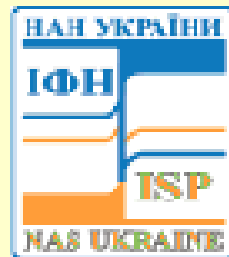


На здобуття Державної премії України в галузі науки і техніки за 2017 рік

Цикл наукових праць

## «Фотоніка напівпровідникових та діелектричних наноструктур»



представлено Інститутом електронної фізики НАН України

# Автори:



**Інститут електронної фізики НАН України (Ужгород):**

*Ажнюк Юрій Миколайович, д. ф.-м. н.*

*Гомоннай Олександр Васильович, д. ф.-м. н.*



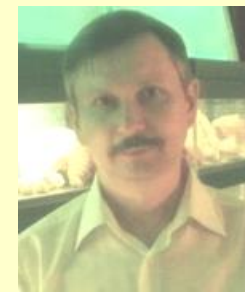
**Інститут фізики напівпровідників**

**ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Київ):**

*Джаган Володимир Миколайович, к. ф.-м. н.*

*Тарасов Георгій Григорович, проф., д. ф.-м. н.*

*Юхимчук Володимир Олександрович проф. д.ф.-м.н.*



**Інститут фізичної хімії**

**ім. Л.В. Писаржевського НАН України (Київ):**

*Кучмій Степан Ярославович, чл.-кор. НАН України, д. х. н.*

*Строук Олександр Леонідович, д. х. н.*



**Інститут радіофізики і електроніки**

**ім. О.Я. Усикова НАН України (Харків):**

*Носич Олександр Йосипович, проф., д. ф.-м. н., Fellow IEEE*



Результати представленої роботи викладено у публікаціях:

**2** монографії (“Nova Science”, “Академперіодика”), **7** розділів у **7** монографіях (“Springer” (4), “Nova Science” (2), “Наукова думка”).

**287** реферованих статей у **99** журналах з сумарним імпаکت-фактором **661.83**, з них у **96** закордонних журналах, зокрема:

*ACS Nano, Nanoscale, Phys. Chem. Chem. Phys., J. Phys. Chem. C (5), IEEE Transact. THz Sci. Technol., IEEE J. Sel. Top. Quant. Electr. (6), RSC Advances (4), Nanotechnology (12), Appl. Phys. Letters (11), Phys. Rev. B (13), Optics Letters (6), Nanoscale Res. Letters (6), Applied Surface Science (6), J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (9), Transactions on Antennas and Propagation (12), J. Phys.: Cond. Matter (6), J. Appl. Phys. (28), Photonics Technology Letters (2) та ін.*

Отримано **36** авторських свідоцтв та патентів, в тому числі **3** міжнародні.

Колективний індекс Гірша (h-індекс) циклу праць згідно з Google Scholar становить **45**. Сумарний h-індекс авторів циклу робіт - **152**.

Загальний індекс цитування публікацій авторів становить за базою даних Google Scholar Citations – **6054**.

За цією тематикою захищено **5** докторських та **19** кандидатських дисертацій.

## Цикл робіт містить наступні розділи:

4

- Механізми формування самоіндукованих наноострівців та їх оптичні і структурні властивості.
- Комплексний аналіз та розробка оптичних методів характеристики псевдоморфних модульовано-легованих гетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs з докритичними ширинами квантових ям для застосування в HEMT-структурах.
- Розвиток фундаментальних засад створення новітніх ефективних фотокаталітичних систем і процесів.
- Синтез та спектральні властивості метал-халькогенідних нанокристалів і шаруватих наноматеріалів та наногетероструктур на їх основі.
- Напівпровідникові квантові точки в діелектричних матрицях.
- Математичне та чисельне дослідження розсіювання та випромінювання електромагнітних хвиль одиничними та оптично-зв'язаними напівпровідниковими та діелектричними мікро- і нанорезонаторами та ґратами з них.

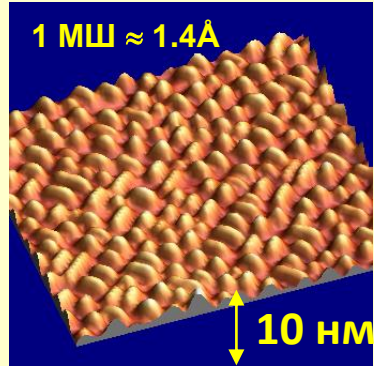
## Мета роботи

**Фотоніка** є відносно новим науковим напрямком, який характеризується сукупністю взаємопов'язаних фотофізичних і фотохімічних процесів у матеріалах.

Важливим етапом її розвитку став перехід до вивчення наноструктурованих напівпровідникових та діелектричних матеріалів.

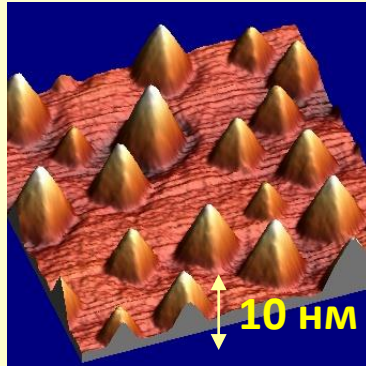
**Метою** роботи є розв'язання фундаментальних і прикладних проблем фотоніки напівпровідникових і діелектричних наноструктур, зокрема, з'ясування механізму самоіндукованого формування напівпровідникових наноструктур; встановлення механізмів взаємодії між квантовими об'єктами; моделювання та дослідження характеристик гібридних як за складом, так і за характером квантового обмеження наногетероструктур; вивчення динаміки міжфазного переносу носіїв заряду та характеру перебігу вторинних фотохімічних та фотокаталітичних процесів; вивчення впливів зовнішніх факторів на властивості різних типів наноструктур.

$T_p < 550^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{Ge}} < 8 \text{ нм}$



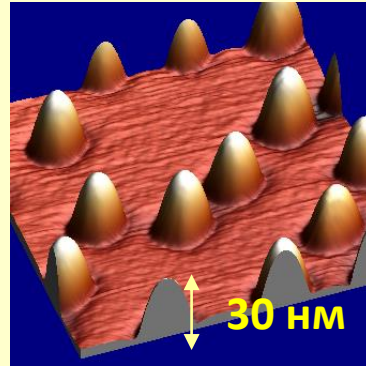
hut-кластери

$T_p > 550^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{Ge}} < 8 \text{ нм}$

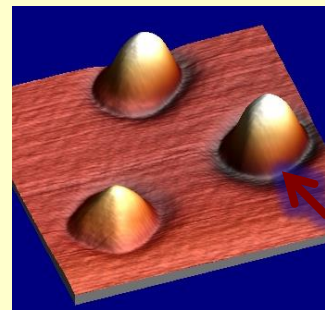


піраміди

$8 \text{ нм} < d_{\text{Ge}} < 13 \text{ нм}$

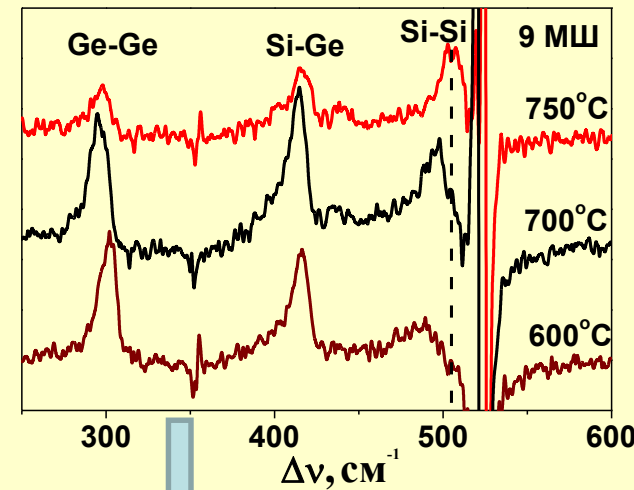


куполи



Канавки навколо острівців свідчать про інтенсивну інтердифузію.

