

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерства освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Малюта Сергій Васильович

УДК 538.9, 539.2, 539.3, 620.3,

ДИСЕРТАЦІЯ

Особливості застосування нанотехнологій зондової мікроскопії в діагностиці та
направленій модифікації поверхонь напівпровідникових наноструктур і 2D
матеріалів

Спеціальності 153 – Мікро- та наносистемна техніка
Галузі знань 15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання чужих ідей,
результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело _____ С.В. Малюта

Науковий керівник Литвин Петро Мар'янович, кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Київ - 2022

АНОТАЦІЯ

Малюта С.В. Особливості застосування нанотехнологій зондової мікроскопії в діагностиці та направлених модифікації поверхонь напівпровідникових наноструктур і 2D матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (галузь знань 15 - Автоматизація та приладобудування). – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Міністерства освіти і науки України, Київ, 2022.

Робота присвячена розробці комплексного підходу до діагностики матеріалів і структур приладів мікро- та наноелектроніки засобами скануючої зондової мікроскопії та його застосуванню при дослідженнях локальних морфологічних та електрофізичних особливостей концепційних елементів на базі вуглецевих матеріалів та станогерманидів.

Науково-прикладні дослідження, висвітлені в дисертаційній роботі, зосереджені на практичній діагностиці вуглецевих плівок в сенсорних застосуваннях, синтетичних напівпровідникових алмазів, як перспективного монокристалічного матеріалу для створення діодних структур та на дослідженнях епітаксійних структур GeSn/Ge/Si, де введення олова забезпечує перехід германію в прямозонний напівпровідник, що є актуальним для створення новітніх оптоелектронних приладів середнього інфрачервоного діапазону. Вибір об'єктів практичної діагностики зумовлений унікальністю діагностичних задач, які практично не можливо вирішити іншими відомими методами, крім скануючої зондової мікроскопії (СЗМ).

В сучасних науково-технічних дослідженнях методи СЗМ займають одне з передових місць. Вони є відносно простим і достатньо зручним інструментом для отримання кількісних топографічних характеристик поверхонь у мікро- та

нанорозмірному діапазоні при вирішенні прикладних задач діагностичного супроводу різноманітних технологічних процесів. Однак у значно меншій мірі методи СЗМ застосовуються для діагностики наномеханічних та локальних електрофізичних властивостей, хоча у багатьох випадках вони є чи не єдиними методами діагностики, які дозволяють прямо досліджувати зазначені фізичні властивості окремих структурних елементів мікронних та нанометрових розмірів. Реалізація таких СЗМ вимірювань є суттєво складнішою, у порівнянні з топографуванням рельєфів, і у кожному конкретному випадку вимагає розробки специфічних методичних підходів до експериментальних вимірювань та поглибленого теоретичного аналізу отриманих результатів.

Для досліджень використовувався цілий спектр вимірювальних методик СЗМ, зокрема атомно-силова мікроскопія та спектроскопія, провідна атомно-силова мікроскопія, силова Кельвін-зонд мікроскопія, скануюча мікроскопія опору розтікання та скануюча ємнісна мікроскопія.

Також застосовувались математичні методи для обробки зображень досліджуваних поверхонь, які були отримані з допомогою згаданих вище методик СЗМ та моделювання різних взаємодій вістря зонду мікроскопу із досліджуваною поверхнею.

Струмочутливі, електросилові методи СЗМ та методи вимірювання силових взаємодій були адаптовані для діагностики сенсорних елементів на базі наноструктурованих вуглецевих плівок, монокристалічних пластин синтетичних напівпровідникових алмазів та епітаксійних плівкових структур станогерманиду GeSn/Ge/Si. Було оптимізовано протокол методу атомно-силової мікроскопії та способів статистичної обробки результатів вимірювань для забезпечення топографування поверхні плазмо-модифікованих пористих вуглецевих плівок із характерними розмірами елементів рельєфу 2-3 нм. Було розроблено методику вимірювання сил поверхневої адгезії наноструктурованих вуглецевих плівок на основі

методу атомно-силової спектроскопії з використанням моделі механічних контактних взаємодій Джонсона-Кендалла-Робертса. Показана ефективність застосування функції спектральної густини потужності для статистичного опису їх рельєфів. Встановлені кореляційні залежності між параметрами плазмохімічних обробок, характеристиками нанорельєфу та енергією адгезії вуглецевих плівок. Спираючись на отримані результати були визначені оптимальні параметри їх плазмових обробок для покращення ефективності та керування селективністю в сенсорних застосуваннях.

Було розроблено методику індексування граней монокристалів синтетичних напівпровідникових алмазів та відповідної оптимізації схеми їх розкрою для отримання пластин з оптимальною конфігурацією секторів росту.

Оптимізовано параметри селективного травлення напівпровідникових монокристалів алмазів для виявлення особливостей дислокаційної структури на нанорівні. Встановлено закономірності зміни густини дислокацій вздовж осі росту та в околі міжсекторальних границь. Виявлено ефекти декорування дислокацій фоновими домішками.

Адаптовано методики силової Кельвін-зонд мікроскопії та мікроскопії опору розтікання для виявлення локальних електрофізичних особливостей міжсекторальних границь та окремих дислокацій і кластерів домішок в монокристалічних пластинах напівпровідникового алмазу. Встановлено, що міжсекторальні границі є когерентними, без скупчення дислокаційних дефектів, а ядра дислокацій дуже слабо, у порівнянні з границями секторів, проявляють електричну активність при картографуванні контактним струмочутливим методом скануючої мікроскопії опору розтікання. При безконтактних електросилових картографуваннях локального поверхневого потенціалу методом Кельвін-зонд мікроскопії дислокаційні ямки травлення є електронейтральними і не виявляють потенціального контрасту. Встановлено, що завдяки відсутності структурних дефектів міжсекторальні границі

забезпечують різкий перепад поверхневого потенціалу порядку 1В, що може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

Адаптовано методику наноіндентування, що базується на атомно- силовій спектроскопії до вимірювання модуля пружності тонких плівок станогерманидів. Виявлено немонотонні зміни приведенного модуля пружності плівок GeSn при зміні вмісту олова від 1 до 12%. Цей ефект пояснений особливостями перебігу процесів структурної релаксації при змінах товщини і компонентного складу плівок GeSn. Врахування цієї нелінійності зміни модуля пружності при зміні компонентного складу є критично важливою в задачах деформаційної інженерії зонної структури GeSn для реалізації переходу непрямоzonний/прямоzonний напівпровідник.

Методом скануючої ємнісної мікроскопії та силової Кельвін-зонд мікроскопії досліджено електронні властивості мікрониток $\text{Ge}_{99}\text{Sn}_1$ на поверхні епітаксійних плівок $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$. Виявлено ефект інверсії типу провідності таких p-GeSn мікрониток при прикладанні напруги зміщення між зондом мікроскопу та планарним омичним контактом на поверхні плівки Ge. Цей ефект може бути використаним при розробці прототипів діодних структур.

Виявлено самоіндуковане формування нанониток GeSn з вмістом олова понад 40%. Пояснено механізм їх утворення та проілюстровано їх локальні електрофізичні параметри струмочутливими методами зондової мікроскопії.

Отримані результати можуть бути використані для покращення характеристик приладів мікроелектроніки та при розробці їх можливих концептуальних елементів на базі вуглецевих матеріалів та станогерманидів.

Ключові слова: скануюча зондова мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, атомно-силова спектроскопія, провідна атомно-силова мікроскопія, силова Кельвін-зонд мікроскопія, скануюча мікроскопія опору розтікання, скануюча ємнісна мікроскопія, нанопористі вуглецеві плівки, напівпровідникові синтетичні алмази, GeSn, станогерманиди.

ABSTRACT

Serhiy Malyuta Peculiarities of scanning probe microscopy nanotechnologies application in diagnostics and direct surface modification of semiconductor nanostructures and 2D materials. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a PhD Degree in Specialty 153 – Micro- and Nanosystem Technology. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2022.

Thesis is devoted to the development of a multipurpose approach to the diagnostic of materials and structures of micro- and nanoelectronic devices using scanning probe microscopy and its application in the study of local morphological and electrophysical features of concept elements based on carbon materials and tin germanides.

Scientific and applied research, presented in the dissertation, focused on the practical diagnostics of carbon films in sensor applications, synthetic semiconductor diamonds as a promising single crystal material for creating diode structures, and on studies of GeSn/Ge/Si epitaxial structures, where the tin incorporation in crystal lattice ensures the transition of germanium into a direct-band semiconductor, which is relevant for the creation of the up-to-date optoelectronic devices of the mid-infrared range. The choice of objects of practical diagnostics is determined by the uniqueness of diagnostic tasks, which are practically impossible to solve by other known methods, except for scanning probe microscopy (SPM).

In modern scientific and technical research, methods of SPM take one of the leading places. They are a relatively simple and very convenient tool for obtaining quantitative topographic characteristics of surfaces in the micro- and nanoscale range at solving applied problems of diagnostics support of various technological processes. However, SPM methods are rarely used to diagnose nanomechanical and local electrophysical properties. Although in many cases they are almost the only diagnostic tools that allow direct investigation of the specified physical properties of individual structural elements with micron and nanometer

sizes. The implementation of such SPM measurements is significantly more difficult, compared to topography of reliefs, and in each specific case requires the development of specific methodological approaches to experimental measurements and in-depth theoretical analysis of the obtained results.

The research used a whole range of SPM measurement techniques, including atomic force microscopy and spectroscopy, conductive atomic force microscopy, force Kelvin-probe microscopy, scanning spreading resistance microscopy, and scanning capacitive microscopy.

Mathematical methods were also used for processing images of the investigated surfaces, which were obtained using the above-mentioned SPM techniques and modeling of various interactions of the tip of the microscope probe with the investigated surface.

Current-sensitive, electric force methods of SPM and methods of measuring force interactions were adapted for the diagnosis of sensor elements based on nanostructured carbon films, single crystal plates of synthetic semiconductor diamonds, and epitaxial GeSn/Ge/Si tin germanide film structures. The protocol of the atomic force microscopy method and methods of statistical processing of the measurement results were optimized to provide topography of the surface of plasma-modified porous carbon films with characteristic sizes of relief elements of 2-3 nm. The work, in particular, developed a technique for measuring the surface adhesion forces of nanostructured carbon films based on the method of atomic force spectroscopy using the Johnson-Kendall-Roberts model of mechanical contact interactions. The effectiveness of the application of the power spectral density function for the statistical description of their reliefs is shown. Correlational dependences between parameters of plasma chemical treatments, characteristics of nano relief and adhesion energy of carbon films have been established. Based on the obtained results, the optimal parameters of their plasma treatments were determined to improve the efficiency and control the selectivity in sensor applications.

A method of indexing the faces of single crystals of synthetic semiconductor diamonds and corresponding optimization of their cutting scheme to obtain plates with an optimal configuration of growth sectors was developed.

The parameters of selective etching of semiconductor diamond single crystals were optimized to reveal the features of the dislocation structure at the nano range. The regularities of the change in the density of dislocations along the axis of growth and in the vicinity of intersectoral borders have been established. The effects of decorating dislocations with background impurities have been revealed.

The techniques of Kelvin probe force microscopy and spreading resistance microscopy were adapted to detect local electrophysical features of intersectoral boundaries and individual dislocations and impurity clusters in single crystal semiconductor diamond plates. It was established that the intersectoral boundaries are coherent, without the accumulation of dislocation defects, and the nuclei of dislocations very weakly, in comparison with the boundaries of the sectors, show electrical activity during mapping by the contact current-sensitive method of scanning microscopy of the spreading resistance. In non-contact electrostatic mapping of the local surface potential by the Kelvin-probe force microscopy method, the etching dislocation pits are electroneutral and do not reveal a potential contrast. In non-contact electrostatic mapping of the local surface potential by the Kelvin-probe microscopy method, the etching dislocation pits are electroneutral and do not reveal a potential contrast. It was established that due to the absence of structural defects, the intersectoral boundaries provide sharp interface of the surface potential with a difference of the order of 1 V, which can be used in the development of structural elements of electronic devices.

The nanoindentation technique based on atomic force spectroscopy was adapted to measure the modulus of elasticity of thin films of tin germanides. Non-monotonic changes in the reduced modulus of elasticity of GeSn films were revealed when the tin content changed from 1 to 12%. This effect is explained by the peculiarities of the process of

structural relaxation during changes in the thickness and component composition of GeSn films. Taking into account this nonlinearity of the change in the modulus of elasticity when changing the component composition is critically important in the tasks of deformation engineering of the GeSn band structure for the implementation of the indirect/direct-band semiconductor transition.

Properties of self-induced $\text{Ge}_{99}\text{Sn}_1$ micro-stripes on the surface of epitaxial films $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ were investigated using scanning capacitive microscopy and Kelvin probe force microscopy. The effect of conductivity type inversion of p-GeSn micro-stripes when applying a bias voltage between the microscope probe and the planar ohmic contact on the surface of the Ge film was revealed. This effect can be used in the development of prototypes of diode structures.

The self-induced formation of GeSn nanowires with a tin content of more than 40% was revealed. The mechanism of their formation is explained and their local electrophysical parameters are illustrated by current-sensitive probe microscopy methods.

The obtained results can be used to improve the characteristics of microelectronics devices and in the development of their possible conceptual elements based on carbon materials and stanogermanides.

