонтально лежащему НП. В этом случае нитридная пассивация является более предпочтительной если не подразумевается нагрев НП или засветка высоко интенсивным оптическим излучением. GaP пассивация менее эффективно снижает плотность поверхностных состояний, однако проникновение фосфора под каталитическую шапочку при росте формирует омический контакт между НП и шапочкой.

5.4.2 **Спектральные особенности ФЛ GaAs НП в области 1.6-2.2 эВ**

На Рисунке 5.31 представлены спектры ФЛ от одиночного GaAs НП с $N_a=5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ с GaP покрытием (образец № 10, Таблица 4). НП были перенесены на Si/SiO_2 подложку. Спектры измерялись при различных температурах с интенсивностью накачки 100 кВт/см^2 на длине волны 532 нм. Спектры измерялись при повышении температуры от 79К до комнатной. На спектрах (при комнатной температуре) можно выделить три широких пика в области 1.4 эВ, 1.7 эВ и 2.1 эВ. Обсудим данные пики подробнее.

Пик в области 1.4 эВ соответствует краевой ФЛ GaAs его ширина и температурная зависимость положения максимума согласуется с литературными данными для GaAs:Zn с $N_a=5\cdot10^{19}$-$9\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ [353,354], что в очередной раз подчёркивает относительно высокую точность определения уровня легирования GaAs НП методами C-AFM.

Пик в области 1.7 эВ имеет дискуссионную природу. Действительно, в работах [354,355], а затем и в работе [353] данный пик приписывался переходам из зоны проводимости в спин-отщеплённую валентную зону $Г_{7v}$. Однако, в работе [356] доказывается, что данный пик соответствует переходам из L-долины зоны проводимости в валентную зону. Это обосновано действительным наблюдением переходов со спин-отщеплённой зоны в ФЛ n-GaAs.

Кроме того, следует учитывать, что в GaAs НП, ФЛ в области 1.7-1.8 эВ может быть обусловлена образованием слоя GaO_x (см. Рисунок 3.36 (a), (c)). Для исключения вышеназванной (GaO_x) причины исследования проводились в азотной ячейке и спектры измерялись при повышении температуры. Наличие линии 1.7 эВ на начальном спектре, соответствующем 79К (Рисунок 5.31), позволяет исключить данный механизм. Следовательно, данный пик ФЛ обусловлен переходами из L-долины.

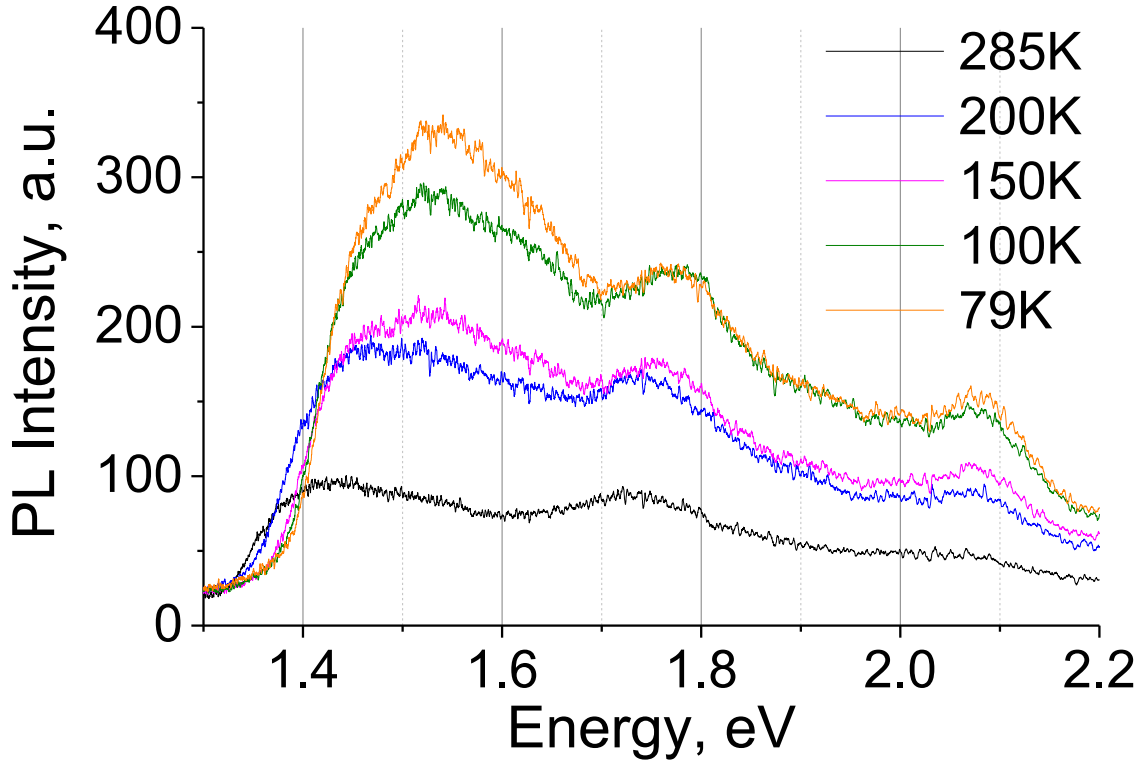

Рисунок 5.31 Спектры ФЛ от одиночного p^+ - GaAs НП при различных температурах.

Более дискуссионным является объяснение пика в области 2.1 эВ. Его энергия соответствует переходам из L-долины зоны проводимости в спин-отщеплённую валентную зону. Однако величина Δ_{SO} (расстояние между валентными зонами Γ_8 и Γ_7) составляет 0.34 эВ и не меняется с температурой. Следовательно температурная зависимость пика на 2.1 эВ должна быть такая же, как и на 1.7 эВ, что не так. В работе [355] данный пик приписан переходам из зоны проводимости X_7, хотя и не соответствует по энергии (должно быть 2.35 эВ). Интересно отметить, что положение пика практически не меняется с температурой, кроме того, он проявляется только при крайне высоких уровнях Zn легирования, поэтому вероятно он обусловлен переходами с примесных уровней создаваемых Zn в зоне проводимости.

5.5 КРС спектроскопия изогнутых GaP НП

В разделе 2.5 приведены результаты картирования спектров КРС от изогнутых GaP лежащих на подложке (см. Рисунок 2.23-Рисунок 2.25). На спектрах наблюдалось расщепление TO и LO линий вследствие сбора сигнала как с растянутых, так и сжатых частей НП. Было дано качественное описание наблюдаемого расщепления. Поскольку степень деформации НП ±5% недостижима для объёмных материалов, то расщепления линий на них не наблюдалось. Возможность экспериментально наблюдать

расщеплённые линии позволяет определить сдвиги TO линий при больших уровнях деформации НП. Ниже представлена количественная оценка [A19, A20].

В отсутствие деформации спектр КРС ZB материалов содержит продольный оптический синглет и поперечный оптический (TO) дублет. Анализ полученных спектров демонстрирует наличие выраженной TO моды КРС на частоте 366.1 $см^{-1}$ (Рисунок 5.32(a)), что согласуется с ранее полученными результатами[357]. Полная ширина TO моды на полувысоте (FWHM) составляет 4.2 $см^{-1}$. Положение и форма TO пика не зависели от поляризации (здесь не показано). TO фононная мода демонстрирует сильную асимметрию (плечо) на низкоэнергетической стороне. Эта особенность спектра комбинационного рассеяния GaP была впервые обнаружена в работе [358] и обсуждалась в нескольких работах [359,360].

Появление этого плеча было объяснено ангармоническим взаимодействием TO-фонона с почти вырожденной полосой комбинированных продольных и поперечных акустических (LA + TA) мод вокруг точек X и K зоны Бриллюэна. Полученный спектр хорошо аппроксимируется двумя лоренцевскими функциями: комбинированной модой LA + TA и дважды вырожденной модой $TO_{1,2}$ с максимумами при 361 и 366.1 $см^{-1}$ и полушириной 8.5 и 4.2 $см^{-1}$ соответственно (см. Рисунок 5.32(a)).

Спектры изогнутых НП изучались в нескольких работах. Было показано, что деформация 3.5% в [111] GaP и GaAs НП приводит к равномерному уширению TO-моды от 4.2 до 16 $см^{-1}$ [360]. Однако как было показано в разделе 2.5 возможно наблюдение и неоднородно уширенного спектра вследствие проявления оптических модовых резонансных свойств НП.

Для изучения оптоупругих свойств GaP НП было проведено численное моделирование полученных экспериментальных данных в соответствии со следующей процедурой подгонки. Спектры КРС, соответствующие определенному пространственному положению возбуждения (см. Рисунок 2.24), моделировались с учетом распределения деформации в НП. Модель учитывала дважды вырожденную моду TO и моду LA + TA, которые в отсутствие деформации имеют значения энергии и FWHM, полученные при исследовании исходного НП (Рисунок 5.32(a)). При приложении деформации наблюдаемое изменение спектра КРС можно описать как спектральный сдвиг комбинированной моды LA+TA, а также мод TO_1 и TO_2.

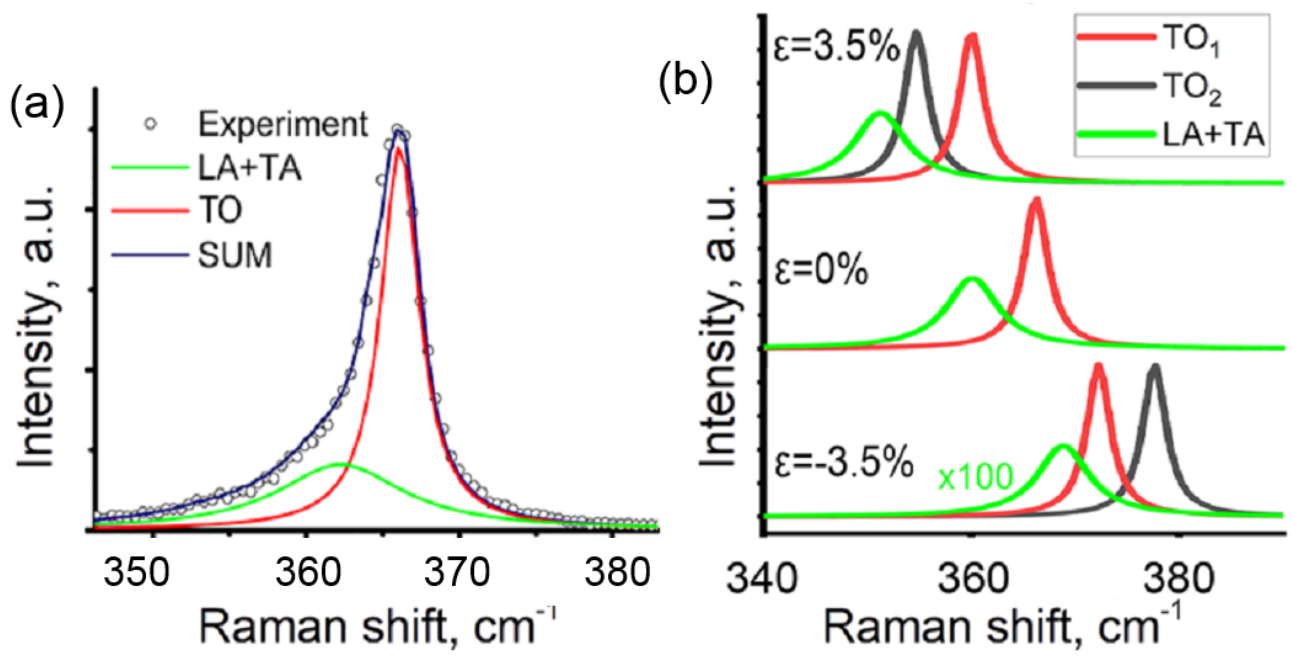

Рисунок 5.32 Спектры КРС в окрестности ТО линии GaP. (a) Экспериментальный спектр и его разложение. (b) Расчётные спектры при одноосной деформации вдоль оси НП ±3.5%.

Важно учесть расщепление моды ТО при одноосной деформации НП вдоль оси НП. Амплитуды TO_1 и TO_2 были приняты равными в соответствии с предыдущим исследованием [361]. Амплитуда LA + TA в центре НП и в напряженных областях была установлена в четыре раза ниже, чем ТО, согласно подгонке спектра прямого НП и предыдущим исследованиям [360].

Чтобы должным образом учесть частотную зависимость амплитуды моды LA + TA, следует рассмотреть двухфононную плотность состояний (TP-DOS), которая в случае GaP имеет плато в области 350–370 $см^{-1}$, а затем резко уменьшается [362]. При деформации сжатия мода ТО перемещается через этот край в область малой плотности фононных состояний, поэтому эффекты ангармонической связи резко затухают. Чтобы учесть этот эффект при моделировании, интенсивность LA + TA изменялась по частоте пропорционально TP-DOS.

Использовалось линейное приближение, и предполагалось, что деформация (ε) приводит к линейному спектральному сдвигу мод с коэффициентами ξ_{TO1}, ξ_{TO2} и ξ_{LA+TA}. Таким образом сдвиг положения моды (ω) определяется как: $\omega_\varepsilon^i=\omega_0-\xi^i\cdot\varepsilon$, где i = TO, LA+TA. Также предполагалось, что спектральная ширина каждой моды не менялась с деформацией, что является адекватным приближением первого порядка. Пример подгоночных функций при деформации ±3.5% представлен на Рисунке 5.32 (b).

Теперь рассмотрим различные составляющие, которые помимо сдвига фононных мод от деформации, влияют на экспериментально наблюдаемый спектр КРС. КРС

отклик НП зависит от частоты возбуждения и интенсивности I_i, поляризации падающего и рассеянного света и тензора комбинационного рассеяния [357]. Интенсивность рассеянного света (I) для используемой экспериментальной конфигурации зависит от усиления электрического поля (Q) внутри НП: $I \sim Q^4 \cdot I_i$. Q может быть рассчитано как $Q^2 \sim I_{int}/I_i$ ($I_i = E_i^2$ - напряженность падающего электрического поля, $I_{int} = E_{int}^2$ - напряженность внутреннего электрического поля в НП)[363]. Более подробная зависимость с учётом компонентов тензора КРС представлена в [А19]. Интенсивность КРС чувствительна к распределению Q, то есть электрического поля, вдоль поперечного сечения НП. Например, если Q^4 или (E^4) имеет несколько локальных максимумов (см. Рисунок 2.25), то доминирующим является сигнал, возникающий в соответствующих областях.

Таким образом распределение электромагнитного поля в НП является важнейшим фактором, определяющим форму спектра КРС от деформированного НП. Кроме того, необходимо учесть латеральное разрешение конфокальной оптической схемы и сделать свёртку с функцией Гаусса G, характеризующей распределение падающего оптического излучения на НП. В результате спектр КРС поперёк оси НП (в направлении Y), будет описываться выражением: $((\omega_\varepsilon^{TO}(Y) + \omega_\varepsilon^{LA+TA}(Y)) \cdot E^4(Y)) \times G(Y)$. При изгибе НП положение КРС мод ω_ε сдвигается линейно в направлении Y от растянутой части к сжатой, при этом интенсивность этих мод зависит от локализации поля в НП $E^4(Y)$, которая была посчитана с помощью 3D моделирования в COMSOL (см. Рисунок 2.25) и всё это «уширяется» гауссианой.

Для определения ξ_{TO1}, ξ_{TO2} и ξ_{LA+TA} производилась подгонка расчётных спектров КРС, рассчитанных в соответствии с выше представленным подходом, для наилучшего совпадения с экспериментальными спектрами КРС, измеренными для НП различного диаметра и с различным положением лазерного пятна (от него зависит распределение поля). Наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных спектров (см. Рисунок 5.33) было получено при $\xi_{TO1} = -2.4 \pm 0.2$, $\xi_{TO2} = -4.5 \pm 0.2$, и $\xi_{LA+TA} = -3.4 \pm 0.2$ см$^{-1}$ на % деформации.

Полученные скорости фононных сдвигов были пересчитаны в фононные деформационные потенциалы, значения которых представлены в [А20] и близки к значениям для объёмного GaP. Здесь они не приводятся, поскольку для НП, растущих в направлении (111) анализировать экспериментальные данные предпочтительнее по значениям сдвига моды на процент деформации.

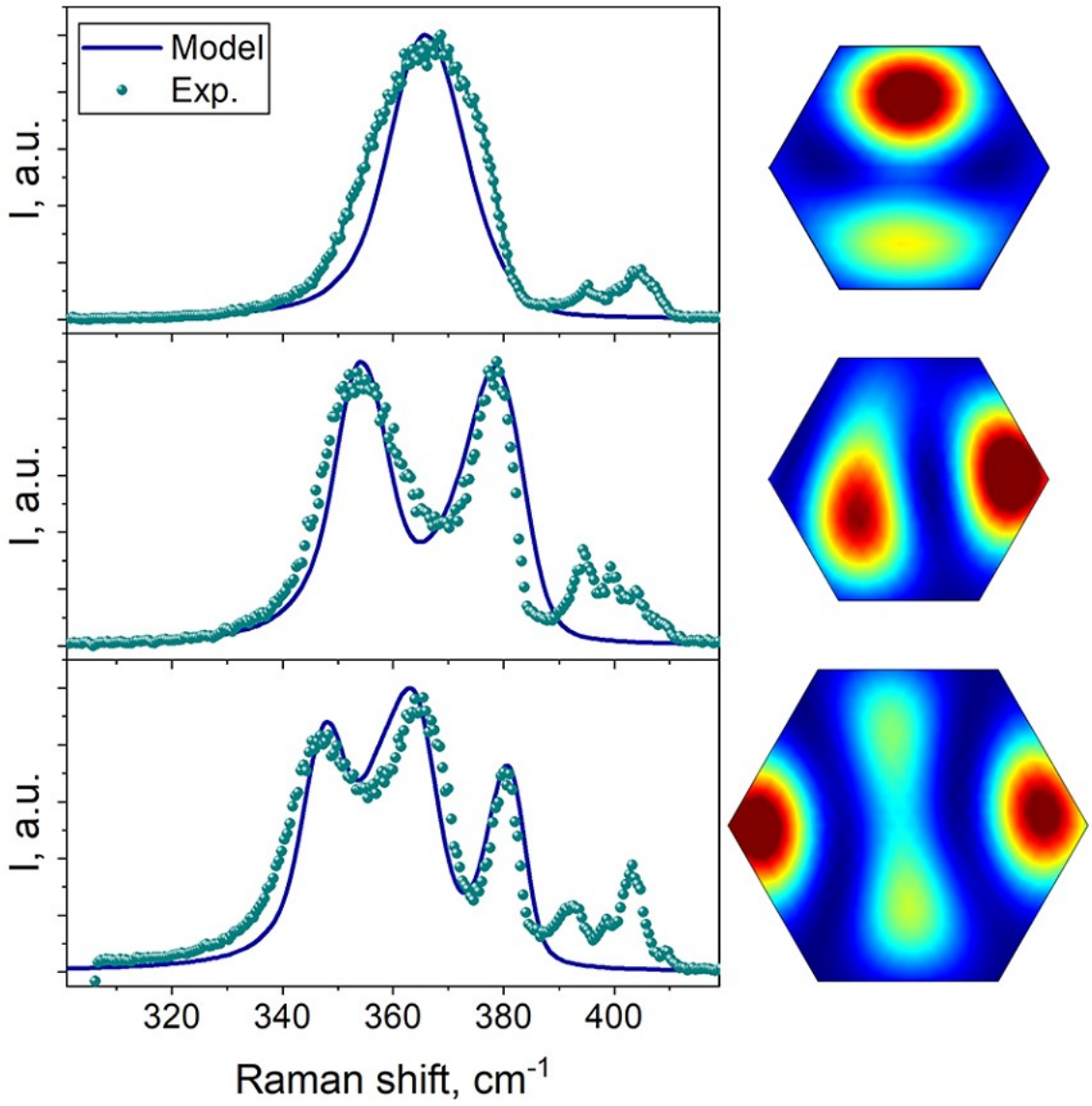

Рисунок 5.33 Смоделированные и экспериментальные спектры КРС для НП диаметром (верхняя панель) 160 нм и лазерным пятном сфокусированным в центр НП (Y=0 см. Рисунок 2.25) и в точку (средняя панель) Y=700, а также для НП диаметром 210 нм (нижняя панель). На вставках показаны соответствующие профили распределения поля в поперечном сечении НП.

Таким образом, был разработан подход по определению сдвигов TO_1, TO_2 и LA+TA линий при изгибной деформации GaP НП. Подход заключается в измерении серии спектров КРС вдоль направления поперёк оси НП в области с наибольшей механической деформацией и контролем оптической поляризации вдоль НП. При смещении лазерного пятна поперёк оси НП, распределение электрического поля внутри НП изменяется, что также воспроизводится 3D численным моделированием. Учёт распределения поля внутри НП, тензора КРС и предполагаемого линейного распределения деформации поперёк оси НП, позволяют определить значения сдвигов фононных мод.

5.6 Выводы к главе 5

Представлены результаты C-AFM исследований одиночных GaAs, A3As и GaP НП. Для GaAs представлены ВАХ для нанопроводов с различными размерами, типом и уровнем легирования, выращенных на различных подложках, а также с различными пассирующими покрытиями. Для анализа полученных ВАХ разработан набор моделей в программном пакете Silvaco позволяющих воспроизводить экспериментальные ВАХ при переборе электронных параметров НП, параметров барьеров в области контактов и параметров поверхностных состояний.

Для сильнолегированных p^+ GaAs НП, выращенных на p- и n-GaAs подложках разработан подход, позволяющий оценить концентрацию основных носителей заряда с высокой точностью (ошибка менее чем в два раза). Подход заключается в анализе наклона линейных участков ВАХ НП, выращенных на p-подложке в области напряжений, соответствующих открытому барьеру Шоттки (для случая наличия выпрямляющего контакта) между АСМ зондом и НП. Данный анализ позволяет оценить диапазон возможных значений концентрации и подвижности дырок. Численное моделирование ВАХ НП, выращенных на n-GaAs подложке, показало резкую зависимость формы ВАХ в области напряжений, соответствующих обратному смещению p-n перехода от уровня легирования, что позволяет определить концентрацию с ошибкой не более чем в два раза. Соответственно с такой же точностью возможно уточнить значение подвижности. Уровни легирования, определённые из анализа ВАХ, полученных двух контактным методом, согласуются с уровнями, полученными из анализа спектров ФЛ НП.

ВАХ слаболегированных GaAs НП, выращенных на GaAs подложке, не имеют линейных участков и их форма имеет степенной вид, соответствующий режиму ограничения тока пространственным зарядом (SCLC) вследствие заполнения всего объёма НП областью пространственного заряда, индуцированной поверхностными состояниями.

Исследованы электронные свойства GaAs НП, выращенных на гибридных подложках графен/SiC методом ПЖК при участии Au катализатора. Показано, что между графеном и НП формируется барьер Шоттки. Высота барьера соответствует модели эффективной работы выхода для GaAs (~4.9 эВ), что вероятно указывает на формирование As слоя на интерфейсе графен/НП. Показано, что легирование Si примесью формирует n-тип проводимости НП.

Экспериментально и с помощью численного моделирования исследован гистерезис ВАХ p-GaAs выращенных на p-GaAs и n-GaAs подложках. Гистерезис наблюдался при измерении ВАХ со скоростью 4 В/с и увеличивался при уменьшении

скорости. Появление гистерезиса обусловлено накоплением основных зарядов в поверхностным оксиде GaAs НП вблизи выхода на поверхность ОПЗ барьера Шоттки или p-n перехода. Накопление заряда происходит вследствие стремления системы минимизировать свою энергию за счёт приведения распределения потенциала в области барьеров к линейному виду.

Накопление основных носителей заряда в области барьера Шоттки к p-GaAs НП приводит к уменьшению силы тока вследствие полевого эффекта. Накопление основных носителей заряда в области p-n перехода между высоколегированным GaAs НП и n-подложкой приводит к увеличению силы тока вследствие увеличения рекомбинационного тока в НП. На основе данного результата сформулировано пятое положение.

Исследовано влияние внутренних и внешних деформаций на электронные и фотоэлектронные свойства GaAs НП. Источником внутренних деформаций служило рассогласование постоянных кристаллических решёток при росте НП на (111) Si подложке. Измерение ВАХ системы АСМ зонд – GaAs НП – Si подложка в условиях темноты и при освещении лазерным излучением с длиной волны 650 нм показало несовпадение полярности фотоЭДС с результатами моделирования, не учитывающими влияние внутренней деформации. Включение деформации НП в модель с помощью учёта тензорезистивного и пьезоэлектрического эффектов в области ростового контакта позволило воспроизвести экспериментальные ВАХ. Смена полярности фотоЭДС при учёте деформации обусловлена изменением балансов барьеров зонд-НП и НП-подложка, включённых на встречу друг другу.

Эксперименты по одноосному сжатию ГП с помощью АСМ кантилевера, подкреплённые численным моделированием показали уменьшение эффективности солнечного элемента зонд - p-GaAs НП - p-Si подложка при одноосном сжатии. Игнорирование влияния деформации ростового контакта на фотоэлектронные свойства GaAs НП является одной из причин низкой эффективности солнечных элементов, представленных в литературе.

Исследовано проявление модели ЭРВ в электронных свойствах WZ $In_xGa_{1-x}As$ НП для образцов с различным $0 \le x \le 1$. Показано, что при $x \ge 0.9$ уровень Ферми на поверхности закрепляется в зоне проводимости, что приводит к возникновению аккумуляционного электронного слоя на поверхности НП, а также формированию омических контактов АСМ-зонд/НП. При $x < 0.9$ ВАХ НП имеют выпрямляющий вид, поскольку поверхностный уровень Ферми находится ниже дна зоны проводимости, что приводит к возникновению энергетического барьера и обеднению НП. Изгиб НП с

помощью АСМ зонда приводит к растяжению контактирующей с НП внешней частью НП и соответственному движению дна зоны проводимости вниз относительно неподвижного поверхностного закреплённого уровня Ферми. Данное движение приводит к формированию канала проводимости в областях НП с x<0.9 и формированию омического контакта с проводящим слоем на ростовой подложке. Таким образом, дифференциальная проводимость НП при деформации резко увеличивается и коэффициент тензочувствительности при электрическом напряжении 0.5 В достигает рекордных значений ~10000.

Исследована пьезоэлектрическая генерация в GaAs и InP НП. Из множества образцов с различной геометрией и электронными параметрами только на одном (массив GaAs НП с AlGaAs пассивацией) наблюдалась генерация тока при сканировании массива НП без приложения внешнего напряжения или освещения. Сила тока не превышала 10 пА, что делает данный результат неперспективным для практического использования.

При анализе ВАХ различных GaAs НП наилучшее совпадение расчётных ВАХ и экспериментальных обеспечивалось только при значениях подвижности основных носителей заряда на несколько порядков меньших, чем значения в соответствующем объёмном GaAs. Полученные значения подвижности согласуются с результатами других групп на основе контактных измерений, но не согласуются с результатами бесконтактных исследований методом ТГц спектроскопии. Снижение подвижности в GaAs НП вероятно обусловлено наличием кристаллических дефектов (переброска фаз, двойникование), а также влиянием поверхностных состояний и зарядов, захваченных в поверхностном оксиде.

Развитые экспериментальные (C-AFM) и теоретические (численное моделирование в программном пакете SILVACO) подходы позволили исследовать особенности легирования GaP НП, выращенных на Si подложках. Показана возможность получения GaP с высокой концентрацией дырок при Be легировании и электронов при легировании Si примесью. Анализ ВАХ от НП с горизонтальными планарными контактами, а также спектров КРС, подтверждает возможность определения концентрации носителей заряда в НП с ошибкой, не превышающей половину порядка величины. На основе данного результата сформулировано четвёртое положение.

Методами C-AFM и спектроскопии ФЛ исследована влияние *in situ* (AlGaAs, GaP) и *ex situ* (химической нитридной и сульфидной) пассивации поверхности GaAs НП. Измерение ВАХ непосредственно сразу после пассивации и после длительного хранения показало стабильность всех пассивирующих покрытий при хранении НП в

атмосферных условиях, за исключением сульфидной пассивации. Показано, что в p^+-GaAs НП рост монослойного GaP покрытия приводит к формированию омического контакта между Au каталитической шапочкой и НП, что вероятно обусловлено встраиванием фосфора под шапочку при ПЖК росте. В p^+ GaAs НП вследствие высокого уровня легирования, снижение ППС при пассивации не оказывало существенного изменения на проводимость НП и форма ВАХ в основном определялась свойствами контактов к НП. Для нелегированных НП нитридная пассивация приводила к увеличению силы тока, но не приводила к появлению канала проводимости в НП и эффективным инструментом для анализа снижения ППС являлось измерение спектров ФЛ.

В нелегированных НП происходит тушение ФЛ даже после пассивации поверхности. Для определения относительного изменения скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации разработан подход, при котором ФЛ измеряется при накачке достаточной для формирования минимальной необеднённой области, в которой происходит излучательная рекомбинация. В таком случае снижение ППС приводит к пропорциональному снижению скорости поверхностной рекомбинации и пропорциональному увеличению площади сечения необеднённой области с излучательной рекомбинацией. Показано, что нитридная (GaN) пассивация увеличивает интенсивность ФЛ в 6 раз.

В p^+ GaAs НП наиболее эффективной пассивацией оказалась AlGaAs и GaN приводящие к увеличению ФЛ на несколько порядков, в то время как GaP пассивация увеличивает интенсивность ФЛ на порядок. Интенсивное оптическое излучение приводит к деградации пассивирующих покрытий, которые деградируют при плотности излучения 30 кВт/см^2, 300 кВт/см^2, и 500 кВт/см^2 для GaN, GaP и AlGaAs соответственно, что обусловлено фотоокислением поверхности толщиной монослой (GaN и GaP) и 10 нм (AlGaAs).

В спектрах ФЛ p^+ GaAs:Zn НП с $N_a=1\cdot10^{19}$-$5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ наблюдается пик в области 1.7 эВ при температурах 79-300 К, обусловленный переходами из валентной зоны в L-долину зоны проводимости.

Для GaP НП с деформацией, достигающей ±4% определены значения сдвигов TO и LA+TA фононных линий, которые составили $\xi_{TO1}= -2.4 \pm 0.2$, $\xi_{TO2} = -4.5 \pm 0.2$, и $\xi_{LA+TA} = -3.4\pm 0.2$ см$^{-1}$ на % деформации.

Глава 6. **Электронные и оптические явления в ДПМ**

Перейдём к результатам исследований дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ). Данные соединения, с одной стороны, отличаются от рассмотренных в предыдущих разделах А3В5 полупроводников, с другой стороны, представленные в данной главе полупроводниковые ДПМ, в атмосферных условиях подвергаются воздействиям и демонстрируют явления аналогичные явлениям на поверхности А3В5.

6.1 Электронные и фотоэлектронные процессы в ДПМ на различных подложках

6.1.1 Работа выхода некоторых ДПМ материалов

В данном разделе представлены результаты измерения работы выхода $MoSe_2$ и WSe_2 материалов в зависимости от количества монослоёв методом КЗМ [А2, А50, А51]. Методика эксперимента описана в разделе 2.2 и заключается в измерении АСМ топографии и поверхностного потенциала флейков ДПМ, лежащих на проводящей подложке. Зная высоту флейка и толщину одного монослоя (0.7 нм [364]) можно определить количество слоёв во флейке. Абсолютное значение работы выхода определялось с помощью эталонных образцов ВОПГ или структур графен/SiC. В качестве примера рассмотрим топографию и поверхностный потенциал флейка $MoSe_2$, перенесённого на подложку графен/SiC содержащую области с однослойным (MLG) и двухслойным (BLG) графеном.

На Рисунке 6.1 (a) показана топография образца, полученная в полуконтактном режиме. Изображения были получены при комнатной температуре в атмосферном воздухе с относительной влажностью 20%. Образец одновременно освещался белой светодиодной не сфокусированной лампой мощностью 3 Вт (с энергией квантов E_q ~ 1.7-3 эВ) и красным лазером (E_q = 1.82 эВ), который регистрирует отклонение зонда СЗМ. Как видно из рисунка, поверхность демонстрирует длинные террасы шириной около 1 мкм и высотой в несколько нанометров. Этот рельеф типичен для Si-грани SiC. На АСМ изображении можно различить флейк $MoSe_2$ плотно прилегающий к поверхности графена без пузырьков воздуха на границе раздела. Однако в процессе переноса на поверхности $MoSe_2$ остались небольшие остатки полидиметилсилоксана (PDMS). На Рисунке 6.1 (b) показан поверхностный потенциал образца. Области с меньшим количеством слоёв $MoSe_2$ имеют более высокий потенциал.

Увеличение числа слоёв $MoSe_2$ приводит к увеличению работы выхода $MoSe_2$ (Рисунок 6.2 (a)). Работа выхода монослоя составляет ~4.3 эВ и нелинейно возрастает с увеличением числа слоёв, достигая ~4.5 эВ при толщине ~30 монослоёв. Аналогичное

исследование по определению работы выхода было проделано для флейков WSe_2 перенесённых на Ni (50 нм)/Si подложку (Рисунок 6.2 (b)).