ІНТЕНСИВНІСТЬ, ВІДН. ОД.



$$\omega_{\text{SiSi}}(x, \varepsilon) = 520,5 - 62x - 815\varepsilon$$

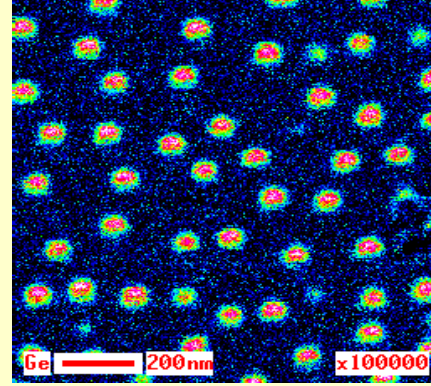
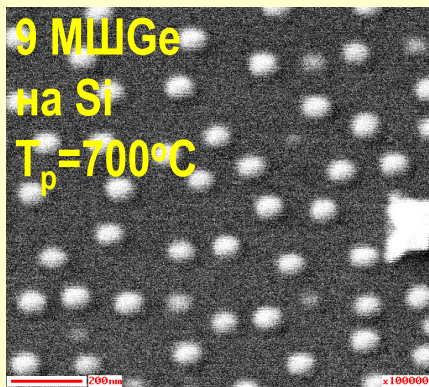
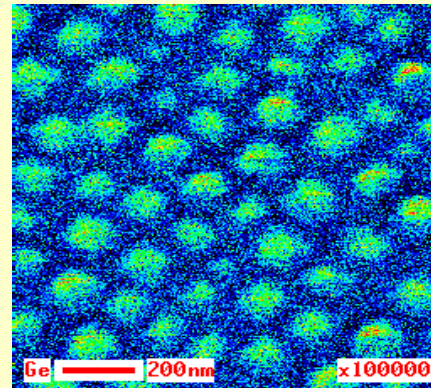
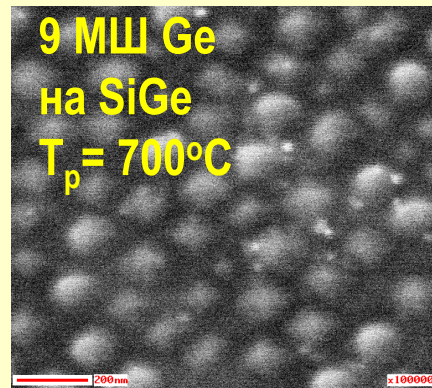
$$\omega_{\text{GeSi}}(x, \varepsilon) = 387 + 81 \cdot (1-x) - 78 \cdot (1-x)^2 - 575\varepsilon$$

$$\omega_{\text{GeGe}}(x, \varepsilon) = 282,5 + 16x - 385\varepsilon$$

Встановлено, що процес самоіндукованого формування nanoострівців на основі напівпровідників  $A^4$ ,  $A^2B^6$  та  $A^3B^5$  тільки у першому наближенні описується механізмом Странського-Крастанова. Реально він ускладнюється аномально інтенсивним процесом інтердифузії матеріалів підкладки і осадженого шару, обумовленою поверхневою інтердифузією компонентів, суттєво підсиленою дією неоднорідних напружень.

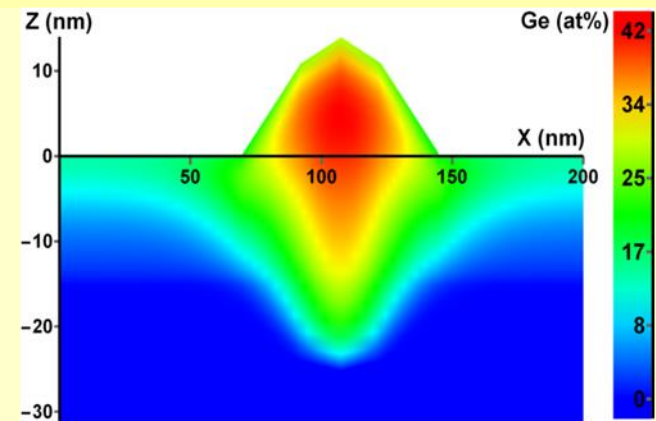
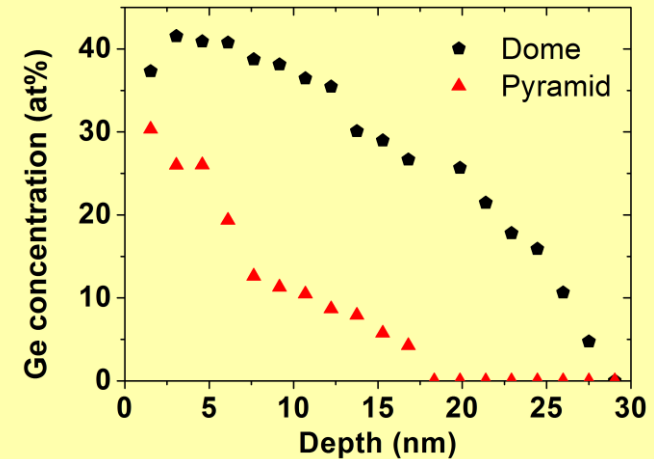