Keywords: scanning probe microscopy, atomic force microscopy, atomic force spectroscopy, conducting atomic force microscopy, Kelvin probe force microscopy, scanning spreading resistance microscopy, scanning capacitive microscopy, nanoporous carbon films, semiconducting synthetic diamonds, GeSn.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

- [1] O. M. Slobodian, P. N. Okholin, P. M. Lytvyn, **S. V. Malyuta**, O. Yu. Khyzhun, A. V. Vasin, A. V. Rusavsky, Yu. V. Gomeniuk, V. I. Glotov, T. M. Nazarova, O. I. Gudymenko, A. N. Nazarov, ‘Plasma treatment as a versatile tool for tuning of sorption properties of thin nanoporous carbon films’, *Applied Surface Science*, 2021, Vol. 544, P. 148876. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148876.
- [2] S. V. Kondratenko, P. M. Lytvyn, A. V. Kuchuk, F. M. de Oliveira, H. Stanchu, V. S. Lysenko, M. D. Teodoro, **S. V. Malyuta**, S.-Q. Yu, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, ‘Conductivity-Type Conversion in Self-Assembled GeSn Stripes on Ge/Si(100) under Electric Field’, *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, Vol. 3, № 10, P. 4388—4397. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00561.
- [3] A. V. Kuchuk, P. M. Lytvyn, Yu. I. Mazur, H. Stanchu, S. V. Kondratenko, de Oliveira, F. M. de Oliveira, **S. V. Malyuta**, M. D. Teodoro, M. Benamara, S.-Q. Yu, G. J. Salamo, ‘Sn-Guided Self-Grown Ge Stripes Banded by GeSn Nanowires: Formation Mechanism and Electric-Field-Induced Switching from P- to N-Type Conduction’, *SSRN Electronic Journal, Applied Surface Science*, 2022. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154443.
- [4] A. S. Nikolenko, V. V. Strelchuk, P. M. Lytvyn, I. M. Danylenko, **S. V. Malyuta**, O. G. Gontar, S. P. Starik, T. V. Kovalenko, S. O. Ivakhnenko, ‘Correlated Kelvin-probe force microscopy, micro-FTIR and micro-Raman analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds.’ *Diamond and Related Materials*, 2022, Vol. 124, P. 108927. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.108927.

Патент на корисну модель:

- [5] СПОСІБ РЕКОНСТРУЮВАННЯ СЕКТОРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ЦИФРОВОЇ

МІКРОФОТОГРАММЕТРІЇ : пат. 151361 Україна : G01C 11/00, G01C 11/10 (2006.01), G01C 11/26 (2006.01), G01N 21/87 (2006.01), G06V 10/40 (2022.01). № у 2021 06424 ; заявл. 15.11.2021 ; опубл. 13.07.2022, Бюл. № 28. 6 с.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[6] **С. В. Малюта**, ‘Застосування штучних нейронних мереж в задачах атомно-силової спектроскопії’, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2019", Київ, 3-5 квітня 2019, С. 73-74.

[7] **S. V. Malyuta**, A.V. Rusavsky, O. M. Nazarov, P. M. Lytvyn, ‘Atomic force spectroscopy for sorption properties estimations of films in sensor applications’, in International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-6), Uzhgorod, 5-7 October 2020, P. 271–272.

[8] **С. В. Малюта**, П. М. Литвин, Ю. Ю. Стурбов, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, Т. В. Коваленко, С. О. Івахненко, ‘Нанозондова діагностика просторового розподілу електронних властивостей секторів росту монокристалів НРНТ-алмазу типу ІІb’, Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)», Ужгород, 4-8 жовтня 2021, С. 136-137.

[9] A. N. Nazarov, O. M. Slobodian, P. N. Okholin, I. Tyagulsky, Yu. V. Gomeniuk, O. Yu. Khyzhun, A. S. Nikolenko, **S. V. Malyuta**, P. M. Lytvyn, A. V. Rusavsky, A. V. Vasin, D. Savchenko, ‘RF Plasma reduction of Graphene Oxide’, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2021), Lviv, 25-27 August 2021, P. 72.

[10] A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, P.M. Lytvyn, **S.V. Malyuta**, I.M. Danylenko, O.G. Gontar, S.P. Starik, T.V. Kovalenko, S.O. Ivakhnenko, ‘Intersectoral boron-impurity-related fluctuations of local electrical properties in semiconductor HPHT diamond plates of different orientations, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE

CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2021), Lviv, 25-27 August 2021, P. 389.

[11] **С. В. Малу́та**, І. М. Даниленко, ‘Особливості розподілу поверхневого потенціалу на границях секторів росту напівпровідникових алмазів’, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2021", Київ, 5-7 квітня 2021, С. 49.

[12] **S.V. Malyuta**, P.M. Lytvyn, A.V. Kuchuk, S.V. Kondratenko, Yu.I. Mazur, ‘Nanoelastics of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ films driven by composition and structural relaxation’, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2022), Lviv, 25-27 August 2022.

[13] P.M. Lytvyn, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, **S.V. Malyuta**, I.M. Danylenko, O.G. Gontar, T.V. Kovalenko, O.M. Suprun, S.O. Ivakhnenko, ‘Peculiarities of nanoscale structural defects in multisectoral HPHT-diamond plates revealed by selective etching’, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2022), Lviv, 25-27 August 2022.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[14] O. M. Slobodian, Yu. S. Milovanov, V. A. Skryshevsky, A. V. Vasin, X. Tang, J.-P. P. Raskin, P. M. Lytvyn, K. V. Svezhentsova, **S.V. Malyuta**, A. N. Nazarov, ‘Reduced graphene oxide obtained using the spray pyrolysis technique for gas sensing’, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2019, Vol. 22, №1, P. 98-103. DOI: 10.15407/spqeo22.01.098.

[15] V. V. Strelchuk, A. S. Nikolenko, P. M. Lytvyn, S. O. Ivakhnenko, T. V. Kovalenko, I. M. Danylenko, **S. V. Malyuta**, ‘Growth-sector dependence of morphological, structural and optical features in boron-doped HPHT diamond crystals’, Semiconductor

Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2021, Vol. 24, № 3, P. 261—271. DOI: 10.15407/spqeo24.03.261.

[16] P. M. Lytvyn, V. V. Strelchuk, , A. S. Nikolenko, I. M. Danylenko, S. O. Ivakhnenko, T. O. Kovalenko, O.G. Gontar, **Malyuta S.V.**, ‘Digital micro-photogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds’, Review of Scientific Instruments (RSI), 2022, Vol. 94, № 3, P. 033903. DOI: 10.1063/5.0078022.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
Розділ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ ДІАГНОСТИЧНИХ МЕТОДІВ, МОЖЛИВОСТЕЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА ХАРАКТЕРИСТИК І ОСОБЛИВОСТЕЙ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ	28
1.1 Скануюча зондова мікроскопія	28
1.2 Вуглецеві плівки.....	30
1.3 Напівпровідникові синтетичні алмази	31
1.4 Епітаксійні напівпровідникові структури GeSn/Ge/Si	32
Висновки до розділу 1	33
Розділ 2 Технології СЗМ ДОСЛІДЖЕНЬ	34
2.1 Атомно-силова мікроскопія.....	35
2.2 Атомно-силова спектроскопія	37
2.3 Провідна атомно-силова мікроскопія	42
2.4 Силова Кельвін-зонд мікроскопія	45
2.5 Скануюча мікроскопія опору розтікання	51
2.6 Скануюча ємнісна мікроскопія.....	57
Розділ 3 ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ МОРФОЛОГІЧНИХ ТА АДГЕЗИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВКОК.....	63
3.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження	63
3.2 Особливості морфології пористих вуглецевих плівок	63
3.3 Атомно-силова спектроскопія енергій адгезії вуглецевих плівок.....	68
Висновки до розділу 3	70

Розділ 4 ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ	71
4.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження	71
4.2 Особливості дефектної структури граней {001}, {111}, {011} монокристалів НРНТ-алмазу типу Пб	72
4.3 Особливості дефектної структури багатосекторних пластин напівпровідникового алмазу	79
4.4 Електрофізичні властивості багатосекторних пластин напівпровідникового алмазу	86
4.5 Морфологічні та електрофізичні особливості міжсекторальних границь пластин напівпровідникового синтетичного алмазу	91
Висновки до розділу 4	96
Розділ 5 ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ТА МОДИФІКАЦІЇ ЕПІТАКСІЙНИХ СТРУКТУР GeSn	97
5.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження	97
5.2 Наномеханічні дослідження тонкоплівкової структури GeSn	99
5.3 Електронні та структурні особливості епітаксійних структур Ge ₁₂ Sn ₈₈ /Ge/Si106	
5.4 Наноструктурні особливості мікрониток GeSn	113
5.5 Інверсія типу провідності в сегрегованих мікронитках Ge _{1-x} Sn _x на поверхні епітаксійної плівки	120
Висновки до розділу 5	125
ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ .	127
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТКИ	145
ДОДАТОК А.	145

Список публікацій здобувача за темою дисертацій	145
ДОДАТОК Б Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні для постійної напруги.....	152
ДОДАТОК В Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні для змінної напруги.	153
ДОДАТОК Г Диференціальна ємності областей різних рівнів легування...	154
ДОДАТОК Д Модельні калібрувальні криві кремнію <i>n</i> -типу.....	155
ДОДАТОК Е АСМ-зображення буфера Ge до вирощування плівки GeSn..	156

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CVD – хімічне осадження з парової фази (Chemical Vapour Deposition)

EWf – робота виходу електрона (Electron Work Function)

HEMT – транзистори з високою рухливістю електронів (High Electron Mobility Transistors)

HPHT – метод отримання синтетичних алмазів в умовах високого тиску та високих температур (High Pressure High Temperature)

MBE – молекулярно-променева епітаксія (Molecular Beam Epitaxy)

PSF – функція розсіювання точки (Point Spread Function)

АМ-СКЗМ – амплітудно модульована силова Кельвін-зонд мікроскопія

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ДКР – модель Джонсона-Кендалла-Робертса

ДМТ – модель Дерягіна-Мюлдера-Топорова

ЕСМ – електростатична мікроскопія

ЗЗ – заборонена зона

КРП – контактна різниця потенціалів

П-АСМ – провідна атомно-силова мікроскопія

СГП – спектральна густина потужності

СЕМ – скануюча ємнісна мікроскопія

СЗМ – скануючий зондовий мікроскоп

СКЗМ – силова Кельвін-зонд мікроскопія

СМОР – скануюча мікроскопія опору розтікання

СТМ – скануючий тунельний мікроскоп

ЧМ-СКЗМ – частотно модульована силова Кельвін-зонд мікроскопія

ВСТУП

Актуальність

В сучасних науково-технічних дослідженнях методи скануючої зондової мікроскопії (СЗМ) займають одне з передових місць. Вже з першого десятиліття свого існування СЗМ розвивалась як окремий напрям науково-технічних досліджень. Завдяки широкому спектру діагностичних методів вона ефективно використовується в різних науково-технічних областях, починаючи з фундаментальних досліджень фізики поверхонь, вирішення прикладних задач у матеріалознавстві, діагностиці функціональних елементів нанoeлектронних пристроїв та завершуючи галузями наномедицини та біосенсорних технологій. Вперше реалізований співробітниками ІВМ у 1981 році скануючий тунельний мікроскоп [1] став прототипом нового покоління мікроскопів, заснованих на ідеї локальної діагностики властивостей поверхні за допомогою твердотілого зонду із радіусом вістря кілька нанометрів. Використовуючи ідею прецизійної реєстрації електромеханічних взаємодій зонд-поверхня, розвинулась ціла плеяда методів зондової мікроскопії серед яких найширше використовуваними в діагностиці напівпровідникових та гібридних структур є методи атомно-силової мікроскопії [2], силової Кельвін-зонд мікроскопії [3, 4], провідної атомно-силової мікроскопії [5], ємнісної мікроскопії [6], скануючої мікроскопії опору розтікання [7] та відповідні методи нанозондової спектроскопії.

Незважаючи на те, що СЗМ є відносно простим і достатньо зручним інструментом для отримання кількісних топографічних даних у мікро- та нанорозмірному діапазоні і зазвичай забезпечує кращу гнучкість і точність, ніж інші методи мікроскопії, визначення інших кількісних параметрів поверхні (хімічних, механічних, магнітних, електричних) пов'язане із значними методичними труднощами. У більшості цих випадків СЗМ використовується для якісної та напівкількісної оцінки і наразі, в загальному випадку, не є рекомендованим для метрологічних цілей. Стандартизація таких вимірювань здійснюється для чітко визначених об'єктів діагностики.

Разом з калібрувальними процедурами сканерів, зондів і систем реєстрації отримання достовірних даних та їх інтерпретація вимагають розуміння фізичних процесів взаємодії зонд-поверхня, знання того, як слід відокремлювати головні та другорядні фактори, що впливають на формування СЗМ-зображень у залежності від умов вимірювання.

Чимало монографій та інформаційних оглядів присвячено узагальненню та систематизації підходів до розгляду особливостей взаємодії зонду СЗМ з поверхнею в різноманітних застосуваннях. Проте, з появою нових матеріалів і структур, технологій отримання, способів модифікації і, загалом, реалізацією нових передових інноваційних досліджень завжди **актуальною** залишається розробка системного підходу у вирішенні діагностичних завдань, який би поєднував різні методичні та аналітичні інструменти СЗМ з урахуванням метрологічних особливостей діагностики.

Науково-прикладні СЗМ дослідження, висвітлені в дисертаційній роботі, зосереджені на розробці підходів до практичної діагностики вуглецевих плівок в сенсорних застосуваннях, синтетичних напівпровідникових алмазів як перспективного монокристалічного матеріалу для створення діодних структур та на дослідженнях епітаксійних структур GeSn/Ge/Si, де введення олова забезпечує перехід германію в прямозонний напівпровідник, що є актуальним для створення новітніх оптоелектронних приладів середнього інфрачервоного діапазону. Вибір об'єктів практичної діагностики зумовлений унікальністю діагностичних задач, які практично не можливо вирішити іншими відомими методами, крім СЗМ, а також тим, що у більшості випадків, використана вітчизняна технологічна база об'єктів дослідження, що є **вкрай важливим** для розвитку власних технологій.

Актуальність і новизна дисертаційних досліджень обумовлені пріоритетністю комплексних робіт із розробки сенсорних елементів на основі наноструктурованих вуглецевих плівок та модифікації їх властивостей плазмовими обробками, що проводяться в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,

унікальністю технології синтезу напівпровідникових алмазів в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, світовим пріоритетом технології вирощування станогерманидів із високим вмістом олова закордонними партнерами з Університету Арканзасу (США) та рядом нових фізичних ефектів, які були виявлені в об'єктах досліджень методами СЗМ.

Стан розробки даної тематики у вітчизняній та зарубіжній науці.

В дисертаційній роботі експериментальні дослідження базуються на зазначених вище методах СЗМ, а саме: використанні методу атомно-силової спектроскопії для оцінки адсорбційних властивостей нанопористих вуглецевих плівок при вимірюваннях сил адгезії в контакті зонд-поверхня та оцінці модуля пружності при наноіндентуванні плівок GeSn з різним вмістом олова; використанні методів силової Кельвін-зонд мікроскопії, провідної, ємнісної мікроскопії та мікроскопії опору розтікання для характеристики локальних електрофізичних властивостей об'єктів досліджень; використанні методу атомно-силової мікроскопії для тривимірного картографування нанорельєфів.

