

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

На правах рукописи

Микушев Сергей Владимирович

Моделирование и оптические свойства анизотропных полупроводниковых наноструктур

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния
(физико-математические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2026

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы и гетероструктуры на их основе	16
1.1 Механизм роста «пар-жидкость-кристалл».....	16
1.2 Управление морфологией и коллективными свойствами в ансамблях III–V ННК	22
1.3 Кристаллическая фаза III–V ННК	31
1.4 Релаксация упругих напряжений	39
1.5 ННК тройных соединений III–V и гетероструктуры на их основе.....	43
1.6 Моделирование роста полупроводниковых ННК	56
1.7 Гидротермальный метод выращивания ZnO ННК	61
1.8 Гексагональные слои полупроводников группы IV на боковых поверхностях III–V ННК.....	64
Глава 2 Моделирование роста нитевидных нанокристаллов III–V и гетероструктур Ge/Al _x Ga _{1-x} As.....	66
2.1 Максимальная скорость роста в ансамблях ННК.....	66
2.2 Учет паразитного роста в кинетике роста ансамбля ННК.....	73
2.3 Стадии роста ННК постоянного радиуса с учетом теневого эффекта	76
2.4 Учет нисходящей диффузии с вершины ННК	82
2.5 Радиальный рост ННК	86
2.6 Сравнение с экспериментальными данными по росту III–V ННК	92
2.6.1 Линейный режим роста ННК.....	92
2.6.2 Экспоненциальный и комбинированный режимы роста ННК	96
2.6.3 Режим ограниченного роста анизотропных наноструктур	102
2.6.4 Зависимость длины ННК от радиуса	104
2.6.5 Кинетика радиального роста ННК	108
2.7 Слои гексагонального Ge на боковых поверхностях AlGaAs ННК	111
2.8 Выводы по главе 2.....	120
Глава 3 Оптические исследования нано-гетероструктур на основе нитевидных нанокристаллов III–V.....	123
3.1 Время-разрешенная люминесцентная спектроскопия	123

3.2	Методология диагностики однофотонного излучения	125
3.2.1	Функциональная схема стенда	126
3.2.2	Микроскоп	128
3.2.3	Оптическое возбуждение	129
3.2.4	Система регистрации	130
3.3	Тестовые измерения.....	131
3.4	Гетероструктуры GaAs/AlGaAs в ННК	134
3.5	Исследования однофотонного излучения от КТ GaAs в AlGaAs ННК.....	142
3.6	Исследования ФЛ вюрцитных AlGaAs ННК переменного состава	146
3.7	Оптические исследования InGaAs КТ в AlGaAs ННК.....	153
3.8	Выводы по главе 3.....	157
Глава 4 Исследования оптических свойств ННК ZnO, Cu ₂ O и нанопластин перовскитов CsPbBr ₃		160
4.1	Оптические свойства ZnO ННК	160
4.2	Управление излучением глубоких уровней ZnO ННК	165
4.3	Случайная лазерная генерация в ансамблях ZnO ННК	168
4.4	Проявление случайной лазерной генерации в ансамблях ZnO ННК	176
4.5	Оптические свойства ансамблей Cu ₂ O ННК.....	184
4.5.1	Комбинационное рассеяние света.....	185
4.5.2	Фотолюминесценция	188
4.6	Оптические свойства легированных нанопластин перовскитов CsPbBr ₃ ...	196
4.6.1	Легирование с использованием CdBr ₂	200
4.6.2	Легирование с использованием Cd(OCOCH ₃) ₂	203
4.6.3	Нелинейные оптические свойства.....	205
4.7	Выводы по главе 4.....	207
Заключение		210
Список используемой литературы		216
Список публикаций автора по теме диссертации		249

Введение

XXI век является веком фотоники, подобно тому, как XX век был веком электричества и магнетизма, а XIX — веком паровых машин. Развитие глобальных и региональных ресурсов (экологических, энергетических и коммуникационных), а также улучшение качества жизни людей в значительной степени зависят от развития фотоники. Фотоника сегодня направлена на решение задач солнечной энергетики (фотовольтаика), замены традиционных источников света экологически чистыми и энергетически эффективными светодиодами, использование лазеров в производстве для экономии материальных и энергетических ресурсов, обеспечение безопасности жизнедеятельности, создание экологически ориентированных систем передачи и хранения информации, способных генерировать и обрабатывать быстрорастущие информационные потоки (квантовая информатика) и др. Особо следует отметить фотонные устройства и функциональные системы, интегрированные с кремниевой электронной платформой, что существенно затрагивает развитие всей промышленности микро- и оптоэлектроники, в частности, колоссального рынка персональной электроники.

Сегмент фотоники в информационно-коммуникационных технологиях (ИКТ), включающий системы гражданской и военной связи, высокопроизводительные вычисления, системы для потребительской электроники, является одним из наиболее быстро растущих в последнее десятилетие. В частности, наблюдается 50-кратное увеличение глобальных информационных потоков. Расход энергии на Интернет удваивается каждые четыре года и сегодня составляет около 10 % производимой человечеством энергии. Развитие науки и технологий в области фотоники в информационно-коммуникационных технологиях является одной из наиболее глобальных современных научно-технических задач. Изучение, понимание и использование фундаментальных физических законов фотоники является научной основой развития технологий ИКТ, которые, в свою очередь, обеспечивают выполнение постоянно растущих требований увеличения скорости и объема передачи и обработки информации.

Важную роль в развитии фундаментальных и прикладных исследований и разработке принципиально новых типов фотонных приборов и устройств играют полупроводниковые нано-гетероструктуры на основе соединений III–V, оксидов, широкозонных полупроводников (GaN, ZnO и др.), перовскитов и их интеграция с кремниевой электронной платформой. Широко известно [1–6], что полупроводниковые наноструктуры, в частности, квантовые точки, нитевидные нанокристаллы (ННК), наномембраны, нанопластины и их комбинации, имеют ряд преимуществ перед традиционными гетероструктурами на основе кантовых ям. Анизотропные полупроводниковые наноструктуры различного типа позволяют существенно расширить рабочий диапазон длин волн и повысить температурную стабильность оптоэлектронных устройств за счет квантово-размерного эффекта [1–3], комбинировать сильно рассогласованные по параметру решетки материалы без образования дислокаций несоответствия за счет малой площади контакта [5, 6], и, таким образом, предоставляют практически неограниченные возможности по инновационному дизайну полупроводниковых материалов с заданными свойствами. Вместе с тем полупроводниковые и гибридные наноструктуры на основе соединений III–V являются элементной базой для проведения фундаментальных исследований, в частности, в области низкотемпературного квантового транспорта [7] и неклассических состояний света [8, 9].

Изложенное выше определяет **актуальность темы диссертации**, посвященной моделированию процессов синтеза и исследованию оптических свойств полупроводниковых ННК и более сложных анизотропных нано-гетероструктур различного типа в различных системах материалов III–V, Ge/AlGaAs, оксидов ZnO Cu₂O и перовскитов CsPbBr₃.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на активные исследования, ряд фундаментальных и прикладных вопросов в моделировании, методах диагностики и исследовании оптических свойств сильно анизотропных полупроводниковых нано-гетероструктур остается еще нерешенным. Углубленное понимание этих вопросов является необходимым условием для обеспечения устойчивого развития фундаментальных исследований,

приборной функционализации наноструктур и их вывода на рынок научно-технической продукции.

Целью работы являлось построение и апробация теоретических моделей роста полупроводниковых ННК; разработка методик проведения оптической диагностики анизотропных полупроводниковых наноструктур различного типа методами фотолюминесценции, в том числе — с локальным и временным разрешением, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифрактометрии; применение разработанных методик для исследования различных объектов, процессов и явлений.

Объектами исследований являлись ансамбли анизотропных III–V ННК, гетероструктуры различного типа в ННК тройных соединений III–V, ансамбли ННК ZnO и Cu₂O, гибридные наноструктуры типа «квантовая точка в ННК», слои гексагонального Ge на боковой поверхности ННК AlGaAs, нанопластины (НП) перовскитов CsPbBr₃, легированные катионами Cd²⁺. Этот широкий спектр наноматериалов, синтезируемых различными способами, рассматривается в рамках единой методологии, которая включает моделирование процессов эпитаксиального синтеза, морфологии, состава и кристаллической фазы, элементных анализ, структурные и оптические исследования.

Исследуемые **процессы и явления** включали: коллективные эффекты, связанные с материальным обменом ансамбля ННК с подложкой, и их влияние на кинетику вертикального и радиального роста III–V ННК; рост ННК тройных соединений III–V по механизму «пар — жидкость — кристалл» (ПЖК) и контроль состава таких ННК; формирование осевых и радиальных гетероструктур в ННК In(GaAs)/AlGaAs и влияние условий роста на профили гетероинтерфейсов; однофотонное излучение из одиночных нано-гетероструктур на основе GaAs/AlGaAs; время затухания фотолюминесценции в нано-гетероструктурах на основе GaAs/AlGaAs; случайную лазерную генерацию в ННК ZnO, модификацию оптических свойств Cu₂O в форме анизотропных ННК; зависимость оптических свойств CsPbBr₃ НП от типа и уровня легирования Cd²⁺.

Для достижения указанной выше цели решался следующий комплекс взаимосвязанных задач:

1. Моделирование кинетики осевого и радиального роста ансамблей III–V ННК с учетом коллективных эффектов, расчет зависимостей длины и радиуса ННК от условий осаждения в различных эпитаксиальных технологиях и расстояния между соседними ННК на всех стадиях роста. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными, разработка методов управления морфологией ансамблей ННК за счет контролируемого изменения условий эпитаксиального осаждения и подготовки поверхности с каплями катализатора роста ПЖК или упорядоченными массивами отверстий заданной поверхностной плотности.

2. Моделирование процесса формирования полосков Ge в гексагональной кристаллической фазе на боковых поверхностях вюрцитных AlGaAs ННК и объяснение эффекта неполного заполнения боковой поверхности ННК слоем Ge, исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллической структуры слоя Ge в верхней части ННК.

3. Моделирование состава ННК тройных соединений III–V и гетероструктур на их основе, расчет диаграмм состава «пар — кристалл» в ядре (сердцевине) и оболочке спонтанных радиальных гетероструктур в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК и профилей состава в двойных осевых гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в ННК и их сравнение с экспериментальными данными.

4. Разработка методологии с использованием интерферометра Брауна — Твисса для исследования при температурах ниже 5 К стационарных и динамических характеристик тонких линий излучения в нано-гетероструктурах на основе материалов $(\text{In,Ga})\text{As}/(\text{Al,Ga})\text{As}$. Измерения характеристик излучения от массивов и одиночных ННК на основе AlGaAs как со встроенными $(\text{In,Ga})\text{As}$ КТ, так и без них. Измерения динамических характеристик излучения от одиночных GaAs КТ в AlGaAs ННК и диагностики однофотонного излучения.

5. Расчеты на основе 8-зонной k-p модели зонной диаграммы и спектров ФЛ от одиночных AlGaAs ННК с радиальными гетероструктурами типа «ядро —

оболочка» с постоянным составом ядра и составом оболочки, увеличивающимся от вершины к основанию ННК. Объяснение и количественное описание двух экспериментально наблюдаемых пиков ФЛ и их положения в ННК различного состава.

6. Исследования методами рентгеновской спектроскопии, спектроскопии КРС и ФЛ элементного состава, структуры и оптических свойств анизотропных ННК и изотропных микрокристаллов ZnO, выращенных гидротермальным методом при различных условиях, в частности с использованием сурфактантов цитрата натрия и полиэтиленмина. Разработка метода управления излучением глубоких дефектных уровней, исследование эффектов случайной лазерной генерации (СЛГ) в неупорядоченных ансамблях ZnO ННК в зависимости от их геометрии.

7. Исследования методами спектроскопии КРС и ФЛ оптических свойств ансамблей Cu₂O ННК, полученных жидкостным способом с использованием метода осаждения вещества в электрическом поле. Изучение особенностей спектров КРС и ФЛ, отличающих анизотропные ННК от объемных кристаллов Cu₂O.

8. Исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии КРС и ФЛ элементного состава и оптических свойств НП перовскитов CsPbBr₃, легированных катионами Cd²⁺ с использованием различных прекурсоров кадмия. Разработка методики легирования, позволяющая контролируемым образом изменять длину волны излучения НП со сдвигом в синюю область спектра и увеличить интенсивность ФЛ при сохранении высокой стабильности легированного соединения.

Основные методы исследования. Моделирование процессов формирования ансамблей III–V ННК и их морфологии проводилось на основе диффузионных транспортных уравнений для атомов группы III и теории нуклеации. Моделирование состава ННК тройных соединений III–V и профилей состава в гетероструктурах различного типа на основе таких ННК, выращиваемых по механизму ПЖК, проводилось с использованием стационарных и нестационарных

моделей для распределений «пар — кристалл» и «жидкость — кристалл», связывающих состав твердого раствора в ННК с составом капли и газовой фазы. Моделирование морфологии слоев гексагонального Ge на боковых поверхностях вюрцитных AlGaAs ННК проводилось на основе равновесной энергетической модели. Расчеты спектров ФЛ AlGaAs ННК с неоднородным составом проводилось на основе 8-зонной $k \cdot p$ модели.

Синтез исследованных в работе III–V ННК и гетероструктур различного типа проводился методом МПЭ на подложках Si(111) по механизму ПЖК с Au-катализатором. Синтез анизотропных ННК и изотропных микрокристаллов ZnO на подложках Si(111) проводился гидротермальным методом либо без сурфактантов, либо с использованием сурфактантов цитрата натрия и полиэтиленмина. Cu₂O ННК были получены жидкостным способом с использованием метода осаждения вещества в электрическом поле. CsPbBr₃ НП были синтезированы сольвентным методом. Легирование катионами Cd²⁺ проводилось после синтеза НП с использованием прекурсоров кадмия CdBr₂ и Cd(OCOCH₃)₂.

Элементный анализ образцов с анизотропными полупроводниковыми наноструктурами различных материалов проводился методами рентгеновской спектроскопии. Морфологические свойства наноструктур исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для исследования кристаллической структуры образцов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе ПЭМ высокого разрешения с возможностью рентгеноструктурного анализа. Оптические свойства анизотропных полупроводниковых нано-гетероструктур на основе ННК и НП исследовались методами спектроскопии КРС, ФЛ и микро-ФЛ с возможностью измерений автокорреляционной функции и времен жизни экситона.

Положения, выносимые на защиту:

1. Построенная кинетическая модель формирования ансамблей III–V нитевидных нанокристаллов и других анизотропных наноструктур количественно описывает все известные экспериментальные режимы роста: линейный и экспоненциальный рост длины со временем, ограниченный рост с насыщением

длины, одновременный вертикальный и радиальный рост, при котором возрастание длины и радиуса медленнее линейного. Максимальная скорость вертикального роста пропорциональна скорости осаждения материала, квадрату расстояния между нитевидными нанокристаллами и обратно пропорциональна квадрату радиуса. Радиальный рост нитевидных нанокристаллов с каплей на вершине никогда не приведет к их слиянию в сплошной слой из-за наличия фокусирующего эффекта капли.

2. Слои полупроводников группы IV в гексагональной фазе на боковых гранях решеточно-согласованных вюрцитных III–V нитевидных нанокристаллов могут либо полностью покрывать эти грани, либо образовывать полосы в центре грани в зависимости от знака эффективной поверхностной энергии формирования гетероинтерфейса. Первый сценарий осуществляется в системе Ge/GaAs, а второй — в системе Ge/AlGaAs, где гексагональный Ge формируется в виде полосок шириной 17 нм в центре боковой грани шириной 25 нм.

3. Полученное аналитическое выражение для профиля состава в осевых гетероструктурах в нитевидных нанокристаллах, применимое для любых комбинаций материалов с малой константой бинарного взаимодействия, объясняет и количественно описывает размытие интерфейса в осевых гетероструктурах AlGaAs/GaAs/AlGaAs с характерной шириной 40 монослоев за счет эффекта резервуара в капле.

4. Расчеты зонной структуры и спектров фотолюминесценции вюрцитных нитевидных нанокристаллов AlGaAs с постоянным составом в ядре и неоднородным составом оболочки объясняют два пика люминесценции и их положение в зависимости от состава нитевидного нанокристалла. Низкоэнергетический пик соответствует оптической рекомбинации в ядре, а высокоэнергетический — рекомбинации в нижней части оболочки с большей шириной запрещенной зоны. Зависимость ширины запрещенной зоны вюрцитного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава x линейно возрастает от 1,506 до 2,232 эВ. Смещение валентной зоны между AlAs и GaAs в вюрцитной симметрии равно $-0,368$ эВ.

5. Разработанная методика управления люминесценцией глубоких уровней ансамблей нитевидных нанокристаллов ZnO позволяет сдвигать длинноволновую полосу от 620 нм в кристаллах с избытком атомов Zn до 500 нм в кристаллах с избытком атомов O. При высоких мощностях возбуждения практически все точки поверхности с анизотропными структурами ZnO, полученных гидротермальным методом, генерируют лазерное излучение. Лазерная генерация становится возможной при наличии в этих точках агломератов, играющих роль оптических резонаторов и представляющих собой замкнутый контур, генерирующий излучение с повторяющимися параметрами.

6. Оптические свойства ансамблей анизотропных нитевидных нанокристаллов Cu₂O сильно отличаются от объемных изотропных кристаллов того же материала. Наблюдается активация запрещенных правилами отбора мод в спектрах КРС, экранирование экситонных состояний при высокой плотности возбуждения и возникновение переходов «зона — зона». Наличие полосы 650 нм является отличительной особенностью нитевидных нанокристаллов Cu₂O, связанной с излучением поверхностного экситона, локализованного на акцепторном центре.

7. Фотолюминесцентные и нелинейно-оптические свойства сверхтонких нанопластин перовскитов CsPbBr₃ контролируемо меняются за счет изменения концентрации легирующих катионов Cd²⁺: длина волны излучения сдвигается в синюю область спектра на величину до 117 мЭВ, интенсивность фотолюминесценции увеличивается более чем в два раза, нелинейное двухфотонное поглощение увеличивается более чем в 2,5 раза.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях.

Впервые проведено моделирование кинетики вертикального и радиального роста ННК с учетом коллективных эффектов и построена полностью самосогласованная модель роста ансамблей ННК и НП, объясняющая весь набор известных экспериментальных данных по эволюции морфологии в ансамблях сильно анизотропных наноструктур полупроводниковых соединений III–V, а именно: экспоненциальный или ограниченный рост длины (высоты) ННК и НП,

радиальный рост ННК, различный тип зависимости длины ННК от радиуса и насыщение скорости роста за счет теневого эффекта.

Впервые получено аналитическое выражение для профиля состава в двойных осевых гетероструктурах в ННК, которое объясняет и количественно описывает размытие интерфейса в осевых гетероструктурах AlGaAs/GaAs/AlGaAs и применимо для широкого круга комбинаций материалов с малой константой бинарного взаимодействия.

Впервые построена энергетическая модель формирования слоев полупроводников группы IV в гексагональной фазе на боковых гранях решеточно-согласованных вюрцитных AlGaAs ННК различного состава, связывающая степень покрытия боковой грани ННК с поверхностными энергиями гетероинтерфейса. Впервые проведено моделирование и объяснен вид спектров ФЛ от вюрцитных AlGaAs ННК с неоднородным по длине составом.

Создан специализированный стенд и разработана методика диагностики стационарных и динамических характеристик тонких линий излучения в нано-гетероструктурах на основе материалов (In,Ga)As/(Al,Ga)As, которая позволяет получать количественную информацию о корреляционных процессах в квантовых излучателях и измерять АКФ излучения от одиночных нанообъектов различного типа, включая квантовые точки в III–V ННК.

Исследованы эффекты СЛГ в ансамблях ZnO ННК различной геометрии, полученных гидротермальным методом. Впервые продемонстрировано сильное отличие оптических свойств Cu₂O ННК от объемных изотропных кристаллов того же материала, которое объяснено особенностями анизотропной геометрии ННК.

Таким образом, в результате проведенных исследований развито новое научное направление в Российской Федерации — *управление оптическими свойствами анизотропных полупроводниковых нано-гетероструктур*. Полученные результаты открывают новые перспективы для моделирования и инновационного дизайна полупроводниковых нано-гетероструктур в системах материалов III–V, ZnO, Cu₂O и перовскитов галогенида свинца с модифицированными и управляемыми оптическими свойствами и создания

функциональных наноматериалов для оптоэлектронных приборов и устройств, включая светодиоды, лазеры и источники одиночных фотонов.

Теоретическая значимость работы заключается в создании модели эпитаксиального роста ННК полупроводниковых соединений III-V, гибридных наноструктур SiGe/III-V и методов расчета спектров ФЛ от III-V ННК сложной геометрии в кристаллической фазе WZ. Эти теоретические результаты могут применяться для расчетов и оптимизации ростовых процессов в различных полупроводниковых технологиях с целью получения наноматериалов с контролируемыми свойствами за счет изменения условий эпитаксиального синтеза.

Практическая значимость работы заключается в создании специализированного стенда и методики для диагностики стационарных и динамических характеристик тонких линий излучения в наногетероструктурах на основе материалов (In,Ga)As/(Al,Ga)As, которая позволяет получать количественную информацию о корреляционных процессах в квантовых излучателях и измерять автокорреляционную функцию излучения от одиночных нанообъектов различного типа, включая квантовые точки в III-V ННК. Разработаны методики измерения оптических свойств анизотропных полупроводниковых наноструктур в различных системах материалов, включая ННК III-V, оксидов и НП легированных перовскитов, которые могут быть использованы для широкого круга задач, связанных с созданием новых материалов для оптоэлектроники и квантовых коммуникаций, в том числе – совмещенных с кремниевой электронной платформой.

Достоверность научных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных методов синтеза и измерительного оборудования, соответствием полученных экспериментальных данных результатам теоретических расчетов и литературным данным, а также публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых журналах и апробацией на всероссийских и международных конференциях.

Внедрение результатов работы. Разработанный стенд для исследования корреляционных характеристик излучения и регистрации одиночных фотонов используется при исследовании нано-гетероструктур различного типа в режиме коллективного пользования в Междисциплинарном ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета по направлению «Нанотехнологии». Результаты диссертационной работы используются при выполнении государственных заданий, грантов РНФ и хозяйственных договоров в Санкт-Петербургском государственном университете, Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербургском академическом университете им. Ж. И. Алферова РАН.

Апробация работы. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: International Conference on Laser Optics (ICLO; Санкт-Петербург, 2020, 2022, 2024), International Workshop and School “Nanostructures for Photonics” (Санкт-Петербург, 2021), International Nano-Optoelectronic Workshop (iNOW; Вюрцбург, 2023), Международная школа-конференция Saint Petersburg OPEN по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2023), образовательный проект «Квантовая неделя в СПбГУ» (Санкт-Петербург, 2024), Third International Conference “Materials Science and Nanotechnology” (Екатеринбург, 2025), International Workshop “Nanowire Week” (Кембридж, 2025).

Личный вклад автора состоит в его непосредственном участии на всех этапах исследования, в том числе в определении и формулировке научной проблемы и основных задач исследования; определении теоретических предпосылок и выборе объектов исследования; разработке основного методологического аппарата и комплекса научных методов исследования; проведении моделирования процессов формирования анизотропных полупроводниковых наноструктур, расчетов морфологии и состава в конкретных системах; разработке планов экспериментальных исследований и их реализации; создании экспериментального стенда для исследования корреляционных характеристик излучения и регистрации одиночных фотонов; содержательной

интерпретации полученных теоретических и экспериментальных данных; публикации результатов исследования в изданиях различного статуса и уровня; внедрении полученных научных результатов в практику; подготовке текста диссертации и автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и списка публикаций автора по теме диссертации. Объем диссертации составляет 251 страницу печатного текста и содержит 90 рисунков, 91 формулу, пять таблиц и список литературы из 298 источников.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 публикациях, приведенных в конце диссертации, из которых 16 изданы в журналах из перечня ВАК или приравненных к ним, 12 — опубликованы в изданиях, индексируемых в Scopus и/или WoS.

Глава 1 Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы и гетероструктуры на их основе

Нитевидные нанокристаллы полупроводниковых соединений III–V и других полупроводниковых материалов, включая оксиды ZnO и Cu₂O, представляют огромный интерес для создания новых типов электронных и оптоэлектронных устройств, в том числе интегрированных с кремнием, а также для фундаментальных исследований [2–4]. Для синтеза III–V ННК и ННК других полупроводниковых соединений, включая оксиды и материалы II–VI, используют метод селективного роста на поверхностях с упорядоченными массивами отверстий [10], само-индуцированный рост на рассогласованных подложках (в основном при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) ННК GaN на поверхностях Si(111) с подслоями SiN_x [11] или AlN [12]) и механизм роста ПЖК с металлическими каплями — катализаторами вертикального роста [13]. Нитевидные нанокристаллы полупроводниковых соединений III–V и различные гетероструктуры на их основе, экспериментально исследуемые в диссертации, в основном выращиваются по механизму ПЖК (или «пар-кристалл-кристалл» (ПКК) [14] при затвердевании катализатора при низких ростовых температурах). Поэтому в данной обзорной главе кратко изложены основы данного метода и основные результаты в области физики и технологии полупроводниковых ННК, достигнутые на сегодняшний день, которые необходимы для дальнейшего изложения.

1.1 Механизм роста «пар-жидкость-кристалл»

Метод ПЖК был предложен в 1964 г. Вагнером и Эллисом для роста вертикальных «вискеров» Si субмикронных радиусов на поверхности Si(111) с использованием жидких капель Au [13]. В начале 2000-х годов в работах Либера и соавт. [4], Янга и соавт. [15], Самуэльсона и соавт. [16], а несколько позже и многих других исследовательских групп, включая российские (см. обзоры [14], [17] и монографию [18]), метод ПЖК был использован для синтеза «вискеров» с радиусами в нанометровом диапазоне (в том числе рекордно тонких ННК GaAs с

радиусом 5 нм [19]). Такие тонкие «вискеры» назвали нитевидными нанокристаллами (англ. nanowires, сокр. NWs). В методе ПЖК используется каталитический эффект жидкой капли на вершине ННК, которая определяет положение, латеральный размер (радиус) и направление роста ННК. Обычно, ННК растут в направлении $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно поверхности подложки кристаллографической ориентации (111). Нитевидные нанокристаллы в кубической фазе (цинковой обманки для материалов III–V) обычно имеют форму правильного шестиугольника в поперечном сечении, ограниченного шестью эквивалентными боковыми фасетками (110) (или (211) с поворотом на 30°). Паразитный рост между ННК либо полностью подавляется за счет использования инертных масок (например, SiO_x или SiN_x на поверхности $\text{Si}(111)$), либо имеет на порядок меньшую скорость по сравнению с вертикальной скоростью роста ННК под каплей. Радиальный рост ННК по механизму «пар-кристалл» либо полностью подавлен, либо также имеет малую скорость в сравнении с вертикальным. При осаждении элементов групп III и V из химических прекурсоров (например, в составе ТМ-III и AsH_3 при газофазной эпитаксии соединений III-As из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) [3, 14, 16]), капля играет роль химического катализатора, ускоряющего пиролиз прекурсоров на поверхности жидкости. Если пиролиз на неактивированной части поверхности полностью отсутствует, то рост полупроводникового материала происходит только под каплей, как в работе Вагнера и Эллиса [13]. В методе МПЭ химические реакции отсутствуют, поэтому капля играет роль «физического» катализатора, собирающего полупроводниковый материал с поверхности, подложки и боковых граней ННК на его вершине за счет направленных диффузионных потоков [20]. Вне зависимости от эпитаксиальной технологии, используемой для роста ННК в конкретном эксперименте, в процессе ПЖК-роста ННК полупроводниковый материал претерпевает два фазовых перехода: сначала конденсация из пересыщенного пара в жидкую фазу, а затем — кристаллизация из пересыщенного жидкого раствора в твердое состояние, что и объясняет термин «пар-жидкость-кристалл».

Суть процесса ПЖК, в особенности для элементарных полупроводников Si и Ge, хорошо иллюстрируется равновесными бинарными (псевдо-бинарными для III–V ННК) фазовыми диаграммами [14]. На Рисунке 1 представлена типичная фазовая диаграмма бинарного раствора Au с материалом ННК М. В области больших процентных содержаний материала М в растворе М-Au_x, твердый раствор является несмешиваемым и состоит из чистых кристаллов М и Au. В этой области несмешивания, при температурах выше эвтектической температуры T_e и ниже кривой ликвидуса, система распадается на бинарную жидкость М-Au и кристаллиты полупроводникового материала М без примесей Au. Процентное содержание жидкой и твердой фазы зависит от температуры. Выше кривой ликвидуса раствор М-Au становится бинарным расплавом без твердой фазы. Следовательно, ПЖК-рост при любой температуре T между T_e и T_{max} с молярной долей полупроводникового материала x (определяемого газовым потоком) будет приводить к формированию полупроводникового ННК М, растущего из жидкого раствора М-Au в капле на вершине ННК. Другими словами, нежелательное проникновение Au в состав твердого тела запрещено равновесной фазовой диаграммой. Это свойство фазовых диаграмм в системах материалов Si-Au, Ge-Au или в псевдо-бинарном растворе GaAs-Au объясняет, почему Au является наиболее распространенным катализатором для роста ННК. Согласно «правилу рычага» [21], молярная доля жидкости в растворе М-Au равна $(1 - x)(1 - x_L)$, а молярная доля твердого М – $(x - x_L)(1 - x_L)$, где x_L есть процент М в жидкой фазе.

Следует отметить, однако, что использование псевдо-бинарных фазовых диаграмм для растворов Au-III–V (то есть предположение о стехиометрическом составе GaAs в жидкости) в большинстве случаев является неоправданным. В действительности высоко-летучие атомы группы V (As, P и N) присутствуют [14, 22]. Следовательно, жидкие растворы III-As-Au или III-P-Au содержат атомы элементов группы V в концентрациях на уровне 1 % или даже меньше, что ниже предела обнаружения любых диагностических методов. Низкие концентрации атомов As и P в каплях любых катализаторов имеют исключительно важное значение для понимания и моделирования процессов роста бинарных III–V ННК

по механизму ПЖК [22, 23], состава ННК тройных соединений III–V, основанных на смешении элементов групп III ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ и т. д.) или V ($\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ и т. д.) [24–26] и гетероструктур на их основе [27], нестационарной морфологии ростового интерфейса и кристаллической структуры GaAs и других III–V ННК [28–30], суб-Пуассоновской статистики нуклеации монослоев в ННК [31–35] и связанного эффекта сужения функции распределения по длине в GaAs и других III–V ННК [36–38].

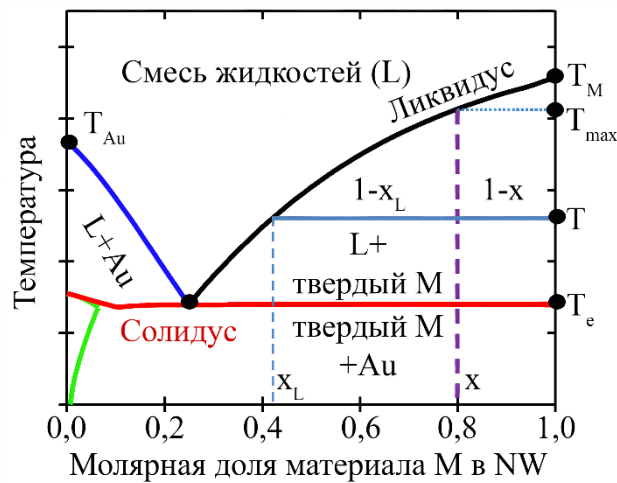


Рисунок 1 — Бинарная фазовая диаграмма раствора M–Au

Примечание. Диаграмма характеризуется практически горизонтальной линией солидуса при эвтектической температуре T_e (363 °C для системы Si–Au) и двумя линиями ликвидуса, отделяющими смеси жидкости M–Au с твердым Au (при низких содержаниях M) и с твердым M (при высоких содержаниях M) при низких температурах от бинарной жидкости при высоких температурах. Температуры T_{Au} и T_M — это температуры плавления чистого Au (1064 °C) и M соответственно. Вертикальная штрихованная линия соответствует фиксированному содержанию M $x = 0,8$. При данной ростовой температуре T (горизонтальная синяя линия), молярная доля твердого M в жидком растворе M–Au равна x_L . При этом молярная доля жидкости в растворе M–Au равна $(1 - x)(1 - x_L)$, а молярная доля твердого M — $(x - x_L)(1 - x_L)$.

ПЖК-рост III–V ННК с каплями Au (Au-каталитический ПЖК-рост) состоит из следующих этапов:

1. Подготовка поверхности подложки с нанесением наночастиц Au путем термического отжига тонкой (~ 1 нм) пленки Au, диспергирования коллоидных частиц, электронной или нано-импринт литографии для роста ННК в регулярных массивах.

2. Разогрев поверхности до температуры выше эвтектики данного раствора (Au-Si, Au-Ga и т. д.) для получения жидких капель раствора катализатора ПЖК роста.

3. Эпитаксиальное осаждение полупроводникового материала, в процессе которого структурные свойства ансамбля ННК (средняя длина, средний радиус, форма, степень упорядоченности по длине и диаметру, и даже кристаллическая фаза) контролируются условиями осаждения: температурой поверхности, потоками элементов групп III и V, и временем осаждения.

На Рисунке 2 дана иллюстрация процесса Au-каталитического ПЖК-роста GaAs ННК методом МПЭ на поверхности GaAs(111)В в простейшем случае, когда капли Au-Ga создаются путем термического отжига тонкой пленки Au, предварительно нанесенной на подложку GaAs вне камеры МПЭ-роста. Затем подложка переносится в ростовую камеру и разогревается до температуры выше эвтектики бинарного раствора Au-Ga (~ 380 °C), что приводит к распаду твердой пленки на ансамбль капель с большим разбросом по размерам. Осаждение GaAs методом МПЭ при температуре 550 °C и соотношении атомарных потоков As/Ga ~ 3 приводит к быстрому росту GaAs ННК в направлении $\langle 111 \rangle$ В, и гораздо более медленному росту паразитного квази-двумерного слоя GaAs между ННК. Получаемый таким образом ансамбль ННК является нерегулярным: ННК расположены случайным образом и имеют очень большой разброс как по длинам, так и по радиусам.

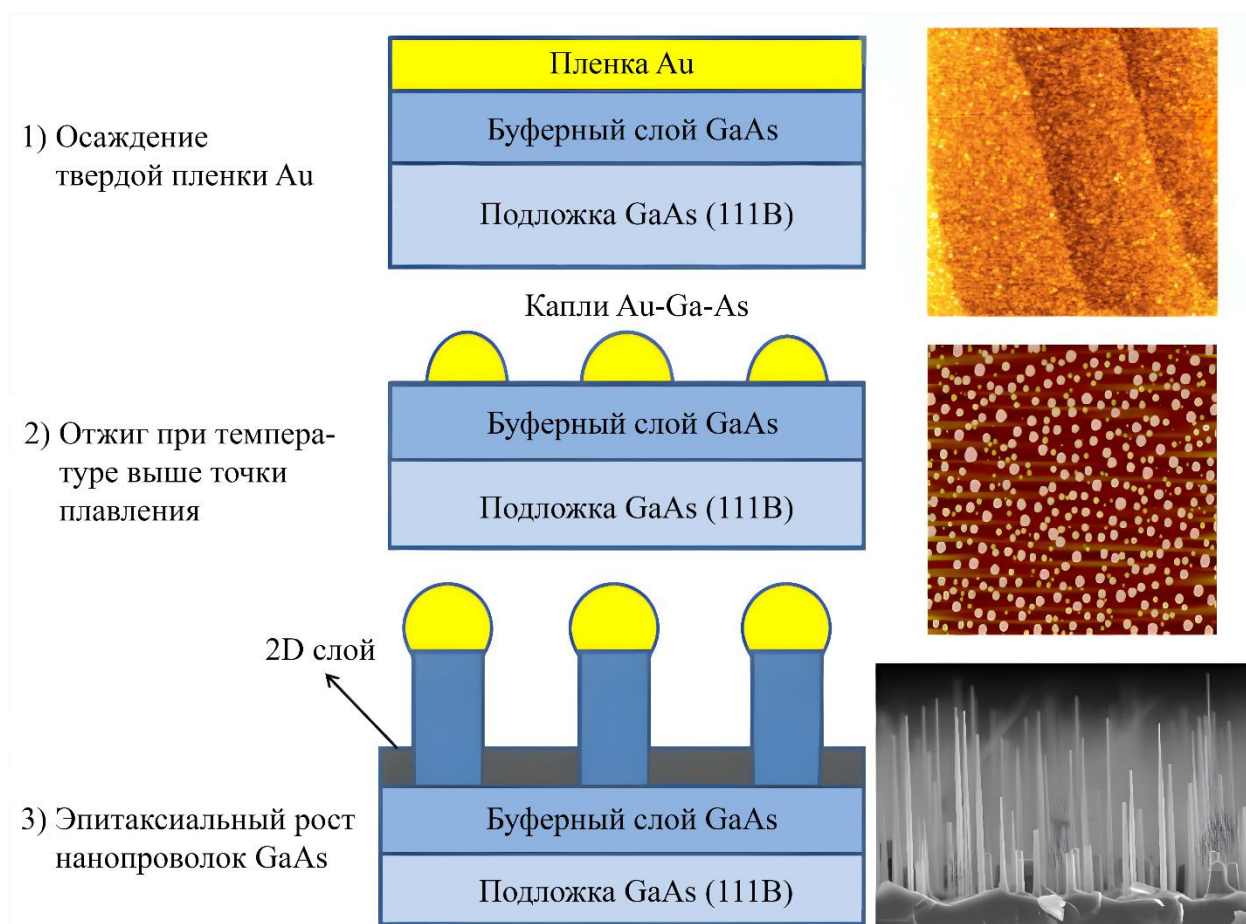


Рисунок 2 — Иллюстрация ПЖК-роста вертикальных GaAs ННК на поверхности GaAs(111)B из капель, полученных термическим отжигом пленки Au толщиной ~ 1 нм. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), показывают структуру поверхности после осаждения Au (стадия 1) и трехмерные капли после отжига (стадия 2). Изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), показывает массив вертикальных GaAs ННК на стадии 3 [18]

Использование Au в качестве катализатора ПЖК-роста ННК, несмотря на указанные выше преимущества (простая эвтектика, низкие эвтектические температуры растворов с Si, Ge, Ga и In), не всегда желательно, особенно в случае вертикальной интеграции III–V фотоники с кремнием. Это связано с возможностью проникновения атомов Au, являющихся глубоким примесным центром, в ННК и подложку за счет кинетических эффектов. Ga-каталитический ПЖК-рост (или, в более общем случае, автокаталитический ПЖК-рост из капель металлов группы III)

III–V ННК, предложенный группой Фонткуберты и Моррал [39] и практически одновременно — в работе [40], полностью устраняет эту проблему, поскольку в качестве катализатора используются элемент, входящий в состав полупроводникового материала. Данный метод используется, в основном, в технологии МПЭ [37-43]. Химические методы осаждения (ГФЭМОС, химическая пучковая эпитаксия (ХПЭ) и газофазная хлоридная эпитаксия (ГХЭ)), как правило, не дают возможности использовать капли элементов группы III в качестве катализаторов ПЖК-роста. По-видимому, это связано со слишком высокими эффективными соотношениями потоков V/III в паре, приводящими к полному исчезновению капель в процессе роста [44].

1.2 Управление морфологией и коллективными свойствами в ансамблях III–V ННК

Для получения регулярных массивов ННК с прецизионным расположением на поверхности и увеличения степени однородности по длине и радиусу используются различные литографические методы (в основном электронная [45, 46] или наноимпринтная литография [47]) создания отверстий в инертной диэлектрической маске SiO_x или SiN_x с последующим осаждением в них капель Au или Ga. На Рисунке 3 даны изображения массивов InP ННК, выращенных методом ХПЭ из капель Au, расположенных в регулярных отверстиях в слое SiN_x на поверхности InP(111)В и полученных методом электронной литографии [46]. По сравнению с GaAs ННК (Рисунок 2) данные ННК, во-первых, расположены регулярным образом на подложке, во-вторых, не имеют паразитного слоя за счет инертной маски и, в-третьих, имеют гораздо более узкие распределения по длине и радиусу. Последнее обстоятельство связано с постоянным радиусом начальных капель (от которых зависит скорость вертикального роста ННК), а также более синхронной нуклеацией первого монослоя ННК.

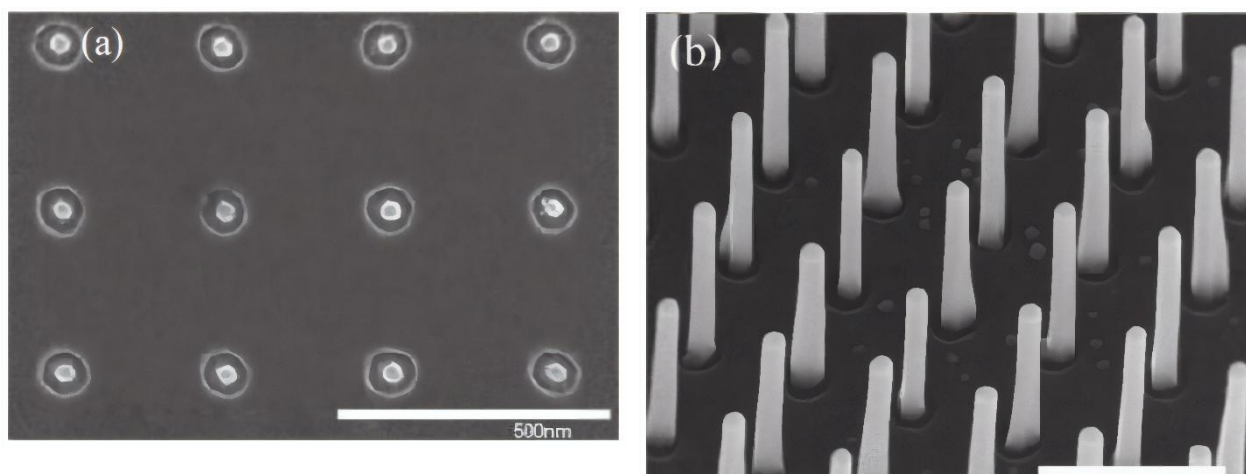


Рисунок 3 — Регулярные массивы Au-каталитических InP ННК:

а — РЭМ-изображение (вид сверху) массива наночастиц Au в отверстиях в слое SiN_x перед процессом роста ННК; б — РЭМ-изображение (под углом 45°) массива InP ННК, выращенных из отверстий диаметра 127 нм при температуре 420°C , потоке TMIIn , соответствующем планарной скорости роста 110 нм/ч на подложке InP(100) при температуре 500°C и потоке PH_3 $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ [46]

Одним из наиболее интересных свойств автокаталитического роста III–V ННК является тот факт, что капля металла группы III (Ga для автокаталитических GaAs ННК) является нестационарным резервуаром, объем которого может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от соотношения потоков V/III [14, 42–43, 48–49]. В действительности Ga всегда присутствует в достаточном количестве для кристаллизации с любым прибывающим из пара атомом As. Поэтому, скорость вертикального роста ННК определяется скоростью поступления атомов As из пара за вычетом зависящей от температуры скорости десорбции As из капли. Следовательно, объем капли Ga будет увеличиваться при положительном и уменьшаться при отрицательном значении разности атомарных потоков Ga и As в каплю $v_{\text{Ga}} + v_{\text{Ga,diff}} - v_{\text{As,eff}}$. Здесь v_{Ga} есть газовый поток атомов Ga, $v_{\text{Ga,diff}}$ — диффузионный поток адатомов Ga с боковых поверхностей ННК и $v_{\text{As,eff}}$ — эффективный поток атомов As в каплю с учетом ре-эмиссии с различных поверхностей и десорбции. Поскольку радиус основания капли в данный момент

времени (или на данном расстоянии от подложки) определяет радиус самого ННК, изменение соотношения потоков As/Ga в процессе автокаталитического роста ПЖК позволяет модулировать радиус ННК [42, 49].

Значение управляющего параметра $v_{Ga} + v_{Ga,diff} - v_{As,eff}$ легко регулируется соотношением потоков V/III, например, путем изменения потока (или эквивалентного давления (ВЕР As₄) при постоянном потоке Ga. На Рисунке 4 представлены результаты работы [49] по заострению вершин Ga-каталитических GaAs ННК до квантово-размерного значения радиуса $R = 10$ нм в трех-стадийном процессе МПЭ. На первой стадии (низкое значение ВЕР As₄, $v_{Ga} + v_{Ga,diff} - v_{As,eff} > 0$) происходило линейное возрастание радиуса ННК. Резкое увеличение ВЕР As₄ на второй стадии ($v_{Ga} + v_{Ga,diff} - v_{As,eff} < 0$) приводило к уменьшению радиуса ННК с ~ 120 до ~ 10 нм. Рост тонкой вершины постоянного радиуса ~ 10 нм требовал некоторого уменьшения ВЕР As₄ на третьей стадии. В работе [42] были продемонстрированы вторичные Ga-каталитические GaAs ННК, полученные на плоских вершинах первичных GaAs ННК после полного поглощения капель Ga под потоком As. Эти результаты, приведенные на Рисунке 5, дают возможность периодической модуляции радиуса ННК в широких пределах, что может быть использовано в различных приложениях [14, 42].

В работах [43, 48] Дубровский и Терсофф практически одновременно заметили, что значение управляющего параметра $v_{Ga} + v_{Ga,diff} - v_{As,eff}$ зависит от радиуса автокаталитического ННК R . В простейшем случае диффузии адатомов Ga (или другого металла группы III) только с боковых поверхностей ННК диффузионный вклад $v_{Ga,diff}$ пропорционален λ_{Ga}/R . Это приводит к уравнению для радиуса ННК вида [43]

$$\frac{dR}{dt} = a + \frac{b}{R} \quad (1)$$

с коэффициентами $a = g(v_{Ga} - v_{As,eff})$, $b = g\varphi_{Ga}\lambda_{Ga}$. Здесь g есть геометрический коэффициент, зависящий от контактного угла капли β и являющийся постоянным, если объем капли изменяется за счет изменения радиуса

основания R при постоянном β . Коэффициент φ_{Ga} постоянен и зависит от угла потока Ga по отношению к нормали к поверхности подложки. Поскольку $b > 0$, радиус ННК возрастает при $a > 0$, то есть, когда газовый поток атомов Ga превосходит поток атомов As ($v_{Ga} > v_{As,eff}$).

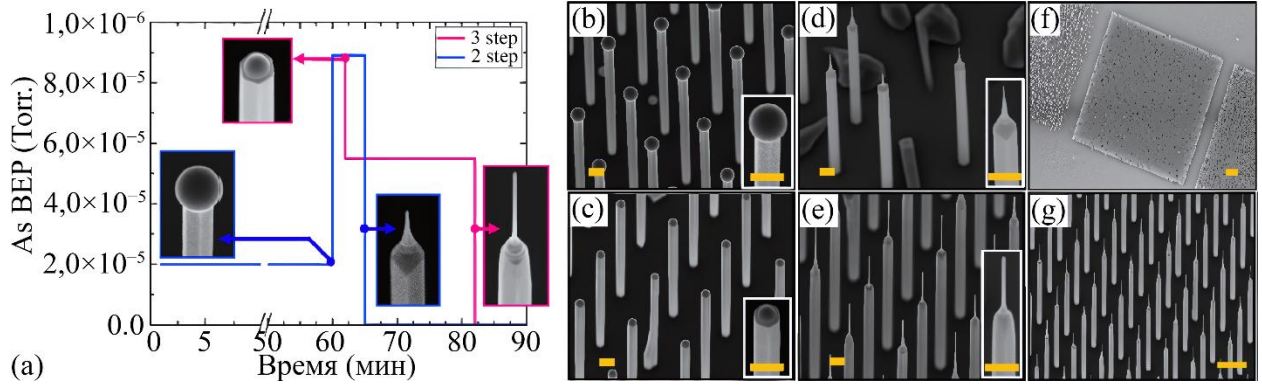


Рисунок 4 — Заострение вершин Ga-каталитических GaAs ННК, выращенных методом МПЭ на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ с регулярными массивами отверстий (расстояние между отверстиями равно 800 нм) [49]:

(a) — схема переключения потока As (BEP As_4) и РЭМ-изображения вершин ННК. (b) — стандартный рост ННК в Ga-обогащенных условиях при потоке As_4 , соответствующем $\text{BEP} = 2,0 \times 10^{-6}$ Torr; (c) — уменьшение размеров капли при увеличении $\text{BEP} \text{As}_4$ $8,9 \times 10^{-6}$ Torr. на 2 мин. (d) — последующая эволюция морфологии при том же значении $\text{BEP} \text{As}_4$, что и на Рисунке 4c, вершина ННК заострена и капли галлия в конечном счете исчезают. (e) — вертикальные вершины ННК постоянного радиуса 10 нм, полученные после уменьшения $\text{BEP} \text{As}_4$ до $5,5 \times 10^{-6}$ Torr. после стадии (c) и роста в этих условиях в течение 20 мин. Масштабная метка соответствует 200 нм. Вставки на Рисунке 4d и 4e показывают коническую вершину ННК без капли на вершине и ННК постоянного радиуса для большего и меньшего $\text{BEP} \text{As}_4$, соответственно. Регулярность полученных массивов GaAs ННК со средним расстоянием 1000 нм демонстрируется на Рисунке 4f и 4g. Масштабная метка соответствует 10 мкм на Рисунке 4f и 1 мкм на Рисунке 4g.

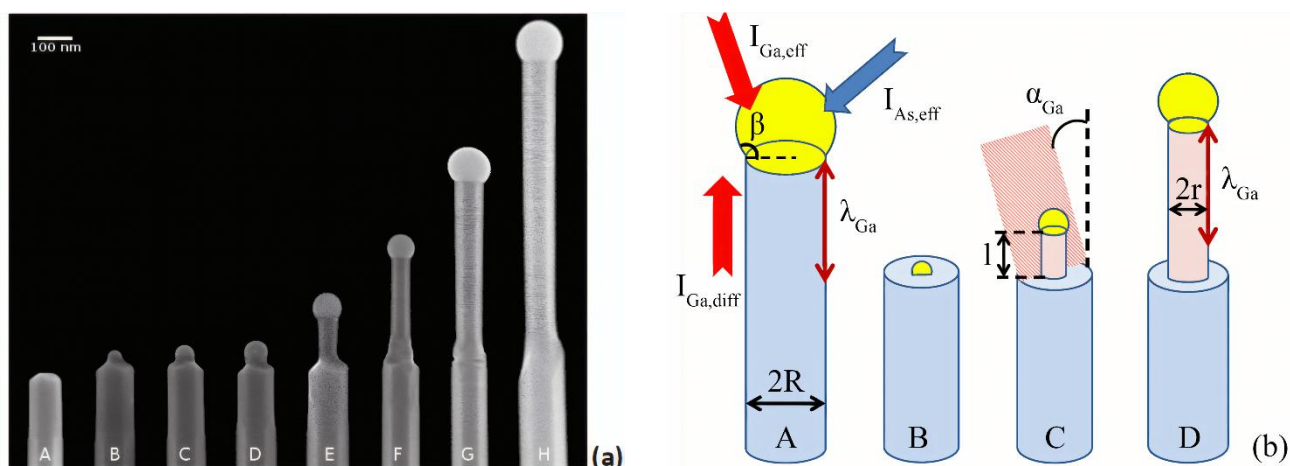


Рисунок 5 — Вторичные Ga-каталитические GaAs ННК, полученные в результате полного поглощения и нового формирования капли Ga на вершинах первичных ННК, достигнутого путем переключения потоков As и Ga [42]:

(a) — коллаж РЭМ-изображений SEM ННК с различных образцов после поглощения капли Ga (A) и после осаждения Ga и As в течение 30 сек (B–D), 60 сек (E), 150 сек (F), 300 сек (G) и 420 сек (H). (b) — схематическое изображение модели роста ННК [42]: Рост первичных ННК с линейным по времени увеличением радиуса R при положительном значении $v_{Ga} + v_{Ga,diff} - v_{As,eff}$ (A); нуклеация вторичной капли Ga на плоской вершине первичного ННК (B); Быстрый радиальный рост вторичного ННК (при длинах l , меньших диффузионной длины адатомов Ga на боковой поверхности λ_{Ga}) за счет сбора адатомов Ga с вершины первичного ННК (C); Медленный рост вторичного ННК при $l > \lambda_{Ga}$ (D). В конечном счете, радиус вторичного ННК r достигает радиуса первичного ННК R

В случае $a < 0$ ($v_{Ga} < v_{As,eff}$) ННК изначально меньшего радиуса растут радиально, а большего — уменьшают свой радиус до стационарного значения $R_s = -b/a \propto \lambda_{Ga}/(v_{As,eff} - v_{Ga})$. Стационарный радиус R_s увеличивается пропорционально диффузионной длине адатомов Ga и обратно пропорционален разности газовых потоков $v_{As,eff} - v_{Ga}$.

Таким образом, при выполнении условия $v_{Ga} < v_{As,eff}$ происходит самофокусировка радиуса автокаталитических III–V ННК: ННК любого

начального радиуса (определяемого радиусом капель Ga на поверхности подложки) с течением времени приобретают один и тот же радиус R_s , который может регулироваться температурой, соотношением потоков V/III и расстоянием между ННК (за счет теневого эффекта, влияющего на λ_{Ga} [43]). Интегрируя уравнение (1) и используя $dL/dt = v_{As,eff}$, а также формулы для a , b и R_s , легко получить аналитические выражения, связывающее время роста t или длину ННК L и его радиус R :

$$t = t_0 + \frac{R - R_0}{a} + \frac{b}{a^2} \ln \left(\frac{R_0 + b/a}{R + b/a} \right), \quad (2)$$

$$L = L_0 + \frac{F_{53}}{g(F_{53}-1)} \left[R_0 - R + R_s \ln \left(\frac{R_0 - R_s}{R - R_s} \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь $F_{53} = v_{As,eff}/v_{Ga}$ есть эффективное соотношение атомарных потоков V/III в каплю катализатора, R_0 — значение радиуса ННК в момент времени t_0 , соответствующий длине ННК L_0 . Эффект самофокусировки радиуса Ga-каталитических GaAs ННК наблюдался экспериментально в работе [43] (см. Рисунок 6 и Рисунок 7).

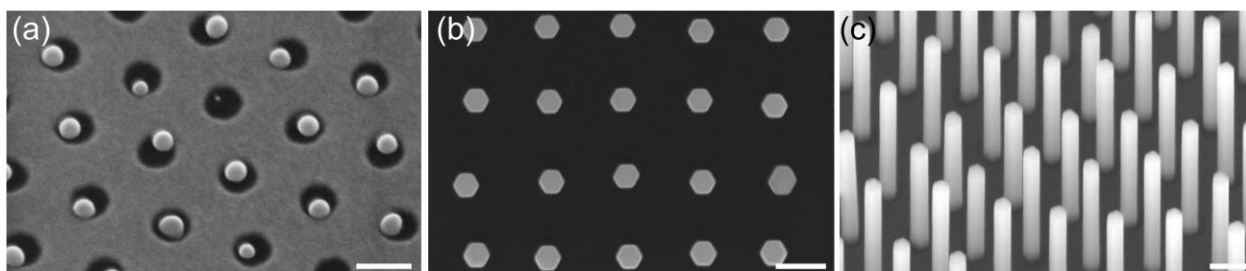


Рисунок 6 — Эволюция ансамбля Ga-каталитических GaAs ННК при росте методом МПЭ из капель Ga на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ с регулярными массивами отверстий [43]. Диаметр отверстий равен 60 нм, расстояние между центрами отверстий — 100 нм. (a) — РЭМ-изображения капель Ga различного размера в отверстиях. (b) и (c) показывают РЭМ-изображения ННК сверху и под углом 30° соответственно. Масштабная метка равна 100 нм

В работах [31–35] было показано, что малое количество запасенных в капле атомов высоко-летучих элементов группы V приводят к временной анти-

корреляции последовательных событий нуклеации монослоев в ННК. Эффект заключается в том, что практически мгновенный рост монослоя ННК происходит в отсутствие подпитки из пара. При этом пересыщение в капле резко убывает, и вероятность нуклеации следующего монослоя после формирования предыдущего экспоненциально падает практически до нуля.

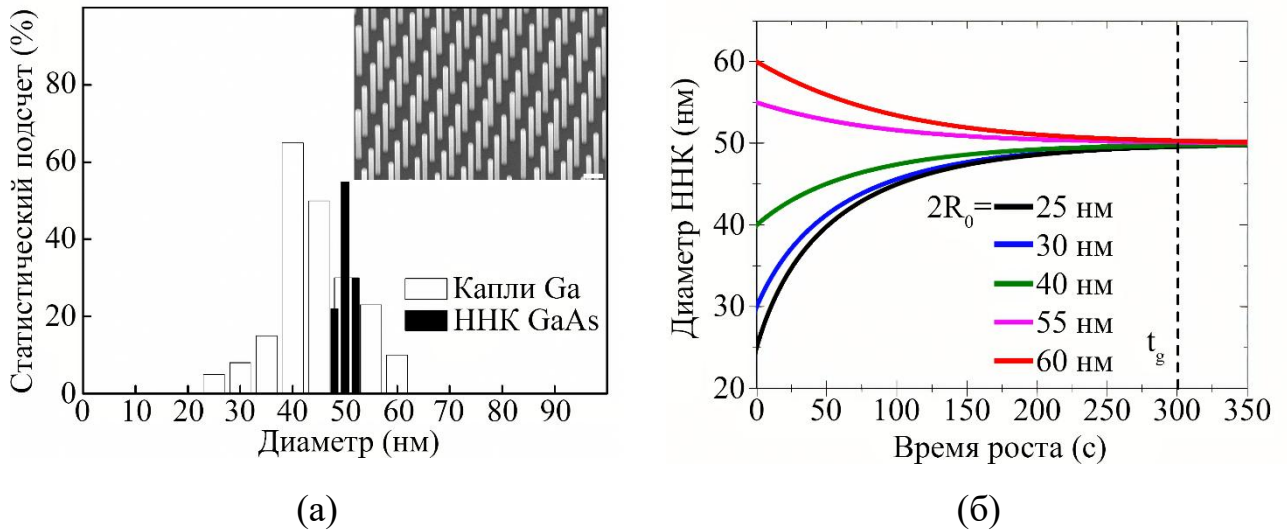


Рисунок 7 — Самофокусировка диаметра Ga-каталитических GaAs ННК в процессе роста МПЭ [43]:

(а) — гистограммы распределения капель Ga и ННК по диаметру в массивах с диаметром отверстий 60 нм и расстоянием между центрами отверстий 250 нм. РЭМ-изображение массива ННК под углом 30° дано на вставке (масштабная метка = 100 нм). (б) — расчеты диаметра в зависимости от времени по формуле (2) при $t_0 = 0$, различных R_0 , $a = -0,3$ нм/с и $b = 7,5$ нм²/с. Вертикальная штрихованная прямая соответствует 300 сек роста, после которого достигается полная фокусировка диаметра на стационарном значении 50 нм

Первый параметр анти-корреляции равен

$$\varepsilon = \frac{3\Omega_L}{f(\beta)\Omega_S} i_c(\Delta\mu_*) \frac{h}{c_5 R}. \quad (4)$$

Здесь Ω_L — элементарный объем на атом в жидкости ($0,02$ нм³ для жидкого Ga), Ω_S — элементарный объем на III–V пару в ННК ($0,0452$ нм³ для GaAs), $f(\beta)$

— геометрическая функция контактного угла капли β , $i_c(\Delta\mu_*)$ — число III–V пар в критическом зародыше (величина ~ 10 при типичных значениях химического потенциала в капле $\Delta\mu_*$ в момент нуклеации порядка нескольких сотен мэВ), h — высота монослоя ННК (0,326 нм для GaAs), R — радиус ННК и c_5 — концентрация атомов группы V в момент нуклеации (величина порядка 0,01). Типичное значение ε равно 0,2 для GaAs ННК при $c_5 = 0,03$, $\beta = 127^\circ$ и $R = 50$ нм. Второй параметр

$$\alpha = \frac{p_0}{v} \quad (5)$$

связан с задержкой нуклеации первого монослоя ННК на поверхности подложки с вероятностью p_0 за единицу времени в сравнении с вероятностью нуклеации верхних слоев ННК $1/v$, где v — средняя скорость вертикального роста ННК в монослоях в сек (МС/с). Аналитическая функция распределения по длине ННК, измеряемой в числе монослоев $s = L/h$, имеет вид [36]:

$$f(s - \tau) = \frac{\alpha}{2} e^{\alpha(s-\tau) + \alpha^2/(4\varepsilon)} \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\varepsilon}(s - \tau) + \frac{\alpha}{2\sqrt{\varepsilon}} \right], \quad (6)$$

где $\operatorname{erfc}(z)$ — комплементарная функция ошибок. Данная функция распределения зависит лишь от разности $s - \tau$, где $\tau = vt$ есть число монослоев ННК, осажденных к моменту времени t . Следовательно, разброс по длинам не увеличивается со временем, а выходит на постоянное значение. Средняя длина ННК $\langle s \rangle$ и дисперсия по длине σ^2 имеют вид

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \tau - \frac{1}{\alpha}, \\ \sigma^2 &= \frac{1}{2\varepsilon} + \frac{1}{\alpha^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Очевидно, дисперсия уменьшается при увеличении ε (для более тонких ННК и при меньших значениях концентраций c_5) и α .

Суб-Пуассоновское сужение функции распределения по длине Ga-каталитических GaAs ННК, выращиваемых методом МПЭ на подложках Si(111), наблюдалось экспериментально в работах [37] и [38]. На Рисунке 8 представлены результаты работы [37], где суб-Пуассоновские распределения по длине наблюдались для ННК со средней длиной более 5000 нм.

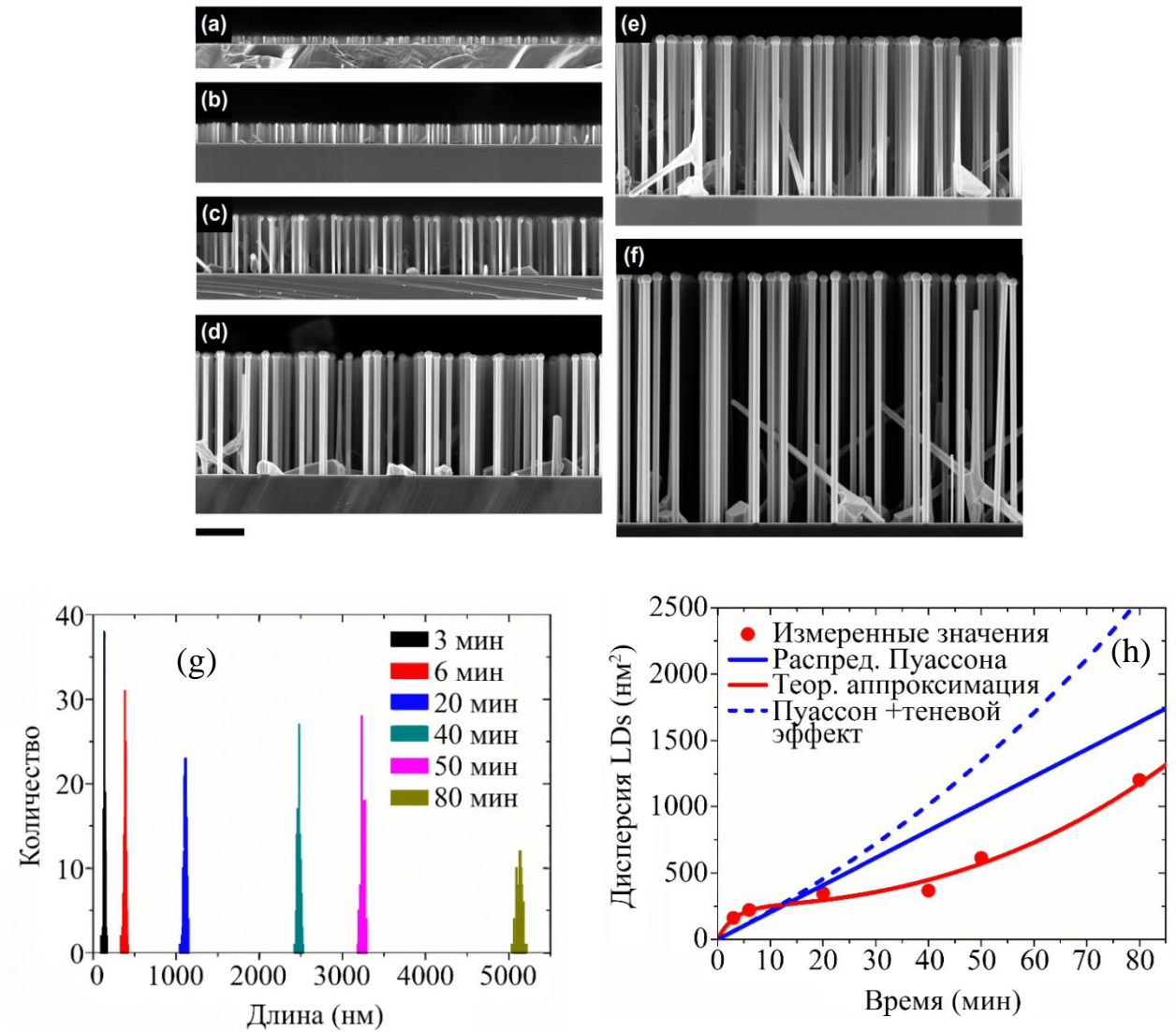


Рисунок 8 — Суб-Пуассоновское сужение функции распределения по длине в ансамблях Ga-каталитических GaAs ННК [37]. РЭМ-изображения ННК (вид сбоку) после 3 (a), 6 (b), 20 (c), 40 (d), 50 (e) и 80 минут (f) роста методом МПЭ. Масштабная метка соответствует 1 мкм. (g) — измеренные гистограммы ННК по длине при $t = 3, 6, 20, 40, 50$ и 80 минут. (h) — дисперсия распределений по длине в зависимости от времени роста (символы). Синяя линия соответствует дисперсии распределения Пуассона $\sigma_P^2 = h\langle L \rangle = hvt$, где $\langle L \rangle$ — средняя длина и $v = 62,8$ МС/с — скорость вертикального роста ННК, определяемая потоком As. Красная линия — теоретическая аппроксимация на основе модели из работы [37], учитывающей влияние эффекта анти-корреляции событий нуклеации и теневой эффект. Пунктирная линия соответствует Пуассоновскому росту с учетом теневого эффекта

Из Рисунка 8h видно, что дисперсия измеренных распределений по длине сначала возрастает на инкубационной стадии, затем практически насыщается (как это предсказывает уравнение (7) для σ^2), и начинает вновь возрастать после 50 минут роста. Однако, дисперсия остается ниже Пуассоновской при максимальной средней длине $\langle L \rangle = 5200$ нм. Кривая дисперсии хорошо описывается теоретической моделью, учитывающей: 1) начальное уширение распределения за счет случайного характера нуклеации; 2) временную антикорреляцию событий нуклеации; 3) дополнительное размытие спектра за счет теневого эффекта, приводящего к ускорению роста более длинных и замедлению роста более коротких ННК.

1.3 Кристаллическая фаза III–V ННК

Одним из наиболее удивительных свойств ННК полупроводниковых соединений III–V с кубической решеткой типа цинковой обманки (ZB) в объемной форме является их преимущественное формирование в гексагональной вюрцитной (WZ) кристаллической фазе (Рисунок 9). Данный эффект, впервые описанный Хирумой и соавт. в работе [50], наблюдается для большинства III–V ННК (GaAs, InAs, GaP, InP и т. д.) в различных ростовых технологиях, как при каталитическом ПЖК-росте из капель Au или металлов групп III, так и в отсутствие катализатора, на подложках III–V и Si(111) (обзоры соответствующей литературы даны в [14] и [18]). Кристаллическая структура исследуемых материалов часто демонстрирует низкую стабильность; экспериментально фиксируются спонтанные переключения между вюрцитной (WZ) и цинковой обманкой (ZB) фазами. Эти переходы приводят к образованию дефектов упаковки, что существенно снижает структурное качество кристалла. В связи с этим управление кристаллической фазой в настоящее время признается одной из ключевых задач для успешной практической реализации устройств на основе полупроводниковых ННК.

С другой стороны, соединения III–V в фазе WZ представляют собой, по существу, новые материалы, которые крайне интересны как с фундаментальной,

так и с практической точек зрения. Например, периодическое чередование фаз WZ и ZB в одиночном ННК [51] (Рисунок 10) приводит к особому типу гетероструктур, основанных не на комбинации полупроводниковых материалов разного состава, а на комбинации различных кристаллических фаз полупроводника одного и того же химического состава (англ. crystal phase quantum dots). Такие гетероструктуры имеют рекордную резкость гетерограниц, принципиально ограниченную одним монослоем. Непрямозонные в фазе ZB полупроводники GaP и $Al_xGa_{1-x}As$ с высокими процентными содержаниями AlAs x становятся прямозонными в фазе WZ [52, 53], что также представляет большой практический интерес и будет отражено в тексте настоящего исследования.

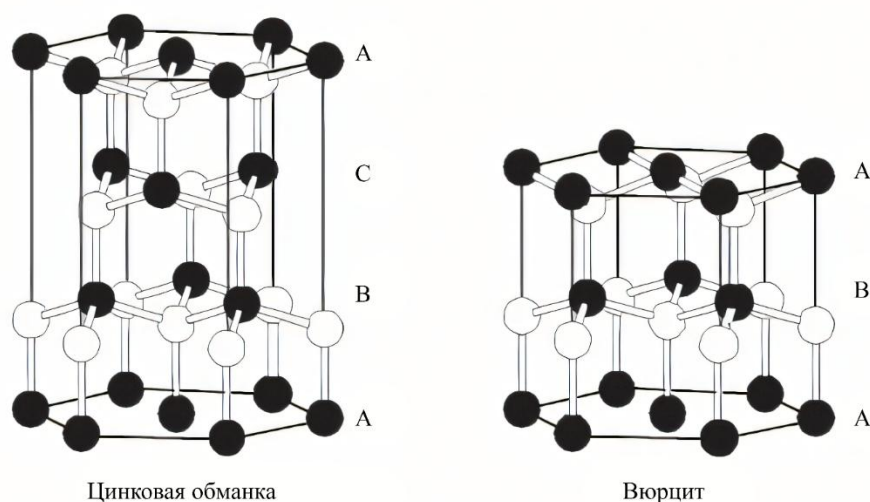


Рисунок 9 — Решетки ZB и WZ полупроводниковых материалов III–V. Решетка ZB (3C) с последовательностью слоев ABCABC... (слева) и решетка WZ (2H) с последовательностью слоев ABAB... (справа) бинарных полупроводниковых соединений III–V. Третий слой A в решетке WZ отличается от слоя C в решетке ZB поворотом на угол, кратный 60°

Известно, что большинство объемных полупроводниковых материалов группы III–V (за исключением соединений на основе нитрида) кристаллизуются в стабильной кубической структуре типа цинковой обманки (ZB, сфалерита). Стабилизация гексагональной полиморфной модификации типа вюрцита (WZ) в

массивных кристаллах в равновесных условиях энергетически невыгодна, поскольку требует преодоления существенной разницы в объемных свободных энергиях образования данных фаз [54, 55].

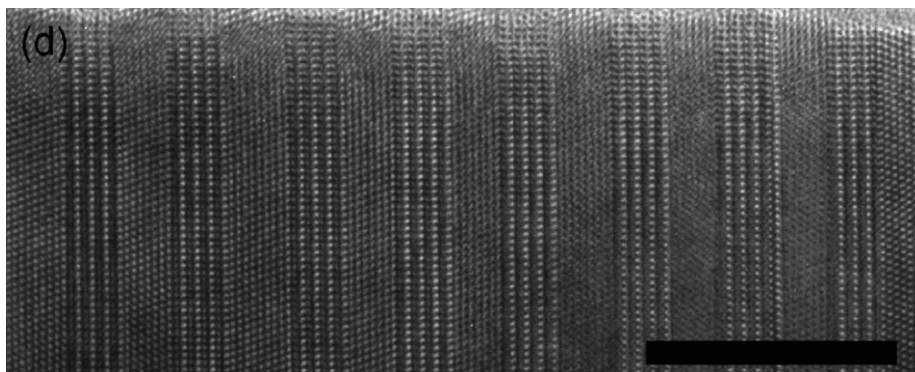


Рисунок 10 — Визуализация периодических гетероструктур WZ/ZB в одиночном InAs ННК, полученная методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [51]. Направление роста $\langle 111 \rangle_B$ соответствует горизонтали. Периоды гетероструктуры составляют два монослоя для фазы WZ (более контрастные изображения) и 3 монослоя для фазы ZB (менее контрастные изображения). Масштабная метка равна 20 нм

Например, для арсенида галлия (GaAs) величина этой энергетической разницы оценивается приблизительно в 24 мэВ на одну пару элементов III–V при атмосферном давлении [54]. Экспериментальное наблюдение фазы WZ в объемном GaAs становится возможным лишь при достижении сверхвысоких давлений порядка ~ 80 ГПа, что само по себе является нетривиальной экспериментальной задачей и относится к числу уникальных научных результатов [56]. Поэтому образование фазы WZ (2Н) и/или кристаллографических политипов более высоких порядков (например, 4Н) объясняется меньшей поверхностной энергией боковых граней вюрцитного ННК по сравнению с кубическим кристаллом [57–62] (с учетом влияния углов, разделяющих боковые поверхности, что становится важным для ННК малого радиуса порядка 10 нм [60, 62]). Простой подсчет поверхностной плотности оборванных связей, образованных в результате рассеечения вюрцитного кристалла боковыми поверхностями $(1\bar{1}00)$ или $(11\bar{2}0)$ (вюрцитными аналогами

вертикальных кубических граней (110) или (211)) [57, 61], или более сложные расчеты методом функционала плотности [58, 59] показывают, что боковые грани ННК в фазе WZ дают до 17 % выигрыша в поверхностной энергии. В частности, на Рисунке 11а представлены данные работы [61], показывающие, что число оборванных связей на вертикальных боковых поверхностях, приходящееся на один монослой ННК, равно 1 для фазы WZ (а также для политипа 4Н) и 4/3 для фазы ZB.

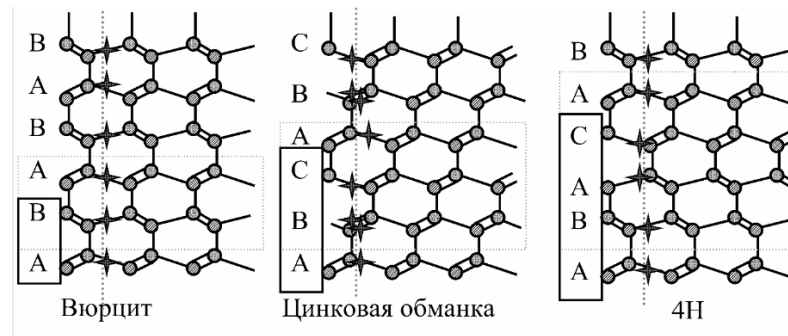


Рисунок 11а — Подсчет числа оборванных связей боковыми гранями III ННК в фазах WZ (2Н), ZB (3С) и 4Н [61]. Оборванные связи на боковых гранях различных кристаллов показаны звездочками. Число оборванных связей равняется 1 на монослой для вюрцитных фаз WZ и 4Н, и 4/3 — для кубической фазы ZB

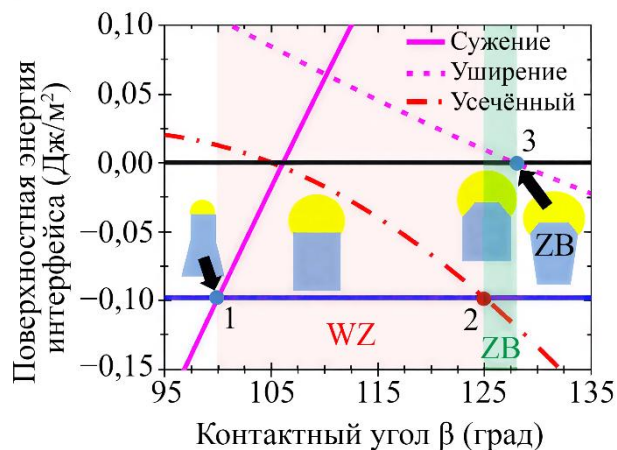


Рисунок 11б — Зависимость эффективной поверхностной энергии интерфейса ПЖК от контактного угла капли для GaAs ННК. Кубическая фаза ZB формируется при малых (менее 100°) и больших (более 125°) контактных углах b , а гексагональная WZ — при промежуточных значениях контактного угла. Изображения иллюстрируют различные морфологии ННК в зависимости от β [30]

С точки зрения классической термодинамики, анализ баланса между объемной и поверхностной составляющими свободной энергии, сопровождающей формирование ННК, предсказывает существование критического радиуса перехода из кубической фазы цинковой обманки (ZB) в фазу вюрцита (WZ) или в сложные политипы. Однако теоретические оценки этой критической величины оказываются на порядок меньше значений, регистрируемых в экспериментальных исследованиях [60, 61]. В частности, этот равновесный критический радиус составляет 7 нм для GaAs ННК, тогда как фаза WZ наблюдается в GaAs ННК радиуса более 100 нм [61]. Поэтому в работах [63, 64] Гласом и др. была предложена кинетическая модель, где сравниваются не энергии всего ННК, а активационные барьеры нуклеации критического зародыша из жидкой капли в ориентациях, соответствующих фазам WZ и ZB. В данной модели преимущественная фаза зависит от пересыщения в капле катализатора. В дальнейшем важную роль в исследовании кристаллографических фазовых переходах сыграла *in situ* диагностика роста GaAs и других III–V ННК внутри ПЭМ при различных соотношениях потоков V/III [28–30, 34, 65, 66]. В результате сформировалась современная картина морфологии и связанные с ней кристаллическая фаза и политипизм в III–V ННК, выращиваемых по механизму ПЖК, основанная на рассмотрении минимума эффективной поверхностной энергии ростового интерфейса ПЖК в различных морфологиях [29, 30, 67–69].

Для наиболее изученного случая GaAs ННК морфология может быть кратко сформулирована следующим образом [30]. Основным параметром, определяющим морфологию ростового интерфейса и связанную с ней кристаллическую фазу, является контактный угол β капли Ga или раствора Ga-Au на вершине ННК. Кубическая фаза ZB формируется при малых (менее 100°) и больших (более 125°) контактных углах, а гексагональная фаза WZ — при промежуточных значениях контактного угла. При малых $\beta < 100^\circ$ кубические ННК имеют усеченную форму, ограниченную наклонными боковыми фасетками, и планарный ростовой интерфейс под каплей. Вюрцитные ННК имеют вертикальные боковые поверхности и планарный ростовой интерфейс под каплей. Кубические ННК при β от 125° до

$\sim 130^\circ$ имеют вертикальные боковые поверхности, а при больших углах расширяются от основания к вершине. Ростовый интерфейс кубических ННК при $\beta > 125^\circ$ — не планарный, а усеченный, при этом капля смачивает усеченную вершину ННК. Размер усеченных фасеток на вершине не является постоянным, а осциллирует с периодом формирования монослоя [28, 29, 70]. Наименьший размер усеченных фасеток соответствует моменту нуклеации монослоя, а наибольший — окончанию роста монослоя. Эта картина изображена на фазовой диаграмме, представленной на Рисунке 11б.

Формирование фазы WZ требует выполнения условия, зависящего от угла β :

$$\Delta\gamma = \frac{\gamma_\varphi}{\cos \varphi} - \gamma_p \tan \varphi - \gamma_s + \gamma_L \sin \beta > 0. \quad (8)$$

Здесь φ есть угол наклонной фасетки на вершине ННК в фазе ZB по отношению к вертикали, γ_φ — поверхностная энергия жидкость-кристалл этой фасетки, γ_p — поверхностная энергия жидкость-кристалл планарной верхней грани ННК, γ_s — поверхностная энергия пар-кристалл вертикальной грани ННК в фазе WZ и γ_L — поверхностная энергия капли. Последняя не зависит от наличия или отсутствия Au в капле, поскольку жидкий Ga имеет существенно меньшую поверхностную энергию ($\sim 0,7$ Дж/м²) в сравнении с жидким Au ($\sim 1,14$ Дж/м²) и поэтому должен аккумулироваться на поверхности капли. В силу слабой зависимости поверхностных энергий от температуры, условие (8) и соответствующая фазовая диаграмма на Рисунке 12 практически не изменяется в широком температурном диапазоне роста GaAs ННК (~ 400 – 650 °C).

На Рисунке 12 приведены ПЭМ-изображения вершин GaAs ННК, которые выращивались методом МПЭ с Ga катализатором внутри ПЭМ NanoMax [30] при трех значениях контактного угла $\beta = 140^\circ$, 120° и 88° , которые соответствовали различным соотношениям потоков As/Ga. Из рисунка видно, что фаза WZ формируется при промежуточных значениях контактного угла $\beta = 120^\circ$, с планарным ростовым интерфейсом и вертикальными боковыми фасетками. На рисунке также видны обсужденные выше морфологии ННК в фазе ZB и колебания размера наклонной фасетки при $\beta = 140^\circ$.