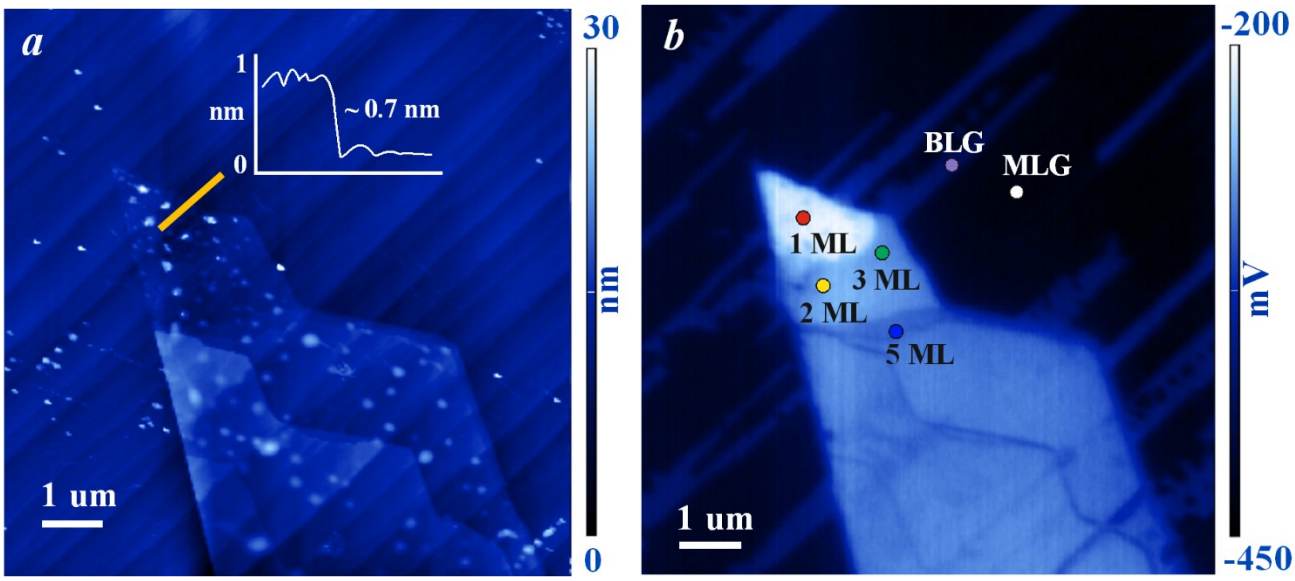

Рисунок 6.1 Слои $MoSe_2$ на графене. (a) Топографическое изображение. Профиль поперечного сечения, полученный вдоль жёлтой линии, показан на вставке. (b) Распределение поверхностного потенциала, показывающее области MLG и BLG. 1–5ML обозначают количество слоёв $MoSe_2$.

Как видно из Рисунка 6.2, работа выхода ДПМ нелинейно возрастает с ростом числа слоев и выходит на насыщение при толщинах >50 слоев. Эту зависимость можно объяснить особенностями межслоевого экранирования [365]. Известно, что увеличение толщины ДПМ от монослоя к объему приводит к перестройке электронной структуры, сужению запрещенной зоны и изменению концентрации носителей заряда [366]. Все эти процессы приводят к смещению уровня Ферми и изменению работы выхода вследствие увеличения экранировки соседними слоями ДПМ [367]. Для первых монослоев происходят наиболее существенные изменения электронной структуры, поэтому работа выхода и поверхностный потенциал существенно изменяются до тех пор, пока число слоев не достигнет ~10, что соответствует длине экранирования [368]. Дальнейший рост не столь значителен.

Таким образом, работа выхода монослоя WSe_2 на слое Ni составляет ~ 4.1 эВ. В то время как работа выхода основного объема (65 слоев) составляет ~ 4.4 эВ. Работа выхода монослоя $MoSe_2$ составляет 4.3 эВ. Работа выхода увеличивается с увеличением числа слоёв и достигает насыщения при значении 4.5 эВ, что соответствует объёмному $MoSe_2$. Учитывая электронное сродство $MoSe_2$ и WSe_2 составляющее 3.9 эВ [363,364] и 3.7 эВ [371] , соответственно, можно утверждать что

данные образцы имели n-тип легирования, что согласуется с информацией от производителя.

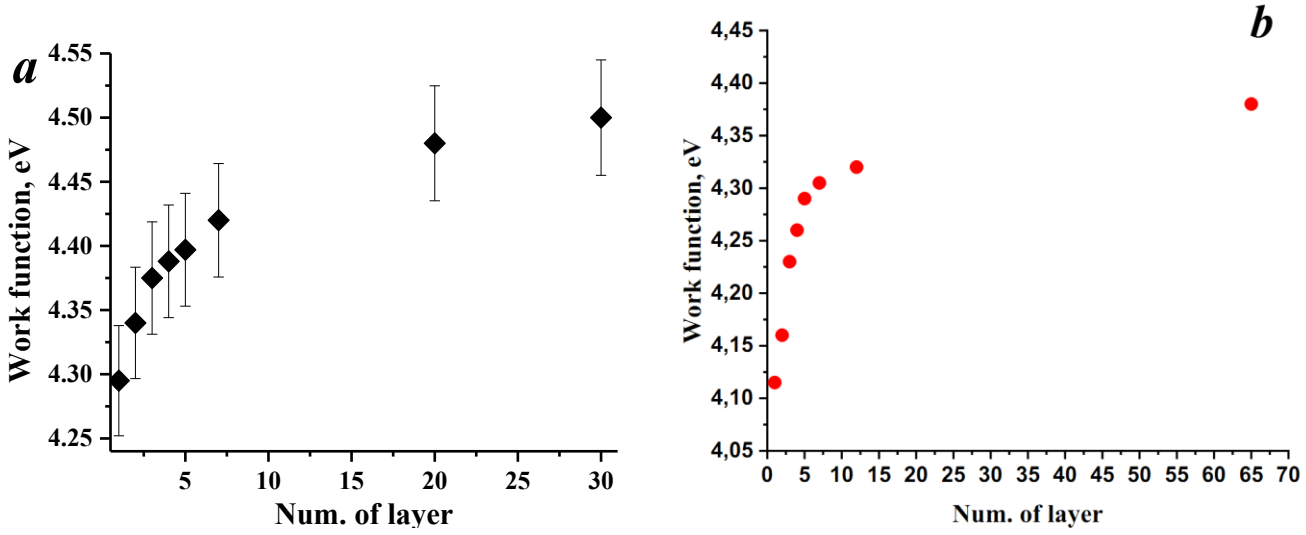

Рисунок 6.2 Работа выхода в зависимости от количества слоёв (a) $MoSe_2$ на подложке графен/SiC (положения MLG и BLG обозначены пунктирными линиями), (b) WSe_2 на Ni подложке.

6.1.2 **Фотодеградация $MoSe_2$**

Несмотря на то, что ДПМ являются ван-дер-ваальсовыми материалами, и их поверхность достаточно инертна (по сравнению с A3B5), работа выхода ДПМ чувствительна к уровню относительной влажности воздуха. На Рисунке 6.3 (a) представлены значения поверхностного потенциала измеренные при различной относительной влажности. Из рисунка следует, что влажность уменьшает работу выхода, а также снижает различия в работе выхода областей с различным количеством слоёв. Интересно отметить, что работа выхода, измеренная в условиях форвакуума, соответствовала работе выхода при влажности 20%.

Изменение поверхностного потенциала при повышении влажности указывает на наличие водной плёнки на поверхности ДПМ. Зона проводимости и валентная зона $MoSe_2$ «охватывают» потенциалы окисления и восстановления воды (см. Рисунок 6.3 (b)), следовательно при освещении превышающем энергию экситона возможна реакция фоторазложения воды и последующего фотоокисления $MoSe_2$ [372]. Потенциал реакции восстановления воды ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) составляет -4.44 эВ относительно уровня вакуума [373]. Потенциал реакции окисления воды $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$) составляет -5.67 эВ.

Исследование фотодеградации проводилось в условиях контролируемой влажности воздуха и светового возбуждения. Относительная влажность варьировалась от 0 (вакуум) до 60%. Условия светового возбуждения управляемо переключались между: 1) одновременным использованием белой светодиодной лампы мощностью 3 Вт

(с энергией квантов E_q ~1.7-3 эВ) и красного лазера мощностью 0.1 мВт (E_q = 1.82 эВ), детектирующего отклонение зонда АСМ, и 2) инфракрасного лазера мощностью 0.1 мВт (E_q ~0.95 эВ), детектирующего зонд АСМ. Таким образом, конфигурация с белой лампой и красным лазером обеспечивает получение квантов энергии, превышающих ширину запрещенной зоны $MoSe_2$, в то время как конфигурация с инфракрасным лазером – нет. Относительная влажность (RH) варьировалась от 0 (вакуум 10^{-5} Бар) до 60%.

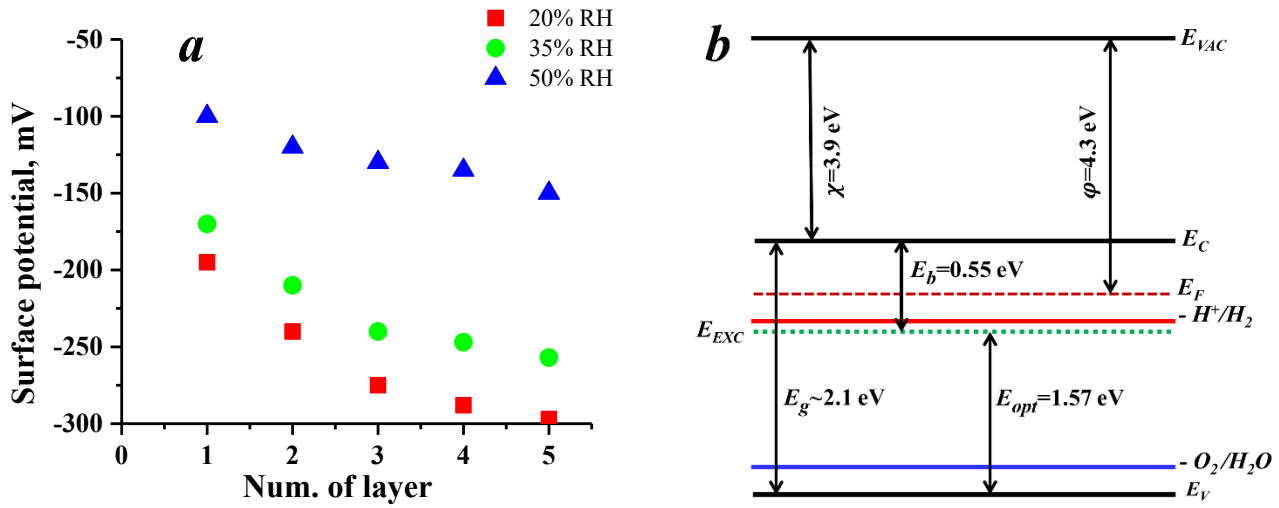

Рисунок 6.3 (a) Зависимости поверхностного потенциала $MoSe_2$ от количества слоёв при различных значениях влажности воздуха (RH). (b) Зонная диаграмма монослоя $MoSe_2$ в зависимости от потенциалов восстановления воды (красная сплошная линия) и окисления воды (синяя сплошная линия). E_b – энергия связи экситона. E_{opt} – энергия экситона A.

На рисунке 6 показано распределение поверхностного потенциала, полученное в условиях высокой влажности (RH ≈ 50%). Рисунок 6.4 (a) был получен при одновременном освещении белой светодиодной лампой и красным лазером, тогда как Рисунок 6.4 (b) был получен только при освещении инфракрасным лазером.

Как видно из Рисунка 6.4 (a), распределение поверхностного потенциала, полученное в условиях высокой влажности (50%), отличается от распределения потенциала, полученного в условиях 30% влажности на Рисунке 6.1 (b). Распределение поверхностного потенциала, измеренное в условиях вакуума (здесь не показано) и при освещении белой лампой/красным лазером, было похоже на распределение, показанное на Рисунке 6.1 (b). Области с высоким поверхностным потенциалом появляются вблизи структуры $MoSe_2$ на Рисунке 6.4 (a). Области высокого потенциала (красный пунктир) появляются только на террасах с однослойным графеном (MLG), и увеличение потенциала настолько значительно, что террасы BLG становятся ниже по потенциалу, чем MLG (> 200 мВ).

На Рисунке 6.4 (b) показано распределение потенциала, полученное в условиях высокой влажности и инфракрасного возбуждения (E_q ~ 0.95 эВ). Как видно, распределение полностью совпадает с распределением на Рисунке 6.1 (b) и не имеет размытых границ с повышенным потенциалом на границе раздела. Это можно объяснить тем, что энергия кванта возбуждения (E_q) меньше ширины запрещенной зоны $MoSe_2$, поэтому генерация электронно-дырочных пар не происходит и фотоиндуцированные химические процессы не протекают.

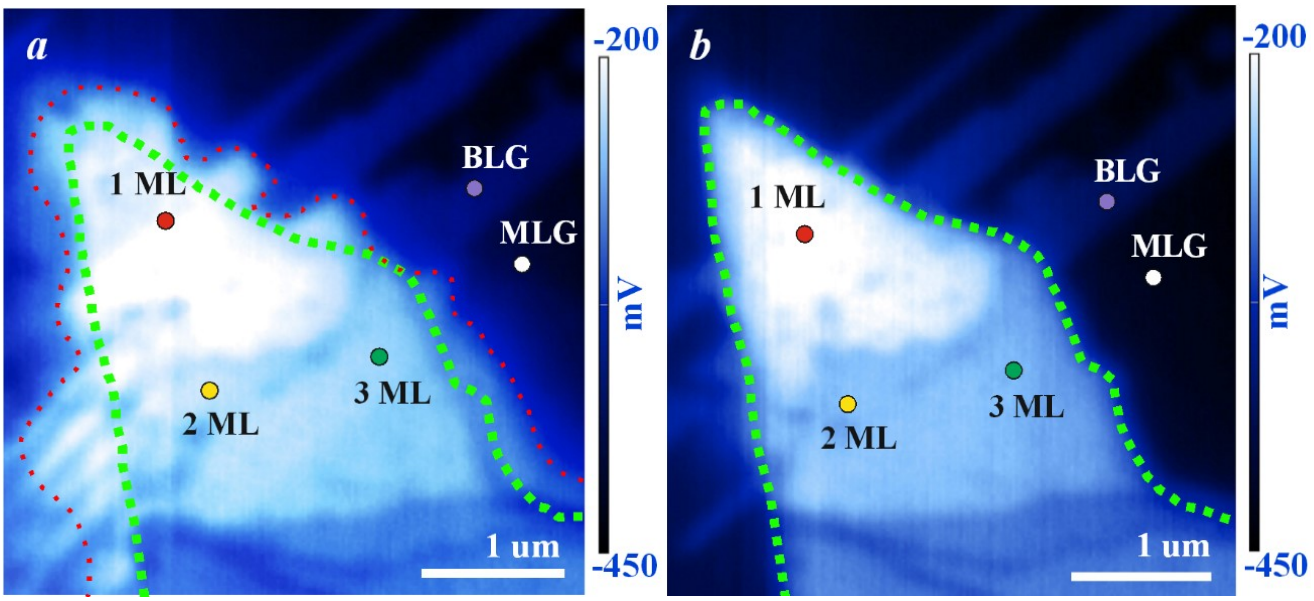

Рисунок 6.4 Распределение поверхностного потенциала в условиях повышенной влажности и возбуждения структуры (a) белой лампой и красным лазером и (b) инфракрасным лазером. Зелёная пунктирная линия обозначает контур флейка $MoSe_2$. Красная пунктирная линия на рисунке (a) выделяет области возникшего высокого потенциала.

Таким образом, на террасах MLG при лазерном возбуждении происходит фотоиндуцированный процесс при наличии поверхностной водной пленки, но на террасах BLG он не происходит. Поскольку в тройной точке $MoSe_2$/MLG/вода условия для расщепления воды с выделением кислорода благоприятны, следует ожидать окисления $MoSe_2$.

На Рисунке 6.5 показана детальная топография вблизи границы гетероперехода. Как видно из Рисунка 6.5 (a), на границе раздела $MoSe_2$ с MLG образуются топографические особенности в результате взаимодействия структуры с химически активными радикалами, образующимися при фотоиндуцированном процессе расщепления воды. Химическая реакция окисления идентична реакции, представленной для ЛАО в разделе 3.2.1. Однако при ЛАО источником носителей является зонд, а в данном случае это фотогенерация носителей в $MoSe_2$. Поскольку оксиды $MoSe_2$

растворимы в воде, то их следы могут быть обнаружены на поверхности MLG. Наблюдаемые особенности рельефа вблизи $MoSe_2$/MLG (пунктирные контуры на Рисунке 6.5 (a)) представляют собой частично растворённые оксиды, поскольку они не проявляются в топографии, измеренной в условиях вакуума, где поверхностная пленка воды удалена и фотоокисление подавлено.

Оксиды не образуются на границе с террасами BLG, поскольку фотоиндуцированные процессы не происходят. На Рисунке 6.5 (b) представлена детальная топография интерфейса $MoSe_2$ с MLG и BLG. Как видно из рисунка, терраса MLG покрыта продуктами реакции (светлыми пятнами), которые диффундируют от точки контакта с $MoSe_2$ вдоль террасы, в то время как терраса BLG остается чистой. Это еще раз подтверждает тот факт, что фотодеградация селективно протекает только на границе MLG.

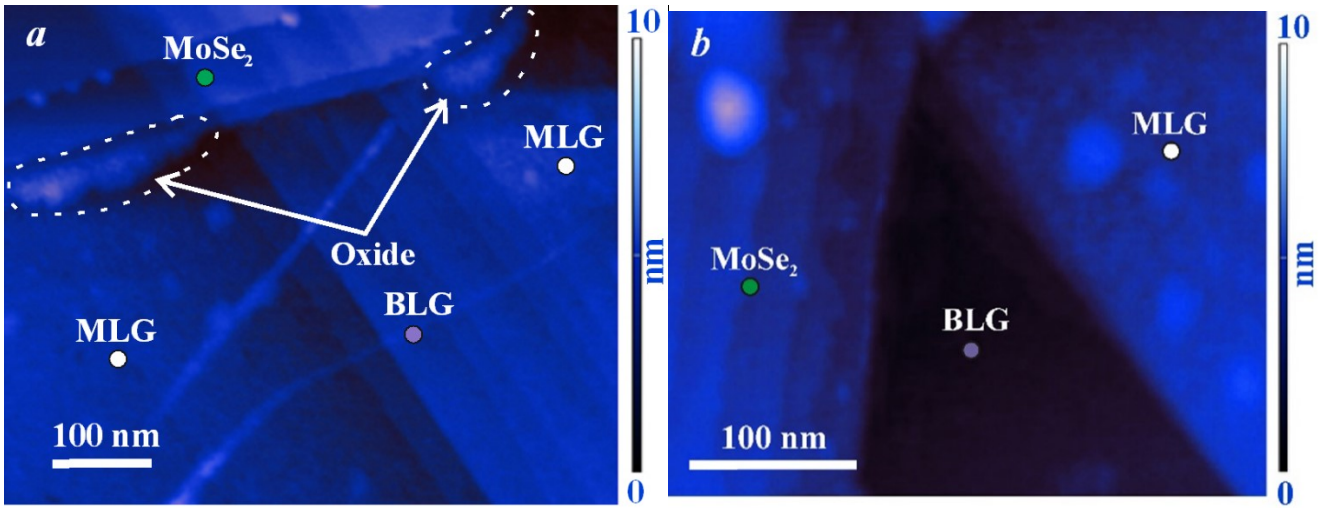

Рисунок 6.5 Топографические изображения $MoSe_2$ на графене в различных областях (a) и (b). Белые точки соответствуют областям с MLG, фиолетовые – областям с BLG, зелёные – областям с $MoSe_2$, стрелки и пунктирные контуры показывают окисленные области.

Для объяснения селективности фотоокисления подробно рассмотрим гетеропереходы с MLG и BLG. Для успешного получения кислорода в процессе фотоиндуцированного расщепления воды должны быть выполнены следующие условия: ширина запрещенной зоны полупроводника должна находиться между потенциалами восстановления и окисления воды (см. Рисунок 6.3 (b)); фотогенерированные дырки должны присутствовать на границе раздела полупроводник/вода [374].

Как видно из Рисунка 6.6 (a), на границе гетероперехода с MLG из-за разницы работ выхода образуется высокий барьер в 0.25 эВ. Стрелки на рисунке показывают дрейф электронов и дырок. Дырки дрейфуют к границе раздела, где участвуют в

процессах расщепления воды и окисления структуры. При этом электроны отделены от границы раздела барьером. Таким образом, барьер обеспечивает эффективное разделение носителей заряда и предотвращает генерацию экситонов. Если рассмотреть гетеропереход с BLG (Рисунок 6.6 (b)), где работы выхода графена и $MoSe_2$ различаются не так сильно, потенциальный барьер составляет всего 0.14 эВ. Следовательно, ускоряющий потенциал для дырок не столь велик, а фотоэлектроны разделены менее высоким барьером, чем в случае MLG. Таким образом, большая часть электронно-дырочных пар образует экситоны и не участвует в фотоиндуцированных процессах расщепления воды и окисления структуры.

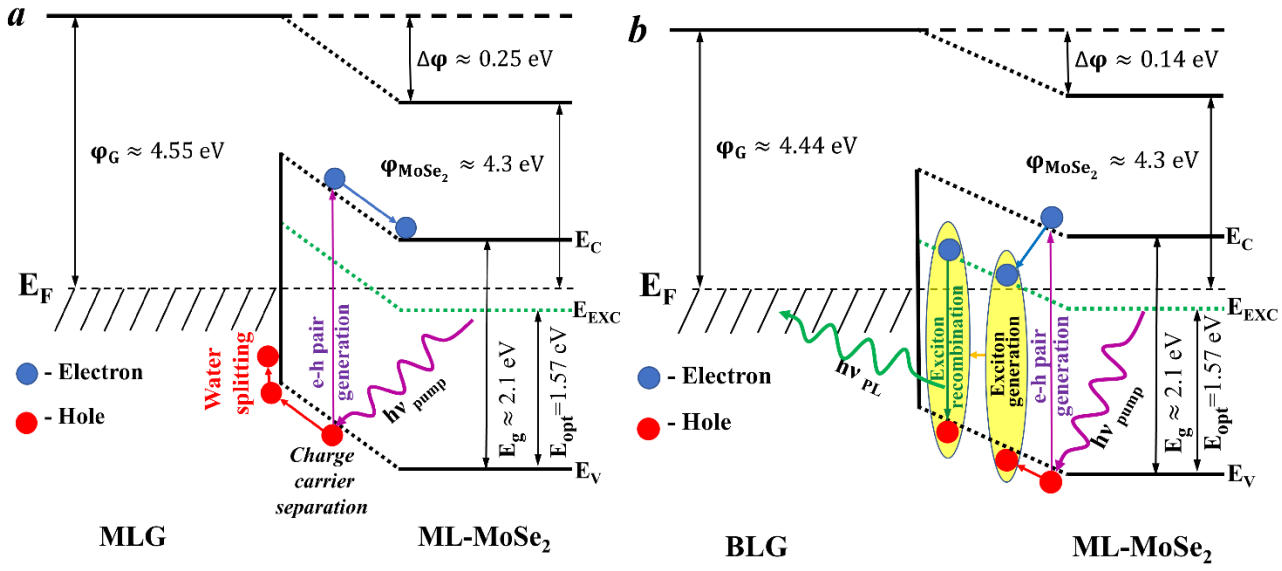

Рисунок 6.6 Энергетическая диаграмма гетероперехода $MoSe_2$/графен с: (a) MLG и (b) BLG. Фиолетовые линии показывают фотопоглощение и генерацию электронно-дырочных пар, а зелёные линии – фотолюминесценцию вследствие рекомбинации экситонов. Красные и синие линии показывают поведение дырок и электронов соответственно. Интерфейсный барьер на гетеропереходе $MoSe_2$/графен схематически показан чёрными пунктирными линиями.

Таким образом высота барьера между ДПМ и подложкой влияет на скорость фотоокисления ДПМ. Для дополнительной проверки данной идеи были выполнены исследования флейков $MoSe_2$ перенесённых на Au и Ni подложки [A52]. Эксперимент проводился следующим образом. После отслоения и переноса флейков ДПМ они исследовалась методами СЗМ (топография и поверхностный потенциал). Затем образцы оставлялись в пластиковом прозрачном контейнере при комнатных условиях (T ≈ 20–23 °C, RH ≈ 50%, дневной свет) на несколько месяцев. После этого топография образцов исследовалась повторно.

Распределение поверхностного потенциала после создания образцов представлено на Рисунке 6.7. Из распределения поверхностного потенциала следует,

что изгиб зон в области барьера $MoSe_2$/Au практически отсутствует, поскольку разница в поверхностном потенциале подложки и флейка не превышает 30 мВ. Следовательно неравновесные носители заряда не дрейфуют под действием поля барьера и не участвуют в реакции фоторазложения воды (Рисунок 6.8 (a)). Для структуры $MoSe_2$/Ni разница в потенциале флейка и подложки достигает 230 мВ, что приводит к движению носителей заряда на интерфейсе с водной плёнкой и способствует фотодеградации флейка (Рисунок 6.8 (b)).

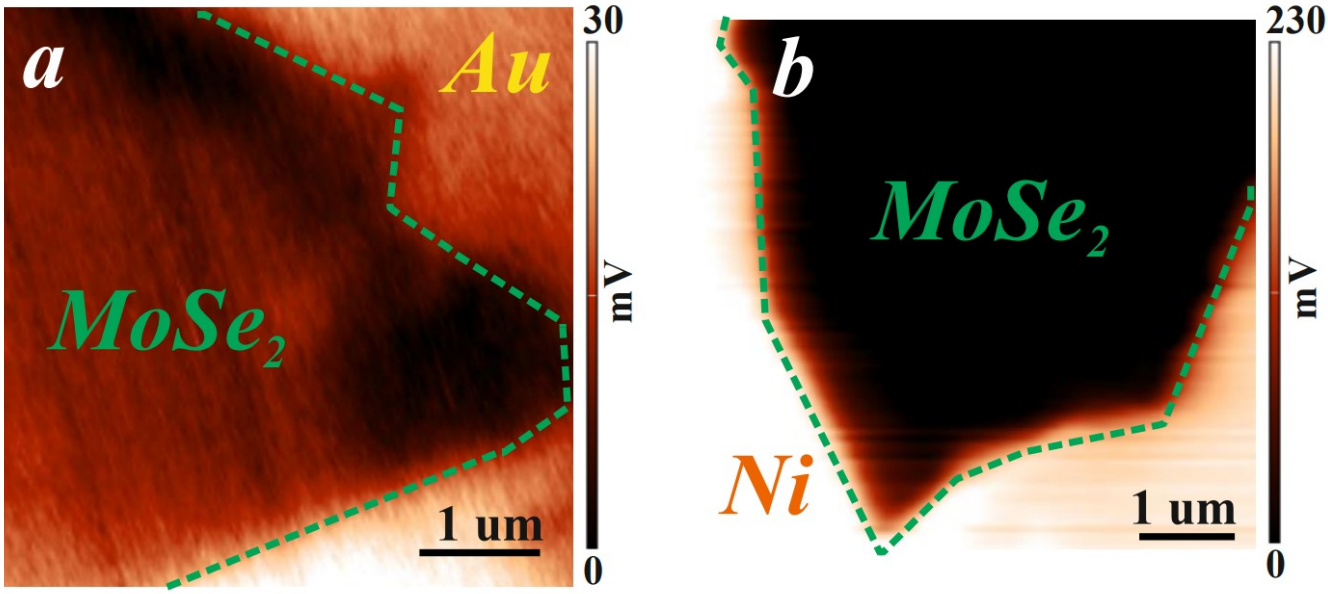

Рисунок 6.7 (a) Распределение поверхностного потенциала образца $MoSe_2$/Au. (b) Распределение поверхностного потенциала образца $MoSe_2$/Ni. Зелёные пунктирные линии показывают границы флейков $MoSe_2$.

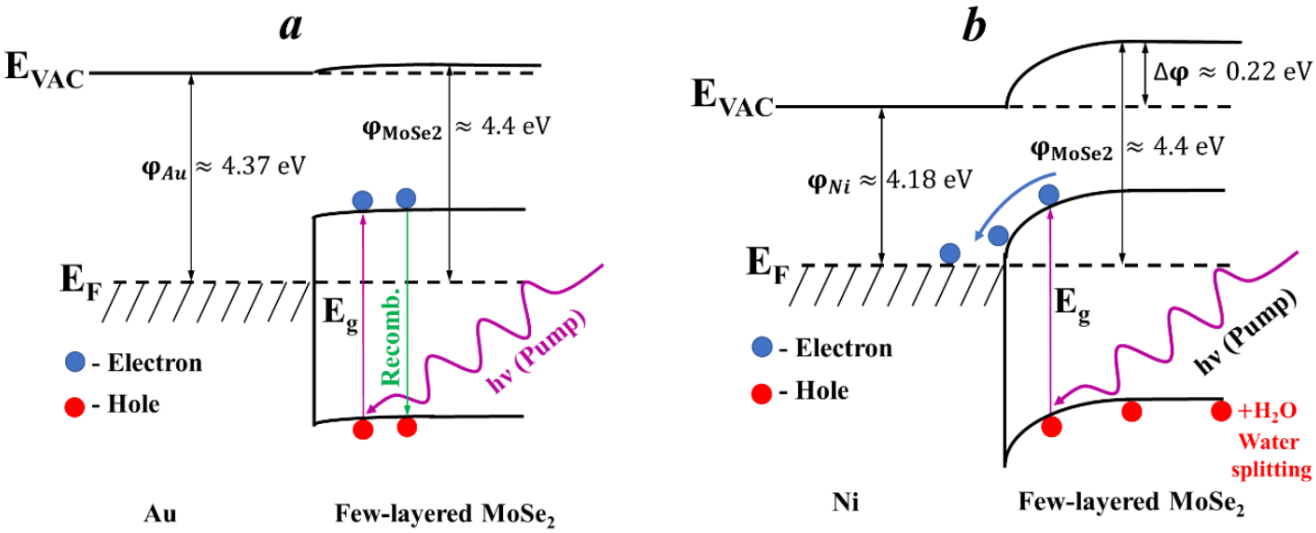

Рисунок 6.8 (a) Гетеропереход $MoSe_2$/Au. (b) Гетеропереход $MoSe_2$/Ni. Синие и красные стрелки показывают направления движения электронов и дырок соответственно. Фиолетовые стрелки указывают на освещение и последующую фотогенерацию. Зелёная стрелка указывает на рекомбинацию зарядов.

Как следует из Рисунка 6.9, топография флейка $MoSe_2$ на подложке с золотым покрытием не изменилась (Рисунок 6.9 (a,b)). В то время как топография флейка $MoSe_2$ на подложке с никелевым покрытием существенно изменилась с течением времени (Рисунок 6.9 (c,d)). Как видно из Рисунка 6.9 (d), флейк и область вокруг него покрыты оксидом. После образования оксид частично растворяется в поверхностной водной пленке и образует капли на поверхности флейка (это можно увидеть на Рисунка 6.9 (d)).

Желтая стрелка указывает на окисленный край флейка. Зеленая стрелка указывает на квадрат, очищенный от оксида зондом. Квадрат размером около 1x1 мкм сканировался в контактном режиме с силой давления зонда около 10 нН. Этой силы достаточно для удаления оксида с поверхности, но недостаточно для разрушения поверхности флейка. Очищенная область имеет шероховатость менее 1 нм, что соответствует шероховатости неокисленного кристалла. Это свидетельствует о том, что окисление происходит преимущественно на границе раздела вода-$MoSe_2$.