# Елементний склад nanoострівців GeSi, сформованих на різних буферних шарах



Вторинні електрони

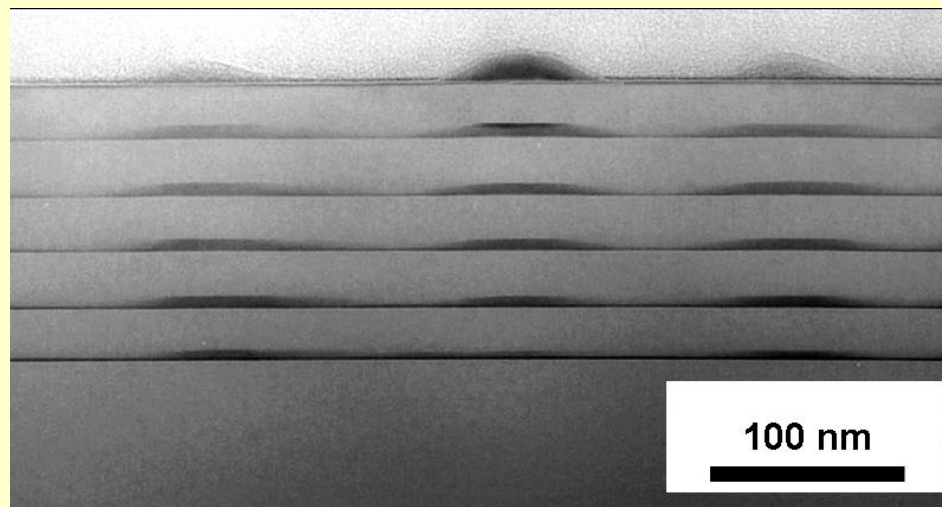
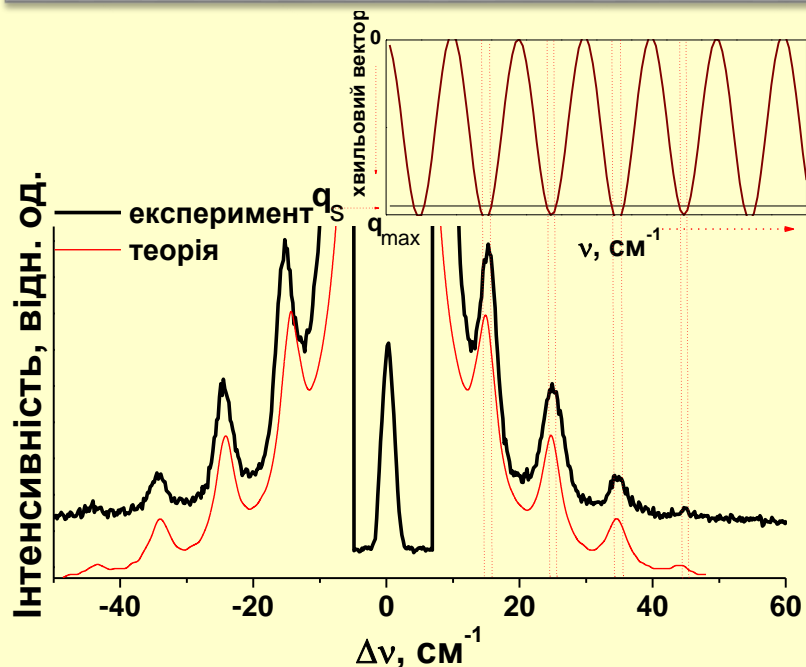
Оже електрони



Методом локальної Оже-спектроскопії встановлено просторовий розподіл елементного складу з високою латеральною локальністю (5–8 нм) для пірамідальних та куполоподібних nanoострівців GeSi. Показано, що в пірамідах частка атомів Si значно більша, ніж у частково відрелаксованих куполоподібних острівцях.

# КРС на згортках дисперсійних гілок акустичних фононів у надґратках з наноострівцями

8

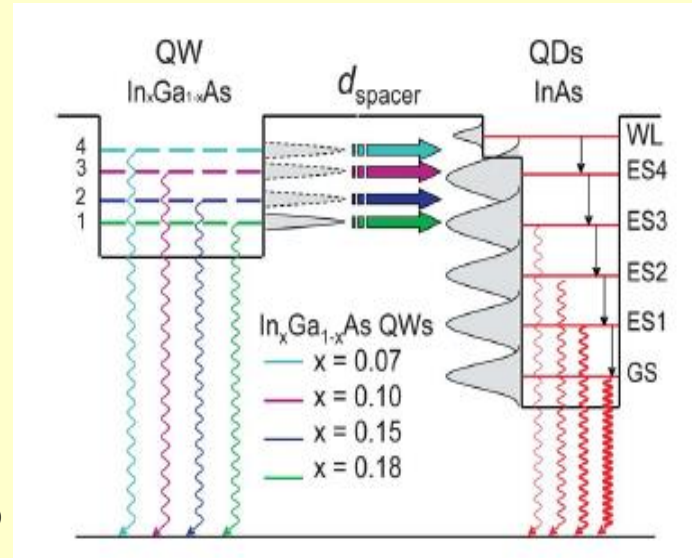
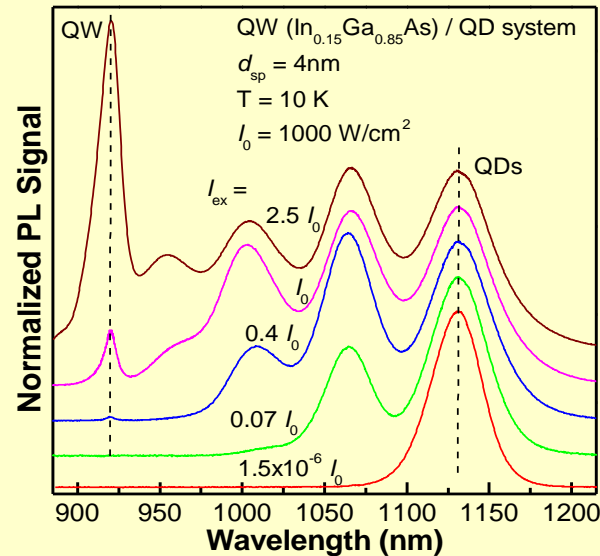
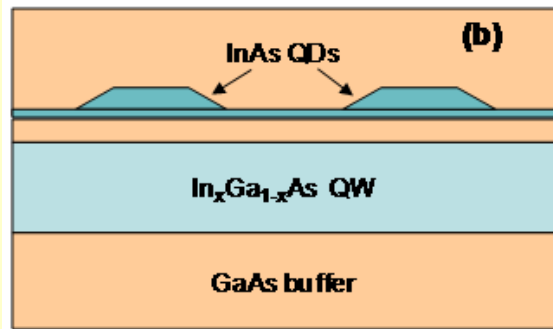


$$I_m \sim \sin^2 \left\{ \frac{d_1}{d} \left[ \frac{\omega d_2}{2} \left[ \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right] \mp \pi m \right] \right\}^2 \cdot \frac{\frac{P_1}{V_1}}{\frac{\omega d_2}{2} \left[ \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right] \mp \frac{2\pi m}{d}} - \frac{\frac{P_2}{V_2}}{\frac{\omega d_1}{2} \left[ \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \mp \frac{2\pi m}{d}}$$

$P_1$  і  $P_2$  – коеф. фотопружності  
 $V_1, V_2$  – еф. швидкості звуку;  
 $d_1, d_2$  – товщини I і II шарів,  
 $d = d_1 + d_2$  – період НГ;  
 $\omega$  – частота фонона;  
 $\pm m$  – порядок дублету.

Встановлено, що при інтерпретації спектрів КРС на згортках дисперсійних гілок акустичних фононів у надґратках з наноострівцями необхідно враховувати їх реальні розміри, а не осаджену кількість матеріалу. Показано, що використання КРС дозволяє неруйнівним методом встановлювати наявність вертикального впорядкування острівців у надґратці та оцінювати її період.