Фізичні моделі для опису силових взаємодій АСМ зонд-поверхня викладені у [8]. В залежності від ступеня адгезійних взаємодій, контактна взаємодія описується наближеннями теорій ДКР [9] та ДМТ [10, 11]. Фізика взаємодій зонд-поверхня на реальних наноструктурованих поверхнях описана, наприклад, авторами [12, 13]. В застосуваннях до нанопористих поверхонь, зокрема плазмо-модифікованих вуглецевих плівок приклади силової спектроскопії не відомі.

Ці ж теоретичні підходи, але в інших наближеннях прийнято використовувати для опису процесів деформації поверхонь під дією вістря зонду [14]. Особливості процесів індентування засобами СЗМ описані у [15, 16]. В дослідженнях забезпечено навантаження та геометрію контакту, які відповідають наближенню Герца [17, 18]. Безпосередні приклади експериментальних досліджень наномеханічних властивостей

епітаксійних структур GeSn, в залежності від складу не відомі. Зустрічаються роботи, де із перших принципів проводиться розрахунки пружних констант цих матеріалів [19], а також є публікації із вивченням пружних властивостей окремих ниток GeSn в залежності від їх геометричних розмірів [20].

Теоретичне підґрунтя контактних та безконтактних електросилових методів СЗМ також добре розвинуте. Загалом використовуються підходи прийняті у макроскопічних електрофізичних вимірюваннях, однак із врахуванням нанорозмірних особливостей електричного контакту вістря-поверхня чи електростатичних взаємодій всієї електромеханічної конструкції зонду [21, 22]. Вартих уваги особливостей локальних електричних властивостей вуглецевих плівок виявлено не було в силу високої їх планарної однорідності. Основна увага була приділена виявленню електрично активних мікро- та нанодефектів в монокристалічних пластинах алмазу та епітаксійних структурах GeSn. Знову ж таки, безпосередні аналоги електрофізичних досліджень методами СЗМ на схожих об'єктах в літературі не зустрічались. Близькими до цієї роботи є результати електрофізичних СЗМ досліджень алмазоподібних плівок [23]. Авторами показано вплив концентрації і типу введеної в алмазоподібну плівку домішки на її електричні та фотолюмінісцентні характеристики.

Таким чином, фізичні основи методів СЗМ досліджень, використаних в дисертаційній роботі, є добре розробленими, однак їх практичне застосування саме в досліджуваних структурах майже не зустрічається у відкритому друці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки із використанням технологічних можливостей лабораторії «Комплекс скануючої зондової мікроскопії» Центру колективного користування науковим обладнанням НАН України при Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України з урахуванням пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки до 2020 року (Закон України Про

пріоритетні напрями розвитку науки і техніки 11 липня 2001 року №2623-III, Редакція від 16.01.2016), згідно переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року (Постанова Кабінету Міністрів України від 23 серпня 2016 року №556), згідно середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2017-2021 роки, в рамках програми «Розвитку пріоритетних досліджень НАН України» на 2019-2023 роки, за підтримки гранту Національного фонду досліджень України № 2020.02/0160 та за часткової підтримки міжнародного гранту U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) FSA3-20-66707-0 а також конкурсу Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених». Назва проекту: «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів»

Мета та завдання дослідження.

Мета – встановити функціонально значимі морфологічно-структурні особливості концепційних елементів приладів мікро- та наноелектроніки на базі вуглецевих матеріалів і станогерманидів з використанням відповідно адаптованого комплексу методів скануючої зондової мікроскопії. (адаптованих нанотехнологій зондової мікроскопії) .

Для успішного досягнення мети роботи потрібно було розв’язати такі **завдання**:

- 1) Оптимізувати протокол методу атомно-силової мікроскопії та способів статистичної обробки результатів вимірювань для забезпечення топографування поверхні плазмо-модифікованих пористих вуглецевих плівок із характерними розмірами елементів рельєфу 2-3 нм.

- 2) Оптимізувати методику атомно-силової спектроскопії для з'ясування впливу плазмохімічних оброблень на модифікацію адсорбційних властивостей вуглецевих плівок в сенсорних застосуваннях.
- 3) Розробити метод індексування граней монокристалів синтетичних напівпровідникових алмазів та відповідної оптимізації схеми їх розкрою для отримання пластин з оптимальною конфігурацією секторів росту.
- 4) Підібрати й адаптувати найбільш інформативні методи електросилових та струмочутливих СЗМ-вимірювань для виявлення електрично-активних структурних неоднорідностей в пластинах напівпровідникових алмазів і дослідити їх властивості.
- 5) Оптимізувати комплекс методів СЗМ для з'ясування морфометричних, електричних та механічних властивостей напівпровідникових структур GeSn/Ge/Si. Встановити кореляційні залежності локальних електрофізичних властивостей структурних елементів поверхонь.
- 6) Надати рекомендації щодо покращення характеристик приладів мікроелектроніки та їх можливих концептуальних елементів на базі вуглецевих матеріалів та станогерманидів.

Об'єкт дослідження – конструкційні елементи концепційних мікро-наноелектронних приладів на базі вуглецевих матеріалів та станогерманидів.

Предмет дослідження – кореляційні залежності морфологічних, адсорбційних, механічних та електрофізичних властивостей функціонально значимих мікро- та нанорозмірних структурних елементів в конструкційних складових вуглецевих сенсорів, напівпровідникових алмазних діодів та оптоелектронних приладів інфрачервоного діапазону.

Методи дослідження:

Використовувався цілий спектр вимірювальних методик СЗМ, зокрема атомно-силова мікроскопія та спектроскопія, провідна атомно-силова мікроскопія, силова Кельвін-зонд мікроскопія, скануюча мікроскопія опору розтікання та скануюча ємнісна мікроскопія.

Застосовувались також математичні методи для обробки зображень досліджуваних поверхонь, які були отримані з допомогою згаданих вище методик СЗМ та моделювання різних взаємодій вістря зонду мікроскопу із досліджуваною поверхнею.

Наукова та практична новизна отриманих результатів.

В роботі **вперше**:

1) Застосована методика атомно-силової спектроскопії для оцінки сенсорних властивостей на основі аналізу сили адгезії маж вістрям зонду мікроскопу та поверхнею нанопористих вуглецевих плівок для експрес-контролю технологічних процесів їх отримання.

2) На основі СЗМ-даних оптимізовано параметри селективного травлення напівпровідникових монокристалів алмазів для виявлення особливостей їх дислокаційної структури на нанорівні. Встановлено закономірності зміни густини дислокацій вздовж осі росту. Виявлено ефекти декорування дислокацій домішками.

3) Оптимізовано методики СКЗМ та СМОР для характеристики локальних електрофізичних особливостей міжсекторальних границь та окремих дислокацій і кластерів домішок на поверхні пластин напівпровідникових синтетичних алмазів.

4) Встановлено, що міжсекторальні границі є когерентними без скупчення дислокаційних дефектів. Ядра дислокацій дуже слабо, у порівнянні з границями секторів, проявляють електричну активність при картографуванні СМОР. В потенціалі поверхонь дислокації не проявляються.

5) Показано, що завдяки бездефектності міжсекторальні границі забезпечують різкі границі поверхневого потенціалу з перепадом порядку 1В, що може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

6) Виявлено і пояснено немонотонні зміни приведенного модуля пружності плівок GeSn в залежності від зміни вмісту олова.

7) Виявлено ефект зміни типу провідності мікрониток GeSn під дією електричного поля зонду.

8) Відкрито і пояснено механізм утворення нанониток GeSn із значним вмістом олова.

9) Показано можливість керованої модифікації типу провідності каналу на поверхні плівок GeSn електричним полем зонду.

Особистий внесок здобувача.

Разом з науковим керівником було обрано напрямок, об'єкт і предмет дослідження, сформульовані мета і завдання роботи, а також обговорено та інтерпретовано отримані в ході дослідження результати. У роботах [1*-4*] опублікованих у співавторстві, здобувачем значною мірою або повністю проведено вимірювання досліджуваних зразків, проведено обговорення результатів зі співавторами, проведено порівняння отриманих результатів із сучасними науковими досягненнями. Дисертантом написано початкові тексти статей та відповідні розділи у публікаціях [1*-4*].

* джерела із списку публікацій (Додаток А).

Апробація результатів дисертації.

Результати отримані в ході роботи над дисертацією були представлені на 6 наукових і науково-практичних конференціях і семінарах:

1) Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2019", Київ, 3-5 квітня 2019.

2) International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-6), Uzhgorod, 5-7 October 2020.

3) Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)», Ужгород, 4-8 жовтня 2021.

4) INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2021), Lviv, 25-27 August 2021.

5) Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2021", Київ, 5-7 квітня 2021.

6) INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2022), Lviv, 25-27 August 2022.

Публікації.

За результатами досліджень опубліковано 16 наукових публікацій, у тому числі:

- 4 статті у яких висвітлено основні матеріали дисертації, опубліковані у виданнях, віднесених до першого та другого квартилів (Q1-Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, чи одноосібних монографій, що відповідають зазначеним вимогам,

- 3 статті, які додатково відображають результати досліджень, одна з яких у виданні, віднесеному до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, чи одноосібних монографій, що відповідають зазначеним вимогам, інші дві – у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus,

- 1 патент України на корисну модель,

- 8 доповідей та тез на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, 5 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 131 найменування на 16 сторінках, 6 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 156 сторінок, з яких основний зміст викладений на 143 сторінках, містить 53 рисунки.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ ДІАГНОСТИЧНИХ МЕТОДІВ, МОЖЛИВОСТЕЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА ХАРАКТЕРИСТИК І ОСОБЛИВОСТЕЙ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Скануюча зондова мікроскопія

Протягом останніх десятиліть методи скануючої зондової мікроскопії посідають чільне місце в цілому спектрі наукових та прикладних робіт. З моменту своєї появи СЗМ перетворилась на цілий окремий напрям наукових та інженерних досліджень. Найпершим мікроскопом, який пізніше дав поштовх до розвитку цілого сімейства вимірювальних пристроїв та методик був скануючий тунельний мікроскоп. Вперше його вдалось реалізувати у 1981 році співробітниками IBM Гердом Біннінгом і Генріхом Рорером, за що вони й отримали Нобелівську премію з фізики за 1986 рік [1]. Після цього відкриття з'явилась ціла плеяда мікроскопів нового покоління, принцип роботи яких полягав у вимірюванні локальних властивостей поверхні з допомогою спеціального мікроелектромеханічного (МЕМС) пристрою – зонду, робочим елементом якого є його вістря. Головною його характеристикою є радіус його кривизни. Для сучасних зондів значення цього параметру лежить в діапазоні від десятків до одиниць нанометрів.

З історичного ракурсу, поява самої ідеї зондової мікроскопії належить до першої половини ХХ сторіччя. Зокрема у 1928 році Едвард Хатчінсон Сінг запропонував теоретичний підхід для подолання дифракційної межі в традиційній оптичній мікроскопії. Він запропонував ідею методики, яка сьогодні носить назву Скануюча ближньопольова оптична мікроскопія – СБОМ (англ. Scanning Nearfield Optical Microscopy – SNOM) [24]. Її основна ідея полягає в отриманні відомостей про оптичні властивості досліджуваної поверхні з допомогою невеликого об'єктиву у реалізованого у вигляді нанорозмірного зонду із субхвильовою апертурою. Рухатись такий зонд мав над поверхнею зразка у безпосередній близькості до неї. В свою чергу,

ідею використання тунельного струму для контролювання відстані між деяким вимірювальним зондом і поверхнею вперше описав Рассел Янг у 1966 році [25]. І вже в 1971 році його наукова група представила науковому співтовариству перший прилад, в якому зонд сканував поверхню і вимірював висоту одиночних атомних сходинок шляхом контролювання величини тунельного струму [26]. Ще через десять років наукова група Біннінга отримала перше зображення поверхні з атомарною роздільною здатністю з допомогою методу СТМ [27]. Пізніше, у 1986 році їм вдалось розвинути цю ідею і реалізувати скануючий зондовий мікроскоп в основі роботи якого вже лежав принцип локальної силової взаємодії [2]. Активний період появи нових методик припав на кінець XX – початок XXI сторіччя. В цей час з'явилась атомно-силова мікроскопія та її похідні методики: магнітно-силова мікроскопія (МСМ), Силова Кельвін-зонд мікроскопія (СКЗМ), електростатична мікроскопія (ЕСМ) та ряд інших.

Проте, не зважаючи на широкий спектр діагностичних можливостей, сучасні скануючі зондові мікроскопи, головним чином, використовуються для отримання даних про морфологію поверхні, визначення інших кількісних параметрів поверхні (хімічних, механічних, магнітних, електричних) пов'язане із значними методичними труднощами. У більшості цих випадків СЗМ використовується для якісної та напів-кількісної оцінки, і наразі, в загальному випадку, не є рекомендованим для метрологічних цілей. Стандартизація таких вимірювань здійснюється тільки для чітко визначених об'єктів діагностики.

Чимало робіт присвячено узагальненню та систематизації підходів до розгляду особливостей взаємодії зонду СЗМ з поверхнею в різноманітних застосуваннях. Проте з появою нових матеріалів і структур, технологій отримання, способів модифікації і, загалом, реалізацією нових передових інноваційних досліджень особливо актуальною залишається розробка системного підходу у вирішенні діагностичних завдань, який би поєднував різні методичні та аналітичні інструменти в СЗМ з урахуванням

метрологічних особливостей діагностики. Розробці таких діагностичних підходів та впровадженню їх в сучасні наукові та прикладні дослідження і будуть присвячені розділи 2-5 цього дисертаційного дослідження.

1.2 Вуглецеві плівки

Протягом останніх років значно зріс інтерес до наноструктурованих сенсорних матеріалів для детектування різних газів, зокрема у формі тонких плівок [28, 29]. Такі плівки, очікувано, демонструватимуть кращі сенсорні властивості при обробці їх поверхні (при формуванні нанопористого рельєфу) у зв'язку із збільшенням ефективної площі [30]. Крім того, селективність і швидкість реакції таких сенсорів сильно залежать від структури та функціоналізації їх поверхні [31, 32]. Прилади на їх основі мають гарну чутливість, широкий діапазон робочих температур і стабільність. Крім того, такі сенсори є особливо актуальними для масового виробництва.