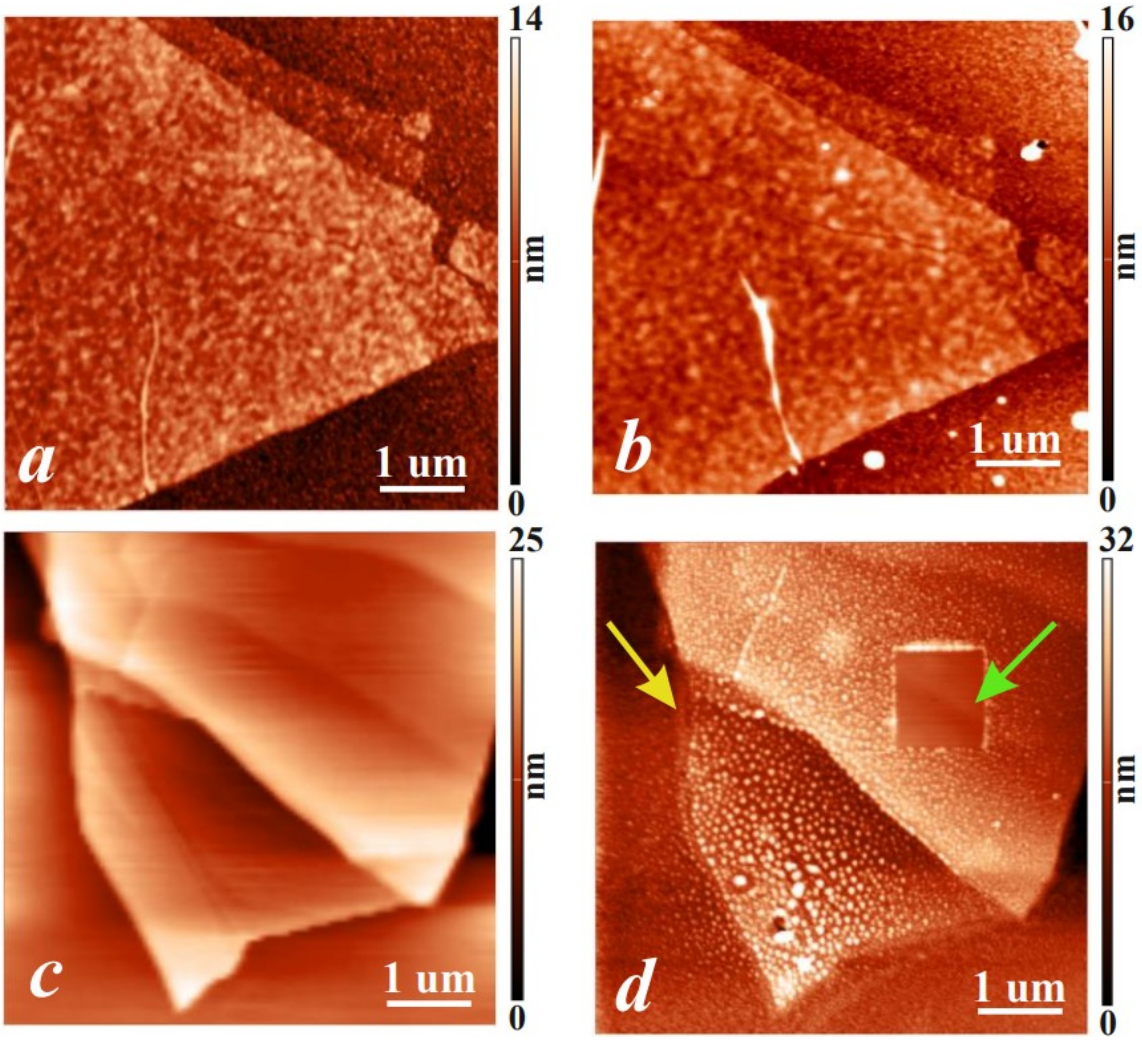

Рисунок 6.9 (a, c) Флейки $MoSe_2$ на Au и Ni соответственно сразу после переноса; (b, d) через несколько месяцев хранения. Жёлтая стрелка указывает на окисленный край флейка. Зелёная стрелка указывает на квадрат, очищенный от оксида зондом.

Таким образом, наличие высокого энергетического барьера на гетерогранице между ДПМ и проводящей подложкой приводит к эффективному разделению носителей заряда и стимулирует процесс фотоокисления при освещении светом с энергией кванта превышающей запрещённую зону ДПМ и при наличии плёнки воды на поверхности. Поскольку оксиды многих ДПМ водорастворимы, в частности оксиды $MoSe_2$, то после фотоокисления происходит процесс растворения окисленных областей и соответствующая фотодеградация флейка. В материалах с малой разницей работ выхода между ДПМ и подложкой процесс фотодеградации подавлен. Результаты данной работы показывают важность выбора подложки для стабильности устройств на основе тонких слоев $MoSe_2$ и могут быть полезны для создания устройств на основе тонких слоев ДПМ.

6.1.3 **Влияние работы выхода проводящей подложки на ФЛ ДПМ**

Как показано на Рисунке 6.6, возбуждение светом с квантом (E_q), превышающим ширину запрещенной зоны, приводит к генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике. Наличие интерфейсного барьера подразумевает наличие электрического поля, которое разделяет электронно-дырочные пары. Из Рисунка 6.6 можно ожидать следующих процессов: 1) генерация электронно-дырочных пар при поглощении света; 2) разделение электронно-дырочных пар на интерфейсном барьере (чем выше барьер, тем больше разделение); 3) электроны и дырки, не разделившиеся на границе раздела, образуют экситоны. 4) экситоны рекомбинируют с испусканием света. Следовательно, в многослойных областях с наименьшей химической фотодеградацией должна наблюдаться наибольшая интенсивность экситонной ФЛ.

Было проведено исследование фотолюминесценции областей монослоя $MoSe_2$, лежащнго на однослойном и двухслойном графене (Рисунок 6.10 (a,c)). Для сравнения был получен спектр фотолюминесценции монослоя $MoSe_2$ на подложке SiO_2. Измерения проводились при непрерывном возбуждении с использованием линии лазера о 532 нм мощностью 10 мкВт. Использовался длиннофокусный объектив Mitutoyo 100× NIR (NA=0.90) для фокусировки падающего луча в пятно диаметром ~0.7 мкм. Все спектры были получены с одинаковым временем экспозиции 5 секунд.

Как видно из Рисунка 6.10 (c), наиболее интенсивная фотолюминесценция $MoSe_2$ наблюдалась на подложке SiO_2. Положение пика A-экситона в спектрах составляет 1.57 эВ, что подтверждает толщину $MoSe_2$ в 1 монослой [136]. Интенсивность фотолюминесценции $MoSe_2$ на подложке BLG на 50% ниже, чем на SiO_2. На подложке MLG, $MoSe_2$ демонстрирует наименьшую интенсивность фотолюминесценции, на

порядок ниже, чем на BLG. Для объяснения причин такой зависимости фотолюминесценции от подложки необходимо подробно рассмотреть фотоиндуцированные процессы, происходящие на границе гетероперехода $MoSe_2$/графен.

На основании зонных диаграмм $MoSe_2$/MLG и $MoSe_2$/BLG можно предположить, что в случае гетероперехода с MLG фотогенерированные электронно-дырочные пары (фиолетовая линия на Рисунке 6.6) в основном разделяются в интерфейсном электрическом поле до образования экситона. Поэтому фотолюминесценция на интерфейсе с MLG ослаблена. В случае BLG интерфейсное электрическое поле уменьшено из-за более низкого энергетического барьера (0.14 эВ), и большее количество фотогенерированных электронно-дырочных пар образует экситоны. Это обеспечивает высокий уровень фотолюминесценции на гетеропереходе с BLG. Похожий эффект наблюдался в [375], где изучалась фотолюминесценция WSe_2 и гетероперехода с MLG и BLG. Для гетероперехода MLG наблюдалось гашение фотолюминесценции. В случае SiO_2 фотолюминесценция наиболее эффективна, поскольку на границе с диэлектриком не происходит разделения электронов и дырок.

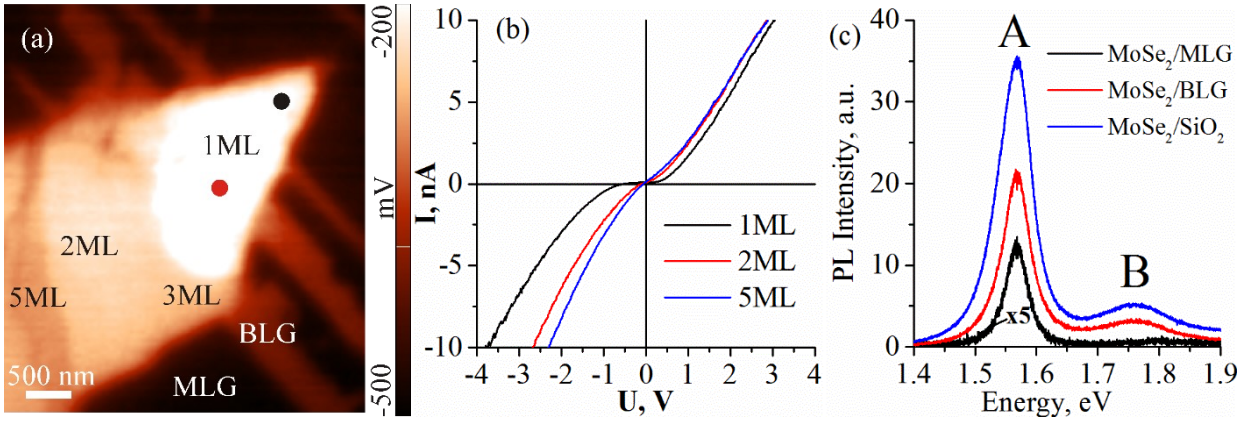

Рисунок 6.10 (a) Распределение поверхностного потенциала слоёв $MoSe_2$ на графене. 1–5ML обозначают количество слоёв $MoSe_2$. (b) ВАХ, измеренные методом C-AFM при контакте зонда с областями с разным количеством слоёв $MoSe_2$. (c) Спектры фотолюминесценции, измеренные в области, обозначенной чёрными и красными точками на рисунке (a) соответственно.

Дополнительное проявление влияния высоты барьера между ДПМ и подложкой можно обнаружить с помощью C-AFM исследования [A53]. Были измерены ВАХ над областями прилегания флейка к MLG. Для измерения первый контакт был создан к графену, а второй представлял собой зонд, подключенный к областям с различным количеством слоев $MoSe_2$. Измеренные ВАХ представлены на Рисунке 6.10 (b). Из рисунка следует, что барьер Шоттки между зондом и поверхностью уменьшается с увеличением количества слоев. Действительно согласно Рисунку 6.2 (a) и Рисунку 6.6,

увеличение работы выхода с увеличением количества слоёв $MoSe_2$ приводит к уменьшению высоты барьера Шоттки между $MoSe_2$ и MLG. Данный результат открывает путь к настройке работы выхода металла для создания омического контакта к монослою $MoSe_2$.

Уменьшение интенсивности ФЛ при разделении неравновесных носителей заряда на барьере ДПМ подложка, представленное на Рисунке 6.10 может вызвать сомнения в следствие относительно малой площади флейка. Однако в данной диссертации также исследовались флейки $MoSe_2$ большой площади. Действительно, вспомним результаты, представленные в разделе 3.1.5 в котором производилось зондовое выглаживание $MoSe_2$ флейка, перенесённого на Au подложку. Выглаживание приводило к удалению полимерного материала с интерфейса между ДПМ и подложкой. Следовательно, после выглаживания ожидается улучшение электрического контакта между флейком и подложкой. Рассмотрим, как выглаживание влияет на поверхностный потенциал флейка и интенсивность ФЛ [A27].

На Рисунке 6.11 (a) показано оптическое изображение флейка. На Рисунке 6.11 (b, c) показано распределение поверхностного потенциала до и после очистки. Как видно, более тонкие области имеют более высокий потенциал (и меньшее значение работы выхода), что хорошо согласуется с представленными выше результатами (см. Рисунок 6.3 (a)).

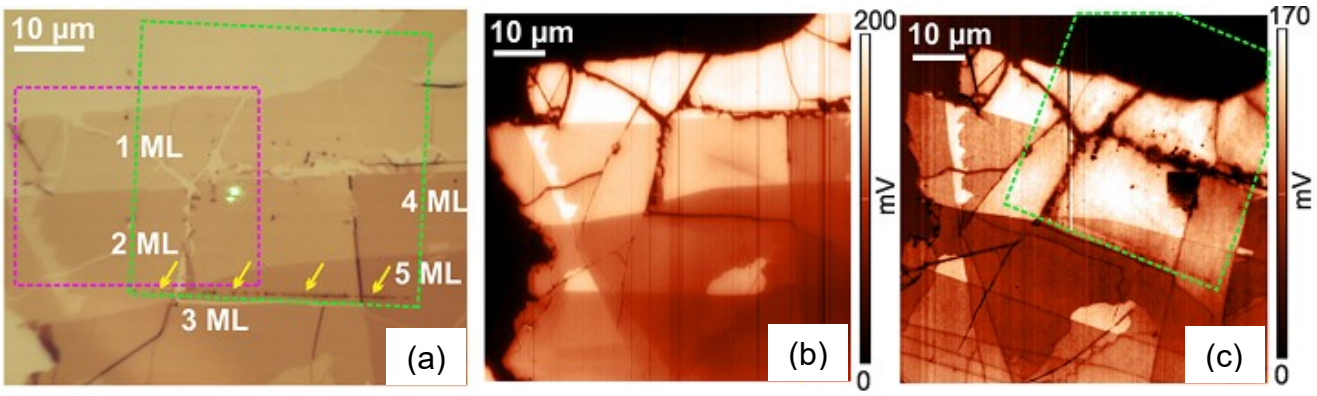

Рисунок 6.11 (a) Оптическое изображение флейка $MoSe_2$ на Au/Si подложке и (b, c) распределение поверхностного потенциала флейка до (b) и после выглаживания (c). Зелёный прямоугольник обозначает область, очищенную зондом. Жёлтые стрелки указывают на край очищенной области, где скопились загрязнения. Фиолетовый прямоугольник обозначает область, в которой картировалась ФЛ.

Кроме того, очистка изменяет распределение поверхностного потенциала. Рассмотрим эти изменения подробнее. На Рисунке 6.12 (a) показаны значения поверхностного потенциала и работы выхода (Рисунок 6.12 (b)) для областей различной

толщины от одного до пяти слоев до (см. синюю линию) и после (см. фиолетовую линию) очистки. Как видно на Рисунке 6.12 (a), очистка снижает поверхностный потенциал.

Очистка увеличивает работу выхода, приближая ее к работе выхода подложки с золотым покрытием (которая в нашем случае составляет около 4.5 эВ). Стоит отметить, что очистка оказывает большее влияние на более тонкие области. Работа выхода монослоя $MoSe_2$ увеличивается на 40 мэВ, бислоя – на 28 мэВ, а трислоя – на 12 мэВ, но работа выхода четырёх- и пятислойных слоев остаётся практически одинаковой. Это явление интуитивно понятно. Очистка изменяет условия интерфейса и улучшает контакт между флейком $MoSe_2$ и подложкой. Лучший контакт приводит к перераспределению заряда.

Более тонкие слои (особенно двумерные) имеют меньше собственных носителей заряда, и перераспределение заряда, фактически «легирование» [376], оказывает большее влияние на свойства более тонких слоев. Более того, тот факт, что четырёх- и пятислойные области не изменили свой поверхностный потенциал после очистки, подтверждает, что изменения, наблюдаемые для более тонких областей, не связаны с воздействием зонда на поверхностный слой.

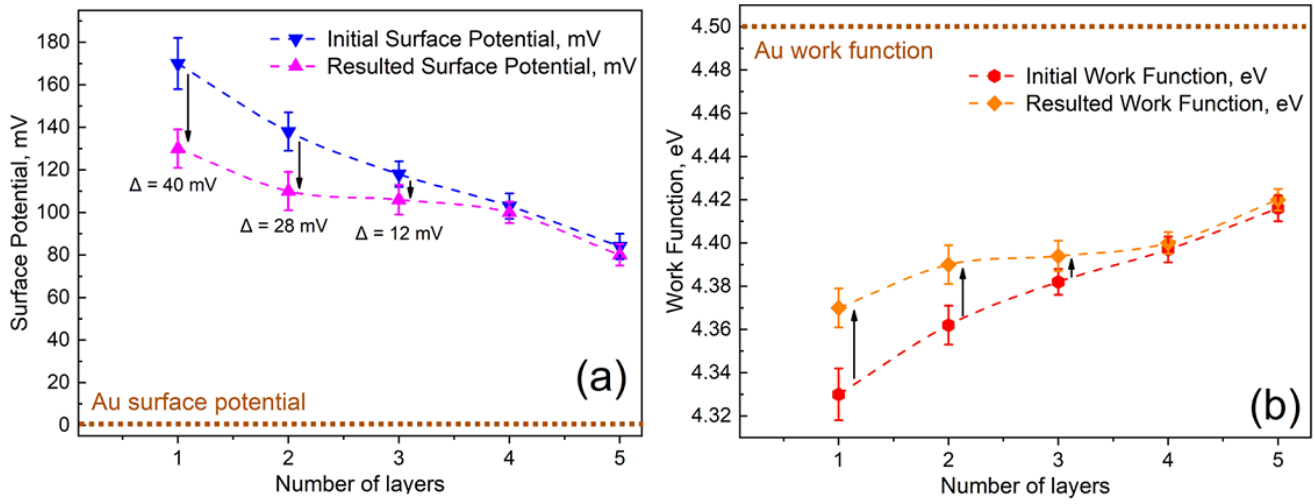

Рисунок 6.12 Зависимость поверхностного потенциала $MoSe_2$ (a) и работы выхода (b) от числа слоев до и после очистки зондом.

Подобные изменения условий интерфейса, безусловно, должны сопровождать изменения оптических свойств. Изучим ФЛ структуры после очистки и сравним её с полученной ранее. На Рисунке 6.13 (a) представлена карта ФЛ структуры до очистки. Видно, что монослой имеет наиболее интенсивную ФЛ. Интенсивность ФЛ двухслойной структуры падает на порядок, а трёхслойной структуры пренебрежимо мала. Эти данные объясняются трансформацией запрещенной зоны $MoSe_2$ из прямой (в монослое) в

непрямую (в трислое) и хорошо согласуются с работами, исследующими фотолюминесценцию $MoSe_2$ на SiO_2 [136].

На Рисунке 6.13 (b) показана карта ФЛ той же области, но половина её была очищена зондом (выделена зелёным прямоугольником). Как видно, в чистой области картина распределения интенсивности ФЛ практически такая же, как и до очистки (некоторое различие обусловлено более высоким разрешением, шагом картирования, Рисунок 6.13 (b)). Однако в очищенной области можно заметить значительное снижение интенсивности ФЛ. На Рисунке 6.13 (c) показаны типичные спектры монослоя и бислоя, полученные в исходных и очищенных областях. Видно, что после очистки интенсивность ФЛ падает примерно на 75% для монослоя и на 60% для бислоя. Стоит отметить, что очистка не приводит к заметному изменению положения пика ФЛ и полной ширины на полувысоте (FWHM) (здесь не показано). Это важный дополнительный признак, указывающий на то, что процесс очистки не повреждает $MoSe_2$.

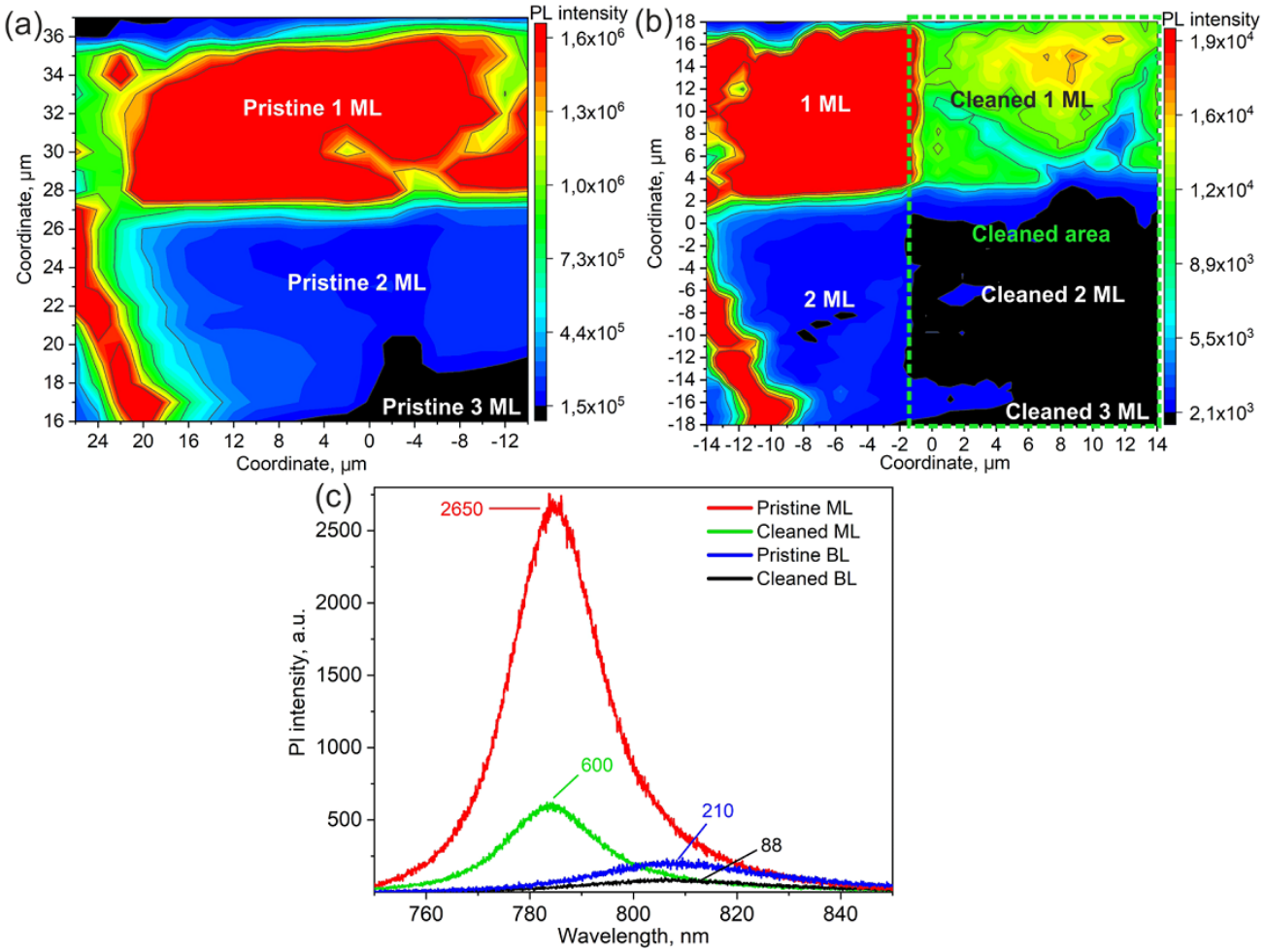

Рисунок 6.13 Карты интенсивности ФЛ флейка (a) до и (b) после выглаживания. Зелёный пунктирный прямоугольник обозначает область, затронутую очисткой. (c) Спектры ФЛ монослоя и бислоя в очищенных и исходных областях. Цифры указывают максимальную пиковую интенсивность соответствующих спектров.

Поскольку процедура очистки не приводит к структурным повреждениям флейков $MoSe_2$ (см. также КРС картирование в разделе 3.1.5), то изменения уровня Ферми и фотолюминесценции обусловлены перераспределением заряда между флейком и подложкой. Наличие зазора между поверхностью подложки и флейком до выглаживания, приводит к тому, что подавляющее большинство фотовозбужденных электронно-дырочных пар может образовывать экситоны, обеспечивающие высокоинтенсивную фотолюминесценцию.

Выглаживание устраняет зазор и приводит материалы в физический контакт, обеспечивая свободный перенос заряда. Уровни Ферми совпадают, зоны сохраняют изгиб при контакте, и формируется барьер Шоттки. Как упоминалось выше, после очистки работа выхода $MoSe_2$ изменяется в результате перераспределения заряда. Более того, наличие высокого барьера Шоттки приводит к разделению многих фотовозбужденных электронно-дырочных пар в сильном интерфейсном электрическом поле до образования экситонов. Следовательно, лучший контакт между $MoSe_2$ и Au приводит к тушению фотолюминесценции и более эффективному разделению электронов и дырок.

Таким образом, из представленных выше разделов следует, что между ДПМ флейком и проводящей подложкой формируется энергетический барьер, высота которого зависит от разности работ выхода флейка и подложки. При этом работа выхода флейка зависит от количества монослоёв ДПМ. Наличие энергетического барьера приводит к разделению фотогенерированных неравновесных электронно-дырочных пар и уменьшению интенсивности экситонной ФЛ. При выполнении условий фоторазложения воды (положения окислительно-восстановительных потенциалов воды относительно зонной структуры ДПМ, длины волны излучения, и наличия водной плёнки на поверхности) разделение носителей заряда на барьере ДПМ/подложка приводит к фотоокислению ДПМ с последующим растворением оксидов в воде и соответствующей фотодеградации флейка ДПМ.

6.2 Оптомеханические свойства монослоя $MoSe_2$

По аналогии с А3В5 НП, механическая деформация является важной степенью свободы для настройки подвижности носителей заряда [377], ширины запрещенной зоны [378], энергии экситона [379] и других свойств ДПМ [380]. Это становится возможным, поскольку ДПМ могут выдерживать однородную механическую деформацию до 10% без разрушения. Деформационные эффекты в материалах ДПМ были изучены с помощью макроскопического изгиба, растяжения или сжатия подложки [380]. Кроме того,

планарная геометрия ДПМ предоставляет уникальную возможность использовать локальную деформацию для создания управляемых профилей энергии экситонов и источников одиночных фотонов посредством трехмерного квантового ограничения носителей [381]. Такие «искусственные атомы» могут быть точно позиционированы и организованы в решетках, например, путем переноса ДПМ на подложки с наноструктурой [382].

Другой способ реализации модуляции профиля энергии экситонов и источников одиночных фотонов — необратимое наноиндентирование монослоя ДПМ, нанесенного на деформируемую полимерную подложку, с помощью АСМ зонда [383]. Хотя физическое положение излучателей одиночных фотонов часто коррелирует с областями локальной деформации, детальная природа квантовой эмиссии в ДПМ остается дискуссионной. Помимо модуляции экситонного потенциала, локальное индентирование может также приводить к разрыву монослоя ДПМ, создавая краевые и дефектные состояния, ответственные за однофотонное излучение [384].

В данной работе используется локальное наноиндентирование АСМ зондом для локальной модуляции экситонных свойств в монослое $MoSe_2$ на деформируемой подложке. Спектральное картирование *in situ* позволяет отслеживать сопутствующие изменения экситонной фотолюминесценции и, что важно, однозначно определять момент разрыва флейка. Схема эксперимента была представлена на Рисунке 2.22 (а). Флейк $MoSe_2$ с монослойным участком был перенесён на полимерную пленку поверх подложки SiO_2. Острие зонда было намеренно затуплено до размера вершины около 400 нм методом травления сфокусированным ионным пучком, чтобы избежать преждевременного разрушения флейка и снизить чувствительность исследуемой системы к форме острия. После процедуры травления острие имело плоскую грань, ортогональную направлению индентирования (параллельную поверхности $MoSe_2$). Использовались зонды VIT_P с жёсткостью 50 Н/м.

Учитывая очень высокую эластичность полимерной плёнки (пленка представляет собой полимер на основе полисилоксана, аналогичный полидиметилсилоксану), вертикальное смещение образца относительно неподвижного кантилевера от положения контакта зонда с образцом напрямую интерпретировалось как глубина индентирования. Это предположение справедливо только в том случае, когда изгиб кантилевера пренебрежимо мал по сравнению с деформацией образца, т.е. для случая относительно жёсткого кантилевера. Отсутствие изгиба кантилевера также было подтверждено измерением силовых кривых.

Деформация монослоя $MoSe_2$, связанная с локальной деформацией, создаваемой зондом АСМ, была определена путем моделирования системы в модуле структурной механики COMSOL Multiphysics. Для простоты предполагалась цилиндрическая симметрия. Флейк $MoSe_2$ была представлен мембраной радиусом 75 мкм и толщиной 0.7 нм, идеально приклеенной к подложке из гель-пленки радиусом 100 мкм. Модули Юнга для $MoSe_2$ и гель-пленки были выбраны равными 178 ГПа и 0.5 МПа соответственно.

Результаты моделирования, полученные для различных глубин индентирования, представлены на Рисунке 6.14, где смещение – на рисунке (a), поперечная деформация – на рисунке (b), а деформация по нормали к слою (сжатие) – на рисунке (c). Как видно на Рисунке 6.14 (a), деформированная область флейка $MoSe_2$ значительно больше области контакта зонда с флейком (~10 мкм и ~1 мкм в диаметре соответственно). Это увеличение деформированной области по сравнению с диаметром острия зонда обусловлено очень большой (10^5) разницей в модулях Юнга $MoSe_2$ и гель-пленки и хорошо согласуется с недавними результатами представленными в работе [385].

Более того, поперечная деформация растяжения мембраны (1.15% под зондом для глубины индентирования 300 нм, Рисунок 6.14 (b)) примерно в 4 раза превышает деформацию сжатия (0.3%, Рисунок 6.14 (c)).

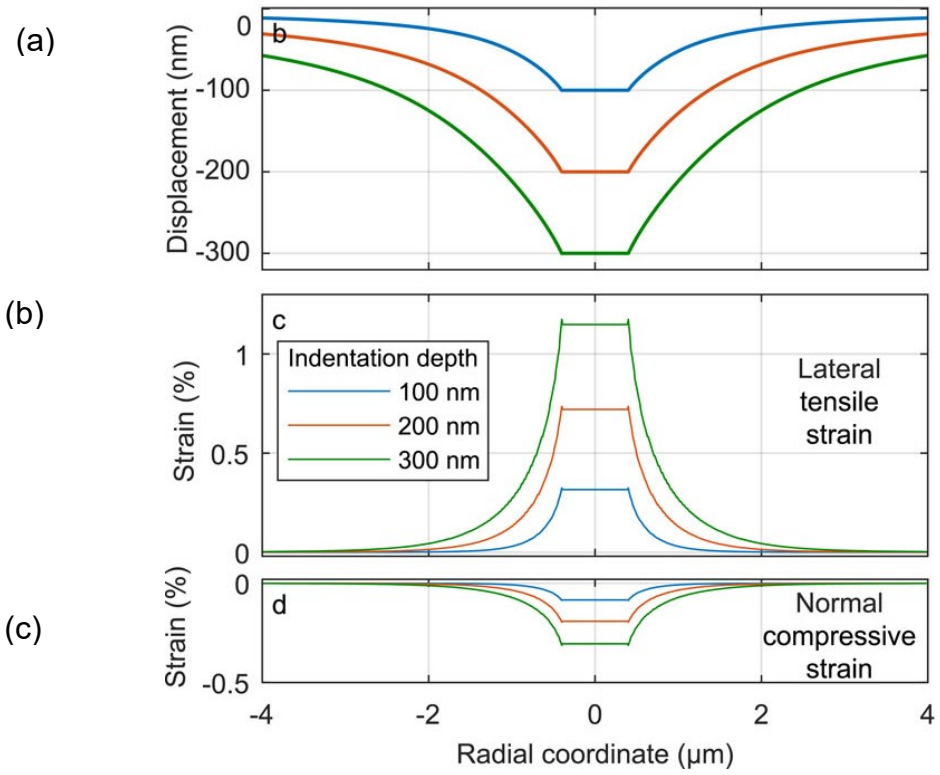

Рисунок 6.14 (a) Расчетные профили вертикального смещения монослоя $MoSe_2$ (b) латеральной и (c) и перпендикулярной компонент деформации для различных глубин индентирования АСМ зондом.

Для *in situ* оптической характеризации профиля индуцированной деформации было проведено пространственно-спектральное картирование сигнала ФЛ для различных глубин индентирования. В эксперименте образец освещался со стороны подложки непрерывным излучением лазера с длиной волны 632.8 нм, сфокусированным объективом Mitutoyo ×100 NA=0.7. Сигнал ФЛ регистрировался тем же объективом и анализировался спектрометром Horiba LabRAM в конфокальной схеме. Для картирования пространственного распределения спектрального сдвига ФЛ, вызванного деформацией, производилось сканирование объективом, в то время как зонд и образец оставались неподвижными.

Карты положения и интенсивности пика ФЛ от монослоя $MoSe_2$ для различных глубин индентирования представлены на Рисунке 6.15 (a)–(e) и Рисунке 6.15 (g)–(k) соответственно. Карты положения пиков показывают незначительную исходную неоднородность, которую можно отнести к начальному напряжению, накопленному во время переноса флейка на гель-пленку. Это подтверждается соответствующими дифференциальными картами для смещения положения пика ФЛ, вызванного индентированием (Рисунок 6.15 (f)), и уменьшения интенсивности (Рисунок 6.15 (l)).

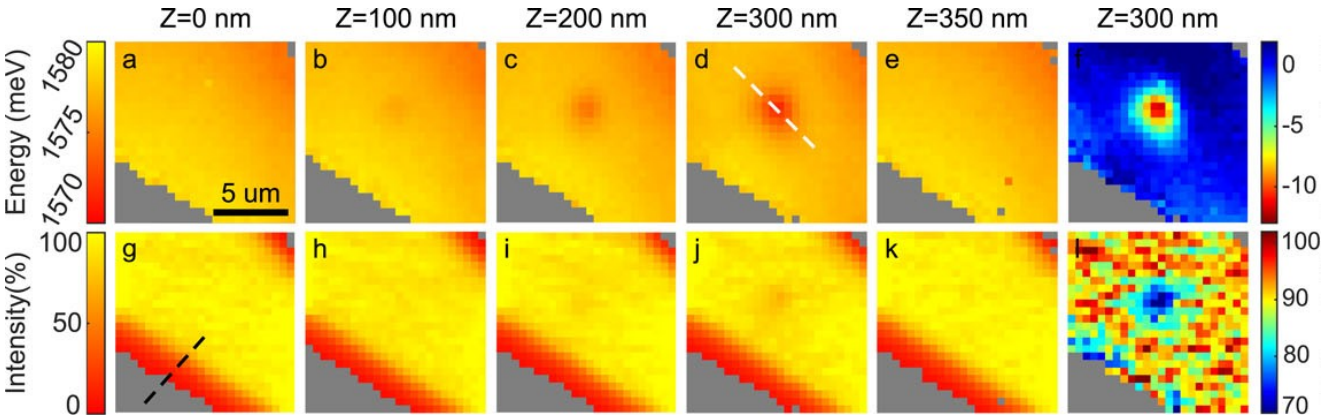

Рисунок 6.15 Карты положения пиков ФЛ монослоя $MoSe_2$ (a)–(e) и максимальных интенсивностей ФЛ (g)–(k) для различных глубин индентирования (0, 100, 200, 300 и 350 нм). (f) и (l) показывают соответствующие дифференциальные карты для индентирования 300 нм.