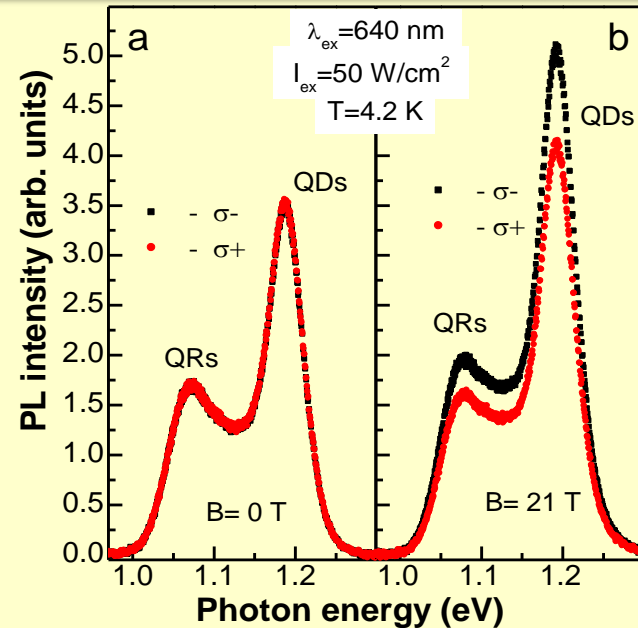
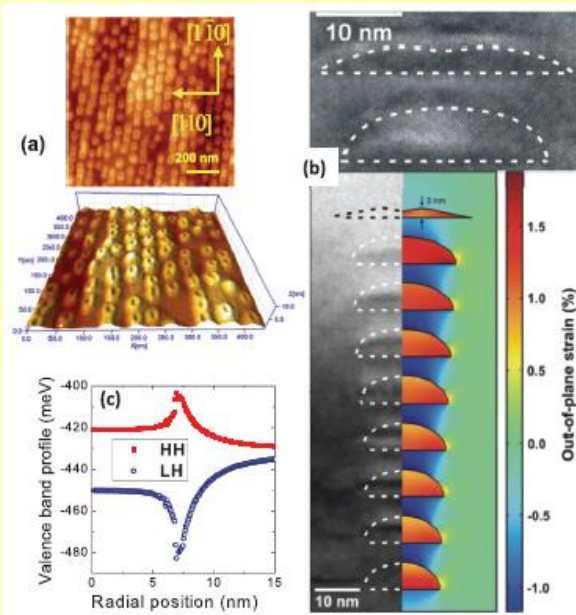
ПЕМ зображення структури  $\text{InAs/GaAs}$  квантові точки -  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$  квантова яма; (b) схематичне зображення цих структур.

Спектри ФЛ гібридної структури  $\text{InAs/GaAs}$  квантові точки -  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$  квантова яма при різних інтенсивностях збудження та енергетична схема випромінювання.

Вивчені властивості гібридних гетеронаноструктур, у яких комбінуються квантові точки (КТ) з квантовими ямами або квантовими дротами, тобто КТ взаємодіють з наноструктурами різних розмірностей, що істотно розширює функціональні властивості системи.

# Гетеронаноструктури з квантовими кільцями (КК) та квантовими точками (КТ)

10



(a) АСМ-зображення ланцюгів квантових кілець на надгратці  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$  вертикально корельованих КТ. (b) ПЕМ-зображення КТ та їх модельне представлення. (c) Розраховані профілі деформаційного потенціалу валентної зони.

ФЛ спектри зразка з КК-КТ, збуджені випромінюванням з  $\lambda_{ex} = 640$  нм та зареєстровані в двох циркулярних поляризаціях  $\sigma^+$  та  $\sigma^-$  для геометрії Фарадея: а)  $B = 0$  Т; б)  $B = 21$  Т.

Вперше досліджено магнітно-оптичні властивості гібридних структур КК-КТ. Показано, що гібридна структура з квантовими кільцями  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  на надгратці латерально-упорядкованих квантових точок  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$  є сильно зв'язаною через міжшарове тунелювання, сила якого залежить від товщини  $\text{GaAs}$  бар'єру.

Фотохімічно-активні напівпровідникові (НП) наноматеріали (колоїдні розчини, мезопористі порошки та плівки, 2D шаруваті та моношарові матеріали)

Люмінесцентні напівпровідникові наноматеріали (колоїдні розчини, полімерні плівки)

НП наночастинки

Наногетеро-  
структури НП-  
метал

Бінарні НП  
наногетеро-  
структури

Регулярні  
нано-  
частинки

Ультрамалі  
(~2 нм)  
наночастинки

ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CdS, ZnS,  
Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S, PbS,  
Cu<sub>x</sub>S,  
CdSe, PbSe

ZnO/M, TiO<sub>2</sub>/M,  
M = Au, Ag, Cu,  
Ni, Pb, In, Zn  
CdS/M, ZnS/M,  
M = Ni, Co, Fe,  
Zn