Нанопористі вуглецеві плівки є досить перспективними кандидатами для передових застосувань в сучасній сенсорних системах через їх привабливі властивості. Вуглецеві плівки демонструють хороші сенсорні властивості для детектування парів води [33], NO_2 [34, 35], NH_3 [36] та інших газів.

У зв'язку із таким значним інтересом до цих матеріалів з'являється потреба у експрес методах діагностики сенсорних властивостей структур, які були виготовлені на їх базі. Вирішення цієї проблеми можливе, зокрема, шляхом застосування діагностичних можливостей скануючої зондової мікроскопії, зокрема її методики атомно-силової спектроскопії [37, 38]. Реалізації такого підходу до дослідження наноструктурованих вуглецевих плівок буде присвячено розділ 3 цього дисертаційного дослідження.

1.3 Напівпровідникові синтетичні алмази

Напівпровідниковий алмаз унікальний завдяки своїм фізичних властивостям, таким як рекордна теплопровідність $22 \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$ при $T = 300 \text{ К}$, висока напруга електричного пробою (10 МВ/см), висока рухливість дірок і електронів (1800 і $2200 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ відповідно). Він є перспективним матеріалом для створення потужних, високочастотних та радіаційно-стійких електронних пристроїв. Висока теплопровідність алмазу, яка в 6 разів більша ніж для Cu і в 16 разів ніж в Si обумовлює перспективу його використання в якості тепловідводів в приладах силової високочастотної електроніки (діоди Ганна, НЕМТ, транзистори GaN -на-алмазі). На сьогодні вже виготовлені експериментальні зразки алмазних детекторів частинок радіаційного випромінювання [39] та діодів Шотткі з напругою пробою до $7\div 10 \text{ МВ}\cdot\text{см}^{-1}$ [40] і прямим струмом до 10 А [41]. На основі CVD алмазу, вирощеного на НРНТ алмазних підкладках, створено біполярні [42] і польові [43] транзистори.

Найбільш перспективним методом отримання напівпровідникових монокристалів алмазу високої структурної досконалості є кристалізація з розчинів вуглецю в розплавах металів при високих тисках та температурах (НРНТ-кристалізація). Важливо, що напівпровідникові кристали алмазу можна отримувати шляхом легування електрично активними домішками в процесі росту, у першу чергу домішкою бору для отримання кристалів p -типу провідності.

Водночас можливість використання напівпровідникових алмазів обмежена рівнем розуміння структури, характеристик та особливостей утворення дефектів кристалічної структури. Однією із перспективних методик для вирішення цих проблем є скануюча зондова мікроскопія. Її можливості не обмежуються лише вивченням поверхневих морфологічних дефектів ростових граней кристалу алмазу чи виготовлених із нього напівпровідникових підкладок а поширюються й на електричні властивості, такі як локальний розподіл поверхневого потенціалу та концентрація легуючої домішки. Реалізації такого набору методів локальної електрофізичної

діагностики для вивчення властивостей напівпровідникових синтетичних алмазів буде присвячено розділ 4 цього дисертаційного дослідження.

1.4 Епітаксійні напівпровідникові структури GeSn/Ge/Si

Прямозонні напівпровідникові сплави GeSn є досить перспективним матеріалом завдяки можливості моделювання їх зонної структури аж до перетворення із непрямозонного стану в прямозонний а також завдяки можливості монолітної інтеграції в існуючу кремнієву технологію у якості світловипромінюючих і фоточутливих пристроїв, які працюють в інфрачервоному діапазоні [44]. Протягом останніх років було докладено значних зусиль для отримання сплавів GeSn з високою кристалічною якістю [45], оптичними [46] та електрофізичними властивостями [47–49]. Більше того, були розроблені та випробувані різноманітні оптоелектронні та фотонні прилади на основі GeSn серед яких, зокрема, фотодетектори середнього інфрачервоного діапазону [50–52], світловипромінювальні діоди [53], безперервні та імпульсні лазери [54, 55]. Успішність їх конструкції вимагає реалізації сплавів GeSn із прямою забороненою зоною у зв'язку з перспективою досягнення високої поглинальної здатності та високої ефективності випромінювання в ІЧ діапазоні. Перехід від непрямозонного до прямозонного стану забороненої зони в $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ спостерігається в діапазоні $6\% < x < 13\%$ залежно від значення деформації в цьому шарі [56, 57]. Для деформованих при стисненні шарів GeSn, які були вирощені на підкладках Ge або Si точка перетину (переходу до прямозонного напівпровідника) навіть зміщується в сторону більших концентрацій олова. На додаток до прямого зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням вмісту Sn, мала ефективна маса плівок GeSn з високим вмістом олова [58] робить їх привабливими для застосування при виготовленні польових транзисторів [59–61]. Однак це застосування обмежене наявністю дефектів кристалічної структури та поділу фаз, що впливає на провідність каналу в таких структурах [62].

Хоча останні дослідження показують значний вплив об'ємних і поверхневих дефектів на оптичні та провідні характеристики сплавів GeSn, було проведено дуже мало досліджень щодо дослідження останніх на нанорозмірному рівні. Зокрема, впливу поверхневої сегрегації Sn і її зв'язок із локальними електрофізичними властивостями є недостатньо вивченими. Детальнішому дослідженню цієї проблеми буде присвячено розділ 5 цього дисертаційного дослідження.

Висновки до розділу 1

Вуглецеві наноструктуровані плівки є перспективним матеріалом у якості чутливого елементу в сучасних сенсорних системах, проте є проблема експрес-оцінки їх властивостей прямо в технологічному циклі. Напівпровідникові синтетичні алмази активно застосовуються в сучасній силовій електроніці. Шляхом виготовлення напівпровідникових пластин із вирощених методом HPHT кристалів замість отримання їх із допомогою методу CVD можна добитись здешевлення кінцевих приладів, проте потрібне більш детальне вивчення як морфологічних, так і електрофізичних властивостей ростових граней таких кристалів та отриманих із них пластин на нанорівні. Сплав GeSn завдяки можливості переходу його зонної структури до прямозонного стану шляхом збільшення концентрації олова є перспективним у ряді застосувань, зокрема в якості світловипромінюючих та фоточутливих пристроїв. Проте тут також існує потреба у вивченні локальних морфологічних та електрофізичних властивостей такого матеріалу, зокрема процесу утворення мікрониток високої кристалічної якості та із високим вмістом олова на поверхні плівки GeSn при її охолодженні після вирощування. Для вирішення цих задач перспективним є застосування електросилових та струмочутливих методів скануючої зондової мікроскопії завдяки низці своїх унікальних властивостей таких як високий ступінь локальності досліджень, висока чутливість та широкий спектр діагностичних методик.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЇ СЗМ ДОСЛІДЖЕНЬ

Сучасні скануючі зондові мікроскопи представляють собою цілий вимірювально-діагностичний комплекс і об'єднують в собі цілий спектр методів та засобів для проведення вимірювань властивостей досліджуваної поверхні. В загальному випадку ці методи можна умовно розділити на дві категорії – методи в основі яких лежать фізичні електричні та силові взаємодії між вістрям зонду та поверхнею. Серед цих методів і скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) і атомно-силова мікроскопія (АСМ) та її похідні методики: магнітно-силова мікроскопія (МСМ) [63], Силовий Кельвін-зонд мікроскопія (СКЗМ) [3, 4] та електростатична мікроскопія (ЕСМ) [64, 65]. Серед широкого спектру методик СЗМ можна виділити ще одну підгрупу – так звані двопробні методики. Їх реалізація базується на використанні АСМ для картографування рельєфу поверхні та контролюванні силової взаємодії зонд-поверхня. Паралельно із цим відбувається процес вимірювання з допомогою незалежних каналів вимірювання. Серед таких методик провідна атомно-силова мікроскопія (П-АСМ), скануюча мікроскопія опору розтікання (СМОР) та скануюча ємнісна мікроскопія (СЕМ).

Крім картографування властивостей поверхні з допомогою згаданих вище методів можна отримати спектроскопічні дані у вибраній точці поверхні. Так, наприклад, з допомогою атомно-силової спектроскопії можна отримувати важливу інформацію про специфіку міжмолекулярної взаємодії [66, 67] і, також, проводити наномеханічні дослідження локальних властивостей поверхні [68]. В свою чергу, паралельне застосування методик АСМ, електросилових та струмочутливих методик СЗМ дозволяє отримувати вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики поверхонь із високою роздільною здатністю (площа контакту зонд-поверхня при таких вимірюваннях зазвичай складає 10-100 нм²) [69]. Крім того, більшість сучасних

зондових мікроскопів здатні успішно виконувати задачі зондової літографії та маніпулювання і підготовки нанорозмірних об'єктів [70, 71].

2.1 Атомно-силова мікроскопія

В основі методики АСМ лежать одні із найпоширеніших взаємодій в природі – відштовхування та притягання між різними тілами. Серійні зондові мікроскопи, які використовуються в сучасних вимірюваннях зазвичай складаються із наступних структурних елементів (рис. 2.1): власне зонду мікроскопа, сканера для його переміщення, системи реєстрації взаємодії вістря із поверхнею, системи зворотного зв'язку, системи шумо- та віброізоляції та робочого місця оператора.

Під час проведення вимірювань спеціалізована система контролю (п'єзосканер) здійснює точне растрове переміщення вимірювального елементу – зонду мікроскопа. Зонд являє собою МЕМС-пристрій, який складається із пружної консолі та закріпленого на ній конічного чи пірамідального вістря із радіусом кривизни його вершини в діапазоні від одиниць до десятків нанометрів. За рахунок вертикальних переміщень зонду п'єзосканером підтримується постійне значення сили його взаємодії із поверхнею. Ці вертикальні переміщення відбуваються завдяки зміні величини напруги на керуючих електродах, що відповідають за переміщення сканера по осі Z. Пізніше, вони шляхом спеціальних попередньо проведених калібрувань перетворюються у тривимірні масиви даних – топографічні АСМ- зображення досліджуваної поверхні.

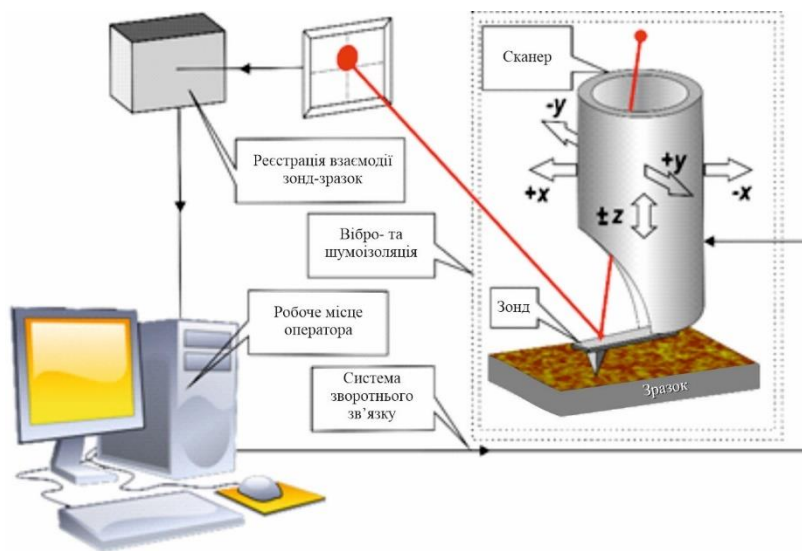


Рисунок 2.1 – Функціональна схема скануючого зондового мікроскопу [72]

Силова взаємодія зонд-поверхня має три варіанти реалізації – безперервний контакт, періодичний контакт (*англ. tapping mode*) та безконтактний. В контактному режимі у всіх точках сканованої поверхні системи зондового мікроскопу підтримують сталою величину прогину консолі зонда. Це відповідає стану рівноваги усіх сил, які діють на зонд з боку поверхні та сили, з якою сам зонд притискається до поверхні, що викликана прогином його консолі. В інших двох режимах використовуються методи модуляції. Їх реалізація полягає у вібруванні зонду на частоті власного механічного резонансу (або на близькій до неї частоті), при цьому в контурі зворотного зв'язку відслідковуються зміни амплітуди, частоти чи фази цих коливань для підтримування сталої сили взаємодії вістря зонду із досліджуваною поверхнею. Ці методи також називаються динамічними.

Очевидно, що вимірювання абсолютних значень вигину у згаданих вище трьох режимах роботи АСМ для картографування профілю поверхні не потрібні. Проте вони є дуже важливими в силових спектроскопічних вимірюваннях (в методиці атомно-силової спектроскопії).

Для математичного опису взаємодії вістря зонду із поверхнею застосовуються різні фізичні моделі [8, 73]. Найпростіша модель міжатомних сил, з допомогою якої

можна описати як короткодійчі сили відштовхування так і далекодійчі сили притягування базується на потенціалі Леннарда-Джонса. Він описується наступною формулою:

$$V = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

де ε - глибина потенційної ями (величина сили відштовхування), σ - міжатомна відстань, на якій значення потенціалу дорівнює нулю, r – змінна, яка позначає міжатомну відстань між двома частинками.

2.2 Атомно-силова спектроскопія

При застосуванні методики атомно-силової спектроскопії взаємодія зонду мікроскопа із досліджуваною поверхнею характеризується трьома далекодійчими силами взаємодії. Капілярними, електростатичними та силами Ван-дер-Ваальса. Капілярні сили виникають через поверхневий натяг рідини, яка конденсується з повітря. Кулонівські сили і сили подвійного електричного шару складають сили електростатичної взаємодії. Сили Ван-дер-Ваальса у свою чергу складаються з диполь-дипольних, диполь-неполярних та неполярних взаємодій. Ці три складових Ван-дер-Ваальсових взаємодій відомі як орієнтаційна взаємодія (або сила Кізона), індукційна взаємодія (або сила Дебая) та дисперсійна взаємодія (або сила Лондона), відповідно. Поєднання сил подвійного зарядженого шару і Ван-дер-Ваальса відоме також як сили Дерягіна-Ландау-Верві-Овербека [74].

Серед згаданих сил взаємодії сила Ван-дер-Ваальса присутня завжди. Капілярні сили можуть бути усунені, якщо наноманіпуляції здійснювати у вакуумній камері. Кулонівські взаємодії, які пов'язані із зарядженими частинками можуть бути мінімізовані належним заземленням взаємодіючих об'єктів. Електростатичні сили через подвійний електричний шар можуть залишатися між двома об'єктами які взаємодіють через рідкий зовнішній шар дисоційованих груп OH^- і H^+ адсорбованої

із атмосфери води. Однак, як і у випадку капілярних сил, подвійного електричного шару можна позбутися у вакуумі. З точки зору величини, найбільший і найменший внесок дають капілярні і електростатичні сили, відповідно [75].