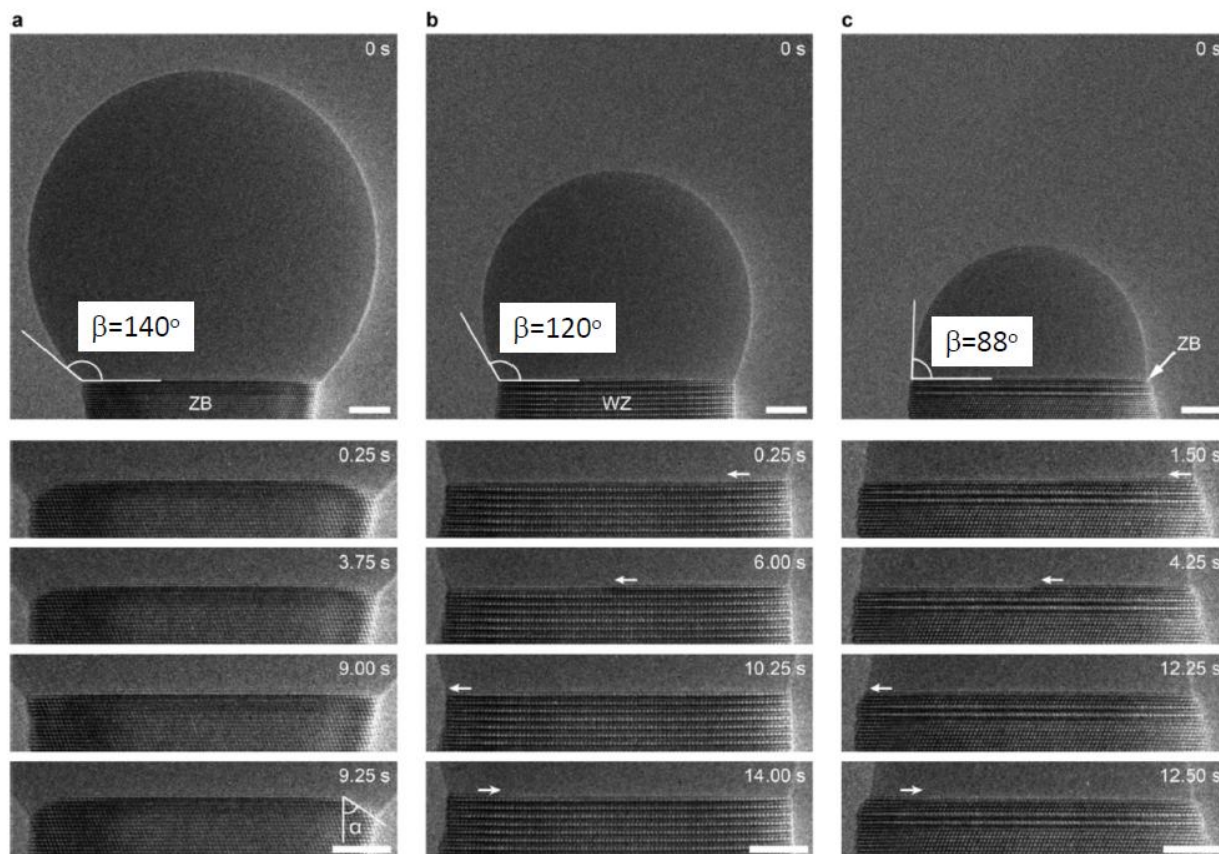


Рисунок 12 — ПЭМ-изображения автокаталитических GaAs ННК, полученные в процессе *in situ* диагностики роста [30]. Кубическая фаза ZB формируется при большом (140° , изображение (a)) и малом (88° , изображение (c)), а гексагональная фаза WZ — при промежуточном (120° , изображение (b)) β

На Рисунке 13 представлены зависимости объема капли, контактного угла и диаметра автокаталитических GaAs ННК при изменении атомарных потоков As и Ga, а также сверхрешетка WZ/ZB, полученная в одиночном ННК за счет переключения потоков As и Ga. Поскольку контактный угол легко регулируется соотношением потоков V/III, изложенные результаты дают простой метод контроля кристаллической фазы в GaAs ННК, а также создания сверхрешеток WZ/ZB. Следует отметить, что подробные данные *in situ* диагностики известны на сегодняшний день только для GaAs ННК. В работе [71] была построена аналогичная приведенной на Рисунке 11 фазовая диаграмма для GaP ННК, предсказывающая существенно более узкую область контактных углов капли для формирования фазы WZ ($\sim 95\text{--}105^\circ$) и самофокусировку контактного угла на

значении $\sim 120^\circ$ в фазе ZB. Это предварительно подтверждается экспериментальными данными [52, 71, 72], показывающими, что рост GaP ННК в чистой фазе WZ является более сложной задачей в сравнении с GaAs ННК. InAs ННК, напротив, формируются преимущественно в фазе WZ [73], что должно соответствовать более широкому диапазону контактных углов. Однако, количественные данные и детальный анализ на основе *in situ* диагностики внутри ПЭМ по системам GaP и InAs сейчас отсутствуют.

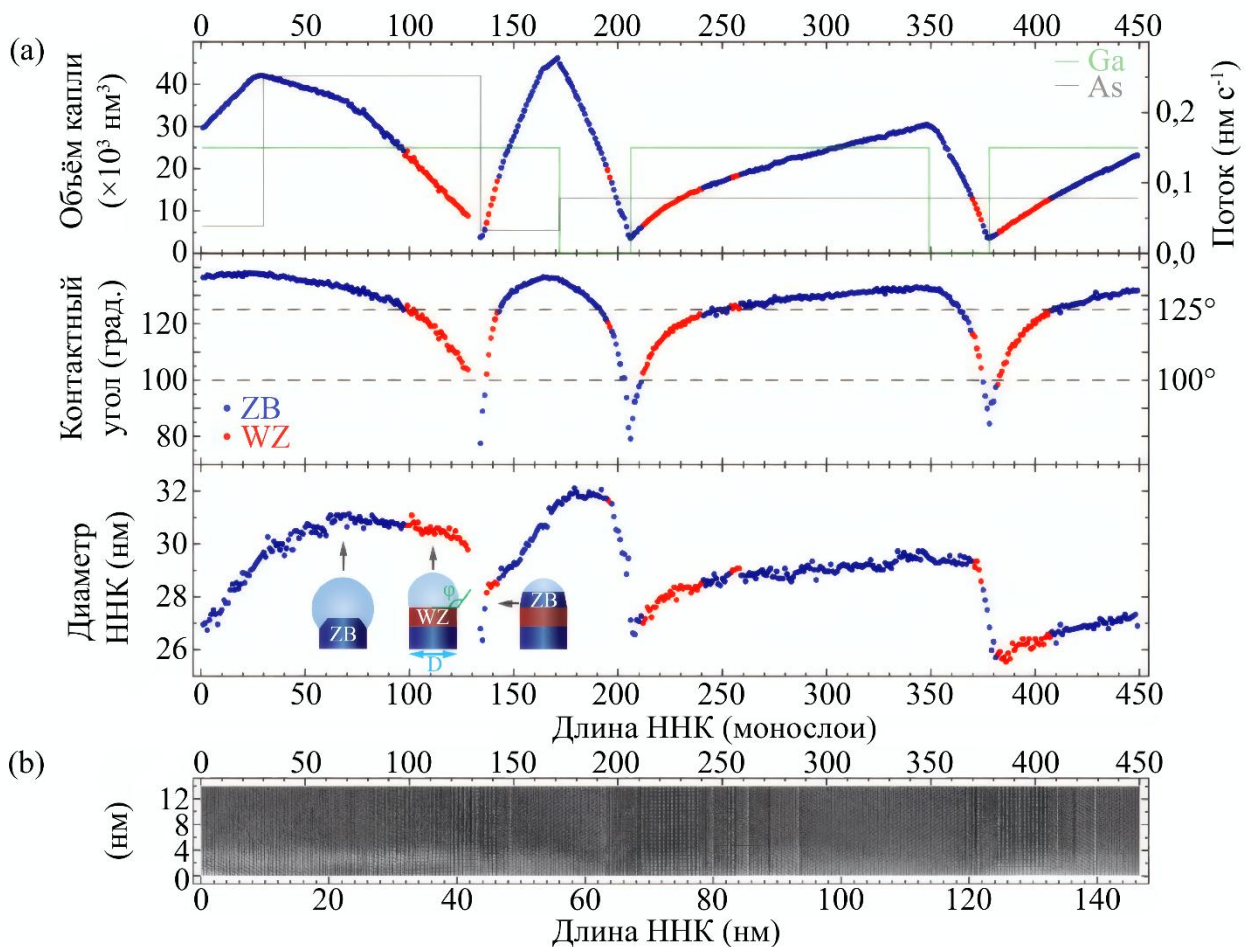


Рисунок 13 — Изменение морфологии ростового интерфейса и кристаллической фазы в одиночном GaAs ННК [30]: (a) — объем капли, контактный угол и диаметр автокаталитических GaAs при изменении атомарных потоков Ga и As в соответствии с диаграммой на верхнем рисунке; (b) — сверхрешетка WZ/ZB, полученная в одиночном GaAs ННК за счет переключения потоков As и Ga

1.4 Релаксация упругих напряжений

Цилиндрическая геометрия вертикальных ННК, растущих анизотропно, приводит к огромным аспектным соотношениям длины к радиусу L/R , которое увеличивается по мере роста и достигает величины порядка 100 при типичных значениях $R \sim 30$ нм и $L \sim 3000$ нм. Хорошо известно [5, 74–76], что наноструктуры с большими аспектными соотношениями, развитой боковой поверхностью и малой площадью контакта с рассогласованной по параметру решетки подложкой (например, с Si) или в осевых гетероструктурах на основе рассогласованных по параметру решетки материалов (InAs/GaAs, InP/GaP и т. д.) способны к эффективной релаксации упругих напряжений на боковой поверхности без образования дислокаций несоответствия. Это отличает ННК от планарных гетероструктур типа квантовых ям и островков Фольмера — Вебера или Странского — Крастанова, которые растут с заданной формой без увеличения аспектного соотношения по мере увеличения объема [18].

Глас [5] привел расчет критической толщины (или высоты вдоль оси роста) формирования дислокаций несоответствия H_c в осевых гетероструктурах ННК радиуса R на основе комбинации двух кубических материалов с параметром рассогласования ε_0 . Геометрия задачи, граничные условия для тензора напряжений и результаты расчетов критической толщины в зависимости от R при различных ε_0 представлены на Рисунке 14. Полученные в [5] результаты, подтверждаются всеми известными экспериментальными данными, в частности, по представленным на Рисунке 14 осевым гетероструктурам в ННК [77–80].

Чжан и др. [75] привели аналогичные расчеты по критической длине формирования дислокаций несоответствия в ННК различных геометрий (цилиндр, усеченные конусы, расширяющиеся или сужающиеся от основания к вершине и конус) на рассогласованных подложках. В работе [6] были проведены ростовые эксперименты ГФЭМОС по Au-каталитическому росту различных III–V ННК на рассогласованных подложках и измерения критических диаметров для когерентного роста ННК, а в работе [76] — аналогичные эксперименты МПЭ.

Результаты данных работ представлены на Рисунке 15 и сведены в Таблице 1.

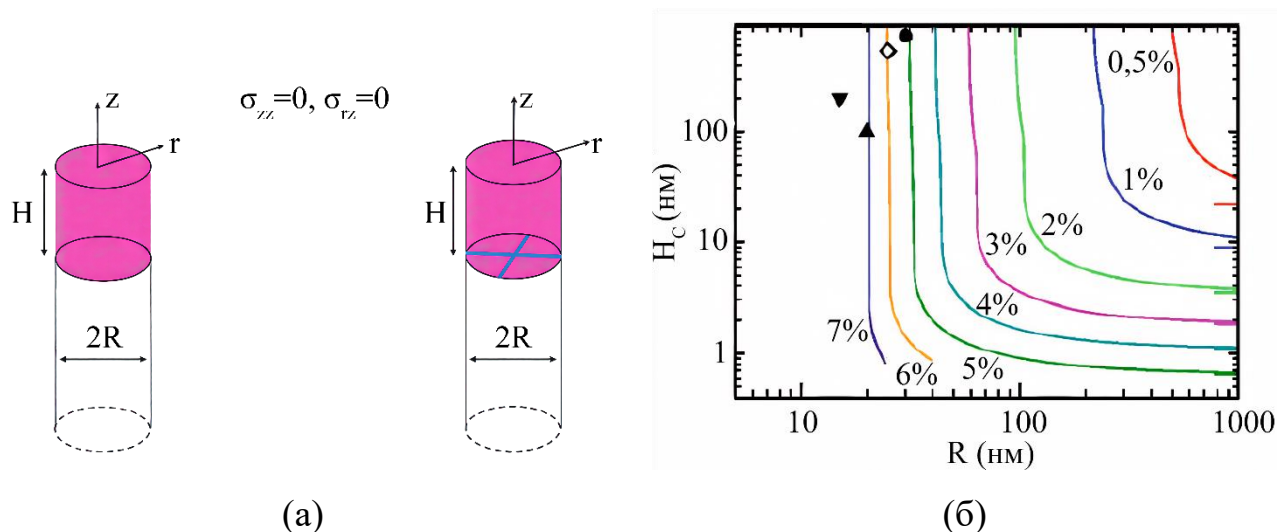


Рисунок 14 — Критическая толщина формирования дислокаций несоответствия в осевых гетероструктурах ННК [5]: (а) — геометрия осевой гетероструктуры с рассогласованием решеток ε_0 и высоты H в цилиндрическом ННК радиуса R ; напряжения σ обращаются в ноль. Производится сравнение упругой энергии напряженной гетероструктуры без дислокаций (а) и той же структуры с парой ортогональных дислокаций, пересекающихся на оси ННК. (б) — критическая толщина H_c в зависимости от радиуса ННК при различных ε_0 . Символы соответствуют когерентным (сплошные символы) и дислоцированным (полые символы) гетероструктурам в ННК при $\varepsilon_0 = 0,9\%$ [77] (круг), $3,2\%$ [78] (треугольник), $3,7\%$ [79] (перевернутый треугольник) и $7,1\%$ [50] (ромб)

Таблица 1 — Критические диаметры когерентного роста III–V ННК на рассогласованных подложках

Система ННК / подложка	InAs/Si	InP/Si	InAs/GaAs	GaAs/Si	InP/GaAs	GaP/Si
Рассогласование ε_0 , %	11,6	8,1	7,1	4,0	3,9	0,4
Критический диаметр, ГФЭМОС, нм	26	36			96	>200
Критический диаметр, МПЭ, нм	24	39	44	106		

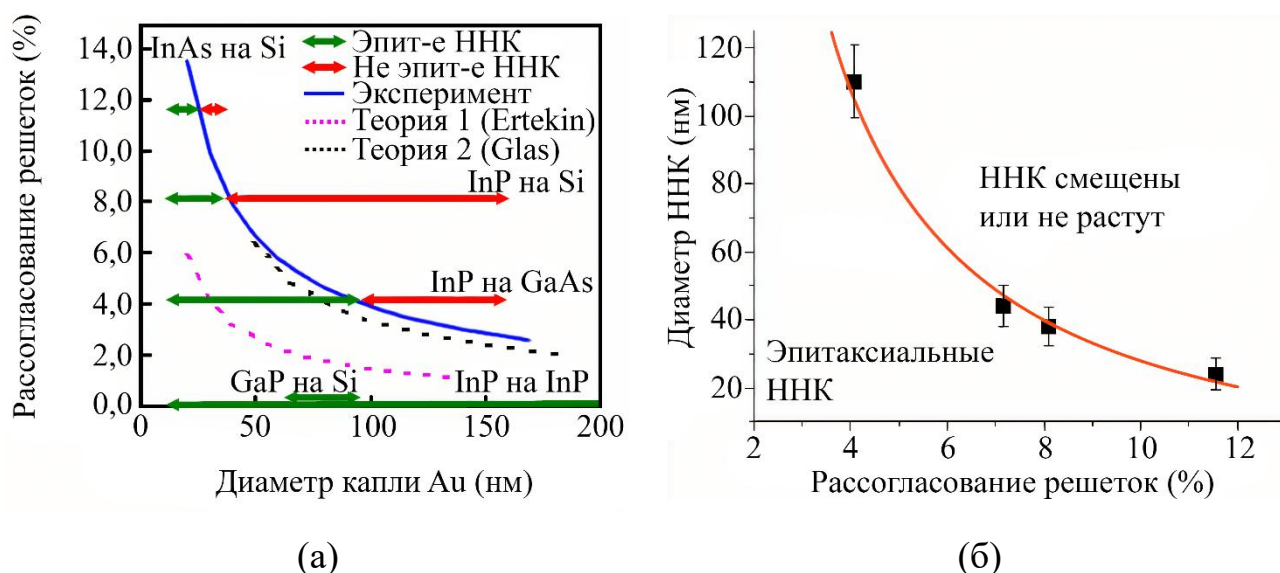


Рисунок 15 — Критические диаметры для когерентного роста III–V ННК на рассогласованных подложках: (а) — параметр рассогласования ε_0 , соответствующий критическому диаметру роста методом ГФЭМОС в системах ННК/подложка InAs/Si, InP/Si, InP/GaAs и GaP/Si (символы); пунктирные линии — расчет на основе моделей [74] (Ertekin) и [5] (Glas). Когерентные состояния без дислокаций несоответствия лежат левее и ниже синей кривой. (б) — критический диаметр в зависимости от параметра рассогласования ε_0 для Au-каталитического роста ННК методом МПЭ в различных системах ННК/подложка, указанных в табл. 1 (символы); линия — расчет на основе модели [75]. Когерентные состояния лежат левее и ниже критической кривой

Представленные результаты как для осевых гетероструктур в ННК, так и для ННК на рассогласованных подложках, можно суммировать следующим образом. Для данного рассогласования решеток, критическая толщина увеличивается при уменьшении радиуса ННК. В предельном случае при стремлении радиуса к бесконечности $R \rightarrow \infty$ параметр H_c асимптотически стремится к значению критической толщины для планарных гетероструктур. Величина этой критической толщины демонстрирует обратную зависимость от радиуса ННК: она увеличивается при уменьшении R и формально стремится к бесконечности при достижении некоторого порогового значения радиуса R_c , которое, в свою очередь, является функцией эффективной деформации несоответствия решёток ε_0 .

Увеличение ε_0 приводит к уменьшению R_c . Данный вывод имеет важное физическое следствие: для любого заданного значения деформации ε_0 существует критический радиус ННК, ниже которого становится термодинамически возможным эпитаксиальный рост полностью когерентных слоев (то есть слоев, сохраняющих упругое согласование с подложкой) практически неограниченной толщины. При достаточно малых радиусах упругая энергия, накопленная в когерентно деформированном слое сколь угодно большой толщины, оказывается ниже энергии, необходимой для зарождения и распространения реликующих дислокаций несоответствия. Таким образом, в наностержнях с радиусом ниже R_c пластическая релаксация напряжений посредством образования дислокаций оказывается энергетически запрещенной, что стабилизирует когерентное состояние гетероструктуры. Представленные в табл. 1 данные показывают, что критические размеры практически не зависят от ростовой технологии (ГФЭМОС или МПЭ), а определяются исключительно параметром рассогласования. Приведенные в табл. 1 критические диаметры технологически легко достижимы даже для системы InAs/Si с рассогласованием 11,6% ($2R_c \cong 25$ нм).

Следует отметить, что подавление формирования дислокаций несоответствия за счет тонкого цилиндрического ядра также наблюдается в гетероструктурах ННК типа «ядро — оболочка» [18]. Например, гетероструктуры «ядро — оболочка» в системе $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ с рассогласованием решеток 2 % остаются когерентными при толщине оболочки 160 нм, в то время как критическая толщина формирования дислокаций несоответствия в двумерных слоях того же состава составляет всего 10 нм [80]. Наконец, даже если диаметр основания ННК в контакте с рассогласованной подложкой Si превосходит критический, дислокации остаются локализованными на интерфейсе и не проникают в активную область оптической гетероструктуры [12, 81]. Таким образом, вертикальная геометрия ННК является чрезвычайно перспективной как для когерентного совмещения сильно рассогласованных материалов в гетероструктурах различного типа, так и для интеграции III–V оптоэлектроники с кремниевой электронной платформой.

1.5 ННК тройных соединений III–V и гетероструктуры на их основе

Эпитаксия тройных соединений III–V и гетероструктуры типа квантовых ям на основе таких соединений составляют основу современной оптоэлектроники [1, 82]. Тройные соединения III–V $A_xB_{1-x}C$ с составом (процентным содержанием пар AC в твердом теле) x могут быть основаны на смешении (замене) атомов группы III ($III_xIII_{1-x}V$ ННК, например, $In_xGa_{1-x}As$ или $Al_xGa_{1-x}As$), или группы V ($IIIIV_xV_{1-x}$ ННК, например, GaP_xAs_{1-x} или $InSb_xAs_{1-x}$). С учетом нитридных соединений $In(Al)GaN$, тройные твердые растворы III–V позволяют перекрыть УФ-область, всю видимую часть и ближнюю ИК область электромагнитного спектра. Контроль ширины запрещенной зоны тройных соединений III–V осуществляется за счет изменения состава x , что достигается варьированием процентного содержания атомов элемента A в газовой фазе (паре) z . Зависимость $x(z)$ называют диаграммой состава, или распределением «пар-кристалл» (англ. vapor-solid distribution) [24–27].

Непрерывному изменению состава твердого тела x , а также эпитаксиальному росту оптоэлектронных гетероструктур в виде тонких пленок на поверхности кремния (который является основным материалом полупроводниковой электроники) препятствует, по существу, одно и то же обстоятельство — рассогласование решеток двух материалов. Хорошо известно, что в сильно рассогласованных системах материалов имеется термодинамически запрещенная область по составу (англ. miscibility gap) ниже критической температуры T_c (например, 543 °C для $InGaAs$ и 1260 °C для $InGaN$) [1, 24–27]. Критическая температура соответствует бинарному параметру взаимодействия пар AC–BC ω , равному 2 в тепловых единицах $k_B T$. Параметр взаимодействия увеличивается с ростом рассогласования решеток между бинарными соединениями AC и BC. В запрещенной области тройной раствор является термодинамически нестабильным и распадается. Это соответствует вертикальному участку с разрывом равновесного распределения $x(z)$ (или горизонтальному участку на обратной зависимости $z(x)$). Известно, что в системе $InGaAs$ термодинамически запрещенную область по составу можно подавить либо за счет быстрой кинетики роста (в отсутствие десорбции In и Ga с поверхности подложки [82]) при $T < T_c$, либо повышением

ростовой температуры выше T_c [83]. Для тонких пленок InGaN это практически невозможно [1], что и препятствует синтезу высокоэффективных структур на основе III-N, излучающих в зеленой и особенно красной части спектра.

Распределения $x(z)$ (или $z(x)$), связывающие состав твердого тела x с составом газовой среды z , были экспериментально исследованы для планарных слоев в различных системах материалов III-V [81–85]. В пионерской работе Бифилда [85] было экспериментально установлено, что распределение $z(x)$ для эпитаксиальных слоев $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ при фиксированной температуре сильно зависит от общего соотношения потоков V/III: при $V/\text{III} \sim 1$ распределение практически линейно ($z = x$), а при больших $V/\text{III} > 20$ оно становится сильно нелинейным и имеет близкую к вертикальной область, что затрудняет получение твердого раствора с контролируемым составом. Данный эффект был объяснен на основе теоретической модели [85], которая специфична для роста слоев InSbAs методом ГФЭМОС и требует численного решения пяти связанных уравнений, описывающих кинетику данного роста.

Существующие при планарном росте ограничения по составу получаемых тройных твердых растворов III-V можно практически полностью снять в наноструктурированных материалах [1], включая ННК [86, 87]. В соответствии с изложенным в § 1.5, вертикальная геометрия ННК с огромными аспектными соотношениями позволяет, в принципе, выращивать nano-гетероструктуры III-V без образования дислокаций несоответствия на готовых CMOS платах и совмещать таким образом III-V оптоэлектронику с кремниевой электроникой. Поэтому синтез ННК тройных соединений III-V и гетероструктур различного типа на основе таких ННК с контролируемым составом и исследование их оптических свойств представляет собой актуальную задачу, которой посвящены, в частности, работы [88–102]. Основные типы гетероструктур в ННК изображены на Рисунке 16. В настоящей диссертационной работе исследуются радиальные и комбинированные гетероструктуры в системах материалов InAlGaAs ($\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}$ ННК). Комбинированные гетероструктуры типа «квантовая точка в ННК» получают из осевых за счет радиального роста широкозонной оболочки (например, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с

высоким содержанием AlAs) вокруг ННК с двойной осевой гетероструктурой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с низким содержанием AlAs.

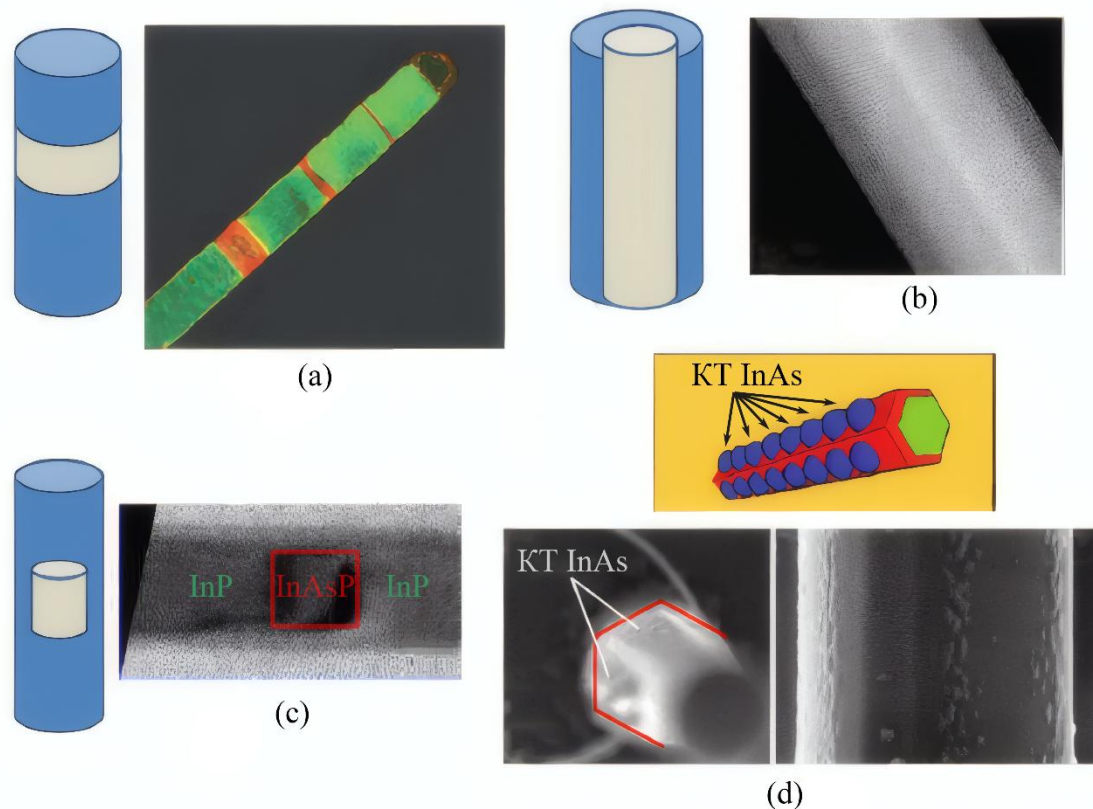


Рисунок 16 — Основные типы гетероструктур на основе ННК: иллюстрации и соответствующие РЭМ- и ПЭМ-изображения [14]: (а) — двойная осевая гетероструктура с вертикальным совмещением различных материалов; (б) — радиальная гетероструктура «ядро — оболочка», в которой один материал окружает другой; (с) — комбинированная гетероструктура типа «квантовая точка в ННК»; (д) — квантовые точки InAs на боковых поверхностях GaAs ННК

Имеющиеся проблемы и в понимании, и в моделировании, и в экспериментальных методах эпитаксиального синтеза тройных III–V ННК (а также гетероструктур на их основе) с точно определенным составом объясняются следующим обстоятельством. Au-каталитический ПЖК-рост тройного ННК, например, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($A = \text{In}$, $B = \text{Ga}$, $C = \text{As}$), происходит из четверного жидкого

раствора в капле (In-Au-Ga-As), которая находится в контакте с газовой средой с заданными потоками In, Ga и As. Рассмотрение роста ННК из жидкости с заданными концентрациями In, Ga и As позволяет получить теоретическую диаграмму состава «жидкость-кристалл» $x(y)$ (где y — относительный состав по In в жидкости) в различных предположениях [26, 103–107]. Однако, распределение $x(y)$ практически бесполезно для контроля состава ННК. Высоко летучие соединения группы V (As, P и т. д.) испаряются из капли (в виде димеров As_2 или P_2), так что их концентрация в капле (порядка 1 % или даже меньше) ниже порога чувствительности любого метода химического анализа и поэтому принципиально не измеряема ни в процессе роста, ни после него. Между тем, концентрация элемента группы V существенно меняет состав тройного соединения, даже основанного на смешении элементов группы III [26]. Очевидно, что для ННК тройных соединений III–V, основанных на смешении атомов группы V, ситуация становится еще сложнее, поскольку принципиально неизвестными становятся две концентрации атомов группы V в капле. Более того, при изменении потоков элементов A и B в газовой фазе для формирования тройных ННК различного состава нет никакой гарантии, что суммарная концентрация элементов группы V в капле останется постоянной, поэтому даже ее использование в качестве подгоночной константы является неоправданным [108].

Экспериментально измеренные различными методами диаграммы состава тройных $III_xIII_{1-x}V$ ННК, выращиваемых по механизму ПЖК с различными катализаторами, позволяют сделать следующие выводы. Единственное на сегодняшний день измеренное распределение «жидкость-кристалл» $x(y)$, полученное для Au-каталитических $In_xGa_{1-x}As$ ННК, выращенных методом ГФЭМОС ($T = 380^\circ C$) при *in situ* мониторинге роста и состава внутри ПЭМ [66], очень близко к равновесному [26, 104–106]. Оно содержит широкую запрещенную область, соответствующую практически вертикальному в области составов от $x \cong 0,2$ до $x \cong 0,8$. Вместе с тем, все без исключения измеренные распределения пар-кристалл $x(z)$ для Au-каталитических $In_xGa_{1-x}As$ ННК не содержат запрещенных областей, хотя эти ННК выращивались при температурах ниже

критической [89, 90, 92, 93]. Большинство распределений $x(z)$ для $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК хорошо описываются однопараметрической формулой Ленгмюра — МакЛина (ЛМ, Langmuir) [109] (см. ниже). Эта же формула описывает экспериментальные распределения $x(z)$ для автокаталитических $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [88] и Au-каталитических $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [94] ННК, исследуемых в настоящей работе. Данные результаты показывают, что при росте ННК тройных соединений III–V, основанных на смешении атомов группы III, возможно подавление термодинамически запрещенных областей состава (в сильно рассогласованных системах материалов InGaAs , InGaP и InGaN ННК) за счет быстрой кинетики ПЖК роста. Действительно, скорость вертикального роста ННК может на порядок величины превосходить скорость роста двумерного слоя за счет капли на вершине ННК, которая является эффективным коллектором для адатомов группы III, собираемых с различных поверхностей [110, 111].

На Рисунке 17 представлены результаты работы [66] по распределению «жидкость-кристалл» (содержащему запрещенную область) и работ [90, 92, 93] по распределениям «пар-кристалл» (не содержащими запрещенной области) для различных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК. Подавление термодинамического запрета по составу $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК продемонстрирована на Рисунке 18, где все без исключения измеренные диаграммы «пар-кристалл» при температурах ниже критической находятся внутри запрещенной области. На Рисунке 19 представлено распределение «пар-кристалл» для ядер Au-каталитических $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК в гетероструктурах «ядро — оболочка», исследуемых в диссертации. Данное распределение также хорошо описывается формулой ЛМ [94]. Система $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ является решеточно-согласованной ($\omega = 0$). Однако параметр афинности β очень велик (~ 500 для автокаталитических ННК), что соответствует очень малым концентрациям атомов Al в капле Al-Ga (или Al-Ga-Au) и нелинейным кривым $x(y)$, также приведенным на Рисунке 19. Экспериментальные данные [92] показывают, что состояние капли никак не сказывается на практически важной диаграмме «пар-кристалл», определяемой чисто кинетическими факторами

(различными диффузионными длинами адатомов Al и Ga на боковых поверхностях ННК).

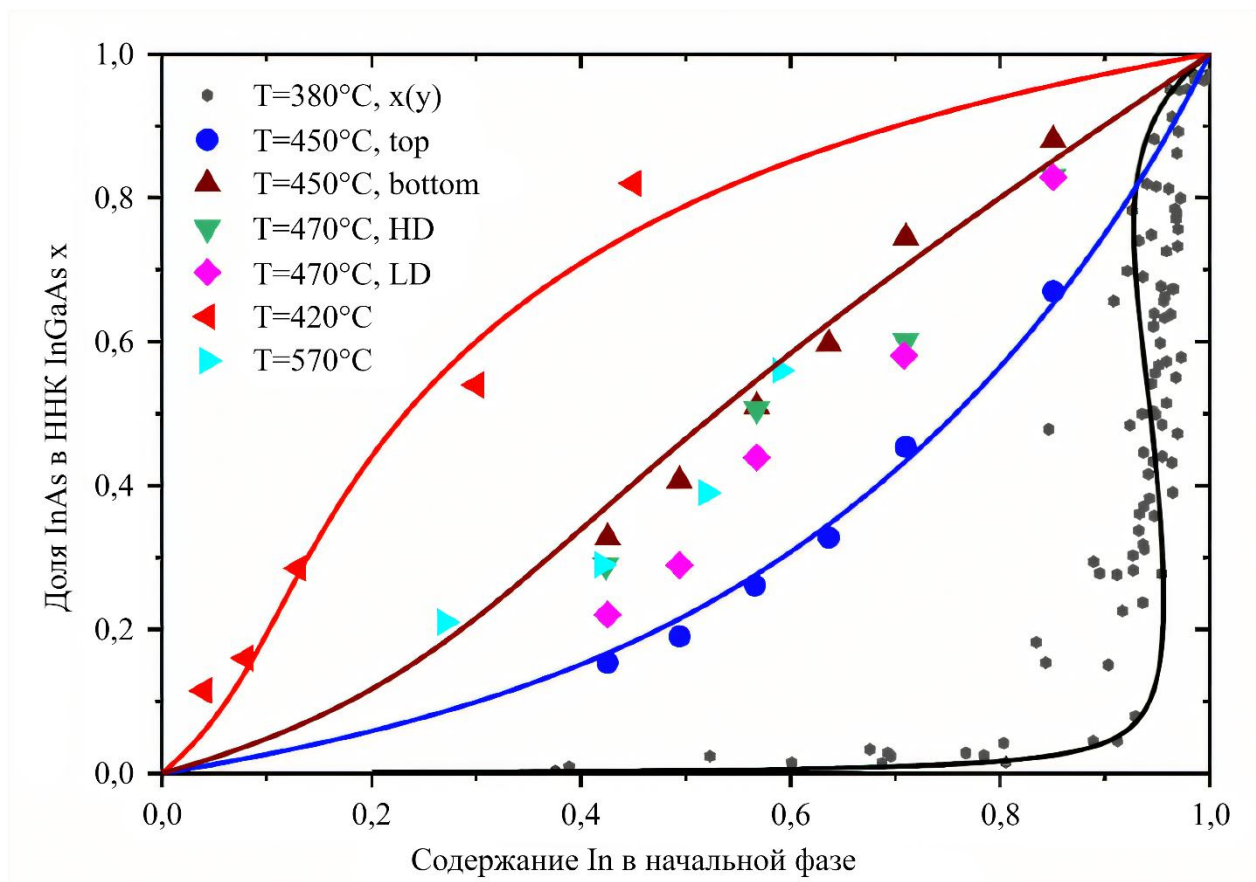


Рисунок 17 — Диаграммы состава различных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК

Примечание. Распределение «жидкость-кристалл» $x(y)$ в Au-каталитических $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК при температуре 380°C [66] приводится в сравнении с распределениями «пар-кристалл» $x(z)$ для Au-каталитических $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК при температурах 450°C (для которых состав измерялся на вершинах (top) и оснований (bottom) ННК) и 470°C с высокой поверхностной плотностью (HD), соответствующей среднему расстоянию между ННК 316 нм и низкой плотностью (LD), соответствующей расстоянию между ННК 707 нм [90], Au-каталитическим $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК при температуре 420°C [92], и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК, выращенным без катализатора на поверхности графена при температуре 570°C [93] (символы). Распределение «жидкость-кристалл» $x(y)$ аппроксимировано формулой (10), а распределения пар-кристалл $x(z)$ — формулой ЛМ (13) с параметрами из Таблицы 2 (линии).

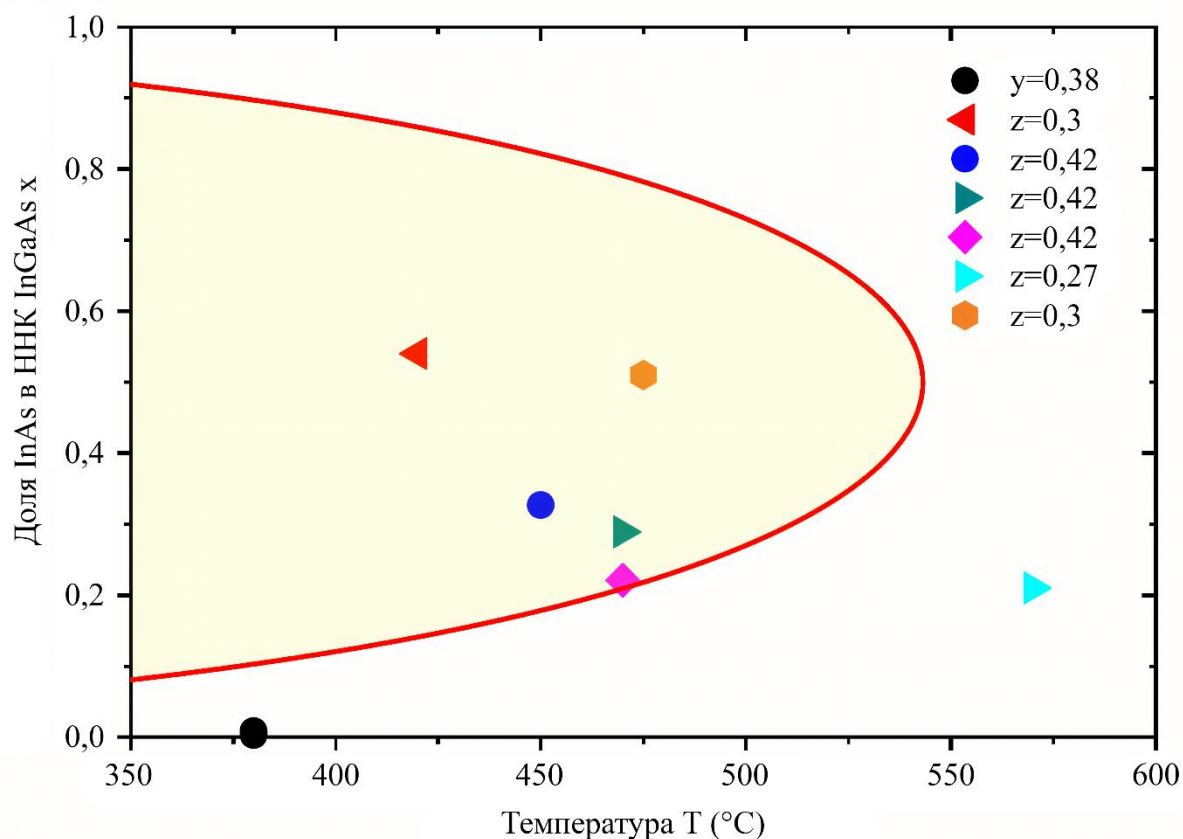


Рисунок 18 — Подавление запрещенных состояний в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК [108]

Примечание. Содержания (молярные доли) InAs в ННК при $y = 0,38$ [66], $z = 0,3$ [92], $0,42$ [90], $0,27$ [93], и $0,3$ [91] при различных ростовых температурах (символы). Составы внутри параболы соответствуют термодинамически запрещенным состояниям для системы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с критической температурой $543\text{ }^\circ\text{C}$. Все без исключения измеренные диаграммы «пар-кристалл» при $T < T_c$ находятся внутри запрещенной области.

Единая точка зрения на процесс роста тройных соединения III–V, основанных на смешении элементов как группы III, так и группы V и включающая наиболее сложный процесс роста ПЖК через каплю жидкого катализатора, была найдена в работах Дубровского и др. [24, 25, 110, 111]. Основная идея данных работ заключается в следующем. Рост тройного соединения $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ происходит из газовых атомарных или молекулярных потоков элементов A, B и C, а не пар AC и BC, как предполагалось в большинстве моделей ранее [26, 103, 107].

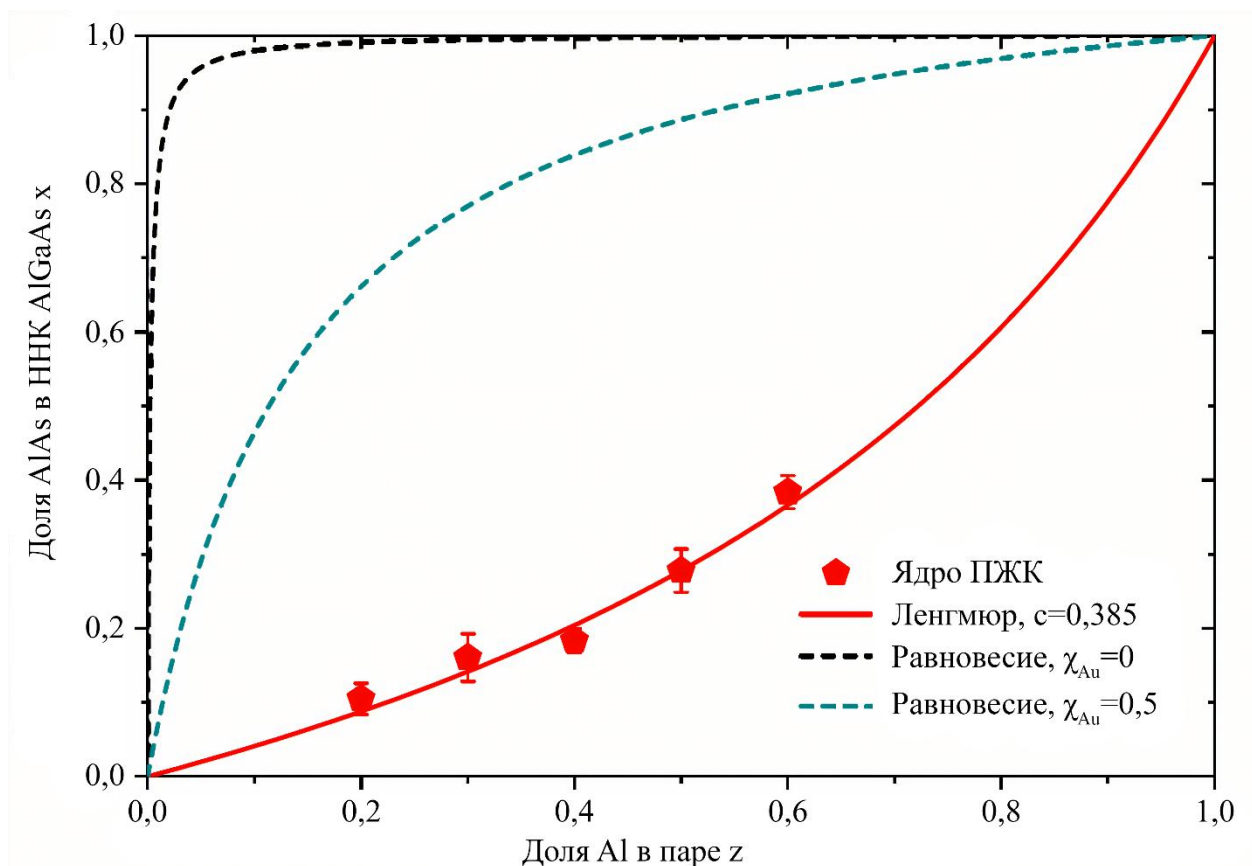


Рисунок 19 — Диаграмма пар-кристалл Au-каталитических $Al_xGa_{1-x}As$ НК, выращенных методом МПЭ при температуре 510 °С [94]

Примечание. Символы — результаты измерений, линия — формула ЛМ (13) при $c = 0,385$. Штрихованные линии — сильно нелинейные распределения «жидкость-кристалл» $x(y)$ при двух различных концентрациях Au в капле $\chi_{Au} = 0$ (автокаталитический рост) и 0,5 (Au-каталитический рост) [25].

Напротив, десорбция из тройного соединения происходит именно в виде пар AC и BC. Граничные условия к трем диффузионным уравнениям на поверхности твердого тела (при росте «пар-кристалл») или в жидкости (при росте «жидкость-кристалл») должны учитывать общее условие стехиометрии состава — равенство суммарного диффузионного потока атомов A и B потоку атомов C. В результате при больших соотношениях потоков $(A + B) / C$ атомы A и B находятся в избытке, что приближает их распределение ($x(z)$ или $x(y)$) к равновесному. При малых соотношениях потоков $(A + B) / C$, напротив, рост лимитирован поступлением атомов A и B в тройной твердый раствор, что приближает их распределение к

кинетическому. Последнее описывается кривой ЛМ, где единственный параметр c в общем случае зависит от длины ННК [111].

Таблица 2 — Параметры ННК тройных соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Система	T (°C)	Тип распределения	ω	β	c	Ссылка
Au-каталитические AlGaAs ННК	510	$x(z)$, кинетическое	0	–	0,385	[92]
Au-каталитические InGaAs ННК	380	$x(y)$, равновесное	2,724	0,06	–	[66]
Основания Au- каталитических InGaAs ННК	450	$x(z)$, кинетическое	2,373	0,1	0,39	[90]
Вершины Au- каталитических InGaAs ННК	450	$x(z)$, кинетическое	2,373	0,1	1,2	[90]
Au-каталитические InGaAs ННК	420	$x(z)$, кинетическое	2,475	0,1	4,1	[92]

Следовательно, распределение «жидкость-кристалл» $x(y)$ для ННК при ПЖК росте всегда будет равновесным для тройных соединений III–V, основанных на смешении атомов группы III, поскольку эти атомы находятся в избытке в жидкой фазе [25]. Именно такое распределение и наблюдается экспериментально [66]. Напротив, распределение $x(y)$ для ННК тройных соединений III–V, основанных на смешении атомов группы V, всегда будет кинетическим [25]. Эти же закономерности относятся к росту из газовой фазы, где обязательно нужно учитывать различия в транспорте атомов A, B и C [24, 25, 111]. Рецепт устранения областей несмешивания в сильно рассогласованных системах материалов оказывается весьма простым — такие материалы нужно выращивать в условиях, лимитированных диффузией элементов A и B, а не C. Построенная теория

объясняет большое количество экспериментальных данных по различным системам.

В частности, для интересующего нас в дальнейшем случая $\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}$ НК равновесное распределение «жидкость-кристалл»

$$y(x) = \frac{1}{1 + F(x)} \quad (9)$$

определяется термодинамической функцией [110, 111]

$$F(x) = \beta_l \frac{(1-x)}{x} e^{\omega(2x-1)}. \quad (10)$$

Здесь ω и β_l есть введенные ранее параметры бинарного взаимодействия и афинности. Параметр ω относится к кристаллическому тройному соединению $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ и зависит только от температуры [26]. Параметр афинности β относится к материнской среде, из которой происходит рост тройного соединения, и в случае роста из жидкой фазы зависит от состава капли [26]. Формула (9) справедлива и для равновесного распределения «пар-кристалл» $z(x)$, но с модифицированным параметром афинности (относящимся к пару, а не к жидкости) [111]. Вид распределения «пар-кристалл» в общем случае зависит от эффективного соотношения полных потоков V/III

$$\alpha = \frac{\sigma_c v_c}{\xi_B (v_A + v_B)}. \quad (11)$$

Здесь v_i есть атомарные скорости осаждения элементов $i = A, B, C$ из пара; коэффициент v_c учитывает форму капли и направления потоков при МПЭ [112] и эффективность пиролиза прекурсора элемента группы V (C) при ГФЭМОС. Важнейшую роль играет кинетический параметр

$$c = \frac{\xi_A}{\xi_B}, \quad \xi_i = \sigma_i + \frac{2\lambda_i}{R} \tanh\left(\frac{L}{\lambda_i}\right) \eta_i, \quad i = A, B, \quad (12)$$

описывающий различия в транспортных свойствах атомов группы III A и B. Входящие в выражения (12) коэффициенты σ_i имеют тот же смысл, что и для атомов C. Величины η_i при МПЭ зависят от направления потоков атомов A и B. Величины λ_i есть эффективные диффузионные длины атомов $i = A, B$ на

боковых поверхностях ННК, которые могут быть лимитированы десорбцией, встраиванием за счет радиального роста или теневым эффектом при МПЭ [14].

Найденное в [111] распределение «пар-кристалл» для $\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}$ ННК имеет вид:

$$z = \frac{x}{c+(1-c)x}, z \leq z_c = \frac{\alpha-1}{c-1}, \quad (13)$$

$$z = \frac{\alpha x[1+f(x)/c]+1-\alpha}{1+f(x)}, z > z_c, \quad (14)$$

$$f(x) = qF(x), q = ck, k = \frac{\lambda_B \tanh(L/\lambda_B)}{\lambda_A \tanh(L/\lambda_A)}. \quad (15)$$

Вид данного распределения регулируется эффективным соотношением полных потоков V/III в каплю α . При больших $\alpha \gg 1$ (условия роста, обогащенные по группе V) выражение (13) совпадает с формулой ЛМ [109]. Однако и кинетический коэффициент c в (13), и эффективное соотношение потоков V/III α (11) зависят от длины ННК L . Эта зависимость связана с различными диффузионными длинами адатомов A и B, и отсутствием поверхностной диффузии летучих атомов группы V C. Поэтому переход к термодинамической кривой (14) будет осуществляться при увеличении длины L . Таким образом, распределения «пар-кристалл», измеренные на различной длине ННК (или расстоянии от подложки) будут различными, как это показано на Рисунке 20. Выражения (9) и (13)–(15) хорошо описывают всю совокупность экспериментальных данных по $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК на Рисунках 17, 18 и 19 с параметрами, сведенными в Таблице 2.

Осевые гетероструктуры в III–V ННК создаются за счет переключения газовых потоков соответствующих элементов [27, 87, 95, 97, 98, 101, 102, 113]. При росте по механизму ПЖК, вне зависимости от типа катализатора, гетероинтерфейсы уширяются по сравнению с ростом при тех же условиях без капли. Это объясняется эффектом резервуара, заключающемся в медленном опустошении атомов отсутствующего в газовой фазе элемента из жидкой капли [27, 97, 108, 113] (Рисунок 21). Поэтому в ряде работ [95, 113] использовалось прерывание потоков при их коммутации для большего опустошения капли.

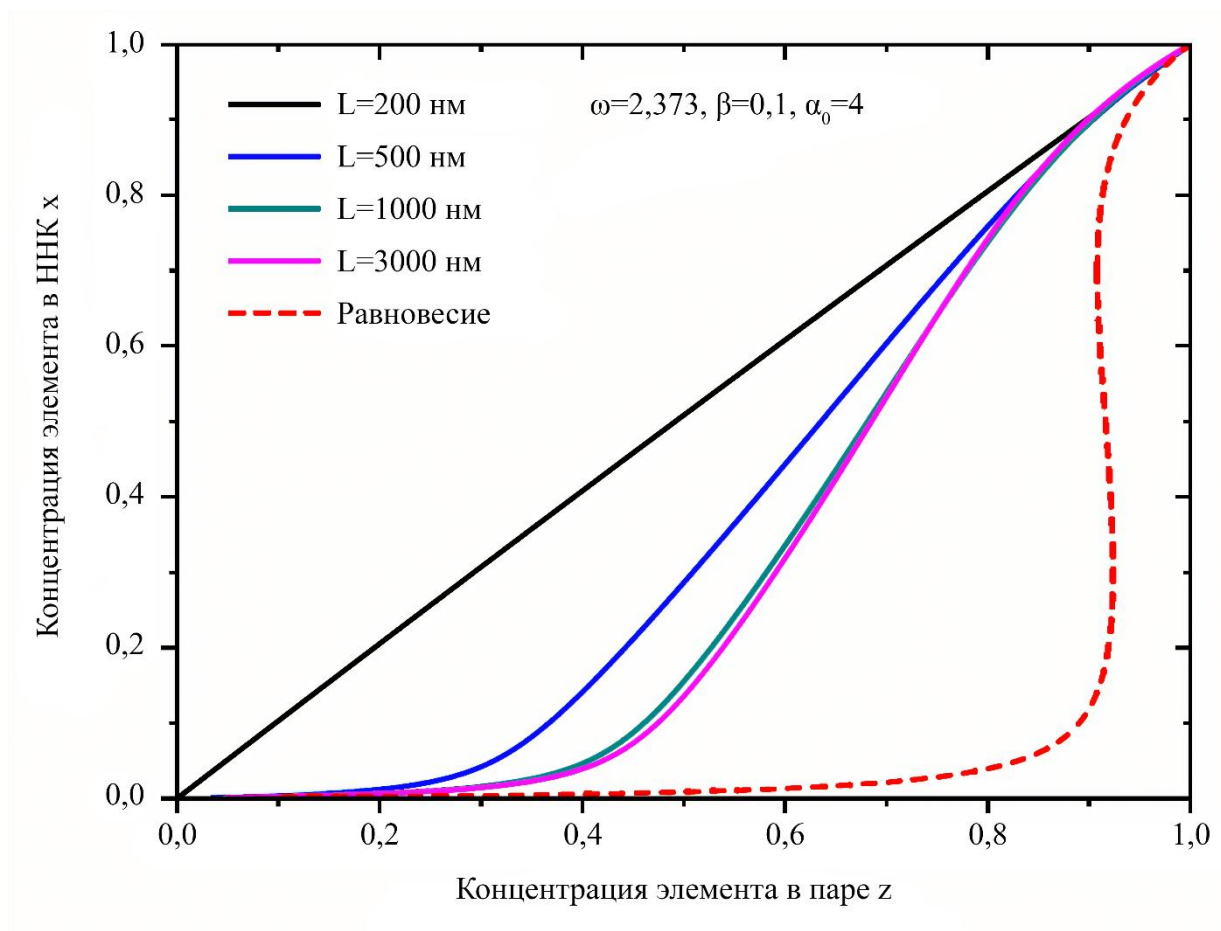


Рисунок 20 — Распределения пар-кристалл в $\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}$ при различных длинах L , указанных в подписи [111]. Расчет по формулам (13)–(15) для ННК радиуса 75 нм при одинаковых углах потоков атомов А и В, $\omega = 2,373$, $\beta = 0,1$, $\lambda_A = 1500$ нм, $\lambda_B = 500$ нм, и $\alpha_0 = 4$ при $L = 0$ (линии). Пунктирная линия соответствует термодинамической равновесной кривой с широкой запрещенной областью состава

Считается, что эффект резервуара меньше в гетероструктурах, основанных на замене элементов группы V в связи с их гораздо меньшей концентрацией в капле [27]. Это подтверждается данными, представленными на Рисунке 22, где интерфейсы двойной осевой гетероструктуры $\text{InAs}/\text{InP}_x\text{As}_{1-x}/\text{InAs}$ практически монослойные [98], а интерфейсы ННК $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ имеют ширину более 10 монослоев на прямом переходе и около 20 на обратном переходе [95]. Следует отметить, что вставки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в двойных осевых гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ в работе [95] выращивались при выключенном потоке Ga, при этом

максимальное содержание AlAs во вставке не превышало 0,65 (см. Рисунок 22). Следовательно, переход к чистому AlAs во вставке потребовал бы еще больше времени и привел бы к еще большему размытию гетероинтерфейса.

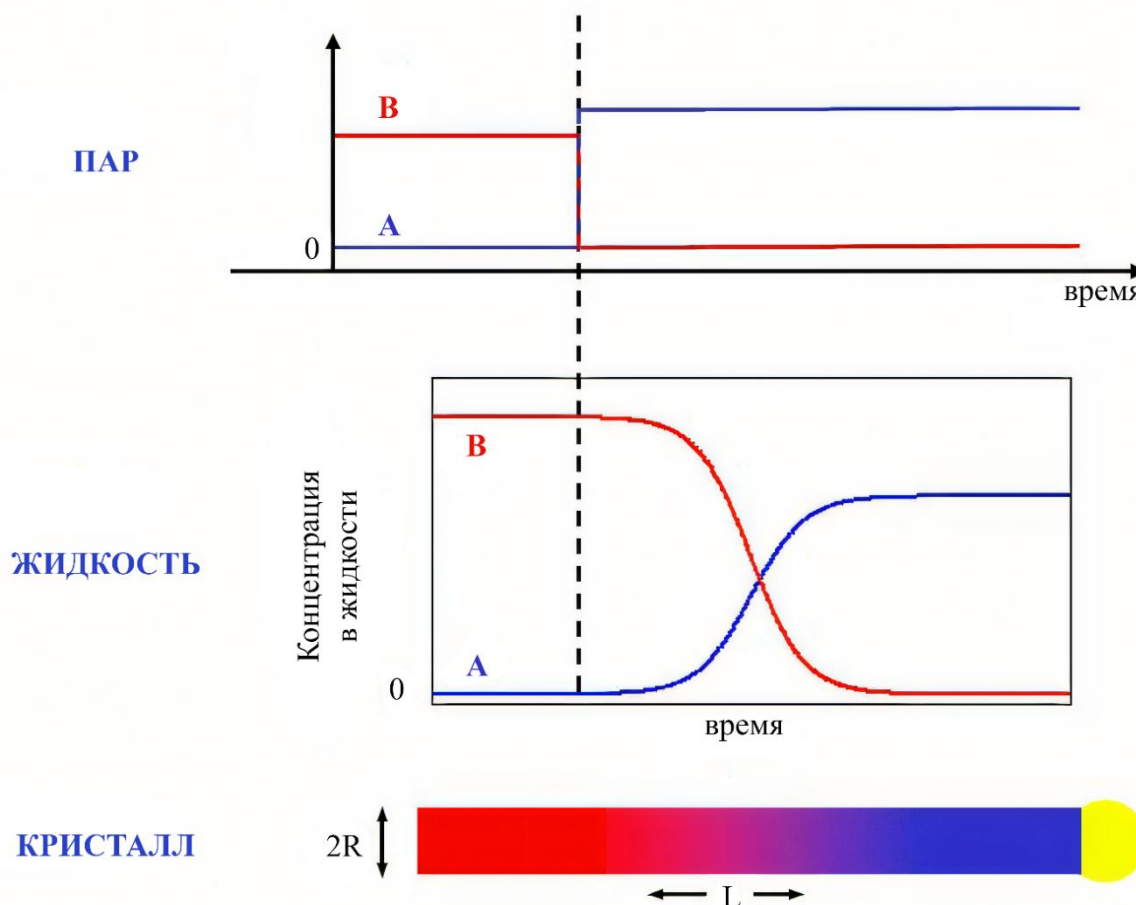


Рисунок 21 — Иллюстрация эффекта резервуара в капле: при мгновенном выключении газового потока атомов В и включении потока А коммутация потоков в капле занимает некоторое время, что приводит к уширению гетероинтерфейса на переходе ВС/АС в ННК

Аналогичные широкие и несимметричные гетероинтерфейсы наблюдаются в осевых гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ и во многих других гетероструктурах, основанных на замене элемента группы III [27]. При росте комбинированной гетероструктуры типа квантовая точка в ННК осевые гетероинтерфейсы формируются из капли по механизму ПЖК и являются затянутыми вследствие эффекта резервуара в жидкости. Радиальные

гетероинтерфейсы формируются по механизму «пар-кристалл» непосредственно из пара уже после образования двойной осевой структуры, и имеют поэтому более резкие гетерограницы. Это обстоятельство необходимо учитывать при проведении оптических исследований квантовых точек в ННК и анализе полученных спектров.

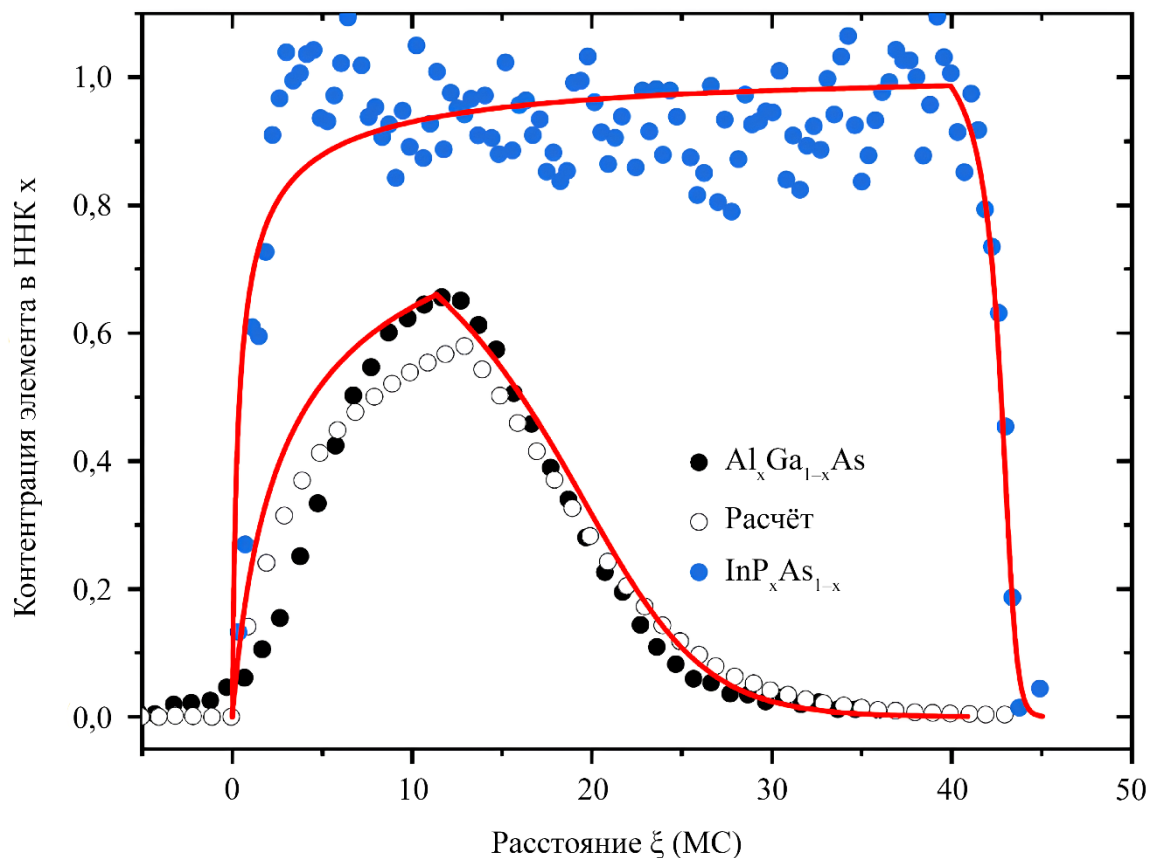


Рисунок 22 — Профили состава в двойных гетероструктурах автокаталитических $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [95] и Au-каталитических $\text{InAs}/\text{InP}_x\text{As}_{1-x}/\text{InAs}$ [98] ННК. Сплошные символы — данные, полученные методом энерго-разрешенной рентгеновской спектроскопии (EDX); линии — расчет на основании модели [108]; открытые символы — расчет на основании модели [95]

1.6 Моделирование роста полупроводниковых ННК

Моделирование полупроводниковых ННК, в особенности III–V ННК, выращиваемых по механизму ПЖК, достаточно хорошо развито. Современное

состояние исследований и достигнутые результаты в моделировании и управлении морфологией, кристаллической фазой и составом III–V ННК и гетероструктур на их основе подробно изложено, например, в обзоре [14]. Следует, однако отметить, что большинство моделей роста (исключая изложенные в § 1.2 расчеты функции распределения по длине ННК) относятся к одиночному ННК с каплей на вершине. Основными процессами, определяющими скорость вертикального роста ННК dL/dt , являются: поступление материала непосредственно из пара в каплю (с учетом десорбции, которая усиливается по мере уменьшения радиуса капли за счет размерного эффекта Гиббса — Томсона) [114–116], поверхностная диффузия адатомов группы III с боковой поверхности и, возможно, с поверхности подложки [117–122], а также скорость нуклеации на верхней грани ННК [23, 123–125], которая регулирует величину и даже направление диффузионного потока [23]. Скорость нуклеации зависит от структуры двумерного зародыша и его положения на верхней грани, определяемого минимумом поверхностной энергии при данном размере, а также соотношением потоков V/III [23].

Соответственно, в самосогласованных моделях роста одиночного III–V ННК по Au-каталитическому механизму ПЖК [14, 23, 123–125] различают режимы диффузионного роста, лимитированного транспортом атомов группы III на вершину ННК и роста, лимитированного нуклеацией на верхней грани или десорбцией из капель малого радиуса. Это дает немонотонную зависимость скорости роста (или длины) ННК от его радиуса ННК, возрастающую при малых R , достигающую максимума при некотором критическом радиусе и затем убывающую как R^{-1} или R^{-2} в зависимости от механизма диффузионного транспорта [14, 23, 116, 123]. Если критический радиус, определяемый скоростью нуклеации на верхней грани, очень мал, то ограничения на транспорт адатомов группы III на вершину ННК пропадают, и зависимость $L(R)$ является монотонно убывающей [117–119].

Диффузионная длина адатомов группы III на боковых поверхностях ННК λ может быть лимитирована десорбцией (при высоких ростовых температурах), но чаще — встраиванием в ступени на боковых гранях, приводящим к радиальному

росту [14, 126]. Нитевидные нанокристаллы, растущие по механизму ПЖК или селективной эпитаксии в отсутствие катализатора, при длинах $L < \lambda$ собирают адатомы группы III со всей боковой поверхности и с части поверхности подложки, что приводит к экспоненциальному росту их длины во времени [119, 120, 126]. Нитевидные нанокристаллы с длиной $L > \lambda$ растут как в вертикальном, так и в радиальном направлении с различной скоростью [14, 126]. В методе МПЭ важную роль играет теневой эффект, заключающийся в частичной или полной блокировке поверхности подложки ансамблем ННК возрастающей длины [127]. После полной блокировки подложки от направленного под углом к поверхности падающего потока наступает асимптотическая стадия роста [128]. Данные коллективные эффекты необходимо рассматривать в ансамбле ННК в зависимости от расстояния между ННК P и механизма материального обмена с подложкой (поверхностная диффузия [119, 123, 124] или ре-эмиссия с инертной поверхности оксидной маски [126, 129–132]). При этом необходимо различать Ау-каталитический рост ПЖК, который обычно лимитируется транспортом атомов группы III, и автокаталитический рост ПЖК, при котором скорость роста лимитирована поступлением атомов группы V из пара [133]. Задача детального описания кинетики роста ансамблей ННК на всех стадиях роста еще далека от решения. Поэтому 2-я глава диссертации посвящена ряду актуальных аспектов кинетической теории роста ННК с учетом коллективных эффектов [126–128].

На Рисунке 23а приведены основные управляющие параметры процесса роста бинарных III–V ННК и геометрические параметры, подлежащие определению на основе моделирования. Главной задачей является определение скоростей вертикального и радиального роста

$$\frac{dL}{dt} = F(L, R, P, v_3, V/III, \beta, \{\lambda\}), \quad \frac{dR}{dt} = G(L, R, P, v_3, V/III, \{\lambda\}). \quad (16)$$

Скорость вертикального роста dL/dt в общем случае является функцией длины ННК L , радиуса R , скорости осаждения атомов группы III из пара v_3 (с учетом направления потока α при МПЭ), скорости осаждения атомов группы V v_5 (или соотношения потоков V/III), контактного угла капли на вершине при росте ПЖК, а также совокупности параметров $\{\lambda\}$, зависящих от температуры

(диффузионных длин адатомов группы III на различных поверхностях и т. д.). Контактный угол капли β и радиус вершины ННК R не обязательно постоянны во времени — они могут изменяться в процессе роста при изменении объема капли. Последний является функцией двух переменных R и β . В соответствии со структурной диаграммой на Рисунке 11б, объем капли изменяется за счет изменения β при постоянном R если стабильны вертикальные боковые фasetки, и наоборот, если стабильны наклонные грани, приводящие к расширению или сужению ННК. Изменение объема капли наиболее характерно для автокаталитического роста III–V ННК (см. § 1.2). При постоянстве объема капли, часто предполагаемом при моделировании Au-каталитического роста ПЖК [14], увеличение радиуса вершины ННК приводит к уменьшению контактного угла и наоборот. Согласно результатам, изложенным в § 1.3, контактный угол капли определяет преимущественную кристаллическую фазу ННК, поэтому моделирование кинетики роста тесно связано с моделированием и управлением политипизма в III–V ННК.

На Рисунке 23b представлены типичные морфологии ННК при наличии радиального роста. Цилиндрическая геометрия более характерна для автокаталитических ННК, где вертикальные боковые поверхности поддерживаются за счет движения ступеней сверху вниз при расширении капли на вершине [39, 42, 131]. Коническая геометрия более характерна для Au-каталитических III–V ННК, в том числе и тройных соединений III–V [94], где коническая оболочка формируется по механизму пар-кристалл уже после роста цилиндрического ядра (сердцевинки) по механизму ПЖК.

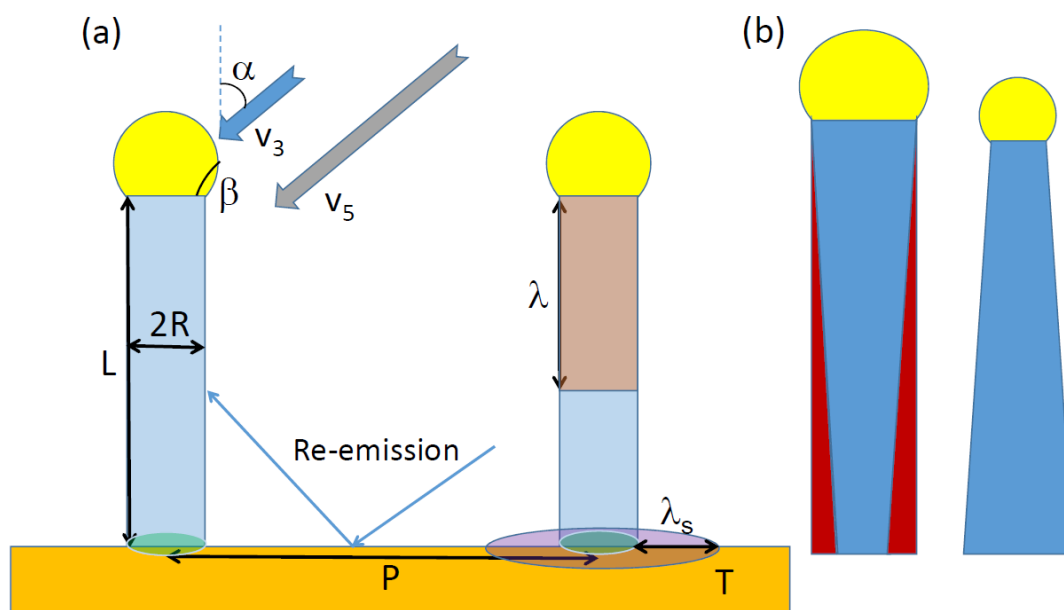


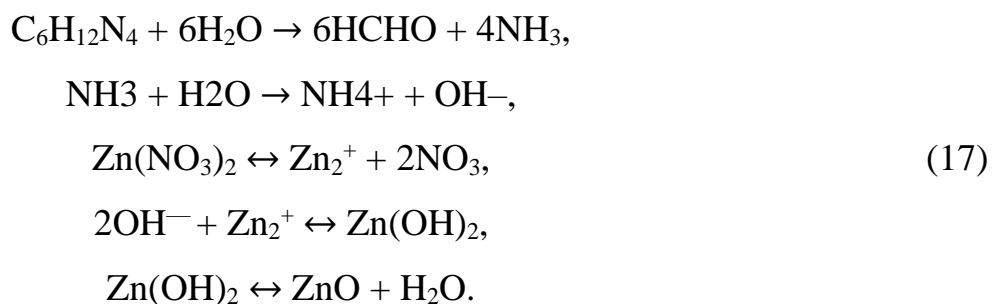
Рисунок 23 — Управляющие параметры роста III–V ННК и геометрические характеристики: (а) — ННК радиуса R и длины L с каплей, имеющей контактный угол β , выращиваются при температуре T из потоков атомов групп III и V v_3 и v_5 , соответственно. Расстояние между соседними ННК равно P и связано с поверхностной плотностью N согласно $P^2 = 1/N$. Зависящая от температуры и структуры боковой поверхности диффузионная длина на боковых гранях ННК λ определяет расстояние, с которого адатомы группы III могут достигать капли. Характер материального обмена между ННК и подложкой может быть различным: либо диффузия с «питающей» полосы ширины λ_s , либо зеркальная ре-эмиссия (отражение) атомов группы III от поверхности оксидной маски с последующим попаданием на боковые грани ННК и диффузией вверх.

(б) — Радиальный рос на боковых поверхностях ННК может приводить к цилиндрической форме постоянного по высоте радиуса R , увеличивающегося со временем, либо к конической форме с постоянным радиусом вершины ННК и растущим радиусом основания. В первом случае обычно происходит расширение ННК на вершине, связанное с увеличением объема капли, с последующим ростом ступеней от вершины к основанию ННК (красная область на рисунке)

1.7 Гидротермальный метод выращивания ZnO ННК

Материалы с широкой запрещенной зоной, такие как оксид цинка (ZnO), представляют значительный научный и практический интерес в качестве перспективной основы для создания светоизлучающих устройств. ZnO выделяется технологической доступностью и высокой химической стабильностью. Современные технологии обеспечивают синтез высококачественных нанокристаллических структур на основе ZnO с использованием сравнительно простых и экономичных методов. Привлекательность данного материала для оптоэлектроники обусловлена его электронными характеристиками: широкой запрещенной зоной (3,37 эВ при комнатной температуре) и высокой энергией связи экситона (~60 мэВ). Эти свойства делают структуры на основе ZnO перспективными для создания эффективных лазерных сред, а также для применения в оптоэлектронных устройствах, функционирующих в условиях комнатной температуры [134]. Кроме того, ZnO широко используется в качестве фотокатализатора [135] и для уничтожения микробов и бактерий в различных средах под действием излучения [136]. Изготовление ансамблей ZnO ННК выглядит очень многообещающим, в том числе с точки зрения получения эффективной лазерной среды [134, 137–139].

Существует множество методов выращивания структур ZnO для фундаментальных исследований и приборных приложений: метод молекулярного наслаивания, МПЭ, лазерное осаждение и др. [140–143]. Ансамбли ZnO ННК, исследуемые в настоящей работе [137–139, 144], получены гидротермальным методом [145], который отличается простотой, дешевизной, высокой степенью контроля за ростовыми параметрами и морфологией получаемых образцов, а также низкой температурой синтеза (менее 100 °С). В данном методе используются водные растворы нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$) и гексаметиленetetрамина (НМТА— $C_6H_{12}N_4$) в соотношении 1:1. $Zn(NO_3)_2$ служит источником ионов Zn^{2+} , а НМТА— $C_6H_{12}N_4$ — медленно распадающейся фракцией, обеспечивающей щелочной состав водного раствора и необходимое количество ионов OH^- . Происходящие при гидротермальном синтезе химические реакции имеют вид:



Данные реакции могут стать неравновесными (с производством ZnO) при изменении ростовых параметров (температуры, концентраций прекурсоров в водном растворе, pH и т. д.), что также влияет на поверхностную плотность ННК на подложке, их аспектное отношение и форму. Морфологические свойства ННК можно изменять с помощью различных сурфактантов [144, 145]. В частности, полиэтиленемин (PEI), обладающий большим количеством аминогрупп ($-\text{NH}_2$), подавляет рост на неполярных гранях ZnO и тем самым увеличивает аспектное соотношение ННК. Другим часто используемым сурфактантом является цитрат натрия. В отличие от PEI, ионы цитрата натрия отрицательно заряжены и связывают ионы Zn^{2+} на поверхности (0001). Тем самым, подавляется рост в направлении оси c , и одновременно ускоряется рост в направлениях (0110) и (2110). Это приводит к формированию структур ZnO с меньшими аспектными соотношениями, и в пределе больших концентраций цитрата натрия в растворе — к изотропному росту сфероидальных частиц.

На Рисунке 24 представлены РЭМ-изображения наноструктур ZnO, выращенных в различных условиях на подложках Si(111) при фиксированной температуре 85 °C в течение 3 часов [144]. Для нуклеации наночастиц ZnO, поверхность подложки была покрыта тремя слоями водного раствора ацетата цинка с концентрацией 5 мМоль/л. Рост ZnO осуществлялся из водного раствора НМТА– $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в тefлоновом контейнере объемом 200 мл. Образцы 1–3 выращивались без сурфактантов при различных концентрациях прекурсоров: 50 мМоль/л для образца 1, 100 мМоль/л для образца 2 и 300 мМоль/л для образца 3 (серия А). Образцы 4 и 5 выращивались при постоянной концентрации прекурсоров 100 мМоль/л, но с добавлением сурфактантов: цитрата натрия для образца 4 и PEI для образца 5 (серия В).

Из рисунка видно, что образцы 1 и 2 из серии А представляют собой ННК случайной ориентации со средним аспектным соотношением 10. Поверхностная плотность ННК в образце 2 в пять раз выше, чем в образце 1, однако их средняя длина меньше. Это, по-видимому, связано с конкуренцией различных ННК за питающие потоки при большей плотности. Образец 3 содержит агломераты ННК сложной морфологии. Как и ожидалось, образец 4 серии В, выращенный в присутствии цитрата натрия, содержит изотропные кристаллы с латеральным размером ~ 7000 нм и высотой 2000–3000 нм. Образец 5, выращенный с сурфактантом PEI, содержит вертикально ориентированные ННК со средним диаметром 100 нм и средней длиной 1000 нм. Таким образом, наиболее упорядоченные ансамбли вертикальных ННК получены в образце 5.

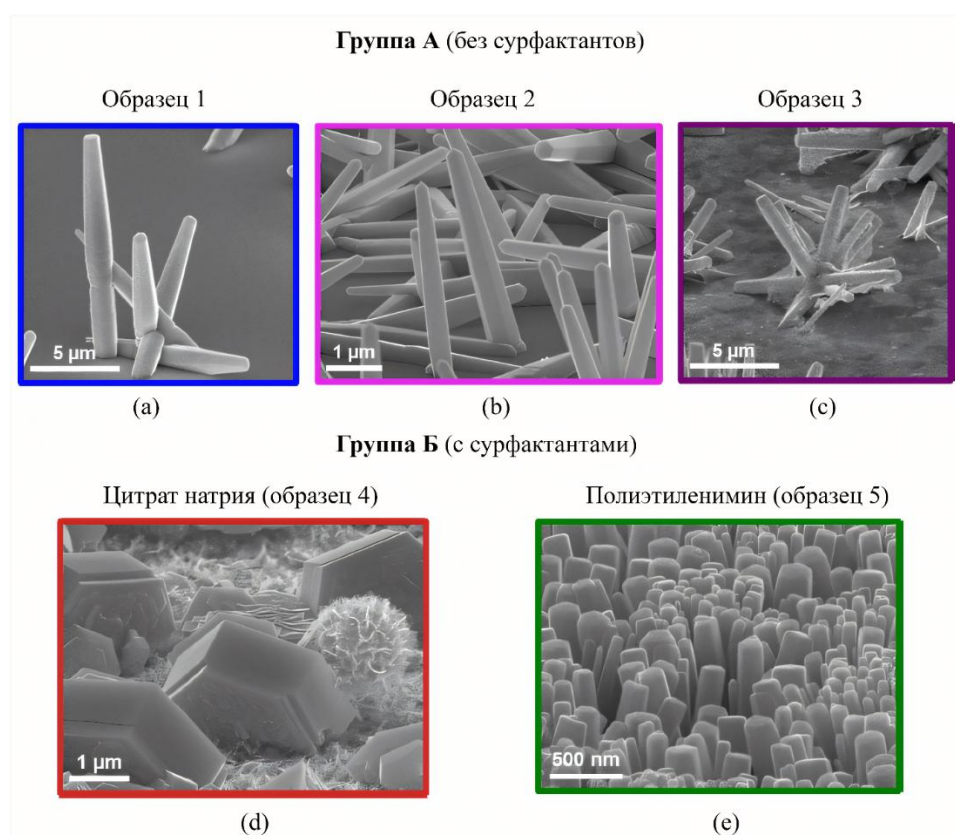


Рисунок 24 — Типичные РЭМ-изображения наноструктур ZnO, выращенных гидротермальным методом в различных условиях [144]: (a)–(c) — рост без сурфактантов с различными концентрациями прекурсоров: (a) 50 мМоль/л, (b) 100 мМоль/л и (c) 300 мМоль/л; (d) — рост с цитратом натрия, концентрация прекурсоров 100 мМоль/л; (e) — рост с сурфактантом PEI, концентрация прекурсоров 100 мМоль/л

1.8 Гексагональные слои полупроводников группы IV на боковых поверхностях III–V ННК

Ge является одним из основных материалов микро- и оптоэлектроники и используется, в частности, для изготовления детекторов ближнего инфракрасного диапазона [146]. Однако, использование Ge в качестве активных фотонных устройств затруднено его непрямозонной структурой. Были предложены различные методы увеличения интенсивности излучения от тонких пленок на основе Ge, включающие инженерию растягивающих напряжений [147], использование твердых растворов Ge с Sn [148], и легирование фосфором [149]. Особый интерес в этой связи вызывают наноструктуры на основе ННК, в которых за счет размерных эффектов может формироваться гексагональная кристаллическая фаза Ge [150, 151]. Известно, что полупроводники группы IV Si и Ge, а также твердые растворы SiGe в форме ННК достаточно малого радиуса становятся прямозонными [150, 152]. Поэтому в работе [152] была предпринята попытка прямого роста методом ПЖК вертикальных сверхтонких Si ННК. Гексагональная фаза действительно наблюдалась, но только в некоторых ННК с диаметром 5–7 нм. Очевидно, что синтез таких ННК является технологически чрезвычайно сложным.

В работах группы Беккерса [153–155] был предложен другой метод получения гексагонального Si и SiGe с использованием ННК: осаждение слоев полупроводников группы IV на боковых поверхностях вюрцитных ННК GaP и GaAs. Было показано, что слои полупроводников группы IV наследуют гексагональную вюрцитную кристаллическую фазу ННК. Таким образом, вюрцитные III–V ННК используются в качестве виртуальных подложек для выращивания гексагональных Si и SiGe. Было продемонстрировано прямозонное излучение от гексагональных слоев Ge и SiGe на боковых поверхностях GaAs ННК [153].