С увеличением глубины индентирования эффект локальной деформации на картах интенсивности ФЛ постепенно становится более заметным (Рисунок 6.15 (g)–(k)). В точке вдавливания острия зонда наблюдаемый пик ФЛ демонстрирует красное смещение и ослабевает, как количественно показано на Рисунке 6.16 (b) и (c) (серые символы), что согласуется с предыдущими работами [386,387]. В эксперименте максимальный измеренный сдвиг энергии и уменьшение интенсивности пика ФЛ составляют ~13 мэВ и 22.3% соответственно при глубине индентирования 300 нм

(Рисунок 6.15 (f) и (l). Дальнейшее увеличение глубины индентирования до 350 нм приводит к резкому изменению измеренной карты ФЛ (Рисунок 6.15 (e) и (k)), где модуляция интенсивности ФЛ и положения пика полностью исчезает, что является прямым следствием релаксации деформаций после разрыва флейка. Это позволяет однозначно определить порог разрыва (разрушения) мнослоя.

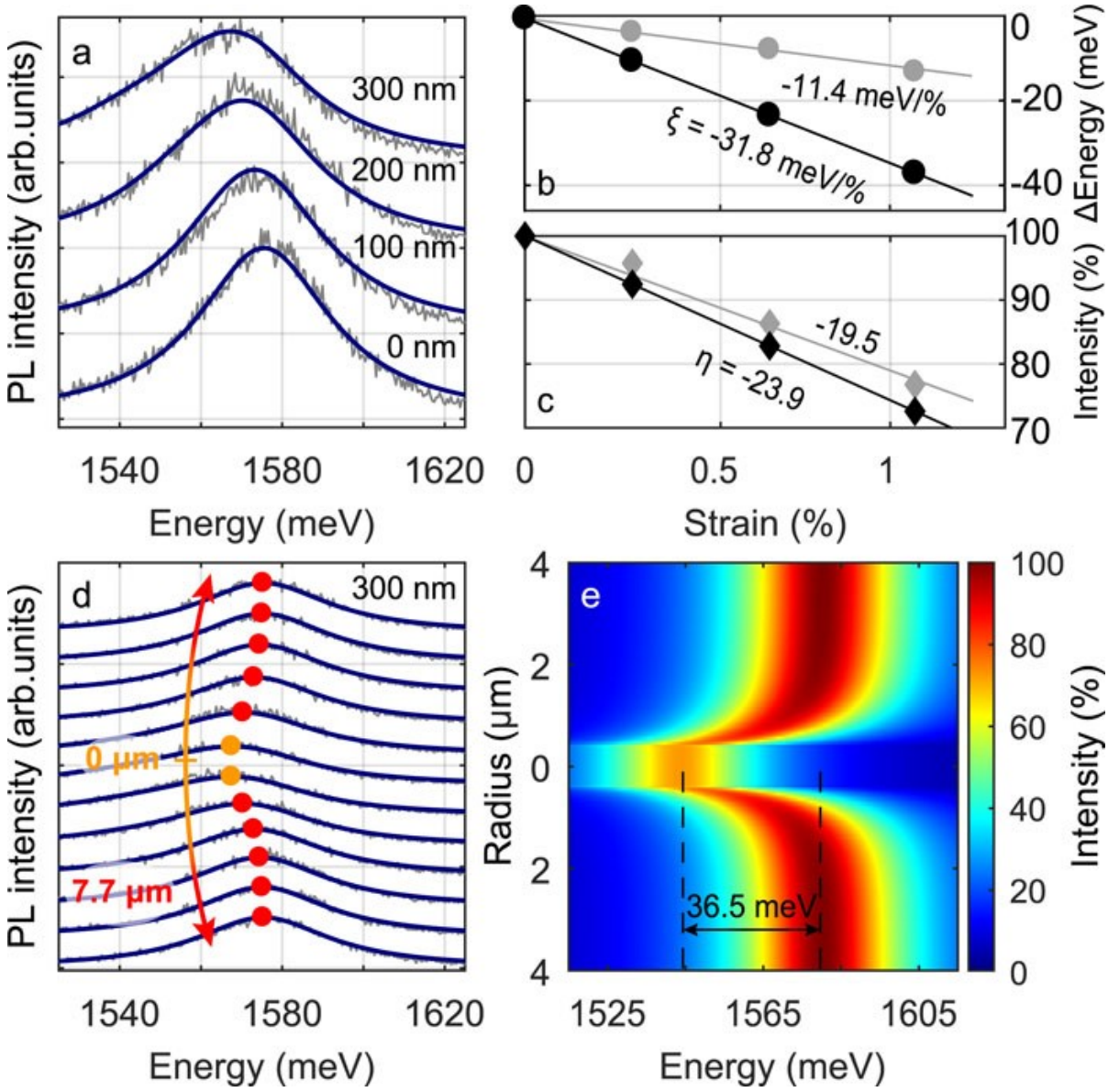

Рисунок 6.16 (a) Спектры ФЛ в точке вдавливания острия зонда при различной глубине индентирования (серые кривые) и соответствующие им результаты моделирования (синие кривые). (b) Положение пика экситона и (c) интенсивность ФЛ как функции деформации. Значения, полученные непосредственно из картирования ФЛ, показаны серым цветом, а извлеченные параметры, учитывающие оптическое разрешение, показаны черным цветом. (d) Спектры ФЛ, измеренные в области деформации, как показано пунктирной линией на Рисунке 6.15 (d). Спектры в точке вдавливания острия обозначены оранжевыми символами. (e) Зависимость смоделированных спектров от профиля деформации для глубины индентирования 300 нм.

Чтобы сравнить результаты измерений с теоретически предсказанной локальной деформацией, вызванной изменением оптических свойств ДПМ, были проведены расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT). В результате этих *ab initio* расчётов получены деформационные потенциалы для энергии экситона −43.5 мэВ/% и 10 мэВ/% для латерального растяжения и сжатия в перпендикулярном направлении соответственно. Смоделированный деформационный потенциал для сжатия примерно в 4 раза меньше, чем для латерального растяжения. Более того, деформация в перпендикулярном направлении в используемой экспериментальной геометрии примерно в 4 раза слабее латеральной. Поэтому её вклад будет пренебрежимо мал в дальнейшем рассмотрении.

Сдвиг пика экситона, полученный непосредственно из картирования фотолюминесценции при глубине индентирования 300 нм Рисунок 6.15 (f), примерно в 4 раза меньше, чем теоретически предсказанный *ab initio* расчётами в сочетании с моделированием распределения деформации см. Рисунок 6.14 (b). Это существенное расхождение в первую очередь обусловлено ограниченным пространственным разрешением оптической установки, что обсуждалось в разделе 2.5. В эксперименте диаметр эффективной области характеризуется распределением с FWHM=1.69 мкм (см. Рисунок 2.22 (b,c). Такое разрешение имеет порядок пространственного масштаба деформации, что приводит к значительному занижению максимального локального сдвига пика.

Чтобы учесть оптическое разрешение и извлечь оптомеханические свойства монослоя ДПМ, была выполнена конволюция предполагаемого пространственного распределения сдвига пика ФЛ и оптического пятна (гауссова функция рассеяния точки, PSF Рисунок 2.22 (b,c)). Аналогично моделированию спектров КРС от деформированных НП. Конволюция была сделана при ряде предположений. Локальный спектр ФЛ в каждой точке имел лоренцевскую форму Деформация приводит к линейному сдвигу энергии экситона и линейному изменению интенсивности ФЛ с соответствующими коэффициентами ξ и η (Рисунок 6.16 (b) и (c)). Спектральная ширина экситонной ФЛ предполагалась неизменной.

На Рисунке 6.16 (a) и (d) показаны измеренные (серые линии) и смоделированные (синие линии) спектры, полученные с оптимизированными параметрами ξ = −31.8 мэВ/% и η = 23.9. Их прямое сравнение показывает хорошее согласие теории и эксперимента. Более того, полученное значение деформационного потенциала ξ = −31.8 мэВ/% хорошо коррелирует с расчетами ab initio (−43.5 мэВ/%) и ранее опубликованными результатами для $MoSe_2$: ξ = −38 мэВ/% [379] и ξ = −27 мэВ/% [386]. Расхождение в извлеченных и

моделируемых деформационных потенциалов, скорее всего, связано с тем, что здесь не учитывалось возможное небольшое изменение ширины линии экситонной фотолюминесценции, вызванное деформацией. Другой возможный вклад в это расхождение может быть связан с асимметричной формой флейка, использованного при измерении, по сравнению с симметричной формой, предполагаемой в расчетах в COMSOL.

На Рисунке 6.16 (b) отчетливо видно, что деформационный потенциал ξ, извлеченный с учетом оптического разрешения в используемой экспериментальной геометрии, примерно в 3 раза больше, чем полученный непосредственно из измеренного спектра фотолюминесценции в точке индентирования. Это различие обусловлено пространственным усреднением неоднородно смещенного спектра фотолюминесценции экситонов в пределах пятна сбора в эксперименте. При этом фактор η, ответственный за изменение интенсивности фотолюминесценции под действием деформации, по-видимому, менее чувствителен к разрешению (см. Рисунок 6.16 (c)).

На Рисунке 6.16 (e) построена радиальная зависимость локальных спектров фотолюминесценции экситонов, соответствующих максимальной глубине индентирования Z = 300 нм, достигнутой до разрыва. Как видно из рисунка, максимальный сдвиг энергии экситонов 36.5 мэВ имеет порядок полуширины фотолюминесценции (38 мэВ) и превышает тепловую энергию (kT) 25.7 мэВ в условиях окружающей среды. Это указывает на возможность создания квантовых излучателей на основе локально деформированных ДПМ, работающих при комнатной температуре.

Таким образом, разработан и продемонстрирован подход для *in situ* характеризации локальных оптомеханических свойств атомарно тонких двумерных материалов. Скорости спектрального сдвига экситона и изменения интенсивности ФЛ при латеральном растяжении монослоя $MoSe_2$, составляют −31.8 мэВ и 23.9% на 1% деформации соответственно. Это хорошо согласуется с предыдущими измерениями, основанными на макроскопической деформации, и результатами *ab initio* моделирования.

6.3 Оптические свойства нанофотонных резонаторов из объёмных ДПМ

Перейдём теперь к рассмотрению оптических свойств микродисковых резонаторов, созданных из многослойных ДПМ методом фрикционной зондовой литографии и представленных в разделе 3.1.3 (см. Рисунок 3.9-Рисунок 3.11) [A25, A26].

Активное исследование монослоев ДПМ возродило интерес к изучению свойств их объемных многослойных флейков. Самые последние исследования выявили много новых перспективных свойств многослойных ДПМ, таких как гигантская оптическая анизотропия [19], анаполь-экситонные поляритоны [212], генерация второй гармоники [214] и т.д. [388]. Все вышеупомянутые свойства делают эти материалы перспективным кандидатом для различных нанофотонных приложений, включая лазеры [213], волноводы [389,390]. Однако на пути реализации светоизлучающих нанофотонных устройств существует препятствие. Многослойные ДПМ имеют непрямую запрещенную зону, что приводит к пренебрежимо малой ФЛ. Чтобы использовать некоторые уникальные свойства ДПМ, многие исследователи интегрируют монослои ДПМ с прямой запрещенной зоной во внешние фотонные схемы/резонаторы в качестве источника экситонной фотолюминесценции [391].

Из-за своей толщины отдельные монослои не могут быть использованы для изготовления волноводов или резонаторов для видимого и ближнего ИК-диапазонов. Это требует формирования фотонных схем и источников экситонов с использованием различных технологических процессов и различных материалов. Всё это значительно затрудняет интеграцию материалов ДПМ в кристалл. Другой способ решения этой проблемы — использовать эффект Парселла [392] для усиления интенсивности фотолюминесценции многослойных ДПМ. Благодаря высокому показателю преломления в видимом и ближнем ИК-диапазонах ($n \approx 4–5$)[393] из объемных ДПМ можно изготовить высокодобротные нанорезонаторы с сильным эффектом Парселла и повышенной излучательной способностью. Использование данного подхода продемонстрировано в первой части данного раздела.

6.3.1 **ФЛ $MoSe_2$ микродисковых резонаторов**

Микродисковые резонаторы различного диаметра были созданы методом ф-СЗЛ из $MoSe_2$ флейка толщиной 70 нм, перенесённого на Si подложку, покрытую 50 нм слоем золота. АСМ изображение микродиска диаметром 2.2 мкм демонстрировавшего наибольшее усиление ФЛ представлено на Рисунке 3.9 (f).

ДПМ обладают множеством специфических свойств, которые могут проявляться в оптическом отклике таких структур. Однако сочетание исследований ФЛ и рассеяния является надежным методом определения природы наблюдаемых особенностей. Форма спектров и расстояние между пиками являются убедительным свидетельством резонансных явлений, будь то резонансы мод шепчущей галереи (МШГ, WGM) или Ми.

Таким образом, оптические свойства резонаторов изучались с помощью микро-ФЛ и спектроскопии темного поля.

На Рисунке 6.17 представлены результаты измерений ФЛ и спектроскопии темнопольного рассеяния (ТП), подкрепленные численными расчетами ТП. В спектре ФЛ наблюдается серия пиков (см. Рисунок 6.17(a)), которые потенциально могут быть связаны с резонансами мод шепчущей галереи. Далее выполнена спектроскопия ТП этого же резонатора. Поскольку спектроскопия ТП имеет дело только с оптическими резонансами микродиска, она позволяет однозначно определить, имеют ли пики ФЛ резонансную природу или нет. Результаты представлены на Рисунке 6.17 (b, красная кривая). Видно, что резонансные особенности в спектральных областях, аналогичны тем, которые получены при измерениях.

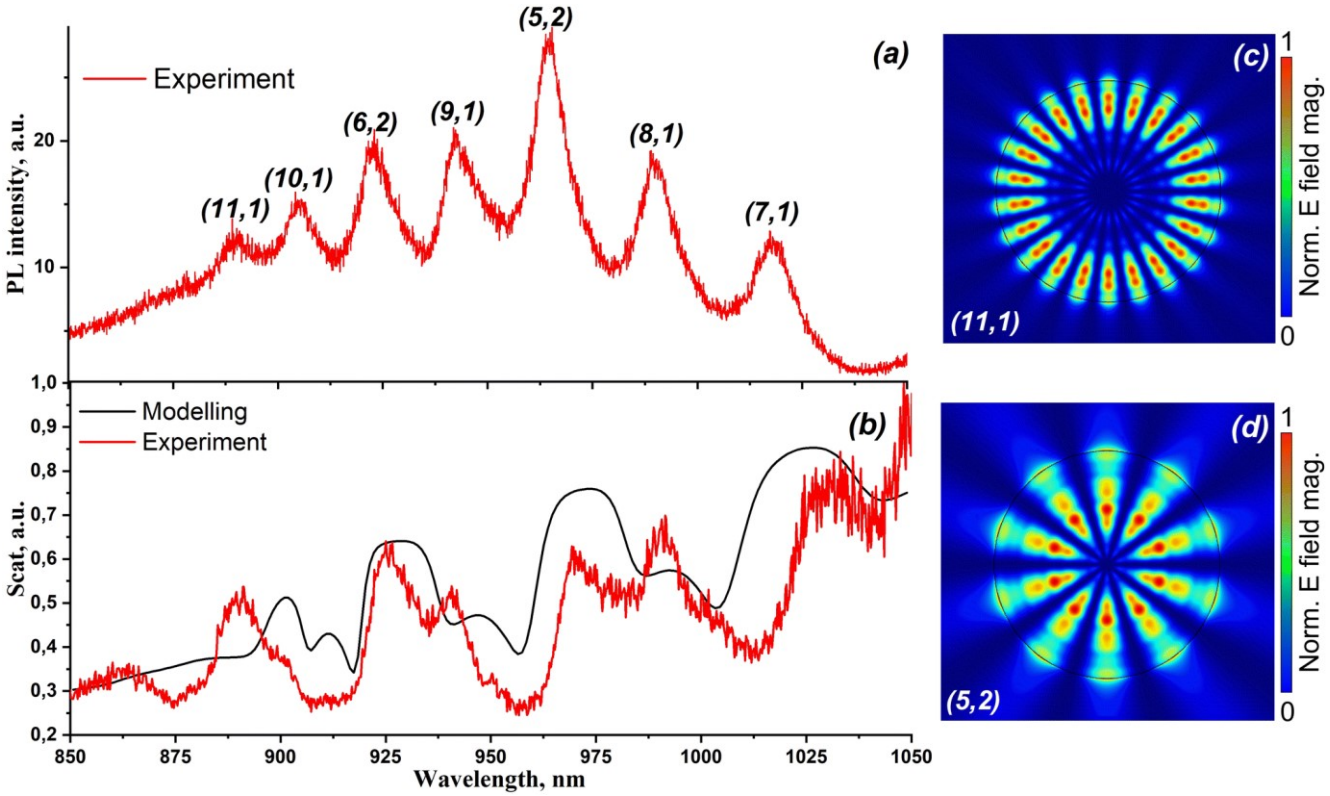

Рисунок 6.17 (a) Спектр ФЛ и (b) спектры темнопольного рассеяния резонатора при падении с s-поляризацией. Красные кривые соответствуют экспериментальным измерениям, черная кривая – численным расчетам. Числа в скобках обозначают азимутальные и радиальные параметры (M, n) для мод, соответствующих соответствующим пикам. (c и d) Распределение электрического поля в резонаторе для мод (11, 1) и (5, 2), смоделированное в COMSOL Multiphysics.

Чтобы доказать оптическую резонансную природу пиков ФЛ, было выполнено численное моделирование оптического рассеяния в COMSOL Multiphysics. Для расчета спектра рассеяния структура освещалась s-поляризованной плоской волной с углом падения 65°, а рассеянная волна собиралась в числовой апертуре 0.65, что

воспроизводило экспериментальную конфигурацию. Результаты численного расчета темнопольного спектра представлены на Рисунке 6.17 (b, черная кривая).

Экспериментально полученный спектр ТП находится в хорошем согласии с численным. Основываясь на резонансном поведении спектров ТП и сравнении пиков, можно сделать вывод, что пики ФЛ имеют оптическую резонансную природу. На Рисунке 6.17 (c и d) показано распределение электрического поля в резонаторе для мод (11, 1) и (5, 2), смоделированное в COMSOL Multiphysics.

Обычно при использовании монослоёв ДПМ в качестве излучателей света внешний резонатор настраивается на прямой экситонный переход (т.е. 780 нм/1.57 эВ в случае $MoSe_2$). В данном же случае используется объёмный слой ДПМ одновременно как резонатор и излучатель. Поэтому поглощение излучаемого света имеет большое значение. Объёмные ДПМ обладают сильным поглощением вблизи экситонного резонанса, в то время как люминесценция слаба [394]. Таким образом, чтобы избежать максимального поглощения, усиление резонаторов должно быть оптимизировано на длинноволновый хвост фотолюминесценции.

На Рисунке 6.18 представлены данные ФЛ для резонаторов различного диаметра. Спектры состоят из серии пиков, характерных для мод шепчущей галереи. Разнообразие размеров обеспечивает различное положение максимумов и коэффициентов усиления. Резонатор диаметром 2.2 мкм демонстрирует значительно усиленную ФЛ с коэффициентом усиления до 100. Кроме того, можно заметить, что максимумы ФЛ резонаторов смещены в длинноволновую область по сравнению с пиком ФЛ флейка. Такой сдвиг максимумов ФЛ в красную область можно объяснить доминирующим вкладом мод резонатора в ФЛ в длинноволновой области (900–1050 нм) и подавлением излучения резонатора из-за значительных потерь материала $MoSe_2$ в коротковолновой области (800–900 нм).

Максимум ФЛ флейка $MoSe_2$ находится в сильно поглощающем диапазоне длин волн ниже 900 нм. Следовательно, моды резонатора создают небольшой сигнал ФЛ в коротковолновой области, где одновременно резонансно усиливаются потери на поглощении. По этой причине диски меньшего диаметра (1.4 и 1.6 мкм), имеющие высокодобротный резонанс на более коротких длинах волн, не показали столь сильного усиления.

Более того, в структурах большего диаметра (3, 5 и 10 мкм), с увеличением диаметра резонатора все особенности WGM исчезают, и в спектрах остаётся только немодифицированная фотолюминесценция исходного флейка. Такая зависимость ФЛ от диаметра резонатора может быть объяснена конкуренцией между усилением и

материальными потерями. С одной стороны, больший резонатор должен обеспечивать большее усиление за счёт высокой добротности мод с большим азимутальным числом. С другой стороны, большая длина светового пути в больших резонаторах связана с более интенсивным поглощением непрямозонными материалами. Следовательно, малые резонаторы имеют низкую добротность, но низкие потери (1.4 и 1.6 мкм), большие резонаторы имеют высокую добротность, но высокие потери (3, 5 и 10 мкм), и, скорее всего, существует некий компромисс с удовлетворительным усилением и потерями (2 и 2.2 мкм). Таким образом, резонатор диаметром 2.2 мкм является компромиссом между малыми размерами и коэффициентом усиления (≈100).

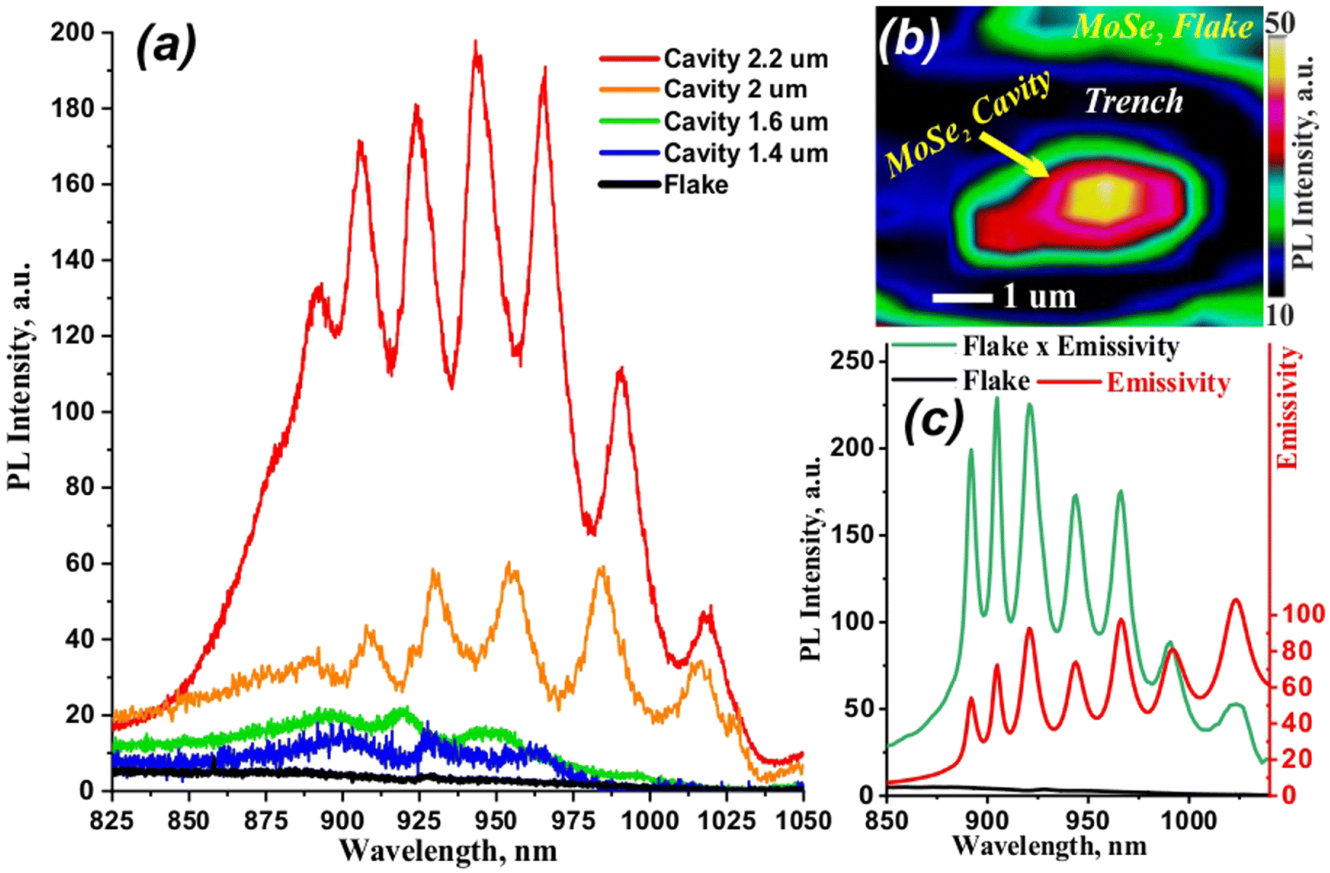

Рисунок 6.18 (a) Спектры ФЛ резонаторов различного диаметра. (b) Картирование фотолюминесценции одной из структур. (c) Расчетная излучательная способность микродиска диаметром 2.2 мкм (красная кривая), спектр флейков (черная кривая) и спектр флейков, умноженный на излучательную способность (зеленая кривая).

Усиленная фотолюминесценция обусловлена эффектом Парселла, вызванным модами шепчущей галереи микродиска. Прямым свидетельством эффекта Парселла является сокращение времени жизни возбужденных состояний. Были проведены измерения время-разрешённой ФЛ для резонатора с наибольшим коэффициентом усиления (см. Рисунок 6.19). На рисунке показана функция отклика прибора (IRF)

экспериментальной установки и кривые затухания фотолюминесценции для объемного флейка и микрорезонатора диаметром 2.2 мкм, измеренные на длине волны 966 нм.

Длительное время жизни на кривой IRF связано с эффектом диффузионного хвоста, типичного для детекторов такого типа [395]. Значения FWHM для кривых затухания IRF и фотолюминесценции были получены из экспериментальных данных и составляют приблизительно 80 пс. Для более точного анализа измеренных спектров они аппроксимировались двухсоставной экспоненциальной функцией затухания. Постоянные времени для области короткого времени жизни кривых составляют t_{Bulk1} = 37 ± 2 пс, $t_{Cavity1}$ = 37 ± 2 пс, t_{IRF1} = 36 ± 2 пс, что хорошо согласуется со значениями FWHM, а основное различие измеренных спектров наблюдается для постоянных времени, связанных с областью длинного времени жизни: t_{Bulk2} = 345 ± 10 пс, $t_{Cavity2}$ = 318 ± 2 пс, t_{IRF2} = 311 ± 10 пс. Такое поведение может указывать на уменьшение времени жизни ФЛ из-за увеличения локальной плотности оптических состояний резонатора.

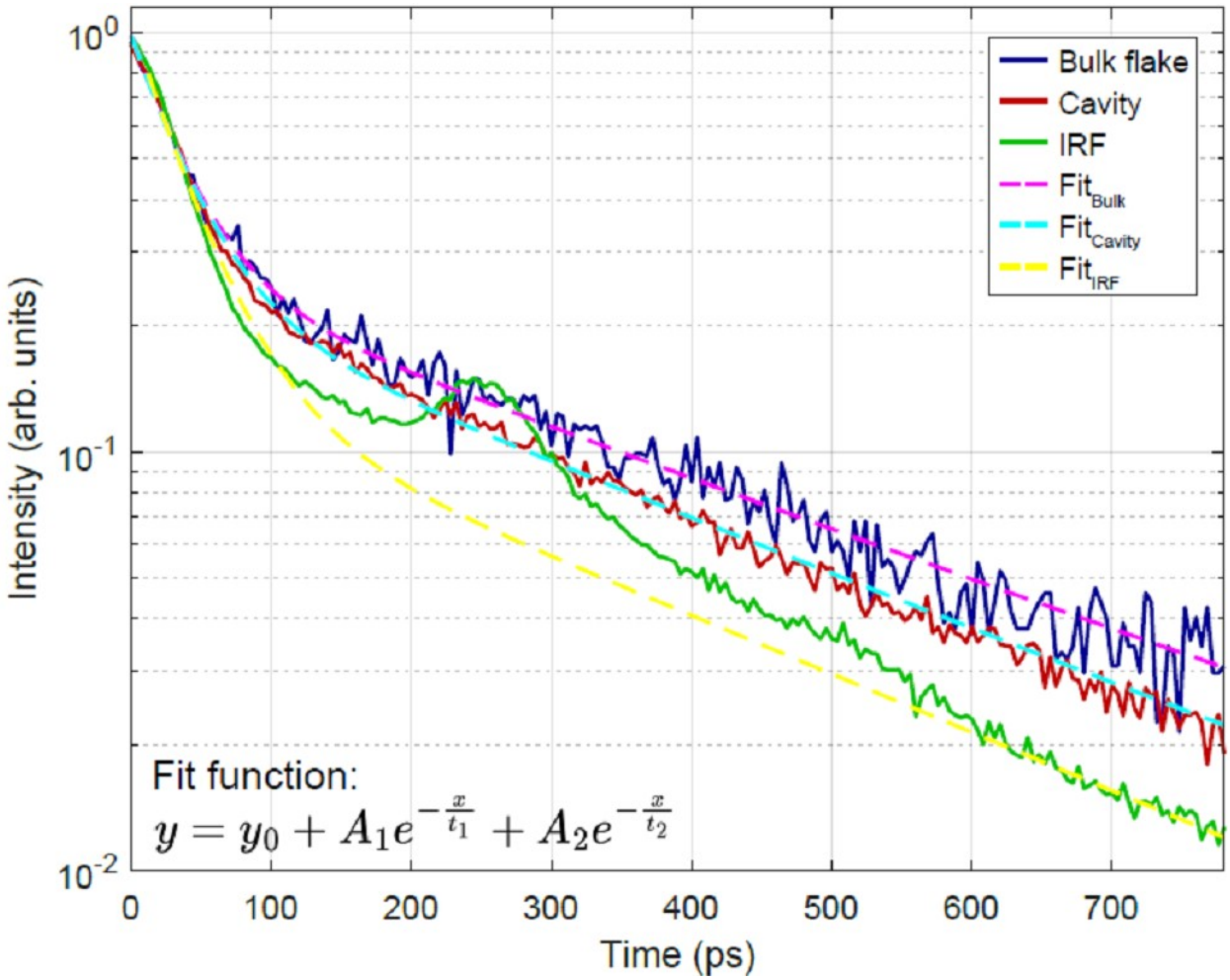

Рисунок 6.19 Время-разрешённая фотолюминесценция исходного флейка (синяя кривая) и микродиска (красная кривая). Функция IRF представлена зелёной кривой. Второй пик при 250 пс связан с паразитным отражением в установке. Пунктирные линии показывают аппроксимацию экспериментальных данных двухсоставной экспоненциальной функцией затухания.

Кроме того, чтобы оценить влияние эффекта Парселла и подтвердить экспериментальные результаты, были выполнены численные расчеты излучательной способности микродиска в COMSOL Multiphysics [396]. Для расчета интенсивности излучаемого поля использовалась теорема о взаимности. Теорема о взаимности гласит, что напряженность электрического поля, излучаемого распределением тока, равна напряженности, необходимой для возбуждения распределения тока. Следовательно, способность резонатора поглощать падающую энергию совпадает с его способностью излучать. Таким образом, для оценки излучательной способности достаточно найти энергию, поглощенную микродиском. На Рисунке 6.18 (c, красная кривая) показан спектр излучательной способности микродиска диаметром 2.2 мкм. Излучательная способность рассчитывается как интеграл от напряженности поля внутри микродиска. Умножение излучательной способности на спектр фотолюминесценции исходного флейка дает фотолюминесценцию микродиска $MoSe_2$. Положения пиков, полученные в расчетах, идеально совпадают с экспериментально измеренными.

Можно заметить, что традиционные резонаторы WGM излучают не вертикально. Однако наличие дефектов может служить рассеивателем или антенной, а конечная апертура собирающего объектива обеспечивает одновременный сбор в некоторых диапазонах углов. Такие дефекты присутствовали в созданных структурах. Кроме того, сигналы ФЛ сильно зависят от точки сбора. На Рисунке 6.18 (b) показано картирование ФЛ одной из структур. Видно, что интенсивность ФЛ распределена неравномерно, и имеются горячие точки. Поэтому в экспериментах выбирались точки с максимальной интенсивностью ФЛ для регистрации спектров ФЛ. Следует подчеркнуть, что WGM особенности в спектрах ФЛ присутствовали при измерении во всех точках сбора на поверхности микродиска. В следующем разделе, где микродиски находились на SiO_2 подложке WGM наблюдались только при фокусировке на краях микродиска. Следовательно, наблюдаемый эффективный вывод ФЛ в $MoSe_2$/Au структурах связан с гибридными плазмонными модами, что также подтверждается высокой интенсивностью WGM моды (5,2) со вторым радиальным числом (см. Рисунок 6.17).

Природа ФЛ таких многослойных ДПМ структур до сих пор остаётся дискуссионной. Однако во многих работах отмечается оптическая активность как прямых, так и непрямых переходов в многослойных ДПМ [397,398], более того недавно было продемонстрировано создание лазера с оптической накачкой излучающего в области непрямых переходов [213]. Общим выводом является то, что температура играет ключевую роль в активации непрямого перехода. При комнатной температуре наблюдается широкий спектр ФЛ, модифицированный резонатором МШГ, поэтому его

анализ нетривиален. Поэтому были проведены исследования температурной зависимости ФЛ. Результаты исследования представлены на Рисунке 6.20.