Дані, отримані з допомогою методу атомно-силової спектроскопії називаються силовими кривими – залежностями сили взаємодії зонду з поверхнею від відстані від його вістря до останньої [76].

Для підвищення достовірності моделювання взаємодії між АСМ і зразком вводяться інші силової взаємодії окрім сили Ван-дер-Ваальса. Наступні моделі можуть включати сили взаємодії, такі як адгезія, когезія, капілярні і сили поверхневого натягу між двома взаємодіючими об'єктами. Хоча модель адгезії описує взаємодію сферичних об'єктів і плоскої поверхні, вона може бути узагальнена на випадок двох взаємодіючих сферичних об'єктів використовуючи ефективний радіус. Опис моделі виглядає наступним чином:

$$\begin{aligned} F_{adh}(h) &= -4\pi\gamma_{12}R_{tip}\left(1 - \frac{h-2d}{2r_1}\right) \\ \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}, \\ W_{12} &= 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

де R_{tip} – радіус закруглення вістря; γ_{12} – поверхнева енергія між двома взаємодіючими об'єктами, W_{12} – робота адгезії між сферою і плоскою поверхнею (застосовується тільки при взаємодії Лондона), h – відстань між вістрям та зразком, d – товщини шару рідини, r_1 – радіус кривизни меніска.

Електростатичну взаємодію між двома електрично зарядженими об'єктами можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} W_{col}(h) &= \frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0h} = \frac{z_1z_2e^2}{4\pi\epsilon_0h}, \\ F_{col}(h) &= -\frac{dW_{col}(h)}{dh} = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon h^2} = \frac{z_1z_2e^2}{\pi\epsilon_0\epsilon h^2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

де Q_{12} – електричний заряд, ϵ_0 – стала діелектричної проникності, ϵ – діелектрична стала, e – заряд електрона, z_{12} – валентність іона.

ДКР модель [77, 78] розглядає як сили притягання, так і сили відштовхування між двома об'єктами, що схоже на модель ДМТ. Основна відмінність полягає в означенні цих сил. Повний запис моделі ДКР є наступним:

$$F_{ts}(z) = \begin{cases} f_0 R \left[-\left(\frac{\sigma}{z}\right)^2 + \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^8 \right] & \text{для } z > z_0 \\ g_0 (z_0 - z)^{\frac{3}{2}} & \text{для } z \leq z_0 \end{cases}$$

$$g_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi \left(\frac{1-\nu_t^2}{\pi E_t} + \frac{1-\nu_s^2}{\pi E_s} \right)} \sqrt{R}, \quad (2.4)$$

$$f_0 = \frac{2}{3} \pi^2 \epsilon \rho_1 \rho_2 \sigma^4$$

де z – відхилення вістря, $z_0 = \sigma$ – відстань на якій енергія потенціалу Леннарда-Джонса мінімальна, R – ефективна кривизна зонд-зразок; ρ_i – атомарна/молекулярна густина, ϵ – мінімум енергії потенціалу Леннарда-Джонса, ν_s і ν_t – коефіцієнти Пуассона для зонда і зразка, відповідно. E_t і E_s – модулі пружності зонда і зразка, відповідно.

Залежно від відповідних умов, в контактній моделі вводяться спрощення параметрів контакту, таких як величина і площа деформації в контакті. У літературі механіка наноконтакту, як правило, розглядає сили взаємодії між двома контактуючими об'єктами в базовій моделі контакту Герца [17, 18]. Модель ДМТ [10, 11] розглядає далекодіюче притягування і низьку адгезійну взаємодію. Геометрія зонд-зразок залишається Герцовою. Модель застосовна до жорстких систем і, може недооцінювати реальну площу контакту через геометричні обмеження. Модель записується наступним чином:

$$P = \frac{K a^3}{R} - 2\pi R W_{ts}, \quad (2.5)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R}, \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s}, \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left[\frac{1-\nu_t^2}{E_t} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right], \quad (2.8)$$

де R – ефективна кривизна зонд-зразок, K – приведений модуль пружності зонд-зразок. $W_{ts} = 2\sqrt{\gamma_t\gamma_s}$ – робота адгезії зонду і зразка, і $\gamma_t\gamma_s$ – поверхневі енергії зонда і зразка, відповідно.

Незважаючи на різноманіття фізичних моделей найчастіше уживаною для опису взаємодії зонду із досліджуваною поверхнею при проведенні наномеханічних вимірювань є Модель Герца [17] у наближенні для сферичного вістря зонду мікроскопу, яка визначається рівністю:

$$F = 3/4 E / (1-\nu^2) \sqrt{R(h-h_0)^3} \quad (2.9)$$

де E – модуль пружності, ν – коефіцієнт Пуассона, R – радіус вершини вістря, h – глибина проникнення в поверхню, h_0 – рівень поверхні. Такий вибір забезпечує хорошу відтворюваність результатів та відносну простоту їх обробки.

Вимірювання роботи адгезії.

Роботу адгезії можна виміряти безпосередньо з допомогою методу АСМ-спектроскопії на нанорозмірному рівні. Цей метод дозволяє реєструвати силу взаємодії вістря зонду з поверхнею в залежності від відстані. Такі вимірювання проходять у наступній послідовності (рис. 2.2) – вістря зонду АСМ підводиться до поверхні, захоплюється поверхнею за рахунок сил близької взаємодії і після цього виводиться з поверхні. Щоб відвести зонд від поверхні, необхідно докласти певне зусилля відриву.

Силові криві потрібно коректно порівнювати між собою. Для цього всі вимірювання проводяться в один підхід, з однаковими налаштуваннями вимірювальної системи та одним і тим самим зондом АСМ. Відтворюваність результатів підтверджується кількома циклами повторних вимірювань. Форма вістря алмазного зонду контролюється до і після вимірювань за допомогою тестової сітки TGT-1 (MicroMasch). Константа пружності кантилевера визначається еталонним кантилеверним методом [79]. Застосовуються загальноприйняті процедури калібрування та обробки даних [15, 80, 81].

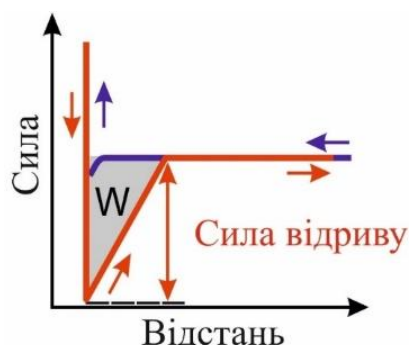


Рисунок 2.2 – Схематичне представлення процесу запису силових кривих. Синя лінія – підведення вістря зонду до поверхні, червона – відведення.

Зонд може відриватися від поверхні більшої висоти, ніж він був захоплений (трикутник зі знаком W). Цей гістерезис обумовлений поверхневою адгезією, а її робота дорівнює площі трикутника. Форма петлі гістерезису може бути більш складною у разі багатостадійного відриву, проте в наших вимірах була виявлена тільки область трикутної форми. Абсолютна величина роботи адгезії визначається як:

$$W_a = \frac{F_{pull-off}^2}{2k}, \quad (2.10)$$

де k – константа жорсткості кантилевера зонду АСМ. В цьому випадку енергію адгезії можна оцінити із значенням критичної сили відповідно до моделі Джонсона-Кендалла-Робертса (ДКР) [82, 83]:

$$W_{adh} = \frac{F_{pull-of}}{1,5\pi R}, \quad (2.11)$$

де R – радіус вістря зонду АСМ. Виміряна адгезія вістря зонду головним чином має місце за рахунок сил Ван-дер-Ваальса та капілярних сил. Однак, капілярна сила, достатня для розриву водного містка між голкою та поверхнею (див. рис. 2.3), може бути використана для оцінки крайового кута змочування на нанорозмірному рівні [84]. У випадку для сферичного вістря зонду та плоскої поверхні капілярна сила може бути записана наступним чином [85]:

$$F = \pi\sigma R \sin \beta (2 \sin(\Theta_{surf} + \beta) + R \sin \beta (r^{-1} - L^{-1})) \quad (2.12)$$

де $r = \frac{R(1 - \cos \beta) + D}{\cos(\Theta_{surf} + \beta) + \cos \Theta_{tip}}$, $L = R \sin \beta - r(1 - \sin \Theta_{surf} + \beta)$, σ – поверхневий натяг рідини,

Θ_{surf} , Θ_{tip} – контактні кути поверхні та зонду відповідно. Інші параметри зазначені на рис. 2.3.

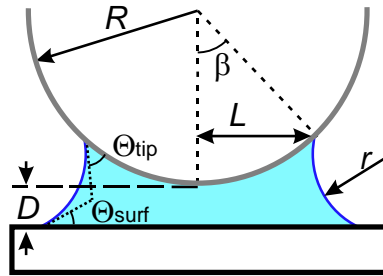


Рисунок 2.3 – Схема капілярного містка зонд-поверхня [86].

2.3 Провідна атомно-силова мікроскопія

Одним із струмочувливих методів АСМ є П-АСМ [21]. В ньому (рис. 2.4) в кожній точці сканованої поверхні реєструється постійний електричний струм i при прикладанні постійної напруги зміщення V між вістрям АСМ і другим електродом (провідна підкладка або планарний електрод, розташований на поверхні зразка). Для

успішного виконання цієї схеми вимірювання потрібно вибрати відповідний провідний зонд, режим вимірювання та попередній підсилювач струму. Вимірювання струму здійснюється з використанням трансїмпедансного підсилювача з різною величиною коефіцієнта підсилення.

Оскільки вимірювання проводяться на повітрі, то наступним критичним параметром стає чистота поверхні зразка, яка визначає якість контакту зонд-поверхня. Основними забрудненнями є конденсована з повітря вода та різного роду органічні забруднення. Під час сканування вістря покривається цими забрудненнями і втрачає свою провідність. Пасивація вістря призводить до зміни значень струмів, які реєструються. Провідність вістря іноді можна відновити, подавши імпульс напруги значної величини.

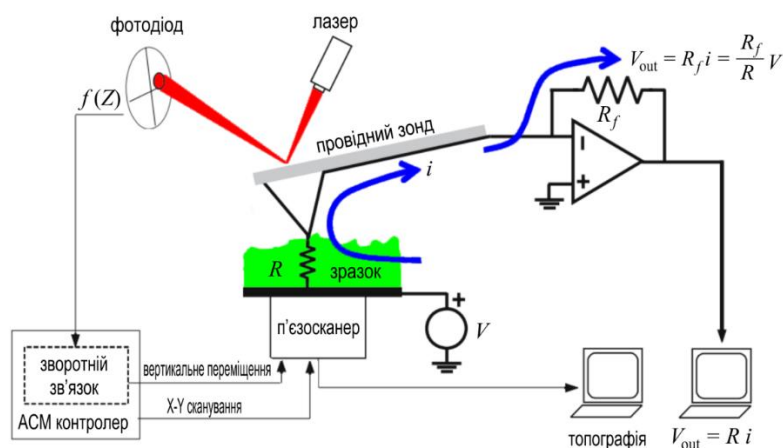


Рисунок 2.4 – Схема експериментальної установки для П-АСМ постійного струму (R – опір досліджуваного зразка).

Слід наголосити, що правильний вибір полярності та величини напруги, прикладеної до зонду/зразка, дозволяє суттєво зменшити вірогідність забруднення зонду та неконтрольованої модифікації досліджуваної поверхні.

Так, у режимі картографування провідності поверхні метод П-АСМ є дуже близьким до скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), коли на поверхні напівпровідника присутній шар оксиду. В СТМ зонд реєструє електрони, які

тунелюють в повітря(вакуум), в П-АСМ – електрони, які тунелюють крізь шар окислу. Якщо до зразка прикладена негативна напруга, то зонд виступає у якості колектора електронів (площа контакту 10-50 нм²). Така схема прикладання напруги є привабливішою, оскільки по-перше, характеристики бар'єру «напівпровідник-оксид» є значно краще передбачуваними, ніж бар'єр «П-АСМ зонд-оксид». По-друге, зона емісії для інжектування з підкладки є однорідною і, в основному, залежить від площі контакту зонд-поверхня. Тоді як у протилежному випадку (інжектування із зонду) зона емісії залежить від радіусу кривизни зонду та випадкової конфігурації нерівностей самого вістря [22]. По-третє, оскільки зонд постійно перебуває в контакті з гідрофільною поверхнею, то постійно переміщає воду та різноманітні домішки і забруднення по поверхні. Прикладання напруги зміщення викликає появу сильного електричного поля між зондом та підкладкою, яке іонізує краплі води і утворені ОН-іони відіграють роль окислювачів для хімічних реакцій. Якщо до зонду прикладено негативний потенціал, то ОН-іони будуть притягуватись до поверхні зразка, де модифікуватимуть поверхню, перешкоджаючи протіканню струму. Якщо на вістрі позитивна напруга, то ОН-іони притягуватимуться до нього і поверхня модифікуватись не буде, хоча існує ймовірність модифікації вже самого зонду.

В П-АСМ вимірюваннях силові характеристики взаємодії зонд-поверхня контролюються так як і при звичайних АСМ вимірюваннях в контактному режимі. Отримання якісних зображень чи вольт-амперних характеристик вимагає, з одного боку надійного механічного контакту зонд-поверхня, а з іншого – механічна взаємодія не повинна приводити до пошкодження зонду чи поверхні. Найкращими, у більшості випадків, є металізовані АСМ зонди із пружністю кантилевера (консолі) порядку 0,1 Н/м.