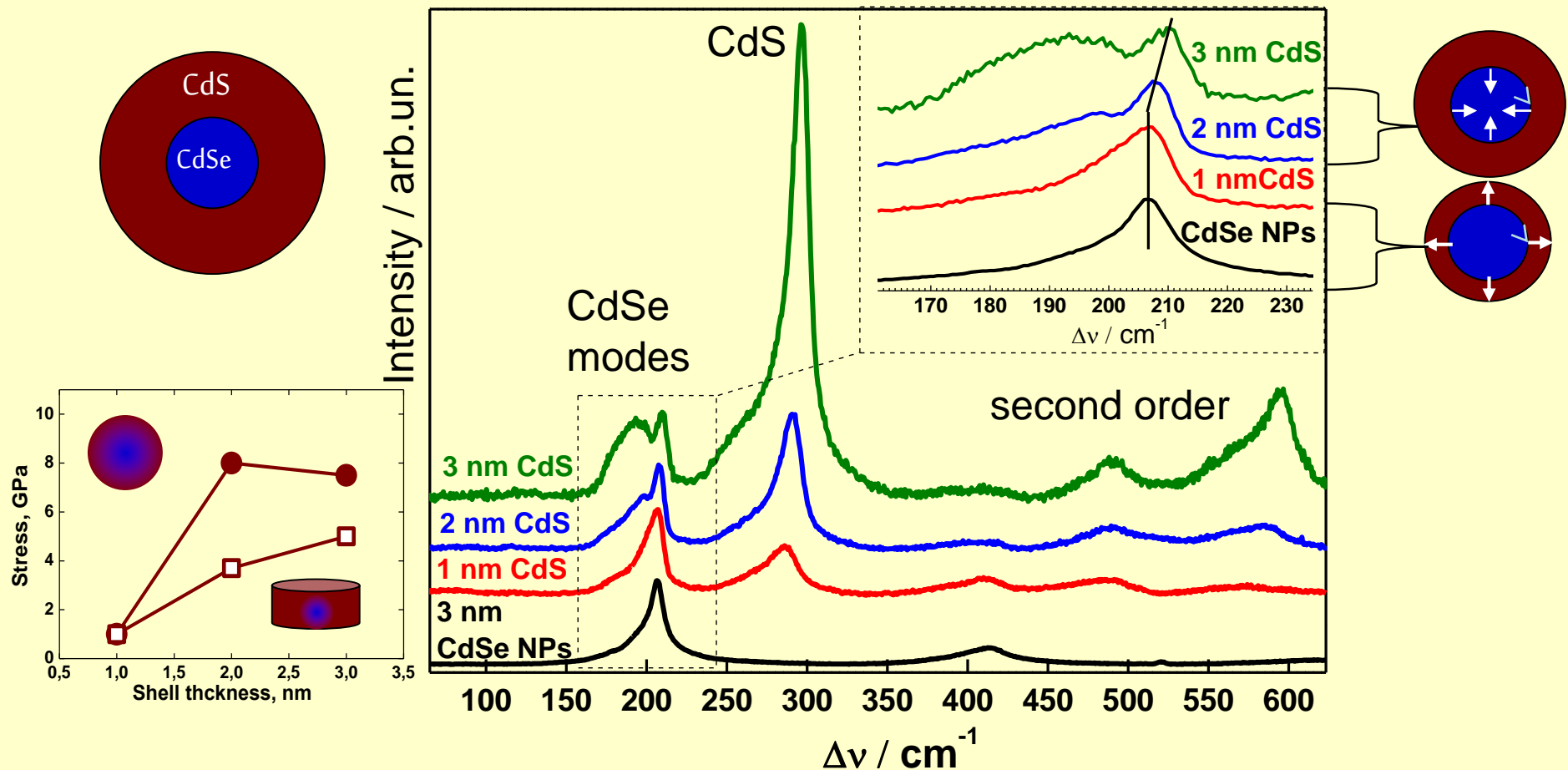
CdSe/ZnS,  
CdSe/CdS,  
CdS/CdSe,  
ZnO/MS, TiO<sub>2</sub>/MS,  
MS = CdS, Cu<sub>x</sub>S,  
PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

CdSe,  
ZnO,  
ZnO@SiO<sub>2</sub>  
AgInS<sub>2</sub>,  
CuInS<sub>2</sub>

CdS,  
CdSe,  
CdTe

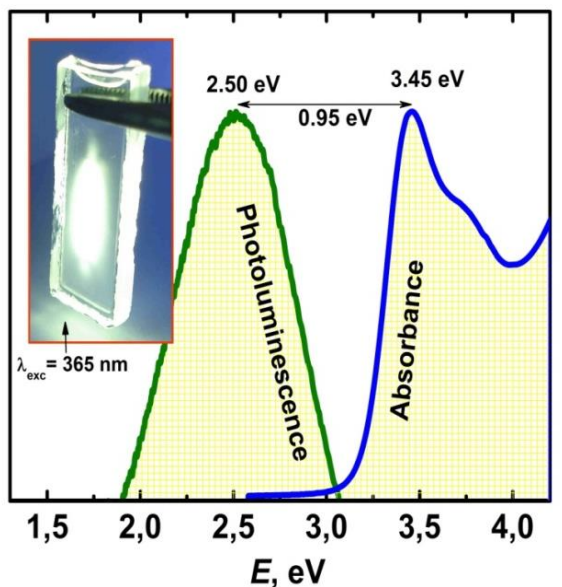
Сформульовано основні положення нового напрямку – напівпровідникового нанофотокаталізу. Запропоновано низку нових практично важливих фотокаталітичних систем: фотополімеризаційноздатні композиції, системи для одержання молекулярного водню, нові фотоелектрохімічні НП сонячні комірки.

# Інтердифузія та еволюція механічних напружень у колоїдних гетеронаструктурах типу ядро/оболонка: ефекти товщини та форми оболонки

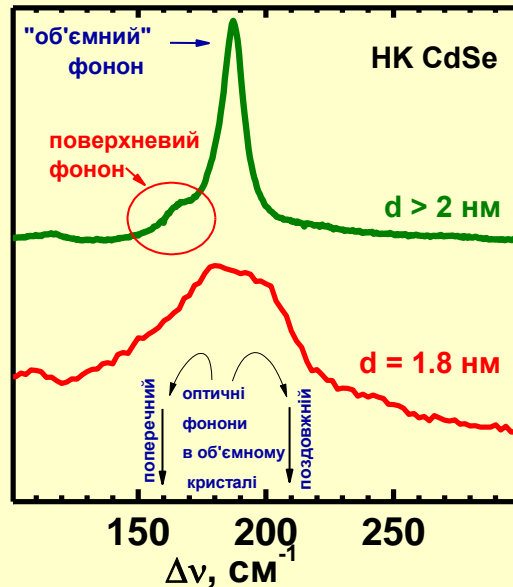


Встановлено, що інтерфейс для таких наноструктур не є різким, проте товщина перехідного шару є досить малою – 2–3 моношари. Виявлено залежність характеристик ФЛ від механічних напружень, наявних в ядрі, які, в свою чергу, залежать від форми і товщини оболонки.

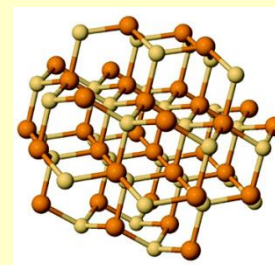
# Встановлено особливості оптичних та коливних спектрів наночастинок $A^2B^6$ надмалих розмірів ( $\leq 2$ нм)



Спектри ФЛ та оптичного поглинання НЧ CdS з  $d \approx 1,8$  нм. Квантовий вихід ФЛ  $>50\%$