Как видно из Рисунка 6.20 (a), с понижением температуры широкий спектр при 300 К (см. красную линию) расщепляется на две компоненты при 175 К (см. зеленую линию), и, наконец, при 85 К (см. фиолетовую линию) длинноволновый пик гасится, а коротковолновый становится доминирующим в спектре. Основываясь на таком поведении ФЛ, можно предположить, что наблюдаемая ФЛ состоит из двух близких пиков. Прямой переход составляет около 1.4 эВ, а непрямой — около 1.25 эВ, что согласуется с работой [399]. Энергия возбуждения значительно выше обоих этих пиков (т. е. возбуждение нерезонансное). Поэтому при комнатной температуре большинство возбужденных электронов испытывают релаксацию с помощью фононов в состояние с наименьшей энергией. Там электроны совершают излучательную рекомбинацию с помощью фононов, которая обеспечивает пик при 1.25 эВ.

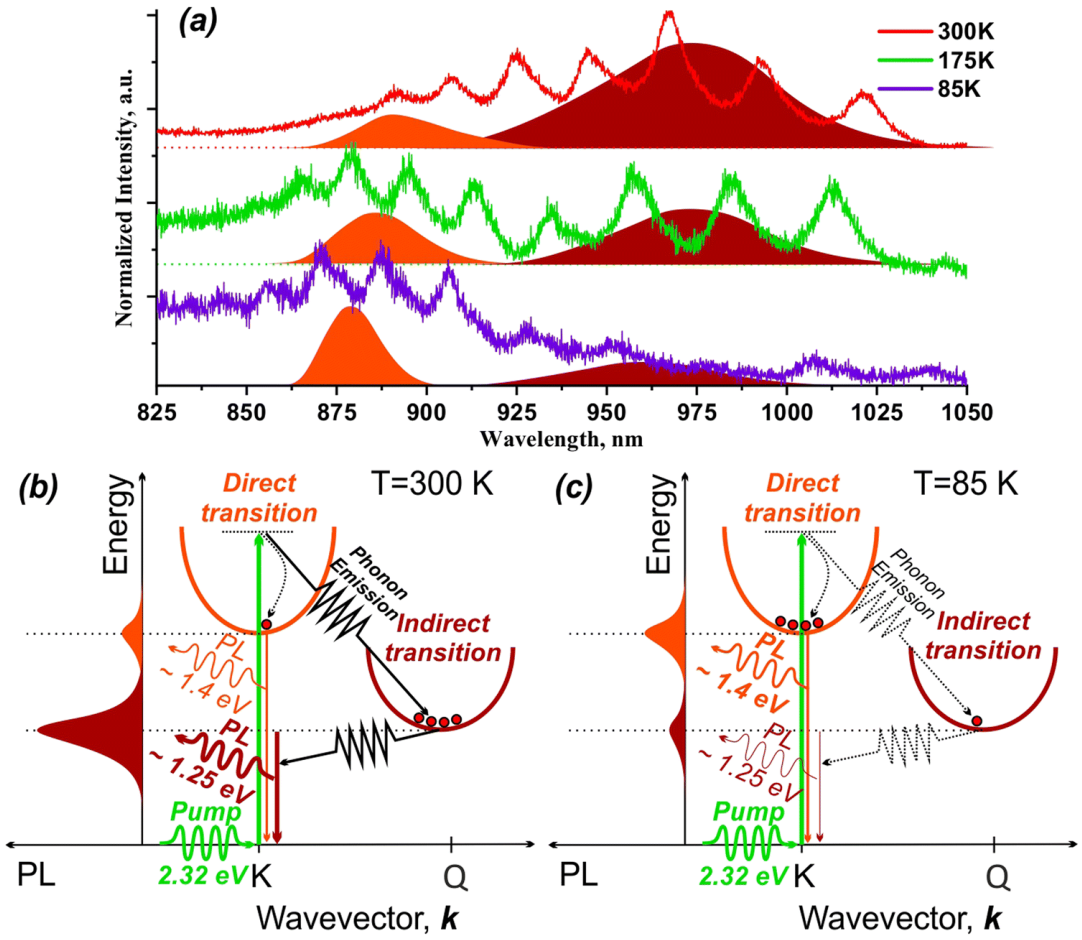

Рисунок 6.20 (a) Температурная зависимость фотолюминесценции. (b и c) Схема оптических переходов при 300 К и 85 К соответственно. Оранжевый и красный контуры служат ориентирами для визуального восприятия прямых и непрямых переходов соответственно. Традиционная аппроксимация гауссовыми или лоренцевскими кривыми затруднена из-за того, что спектры фотолюминесценции, модифицированные резонансом WGM, и фотолюминесценция объёмного флейка очень слаба.

Таким образом, были исследованы оптические свойства нанофотонных дисковых резонаторов WGM. Резонаторы были изготовлены из объемного непрямозонного $MoSe_2$. Исследование микрофотолюминесценции выявило спектры фотолюминесценции, со спектральными МШГ особенностями, с различными коэффициентами усиления в зависимости от диаметра резонатора. Было показано, что оптимальный диаметр резонатора составляет 2.2 мкм, что обеспечивает коэффициент усиления ≈100 по сравнению с исходным флейком. Эксперименты по рассеянию и моделирование также выявили спектры WGM и подтвердили данные, полученные с помощью ФЛ. Усиление ФЛ в резонаторах происходит за счёт эффекта Парселла, что было подтверждено измерением время-разрешённой ФЛ. Измерение ФЛ при различных температурах выявило вклад в ФЛ двух переходов – прямого (≈1.4 эВ) и непрямого (≈1.25 эВ).

6.3.2 **ФЛ гетероструктурных $MoSe_2/WS_2/MoSe_2$ микродисков**

Представленные выше микродисковые резонаторы, а также микродисковые WS_2 лазеры в работе [213] имеют добротность значительно более низкую по сравнению с лучшими резонаторами на основе WGM, которые могут демонстрировать добротность порядка 10^6 [400]. Дальнейшее увеличение добротности в объёмном ДПМ резонаторе, выполненном из одного материала, серьёзно ограничено материальными потерями. Для преодоления данного ограничения предлагается использовать подход с двойной гетероструктурой. Действительно, излучающая квантовая яма (монослой ДПМ) внутри неизлучающей более широкозонной оболочки, может обеспечить дополнительную степень свободы в управлении длиной волны излучения и добротностью в оптических резонаторах, полностью построенных из ДПМ [401].

В данном разделе представлены результаты исследования микродисковых гетероструктур с модами шепчущей галереи, выполненные полностью на основе ДПМ, с различным диаметром, состоящие из монослойного ядра $MoSe_2$, заключённого между двумя объёмными слоями WS_2. Гетероструктуры, состоящие из 25-нм WS_2/1 ML $MoSe_2$/25-нм WS_2, были представлены на Рисунке 3.10 и Рисунке 3.11. Было изготовлено более 20 микродисков диаметром от 2 до 4.0 мкм. Оболочка WS_2 способствует ограничению мод, в то время как монослой $MoSe_2$ действует как квантовая яма, эффективно локализует экситоны и обеспечивает быструю излучательную рекомбинацию.

Пространственное распределение оптических свойств гетероструктуры с изготовленными микродисками было изучено с помощью картирования спектров фотолюминесценции. Диски с наиболее острыми линиями WGM (с наивысшей

добротностью) были выбраны и дополнительно картированы с более высоким латеральным разрешением. На Рисунке 6.21 (a и b) показаны АСМ-изображение и профиль рельефа для диска с наивысшей добротностью (700). На рисунке можно различить диск в центре, внешнюю область с удаленным ДПМ материалом (более темное кольцо) и самую внешнюю область разупорядоченной гетероструктуры ДПМ. Диск имеет диаметр 2.35 мкм и толщину 50 нм.

Шероховатость поверхности диска около 5–10 нм обусловлена остатками полимерного клея и воздушными зазорами, оставшимися на поверхности и интерфейсах после формирования гетероструктуры. Внешняя область диска имеет некоторые топографические особенности, которые можно отнести к разрывам материала ДПМ. Основная часть удалённого материала сосредоточена на поверхности на краях изображения. Несмотря на особенности, наблюдаемые в рельефе поверхности, наличие острых резонансов в спектрах фотолюминесценции свидетельствует о высоком оптическом качестве изготовленных резонаторов.

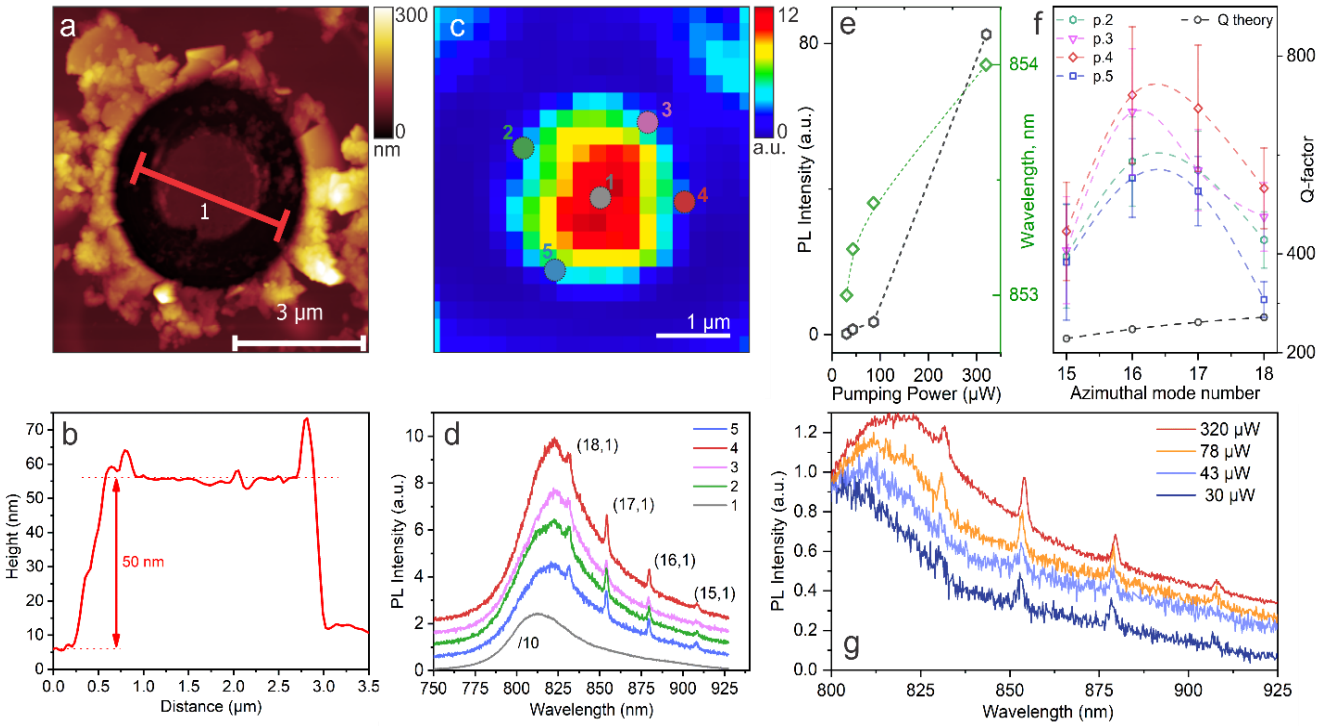

Рисунок 6.21 Микродисковый резонатор диаметром 2.35 мкм и толщиной 50 нм. (a) АСМ-изображение и соответствующий профиль (b). (c) Карта интенсивности ФЛ и (d) спектры ФЛ, полученные в соответствующих точках 1–5. (e) Интенсивность ФЛ (черные квадраты) и положение пика МШГ при 853 нм (зеленые кружки), измеренные при различных интенсивностях накачки. (f) Экспериментальные и расчетные (незакрашенные кружки) добротности узких пиков МШГ, (g) Спектры ФЛ, полученные при различных интенсивностях накачки.

На Рисунке 6.21 (c) представлена пространственная карта интенсивности фотолюминесценции, интегрированной в спектральном диапазоне 735–925 нм,

полученная при интенсивности накачки 320 мкВт. Масштабные линейки, указанные на Рисунке 6.21 (a) и (c), не равны и составляют 3 и 1 мкм соответственно, а интенсивный сигнал фотолюминесценции исходит только от диска, в то время как вне диска фотолюминесценция гаснет. Как видно из рисунка, наибольшая интенсивность фотолюминесценции наблюдается в центре диска и постепенно уменьшается к периферии диска. Это можно объяснить безызлучательной рекомбинацией на краях диска и частичным перекрытием пятна возбуждения и области диска на периферии. Интересно, что в центрах дисков интенсивность ФЛ увеличивается в 4–10 раз по сравнению с чистой гетероструктурой.

Спектры ФЛ, полученные с различных участков микродиска, представлены на Рисунке 6.21 (d), а соответствующие области отмечены на Рисунке 6.21 (c) (точки 1–5). Спектры демонстрируют широкий пик с максимумом при 810–820 нм, который можно отнести к экситонному излучению (A-экситон) монослоя $MoSe_2$. Традиционно спектры ФЛ монослоя $MoSe_2$ на SiO_2 имеют максимум при 790–800 нм (см. предыдущие разделы), а смещение максимума ФЛ в гетероструктуре обусловлено диэлектрическим экранированием, вызванным покрытием WS_2 [402]. Широкий экситонный пик в спектрах 2-5 модулирован узкими особенностями при 831, 854, 879 и 909 нм. Эти особенности можно отнести к модам WGM.

Для классификации мод WGM их азимутальные и радиальные номера были определены из расчетов (Рисунок 6.22) и обозначены на Рисунке 6.21 (d). Спектры WGM в дисках WS_2 на подложках SiO_2 были смоделированы с помощью COMSOL Multiphysics (версия 6.1). Поскольку диск имеет вращательную симметрию, использовалась модель «2D Axisymmetric» для увеличения скорости вычислений. Модель использует физику «Electromagnetic Waves, Frequency Domain» из модуля оптики. Параметры материалов WS_2, SiO_2 и Si были взяты для длины волны 855 нм[144]. Из-за высокого оптического двойного лучепреломления показатель преломления в плоскости (n_o) составляет 4.13, в то время как показатель преломления вне плоскости (n_e) составляет 2.52. Коэффициент экстинкции k = 0.0077. Модель не включает монослой $MoSe_2$ из-за его толщины примерно в 70 раз меньшей по сравнению с толщиной диска WS_2 и пренебрежимо малого поглощения на длине волны 855 нм.

Радиационные потери учитываются с помощью идеально соответствующих слоев (PML), окружающих диск. Электромагнитное поле визуализировалось в трехмерном пространстве путем вращения двумерного домена с учетом азимутального числа моды. Добротность WGM (Q) можно оценить как $Q^{-1} = Q^{-1}_{mat} + Q^{-1}_{rad} + Q^{-1}_{ss}$, где Q_{mat}, Q_{rad} и Q_{ss}

— материальные, радиационные и поверхностные потери рассеяния соответственно[403]. В модели учитываются только Q_{mat} и Q_{rad}.

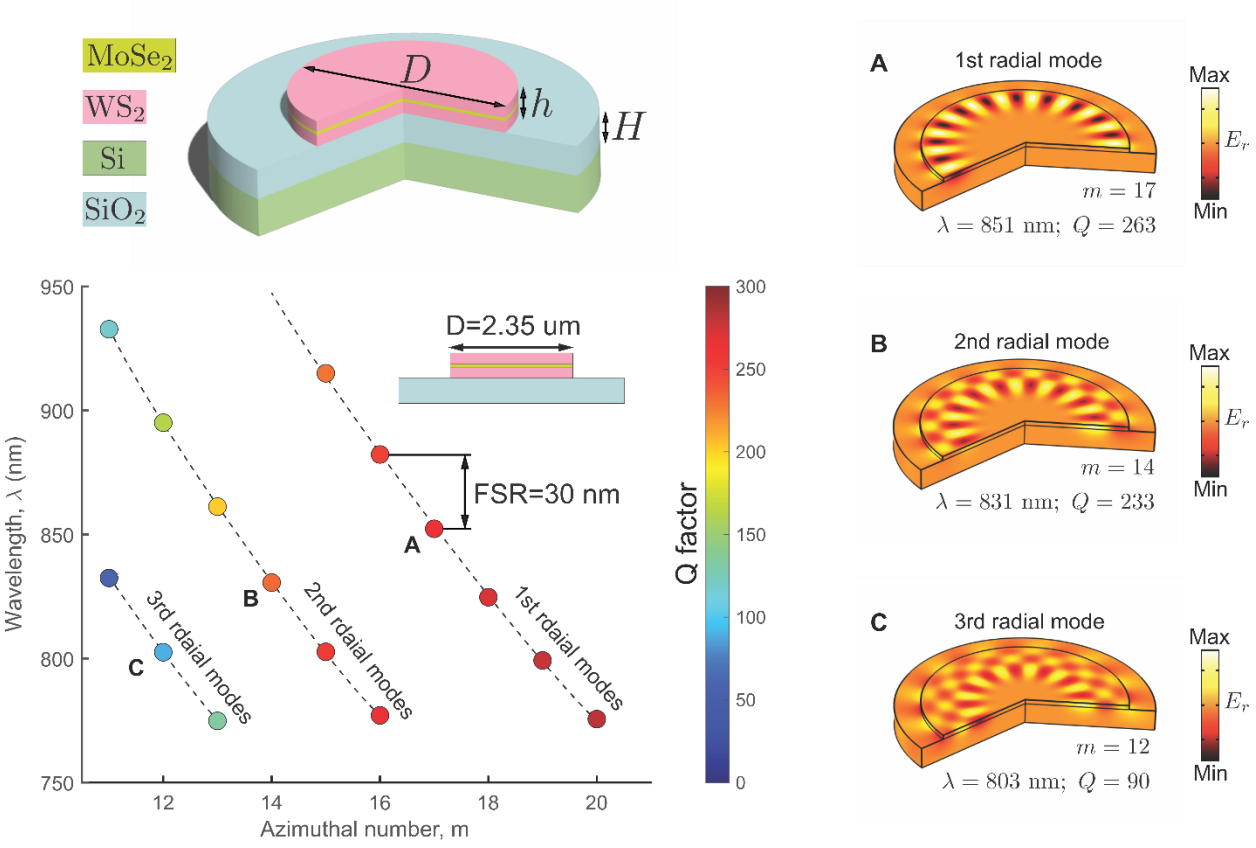

Рисунок 6.22 Расчёт спектра мод шепчущей галереи WGM и добротностей микродискового резонатора диаметром 2.35 мкм и толщиной 50 нм. Схема структуры, использованной в расчётах (вставка слева вверху). Распределение электрического поля для 1-й (A), 2-й (B) и 3-й (C) радиальных мод.

Положения узких пиков (Рисунок 6.21(d)) остаются теми же для точек 2-5. Следовательно, условия возбуждения не возмущают модовую структуру резонатора. Узкие пики не наблюдались в спектральном диапазоне 750-810 нм (Рисунок 6.21(d)) из-за увеличивающегося поглощения света WS_2 (k=0.02 при 810 нм). Эта ситуация аналогична слабому усилению ФЛ в коротковолновой области в $MoSe_2$ диске, представленном в предыдущем разделе. Кроме того, поглощение света монослоя $MoSe_2$ резонансно растет, а коэффициент экстинкции в максимуме А-экситона составляет 0.7.

На Рисунке 6.21 (f) показана добротность, полученная для различных мод WGM из спектров 2-5 (Рисунок 6.21(d)), вместе с расчетными значениями. Наблюдалась немонотонная зависимость экспериментально полученной добротности от длины волны. Относительно низкое значение добротности мод с высокими азимутальными числами (наблюдаемое в спектрах ФЛ на коротких волнах) обусловлено поглощением WS_2 (не учитываемым в расчётах) [144], в то время как моды с низкими азимутальными числами

(наблюдаемые на длинных волнах) недостаточно хорошо ограничены в резонаторе из-за его малой толщины и диаметра (см. значения добротности на Рисунке 6.22). Интересно, что экспериментально полученные добротности достигли 700, что превышает теоретически предсказанные значения.

Для дальнейшего изучения светоизлучающих свойств дискового резонатора было проведено картирование спектров ФЛ при различных интенсивностях накачки. Спектры ФЛ, полученные в точке 2 (Рисунок 6.21(c)) при накачке в диапазоне мощностей 30–320 мкВт, представлены на Рисунке 6.21 (g). Спектральная интенсивность нормирована на единицу, а спектры сдвинуты по вертикали для наглядности. На Рисунке 6.21 (e) показана ненормированная интенсивность ФЛ при различных интенсивностях накачки. Стоит отметить, что интенсивность ФЛ нелинейно растёт с накачкой. На первый взгляд, эта зависимость имеет пороговое значение, предположительно указывающее на лазерную генерацию. Однако эта зависимость одинакова для всех точек (см. 1–5 на Рисунке 6.21 (d)) резонатора.

Узкие пики МШГ растут с той же скоростью, что и широкий экситонный пик. Такое поведение можно объяснить насыщением канала поглощения WS_2 при увеличении накачки. Ширины линий узких пиков МШГ также были проанализированы при различных интенсивностях накачки, и никаких изменений ширины в пределах погрешности измерений не наблюдалось (уровень шума слишком высок для накачки 30 и 43 мкВт). Увеличение накачки приводит к смещению пиков МШГ в красную область спектра. Аналогичное поведение ранее наблюдалось для микродисков WS_2 и было связано с нагревом структуры, что приводит к изменению структурных параметров вследствие теплового расширения и изменения оптических параметров при повышении температуры [213]. Смещение пиковой интенсивности для моды WGM при 853 нм показано на Рисунке 6.21 (e) (зелёные кружки). Дальнейшее увеличение мощности накачки свыше 320 мкВт приводит к повреждению диска, и фотолюминесценция гаснет.

Для дальнейшего выяснения формы широкого экситонного пика, измеренного в центре диска (Рисунок 6.21), и его поведения при различной интенсивности накачки были проведены дополнительные измерения при 78 мкВт и 320 мкВт для нескольких структур (ML $MoSe_2$ на SiO_2, ML $MoSe_2$ на 25 нм WS_2, 25 нм и 50 нм WS_2). Соответствующие спектры представлены на Рисунке 6.23.

Анализ спектров показывает, что интенсивность ФЛ $MoSe_2$ на SiO_2 в 2.5 раза превышает интенсивность ФЛ $MoSe_2$ на 25-нм WS_2 и гетероструктуры $WS_2/MoSe_2/WS_2$. Спектры ФЛ исходного WS_2, полученные при 78 мкВт, демонстрируют относительно слабую ФЛ с пиком на длине волны от 860 до 870 нм (см. Рисунок 6.23 (d)). Этот пик

можно отнести к непрямому экситону. При увеличении мощности накачки до 320 мкВт наблюдается пропорциональное увеличение интенсивности ФЛ. Эта слабая ФЛ, примерно в 5 раз слабее ФЛ $MoSe_2$, и образует плечо, смещенное в красную область спектра (Рисунок 6.21 (d, e) и Рисунок 6.23(a, b, c).

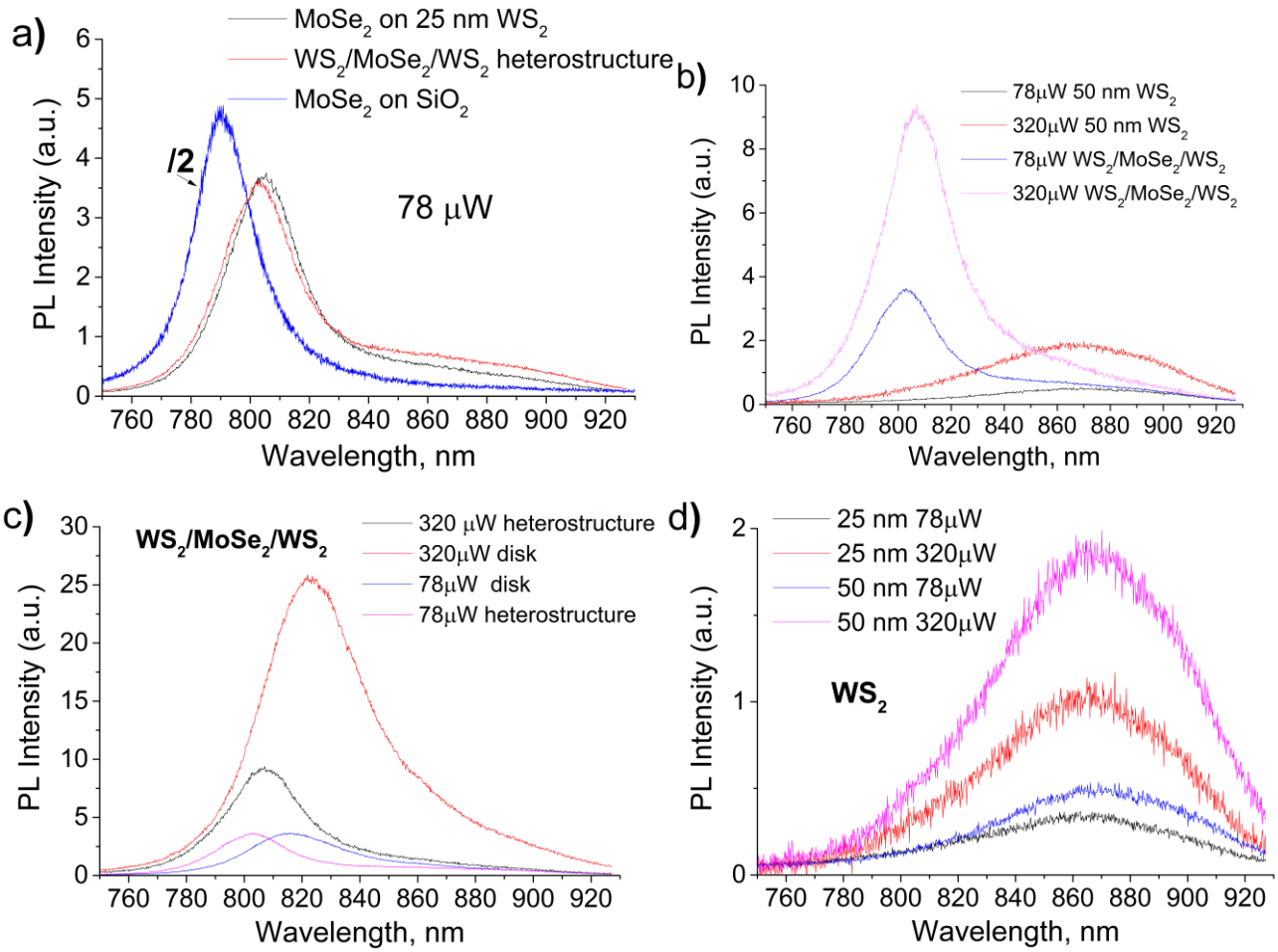

Рисунок 6.23 Спектры фотолюминесценции для двух интенсивностей накачки (78 мкВт и 320 мкВт) (a) Монослой $MoSe_2$ на SiO_2, на слое WS_2 толщиной 25 нм, и зажатый между двумя слоями WS_2 толщиной 25 нм. (b) WS_2 толщиной 50 нм и гетероструктура $WS_2/MoSe_2/WS_2$ (не диск) при двух интенсивностях накачки. (c) Гетероструктура $WS_2/MoSe_2/WS_2$ и диск при двух интенсивностях накачки. (d) WS_2 толщиной 25 нм и 50 нм.

Примечательно, что увеличение интенсивности накачки обычно приводит к сублинейному росту или насыщению интенсивности ФЛ $MoSe_2$ на SiO_2 [404]. Аналогичное сублинейное поведение наблюдается для гетероструктуры $WS_2/MoSe_2/WS_2$ вне вырезанных дисков (Рисунок 6.23(b, c)). Однако в центре диска ФЛ усиливается сверхлинейно в 4–10 раз. Таким образом, резонаторы позволяют превзойти ФЛ $MoSe_2$ на SiO_2.

На Рисунке 6.22 представлены результаты расчетов для диска диаметром 2.35 мкм. Полученное значение межмодового расстояния (FSR) хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым значением на длине волны 855 нм. На более коротких длинах волн экспериментальный FSR уменьшается быстрее расчетного значения из-за увеличения показателя преломления, что не учитывается в модели. Из рисунка следует, что WGM с большим азимутальным числом имеет большую добротность. Кроме того, добротности WGM первого и второго радиальных чисел близки друг к другу. Для увеличения добротности были созданы резонаторы большего диаметра.

На Рисунке 6.24 представлены спектры фотолюминесценции, полученные для дисков большего диаметра и толщины. Как и в случае спектров на Рисунке 6.21, для всех диаметров наблюдается широкий экситонный пик, модулированный узкими пиками WGM. Расчетные модовые числа WGM также обозначены в спектрах. Интересно, что увеличение диаметра не приводит к сужению пиков WGM. На Рисунке 6.24 (e) показаны экспериментальные и расчетные значения добротности, полученные для дисков, и их узкие пики в спектральном диапазоне 840–860 нм.

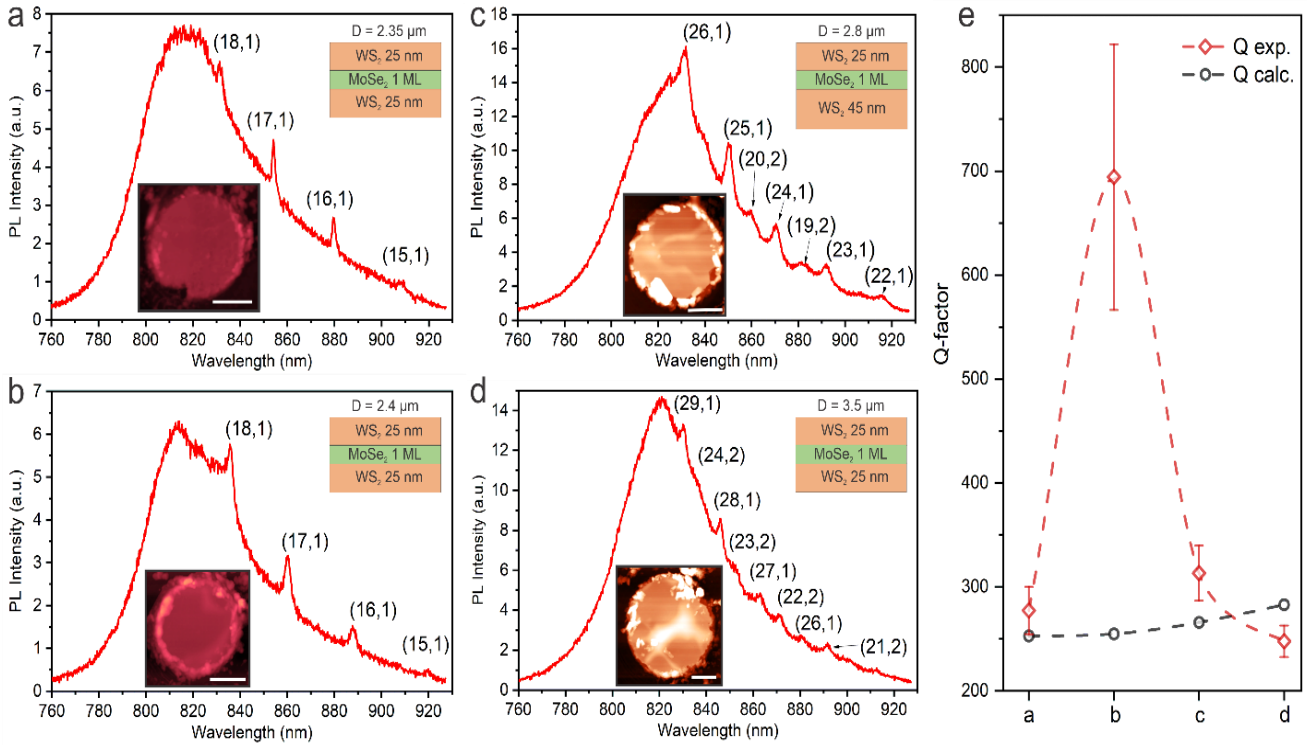

Рисунок 6.24 Спектры фотолюминесценции для различных размеров микродисковых резонаторов (a)–(d). Правые вставки показывают диаметр и толщину слоёв. Центральные вставки показывают АСМ-изображения соответствующего резонатора. Масштабная линейка – 1 мкм. (e) Экспериментальные (чёрные квадраты) и расчётные добротности пиков WGM в спектральном диапазоне 840–860 нм.

Диск диаметром 2.35 мкм на Рисунке 6.24 (b) (это тот же диск, что и на Рисунке 6.21) демонстрирует значительно более высокую добротность, чем диски большего

размера. Более того, диски большего размера демонстрируют экспериментальные значения добротности существенно ниже расчетных значений, в то время как диск наименьшего размера имеет добротность выше расчетного значения. Вероятно, диск наименьшего размера с самыми узкими пиками (Q ~ 700) работает в режиме усиленного спонтанного излучения (ASE). Действительно, в режиме ASE ширина линии уменьшается примерно в 2 раза, что приводит к увеличению добротности [213]. Стоит отметить, что было создано несколько дисков диаметром менее 2.35 мкм, показавших добротность ниже 200 (здесь не показано).

Чтобы объяснить низкие значения добротностей для больших дисков, были проанализированы АСМ-изображения на Рисунке 6.24. Все диски имеют значительную и почти одинаковую (амплитуда ~50 нм) шероховатость на своих краях. Эта шероховатость, с одной стороны, должна позволить связывать пучок накачки с резонатором и детектировать WGM в спектрах ФЛ. С другой стороны, шероховатость снижает добротность резонатора. Увеличение диаметра диска усиливает влияние шероховатости на добротность из-за локализации моды на самом краю диска и увеличения потерь на поверхностное рассеяние (Q_{ss}).