2.4 Силова Кельвін-зонд мікроскопія

При проведенні вимірювань з режимі СКЗМ взаємодія провідного зонду мікроскопа та провідного зразку розглядається на основі моделі плоского конденсатора. Електростатична сила, яка виникає між ними в такому випадку дорівнює:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2, \quad (2.13)$$

де F_{el} – електростатична сила, ΔV – різниця потенціалів між зондом і зразком. Тут ΔV є сумою власної контактної різниці потенціалів (КРП) між матеріалами зонду та зразка і прикладеної зовні постійної V_{DC} та змінної V_{AC} напруги:

$$\Delta V = V_{DC} - V_{CPD} + V_{AC} \sin(\omega t). \quad (2.14)$$

Об'єднавши рівняння 2.12 та 2.13, матимемо:

$$F_{el} = \frac{\partial C}{\partial z} \left((V_{DC} - V_{CPD})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) + \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos(2\omega t) \quad (2.15)$$

Наведене вище рівняння ілюструє, що прикладена змінна напруга частотою ω викликає електростатичну силу, модульовану одночасно на частотах ω і 2ω , яка може бути виміряна безпосередньо за коливанням кантилевера зонду. Найважливішим є той факт, що амплітуда коливань з частотою ω падає до 0, коли $V_{DC} = V_{CPD}$, і тоді спрацьовує сама ідея «занулення» електростатичної сили взаємодії зонд-поверхня і таким чином визначається поверхневий потенціал в амплітудно модульованій СКЗМ.

Відповідно, градієнт F_{el} сили визначається похідною:

$$F'_{el} = \frac{\partial F_{el}}{\partial z} . \quad (2.16)$$

Таким чином,

$$F'_{el} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left((V_{DC} - V_{CPD})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V_{AC}^2 \cos(2\omega t) \quad (2.17)$$

Аналогічно, $V_{DC} = V_{CPD}$ коли амплітуда модуляції градієнта електростатичної сили при ω впаде до 0. В такій реалізації основою для "занулення" стає градієнт електростатичної сили, що і дозволяє знайти поверхневий потенціал при частотній модуляції в СКЗМ.

Модульовану електростатичну силу, в результаті прикладання змінної напруги зміщення між зондом і зразком, зручно вимірювати за допомогою реєстрації коливань кантилевера. Частота змінної напруги зміщення, як правило, підбирається такою, щоб відповідала резонансній частоті кантилевера АСМ для підвищення чутливості, яка визначається його добротністю. Сигнал зворотного зв'язку СКЗМ, використовуючи амплітуду коливань в якості вхідних даних, регулює постійну напругу зміщення доти, доки амплітуда коливань не знизиться до нуля, тобто доки V_{DC} не дорівнюватиме КРП (АМ-СКЗМ). Отриману таким чином карту розподілу КРП неважко трансформувати в карту роботи виходу електрону із матеріалу користуючись рівнянням:

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{tip} - \Phi_s}{-e} , \quad (2.18)$$

де Φ_{tip} і Φ_s є роботами виходу електрона із матеріалу зонду та зразка відповідно, а e — елементарний заряд. Для розрахунку роботи виходу електрона для зонду мікроскопу проводяться калібрувальні СКЗМ-вимірювання поверхні високоорієнтованого піролітичного графіту.

Реєстрування градієнта електростатичної взаємодії є більш складним (методика ЧМ-СКЗМ). Градієнт сили змінює ефективний коефіцієнт пружності кантилевера. Якщо помістити провідний кантилевер в електричне поле, то його ефективний коефіцієнт пружності буде сумою його власної пружності та пружності привнесеної градієнтом електростатичної сили.

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F_{el}}{\partial z} . \quad (2.19)$$

Резонансна частота кантилевера залежить від коефіцієнта пружності як:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} , \quad (2.20)$$

де m – маса зонду.

Тому градієнт електричної сили викличе зміну резонансної частоти:

$$\Delta\omega \approx -\frac{\omega}{2k} \left(\frac{\partial F_{el}}{\partial z} \right) . \quad (2.21)$$

Коли градієнт електричної сили модулюється прикладанням змінної напруги, то резонансна частота кантилевера також буде модульованою. Як відображено в рівнянні 2.20, резонансна частота модулюється як на частоті змінної напруги зміщення ω так і її другої гармоніки 2ω . Якщо частота механічних коливань кантилевера відповідає резонансній ω , і при цьому одночасно прикласти змінну напругу зміщення на частоті ω_m , як правило це одиниці кГц, то модуляція резонансної частоти призведе до росту амплітуд бічних смуг частотного спектру $\omega \pm \omega_m$ і $\omega \pm 2\omega_m$. Ці смуги і використовуються електронікою СЗМ для проведення вимірювань.

Реконструювання карт СКЗМ

На поверхнях з негладким рельєфом реальна роздільна здатність знижується через те, що у взаємодії з поверхнею все ж таки прийматиме участь якась частина

бічної поверхні зонду. Наприклад, у момент, коли він починає картографувати різкий виступ рельєфу, то у підніжжя виступу працюватиме і вістря і бічна сторона зонду, а на підйомі основний внесок складатиме фрагмент бічної поверхні конусу зонду. Це погіршить локальність вимірювань і може спотворювати амплітуду сигналу. Тому на поверхнях з перепадом рельєфу більше 10нм результуюче зображення СКЗМ буде згортою сигналів реєстрованих від вістря зонду та частини його бічної поверхні, а також міститиме певні складові шуму (вібраційні, електронні та ін.). Формалізовано це можна представити як

$$V_{DC}(x, y, z) = \text{PSF}(x, y, z) * V_{CPD}(x, y, z) + N(x, y, z), \quad (2.22)$$

де $\text{PSF}(x, y, z)$ – функція розсіяння точки для зонду, $N(x, y, z)$ шум.

Стандартним рішення цієї проблеми є проведення реконструкції (деконволюції) зображень [87–90]. Підходи різняться способами практичної реалізації, але основний алгоритм включає в себе побудову точкової функції розсіяння зонду, оцінку і мінімізацію шумів та реконструкцію зображення:

$$V_{CPD}(x, y, z) = \text{PSF}(x, y, z)^{-1} * (V_{DC}(x, y, z) - N(x, y, z)). \quad (2.23).$$

Точкова функція розсіяння пов'язана із геометрією зонду, тому в її побудові використовувались попередні розробки щодо відновлення форми вістря зонду методом сліпої реконструкції та з використанням відповідної тестової ґратки. Вплив решти елементів зонду враховувався через ітераційну оптимізацію форми та розмірів PSF. Код комп'ютерної програми реконструкції карт СКЗМ реалізований в програмному пакеті MathWorks MATLAB. У якості тестового об'єкта використано напівпровідникову структуру GaN, яка містить три шари AlGaIn із поступовим наростанням та спаданням вмісту Al (рис. 2.5). Ширина кожного шару складає 100 нм. На карті поверхневого потенціалу поперечного шліфу тестової структури чітко проявились складові структури: опорний шар GaN, буферний шар GaN нарощений

безпосередньо перед нанесенням шарів AlGaIn, шари AlGaIn та розмежовуючі шари GaN між ними. Зона праворуч відповідає композиту, який закривав поверхню пластини в процесі приготування шліфу. Перед проведенням деконволюції на карті СКЗМ були мінімізовані шуми, привнесені адсорбентом на поверхні та різкими перепадами рельєфу. Видалення шуму здійснювалось стандартним набором фільтрів, які входять до програм аналізу СЗМ зображень.

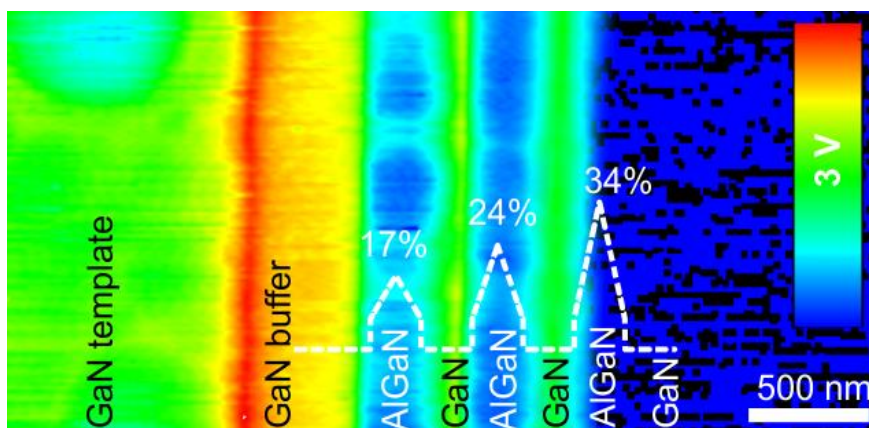


Рисунок 2.5 – ЧМ-СКЗМ карта поверхневого потенціалу та схема трьохшарової тестової структури GaN/Al_xGa_{1-x}N. Відсотки відповідають максимальній величині вмісту алюмінію.

На рисунку рис. 2.6а показане 2D зображення вихідної PSF, форма та розмір якої оптимізувались (рис. 2.6б-г). Критерієм оптимальності PSF слугувала якість відновленого зображення, на якому сигнал від шарів мав бути більш чітким і при цьому були відсутні артефакти. Видно, що у порівнянні із вихідним зображенням (рис. 2.6д) відновлені зображення (б') та (в') містять «фантомні» періодичні смуги, які є виключно результатом цифрової обробки і не пов'язані з елементами реальної структури. Це добре видно на відповідних перерізах реконструйованих карт (рис. 2.6е, криві 2 та 4). На зображенні, реконструйованому з використанням оптимальної PSF (див. рис. 2.6в, крива 3), спотворення відсутні за виключенням невеликих ділянок з

різкими перепадами контрасту. Для уникнення цього ефекту був використаний алгоритм MATLAB, який базується на локалізації областей карти СКЗМ з різкими перепадами контрасту та використанням середньозважених величин.

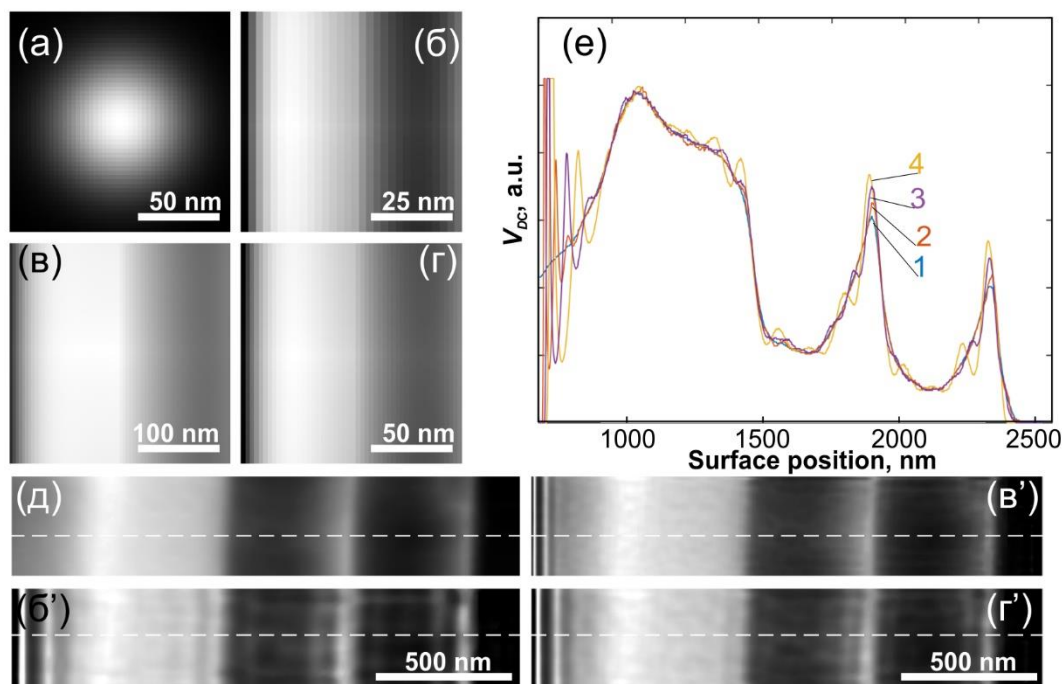


Рисунок 2.6 – Реконструкція СКЗМ зображень тестової структури GaN/Al_xGa_{1-x}N: вихідна (а), занижена (б), завищена (г) та оптимальна (в) PSF. Карти ЧМ-СКЗМ: виміряна (д) та відновлені з використанням відповідних PSF (б', в', г'). Перерізи карт уздовж штрихових ліній (е). Криві 1-4 відповідають картам (д-г').

Кінцевий результат реконструкції ілюструють перерізи рис. 2.7. З порівняння кривих 1 та 2 видно, що після деконволюції профіль розподілу сигналу (крива 2) став чіткіше вираженим, відновлені ділянки в областях із різкою зміною величини сигналу і при цьому відсутні артефакти цифрової обробки. Для якісного порівняння приведено модельний профіль заряду поверхні в цій структурі (крива 3), отриманий в 3D симуляторі нанопристроїв NextNano³, з використанням моделі, описаної в [91]. Характер розподілу контактної різниці потенціалів зонд-поверхня наслідуює розрахунковий розподіл заряду поверхні. Експериментальний розподіл потенціалу

поверхні і модельний розподіл локалізованого заряду не є тотожними. Заряд поверхні є тільки однією із складових поверхневого потенціалу, крім того, границі шарів і дефекти в них вносять суттєвий вклад в потенціал поверхні і їх врахування вимагає окремих розрахунків.

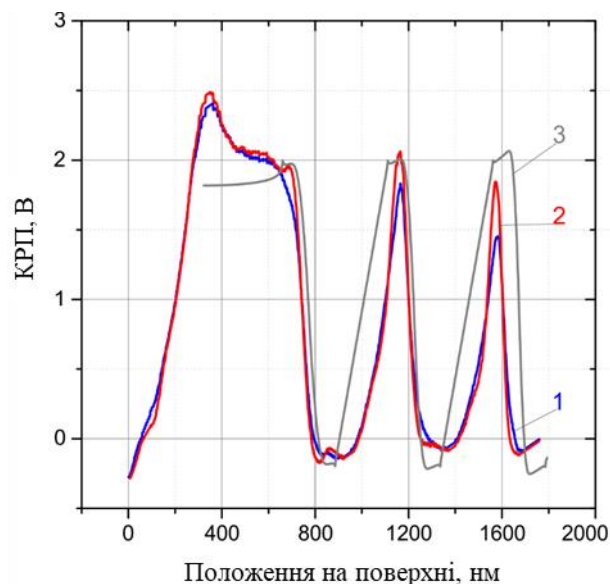


Рисунок 2.7 – Переріз виміряної (1) та реконструйованої (2) карт ЧМ-СКЗМ тестової структури $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Розрахований розподіл поверхневого заряду (3).