Очевидно, что решеточно-согласованный с Si вюрцитный GaP является идеальным темплейтом для роста гексагональных слоев Si [154] и $Si_{1-x}Ge_x$ при невысоких составах по Ge x [155], в то время как вюрцитный GaAs более предпочтителен для роста решеточно-согласованных слоев гексагонального Ge

[153]. В настоящей диссертационной работе рассматривается рост слоев Ge на боковых поверхностях вюрцитных ННК AlGaAs [156, 157]. AlGaAs также решеточно-согласован с Ge, но имеет другую поверхностную энергию и межфазовую энергию на гетероинтерфейсе Ge/AlGaAs. Поэтому можно ожидать формирования слоев гексагонального прямозонного Ge, как и в работе [153], но в иной морфологии, зависящей от состава ННК $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Глава 2 Моделирование роста нитевидных нанокристаллов III–V и гетероструктур Ge/Al_xGa_{1-x}As

В настоящей главе изложены результаты теоретических исследований по определению максимальной скорости вертикального роста в ансамблях ННК и причин ее уменьшения в различных ростовых технологиях, систематизации различных стадий роста бинарных III–V ННК с учетом коллективных эффектов, кинетики вертикального и радиального роста III–V ННК, зависимости длины ННК от радиуса и ростовых параметров в технологиях МПЭ и ГФЭМОС [126-128]. Приведены сравнения с экспериментальными данными по кинетике роста для ННК GaAs, InAs, InP, выращиваемых различными методами и при различных условиях. Изложена модель и экспериментальные результаты по формированию и исследованию оптических и структурных свойств полосков Ge на боковых поверхностях AlGaAs [156] и GaAs [157] ННК.

2.1 Максимальная скорость роста в ансамблях ННК

Эпитаксиальный рост полупроводниковых ННК, в том числе, III–V ННК по механизму ПЖК на подложках без литографической подготовки (непроцессированных подложках), где капли Au создаются путем термического отжига или диспергирования коллоидных частиц, происходит за счет прямого попадания полупроводникового материала в каплю и поверхностной диффузии адатомов элемента группы III, в том числе с части поверхности подложки [20, 119–124]. В случае роста на литографически подготовленных подложках по механизму ПЖК, где капли Au или Ga осаждаются в регулярный массив отверстий в оксидной маске [43, 45, 46], или роста по механизму селективной эпитаксии без капель катализатора [10], транспортные процессы зависят от температуры. В условиях роста при повышенных температурах доминирующим механизмом, вероятно, является отражение (ре-эмиссия) адатомов элементов третьей группы от поверхности оксидной маски [129–132]. Данный процесс соответствует модели поверхности маски, описываемой как «отражающая» [132]. И напротив, в

низкотемпературном режиме преобладающим становится диффузионный механизм роста, обусловленный миграцией адатомов группы III с поверхности маски к основанию и последующим их подъёмом к вершине ННК, что характерно для «адсорбирующей» модели поверхности. Также возможна комбинация указанных механизмов. При использовании метода МПЭ с направленными потоками, в обоих температурных сценариях существенное влияние оказывает эффект затенения [127, 158]. Его суть заключается в блокировании падающих потоков частично поверхностью подложки или боковой гранью рассматриваемого ННК соседними кристаллами, что ограничивает их доступ к данным участкам. Следует отметить, что аналогичный эффект имеет место и при эпитаксиальном росте из пара в отсутствие направленных атомарных или молекулярных потоков (ГФЭМОС и ГХЭ) [126, 159]. В данном случае осаждаемый материал испаряется с поверхности и затем адсорбируется на боковых поверхностях ННК до тех пор, пока не происходит насыщение. В обоих случаях, насыщение скорости роста объема ННК наступает в тот момент, когда ансамбль ННК потребляет все атомы группы III, поступающие их пара [129, 132, 159].

Рассматриваемая в настоящем параграфе и в § 2.2, 2.3 геометрия задачи представлена на Рисунке 25. Все ННК имеют одинаковую форму цилиндра радиуса R и длины L . Дисперсией по размерам пока пренебрегается на основании изложенного в § 1.2, где была описана возможность синтеза регулярных массивов ННК с весьма узкими распределениями как по радиусу, так и по длине. Пренебрегается возможными эффектами, связанными с вторичным зарождением капель Ga при автокаталитическом росте ПЖК. Угол смачивания жидкой фазы на вершине ННК обозначен как β . Величина $\beta = 0$ соответствует ситуации селективной эпитаксии, при которой капля отсутствует. Поверхностная плотность нанокристаллов определяется выражением $N = 1/(cP^2)$, где P представляет собой среднее расстояние между соседними ННК (или период регулярной решетки отверстий на препарированной подложке), а c — геометрический фактор. При выращивании МПЭ скорость роста ННК определяется потоком атомов группы III, задаваемым соотношением $v = v_0 \cos\alpha$ (nm/s), где v_0 — полная интенсивность

потока, α — угол падения пучка относительно нормали к поверхности. В модели предполагается отсутствие десорбции атомов третьей группы со всех рассматриваемых поверхностей. Эффективная толщина осажденного материала $H = vt$ пропорциональна времени роста t . Рассматривается случай нанокристаллов постоянного радиуса $R = const$ и капля фиксированного объема $\beta = const$, что соответствует стандартным предположениям в большинстве работ, посвящённых кинетике аксиального роста ННК [14, 16, 17, 20, 114, 116–125]. Радиальный рост будет проанализирован отдельно. Следовательно, предложенная модель применима для описания ННК на основе любых соединений III–V ННК, длина которых не превышает диффузионную длину адатомов группы III на боковой поверхности, то есть в условиях, когда вкладом радиального роста можно пренебречь.

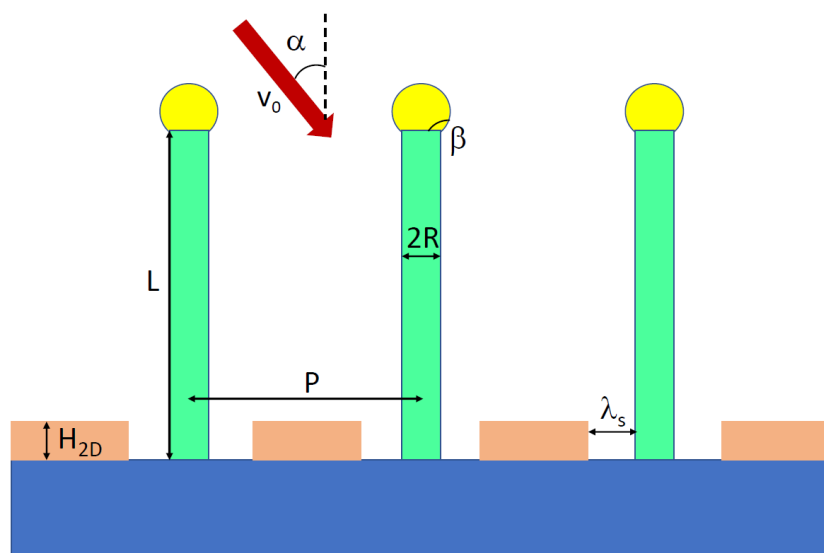


Рисунок 25 — Иллюстрация геометрии ансамбля ННК. «Паразитный» квази-двумерный либо растёт на части поверхности непроцессированной подложки за вычетом диффузионных колец ширины λ_s вокруг оснований ННК (как показано на рисунке), либо соответствует доле испаренного с поверхности инертной маски материала, не попадающего на боковые поверхности ННК. При росте по механизму селективной эпитаксии капли на вершине ННК отсутствуют

Из условия материального баланса имеем

$$H = N\pi R^2 L + H_{2D}(1 - NS_c). \quad (18)$$

Первый член правой части уравнения соответствует объему материала, заключенного в нитевидных нанокристаллах, в расчёте на единицу площади поверхности. Второй член описывает объем квазидвумерного (2D) слоя, формирующегося в пространстве между ННК, и характеризуется средней толщиной H_{2D} . Записанное выражение соответствует росту на непроцессированных подложках, как показано на Рисунке 25. В случае роста на подложках с отражающими инертными масками при высоких температурах, соответствующая доля материала испаряется с поверхности, не попадая на боковые грани ННК. Однако не исключен и паразитный рост трехмерных островков на поверхности маски, который наблюдался экспериментально в работе [160]. Считается, что капли, катализирующие рост ПЖК, существовали на поверхности подложки при $t = 0$, и что их объем неизменен. Площадь S_c , на которой отсутствует 2D слой, равна $S_c = \pi(R + \lambda_s)^2$, где λ_s — диффузионная длина адатомов группы III на поверхности, лимитированная встраиванием в паразитные структуры на поверхности. Возможно, что 2D рост имеет место и в диффузионном кольце [14], тогда $S_c = \varphi\pi(R + \lambda_s)^2$, где φ есть доля адатомов, поступающих из диффузионного кольца на вершину ННК. Дифференцируя (18) по времени, получаем

$$v = N\pi R^2 \frac{dL}{dt} + v_{2D}(1 - NS_c), \quad (19)$$

где v_{2D} есть скорость роста 2D слоя. Если диффузионный сбор идет со всей поверхности подложки ($S_c = 1/N$), скорость вертикального роста ННК и соответствующая ей длина ННК максимальны и равны

$$\left(\frac{dL}{dH}\right)_{max} = \frac{1}{N\pi R^2} = \frac{cP^2}{\pi R^2}, \quad (20)$$

$$L_{max} = \frac{H}{N\pi R^2} = \frac{cP^2 H}{\pi R^2}. \quad (21)$$

В общем случае, включая рост на отражающих поверхностях с ре-эмиссией атомов группы III по различным механизмам [129, 132, 159], максимальная вертикального

роста ННК достигается, во-первых, в отсутствие радиального роста и, во-вторых, когда все атомы группы III, поступившие из пара, остаются в составе ННК.

Если все ННК растут по закону (20) с самого начала (что соответствует максимально достижимой длине), то для неидеального ансамбля ННК с различными радиусами можно записать закон материального баланса в виде

$$H = \int dR f(R) \pi R^2 L(R, H). \quad (22)$$

Здесь $f(R)$ есть функция распределения ННК по радиусу, удовлетворяющая условию нормировки $\int dR f(R, H) = N = 1/P^2$ при любой эффективной толщине осаждения $H = vt$, или в любой момент времени t . Легко убедиться, что единственным решением данного уравнения будет максимальная длина, определяемая формулой (21).

Согласно (21), максимальная длина ННК пропорциональна эффективной толщине осажденного материала $H = vt$ (в условиях, обогащенных по группе V) и коэффициенту ускорения роста $c P^2 / (\pi R^2)$, который показывает, во сколько раз максимальная скорость роста ННК больше скорости роста двумерного слоя в тех же условиях. Естественно, что ускорение происходит за счет селективности роста исключительно под каплями катализатора. Например, при $P = 300$ нм, $c = 1$ (квадратная решетка) и $R = 30$ нм, коэффициент ускорения равен 32, а соответствующая скорость вертикального роста ННК при типичной для МПЭ скорости осаждения Ga $v = 0,3$ нм/сек равна примерно 10 нм/сек. Увеличение P до 1000 нм при тех же прочих значениях приводит к коэффициенту ускорения 1110 и скорости роста ННК, равной 330 нм/сек, что едва ли достижимо.

Перечислим основные факторы замедления скорости роста ННК по сравнению с максимальным теоретическим значением:

1) двумерный рост паразитного слоя на подложке в соответствии с формулой (19);

2) испарение, или ре-эмиссия атомов группы III с поверхности подложки, при которой часть испаренного потока атомов не попадает на боковые грани ННК, так же в соответствии с формулой (19);

3) радиальный рост ННК [119, 126, 132, 159, 160], который обычно начинается при длине ННК, превосходящей лимитированную встраиванием диффузионную длину адатомов группы III на боковых гранях;

4) обратный диффузионный поток адатомов группы III из капли на боковые поверхности ННК с последующей диффузией в подложку или испарением [23, 117].

5) испарение атомов группы III с боковой поверхности ННК и из капли.

Отметим, что последняя причина (5) не является определяющей при росте GaAs и GaP ННК при температурах ниже ~ 640 °С. Это демонстрируется, в частности, результатами работы [131], согласно которой ансамбли автокаталитических GaP ННК потребляют весь осаждаемый Ga при $T = 600$ °С. Поэтому основными факторами замедления скорости роста ННК по сравнению с максимальной следует признать факторы (1), (2), (3) и (4).

Отметим также, что выражения (20), (21) представляют собой частный вид ранее исследованных моделей роста III–V ННК с Au катализаторами [14, 122, 123], в которых зависимость длины ННК от радиуса вида $L = A + B/R^2$ возникала за счет доминирующей диффузии адатомов группы III с поверхности подложки. Этот вопрос будет более детально рассмотрен далее.

В Таблице 3 представлены данные по зависимости отношения средней высоты ННК $\langle L \rangle$ к эффективной толщине осаждения H (определяемой временем роста и скоростью осаждения атомов группы III в условиях роста, обогащенных по группе V) для различных III–V ННК [20, 128, 160–164]. В таблице также указаны типичные диаметры ННК $2R$. В большинстве случаев, экспериментально измеренный реальный коэффициент ускорения роста ННК $\langle L \rangle/H$ составляет значения менее 10. Исключения составляют две последние строки таблицы: Au-каталитические InAs ННК, выращиваемые при низкой температуре 270 °С по механизму ПКК на непроцессированных подложках Si(111) [128], и Ga-каталитические GaAs ННК, выращиваемые на литографически подготовленных поверхностях SiO_x/Si(111) с предварительным осаждением Ga в отверстия [160]. Отметим, что в работе измерения средней длины $\langle L \rangle$ проводились с ансамблями

ННК, выращиваемых в течение различных промежутков времени, тогда как в работе [160] была проведена *in situ* диагностика роста одиночного GaAs ННК ($\langle L \rangle = L$) внутри портативной камеры МПЭ, встроенной в рентгеновский дифрактометр. Было продемонстрировано, что одиночный GaAs ННК имеет постоянный радиус в течение первой стадии роста (до длины 1730 нм) и что его длина на этой стадии возрастает строго линейно со временем. Очевидно, что температуры роста для обсуждаемых ННК кардинально отличаются, при этом достигнутые значения коэффициента ускорения роста сравнимы. В обоих случаях наблюдался паразитный рост на поверхности подложки. Из сравнения данных результатов следует, что достижение рекордных коэффициентов ускорения роста в методе МПЭ не связано с температурой роста, а требует прежде всего эффективного сбора адатомов группы III с поверхности (даже при наличии паразитного роста на ней) и отсутствия радиального роста ННК.

Таблица 3 — Отношения длины III–V ННК к эффективной толщине осажденного материала

Материал/катализатор	T (°C)	$2R$ (нм)	H (нм)	$\langle L \rangle / H$	dL/dt , нм/с	Ссылка
InAs/Au	410	45	360	9,4	1,9	[161]
GaAs/Au	420–620	–	360	2–5	0,4–1	[162]
GaAs/Au	585	24	500	7,2	2,3	[20]
$Al_{0,33}Ga_{0,67}As/Au$	585	30	725	7,3	2,3	[163]
InP/Au	420	25	250	6,4	0,89	[164]
InAs/Au	270	18	90	59	4,4	[128]
GaAs/Ga	610	26	34,6	50	1,9	[160]

2.2 Учет паразитного роста в кинетике роста ансамбля ННК

Во многих случаях эффективная диффузионная длина λ_s , с которой адатомы группы III способны достичь основания ННК, очень мала. Например, в работе [120] для адатомов Ga при температурах ~ 600 °C была получена оценка $\lambda_s \cong 2$ нм. При $NS_c \ll 1$ формула (19) дает

$$\frac{dL}{dt} = \frac{v - v_{2D}}{N\pi R^2} = \frac{v_*}{N\pi R^2}. \quad (23)$$

Здесь v_* есть эффективная скорость осаждения, равная скорости осаждения атомов группы III за вычетом скорости двумерного роста. Предполагая v_{2D} не зависящим от времени, интегрирование дает

$$L = \frac{H - H_{2D}}{N\pi R^2} = \frac{H_*}{N\pi R^2}, \quad (24)$$

где $H_* = v_* t$ есть эффективная толщина осаждения за вычетом средней высоты паразитного слоя (или паразитных островков), усредненной по всей поверхности. Следует отметить, что при формировании 2D-паразитного слоя измеренная длина ННК $L_* = L - H_{2D}$ будет отсчитываться от его вершины, следовательно

$$L_* = \frac{H - H_{2D}}{N\pi R^2} - H_{2D}. \quad (25)$$

Докажем формулу (23) для скорости вертикального роста ННК постоянного радиуса $R = R_0$, исходя из уравнений диффузионного транспорта адатомов группы III. Скорость вертикального роста ННК определяется известным выражением [14, 18, 20, 118]

$$\frac{dL}{dt} = \chi v + \left(\frac{dL}{dt}\right)_{diff}, \quad \left(\frac{dL}{dt}\right)_{diff} = -\frac{2\Omega D}{R} \left(\frac{dn}{dz}\right)_{z=L}. \quad (26)$$

Здесь первый член в правой части описывает рост за счет прямого попадания атомов группы III на вершину, а второй — диффузионный поток с боковой поверхности на вершину ННК, возникающей за счет градиента концентрации адатомов n на вершине. Геометрический коэффициент χ при росте ПЖК возникает из-за кривизны поверхности капли с контактном углом β на вершине ННК, что приводит к большей площади сбора атомов в сравнении с плоской поверхностью. В газофазной эпитаксии $\chi = 2/(1 + \cos\beta)$, а в случае МПЭ χ известным образом

зависит от β и угла направления потока атомов группы III по отношению к нормали α [112]. В частности, $\chi = 1/\sin^2\beta$ при $\beta > \pi/2 + \alpha$ [112]. При росте по механизму селективной эпитаксии без капли на вершине $\chi = 1$, что соответствует $\beta = 0$. Величины D и Ω есть коэффициент поверхностной диффузии адатомов на боковой поверхности и элементарный объем на пару III–V в твердом теле, соответственно. Стационарное уравнение диффузии для зависящей от вертикальной координаты z концентрации адатомов на боковой поверхности ННК имеет вид [128]

$$D \frac{d^2 n}{dz^2} + \eta J - \frac{n}{\tau} = 0, \quad (27)$$

где $J = v/\Omega$ есть поток атомов группы III на поверхность в $\text{нм}^{-2}\text{с}^{-1}$, η — геометрический коэффициент, равный $\sin\alpha/\pi$ при МПЭ [14]. Данное Сток — n/τ в модели без десорбции может быть вызвано лишь встраиванием в боковую поверхность при радиальном росте, следовательно τ есть характерное время жизни адатома на боковой поверхности до встраивания.

Уравнение (27) требует двух граничных условий, которые и определяют диффузионный поток. «Адсорбирующее» граничное условие на вершине ННК

$$n(z = L) = 0 \quad (28)$$

запрещает нисходящую диффузию с вершины на боковую поверхность ННК [23, 117]. Учет этого важного эффекта, приводящего к замедлению или даже полной остановке вертикального роста на некоторой критической длине, будет проведен в дальнейшем. Второе граничное условие у основания ННК, используемое ниже, отличается от рассмотренных ранее [116, 117, 123, 124, 165]:

$$\chi J \pi R^2 + 2\pi R L \eta J - 2\pi R D \left(\frac{dn}{dz} \right)_{z=0} = \frac{\pi}{\Omega} \frac{d(R^2 L)}{dt}. \quad (29)$$

Данное условие требует сохранения полного числа атомов группы III, а именно: все частицы, прибывающие в каплю (или на плоскую верхнюю грань при селективного росте) и боковую поверхности ННК из пара (первые два члена в левой части) и за счет диффузионного потока с поверхности (третий член в левой части) поступают в ННК и тем самым увеличивают его объем $\pi R^2 L$ (правая часть). Отметим, что данное граничное условие справедливо и для зависящего от времени

радиуса цилиндрического ННК $R(t)$, а не только при $R = R_0$. Это будет учтено в дальнейшем при исследовании процессов радиального роста ННК. Используем теперь в (29) условие

$$v - v_{2D} = v_* = N\pi \frac{d(R^2L)}{dt}, \quad (30)$$

что обобщает (23) на случай зависящего от времени $R(t)$ и сводится к (23) при $R = R_0 = \text{const}$. В результате получаем граничное условие в виде

$$-\left(\frac{dn}{dz}\right)_{z=0} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{v_*}{N} - \chi\pi R^2 v - 2\eta\pi RLv \right), \quad (31)$$

содержащим поверхностную плотность ННК N .

Решение уравнения (27) для концентрации адатомов $n(z)$ с граничными условиями (28) и (30) имеет вид

$$n(z) = \eta J\tau - C \sinh(z/\lambda) + \frac{C \sinh(L/\lambda) - J\tau}{\cosh(L/\lambda)} \cosh(z/\lambda), \quad (32)$$

где константа C равна

$$C = \frac{\lambda}{2\pi R D \Omega} \left(\frac{v_*}{N} - \chi\pi R^2 v - 2\eta\pi RLv \right). \quad (33)$$

Здесь $\lambda = \sqrt{D\tau}$ есть эффективная диффузионная длина адатомов группы III на боковой поверхности ННК, лимитированная встраиванием в рассматриваемой модели. При $L \ll \lambda$ ННК растут только вверх, а при $L \gg \lambda$ — и вверх, и в радиальном направлении. Вычислив диффузионный поток по формуле (26) и прибавив к нему постоянную скорость роста из пара χv , получаем основной результат для скорости вертикального роста в виде

$$\frac{dL}{dt} = \left[\chi v + \frac{2\lambda\eta v}{R} \tanh(L/\lambda) + \left(\frac{v_*}{N\pi R^2} - \chi v - \frac{2L\eta v}{R} \right) \frac{1}{\cosh(L/\lambda)} \right]. \quad (34)$$

При $L/\lambda \ll 1$ $\tanh(L/\lambda) \cong L/\lambda$, поэтому для коротких ННК в отсутствие радиального роста получаем требуемый результат:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{v_*}{N\pi R^2}, \quad R = R_0, \quad (35)$$

что совпадает с (23). Таким образом, мы показали, что строгое рассмотрение диффузионной задачи на боковой поверхности ННК дает решение (35) для

скорости вертикального роста с учетом паразитного роста на поверхности подложки. Конечно, это же уравнение следует и из более простых соображений материального баланса, приведенных ранее при выводе (23). Однако важность проведенного рассмотрения заключается в том, что выражение (34) справедливо и в общем случае при наличии радиального роста цилиндрического ННК. Радиальный рост начинается после достижения ННК длины λ . На асимптотической стадии роста (при $L/\lambda \gg 1$) имеем $\tanh(L/\lambda) = 1$ и $\cosh(L/\lambda) \rightarrow \infty$. Поэтому (34) сводится к

$$\frac{dL}{dt} = \chi v + \frac{2\lambda\eta v}{R}. \quad (36)$$

Данное уравнение часто используется в теории роста ННК [14, 16–18, 20, 114, 122–124] и при постоянном R дает известную диффузионную зависимость длины ННК от радиуса вида $L = A + B/R$. Мы показали, что выражение (36) для достаточно длинных ННК справедливо и при зависящем от времени радиусе цилиндрического ННК, который связан со временем, длиной и поверхностной плотностью ННК согласно (24) при $v_* = v$, поскольку паразитный рост на полностью затененной поверхности подложки отсутствует:

$$R = \left(\frac{vt}{\pi LN} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (37)$$

Решение задачи об одновременном вертикальном и радиальном росте ННК на асимптотической стадии будет приведено в § 2.4.

2.3 Стадии роста ННК постоянного радиуса с учетом теневого эффекта

Рассмотрим стадии эволюции ансамбля ННК с учетом теневого эффекта при МПЭ [127], который иллюстрируется Рисунке 26. Радиус ННК R считаем фиксированным. В отличие от § 2.1, учтем, что паразитный рост имеет место и в диффузионном кольце ширины λ_s . Тогда выражение для площади сбора S_c имеет вид

$$S_c = \varphi\pi(R + \lambda_s)^2, \quad (38)$$

где φ есть доля адатомов, поступающих из диффузионного кольца на вершину ННК. Если диффузионный сбор идет лишь с части поверхности подложки, то скорость вертикального роста достигнет своего максимального значения только после достижения определенной длины. Тогда можно выделить три стадии роста ансамбля ННК.

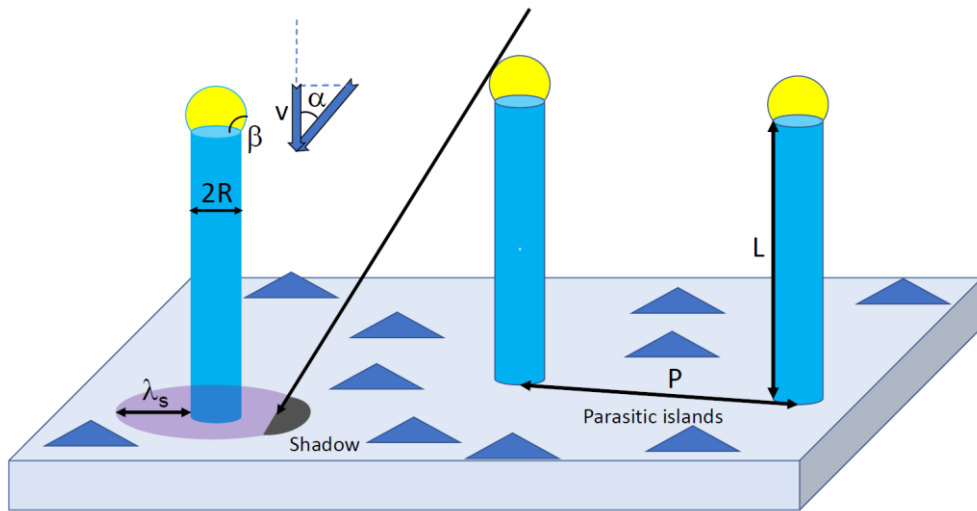


Рисунок 26 — Иллюстрация теневого эффекта при МПЭ

Примечание. Рассматривается ансамбль идентичных ННК длины L , радиуса $R = const$, с контактным углом капли на вершине $\beta = const$. Расстояние между ННК равно P , поверхностная плотность $N = 1/(cP^2)$. Атомы группы III осаждаются из потока, направленного под углом α к нормали; $v = v_0 \cos \alpha$ есть скорость роста 2D пленки. Паразитный рост между ННК происходит на части незатененной поверхности вне диффузионных колец ширины λ_s . Теневой эффект заключается в блокировке части поверхности подложки, включая диффузионные кольца вокруг ННК, а впоследствии — и нижней части боковой поверхности ННК соседними ННК.

Стадия 1 соответствует $v = v_{2D}$, когда теневой эффект не сказывается на росте 2D слоя. В этом случае из (19) имеем $dL/dN = S_c/(\pi R^2)$. Интегрируя данное уравнение с площадью сбора S_c вида (38), получаем:

$$L = \varphi \left(1 + \frac{2\lambda_s}{R} + \frac{\lambda_s^2}{R^2} \right). \quad (39)$$

Данная стадия роста продолжается до тех пор, пока скорость роста $dL/dH = S_c/(\pi R^2)$ больше, чем скорость роста за счет прямого попадания в каплю и диффузии адатомов с боковой поверхности ННК (см. выражение (41) ниже). Это соответствует длине ННК, меньшей первой критической длины L_1 :

$$L < L_1 = \frac{\varphi \pi \cot \alpha (R + \lambda_s)^2}{2\xi} - \frac{\chi \pi R}{2\xi \sin \alpha}. \quad (40)$$

В соответствии с (39), на стадии 1 зависимость длины ННК от радиуса содержит члены $2\lambda_s/R$ и $(\lambda_s/R)^2$. Первый доминирует при $\lambda_s/R \ll 1$ (малые площади сбора адатомов с поверхности), а второй — при обратном соотношении $\lambda_s/R \gg 1$.

Стадия 2 описывается известным уравнением для скорости вертикального роста одиночного ННК [14, 117, 119, 120]

$$\frac{dL}{dH} = \frac{2\xi \tan \alpha}{\pi R} L + \frac{\chi}{\cos \alpha}, \quad L(H = H_1) = L_1. \quad (41)$$

Здесь ξ есть доля адатомов, поступающих с боковой поверхности ННК на его вершину [119] и χ есть зависящая от углов α и β геометрическая функция [112]. Эффективная толщина осаждения H_1 соответствует длине ННК L_1 . Решение (41) дает экспоненциальный закон удлинения ННК [14, 119, 120]:

$$L = \left(L_1 + \frac{\chi \pi R}{2\xi \sin \alpha} \right) \exp \left[\frac{2\xi \tan \alpha}{\pi R} (H - H_1) \right] - \frac{\chi \pi R}{2\xi \sin \alpha}. \quad (42)$$

Стадия 2 продолжается до тех пор, пока $v_{2D} > 0$. Остановка квазидвумерного роста свидетельствует о полной блокировке потока атомов на поверхность подложки со стороны растущих нанокристаллов вследствие эффекта затенения. Отсюда находим вторую критическую длину затенения L_* :

$$L_* = \frac{\cot \alpha}{2\xi NR} - \frac{\chi \pi R}{2\xi \sin \alpha} = \frac{cP^2 \cot \alpha}{2\xi R} - \frac{\chi \pi R}{2\xi \sin \alpha}. \quad (43)$$

Стадия 2 продолжается до момента достижения длины затенения, то есть в интервале длин ННК $L_1 \leq L \leq L_*$.

Согласно выражению (43), длина затенения, убывает, во-первых, при уменьшении расстояния между ННК P (или увеличении поверхностной плотности

ННК N), во-вторых, при увеличении угла направления потока α и, в-третьих, при увеличении радиуса ННК R (см. Рисунок 27).

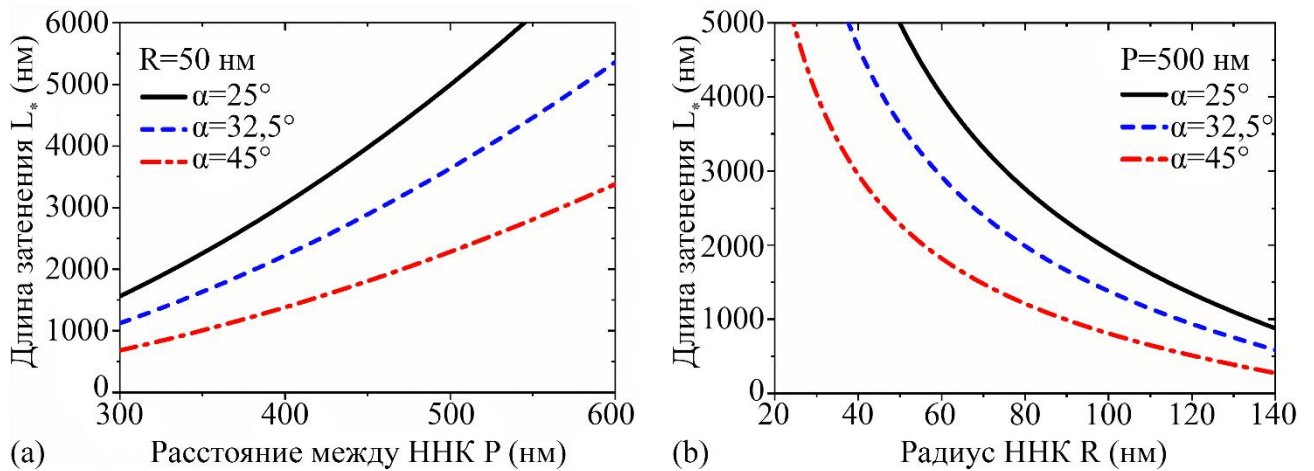


Рисунок 27 — Длина затенения L_* в ансамблях ННК, выращиваемых методом МПЭ:

(а) — длина затенения в зависимости от расстояния между ННК P при $\chi = 2$, $\xi = 1$, $c = 1$ и фиксированном радиусе $R = 50$ нм для трех углов направления потока атомов группы III, указанных в подписи. (б) — длина затенения в зависимости от радиуса ННК при фиксированном $P = 500$ нм для тех же параметров, что и на рисунке (а)

Стадия 3 соответствует росту ННК с максимальной скоростью (3) начиная с длины L_* и эффективной толщины осаждения H_* :

$$L = L_* + \frac{(H-H_*)}{N\pi R^2} = L_* + \frac{cP^2(H-H_*)}{\pi R^2}, L > L_*. \quad (44)$$

Данный линейный закон зависимости скорости роста от времени обладает универсальным характером и является общим для моделей как с адсорбирующей, так и с отражающей поверхностью подложки. Это объясняется тем, что при достижении полной блокировки поверхности подложки и приосновных областей ННК дальнейшее осаждение материала на эти участки прекращается, что приводит к единой кинетике вертикального роста [18].

На Рисунке 28а даны зависимости L от H , рассчитанные на основе выражений (39), (40) и, (42)–(44) при фиксированных $\alpha = 35^\circ$, $\beta = 125^\circ$, $\lambda_s = 25$ нм, $\varphi = \xi = 0,3$,

$c = 1$, $P = 300$ нм для трех различных радиусов ННК $R = 15, 25$ и 50 нм. Зависимости $L(H)$ представляют собой две прямые линии при малых и больших H , соединенные экспоненциальной кривой при промежуточных H . Рисунок 28b показывает, что длина ННК возрастает с увеличением φ и ξ . Рисунок 28c демонстрирует увеличение длины с ростом расстояния между ННК P , при этом экспоненциальный участок зависимости $L(H)$ увеличивается при больших P за счет увеличения длины затенения. Наконец, Рисунок 28d показывает, как длина ННК возрастает с увеличением λ_s . Максимальное значение λ_s соответствует диффузионному сбору материала со всей поверхности подложки и максимальной длине ННК, рассмотренной в § 2.1.

Из Рисунка 28 можно сделать следующие выводы. Во-первых, при данном H , длина ННК возрастает при уменьшении его радиуса, что является проявлением диффузионного характера роста [14]. Вид зависимости $L(R)$ при этом может быть различным на различных стадиях и определяется прочими параметрами процесса, в особенности диффузионной длиной адатомов группы III на поверхности подложки λ_s . Во-вторых, если диффузионный сбор адатомов происходит лишь с части поверхности подложки, то зависимость длины ННК от времени или эффективной толщины осаждения $H = vt$ обязательно содержит нелинейные экспоненциальные участки. Такая зависимость наблюдается экспериментально в ансамблях различных III–V ННК [46, 119, 120, 166] и будет более детально рассмотрена ниже. В-третьих, экспоненциальная стадия не может продолжаться бесконечно из-за наличия длины затенения, после достижения которой ансамбль ННК потребляет все приходящие из пара атомы группы III. На асимптотической стадии роста при $L > L_*$ длина ННК растет линейно со временем и убывает обратно пропорционально квадрату радиуса и плотности ННК в соответствии с выражением (44). В-четвертых, максимальная скорость роста и длина ННК соответствуют случаю, когда ННК собирают все адатомы группы III с поверхности подложки. В этом идеальном случае асимптотическая стадия осуществляется с самого начала ростового процесса.

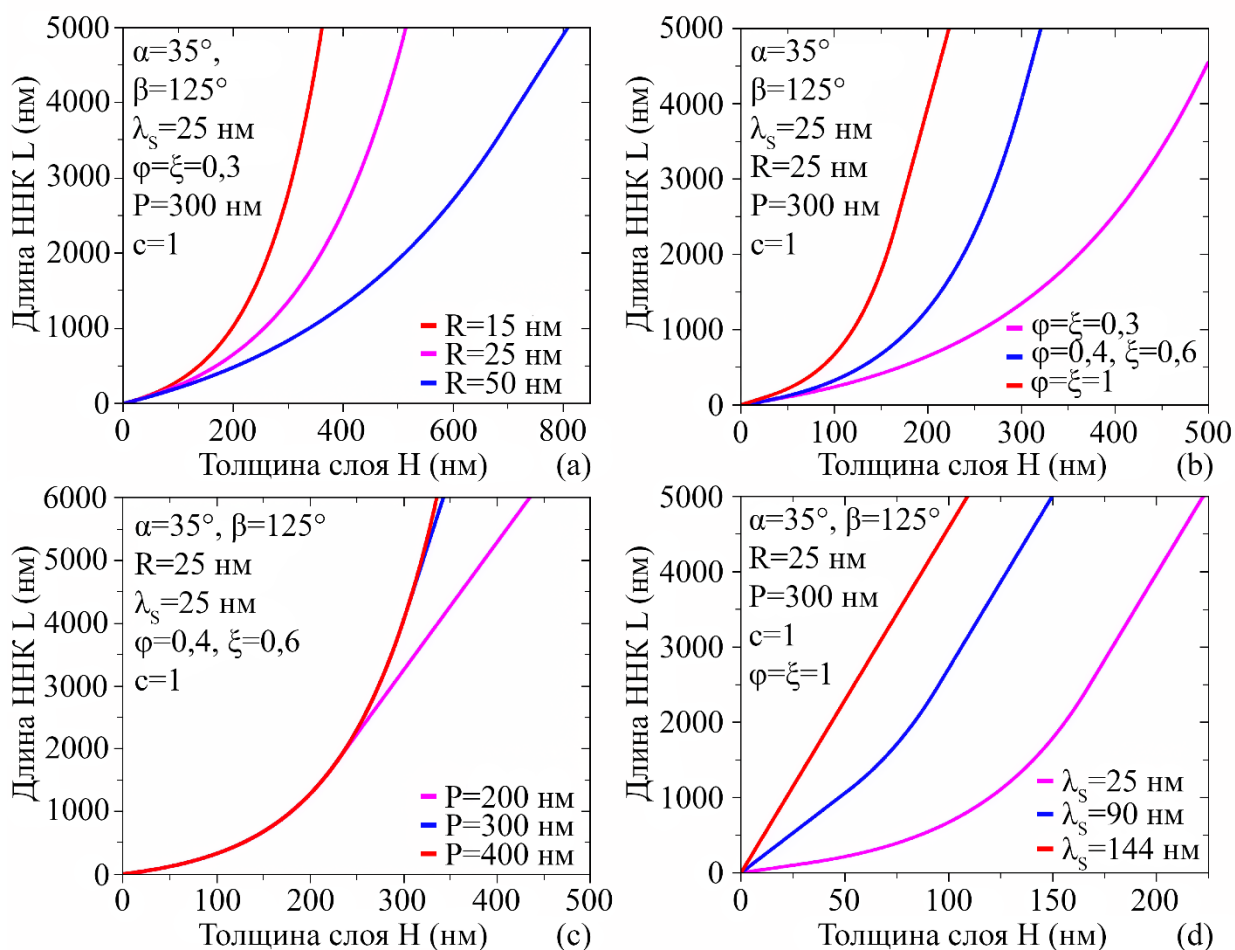


Рисунок 28 — Зависимости длины ННК L от эффективной толщины осаждения

$$H = vt.$$

(а) — расчет при фиксированных $\alpha = 35^\circ$, $\beta = 125^\circ$, $\lambda_s = 25$ нм, $\varphi = \xi = 0,3$, $c = 1$, $P = 300$ нм для трех различных радиусов ННК $R = 15, 25$ и 50 нм. (б) — расчет при фиксированном $R = 25$ нм и различных комбинаций параметров φ и ξ , указанных в подписи. (в) — расчет при фиксированном $R = 25$ нм и трех различных $P = 200, 300$ и 400 нм. (г) — расчет при фиксированных $R = 25$ нм, $P = 300$ нм и трех различных диффузионных длинах $\lambda_s = 25, 90$ и 144 нм.

Максимальное значение диффузионной длины, составляющее 144 нм, обеспечивает условия для эффективного сбора материала со всей доступной поверхности подложки. Данная конфигурация приводит к достижению максимально возможной длины нитевидного нанокристалла, рост которого в этом случае подчиняется линейной временной зависимости

Следует отметить, что проведенная классификация режимов роста ННК и полученные результаты по кинетике их роста невозможно было бы получить, рассматривая одиночный ННК, поскольку теневой эффект и конкуренцию между различными ННК за диффузионный сбор адатомов с поверхности подложки можно описать только в ансамбле ННК.

2.4 Учет нисходящей диффузии с вершины ННК

Полученное в предыдущем параграфе выражение (42) для длины ННК на экспоненциальной стадии роста можно записать в виде

$$L = aR \left[\exp \left(\frac{2b}{R} v(t - t_1) \right) - 1 \right], \quad (45)$$

где мы для простоты положили $L_1 = 0$. Очевидно, что длина ННК или, в более общем случае, высота анизотропной структуры (например, наномембраны) экспоненциально возрастает со временем при $b > 0$. В ряде экспериментальных работ (например, [166, 167]) были описаны режимы роста различных анизотропных структур (GaN ННК и GaAs наномембран) с насыщением длины. Ранее в работе [117] обсуждалась отрицательная (нисходящая) диффузия в Au-каталитических GaAs ННК, направляющая общий диффузионный поток не на вершину ННК, а от вершины к основанию. Такая диффузия должна приводит к прекращению вертикального роста ННК при некоторой длине [117]. Общая теория роста анизотропных структур с учетом зависимости величины и направления диффузионного потока адатомов на боковой поверхности структуры от скорости нуклеации монослоев на ее верхней грани была построена в работе [23]. Ниже описывается упрощенная модель диффузионного роста ННК и наномембран, приводящая качественно к тем же результатам, что и в [23].

Рассмотрим стационарное уравнение диффузии на боковой поверхности структуры вида

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + I - \frac{n_f}{\tau_f} = 0, \quad (46)$$

$$\left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad n_f(z = L) = n_*,$$

где двумерная скорость осаждения связана с потоком на поверхность I соотношением $v = \Omega I$. Для того, чтобы отличать характеристики боковой поверхности от вершины, обозначаем соответствующие величины индексами « f » и « s ». Рассматриваем рост одиночного ННК в отсутствие потока с поверхности подложки на боковые грани, что соответствует стадии 2 предыдущего параграфа (первое граничное условие у основания ННК). В отличие от «адсорбирующего» граничного условия (28), требуем, чтобы концентрация адатомов на боковой поверхности n_f при $z = L$ совпадала с эффективной концентрацией атомов на вершине ННК.

Как и ранее в п. 2.2, скорость роста ННК является суммой газового и диффузионного потоков:

$$\frac{dL}{dt} = \chi v \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s}\right) + \frac{2\Omega}{R} j, \quad j = -D_f \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=L}. \quad (47)$$

Скорость роста из пара в данной модели пропорциональна $1 - n_*/(I\tau_s)$, где τ_s — характерное время жизни адатома на вершине, что учитывает возможность десорбции атомов группы III из капли или с верхней грани ННК при росте по механизму селективной эпитаксии. Решая уравнение (46) и применяя формулу (47), находим диффузионный поток на вершину ННК:

$$j = \lambda_f \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s}\right) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right), \quad (48)$$

где $\lambda_f = \sqrt{D_f\tau_f}$ есть диффузионная длина адатомов на боковых поверхностях. В рассматриваемой модели, она может быть лимитирована как встраиванием в ступени, так и десорбцией. В результате, скорость вертикального роста имеет вид

$$\frac{dL}{dt} = v \left[\chi \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s}\right) + \frac{2\lambda_f}{R} \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s}\right) \tanh\left(\frac{L}{\lambda_f}\right) \right]. \quad (49)$$

В отличие от рассмотренной выше модели со 100%-ной эффективностью сбора адатомов группы III с вершины ННК и его боковых поверхностей, приводящей к формуле (45) для длины ННК, транспортные потоки в выражении (49) могут иметь разные знаки. Прямой газовый поток положителен при $n_* < I\tau_s$, что соответствует положительной разности химических потенциалов атомов группы III на поверхности подложки и на вершине ННК. Это условие обычно

выполняется, поскольку капля на вершине ННК или его плоская грань при селективной эпитаксии понижают химический потенциал атомов группы III. В частности, десорбция Ga из капли при росте GaAs и GaP ННК по механизму ПЖК практически отсутствует при температурах ниже 640 °C [14, 119, 120, 131]. Это соответствует $n_*/(I\tau_s) \rightarrow 0$ и скорости роста из пара $(dL/dt)_{dir} = \chi v$. Диффузионный поток адатомов группы III направлен на вершину ННК при $n_* < I\tau_f$ и с вершины ННК на его боковые поверхности с последующим испарением или диффузией на поверхность подложки [23, 117, 166]. Так, в работе [117] было экспериментально показано, что при выключении потока Ga и выдержке под потоком As при температуре ~600 °C GaAs ННК «испаряются» не через каплю, а за счет отрицательной диффузии в паразитный слой на поверхности подложки. Значение эффективной концентрации на вершине ННК n_* увеличивается при уменьшении скорости нуклеации на верхней грани [23, 166]. Поэтому малая скорость нуклеации может приводить к смене знака диффузионного потока адатомов группы III с положительного на отрицательный [23].

При $L/\lambda_f \ll 1$ выражение (48) упрощается

$$\frac{dL}{dt} = v \left[\chi \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s} \right) + \frac{2L}{R} \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_f} \right) \right] \quad (50)$$

и может быть представлено в виде

$$\frac{dL}{dt} = v \left(\gamma_1 + \frac{2\alpha_2 H}{R} \right), \quad \gamma_1 = \chi \left(1 - \frac{n_*}{I\tau_s} \right), \quad \gamma_2 = 1 - \frac{n_*}{I\tau_f}. \quad (51)$$

Здесь знак коэффициентов γ_1 и γ_2 определяют направление соответствующих транспортных потоков. Интегрируя (51) с начальным условием $L(t = t_1) = 0$, получаем

$$L = \frac{\gamma_1}{2\gamma_2} R \left[\exp \left(\frac{2\gamma_2}{R} v(t - t_1) \right) - 1 \right], \quad (52)$$

Здесь момент времени t_1 соответствует, например, достижению ННК или наномембраны уровня поверхности маски при росте в упорядоченных массивах отверстий или одномерных канавок в оксидном слое [166]. Очевидно, короткие структуры линейно растут со временем по закону $L = \gamma_1 v(t - t_1)$ вне зависимости от знака γ_2 .

Линейный закон роста остается справедливым на всех временах при $\gamma_2 = 0$, то есть в отсутствие диффузионного потока с боковых поверхностей. В общем случае, дальнейшая эволюция морфологии зависит от знака γ_2 : при $\gamma_2 > 0$ наблюдается экспоненциальный рост по закону (52) (что совпадает с (45)), а при $\gamma_2 < 0$ — ограниченный рост с насыщением длины на некотором максимальном значении:

$$L = \frac{\gamma_1}{2|\gamma_2|} R \left[1 - \exp\left(-\frac{4|\gamma_2|}{R} v(t - t_1)\right) \right]. \quad (53)$$

Если рассматривается вертикальный рост одномерной структуры типа наномембраны или нанопластины, то радиус ННК R в формулах (52) и (53) должен быть заменен на ширину структуры W . На Рисунке 29 представлены зависимости длины ННК (или высоты анизотропной структуры) L от эффективной толщины осаждения $H = v(t - t_1)$, полученные из выражения (52) при фиксированных $\gamma_1 = 1$, $R = 50$ нм и трех различных значениях $\gamma_2 = 0,1, 0$ и $-0,05$, иллюстрирующие экспоненциальный, линейный и ограниченный рост в зависимости от знака γ_2 .

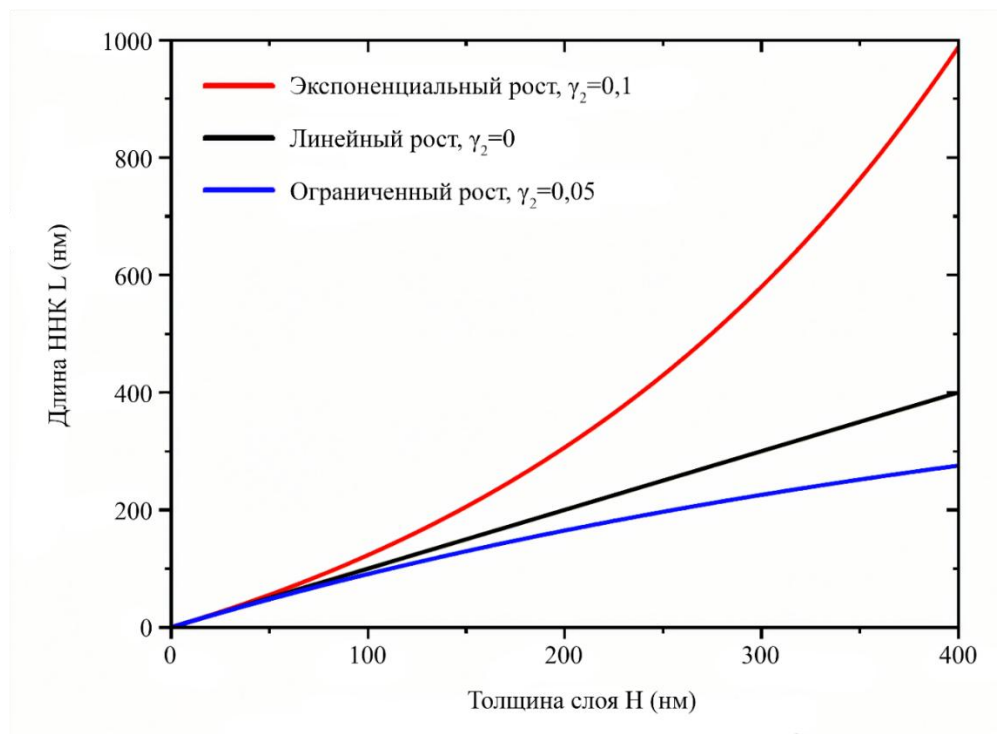


Рисунок 29 — Экспоненциальный, линейный и ограниченный рост анизотропной структуры. Расчет по формуле (52) при фиксированном $\gamma_1 = 1$, $R = 50$ нм и различных значениях γ_2 , указанных на диаграмме

2.5 Радиальный рост ННК

Рассмотрим вначале совместный вертикальный и радиальный рост ННК на асимптотической стадии, когда паразитный рост на подложке или ре-эмиссия атомов группы III с ее поверхности отсутствуют. В этом случае из уравнений (36) и (37) получаем скорость вертикального роста в виде

$$\frac{dL}{dH} = \chi + \varepsilon \left(\frac{L}{H}\right)^{1/2}, \quad L(H = H_*) = L_*, \quad (54)$$

$$\varepsilon = 2\lambda\eta(\pi N)^{1/2}. \quad (55)$$

Здесь $H = vt$, L_* есть длина затенения, рассмотренная в § 2.3, а параметр ε пропорционален диффузионной длине адатомов группы III на боковой поверхности ННК λ и обратно пропорционален расстоянию между ННК $P \sim 1/\sqrt{N}$. Точное решение дифференциального уравнения Чини (54) находится с помощью замены искомой функции $U = L/H$, откуда следует $dL = UdH + HdU$. Это сводит (54) к интегрируемому в элементарных функциях уравнению

вида $-dH/H = dU/(U - \varepsilon\sqrt{U} - \chi)$. Производя интегрирование, получаем длину ННК в виде обратной зависимости $H(L/H)$:

$$H = H_* \frac{F(L/H)}{F(L_*/H_*)}, \quad F(L/H) = \frac{1}{L/H - \varepsilon\sqrt{L/H} - \chi} \left(\frac{2\sqrt{L/H} + \sqrt{\varepsilon^2 + 4\chi} - \varepsilon}{2\sqrt{L/H} - \sqrt{\varepsilon^2 + 4\chi} - \varepsilon} \right)^{\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + 4\chi}}}. \quad (56)$$

Определив $L(H)$ на основе данного выражения, находим также радиус ННК $R(H)$ по формуле (37).

Асимптотики решений для длины и радиуса ННК при $H \rightarrow \infty$ есть:

$$\frac{L}{H} \rightarrow \frac{1}{4} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + 4\chi} + \varepsilon \right)^2, \quad \frac{R}{R_N} \rightarrow \frac{2}{\sqrt{\varepsilon^2 + 4\chi} + \varepsilon}, \quad (57)$$

где $R_N = 1/\sqrt{\pi N}$ есть среднее расстояние между центрами ННК. Из (57) следует, что ННК никогда не коснутся друг друга ($R < R_N$) при $\chi > 1$ даже если $\varepsilon \rightarrow 0$. Следовательно, коалесценция ННК в сплошную пленку невозможна при наличии фокусирующего эффекта за счет бóльшей площади поверхности капель на их вершинах в сравнении с плоской поверхностью. При $\chi = 1$, например, в случае само-индуцированного роста GaN ННК [11, 12], или роста III–V ННК по механизму

селективной эпитаксии [10], ННК могут образовать сплошную пленку только в отсутствие поверхностной диффузии адатомов ($\varepsilon \rightarrow 0$).

Как уже указывалось выше, параметр ε обратно пропорционален среднему расстоянию между ННК или $N^{1/2}$. Следовательно, ННК меньшей поверхностной плотности растут вверх быстрее при большей поверхностной плотности, в то время как на начальной стадии роста они растут медленнее при большей поверхностной плотности в соответствии с выражением (21). Это свойство иллюстрируется на Рисунке 30, где использовано приближенное решение для длины ННК при $\varepsilon\sqrt{L/H} \gg \chi$:

$$L \cong [\sqrt{L_*} + \varepsilon(\sqrt{H} - \sqrt{H_*})]^2, \quad (58)$$

а радиус R рассчитан по формуле (37). В расчетах мы также использовали простейшую аппроксимацию для длины затенения $L_* = \lambda$, предполагая мгновенный переход от стадии 2 к стадии 3 на длине ННК, равной диффузионной длине адатомов. При фиксированных $\lambda = 1000$ нм и $R_0 = 50$ нм, основные параметры модели $(\pi R_0^2 N)^{-1}$ и ε равны 63,7 и 5,01 при $N = 2 \times 10^8$ см⁻². При уменьшении N до значения 2×10^7 см⁻², параметр ε равен 637, а параметр ε уменьшается до значения 1,59. Меньшая плотность ННК на поверхности подложки соответствует более быстрому возрастанию радиуса и более медленному возрастанию длины на асимптотической стадии.

Рассмотрим теперь более сложный случай радиального роста ННК на отражающих подложках с испарением части атомов группы III, описанный в следующей работе [126]. Для определенности, рассматриваем случай роста ННК в технологии ГФЭМОС без направленных потоков. В соответствии с результатами работы [159], описание радиального роста ННК при ГФЭМОС на поверхностях с инертными масками требует рассмотрения двух диффузионных длин адатомов на боковой поверхности ННК, одна из которых (λ_3^{inc}) лимитирована встраиванием в эту поверхность, а другая (λ_3^{des}) — десорбцией. Радиальный рост имеет место только при $\lambda_3^{inc} < \lambda_3^{des}$, в противном случае ННК имеют постоянный радиус R_0 . Нитевидные нанокристаллы постоянного радиуса растут по закону [159]

$$L = \frac{\chi_d}{\chi_{nw}} \frac{R_0}{(1+\cos\beta)} \left[\frac{2}{A+(2-A)\exp\left(-\frac{4\chi_{nw}H}{R_0}\right)} - 1 \right], A = \frac{\chi_d 2\pi R_0^2}{(1+\cos\beta)\chi_s c P^2}. \quad (59)$$

Здесь χ_d , χ_{nw} и χ_s есть эффективности пиролиза прекурсора группы III на поверхности капли, боковых поверхностях ННК и поверхности подложки при ГФЭМОС, соответственно и H — эффективная толщина осаждения. Константа A содержит среднюю площадь поверхности, приходящуюся на один ННК cP^2 , определяющую вклад от атомов группы III, отраженных от поверхности маски и поступающих на боковые поверхности ННК.

Кинетика совместного вертикального и радиального роста описывается двумя связанными уравнениями [159]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dH} (\pi R^2 L) &= \left(\chi_d \frac{2\pi R^2}{1+\cos\beta} + \chi_{nw} 2\pi R L \right) \left(2 - \frac{S_{nw}}{\chi_s c P^2} \right), \\ \frac{dL}{dH} &= \left(\frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} + \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{R} \right) \left(2 - \frac{S_{nw}}{\chi_s c P^2} \right). \end{aligned} \quad (60)$$

Здесь S_{nw} — эффективная площадь сбора атомов группы III при $L < \lambda_3^{des}$. Из (60) нетрудно получить зависимость радиуса ННК от его длины в виде трансцендентного уравнения

$$\frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} (R - R_1) + 2\chi_{nw}\lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{R}{R_1}\right) = L - \lambda_3^{inc} - \lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}}\right), \quad (61)$$

где R_1 есть радиус ННК при $L = \lambda_3^{inc}$. Интересно, что полученное решение не зависит от расстояния между ННК P и величины χ_s .

При $R_1/\lambda_3^{inc} \gg 1$, решением (61) является

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_1} &= 1 + \frac{1}{A} \left[\frac{L}{\lambda_3^{inc}} - 1 - \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}}\right) \right], \\ A &= \frac{R_1}{\lambda_3^{inc}} \frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} \gg 1. \end{aligned} \quad (62)$$

В противоположном случае $R_1/\lambda_3^{inc} \ll 1$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_1} &= \left(\frac{\lambda_3^{inc}}{L}\right)^\alpha \exp\left[\alpha\left(\frac{L}{\lambda_3^{inc}} - 1\right)\right], \\ \alpha &= 1/(2\chi_{nw}) \geq \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (63)$$

При типичных значениях параметров, возрастание радиуса коротких ННК при увеличении их длины быстрее линейного. Данный эффект объясняется тем, что увеличение объема ННК происходит за счет сбора атомов группы III со всей длины ННК, а возрастание длины — за счет сбора адатомов только с верхней части ННК высоты λ_3^{inc} .

Кинетика роста ННК с длиной $\lambda_3^{des} < L < L_*$ (где L_* есть длина затенения, по достижении которой массив ННК потребляет весь эффективный поток атомов группы III), подчиняется уравнениям [159]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dH}(\pi R^2 L) &= \left(\chi_d \frac{2\pi R^2}{1+\cos\beta} + \chi_{nw} 2\pi R \lambda_3^{des} \right) \left(2 - \frac{\tilde{S}_{nw}}{cP^2} \right), \\ \frac{dL}{dH} &= \left(\frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} + \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{R} \right) \left(2 - \frac{\tilde{S}_{nw}}{cP^2} \right), \end{aligned} \quad (64)$$

Здесь \tilde{S}_{nw} есть эффективная площадь сбора атомов группы III при $L > \lambda_3^{des}$. Отсюда нетрудно получить выражение

$$\frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} (R - R_2) + 2\chi_{nw}\lambda_3^{inc} \ln\left(\frac{R}{R_2}\right) = (\lambda_3^{des} - \lambda_3^{inc}) \ln\left(\frac{L}{\lambda_3^{des}}\right), \quad (65)$$

которое опять не зависит от расстояния между ННК P . Величина R_2 соответствует радиусу ННК при $L = \lambda_3^{des}$. Решение (65) можно представить в виде

$$\frac{L}{\lambda_3^{des}} = \left(\frac{R}{R_2}\right)^{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}/(\lambda_3^{des}-\lambda_3^{inc})} \exp\left[\frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} \frac{(R-R_2)}{\lambda_3^{des}-\lambda_3^{inc}}\right], \quad (66)$$

Или

$$\frac{L}{\lambda_3^{des}} = \bar{r}^a \exp[b(\bar{r} - 1)], \quad a = \frac{2\chi_{nw}\lambda_3^{inc}}{\lambda_3^{des}-\lambda_3^{inc}}, \quad b = \frac{2\chi_d}{1+\cos\beta} \frac{R_2}{\lambda_3^{des}-\lambda_3^{inc}}. \quad (67)$$

с безразмерным радиусом $\bar{r} = R/R_2$. При стандартных условиях проведения эксперимента радиальный рост наностержня (увеличение его радиуса) на данной стадии отстает от линейной зависимости от его длины. Это явление объясняется активизацией процесса десорбции материала с боковой поверхности наностержня, что приводит к подавлению радиальной составляющей роста. Важно отметить, что замедление радиального роста по сравнению с осевым сохраняется и после того, как длина наностержня превышает критическое значение L_* . Более того, на поздней

(асимптотической) стадии роста длина наностержня демонстрирует линейную зависимость от времени, в то время как его радиус асимптотически стремится к постоянному предельному значению. Данное предельное значение радиуса определяется параметром P — расстоянием между соседними наностержнями в массиве, что графически представлено на Рисунке 30. Таким образом, для наностержней значительной высоты наблюдается насыщение радиального роста, и дальнейшее увеличение их размеров происходит исключительно в осевом направлении.

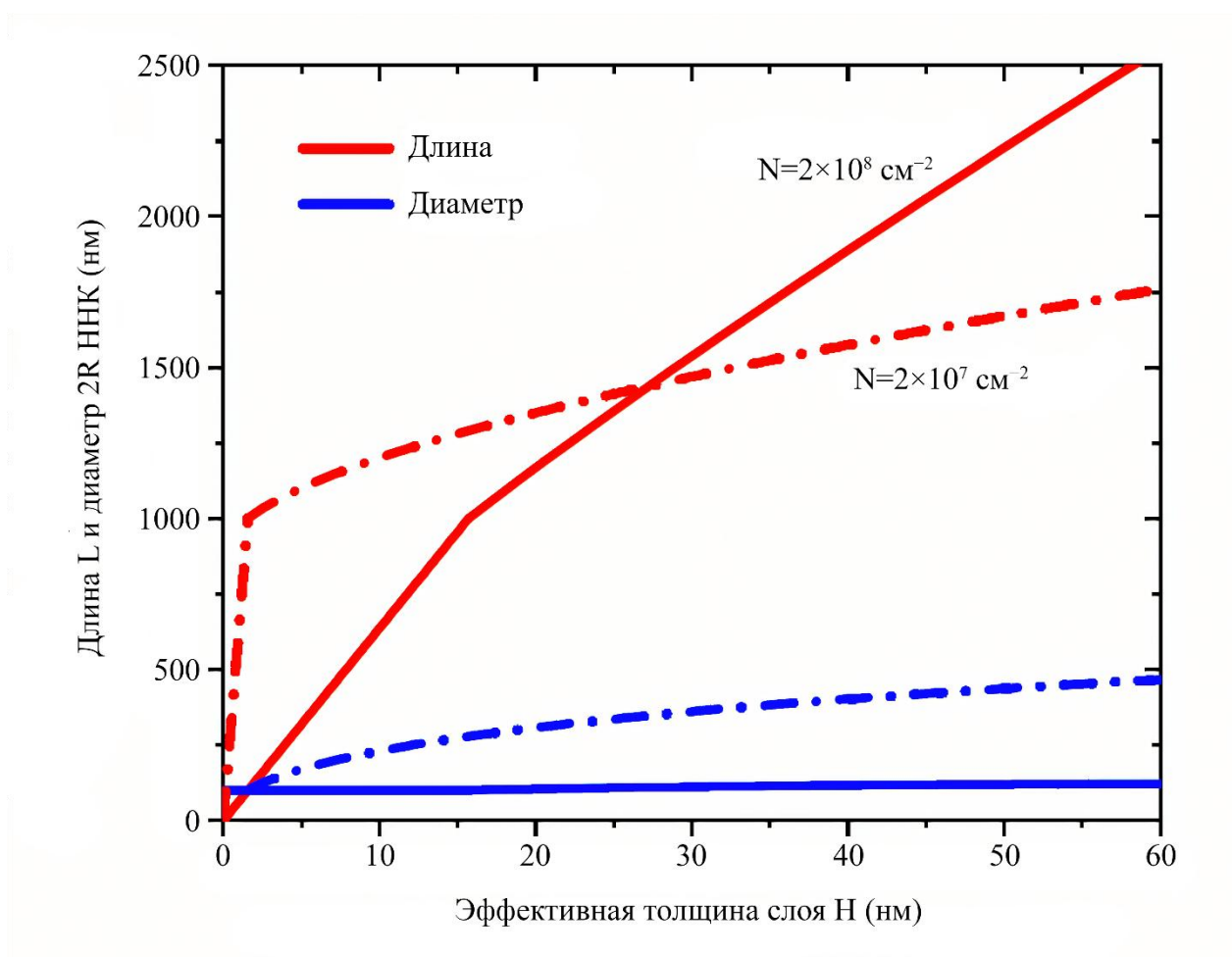


Рисунок 30 — Кинетика роста длины и радиуса ННК при двух значениях поверхностной плотности ННК N , указанных в подписи. Первая стадия — линейный рост длины ННК постоянного радиуса до значения $L_* = \lambda = 1000$ нм в соответствии с выражением (21). Вторая стадия — суб-линейный рост радиуса и длины ННК в соответствии с формулами (37) и (58)

Полученные результаты позволяют выделить два принципиально различных режима радиального роста III–V ННК цилиндрической формы, с быстрым (сверх-линейным) возрастанием радиуса как функции длины ННК для коротких ННК с $L < \lambda_3^{des}$ и медленным (суб-линейным) возрастанием радиуса при $L > \lambda_3^{des}$. На Рисунке 31 приведены зависимости $R(L)$, полученные по формулам (62) при $R_1 = 15$ нм, $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 100$ нм, и (66) при $\lambda_3^{des} = 335$ нм, $b = 1$ и трех различных $a = 3, 1,5$ и $0,5$. Переход от сверх-линейной к суб-линейной зависимости радиуса ННК от его длины при $L = \lambda_3^{des}$ хорошо виден на рисунке. Отметим, что радиальный рост происходит быстрее при меньших значениях a .

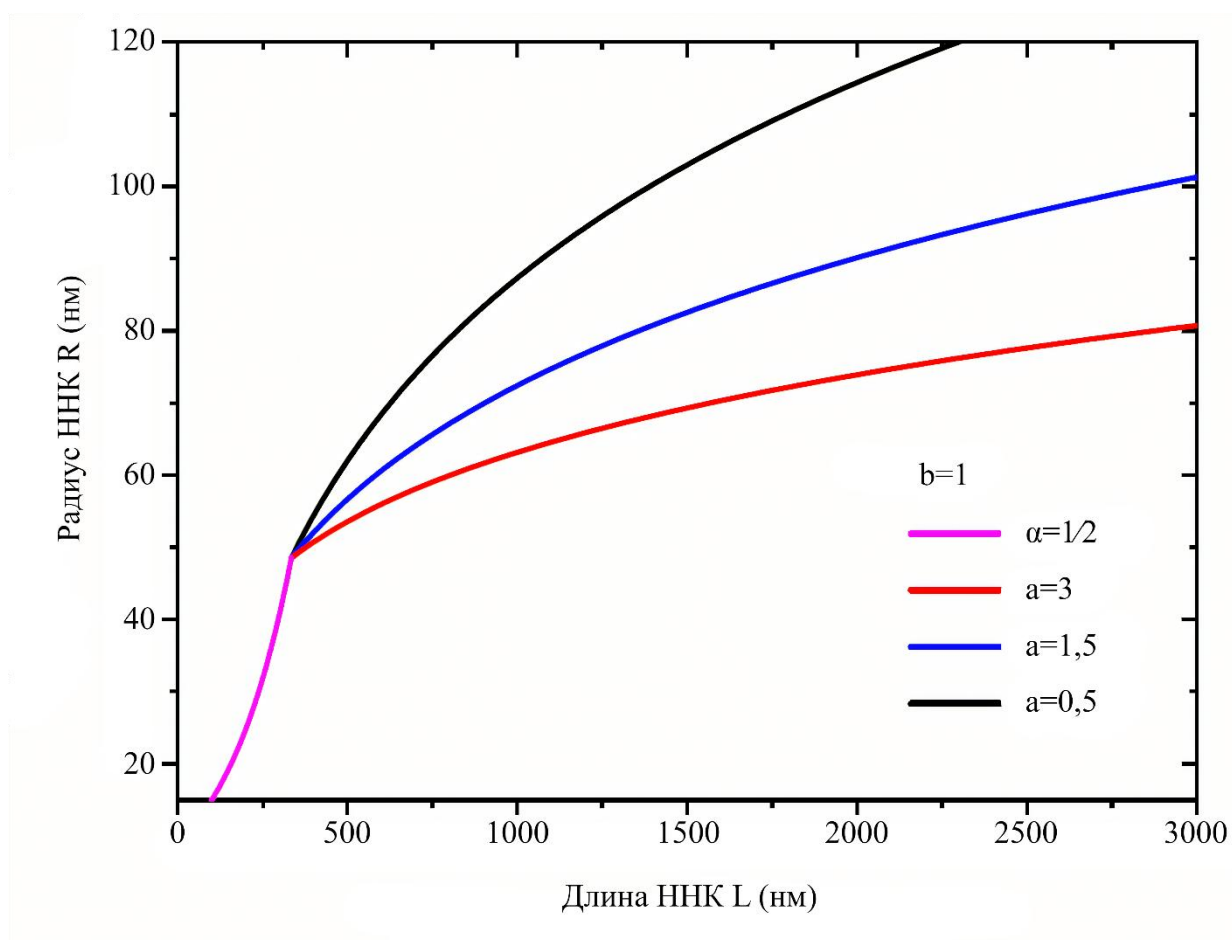


Рисунок 31 — Зависимости радиуса ННК от его длины. Расчет по формулам (63) и (67) при фиксированных $R_1 = 15$ нм, $\alpha = 1/2$, $\lambda_3^{inc} = 100$ нм, $\lambda_3^{des} = 335$ нм, $b = 1$ и трех различных $a = 3, 1,5$ и $0,5$

2.6 Сравнение с экспериментальными данными по росту III–V ННК

В настоящем параграфе приводятся результаты сравнения изложенных выше моделей роста ННК и других анизотропных структур с экспериментальными данными, полученными для различных структур полупроводниковых соединений III–V, выращиваемых в различных условиях.

2.6.1 Линейный режим роста ННК

В соответствии с выражением (24), в отсутствие десорбции с поверхности подложки длина ННК возрастает линейно со временем, при этом максимальная длина ННК (21) достигается в отсутствие паразитного роста или ре-эмиссии атомов группы III с поверхности оксидной маски. Если атомы группы III собираются лишь с части поверхности, то длина ННК (39) также возрастает линейно со временем. Если эффективная диффузионная длина адатомов на поверхности подложки много больше радиуса ННК ($\lambda_s/R \gg 1$), то выражение (39) дает зависимость длины ННК от радиуса вида $L \propto R^{-2}$. Таким образом, выражения для длины ННК (21), (24) и (39) при $\lambda_s/R \gg 1$ можно представить в единой форме

$$L = \left(\frac{R_*}{R}\right)^2 H = \left(\frac{R_*}{R}\right)^2 vt, \quad (68)$$

где R_* есть эффективный радиус сбора адатомов группы III с поверхности подложки. Максимальный радиус сбора $R_* = 1/\sqrt{\pi N}$ равен расстоянию между ННК и соответствует максимальной длине ННК в соответствии с формулой (21). При наличии паразитного роста между ННК

$$R_* = \sqrt{\frac{1 - \frac{H_{2D}}{H}}{\pi N}} \quad (69)$$

в соответствии с (24). Согласно выражению (67), длина ННК при фиксированном $H = vt$ обратно пропорциональна квадрату радиуса ННК.

На Рисунке 32 представлена зависимость длины InAs ННК от времени. Данные ННК выращивались методом МПЭ на поверхности Si(111) по механизму

ПКК с наночастицами Au при температуре 270 °С [128] (см. Таблицу 3). Поток атомов In был одинаков для всех образцов и соответствовал планарной скорости роста $v = 0,075$ нм/с. Все ННК формировались в кристаллической фазе WZ. Средний радиус ННК составлял 9 нм, с очень малым разбросом по радиусам — от 8,5 до 9,5 нм. Измеренная поверхностная плотность N составляла $\sim 4 \times 10^8$ см⁻² во всех образцах. Экспериментальные данные на Рисунке 32 соответствуют измерениям средней длины ННК в образцах, выращиваемых в идентичных условиях в течение различных промежутков времени t от 7,5 до 20 мин. Длина ННК $L \cong \langle L \rangle$ достигает 5300 нм после 20 минут роста. Следовательно, объем ННК на единицу площади поверхности $\pi R^2 L N$ составляет 5,2 нм, при эффективной толщине осаждения InAs $H = 90$ нм. Из уравнения (18) при $NS_c \ll 1$ следует, что $H_{2D} = 84,8$ нм = $0,94H$, то есть 94 % атомов In остается в паразитном слое и лишь 6 % атомов In идет на рост ННК. Эти значения использовались в расчетах R_* по формуле (69). Несмотря на малый процент атомов In, встраиваемых в ННК, отсутствие иных потерь осажденного материала (на десорбцию или ре-эмиссию, а также на радиальный рост) и малый радиус $R = 9$ нм приводит к наивысшей скорости вертикального роста данных ННК в соответствии с Таблицей 3.

На Рисунке 33 представлены результаты *in situ* диагностики роста одиночного Ga-каталитического GaAs ННК, полученные методом микро-XRD (μ XRD). ННК выращивались в портативной камере МПЭ, встроенный в рентгеновский дифрактометр с источником синхротронного излучения Petra III DESY, с предварительным осаждением капель Ga в упорядоченные массивы отверстий в маске SiO_x на поверхности Si(111). Ростовая температура составляла 610 °С, эквивалентная скорость роста двумерного слоя GaAs была равна 2,1 нм/мин (см. Таблицу 3). Данные ННК формировались в преимущественной фазе ZB одновременно с паразитными трехмерными островками GaAs на поверхности маски. Диаметр и объем выбранного одиночного ННК измерялись из данных рентгеновской дифракции, после чего вычислялась длина ННК в предположении цилиндрической геометрии. GaAs ННК и паразитные островки формировались по прошествии длительной инкубационной стадии продолжительностью 22,5 минут.

В соответствии с Рисунком 33, объем ННК возрастал линейно со временем, с постоянной скоростью роста $65\ 600\ \text{нм}^3/\text{мин}$.

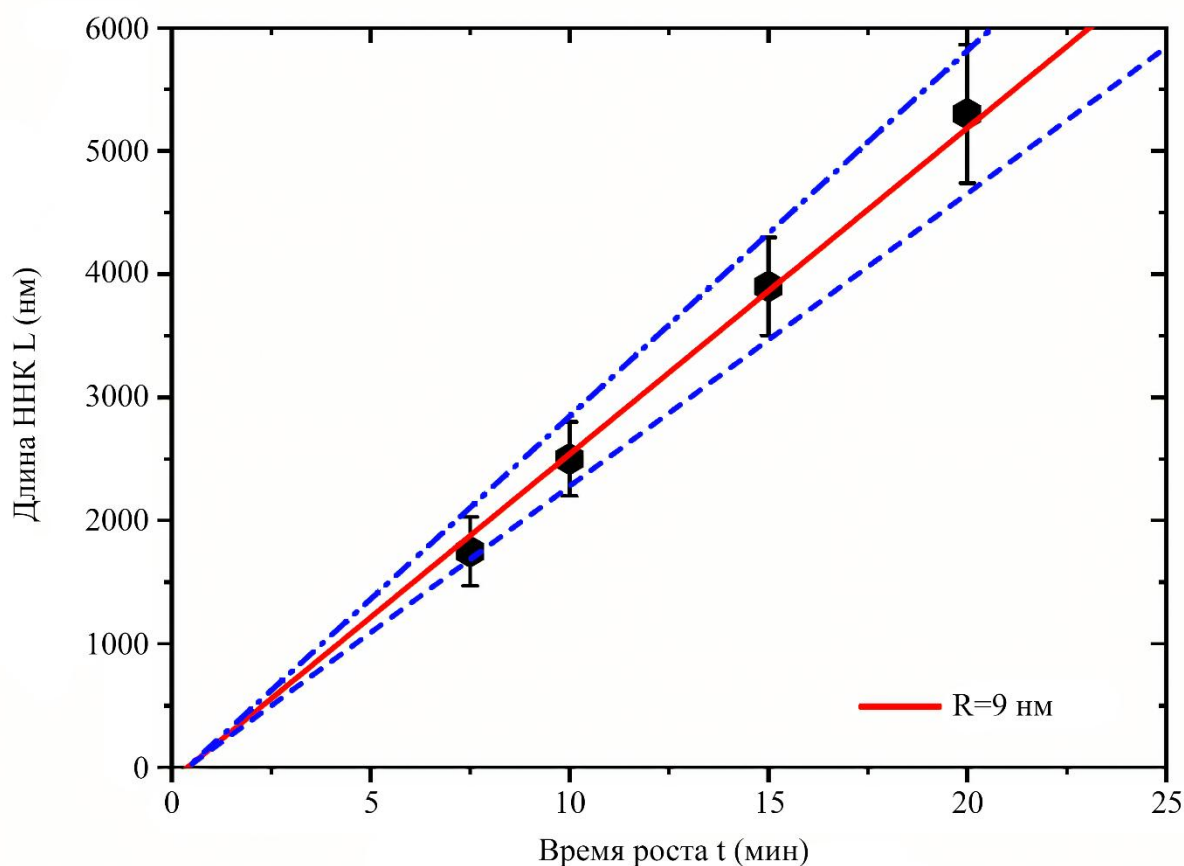


Рисунок 32 — Линейный рост InAs ННК.

Примечание. Символы — данные работы [128], линии — расчет по формулам (68), (69) при $R = 9\ \text{нм}$ (сплошная линия), $9,5\ \text{нм}$ (пунктирная линия) и $8,5\ \text{нм}$ (штрих-пунктирная линия). Инкубационное время, необходимое для нуклеации ННК на поверхности, равно $24\ \text{с}$, что соответствует наилучшей линейной аппроксимации результатов.

На первой стадии радиальный рост ННК полностью отсутствовал. Радиус измеряемого одиночного ННК R_0 составлял $13,5\ \text{нм}$. Эта стадия описывается линейным законом роста (68) при $R_* = 95\ \text{нм}$. Соответственно, коэффициент ускорения вертикального роста ННК $(R_*/R_0)^2$ достигал значения 50 (см. Таблицу 3). По достижении критической длины $L_* = \lambda = 1730\ \text{нм}$, лимитированной

радиальным ростом, радиус ННК начинал увеличиваться, а скорость вертикального роста — уменьшаться. Эта вторая стадия совместного вертикального и радиального роста хорошо описывается уравнениями (37) и (58) при $H_* = 34,6$ нм и $\varepsilon = 1,0$. Таким образом, в данном случае наблюдается более сложный процесс роста в сравнении с рассмотренными выше низкотемпературными InAs ННК. GaAs ННК растет вверх с очень высокой скоростью лишь до критической длины, после чего радиальный рост существенно замедляет вертикальный. Это происходит при неизменной скорости роста объема ННК, в полном соответствии с изложенной в § 2.5 моделью.

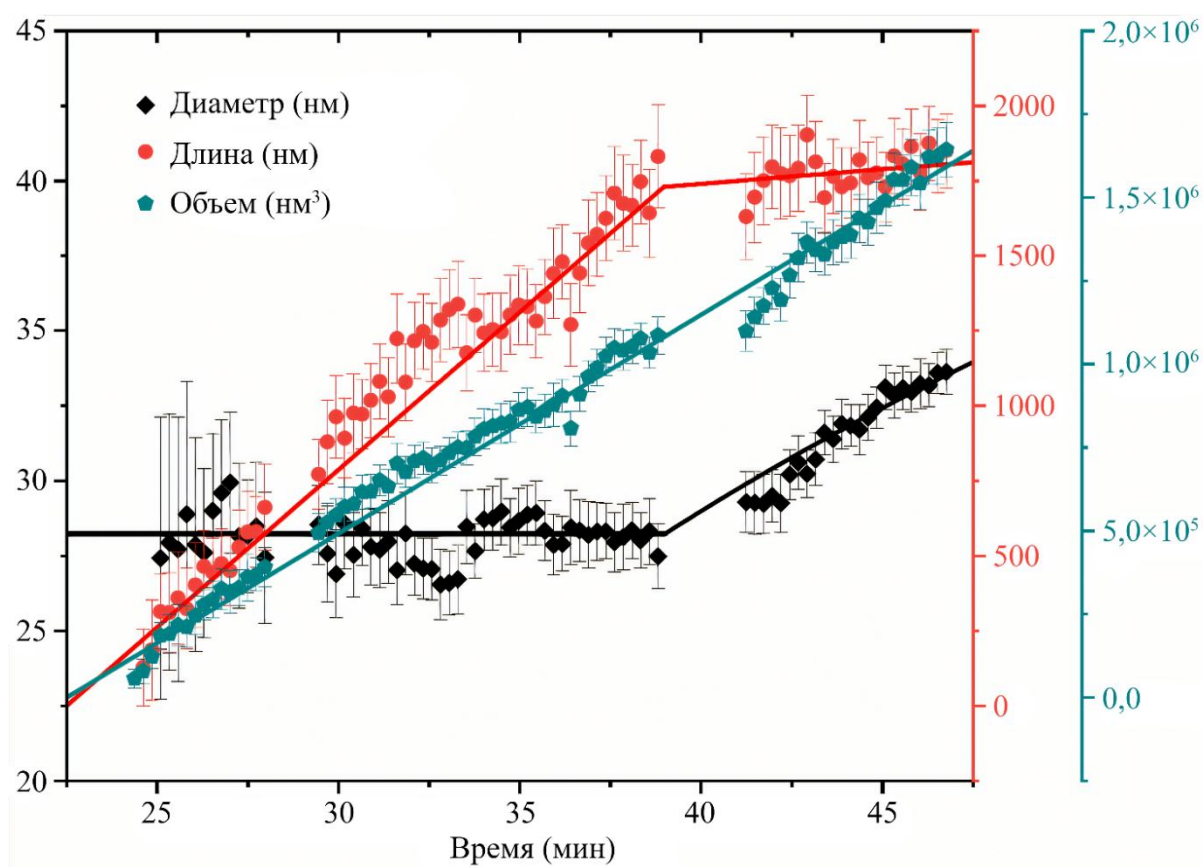


Рисунок 33 — Диаметр, длина и объем одиночного автокаталитического GaAs ННК в зависимости от времени

Примечание. Символы — результаты *in situ* диагностики одиночного ННК методом μ XRD [160]. Линии — расчет по формуле (67) на первой стадии в отсутствие радиального роста и по формулам (37), (58) на второй стадии с параметрами, указанными в основном тексте.