Спектры на Рисунке 6.24 (c и d) модулированы WGM с первым и вторым радиальными числами. Рассчитанные добротности практически одинаковы для первого и второго радиальных чисел, однако интенсивность фотолюминесценции вторых мод ниже. Предположительно, это связано с меньшим выходом света второй радиальной моды при измерении ФЛ. Таким образом, увеличение диаметра микродиска не приводит к увеличению добротности МШГ из-за высокой шероховатости краев диска.

Несмотря на наблюдаемые особенности рельефа поверхности, наличие острых резонансов в спектрах фотолюминесценции указывает на высокое оптическое качество изготовленных резонаторов. Шероховатость краев гетероструктурных дисков, представленных здесь, обусловлена тонкими воздушными и полимерными зазорами на границах раздела гетеослоев. Эти случайно распределённые зазоры возмущают модуль сдвига гетероструктуры, и прикладываемое давление при разрезании плохо контролируется во время обработки методом при ф-СЗЛ. Это является причиной более высокой шероховатости гетероструктурных дисков, по сравнению с дисками, представленными в предыдущем разделе. Для преодоления данного недостатка вероятно следует применять зондовое выглаживание слоёв гетероструктуры перед процедурой литографии.

Было вырезано более 20 резонаторов различных диаметров и четыре из них представлены на Рисунке 6.24. Еще пять имели добротность < 100, а остальные — 100

< Q < 300. Тем не менее, традиционные методы литографии, включая этап травления, также не обеспечивают перспективности для гетероструктур с зазорами на границе раздела. К настоящему времени были продемонстрированы только гомоструктурные многослойные дисковые ДПМ резонаторы. Например, диски WS_2 с гладкими краями, сформированные обычной литографией, имели добротность 400 [213], что сопоставимо с результатами, представленными здесь.

Добротность резонаторов, полностью состоящих из ДПМ, также может быть увеличена за счёт выбора обкладок с более широкой запрещённой зоной. Действительно, выбор SnS_2 вместо WS_2 позволяет создать резонаторы с практически нулевым поглощением на длинах волн экситона в монослоях $MoSe_2$ и WS_2. Для инфракрасных (ИК) применений пара $WS_2/MoTe_2/WS_2$ выглядит перспективной благодаря люминесценции монослоя $MoTe_2$ в ближнем ИК-диапазоне. Интересно отметить, что на момент написания диссертации вышла публикация, в которой исследовались волноводные свойства $WSe_2/MoTe_2/WSe_2$ гетероструктуры и продемонстрирован эффект Парселла, однако структура не имела латеральных ограничений, созданных литографией [405].

В заключение, представлена новая двойная гетероструктура, полностью состоящая из ДПМ, включающая два объёмных слоя WS_2 и монослой $MoSe_2$ с сильной экситонной фотолюминесценцией. Двойная гетероструктура была изготовлена с использованием стандартных методов отслоения и переноса. Высококачественные микродисковые резонаторы диаметром от 2 до 4 мкм были прецизионно вырезаны из гетероструктуры с помощью фрикционной сканирующей зондовой литографии. Микродиски демонстрируют 4–10-кратное усиление экситонной фотолюминесценции монослоя $MoSe_2$ по сравнению с исходной гетероструктурой. Широкий пик экситонной ФЛ модулируется узкими спектральными особенностями, соответствующими модам шепчущей галереи. Спектральное положение WGM точно настраивается путём регулирования толщины и диаметра диска. Наблюдаемая ширина линии WGM составляет менее 1.4 нм, а добротность достигает 700 для микродиска диаметром 2.35 мкм и толщиной 50 нм, что является шагом к созданию лазерных наноструктур. Эти результаты демонстрируют перспективный подход к созданию нанофотонных светоизлучающих устройств, полностью основанных на гетероструктурах ДПМ, обеспечивающих точную настройку длины волны и сверхкомпактный размер.

6.4 Выводы к Главе 6

Исследованы электронные и оптические явления в ДПМ. Определена зависимость работы выхода $MoSe_2$ и WSe_2 в зависимости от количества монослоёв. Работа выхода монослоя $MoSe_2$ составляет 4.25±0.05 эВ, а монослоя WSe_2 4.1±0.05 эВ. С увеличением количества слоёв работа выхода нелинейно возрастает на ~150 мэВ для пяти слоёв и выходит в насыщение в объёмном материале (на ~250 мэВ больше чем в монослое).

Исследование $MoSe_2$ на различных подложках (однослойный и двухслойный графен, Ni, Au, SiO_2) показало, что в зависимости от работы выхода ДПМ и подложки может формироваться энергетический барьер, высота которого определяет электронные, фотоэлектронные и фотохимические процессы в ДПМ. При увеличении разности работ выхода, в области барьера происходит увеличение вероятности диссоциации экситонов, сформированных при оптическом возбуждении ДПМ, что приводит к снижению интенсивности экситонной ФЛ. В частности, при контакте $MoSe_2$ с однослойным графеном, интенсивность ФЛ на порядок меньше, чем при контакте с двухслойным графеном, вследствие увеличения разности работ выхода с монослойным графеном на ~100 мэВ.

При наличии водной плёнки на поверхности $MoSe_2$ диссоциация экситонов в области барьера между ДПМ и подложкой приводит к фоторазложению воды и окислению ДПМ. Данный процесс аналогичен ЛАО, однако в данном случае источником носителей заряда является не СЗМ зонд с приложенным электрическим потенциалом, а внешнее освещение, приводящее к фотогенерации. Поскольку оксиды $MoSe_2$ водорастворимы, то длительное хранение в атмосферных условиях при освещении ДПМ на подложке с большой разностью работ выхода (~200 мэВ $MoSe_2$/Ni) приводит к структурной деградации флейка. Таким образом, с учётом результатов, представленных в Главе 3, подбор материала подложки и электрических контактов, с учётом работы выхода ДПМ с заданной толщиной, является ключевым фактором, обеспечивающим стабильность флейка в атмосферных условиях. Для предотвращения структурной деградации ДПМ разность работ выхода должна быть как можно меньшей.

Разработан метод по исследованию локальных оптомеханических свойств ДПМ, который заключается в локальной деформации с помощью СЗМ зонда флейка ДПМ, перенесённого на мягкую полимерную подложку с одновременным картированием спектров ФЛ. Показана возможность создания упругих деформаций растяжения монослоя ДПМ достигающих 1%. Вследствие сопоставимых размеров деформированной области и латерального оптического разрешения, наблюдаемый при

деформации сдвиг экситонной ФЛ, достигал 13 мэВ. Учёт разрешения оптической системы позволил определить скорость сдвига пика экситонной ФЛ от деформации растяжения, которая составила 30 мэВ/%.

Продемонстрированы способы увеличения интенсивности ФЛ объёмных непрямозонных ДПМ и показана возможность усиления непрямозонной ФЛ в многослойных ДПМ. На примере $MoSe_2$ толщиной 70 нм продемонстрировано увеличение интенсивности ФЛ при создании микродиска диаметром 2.2 мкм. Время-разрешённое исследование ФЛ выявило проявление эффекта Парселла в качестве основного механизма увеличения интенсивности ФЛ в микродисковых резонаторах. Исследование температурной зависимости ФЛ микродисков подтвердило наличие непрямозонной ФЛ. При увеличении диаметра микродиска происходило уменьшение коэффициента увеличения интенсивности ФЛ вследствие увеличения потерь на поглощение в резонаторе большего размера. Усиление преимущественно непрямозонной ФЛ обусловлено меньшим поглощением ДПМ в данной спектральной области.

Для преодоления негативного эффекта поглощения света в многослойных ДПМ предложена двойная гетероструктура, состоящая из широкозонных обкладок из многослойного WS_2, выполняющих роль оптического резонатора, между которыми помещён относительно узкозонный монослой $MoSe_2$ с интенсивной экситонной ФЛ. Из вертикальной 25-нм WS_2/1 ML $MoSe_2$/25-нм WS_2 гетероструктуры были вырезаны микродиски диаметром 2-4 мкм методом ф-СЗЛ. Обнаружено увеличение интенсивности экситонной ФЛ $MoSe_2$ в 4-10 раз в микродисках по сравнению с ФЛ исходной гетероструктуры.

При измерении спектров ФЛ вблизи краёв микродисков в спектрах экситонной ФЛ проявлялись узкие спектральные особенности, соответствующие модам шепчущей галереи. Спектральное положение МШГ определялось размерами микродисков. Наиболее добротные МШГ наблюдались в микродиске диаметром 2.35 с оптической добротностью, достигающей 700, что превышало значения, предсказанные моделированием. Такая высокая добротность указывает на режим усиления спонтанной эмиссии в оптическом резонаторе. Дальнейшее увеличение интенсивности накачки при измерениях ФЛ приводило к необратимому повреждению микродисков, вследствие слабого теплоотвода в SiO_2 подложку. На основании данного результата сформулировано шестое положение.

Заключение

В заключение снова обратимся к причине выбора автором представленного материала, а также рассмотрим рекомендации к использованию представленных результатов и перспективы дальнейших исследований. Подробные выводы были сформулированы в конце каждой главы, а также во введении к диссертации.

Как было отмечено во введении, научная проблема, решаемая в диссертации, развилась из необходимости исследования электронных свойств вертикальных полупроводниковых нанопроводов методами C-AFM. Для этого нужно было решить ряд технических задач, связанных с усовершенствованием методов СЗМ, которые были успешно решены, а также выявить особенности контактных и поверхностных явлений в полупроводниках A3B5. В процессе исследований выяснилось, что поверхностные электронные явления в A3As НП являются доминирующими вследствие высокой плотности поверхностных состояний, при этом поверхностные состояния возникают преимущественно при образовании естественного оксида в атмосферных условиях. Применение комбинации методов электронного, структурного и химического анализа позволило выявить универсальную природу поверхностных состояний в арсенидах и антимонидах. Решение этой задачи позволило решить задачу исследования нанопроводов методом C-AFM и продвинуться дальше в исследовании электромеханических и оптомеханических явлений, а также отработать различные способы пассивации поверхности.

Отдельно стоит обсудить подчёркнутое выделение автором влияния атмосферы в виде кислорода и поверхностной воды на свойства исследуемых объектов. Зачастую данное влияние является паразитным, и исследователи стараются его минимизировать. Однако большинство полупроводниковых приборов работает при комнатной температуре в атмосферных условиях и воздействие данных условий проявляется в работе данных приборов, а также усиливается вследствие фотохимических и электрохимических процессов и в ряде случаев приводит к полной неработоспособности при переходе к нано- размерам. Поэтому исследование данных эффектов важно и необходимо.

Окисление поверхности полупроводников может быть усилено с помощью электрического или оптического воздействия. Применение сканирующего зондового подхода позволило производить окисление локально, с последующим исследованием. Возможность дополнительно воздействовать на поверхность полупроводников позволила более глубоко и эффективно проводить исследования, а также в ряде случаев породила практически ценные результаты.

Активный интерес к ван-дер-ваальсовым материалам и дихалькогенидам переходных металлов по времени совпал с развитием представленных выше методов и подходов исследования и модификации поверхности. Поскольку монослойные ДПМ можно считать «идеальным» случаем поверхности, то такие развитые методы оказались эффективны в исследовании ДПМ, что позволило также выявить критическое влияние воздушной атмосферы на их электронные и оптоэлектронные свойства, а также особенности контактов металл-полупроводник.

Рассмотрим теперь перспективы представленных результатов. Выявление универсальной природы поверхностных состояний и предложенная усовершенствованная модель эффективной работы выхода для арсенидов и антимонидов имеют высокую практическую ценность поскольку позволяют объяснить многие электронные и контактные явления в полупроводниковых приборах на основе данных соединений, что безусловно поможет улучшить их характеристики. Можно привести следующий пример, технологические группы в ФТИ им. Иоффе, занимающиеся антимонидами, знали, что к p-GaSb относительно просто создать омический контакт, а к n-GaSb он как правило выпрямляющий с высоким дифференциальным сопротивлением. Объяснения данного явления до сих пор не было, а результаты исследований, представленных в данной диссертационной работе, позволили его объяснить.

Представленная в данной работе улучшенная модель ЭРВ безусловно имеет недостатки, поскольку не учитывает квантовые размерные эффекты в тонких полуметаллических слоях, что открывает возможность дальнейшего совершенствования представленной модели. Важно отметить, что для поверхности A3P модель ЭРВ не работает и выявление природы поверхностных состояний на таких окисленных поверхностях ещё предстоит сделать. Однако, для практического применения данная проблема не является критической вследствие меньшей плотности поверхностных состояний по сравнению с A3As и частичного откреплення уровня Ферми, как было показано в данной работе.

Автору кажется чрезвычайно перспективным метод локального создания слоёв V-группы и контроля фазы их кристаллической структуры с помощью фотоокисления. Рост тонких слоёв A3B5 на изолирующих или оптически прозрачных подложках с последующим фотоокислением позволит создавать интегральные фотонные или электронные схемы в том числе с активными элементами из монослойного антимонена или чёрного фосфора.

Длительное исследование полупроводниковых нанопроводов позволяет автору сформировать позицию по поводу дальнейших перспектив данной области. Автор не

считает перспективным использование нанопроводов в солнечных элементах. Это обусловлено как прогрессом применения других материалов в солнечной энергетике, так и рядом не решённых проблем, в том числе проиллюстрированных в данной работе. Следует подчеркнуть, что относительно недавно серьёзные усилия по применению НП в солнечной энергетике были предприняты в рамках Европейской рамочной программы, что было достигнуто объединением лидирующих коллективов в данной тематике, но, к сожалению, качественного прогресса не было продемонстрировано.

Однако полупроводниковые нанопровода перспективны в качестве источников оптического излучения, в том числе одиночных фотонов. Прогресс в этой области наблюдается существенный, в том числе в отечественных коллективах, например в группе Г.Э. Цырлина и Родиона Резника. Также активно ведутся исследования переходов сверхпроводник-полупроводник в нанопроводах с металлическими покрытиями. Автор не является экспертом в данной области, но обилие статей в лидирующих изданиях по этой тематике говорит о широком интересе и возможных прикладных применениях в квантовых вычислениях.

Автору кажется перспективным направление оптомеханических и электромеханических систем на основе НП. Малые размеры НП обуславливают высокие частоты механического резонанса, при этом возможна высокая степень упругих деформаций НП. Сочетание данных преимуществ может позволить реализовать оптомеханическое или электромеханическое связывание с внешним воздействием посредством различных физических механизмов, проявляющихся при деформации НП.

Ван-дер-ваальсовы материалы и ДПМ, а также квази-ван-дер-ваальсовы материалы позволяют экспериментаторам стать и технологами, проектируя и создавая полупроводниковые приборы и устройства с помощью относительно доступного оборудования. В данной работе продемонстрировано несколько подходов к использованию сканирующих зондовых методов (микроскопии и литографии) по исследованию и модификации свойств слоистых материалов, в том числе в виде монослоёв. Постоянно растущая библиотека таких материалов, а также представленный инструментарий, открывают большие возможности. Автору кажется перспективным создание фотонных схем и оптоэлектронных устройств из слоистых материалов.

Отдельно стоит обсудить перспективы механической СЗЛ и фрикционной СЗЛ для создания прототипов приборных наноструктур. Сканирующая зондовая литография справедливо критикуется за низкую производительность, по сравнению с фотолитографией. Однако, как уже отмечалось, для большинства новых

полупроводниковых материалов технология масочной литографии отсутствует и, к сожалению, применение химических соединений, работающих в технологическом процессе для кремния или A3B5 полупроводников, не работает для ДПМ и других материалов. Метод м-СЗЛ является универсальным и позволяет изготавливать прототипы для оценки перспектив материалов для определённых применений. Экспериментальное подтверждение таких перспектив в последующем приведёт к оптимизации масочной литографии для конкретных материалов.

Список литературы

1. Lu W., Lieber C.M. Semiconductor nanowires // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2006. Т. 39, № 21. С. R387.
2. Дубровский В., Цырлин Г., Устинов В. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения О б з о р // Физика и техника полупроводников., 2009. Т. 43, № 12. С. 1585–1628.
3. Duan X. и др. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices // Nature. Nature Publishing Group UK London, 2001. Т. 409, № 6816. С. 66–69.
4. Talin A.A. и др. Unusually strong space-charge-limited current in thin wires // Physical review letters. APS, 2008. Т. 101, № 7. С. 076802.
5. Talin A.A. и др. Transport characterization in nanowires using an electrical nanoprobe // Semiconductor science and technology. IOP Publishing, 2010. Т. 25, № 2. С. 024015.
6. Zhang Z. и др. Quantitative analysis of current–voltage characteristics of semiconducting nanowires: decoupling of contact effects // Advanced functional materials. Wiley Online Library, 2007. Т. 17, № 14. С. 2478–2489.
7. Lord A.M. и др. Controlling the electrical transport properties of nanocontacts to nanowires // Nano Letters. ACS Publications, 2015. Т. 15, № 7. С. 4248–4254.
8. Demichel O. и др. Impact of surfaces on the optical properties of GaAs nanowires // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2010. Т. 97, № 20.
9. Chia A.C., LaPierre R.R. Analytical model of surface depletion in GaAs nanowires // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2012. Т. 112, № 6.
10. Spicer W.E. и др. Unified Mechanism for Schottky-Barrier Formation and III-V Oxide Interface States // Phys. Rev. Lett. 1980. Т. 44, № 6. С. 420–423.
11. Freeouf J., Woodall J. Schottky barriers: An effective work function model // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 1981. Т. 39, № 9. С. 727–729.
12. Hasegawa H., Akazawa M. Interface models and processing technologies for surface passivation and interface control in III–V semiconductor nanoelectronics // Applied Surface Science. Elsevier, 2008. Т. 254, № 24. С. 8005–8015.
13. Алферов Ж. и др. Когерентное излучение в эпитаксиальных структурах с гетеропереходами в системе AlAs-GaAs // ФТП. 1968. Т. 2, № 10. С. 1545.
14. Sandroff C. и др. Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 1987. Т. 51, № 1. С. 33–35.
15. Berkovits V. и др. Wet chemical nitridation of GaAs (100) by hydrazine solution for surface passivation // Applied physics letters. American Institute of Physics, 2002. Т. 80, № 20. С. 3739–3741.
16. Novoselov K.S. и др. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Т. 306, № 5696. С. 666–669.
17. Mak K.F. и др. Atomically thin MoS_2: a new direct-gap semiconductor // Physical review letters. APS, 2010. Т. 105, № 13. С. 136805.
18. Wang G. и др. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides // Reviews of Modern Physics. APS, 2018. Т. 90, № 2. С. 021001.
19. Ermolaev G. и др. Giant optical anisotropy in transition metal dichalcogenides for next-generation photonics // Nature communications. Nature Publishing Group UK London, 2021. Т. 12, № 1. С. 854.
20. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // Nature. 2013. Т. 499, № 7459. С. 419.
21. Wang Y., Chhowalla M. Making clean electrical contacts on 2D transition metal dichalcogenides // Nature Reviews Physics. Nature Publishing Group UK London, 2022. Т. 4, № 2. С. 101–112.

22. Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group, 2014. Т. 9, № 8. С. 577.
23. Wang Z.L., Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays // Science. American Association for the Advancement of Science, 2006. Т. 312, № 5771. С. 242–246.
24. Signorello G. и др. Tuning the light emission from GaAs nanowires over 290 meV with uniaxial strain // Nano letters. ACS Publications, 2013. Т. 13, № 3. С. 917–924.
25. Тамм И. О возможности связанных состояний электронов на поверхности кристалла // Журн. экспер. и теор. физики. 1933. Т. 3. С. 34–43.
26. Hasegawa H., Sawada T. On the electrical properties of compound semiconductor interfaces in metal/insulator/semiconductor structures and the possible origin of interface states // Thin Solid Films. Elsevier, 1983. Т. 103, № 1–3. С. 119–140.
27. Lüth H. Optical spectroscopy of electronic surface states // Applied physics. Springer, 1975. Т. 8. С. 1–14.
28. Feenstra R. áM, Stroscio J.A., Fein A. áP. Tunneling spectroscopy of the Si (111) 2\times 1 surface // Surface science. Elsevier, 1987. Т. 181, № 1–2. С. 295–306.
29. Lüth H. и др. Electronic structure of cleaved clean and oxygen-covered GaAs (110) surfaces // Physical Review B. APS, 1977. Т. 15, № 2. С. 865.
30. Bardeen J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact // Physical review. APS, 1947. Т. 71, № 10. С. 717.
31. Pashley M. и др. Different Fermi-level pinning behavior on n-and p-type GaAs (001) // Physical Review B. APS, 1993. Т. 48, № 7. С. 4612.
32. Spicer W. и др. New and unified model for Schottky barrier and III–V insulator interface states formation // Journal of Vacuum Science and Technology. 1979. Т. 16, № 5. С. 1422–1433.
33. Mönch W. Semiconductor surfaces and interfaces. Springer Science & Business Media, 2013. Т. 26.
34. Mott N.F. The theory of crystal rectifiers // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. The Royal Society London, 1939. Т. 171, № 944. С. 27–38.
35. Schottky W. Zur halbleitertheorie der sperrschicht-und spitzengleichrichter // Zeitschrift für Physik. Springer, 1939. Т. 113. С. 367–414.
36. Sze S.M., Ng K.K. Physics of semiconductor devices. John wiley & sons, 2006.
37. Hasegawa H. и др. Surface passivation of III–V semiconductors for future CMOS devices Past research, present status and key issues for future // Applied surface science. 2010. Т. 256, № 19. С. 5698–5707.
38. Aspnes D. Recombination at semiconductor surfaces and interfaces // Surface Science. Elsevier, 1983. Т. 132, № 1–3. С. 406–421.
39. Aberle A.G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Wiley Online Library, 2000. Т. 8, № 5. С. 473–487.
40. Baier H.-U., Koenders L., Mönch W. Oxidation of cleaved InAs (1 1 0) surfaces at room temperature: surface band-bending and ionization energy // Solid state communications. 1986. Т. 58, № 5. С. 327–331.
41. Li H.-Y. и др. Remote p-doping of InAs nanowires // Nano letters. 2007. Т. 7, № 5. С. 1144–1148.
42. Binnig G. и др. 7\times 7 reconstruction on Si (111) resolved in real space // Physical review letters. APS, 1983. Т. 50, № 2. С. 120.
43. Northrup J.E. Origin of surface states on Si (111)(7\times 7) // Physical review letters. APS, 1986. Т. 57, № 1. С. 154.
44. Chadi D. (110) surface states of GaAs: sensitivity of electronic structure to surface structure // Physical Review B. APS, 1978. Т. 18, № 4. С. 1800.

45. Brillson L. J. Surfaces and Interfaces of Electronic Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. C. i–xvii.
46. Schwartz G. и др. Oxide-substrate and oxide-oxide chemical reactions in thermally annealed anodic films on GaSb, GaAs, and GaP // Journal of the Electrochemical Society. IOP Publishing, 1980. Т. 127, № 11. С. 2488.
47. Tanta R. и др. Morphology and composition of oxidized InAs nanowires studied by combined Raman spectroscopy and transmission electron microscopy // Nanotechnology. 2016. Т. 27, № 30. С. 305704–305704.
48. Schwartz G. и др. Raman scattering from anodic oxide-GaAs interfaces // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 1979. Т. 34, № 3. С. 205–207.
49. Yazji S. и др. Local modification of GaAs nanowires induced by laser heating // Nanotechnology. 2011. Т. 22, № 32. С. 325701.
50. Woodall J., Freeouf J. GaAs metallization: Some problems and trends // Journal of Vacuum Science and Technology. 1981. Т. 19, № 3. С. 794–798.
51. Offsey S. и др. Unpinned (100) GaAs surfaces in air using photochemistry // Applied physics letters. 1986. Т. 48, № 7. С. 475–477.
52. Wilmsen C. и др. Characterization of photochemically unpinned GaAs // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. 1988. Т. 6, № 4. С. 1180–1183.
53. Passlack M. и др. Low Dit, thermodynamically stable Ga2O3-GaAs interfaces: fabrication, characterization, and modeling // IEEE Transactions on Electron Devices. 1997. Т. 44, № 2. С. 214–225.
54. Hasegawa H., Ohno H. Unified disorder induced gap state model for insulator–semiconductor and metal–semiconductor interfaces // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. American Vacuum Society, 1986. Т. 4, № 4. С. 1130–1138.
55. Hasegawa H. Fermi level pinning and Schottky barrier height control at metal-semiconductor interfaces of InP and related materials // Japanese Journal of Applied Physics. IOP Publishing, 1999. Т. 38, № 2S. С. 1098.
56. Heine V. Theory of surface states // Physical Review. APS, 1965. Т. 138, № 6A. С. A1689.
57. Robertson J. Model of interface states at III-V oxide interfaces // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 2009. Т. 94, № 15. С. 152104.
58. Robertson J., Guo Y., Lin L. Defect state passivation at III-V oxide interfaces for complementary metal–oxide–semiconductor devices // Journal of Applied Physics. 2015. Т. 117, № 11. С. 112806.
59. Colleoni D., Pasquarello A. Assignment of fermi-level pinning and optical transitions to the (AsGa)2-OAs center in oxygen-doped GaAs // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2013. Т. 103, № 14.
60. Tung R.T. Chemical bonding and Fermi level pinning at metal-semiconductor interfaces // Physical review letters. APS, 2000. Т. 84, № 26. С. 6078.
61. Цырлин Г. и др. Диффузионный механизм роста нановискеров GaAs и AlGaAs в методе молекулярно-пучковой эпитаксии // Физика и техника полупроводников., 2005. Т. 39, № 5. С. 587–594.
62. Fan Z. и др. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates // Nature materials. Nature Publishing Group UK London, 2009. Т. 8, № 8. С. 648–653.
63. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1964. Т. 4, № 5. С. 89–90.
64. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластичных кристаллов из пара. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1977.
65. Dubrovskii V., Sibirev N. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius // Journal of crystal growth. Elsevier, 2007. Т. 304, № 2. С. 504–513.

66. Дубровский В., Цырлин Г. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: рост, физические свойства и приложения // Санкт-Петербург: Университет ИТМО. 2019.
67. Dubrovskii V.G., Glas F. Vapor–liquid–solid growth of semiconductor nanowires // Fundamental properties of semiconductor nanowires. Springer, 2020. С. 3–107.
68. Assali S. и др. Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires // Nano letters. ACS Publications, 2013. Т. 13, № 4. С. 1559–1563.
69. Fadaly E.M. и др. Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys // Nature. Nature Publishing Group UK London, 2020. Т. 580, № 7802. С. 205–209.
70. Algra R.E. и др. Twinning superlattices in indium phosphide nanowires // Nature. Nature Publishing Group UK London, 2008. Т. 456, № 7220. С. 369–372.
71. Dey A.W. и др. Combining axial and radial nanowire heterostructures: Radial Esaki diodes and tunnel field-effect transistors // Nano letters. ACS Publications, 2013. Т. 13, № 12. С. 5919–5924.
72. Tsivion D. и др. Guided growth of millimeter-long horizontal nanowires with controlled orientations // Science. American Association for the Advancement of Science, 2011. Т. 333, № 6045. С. 1003–1007.
73. Hjort M. и др. Electronic and structural differences between wurtzite and zinc blende InAs nanowire surfaces: experiment and theory // ACS nano. 2014. Т. 8, № 12. С. 12346–12355.
74. Dubrovskii V.G. Length-dependent vapor-solid distributions of III-V ternary nanowires // Physical Review Materials. APS, 2025. Т. 9, № 3. С. 036002.
75. Jeon N. и др. Alloy fluctuations act as quantum dot-like emitters in GaAs-AlGaAs core–shell nanowires // ACS nano. ACS Publications, 2015. Т. 9, № 8. С. 8335–8343.
76. Kim W. и др. Doping challenges and pathways to industrial scalability of III–V nanowire arrays // Applied Physics Reviews. AIP Publishing, 2021. Т. 8, № 1.
77. Hijazi H. и др. Si doping of vapor–liquid–solid GaAs nanowires: n-Type or p-Type? // Nano Letters. ACS Publications, 2019. Т. 19, № 7. С. 4498–4504.
78. Calarco R. и др. Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN- nanowires // Nano letters. ACS Publications, 2005. Т. 5, № 5. С. 981–984.
79. Schmidt V., Senz S., Gösele U. Influence of the Si/SiO 2 interface on the charge carrier density of Si nanowires // Applied Physics A. Springer, 2007. Т. 86. С. 187–191.
80. Simpkins B. и др. Surface depletion effects in semiconducting nanowires // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2008. Т. 103, № 10.
81. Cowley A., Sze S. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems // Journal of Applied Physics. 1965. Т. 36, № 10. С. 3212–3220.
82. LaPierre R. и др. III–V nanowire photovoltaics: Review of design for high efficiency // physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. Wiley Online Library, 2013. Т. 7, № 10. С. 815–830.
83. Haggren T. и др. Strong surface passivation of GaAs nanowires with ultrathin InP and GaP capping layers // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2014. Т. 105, № 3.
84. Holm J.V. и др. Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon // Nature communications. Nature Publishing Group UK London, 2013. Т. 4, № 1. С. 1498.
85. Mariani G. и др. GaAs nanopillar-array solar cells employing in situ surface passivation // Nature communications. Nature Publishing Group UK London, 2013. Т. 4, № 1. С. 1497.
86. Mehdi H. и др. Investigation of N2 plasma GaAs surface passivation efficiency against air exposure: Towards an enhanced diode // Applied Surface Science. Elsevier, 2022. Т. 579. С. 152191.
87. Yablonovitch E. и др. Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1987. Т. 51, № 6. С. 439–441.
88. Бессолов В., Лебедев М. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников А3В5 // Физика и техника полупроводников., 1998. Т. 32, № 11. С. 1281–1299.

89. Alperovich V. и др. Surface passivation and morphology of GaAs (1 0 0) treated in HCl-isopropanol solution // Applied Surface Science. Elsevier, 2004. Т. 235, № 3. С. 249–259.
90. Dhaka V. и др. Protective capping and surface passivation of III-V nanowires by atomic layer deposition // AIP Advances. AIP Publishing, 2016. Т. 6, № 1.
91. Zhou L. и др. Brief review of surface passivation on III-V semiconductor // Crystals. MDPI, 2018. Т. 8, № 5. С. 226.
92. Laukkanen P. и др. Passivation of III–V surfaces with crystalline oxidation // Applied Physics Reviews. AIP Publishing, 2021. Т. 8, № 1.
93. Tajik N. и др. Sulfur passivation and contact methods for GaAs nanowire solar cells // Nanotechnology. IOP Publishing, 2011. Т. 22, № 22. С. 225402.
94. Miller E., Richmond G. Photocorrosion of n-GaAs and passivation by Na2S: a comparison of the (100),(110), and (111) B faces // The Journal of Physical Chemistry B. ACS Publications, 1997. Т. 101, № 14. С. 2669–2677.
95. Schricker A.D. и др. Space charge limited currents and trap concentrations in GaAs nanowires // Nanotechnology. IOP Publishing, 2006. Т. 17, № 10. С. 2681.
96. Korte S. и др. Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2013. Т. 103, № 14.
97. Gurwitz R., Shalish I. Method for electrical characterization of nanowires // Nanotechnology. IOP Publishing, 2011. Т. 22, № 43. С. 435705.
98. Родерик Э. Контакты металл- полупроводник (М., Радио и связь, 1982).
99. Lee S.-Y., Lee S.-K. Current transport mechanism in a metal–GaN nanowire Schottky diode // Nanotechnology. IOP Publishing, 2007. Т. 18, № 49. С. 495701.
100. Hsu C.-H. и др. Electrostatics and electrical transport in semiconductor nanowire Schottky diodes // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2012. Т. 101, № 18.
101. Smith R., Rose A. Space-charge-limited currents in single crystals of cadmium sulfide // Physical Review. APS, 1955. Т. 97, № 6. С. 1531.
102. Xu W. и др. Charge transport and trap characterization in individual GaSb nanowires // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2012. Т. 111, № 10.
103. Lu W., Xie P., Lieber C.M. Nanowire transistor performance limits and applications // IEEE transactions on Electron Devices. IEEE, 2008. Т. 55, № 11. С. 2859–2876.
104. Lin A. и др. Extracting transport parameters in GaAs nanopillars grown by selective-area epitaxy // Nanotechnology. IOP Publishing, 2012. Т. 23, № 10. С. 105701.
105. Gutsche C. и др. Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor-liquid-solid growth // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2009. Т. 105, № 2.
106. Joyce H.J. и др. Electronic properties of GaAs, InAs and InP nanowires studied by terahertz spectroscopy // Nanotechnology. IOP Publishing, 2013. Т. 24, № 21. С. 214006.
107. Wang Y.-B. и др. Super deformability and Young's modulus of GaAs nanowires // Advanced Materials. 2011. Т. 23, № 11. С. 1356.
108. Signorello G. и др. Inducing a direct-to-pseudodirect bandgap transition in wurtzite GaAs nanowires with uniaxial stress // Nature communications. 2014. Т. 5. С. 3655.
109. Бухараев А.А. и др. Стрейнтроника—новое направление микро-и наноэлектроники и науки о материалах // Успехи физических наук. 2018. Т. 188, № 12. С. 1288–1330.
110. He R., Yang P. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group UK London, 2006. Т. 1, № 1. С. 42–46.
111. Milne J. и др. Giant piezoresistance effects in silicon nanowires and microwires // Physical review letters. APS, 2010. Т. 105, № 22. С. 226802.
112. Manipulating surface states of III–V nanowires with uniaxial stress // Nano letters. ACS Publications, 2017. Т. 17, № 5. С. 2816–2824.
113. Arlt G., Quadflieg P. Piezoelectricity in iii-v compounds with a phenomenological analysis of the piezoelectric effect // physica status solidi (b). Wiley Online Library, 1968. Т. 25, № 1. С. 323–330.