2.5 Скануюча мікроскопія опору розтікання

На відміну від класичних вимірювань опору розтікання СМОР базується на методі скануючої атомно-силової мікроскопії, де одним із контактів виступає струмопровідний зонд, що сканує поверхню досліджуваного зразка в контактному режимі. При цьому між зондом та контактом на зворотній стороні зразка прикладається напруга зміщення певної величини (рис. 2.8). На сьогоднішньому рівні реалізації СМОР дозволяє ідентифікувати локальні області з концентрацією вільних носіїв в діапазоні $10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ із планарною роздільною здатністю 3-7 нм (у вакуумі – менше 1 нм).

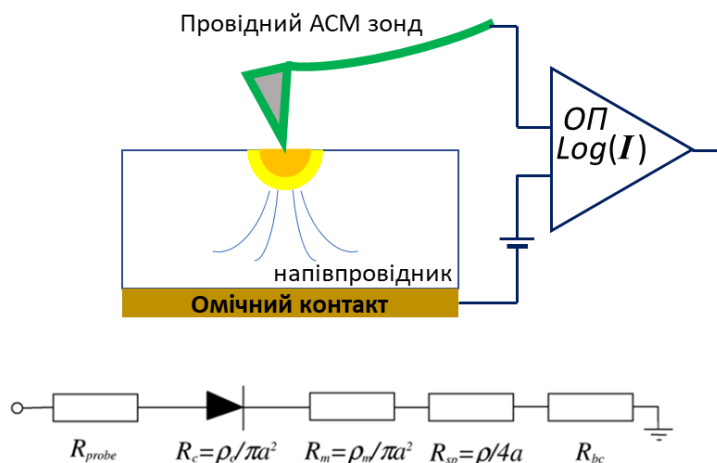


Рисунок 2.8 – Схема вимірювань опору розтікання в методі СМОР та еквівалентна схема послідовних опорів у вимірювальному ланцюгу.

Для реалізації методики СМОР скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000 (Bruker Inc.) було дооснащено апаратно-програмним модулем вимірювання опору розтікання. Схема вимірювань базується на вимірюванні опору з використанням логарифмічного підсилювача, де вихідна напруга пропорційна логарифму вхідної напруги і характеризує опір в колі вимірювань. Найважливішим призначенням логарифмічних підсилювачів, поряд із безпосереднім підсиленням, є стиснення широкого динамічного діапазону сигналу до його децибельного еквівалента. Перетворення сигналу з одного діапазону представлення в інший здійснюється через певне нелінійне перетворення.

Для звичайного випадку, коли оперуємо тільки напругами, незалежно від конструкції підсилювача, зв'язок між його параметрами наступний:

$$V_{out} = V_y \log \left(\frac{V_{in}}{V_x} \right), \quad (2.24)$$

де V_{out} – вихідна напруга, V_y – напруга нахилу (логарифм зазвичай має основу 10, тому у цьому випадку V_y береться у вольтах на декаду), V_{in} – вхідна напруга, V_x – напруга перетину (напруга V_{in} при якій $V_{out} = 0$).

У випадку нашої реалізації СМОР напруга перетину прийнята такою, що $V_{out} = 0$ відповідає опору кола вимірювань 10^6 Ом. Зміна вихідної напруги на 1 В відповідає зміні опору на один порядок. Застосована схема вимірювань має високу точність в межах семи порядків величини. В схему також входить компенсація температури та оптимізація лінійності. Співвідношення між вхідним струмом і вихідною напругою задається наступним чином:

$$V_{out} = +\log\left(\frac{I \cdot 10^6}{V_{DC}}\right) \text{ при } V_{DC} > 0; \quad (2.25)$$

$$V_{out} = -\log\left(\frac{I \cdot 10^6}{V_{DC}}\right) \text{ при } V_{DC} < 0. \quad (2.26)$$

Де V_{DC} – прикладена напруга зміщення між зондом на столиком (контактом на зворотній стороні зразка) мікроскопу.

З приведених співвідношень значення опору R можна записати як:

$$I = V_{DC} \left(\frac{10^{\pm V_{out}}}{10^6} \right), \quad (2.27)$$

$$R = 10^{6 \pm V_{out}}, \quad (2.28)$$

де \pm відповідає знаку прикладеної напруги зміщення.

Графік відповідності напруги логарифмічного підсилювача величині опору приведений на рис. 2.9. Відповідність експериментальних значень V_{out} опору кола

вимірювань перевірялась з використанням набору високоточних тестових опорів за відповідними процедурами калібрування.

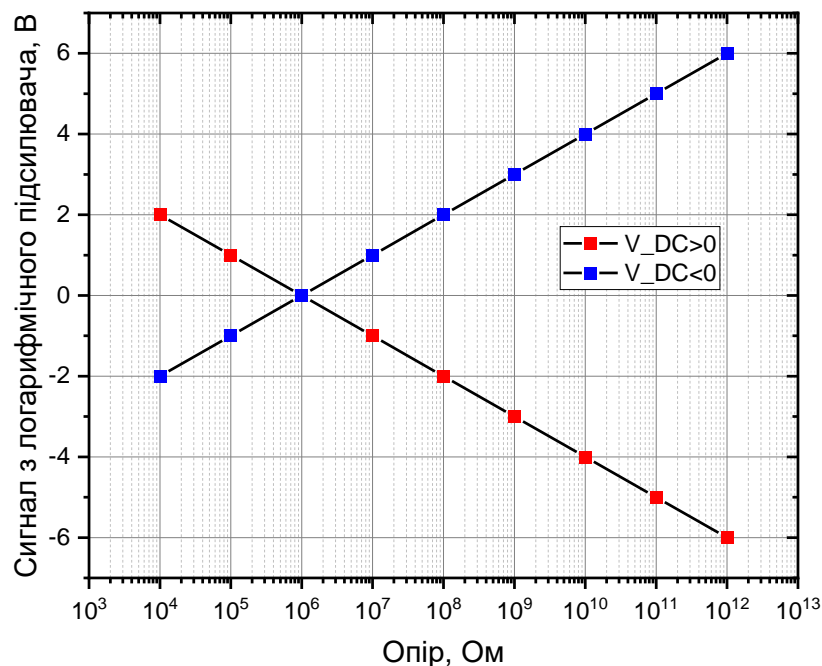


Рисунок 2.9 – Графік відповідності сигналу логарифмічного підсилювача значенням опору кола вимірювань.

В електромеханічній моделі СМОР коло вимірювання слід розглядати як послідовне з'єднання наступних опорів: опір зонду R_{probe} , контактний опір між зондом та напівпровідником R_c , опір механічного контакту зонд-поверхня R_m , опір розтікання R_{sp} та опір контакту з протилежної сторони зразка R_{bc} (рис. 2.8). В СМОР-вимірюваннях використовуються спеціальні зонди із алмазним покриттям, провідність яких складає 0,5-1,0 Ом·см. Відповідно, опір омичного контакту на зворотній стороні зразка також є малим. Тому загальний опір R_{tot} в колі вимірювань можна записати як

$$R_{tot} = R_c + R_m + R_{sp} \quad (2.29)$$

Опір $R_c = \rho_c(V_{DC}, \varphi_B) / \pi a^2$ є діодноподібною нелінійною функцією електростатичного бар'єру φ_B між зондом та напівпровідником і прикладеної напруги V_{DC} , яка залежить від механізму провідності. Тут a – радіус вістря зонду. Опір механічного контакту R_m можна визначити як незалежний від прикладеної напруги внесок контакту зонд-поверхня, який однак залежить від тиску P зонду на поверхню:

$$R_m = \rho_m(P) / \pi a^2. \quad (2.30)$$

З іншого боку, використання алмазних зондів дозволяє розвивати значні тиски в контакті з поверхнею, що в свою чергу може приводити до зменшення ширини забороненої зони та зменшення густини поверхневих станів, а також до появи високопровідних нових фаз матеріалу [92]. Контакт Шотткі за таких умов переходить у псевдо омічний контакт. За певних умов псевдоомічним його можна вважати і при контакті провідного алмазного зонду із поверхнею монокристалу алмазу. В таких випадках $R_c \leq R_{sp}$. Оскільки R_c та R_m обернено пропорційні площі контакту зонд-поверхня, то при високих тисках вони зменшуватимуться у зв'язку із деформаціями вістря зонду та поверхні, які збільшують площу контактуючих поверхонь і, відповідно $R_m \leq R_{sp}$.

Таким чином, при правильному виборі напруги зміщення та сили тиску зонду на поверхню вкладом паразитних опорів у вимірювану величину опору можна знехтувати. Однак, ці змішані внески породжують нелінійну характеристику опір-провідність, що вимагає точного калібрування вимірювань для кількісної оцінки даних СМОР.

Якщо забезпечені необхідні умови для того, щоб у колі вимірювань внесок опору розтікання R_{sp} був переважаючим, то провідність ρ можна отримати виходячи з рівнянь Максвела. У наближенні зразків міліметрових розмірів із омічним контактом, що вкриває всю зворотну сторону, і контакту зонду з поверхнею розміром

в кілька нанометрів (напівсферичний омічний контакт радіусом r і плаский круглий омічний контакт радіусом a маємо:

$$R_{sp} = \frac{\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{(a^2 + r^2)} = \frac{\rho}{2\pi a} \operatorname{atan} \frac{r}{a} . \quad (2.31)$$

Якщо $r = \infty$ то $R_{sp} = \frac{\rho}{4a} .$

Отже, у випадку ідеальних омічних контактів, вимірюваний опір розтікання залежить тільки від провідності зразка та площі контакту зонд-поверхня. З іншого боку, провідність пов'язана із концентрацією та рухливістю вільних носіїв:

$$\rho = \frac{1}{(\mu_n n + \mu_p p)} . \quad (2.32)$$

Тому, знаючи провідність можна визначити концентрацію носіїв в матеріалі. Для цього використовують розраховані чи виміряні на тестових зразках калібрувальні залежності провідності від концентрації [93–95].

Однак слід зауважити, що не дивлячись на простоту загальну ідею методу СМОР при субмікронному та нанометровому картографуванні носіїв на реальних об'єктах слід враховувати цілий ряд особливостей. Перш за все це підготовка поверхні. При стандартних процедурах розкрою кристалів та полірування на поверхнях можуть бути присутніми приповерхневі шари порушені механічною обробкою та системи мікротріщин. Шорсткість поверхні складає кілька нанометрів та присутні характерний текстурований рельєф що призводить до суттєвих флуктуацій площі контакту зонд-поверхня і відповідних флуктуацій вимірюваних значень опору розтікання.

Зважаючи на структурні мікро- та нанонеоднорідності (міжсекторальні границі, дислокаційні стінки, включення металів розчинника) канали струмопереносу в об'ємі

зразка не будуть однорідними. Так само буде змінюватись і локальний опір бар'єру $R_{barrier}$ в контакті зонд-поверхня. Тому в загальному залежність опору розтікання від провідності слід визначати як:

$$R_{sp} = CF(a, \rho) \frac{\rho}{4a} + R_{barrier}(\rho), \quad (2.33)$$

де CF – фактор кореляції, який дозволяє адаптувати калібрувальні криві провідності/концентрація до поверхні реального зразка.

Також слід зважати на особливості вимірювань СМОР в сильно- та слабологованих областях. У першому випадку локальний опір розтікання може бути настільки малим, що маскуватиметься паразитним опором схеми вимірювань. У другому – механічний тиск та потенціал на зонді можуть суттєво змінити стан поверхні, у тому числі викликати інверсію типу провідності.

Однак, зазначені особливості ніяким чином не применшують інформативні можливості методу СМОР, які у багатьох випадках не можна реалізувати іншими методами діагностики. Їхнє коректне врахування відносяться до задач розробки та адаптації методу до конкретного об'єкту та предмету досліджень.

2.6 Скануюча ємнісна мікроскопія

Скануючий ємнісний мікроскоп є поєднанням атомно-силового мікроскопу (АСМ) та 1 ГГц регульованого індуктивно-ємнісно-резистивного кола вимірювання ємності між провідним зондом та зразком (рис. 2.10). АСМ контролює топографію поверхні та координати зонду, а НВЧ (надвисокочастотний) ємнісний сенсор проводить паралельні вимірювання ємності у точці знаходження АСМ зонду. При дослідженнях напівпровідникових зразків на зразок подається змінна напруга в межах 10 кГц, яка створює збіднену область у зоні контакту між металізованим АСМ зондом та напівпровідником. Результуюча диференційна ємність вимірюється синхронним підсилювачем. Контраст, який реєструється на СЕМ зображенні є пропорційним цій

диференціальній ємності, яка у свою чергу є пропорційною оберненому кореню квадратному від концентрації легуючої домішки в локальній зоні під зондом (1-10 нм). У такий спосіб можна картографувати градієнти розподілу легуючої домішки в напівпровідникових матеріалах на якісному рівні.

Формування зображень диференціальної ємності цього виду можливе тільки в напівпровідниках. Якщо поверхня напівпровідника є електрично пасивованою тонким ізолюючим шаром, заряд на ній може бути промодульовано зовнішнім електричним полем. У цьому випадку, металізоване вістря СЕМ утворює із досліджуваним напівпровідниковим зразком конденсатор із структурою метал-оксид-напівпровідник (МОН). Сигнал диференціальної ємності є результатом зміни ємності збідненої області, утвореної в напівпровіднику змінною напругою підведеною до зонду.

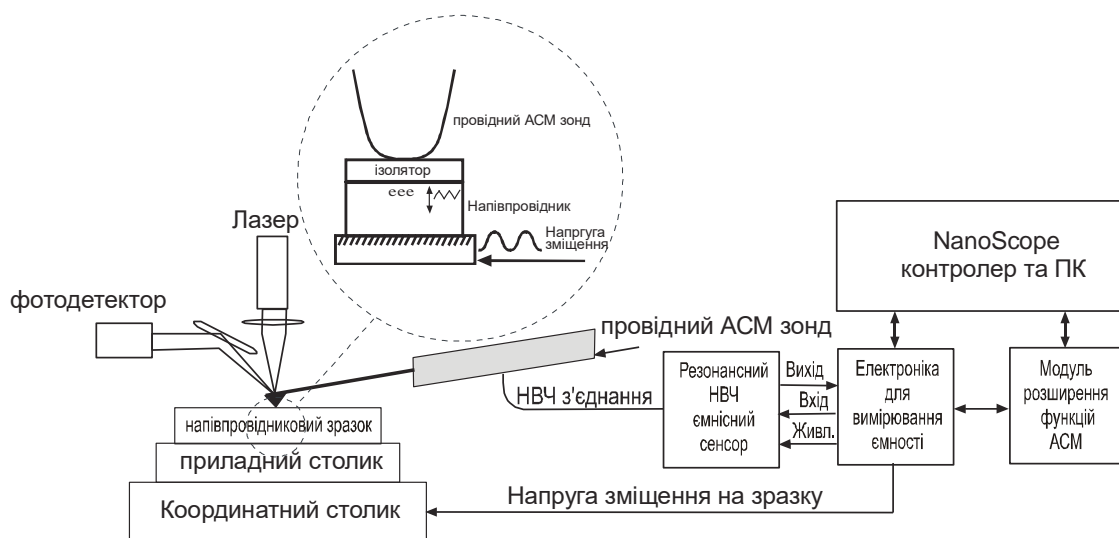


Рисунок 2.10 – Схема методу скануючої ємнісної мікроскопії (СЕМ).