2.6.2 Экспоненциальный и комбинированный режимы роста ННК

Экспоненциальный или близкий к нему нелинейный рост длины ННК постоянного радиуса со временем наблюдался во многих экспериментальных работах для различных III–V ННК, выращиваемых как по механизму ПЖК [119–121, 129] так и методом селективной эпитаксии в отсутствие капель катализатора [166]. Согласно моделям, изложенным в § 2.3, 2.4 и 2.5, экспоненциальное возрастание длины ННК постоянного радиуса наблюдается на стадии 2 роста на адсорбирующих подложках (формула (52)). Нелинейный, но более сложный в сравнении с экспоненциальным закон роста ННК постоянного радиуса на отражающих подложках определяется выражением (59), где эффективности пиролиза при ГФЭМОС χ_d и χ_{nw} должны быть заменены на соответствующие геометрические факторы при моделировании роста ННК в технологии МПЭ (см. § 2.3). Следует отметить, что закон роста (59) при малых временах близок к экспоненциальному, а при больших — переходит в линейное возрастание длины ННК за счет эффекта насыщения.

На Рисунке 34 представлены зависимости длины GaAs [119] и InP [129] ННК от времени. В работе [119] GaAs ННК со средним радиусом 40 нм выращивались методом МПЭ с Au катализаторами на подложках GaAs(111)В без предварительной подготовки. Данные на Рисунке 34 для данных ННК соответствуют средним значениям длины и разбросам по длине, полученным в результате измерений с ансамблями ННК, выращенных в течение различных времен. В работе [129] InP ННК выращивались методом химической пучковой эпитаксии (ХПЭ) (с направленными потоками, как и в технологии МПЭ) из капель Au, расположенных в регулярных гексагональных массивах отверстий в гексагональной решетке ($c = \sqrt{3}/2$) с шагом $P = 200$ нм в маске SiO₂ на поверхности InP(111)В. Измерения проводились на одиночном ННК постоянного радиуса 12 нм с использованием метода меток InPAs с малой концентрацией As [129]. Параметры ростовых процессов (температура, скорости осаждения атомов группы III, соотношения потоков V/III) и расчетов приведены в Таблице 4.

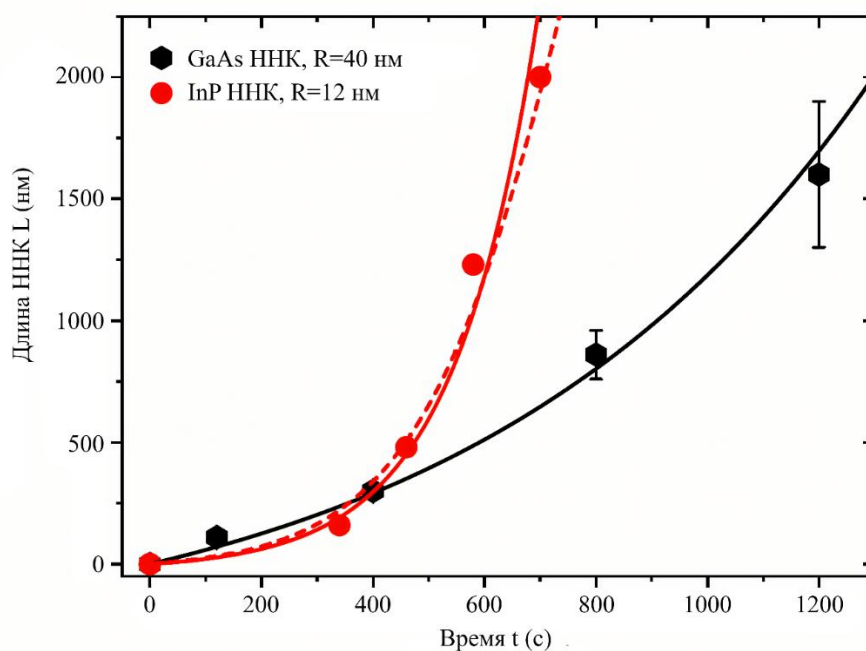


Рисунок 34 — Экспоненциальный рост длины Au-каталитических GaAs и InP ННК постоянного радиуса

Примечание. Символы — данные работы [119] для ансамбля GaAs со средним радиусом 40 нм и работы [129] для одиночного InP ННК радиуса 12 нм. Сплошные линии — расчет на основе формулы (52). Пунктирная линия — формула (59) для InP ННК; расчетные параметры даны в Таблице 4.

Расчетные зависимости, показанные сплошными линиями на Рисунке 34 получены по формуле (52) с геометрическими параметрами, рассчитанными при указанных в Таблице 4 значениях контактных углов капель β и углов потоков атомов группы III. Эквивалентная скорость осаждения 2D-слоя в технологиях МПЭ и ХПЭ равна $v = v_3 \cos \alpha_3$, где скорости осаждения v_3 и углы направления потоков атомов группы III приведены в Таблице 4. При этом мы полагали $\gamma_1 = \chi$, что означает отсутствие испарения атомов группы III из капли в соответствии с формулой (51). Основным подгоночным параметром является коэффициент γ_2 , который дает процент атомов группы III, поступающих с боковой поверхности ННК в каплю. Наилучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными данными получено при $\gamma_2 = 0,1$ для GaAs и $\gamma_2 = 0,62$ для InP ННК.

Таблица 4 — Параметры III–V ННК и GaAs наномембран на Рисунках 34–37

Система	Метод	T (°C)	v_3 (нм/с)	α_3 (град)	V/III	R (W) (нм)	β (град)	γ_2	A	Ссылка
GaAs ННК	Au-МПЭ	600	0,342	35	2,3	40	125	0,1	–	[119]
InP ННК	Au-ХПЭ	420	0,091	45	~10	12	120	0,62	0,01	[129]
GaAs ННК	СЭ-ГФЭМОС	800	0,57	–	~1	71–116	–	0,74–0,83	–	[166]
GaAs НМ	СЭ-ГФЭМОС	800	0,57	–	~1	125–270	–	–0,175 – –0,526	–	[166]
InAs ННК	Au-ГФЭМОС	450	0,0892	–	~5	50–55	95	–	0,14	[121]

Таким образом, процент поступающих в каплю за счет поверхностной диффузии адатомов группы III в шесть раз больше для InP ННК. Это обстоятельство, наряду с существенно меньшим радиусом InP ННК приводит к их гораздо более быстрому росту в сравнении с GaAs ННК. В обоих случаях, экспоненциальный закон роста (52) с положительным диффузионным потоком хорошо соответствует экспериментальным данным. Кривая с ре-эмиссией, полученная из формулы (59) для InP ННК (пунктирная линия на рисунке), практически совпадает с экспоненциальной. Это объясняется малым радиусом данного ННК и, соответственно, малым значением коэффициента ре-эмиссии $A \cong 0,01$ в формуле (59).

На Рисунке 35 даны зависимости длины и диаметра $D = 2R$ GaAs от времени, полученные в работе [166]. Данные ННК выращивались методом селективной эпитаксии ГФЭМОС с параметрами, указанными в табл. 4, в регулярных массивах отверстий различного диаметра D_0 от 80 до 160 нм. Все результаты получены в одном ростовом процессе при постоянном расстоянии между отверстиями $P = 750$ нм. Из рисунка видно, что диаметр ННК несколько возрастает на инкубационном этапе роста в отверстиях, а после роста ННК до уровня поверхности маски — насыщается на практически постоянном значении. Расчеты, проведенные по формуле (52) при $\gamma_1 = 1$ (плоская вершина ННК) с параметрами, указанными в Таблице 4, полностью подтверждают экспоненциальный закон роста ННК всех диаметров. Следует отметить, что значения подгоночного параметра γ_2 для данных ННК порядка 0,8 выше, чем для GaAs и InP ННК на Рисунке 34, несмотря на более высокую температуру поверхности (800 °С). Следовательно, доля адатомов, поступающих на вершину ННК с его боковых поверхностей не определяется лишь температурой, а зависит от геометрии и положения критического зародыша на вершине ННК и его окружения (жидкость определенного состава или адатомы группы III и V).

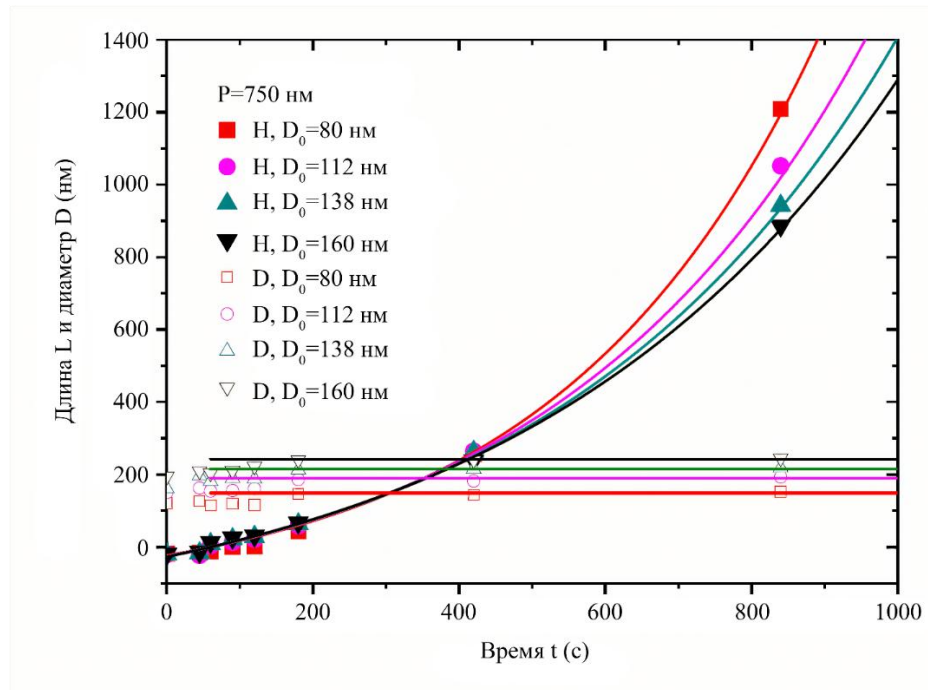


Рисунок 35 — Экспоненциальный рост длины GaAs ННК различного диаметра в методе селективной эпитаксии

Примечание. Символы — экспериментальные данные работы [166], полученные в одном ростовом процессе для ННК, выращиваемых в отверстиях различного диаметра D_0 . Линии — расчет по формуле (52) для длины ННК L при постоянных диаметрах $D = 2R$, показанных горизонтальными линиями на рисунке. Параметры расчетов приведены в Таблице 4.

Согласно результатам, изложенным в § 2.3 и 2.5, нелинейное возрастание длины ННК со временем не может происходить бесконечно даже в отсутствие радиального роста. После достижения некоторой критической длины затенения, ансамбль ННК начинает потреблять все атомы группы III, приходящие из пара. Это приводит к смене экспоненциального режима роста длины ННК на линейный. Такой комбинированный режим роста описывается формулами (42), (44) для адсорбирующих и формулой (59) для отражающих подложек, и изображен на Рисунке 28с. Комбинированный режим роста был описан, в частности, в работе [121] для InAs ННК. Данные ННК выращивались по Au-каталитическому механизму ПЖК методом ГФЭМОС при температуре 450 °С в регулярных массивах гексагональных отверстий ($c = \sqrt{3}/2$) в оксидной маске на поверхности

InAs(111)В, с расстоянием между центрами отверстий $P = 1000$ нм. Средний радиус ННК составлял 52,5 нм. Основные параметры ростового процесса приведены в Таблице 4.

При росте на поверхности с оксидной маской наиболее вероятным механизмом материального обмена между массивом ННК и подложкой является ре-эмиссия атомов In. Поэтому для описания экспериментальной зависимости $L(t)$ при малых длинах $L < L_*$ использовалась формула (59) для отражающих подложек, а при $L > L_*$ — формула (44) на асимптотической стадии, которая не зависит от типа подложки. Из Рисунка 36 видно хорошее согласие модели с экспериментальными данными.

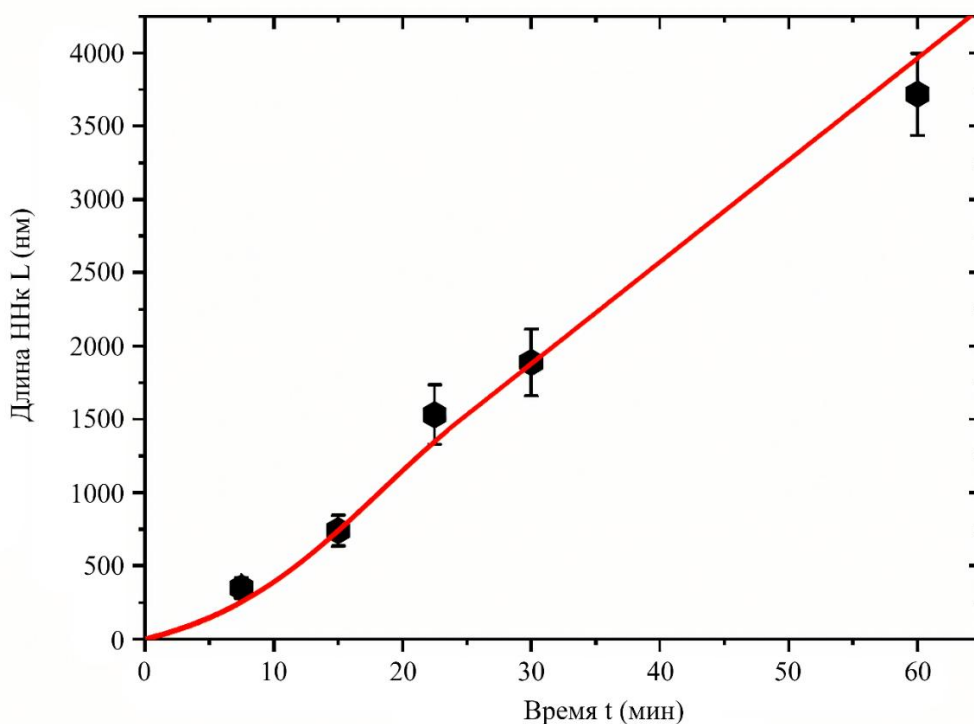


Рисунок 36 — Комбинированный режим роста InAs ННК

Примечание. Символы — экспериментальная зависимость средней длины ННК со средним радиусом 52,5 нм от времени при ГФЭМО регулярных массивов ННК ($T = 450$ °С, $P = 1000$ нм) [121]. Линия — расчет по формулам (59) и (34) с параметрами, указанными в основном тексте. Переход от сверхлинейной к линейной зависимости длины ННК от времени происходит при $L_* \cong 1250$ нм.

Теоретические кривые были получены при следующих параметрах: $\chi_d/[\chi_{nw}(1 + \cos\beta)] = 3,15$, $2\chi_{nw}v_3 = 3,7$, и $\chi_s = 0,143$. Следует отметить, что низкое значение эффективности пиролиза χ_s при $T = 450$ °С имеет существенное значение для совпадения расчетной и экспериментальных кривых, поскольку оно увеличивает значение A до 0,14 и дает критическую длину $L_* = 1250$ нм. Это значение соответствует экспериментально наблюдаемому переходу от сверхлинейного к линейному возрастанию длины ННК со временем.

2.6.3 Режим ограниченного роста анизотропных наноструктур

Как уже указывалось, суб-линейный, или ограниченный режим роста, в котором длина (высота) структуры возрастает медленнее, чем линейная функция времени или даже насыщается на некоторой максимальной длине, наблюдался для GaN ННК [167] и для GaAs наномембран (НМ) [166], выращиваемых методом селективной эпитаксии. Данные работы [166] особенно интересны, поскольку GaAs НМ выращивались в том же ростовом процессе, что и GaAs ННК (см. Таблицу 4 для GaAs НМ). Длина последних возрастала экспоненциально со временем согласно Рисунку 35. Рост GaAs НМ производился методом ГФЭМО при температуре 800 °С на поверхностях GaAs(111)В с масками SiO₂. В масках были подготовлены отверстия различного диаметра для роста ННК (см. Таблицу 4 и Рисунок 35) с расстоянием между центрами отверстий 750 нм. На тех же поверхностях были подготовлены канавки длиной 20 мкм, удлиненные вдоль направления $\langle 112 \rangle$, различной номинальной толщины $W_0 = 40, 80$ и 140 нм с различными расстояниями между центрами канавок P от 500 до 4000 нм. Рост производился в течение различных времен: 30, 45, 60, 90, 120, 180, 420 и 840 сек.

Результаты экспериментального исследования кинетики роста средней высоты НМ H , ширины W и площади (или объема НМ на единицу их длины) $S = WH$ приведены на Рисунке 37 [166]. Там же даны теоретические кривые, рассчитанные по формуле (52) при $H = L$ и $W = R$ с отрицательными значениями $\gamma_2 = -0,175$ при $W_0 = 40$, $-0,526$ при $W_0 = 80$ нм и $-0,35$ при $W_0 = 120$ нм.

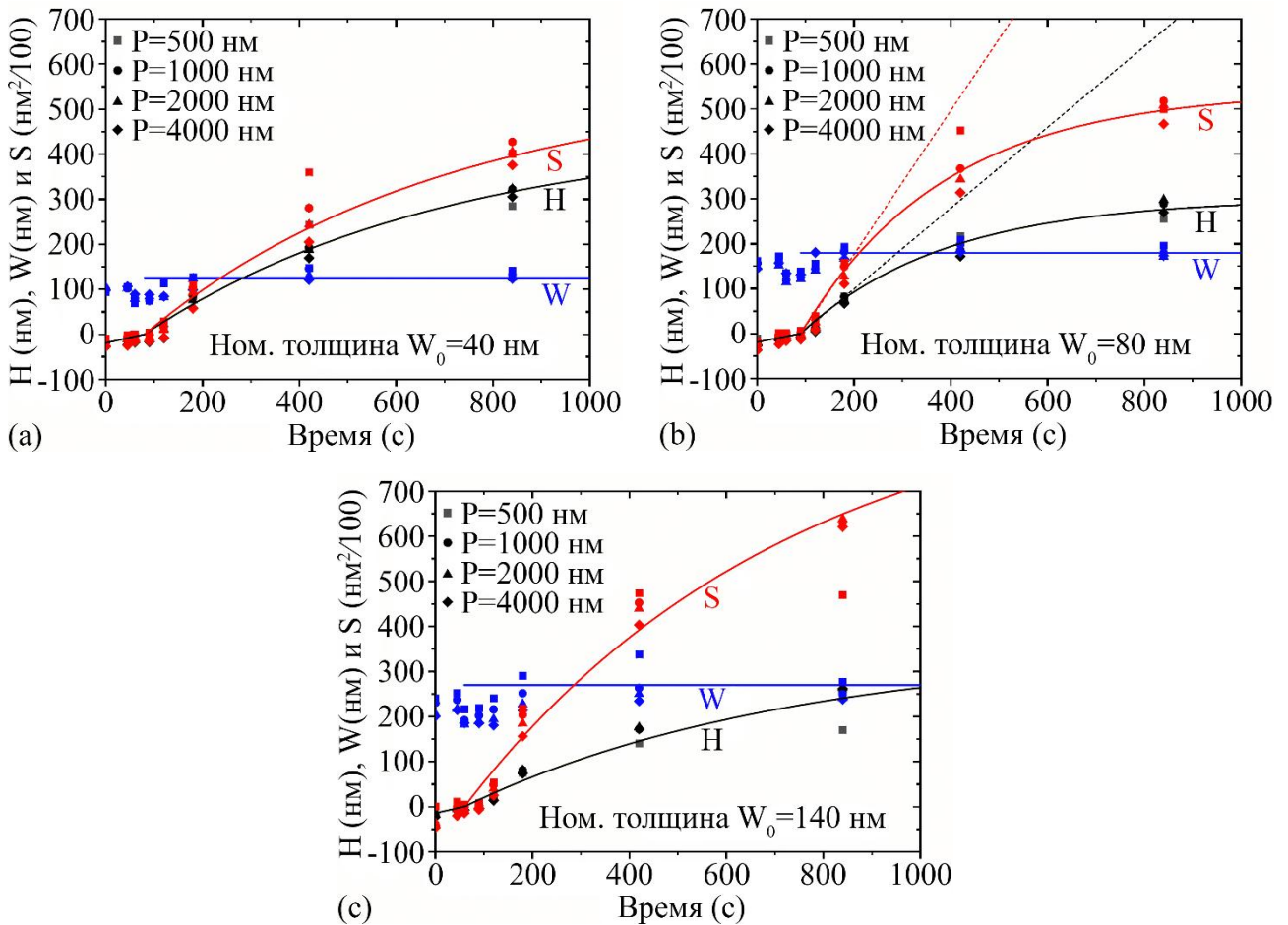


Рисунок 37 — Ограниченный режим роста GaAs НМ

Примечание. Символы — зависимости средней высоты, ширины и площади одномерных GaAs НМ от времени при различных номинальных толщинах канавок $W_0 = 40$ нм (а), 80 нм (б), 140 нм (в) и расстояниях между центрами канавок P , указанных в подписях [166]. Линии — Расчеты средней высоты по формуле (52) с отрицательными γ_2 и площади $S = WH$ при постоянной ширине W , соответствующей горизонтальным линиям на рисунках.

Значение $v = v_3 = 0,57$ нм/с в расчетах было тем же, что и для ННК, расчетные значения γ_1 были близки к единице. Значения средней толщины НМ W в расчетах были постоянными и равными 125, 180 и 270 нм при $W_0 = 40, 80$ и 140 нм, соответственно. Таким образом, GaAs НМ и ННК, выращиваемые в одном ростовом процессе, имеют принципиально различную кинетику роста: экспоненциальную для ННК и ограниченную для НМ (см. Рисунок 29). В работе [166] это различие было объяснено различной геометрией структур. Согласно

результатам [166], боковые грани всех структур принадлежат семейству низкоэнергетических фасеток (110). ННК имеют сечение в виде правильного шестиугольника, что обычно при росте в направлении $\langle 111B \rangle$. Все шесть граней ННК вертикальны. В случае НМ, вертикальными являются только широкие грани, а узкие грани на концах НМ наклонены под углами θ_1 и θ_2 к вертикали.

Указанное различие объясняется медленной нуклеацией зародышей на верхних гранях НМ в сравнении с ННК. Эффект связан с существенно большей длиной наклонных граней островка, зарождающегося в углах НМ и, соответственно, большей поверхностной энергией в сравнении с ННК. Это приводит к уменьшению скорости нуклеации Зельдовича [14] на несколько порядков величины и объясняет положительный диффузионный поток адатомов Ga на вершину ННК и отрицательный диффузионный поток с вершины НМ [166]. Отметим, что в уравнении (52) смена знака диффузионного потока с положительного на отрицательный происходит при отрицательном значении $\gamma_2 = 1 - n_*/(I\tau_f)$. Медленная нуклеация на вершинах НМ в используемой модели соответствует большим значениям пороговой концентрации адатомов Ga на вершине структуры n_* , необходимым для нуклеации зародыша, что и объясняет смену знака γ_2 .

2.6.4 Зависимость длины ННК от радиуса

Как уже указывалось в главе 1, классическая диффузионная зависимости длины ННК L от их радиуса R в данный момент времени t (или при данном значении $H = vt$) определяется выражением $L = A + B/R^\delta$, где A и B — не зависящие от радиуса константы, пропорциональные H , а степенной индекс δ зависит от доминирующего механизма диффузионного транспорта адатомов группы III на вершину ННК [14]. Например, $\delta = 1$ при сборе адатомов с верхней части ННК и $\delta = 2$ при сборе адатомов с поверхности подложки. Полученное в § 2.3 выражение для длины ННК (42) предсказывает, однако, более сложную зависимость на 2-м этапе роста ННК. Считая первую критическую длину L_1 малой,

что оправдано для малых диффузионных длин адатомов группы III на поверхности подложки [120], выражение (42) сводится к

$$L(H) = \frac{\chi\pi R}{2\xi\sin\alpha} \left[\exp\left(\frac{2\xi\tan\alpha}{\pi} \frac{H}{R}\right) - 1 \right]. \quad (70)$$

Единственным подгоночным параметром данного уравнения является величина ξ — доля адатомов группы III, мигрирующих на вершину ННК.

После достижения асимптотической стадии длина ННК определяется выражением (44), которое не содержит константы A , связанной с прямым попаданием материала в каплю или на плоскую вершину ННК. Однако длина затенения L_* сама является функцией (среднего) радиуса и расстояния между ННК R в соответствии с выражением (46). Поэтому вид зависимости длины ННК от радиуса в различные моменты времени может быть различным, и ее расчет требует аккуратного рассмотрения предыстории роста данного ННК на различных стадиях с учетом коллективных эффектов. Если же ННК с самого начала растут по закону (68), их длина обратно пропорциональна квадрату радиуса и также не содержит константы A .

На Рисунке 38 представлена зависимость длины GaAs ННК от их диаметра $2R$, полученная в работе [20]. Данные ННК выращивались методом МПЭ по Аукаталитическому механизму ПЖК на поверхности GaAs(111)В без оксидной маски. Ростовая температура была равна 585 °С, эффективная толщина осаждения GaAs H — 270 нм, при угле потока Ga $\alpha = 30^\circ$. Поверхностная плотность ННК N была равна $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, что примерно соответствует среднему расстоянию между ННК $P = 707 \text{ нм}$. Выражение (70) при $\beta = 120^\circ$ ($\chi = 1/\sin^2\beta = 1.333$) и $\xi = 1$ (100%-ный сбор адатомов Ga с боковой поверхности) хорошо описывает экспериментальные данные. Пунктирной линией на рисунке показана зависимость $L = (\chi/\cos\alpha + \lambda_f/R)H$, где λ_f есть диффузионная длина адатомов Ga на боковой поверхности ННК, при $\lambda_f = 433 \text{ нм}$. Очевидно, данная кривая не описывает экспериментальные данные. Штрих-пунктирная линия соответствует зависимости $L = (\chi/\cos\alpha + \Lambda_s^2/R^2)H$ [25], при эффективной диффузионной длине адатомов Ga на поверхности подложки $\Lambda_s = 96 \text{ нм}$. Эта кривая близка к экспериментальной.

Однако такой эффективный сбор материала вряд ли возможен с учетом паразитного роста между ННК и высокой температуры поверхности.

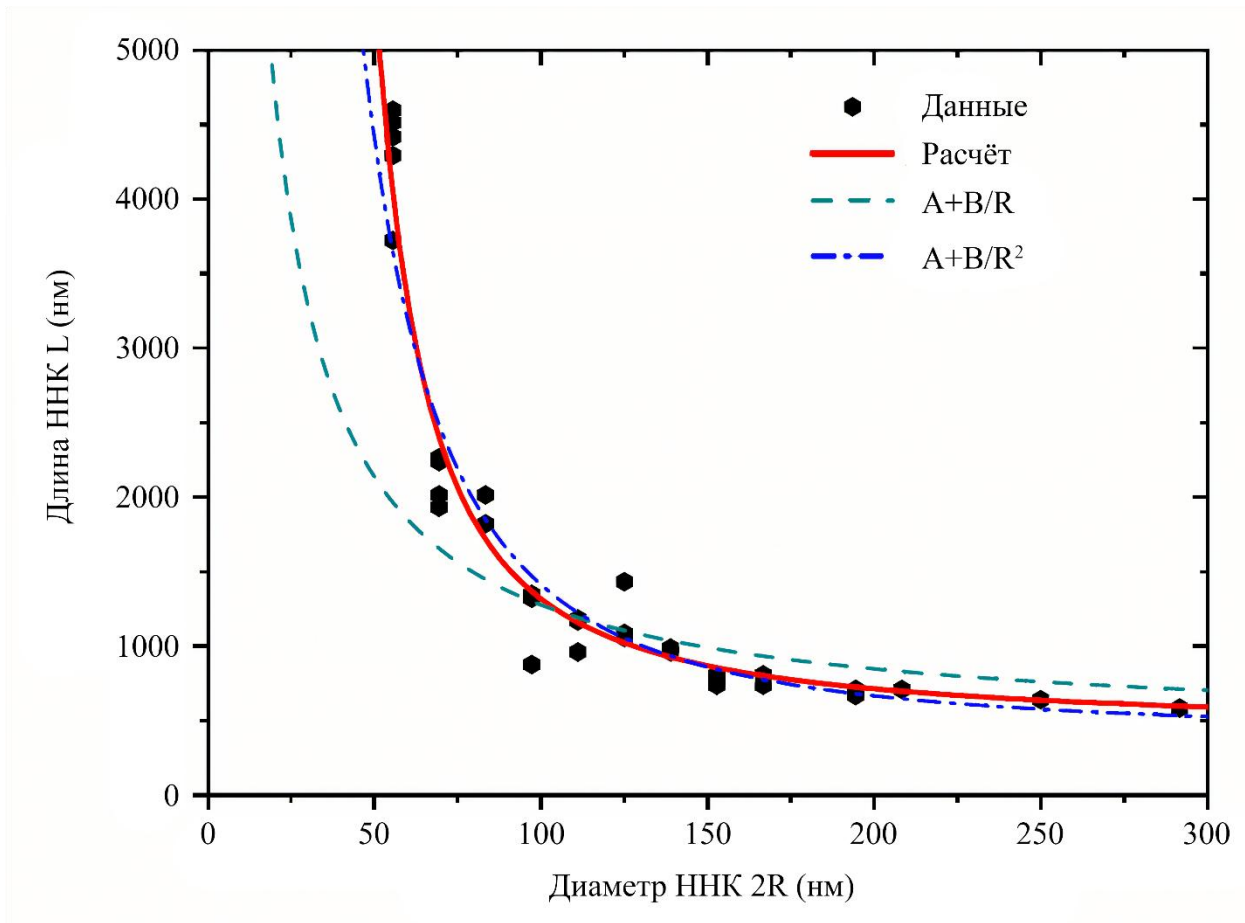


Рисунок 38 — Зависимость длины от диаметра для нерегулярного ансамбля GaAs ННК, выращенного методом МПЭ по Au-каталитическому механизму ПЖК на поверхности GaAs(111)В без оксидной маски

Примечание. Символы — данные работы [20]. Сплошная линия — расчет по формуле (70) при $\xi = 1$. Пунктирная и штрих-пунктирная линии — модели с диффузионными вкладами R^{-1} и R^{-2} , описанные в основном тексте.

На Рисунке 39 дана зависимость длины от диаметра для нерегулярного ансамбля InP ННК, выращенного методом МПЭ по Au-каталитическому механизму ПЖК на поверхности InP(111)В без оксидной маски при температуре 420 °С. Эффективная толщина осаждения InP была равна 250 нм, при угле потока In $\alpha = 35^\circ$. Формула (70) при $\beta = 125^\circ$ и $\xi = 0,446$ хорошо

описывает и эти данные. Отметим, что эффективность сбора адатомов группы III в данном случае ниже. Поэтому максимальное отношение L/H для InP ННК достигает лишь 8,8 для самых тонких ННК в данном образце ($R = 13$ нм). Для GaAs на Рисунке 38, это значение равно 17,4 при существенно большем минимальном радиусе ННК ($R = 30$ нм) за счет 100% эффективности сбора адатомов с боковой поверхности ($\xi = 1$).

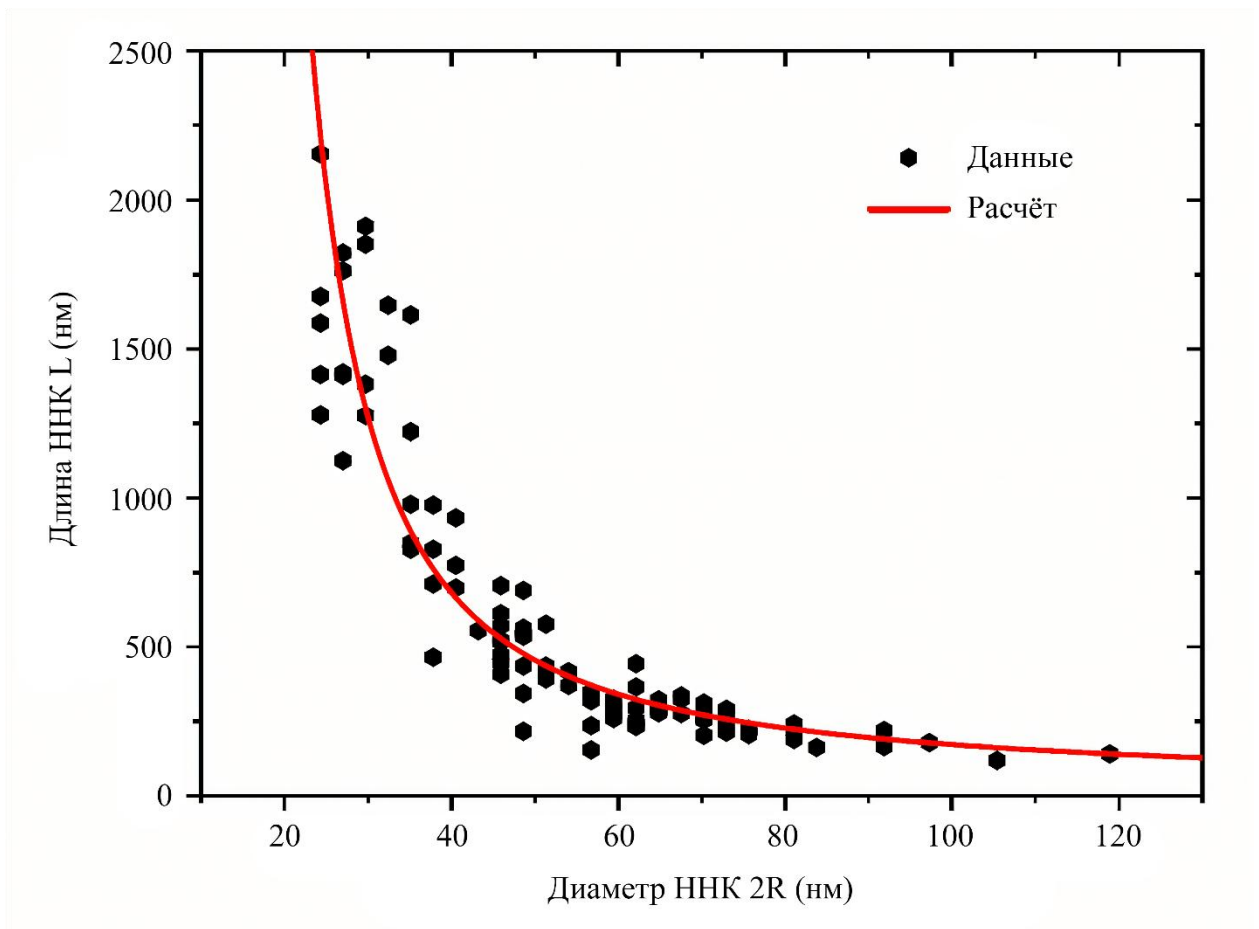


Рисунок 39 — Зависимость длины от диаметра для нерегулярного ансамбля InP ННК, выращенного методом МПЭ по Au-каталитическому механизму ПЖК на поверхности InP(111)В без оксидной маски

Примечание. Символы — данные работы [164]. Сплошная линия — расчет по формуле (70) при $\xi = 0,446$.

2.6.5 Кинетика радиального роста ННК

Один из сценариев радиального роста III–V ННК уже был рассмотрен в § 2.6.1. Как показано на Рисунке 33, Ga-каталитический GaAs ННК имел постоянный радиус и рос только вверх до момента достижения критической длины $L_* = \lambda = 1730$ нм. После этого начинался радиальный рост с сохранением цилиндрической формы ННК (или вертикальных фасеток), что типично для автокаталитического роста III–V ННК [42, 49, 131, 160, 166] и часто наблюдается при росте методом селективной эпитаксии [10, 167–169].

Проведенное в работе [126] теоретическое исследование радиального роста ННК на отражающих подложках предсказывает нелинейную зависимость безразмерного радиуса ННК R/R_1 от его безразмерной длины L/λ_3^{inc} с тем случае, когда лимитированная встраиванием в боковые грани диффузионная длина адатомов группы III λ_3^{inc} много больше радиуса ННК. Эта нелинейная зависимость определяется формулой (63). В приведенных переменных R/R_1 , эта зависимость не зависит ни от расстояния между ННК, ни от радиуса отверстий при селективной эпитаксии. Этот неожиданный результат подтверждается сравнением с экспериментальными данными работы [169].

Описанные в работе [169] GaAs ННК выращивались по механизму селективной эпитаксии методом ГФЭМО при температуре 750 °С в отверстиях слоя SiO₂ на поверхности GaAs(111)В, с расстоянием между центрами отверстий P , равным 600 нм, и различных диаметрах отверстий от 125 до 225 нм. Данные ННК имели форму, близкую к цилиндрической. Длина, радиус и соответствующий объем ННК измерялись в различные моменты времени, соответствующие прекращению роста после 20, 40, 60 и 80 минут осаждения GaAs. На Рисунке 40 приведены экспериментально измеренные зависимости длины и радиуса ННК от времени при различных диаметрах отверстий [169] и результаты их моделирования из работы [170]. Очевидно, что кривые сильно зависят от диаметра отверстий. В частности, ННК большего диаметра (выращенные в больших отверстиях) в любой

момент времени имеют меньшую длину, чем ННК меньшего диаметра. Это свойство наглядно демонстрирует диффузионный характер роста данных ННК.

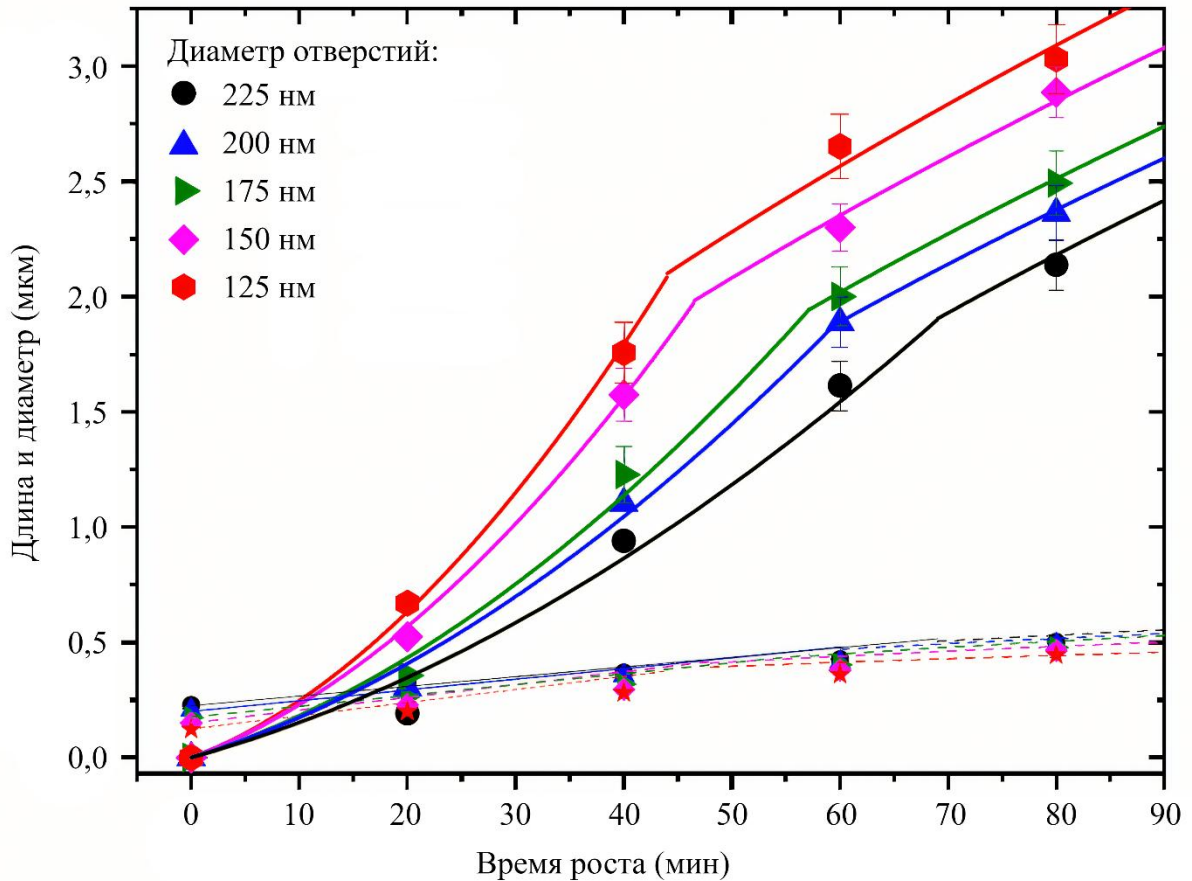


Рисунок 40 — Зависимости длины и диаметра GaAs ННК, выращиваемых методом ГФЭМОС по механизму селективной эпитаксии

Примечание. Символы — данные работы [169] при различных диаметрах отверстий в оксидном слое, указанных в подписи. Линии — результаты моделирования кинетики вертикального и радиального роста из работы [170].

На Рисунке 41 те же данные представлены в виде зависимостей безразмерного радиуса ННК $r = R/R_0$, где R_0 есть радиус отверстий от длины ННК при различном размере пор. Все экспериментальные зависимости хорошо укладываются на кривую, полученную из выражения (63) при $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 710$ нм. Универсальный вид кривой $r(L)$ при изменяющемся в широких пределах размере пор объясняется тем, что начальный радиус ННК R_1 (по окончании

нестационарной стадии роста, связанной с заполнением пор) пропорционален размеру пор. Существенное опережение радиального роста по сравнению с осевым (супралинейная зависимость) свидетельствует о том, что процесс десорбции атомов галлия с боковой поверхности ННК не является доминирующим фактором, ограничивающим их утолщение, даже в условиях повышенной температуры роста.

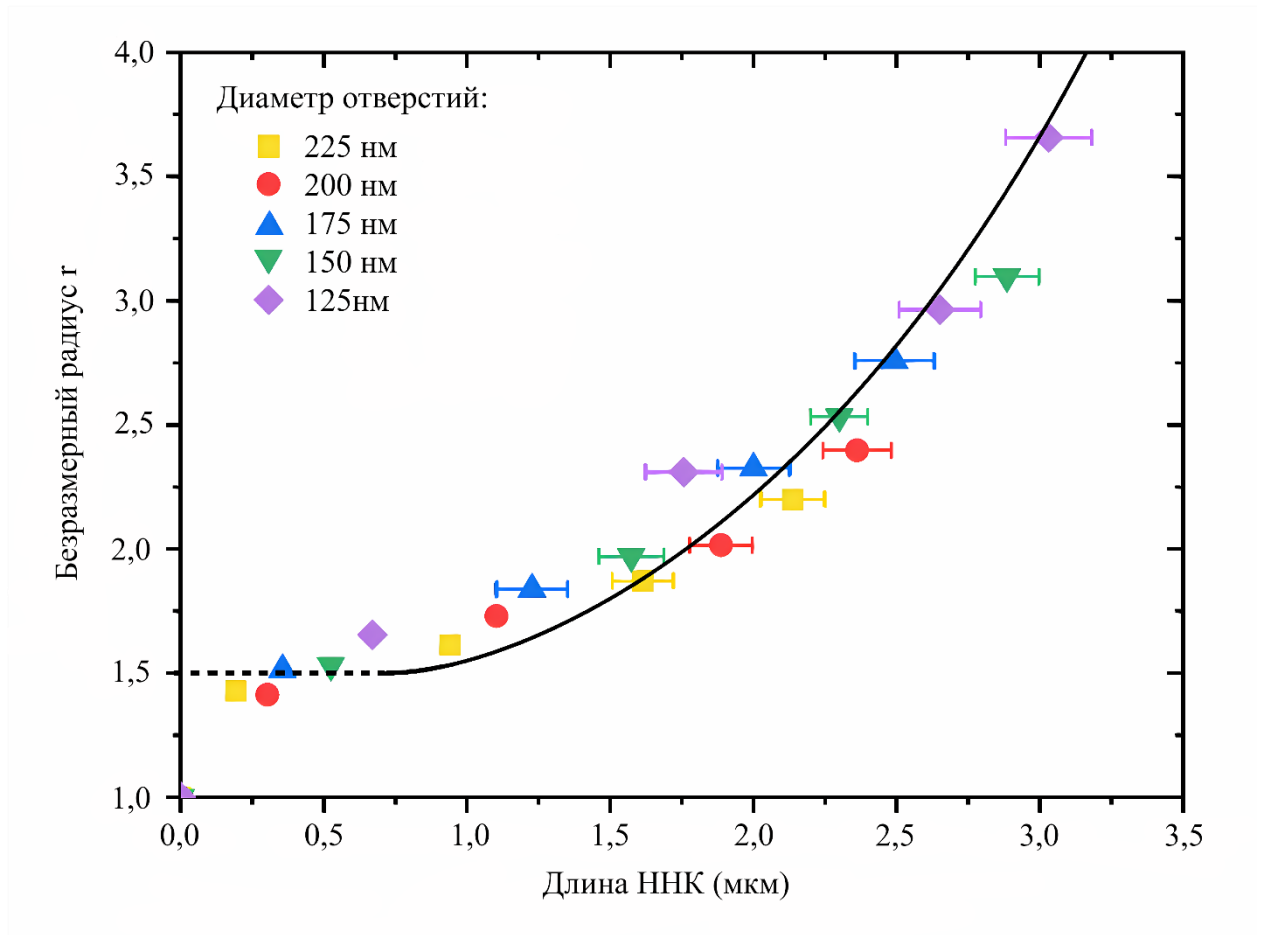


Рисунок 41 — Зависимости безразмерного радиуса GaAs ННК от их длины
Примечание. Символы — данные Рисунка 40 при различном размере отверстий, масштабированные в терминах безразмерного радиуса $r = R/R_0$ в предположении $R_1 = 1,5R_0$ (штрихованная линия). Сплошная линия — аппроксимация формулой (63) при $\alpha = 1/2$ и $\lambda_3^{inc} = 710$ нм.

2.7 Слои гексагонального Ge на боковых поверхностях

AlGaAs ННК

Как уже указывалось в § 1.8, III–V ННК в кристаллической фазе WZ являются перспективными виртуальными подложками для роста гексагональных слоев Ge и Si на их боковых поверхностях [154–157]. При этом $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК идеальны для осаждения решеточно-согласованных слоев Ge. В работе [156] синтез гибридных нано-гетероструктур Ge/AlGaAs осуществлялся на установке МПЭ Riber Compact 21 EB200, оборудованной эффузионными источниками для роста III–V полупроводников, а также электронно-лучевым испарителем для осаждения Ge. Таким образом, рост гетероструктурных ННК осуществлялся в едином ростовом процессе, стадии которого изображены на Рисунке 42. Вначале на подложках Si(111) были синтезированы ансамбли $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с номинальным содержанием AlAs $x = 0,3$. Рост ННК осуществлялся при температуре подложки 500–510 °C с использованием в качестве катализатора ПЖК-роста капель Au, сформированных методом осаждения тонкой пленки металла на нагретую поверхность подложки. Далее температура подложки понижалась до 320 °C и осуществлялось осаждение Ge со скоростью 0,2 Å/с в течение 20 мин. По завершении роста образцы с массивами ННК охлаждались до комнатной температуры и выгружались для исследования морфологических свойств методом РЭМ. Изучение структурных особенностей ННК было выполнено методом ПЭМ. Для этого использовался ПЭМ микроскоп Jeol JEM-2100F при напряжении ускоряющего поля 200 кВ (разрешение по точкам 0,19 нм, разрешение по линиям 0,11 нм). Исследование оптических свойств было выполнено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры КРС были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа Witec Alpha 300R при комнатной температуре. Для возбуждения использовался лазер Nd:YAG с удвоенной частотой 532 нм.

На Рисунке 43 дано изображение средней части AlGaAs ННК до осаждения слоя Ge, полученное методом сканирующей ПЭМ высокого разрешения. ПЭМ-

изображение и соответствующая картина электронной дифракции демонстрируют кристаллическую фазу WZ без кристаллографических дефектов.

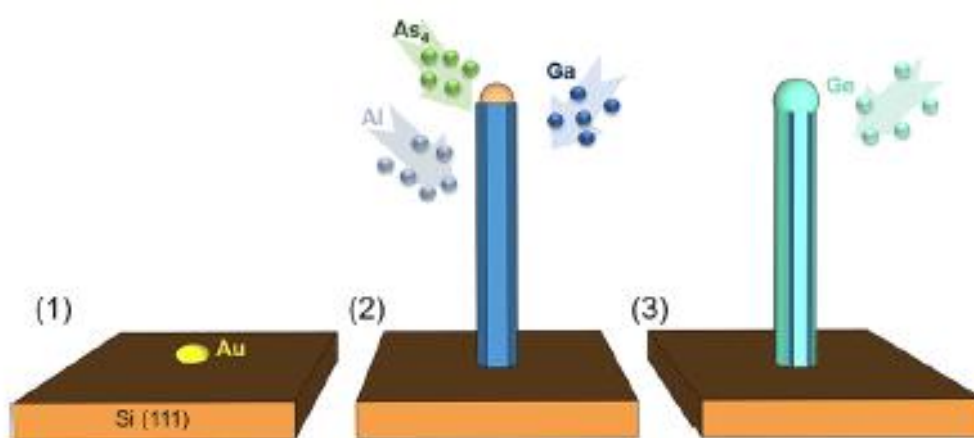


Рисунок 42 — Синтез слоев Ge на боковых поверхностях AlGaAs ННК: стадия (1) — Формирование капелек Au на поверхности подложки Si(111); стадия (2) — рост AlGaAs ННК методом ПЖК в условиях, способствующих формированию кристаллической фазы WZ; стадия (3) — Осаждение Ge на боковых поверхностях ННК

На Рисунке 44 даны РЭМ-изображения ансамбля AlGaAs ННК до и после осаждения Ge. Синтезированные ННК имеют вертикальную ориентацию и форму «карандаша» с характерной для AlGaAs ННК заостренной вершиной (Рисунок 44a). Средняя длина ННК составляет 2400 нм, а средний диаметр незаостренной части — 50 нм. После осаждения Ge латеральный размер ННК увеличивается в среднем на 5 нм. Это означает, что квази-двумерный слой Ge осаждается на боковых поверхностях AlGaAs ННК непосредственно из газовой фазы (по механизму «пар-кристалл»). Также наблюдается формирование трехмерных кристаллитов Ge на вершинах ННК, которые хорошо видны на вставке Рисунок 44b и отсутствуют на вставке Рисунок 44a. Данные кристаллиты формируются по механизму ПЖК и имеют кристаллическую структуру, отличную от слоя Ge на боковых поверхностях ННК [157, 171].

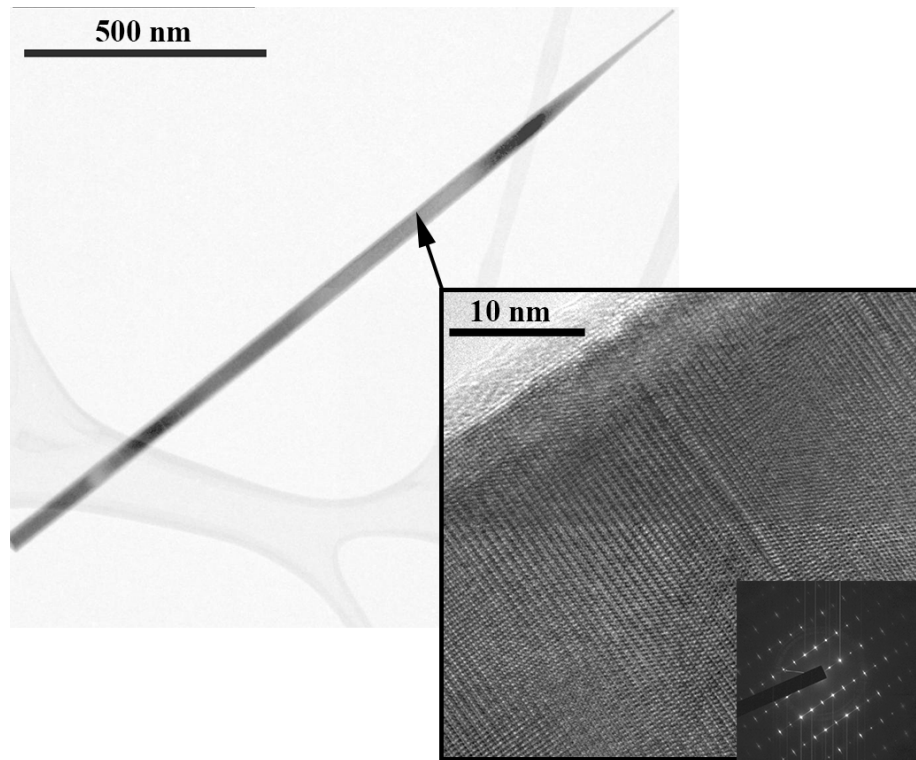


Рисунок 43 — ПЭМ изображение высокого разрешения от средней части AlGaAs ННК с соответствующей дифракционной картиной, демонстрирующие кристаллическую фазу WZ

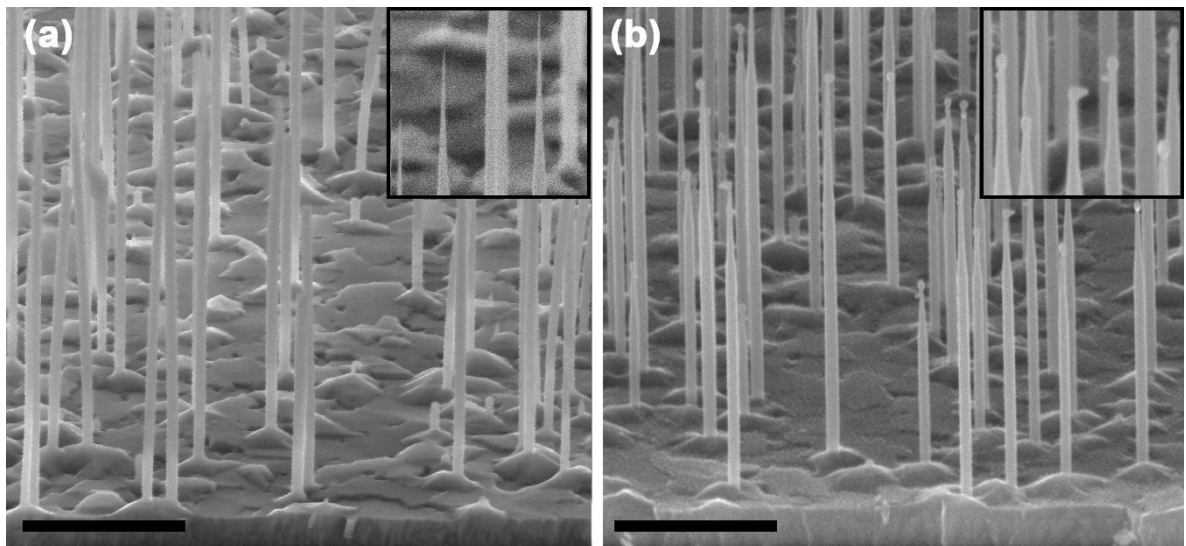


Рисунок 44 — РЭМ-изображения AlGaAs ННК до (a) и после (b) осаждения Ge
Примечание. Масштабная метка соответствует 1000 нм. На вставке к Рисунку (b) хорошо видны кристаллиты Ge на вершинах ННК.

Спектр КРС самой верхней части ННК, то есть там, где были сформированы трехмерные кристаллиты Ge, показан на Рисунке 45. Помимо пиков, отвечающих GaAs и AlAs, на спектре имеются два пика, отвечающих Ge, а именно, 200 см^{-1} и 300 см^{-1} . Пик на частоте 300 см^{-1} характерен для всех политипов Ge (в зависимости от симметрии политипа он может расщепляться на несколько пиков и немного смещаться). Пик на частоте 200 см^{-1} , запрещенный для политипов 3С и 2Н, ранее наблюдался в гексагональных фазах Ge, которые получались при огромных давлениях в процессе наноиндентирования. У основания ННК этот пик отсутствует. Для изучения оптических свойств гексагональных фаз Ge в работе [171] выполнено моделирование структур различных гексагональных политипов Ge методом функционала плотности.

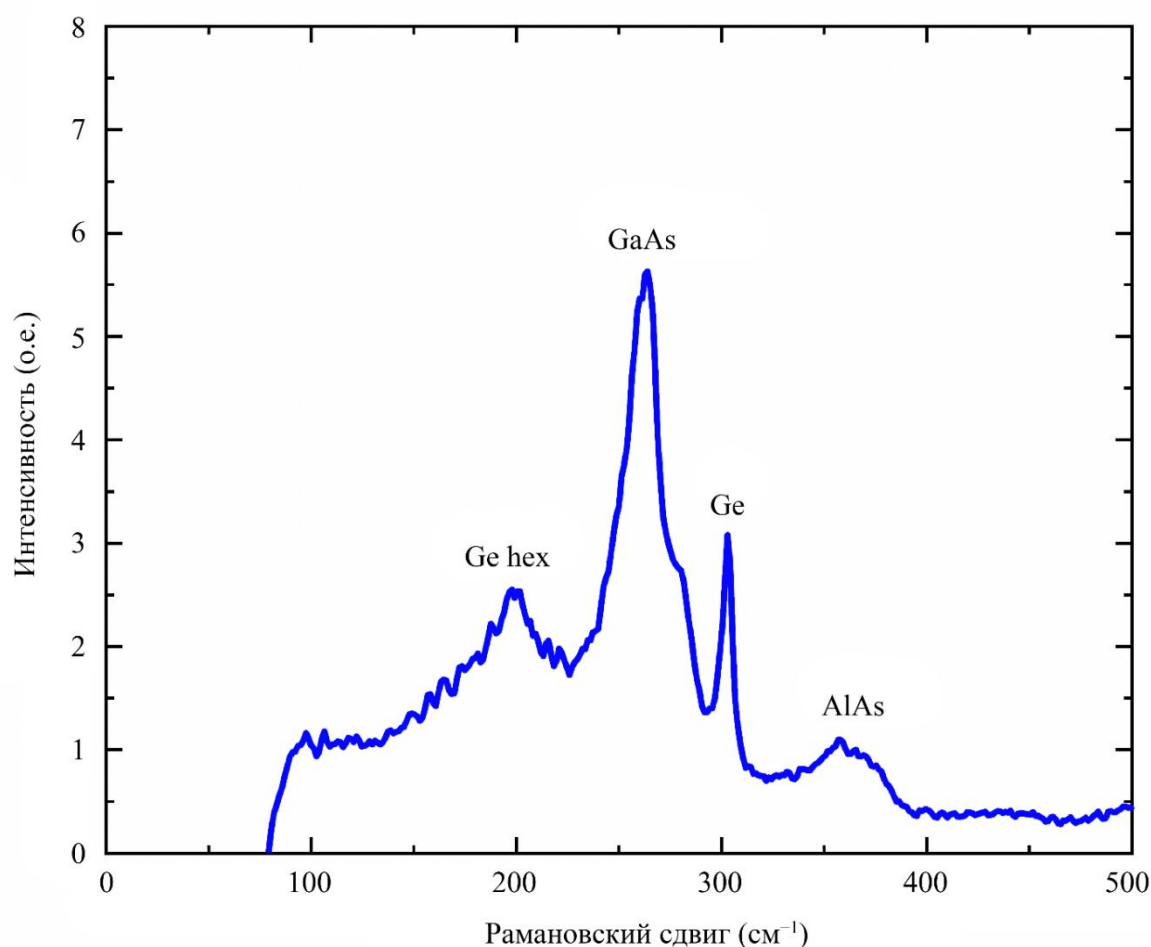


Рисунок 45 — КРС спектр верхней части массива Ge/AlGaAs ННК. Пик на частоте 200 см^{-1} соответствует гексагональному политипу Ge-21R

В частности, были рассчитаны КРС спектры различных политипов Ge. Оказалось, что спектры двух политипов вполне могут соответствовать экспериментально наблюдаемому спектру от кристаллитов Ge на Рисунке 45, а именно, 21R и 6H. Теоретический спектр КРС Ge-21R имеет три наиболее высоких пика, а именно, 295 см^{-1} , 250 см^{-1} и 200 см^{-1} . Первый и третий пики полностью соответствуют экспериментальным данным, а второй пик может быть не виден из-за сильного пика GaAs. Теоретический КРС спектр Ge-6H также имеет три наиболее высоких пика, а именно, 280 см^{-1} , 255 см^{-1} и 165 см^{-1} . В данном случае совпадение с наблюдаемым спектром не такое хорошее, но тем не менее, приемлемое, учитывая, что спектр получен не с объемного Ge, а с нанокристаллитов на вершине ННК. В любом случае, нанокристаллиты Ge, формирующиеся на вершине AlGaAs ННК по механизму ПЖК, содержат политипную фазу, отличную от чистой гексагональной фазы 2H.

Обратимся теперь к исследованию структуры слоев Ge на боковых поверхностях AlGaAs ННК. Структурный анализ образцов был проведен с помощью ПЭМ. Для этого одиночные ННК были механически отделены от подложки и перенесены на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. ПЭМ-изображение низкого разрешения на Рисунке 46a в направлении $[11\bar{2}0]$ показывает низкую плотность кристаллографических дефектов (не более одного дефекта на 1 мкм в соответствии с измерениями методом сканирующей ПЭМ высокого разрешения). Довольно неожиданным результатом является неоднородное распределение Ge по боковой поверхности AlGaAs ННК. Из ПЭМ-изображений высокого разрешения и данных элементного анализа методом EDX (Рисунок 46b) хорошо видно, что Ge формируется в виде полосок, а не сплошного слоя, полностью покрывающего боковые поверхности ННК. Это наблюдение было подтверждено измерениями вдоль направления $[\bar{1}100]$, полученными при вращении ННК вокруг оси роста (Рисунок 46c). На Рисунке 46d представлена иллюстрация геометрии AlGaAs ННК с полосками Ge на боковых поверхностях. Шесть эквивалентных полосков Ge с толщиной примерно 6 нм и шириной 17 нм

декорируют боковые фасетки ННК по всей их длине. Данная геометрия была подтверждена аналогичными измерениями на 20 ННК Ge/AlGaAs.

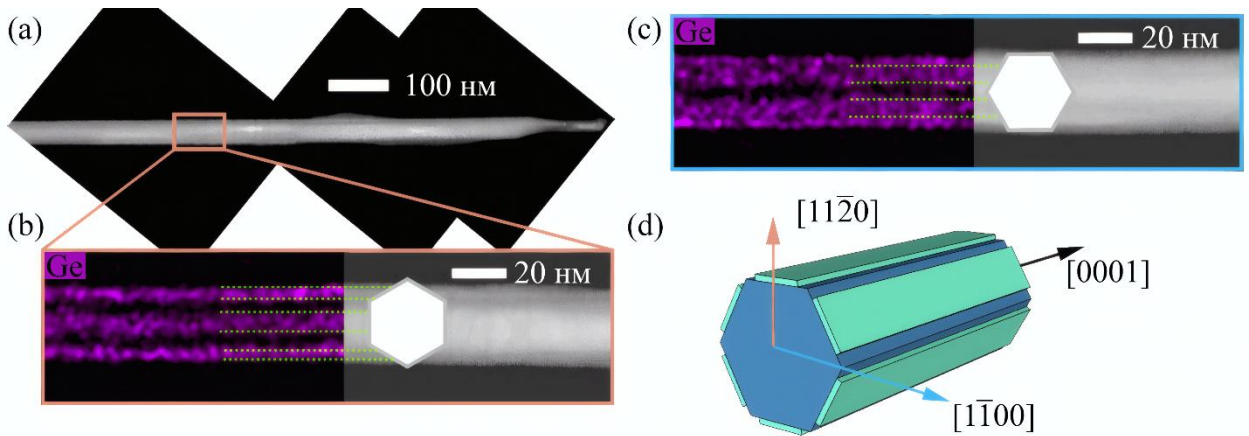


Рисунок 46 — Полоски гексагонального Ge на боковой поверхности AlGaAs ННК: (a) — ПЭМ-изображение AlGaAs-Ge ННК; (b)–(c) — суперпозиция ПЭМ и EDX изображений того же Ge/AlGaAs ННК, полученных в направлениях $[11\bar{2}0]$ и $[\bar{1}100]$ соответственно; (d) — иллюстрация геометрии полосок Ge на поверхности AlGaAs ННК. Полоски имеют поперечный размер $x = 17$ нм и высоту $y = 6$ нм, в то время как поперечный размер боковой фасетки ННК

$$R = 25 \text{ нм}$$

На Рисунке 47 представлены результаты исследования кристаллической структуры Ge/AlGaAs ННК методом ПЭМ высокого разрешения. ПЭМ изображение на Рисунке 47a имеет тот же вид, что и приведенное на Рисунке 43 изображение AlGaAs ННК до осаждения Ge. Картина микродифракции от области, расположенной посередине боковой фасетки ННК, в точности соответствует гексагональной фазе 2H. Рефлексы от кубической фазы 3C или других политипов отсутствуют. Таким образом, подтверждается наследование гексагональной фазы Ge, осажденного на боковых поверхностях AlGaAs ННК, от вюрцитной структуры последних. Этот результат соответствует полученным ранее данным [154, 155]. Однако, ранее полученные слои Ge полностью покрывали боковую поверхность GaAs ННК, в то время как в случае AlGaAs с составом по AlAs $x = 0,3$ наблюдается формирование полосков Ge в центре боковых граней.

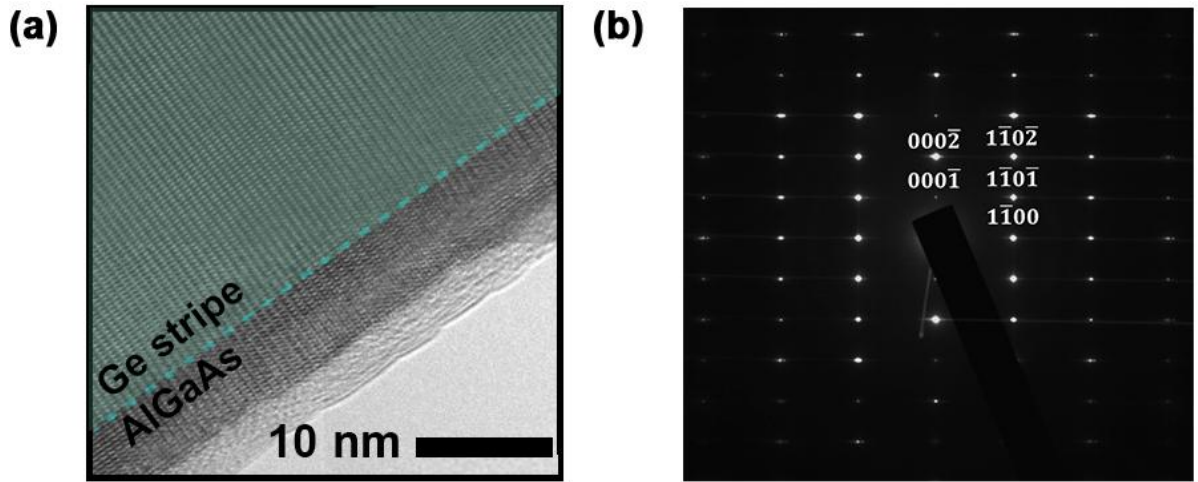


Рисунок 47 — Гексагональная фаза 2Н полосков Ge на боковых поверхностях AlGaAs ННК: (a) — ПЭМ-изображение высокого разрешения в направлении $[11\bar{2}0]$; (b) — картина микродифракции, демонстрирующая чистую фазу Ge 2Н

Для объяснения данной морфологии была предложена следующая энергетическая модель. Рассматривается изменение поверхностной энергии после формирования прямоугольного полоска Ge ширины x , высоты y и длины L , равной длине первоначального AlGaAs ННК:

$$\Delta F_{surf} = 2yL\gamma_{Ge}^* + xL(\gamma_{Ge} + \gamma_{Ge-AlGaAs} - \gamma_{AlGaAs}). \quad (71)$$

Здесь γ_{Ge}^* есть поверхностная энергия латеральных фасеток полоска Ge, γ_{Ge} — поверхностная энергия гексагонального Ge в плоскости боковой поверхности, $\gamma_{Ge-AlGaAs}$ — межфазовая энергия интерфейса Ge/AlGaAs, и γ_{AlGaAs} — поверхностная энергия вюрцитного AlGaAs в той же плоскости (см. Рисунок 48a). Первый член в правой части (71) описывает поверхностную энергию двух боковых поверхностей полоска, а второй — изменение поверхностной энергии боковой грани ННК за счет формирования слоя Ge и интерфейса Ge/AlGaAs, покрывающих соответствующую площадь поверхности AlGaAs. Мы пренебрегаем вкладами от вершины и основания ННК, исчезающими в пределе $L/R \rightarrow \infty$, где R есть ширина боковой фасетки ННК.

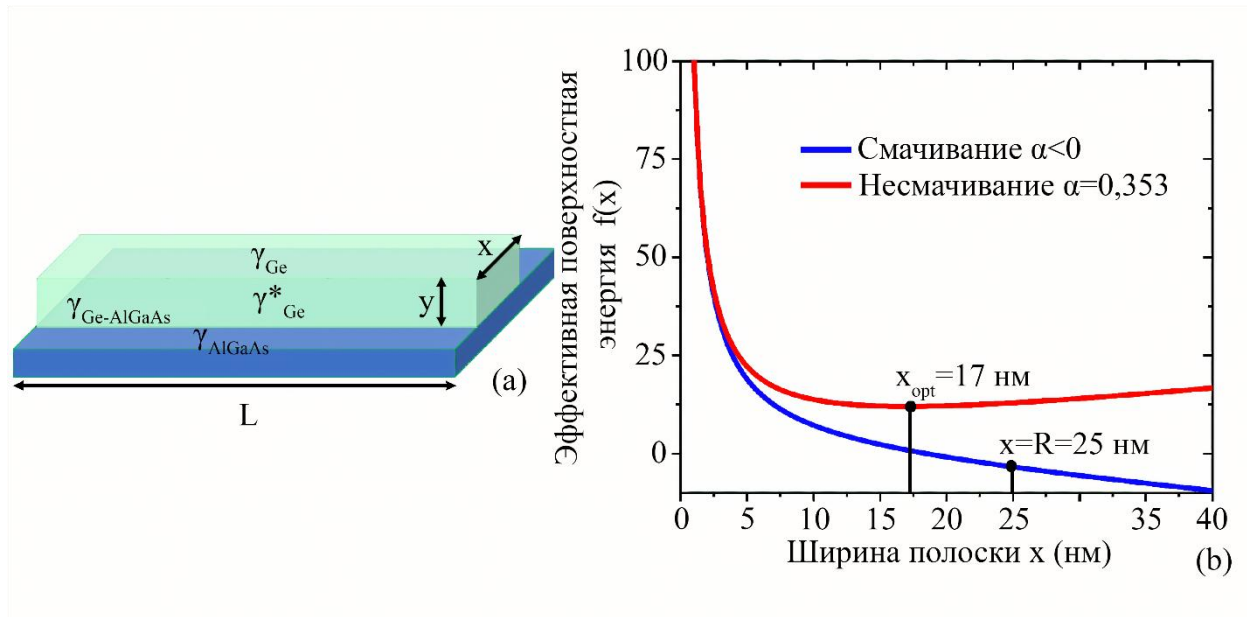


Рисунок 48 — Энергетическая модель, объясняющая формирование полоска Ge на боковой поверхности AlGaAs ННК: (а) — геометрия системы с указанием поверхностных энергий различных границ раздела; (б) — эффективная поверхностная энергия в случае несмачивания ($\alpha < 0$) и смачивания ($\alpha > 0$); последний случай соответствует результатам эксперимента при значении $\alpha = 0,353$ [156]

Рассматривая изменение поверхностной энергии на единице длины ННК, $f = \Delta F_{surf} / (2L\gamma_{Ge}^*)$, нормированное на $2\gamma_{Ge}^*$, имеем:

$$f = \frac{V}{x} + \alpha x. \quad (72)$$

Здесь $V = xu$ есть объем полоска на единицу длины ННК, и $\alpha = (\gamma_{Ge} + \gamma_{Ge-AlGaAs} - \gamma_{AlGaAs}) / (2\gamma_{Ge}^*)$ есть приведенная разность между суммарной поверхностной энергией гексагонального Ge и интерфейса Ge/AlGaAs и поверхностной энергией вюрцитного AlGaAs (γ_{AlGaAs}). Если коэффициент α отрицателен, Ge смачивает боковую поверхность AlGaAs ННК в противном случае Ge формирует полосок в центре грани [40]. На Рисунке 48b показано, что функция f монотонно убывает в случае «смачивания» (при $\alpha < 0$), а значит, минимум энергии соответствует сплошному покрытию боковой грани ННК при любой ее ширине (в частности, при $R = 25$ нм для ННК, показанного на Рисунке 46). В случае

«несмачивания» при $\alpha > 0$, поверхностная энергия f имеет минимум при ширине полоска $x = x_{opt}$ и прочих параметрах, равных

$$x_{opt} = \sqrt{\frac{V}{\alpha}}, y_{opt} = \sqrt{\alpha V}, \frac{y_{opt}}{x_{opt}} = \alpha. \quad (73)$$

Следовательно, оптимальная морфология Ge на боковой поверхности ННК соответствует фиксированному аспектному соотношению α при любом V . Ge формируется в виде полоска в том случае, если $x_{opt} < R$. При $x_{opt} > R$ Ge будет покрывать всю грань ННК. Отметим, что значение x_{opt} зависит от количества осажденного Ge V , что дает дополнительную возможность управления морфологией гексагональных структур Ge/AlGaAs в ННК.

Таким образом, построенная энергетическая модель объясняет формирование слоя Ge в виде полоска тем фактом, что Ge не смачивает боковую поверхность $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК данного состава. Очевидно, что управляющий параметр модели $\alpha = (\gamma_{Ge} + \gamma_{Ge-AlGaAs} - \gamma_{AlGaAs}) / (2\gamma_{Ge}^*)$ зависит от состава ННК и, очевидно, уменьшается и меняет знак с положительного на отрицательный при увеличении x . Это было подтверждено в работах [156, 157]. В частности, на Рисунке 49 показано, что Ge полностью покрывает боковые грани вюрцитных GaAs ННК того же размера и выращенных в тех же условиях, что и рассмотренные выше $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ННК.

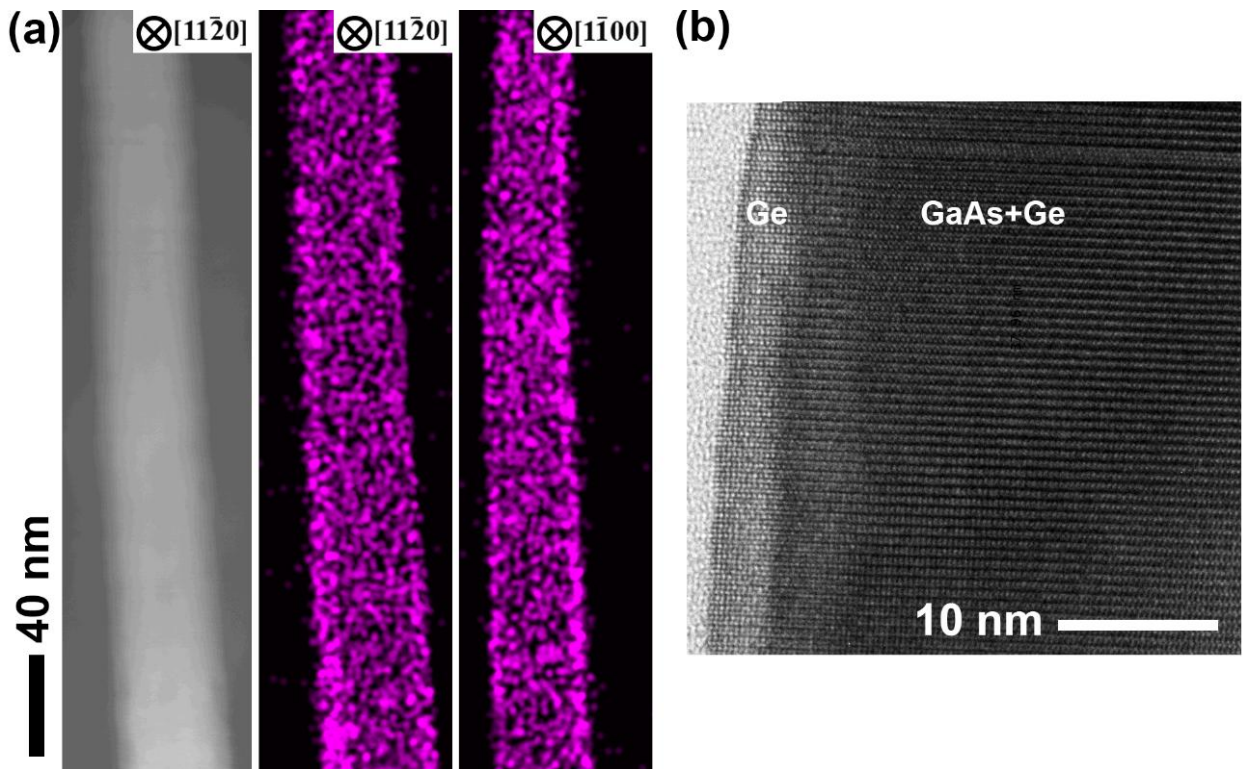


Рисунок 49 — Слои Ge, полностью покрывающие боковые грани GaAs ННК: (a) — изображения сканирующей ПЭМ и EDX одиночного Ge/GaAs ННК NW в направлениях $[11\bar{2}0]$ и $[\bar{1}100]$; (b) — ПЭМ-изображение высокого разрешения Ge/GaAs ННК, ориентированного вдоль оси $[11\bar{2}0]$. В отличие от AlGaAs, Ge полностью покрывает боковые грани GaAs ННК

2.8 Выводы по главе 2

Сформулируем кратко основные выводы и результаты, полученные в настоящей главе.

Проведено теоретическое исследование осевого и радиального роста ансамблей III–V ННК с учетом коллективных эффектов, включающих теневой эффект при МПЭ, паразитный рост на поверхности между ННК и ре-эмиссию с поверхности подложки.

Показано, что максимальная скорость осевого роста ННК достигается в случае, когда ансамбль ННК адсорбирует все атомы группы III, приходящие из газовой фазы, и отсутствует радиальный рост. Данный режим редко наблюдается на начальном этапе роста, но всегда достигается на асимптотической стадии.

Скорость осевого роста ННК радиуса $R = const$ в этом оптимальном режиме не зависит от длины ННК и равна $1/(N\pi R^2)$, где N есть поверхностная плотность ННК. Проведен учет паразитного роста на подложках без оксидных масок и показано, что в отсутствие десорбции с поверхности коэффициент ускорения осевого роста ННК в сравнении с двумерным слоем может достигать огромных значений — порядка 50 даже при наличии паразитных структур на поверхности подложки.

Проведена систематизация режимов осевого роста ННК постоянного радиуса при наличии десорбции или диффузии атомов группы III на поверхность подложки. Выделено три принципиально различных стадии:

- 1) короткая инкубационная стадия с линейным возрастанием длины ННК со временем;
- 2) нелинейная стадия, на которой длина ННК экспоненциально зависит от времени;
- 3) асимптотическая стадия с максимальной скоростью роста.

Все эти стадии наблюдаются экспериментально в различных технологиях (МПЭ, ГФЭМОС) синтеза ННК по механизмам ПЖК и СЭ для GaAs, InAs и InP ННК. Построенная модель с минимальным количеством подгоночных параметров хорошо описывает всю совокупность экспериментальных данных по этим системам.

Показано, что при диффузионном характере роста зависимость длины ННК от их радиуса при фиксированной толщине осаждения всегда убывающая, однако более сложная, чем полученные ранее зависимости $R^{-\delta}$ в линейных по времени моделях. Экспоненциальный закон удлинения ННК приводит к обратной зависимости от радиуса под знаком экспоненты, что подтверждается экспериментальными данными по различным III–V ННК.

Построена модель одновременного осевого и радиального роста III–V ННК. Получены точные решения для зависимостей длины и радиуса цилиндрических ННК от времени на асимптотической стадии, позволяющие, в частности, объяснить двухстадийный характер роста Ga-каталитического GaAs ННК, наблюдаемый *in situ*. Показано, что радиальный рост ННК с каплей на вершине никогда не приведет к

слиянию ННК в сплошной слой из-за наличия фокусирующего эффекта капли. Выявлены условия, при которых зависимость радиуса от длины ННК не содержит зависимости от диаметра отверстий и расстояния между ними при СЭ. Эта универсальная нелинейная зависимость подтверждена экспериментальными данными по кинетике роста GaAs ННК методом ГФЭМОС.

Показано, что отрицательная разность химических потенциалов адатомов группы III на вершине ННК и других анизотропных наноструктур на его боковых поверхностях приводит к смене направления диффузионного потока с восходящего на нисходящий. Это приводит к режиму ограниченного осевого роста с насыщением длины ННК или высоты структуры на некотором критическом значении. Смена режима роста с экспоненциального для GaAs ННК на ограниченный для GaAs НМ, синтезируемых в одном процессе СЭ в идентичных условиях, объясняется различиями в их геометрии, приводящим к более медленной нуклеации и большей концентрации адатомов Ga на вершинах НМ по сравнению с ННК.

Методом комбинационного рассеяния исследованы оптические свойства нанокристаллитов Ge на вершинах вюрцитных AlGaAs ННК и продемонстрировано наследование кристаллической фазы последних. Данные кристаллиты Ge содержат гексагональные политипы 21R и, возможно, 6H, которые отличны от чисто гексагональной фазы 2H слоев Ge на боковых гранях ННК.

Построена энергетическая модель, объясняющая морфологическую особенность формирования гексагонального Ge в виде полосков шириной 17 нм в центре боковой грани ННК шириной 25 нм. Полоски формируются за счет положительной энергии интерфейса Ge/AlGaAs (случай «несмачивания»), которая зависит от состава тройных ННК и определяет ширину полоска. При осаждении Ge в аналогичных условиях на боковые грани GaAs ННК наблюдается полное покрытие граней, что соответствует переходу к случаю «смачивания». Зависимость энергетически выгодной конфигурации слоя Ge от состава $Al_xGa_{1-x}As$ ННК x , количества осажденного Ge и ширины грани ННК открывает широкие возможности по управлению морфологией гексагональных нано-гетероструктур Ge/AlGaAs, а также в других решеточно-согласованных системах материалов данного типа.