114. Boxberg F., Søndergaard N., Xu H. Elastic and piezoelectric properties of zincblende and wurtzite crystalline nanowire heterostructures // Advanced materials. Wiley Online Library, 2012. Т. 24, № 34. С. 4692–4706.
115. Huang C.-T. и др. GaN nanowire arrays for high-output nanogenerators // Journal of the American Chemical Society. ACS Publications, 2010. Т. 132, № 13. С. 4766–4771.
116. Al-Zahrani H.Y. и др. Piezoelectric field enhancement in III–V core–shell nanowires // Nano Energy. 2015. Т. 14. С. 382–391.
117. Ландау Л. К теории фазовых переходов // Журн. экспер. теор. физ. 1937. Т. 7. С. 19–38.
118. Ren W. и др. The 2D Materials Roadmap // arXiv preprint arXiv:2503.22476. 2025.
119. Katsnelson M.I. The Physics of Graphene. 2-е изд. Cambridge University Press, 2020.
120. Chen J.-H. и др. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2 // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group UK London, 2008. Т. 3, № 4. С. 206–209.
121. Nair R.R. и др. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // science. American Association for the Advancement of Science, 2008. Т. 320, № 5881. С. 1308–1308.
122. Babichev A. и др. GaN nanowire ultraviolet photodetector with a graphene transparent contact // Applied Physics Letters. 2013. Т. 103, № 20. С. 201103.
123. Backes C. и др. Production and processing of graphene and related materials // 2D Materials. IOP Publishing, 2020. Т. 7, № 2. С. 022001.
124. Emtsev K.V. и др. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // Nature materials. 2009. Т. 8, № 3. С. 203.
125. Munshi A.M. и др. Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: generic model and epitaxial growth // Nano letters. 2012. Т. 12, № 9. С. 4570–4576.
126. Kang J.-H. и др. MBE growth of self-assisted InAs nanowires on graphene // Semiconductor Science and Technology. 2016. Т. 31, № 11. С. 115005.
127. Hansen W.N., Hansen G.J. Standard reference surfaces for work function measurements in air // Surface Science. 2001. Т. 481, № 1. С. 172–184.
128. Panchal V. и др. Standardization of surface potential measurements of graphene domains // Scientific reports. 2013. Т. 3. С. 2597.
129. Filleter T. и др. Local work function measurements of epitaxial graphene // Applied Physics Letters. 2008. Т. 93, № 13. С. 133117.
130. Manzeli S. и др. 2D transition metal dichalcogenides // Nature Reviews Materials. Nature Publishing Group, 2017. Т. 2, № 8. С. 1–15.
131. Wang Q.H. и др. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group UK London, 2012. Т. 7, № 11. С. 699–712.
132. Regan E.C. и др. Emerging exciton physics in transition metal dichalcogenide heterobilayers // Nature Reviews Materials. Nature Publishing Group UK London, 2022. Т. 7, № 10. С. 778–795.
133. Hansen K.R., Colton J.S., Whittaker-Brooks L. Measuring the exciton binding energy: learning from a decade of measurements on halide perovskites and transition metal dichalcogenides // Advanced Optical Materials. Wiley Online Library, 2024. Т. 12, № 3. С. 2301659.
134. Gutiérrez H.R. и др. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS2 monolayers // Nano letters. ACS Publications, 2013. Т. 13, № 8. С. 3447–3454.
135. Yun W.S. и др. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX 2 semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te) // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2012. Т. 85, № 3. С. 033305.

136. Tonndorf P. и др. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS2, MoSe2, and WSe2 // Optics express. Optical Society of America, 2013. Т. 21, № 4. С. 4908–4916.
137. Lin Y. и др. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer MoS2 // Nano letters. ACS Publications, 2014. Т. 14, № 10. С. 5569–5576.
138. Bertolazzi S., Brivio J., Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS2 // ACS nano. ACS Publications, 2011. Т. 5, № 12. С. 9703–9709.
139. Zhang C. и др. Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide Mo S 2: Experiments and theory // Physical Review B. APS, 2014. Т. 89, № 20. С. 205436.
140. Ermolaev G.A. и др. Broadband optical properties of monolayer and bulk MoS2 // npj 2D Materials and Applications. Nature Publishing Group UK London, 2020. Т. 4, № 1. С. 21.
141. Slavich A.S. и др. Exploring van der Waals materials with high anisotropy: geometrical and optical approaches // Light: Science & Applications. Nature Publishing Group UK London, 2024. Т. 13, № 1. С. 68.
142. Munkhbat B. и др. Optical constants of several multilayer transition metal dichalcogenides measured by spectroscopic ellipsometry in the 300–1700 nm range: high index, anisotropy, and hyperbolicity // ACS photonics. ACS Publications, 2022. Т. 9, № 7. С. 2398–2407.
143. Baranov D.G. и др. All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques // Optica. Optical Society of America, 2017. Т. 4, № 7. С. 814–825.
144. Vyshnevyy A.A. и др. van der Waals materials for overcoming fundamental limitations in photonic integrated circuitry // Nano Letters. ACS Publications, 2023. Т. 23, № 17. С. 8057–8064.
145. Ugeda M.M. и др. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor // Nature materials. Nature Publishing Group UK London, 2014. Т. 13, № 12. С. 1091–1095.
146. Castellanos-Gomez A. и др. Van der Waals heterostructures // Nature Reviews Methods Primers. Nature Publishing Group UK London, 2022. Т. 2, № 1. С. 58.
147. Jain A. и др. Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS // Nanotechnology. IOP Publishing, 2018. Т. 29, № 26. С. 265203.
148. Fabbri F. и др. Edge defects promoted oxidation of monolayer WS2 synthesized on epitaxial graphene // The Journal of Physical Chemistry C. ACS Publications, 2020. Т. 124, № 16. С. 9035–9044.
149. Kotsakidis J.C. и др. Oxidation of monolayer WS2 in ambient is a photoinduced process // Nano letters. ACS Publications, 2019. Т. 19, № 8. С. 5205–5215.
150. Tan H. и др. Lateral graphene-contacted vertically stacked WS2/MoS2 hybrid photodetectors with large gain // Advanced Materials. Wiley Online Library, 2017. Т. 29, № 46. С. 1702917.
151. Vu Q.A. и др. Near-zero hysteresis and near-ideal subthreshold swing in h-BN encapsulated single-layer MoS2 field-effect transistors // 2D Materials. IOP Publishing, 2018. Т. 5, № 3. С. 031001.
152. Abbe E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung // Archiv für mikroskopische Anatomie. Springer, 1873. Т. 9, № 1. С. 413–468.
153. Michalet X., Weiss S. Using photon statistics to boost microscopy resolution // Proceedings of the National Academy of Sciences. National Academy of Sciences, 2006. Т. 103, № 13. С. 4797–4798.
154. Egerton R., Watanabe M. Spatial resolution in transmission electron microscopy // Micron. Elsevier, 2022. Т. 160. С. 103304.
155. Bian K. и др. Scanning probe microscopy // Nature Reviews Methods Primers. Nature Publishing Group UK London, 2021. Т. 1, № 1. С. 36.

156. Kalinin S.V. и др. Human-in-the-loop: The future of machine learning in automated electron microscopy // Microscopy today. Oxford University Press US, 2024. Т. 32, № 1. С. 35–41.
157. Kalinin S.V. и др. Machine learning for automated experimentation in scanning transmission electron microscopy // npj Computational Materials. Nature Publishing Group UK London, 2023. Т. 9, № 1. С. 227.
158. Hysmith H. и др. The future of self-driving laboratories: from human in the loop interactive AI to gamification // Digital Discovery. Royal Society of Chemistry, 2024. Т. 3, № 4. С. 621–636.
159. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Н // Новг.: Институт физики микроструктур. 2004.
160. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic force microscope // Physical review letters. APS, 1986. Т. 56, № 9. С. 930.
161. Krieg M. и др. Atomic force microscopy-based mechanobiology // Nature Reviews Physics. Nature Publishing Group UK London, 2019. Т. 1, № 1. С. 41–57.
162. Zahmatkeshsaredorahi A. и др. Pulsed force kelvin probe force microscopy through integration of lock-in detection // Nano Letters. ACS Publications, 2023. Т. 23, № 19. С. 8953–8959.
163. Sumaiya S.A., Liu J., Baykara M.Z. True atomic-resolution surface imaging and manipulation under ambient conditions via conductive atomic force microscopy // ACS nano. ACS Publications, 2022. Т. 16, № 12. С. 20086–20093.
164. Nonnenmacher M., O'Boyle M., Wickramasinghe H. Kelvin probe force microscopy // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 1991. Т. 58, № 25. С. 2921–2923.
165. Melitz W. и др. Kelvin probe force microscopy and its application // Surface science reports. Elsevier, 2011. Т. 66, № 1. С. 1–27.
166. Zerweck U. и др. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2005. Т. 71, № 12. С. 125424.
167. Girard P., Titkov A.N. Electrostatic force and force gradient microscopy: principles, points of interest and application to characterisation of semiconductor materials and devices // Applied Scanning Probe Methods II: Scanning Probe Microscopy Techniques. Springer, 2006. С. 283–320.
168. Ладутенко К., Анкудинов А., Евтихиев В. К вопросу о точности количественных измерений локального поверхностного потенциала // Письма в Журнал технической физики., 2010. Т. 36, № 5. С. 71–77.
169. Ishida N., Mano T. Quantitative theoretical analysis of the electrostatic force between a metallic tip and semiconductor surface in Kelvin probe force microscopy // Nanotechnology. IOP Publishing, 2024. Т. 36, № 7. С. 075701.
170. Kitamura S., Iwatsuki M. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 1998. Т. 72, № 24. С. 3154–3156.
171. Lebedev S.P. и др. Single-Bilayer Graphene Test Structures for Kelvin Probe Microscopy // С. MDPI, 2023. Т. 9, № 3. С. 62.
172. Kim J. и др. Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison // Synthetic metals. Elsevier, 2000. Т. 111. С. 311–314.
173. Beerbom M. и др. Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. Elsevier, 2006. Т. 152, № 1–2. С. 12–17.
174. Li X. и др. Fermi Level Shifts of Organic Semiconductor Films in Ambient Air // ACS Applied Materials & Interfaces. ACS Publications, 2025. Т. 17, № 3. С. 5153–5164.

175. Дунаевский М., Алексеев П., Титков А. Накопление заряда на поверхности GaAs нанопроводов вблизи контакта Шоттки // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 4.
176. Dunaevskiy M. и др. Kelvin probe force gradient microscopy of charge dissipation in nano thin dielectric layers // Journal of Applied Physics. 2011. Т. 110, № 8. С. 084304.
177. Eyben P. и др. Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. American Vacuum Society, 2002. Т. 20, № 1. С. 471–478.
178. Zhang L. и др. Comprehensive 2D-carrier profiling of low-doping region by high-sensitivity scanning spreading resistance microscopy (SSRM) for power device applications // Microelectronics Reliability. Elsevier, 2015. Т. 55, № 9–10. С. 1559–1563.
179. Hakkarainen T. и др. Spatially resolved characterization of InGaAs/GaAs quantum dot structures by scanning spreading resistance microscopy // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2010. Т. 97, № 4.
180. Lu R. и др. Calibrated scanning spreading resistance microscopy profiling of carriers in III–V structures // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. American Vacuum Society, 2001. Т. 19, № 4. С. 1662–1670.
181. Wang L. и др. Cross-section imaging and p-type doping assessment of ZnO/ZnO: Sb core-shell nanowires by scanning capacitance microscopy and scanning spreading resistance microscopy // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2016. Т. 109, № 9.
182. Nellist P., Pennycook S. The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging // Advances in imaging and electron physics. Elsevier, 2000. Т. 113. С. 147–203.
183. Bhat R. и др. Orientation dependence of S, Zn, Si, Te, and Sn doping in OMCVD growth of InP and GaAs: application to DH lasers and lateral p—n junction arrays grown on non-planar substrates // Journal of crystal growth. Elsevier, 1991. Т. 107, № 1–4. С. 772–778.
184. Timm R. и др. Current–voltage characterization of individual as-grown nanowires using a scanning tunneling microscope // Nano letters. ACS Publications, 2013. Т. 13, № 11. С. 5182–5189.
185. Suyatin D.B. и др. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAs-nanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning // Nature Communications. Nature Publishing Group UK London, 2014. Т. 5, № 1. С. 3221.
186. Adiyatullin A. и др. Effects of photoinduced charge redistribution on excitonic states in Zn (Cd) Se/ZnMgSSe quantum wells // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2013. Т. 114, № 16.
187. Dunaevskiy M. и др. Measurements of current-voltage characteristics of separate single GaAs nanowhiskers // physica status solidi c. Wiley Online Library, 2009. Т. 6, № 12. С. 2701–2703.
188. Xia H. и др. Distinct photocurrent response of individual GaAs nanowires induced by n-type doping // Acs Nano. ACS Publications, 2012. Т. 6, № 7. С. 6005–6013.
189. Dubrovskii V. и др. Origin of Spontaneous Core–Shell AlGaAs Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy // Crystal Growth & Design. 2016. Т. 16, № 12. С. 7251–7255.
190. Yudin P., Tagantsev A. Fundamentals of flexoelectricity in solids // Nanotechnology. IOP Publishing, 2013. Т. 24, № 43. С. 432001.
191. Wang Z.L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors // ACS nano. ACS Publications, 2013. Т. 7, № 11. С. 9533–9557.
192. Hertz H. Über die Berührung fester elastischer Körper. // J reine und angewandte Mathematik. 1881. Т. 92. С. 156.
193. Дунаевский М.С., Алексеев П.А. Распределение упругих деформаций в конических нанопроводах при боковых изгибах // Физика и техника полупроводников., 2022. Т. 56, № 7. С. 634–636.

194. Dorogin L.M. и др. Modeling of kinetic and static friction between an elastically bent nanowire and a flat surface // Journal of Materials Research. Cambridge University Press, 2012. Т. 27, № 3. С. 580–585.
195. Kim H.-J., Kang K.H., Kim D.-E. Sliding and rolling frictional behavior of a single ZnO nanowire during manipulation with an AFM // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2013. Т. 5, № 13. С. 6081–6087.
196. Kalinin S.V., Karapetian E., Kachanov M. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2004. Т. 70, № 18. С. 184101.
197. Seol D., Kim B., Kim Y. Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy // Current Applied Physics. Elsevier, 2017. Т. 17, № 5. С. 661–674.
198. Бобков А. и др. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // Физика и техника полупроводников., 2015. Т. 49, № 10. С. 1402.
199. Perkowitz S. Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy. Elsevier, 2012. Т. 14.
200. Jimenez J., Tomm J.W. Spectroscopic Analysis of optoelectronic semiconductors. Springer, 2016. Т. 202.
201. Cardona M. Light scattering in solids I: introductory concepts. Springer Science & Business Media, 2005. Т. 8.
202. Chen J. и др. Probing strain in bent semiconductor nanowires with Raman spectroscopy // Nano letters. ACS Publications, 2010. Т. 10, № 4. С. 1280–1286.
203. Fan P. и др. Scanning probe lithography: state-of-the-art and future perspectives // Micromachines. MDPI, 2022. Т. 13, № 2. С. 228.
204. Wang J. и др. Study on the processing outcomes of the atomic force microscopy tip-based nanoscratching on GaAs // Journal of Manufacturing Processes. Elsevier, 2021. Т. 70. С. 238–247.
205. Wang J. и др. Towards understanding the machining mechanism of the atomic force microscopy tip-based nanomilling process // International Journal of Machine Tools and Manufacture. Elsevier, 2021. Т. 162. С. 103701.
206. Fan P. и др. Oblique nanomachining of gallium arsenide explained using AFM experiments and MD simulations // Journal of Manufacturing Processes. Elsevier, 2023. Т. 90. С. 125–138.
207. Zhao Y.-Q. и др. Layer-dependent transport and optoelectronic property in two-dimensional perovskite:(PEA) 2 PbI 4 // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 10, № 18. С. 8677–8688.
208. Su R. и др. Perovskite semiconductors for room-temperature exciton-polaritonics // Nature Materials. Nature Publishing Group UK London, 2021. Т. 20, № 10. С. 1315–1324.
209. Glebov N.V. и др. Room-Temperature Exciton-Polariton-Driven Self-Phase Modulation in Planar Perovskite Waveguides // ACS Nano. 2025. Т. 19, № 14. С. 14097–14106.
210. Vasić B. и др. Atomic force microscopy based manipulation of graphene using dynamic plowing lithography // Nanotechnology. IOP Publishing, 2012. Т. 24, № 1. С. 015303.
211. Puddy R. и др. Atomic force microscope nanolithography of graphene: cuts, pseudocuts, and tip current measurements // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2011. Т. 98, № 13.
212. Verre R. и др. Transition metal dichalcogenide nanodisks as high-index dielectric Mie nanoresonators // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group UK London, 2019. Т. 14, № 7. С. 679–683.
213. Sung J. и др. Room-temperature continuous-wave indirect-bandgap transition lasing in an ultra-thin WS2 disk // Nature Photonics. Nature Publishing Group UK London, 2022. Т. 16, № 11. С. 792–797.

214. Zograf G. и др. Combining ultrahigh index with exceptional nonlinearity in resonant transition metal dichalcogenide nanodisks // Nature Photonics. Nature Publishing Group UK London, 2024. Т. 18, № 7. С. 751–757.
215. Polyakov A.Y. и др. Top-down nanostructured multilayer MoS2 with atomically sharp edges for electrochemical hydrogen evolution reaction // Materials Today Nano. Elsevier, 2024. Т. 25. С. 100467.
216. Toksumakov A.N. и др. High-refractive index and mechanically cleavable non-van der Waals InGaS3 // npj 2D Materials and Applications. Nature Publishing Group UK London, 2022. Т. 6, № 1. С. 85.
217. Falin A. и др. Mechanical properties of atomically thin tungsten dichalcogenides: WS2, WSe2, and WTe2 // ACS nano. ACS Publications, 2021. Т. 15, № 2. С. 2600–2610.
218. Rosenberger M.R. и др. Nano-“squeegee” for the creation of clean 2D material interfaces // ACS applied materials & interfaces. ACS Publications, 2018. Т. 10, № 12. С. 10379–10387.
219. Kim Y. и др. Reliable postprocessing improvement of van der Waals heterostructures // ACS nano. ACS Publications, 2019. Т. 13, № 12. С. 14182–14190.
220. Chen S. и др. Tip-based cleaning and smoothing improves performance in monolayer MoS2 devices // ACS omega. ACS Publications, 2021. Т. 6, № 5. С. 4013–4021.
221. Yang M. и др. Anharmonicity of monolayer MoS2, MoSe2, and WSe2: A Raman study under high pressure and elevated temperature // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2017. Т. 110, № 9.
222. Maia F.C.O. и др. Defect activated optical Raman modes in single layer MoSe2 // Nanotechnology. IOP Publishing, 2021. Т. 32, № 46. С. 465302.
223. Day H., Allee D. Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope // Applied physics letters. 1993. Т. 62, № 21. С. 2691–2693.
224. Yu J. и др. Recent Advances in Atomic Force Microscopy-Based Local Anodic Oxidation Nanolithography of 2D Materials // Advanced Materials Interfaces. Wiley Online Library, 2025. С. 2500137.
225. Ryu Y.K., Garcia R. Advanced oxidation scanning probe lithography // Nanotechnology. IOP Publishing, 2017. Т. 28, № 14. С. 142003.
226. Авилов В.И. и др. Исследование фазового состава наноразмерных структур, полученных локальным анодным окислением пленок титана // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 5. С. 612–618.
227. Щеглов Д. и др. Новые возможности нанолитографии зондом атомно-силового микроскопа // Микросистемная техника. , 2004. № 9. С. 8–15.
228. Kozhukhov A. и др. The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon // AIP Advances. AIP Publishing, 2018. Т. 8, № 2.
229. Ma Y.-R. и др. Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO 2 layer of Si (111) using an atomic force microscope // Physical Review B. APS, 2001. Т. 64, № 19. С. 195324.
230. Dubois E., Bubendorff J.-L. Kinetics of scanned probe oxidation: space-charge limited growth // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 2000. Т. 87, № 11. С. 8148–8154.
231. Fernandes T.F. и др. Robust nanofabrication of monolayer MoS2 islands with strong photoluminescence enhancement via local anodic oxidation // 2D Materials. IOP Publishing, 2018. Т. 5, № 2. С. 025018.
232. Dago A.I., Ryu Y.K., Garcia R. Sub-20 nm patterning of thin layer WSe2 by scanning probe lithography // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2016. Т. 109, № 16.
233. Tan Q.-H. и др. Layer-number dependent high-frequency vibration modes in few-layer transition metal dichalcogenides induced by interlayer couplings // Journal of Semiconductors. IOP Publishing, 2017. Т. 38, № 3. С. 031006.

234. Kim K. и др. Davydov splitting and excitonic resonance effects in Raman spectra of few-layer MoSe2 // ACS nano. ACS Publications, 2016. Т. 10, № 8. С. 8113–8120.
235. Ma X. и др. Capillary-force-assisted clean-stamp transfer of two-dimensional materials // Nano letters. ACS Publications, 2017. Т. 17, № 11. С. 6961–6967.
236. Li X., Peng K. MoSe2/montmorillonite composite nanosheets: hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalytic activity // Minerals. MDPI, 2018. Т. 8, № 7. С. 268.
237. Masubuchi S. и др. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2009. Т. 94, № 8.
238. Colangelo F. и др. Local anodic oxidation on hydrogen-intercalated graphene layers: oxide composition analysis and role of the silicon carbide substrate // Nanotechnology. IOP Publishing, 2017. Т. 28, № 10. С. 105709.
239. Arul R. и др. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement // Carbon. Elsevier, 2016. Т. 99. С. 423–431.
240. Chen J. и др. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons // Nature. Nature Publishing Group UK London, 2012. Т. 487, № 7405. С. 77–81.
241. Трухин В.Н. и др. Взаимодействие терагерцового электромагнитного излучения с системой зонд-объект в терагерцовом безапертурном ближнепольном микроскопе // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики., 2011. Т. 93, № 3. С. 134–138.
242. Mikhailov S.A., Savostianova N.A. Microwave response of a two-dimensional electron stripe // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2005. Т. 71, № 3. С. 035320.
243. Koch J. и др. Maskless nonlinear lithography with femtosecond laser pulses // Applied Physics A. Springer, 2006. Т. 82. С. 23–26.
244. Diez S. The next generation of maskless lithography // Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications VIII. SPIE, 2016. Т. 9761. С. 976102.
245. Campbell I., Fauchet P. CW laser irradiation of GaAs: Arsenic formation and photoluminescence degradation // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1990. Т. 57, № 1. С. 10–12.
246. Yu C. и др. Wavelength dependence of optically induced oxidation of GaAs (100) // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. American Vacuum Society, 1987. Т. 5, № 4. С. 1087–1091.
247. Tereshchenko O. Structure and composition of chemically prepared and vacuum annealed InSb (001) surfaces // Applied surface science. Elsevier, 2006. Т. 252, № 21. С. 7684–7690.
248. Lannin J.S. Raman scattering properties of amorphous As and Sb // Physical Review B. APS, 1977. Т. 15, № 8. С. 3863.
249. Cheng Z. и др. Antimony thin films demonstrate programmable optical nonlinearity // Science advances. American Association for the Advancement of Science, 2021. Т. 7, № 1. С. eabd7097.
250. Ji J. и др. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy // Nature communications. Nature Publishing Group UK London, 2016. Т. 7, № 1. С. 13352.
251. Fortin-Deschênes M. и др. Synthesis of antimonene on germanium // Nano letters. ACS Publications, 2017. Т. 17, № 8. С. 4970–4975.
252. Chen Y. и др. Black arsenic: a layered semiconductor with extreme in-plane anisotropy // Advanced materials. Wiley Online Library, 2018. Т. 30, № 30. С. 1800754.
253. Zhong M. и др. Thickness-dependent carrier transport characteristics of a new 2D elemental semiconductor: black arsenic // Advanced Functional Materials. Wiley Online Library, 2018. Т. 28, № 43. С. 1802581.

254. Rieger T. и др. Ga-assisted MBE growth of GaAs nanowires using thin HSQ layer // Journal of crystal growth. Elsevier, 2012. Т. 353, № 1. С. 39–46.
255. Walia J. и др. Resonant photo-thermal modification of vertical gallium arsenide nanowires studied using Raman spectroscopy // Nanotechnology. IOP Publishing, 2016. Т. 27, № 24. С. 245708.
256. Guidotti D. и др. Degradation of band-gap photoluminescence in GaAs // Applied physics letters. 1987. Т. 50, № 14. С. 912.
257. Zhou X. и др. Origin of luminescence from Ga2O3 nanostructures studied using x-ray absorption and luminescence spectroscopy // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2007. Т. 75, № 12. С. 125303.
258. Leandro L. и др. Wurtzite algaas nanowires // Scientific Reports. Nature Publishing Group UK London, 2020. Т. 10, № 1. С. 735.
259. Jusserand B., Sapriel J. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in Ga 1- x Al x As epitaxial layers // Physical Review B. 1981. Т. 24, № 12. С. 7194.
260. Ankudinov A. и др. Nanorelief of an oxidized cleaved surface of a grid of alternating Ga0.7Al0.3As and GaAs heterolayers // Semiconductors. 1999. Т. 33, № 5. С. 555–558.
261. Hertenberger S. и др. High compositional homogeneity in In-rich InGaAs nanowire arrays on nanoimprinted SiO2/Si (111) // Applied Physics Letters. 2012. Т. 101, № 4. С. 043116.
262. Vinokurov D. и др. High-power laser diodes based on asymmetric separate-confinement heterostructures // Semiconductors. 2005. Т. 39, № 3. С. 370–373.
263. Mullin D.P., Wieder H. Surface and interfacial properties of Ga0.47In0.53As–Al2O3 MIS structures // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. 1983. Т. 1, № 3. С. 782–786.
264. Wieder H. Surface and interface barriers of InxGa1-xAs binary and ternary alloys // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 2003. Т. 21, № 4. С. 1915–1919.
265. Speckbacher M. и др. Direct measurements of Fermi level pinning at the surface of intrinsically n-type InGaAs nanowires // Nano letters. 2016. Т. 16, № 8. С. 5135–5142.
266. Chiang T., Spicer W. Arsenic on GaAs: Fermi-level pinning and thermal desorption studies // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1989. Т. 7, № 3. С. 724–730.
267. Stesmans A., Nguyen S., Afanas'ev V. AsGa+ antisites identified by electron spin resonance as a main interface defect system in thermal GaAs/native oxide structures // Applied Physics Letters. 2013. Т. 103, № 16. С. 162111.
268. Colleoni D., Miceli G., Pasquarello A. Fermi-level pinning through defects at GaAs/oxide interfaces: A density functional study // Physical Review B. 2015. Т. 92, № 12. С. 125304.
269. Callegari A. и др. Unpinned gallium oxide/GaAs interface by hydrogen and nitrogen surface plasma treatment // Applied Physics Letters. 1989. Т. 54, № 4. С. 332–334.
270. Taft E., Apker L. Photoelectric determination of the Fermi level at amorphous arsenic surfaces // Physical Review. 1949. Т. 75, № 8. С. 1181.
271. Apker L., Taft E., Dickey J. Some Semimetallic Characteristics of the Photoelectric Emission from As, Sb, and Bi // Physical Review. APS, 1949. Т. 76, № 2. С. 270.
272. Middleton W., Van Valkenburg M.E. Reference Data for Engineers: Radio, Electronics, Computer, and Communications. Butterworth-Heinemann, 2002. 4–1 с.
273. Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity // Journal of applied physics. 1977. Т. 48, № 11. С. 4729–4733.
274. Marozas B. и др. Surface dark current mechanisms in III-V infrared photodetectors // Optical Materials Express. Optica Publishing Group, 2018. Т. 8, № 6. С. 1419–1424.
275. Nishi K. и др. Study on electrical properties of metal/GaSb junctions using metal-GaSb alloys // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2014. Т. 115, № 3.

276. Бланк Т., Гольдберг Ю. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // Физика и техника полупроводников., 2007. Т. 41, № 11. С. 1281–1308.
277. Greaves G., Elliott S., Davis E. Amorphous arsenic // Advances in Physics. Taylor & Francis, 1979. Т. 28, № 1. С. 49–141.
278. Hauser J. Hopping conductivity in amorphous antimony // Physical Review B. APS, 1974. Т. 9, № 6. С. 2623.
279. Garcıa R., Calleja M., Pérez-Murano F. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation // Applied Physics Letters. American Institute of Physics, 1998. Т. 72, № 18. С. 2295–2297.
280. Gupta D. и др. Stacking defects in GaP nanowires: Electronic structure and optical properties // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2019. Т. 126, № 8.
281. Lebedev M.V. и др. Modification of the p-GaP (001) work function by surface dipole bonds formed in sulfide solution // Journal of Materials Chemistry C. Royal Society of Chemistry, 2019. Т. 7, № 24. С. 7327–7335.
282. Pletschen W. и др. Sb overlayers on GaAs (110) // Surface Science. Elsevier, 1986. Т. 178, № 1–3. С. 140–148.
283. Lin L. и др. Work function: Fundamentals, measurement, calculation, engineering, and applications // Physical Review Applied. APS, 2023. Т. 19, № 3. С. 037001.
284. Hu Y. и др. 2D arsenene and arsenic materials: Fundamental properties, preparation, and applications // Small. Wiley Online Library, 2022. Т. 18, № 9. С. 2104556.
285. Issi J. Low temperature transport properties of the group V semimetals // Australian Journal of Physics. CSIRO Publishing, 1979. Т. 32, № 6. С. 585–628.
286. Mackintosh A., Phillips R., Yoffe A. The electrical conductivity of amorphous antimony and its dependence on film thickness // Physica B+ C. Elsevier, 1983. Т. 117. С. 1001–1003.
287. Vasudevan A. и др. Permittivity of GaAs epilayers containing arsenic precipitates // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1998. Т. 73, № 5. С. 671–673.
288. Yan D. и др. In situ study of Fermi-level pinning on n-and p-type GaAs (001) grown by molecular-beam epitaxy using photoreflectance // Physical Review B. APS, 1995. Т. 52, № 7. С. 4674.
289. Yan D. и др. Air stabilized (001) p-type GaAs fabricated by molecular beam epitaxy with reduced surface state density // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1994. Т. 65, № 2. С. 186–188.
290. Alperovich V., Paulish A., Terekhov A. Unpinned behavior of the electronic properties of a p-GaAs (Cs, O) surface at room temperature // Surface science. Elsevier, 1995. Т. 331. С. 1250–1255.
291. Гордеев Ю.С. и др. Сегрегация мышьяка на поверхности арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 11. С. 3299–3307.
292. Kim C. и др. Fermi level pinning at electrical metal contacts of monolayer molybdenum dichalcogenides // ACS nano. ACS Publications, 2017. Т. 11, № 2. С. 1588–1596.
293. Kim S.Y., Park S., Choi W. Variability of electrical contact properties in multilayer MoS 2 thin-film transistors // Applied Physics A. Springer, 2014. Т. 117. С. 761–766.
294. Yoon H. и др. Investigation on contact properties of 2D van der waals semimetallic 1T-TiS2/MoS2 heterojunctions // ACS Applied Materials & Interfaces. ACS Publications, 2024. Т. 16, № 9. С. 12095–12105.
295. McDonnell S. и др. MoS2–titanium contact interface reactions // ACS applied materials & interfaces. ACS Publications, 2016. Т. 8, № 12. С. 8289–8294.
296. Freedy K.M. и др. Thermal stability of titanium contacts to MoS2 // ACS applied materials & interfaces. ACS Publications, 2019. Т. 11, № 38. С. 35389–35393.