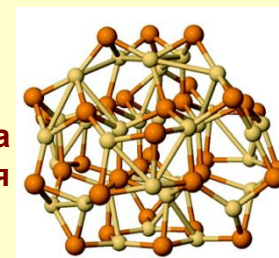


Раманівське розсіювання світла на фонах НЧ CdS



Фрагмент ідеального кристала

структурна релаксація

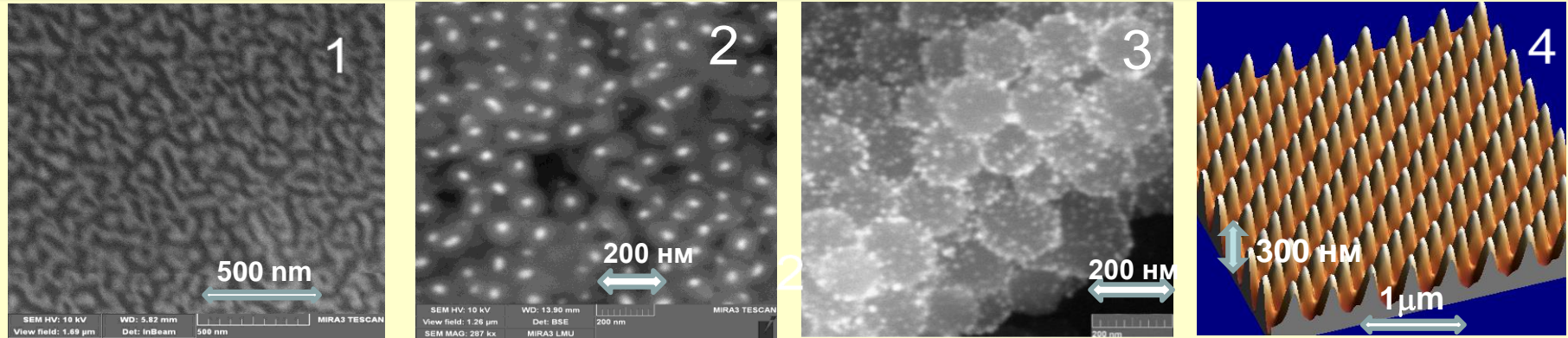


Наночастинка

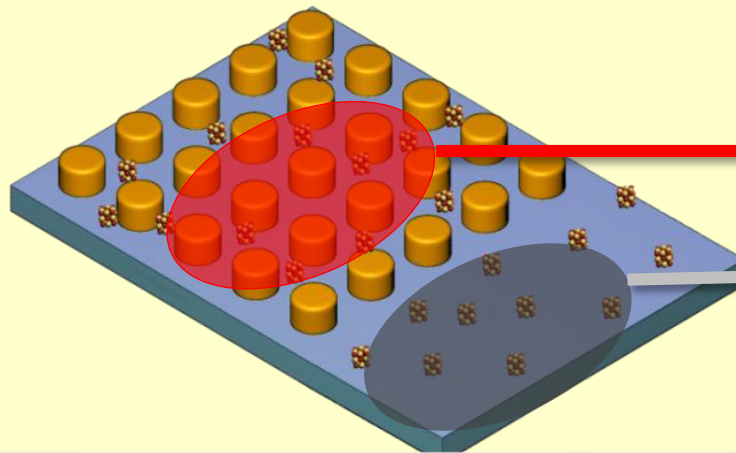
Значна інтенсивність ФЛ цих НЧ пояснена стрімкою зміною форми їхньої поверхні, оскільки при таких розмірах відбувається структурна релаксація, зумовлена домінуванням кількості поверхневих атомів над об'ємними, про що свідчить і різка зміна фононного спектру.



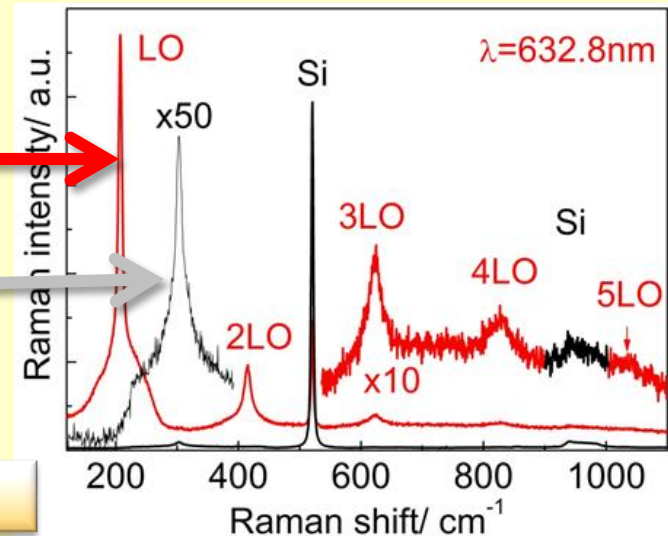
# Розроблено методику надчутливої плазмово-підсиленої спектроскопії молекулярних, біологічних та колоїдних напівпровідникових наносистем



Розроблено SERS- підкладки на основі: 1 – неупорядкованих Au наноструктур (НС) ; 2 – НС «ядро Au – оболонка SiO2»; 3 – НС ядро SiO2 – оболонка - Au»; 4 – латерально впорядкованих Au НС.



1 шар наночастинок CdSe (~ 5.5 нм)



Реалізована можливість підсилення сигналу раманівського розсіювання на 5–6 порядків в залежності від досліджуваної речовини.

# Вивчено вплив опромінення на властивості нанокристалів $A^2B^6$ у боросилікатному склі

15

Опромінення (електрони  
7–10 MeV або  
Х-випромінювання)

Утворення радіаційних центрів забарвлення  
(діркових пасток) у боросилікатному склі

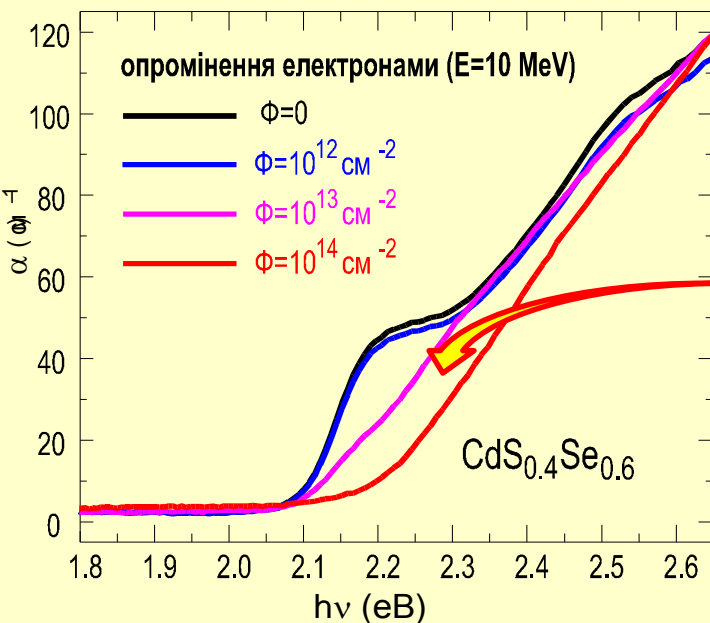
Збудження електронно-діркових пар у  
нанокристалах  $CdS_{1-x}Se_x$