Глава 3 Оптические исследования нано-гетероструктур на основе нитевидных нанокристаллов III–V

В настоящей главе представлены результаты по разработке методологии и специализированного стенда для оптической диагностики источников одиночных фотонов с использованием интерферометра Брауна — Твисса (БТ), совмещенного с флуоресцентным микроскопом с лазерным возбуждением, и результаты проведенных исследований по измерению автокорреляционной функции (АКФ) и других характеристик излучения от квантовых точек (КТ) (In)GaAs в AlGaAs ННК [172, 173]. Приведены результаты теоретических исследований профилей состава в гибридных наноструктурах GaAs/AlGaAs в ННК. Также изложены результаты оптических исследований и моделирования зонной структуры AlGaAs ННК различного состава в кристаллической фазе WZ [53].

3.1 Время-разрешенная люминесцентная спектроскопия

Люминесценция полупроводниковых материалов является фундаментальным оптическим явлением, возникающим за счет рекомбинации возбужденных электрон-дырочных пар и позволяющим исследовать электронные свойства и динамику носителей заряда в объемных материалах и наноматериалах [174]. Стационарная люминесцентная спектроскопия, основанная на измерении интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) при постоянном возбуждении, широко используется для определения ширины запрещенной зоны, примесных уровней и исследования экситонных эффектов [174, 175]. Анализ спектральных характеристик и интенсивности излучения позволяет определить механизмы оптической рекомбинации и дает информацию о качестве материала [174], что широко используется при исследовании структур для светодиодов [176], солнечных элементов [177] и лазеров [178].

Время-разрешенная люминесцентная спектроскопия позволяет исследовать динамику оптической рекомбинации носителей заряда в полупроводниках путем измерения кривых затухания излучения на временных масштабах от пико- до миллисекунд [179, 180]. Данный метод применяется для исследования динамики

процессов безызлучательной рекомбинации, захвата носителей заряда и переноса энергии, что важно для оптимизации характеристик полупроводниковых приборов и устройств [181]. Оптические исследования полупроводниковых наноструктур, включая квантовые точки [182] и ННК [183], обычно проводятся комбинированными методами статической и время-разрешенной люминесценции. Такие наноструктуры могут служить эффективными источниками одиночных фотонов [8, 9, 96], необходимых для квантовых технологий передачи информации, квантовых вычислений и криптографии.

Диагностика одиночных фотонов и управление однофотонным излучением требует применения специальных корреляционных методов измерения, например, регистрации двух-временной корреляции напряженности поля. Это позволяет изучать статистические свойства и флуктуации излучения [184] и тонкие динамические эффекты, связанные с «мерцанием» излучения от квантовых точек [185] и спектральной диффузией в однофотонных излучателях [186]. Особую роль в этих исследованиях играют измерения временной анти-корреляции излучения, что и позволяет отличать классические источники света от квантовых [187]. Автокорреляционные функции могут быть измерены методами интерферометрии [188]. Один из таких методов основан на измерениях интерференции первичного возбуждающего излучения и люминесцентного излучения от исследуемого объекта [188]. Для этого обычно используется двухлучевой интерферометр Майкельсона, где измерения интерференционных картин при точно контролируемой разности в длинах плеч интерферометра позволяет определить статистику излучения.

Другим методом измерения АКФ является интерферометрия БТ (иначе — интерферометрия интенсивности) [189]. Данный метод основан на известном эффекте Хэнбери Брауна и Твисса, проявляющемся в корреляции интенсивности, получаемой двумя детекторами [189]. Регистрируемый в интерферометрии БТ сигнал связан с флуктуациями интенсивности излучения и не зависит от интерференции или фазовых соотношений электромагнитных полей. Корреляционная функция второго порядка

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (74)$$

получается путем измерения и усреднения зависящей от времени интенсивности сигнала фотодетектора $I(t)$. Интенсивность $I(t)$ пропорциональна числу фотонов $n(t)$, испускаемых в данный момент времени, поэтому уравнение (74) для АКФ можно записать в виде:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n(t)n(t + \tau) \rangle}{\langle n(t) \rangle^2}. \quad (75)$$

Значение АКФ при $t = 0$ определяет характер излучения. Когерентное классическое излучение соответствует $g^{(2)}(0) = 1$; при $g^{(2)}(0) > 1$ имеет место группировка, а при $g^{(2)}(0) < 1$ — анти-группировка фотонов. Однофотонное излучение соответствует $g^{(2)}(0) \rightarrow 0$.

3.2 Методология диагностики однофотонного излучения

Ниже излагаются основы разработанной под руководством и при участии автора диссертационной работы методологии и экспериментального стенда, используемого для диагностики однофотонных источников. Измерения проводятся на интерферометре БТ. Основным измерительным принципом является разделение излучения исследуемого объекта на два луча и подсчет числа фотонов на двух детекторах. Время задержки регистрации фотонов на одном из детекторов записывается и сравнивается с результатами предыдущих измерений на другом детекторе. На основе полученных данных строится и математически обрабатывается гистограмма временных событий регистрации фотонов. Эта гистограмма дает АКФ $g^{(2)}(\tau)$. Таким образом, в данном методе измеряется условная вероятность событий испускания фотона, устойчивая к экспериментальным погрешностям, связанным с механическими и оптическими нестабильностями. Оптический стенд включает в себя флюоресцентный микроскоп с лазерным возбуждением, где интерферометр БТ используется как один из детекторов. В настоящей работе стенд используется для измерений АКФ излучения от одиночных (In)GaAs КТ в матрице AlGaAs ННК [96, 172, 173]. Следует, однако,

отметить, что возможности измерительного оборудования корреляционной спектроскопии не ограничиваются регистрацией одиночных фотонов и их АКФ. Могут проводиться и более сложные кинетические измерения, например, много-экситонной рекомбинации [190], а также корреляционные измерения фотонных источников в других системах материалов в широкой области температур и мощностей возбуждения.

3.2.1 Функциональная схема стенда

Функциональная схема измерительного стенда представлена на Рисунке 50. Зеленая пунктирная линия показывает оптический путь возбуждающего излучения. Лазерный луч проходит через телескоп, который позволяет изменять расходимость луча для его фокусировки на исследуемом объекте в зависимости от его положения в микроскопе. Автоматизированный аттенюатор позволяет проводить измерения зависимости характеристик полезного сигнала от мощности возбуждающего излучения. В зависимости от задачи, используются различные способы и оптические устройства ввода лазерного излучения в микроскоп, например, длинноволновые интерференционные фильтры для измерения Стоксовых сдвигов ФЛ или коротковолновые фильтры для анти-Стоксовых сдвигов. Интерференционные фильтры направляют большую часть возбуждающего излучения на образец и, в то же время, отделяют от него исследуемый сигнал при детектировании. Для некоторых измерений, например, аппаратной функции отклика (АФО), интерференционные фильтры могут быть заменены на оптические разветвители.

Микроскоп смонтирован на микро-объективе Mitutoyo с освещением Келлера. Ввод освещения и вывод оптического изображения на камеру (обозначен желтой пунктирной линией на Рисунке 50) осуществляется с помощью выдвижных светоделителей, которые могут быть убраны при регистрации сигнала для уменьшения потерь. Поле зрения объектива составляет 100 мкм. Возбуждающий луч от твердотельного лазера с длиной волны 532 нм фокусируется в пятно диаметром примерно 1,5 мкм. Исследуемый образец помещается в гелиевый

криостат замкнутого контура (Montana Instruments), который поддерживает постоянную температуру от 3,5 до 350 К и оснащен оптическими окнами для ввода и вывода излучения. Оптические измерения проводятся на неподвижном образце. Сканирование образца осуществляется за счет передвижения микро-объектива с помощью системы оптических зеркал, размещенных вне криостата.

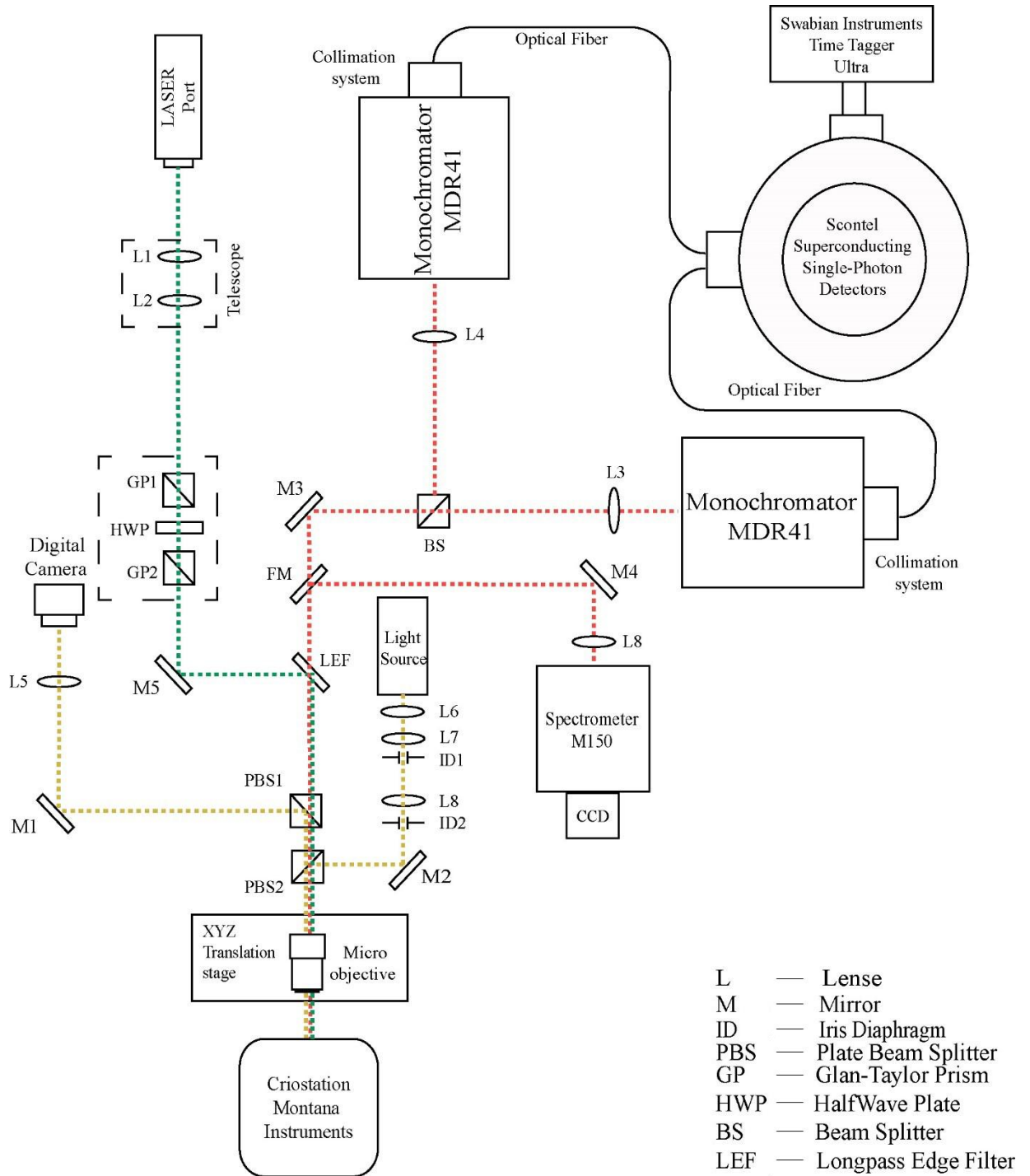


Рисунок 50 — Функциональная схема стенда для диагностики однофотонного излучения и корреляционных измерений

Исследуемый полезный сигнал (обозначен красной пунктирной линией на Рисунке 50) собирается тем же микро-объективом, через который происходит возбуждение образца. С помощью оптического зеркала сигнал направляется либо в спектрометр M150 Solar Laser Systems, либо в интерферометр БТ. Данная схема позволяет ускорить измерение эмиссионного спектра и получить предварительную информацию о его характеристиках до проведения более длительных измерений корреляционной функции. В интерферометре БТ входной сигнал делится с помощью светоделителя на два луча одинаковой мощности и направляется в одинаковые монохроматоры Lomo MDR41. После этого излучение направляется через оптоволокно в детектор одиночных фотонов Scontel. Для получения кинетических и корреляционных характеристик используется метод время-коррелированного счета фотонов (time-correlated single photon counting, TCSPC) [191]. Преобразование сигнала и его регистрация осуществляется с помощью время-цифрового преобразователя Swabian Instruments Time Tagger Ultra. Стенд позволяет проводить полностью автоматизированные измерения числа фотонов, времени затухания ФЛ, АКФ и других корреляционных характеристик, и обеспечивает стабильность измерения в течение 5 суток без дополнительных юстировок.

3.2.2 Микроскоп

Освещение микроскопа осуществляется методом Келлера [192], обеспечивающим однородность по всему полю зрения объектива. Для освещения используется источник Schott KL 1500 LCD с перестраиваемой мощностью излучения и выводом света через оптоволоконный жгут. Линза L6 (см. Рисунок 50) проецирует изображение в плоскость апертурной ирисовой диафрагмы ID1, наблюдаемое через линзу L8 в плоскости выходного зрачка микро-объектива. Линза L7 проецирует изображение в плоскость выходного зрачка диафрагмы ID2. Линза L8 и микро-объектив проецируют это изображение в плоскость поверхности образца. Отраженный от поверхности свет собирается микрообъективом. Окуляр L5 формирует увеличенное изображение на матрице камеры. Таким образом,

освещение образца осуществляется перпендикулярно плоскости его поверхности через объектив, который одновременно играет роль конденсора.

В микроскопе используется инфракрасный объектив Mitutoyo с 50-кратным увеличением, числовая апертурой NA 0,42 и рабочим расстоянием 15 мм. Выбор данного объектива определяется тем, что микроскоп смонтирован на кюветном отделении криостатанции Montana Instruments, не имеющем опции встроенного микроскопа. Поэтому микроскоп размещен вне кюветного отделения криостата, что требует использования объективов с большим фокусным расстоянием. Кроме того, используется относительно маленькая числовая апертура. Это объясняется наличием дополнительного стеклянного окна шириной 2 мм между образцом и объективом, приводящим к значительному снижению интенсивности сигнала [193].

Изображение образца, полученное в микроскопе, регистрируется цифровой камерой Thorlabs DCC3260C CMOS с разрешением 1936×1216 пикселей. Изображение с микрообъектива микроскопа направляется в камеру через автоматизированную подвижную светоделительную пластину, расположенную на том же трансляторе, что и светоделительная пластина освещения. Это позволяет скомпенсировать смещение луча относительно оптической оси микроскопа. Сканирование поверхности неподвижного образца осуществляется за счет перемещения самого микроскопа. Постоянство оптической длины пути обеспечивается зеркалами, установленными вдоль каждой из осей подвижного транслятора. Подвижные трансляторы Thorlabs MTS25-Z8 позволяют перемещать микроскоп вдоль выбранного направления с шагом 0,05 мкм, что достаточно для точной фокусировки излучения накачки на поверхности образца диаметром порядка 1 мкм.

3.2.3 Оптическое возбуждение

Возбуждение люминесценции осуществляется непрерывными и импульсными лазерными источниками. Для получения эмиссионных спектров и АКФ однофотонных источников используется постоянное возбуждение

твердотельным лазером АТС-53-500 с длиной волны 532 нм. Для корреляционных измерений в режиме счета фотонов используется пикосекундный лазер PicoQuant LDH-IB-450-B с длиной волны 450 нм, частотой следования импульсов 80 МГц и длительностью импульса менее 70 пс. Оптическая схема позволяет использовать и иные источники возбуждения, например, пикосекундные лазеры серии PicoQuant LDH с другими длинами волн генерации или фемтосекундный лазерный комплекс Coherent Mira Optima 900D. Таким образом, стенд позволяет задавать длину волны непрерывного или импульсного возбуждения люминесценции во всем видимом и ближнем ИК диапазоне.

Лазерный луч вводится в микроскоп через телескоп с подстраиваемой фокальной длиной, который позволяет скомпенсировать расходимость луча и совместить фокус лазера накачки с поверхностью образца под микроскопом. Мощность возбуждения регулируется аттенуатором, состоящим из двух призм Глана — Тейлора и разделяющей их полуволновой пластины. Первая призма Глана — Тейлора используется для улучшения коэффициента поляризационного затухания, а вторая — в качестве анализатора. Пластина $\lambda/2$ установлена в автоматизированном вращающемся трансляторе Thorlabs PRM1Z8 с угловым шагом $0,03^\circ$. Это позволяет производить точную и воспроизводимую регулировку входной мощности.

3.2.4 Система регистрации

Регистрация фотонов осуществляется с помощью системы SCONTEL ECOPRS-CCR-SW/TW-85. Система размещается в криостате замкнутого цикла OPRS-CCR и включает сверхпроводящие детекторы одиночных фотонов, совмещенные с одномодовым оптоволоконным кабелем. Использование сверхпроводящих детекторов позволяет достичь высоких значений квантовой эффективности и временного разрешения. Детекторы имеют 8 каналов, попарно оптимизированных для четырех длин волн. Квантовая эффективность равна 85 % на длинах волн 780, 930, 1200 и 1550 нм, и не менее 50% во всем рабочем диапазоне длин волн. Временное разрешение составляет 50 пс, с «мертвым» временем 10 нс

на длине волны 780 нм и 15 нс на длине волны 1550 нм. Спектры ФЛ записываются на высокоскоростную CCD камеру ANDOR DV420-BV с разрешением 1024×255 пикселей и размером пикселя 26×26 мкм.

Для измерения спектров ФЛ собран оригинальный спектрометр, содержащий монохроматор Solar Laser Systems M150 и CCD камеру ANDOR DV420-BV. Монохроматор смонтирован по оптимизированной схеме Черни-Тернера и содержит три дифракционные решетки с периодами 300, 600 и 1200 1/мм (соответствующие линейные дисперсии равны 20, 9,4 и 4,9 нм/мм). Высокая светосила (отношение апертур 1:3,6) позволяет получать эмиссионные спектры при достаточно низких мощностях возбуждения и квантового выхода образцов. Корреляционные измерения фотонов в схеме БТ, а также счет фотонов проводятся с использованием монохроматоров LOMO MDR-41. Данные монохроматоры оборудованы дифракционными решетками с периодом 1500 1/мм, линейной дисперсией 2 нм/мм и апертурным соотношением 1:6. Низкий астигматизм позволяет получать точечные изображения на выходе монохроматора, что является критически важным для последующего ввода излучения в оптоволоконный кабель системы детектирования.

Время-коррелированный счет фотонов TCSPC осуществляется с использованием потокового время-цифрового преобразователя (ПВЦ) Swabian Instruments Time Tagger Ultra. Данный ПВЦ имеет временное разрешение 8 пс и «мертвое» время 2,1 нс. Использование такого ПВЦ в сочетании с пикосекундными лазерами позволяет проводить измерение коротких времен релаксации и АКФ однофотонного излучения.

3.3 Тестовые измерения

Перед проведением измерений новых образцов разработанный оригинальный стенд проверялся на корректность измерения. Тестирование стенда может проводиться различными способами, например, измерением сигнала от импульсного возбуждения или измерениями на образцах, оптические характеристики которых известны и получены независимыми методами. В

качестве последних используются, в частности, флуоресцентные органические соединения: флуоресцеин, родамин и др. [194–196].

Для измерения АФО излучение возбуждающего лазера направляется непосредственно на систему детектирования. В этом случае интерференционный фильтр LEF на Рисунке 50 заменяется на оптический разветвитель. На место исследуемого образца помещается объект с высокой отражающей способностью, например, зеркало или полированный кремний. Система детектирования сконфигурирована таким образом, что детектирование осуществляется в этом случае на длине волны возбуждающего лазера. Синхронизированный лазерный импульс направляется во входной канал ПВЦ в режиме счета фотонов методом TCSPC. Сигнальный импульс от детектора направляется в выходной канал ПВЦ. Полученная таким образом АФО аппроксимируется гауссианом. Типичный результат приведен на Рисунке 51, с полушириной распределения 103 пс. Временной разброс АФО определяется длительностью возбуждающего лазерного импульса и задержками детектора и электроники.

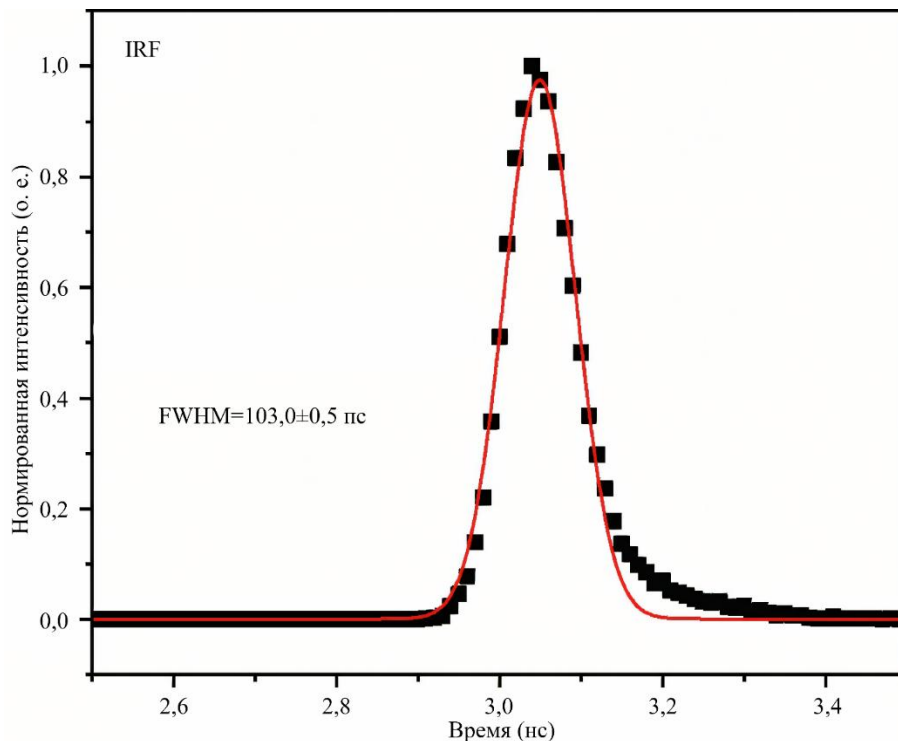


Рисунок 51 — Результаты измерения АФО

Примечание. Символы — результаты кинетических измерений, линия — гауссова аппроксимация измеренного сигнала с полушириной 103 пс.

Характерная полуширина АФО, посчитанная из указанных производителем оборудования параметров, составляет 90 пс, что находится в хорошем согласии с измеренным значением.

Для проведения тестовых измерений времени релаксации использовался водный раствор флуоресцеина (рН = 11) в концентрации 10^{-4} М. Стенд конфигурировался в данном случае таким образом, чтобы полностью заблокировать возбуждающее лазерное излучение фильтром LEF, а в систему детектирования направлялся люминесцентный сигнал. Известно, что флуоресцеин имеет широкие полосы излучения и поглощения с максимумами на длинах волн 520 нм и 490 нм, соответственно [195]. Поэтому возбуждение производилось лазером с длиной волны 450 нм и фильтром LEF на 500 нм. Параметры регистрации электронного блока TCSPC использовались те же, что и при измерениях АФО. Время релаксации ФЛ флуоресцеина зависит от параметров раствора (тип растворителя и концентрация раствора) [196–198], что учитывалось при анализе результатов измерений. Кривая затухания люминесценции флуоресцеина представлена на Рисунке 52. Характерное время релаксации, полученное в результате тестовых измерений, составляет 4,1 нс, что совпадает с литературными данными [196].

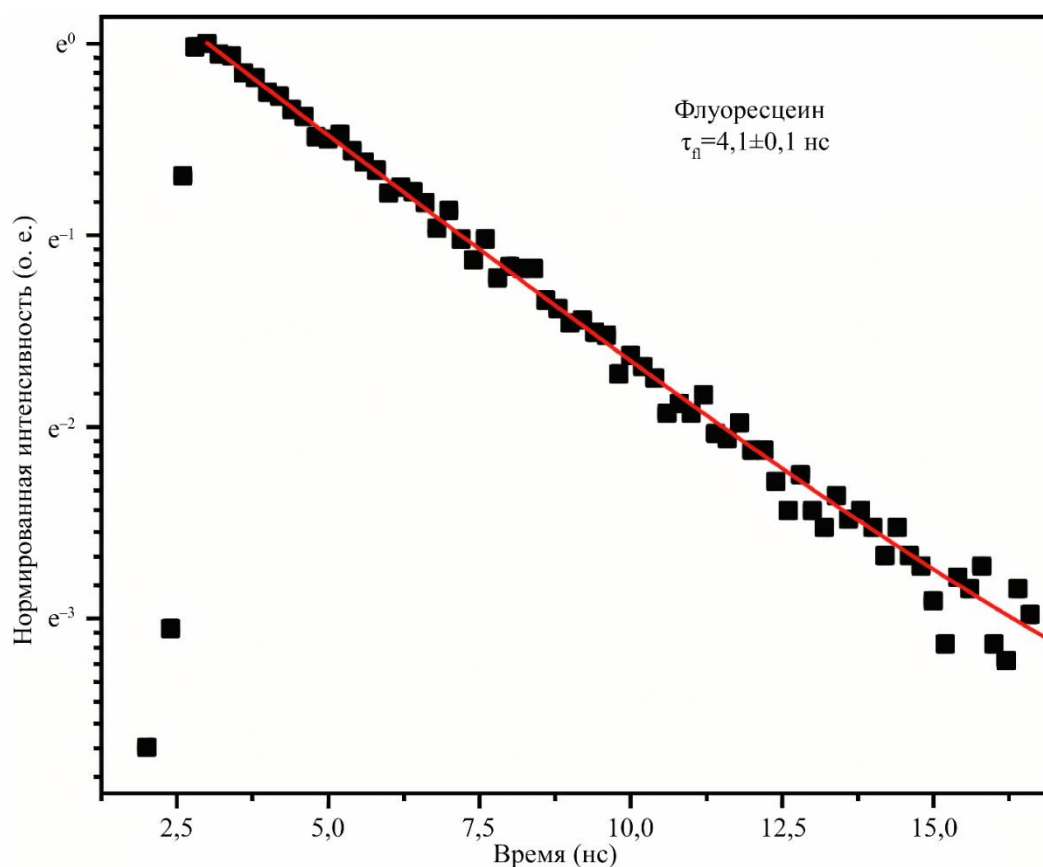


Рисунок 52 — Кривая затухания люминесценции водного раствора флуоресцеина с концентрацией 10^{-4} , полученная в тестовых измерениях. Время релаксации равно 4,1 нс

3.4. Гетероструктуры GaAs/AlGaAs в ННК

Рассматриваемые ниже гетероструктуры с GaAs КТ в AlGaAs в ННК выращивались на подложках Si(111) методом МПЭ по механизму ПЖК с Au катализатором [96, 199, 200]. В специальной камере металлизации, которой оснащена установка Riber Compact 21, на поверхность Si(111) наносился слой Au толщиной ~ 1 нм, после чего подложки переносились в ростовую камеру. Рост AlGaAs ННК производился при температуре 510 °С в течение 15 минут. Эквивалентная скорость осаждения GaAs составляла 0,3 нм/с в соответствии с предварительной калибровкой, проведенной на подложках GaAs(100), при общем соотношении потоков V/III, равном 3. Соотношение потоков Al/Ga варьировалось в широких пределах, соответствующих содержанию Al в газовой фазе z от 0,2 до 0,6. После 15 минут осаждения AlGaAs, источник Al выключался на короткое

время (от 5 до 15 секунд). Это приводило к формированию слоя GaAs на вершине ННК. Затем источник Al вновь включался, и проводилось осаждение AlGaAs в тех же условиях в течение 5 минут.

Следует отметить, что AlGaAs ННК, выращиваемые методом МПЭ по Аукаталитическому механизму ПЖК в данных условиях, не являются однородными по составу. После роста цилиндрического ННК по механизму ПЖК с составом по AlAs x происходит формирование конической оболочки с более высоким составом по AlAs x_s [94]. Таким образом, происходит спонтанное формирование радиальной гетероструктуры «ядро — оболочка», в которой цилиндрическое ядро (сердцевина) имеет меньшее содержание Al по сравнению с конической оболочкой, образующей барьер для носителей заряда. Эти радиальные гетероструктуры, изображенные на Рисунке 53а, представляют отдельный интерес, особенно в связи с тем, что они формируются в фазе WZ с низкой плотностью дефектов (см. Рисунок 43). При формировании GaAs КТ в теле таких ННК образуется гибридная гетероструктура GaAs/AlGaAs, изображенная на Рисунке 53б. Параметрами гетероструктуры являются: радиус R , высота h , составы по AlAs в ядре и оболочке x и x_s , а также профили состава вдоль оси роста и в радиальном направлении. В соответствии с изложенным в § 1.5, можно ожидать большего размытия гетероинтерфейса двойной осевой гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/Al_xGa_{1-x}As$, поскольку она формируется по механизму ПЖК из капли, где действует эффект резервуара. Радиальные гетероструктуры $Al_{x_s}Ga_{1-x_s}As/GaAs/Al_{x_s}Ga_{1-x_s}As$ и $Al_{x_s}Ga_{1-x_s}As/Al_xGa_{1-x}As/Al_{x_s}Ga_{1-x_s}As$ должны иметь более резкие интерфейсы, поскольку они формируются по механизму «пар-кристалл» уже после роста сердцевины со вставкой GaAs.

На Рисунке 54 даны ПЭМ-изображение и профили концентраций Al, Ga и As вдоль оси роста AlGaAs ННК, выращенного при процентном содержании Al в газовой фазе $z = 0.6$ без вставок GaAs [94]. На ПЭМ-изображении отчетливо видна цилиндрическая сердцевина и коническая оболочка, что подтверждается и профилями элементного состава в радиальном направлении.

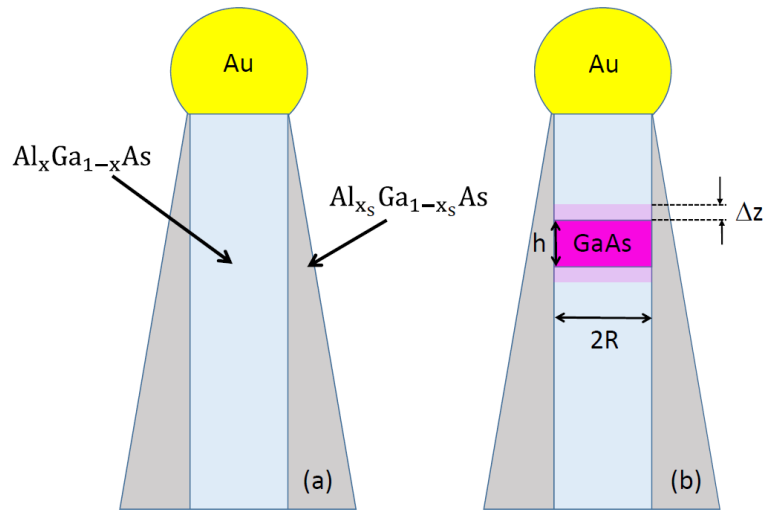
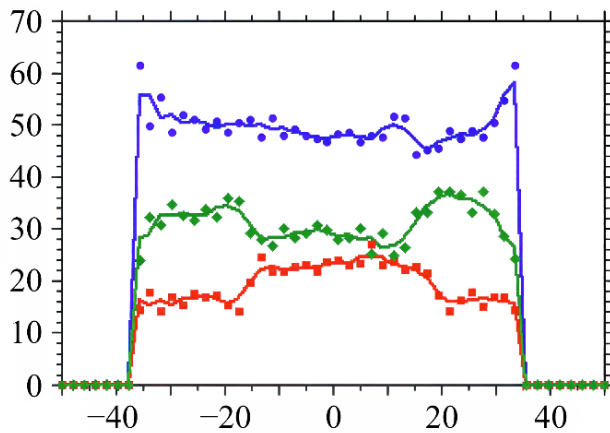
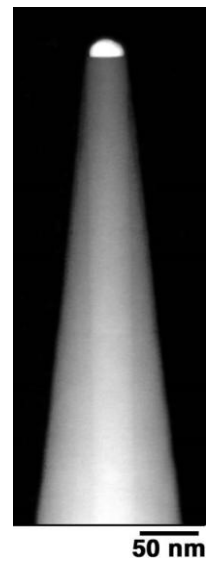


Рисунок 53 — Гетероструктуры в AlGaAs ННК: (a) — радиальная гетероструктура с более высокой концентрацией AlAs в оболочке, формирующаяся спонтанно при МПЭ-росте по механизму ПЖК с Au катализатором; (b) — GaAs КТ в теле гетероструктурного AlGaAs ННК, сформированная за счет прерывания потока Al. Величина Δz есть характерная ширина осевого гетероинтерфейса



(a)



(b)

Рисунок 54 — Спонтанные осевые гетероструктуры в AlGaAs ННК при $z = 0,6$: (a) — профили элементного состава по Al, Ga и As в радиальном направлении, полученные методом ПЭМ-EDX вдали от капли; (b) — ПЭМ-изображение AlGaAs ННК с отчетливым контрастом между цилиндрическим ядром (сердцевинкой) и конической оболочкой с разными содержаниями Al

На Рисунке 55 представлены распределения состава $x(z)$ в сердцевине и в оболочке AlGaAs, полученные в результате измерений ННК, выращенных при различных составах газовой среды $z = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ и $0,6$ [94]. Данные для сердцевин совпадают с представленными на Рисунке 19. Видно, что процентные содержания AlAs в оболочке x_s близки к z , в то время как содержания AlAs в ядре, выращиваемом по механизму ПЖК, существенно меньше $x_s \cong z$ при любом составе газовой фазы.

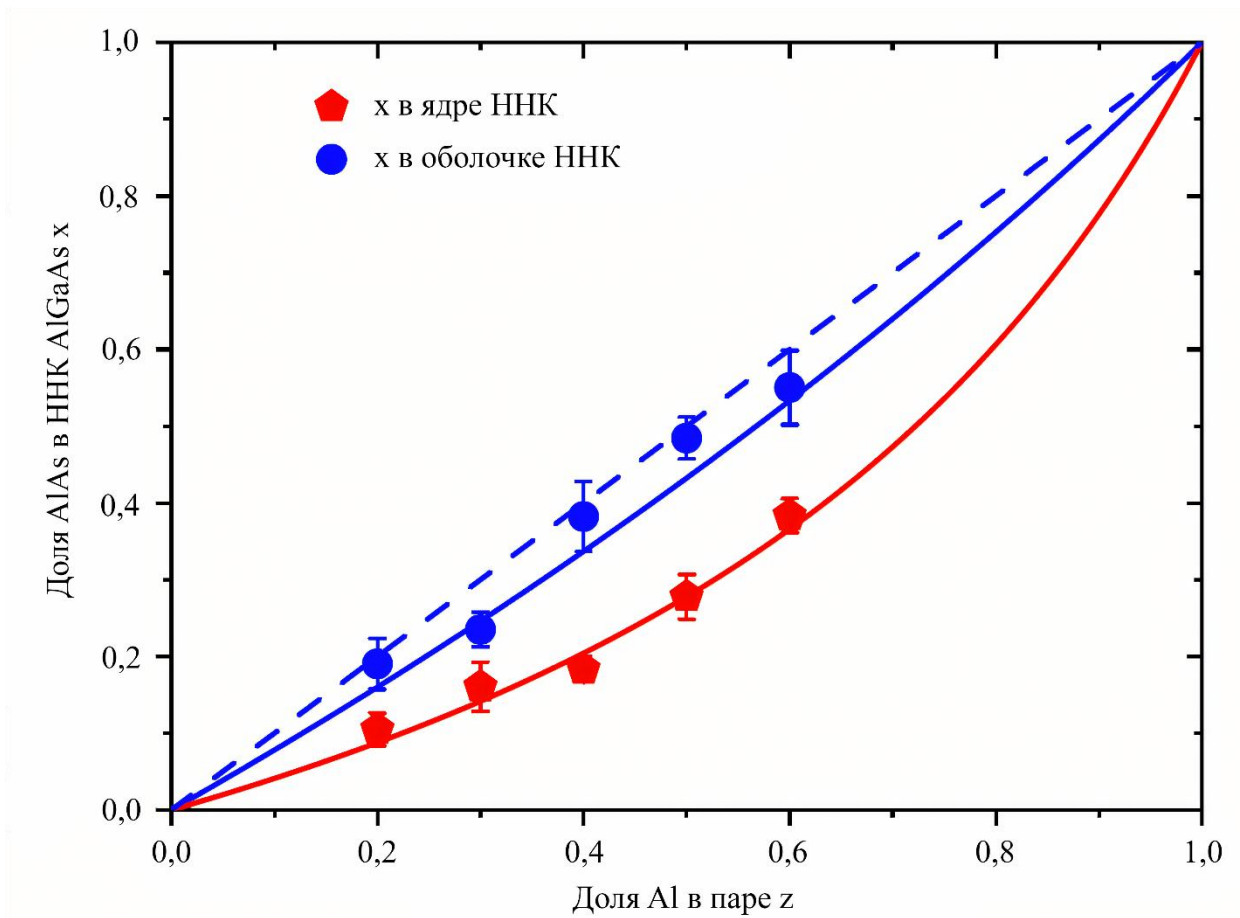


Рисунок 55 — Диаграммы состава пар-кристалл в сердцевине и оболочке AlGaAs ННК

Примечание. Символы — данные работы [94]. Разбросы получены в результате измерений 20 ННК. Сплошные линии — расчет по формуле ЛМ (13) при $c = 0,385$ для сердцевин и $0,762$ для оболочек. Штрихованная линия соответствует $x = z$.

Для объяснения полученных диаграмм состава «пар-кристалл» следует отметить, что условия роста МПЭ соответствуют условиям, обогащенным по As. Поэтому применима формула ЛМ (13) при $z \leq z_c$. Единственным параметром в формуле ЛМ является кинетический коэффициент c , равный [25]

$$c = \frac{\pi R + 2\lambda_{Al} \sin \alpha \sin^2 \beta}{\pi R + 2\lambda_{Ga} \sin \alpha \sin^2 \beta} \quad (76)$$

Здесь λ_{Al} есть диффузионная длина адатомов Al ($A = Al$) на вертикальных боковых поверхностях ННК вблизи от капли, λ_{Ga} — та же величина для адатомов Ga ($B = Ga$), R — радиус сердцевины ННК, α — угол потока атомов группы III по отношению к нормали и β — контактный угол капли на вершине ННК. Параметр c описывает различия в диффузионном транспорте адатомов Al и Ga при ПЖК-росте ННК $Al_x Ga_{1-x} As = A_x B_{1-x} C$. Наилучшее согласие с данными на Рисунке 55 получается при $c = 0,385$, что отражает известный факт $\lambda_{Al} < \lambda_{Ga}$ при $T = 510$ °C [14]. При $\alpha = 30^\circ$ и средних экспериментальных значениях $R = 20$ нм и $\beta = 120^\circ$, мы получаем линейную связь $\lambda_{Ga} = 135 \text{ нм} + 2,6\lambda_{Al}$ вне зависимости от z . Таким образом, пониженная концентрация Al в сердцевинах по сравнению с составом по Al в паре объясняется меньшей диффузионной длиной адатомов Al на боковых поверхностях AlGaAs ННК.

Что касается состава оболочек, формирующихся по механизму пар-кристалл, то он близок к составу пара ($x_c \cong z$) при любом z (штрихованная линия на Рисунке 55). Более точное выражение имеет вид ЛМ (13) при

$$c = \frac{\lambda_{Al} \tanh(P/2\lambda_{Al})}{\lambda_{Ga} \tanh(P/2\lambda_{Ga})} \quad (77)$$

где P есть расстояние между ступенями монослойной высоты, образующими коническую поверхность оболочек [25]. Во всех случаях, угол наклона образующей конуса по отношению к вертикали составляет значения не более 3° [94]. Из геометрических соображений это соответствует $P < 20$ нм. Если считать $P \ll \lambda_k$ для $k = Al, Ga$, из (77) получаем $c = 1$ и $x = z$. Если же предположить, что

расстояние между ступенями определяется диффузионной длиной адатомов А ($P = 2\lambda_{Al}$), то получаем:

$$c = \frac{\lambda_{Al} \tanh(1)}{\lambda_{Ga} \tanh(\lambda_{Al}/\lambda_{Ga})}. \quad (78)$$

Отношение $\lambda_{Al}/\lambda_{Ga}$ зависит от состава пара z , что следует из измеренной в [94] зависимости скорости осевого роста ННК от z . Эти измерения, с учетом линейного соотношения между λ_{Al} и λ_{Ga} , дают: $\lambda_{Al} = 250$ нм, $\lambda_{Ga} = 780$ нм при $z = 0,2$, и $\lambda_{Al} = 8$ нм, $\lambda_{Ga} = 156$ нм при $z = 0,6$. Очевидно, $\lambda_{Al}/\lambda_{Ga} \ll 1$ во всех случаях, что сводит уравнение (78) к $c = 0,762$. Аппроксимация экспериментальных данных формулой ЛМ представлена на Рисунке 55 и лежит чуть ниже экспериментальных точек, тогда как простейшая зависимость $z = x$ лежит немного выше. В любом случае можно делать вывод, что две независимые ростовые моды ПЖК и «пар-кристалл» приводят к спонтанному разделению ННК на сердцевину с пониженным содержанием AlAs и оболочку, где содержание AlAs очень близко к составу пара.

Обратимся теперь к исследованию AlGaAs ННК со вставкой GaAs, то есть гибридной структуры, изображенной на Рисунке 53b. На Рисунке 56 представлены данные EDX измерений вдоль оси роста ННК на высоте, где была выращена КТ GaAs. Состав сердцевины данного ННК по AlAs равен 0,3. В соответствии с изложенным в § 1.5, эффект резервуара в капле приводит к сильному размытию осевого гетероинтерфейса, с характерной шириной интерфейса ~ 40 монослоев (МС), или 13 нм. При моделировании профиля осевого интерфейса учитывается, что в решеточно-согласованной системе AlGaAs параметр бинарного взаимодействия между парами AlAs и GaAs в твердом теле равен нулю. При $\omega = 0$ равновесная диаграмма состава жидкость-кристалл (9), (10) сводится к уравнению ЛМ:

$$x = \frac{c_l y}{1 + (c_l - 1)y}. \quad (79)$$

Параметр c_l равен равновесной афинности в жидкой фазе [26]

$$c_l = \beta_l = e^{\Delta\mu_{Ac}^0 - \Delta\mu_{Bc}^0 + \psi_A - \psi_B}, \quad (80)$$

где $\Delta\mu_{AC}^0 - \Delta\mu_{BC}^0$ есть зависящая только от температуры разность химических потенциалов «жидкость-кристалл» для бинарных соединений $AC = AlAs$ и $BC = GaAs$, а величины ψ_k учитывают неидеальность жидкого раствора и зависят от концентрации атомов Au χ_{Au} в капле.

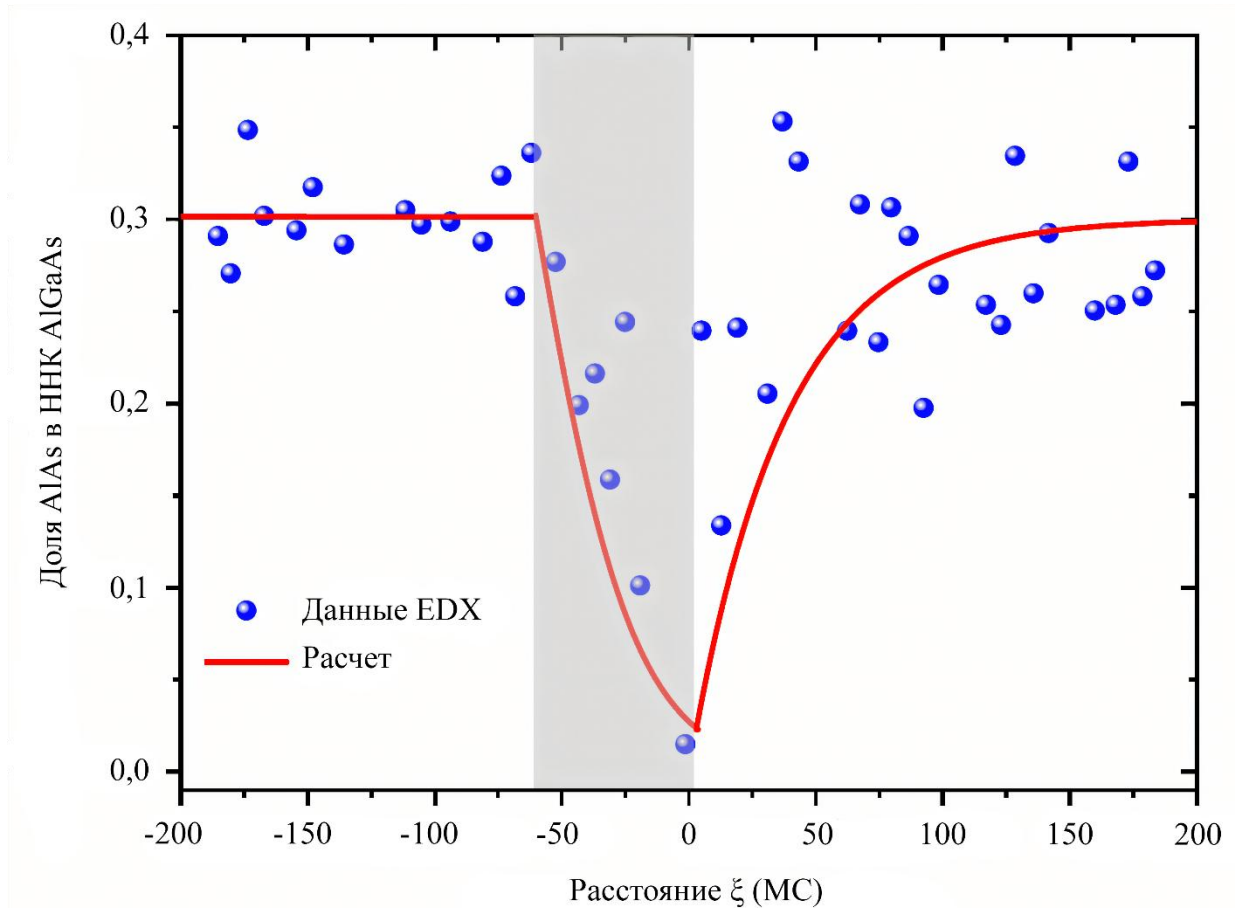


Рисунок 56 — Профиль состава вдоль оси двойной осевой гетероструктуры

$Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ в ННК

Примечание. Символы — данные EDX измерений состава. Линия — расчет по формуле (84) с параметрами, указанными в основном тексте. Затемненная область соответствует выключенному источнику Al.

В предположении постоянства скорости осевого роста при переключении потоков атомов группы III зависимость состава по Al в капле у описывается уравнением [27]

$$\frac{1}{g} \frac{dy}{d\xi} = x_s - x. \quad (81)$$

Здесь x_s есть стационарное значение состава по AlAs в ННК, равное 0 при переходе от $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ к GaAs и 0,3 при обратном переходе, ξ — безразмерная вертикальная координата вдоль оси роста ННК, выраженная в МС, и g — геометрический параметр, определенный ниже. Используя распределение «жидкость-кристалл» в виде (79), дифференциальное уравнение, описывающее изменение состава в зависимости от координаты, имеет следующий вид:

$$\frac{1}{gc_l} \frac{dx}{d\xi} = (1 - bx)^2(x_s - x), \quad (82)$$

$$x(\xi = \xi_0) = x_0.$$

Здесь x_0 есть начальный состав по AlAs, равный 0,3 при переходе от $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ к GaAs и 0 при обратном переходе. Параметр b определяется значением c_l согласно

$$b = \frac{c_l - 1}{c_l}. \quad (83)$$

Решение уравнения (82) можно представить в виде аналитической зависимости координаты от состава:

$$\frac{\xi - \xi_0}{\Delta\xi} = \frac{1}{(1 - bx_s)^2} \ln \left[\frac{(x_s - x_0)(1 - bx)}{(x_s - x)(1 - bx_0)} \right] + \frac{b(x_0 - x)}{(1 - bx_s)(1 - bx_0)(1 - bx)}. \quad (84)$$

Это уравнение содержит характерную ширину размытия гетероинтерфейса, связанного с эффектом резервуара в капле

$$\Delta\xi = \frac{1}{gc_l} = F \frac{(\chi_A + \chi_B)}{c_l}, \quad F = \frac{\Omega_S R f(\beta)}{3\Omega_L h}. \quad (85)$$

Здесь $\chi_A + \chi_B \cong \chi_B$ есть полная концентрация атомов группы III, растворенных в капле. Известно, что растворимость Al в капле много меньше, чем у Ga при любом составе капли [25–27, 95, 108], поэтому полная концентрация атомов группы III в капле с высокой точностью равна концентрации атомов Ga. Параметр F , обратно пропорциональный g , содержит только геометрические параметры ННК и капли на его вершине: радиус вершины ННК R , высоту МС ННК h , элементарный объем на пару III–V в кристалле Ω_S и элементарный объем на атом в жидкости Ω_L . Зависящая от контактного угла капли β геометрическая функция $f(\beta)$ определяется согласно [25]

$$f(\beta) = \frac{(1 - \cos\beta)(2 + \cos\beta)}{(1 + \cos\beta)\sin\beta}. \quad (86)$$

Распределение жидкость-кристалл для раствора Au-Al-Ga-As при $T = 510$ °С и $\chi_{Au} = 0,5$ (среднее экспериментальное значение) представлено на Рисунке 19 и соответствует $c_l = \beta_l = 7,8$. Средний радиус ядра (сердцевины) ННК составляет $R = 20$ нм, контактный угол β равен 115° . Остальные параметры рассматриваемой системы равны: $h = 0,326$ нм, $\Omega_S = 0,0452$ нм³, $\Omega_L = 0,02$ нм³ [18]. Используя данные значения параметров в формулах (83), (85) и (86), получаем: $b = 0,872$, $F = 340$ и $\Delta\xi = 20$ МС. Расчетная кривая профиля состава вдоль оси двойной гетероструктуры по формуле (84) (линия на Рисунке 56) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные с учетом разбросов, вызванных низким контрастом между атомами Al и Ga в ПЭМ изображениях. Таким образом, показано, что размытие осевого гетероинтерфейса КТ GaAs в AlGaAs ННК вызвано эффектом резервуара в капле, а построенная кинетическая модель хорошо описывает этот эффект.

3.5 Исследования однофотонного излучения от КТ GaAs в AlGaAs ННК

В настоящем параграфе изложены результаты проведенных измерений АКФ на измерительном стенде, описанном в § 3.2, на примере КТ GaAs в AlGaAs ННК, описанных в § 3.4. Для проведения измерений образец с гетероструктурами GaAs/AlGaAs помещался в кюветное отделение криостата Montana Instruments и закреплялся специальным держателем под микрообъективом Mitutoyo $\times 50$. Измерения проводились при температуре 6 К для получения более высокой интенсивности сигнала от экситонных состояний. Исследование начинается с поиска одиночного ННК на части поверхности образца с малой поверхностной плотностью ННК, поскольку высокие плотности могут приводить к ре-эмиссии, обмену энергией между соседними ННК и попаданию нескольких ННК в фокальную область микрообъектива. Пример изображения выбранной области поверхности с одиночным ННК приведен на Рисунке 57а.

Быстрый тест оптических свойств осуществлялся с помощью регистрации спектров излучения, полученных при помощи спектрометра M150. ФЛ

возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм и мощностью под объективом 1 мкВт. На Рисунке 57*b* представлен пример полученного спектра ФЛ, на котором видны широкие пики с максимумами на длинах волн 720 и 740 нм, а также узкие пики, соответствующие излучению от GaAs КТ. Таким образом, производилась отсечка дефектных структур и выбор ННК с максимально интенсивным излучением. Следующим шагом являлся выбор мощности лазерного возбуждения для измерения АКФ. С одной стороны, слишком высокая мощность является нежелательной в связи с возможным локальным разогревом поверхности, уширением спектральных линий и усилением эффекта фотонной корреляции. С другой стороны, мощность должна быть достаточной для регистрации фотонов.

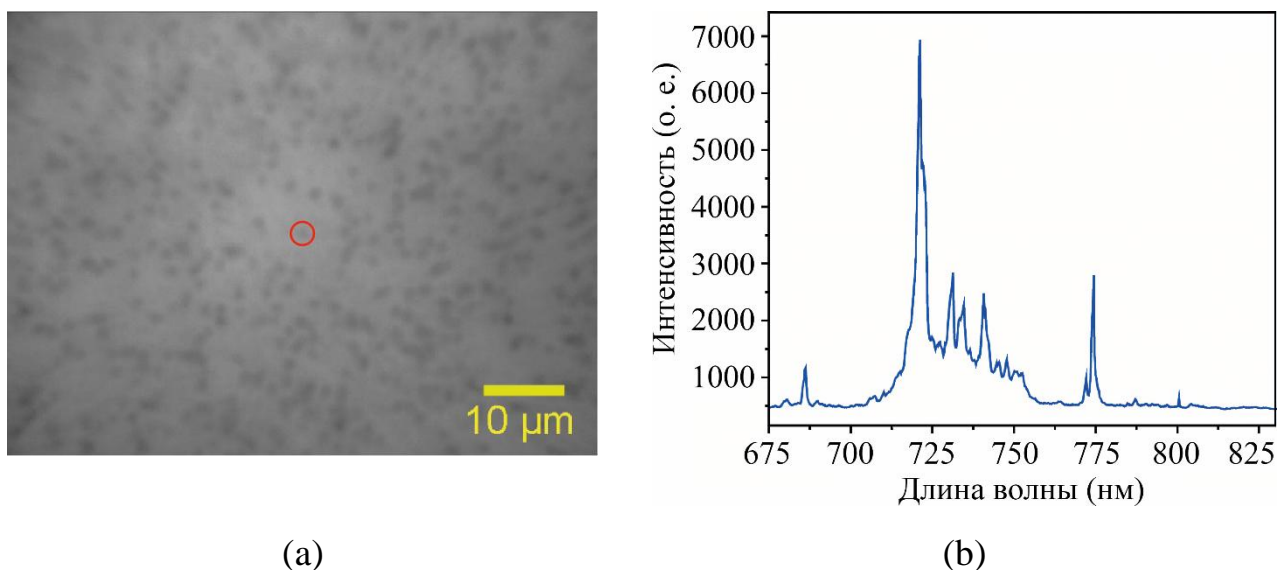


Рисунок 57 — Выбор индивидуального AlGaAs ННК с КТ GaAs для проведения измерений АКФ фотонного излучения: (а) — микроскопическое изображение поверхности с ННК под микро-объективом Mitutoyo $\times 50$, где выбранная область поверхности с одиночным ННК выделена красным кружком; (б) — спектр ФЛ от выделенной поверхности образца, полученный на спектрометре M150 при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью под объективом 1 мкВт

После проведения предварительных исследований и выбора индивидуального AlGaAs ННК с КТ GaAs, точные измерения АКФ производились с использованием

монохроматоров в интерферометре БТ. В этом случае, спектр измерялся поточечно на основе данных, полученных непосредственно с детекторов одиночных фотонов. Длина волны экситонного излучения от GaAs КТ выбиралась равной 775 нм, поскольку полуширина спектра на этой линии была меньше или равна разрешению монохроматора 0,1 нм (см. Рисунок 58а). После установки длины волны на обоих монохроматорах интерферометра БТ, проводились корреляционные измерения при постоянном возбуждении. Измерительное оборудование конфигурировалось таким образом, чтобы сигнал с одного из монохроматоров подавался на входной канал интерферометра в режиме TCSPC, а сигнал с другого монохроматора подавался на выходной канал. Затем, на основе данных о временных задержках одного сигнала по отношению к другому строилась двумерная гистограмма распределения вероятности испускания фотонов. Полное время измерений зависит от скорости счета фотонов, которая в данном случае задавалась равной 9000 1/с на канал. При этом время измерений составляло 28 800 с, а дискретность измерений — 250 пс. Полученная при таких параметрах регистрации АКФ приведена на Рисунке 58б.

Анализ полученной АКФ проводился на основе известного выражения

$$g^2(\tau) = 1 + a^2 \left[b e^{-\frac{(\tau-\tau_0)}{\tau_b}} - (1+b) e^{-\frac{(\tau-\tau_0)}{\tau_a}} \right]. \quad (87)$$

Здесь a — безразмерный параметр, связанный с мощностью входного излучения, b — параметр временной антигруппировки, τ_0 — время задержки, τ_a и τ_b — характерные времена эффектов фотонной антигруппировки и группировки, соответственно. Измеренный сигнал является результатом свертки АКФ и аппаратной функции, которая для разработанного оригинального стенда имеет полуширину 103 пс. Значение $g^2(0)$, полученное в результате аппроксимации экспериментальных данных с помощью уравнения (87) при $\tau_a = 1,6$ нс и $\tau_b = 3,8$ нс (см. Рисунок 58б), составляет 0,01. Таким образом, можно однозначно утверждать, что излучение от КТ GaAs в AlGaAs ННК имеет ярко выраженный однофотонный характер, а разработанный измерительный стенд позволяет получать количественную информацию об АКФ этого излучения. Наличие компоненты,

связанной с группировкой фотонов, объясняется слабым разогревом выбранного участка поверхности лазерным излучением накачки.

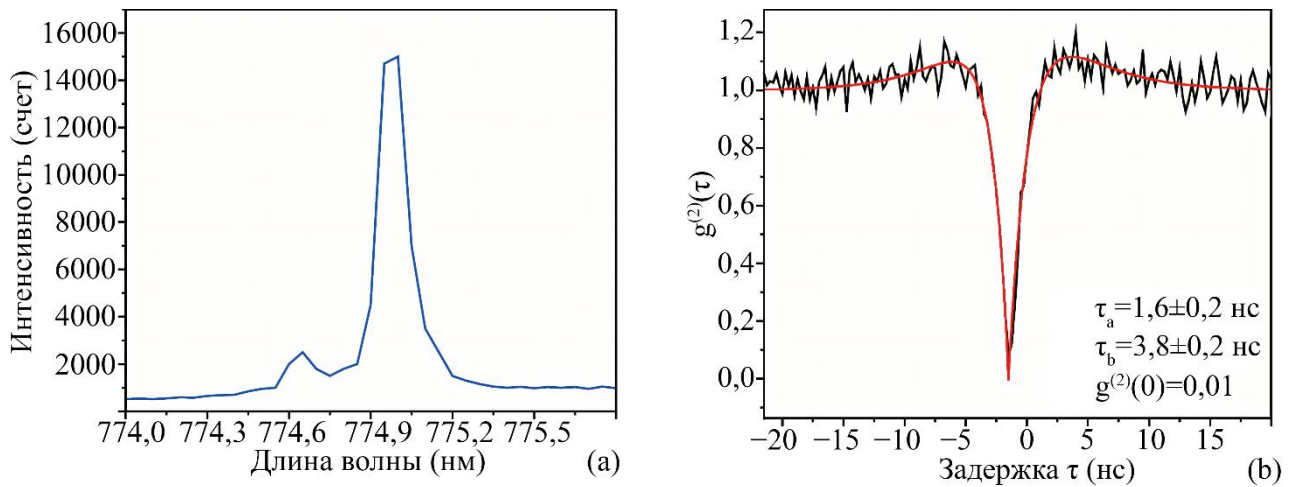


Рисунок 58 — Измерения АКФ фотонного излучения: (а) — спектр экситонной ФЛ от GaAs КТ на длине волны 775 нм; (б) — АКФ фотонного излучения, полученная на длине волны 775 нм при скорости счета фотонов 9000 1/с на канал, общем времени измерений 28880 с и дискретности 250 пс. Красная линия соответствует аппроксимации по формуле (87) с параметрами, указанными в основном тексте

На Рисунке 59 представлена кривая затухания ФЛ от одиночной КТ GaAs в AlGaAs ННК. Кривая затухания люминесценции получена при возбуждении лазерными импульсами длительностью 50 пс и длиной волны 450 нм. Экспериментальная кривая хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной функцией с постоянной времени $\tau = 1.24$ нс. Полученное характерное время соответствует данным, полученным ранее для гетероструктур GaAs/AlGaAs типа «ядро — оболочка» в работе [203], а также значению времени жизни экситона в идеальном кристалле GaAs [204].

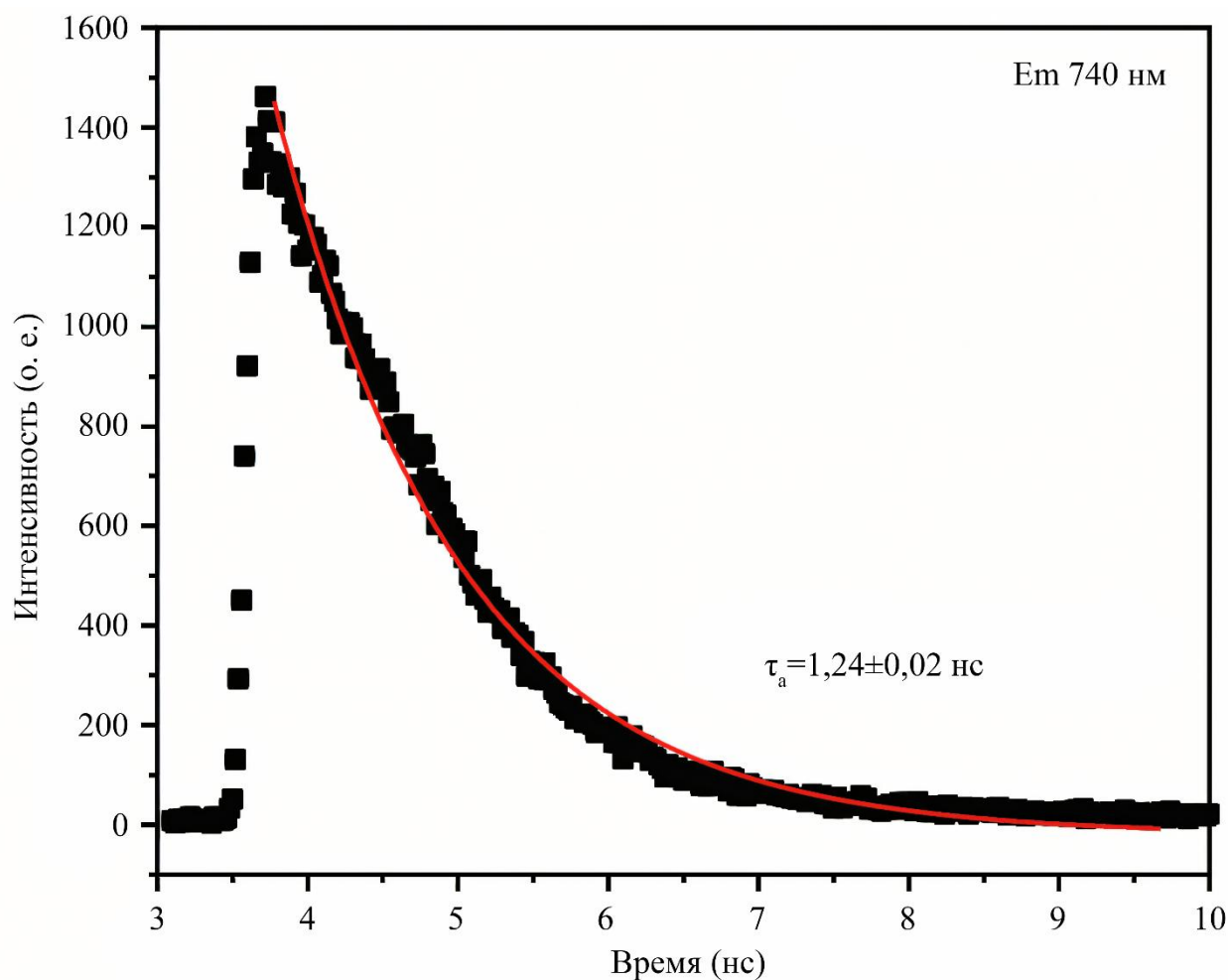


Рисунок 59 — Кривая затухания ФЛ от КТ GaAs в AlGaAs ННК на длине волны 740 нм.

Примечание. Возбуждение проводилось лазерными импульсами длительностью 50 пс на длине волны 450 нм. Красная линия соответствует экспоненциальному распаду с характерной постоянной времени 1,24 нс.

3.6 Исследования ФЛ вюрцитных AlGaAs ННК переменного состава

В соответствии с результатами, изложенными в § 2.7 и 3.4, AlGaAs ННК, выращиваемые методом МПЭ по механизму ПЖК с Au катализатором, имеют кристаллическую фазу WZ и формируют спонтанную радиальную гетероструктуру с пониженным содержанием AlAs в сердцевине. Кроме того, состав оболочки неоднороден по высоте — он изменяется от значения, фактически совпадающего с составом ядра на вершине ННК до некоторого максимального значения у

основания ННК. Представляет интерес исследование зонной структуры таких ННК, которые, в отличие от AlGaAs в фазе ZB, могут быть прямозонными при достаточно высоких содержаниях AlAs. Такое исследование проводилось в рамках работ по теме диссертации [53] с использованием экспериментальных данных работы [201] по ширине запрещенной зоны в сердцевинах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с различными составами x , полученными из данных ФЛ. Показано, что экспериментальная зависимость ширины запрещенной зоны в вюрцитных $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК от состава x хорошо описывается выражением

$$E_g(x) = (1 - x)E_g^{\text{GaAs}} + xE_g^{\text{AlAs}} - Cx(1 - x). \quad (88)$$

Здесь $E_g^{\text{GaAs}} = E_g^{\text{GaAs}}(\text{WZ})$ и $E_g^{\text{AlAs}} = E_g^{\text{AlAs}}(\text{WZ})$ — ширина запрещенной зоне в бинарных вюрцитных материалах GaAs и AlAs, соответственно, и C — константа связи; последнее слагаемое в правой части описывает отклонение $E_g(x)$ от линейного закона Вегарда. Параметры уравнения (88), соответствующие наилучшему совпадению с экспериментальной кривой, равны: $E_g^{\text{GaAs}} = 1,506$ эВ, $E_g^{\text{AlAs}} = 2,232$ эВ и $C = -0,076$ эВ. Следует отметить, что полученное значение константы C на порядок меньше, чем в кубическом кристалле AlGaAs, поэтому формула (88) дает близкое к линейному возрастание ширины запрещенной зоны.

Выполнены расчеты ширины запрещенной зоны AlGaAs ННК в фазе WZ рамках 8-зонной $k \cdot r$ модели, предполагая, что вюрцитный AlAs обладает прямозонной структурой. Расчеты проводились с учетом взаимодействия электронов, тяжелых и легких дырок и спин-орбитального расщепления, описанных вблизи Γ -зоны Бриллюэна. Гамильтониан эффективной массы 8×8 рассчитывался с использованием теории Бёрта — Форемана для огибающих функций $\Phi_n^i(\vec{r})$ [205]. Волновая функция, соответствующая состоянию с энергией E_n , выражалась в виде линейной комбинации восьми Блоховских состояний $u_{i\Gamma}(\vec{r})$ при $\vec{k} = 0$ [206]:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^8 \Phi_n^i(\vec{r}) u_{i\Gamma}(\vec{r}). \quad (89)$$

Следует отметить, что полный расчет электронных свойств полупроводниковых соединений III–V в кристаллической фазе WZ в настоящее время затруднен в связи с отсутствием полного набора постоянных, необходимых для расчета. Поэтому параметры в гамильтониане Пикуса — Бира вычислялись из соответствующих значений в кубической фазе ZB с использованием кубической аппроксимации, предложенной в работе [207]. Электромеханическое поле в ННК рассчитывалось в рамках самосогласованной континуальной модели, описанной в работе [208]. Учет пьезоэлектрических полей и полей упругих напряжений в вюрцитном кристалле AlGaAs учитывался в $k \cdot p$ модели путем введения соответствующего деформационного потенциала [209]. Упругие константы рассчитывались с помощью преобразования Мартина [210, 211], исходя из известных значений для кубической фазы ZB. На границах ННК ставились условия нулевых деформаций.

Для расчета пьезоэлектрических свойств AlGaAs ННК использовались параметры вюрцитного GaAs из работы [53]. Для вюрцитного AlAs использовались параметры, представленные в [55].

Расчет для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с однородным составом x по всему ННК и сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными [201] позволяет определить значение величины смещения валентной зоны между AlAs и GaAs в вюрцитной симметрии $VBO(\text{AlAs} - \text{GaAs}) = -0,368$ эВ. При этом результаты расчета $E_g(x)$ в рамках 8-зонной $k \cdot p$ модели с указанными выше параметрами дают практически те же значения, что и формула (88). Соответствующие результаты представлены на Рисунке 60. Все эти данные свидетельствуют о том, что вюрцитные ННК $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ являются прямозонными при любых составах.

Проведено моделирование низкотемпературных спектров ФЛ при 2 К от одиночного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с неоднородным составом [53]. Стимулированное оптическое излучение рассчитывалось на основе золотого правила Ферми с вероятностями переходов H_{nm} , полученными в дипольном приближении.

Матричные элементы оптических переходов \vec{p}_{nm} рассчитывались в представлении Гейзенберга [214]:

$$\vec{p}_{nm} = \frac{m_0}{\hbar} \frac{\partial H_{nm}}{\partial \vec{k}}. \quad (90)$$

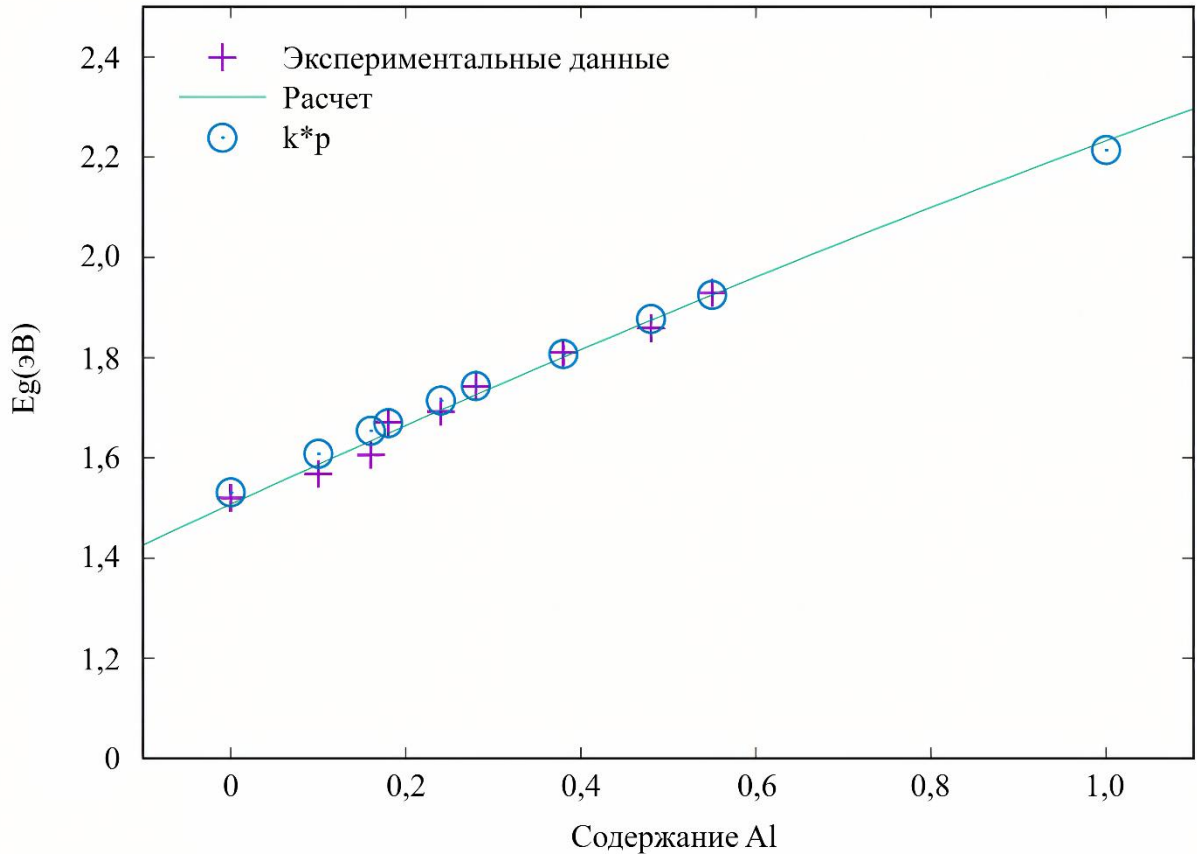


Рисунок 60 — Зависимость ширины запрещенной зоны вюрциных AlGaAs ННК различного состава

Примечание. Кресты — экспериментальные данные работы [201], сплошная линия — расчет по формуле (88) с параметрами, указанными в основном тексте, круги — расчет в рамках k·p моделирования ННК с однородным составом x.

В формуле (90) m_0 — эффективная масса носителей заряда и \hbar — постоянная Планка. Соответствующие силы осцилляторов рассчитывались по формуле

$$f_{nm} = \frac{2\pi q^2 \hbar^2}{\varepsilon_0 m_0^2 V} |\vec{e} \vec{p}_{nm}|^2, \quad (91)$$

где \vec{e} — вектор поляризации электромагнитного поля, V — объем рассматриваемой системы, q — заряд электрона и ϵ_0 — диэлектрическая постоянная. На Рисунке 61 представлены двумерные (зависящие от радиуса и высоты ННК) графики зоны проводимости и валентной зоны для ННК, состав сердцевинки которого постоянен и равен 0,21, а состав оболочки меняется от 0,21 на вершине до 0,4 у основания ННК. Результаты расчета не зависят от геометрических размеров ННК, а определяются двумя значениями состава x в ядре (он же равен составу оболочки на вершине ННК) и у основания ННК. Из рисунка видно, что ширина запрещенной зоны минимальна и равна 1,670 эВ в однородном ядре. Ширина запрещенной зоны в неоднородной оболочке увеличивается пропорционально содержанию AlAs, от 1,670 эВ на вершине до 1,814 эВ у основания ННК.

На Рисунке 62 показаны возможные оптические переходы в ННК с теми же значениями ширины запрещенной зоны, что и на Рисунке 61. При низких энергиях возбуждения электроны и дырки локализованы в основном в ядре. Сначала заполняется верхняя часть ННК, где запрещенные зоны сердцевинки и оболочки равны друг другу. При увеличении энергии возбуждения заполняется вся сердцевина, включая её нижнюю часть. Затем, после полного заполнения всех состояний в сердцевине, число которых ограничено в связи с эффектом размерного квантования, начинают заполняться состояния, локализованные в оболочке. Для этого необходимо, чтобы энергия возбуждающего излучения была выше, чем ширина запрещенной зоны в оболочке. Стрелки на рисунке соответствуют двум различным оптическим переходам, наблюдаемым в спектрах ФЛ. Переход с низкой энергией соответствует оптической рекомбинации электронов и дырок в сердцевине (см. Рисунок 63). Переход с высокой энергией соответствует рекомбинации электронов и дырок в нижней части оболочки.

На Рисунке 62 представлены экспериментальные и расчетные спектры ФЛ при 2 К от четырех одиночных AlGaAs ННК различного состава. Моделирование спектров проводилось в предположении полного заполнения всех уровней, что соответствует высокой оптической плотности мощности возбуждения. Приведенные на рисунках спектры ФЛ нормированы. Полное число состояний на

1 ННК очень велико. Вычисления проводились для 3,3 тыс. состояний, расщепленных на два с учетом спина. Это объясняет меньшее размытие пиков расчетных спектров, где было учтено меньшее число состояний, чем в реальных ННК. Тем не менее, положение расчетных и экспериментальных пиков и расстояние между ними близко для всех ННК.

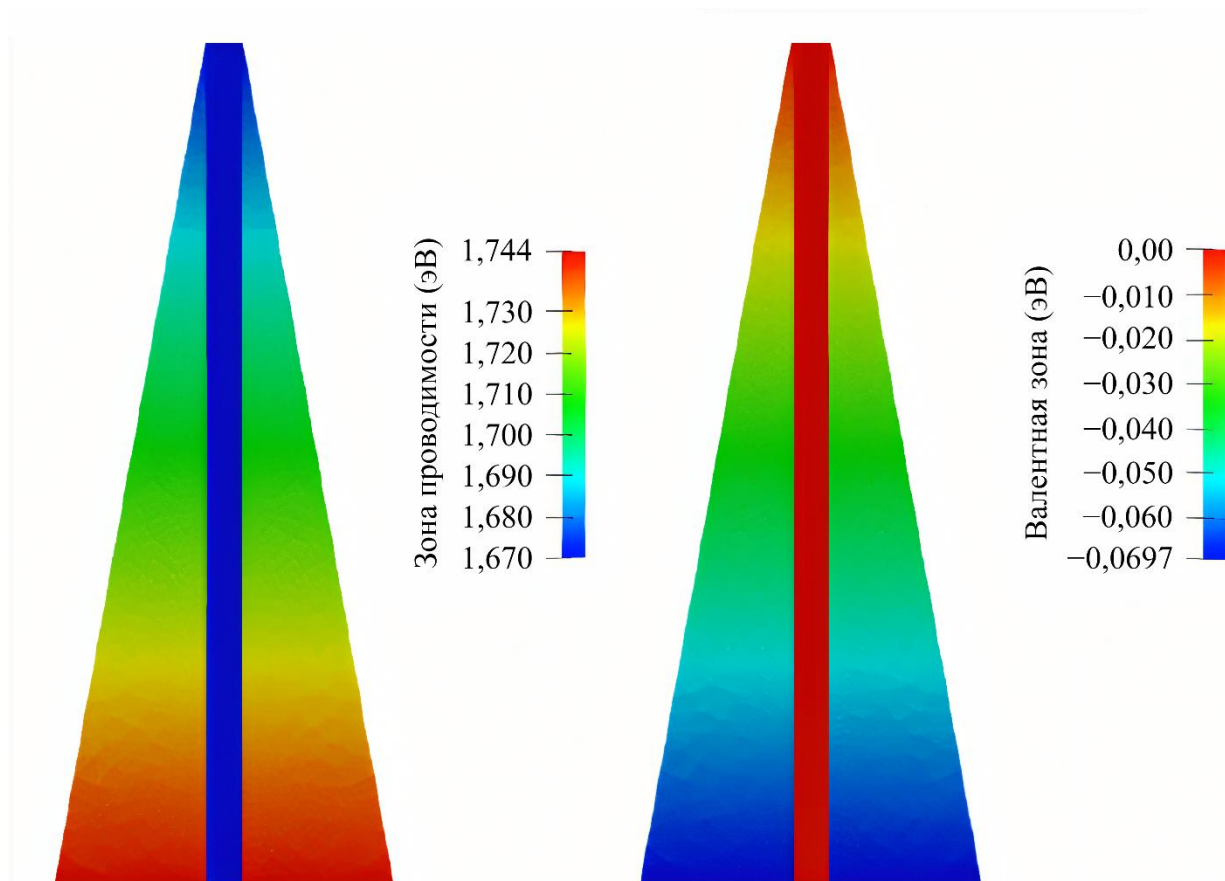


Рисунок 61 — Двумерный график зоны проводимости (слева) и валентной зоны (справа) в AlGaAs ННК. Расчет для ННК с концентрацией AlAs x , равной 0,21 в ядре и возрастающей от 0,21 на вершине до 0,4 у основания ННК

Таким образом, построенная расчетная модель и экспериментальные спектры ФЛ одиночных ННК позволяют сделать ряд выводов о зонной структуре и оптических свойствах AlGaAs с гетероструктурами типа «ядро — оболочка» в фазе WZ. Во-первых, данные ННК обладают прямозонной структурой при любых составах. Во-вторых, зависимость ширины запрещенной зоны вюрцитного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава x практически линейно возрастает от 1,506 эВ для бинарного GaAs до 2,232 эВ для бинарного AlAs. В-третьих, смещение валентной зоны между AlAs

и GaAs в вюрцитной симметрии равно $-0,368$ эВ. В-четвертых, проведенное моделирование зонной структуры и спектров ФЛ от AlGaAs ННК с постоянным составом в ядре (сердцевине) и составом оболочки, увеличивающимся от вершины к основанию ННК, позволило объяснить и количественно описать два пика ФЛ, наблюдаемых в эксперименте. Низкоэнергетический пик соответствует оптической рекомбинации носителей в сердцевине и верхней части оболочки ННК, а высокоэнергетический — оптической рекомбинации в нижней части оболочки с большей шириной запрещенной зоны.

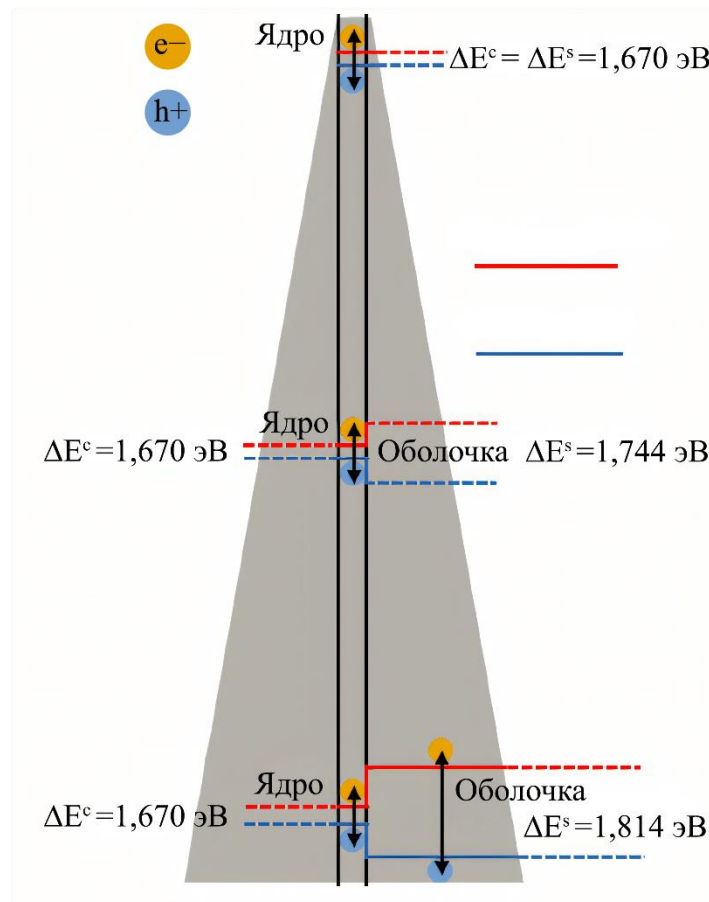


Рисунок 62 — Возможные оптические переходы в AlGaAs ННК со структурой «ядро — оболочка»

Примечание. Стрелки соответствуют двум возможным оптическим переходам с участием электронов (e^-) и дырок (h^+), заключенных в ядре и оболочке. На рисунке также указаны значения ширины запрещенной зоны в однородном по составу ядре и в неоднородной по составу оболочке (на вершине и у основания) в соответствии с расчетами, приведенными на Рисунке 61.