297. Gao J., Gupta M. Titanium disulfide as Schottky/ohmic contact for monolayer molybdenum disulfide // npj 2D Materials and Applications. Nature Publishing Group UK London, 2020. Т. 4, № 1. С. 26.
298. Sotthewes K. и др. Universal Fermi-level pinning in transition-metal dichalcogenides // The Journal of Physical Chemistry C. ACS Publications, 2019. Т. 123, № 9. С. 5411–5420.
299. Levinsohn N. и др. Effect of doping on the thermal oxidation of GaAs // Applied physics letters. American Institute of Physics, 1990. Т. 56, № 12. С. 1131–1133.
300. Berkovits V. и др. GaAs (111) A and B surfaces in hydrazine sulfide solutions: Extreme polarity dependence of surface adsorption processes // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2009. Т. 80, № 23. С. 233303.
301. Berkovits V. и др. Structural properties of GaAs surfaces nitrided in hydrazine-sulfide solutions // Applied surface science. Elsevier, 2008. Т. 254, № 24. С. 8023–8028.
302. Darbandi A. и др. Surface passivation of tellurium-doped GaAs nanowires by GaP: Effect on electrical conduction // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2014. Т. 115, № 23.
303. Wiley J. Semiconductors and Semimetals. Vol. 10. Willardson RK & Beer AC Eds. Academic Press. New York, NY, USA, 1975.
304. Slotboom J., De Graaff H. Measurements of bandgap narrowing in Si bipolar transistors // Solid-State Electronics. Elsevier, 1976. Т. 19, № 10. С. 857–862.
305. Hall R.N. Electron-hole recombination in germanium // Physical review. APS, 1952. Т. 87, № 2. С. 387.
306. Hurkx G.A.M., Klaassen D., Knuvers M. A new recombination model for device simulation including tunneling // IEEE Transactions on electron devices. IEEE, 2002. Т. 39, № 2. С. 331–338.
307. Matsuzawa K., Uchida K., Nishiyama A. A unified simulation of Schottky and ohmic contacts // IEEE Transactions on Electron Devices. IEEE, 2002. Т. 47, № 1. С. 103–108.
308. Chia A. и др. Electrical transport and optical model of GaAs-AlInP core-shell nanowires // Journal of Applied Physics. AIP Publishing, 2012. Т. 111, № 9.
309. Wu Y. и др. A monolayer graphene/GaAs nanowire array Schottky junction self-powered photodetector // Applied Physics Letters. 2016. Т. 109, № 18. С. 183101.
310. Chang C.-C. и др. Electrical and optical characterization of surface passivation in GaAs nanowires // Nano letters. 2012. Т. 12, № 9. С. 4484–4489.
311. Caughey D.M., Thomas R. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field // Proceedings of the IEEE. IEEE, 1967. Т. 55, № 12. С. 2192–2193.
312. Shirahata M. и др. A mobility model including the screening effect in MOS inversion layer // IEEE transactions on computer-aided design of integrated circuits and systems. IEEE, 1992. Т. 11, № 9. С. 1114–1119.
313. Mathijssen S.G. и др. Charge trapping at the dielectric of organic transistors visualized in real time and space // Advanced Materials. Wiley Online Library, 2008. Т. 20, № 5. С. 975–979.
314. Léonard F. и др. Diameter-Dependent Electronic Transport Properties<? format?> of Au-Catalyst/Ge-Nanowire Schottky Diodes // Physical review letters. APS, 2009. Т. 102, № 10. С. 106805.
315. Cui Y. и др. Doping and electrical transport in silicon nanowires // The journal of physical chemistry B. ACS Publications, 2000. Т. 104, № 22. С. 5213–5216.
316. Green M.A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2001. Т. 9, № 2. С. 123–135.
317. LaPierre R. Numerical model of current-voltage characteristics and efficiency of GaAs nanowire solar cells // Journal of Applied Physics. 2011. Т. 109, № 3. С. 034311.
318. Bauhuis G. и др. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009. Т. 93, № 9. С. 1488–1491.

319. Yoshikawa K. и др. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% // Nature energy. 2017. Т. 2, № 5. С. 17032.
320. Dhaka V. и др. High quality GaAs nanowires grown on glass substrates // Nano letters. 2012. Т. 12, № 4. С. 1912–1918.
321. Garnett E.C. и др. Nanowire solar cells // Annual Review of Materials Research. 2011. Т. 41. С. 269–295.
322. Krogstrup P. и др. Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit // Nature Photonics. 2013. Т. 7, № 4. С. 306–310.
323. Cirlin G. и др. Photovoltaic properties of p-doped GaAs nanowire arrays grown on n-type GaAs (111) B substrate // Nanoscale research letters. 2010. Т. 5, № 2. С. 360–363.
324. Tchernycheva M. и др. Photovoltaic properties of GaAsP core–shell nanowires on Si (001) substrate // Nanotechnology. 2012. Т. 23, № 26. С. 265402.
325. Åberg I. и др. A GaAs nanowire array solar cell with 15.3% efficiency at 1 sun // IEEE Journal of photovoltaics. 2015. Т. 6, № 1. С. 185–190.
326. Borgström M.T. и др. Towards nanowire tandem junction solar cells on silicon // IEEE Journal of Photovoltaics. 2018. Т. 8, № 3. С. 733–740.
327. Yao M. и др. Tandem solar cells using GaAs nanowires on Si: design, fabrication, and observation of voltage addition // Nano letters. 2015. Т. 15, № 11. С. 7217–7224.
328. LaPierre R. Theoretical conversion efficiency of a two-junction III-V nanowire on Si solar cell // Journal of applied physics. 2011. Т. 110, № 1. С. 014310.
329. Zhang X. и др. Analytical study of elastic relaxation and plastic deformation in nanostructures on lattice mismatched substrates // Crystal growth & design. 2011. Т. 11, № 12. С. 5441–5448.
330. Harmand J.-C. и др. Atomic step flow on a nanofacet // Physical review letters. APS, 2018. Т. 121, № 16. С. 166101.
331. Biermanns A. и др. Strain accommodation in Ga-assisted GaAs nanowires grown on silicon (111) // Nanotechnology. 2012. Т. 23, № 30. С. 305703.
332. Calahorra Y. и др. Highly sensitive piezotronic pressure sensors based on undoped GaAs nanowire ensembles // Journal of Physics D: Applied Physics. 2019. Т. 52, № 29. С. 294002.
333. Hübner K. Piezoelectricity in Zincblende-and Wurtzite-Type Crystals // physica status solidi (b). 1973. Т. 57, № 2. С. 627–634.
334. Ibbetson J.P. и др. Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaN/GaN heterostructure field effect transistors // Applied Physics Letters. 2000. Т. 77, № 2. С. 250–252.
335. Smith D. Strain-generated electric fields in [111] growth axis strained-layer superlattices // Solid state communications. 1986. Т. 57, № 12. С. 919–921.
336. Li S. и др. Polarization induced pn-junction without dopant in graded AlGaN coherently strained on GaN // Applied Physics Letters. 2012. Т. 101, № 12. С. 122103.
337. Mukherjee A. и др. GaAs/AlGaAs nanowire array solar cell grown on Si with ultrahigh power-per-weight ratio // ACS Photonics. ACS Publications, 2021. Т. 8, № 8. С. 2355–2366.
338. Heiss M. и др. Direct correlation of crystal structure and optical properties in wurtzite/zinc-blende GaAs nanowire heterostructures // Physical Review B. 2011. Т. 83, № 4. С. 045303.
339. Vainorius N. и др. Wurtzite GaAs quantum wires: one-dimensional subband formation // Nano letters. 2016. Т. 16, № 4. С. 2774–2780.
340. De A., Pryor C.E. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase // Physical Review B. 2010. Т. 81, № 15. С. 155210.
341. Hajlaoui C. и др. First-principles density functional theory study of strained wurtzite InP and InAs // Journal of Physics D: Applied Physics. 2013. Т. 46, № 50. С. 505106.

342. Kanda Y. A graphical representation of the piezoresistance coefficients in silicon // IEEE Transactions on electron devices. 1982. Т. 29, № 1. С. 64–70.
343. He R., Yang P. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires // Nature nanotechnology. 2006. Т. 1, № 1. С. 42.
344. Halder N.N. и др. Growth of wurtzite InP/GaP core-shell nanowires by metal-organic molecular beam epitaxy // Journal of Crystal Growth. Elsevier, 2017. Т. 463. С. 10–13.
345. Liu J. и др. Sustained electron tunneling at unbiased metal-insulator-semiconductor triboelectric contacts // Nano energy. Elsevier, 2018. Т. 48. С. 320–326.
346. Алексеев П.А., Сахно Д.Д., Дунаевский М.С. Трибоэлектрическая генерация при трении высоколегированных алмазных зондов о поверхность p-Si // Физика и техника полупроводников. 2023. Т. 57, № 9. С. 725–730.
347. Алексеев П.А. и др. Трибоэлектрическая генерация при трении проводящего зонда о поверхность GaAs // Физика твердого тела., 2023. Т. 65, № 12. С. 2144–2147.
348. Hasenöhrl S. и др. Zinc-doped gallium phosphide nanowires for photovoltaic structures // Applied surface science. Elsevier, 2013. Т. 269. С. 72–76.
349. Emmer H. и др. Fabrication of single crystal gallium phosphide thin films on glass // Scientific reports. Nature Publishing Group UK London, 2017. Т. 7, № 1. С. 4643.
350. von der Emde M. и др. Electrical in situ characterisation of metal/gallium phosphide (110) Schottky contacts // Applied surface science. Elsevier, 1993. Т. 70. С. 507–510.
351. Park M.-H. и др. The Si/Pd ohmic contact to n-GaP based on the solid phase regrowth principle // Journal of applied physics. American Institute of Physics, 1997. Т. 81, № 7. С. 3138–3142.
352. Шаров В.А. и др. Измерение уровня легирования нитевидных нанокристаллов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния // Физика твердого тела., 2025. Т. 67, № 3. С. 460–463.
353. Yang F. и др. Zn-doping of GaAs nanowires grown by Aerotaxy // Journal of Crystal Growth. Elsevier, 2015. Т. 414. С. 181–186.
354. Olego D., Cardona M. Photoluminescence in heavily doped GaAs. I. Temperature and hole-concentration dependence // Physical Review B. APS, 1980. Т. 22, № 2. С. 886.
355. Olego D., Cardona M. Luminescence above the gap in heavily Zn-doped GaAs // Solid State Communications. Elsevier, 1979. Т. 32, № 11. С. 1027–1030.
356. Захарченя Б.П. и др. Спектр и поляризация фотолюминесценции горячих электронов в полупроводниках // Успехи физических наук. 1982. Т. 136, № 3. С. 459–499.
357. Wu J. и др. Polarized Raman scattering from single GaP nanowires // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. APS, 2010. Т. 81, № 16. С. 165415.
358. Barker Jr A.S. Dielectric dispersion and phonon line shape in gallium phosphide // Physical Review. APS, 1968. Т. 165, № 3. С. 917.
359. Weinstein B.A. Pressure dependent optical phonon anharmonicity in GaP // Solid State Communications. Elsevier, 1976. Т. 20, № 10. С. 999–1003.
360. Im H.S. и др. Strain mapping and Raman spectroscopy of Bent GaP and GaAs nanowires // ACS omega. ACS Publications, 2018. Т. 3, № 3. С. 3129–3135.
361. Yashinski M., Gutiérrez H., Muhlstein C. On the origins of anomalous elastic moduli and failure strains of GaP nanowires // Nanotechnology. IOP Publishing, 2017. Т. 28, № 6. С. 065703.
362. Ves S. и др. Raman lineshapes of GaP under pressure // physica status solidi (b). Wiley Online Library, 2001. Т. 223, № 1. С. 241–245.
363. Chen G. и др. Optical antenna effect in semiconducting nanowires // Nano Letters. ACS Publications, 2008. Т. 8, № 5. С. 1341–1346.
364. Wang X. и др. Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe2 // ACS nano. 2014. Т. 8, № 5. С. 5125–5131.

365. Feng Y. и др. In situ visualization and detection of surface potential variation of mono and multilayer MoS2 under different humidities using Kelvin probe force microscopy // Nanotechnology. 2017. Т. 28, № 29. С. 295705.
366. Tongay S. и др. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe2 versus MoS2 // Nano letters. 2012. Т. 12, № 11. С. 5576–5580.
367. Choi S., Shaolin Z., Yang W. Layer-number-dependent work function of MoS2 nanoflakes // Journal of the Korean Physical Society. Springer, 2014. Т. 64, № 10. С. 1550–1555.
368. Li Y., Xu C.-Y., Zhen L. Surface potential and interlayer screening effects of few-layer MoS2 nanoflakes // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2013. Т. 102, № 14.
369. Kim D.H., Lim D. The electrical and valley properties of monolayer MoSe2 // Current Applied Physics. 2017. Т. 17, № 2. С. 321–325.
370. Wang Y. и др. Screening effect of graphite and bilayer graphene on excitons in MoSe2 monolayer // 2D Materials. 2016. Т. 4, № 1. С. 015021.
371. Wang Y. и др. Does p-type ohmic contact exist in WSe 2–metal interfaces? // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 8, № 2. С. 1179–1191.
372. Liao J. и др. Design of high-efficiency visible-light photocatalysts for water splitting: MoS2/AlN (GaN) heterostructures // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Т. 118, № 31. С. 17594–17599.
373. Trasatti S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986) // Pure and Applied Chemistry. 1986. Т. 58, № 7. С. 955–966.
374. Hisatomi T., Kubota J., Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting // Chemical Society Reviews. 2014. Т. 43, № 22. С. 7520–7535.
375. Giusca C.E. и др. Excitonic effects in tungsten disulfide monolayers on two-layer graphene // ACS nano. 2016. Т. 10, № 8. С. 7840–7846.
376. Sun Y., Wang R., Liu K. Substrate induced changes in atomically thin 2-dimensional semiconductors: Fundamentals, engineering, and applications // Applied Physics Reviews. AIP Publishing, 2017. Т. 4, № 1.
377. Hosseini M. и др. Strain-Induced Modulation of Electron Mobility in Single-Layer Transition Metal Dichalcogenides MX2 (M = Mo , W; X = S , Se) // IEEE Transactions on Electron Devices. 2015. Т. 62, № 10. С. 3192–3198.
378. Johari P., Shenoy V.B. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains // ACS nano. ACS Publications, 2012. Т. 6, № 6. С. 5449–5456.
379. Niehues I. и др. Strain control of exciton–phonon coupling in atomically thin semiconductors // Nano letters. ACS Publications, 2018. Т. 18, № 3. С. 1751–1757.
380. Deng S., Sumant A.V., Berry V. Strain engineering in two-dimensional nanomaterials beyond graphene // Nano Today. Elsevier, 2018. Т. 22. С. 14–35.
381. Kumar S., Kaczmarczyk A., Gerardot B.D. Strain-induced spatial and spectral isolation of quantum emitters in mono-and bilayer WSe2 // Nano letters. ACS Publications, 2015. Т. 15, № 11. С. 7567–7573.
382. Li H. и др. Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide // Nature communications. Nature Publishing Group UK London, 2015. Т. 6, № 1. С. 7381.
383. Rosenberger M.R. и др. Quantum calligraphy: writing single-photon emitters in a two-dimensional materials platform // ACS nano. ACS Publications, 2019. Т. 13, № 1. С. 904–912.
384. Chakraborty C. и др. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor // Nature nanotechnology. Nature Publishing Group UK London, 2015. Т. 10, № 6. С. 507–511.

385. Niu T., Cao G., Xiong C. Indentation behavior of the stiffest membrane mounted on a very compliant substrate: Graphene on PDMS // International Journal of Solids and Structures. Elsevier, 2018. Т. 132. С. 1–8.
386. Island J.O. и др. Precise and reversible band gap tuning in single-layer MoSe2 by uniaxial strain // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 8, № 5. С. 2589–2593.
387. Liang J. и др. Monitoring local strain vector in atomic-layered MoSe2 by second-harmonic generation // Nano letters. ACS Publications, 2017. Т. 17, № 12. С. 7539–7543.
388. Ling H., Li R., Davoyan A.R. All van der Waals integrated nanophotonics with bulk transition metal dichalcogenides // Acs Photonics. ACS Publications, 2021. Т. 8, № 3. С. 721–730.
389. Hu F. и др. Imaging exciton–polariton transport in MoSe2 waveguides // Nature Photonics. Nature Publishing Group UK London, 2017. Т. 11, № 6. С. 356–360.
390. Munkhbat B. и др. Nanostructured transition metal dichalcogenide multilayers for advanced nanophotonics // Laser & Photonics Reviews. Wiley Online Library, 2023. Т. 17, № 1. С. 2200057.
391. Ye Y. и др. Monolayer excitonic laser // Nature Photonics. Nature Publishing Group UK London, 2015. Т. 9, № 11. С. 733–737.
392. Purcell E.M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // Confined electrons and photons: new physics and applications. Springer, 1995. С. 839–839.
393. Hsu C. и др. Thickness-dependent refractive index of 1L, 2L, and 3L MoS2, MoSe2, WS2, and WSe2 // Advanced optical materials. 2019. Т. 7, № 13. С. 1900239.
394. Wilson J.A., Yoffe A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Advances in Physics. Taylor & Francis, 1969. Т. 18, № 73. С. 193–335.
395. Ceccarelli F. и др. Recent advances and future perspectives of single-photon avalanche diodes for quantum photonics applications // Advanced Quantum Technologies. Wiley Online Library, 2021. Т. 4, № 2. С. 2000102.
396. Dyakov S.A. и др. Photonic bound states in the continuum in Si structures with the self-assembled Ge nanoislands // Laser & Photonics Reviews. Wiley Online Library, 2021. Т. 15, № 7. С. 2000242.
397. Eliseyev I.A. и др. Twisted Nanotubes of Transition Metal Dichalcogenides with Split Optical Modes for Tunable Radiated Light Resonators // Advanced Optical Materials. 2023. С. 2202782.
398. Kazanov D. и др. Multiwall MoS2 tubes as optical resonators // Applied Physics Letters. AIP Publishing, 2018. Т. 113, № 10.
399. Jones L.A. и др. Band alignments, electronic structure, and core-level spectra of bulk molybdenum dichalcogenides (MoS2, MoSe2, and MoTe2) // The Journal of Physical Chemistry C. ACS Publications, 2022. Т. 126, № 49. С. 21022–21033.
400. Guha B. и др. Surface-enhanced gallium arsenide photonic resonator with quality factor of 6 10^6 // Optica. Optical Society of America, 2017. Т. 4, № 2. С. 218–221.
401. Alferov Z.I. The double heterostructure: The concept and its applications in physics, electronics, and technology (Nobel lecture) // ChemPhysChem. Wiley Online Library, 2001. Т. 2, № 8–9. С. 500–513.
402. Raja A. и др. Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials // Nature communications. 2017. Т. 8, № 1. С. 15251.
403. Lin G. и др. Dependence of quality factor on surface roughness in crystalline whispering-gallery mode resonators // Optics letters. 2018. Т. 43, № 3. С. 495–498.
404. Shin M.J., Kim D.H., Lim D. Photoluminescence saturation and exciton decay dynamics in transition metal dichalcogenide monolayers // Journal of the Korean Physical Society. Springer, 2014. Т. 65, № 12. С. 2077–2081.
405. Moore S.L. и др. Van der Waals waveguide quantum electrodynamics probed by infrared nano-photoluminescence // Nature Photonics. 2025. Т. 19, № 8. С. 833–839.

Список работ автора по теме диссертации

[П1] СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ К ПОДЛОЖКЕ, ЛАШКОВА Н.А., МАКСИМОВ А.И., АЛЕКСЕЕВ П.А., МОШНИКОВ В.А., Тип: патент на изобретение, Номер патента: RU 2635335 C1 Патентное ведомство: Россия Год публикации: 2017

[A1] Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур / В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, П. А. Алексеев, Н. В. Пермяков. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), 2014. – 144 с. – ISBN 978-5-7629-1471-0.

[A2] $MoSe_2$/graphene/6H-SiC heterojunctions: Energy band diagram and photodegradation / B. R. Borodin, M. S. Dunaevskiy, V. A. Sharov [et al.] // Semiconductor Science and Technology. – 2019. – Vol. 34, No. 12. – P. 125007. – DOI 10.1088/1361-6641/ab4b05.

[A3] Influence of surface passivation on electric properties of individual gaas nanowires studied by current–voltage AFM measurements / P. Geydt, E. Lähderanta, P. A. Alekseev [et al.] // Lithuanian Journal of Physics. – 2016. – Vol. 56, No. 2. – P. 92-101. – DOI 10.3952/physics.v56i2.3305.

[A4] Исследование кристаллической и электронной структуры графеновых пленок, выращенных на 6H-SiC (0001) / В. Ю. Давыдов, Д. Ю. Усачев, С. П. Лебедев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, № 8. – С. 1116-1124. – DOI 10.21883/FTP.2017.08.44800.8559.

[A5] Nitride surface passivation of GaAs nanowires: Impact on surface state density / P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, V. P. Ulin [et al.] // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15, No. 1. – P. 63-68. – DOI 10.1021/nl502909k.

[A6] Проводимость наноконтакта к AIIIAs- и AIIISb-полупроводникам со слоем естественного оксида / П. А. Алексеев, Е. В. Куницына, В. С. Сунцова [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2024. – Т. 50, № 11. – С. 42-46. – DOI 10.61011/PJTF.2024.11.57910.19830.

[A7] P–n junctions in planar GaAs nanowires / B. R. Borodin, P. A. Alekseev, V. Khayrudinov [et al.] // CrystEngComm. – 2023. – Vol. 25, No. 9. – P. 1374-1382. – DOI 10.1039/d2ce01438f.

[A8] Highly-doped MBE-grown GaP nanowires: Synthesis, electrical study and modeling / V. Sharov, K. Novikova, A. Mozharov [et al.] // Scripta Materialia. – 2024. – Vol. 248. – P. 116128. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2024.116128.

[A9] Study of local anodic oxidation regimes in $MoSe_2$ / B. R. Borodin, P. A. Alekseev, F. A. Benimetskiy // Nanotechnology. – 2021. – Vol. 32, No. 15. – P. 155304. – DOI 10.1088/1361-6528/abd817.

[A10] Work function tailoring in gallium phosphide nanowires / V. Sharov, V. Fedorov, G. Sapunov [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 563. – P. 150018. – DOI 10.1016/j.apsusc.2021.150018.

[A11] Scanning probe microscopy of AlGaAs/GaAs diode after partial electrical breakdown / A. O. Mikhaylov, P. A. Alekseev, A. A. Podoskin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, - 2018. – Vol. 1124. – P. 081013. – DOI 10.1088/1742-6596/1124/8/081013.

[A12] Observation of linear I-V curves on vertical GaAs nanowires with atomic force microscope / P. Geydt, E. Lähderanta, P. A. Alekseev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 661, No. 1. – P. 012031. – DOI 10.1088/1742-6596/661/1/012031.

[A13] Composition-dependent conductivity of $In_xGa_{1-x}As$ nanowires / V. Sharov, P. Alekseev, M. Dunaevskiy [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124. – No. 8. – P. 081023. – DOI 10.1088/1742-6596/1124/8/081023.

[A14] Электрические свойства GaAs нитевидных нанокристаллов, выращенных на гибридных подложках графен/SiC / П. А. Алексеев, М. С. Дунаевский, А. О. Михайлов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, № 12. – С. 1507-1511. – DOI 10.21883/FTP.2018.12.46766.8882.

[A15] Piezoelectric Current Generation in Wurtzite GaAs Nanowires / P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, I. P. Soshnikov [et al.] // Physica Status Solidi. Rapid Research Letters. – 2018. – Vol. 12, No. 1. – P. 1700358. – DOI 10.1002/pssr.201700358.

[A16] Measurement of local optomechanical properties of a direct bandgap 2D semiconductor / F. A. Benimetskiy, V. Kravtsov, K. B. Agapev [et al.] // APL Materials. – 2019. – Vol. 7, No. 10. – P. 101126. – DOI 10.1063/1.5117259.

[A17] Effect of the uniaxial compression on the GaAs nanowire solar cell / P. A. Alekseev, V. A. Sharov, B. R. Borodin [et al.] // Micromachines. – 2020. – Vol. 11, No. 6. – P. 1-13. – DOI 10.3390/mi11060581.

[A18] Control of conductivity of $In_xGa_{1-x}As$ nanowires by applied tension and surface states / P. A. Alekseev, V. A. Sharov, M. S. Dunaevskiy [et al.] // Nano Letters. – 2019. – Vol. 19, No. 7. – P. 4463-4469. – DOI 10.1021/acs.nanolett.9b01264.

[A19] Nanoscale Electric Field Probing in a Single Nanowire with Raman Spectroscopy and Elastic Strain / V. A. Sharov, A. M. Mozharov, V. V. Fedorov [et al.] // Nano Letters. – 2022. – Vol. 22, No. 23. – P. 9523-9528. – DOI 10.1021/acs.nanolett.2c03637.

[A20] Deep-Subwavelength Raman Imaging of the Strained GaP Nanowires / V. A. Sharov, A. D. Bolshakov, V. V. Fedorov [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, No. 25. – P. 14054-14060. – DOI 10.1021/acs.jpcc.0c04300.

[A21] Особенности формирования GaAs микродисков методом механической сканирующей зондовой литографии / П. А. Алексеев, М. Е. Попов // Письма в Журнал технической физики. – 2025. – Т. 51, № 9. – С. 31-34. – DOI 10.61011/PJTF.2025.09.60229.20192.

[A22] Mechanical scanning probe lithography of perovskites for fabrication of high-Q planar polaritonic cavities / N. Glebov, M. Masharin, B. Borodin [et al.] // Applied Physics Letters. – 2023. – Vol. 122, No. 14. – DOI 10.1063/5.0142570.

[A23] Mechanical frictional scanning probe lithography of TMDCs / B. R. Borodin, P. A. Alekseev, F. A. Benimetskiy // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – P. 012090. – DOI 10.1088/1742-6596/2103/1/012090.

[A24] Mechanical scanning probe lithography of nanophotonic devices based on multilayer TMDCs / B. R. Borodin, V. Y. Davydov, I. A. Eliseyev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2015. – P. 012020. – DOI 10.1088/1742-6596/2015/1/012020.

[A25] Indirect bandgap $MoSe_2$ resonators for light-emitting nanophotonics / B. R. Borodin, F. A. Benimetskiy, V. Yu. Davydov [et al.] // Nanoscale Horizons. – 2023. – Vol. 8, No. 3. – P. 396-403. – DOI 10.1039/d2nh00465h.

[A26] Engineering whispering gallery modes in $MoSe_2/WS_2$ double heterostructure nanocavities: Towards developing all-TMDC light sources / P.A. Alekseev, I. A. Milekhin, K.A. Gasnikova [et al.] // Materials Today Nano. – 2025. – Vol. 30, - P. 100633. – DOI 10.1016/j.mtnano.2025.100633.

[A27] Effect of Interfacial Contamination on the Charge Redistribution and Photoluminescence of the $MoSe_2$/Au Heterostructure: Implications for Photodevices / B. R. Borodin, F. A. Benimetskiy, V. Yu. Davydov [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – Vol. 6, No. 14. – P. 13148-13154. – DOI 10.1021/acsanm.3c01883.

[A28] Anisotropy of local anodic oxidation process in thin $MoSe_2$ films / B. R. Borodin, M. S. Dunaevskiy, P. A. Alekseev, F. A. Benimetskiy // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – P. 012096. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012096.

[A29] Photoluminescence enhancement in multilayered $MoSe_2$ nanostructures obtained by local anodic oxidation / B. R. Borodin, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov [et al.] // 2D Materials. – 2022. – Vol. 9, No. 1. – P. 015010. – DOI 10.1088/2053-1583/ac325a.

[A30] Local anodic oxidation as a method of fabrication optoelectronic devices based on thin TMDC layers / B. R. Borodin, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2300. – P. 020011. – DOI 10.1063/5.0031748.

[A31] Локальное анодное окисление слоев графена на SiC / П. А. Алексеев, Б. Р. Бородин, М. С. Дунаевский [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44, № 9. – С. 34-40. – DOI 10.21883/PJTF.2018.09.46063.17211.

[A32] Терагерцевый ближнепольный отклик в лентах графена / П. А. Алексеев, Б. Р. Бородин, И. А. Мустафин [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46, № 15(153). – С. 29-32. – DOI 10.21883/PJTF.2020.15.49745.18256.

[A33] Observing visible-range photoluminescence in GaAs nanowires modified by laser irradiation / P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, D. A. Kirilenko [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121, No. 7. – P. 074302. – DOI 10.1063/1.4976681.

[A34] Unified mechanism of the surface Fermi level pinning in III-As nanowires / P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, A. N. Smirnov [et al.] // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 29, No. 31. – P. 314003. – DOI 10.1088/1361-6528/aac480.

[A35] Advanced effective work function model for photo-oxided GaAs and GaSb surfaces / P. A. Alekseev, V. A. Sharov //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2025. – Vol. 198. – P. 109792. – DOI 10.1016/j.mssp.2025.109792

[A36] Optoelectronic properties of the Sb/III-Sb interface induced by laser photooxidation / P. A. Alekseev, I. A. Eliseyev, V. V. Romanov [et al.] // Applied Physics Letters. – 2023. – Vol. 123, No. 26. – P. 261601. – DOI 10.1063/5.0164062.

[A37] Закрепление уровня Ферми на окисленной поверхности (110) полупроводников AIII-Sb / П. А. Алексеев, А. Н. Смирнов, В. А. Шаров [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87, № 6. – С. 829-832. – DOI 10.31857/S0367676523701430.

[A38] Светодиоды на основе асимметричной двойной гетероструктуры InAs/InAsSb/InAsSbP для детектирования CO_2 (λ=4.3 мкм) и CO (λ=4.7 мкм) / В. В. Романов, И. А. Белых, Э. В. Иванов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53, № 6. – С. 832-838. – DOI 10.21883/FTP.2019.06.47738.9051.

[A39] Probing electric properties of GaP nanowires with Kelvin probe force microscopy / V. A. Sharov, V. V. Fedorov, I. S. Mukhin, P. A. Alekseev // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2086. – P. 012207. – DOI 10.1088/1742-6596/2086/1/012207.

[A40] Work function of polytypic gallium phosphide nanowires / V. A. Sharov, V. V. Fedorov, I. S. Mukhin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – P. 012231. – DOI 10.1088/1742-6596/2103/1/012231.

[A41] Surface potential response from GaP nanowires synthesized with mixed crystal phases / B. Kyeyune, E. Soboleva, E. Lähderanta [et al.] // Journal of Physics: Conference. – 2019. – Vol. 1400, No. 4. – P. 044018. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/4/044018.

[A42] Studying surface Fermi level pinning in GaP nanowires with gradient Kelvin probe microscopy / V. A. Sharov, P. A. Alekseev, V. V. Fedorov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 699.– P. 012046. – DOI 10.1088/1757-899X/699/1/012046.

[A43] Direct Growth of Light-Emitting III-V Nanowires on Flexible Plastic Substrates / V. Khayrudinov, H. Lipsanen, T. Haggren [et al.] // ACS Nano. – 2020. – Vol. 14, No. 6. – P. 7484-7491. – DOI 10.1021/acsnano.0c03184.

[A44] I-V curve hysteresis induced by gate-free charging of GaAs nanowires' surface oxide / P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, P. Geydt [et al.] // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 111, No. 13. – P. 132104. – DOI 10.1063/1.5005125.

[A45] InP/Si Heterostructure for High-Current Hybrid Triboelectric/Photovoltaic Generation / V. A. Sharov, P. A. Alekseev, B. R. Borodin [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2019. – Vol. 2, No. 6. – P. 4395-4401. – DOI 10.1021/acsaem.9b00576.

[A46] Triboelectric current generation in InP / V. A. Sharov, R. R. Reznik, G. E. Cirlin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400, No. 6. – P. 066055. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/6/066055.

[A47] Photodegradation of surface passivated GaAs nanowires / P. A. Alekseev, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1461, – P. 012002. – DOI 10.1088/1742-6596/1461/1/012002.

[A48] Effect of the lattice mismatch on the efficiency of the GaAs nanowire/Si substrate solar cell / P. A. Alekseev, V. A. Sharov, B. R. Borodin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2015. – P.012004. – DOI 10.1088/1742-6596/2015/1/012004.

[A49] Photovoltage-induced blockade of charge and spin diffusion in semiconducting thin films / S. Park, D. Paget, F. Cadiz [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 126, No. 2. – P. 025701. – DOI 10.1063/1.5098878.

[A50] Kelvin probe force gradient microscopy of WSe_2 monolayers on Ni / B. R. Borodin, I. A. Nyapshaev, P. A. Alekseev, F. A. Benimetskiy // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400, No.5. – P. 055012. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/5/055012.

[A51] Kelvin probe microscopy of $MoSe_2$ monolayers on graphene / B. R. Borodin, M. S. Dunaevskiy, S. P. Lebedev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124, No.8. – P. 081031. – DOI 10.1088/1742-6596/1124/8/081031.

[A52] Borodin, B. R. Substrate-dependent degradation of thin TMDC layers in ambient conditions / B. R. Borodin, P. A. Alekseev, F. A. Benimetskiy // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1695, – P. 012197. – DOI 10.1088/1742-6596/1695/1/012197.

[A53] Optical and electrical properties of the $MoSe_2$/graphene heterostructures / P. A. Alekseev, B. R. Borodin, A. N. Smirnov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1092. – P. 012002. – DOI 10.1088/1742-6596/1092/1/012002.

Благодарности.

Я признателен физтеху, я признателен моим дорогим товарищам и коллегам, с которыми работал непосредственно или просто слушал на семинарах или просто вёл светскую беседу. Это всё оказало формирующее воздействие на меня и на диссертацию.

Хотел бы поблагодарить замечательных товарищей, коллектив лаборатории Оптики поверхности: Владимира Леонидовича, Майка, Татьяну Викторовну, Катю, Петра и вообще всех за создание здоровой рабочей атмосферы. Отдельное спасибо моим роскошным студентам, и аспирантам, защитившим диссертации под моим руководством Павлу, Владу, Богдану. Благодарен всем моим соавторам, да и просто знакомым умным и приятным собеседникам, с которыми можно обсудить не только науку, но и околонаучную реальность. Кого не перечислил поимённо, не серчайте, всех ценю и безмерно благодарен!

Спасибо Алёне за корректуру текста.

Благодарен моей любимой Ольке, маме, папе, брату, тётушкам, родным и близким друзьям. За поддержку, терпение, веру и любовь! Спасибо!