Захоплення дірок пастками, утвореними у  
боросилікатному склі

Йонізація нанокристалів  $CdS_{1-x}Se_x$   
внаслідок захоплення ними електронів

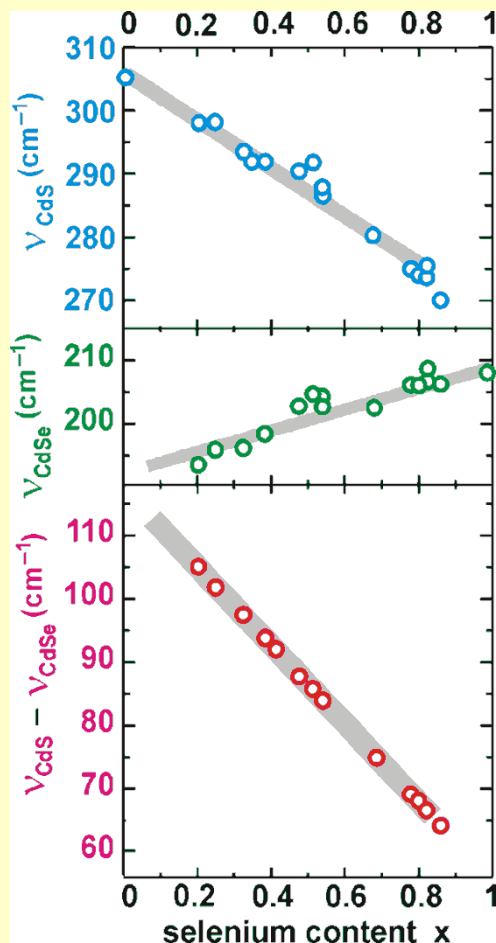
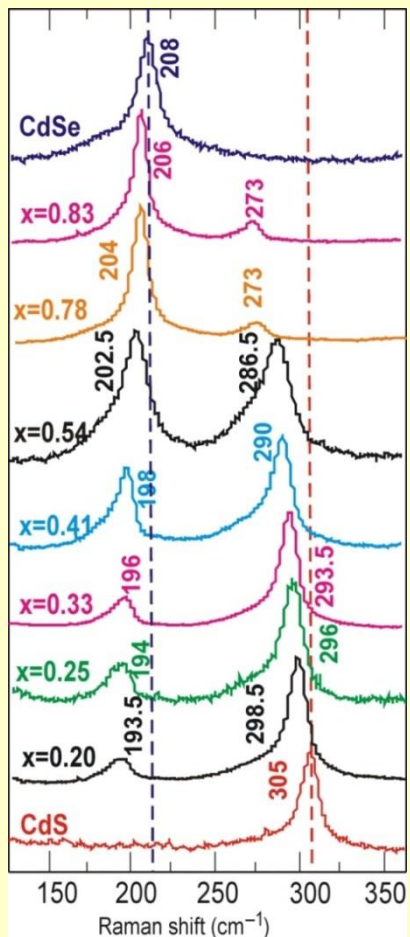
Заповнення квантово-розмірних рівнів  
у нанокристалах  $CdS_{1-x}Se_x$  і блокування  
низькоенергетичних оптичних переходів

Синє зміщення і трансформація краю  
поглинання (подібно до ефекту Бурштейна-  
Мосса)



# Встановлена залежність хімічного складу нанокристалів $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ від параметрів термообробки

16



НК  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$   
з переважаним  
вмістом Se

Se витісняє  
S з НК

тривалість і/або температура  
термообробки зростає

НК  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$   
з переважаним  
вмістом S

S витісняє  
Se з НК

тривалість і/або температура  
термообробки зростає

НК  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$   
з майже  
однаковим  
вмістом S та Se

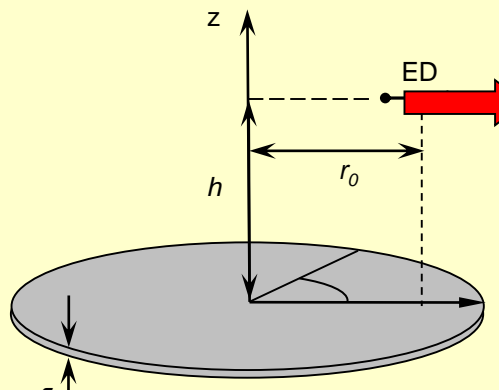
Співвідношення  
S та Se в НК  
не змінюється

тривалість і/або температура  
термообробки зростає

За даними КРС, компонентний склад нанокристалів (НК)  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ , які формуються у боросилікатній матриці, визначається початковим вмістом компонентів, що формують напівпровідникову фазу. Встановлено, що подібно до методу зонної очистки напівпровідників - у НК міноритарний халькоген виштовхується до межі розділу НК/ матриця.

# Ефект Парсела

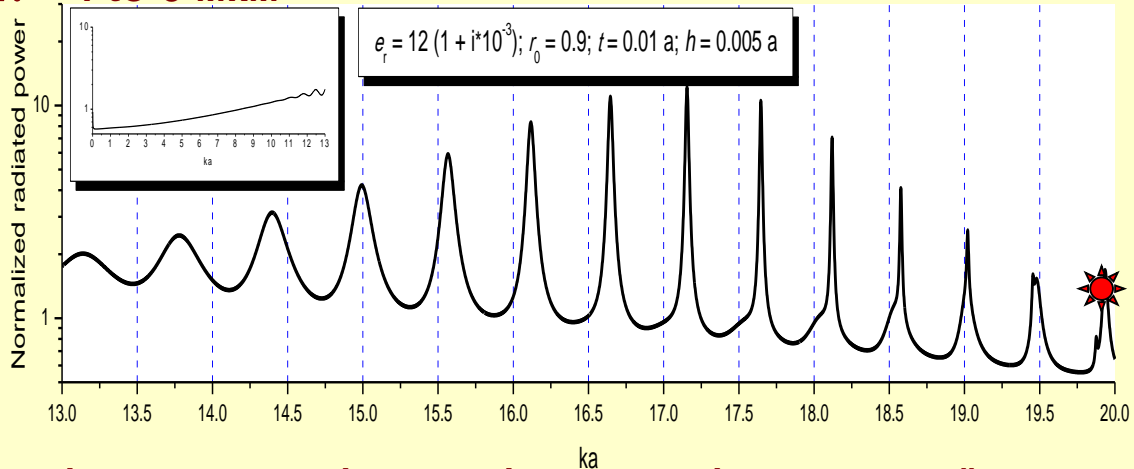
(прискорення спонтанного випромінювання на резонансних частотах відкритого резонатора для диполя поблизу діелектричного диску)



$a = 30$  мкм,  $r_0 = 0.9a$   
 $\tau/a = d/a = 0.01$   
 $\lambda = 4$  to  $6$  мкм

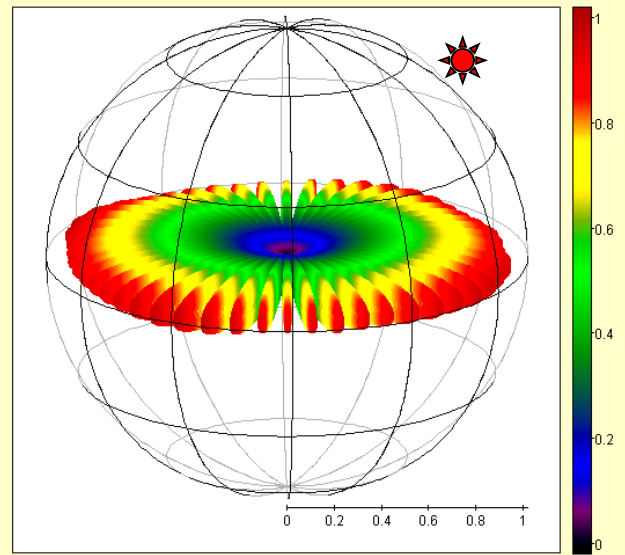
наближене рівняння для резонансів:

$$J_m(\alpha_{eff}^H ka) \approx 0$$



Залежність потужності випромінювання від нормованої частоти,  $ka$ .