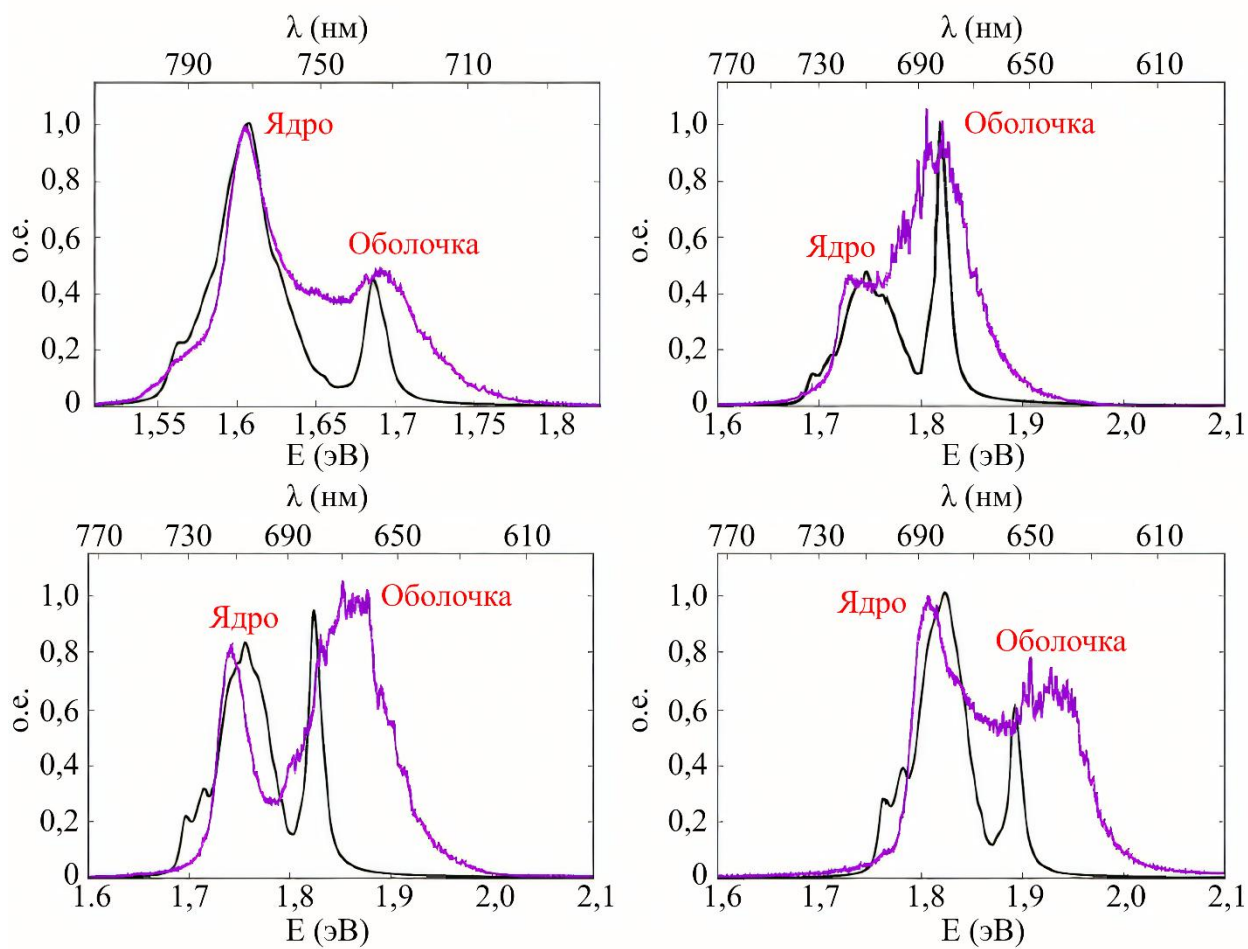


Рисунок 63 — Спектры ФЛ от одиночных AlGaAs ННК со структурой «ядро — оболочка» при 2 К

Примечание. Верхние рисунки — экспериментальные (фиолетовые линии) и расчетные (черные линии) спектры ФЛ от ядра и оболочки AlGaAs ННК с процентным содержанием AlAs в ядре равном 0,14 и меняющемся от 0,14 до 0,3 в оболочке при приближении к основанию ННК (слева). Справа — то же для процентного содержания AlAs в ядре равного 0,21 и меняющегося от 0,21 до 0,4 в оболочке. Нижние рисунки — Слева: процентное содержание AlGaAs в ядре, равное 0,28, в оболочке — изменение от 0,28 до 0,5. Справа — процентное содержание AlGaAs в ядре, равное 0,37, в оболочке — изменение от 0,37 до 0,6.

3.7 Оптические исследования InGaAs КТ в AlGaAs ННК

Проведено исследование свойств InGaAs КТ в AlGaAs ННК [173]. Структуры выращивались методом МПЭ на подложках Si(111) по механизму ПЖК с Au

катализатором по той же методике, что и описанная в § 3.4. Процесс формирования КТ InGaAs осуществлялся следующим образом. На стадии их роста затвор источника алюминия (Al) закрывался, одновременно открывался затвор источника индия (In) на время, соответствующее 5 секундам. После завершения осаждения материала КТ для последующего роста верхней части наностержня из AlGaAs затвор источника индия закрывался, а затвор источника алюминия вновь открывался. Согласно предварительным калибровкам, потоки из источников Al и Ga соответствовали скорости роста слоя AlGaAs ~ 1 МС/с, а составы газовой фазы были равны 0,3 по Al при росте AlGaAs и 0,5 по In при росте InGaAs, соответственно.

Исследование морфологии образцов проводилось методом РЭМ. Исследование структурных свойств проводилось методом ПЭМ с возможностью EDX анализа состава. Оптические характеристики полученных образцов были исследованы методом микро-ФЛ при температуре 4 К. С целью сравнительного анализа фотолюминесценции, излучаемой гетероструктурами в ННК в различных пространственных направлениях, была изменена конфигурация части образцов. Набор ННК, первоначально находящихся в вертикальном положении на исходной подложке, был механически отделен и переориентирован. Эти наностержни были перенесены и уложены в горизонтальной плоскости на поверхность вспомогательной пластины с покрытием из оксида кремния (пластина SiO_x/Si). Это позволило регистрировать сигнал люминесценции как с торцевой, так и с боковой поверхности наностержней.

На Рисунке 64*a* приведено типичное РЭМ-изображение выращенных AlGaAs ННК с InGaAs КТ на поверхности Si(111). ННК имеют коническую форму со средней высотой 1400 нм. Средний диаметр ННК составляет 150 нм у основания и 30 нм у вершины. Поверхностная плотность ННК равна 9×10^8 см⁻². Большинство ННК растут в вертикальном направлении $\langle 111 \rangle$, перпендикулярном поверхности подложки Si(111). Типичное ПЭМ-изображение диспергированного на углеродную сетку одиночного AlGaAs ННК с InGaAs КТ представлено на Рисунке 64*b*. Из рисунка видно, что в теле ННК наблюдается формирование двух объектов: InGaAs

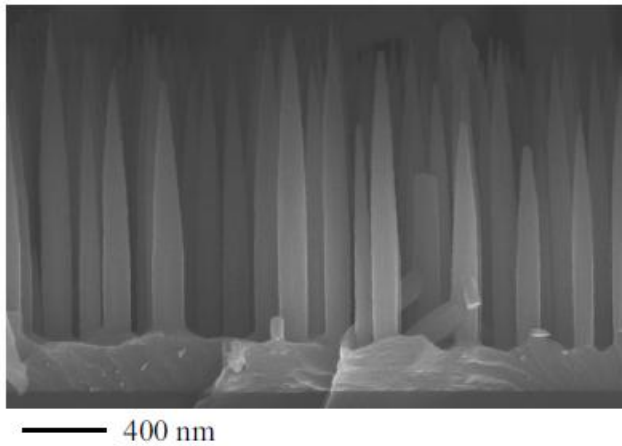
КТ вследствие осевого роста и InGaAs квантовой ямы (КЯ) вследствие радиального роста. При времени формирования КТ, равном 5 секундам, ее размеры составляют в среднем 21 нм в высоту и 11 нм в диаметре. Исследование составов InGaAs нанообъектов методом EDX показало, что мольная доля InAs в твердом растворе одинакова как для КТ, так и для КЯ и составляет $\sim 0,2$. Синтезированные структуры имеют преимущественную кристаллическую фазу WZ. И в объеме ННК, и в структуре КТ наблюдаются спорадические вкрапления кубической полиморфной модификации — фазы цинковой обманки (ZB). С учетом их низкой концентрации и локального характера, можно заключить, что данные включения не должны оказывать определяющего влияния на основные оптические характеристики (такие как положение и интенсивность пиков люминесценции) исследуемых КТ.

На Рисунке 65 представлены наборы типичных спектров микро-ФЛ, измеренных при температуре 4 К в разных областях образца AlGaAs ННК с InGaAs КТ, стоящих на подложке Si (Рисунок 65a) и лежащих на подложке SiO_x/Si(111) (Рисунок 65b). Важно отметить, что в условиях эксперимента использовалось лазерное пятно с фокальным диаметром порядка ~ 1 мкм. При такой геометрии возбуждения и учитывая высокую поверхностную плотность выращенных наноструктур, в область облучения одновременно попадало примерно от 10 до 20 ННК, содержащих КТ. На регистрируемых спектрах микро-ФЛ четко идентифицируются три основных полосы излучения:

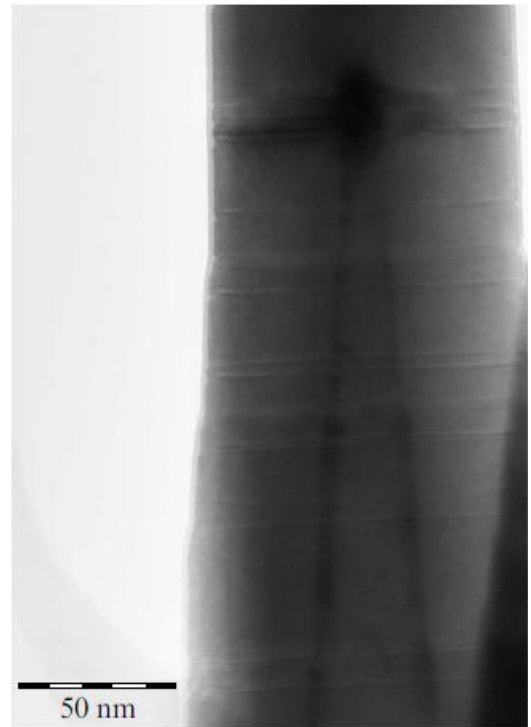
- 1) полоса в области длин волн около 750 нм, которая соотносится с люминесценцией, происходящей из материала барьера — AlGaAs наностержней [215];

- 2) полоса с максимумом вблизи 820 нм, соответствующая излучению от КЯ InGaAs;

- 3) широкая полоса в диапазоне приблизительно от 850 до 900 нм, являющаяся характерным признаком излучения от КТ InGaAs.



(a)



(b)

Рисунок 64 — Микроскопические изображения ННК с гетероструктурами InGaAs/AlGaAs: (a) — РЭМ-изображение выращенных AlGaAs ННК с InGaAs КТ на поверхности Si; (b) — ПЭМ-изображение диспергированного на углеродную сетку одиночного AlGaAs ННК с InGaAs КТ

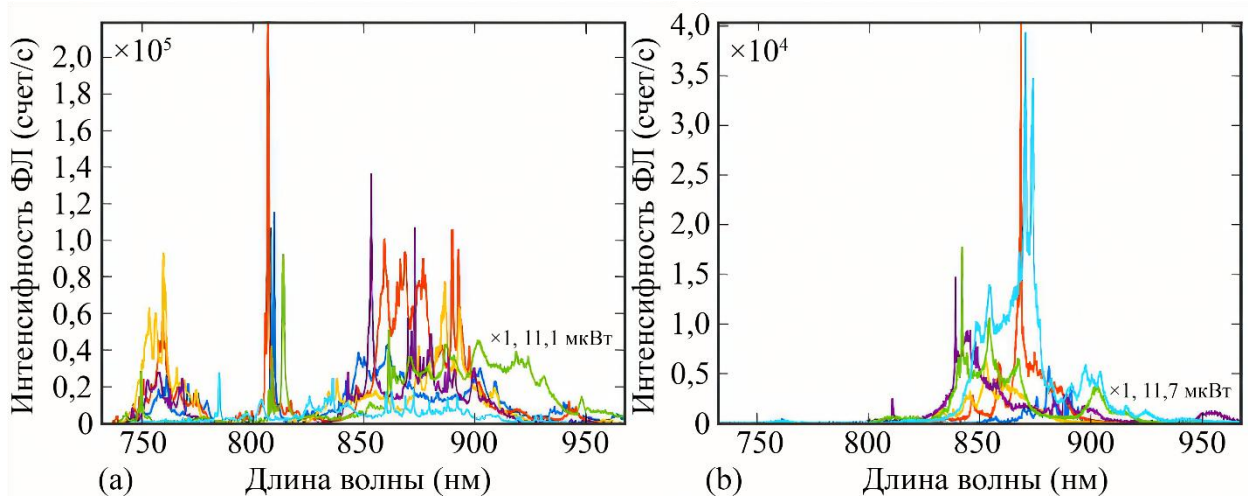


Рисунок 65 — Спектры микро-ФЛ от InGaAs/AlGaAs ННК: (a) — спектр ФЛ от ННК, стоящих на подложке Si(111); (b) — спектр ФЛ от ННК, лежащих на подложке SiO_x/Si(111)

Наблюдается существенное различие в спектрах люминесценции, зарегистрированных от вертикально ориентированных и горизонтально уложенных (лежащих) ННК. В спектрах, полученных от лежащих ННК, доминирующий вклад приходится на излучение от КТ, в то время как сигналы от материала барьера AlGaAs и КЯ InGaAs оказываются значительно подавленными. Этот экспериментальный факт хорошо согласуется с предсказаниями теоретических моделей [216, 217]. Согласно им, степень анизотропии излучения (его зависимость от направления) снижается для переходов с большей длиной волны. Следовательно, для излучения КТ InGaAs в дальнем красном и ближнем инфракрасном диапазоне (850–900 нм) анизотропия выражена значительно слабее, чем для более коротковолнового излучения, генерируемого в AlGaAs (~750 нм) и КЯ InGaAs (~820 нм). Таким образом, результаты исследования структурных и оптических свойств InGaAs/AlGaAs ННК показывают, что в теле ННК наблюдается формирование двух объектов: InGaAs КТ вследствие осевого роста и InGaAs КЯ вследствие радиального роста. Результаты исследований физических свойств выращенных структур указывают на их перспективность для разработки однофотонных источников на основе GaAs КТ, излучающих в длинноволновой области спектра. Исследование спектров микро-ФЛ от стоящих и лежащих ННК демонстрируют подавление коротковолнового излучения AlGaAs ННК и InGaAs КЯ и, соответственно, выделение длинноволнового сигнала InGaAs КТ в диапазоне 850–900 нм. Это свойство может быть использовано для геометрической селекции длинноволнового сигнала за счет изменения пространственной ориентации ННК на поверхности подложки.

3.8 Выводы по главе 3

Сформулируем кратко основные результаты, изложенные в настоящей главе.

Создан специализированный стенд и экспериментальная методика оптической диагностики источников одиночных фотонов с использованием интерферометра Брауна — Твисса, совмещенного с флюоресцентным микроскопом с лазерным возбуждением. Проведена серия тестовых измерений,

воспроизводящих, в частности, известную кривую затухания флюоресценции водного раствора флуоресцеина. Возможности стенда продемонстрированы на примере исследования стимулированного излучения от одиночной КТ GaAs в AlGaAs ННК. Эти исследования позволяют однозначно утверждать, что излучение имеет ярко выраженный однофотонный характер, а разработанный измерительный стенд позволяет получать количественную информацию о динамике фотонных процессов в квантовых излучателях на основе III–V ННК.

Проведено моделирование состава и профилей гетероинтерфейсов в гибридных наноструктурах, состоящих из КТ GaAs в теле $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с радиальными гетероструктурами типа «ядро — оболочка» с пониженным содержанием AlAs в ядре. Показано, что стационарный состав в спонтанных радиальных гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в Au-каталитических ННК хорошо описывается формулой ЛМ как в ядре, так и в оболочке. Пониженное содержание AlAs в ядре объясняется меньшей диффузионной длиной адатомов Al в сравнении с Ga при росте цилиндрического ядра по механизму ПЖК, в то время как состав оболочки близок к составу пара. Получено аналитическое выражение для профиля состава в осевых гетероструктурах в ННК, применимое для любых комбинаций материалов с малой константой бинарного взаимодействия, хорошо описывающее размытие интерфейса в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с характерной шириной 40 МС за счет эффекта резервуара в капле.

На основе 8-зонной $k \cdot r$ модели проведено моделирование зонной структуры и спектров ФЛ от гетероструктурных AlGaAs ННК с постоянным составом в ядре и составом оболочки, увеличивающимся от вершины к основанию ННК. Результаты теоретических расчетов использовались для описания двухэкспериментально наблюдаемых пика ФЛ и их положение в ННК различного состава. Низкоэнергетический пик соответствует оптической рекомбинации носителей в ядре (сердцевине) и верхней части оболочки ННК, а высокоэнергетический — оптической рекомбинации в нижней части оболочки с большей шириной запрещенной зоны. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что AlGaAs ННК являются

прямоzonными при любом составе. Зависимость ширины запрещенной зоны вюрцитного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава x практически линейно возрастает от 1,506 эВ для бинарного GaAs до 2,232 эВ для бинарного AlAs. Смещение валентной зоны между AlAs и GaAs в вюрцитной симметрии равно $-0,368$ эВ.

Результаты проведенных исследований AlGaAs ННК с включениями InGaAs позволили идентифицировать формирование двух типов объектов: InGaAs КТ вследствие осевого роста по механизму ПЖК и InGaAs КЯ вследствие радиального роста. Исследование спектров микро-ФЛ от стоящих и лежащих на поверхности подложки ННК демонстрируют подавление коротковолнового излучения от AlGaAs ННК и InGaAs КЯ и выделение длинноволнового сигнала от InGaAs КТ в диапазоне 850–900 нм, что может быть использовано для геометрической селекции длинноволнового излучения.

Глава 4 Исследования оптических свойств ННК ZnO, Cu₂O и нанопластин перовскитов CsPbBr₃

В данной главе представлены результаты исследования оптических свойств ННК ZnO, выращенных гидротермальным методом. Они включают спектроскопию и управление излучением глубоких уровней [144], и случайную лазерную генерацию [137–139] ансамблей данных ННК при различных условиях. Изложены результаты исследования оптических свойств ННК Cu₂O, полученных жидкостным методом с осаждением материала в электрическом поле [218]. Изложен метод управления оптическими свойствами ультратонких нанопластин перовскитов CsPbBr₃ за счет их легирования ионами Cd²⁺ с использованием различных прекурсоров [219].

4.1 Оптические свойства ZnO ННК

Ансамбли ZnO ННК [144] выращивались гидротермальным методом в различных условиях, описанных в § 1.7, и изображены на Рисунке 24. Структурные свойства и состав ННК исследовались методом спектроскопии КРС при комнатной температуре. Возбуждение осуществлялось на длине волны 532 нм, что соответствует энергии фотона 2,33 эВ. Регистрация спектров проводилась на спектрометре Jobin Yvon Horiba LabRAM HR 800, оснащённом оптическим микроскопом Olympus IX71 со стократным увеличением, позволяющим фокусировать пучок лазера накачки в пятно диаметром ~1 мкм при мощности возбуждения 3,94 мВт. Кристаллические свойства и химическая чистота образцов исследовались методом рентгеновской дифракции при скользящем угле падения (GIXRD) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA H-8. В качестве источника использовалась рентгеновская трубка I μ S с излучением Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, ~8 кэВ). Для проведения анализа данных применялось программное обеспечение ILL Grenoble FullProf Version [220]. Низкотемпературные спектры ФЛ были получены на монохроматоре MDR-204-2. Образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла Janis Research Company. Возбуждение люминесценции

проводилось He-Cd лазером с длиной волны 325 нм при плотности мощности излучения 50 кВт/см².

Спектроскопия КРС проводилась на трех образцах, выращенных при различном химическом составе материнской среды: без сурфактантов (образец 3 на Рисунке 24), с цитратом натрия (образец 4 на Рисунке 24) и PEI (образец 5 на Рисунке 24). На Рисунке 66 показаны типичные спектры КРС образцов. Наиболее интенсивный КРС пик во всех образцах с положением сдвига 520 см⁻¹ соответствует фундаментальной колебательной моде (ТО) подложки кремния [221]. Кроме этого, наблюдается слабый КРС пик около 304 см⁻¹ от акустической моды кремния (2ТА) на краю зоны Бриллюэна. Что касается структур ZnO, синтезированных на подложке, наблюдаются пики от ZnO с положениями 99 см⁻¹ (E_2^L) и 439 см⁻¹ (E_2^H) в центре зоны Бриллюэна (Г-долина) [222, 223]. Наличие данных пиков в спектрах КРС свидетельствует о кристалличности полученных ZnO ННК. Для наглядности, КРС спектры образцов 4 и 5 на Рисунке 66 увеличены в пять раз в области от 50 до 440 см⁻¹. Наиболее интенсивные пики ZnO наблюдаются для образца 3 что, по-видимому, объясняется большим объемом материала, попадающим под лазерный луч в данном образце. Помимо двух фундаментальных мод ZnO, в спектрах на Рисунке 66 наблюдаются пики с положением 333 см⁻¹, соответствующим многофононной моде $E_2^H - E_2^H$ (Г) в центре зоны Бриллюэна по данным работ [223, 224].

На Рисунке 67 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии образцов с ZnO ННК на поверхности Si(111) в сравнении с хорошо известными Брегговскими пиками вюрцитного кристалла ZnO P63mc (JCPDS Data Card No: 36-1451) [225–227]. Структуры с ZnO ННК не имеют каких-либо дополнительных XRD пиков, а следовательно — свободны от примесей. Из рисунка видно, что все Брегговские пики очень узкие, что свидетельствует о высоко кристаллическом качестве ННК. Пренебрежимо малое размывание пиков в спектре XRD также свидетельствует об отсутствии аморфного ZnO во всех образцах [228]. При помощи метода Ритвельда [229] по данным рентгеновской дифрактометрии определены постоянные решетки вюрцитных наноструктур ZnO: $a = 3,2504 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$. Они

совпадают с полученными ранее для нанокристаллов ZnO [225], но отличаются от значений для объемного кристалла ZnO (JCPDS Data Card No: 36-1451).

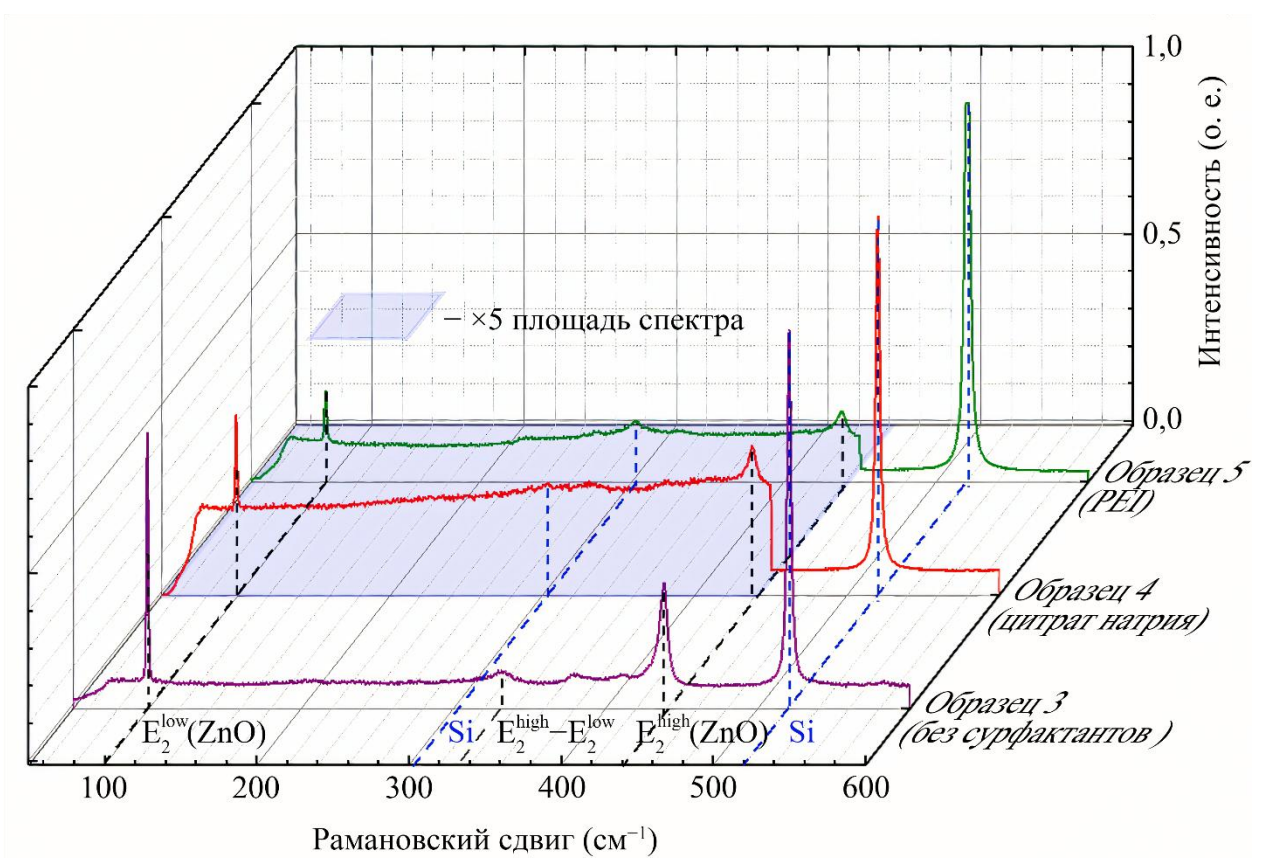


Рисунок 66 — КРС спектры от образцов ZnO ННК на поверхности Si(111): спектры образца 3 без сурфактантов (фиолетовые линии), 4 с цитратом натрия (красные линии) и 5 с сурфактантом PEI (зеленые линии). Интенсивность сигналов образцов 4 и 5 увеличена в пять раз в выделенной области

Различные интенсивности пиков XRD от образцов 3–5 объясняются различными ориентациями ННК в этих образцах. Например, спектр образца 5 имеет максимальную интенсивность на рефлексе 0002, что соответствует росту объемных структур ZnO с высокой поверхностной плотностью в направлении оси *c* вюрцитного кристалла. Это подтверждается РЭМ-изображением образца 5 на Рисунке 24, и объясняется подавлением остальных направлений роста благодаря использованию подходящего сурфактанта и оптимальных условий гидротермального синтеза.

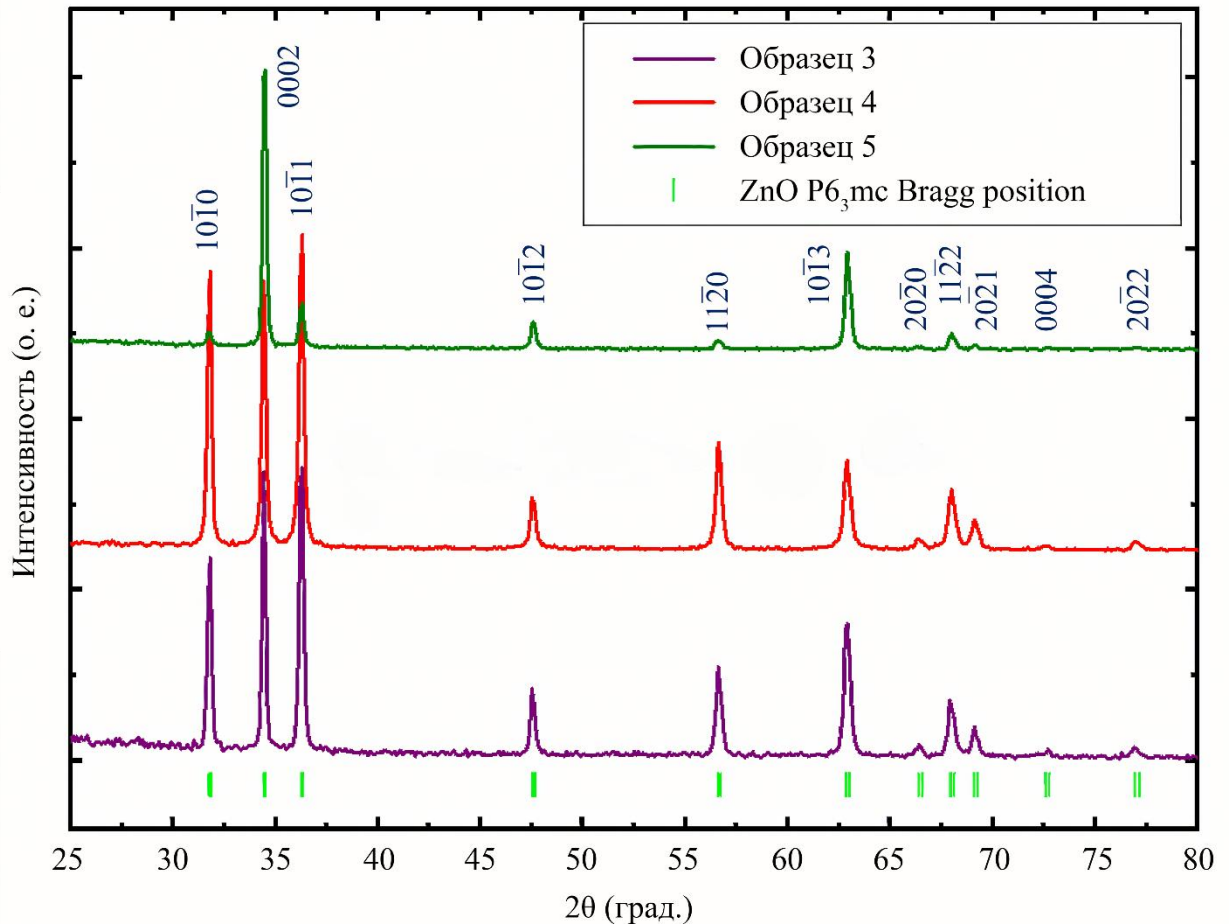


Рисунок 67 — Результаты рентгеновской дифрактометрии образцов ZnO ННК на поверхности Si(111): спектры GIXRD, нормированные на максимальную интенсивность, для образцов 3, 4 и 5. Зеленые линии соответствуют дифракционным пикам кристалла ZnO [225–227]

На Рисунке 68 представлены спектры ФЛ образцов 1–5 при 5 К. Лазерное возбуждение люминесценции проводилось в криогенных условиях в узком спектральном диапазоне вблизи края полосы поглощения ZnO в различных точках поверхности образцов. Интенсивность ФЛ немного изменялась от точки к точке, но характер спектров оставался неизменным для каждого из образцов. Из Рисунка 68*a–c* следует, что спектры ФЛ всех образцов ZnO ННК, выращенных без сурфактантов, содержат две линии — узкую линию с максимумом на длинах волн от 368,4 до 369,1 нм (коротковолновые линии) и более широкую линию с максимумом на длинах волн от 373,4 до 374,6 нм (длинноволновые линии). Согласно литературным данным [230], коротковолновые линии соответствуют

экситону, локализованному на нейтральном доноре (D0X). При анализе спектров ФЛ важно учитывать, что в соответствии с условиями гидротермального синтеза объем прекурсора увеличивается от 50 мМоль/л в образце 1 до 300 мМоль/л в образце 3. Это приводит к увеличению интенсивности ФЛ от образца 1 к образцу 3. Кроме того, изменяется отношение интенсивностей коротковолновой и длинноволновой линий. В образце 1 эти интенсивности примерно одинаковы, тогда как в образце 3 доминирует коротковолновая линия.

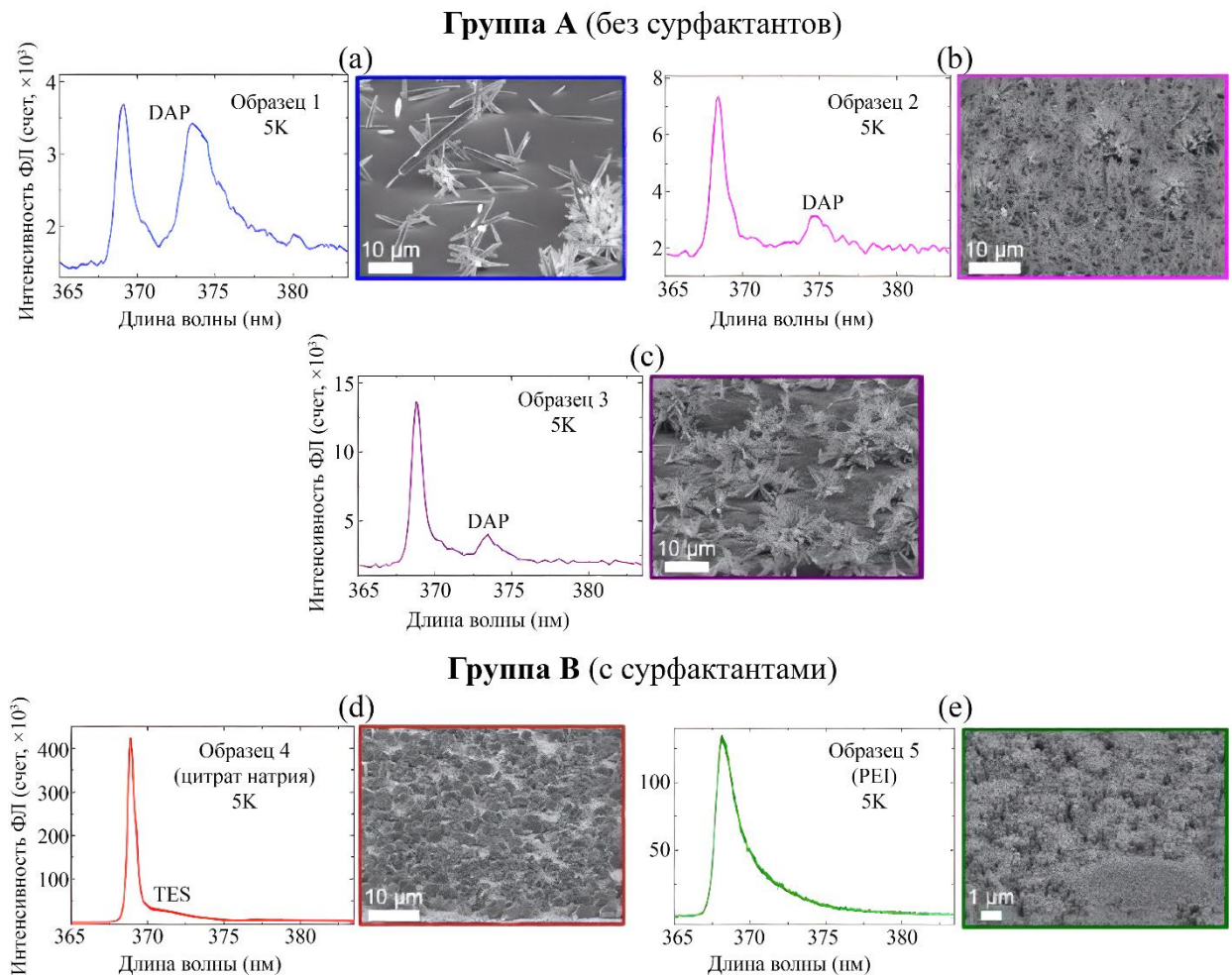


Рисунок 68 — Спектры ФЛ при 5 К от различных образцов ZnO ННК: группа А — образцы 1 (а), 2 (b) и 3 (c) без сурфактантов; группа В — образцы 4 (d) и 5 (e) с сурфактантами цитрата натрия и PEI, соответственно. Рядом со спектрами ФЛ приведены РЭМ-изображения поверхности образцов

Положение максимума коротковолновой линии увеличивается от 368,4 нм в образце 1 до 369,1 нм в образце 3. Следует отметить, что материал ZnO характеризуется весьма сложными спектрами ФЛ, имеющими более 10 линий D0X. Они соответствуют экситонам, локализованным на примесях H, Al, In, Ga и т. д., а также на различных дефектах [230]. Линия на длине волны $\lambda = 368,6$ нм обычно связана с наличием атомов водорода [230]. Самая коротковолновая линия $\lambda = 368,4$ нм, наблюдаемая в исследуемых образцах, может соответствовать экситонам, локализованным на поверхностных центрах акцепторов [230].

Длинноволновые широкие линии ($\lambda = 373,4\text{--}374,6$ нм) в образцах группы А имеют более сложное происхождение, которое обычно связывают с переходами электрон-акцептор (eA, или DAP) [230, 231]. В качестве акцепторов могут выступать различные примеси или дефекты кристаллической решетки, определяющие положение и форму линий. Например, кристаллы ZnO с проводимостью р-типа обычно легируются азотом, что сопровождается усилением соответствующей длинноволновой линии ФЛ. В данной диссертационной работе для синтеза ZnO ННК использовались водные растворы нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, содержащие атомы азота, что, по-видимому, и объясняет появление длинноволновых линий в спектрах ФЛ.

Спектры ФЛ от образцов 4 и 5 группы В, выращенных с использованием сурфактантов, сильно отличаются от группы А. В соответствии с Рисунком 68, в них наблюдается только одна узкая линия с максимумом на длине волны $\lambda = 368,6$ нм, положение которой практически совпадает с линией D0X образцов группы А. В образце 4 наблюдается «плечо» на длине волны 372 нм, связанное, по-видимому, с двухэлектронным переходом (TES) [230, 231]. Существенно более высокая интенсивность ФЛ и отсутствие видимых линий DAP объясняется, очевидно, более высоким кристаллическим качеством образцов группы В.

4.2 Управление излучением глубоких уровней ZnO ННК

Хорошо известно, что структуры с ZnO ННК имеют широкий диапазон глубоких дефектных уровней (DLE), что допускает оптическую рекомбинацию в

видимой области электромагнитного спектра [232]. Для исследования влияния условий гидротермального синтеза и связанной с ними структурой ННК на такие уровни, проведена оптическая диагностика образца 3 из группы А (обладающего наиболее яркой ФЛ из этой группы) и образцов 4 и 5 группы В. Исследование проводилось в широкой области длин волн возбуждения от 350 до 700 нм при температурах 5, 80 и 300 К. Результаты представлены на Рисунке 69. Спектры ФЛ образца 3 содержат, помимо УФ пиков, DLE линию в видимой области с максимумом на длине волны 620 нм. Этот пик обычно связывают с наличием избыточных атомов Zn, которые встраиваются в междоузлия в отсутствие атомов О для образования связи Zn-О [232–234]. В этом случае избыток Zn возникает, по-видимому, из-за высокой концентрации прекурсора и, как следствие, ионов Zn_2^+ в растворе. Схема оптической рекомбинации с участием атомов Zn в междоузлиях (Zn_i) и вакансии О (V_O) изображена на Рисунке 69d.

Спектр ФЛ образца 4 тоже содержит линию DLE, расположенную вблизи 520 нм. Данная линия связана с наличием избыточного кислорода и вакансий Zn [233–235]. Образец 4 синтезирован с сурфактантом цитрата натрия. По-видимому, присутствие данного сурфактанта смещает ионный баланс реакций (17) за счет захвата ионов Zn отрицательно заряженными цитратными группами. Соответствующая схема оптической рекомбинации с участием избыточных атомов О (атомы в междоузлиях O_i и замещения атомов цинка O_{Zn}) и вакансий цинка (V_{Zn}) изображена на Рисунке 69d.

В отличие от образцов 3 и 4, образец 5 в спектре ФЛ отсутствуют линии DLE, что является нетривиальным результатом [234, 235]. В соответствии с Рисунком 69, использование сурфактанта PEI подавляет боковой рост в плоскости поверхности подложки Si(111). Таким образом, доминирует вертикальный рост ZnO ННК вдоль полярной оси. Кристаллизация ZnO при этом осуществляется только на верхней грани малого размера. Можно предположить, что ограниченный рост в локальной области приводит к стехиометрическому балансу, при котором избыток одного из элементов отсутствует. Соответственно, отсутствуют и дефекты упаковки, приводящие к оптической рекомбинации глубоких уровней.

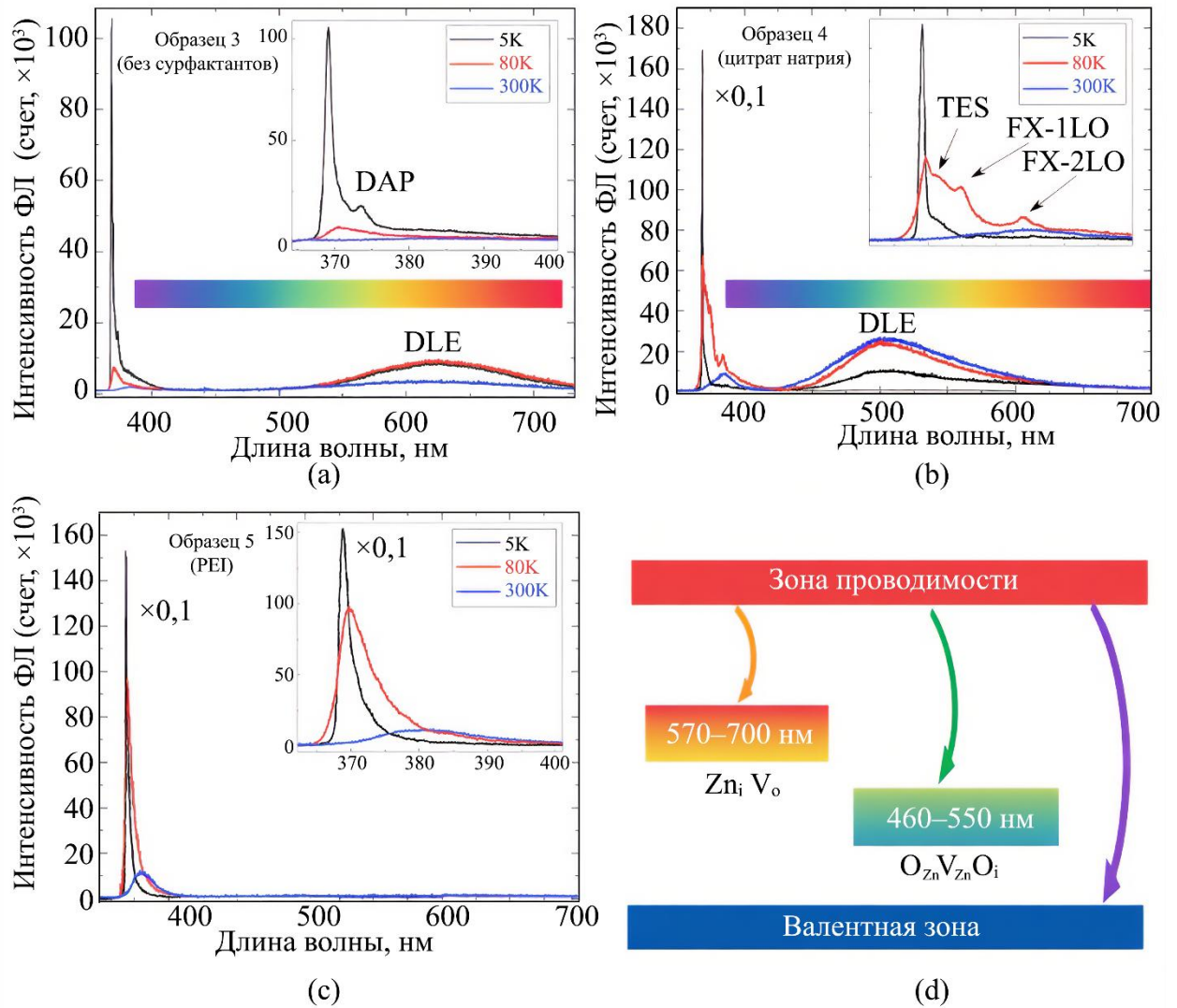


Рисунок 69 — Результаты оптических исследований образцов ZnO ННК в широком спектральном диапазоне при различных температурах: (а) — спектр ФЛ образца 3, выращенного без сурфактантов; (б) — спектр образца 4, выращенного с сурфактантом цитрата натрия; (с) — спектр образца 5, выращенного с сурфактантом PEI; (д) — иллюстрация глубоких дефектных уровней и соответствующих процессов оптической рекомбинации. На вставках показаны области УФ излучения. Для образцов 4 и 5

УФ-области уменьшены в 10 раз

Таким образом, в спектрах ФЛ всех образцов присутствуют коротковолновые линии от локализованных на нейтральных донорах экситонов. В спектре ФЛ образца 3, выращенного в отсутствие сурфактантов, присутствует линия DLE

620 нм в оранжевой области, объясняющаяся избытком атомов Zn. В спектре ФЛ образца 4, выращенного с сурфактантом цитрата натрия, линия DLE смещается в зеленую область (500 нм), что связано, наоборот, с избытком атомов O. Использование сурфактанта PEI приводит к исчезновению люминесценции от дефектных состояний. Полученные результаты могут быть использованы для создания светоизлучающих приборов на основе ZnO, излучающих в различных спектральных диапазонах в видимой области, а также белых светодиодов.

4.3 Случайная лазерная генерация в ансамблях ZnO ННК

В соответствии с результатами, изложенными в § 1.7 и 4.1, образцы группы А, выращенные без сурфактантов, представляют собой ансамбли ZnO ННК с различной ориентацией на поверхности подложки. Наблюдаемые ННК характеризуются стержневидной морфологией с соотношением сторон 10:1 и образуют как упорядоченные, так и неупорядоченные ансамбли. Низкотемпературные спектры ФЛ образцов группы А, полученные при возбуждении маломощным He-Cd-лазером, содержат две характерные полосы излучения. Первая представляет собой узкую линию с максимумом при 369,1 нм (Рисунок 70), что соответствует рекомбинации экситона, локализованного на нейтральном доноре (D0X). Вторая является широкой полосой с максимумом при 375,5 нм (Рисунок 70), интерпретируемой как излучение, связанное с переходом электрон-акцептор (e-A). Следует отметить, что в данной спектральной области также возможно проявление Р-полосы экситон-экситонного рассеяния (374,4 нм), однако она характерна для режимов высокой плотности накачки, что подтверждается литературными данными [236].

В отличие от них, образцы типа 4 группы В, синтезированные с применением цитрата натрия в качестве сурфактанта, формируют агрегаты разориентированных микрокристаллов гексагональной формы с типичными размерами ~7 мкм в диаметре и ~2–3 мкм в высоту (Рисунок 71). В спектрах ФЛ данной группы образцов регистрируется исключительно интенсивная линия D0X, что указывает на доминирование данного канала рекомбинации.

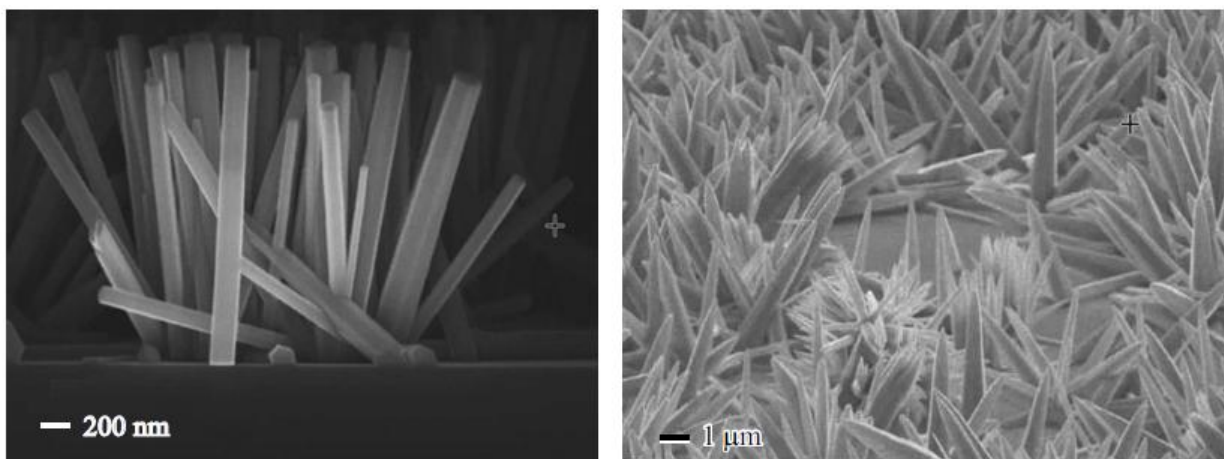


Рисунок 70 — РЭМ-изображения образца с ZnO ННК из группы А, использованного для исследований лазерной генерации

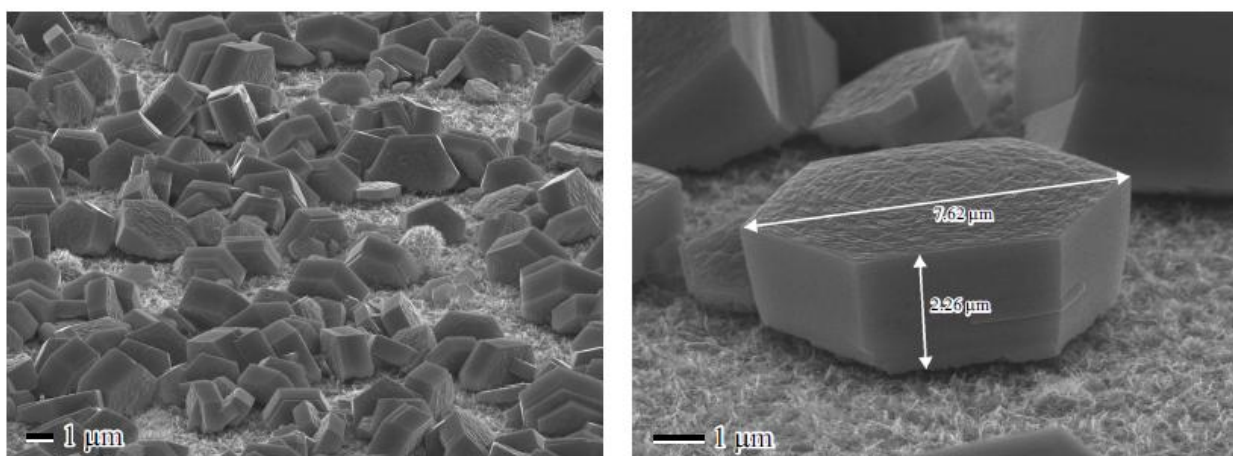


Рисунок 71 — РЭМ-изображения образца с ZnO микрокристаллами из группы В (выращенного с сурфактантом цитрата натрия), использованного для исследований лазерной генерации. На правом изображении указаны характерные размеры кристалла

Случайная лазерная генерация (СЛГ) в различных структурах ZnO исследовалась ранее [237–239]. В литературе под СЛГ принято понимать генерацию лазерного излучения на случайным образом самоорганизованных разупорядоченных системах. Результатом такой самоорганизации является формирование микрорезонаторов, обеспечивающих положительную обратную связь и, как следствие, усиление мод фотолюминесценции за счет вынужденного излучения. В рамках данной диссертационной работы исследовано поведение ФЛ

образцов ZnO, представленных на Рисунках 70 и 71, при изменении мощности возбуждающего лазера [137, 138]. В процессе исследований выявлено, что массивы нанокристаллов оксида цинка, в первую очередь относящиеся к группе А, под действием интенсивной оптической накачки ведут себя как самоорганизующиеся структуры. Для данных систем характерна генерация когерентного излучения при достижении относительно невысоких пороговых значений плотности мощности. Пространственное распределение излучательных областей на поверхности варьировалось в зависимости от выбранной для анализа зоны, однако основные спектральные параметры демонстрировали устойчивое сходство.

Эксперименты по регистрации ФЛ выполнялись в диапазоне температур от 5 до 300 К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла производства Janis Research Company. Спектры фиксировались посредством двухканального монохроматора модели МДР-204-2 (ЛОМО-Фотоника), обладающего дисперсией 25 Å/мм. Возбуждение ФЛ обеспечивалось излучением He-Cd-лазера (длина волны 325 нм, мощность 10 мВт) и твердотельного ультрафиолетового лазера LCM-DTL-374QT (длина волны 355 нм). Плотность мощности последнего источника регулировалась в интервале от 1 до 800 кВт/см². Схема измерений была организована в прямой геометрии, при которой облучение образца и сбор сигнала производились либо в плоскости его поверхности, либо с торцевой стороны, нормально к боковой грани.

На Рисунке 72 представлена динамика изменения спектров ФЛ, зафиксированная в одной из локальных точек на образце группы А с НК ZnO. Зависимость получена при облучении поверхности образца при температуре 5 К путем ступенчатого увеличения мощности возбуждающего лазерного излучения. Как видно из Рисунка 72, при низких уровнях возбуждения (кривая 8 на вставке) в спектрах ФЛ наблюдается типичная для образцов данного типа и описанная выше картина излучения — линия связанного экситона ($\lambda = 369$ нм) и полоса электрон — акцептор ($\lambda = 375$ нм). При повышении мощности накачки наблюдается заметная трансформация спектрального профиля: длинноволновая полоса испытывает значительное усиление (кривые 1–7), в результате чего она быстро приобретает

доминирующее положение в спектре, эволюционируя в интенсивный узкий максимум — результат СЛГ. Параллельно происходит сдвиг её максимума в длинноволновую область — с $\lambda = 374,5$ нм до $\lambda = 376,2$ нм (Рисунок 72). В коротковолновой части спектра при этом сохраняется плечо излучения, которое, вероятно, соответствует Р-полосе.

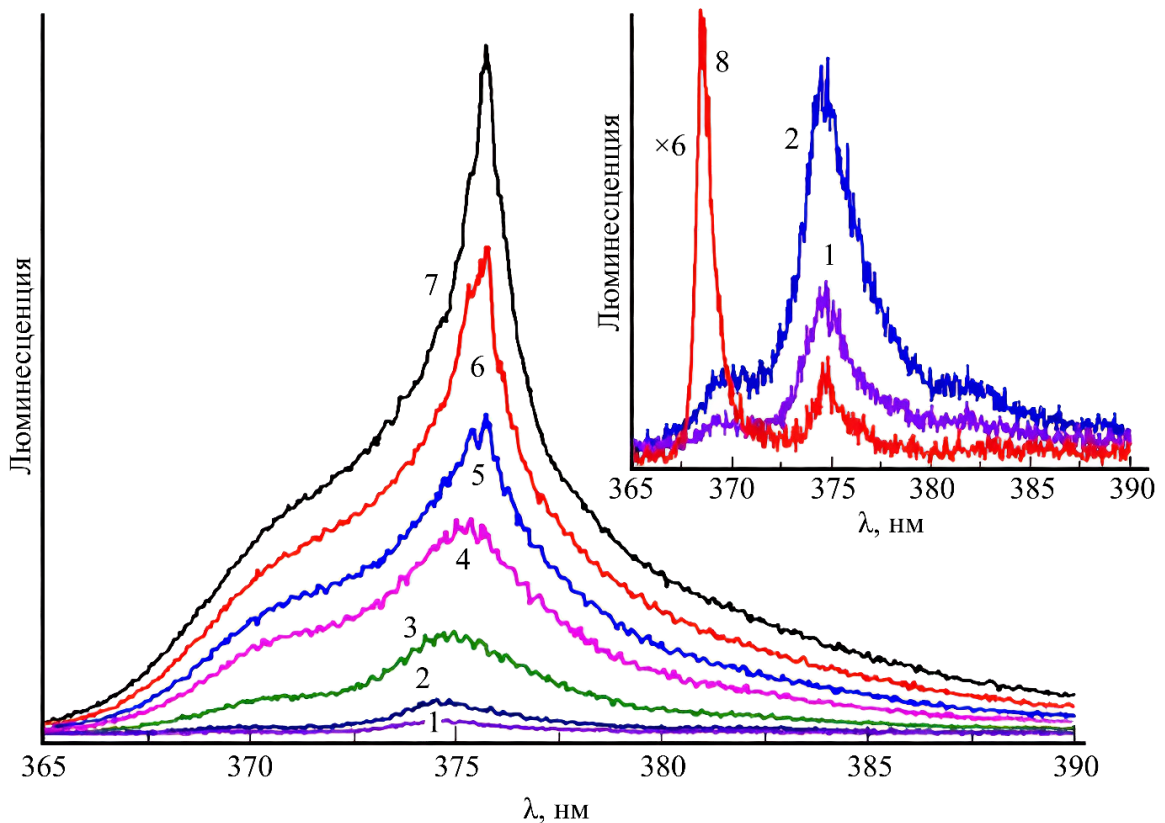


Рисунок 72 — Спектры ФЛ ZnO ННК группы А ($T=5$ К) при повышении плотности мощности накачки W в области 1: кривые 1 — $W = 753$, 2 — 570, 3 — 440, 4 — 344, 5 — 177, 6 — 77, 7 — 36 kВт/см^2 ; кривая 8 — ФЛ образца при слабом возбуждении He–Cd-лазером ($\lambda = 325$ нм, $W = 10$ мВт)

На Рисунке 73 представлена эволюция спектра излучения, зарегистрированная для иной локальной зоны того же образца. Анализ данных показывает, что при повышенных плотностях мощности накачки в спектре ФЛ данной области наблюдается формирование не одного (в отличие от зависимости, приведенной на Рисунке 72), а нескольких узких пиков, расположенных в

спектральном диапазоне $\lambda < 375$ нм. При этом кинетика изменения интенсивности излучения и общие спектральные характеристики для обеих исследованных зон образца А демонстрируют высокую степень сходства.

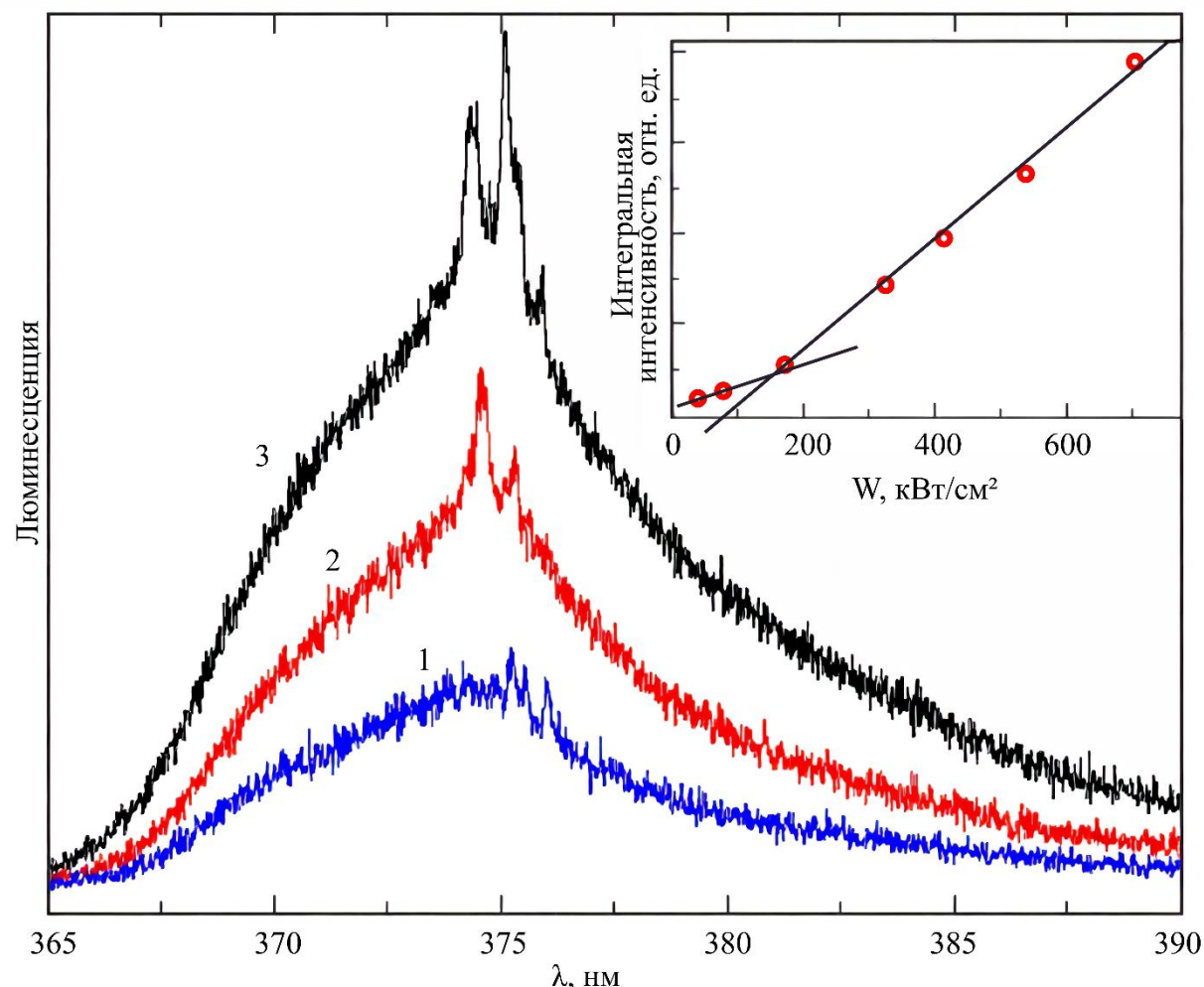


Рисунок 73 — Спектры ФЛ ZnO ННК группы А при повышении плотности мощности накачки W ($T = 5\text{K}$) в области 2

Примечание. Кривая 1 — $W = 210$, 2 — 390, 3 — 620 kВт/см^2 ; на вставке показано изменение интегрированной люминесценции с повышением мощности возбуждающего лазера W .

На вставке Рисунка 73 показано изменение интегральной интенсивности люминесценции с повышением плотности мощности оптической накачки. Наличие излома на графике аппроксимации экспериментальных данных линейными зависимостями свидетельствует о достижении порога генерации вынужденного

излучения. Анализ показывает, что точка излома соответствует плотности мощности накачки W ниже 95 кВт/см^2 . Следовательно, данное значение можно считать пороговой плотностью мощности, необходимой для возникновения вынужденного излучения в исследованных образцах.

Для образцов группы В, состоящих из изотропных микрокристаллов ZnO , был выполнен аналогичный комплекс исследований. Динамика спектров ФЛ в зависимости от роста интенсивности лазерного возбуждения для представителя данной группы представлена на Рисунке 74.

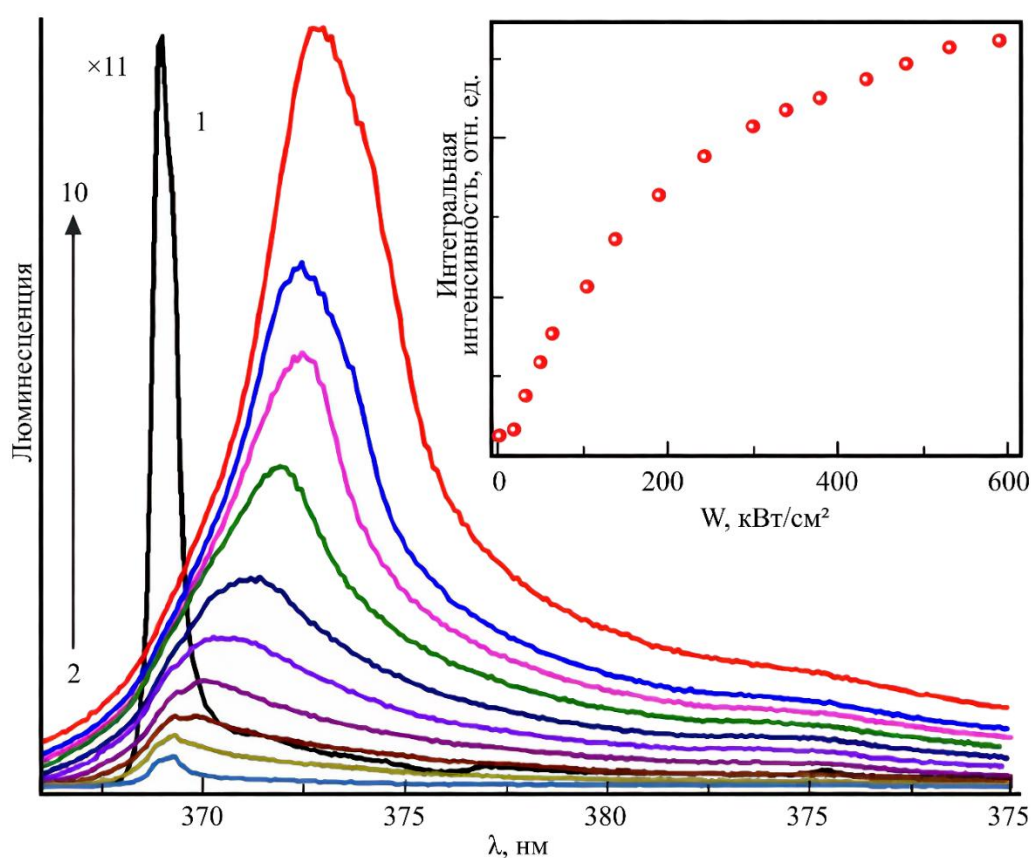


Рисунок 74 — Спектры ФЛ микрокристаллов ZnO группы В при повышении плотности мощности накачки ($T = 5\text{K}$)

Примечание. Кривые 2–10 расположены по мере возрастания интенсивности возбуждающего лазера от 0,6 до 600 кВт/см^2 ; кривая 1 — ФЛ-образца при слабом возбуждении He–Cd-лазером ($\lambda = 325 \text{ нм}$, $W = 10 \text{ мВт}$). На вставке: изменение интегрированной люминесценции с повышением плотности мощности возбуждающего лазера W .

Экспериментальные данные демонстрируют, что в условиях низкой плотности накачки спектр ФЛ характеризуется единственной полосой излучения, соответствующей рекомбинации экситона, локализованного на доноре ($\lambda = 369,1$ нм), что согласуется с приведёнными выше результатами (Рисунок 74, кривая 1). При усилении накачки спектр излучения трансформируется, возникает широкая полоса в области 370 нм. При дальнейшем повышении плотности мощности накачки наблюдается существенный рост интенсивности данной полосы, сопровождаемый её уширением и смещением максимума в сторону больших длин волн вплоть до $\lambda = 372,5$ нм. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ от мощности лазерной накачки W (см. вставку на Рисунке 74) свидетельствует о тенденции к насыщению сигнала фотолюминесценции с увеличением W . Спектральное распределение излучения сохраняет гладкий контур, и в пределах исследованных областей поверхности образца не наблюдалось возникновения пиков, характерных для вынужденного излучения.

Напротив, характер фотолюминесценции данного образца претерпевает значительные изменения при переходе к иной экспериментальной геометрии. В случае, когда возбуждение и сбор сигнала осуществляются с торцевой стороны образца (перпендикулярно его боковой грани), в спектрах ФЛ регистрируются узкие пики, локализованные в диапазоне длин волн $\lambda = 372\text{--}376$ нм, что показано на Рисунке 75. Очевидно, в этом случае в излучении участвует большее количество кристаллов ZnO, что позволяет сформировать самоорганизующиеся системы, описанные для образцов группы А.

С учётом проведённого анализа можно утверждать, что в исследованных системах, состоящих из нанокристаллов ZnO, хаотически или упорядоченно распределённых на подложке, реализуется режим СЛГ. Вероятный механизм данного явления заключается в том, что скопления кристаллов и их пространственная организация формируют условия для возникновения замкнутых оптических траекторий, которые функционируют в качестве резонаторов. Внутри таких резонаторов многократное усиление вынужденного излучения приводит к

образованию стоячих волн, что, в свою очередь, обуславливает появление в спектрах узких модовых пиков.

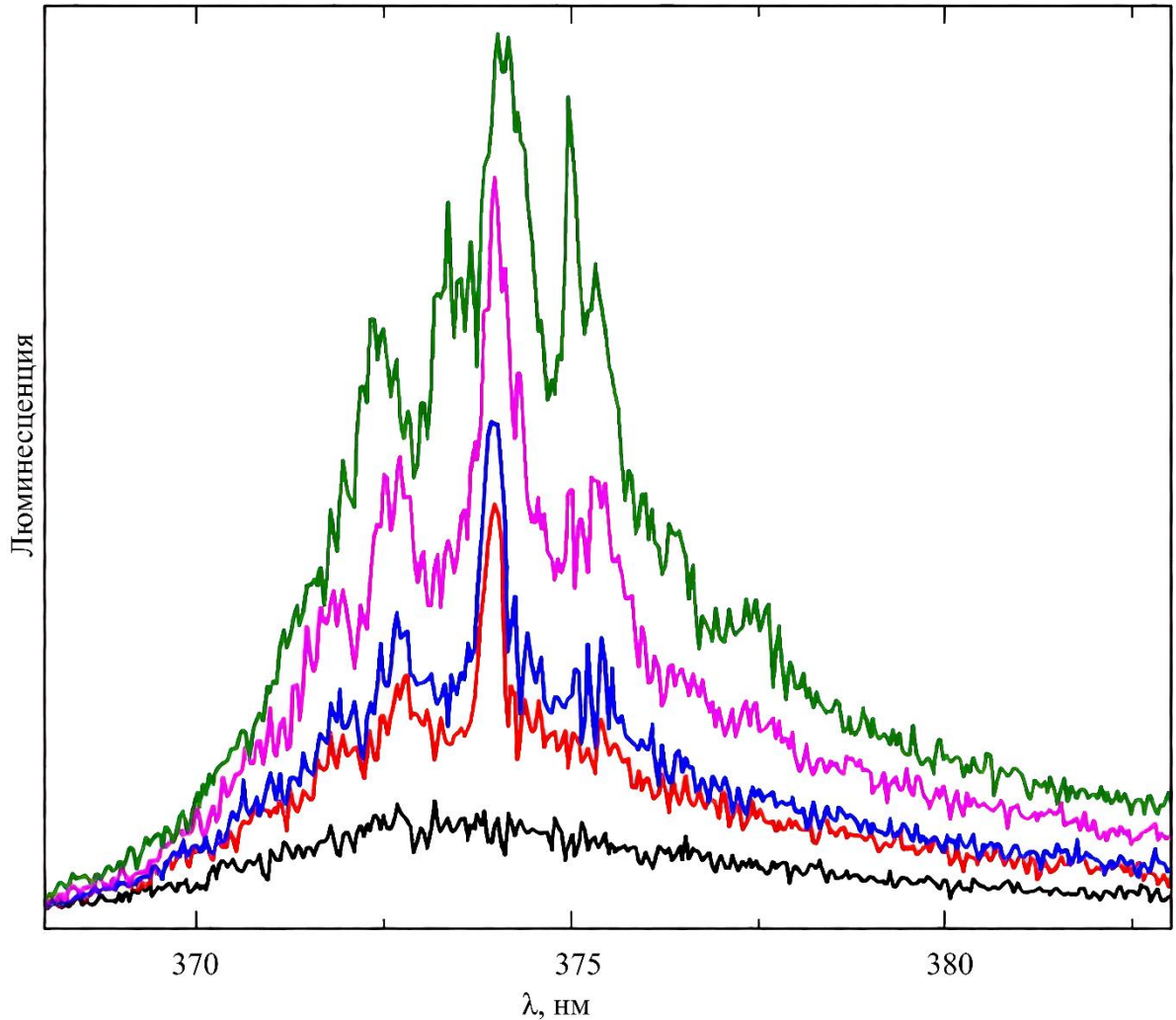


Рисунок 75 — Спектры ФЛ микрокристаллов ZnO группы В при повышении плотности мощности накачки в геометрии с торца образца ($T = 5\text{K}$): кривая 1 — $W = 130$, 2 — 264, 3 — 408, 4 — 509, 5 — 535 kВт/см^2

Следует отметить, что аналогичный эффект СЛГ регистрировался ранее в системах на основе оксида цинка, синтезированных методом лазерного пробоя металлического цинка в кислородной среде [238, 239]. В указанных исследованиях самоорганизованные наноструктуры трубчатой формы демонстрировали способность к СЛГ при комнатной температуре. Предложенный в них механизм генерации вынужденного излучения в области максимального усиления был связан

с экситонной рекомбинацией, сопровождающейся испусканием двух продольных оптических (LO) фононов.

В результате проведенных исследований была изучена СЛГ в системах на основе ННК и микрокристаллов ZnO, синтезированных гидротермальным методом. Установлена корреляция между наличием и характеристиками данного типа генерации и морфологией образцов. Экспериментально продемонстрировано, что генерация наблюдается в подавляющем большинстве исследованных областей образцов, содержащих анизотропные ННК, которые располагаются на подложке либо хаотически, либо с незначительным углом наклона относительно её поверхности.

Для образцов группы В, представляющих собой микрокристаллы гексагональной формы, возникновение СЛГ оказалось чувствительным к выбранной геометрии эксперимента (направлению возбуждения и регистрации излучения). Узкие модовые пики, наблюдаемые на фоне широкой полосы спонтанной люминесценции, связаны с излучением, циркулирующим по замкнутым оптическим траекториям (петлям), формируемым в среде и действующим в качестве резонаторов, в которых достигаются пороговые условия для генерации. Спектральное положение этих узких линий свидетельствует о том, что лазерная генерация, скорее всего, возникает в области полосы Р экситон–экситонного взаимодействия [240].

4.4 Проявление случайной лазерной генерации в ансамблях ZnO ННК

Основной механизм СЛГ в нано- и микрокристаллических системах ZnO, рассмотренный выше, заключается в следующем: ансамбль анизотропных ННК или, в отдельных случаях, микрокристаллов случайным образом формирует резонатор, в результате чего происходит генерация когерентного излучения, распространяющегося по одной или нескольким случайным оптическим траекториям.

Ключевым экспериментальным признаком возникновения данного режима является появление в спектрах образцов узких пиков, соответствующих лазерным модам (Рисунки 73 и 75). Для СЛГ характерно отсутствие выделенного направления излучения. Пространственное распределение генерируемого света демонстрирует нестационарность во времени даже при фиксированных внешних условиях, что обуславливает сложность определения точных параметров сформировавшихся резонаторов.

В научной литературе также широко освещён иной механизм генерации, наблюдаемый преимущественно в одиночных нитевидных нанокристаллах ZnO [241–243]. В данной конфигурации сам ННК, благодаря своей геометрической форме, может функционировать в качестве оптического резонатора. Ограничение фотонов внутри структуры за счет полного внутреннего отражения на границе раздела ZnO-воздух приводит к существенному повышению добротности такого резонатора. Спектр излучения подобной системы характеризуется наличием выраженной модовой структуры.

В рамках настоящего исследования также были изучены процессы СЛГ в образцах с нитевидными нанокристаллами ZnO [139]. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось с использованием твердотельного ультрафиолетового лазера LCM-DTL-374QT (длина волны — 355 нм). Плотность мощности возбуждающего излучения варьировалась в диапазоне от 1 до 600 кВт/см². Измерения проводились в прямой геометрии. Исследуемая поверхность образца представляет собой массив ZnO ННК, ориентированных различным образом на кремниевой подложке, со средними геометрическими параметрами: длина $L \sim 100$ нм и диаметр $D \sim 100$ нм (Рисунок 51). Распределение нанокристаллов по поверхности является неоднородным. При переходе от одной анализируемой зоны к другой изменяются не только поверхностная плотность ННК, но также их размеры и тип формируемых ими агрегатов. В ряде случаев наблюдалось образование как неупорядоченных, так и упорядоченных скоплений нанокристаллов.

Для указанного образца ZnO была выполнена серия низкотемпературных ($T = 5$ К) измерений спектров ФЛ в различных точках его поверхности при высокой мощности лазерного возбуждения (до ~ 600 кВт/см²). Установлено, что на значительной части поверхности образца спектры ФЛ демонстрируют однородный характер, типичный для интенсивной накачки ZnO, и представляют собой широкую полосу с гладким контуром, максимум которой расположен вблизи $\lambda \approx 371$ нм.

Тем не менее, в отдельных локализованных областях наблюдалось радикальное изменение спектральной картины. На длинноволновом плече основной полосы, в диапазоне, начиная приблизительно с 372–374 нм, возникают серии узких пиков, расположенных практически на равных спектральных интервалах (Рисунки 76, 77). Количество, относительная интенсивность и точное спектральное положение этих пиков варьировались от точки к точке, однако общая спектральная область их возникновения и характер спектральных особенностей оставались воспроизводимыми. Среднее спектральное расстояние между соседними пиками составляло порядка 0,3–0,5 нм.

Хорошо развитая модовая структура в спектрах ФЛ указывает на возникновение в определённых локализованных областях образца режима СЛГ, характеризующейся сравнительно низким порогом накачки (~ 55 кВт/см², Рисунок 76). На Рисунке 77 представлена эволюция излучения одной из таких областей при плотности мощности возбуждения ниже (кривая 1) и выше (кривые 2–5) порогового значения.

При увеличении интенсивности накачки в спектрах ФЛ ZnO последовательно появляются полосы, соответствующие излучению экситонных молекул, экситон-экситонному рассеянию (Р-процесс), а при максимальной плотности мощности — рекомбинации электронно-дырочных пар. Это сопровождается кардинальным изменением спектрального профиля. Излучение, связанное с экситонами, исчезает вследствие эффекта экранирования, и в спектре формируется широкая полоса с максимумом в районе 374 нм. Наблюдаемая СЛГ, по всей видимости,

непосредственно связана именно с данной полосой излучения в исследованных образцах.

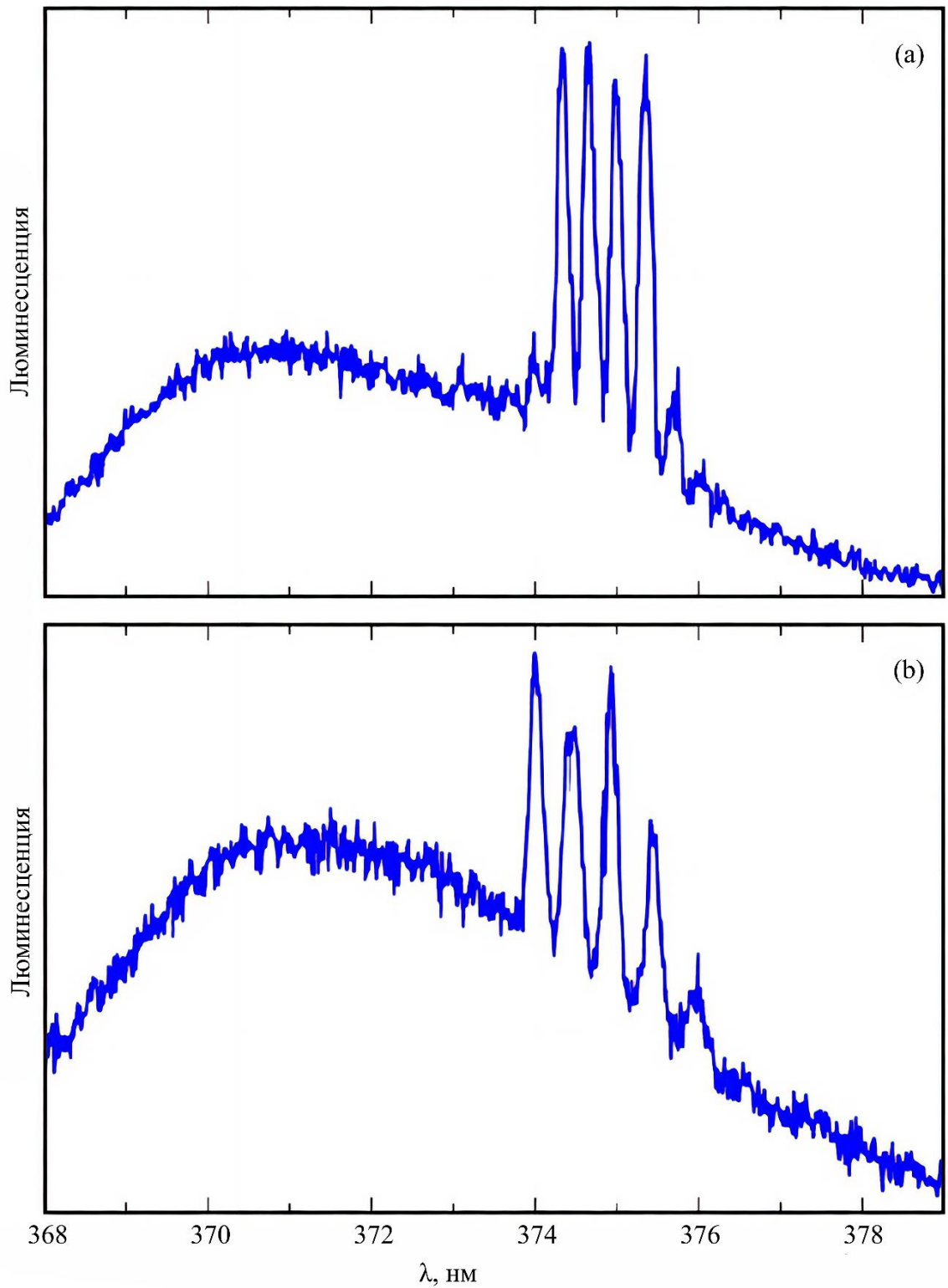


Рисунок 76 — Спектры ФЛ при $T = 5$ К двух различных выделенных областей (точки **a** и **b**) на поверхности образца с ZnO ННК

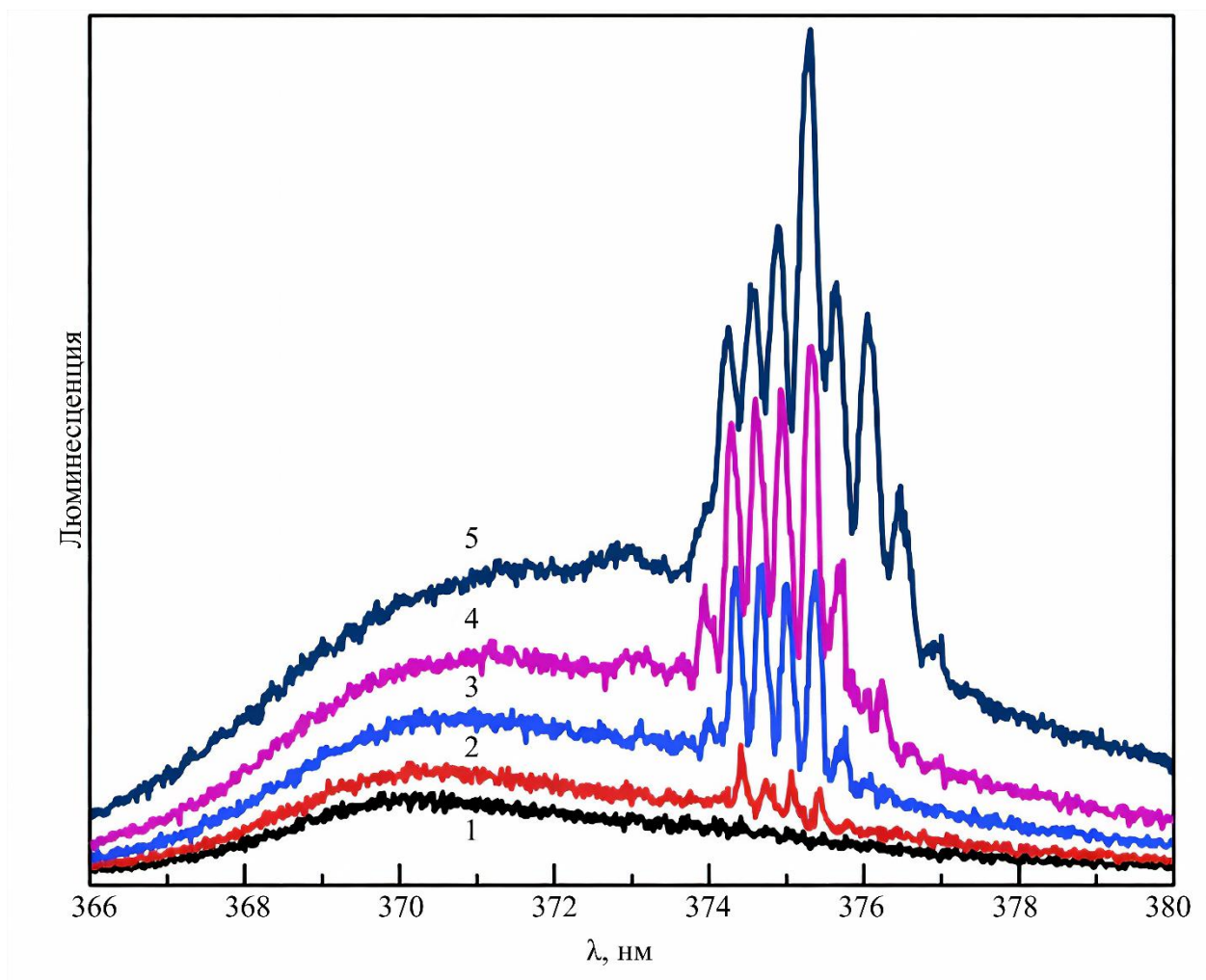


Рисунок 77 — Спектры ФЛ при $T = 5$ К выделенной области поверхности образца ZnO при разных плотностях мощности накачки W : кривая 1 — $W = 45,5$; 2 — 68; 3 — 93; 4 — 146; 5 — 311 кВт/см²

Характер спектрального распределения и низкое пороговое значение плотности мощности накачки с высокой долей вероятности указывают на реализацию режима СЛГ. Данный режим может быть обусловлен формированием в исследуемой области либо упорядоченной ансамблевой структуры ННК, образующей замкнутый резонатор, либо наличием одиночного ННК, функционирующего в качестве резонатора. В то же время, данные микроскопического анализа поверхности образца, выявившие хаотичное пространственное распределение ННК ZnO, свидетельствуют в пользу альтернативного сценария. Наблюдаемая морфология предполагает образование

случайного резонатора, в котором генерация когерентного излучения происходит вдоль траекторий, близких к случайным блужданиям.

Обнаружено, что все выделенные точки поверхности образца, демонстрирующие наличие СЛГ, аналогичной представленной на Рисунках 76 и 77, стабильны и спектры их ФЛ воспроизводимы. Сравнительный анализ спектров ФЛ выявил практически полное совпадение спектрального состава излучения, зарегистрированного в различные моменты времени для одной и той же точки. Данный факт свидетельствует о высокой воспроизводимости экспериментальных результатов и позволяет сделать вывод о стационарном положении резонатора на поверхности образца, а также о постоянстве его параметров.

Следовательно, в определенных локализованных областях образца можно предположить формирование стабильного оптического резонатора, способного поддерживать резонансные моды, что корректно описывается классической моделью Фабри — Перо. Последующий анализ заключается в реконструкции структуры данного резонатора на основе параметров, извлечённых из экспериментальных спектров. Наблюдаемые характеристики модовой структуры близки к параметрам лазерной генерации, ранее зарегистрированной для отдельных нитевидных нанокристаллов ZnO [241–243]. Оценка геометрии резонатора в рамках модели Фабри-Перо, выполненная для межмодового интервала $\Delta\lambda \approx 0,3\text{--}0,45$ нм с учетом значений показателя преломления ZnO в данном спектральном диапазоне ($n \approx 2,59$ при $\lambda = 373,5$ нм и $n \approx 2,513$ при $\lambda = 375,65$ нм), указывает на минимальный характерный размер резонатора порядка 60–100 мкм. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в более ранних исследованиях на одиночных ННК ZnO [241, 242]. Однако, РЭМ-изображения поверхности образца (Рисунок 70) демонстрирует отсутствие такого размера частиц, как единичных, так и структурированных. Кроме того, малые размеры ($L \sim 1,5$ мкм и $D \sim 100$ нм) делают практически невозможной лазерную генерацию на единичных ZnO ННК из-за высоких зеркальных потерь на границе раздела ZnO/воздух [243].

Можно предположить существование некоторого промежуточного варианта, очевидно, внешнего резонатора, в котором источником лазерной генерации служат единичные ННК, но, скорее всего, разнесенные в пространстве. В этом случае ограничения лазерной генерации на минимальные размеры ННК должны сниматься, т. к. большая часть длины резонатора находится в вакууме с коэффициентом преломления $n = 1$ и зеркальные потери в этой части резонатора практически отсутствуют. Таким образом, для рассматриваемого в данной диссертационной работе случая представляется обоснованным предложить модель резонатора Фабри — Перо, характеризующуюся тем, что активная среда распределена не по всей его длине, а занимает лишь некоторую часть общего резонаторного пространства. На основе данной модели были выполнены оценочные расчёты, в ходе которых варьирование параметров резонатора позволило получить ряд конфигураций, согласующихся с наблюдаемыми экспериментальными данными [244]. Результаты выполненных расчётов приведены на Рисунке 78. Согласно представленным данным, спектр ФЛ, зарегистрированный в одной из исследуемых областей образца (точка **a** на Рисунке 76), демонстрирует практически полное совпадение с расчётной кривой. На Рисунке 78a этому соответствуют экспериментальная (кривая 2) и расчётная (кривая 1) зависимости. Параметры резонатора, использованные в данной модели, составляют: общая длина — 200 мкм, при этом длина активного участка ZnO L_{ZnO} равна 0,8 мкм.

Для иной исследуемой области (точка **b** на Рисунке 76) соответствующая расчётная модель, представленная на Рисунке 78b, предполагает резонатор общей длиной 190 мкм, в котором активный участок из ZnO имеет длину $L_{\text{ZnO}} = 5,8$ мкм. Важно отметить, что приведённые значения соответствуют случаю поляризации $E \perp c$. Расчет для конфигурации с поляризацией $E \parallel c$ приводит к величинам длины активной области, приблизительно втрое превышающим указанные. Конфигурация подобных резонаторов может быть реализована, к примеру, ансамблем отдельных ННК, пространственно разделенных промежутками в десятки микрометров.

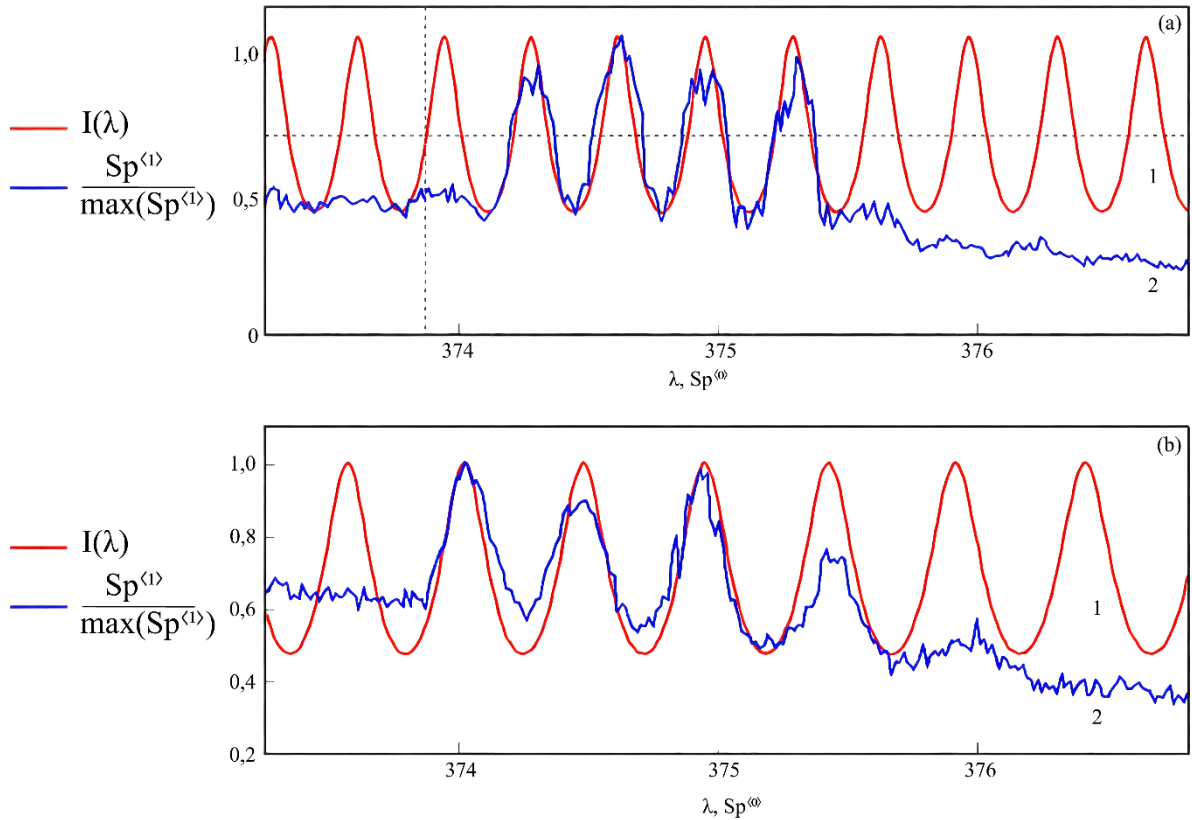


Рисунок 78 — Результаты расчетов параметров резонатора

Примечание. Расчеты проведены для точки **a** (a) и точки **b** (b) из Рисунка 76; 1 — расчетная кривая, 2 — экспериментальный спектр ФЛ выделенной точки.

Исследование процессов лазерной генерации в ансамблях ННК ZnO демонстрирует возможность возникновения данного эффекта в отдельных локализованных областях неупорядоченной системы. Можно предположить, что в указанных областях формируются агломераты, выполняющие функцию оптических резонаторов. Вероятно, эти агломераты представляют собой упорядоченные, предположительно, замкнутые структуры из ННК, способные генерировать излучение с воспроизводимыми параметрами. Для интерпретации наблюдаемых явлений была применена модель резонатора Фабри — Перо, модифицированная с учётом того, что активная среда заполняет не весь объём, а лишь часть общей длины резонатора. В рамках данной модели выполнены расчёты, позволяющие оценить возможные геометрические и оптические параметры подобных резонаторных структур.

4.5 Оптические свойства ансамблей Cu_2O ННК

Закись меди (Cu_2O) является модельным и исторически первым [245] объектом для изучения экситонных состояний. В литературе известны данные о спектрах поглощения и излучения для свободных экситонов в этих материалах, показано влияние оптических фононов на экситонные спектры, продемонстрировано, каким образом связанные и релаксированные экситоны участвуют в излучении в ближнем ИК диапазоне [245, 246]. Cu_2O имеет разнообразные технические применения, например, в качестве преобразователя солнечной энергии с КПД 18% и фотокатализатора для разложения воды на водород и кислород [247].

Исследованы оптические свойства и структурные особенности Cu_2O ННК методами ФЛ и КРС [218]. Целью работы является изучение энергетического спектра, присущего Cu_2O ННК. Данные ННК получены методом осаждения в жидкости в присутствии электрического поля [248]. Для проведения измерений ансамбль ННК формировался на медной подложке. Средняя длина ННК в ансамбле составляла порядка 2 мкм, а диаметр — около 180 нм (Рисунок 79). Для данных ННК наблюдалась поликристаллическая структура, а также сохранялась кубическая модификация [248]. В качестве объектов сравнения с ННК выступили объемные кристаллы Cu_2O , синтезированные методом высокотемпературного окисления меди и метода выращивания кристаллов с помощью СВЧ, а также природный минерал куприт (Намибия).

Как и в случае ZnO ННК, исследования ФЛ проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла фирмы Janis Research Company в интервале температур 5–300 К. В качестве диспергирующего устройства использовался двойной монохроматор МДР-204-2 фирмы ЛОМО-Фотоника с дисперсией 25 Å/мм. Возбуждение спектров осуществлялось лазерами с длинами волн 325, 454,6 и 532 нм. Исследование Cu_2O ННК методом комбинационного рассеяния света проводились при комнатной температуре. Для измерения неполяризованных спектров в геометрии “рассеяние назад” использовался спектрометр LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba), оснащенный конфокальным микроскопом и

кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Спектры КРС возбуждались лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм (2,33 эВ) — вторая гармоника Nd:YAG лазера (Torus, Laser Quantum, Inc.). Луч лазера на поверхности образца фокусировался с использованием объектива Olympus 100 \times (NA = 0,9) в пятно диаметром ~ 1 мкм. Регистрация спектров КРС проводилась с разрешением 3 см $^{-1}$ и 9 см $^{-1}$ за счет использования дифракционных решеток спектрометра 1800 и 600 штрихов/мм соответственно.

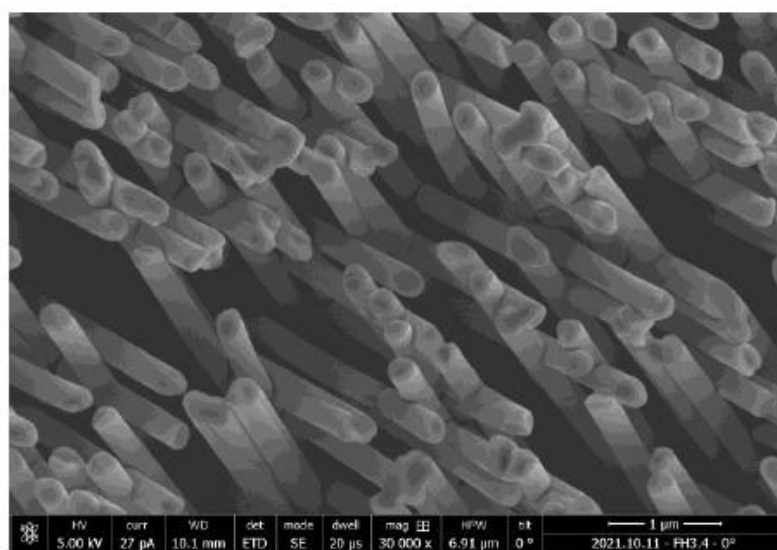


Рисунок 79 — РЭМ-изображение ансамбля Cu_2O ННК, полученных жидкостным методом

4.5.1 Комбинационное рассеяние света

Известно, что Cu_2O кристаллизуется в кубической решетке, которая принадлежит пространственной группе Oh_4 , или $Pn3m$ (точечная симметрия Oh , или $m3m$). Наличие двух формульных единиц Cu_2O (шесть ионов) в элементарной ячейке обуславливает возникновение 18 нормальных колебаний в центре зоны Бриллюэна (Γ -точке), из которых симметрией T_{1u} характеризуются три моды. Спектральная активность 15 оптических мод распределяется следующим образом: две моды, относящиеся к трижды вырожденному представлению T_{1u} , активны в инфракрасной области. В спектрах комбинационного рассеяния наблюдается одна трижды вырожденная мода типа T_{2g} . Шесть оставшихся мод в данных диапазонах

спектрально запрещены. [249]. Таким образом, в спектре КРС первого порядка Cu_2O должна наблюдаться только одна линия, разрешенная правилами отбора.

Рисунок 80 иллюстрирует сравнительные спектры КРС при 300 К для двух объектов: ансамбля нанокристаллов Cu_2O (кривая 1) и монокристаллического образца Cu_2O (кривая 2). Спектральный отклик монокристалла, хорошо изученный в контексте исследований колебательной динамики его идеальной решётки, служит референсом. Основное отличие спектра нанокристаллического Cu_2O заключается в доминировании линии при 220 см^{-1} . Этот экспериментальный факт противоречит теоретическому предсказанию [249], согласно которому разрешённая мода КРС в Cu_2O должна располагаться вблизи 550 см^{-1} .

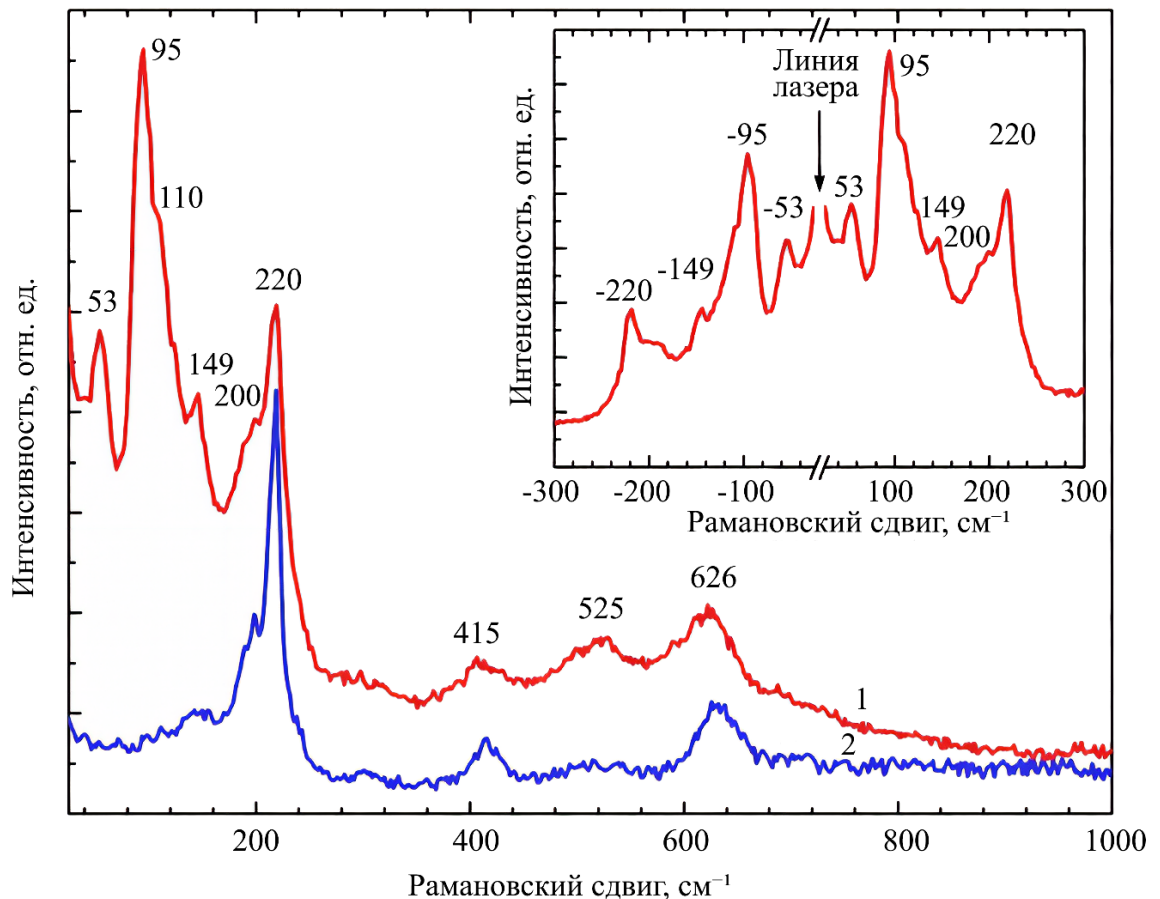


Рисунок 80 — КРС спектры Cu_2O при $T = 300\text{ К}$: кривая 1 — образец с Cu_2O ННК, кривая 2 — монокристалла Cu_2O ; на вставке показан низкочастотный спектр от ННК в стоксовой и антистоксовой областях

В работе [250] первоначально установлено, что линия 220 см^{-1} представляет собой обертона моды 110 см^{-1} , наблюдаемый исключительно в ИК-спектрах. Там же объяснено доминирование пика 220 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния монокристалла Cu_2O . На основе анализа расчётов фононных дисперсионных зависимостей Cu_2O [251] авторы показали, что аномальный характер дисперсионной кривой моды 110 см^{-1} обуславливает возникновение интенсивного узкополосного пика в двухфононной плотности состояний. Сопоставление спектров КР и экситонной люминесценции (в области жёлтой серии) позволило выявить, что экситон-фононное взаимодействие для фонона 110 см^{-1} существенно сильнее, чем для других фононов. Это взаимодействие приводит к нарушению правил отбора, что и вызывает доминирование линии 220 см^{-1} в спектре идеального монокристалла Cu_2O . Кроме того, в исследовании [250] продемонстрировано, что разрешённая правилами отбора линия КР в спектре Cu_2O , не наблюдаемая при комнатной температуре, появляется при частоте 515 см^{-1} в условиях $T = 4\text{ К}$.

Нарушение правил отбора в спектрах комбинационного рассеяния (КР) Cu_2O , как установлено в ряде исследований [252], обусловлено не только резонансным экситон-фононным взаимодействием, но и присутствием дефектов, а также отклонением от стехиометрии. В результате в спектрах, например, нановискеров (см. Рисунок 80, кривая 1), наблюдаются запрещенные фононные моды. На спектре, помимо моды 220 см^{-1} , зарегистрированы дополнительные моды на $53, 95, 110, 149, 415$ и 626 см^{-1} , соответствующие запрещенным переходам, их комбинациям или обертонам высоких порядков. Их появление связано с нарушением правил отбора по волновому вектору вследствие несовершенства кристаллической структуры. Наиболее низкочастотная мода (53 см^{-1}), впервые обнаруженная экспериментально, подтверждается ее наличием в антистоксовой области спектра (вставка на Рисунке 80).

Также обращает на себя внимание аномальное поведение линии в области 525 см^{-1} , близкой к частоте моды, активной в КР-спектре монокристалла Cu_2O согласно правилам отбора. Данная линия отсутствует в спектре бездефектного кристалла, измеренном при комнатной температуре, но четко проявляется в

спектре ННК (Рисунок 80, кривая 1). Схожее возникновение этой спектральной особенности ранее регистрировалось в дефектных монокристаллах Cu_2O [252]. Природа низкой интенсивности линии 525 см^{-1} в КР-спектре идеального кристалла Cu_2O и ее усиления с ростом концентрации дефектов до сих пор не получила однозначного объяснения. В моде симметрии T_{2g} (около 550 см^{-1}), разрешенной в КР-спектрах, колеблются исключительно атомы кислорода. Выдвинуто предположение, что низкая интенсивность данной моды в идеальной структуре может быть обусловлена компенсацией вкладов продольной и поперечной деформационных поляризуемостей связей Cu-O в рамках идеальной тетраэдрической конфигурации.

4.5.2 Фотолюминесценция

На Рисунке 81 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) ансамбля нанокристаллов оксида меди (I) (Cu_2O ННК), снятый при температуре 5 К. В спектре доминируют интенсивные полосы с максимумами около 650 и 720 нм, а также наблюдаются слабые широкие полосы в области 570 и 810 нм. Для всех образцов характерно наличие максимума ФЛ в диапазоне 910–940 нм (на Рисунке не отображен). Примечательно, что пик при 570 нм попадает в спектральный интервал желтой экситонной серии. В условиях низкой интенсивности возбуждения на отдельных участках поверхности регистрируется узкая линия на $\lambda = 614\text{ нм}$, соответствующая состоянию $n = 1$ желтой экситонной серии с испусканием оптического фонона (см. вставку к Рисунку 81). Указанная экситонная линия исчезает с ростом мощности накачки, что может свидетельствовать о наличии в нанокристаллах свободных экситонов, характерных для объемного материала. Коротковолновую полосу с максимумом 572 нм (2,17 эВ) можно интерпретировать как зона-зонные переходы [253], в то время как структура в длинноволновой области спектра может быть обусловлена неразрешенными линиями желтой экситонной серии.

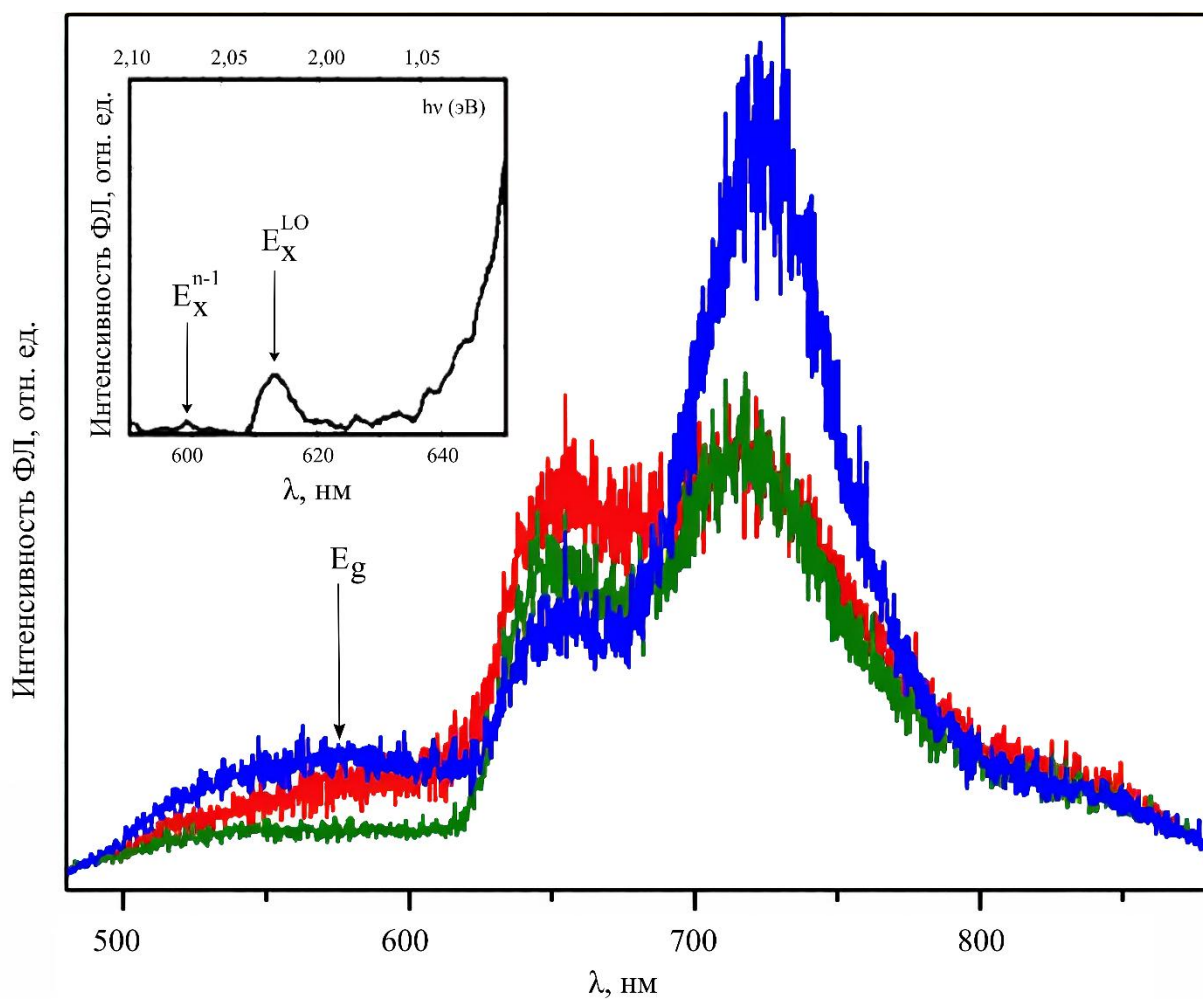


Рисунок 81 — Спектры ФЛ ансамбля Cu_2O ННК при $T=5$ К в разных точках образца (на вставке показан спектр ФЛ желтой экситонной серии Cu_2O)

Сравнительный анализ с ННК проводился на массивных кристаллах Cu_2O (Рисунок 82), полученных разными методами: высокотемпературное окисление меди (образец 1), СВЧ-рост из расплава (образец 2) и природный кристалл из Намибии (образец 3). Наибольшим кристаллическим совершенством отличался образец 3, в экситонных спектрах которого наблюдается максимальное количество линий [254]. Сильное отклонение спектральных профилей широких полос свидетельствует об их дефектном генезисе. Характерно, что во всех исследованных массивных образцах, в отличие от ННК, отсутствует полоса в области 650 нм, что вообще нетипично для Cu_2O . Интерпретация широких полос в объемных кристаллах, представленная в работах [255–257], включает излучательные переходы между зоной проводимости/валентной зоной и дефектными уровнями.

Полосы в области 700 и 900 нм относят к излучению экситонов, локализованных на дефектах.

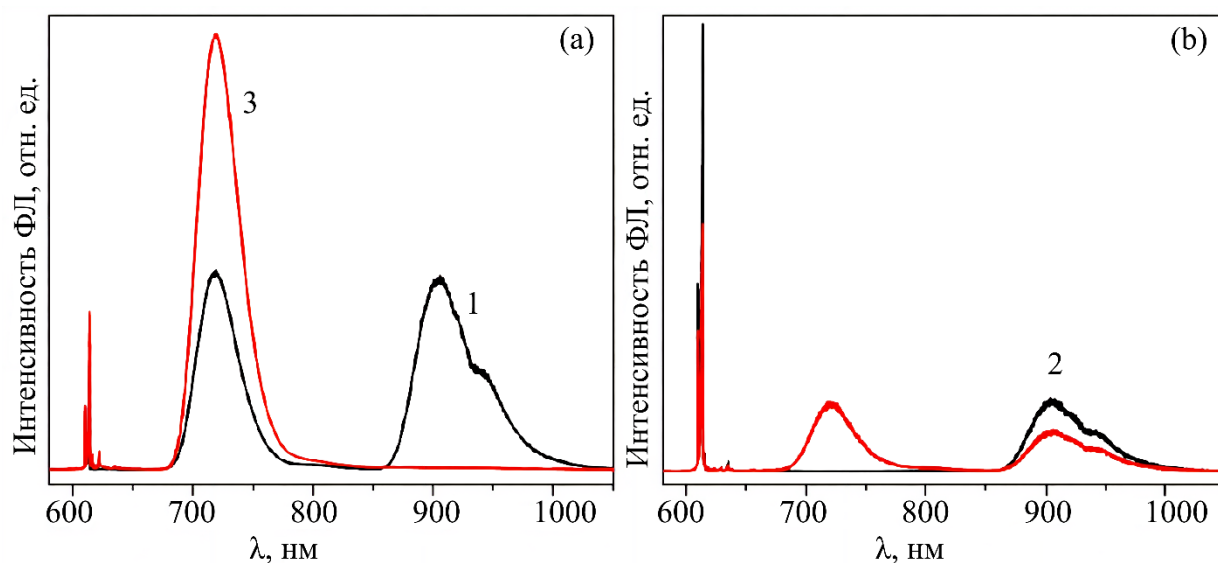


Рисунок 82 — Спектры ФЛ кристаллов Cu_2O , полученных различными методами: кривая 1 — кристалл, полученный методом высокотемпературного окисления меди; 2 — кристалл, полученный из расплава шихты методом СВЧ (2 точки); 3 — природный минерал из Намибии

Гораздо меньше данных имеется о полосе в области $\lambda = 650$ нм. В публикации [246] структуру наблюдаемой полосы связали с экситон-экситонным взаимодействием, которое активируется при значительной плотности экситонов. В отличие от этого, в работе [255] происхождение линии объясняют радиационными переходами с уровня зоны проводимости на дефектные состояния.

Для широких полос излучения в массиве Cu_2O НКК характерно постоянство их количества, однако их спектральное положение и относительные интенсивности могут варьировать от точки к точке (Рисунок 81).

Зависимость спектра ФЛ Cu_2O НКК от интенсивности возбуждающего излучения показана на Рисунке 83. При увеличении мощности накачки наблюдается существенное перераспределение интенсивности в спектре: если при слабом возбуждении полосы 650 и 720 нм имеют близкую амплитуду, то с её ростом полоса 720 нм становится доминирующей. Параллельно фиксируется синий

сдвиг полосы в области 650 нм. Анализ рисунка указывает на то, что скорость роста интенсивности полосы 720 нм с увеличением накачки превышает аналогичный показатель для полосы 650 нм.

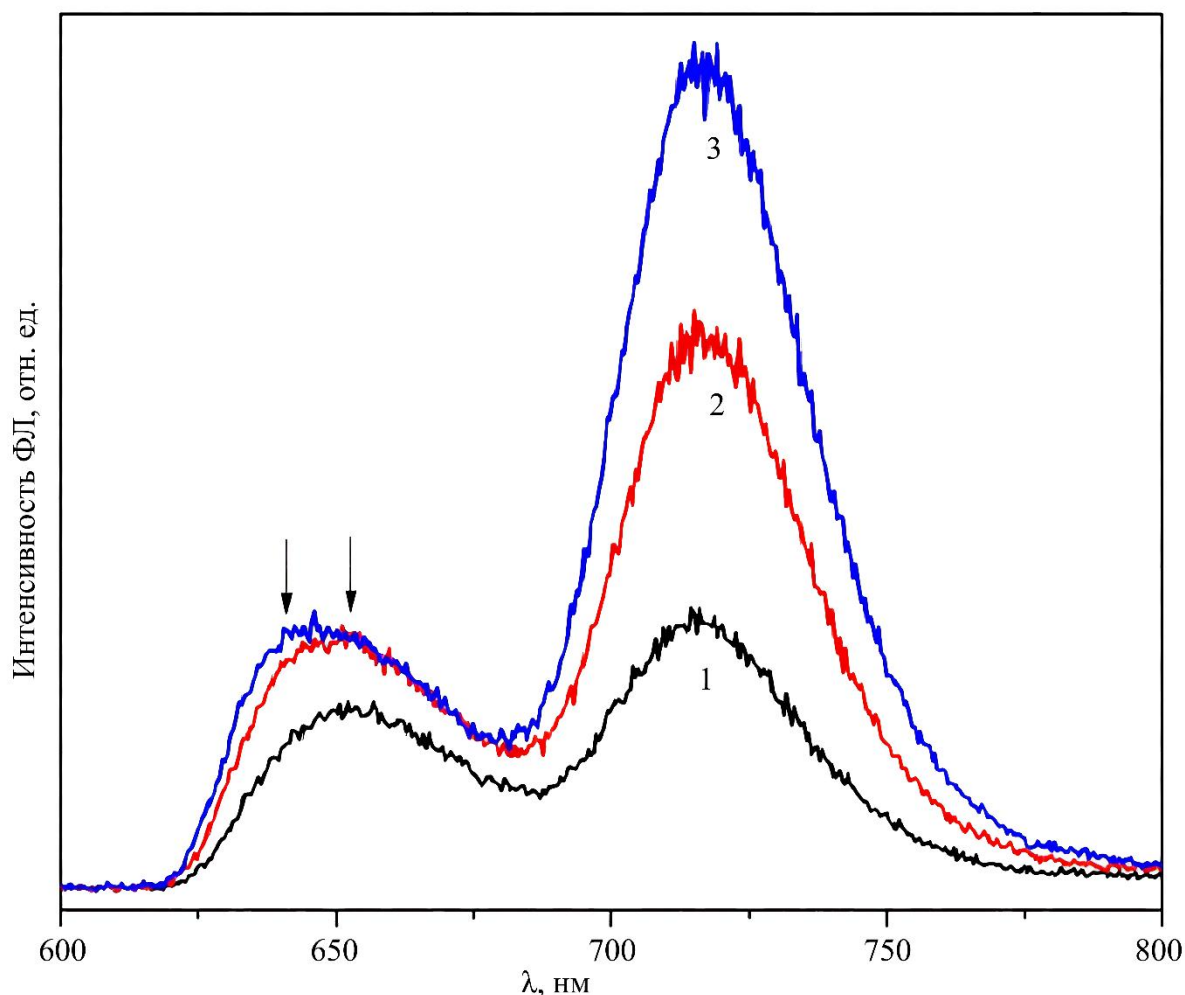


Рисунок 83 — Спектры ФЛ ансамбля Cu_2O ННК ($T=5$ К) при различной мощности лазерного возбуждения: кривая 1 — 10 мВт; 2 — 40 мВт; 3 — 60 мВт

Исследование выявило зависимость ФЛ-спектра ансамбля ННК Cu_2O от длины волны возбуждающего лазерного излучения. Как показано на Рисунке 84, спектральная картина существенно меняется при последовательном использовании разных линий возбуждения. Возбуждение на длине волны 532 нм генерирует полосу излучения около 650 нм (кривая 1). Смена длины волны возбуждения на 434 нм приводит к перераспределению интенсивности в пользу полосы в области 720

нм (кривая 2). При возврате к возбуждению 532 нм (кривая 3) регистрируется спектр, содержащий обе указанные полосы, что свидетельствует о необратимом изменении свойств облучаемой области ННК.

В то время как описанный характер излучения типичен для поверхности образца в целом, в некоторых локальных точках полоса 720 нм присутствует в спектре ФЛ изначально, что фиксируется при возбуждении зеленым лазером (Рисунок 84*b*, кривая 1). Дополнительное облучение таких областей излучением 434 нм не индуцирует данную полосу заново, а приводит лишь к относительному росту ее интенсивности (ср. кривую 2 на Рисунках 84*b* и 84*a*).

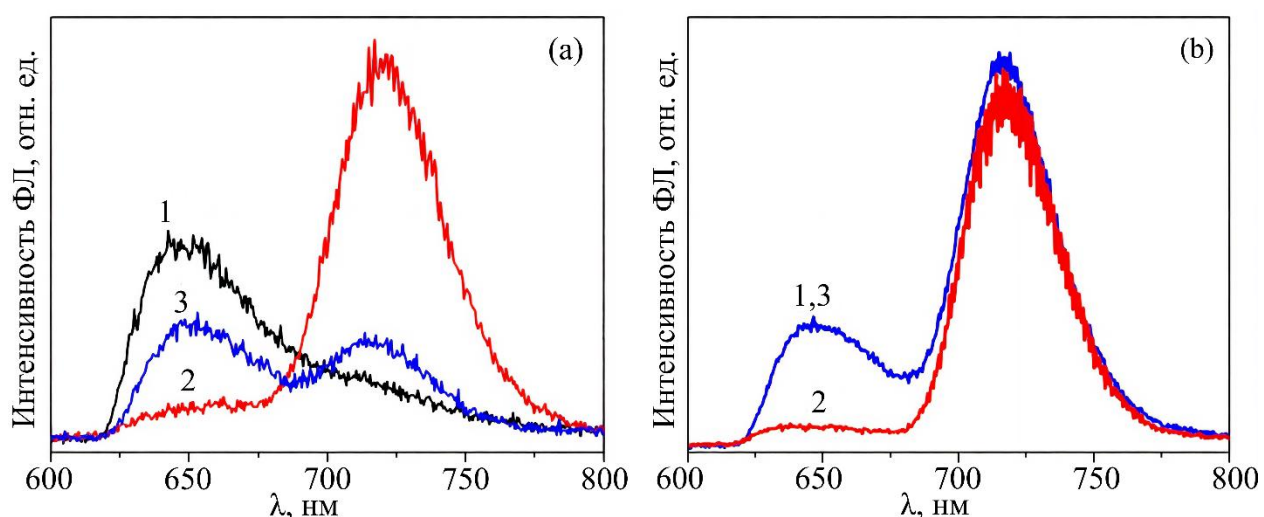


Рисунок 84 — Спектры ФЛ ансамбля Cu_2O ННК, полученные в разных точках образца (а) и (b) при различной лазерной накачке: кривые 1, 3 — возбуждение ФЛ лазером с $\lambda = 532$ нм; кривая 2 — $\lambda = 434$ нм

Воздействие синего лазерного излучения на изучаемые образцы неизменно вызывает изменение спектров фотолюминесценции, характеризующееся резким снижением интенсивности полосы 650 нм и возникновением преобладающего излучения в области 720 нм.

Вопрос о природе данных полос требует учета как относительных интенсивностей лазеров накачки, так и потенциального нагрева образцов при высокой плотности возбуждающего излучения. Существенным аргументом при

анализе спектров фотолюминесценции нанокристаллов Cu_2O служит регистрация полосы в области 650 нм в области предельно низких мощностей возбуждения, что противоречит её интерпретации через механизмы экситон-экситонного взаимодействия.

Для объемных кристаллов в данной спектральной области характерно наличие полосы излучения 720 нм и серии узких линий в диапазоне 610–635 нм, принадлежащих желтой экситонной серии. Спектры фотолюминесценции остаются практически неизменными при возбуждении различными лазерами накачки.

При нагревании наблюдается снижение интенсивности и красное смещение обеих полос ФЛ с максимумами около 650 и 720 нм (Рисунок 85а). Полоса 720 нм регистрируется вплоть до 180 К, в то время как свечение на 650 нм исчезает уже при 80 К, причем интенсивность ее коротковолновой части спадает быстрее. С ростом температуры профиль этой полосы становится более симметричным. Анализ температурной зависимости спектров ФЛ исследуемых образцов Cu_2O -нанокристаллов указывает на сложный составной характер полосы 650 нм. Результат ее аппроксимации гауссовыми кривыми при $T = 5$ К (Рисунок 85b) показывает, что она образована двумя компонентами с пиками при 635 и 657 нм. На вставке к тому же рисунку представлены температурные зависимости интенсивностей всех трёх выявленных полос (635 нм, 650 нм и 720 нм). Из графика видно, что коротковолновая компонента (635 нм) исчезает при ~ 60 К, а длинноволновая компонента (657 нм) — при ~ 80 К.

Зависимость спектров ФЛ от мощности накачки (Рисунок 83), по-видимому, также может объясняться сложным составом полосы 650 нм. Коротковолновой сдвиг ее максимума, вероятно, вызван перераспределением интенсивности между ее составляющими на 635 и 657 нм, при котором компонента 635 нм усиливается быстрее.

Проведенные исследования выявили, что ансамбли нанокристаллов Cu_2O обладают структурно богатыми спектрами фотолюминесценции в красной и ближней ИК-областях. Широкие ИК-полосы частично совпадают с наблюдаемыми

в объемных образцах. Ключевым отличием нанокристаллов является наличие полосы при 650 нм, нетипичной для макрокристаллов. Данная полоса демонстрирует ряд специфических свойств: сдвиг в сторону более коротких волн с увеличением интенсивности возбуждения, способность возбуждаться избирательно вблизи края поглощения, резкую (в сравнении с полосой 720 нм) зависимость от температуры, а также дублетное расщепление.

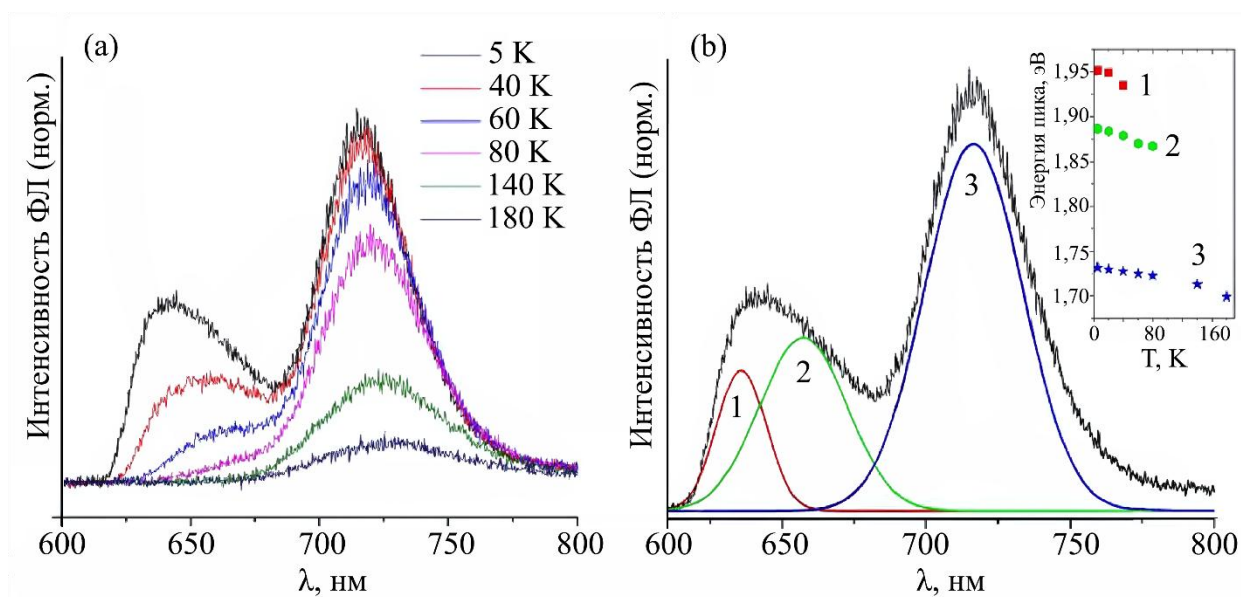


Рисунок 85 — Спектры ФЛ ансамбля Cu_2O ННК в зависимости от температуры ($T = 5\text{--}180\text{ K}$): (a) — спектры ФЛ; (b) — результат разложения спектра ФЛ при $T=5\text{ K}$; на вставке — температурная зависимость интенсивности максимумов ФЛ для полос: 535 нм (кривая 1), 657 нм (кривая 2) и 720 нм (кривая 3)

Согласно предположениям, в формировании спектральной полосы на 650 нм участвуют как экситон, так и акцепторный центр, что определяет ее сложное строение. Известно, что в приповерхностном слое, где существует поле объёмного заряда, может происходить локализация экситонов [258]. В этом случае в потенциальной яме возникают дискретные энергетические уровни, которые могут подвергаться уширению вследствие двух факторов: диссоциации под действием электрических полей и эффекта экранирования.

Можно сделать предположение о том, что полоса излучения 650 нм соответствует поверхностному экситону, захваченному на акцепторных дефектах. Двухгорбая форма этой полосы, по всей видимости, отражает расщепление энергетических уровней данного экситона. С ростом интенсивности накачки более интенсивным становится высокоэнергетический компонент полосы, который также оказывается наиболее чувствительным к температурному воздействию и первым исчезает при нагреве. Энергия связи такого экситона зависит от глубины потенциальной ямы центра локализации. Экспериментальные данные показывают, что связанные с ним спектральные максимумы полностью подавляются уже при температуре 80 К. Низкая вероятность наблюдения полосы 650 нм, по-видимому, напрямую обусловлена специфическим состоянием поверхности образца.

В научных публикациях полосы фотолюминесценции в диапазонах 720 нм и 910–940 нм связывают с излучением экситонов, релаксирующих на дефектах кристаллической решетки. Исследованию происхождения этих полос в монокристаллах оксида меди (I) Cu_2O была посвящена, в частности, работа [257].

Также, в спектральном диапазоне, соответствующем желтой экситонной серии, регистрируется широкая полоса ФЛ с максимумом около 570 нм. Энергетическое положение этого пика соответствует ширине запрещенной зоны Cu_2O , и в литературе [253] оно ассоциируется с излучением, возникающим при рекомбинации свободных носителей заряда. Подавление люминесценции, связанной со свободными экситонами, может объясняться двумя основными причинами: их ионизацией в сильных локальных электрических полях, присутствующих как на поверхности, так и в объеме образцов, либо кулоновским экранированием, эффективность которого возрастает с ростом концентрации носителей. В пользу второй гипотезы свидетельствует, в частности, аналогичное влияние экранирования на экситонные линии в кристаллах CdSe , описанное в работе [259]. Именно этот механизм представляется наиболее вероятным для используемых экспериментальных условий. Это подтверждается поведением линии, соответствующей основному экситонному состоянию ($n = 1$): в спектрах

ННК она наблюдается лишь при слабых уровнях оптического возбуждения и полностью исчезает с ростом его интенсивности.

Проведенный спектральный анализ образцов Cu_2O ННК показал ряд значимых эффектов: появление в спектрах КРС линий, соответствующих запрещенным переходам, подавление экситонных состояний при сильном возбуждении, а также возникновение межзонных переходов и флуоресцентной полосы с максимумом около 650 нм.

Проведенные исследования выявили характерную полосу фотолюминесценции на длине волны 650 нм (1,9 эВ), которая наблюдается исключительно в образцах Cu_2O ННК. Анализ свойств данного излучения позволил выдвинуть гипотезу о связи рекомбинацией поверхностного экситона, локализованного на акцепторном центре. В объёмном Cu_2O эта область связана с дефектами, однако в случае нитевидных нанокристаллов ключевую роль начинает играть колоссальная площадь поверхности и диэлектрическое усиление кулоновского взаимодействия. Наблюдаемые эффекты температурного тушения и экранирования при высоких мощностях накачки указывают на то, что излучение полосы 650 нм обусловлено рекомбинацией именно поверхностных экситонов, локализованных на акцепторных центрах. Таким образом, речь идет не о классическом внутрицентровом переходе, а об экситоноподобном связанном состоянии в низкоразмерной геометрии.

Было установлено, что полоса ФЛ при 572 нм (2,17 эВ) в спектре собственного поглощения Cu_2O ННК связана с зон-зонными переходами. При низкой мощности возбуждения также зарегистрировано излучение, соответствующее свободному экситону ($n = 1$) жёлтой серии с испусканием оптического фонона.

4.6 Оптические свойства легированных нанопластин перовскитов CsPbBr_3

Нанопластины (НП) на основе перовскитов галогенида свинца представляют большой интерес для оптоэлектроники [260, 261]. В частности, изменяя ширину НП, за счет эффектов размерного квантования можно контролировать положение

сверх-узкой линии ФЛ [262, 263]. Для синтеза НП используются различные методы, включающие горячую инъекцию, метод повторного осаждения с помощью лиганда, ультразвуковую обработку, микроволновые и сольвентные методы [264–269]. Монохроматическое излучение, высокая энергия связи экситона, и упорядоченная морфология в ансамблях НП делают данные наноматериалы перспективными для создания светодиодов [261, 269], в нелинейной оптике и фотонике [270, 271].

Легирование с замещением атомов В позволяет улучшить оптические свойства и стабильность перовскитов галогенида свинца. В частности, частичная замена катионов Pb^{2+} катионами Sr^{2+} и Zn^{2+} приводит к стабилизации нанокристаллов $CsPbI_3$ в α -фазе и позволяет синтезировать высокоэффективные структуры для красных светодиодов [272, 273]. Температурная стабильность и атмосферная устойчивость перовскитных нанокристаллов $CsPbCl_3$ также улучшается при легировании атомами Mn^{2+} и Cu^{2+} [274, 275]. Легирование не содержащих свинца перовскитов $CsSnI_3$ атомами Pb^{2+} приводит к аналогичным улучшениям [276]. Легирование перовскитных нанокристаллов различного типа и состава является, таким образом, эффективным инструментом контроля и оптимизации их люминисцентных свойств. Например, повышение квантового выхода ФЛ и улучшение температурной и атмосферной стабильности перовскитных нанокристаллов необходимо для их использования в светодиодах УФ и синего диапазона излучения [277, 278]. Другим преимуществом легированных перовскитов является возможность реализации принципиально новых эмиссионных спектров за счет внедрения катионов Mn^{2+} , Yb^{3+} , Er^{3+} и др. [279–281]. Это свойство используется для получения наноматериалов с широкими спектрами ФЛ или многополосного излучения. Технологии легирования перовскитных нанокристаллов в процессе или после синтеза являются уже достаточно хорошо разработанными [282–284].

Иначе обстоит дело с легированием двумерных перовскитных НП, где относительно небольшое число работ описывает, в основном, легирование НП ионами марганца [285–288]. Особенности ростового процесса НП, их очень малая

толщина и связанная с этим определяющая роль поверхностных эффектов требуют развития специальных подходов к процессу легирования. В частности, в работе [289] показано, что легирование влияет на кинетику роста CsPbBr_3 НП и их оптические характеристики. Это может быть использовано для разработки светодиодных структур на основе CsPbBr_3 повышенной эффективности в синем спектральном диапазоне [290]. В работе [291] впервые показано, что обработка выращенных нанокристаллов CsPbBr_3 раствором, содержащим кадмий, приводит к сдвигу линий поглощения и ФЛ в синюю спектральную область за счет сжимающих деформаций решетки. Согласно результатам работы [292], обработка выращенных нанокристаллов CsPbBr_3 солями CdX_2 приводит к увеличению квантовой эффективности ФЛ. В работе [293] показано, что легирование атомами Cd^{2+} в процессе роста нанокристаллов CsPbBr_3 не только модифицирует их линейные оптические свойства, но и приводит к многократному увеличению нелинейного отклика. В работе [294] продемонстрирован белый RGB-светодиод, где в качестве источника зеленого излучения использовались легированные Cd^{2+} нанокристаллы CsPbBr_3 .

В рамках настоящей диссертационной работы проведены исследования процессов легирования CsPbBr_3 НП различными веществами, содержащими кадмий, и продемонстрировано, что легирование и пассивация поверхности атомами Cd^{2+} приводит к радикальной модификации линейных и нелинейных оптических свойств НП [219]. CsPbBr_3 НП синтезированы сольвентным методом, подробно описанным в [288, 295]. Для получения прекурсора CdBr_2 , 18 мг CdBr_2 растворены в 2 мл толуола с примесью 15 мкг олеиламина (OIAm). Раствор разогревался при температуре 80 °C в течение 3 часов, после чего температура понижалась до 70 °C и поддерживалась постоянной в течение суток. Прекурсор $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ содержал 23 мг $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, растворенных в 2 мл толуола с примесью 15 мкг OIAm. Этот раствор разогревался при температуре 100 °C в течение 3 часов, и затем выдерживался при температуре 70 °C в течение суток. Спектры поглощения и ФЛ структур исследовались на спектрометрах Shimadzu UV-3600 и Jasco FP-8200, соответственно. Микроскоп MicroTime 100 (PicoQuant)

использовался для исследования кинетики ФЛ. Исследование двухфотонной ФЛ (ТРИР) осуществлялось с использованием источника Coherent Astrella-USP (длина волны 800 нм, длительность импульса ~ 35 фс, частота 1 кГц) и автоматизированного спектрометра M266-IV (Standa Ltd.). XPS анализ выполнялся с использованием рентгеновского спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific). Структурные исследования проводились на ПЭМ Zeiss Libra 200FE и ACM Solver Pro-M (NT-MDT).

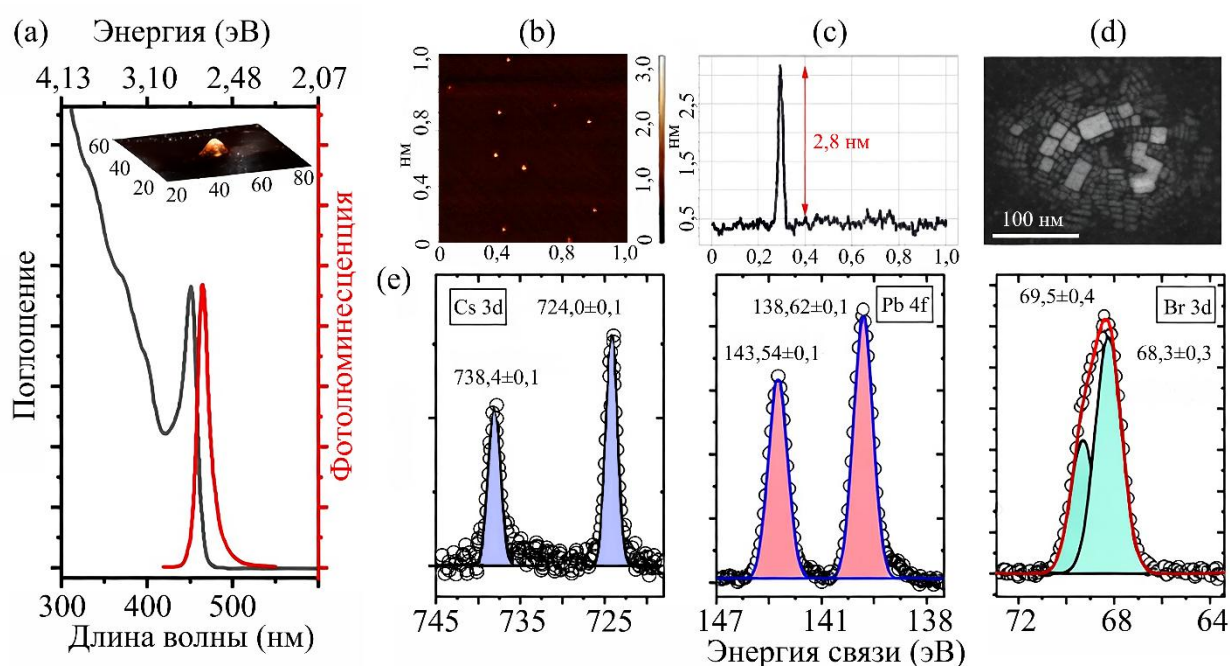


Рисунок 86 — Оптические, структурные характеристики и состав CsPbBr₃ НП: (a) — спектры поглощения и ФЛ CsPbBr₃ НП. На вставке показано трехмерное АСМ-изображение; (b) — АСМ-изображение группы CsPbBr₃ НП; (c) — соответствующий профиль высоты; (d) — HAADF изображение группы CsPbBr₃ НП в сканирующей ПЭМ моде; (e) — XPS-спектр элементов Cs, Pb и Br

На Рисунке 86а представлены типичные спектры поглощения и ФЛ нелегированных CsPbBr₃ НП. В спектрах видны характерные особенности, связанные с эффектом размерного квантования в ультратонких НП, а именно: сильное экситонное поглощение и узкая линия ФЛ с полушириной 16 нм. Квантовый выход ФЛ (PL QY) достигал 19 % непосредственно после синтеза и

уменьшался со временем хранения. Морфология НП, визуализированная методами АСМ и HAADF-STEM представлена на Рисунках 86*b* и 86*c*. Видно, что НП имеют среднюю толщину 2,8 нм, и высоту $17,5 \pm 5,0$ нм. Элементный состав НП, соответствующий XPS спектрам Cs, Pb, и Br на Рисунке 86*e*, соответствует литературным данным [296].

4.6.1 Легирование с использованием CdBr₂

При использовании бромида кадмия в качестве прекурсора катионов Cd²⁺, эффективность легирования зависит, прежде всего, от количества растворенного прекурсора, поверхностной концентрации и объема НП и плотности лиганда. Уровень легирования, то есть концентрация внедренных катионов Cd²⁺, увеличивается линейно со временем. На Рисунке 87*a* представлена эволюция спектров поглощения и ФЛ в течение 60 минут легирования после добавления 3 мл CdBr₂ в раствор толуола с CsPbBr₃ НП. Изменение со временем положения пиков поглощения и ФЛ показано на Рисунке 87*c*. Фундаментальный край поглощения монотонно смещается в синюю область спектра, что соответствует увеличению ширины запрещенной зоны. Этот эффект объясняется последовательным замещением катионов Pb²⁺ катионами Cd²⁺, имеющими меньший ионный радиус [291]. Эволюция спектров ФЛ следует той же тенденции. Сдвиг пика за 60 минут ФЛ соответствует разности энергий 117 мэВ. Следует отметить, что внедрение катионов Cd²⁺ на место Pb²⁺ приводит к некоторому увеличению Стоксового сдвига, поскольку спектр поглощения более чувствителен к деформации сжатия [297].

На Рисунке 87*c* представлена эволюция во времени относительной интенсивности ФЛ, определенной как интегральная интенсивность ФЛ, поделенная на оптическую мощность на длине волны возбуждения и отнесенная к своему значению для начального нелегированного раствора. Сразу после добавления прекурсора Cd²⁺ наблюдается скачкообразное увеличение интенсивности ФЛ, что, по-видимому, связано с эффектом пассивации поверхностных состояний.

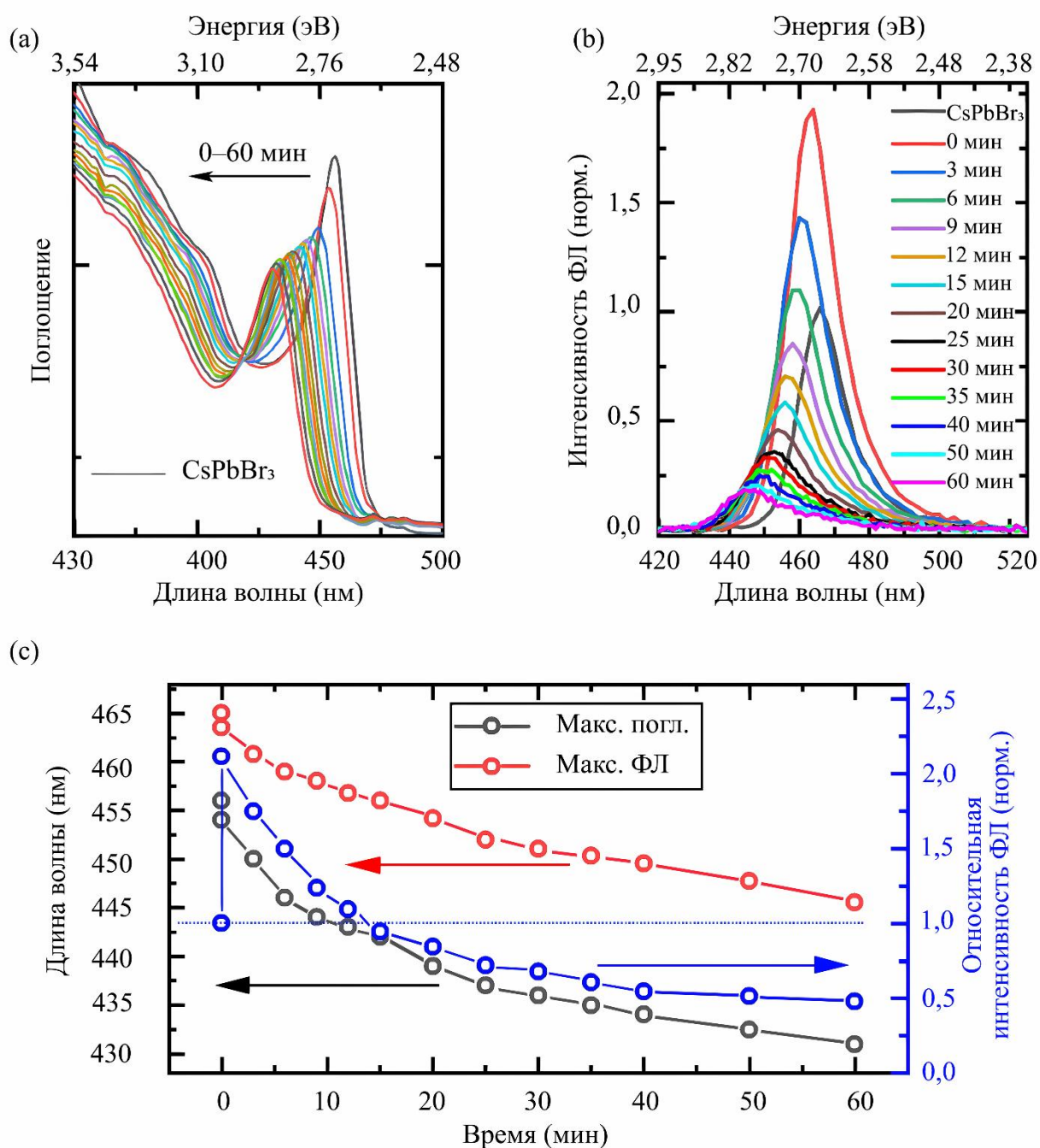


Рисунок 87 — Эволюция во времени спектров поглощения и ФЛ CsPbBr₃ НП при легировании с использованием прекурсора CdBr₂: (a) — спектры поглощения при различных временах легирования от 0 до 60 минут; (b) — спектры ФЛ при тех же временах легирования; (c) — зависимость максимума линии поглощения, ФЛ и относительной интенсивности ФЛ от времени легирования

В дальнейшем, относительная интенсивность ФЛ уменьшается и насыщается на значении $\sim 0,5$ от первоначального значения. Внедрение катионов Cd²⁺ в НП

подтверждается данными XPS-анализа на Рисунке 88а. Анализ проводился на образце с пиком ФЛ на длине волны 445 нм. Положение линий Cd 3d5/2 и Cd 3d3/2 на значениях $405,3 \pm 0,1$ эВ и $412,1 \pm 0,1$ эВ находится в согласии с полученными ранее данными [283, 295]. Из спектра Cd 3d5/2 получен химический состав соединения, равный $\text{CsPb}_{0.84}\text{Cd}_{0.16}\text{Br}_3$, то есть 16 % катионов Pb^{2+} замещены катионами Cd^{2+} .

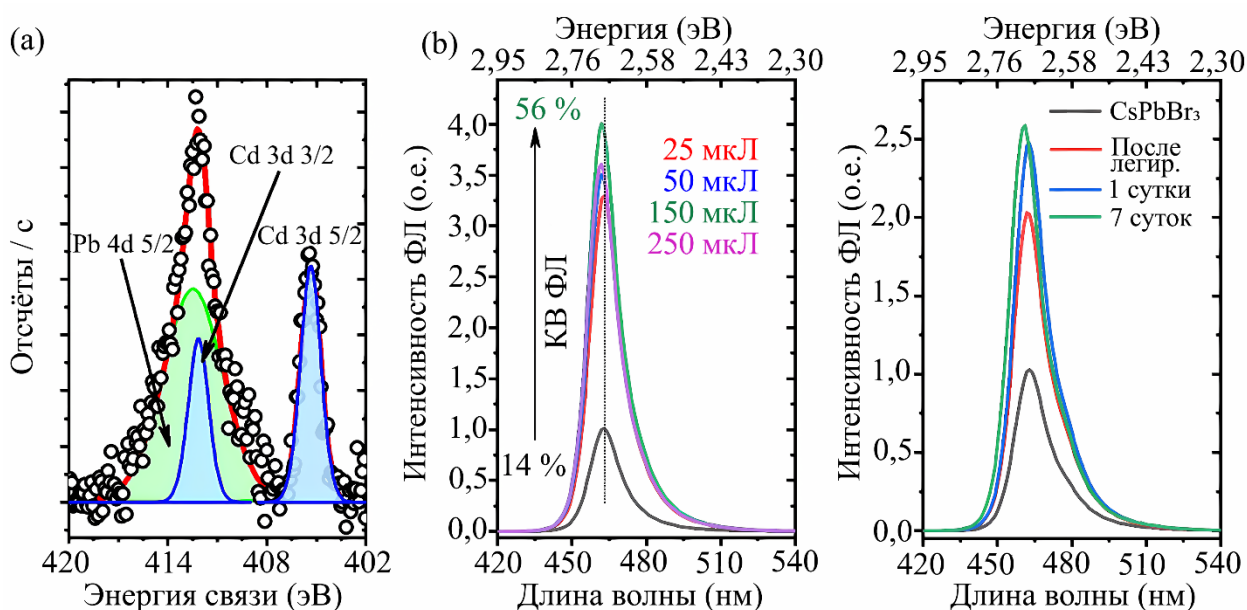


Рисунок 88 — Результаты элементного анализа CsPbBr_3 НП, легированных с использованием прекурсора CdBr_2 : (a) XPS-спектр Cd 3d; (b) — спектры ФЛ от НП после добавления различных количеств CdBr_2 при увеличении концентрации O1Am в 15 раз; (c) — спектры ФЛ от НП с добавлением 20 мкл октеламина до и после легирования, а также после хранения в течение 7 суток

Обнаружено, что концентрация лиганда в растворе прекурсора оказывает существенное значение на процесс и уровень легирования. Увеличение концентрации O1Am в 15 раз замедляет процесс легирования, однако при этом существенно увеличивается квантовая эффективность ФЛ. Для изображенных на Рисунке 88b спектров ФЛ наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции до 56 %, но положении линии ФЛ смещается на малую величину. Аналогичный эффект наблюдается при замене O1Am на октеламина. В соответствии с Рисунком 88c, добавление 20 мкл октеламина в прекурсор приводит к

увеличению интенсивности ФЛ. Эффект сохраняется в течение по крайней мере 7 суток хранения образца.

4.6.2 Легирование с использованием $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$

При легировании катионами Cd^{2+} с использованием прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, использовалась смесь 1 мкл $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, 1 мкл ОА и 10 мкл толуола. Затем различные количества этой смеси (1–13 мкл) добавлялись в коллоидный раствор с НП. Из Рисунка 89а видно, что увеличение концентрации добавленного прекурсора к монотонному смещению пика ФЛ в синюю область спектра, вызванную увеличением количества внедренных катионов Cd^{2+} . Синий сдвиг ФЛ сопровождается увеличением относительной интенсивности, что демонстрируется на вставке к Рисунку 89а.

Следует отметить, что НП, легированные с использованием прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, можно подвергнуть дополнительной обработке в CdBr_2 . На Рисунке 89b показаны спектры ФЛ от НП, легированных с использованием прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ (с положением максимума ФЛ на длине волны 455 нм) после добавления различных количеств CdBr_2 . Видно, что обработка в CdBr_2 приводит к дальнейшему улучшению люминесцентных свойств НП за счет дополнительной пассивации поверхностных состояний. Этот вывод подтверждается результатами исследований кинетики ФЛ, представленными на Рисунке 89с. В то время, как легирование с использованием $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ практически не влияет на время распада ФЛ (увеличивающееся от 3,5 до 3,6 нс), обработка в CdBr_2 приводит к его существенному возрастанию до 4,6 нс. Таким образом, двухстадийное легирование CsPbBr_3 НП различными прекурсорами катионов Cd^{2+} позволяет одновременно увеличить энергию излучения и пассивировать поверхностные состояния.

Суммируя изложенное, можно сформулировать следующие выводы. Слишком высокая скорость легирования CsPbBr_3 НП катионами Cd^{2+} , достигающаяся при использовании прекурсора CdBr_2 в разбавленных растворах, отрицательно сказывается на стабильности НП. Использование

концентрированных растворов НП позволяет понизить скорость легирования и тем самым улучшить стабильность и эффективно пассивировать поверхностные состояния. При этом, однако, происходит лишь малый сдвиг линии ФЛ в синюю область спектра. Использование прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ дает более широкие возможности по управлению длиной волны излучения НП. Двухстадийный процесс легирования с использованием $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ и CdBr_2 позволяет провести дополнительную пассивацию поверхности и, как следствие, одновременно достичь сильного синего сдвига ФЛ, стабильности и высокого квантового выхода. Указанные закономерности отражены в табл. 5.

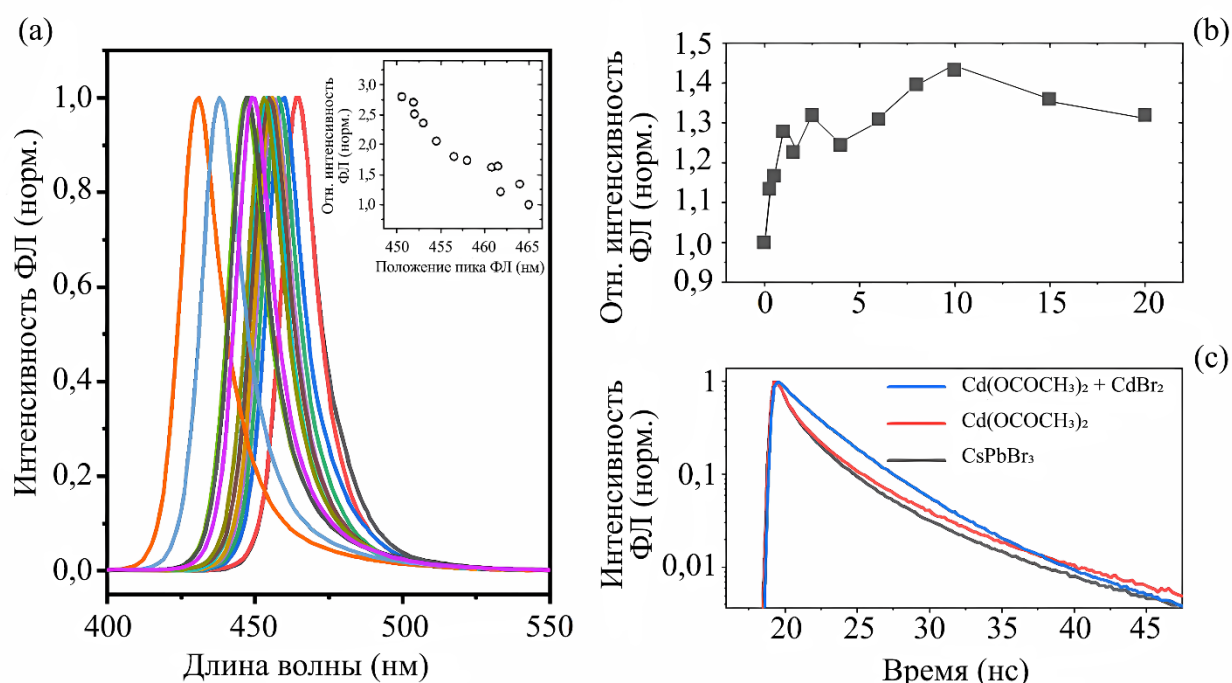


Рисунок 89 — Эволюция спектров ФЛ CsPbBr_3 НП при легировании катионами Cd^{2+} :

(a) — спектры ФЛ НП при добавлении различного количества прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, на вставке показана зависимость относительной интенсивности ФЛ от положения максимума линии; (b) — относительная интенсивность ФЛ от НП, легированных с использованием прекурсора $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ (положение максимума ФЛ на длине волны 455 нм) после добавления различных количеств CdBr_2 ; (c) — кривые затухания ФЛ для нелегированных НП (черная линия), НП с

легированием $\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$ (положение максимума ФЛ — 455 нм) (красная линия) и тех же НП с добавлением CdBr_2 (синяя линия)

Таблица 5 — Свойства CsPbBr_3 НП, легированных Cd^{2+}

Тип легирования	Скорость легирования	Управление длиной волны ФЛ	Стабильность	Пассивация поверхности
CdBr_2 , слабый раствор	Высокая	Да	Низкая	Средняя
CdBr_2 , концентрированный раствор	Низкая	Нет	Высокая	Высокая
CdBr_2 , добавление лигандов	Низкая	Нет	Высокая	Высокая
$\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$	Средняя	Да	Средняя	Средняя
Двухстадийное легирование	Средняя	Да	Высокая	Высокая

4.6.3 Нелинейные оптические свойства

Для исследования влияния легирования Cd^{2+} с использованием прекурсора $\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$ на нелинейные оптические свойства CsPbBr_3 НП, использовался метод TRIP, основанный на возбуждении ФЛ двумя фотонами с последующим испусканием одного фотона более высокой энергии. На Рисунке 90а представлены зависимости интегральной интенсивности ФЛ от мощности возбуждения в логарифмическом масштабе. Полученные зависимости как для нелегированных, так и для легированных образцов хорошо описываются линейными функциями с наклоном, близким к 2, что соответствует возбуждению ФЛ двумя фотонами (2РА). Сечение поглощения 2РА является важной характеристикой для сравнения нелинейных оптических свойств различных материалов. На основе полученных данных были определены сечения поглощения 2РА в различных образцах,

показанные на Рисунке 90b. Из рисунка видно, что сечение нелинейного поглощения максимально для НП с максимумами ФЛ на длинах волн 455–460 нм.

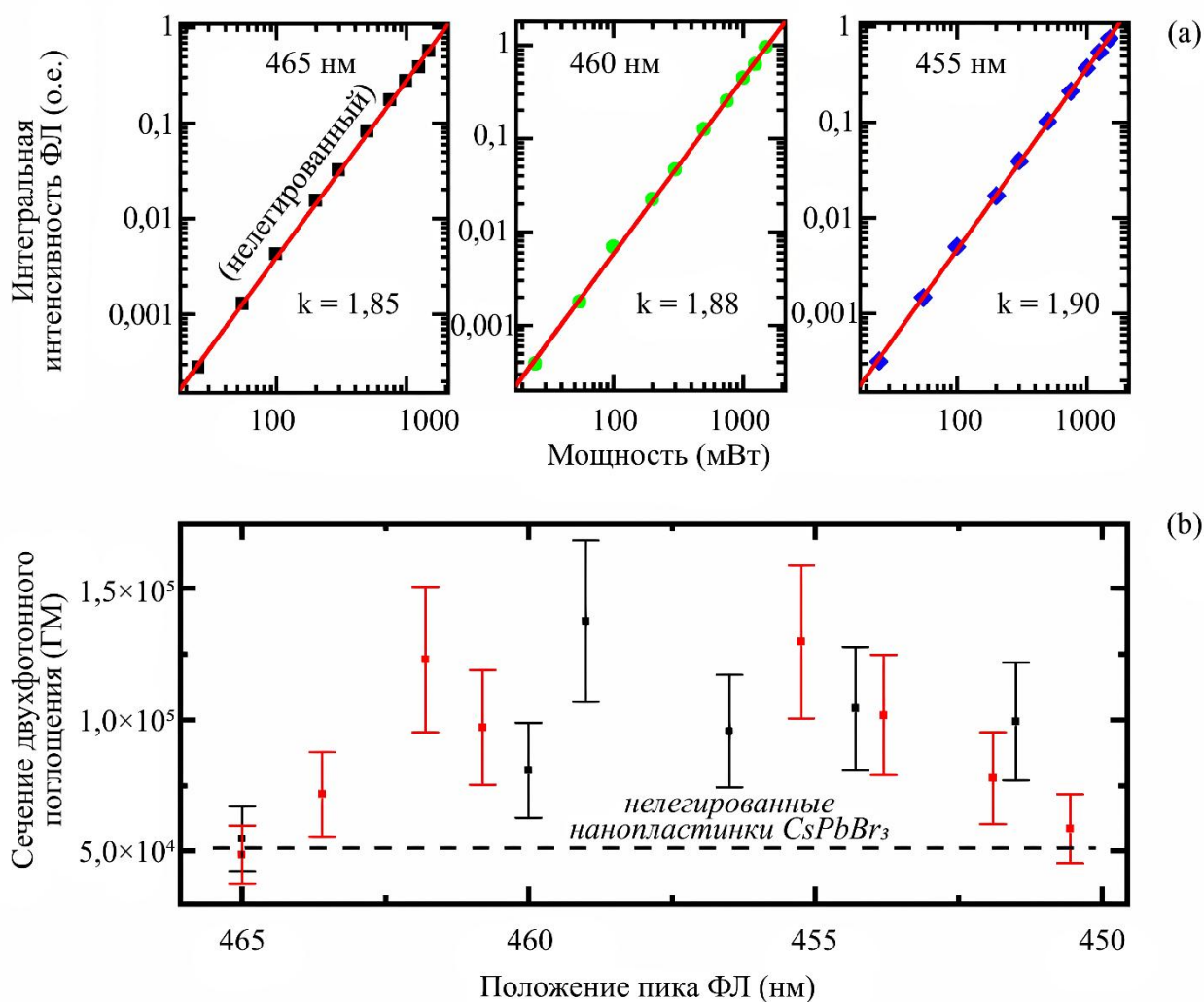


Рисунок 90 — Нелинейные оптические свойства CsPbBr₃ НП: (a) — зависимость интегральной интенсивности ФЛ от мощности оптического возбуждения для нелегированных и легированных НП; (b) — зависимости сечений поглощения 2РА от положения пиков ФЛ для различных легированных образцов.

Горизонтальная пунктирная линия соответствует сечению, рассчитанному для нелегированных НП

Предполагая линейную зависимость положения линии ФЛ от уровня легирования [292], можно заключить, что замещение 4–8 % катионов Pb²⁺ на Cd²⁺ соответствует максимальному усилению нелинейного поглощения — более чем в

2,5 раза по сравнению с нелегированными НП. Этот вывод соответствует экспериментальным данным и теоретическим расчетам для легированных перовскитных нанокристаллов [292, 294, 298].

В работе [298] сделан вывод о том, что внедрение даже относительно небольшого количества катионов в легированный перовскит галогенида свинца приводит к локальным нарушениям периодичности кристаллической решетки, что способствует пространственной локализации носителей заряда. Высокий уровень легирования приводит к уменьшению сечения нелинейного поглощения. Это, по-видимому, связано со структурными нестабильностями при высоких мощностях оптического возбуждения, приводящими к релаксации на локальных дефектах.