Діаграма випромінювання:

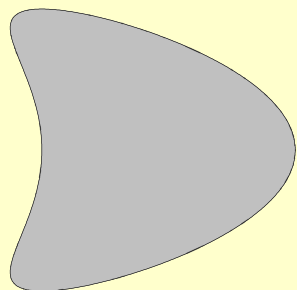


Резонанси на модах галереї шепотіння  $m = 13 \div 26, n = 1$

Побудовано математичні та електродинамічні моделі для аналізу фундаментальних властивостей двовимірних напівпровідникових лазерів довільної форми. Наявність резонансних нано- та мікрочастинок поблизу випромінюючого диполя може збільшувати спонтанну емісію на багато порядків.

# Моди двовимірного мікролазера у формі кайта

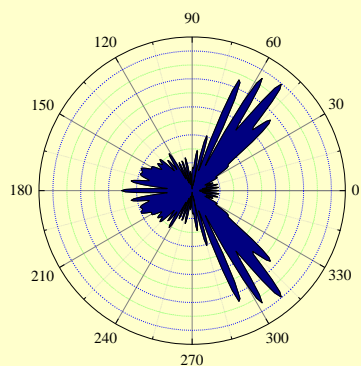
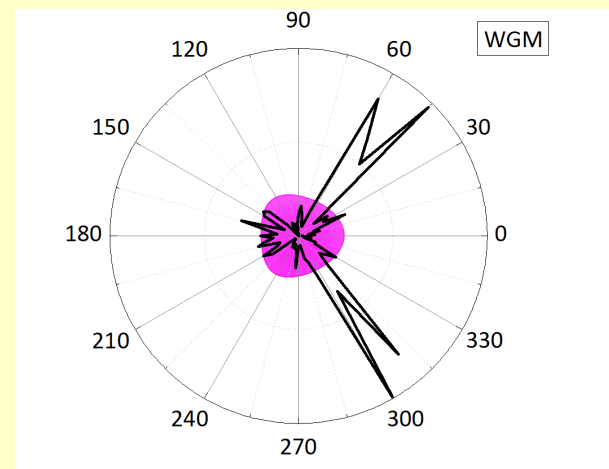
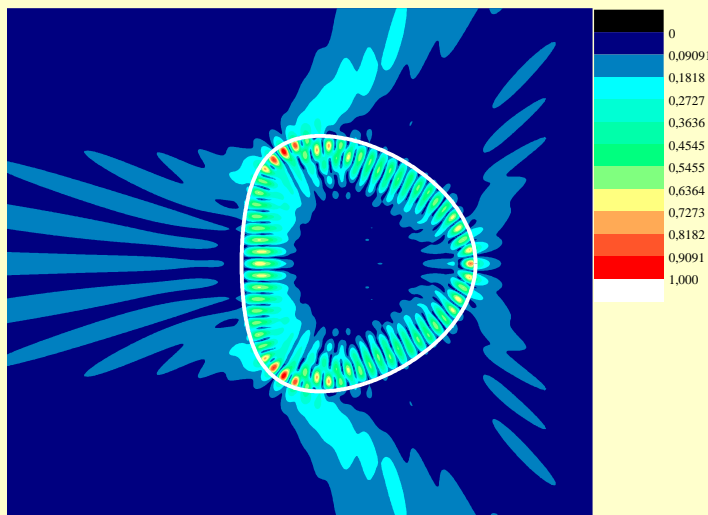
18



$$x(t) = a(\cos t + \delta \cos 2t - \delta), \quad y(t) = a \sin t$$

Поля лазерних мод у кайті,  $\alpha = 2.63$  ( $\varepsilon = 8$ ),  $N = 50$

Моделювання  
методом  
інтегральних  
рівнянь  
по контуру



Мода квазігалереї  
шепотіння з індексами (31,1)  
 $ka = 23.6$  - норм. частота  
 $\gamma = 0.001$  - поріг  
 $D = 6.78$  - спрямованість

Експеримент, зроблений в  
ENSC (м. Кашан, Франція) в  
рамках спільного проекту по  
програмі "Дніпро".

Встановлено, що спрямованість випромінювання мод кайта значно вища, ніж мод диску.



- Розроблено методи хімічного синтезу фотохімічно активних напівпровідникових наноматеріалів.
- Запропоновано низку нових практично важливих фотокаталітичних систем: фотополімеризаційноздатні композиції, системи для одержання молекулярного водню, нові фотоелектрохімічні напівпровідникові сонячні комірки.
- Люмінесцентні квантові точки на основі сульфїду кадмію перебувають на стадії тестування можливості їх впровадження як компонентів люмінесцентних біомаркерів.
- Встановлені теоретичні основи використання гібридних наногетероструктур, в яких поєднуються переваги нуль-, одно- та двовимірних структур для створення вискоефективних ІЧ детекторів і тунельно-інжекційних лазерів, транзисторів з високою рухливістю електронів, елементів для оптичного запису та сонячних елементів.
- Розроблено SERS підкладки на основі наноструктурованого золота, для яких характерні такі параметри як значне підсилення раманівського сигналу від осаджених на них речовин, стабільність з часом, поверхнева однорідність, простота приготування та невисока собівартість.

Представлена робота є підсумком колективних досягнень авторів, що привели до розвитку сучасного наукового напрямку в Україні – *фотоніки напівпровідникових і діелектричних наноструктур*.

Авторами роботи знайдено і вивчено явище *гігантської інтердифузії* при самоіндукованому епітаксійному формуванні КТ і хімічному колоїдному синтезі. Показано, що воно стимульоване великими градієнтами пружних полів на інтерфейсі КТ з підкладкою або оболонкою. Процес принципово впливає на морфологічні властивості і хімічний склад КТ і, як наслідок, на фізичні властивості наноструктур.

Теоретично і експериментально встановлені особливості ефекту переносу заряду та енергії електронних збуджень у *щільних та гібридних наногетероструктурах*, сформованих ансамблями різних типів нанооб'єктів – квантових ям, квантових кілець і квантових точок. Розуміння цих ефектів є основою сучасних принципів керування характеристиками приладів наноелектроніки та фотоніки.

Авторами створено основи нового *міждисциплінарного напрямку* – *напівпровідникового нанофотокаталізу* та розвинуто технологію формування нанооб'єктів методами *колоїдної хімії*. Технологія не потребує нереального на сьогодні для України високовартісного технологічного епітаксійного обладнання і, в той же час, дозволяє забезпечити використання колоїдних КТ у вирішенні багатьох актуальних проблем медицини, сонячної енергетики, фотокаталітичного синтезу тощо.

Приоритетними в Україні та в світі є *розвинуті авторами електродинамічні моделі мікро- та нанолазерів*, в тому числі і з відкритими резонаторами. Вперше побудовано моделі та алгоритми для вивчення розсіяння та поглинання терагерцевих хвиль одиничними мікро- та нанострічками та мікродисками з графену, а також скінченними та нескінченними ґратами з них.