Таким образом, проведенное исследование показало, что легирование выращенных CsPbBr_3 НП катионами Cd^{2+} с использованием прекурсоров $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2$ и CdBr_2 является эффективным инструментом контроля оптических свойств НП. Разработанная двухстадийная методика легирования позволяет контролируемым образом изменять длину волны излучения НП со сдвигом в синюю область спектра до 117 нм и повысить более чем в два раза интенсивность ФЛ при сохранении высокой стабильности соединения. Увеличение ширины запрещенной зоны вызвано деформациями сжатия кристаллической решетки перовскита при замещении катионов Br^{2-} катионами Cd^{2+} меньшего ионного радиуса. Установлено, что внедрение 4–8 % катионов Cd^{2+} позволяет достичь максимального усиления нелинейного оптического отклика НП, соответствующего увеличению двухфотонного поглощения более чем в 2,5 раза по сравнению с нелегированными НП.

4.7 Выводы по главе 4

Сформулируем кратко основные результаты исследований, изложенные в настоящей главе.

Методами рентгеновской спектроскопии, комбинационного рассеяния света и ФЛ проведены исследования структурных и оптических свойств ансамблей ZnO ННК, выращенных гидротермальным методом на подложках кремния в отсутствие

сурфактантов, с сурфактантами цитрата натрия и PEI. Показано, что в спектрах ФЛ всех образцов с ZnO ННК присутствуют коротковолновые линии от локализованных на нейтральных донорах экситонов. В образце с ZnO ННК, выращенными в отсутствие сурфактантов, наблюдается длинноволновая линия от глубоких дефектных уровней на длине волны 620 нм, объясняющаяся избытком атомов Zn. В образце с ZnO ННК, выращенными с сурфактантом цитрата натрия, эта линия смещается в зеленую область (500 нм), что связано, наоборот, с избытком атомов O. Использование сурфактанта PEI приводит к исчезновению люминесценции от дефектных состояний в ННК.

Проведены исследования лазерной генерации от ансамблей ZnO ННК при повышении мощности лазерного возбуждения. Показано, что случайная лазерная генерация наблюдается в большинстве точек образцов с анизотропными ННК, тогда как в образцах с изотропными микрокристаллами ZnO лазерная генерация наблюдается реже и только в определенной геометрии эксперимента. Узкие линии на широком контуре излучения ННК соответствуют вынужденному излучению в резонаторах, случайным образом сформированных из ансамбля ZnO ННК.

Установлено, что в отдельных точках визуально разупорядоченной системы анизотропных ZnO ННК возможно возникновение лазерной генерации. Можно предположить, что в указанных областях формируются агломераты, выполняющие функцию оптических резонаторов. Вероятно, эти агломераты представляют собой упорядоченные, предположительно замкнутые структуры из ННК, способные генерировать излучение с воспроизводимыми параметрами. Для интерпретации наблюдаемых явлений была применена модель резонатора Фабри — Перо, модифицированная с учётом того, что активная среда заполняет не весь объём, а лишь часть общей длины резонатора.

Методами комбинационного рассеяния света и ФЛ проведены исследования оптических свойств ансамблей Cu_2O ННК, полученных жидкостным способом с использованием метода осаждения вещества в электрическом поле. Проведенные исследования выявили значимые различия в спектрах КРС и фотолюминесценции анизотропных нанокристаллов Cu_2O по сравнению с объемными кристаллами. Эти

различия включают активацию запрещенных переходов в КР, экранирование экситонов при сильном возбуждении, формирование мезонных переходов и появление в ФЛ-спектрах полосы с длиной волны 650 нм.

Показана характерная особенность для изученных Cu_2O НК в виде полосы люминесценции на длине волны 650 нм. Сделано предположение о ее возникновении из-за излучения экситона, связанного с поверхностным акцепторным центром. Также была определена природа полосы фотолюминесценции при 572 нм, находящейся в области собственного поглощения Cu_2O . Данная полоса, вероятно, обусловлена переходами зона–зона. Кроме того, при низкой интенсивности возбуждения регистрируется излучение, соответствующее свободному экситону желтой серии с участием оптического фонона.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и ФЛ проведены исследования элементного состава и оптических свойств НП перовскитов CsPbBr_3 , легированных после роста катионами Cd^{2+} с использованием прекурсоров $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ и CdBr_2 . Установлено, что двухстадийная методика легирования позволяет контролируемым образом изменять длину волны излучения НП со сдвигом в синюю область спектра до 117 мэВ, и повышать более чем в два раза интенсивность ФЛ при сохранении высокой стабильности легированного соединения. Увеличение ширины запрещенной зоны вызвано деформациями сжатия кристаллической решетки перовскита при замещении катионов Br^{2-} катионами Cd^{2+} меньшего ионного радиуса. Установлено, что внедрение 4–8 % катионов Cd^{2+} дает максимальное усиление нелинейного оптического отклика НП, соответствующего увеличению двухфотонного поглощения более чем в 2,5 раза по сравнению с нелегированными НП.

Заключение

В заключении перечислим основные выводы и научные результаты диссертационной работы.

1. Проведено моделирование кинетики осевого и радиального роста ансамблей III–V ННК с учетом коллективных эффектов. Выделены три принципиально различных стадии роста ННК постоянного радиуса: (1) короткая инкубационная стадия с линейным возрастанием длины ННК со временем, (2) нелинейная стадия, на которой длина ННК экспоненциально зависит от времени, и (3) асимптотическая стадия с максимальной скоростью роста. Максимальная скорость вертикального роста ННК достигается в тот момент времени, когда ансамбль ННК начинает поглощать все атомы группы III, приходящие из газовой фазы. Максимальная скорость роста ННК не зависит от его длины, пропорциональна эквивалентной скорости осаждения, квадрату расстояния между ННК и обратно пропорциональна квадрату радиуса ННК. Показано, что при диффузионном характере роста зависимость длины ННК от их радиуса при фиксированной толщине осаждения всегда убывающая. Экспоненциальный закон удлинения ННК приводит к обратной зависимости от радиуса под знаком экспоненты, что подтверждается экспериментальными данными по различным III–V ННК.

2. Построена модель одновременного вертикального и радиального роста III–V ННК. Получены точные решения для зависимостей длины и радиуса цилиндрических ННК от времени на асимптотической стадии, позволяющие, в частности, объяснить двухстадийный характер роста Ga-каталитического GaAs ННК, наблюдаемый *in situ*. Показано, что радиальный рост ННК с каплей на вершине никогда не приведет к слиянию ННК в сплошной слой из-за наличия фокусирующего эффекта капли. Выявлены условия, при которых зависимость радиуса от длины ННК не содержит зависимости от диаметра отверстий и расстояния между ними при СЭ. Эта универсальная нелинейная зависимость подтверждена экспериментальными данными по кинетике роста GaAs ННК методом ГФЭМОС.

3. Показано, что отрицательная разность химических потенциалов адатомов группы III на вершине ННК и других анизотропных наноструктур на его боковых поверхностях приводит к смене направления диффузионного потока с восходящего на нисходящий. Это приводит к режиму ограниченного вертикального роста с насыщением длины ННК или высоты структуры на некотором критическом значении. Смена режима роста с экспоненциального для GaAs ННК на ограниченный для GaAs НМ, синтезируемых в одном процессе СЭ в идентичных условиях, объясняется различиями в их геометрии, приводящими к более медленной нуклеации и большей концентрации адатомов Ga на вершинах НМ по сравнению с ННК.

4. Построена энергетическая модель формирования слоев полупроводников группы IV на боковых гранях решеточно-согласованных вюрцитных III–V ННК, связывающая степень покрытия боковой грани ННК со знаком эффективной поверхностной энергии формирования гетероинтерфейса. Модель объясняет морфологическую особенность формирования гексагонального Ge в виде полосок шириной 17 нм в центре боковой грани ННК шириной 25 нм. Полоски формируются за счет положительной энергии интерфейса Ge/AlGaAs (случай «несмачивания»), которая зависит от состава тройных ННК и определяет ширину полоска.

5. Методом комбинационного рассеяния света исследованы оптические свойства нанокристаллитов Ge на вершинах вюрцитных AlGaAs ННК и продемонстрировано наследование кристаллической фазы последних. Данные кристаллиты Ge содержат гексагональные поли типы 21R и, возможно, 6H, которые отличны от чисто гексагональной фазы 2H слоев Ge на боковых гранях ННК.

6. Возможности измерительного стенда для измерений динамических характеристик излучения продемонстрированы на примере исследования одиночной КТ GaAs в AlGaAs ННК. Проведенные исследования позволяют однозначно утверждать, что излучение от КТ имеет ярко выраженный однофотонный характер, а разработанный измерительный стенд позволяет

получать количественную информацию о динамике фотонных процессов в квантовых излучателях на основе III–V ННК.

7. Проведено моделирование состава и профилей гетероинтерфейсов в гибридных наноструктурах, состоящих из КТ GaAs в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ННК с радиальными гетероструктурами типа «ядро — оболочка» с пониженным содержанием AlAs в ядре. Показано, что стационарный состав в спонтанных радиальных гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в Au-каталитических ННК хорошо описывается формулой ЛМ как в ядре, так и в оболочке. Пониженное содержание AlAs в ядре объясняется меньшей диффузионной длиной адатомов Al в сравнении с Ga при росте ядра по механизму ПЖК. Получено аналитическое выражение для профиля состава в осевых гетероструктурах в ННК, применимое для любых комбинаций материалов с малой константой бинарного взаимодействия, хорошо описывающее размытие интерфейса в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с характерной шириной 40 нм за счет эффекта резервуара в капле.

8. Проведено моделирование зонной структуры и спектров ФЛ AlGaAs ННК с постоянным составом в ядре и составом оболочки, увеличивающимся от вершины к основанию ННК. Расчеты позволили объяснить и количественно описать два экспериментально наблюдаемых пика ФЛ и их положение в ННК различного состава. Низкоэнергетический пик соответствует оптической рекомбинации носителей в ядре и верхней части оболочки ННК, а высокоэнергетический — оптической рекомбинации в нижней части оболочки с большей шириной запрещенной зоны. Проведенные теоретические исследования подтвердили, что AlGaAs ННК являются прямозонными при любом составе. Зависимость ширины запрещенной зоны вюрцитного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава x практически линейно возрастает от 1,506 эВ для бинарного GaAs до 2,232 эВ для бинарного AlAs. Смещение валентной зоны между AlAs и GaAs в вюрцитной симметрии равно $-0,368$ эВ.

9. Показано, что в спектрах ФЛ всех образцов с ZnO ННК, выращенных гидротермальным методом, присутствуют коротковолновые линии от локализованных на нейтральных донорах экситонов. В образце с ZnO ННК,

выращенных без сурфактантов, присутствует длинноволновая линия от глубоких дефектных уровней на длине волны 620 нм, объясняющаяся избытком атомов Zn. В образце с ZnO ННК, выращенных с сурфактантом цитрата натрия, эта линия смещается в зеленую область (500 нм), что связано, наоборот, с избытком атомов O.

10. Проведены исследования СЛГ от ансамблей ZnO ННК, полученных гидротермальным методом, при повышении мощности лазерного возбуждения. Показано, что СЛГ наблюдается в большинстве точек образцов с анизотропными ННК. Эффект связан с наличием в этих точках агломератов, играющих роль оптических резонаторов и представляющих собой упорядоченную замкнутую структуру, генерирующую излучение с определенными повторяющимися параметрами.

11. Проведено исследование оптических свойств ансамблей Cu₂O ННК, полученных методом осаждения в электрическом поле. Установлены важные особенности в спектрах комбинационного рассеяния света и ФЛ, отличающие анизотропные ННК от объемных кристаллов Cu₂O, в частности активация запрещенных правилами отбора мод в спектрах КРС, экранирование экситонных состояний при высокой плотности возбуждения и возникновение межзонных переходов. Показано, что наличие полосы 650 нм является отличительной особенностью Cu₂O ННК, связанной с излучением поверхностного экситона, локализованного на акцепторном центре. Сделано заключение о природе полосы ФЛ на длине волны 572 нм в области собственного поглощения Cu₂O ННК. Обнаружено, что при низком уровне возбуждения наблюдается излучение свободного экситона желтой экситонной серии с одновременным излучением оптического фонона.

12. Проведены исследования элементного состава и оптических свойств НП перовскитов CsPbBr₃, легированных после роста катионами Cd²⁺ с использованием прекурсоров Cd(OCOCH₃)₂ и CdBr₂. Установлено, что двухстадийная методика легирования позволяет контролируемым образом изменять длину волны излучения НП со сдвигом в синюю область спектра до 117 мэВ, и повышать более чем в два раза интенсивность ФЛ при сохранении высокой стабильности легированного

соединения. Установлено, что внедрение 4–8 % катионов Cd^{2+} дает максимальное усиление нелинейного оптического отклика НП, соответствующего увеличению двухфотонного поглощения более чем в 2,5 раза по сравнению с нелегированными НП.

Список сокращений и условных обозначений

ННК	— нитевидные нанокристаллы
КТ	— квантовые точки
КЯ	— квантовые ямы
НП	— нанопластины
НМ	— наномембраны
МПЭ	— молекулярно-пучковая эпитаксия
ГФЭМОС	— газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений
АСМ	— атомно-силовая микроскопия
РЭМ	— растровая электронная микроскопия
ПЭМ	— просвечивающая электронная микроскопия
ФЛ	— фотолюминесценция
EDX	— энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
XPS	— рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
PEI	— полиэтиленемин
WZ	— вюрцитная кристаллическая фаза
ZB	— кубическая кристаллическая фаза типа цинковой обманки
АКФ	— автокорреляционная функция
БТ	— интерферометрия Брауна — Твисса
МС	— монослой
КРС	— комбинационное рассеяние света
ИКТ	— информационно-коммуникационные технологии
СЛГ	— случайная лазерная генерация

Список используемой литературы

1. Ning C.-Z. Bandgap engineering in semiconductor alloy nanomaterials with widely tunable compositions / C.-Z. Ning, L. Dou, P. Yang // *Nature Reviews Materials*. – 2017. – Vol. 2. – P. 17070. – DOI:10.1038/natrevmats.2017.70.
2. Synthesis and applications of III–V nanowires / E. Barrigon, M. Heurlin, Z. Bi [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 119, № 15. – P. 9170–9220. – DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00075.
3. McIntyre P. C. Semiconductor nanowires: to grow or not to grow? / P. C. McIntyre, A. Fontcuberta i Morral // *Materials Today Nano*. – 2020. – Vol. 9. – P. 100058. – DOI:10.1016/j.mtnano.2019.100058.
4. Zhang A. Nanowires: building blocks for nanoscience and nanotechnology / A. Zhang, G. Zheng, C. M. Lieber // Berlin, Heidelberg : Springer. – 2016. – 321 p.
5. Glas F. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires / F. Glas // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 121302(R). – DOI:10.1103/PhysRevB.74.121302.
6. Critical diameters for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates / L. C. Chuang, M. Moewe, C. Chase [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – P. 043115. – DOI:10.1002/pssr.200903055.
7. Signatures of Majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices / V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov [et al.] // *Science*. – 2012. – Vol. 336, № 6084. – P. 1003-1007. – DOI:10.1126/science.1222360.
8. Singh R. Nanowire quantum dots as an ideal source of entangled photon pairs / R. Singh, G. Bester // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103, № 6. – P. 063601. – DOI:10.1103/PhysRevLett.103.063601.
9. Dalacu D. Nanowire-based sources of non-classical light / D. Dalacu, P. J. Poole, R. L. Williams // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30. – P. 232001. – DOI:10.1088/1361-6528/ab0393.
10. Selective-area growth of III-V nanowires and their applications / K. Tomioka, I. Keitaro, T. Tanaka [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2011. – Vol. 26. – P. 2127-2141. – DOI:10.1557/jmr.2011.103.

11. Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si / R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – P. 123117. – DOI:10.1063/1.2715119.
12. Consonni V. Physical origin of the incubation time of self-induced GaN nanowires / V. Consonni, A. Trampert, L. Geelhaar // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99. – P. 033102. – DOI:10.1063/1.3610964.
13. Wagner R. S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // *Applied Physics Letters*. – 1964. – Vol. 4, № 5. – P. 89-90.
14. Dubrovskii V. G. Vapor–liquid–solid growth of semiconductor nanowires / V. G. Dubrovskii, F. Glas // *Fundamental Properties of Semiconductor Nanowires*. – Singapore : Springer, 2021. – P. 3-107. – DOI 10.1007/978-981-15-9050-4_1.
15. Yang P. Semiconductor nanowires: What's next? / P. Yang, R. Yan, M. Fardy // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. – P. 1529-1536. – DOI:10.1021/nl100665r.
16. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE / W. Seifert, M. Borgström, K. Deppert [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol. 272. – P. 211-220. – DOI:10.1016/j.jcrysgro.2004.09.023.
17. Дубровский В. Г. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения (Обзор) / В. Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 12. – С. 1585-1629.
18. Dubrovskii V. G. Nucleation theory and growth of nanostructures / V. G. Dubrovskii. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2014. – 601 p.
19. Record pure zincblende phase in GaAs nanowires down to 5 nm in radius / E. Gil, V. G. Dubrovskii, G. Avit [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – P. 3938-3944. – DOI: 10.1021/nl501239h.
20. Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers: theory and experiment / V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov [et al.] // *Physical Review B*. – Vol. 71, № 20. – Art. №. 205325. – DOI:10.1103/PhysRevB.71.205325.
21. Smith W. F. Foundations of materials science and engineering / W. F. Smith, J. Hashemi. – Boston : London : McGraw-Hill, 2006. – P. 318–320.

22. Glas F. Chemical potentials for Au-assisted vapor-liquid-solid growth of III-V nanowires / F. Glas // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108, № 7. – Art. №. 073506. – DOI:10.1063/1.3488908.
23. Dubrovskii V. G. Nucleation-dependent surface diffusion in anisotropic growth of III-V nanostructures / V. G. Dubrovskii // *Crystal Growth & Design*. – 2024. – Vol. 24. – P. 6450-6462. – DOI:10.1021/acs.cgd.4c00723.
24. Dubrovskii V. G. Composition of III-V ternary materials under arbitrary material fluxes: The general approach unifying kinetics and thermodynamics / V. G. Dubrovskii, E. D. Leshchenko // *Physical Review Materials*. – 2023. – Vol. 7. – P. 074603. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.7.074603.
25. Dubrovskii V. G. Liquid-solid and vapor-solid distributions of vapor-liquid-solid III-V ternary nanowires / V. G. Dubrovskii // *Physical Review Materials*. – 2023. – Vol. 7. – P. 096001. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.7.096001.
26. Leshchenko E. D. An overview of modeling approaches for compositional control in III-V ternary nanowires / E. D. Leshchenko, V. G. Dubrovskii // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1659. – DOI:10.3390/nano13101659.
27. Leshchenko E. D. Recent advances in the growth and compositional modeling of III-V nanowire heterostructures / E. D. Leshchenko, N. V. Sibirev // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – P. 1816. – DOI:10.3390/nano14221816.
28. Periodically changing morphology of the growth interface in Si, Ge, and GaP nanowires / C-Y. Wen, J. Tersoff, K. Hillerich [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 107, № 2. – P. 025503. – DOI:10.1103/PhysRevLett.107.025503.
29. Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires / D. Jacobsson, F. Panciera, J. Tersoff [et al.] // *Nature*. – 2016. – Vol. 531. – P. 317-322. – DOI:10.1038/nature17148.
30. Phase selection in self-catalyzed GaAs nanowires / F. Panciera, Z. Baraissov, G. Patriarche [et al.] // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20. – P. 1669-1675. – DOI:10.1021/acs.nanolett.9b04808.

31. Glas F. Nucleation antibunching in catalyst-assisted nanowire growth / F. Glas, J.-C. Harmand, G. Patriarche // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104. – P. 135501. – DOI:10.1103/PhysRevLett.104.135501.
32. Dubrovskii V. G. Refinement of nucleation theory for vapor-liquid-solid nanowires / V. G. Dubrovskii // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17, № 5. – P. 2589-2593. – DOI:10.1021/acs.cgd.7b0012.
33. Glas F. Statistics of sub-Poissonian nucleation in a nanophase / F. Glas // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 125406. – DOI:10.1103/PhysRevB.90.125406.
34. Glas F. Statistics of nucleation and growth of single monolayers in nanowires: towards a deterministic regime / F. Glas, F. Panciera, J.-C. Harmand // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2022. – Vol. 16, № 5. – P. 2100647. – DOI:10.1002/pssr.202100647.
35. Glas F. Incomplete monolayer regime and mixed regime of nanowire growth / F. Glas // *Physical Review Materials*. – 2024. – Vol. 8, № 4. – P. 043401. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.8.043401.
36. Glas F. Self-narrowing of size distributions of nanostructures by nucleation antibunching / F. Glas, V. G. Dubrovskii // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 036003. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.1.036003.
37. Sub-Poissonian narrowing of length distributions realized in Ga-catalyzed GaAs nanowires / E. S. Koivusalo, T. V. Hakkarainen, M. D. Guina, V. G. Dubrovskii // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17. – P. 5350-5355. – DOI:10.1021/acs.nanolett.7b01766.
38. A simple route to synchronized nucleation of self-catalyzed GaAs nanowires on silicon for sub-Poissonian length distributions / T. Tauchnitz, Y. Berdnikov, V. G. Dubrovskii [et al.] // *Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 29, № 59. – P. 504004. – DOI:10.1088/1361-6528/aae361.
39. Ga-assisted catalyst-free growth mechanism of GaAs nanowires by molecular beam epitaxy / C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 155326. – DOI:10.1103/PhysRevB.77.155326.

40. Self-catalyzed growth of GaAs nanowires on cleaved Si by molecular beam epitaxy / F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini [et al.] // *Nanotechnology*. – 2008. – № 19, № 27. – P. 275711. – DOI:10.1088/0957-4484/19/27/275711.
41. Gibson S. J. Opportunities and pitfalls in patterned self-catalyzed GaAs nanowire growth on silicon / S. J. Gibson, J. P. Boulanger, R. R. LaPierre // *Semiconductor Science and Technology*. – 2013. – Vol. 28, № 10. – P. 105025. – DOI:10.1088/0268-1242/28/10/105025.
42. Stopping and resuming at will the growth of GaAs nanowires / G. Priante, S. Ambrosini, V. G. Dubrovskii [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – Vol. 13, № 9. – P. 3976-3984. – DOI:10.1021/cg400701w.
43. Self-equilibration of the diameter of Ga-catalyzed GaAs nanowires / V. G. Dubrovskii, T. Xu, A. Díaz Álvarez [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 8. – P. 5580. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b02226.
44. Self-catalyzed GaAs nanowires on silicon by hydride vapor phase epitaxy / Z. Dong, Y. Andre, V. G. Dubrovskii [et al.] // *Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 27, № 12. – P. 125602. – DOI:10.1088/1361-6528/aa5c6b.
45. Kelrich A. Shadowing and mask opening effects during selective-area vapor–liquid–solid growth of InP nanowires by metalorganic molecular beam epitaxy / A. Kelrich, Y. Calahorra, Y. Greenberg [et al.] // *Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 24, № 47. – P. 475302. – DOI:10.1088/0957-4484/24/47/475302.
46. Selective-area vapour–liquid–solid growth of InP nanowires / D. Dalacu, A. Kam, D. G. Austing [et al.] // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 395602. – DOI:10.1088/0957-4484/20/39/395602.
47. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography / T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgström [et al.] // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4, № 4. – P. 699-702. – DOI:10.1021/nl035100s.
48. Tersoff J. Stable self-catalyzed growth of III–V nanowires / J. Tersoff // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 10. – P. 6609-6613. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b02386.

49. Bi-stability of contact angle and its role in achieving quantum-thin self-assisted GaAs nanowires / W. Kim, V. G. Dubrovskii, J. Vukajlovic-Plestina [et al.] // *Nano Letters*. – 2018. – Vol 18. – P. 49-57. – DOI:10.1021/acs.nanolett.7b03126.
50. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers / K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 77, № 2. – P. 447-462. – DOI:10.1063/1.359026.
51. Crystal phase engineering in single InAs nanowires / K. A. Dick, C. Thelander, L. Samuelson [et al.] // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10, № 9. – P. 3494-3499. – DOI:10.1021/nl101632a.
52. Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires / S. Assali, I. Zardo, S. Plissard [et al.] // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13, № 4. – P. 1559-1563. – DOI:10.1021/nl304723c.
53. Direct band gap AlGaAs wurtzite nanowires / D. Baretin, I. V. Shtrom, R. R. Reznik [et al.] // *Nano Letters*. – 2023. – Vol. 23. – P. 895-901. – DOI:10.1021/acs.nanolett.2c04184.
54. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors / C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, № 16. – P. 10086-10097. – DOI:10.1103/PhysRevB.46.10086.
55. Predictions and systematizations of the zinc-blende-wurtzite structural energies in binary octet compounds / C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45, № 20. – P. 12130-12133. – DOI:10.1103/PhysRevB.45.12130.
56. McMahon M. I. Observation of a Wurtzite Form of Gallium Arsenide / M. I. McMahon, R. J. Nelmes // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – P. 215505. – DOI:10.1103/PhysRevLett.95.215505.
57. Поверхностная энергия и кристаллическая структура нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III-V / Н. В. Сибирёв, М. А. Тимофеева, А. Д. Большаков [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, № 7. – С. 1428-1434.

58. Rosini M. Surface effects on the atomic and electronic structure of unpassivated GaAs nanowires / M. Rosini, R. Magri // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 10. – P. 6021-6031. – DOI:10.1021/nn1015488.
59. Pankoke V. Calculation of the diameter-dependent polytypism in GaAs nanowires from an atomic motif expansion of the formation energy / V. Pankoke, P. Kratzer, S. Sakong // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 075455. – DOI:10.1103/PhysRevB.84.075455.
60. An empirical potential approach to wurtzite-zinc-blende polytypism in group III–V semiconductor nanowires / T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 45, № 9. – P. L275-L278. – DOI:10.1143/JJAP.45.L275.
61. Dubrovskii V. G. Growth thermodynamics of nanowires and its application to polytypism of zincblende III-V nanowires / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77, № 3. – P. 035414. – DOI:10.1103/PhysRevB.77.035414.
62. The role of composition and diameter on the crystal purity of $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ nanowires / G. Bucci, V. G. Dubrovskii, V. Zannier [et al.] // *Nanoscale*. – 2025. – Vol. 17, № 34. – P. 19939-19945. – DOI:10.1039/D5NR02409A.
63. Glas F. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc-blende semiconductors? / F. Glas, J. C. Harmand, G. Patriarche // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – P. 146101. – DOI:10.1103/PhysRevLett.99.146101.
64. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, № 23. – P. 235301. – DOI:10.1103/PhysRevB.78.235301.
65. Atomic step flow on a nanofacet / J.-C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2018. – Vol. 121. – P. 166101. – DOI:10.1103/PhysRevLett.121.166101.
66. Compositional correlation between the nanoparticle and the growing Au-assisted $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nanowire / R. Sjökvist, D. Jacobsson, M. Tornberg [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 12, № 31. – P. 7590-7595. – DOI:10.1021/acs.jpcllett.1c02121.

67. Nebol'sin V. A. Role of surface energy in the vapor–liquid–solid growth of silicon / V. A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin // *Inorganic Materials*. – 2003. – Vol. 39. – P. 899-903. – DOI:10.1023/A:1025588601262.
68. Ross F. M. Sawtooth faceting in silicon nanowires / F. M. Ross, J. Tersoff, M. C. Reuter // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – P. 146104. – DOI:10.1103/PhysRevLett.95.146104.
69. Dubrovskii V. G. Development of growth theory for vapor-liquid-solid nanowires: contact angle, truncated facets and crystal phase / Dubrovskii V. G. // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17, № 5. – P. 2544-2548. – DOI:10.1021/acs.cgd.7b00076.
70. Dubrovskii V. G. Oscillations of truncation in vapor-liquid-solid nanowires / V. G. Dubrovskii, F. Glas // *Crystal Growth & Design*. – 2024. – Vol. 24, № 22. – P. 9660-9672. – DOI:10.1021/acs.cgd.4c01162.
71. Classification of the morphologies and related crystal phases of III-V nanowires based on the surface energy analysis / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, N. N. Halder [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, № 30. – P. 18693-18701. – DOI:10.1021/acs.jpcc.9b05028.
72. Formation of wurtzite sections in self-catalyzed GaP nanowires by droplet consumption / V. V. Fedorov, L. N. Dvoretckaia, D. A. Kirilenko [et al.] // *Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 32. – P. 495601. – DOI:10.1088/1361-6528/ac20fe.
73. Control of III–V nanowire crystal structure by growth parameter tuning / K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson [et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. – 2010. – Vol. 25, № 2. – P. 024009. – DOI:10.1088/0268-1242/25/2/024009.
74. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures / E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97, № 11. – P. 114325. – DOI:10.1063/1.1903106.
75. Analytical study of elastic relaxation and plastic deformation in nanostructures on lattice mismatched substrates / X. Zhang, V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2011. – Vol. 11, № 12. – P. 5441-5448. – DOI:10.1021/cg201029x.

76. Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III-V nanowires on lattice mismatched substrates / G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, I. P. Soshnikov [et al.] // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2009. – Vol. 3, № 4. – P. 112-114. – DOI:10.1002/pssr.200903057.
77. Epitaxially grown GaP/GaAs_{1-x}P_x/GaP double heterostructures for optical applications / C. P. T. Swensson, W. Seifert, M. W. Larsson [et al.] // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16, № 6. – P. 936-939. – DOI:10.1088/0957-4484/16/6/052.
78. One-dimensional steepchase for electrons realized / M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass [et al.] // *Nano Letters*. – 2002. – Vol. 2, № 2. – P. 87-89. – DOI:10.1021/nl010099n.
79. Growth kinetics of heterostructured GaP-GaAs nanowires / M. A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, № 4. – P. 1353-1359. – DOI:10.1021/ja057157h.
80. Elastic energy relaxation and critical thickness for plastic deformation in the core-shell InGaAs/GaAs nanopillars / M. V. Nazarenko, N. V. Sibirev, K. W. Ng [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, № 10. – P. 104311. – DOI:10.1063/1.4795168.
81. Unconventional growth mechanism for monolithic integration of III-Vs on silicon / K. W. Ng, W. S. Ko, T.-T. D. Tran [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, № 1. – P. 100-107. – DOI:10.1021/nn3028166.
82. Panish M. B. Phase equilibria in ternary III-V systems / M. B. Panish, M. Ilegams // *Progress in solid state chemistry*. – Vol. 7. – New York : Pergamon Press, 1972. – P. 39-83.
83. Kaiiyama K. Vapor pressure dependence of the relative composition of III-V mixed crystals in vapor phase epitaxy / K. Kaiiyama // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1976. – Vol. 123, № 3. – P. 423-424. – DOI:10.1149/1.2132842.
84. Samuelson L. Alloying mechanisms in MOVPE GaAs_{1-x}P_x / L. Samuelson, P. Omling, H. G. Grimmeiss // *Journal of Crystal Growth*. – 1983. – Vol. 61, № 2. – P. 425-426. – DOI:10.1016/0022-0248(83)90384-6.

85. Biefeld R. M. The preparation of InSb and InAs_{1-x}Sb_x by metalorganic chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. – 1986. – Vol. 75, № 2. – P. 255-263. – DOI:10.1016/0022-0248(86)90035-7.
86. Boras G. III–V ternary nanowires on Si substrates: growth, characterization and device applications / G. Boras, X. Yu, H. Liu // *Journal of Semiconductors*. – 2019. – Vol. 40, № 10. – P. 101301. – DOI:10.1088/1674-4926/40/10/101301.
87. Hyun J. K. Nanowire heterostructures / J. K. Hyun, S. Zhang, L. J. Lauhon // *Annual Review of Materials Research*. – 2013. – Vol. 43. – P. 451-479. – DOI:10.1146/annurev-matsci-071312-121659.
88. Circumventing the miscibility gap in InGaN nanowires emitting from blue to red / E. Roche, Y. André, G. Avit [et al.] // *Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 29. – P. 465602. – DOI:10.1088/1361-6528/aaddc1.
89. Composition and phase tuned InGaAs alloy nanowires / C. S. Jung, H. S. Kim, J. B. Jung [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, № 16. – P. 7843-7850. – DOI:10.1021/jp2003276.
90. Control of composition and morphology in InGaAs nanowires grown by metalorganic vapor phase epitaxy / J. Wu, M. Borg, D. Jacobsson [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – Vol 383. – P. 158-165. – DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.07.038.
91. Understanding the growth and composition evolution of gold-seeded ternary InGaAs nanowires / A. S. Ameruddin, P. Caroff, H. H. Tan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 16266-16272. – DOI:10.1039/C5NR04129E.
92. Composition control in metal-organic vapor-phase epitaxy grown InGaAs nanowhiskers / I. Regolin, V. Khorenko, W. Prost [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100, № 7. – P. 074321. – DOI:10.1063/1.2345046.
93. In_xGa_{1-x}As nanowire growth on graphene: van der Waals epitaxy induced phase segregation / P. K. Mohseni, A. Behnam, J. D. Wood [et al.] // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – P. 1153-1161. – DOI:10.1021/nl304569d.
94. Origin of spontaneous core-shell AlGaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy / V. G. Dubrovskii, I. V. Shtrom, R. R. Reznik [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16, № 12. – P. 7251-7255. – DOI:10.1021/acs.cgd.6b01412.

95. Sharpening the interfaces of axial heterostructures in self-catalyzed AlGaAs nanowires: experiment and theory / G. Priante, F. Glas, G. Patriarche [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, № 3. – P. 1917-1924. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b05121.
96. Nanowire quantum dots tuned to atomic resonances / L. Leandro, C. P. Gunnarsson, R. Reznik [et al.] // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18, № 11. – P. 7217-7221. – DOI:10.48550/arXiv.1810.09183.
97. InAs_{1-x}P_x nanowires for device engineering / A. I. Persson, M. T. Björk, S. Jeppesen [et al.] // *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6. – P. 403-407. – DOI:10.1021/nl052181e.
98. Nanoparticle stability in axial InAs–InP nanowire heterostructures with atomically sharp interfaces / V. Zannier, F. Rossi, V. G. Dubrovskii [et al.] // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18. – P. 167-174. – DOI:10.1021/acs.nanolett.7b03742.
99. Enhanced Sb incorporation in InAsSb nanowires grown by metalorganic vapor phase epitaxy / B. M. Borg, K. A. Dick, J. Eymery [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, № 11. – P. 113104. – DOI:10.1063/1.3566980.
100. Self-catalyzed GaAsP nanowires grown on silicon substrates by solid-source molecular beam epitaxy / Y. Zhang, M. Aagesen, J. V. Holm [et al.] // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13, № 8. – P. 3897-3902. – DOI:10.1021/nl401981u.
101. Growth and characterization of GaP/GaPAs nanowire heterostructures with controllable composition / A. D. Bolshakov, V. V. Fedorov, N. V. Sibirev [et al.] // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2019. – Vol. 13, № 11. – P. 1900350. – DOI:10.1002/pssr.201900350.
102. Defect-free axially-stacked GaAs/GaAsP nanowire quantum dots with strong carrier confinement / Y. Zhang, A. V. Velichko, H. A. Fonseca [et al.] // *Nano Letters*. – 2021. – Vol. 21, № 13. – P. 5722-5729. – DOI:10.1021/acs.nanolett.1c01461.
103. Ghasemi M. Assembling your nanowire: an overview of composition tuning in ternary III–V nanowires / M. Ghasemi, E. D. Leshchenko, J. Johansson // *Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 32, № 7. – P. 072001. – DOI:10.1088/1361-6528/abc3e2.

104. Glas F. Comparison of modeling strategies for the growth of heterostructures in III–V nanowires // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17, № 9. – P. 4785-4794. – DOI:10.1021/acs.cgd.7b00732.
105. Dubrovskii V. G. Understanding the composition of ternary III-V nanowires and axial nanowire heterostructures in nucleation-limited regime / V. G. Dubrovskii, A. A. Koryakin, N. V. Sibirev // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 132. – P. 400-408. – DOI:10.1016/j.matdes.2017.07.012.
106. Nucleation-limited composition of ternary III-V nanowires forming from quaternary gold based liquid alloys / E. D. Leshchenko, M. Ghasemi, V. G. Dubrovskii [et al.] // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20, № 12. – P. 1649-1655. – DOI:10.1039/C7CE02201H.
107. Johansson J. Kinetically limited composition of ternary III-V nanowires / J. Johansson, M. Ghasemi // *Physical Review Materials*. – 2017. – Vol. 1. – P. 040401(R). – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.1.040401.
108. Dubrovskii V. G. Interfacial profiles in vapor-liquid-solid grown III-V axial nanowire heterostructures based on group V interchange / V. G. Dubrovskii // *Physical Review Materials*. – 2024. – Vol. 8. – P. 076003. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.8.076003.
109. McLean D. Grain boundaries in metals / D. McLean. – Oxford : Oxford University Press, 1957. – 346 p.
110. Dubrovskii V. G. Composition of vapor-liquid-solid III-V ternary nanowires based on group III intermix / V. G. Dubrovskii // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 2532. – DOI:10.3390/nano13182532.
111. Dubrovskii V. G. Length-dependent vapor-solid distributions of III-V ternary nanowires / V. G. Dubrovskii // *Physical Review Materials*. – 2025. – Vol. 9. – P. 036002. – DOI:10.1103/PhysRevMaterials.9.036002.
112. Glas F. Vapor fluxes on the apical droplet during nanowire growth by molecular beam epitaxy / Glas F. // *Physica Status Solidi (B)*. – 2010. – Vol. 247, № 2. – P. 254-258. – DOI:10.1002/pssb.201552440.

113. Abrupt GaP/GaAs interfaces in self-catalyzed nanowires / G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 9. – P. 6036-6041. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b02224.
114. Givargizov E. I. Highly anisotropic crystals / Givargizov E. I. – Dordrecht : Springer, 1987. – 394 p.
115. Dayeh S. A. Direct observation of nanoscale size effects in Ge semiconductor nanowire growth / S. A. Dayeh, S. T. Picraux // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10, № 10. – P. 4032-4039. – DOI:10.1021/nl1019722.
116. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP and GaAs nanowires / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, № 20. – P. 205316. – DOI:10.1103/PhysRevB.79.205316.
117. Dubrovskii V. G. Role of non-linear effects in nanowire growth and crystal phase / V. G. Dubrovskii // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 205305. – DOI:10.1103/PhysRevB.80.205305.
118. Mass transport model for semiconductor nanowire growth / J. Johansson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, № 28. – P. 13567-13571. – DOI:10.1021/jp051702j.
119. Plante M. C. Analytical description of the metal-assisted growth of III–V nanowires: Axial and radial growths / M. C. Plante, R. R. LaPierre // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105, №11. – P. 114304. – DOI:10.1063/1.3131676.
120. Harmand J. C. Growth kinetics of a single $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ nanowire / J. C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 235436. – DOI:10.1103/PhysRevB.81.235436.
121. Length distributions of nanowires growing by surface diffusion / V. G. Dubrovskii, Y. Berdnikov, J. Schmidtbauer [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16, № 4. – P. 2167-2172. – DOI:10.1021/acs.cgd.5b01832.
122. Geometric model for metalorganic vapour phase epitaxy of dense nanowire arrays / M. Borg, J. Johansson, K. Storm [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – Vol. 366. – P. 15-19. – DOI:10.1016/j.jcrysgr.2012.12.142.

123. Dubrovskii V. G. Diffusion-induced growth of nanowires: Generalized boundary conditions and self-consistent kinetic equation / V. G. Dubrovskii, Yu. Yu. Hervieu // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 401. – P. 431-440. – DOI:10.1016/j.jcrysgr.2014.01.015.
124. Johansson J. From diffusion limited to incorporation limited growth of nanowires / J. Johansson, M. H. Magnusson // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Vol. 525. – P. 125192. – DOI:10.1016/j.jcrysgr.2019.125192.
125. Dubrovskii V. G. Group V sensitive vapor-liquid-solid growth of Au-catalyzed and self-catalyzed III-V nanowires / V. G. Dubrovskii // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 440. – P. 62-68. – DOI:10.1016/j.jcrysgr.2016.01.019.
126. Дубровский В. Г. Кинетика радиального роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III-V при газофазной эпитаксии / В. Г. Дубровский, С. В. Микушев // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 20. – С. 35-38. – DOI 10.21883/PJTF.2022.20.53694.19340.
127. Роль эффекта затенения в кинетике роста III-V нитевидных нанокристаллов методом молекулярно-пучковой эпитаксии / В. Г. Дубровский, М. В. Рылькова, А. С. Соколовский [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 11. – С. 12-15. – DOI 10.21883/PJTF.2022.11.52606.19202.
128. Low temperature growth of Au-catalyzed InAs nanowires: Experiment and theory / V. G. Dubrovskii, R. R. Reznik, I. V. Ilkiv [et al.] // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2021. – Vol. 16, № 1. – P. 2100401. – DOI:10.1002/pssr.202100401.
129. Selective-area vapour–liquid–solid growth of InP nanowires / D. Dalacu, A. Kam, D. G. Austing [et al.] // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 395602. – DOI:10.1088/0957-4484/20/39/395602.
130. Gibson S. J. Model of patterned self-assisted nanowire growth / S. J. Gibson, R. R. LaPierre // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – P. 415304. – DOI:10.1088/0957-4484/25/41/415304.
131. Measuring and modeling the growth dynamics of self-catalyzed GaP nanowire arrays / F. Oehler, A. Cattoni, A. Scaccabarozzi [et al.] // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18, № 2. – P. 701-708. – DOI:10.1021/acs.nanolett.7b03695

132. Dubrovskii V. G. Theory of MBE growth of nanowires on reflecting substrates / V. G. Dubrovskii // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 253. – DOI:10.3390/nano12020253.
133. Predictive modeling of self-catalyzed III-V nanowire growth / F. Glas, M. R. Ramdani, G. Patriarche [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88. – P. 195304. – DOI:10.1103/PhysRevB.88.195304.
134. The future of ZnO light emitters / D. C. Look, B. Claflin, Ya. I. Alivov, [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 2004. – Vol. 201, № 10. – P. 2203–2212. – DOI:10.1002/pssa.200404803.
135. Large-scale fabrication of sub-20-nm-diameter ZnO nanorod arrays at room temperature and their photocatalytic activity / S. Cho, S. Kim, J.-W. Jang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – Vol. 113, № 24. – P. 10452-10458. – DOI:10.1021/jp9017597.
136. Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water / A. Sapkota, A. J. Anceno, S. Baruah [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22. – P. 215703. – DOI:10.1088/0957-4484/22/21/215703.
137. Неупорядоченная лазерная генерация в нанокристаллах ZnO, выращенных гидротермальным методом / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2024. – Т. 66, № 1. – С. 17-21. – DOI 10.61011/FTT.2024.01.56930.235.
138. Спонтанная генерация в гидротермальных структурах ZnO / С. А. Кадинская, В. М. Кондратьев, А. В. Николаева [и др.] // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2024. – Т. 17, № 3.2. – С. 36-41. – DOI:10.18721/JPM.173.206.
139. Проявление упорядоченной генерации в разупорядоченной среде вискеро́в ZnO / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2024. – Т. 66, № 7. – С. 1180-1184. – DOI 10.61011/FTT.2024.07.58391.136.

140. Synthesis, characterization, and applications of ZnO Nanowires / Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 624520. – DOI:10.1155/2012/624520.
141. Wojnarowicz J. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies / J. Wojnarowicz, T. Chudoba, W. Lojkowski // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1086. – DOI:10.3390/nano10061086.
142. Nucleation and growth modes of ALD ZnO / Z. Baji, Z. Lábadi, Z. E. Horváth [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – Vol. 12, № 11. – P. 5615-5620. – DOI:10.1021/cg301129v.
143. High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire / A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2005. – Vol. 38, № 4-6. – P. 265-271. – DOI:10.1021/acs.cgd.0c00242.
144. Deep-level emission tailoring in ZnO nanostructures grown via hydrothermal synthesis / S. A. Kadinskaya, V. M. Kondratev, I. K. Kindyushov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 58. – DOI:10.3390/nano13010058.
145. Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change / V. Gerbreder, M. Krasovska, E. Sledevskis [et al.] // *CrystEngComm*. – 2020. – Vol. 22. – P. 1346-1358. – DOI:10.1039/C9CE01556F.
146. Michel J. High-performance Ge-on-Si photodetectors / J. Michel, J. Liu, L. C. Kimerling // *Nature Photonics*. – 2010. – Vol. 4. – P. 527-534. – DOI:10.1038/nphoton.2010.157.
147. Strained-germanium nanostructures for infrared photonics / C. Boztug, J. R. Sánchez-Pérez, F. Cavallo [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 3136-3151. – DOI:10.1021/nn404739b.
148. Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes / J. R. Sánchez-Pérez, C. Boztug, F. Chen [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – Vol. 108. – P. 18893-18898. – DOI:10.1073/pnas.1107968108.

149. N-type doping of germanium epilayer on silicon by ex-situ phosphorus diffusion based on POCl₃ phosphosilicate glass / C. H. Park, H. Pan, Y. Ishikawa [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2018. – Vol. 662. – P. 1-5. – DOI:10.1016/j.tsf.2018.07.028.

150. Direct bandgap light emission from strained germanium nanowires coupled with high-Q nanophotonic cavities / J. Petykiewicz, D. Nam, D. S. Sukhdeo [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, № 4. – P. 2168-2173. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b03976.

151. Jeon N. Origin of polytype formation in VLS-grown Ge nanowires through defect generation and nanowire kinking / N. Jeon, S. A. Dayeh, L. J. Lauhon // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13, № 8. – P. 3947-3952. – DOI:10.1021/nl402117b.

152. Natural occurrence of the diamond hexagonal structure in silicon nanowires grown by a plasma-assisted vapor-liquid-solid method / J. Tang, J. L. Maurice, F. Fossard [et al.] // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – P. 8113-8118. – DOI:10.1039/C7NR01299C.

153. Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys / E. M. T. Fadaly, A. Dijkstra, J. R. Suckert [et al.] // *Nature*. – 2020. – Vol. 580. – P. 205-209. – DOI:10.1038/s41586-020-2150-y.

154. Hexagonal silicon realized / H. I. T. Hauge, M. A. Verheijen, S. Conesa-Boj [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15. – P. 5855-5860. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b01939.

155. Single-crystalline hexagonal silicon-germanium / H. I. T. Hauge, S. Conesa-Boj, M. A. Verheijen [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17, № 1. – P. 85-90. – DOI:10.1021/acs.nanolett.6b03488.

156. Formation of hexagonal Ge stripes on the side facets of AlGaAs nanowires: Implications for near-infrared detectors / I. V. Ilkiv, K. P. Kotlyar, D. A. Kirilenko [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – Vol. 4, № 7. – P. 7289-7294. – DOI:10.1021/acsanm.1c01266.

157. Hexagonal Ge on the side facets of GaAs and AlGaAs nanowires / I. V. Ilkiv, K. P. Kotlyar, D. A. Kirilenko [et al.] // 20th international conference laser optics ICLO 2022 : Technical program, Saint Petersburg, 20–24 июня 2022 года. Vol. 2022. –

Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2022. – DOI:10.1109/ICLO54117.2022.9840142.

158. Influence of shadow effect on the growth and shape of InAs nanowires / N. V. Sibirev, M. Tchernycheva, M. A. Timofeeva [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – P. 104317. – DOI:10.1063/1.4718434.

159. Dubrovskii V. G. Theory of MOCVD growth of III-V nanowires on patterned substrates // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 2632. – DOI:10.3390/nano12152632.

160. In situ monitoring of MBE growth of a single self-catalyzed GaAs nanowire by X-ray diffraction / S. M. Mostafavi Kashani, V. G. Dubrovskii, T. Baumbach [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, № 41. – P. 22724-22732. – DOI:10.1021/acs.jpcc.1c04255.

161. Au-assisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires: growth and theoretical analysis / M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – P. 094313. – DOI:10.1063/1.2809417.

162. Temperature conditions for GaAs nanowire formation by Au-assisted molecular beam epitaxy / M. Tchernycheva, J. C. Harmand, G. Patriarche [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17. – P. 4025-4030. – DOI:10.1088/0957-4484/17/16/005.

163. Diffusion controlled growth of semiconductor nanowires: vapor pressure versus high vacuum deposition / V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, R. A. Suris [et al.] // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601, №18. – P. 4395-4401. – DOI:10.1016/j.susc.2007.04.122.

164. Effects of Be doping on InP nanowire growth mechanisms / R. J. Yee, S. J. Gibson, V. G. Dubrovskii [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101. – P. 263106. – DOI:10.1063/1.4773206.

165. Froberg L. E. Diameter-dependent growth rate of InAs nanowires / L. E. Froberg, W. Seifert, J. Johansson // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 153401. – DOI:10.1103/PhysRevB.76.153401.

166. Nucleation-limited kinetics of GaAs nanostructures grown by selective area epitaxy: Implications for shape engineering in optoelectronic devices / M. Zandrini, V. Dubrovskii, A. Rudra [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2024. – Vol. 7. – P. 19065-19074. – DOI:10.1021/acsanm.4c02765.

167. Circumventing the ammonia-related growth suppression for obtaining regular GaN nanowires by HVPE / E. Semlali, G. Avit, Y. André [et al.] // *Nanotechnology*. – 2024. – Vol. 35, № 26. – P. 265604. – DOI:10.1088/1361-6528/ad3741.

168. Growth kinetics in position-controlled and catalyst-free InAs nanowire arrays on Si(111) grown by selective area molecular beam epitaxy / S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108. – P. 114316. – DOI:10.1063/1.3525610.

169. Bassett K. P. Evolution of GaAs nanowire geometry in selective area epitaxy / K. P. Bassett, P. K. Mohseni, X. Li // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – P. 133102. – DOI:10.1063/1.4916347.

170. Dubrovskii V. G. Evolution of the length and radius of catalyst-free III-V nanowires grown by selective area epitaxy / V. G. Dubrovskii // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 5. – P. 8400-8405. – DOI:10.1021/acsomega.9b00525.

171. Формирование гексагональной фазы германия на поверхности нитевидных нанокристаллов AlGaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии / И. В. Илькив, К. П. Котляр, Д. А. Кириленко [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2021. – Т. 55, № 8. – С. 62-6241. – DOI:10.21883/FTP.2021.08.51125.01.

172. Mikushev S. Methodological approach to the characterization of single-photon sources using a Hanbury-Brown Twiss interferometer in a laser-excited fluorescence microscope / S. Mikushev, A. Kalinichev // *Quantum Beam Science*. – 2025. – Vol. 9. – P. 30. – DOI:10.3390/qubs9040030.

173. Формирование InGaAs-квантовых точек в теле AlGaAs-нитевидных нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии / Р. Р. Резник, В. О.

Гридчин, К. П. Котляр [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 7. – С. 689-692. – DOI:10.21883/FTP.2022.07.52761.16.

174. Pelant I. Luminescence spectroscopy of semiconductors / I. Pelant, J. Valenta. – Oxford University Press, 2012. – 562 p.

175. Semiconductor excitons in new light / S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova [et al.] // Nature Materials. – 2006. – Vol 5. – P. 523-531. – DOI:10.1038/nmat1658

176. Yam F. K. Innovative advances in LED technology / F. K. Yam, Z. Hassan // Microelectronics Journal. – 2005. – Vol. 36, № 2. – P. 129-137. – DOI:10.1016/j.mejo.2004.11.008.

177. Avrutin V. Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications / V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç // Superlattices and Microstructures. – 2011. – Vol. 49, № 4. – P. 337-364. – DOI:10.1016/j.spmi.2010.12.011.

178. Baranov A. Semiconductor lasers: Fundamentals and applications / A. Baranov, E. Touriné. – Oxford : Woodhead Publishing 2013. – 647 p.

179. Wheeler D. A. Exciton dynamics in semiconductor nanocrystals / D. A. Wheeler, J. Z. Zhang // Advanced Materials. – 2013. – Vol. 25, № 21. – P. 2878-2896. – DOI:10.1002/adma.201300362.

180. Kambhampati, P. Unraveling the structure and dynamics of excitons in semiconductor quantum dots // Accounts of Chemical Research. – 2011. – Vol. 44, № 1. – P. 1-13. – DOI:10.1021/ar1000428.

181. Sze S. M. Semiconductor devices: Physics and technology / S. M. Sze. – Singapore : Wiley & Sons, 2008. – 572 p.

182. Bimberg D. Quantum dots: Promises and accomplishments / D. Bimberg, U. W. Pohl // Materials Today. – 2011. – Vol 14, № 9. – P. 388-397. – DOI:10.1016/S1369-7021(11)70183-3.

183. Nanowires for photonics / L. N. Quan, J. Kang, C.-Z. Ning [et al.] // Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 119, № 15. – P. 9153-9169. – DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00240.

184. Vamivakas A. N. Photons and (artificial) atoms: An overview of optical spectroscopy techniques on quantum dots / A. N. Vamivakas, M. Atatüre // *Contemporary Physics*. – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 17-36. – DOI:10.1080/00107510903298198.
185. Efros A. L. Origin and control of blinking in quantum dots / A. L. Efros, D. J. Nesbitt // *Nature Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 11. – P. 661-671. – DOI:10.1038/nnano.2016.140.
186. Subnanosecond spectral diffusion measurement using photon correlation / G. Sallen, A. Tribu, T. Aichele [et al.] // *Nature Photonics*. – 2010. – Vol. 4. – P. 696. – DOI:10.48550/arXiv.1207.0676.
187. Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals / G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino [et al.] // *Optics Letters*. – 2001. – Vol. 26. – P. 1891-1893. – DOI:10.1364/OL.26.001891.
188. Zwiller V. Single-photon Fourier spectroscopy of excitons and biexcitons in single quantum dots / V. Zwiller, T. Aichele, O. Benson // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 165307. – DOI:10.1103/PhysRevB.69.165307.
189. Brown R. H. Correlation between photons in two coherent beams of light / R. H. Brown, R. Q. Twiss // *Nature*. – 1956. – Vol. 177, № 4497. – P. 27-29.
190. Photon correlation spectroscopy of a single quantum dot / A. Kiraz, S. Fälth, C. Becher [et al.] // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 161303. – DOI:10.1103/PhysRevB.65.161303.
191. Becker W. *The TCSPC Handbook* / W. Becker. – 8th ed. – Berlin : Becker & Hickl, 2019. – 478 p.
192. *Handbook of microscopy: Applications in materials science, solid-state physics and chemistry* / S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. van Landuyt, G. Van Tendeloo [eds]. – New York : Wiley, 2008. – 2012 p.
193. *Handbook of Optics : 2 vol. Vol. 2* / M. Bass [ed]. – New York : McGraw-Hill, 1995. – 1568 p.
194. Seybold P.G. Calorimetric, photometric and lifetime determinations of fluorescence yields of fluorescein dyes / P. G. Seybold, M. Gouterman, J. Callis //

Photochemistry and Photohology. – 1969. – Vol. 9. – P. 229-242. – DOI:10.1111/j.1751-1097.1969.tb07287.x.

195. Zhang X.-F. Fluorescence properties of twenty fluorescein derivatives: Lifetime, quantum yield, absorption and emission spectra / X.-F. Zhang, J. Zhang, L. Liu // *Journal of Fluorescence*. – 2014. – Vol. 24. – P. 819-826. – DOI:10.1007/s10895-014-1356-5.

196. Fluorescence lifetime measurements under a microscope by the time-correlated single-photon counting technique / T. Minami, M. Kawahigashi, Y. Sakai [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1986. – Vol. 35. – P. 247-253. – DOI:10.1016/0022-2313(86)90047-5.

197. Martin M. M. The PH dependence of fluorescein fluorescence / M. M. Martin, L. Lindqvist // *Journal of Luminescence*. – 1975. – Vol. 10, № 6. – P. 381-390. – DOI:10.1016/0022-2313(75)90003-4.

198. Klonis N. Spectral properties of the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution / N. Klonis, W. H. Sawyer // *Journal of Fluorescence*. – 1996. – Vol. 6. – P. 147-157. – DOI:10.1007/BF00732054.

199. Resonant excitation of nanowire quantum dots / L. Leandro, J. Hastrup, R. Reznik [et al.] // *NPJ Quantum Information*. – 2020. – Vol. 6, № 1. – P. 93. – DOI:10.1038/s41534-020-00323-9.

200. Гибридные нитевидные нанокристаллы AlGaAs/GaAs/AlGaAs с квантовой точкой, полученные методом молекулярно-пучковой эпитаксии на поверхности кремния / Г. Э. Цырлин, И. В. Штром, Р. Р. Резник [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2016. – Т. 50, № 11. – С. 1441-1444. – DOI:10.21883/ftp.2016.11.43769.1.

201. Wurtzite AlGaAs nanowires / L. Leandro, R. Reznik, J. D. Clement [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – P. 735. – DOI:10.1038/s41598-020-57563-0.

202. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond / R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat [et al.] // *Optics Letters*. – 2000. – Vol. 25, №17. – P. 1294-1296. – DOI:10.1364/OL.25.001294.

203. Nearly intrinsic exciton lifetimes in single twin-free GaAs/AlGaAs core-shell nanowire heterostructures / S. Perera, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93, № 5. – P. 053110. – DOI:10.1063/1.2967877.
204. Intrinsic recombination and interface characterization in “surface-free” GaAs structures / D. J. Wolford, G. D. Gilliland, T. F. Kuech [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1991. – Vol. 9. – P. 2369-2376. – DOI:10.1116/1.585705.
205. Foreman B. A. Effective-mass Hamiltonian and boundary conditions for the valence bands of semiconductor microstructures // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – P. 4964-4967. – DOI:10.1103/physrevb.48.4964.
206. Development of an eight-band theory for quantum dot heterostructures / E. P. Pokatilov, V. A. Fonoberov, V. M. Fomin [et al.] // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 245328. – DOI:10.1103/PhysRevB.64.245328.
207. Chuang S. L. k - p method for strained wurtzite semiconductors / S. L. Chuang, C. S. Chang // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 2491. – DOI:10.1103/PhysRevB.54.2491.
208. Computational methods for electromechanical fields in self-assembled quantum dots / D. Baretin, S. Madsen, B. Lassen [et al.] // *Communications in Computational Physics*. – 2012. – Vol. 11, № 3. – P. 797-830. – DOI:10.4208/cicp.111110.110411a.
209. Bir G. L. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors / G. L. Bir, G. E. Pikus. – New York : Wiley, 1974. – 484 p.
210. Martin R. M. Relation between elastic tensors of wurtzite and zinc-blende structure materials // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 6. – P. 4546-4553. – DOI:10.1103/PhysRevB.6.4546.
211. Wright A. F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82, № 6. – P. 2833-2839. – DOI:10.1063/1.366114.
212. Piezoelectric current generation in wurtzite GaAs nanowires / P. A. Alekseev, V. A. Sharov, P. Geydt [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 2018. – Vol. 12, № 1. – P. 1700358. – DOI:10.1002/pssr.201700358.

213. Zhao L.-X. Piezoelectricity in binary wurtzite semiconductors: a first-principles study / L.-X. Zhao, J. Liu // *Applied Physics Express*. – 2021. – Vol. 14, № 12. – P. 121003. – DOI:10.35848/1882-0786/ac36b3.
214. Lew Yan Voon L. C. Tight-binding representation of the optical matrix elements: Theory and applications / L. C. Lew Yan Voon, L. R. Ram-Mohan // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 15500-15508. – DOI:10.1103/PhysRevB.47.15500.
215. AlGaAs and AlGaAs/GaAs/AlGaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates / G. E. Cirlin, R. R. Reznik, I. V. Shtrom [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50, № 48. – P. 484003. – DOI:10.1088/1361-6463/aa9169.
216. Anisotropic radiation in heterostructured “emitter in a cavity” nanowire / A. Kuznetsov, P. Roy, V. M. Kondratev [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 241. – DOI:10.3390/nano12020241.
217. Purcell effect and beaming of emission in hybrid AlGaAs nanowires with GaAs quantum dots / R. R. Reznik, G. E. Cirlin, K. P. Kotlyar [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 2894. – DOI:10.3390/nano11112894.
218. Оптические свойства нановискеров Cu₂O / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2022. – Т. 56, № 11. – С. 1075-1081. – DOI:10.21883/FTP.2022.11.54258.4272.
219. Engineering the optical properties of CsPbBr₃ nanoplatelets through Cd²⁺ doping / I. D. Skurlov, A. V. Sokolova, D. A. Tatarinov [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 7676. – DOI:10.3390/ma15217676.
220. Roisnel T. A Windows tool for powder diffraction pattern analysis / T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal // *Materials Science Forum*. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118-123. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118.
221. Low-temperature growth and Raman scattering study of vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate / Y. Zhang, H. Jia, R. Wang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83, № 22. – P. 4631-4633. – DOI:10.1063/1.1630849

222. Calleja J. M. Resonant Raman scattering in ZnO / J. M. Calleja, M. Cardona // *Physical Review B*. – 1977. – Vol. 16, № 8. – P. 3753-3761. – DOI:10.1103/PhysRevB.16.3753.

223. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO / R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 165202. – DOI:10.1103/PhysRevB.75.165202.

224. Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition / D. N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46, № 23. – P. 235302. – DOI:10.1088/0022-3727/46/23/235302.

225. Sood S. Photocatalytic and antibacterial activity studies of ZnO nanoparticles synthesized by thermal decomposition of mechanochemically processed oxalate precursor / S. Sood, A. Kumar, N. Sharma // *Chemistry Select*. – 2016. – Vol. 1, № 21. – P. 6925-6932. – DOI:10.1002/slct.201601435.

226. Arefi M. R. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites / M. R. Arefi, S. Rezaei-Zarchi // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – Vol. 13. – P. 4340-4350. – DOI:10.3390/ijms13044340.

227. Yedurkar S. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract—A green approach / S. Yedurkar, C. Maurya, P. Mahanwar // *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. – 2016. – Vol. 5, № 1. – P. 1-14. – DOI:10.4236/ojsta.2016.51001.

228. Influence of Ph on structural morphology of ZnO nanoparticle / N. Nesakumar, J. B. B. Rayappan, B. J. Jeyaprakash [et al.] // *Journal of Applied Sciences*. – 2012. – Vol. 12, Issue 16. – P. 1758-1761. – DOI:10.3923/jas.2012.1758.1761.

229. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2, № 2. – P. 65-71. – DOI:10.1107/S0021889869006558.

230. Travnikov V. V. Surface excitons in ZnO crystals / V. V. Travnikov, A. Freiberg, S. F. Savikhin // *Journal of Luminescence*. – 1990. – Vol. 47, № 3. – P. 107-112. – DOI:10.1016/0022-2313(90)90006-W.
231. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO / A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 195207. – DOI:10.1103/PhysRevB.70.195207.
232. Photoluminescence of ZnO nanowires: A review / A. Galdámez-Martinez, G. Santana, F. Güell [et al.] // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 857. – DOI:10.3390/nano10050857.
233. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide / S.A. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci Jr. [et al.] // *International Journal of Inorganic Materials*. – 2001. – Vol. 3, № 7. – P. 749-754. – DOI:10.1016/S1466-6049(01)00055-1.
234. Lin B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates / B. Lin, Z. Fu, Y. Jia // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79. – P. 943-945. – DOI:10.1063/1.1394173.
235. Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength / A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88, № 10. – P. 103107. – DOI:10.1063/1.2182096.
236. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers / D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73, № 8. – P. 1038-1040. – DOI:10.1063/1.122077.
237. A Comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98, № 4. – P. 04130. – DOI:10.1063/1.1992666.
238. Random lasing in ZnO self-organized nanoparticles produced by laser induced breakdown / N. Vasilyev, E. N. Borisov, B. V. Novikov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 215. – P. 116668. – DOI:10.1016/j.jlumin.2019.116668.

239. ZnO-based random lasing on nanoparticles realized by laser induced breakdown / N. Vasilyev, B. V. Novikov, I. Kh. Akopyan [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 182. – P. 45-48. – DOI:10.1016/j.jlumin.2016.10.012.
240. 65 years of ZnO research - old and very recent results / C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. – 2010. – Vol. 247, № 6. – P. 1424-1447. – DOI:10.1002/pssb.200983195.
241. Зависимость порога лазерной генерации наностержней ZnO от их длины / А. Н. Грузинцев, Г. А. Емельченко, А. Н. Редькин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44, № 9. – С. 1254-1259.
242. Linear and nonlinear optics, dynamics, and lasing in ZnO bulk and nanostructures / C. Klingshirn, J. Fallert, O. Gogolin [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2008. – Vol. 128, № 5-6. – P. 792-796. – DOI:10.1016/j.jlumin.2007.11.010.
243. Whispering gallery modes in zinc oxide micro-and nanowires / C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. – 2010. – Vol. 247, № 6. – P. 1282-1293. – DOI:10.1002/pssb.200945527.
244. Звелто О. Принципы лазеров / О. Звелто ; пер. с англ. Е. В. Сорокина и др. ; под ред. Т.А. Шмаонова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Мир, 1990. – 558 с.
245. Гросс Е. Ф. Оптический спектр экситона / Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев // *Доклады Академии наук СССР*. – 1952. – Т. 84, № 3. – С. 471-474.
246. Takahata M. Photoluminescence properties of the entire excitonic series in Cu₂O / M. Takahata, N. Naka // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 98. – P. 195205. – DOI:10.1103/PhysRevB.98.195205.
247. Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation / M. Hara, T. Kondo, M. Komoda [et al.] // *Chemical Communications*. – 1998. – № 3. – P. 357-358. – DOI:10.1039/A707440I.
248. Tuning the size and shape of nanoMOFs via templated electrodeposition and subsequent electrochemical oxidation / F. Caddeo, R. Vogt, D. Weil [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – P. 25378-25387. – DOI:10.1021/acsami.9b04449.

249. Carabatos C. Lattice vibrations of Cu_2O at the long wave limit // *Physica Status Solidi (B)*. – 1970. – Vol. 37, № 2. – P. 773-779. – DOI:10.1002/pssb.19700370228.
250. Compaan A. Raman scattering, luminescence, and exciton-phonon coupling in Cu_2O / A. Compaan, H. Z. Cummins // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 6. – P. 4753-4757. – DOI:10.1103/PhysRevB.6.4753.
251. Carabatos C. Rigid ion model lattice dynamics of cuprite (Cu_2O) / C. Carabatos, B. Prevot // *Physica Status Solidi (B)*. – 1971. – Vol. 44, № 2. – P. 701-712. – DOI:10.1002/pssb.2220440229.
252. Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu_2O / D. Powell, A. Compaan, J. R. MacDonald [et al.] // *Physical Review B*. – 1975. – Vol. 12, № 1. – P. 20-25. – DOI:10.1103/PhysRevB.12.20.
253. Cu_2O nanowires in alumina template: Electrochemical conditions for the synthesis and photoluminescence characteristics / E. Ko, J. Choi, K. Okamoto [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7, № 7. – P. 1505-1509. – DOI:10.1002/cphc.200600060.
254. Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O / T. Kazimierczuk, D. Fröhlich, S. Scheel [et al.] // *Nature*. – 2014. – Vol. 514. – P. 343-347. – DOI:10.1038/nature13832.
255. Агекян В. Ф. Фотолюминесценция кристаллов Cu_2O различного происхождения / В. Ф. Агекян, А. Ю. Серов, Н. Г. Философов // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, № 11. – С. 2040-2043. – DOI:10.21883/FTT.2019.11.48405.540.
256. Near infrared optical and photoelectric properties of Cu_2O / M. Zouaghi, B. Prevot, C. Carabatos [et al.] // *Physica Status Solidi (A)*. – 1972. – Vol. 11, № 2. – P. 449-460. – DOI:10.1002/pssa.2210110207.
257. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices / B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. – 2012. – Vol. 249. – P. 1487-1509. – DOI:10.1002/pssb.201248128.

258. Localization of excitons in space-charge layers / V. A. Kiselev, B. V. Novikov, A. S. Batyrev [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. – 1986. – Vol. 135, № 2. – P. 597-604. – DOI:10.1002/pssb.2221350218.

259. Акопян И. Х. Спектры излучения, поглощения и отражения экситонов высокой плотности в кристаллах CdSe / И. Х. Акопян, Б. С. Разбирин // *Физика твердого тела*. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 1787-1791.

260. Weidman M. C. Colloidal halide perovskite nanoplatelets: An exciting new class of semiconductor nanomaterials / M. C. Weidman, A. J. Goodman, W. A. Tisdale // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 12. – P. 5019-5030. – DOI:10.1021/acs.chemmater.7b01384.

261. Colloidal metal-halide perovskite nanoplatelets: Thickness-controlled synthesis, properties, and application in light-emitting diodes / C. Otero-Martínez, J. Ye, J. Sung [et al.] // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34. – P. 2107105. – DOI:10.1002/adma.202107105.

262. Tyagi P. Colloidal organohalide perovskite nanoplatelets exhibiting quantum confinement / P. Tyagi, S. M. Arveson, W. A. Tisdale // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6, № 10. – P. 1911-1916. – DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b00664.

263. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets / J. A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz [et al.] // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 10. – P. 6521-6527. – DOI:10.1021/acs.nanolett.5b02985.

264. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies / Y. Bekenstein, B. A. Koscher, S. W. Eaton [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 51. – P. 16008-16011. – DOI:10.1021/jacs.5b11199.

265. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control / Q. A. Akkerman, S. G. Motti, A. R. S. Kandada [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, № 3. – P. 1010-1016. – DOI:10.1021/jacs.5b12124.

266. Brightly luminescent and color-tunable formamidinium lead halide perovskite FAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) colloidal nanocrystals / I. Levchuk, A. Osvet, X. Tang [et al.] // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17, № 5. – P. 2765-2770. – DOI:10.1021/acs.nanolett.6b04781.

267. Solvothermal synthesis of ultrathin cesium lead halide perovskite nanoplatelets with tunable lateral sizes and their reversible transformation into Cs_4PbBr_6 nanocrystals / W. Zhai, J. Lin, Q. Li [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30, № 11. – P. 3714-3721. – DOI:10.1021/acs.chemmater.8b00612.

268. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals with tunable composition and thickness by ultrasonication / Y. Tong, E. Bladt, M. F. Aygüler [et al.] // *Wiley Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55, № 44. – P. 13887-13892. – DOI:10.1002/anie.201605909.

269. Micro wave-assisted synthesis of high-quality “all-inorganic” CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes / Q. Pan, Q. Zhang, H. Hu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – P. 10947-10954. – DOI:10.1039/C7TC03774K.

270. Perovskites: Multiphoton absorption and applications / F. Zhou, X. Ran, D. Fan [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – Vol. 9, № 23. – P. 2100292. – DOI:10.1002/adom.202100292.

271. Nonlinear optics in lead halide perovskites: Mechanisms and applications / W. Shen, J. Chen, J. Wu [et al.] // *ACS Photonics*. – 2021. – Vol. 8, № 1. – P. 113-124. – DOI:10.1021/acsp Photonics.0c01501.

272. Few-nanometer-sized α - CsPbI_3 quantum dots enabled by strontium substitution and iodide passivation for efficient red-light emitting diodes / J. Yao, J. Ge, K.-H. Wang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141, № 5. – P. 2069-2079. – DOI:10.1021/jacs.8b11447.

273. Zn-Alloyed CsPbI_3 nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices / X. Shen, Y. Zhang, S. V. Kershaw [et al.] // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19, № 3. – P. 1552-1559. – DOI:10.1021/acs.nanolett.8b04339.

274. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes / S. Zou, Y. Liu, J. Li [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, № 33. – P. 11443-11450. – DOI:10.1021/jacs.7b04000.

275. Efficient and stable luminescence from Mn²⁺ in core and core-isocrystalline shell CsPbCl₃ perovskite nanocrystals / K. Xu, C. C. Lin, X. Xie [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 10. – P. 4265-4272. – DOI:10.1021/acs.chemmater.7b00345.

276. Colloidal synthesis of air-stable alloyed CsSn_{1-x}Pb_xI₃ perovskite nanocrystals for use in solar cells / F. Liu, C. Ding, Y. Zhang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, № 46. – P. 16708-16719. – DOI:10.1021/jacs.7b08628.

277. Mondal N. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals / N. Mondal, A. De, A. Samanta // *ACS Energy Letters*. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 32-39. – DOI:10.1021/acseenergylett.8b01909.

278. Engineering the bandgap and surface structure of CsPbCl₃ nanocrystals to achieve efficient ultraviolet luminescence / Y. Zhang, X. Cheng, D. Tu [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60, № 17. – P. 9693-9698. – DOI:10.1002/ange.202017370.

279. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content / W. Liu, Q. Lin, H. Li [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, № 45. – P. 14954-14961. – DOI:10.1021/jacs.6b08085.

280. Quantum-cutting Yb³⁺-doped perovskite nanocrystals for monolithic bilayer luminescent solar concentrators / T. A. Cohen, T. J. Milstein, D. M. Kroupa [et al.] // *Journal Of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – P. 9279-9288. – DOI:10.1039/C9TA01261C.

281. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: A novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells / D. Zhou,

D. Liu, G. Pan [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 42. – P. 1704149. – DOI:10.1002/adma.201704149.

282. Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals / C. H. Lu, G. V. Biesold-McGee, Y. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – P. 4953-5007. – DOI:10.1039/C9CS00790C

283. Chen Y. Cation-doping matters in caesium lead halide perovskite nanocrystals: From physicochemical fundamentals to optoelectronic applications / Y. Chen, Y. Liu, M. Hong // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – P. 12228-12248. – DOI:10.1039/D0NR02922J.

284. Halide perovskite nanocrystal emitters / M. Liu, G. K. Grandhi, S. Matta [et al.] // *Advanced Photonics Research*. – 2021. – Vol. 2, № 3. – P. 2000118. – DOI:10.1002/adpr.202000118.

285. Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets / W. J. Mir, M. Jagadeeswararao, S. Das [et al.] // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2, № 3. – P. 537-543. – DOI:10.1021/acseenergylett.6b00741.

286. Complete dopant substitution by spinodal decomposition in Mn-doped two-dimensional CsPbCl₃ nanoplatelets / Z. J. Li, E. Hofman, A. H. Davis [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30, № 18. – P. 6400-6409. – DOI:10.1021/acs.chemmater.8b02657.

287. Superior multiphoton absorption properties in nanoplatelets / T. He, J. Li, X. Qiu [et al.] // *Photonics Research*. – 2018. – Vol. 6, № 11. – P. 1021-1027. – DOI:10.1364/PRJ.6.001021.

288. Interfacial manganese-doping in CsPbBr₃ nanoplatelets by employing a molecular shuttle / L. Wu, Y. Wang, M. Kurashvili [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – Vol. 61, № 15. – P. e202115852. – DOI:10.1002/anie.202115852.

289. Lanthanide-doping enables kinetically controlled growth of deep-blue two-monolayer halide perovskite nanoplatelets / Q. Cao, A. Ilyas, S. Zhang [et al.] // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13, № 26. – P. 11552-11560. – DOI:10.1039/D1NR02508B.

290. Efficient CsPbBr₃ nanoplatelet-based blue light-emitting diodes enabled by engineered surface ligands / H. Wang, F. Ye, J. Sun [et al.] // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 7, № 3. – P. 1137-1145. – DOI:10.1021/acseenergylett.1c02642.

291. Highly emissive divalent-ion-doped colloidal CsPb_{1-x}M_xBr₃ perovskite nanocrystals through cation exchange / W. Van der Stam, J. J. Geuchies, T. Altantzis [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, № 11. – P. 4087-4097. – DOI:10.1021/jacs.6b13079.

292. Postsynthetic surface-treatment of CsPbX₃ (X = Cl, Br, or I) nanocrystals via CdX₂ precursor solution toward high photoluminescence quantum yield / C. Xie, Y. Zhao, W. Shi [et al.] // Langmuir. – 2021. – Vol. 37, № 3. – P. 1183-1193. – DOI:10.1021/acs.langmuir.0c03066.

293. Improved one-and multiple-photon excited photoluminescence from Cd²⁺-doped CsPbBr₃ perovskite NCs / I. D. Skurlov, W. Yin, A. O. Ismagilov [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 1. – P. 151. – DOI:10.3390/nano12010151.

294. Novel B-site Cd²⁺ doped CsPbBr₃ quantum dot glass toward strong fluorescence and high stability for wLED / Y. Zhao, C. Shen, L. Ding [et al.] // Optical Materials, 2020. – Vol. 107. – P. 110046. – DOI:10.1016/j.optmat.2020.110046.

295. Large-scale synthesis of ultrathin cesium lead bromide perovskite nanoplates with precisely tunable dimensions and their application in blue light-emitting diodes / D. Yang, Y. Zou, P. Li [et al.] // Nano Energy. – 2018. – Vol. 47. – P. 235-242. – DOI:10.1016/j.nanoen.2018.03.019.

296. First proof-of-principle of inorganic lead halide perovskites deposition by magnetron-sputtering / C. Borri, N. Calisi, E. Galvanetto [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 10. – P. 60. – DOI:10.3390/nano10010060.

297. Jaffe A. Halide perovskites under pressure: Accessing new properties through lattice compression / A. Jaffe, Y. Lin, H. I. Karunadasa // ACS Energy Letters. – 2017. – Vol. 2, № 7. – P. 1549-1555. – DOI:10.1021/acseenergylett.7b00284.

Luminescence enhancement due to symmetry breaking in doped halide perovskite nanocrystals / G. H. Ahmed, Y. Liu, I. Bravić [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144, № 34. – P. 15862-15870. – DOI:10.1021/jacs.2c07111.

Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus/Web of Science:

A1. **Mikushev, S. V.** Low temperature growth of Au-catalyzed InAs nanowires: Experiment and theory / V. G. Dubrovskii, R. R. Reznik, I. V. Ilkiv [et al.] // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2021. – Vol. 16, № 1. – P. 2100401. – DOI:10.1002/pssr.202100401.

A2. **Микушев, С. В.** Кинетика радиального роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых соединений III-V при газофазной эпитаксии / В. Г. Дубровский, С. В. Микушев // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 20. – С. 35-38. – DOI 10.21883/PJTF.2022.20.53694.19340.

A3. **Микушев, С. В.** Роль эффекта затенения в кинетике роста III-V нитевидных нанокристаллов методом молекулярно-пучковой эпитаксии / В. Г. Дубровский, М. В. Рылькова, А. С. Соколовский [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 11. – С. 12-15. – DOI 10.21883/PJTF.2022.11.52606.19202.

A4. **Mikushev, S. V.** Formation of hexagonal Ge stripes on the side facets of AlGaAs nanowires: Implications for near-infrared detectors / I. V. Ilkiv, K. P. Kotlyar, D. A. Kirilenko [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – Vol. 4. – P. 7289-7294. – DOI:10.1021/acsanm.1c01266.

A5. **Микушев, С. В.** Формирование InGaAs-квантовых точек в теле AlGaAs-нитевидных нанокристаллов при молекулярно-пучковой эпитаксии / Р. Р. Резник, В. О. Гридчин, К. П. Котляр [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2022. – Т. 56, № 7. – С. 689-692. – DOI:10.21883/FTP.2022.07.52761.16.

A6. **Mikushev, S. V.** Deep-level emission tailoring in ZnO nanostructures grown via hydrothermal synthesis / S. A. Kadinskaya, V. M. Kondratev, I. K. Kindyushov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 58. – P. 58. – DOI:10.3390/nano13010058.

A7. **Mikushev, S. V.** Direct band gap AlGaAs wurtzite nanowires / D. Baretin, I. V. Shtrom, R. R. Reznik [et al.] // Nano Letters. – 2023. – Vol. 23. – P. 895-901. – DOI:10.1021/acs.nanolett.2c04184.

A8. **Микушев, С. В.** Глубокоуровневое излучение в наноструктурах ZnO, выращенных методом гидротермального синтеза / С. А. Кадинская, В. М. Кондратьев, А. Кузнецов [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2023. – Т. 16, № 3.1. – С. 176-181. – DOI:10.18721/JPM.163.131.

A9. **Микушев, С. В.** Неупорядоченная лазерная генерация в нанокристаллах ZnO, выращенных гидротермальным методом / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 1. – С. 17-21. – DOI:10.61011/FTT.2024.01.56930.235.

A10. **Микушев, С. В.** Спонтанная генерация в гидротермальных структурах ZnO / С. А. Кадинская, В. М. Кондратьев, А. В. Николаева [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2024. – Т. 17, № 32. – С. 36-41. – DOI:10.18721/JPM.173.206.

A11. **Микушев, С. В.** Проявление упорядоченной генерации в разупорядоченной среде вискерев ZnO / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 7. – С. 1180-1184. – DOI:10.61011/FTT.2024.07.58391.136.

A12. **Микушев, С. В.** Оптические свойства нановискерев Cu₂O / М. Э. Лабзовская, Б. В. Новиков, А. Ю. Серов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 11. – С. 1075-1081. – DOI:10.21883/FTP.2022.11.54258.4272.

A13. **Mikushev, S. V.** On-chip light detection using integrated microdisk laser and photodetector bonded onto Si board / N. V. Kryzhanovskaya, F. I. Zubov, E. I. Moiseev [et al.] // Laser Physics Letter. – 2022. – Vol. 19. – P. 016201. – DOI:10.1088/1612-202X/ac3a0f.

A14. **Mikushev, S. V.** Engineering the optical properties of CsPbBr₃ nanoplatelets through Cd²⁺ doping / I. D. Skurlov, A. V. Sokolova, D. A. Tatarinov [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P.7676. – DOI:10.3390/ma15217676.

A15. **Mikushev S.** Methodological approach to the characterization of single-photon sources using a Hanbury-Brown Twiss interferometer in a laser-excited fluorescence microscope / S. Mikushev, A. Kalinichev // *Quantum Beam Science*. – 2025. – Vol. 9. – P. 30. – DOI:10.3390/qubs9040030.

A16. **Mikushev, S. V.** Emission sources based on hydrothermal ZnO nanostructures / S. A. Kadinskaya, V. M. Kondratev, A. V. Nikolaeva [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2024. – Vol. 88, № 3. – P. 335–339. – DOI:10.1134/S1062873824709784.

Публикации в других изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus

A17. **Mikushev, S. V.** Hexagonal Ge on the side facets of GaAs and AlGaAs nanowires / I. V. Ilkiv, K. P. Kotlyar, D. A. Kirilenko [et al.] // 20th international conference laser optics ICLO 2022 : Technical program, Saint Petersburg, 20–24 июня 2022 года. Vol. 2022. – Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2022. – DOI:10.1109/ICLO54117.2022.9840142.