Приведена на рис. 2.11 карта диференціальної ємності пов'язана з концентрацією носіїв в кремнії. Області p - та n -типу легування відображаються відповідно темним та світлим контрастом. В межах відповідного контрасту області із високою концентрацією носіїв, такі як витік й стік транзистора, зумовлюють низький рівень сигналу диференціальної ємності, у той час як області із низькою

концентрацією носіїв, такі як транзисторний канал, зумовлюють високий сигнал dC/dV , що добре видно на приведених рисунках. Таким чином, на планарних та поперечних СЕМ зображеннях транзисторів присутня інформація про деталі структури транзистора, яку неможливо отримати іншими методами.

Використовуючи показані вище карти якісного (напівкількісного) розподілу легуючої домішки як на поверхні, так і в перерізі структур було реалізовано методику отримання кількісної інформації про профілі розподілу легуючих домішок із використанням методів чисельного моделювання.

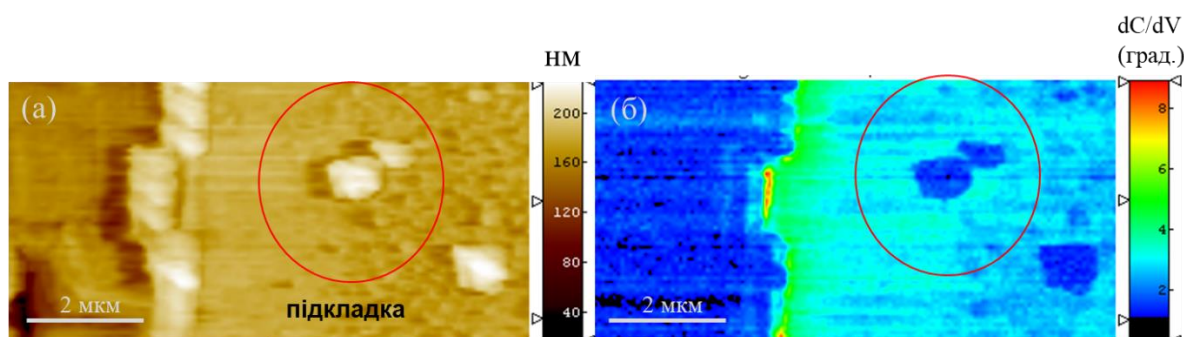


Рисунок 2.11 – Переріз польового транзистора: карта висот (а) та відповідна карта диференціальної ємності (б).

Методика кількісного аналізу профілю легування

Для отримання надійних і відтворюваних кількісних даних СЕМ вимірювань перш за все потрібно виключити та мінімізувати фактори які спричиняють нестабільність вимірювань. Серед них можна виділити три групи: фактори пов'язані із зразком, із АСМ зондом та фактори зумовлені системою реєстрації СЕМ.

До факторів пов'язаних зі зразком можна віднести наступні: рухливі і фіксовані заряди, поверхневі стани, неоднорідність товщини шару оксиду, присутність адсорбованого з повітря шару води та ін. Перелічені фактори легко усуваються завдяки правильній підготовці зразків для досліджень (наприклад, спеціальне нанесення однорідної оксидної плівки) та забезпеченням належних умов вимірювань

(вакуум чи обдув інертним газом). Фактори пов'язані із АСМ зондом в основному зумовлені зміною його вістря в процесі вимірювань (зміна форми, налипання сторонніх наночастинок, стирання провідної металічної плівки). Ці фактори ефективно мінімізуються шляхом вибору оптимальних параметрів силової взаємодії зонд-поверхня, вчасною заміною металізованих зондів, або використанням високолегованих кремнієвих чи алмазних зондів. Апаратні фактори, як правило, викликані нестабільністю роботи надвисокочастотних ланок електронної схеми реєстрації, що є зведеним до прийняттого рівня в сучасних моделях зондових мікроскопів.

Для проведення калібрування системи вимірювань СЕМ та отримання кількісних даних про розподіл концентрації легуючих домішок було вибрано підхід який ґрунтується на використанні калібрувальної кривої (КК) отриманої із набору модельних СЕМ даних як функції рівня легування [96]. Моделювання сигналу СЕМ і розрахунок КК проводились у програмі MATLAB із використанням бібліотек *SCaMsim*.

У моделі зроблено наступні припущення:

- концентрація домішки не змінюється в області під АСМ зондом;
- профіль концентрації домішок еталонного зразка є відомим і КК нормуються по сигналу від кількох його точок;
- шар окислу є однорідним і не містить зарядів чи пасток;
- фольт-фарадні характеристики є високочастотними та не включають зону сильного збіднення;
- форма зонду не змінюється в процесі вимірювань.

При розрахунках варіювались: форма зонду, товщина окислу, постійна напруга зміщення V_{dc} , та змінна напруга зміщення V_{ac} . В додатках Б та В представлені набори розрахункових вольт-фарадних кривих, КК та реконструйованих (відносний сигнал зміни диференціальної ємності переведено у абсолютні значення ємності) модельних

СЕМ зображень різних умов вимірювань. Залежності диференціальної ємності від товщини окислу продемонстровані в додатку Г. Відповідні калібрувальні криві для n -типу кремнію приведено в додатку Д.

Порівняння модельного профілю із результатами кількісних оцінок концентрації легуючої домішки відтвореного за реалізованою методикою показує досить добре співпадання (рис. 2.12). Разом з тим, проведення ефективних реконструкцій реальних вимірювань вимагає набору великого масиву даних вимірювань еталонних зразків, створення бази модельних вольт-фарадних характеристик контактів зонд-легована поверхня із різними параметрами та вдосконалення алгоритмів аналізу і оптимізації експерименту для збільшення ступеню локальності і підвищення точності кількісних оцінок.

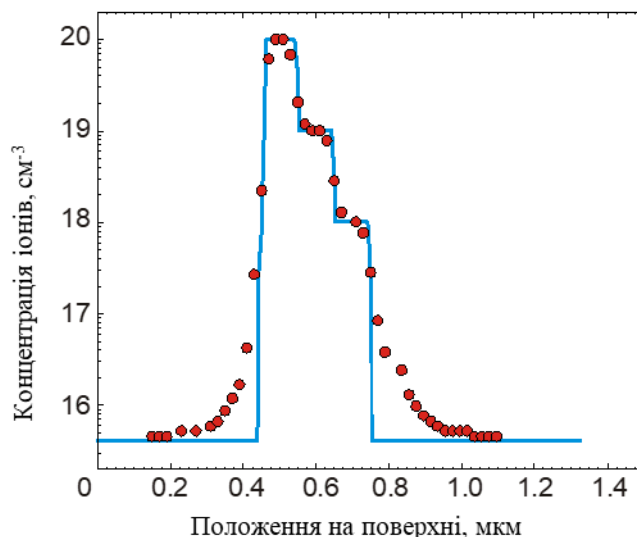


Рисунок 2.12 – Порівняння модельного профілю розподілу легуючої домішки та профілю відтвореного за допомогою калібрувальних кривих.

Висновки до розділу 2

Було описано загальні принципи роботи СЗМ, та пояснено його роботу в режимі найчастіше застосовуваної методики – атомно-силовій мікроскопії.

Описано принципи реалізації методики атомно-силової спектроскопії. Проведено аналіз сил, які виникають при наближенні вістря зонду АСМ до досліджуваної поверхні, проаналізовано вплив кожної із них. Наведено фізичні моделі для кількісного опису системи зонд-поверхня.

Вибрана конфігурація і практично реалізована методика провідної атомно-силової мікроскопії, яка є оптимальною для застосування в діагностиці процесів струмопереносу в напівпровідникових наноструктурах і забезпечує вимірювання струмів в діапазоні від 1 пА до 1 мкА із просторовою роздільною здатністю 1-10 нм. Показано, що реалізований метод провідної атомно-силової мікроскопії ефективно виявляє особливості струмопереносу через локальні ділянки досліджуваних структур із нанометровою роздільною здатністю, надаючи якісно нову додаткову інформацію, яка є недоступною для існуючих методів макровимірювань.

Здійснено багатопараметричне моделювання електростатичних взаємодій конструкції зонду СКЗМ із досліджуваною поверхнею. Проведені кількісні оцінки та показані межі застосовності двох методів реалізації СКЗМ вимірювань на базі амплітудного та частотного детектування (АМ-СКЗМ і ЧМ-СКЗМ). Реалізовано оригінальний алгоритм реконструкції карт поверхневого потенціалу. Отримані результати закладають базу проведення електросилової нанозондової діагностики поверхонь на якісно новому рівні.

Описана та реалізована методика СМОР. Описано особливості її апаратної реалізації. Проаналізовано її діагностичні можливості та вплив різних чинників (параметри вимірювань, дефекти досліджуваної поверхні) на результати досліджень.

Описано принцип роботи та реалізовано методику скануючої ємнісної мікроскопії. Розроблено методику якісного та кількісного аналізу концентрації домішки у напівпровідниковому матеріалі, отримано відомості про профілі легування у напівпровідникових структурах.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ МОРФОЛОГІЧНИХ ТА АДГЕЗИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВКОК

3.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження

Хімічна та структурна модифікація тонких нанопористих вуглецевих плівок проводилась різними методами, зокрема з допомогою високочастотної плазмової обробки в атмосфері Ar, N₂ та H₂+N₂, що впливає на резистивну чутливість газових сенсорів, виготовлених на їх основі. За цих обставин вкрай важливими є дослідження властивостей поверхонь цих плівок на нанорівні для подальшого встановлення їх кореляції із сенсорними властивостями приладних структур.

Для досягнення мети слід було вирішити наступні завдання:

- 1) дослідити особливості морфології пористих вуглецевих плівок,
- 2) методами атомно-силової спектроскопії дослідити їх адгезійні властивості,
- 3) провести аналіз кореляції отриманих даних із властивостями сенсорних систем на основі цих плівок.

Досліджувані в цьому розділі дисертаційного дослідження нанопористі вуглецеві плівки були виготовлені методом магнетронно-плазмового хімічного осадження з парової фази. Плівки осаджувались на діелектричні поверхні структур SiO₂/Si (товщина плівки SiO₂ 100 нм), детальніше умови синтезу описані в роботі [97].

3.2 Особливості морфології пористих вуглецевих плівок

Морфологія поверхні плівок досліджувалась із допомогою методики АСМ. Ця методика добре зарекомендувала себе в попередніх дослідженнях інших

наноструктурованих плівок на основі вуглецю – оксиду графену та відновленого оксиду графену [98]. Топографічні карти та відповідні профілі поверхні вуглецевих плівок до та після плазмової обробки показані на рис. 3.1. Морфологія поверхні вихідної плівки (термічно відпаленої при 650 °C протягом 5 хв) характеризується середньоквадратичною шорсткістю близько 1,67 нм і має нанозернисту поверхню з рівномірно розподіленими по ній нанопорами. Збільшені ділянки поверхонь показані на відповідних вставках до рис. 3.1. Основним ефектом плазмових обробок є зменшення значення шорсткості поверхні (до 1.29 нм після обробки аргонною плазмою).

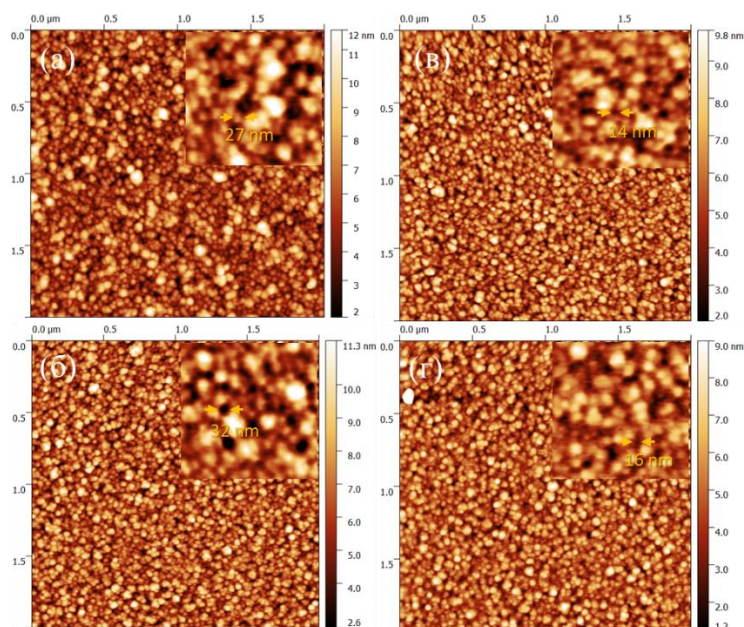


Рисунок 3.1 – Реконструйовані АСМ-зображення зразків: (а) вихідний, (б) зразок оброблений в плазмі "H₂ + N₂", (в) "N₂" і (г) "Ar". На вставках показані збільшені ділянки, де відмічені розміри пор [86].

На рис. 3.2а представлені гістограми висот поверхні. Гістограми були розраховані з використанням одного і того ж розміру інтервалу, так що їх форми можна коректно порівнювати між собою. Вони майже симетричні, з нормальними розподілами, типовими для статистично неоднорідних рельєфів, за винятком вихідної

вибірки, де спостерігається логарифмічно-нормальний розподіл. Праве плече ілюструє виступи поверхні, які є вищими за середній рівень висот поверхні. Плазмова обробка призводить до його ефективного зменшення. Зменшення напівширини гістограм кількісно ілюструє згладжування рельєфу поверхні після плазмової обробки та впливу повітря. Відповідні значення середньоквадратичної шорсткості наведено на рис. 3.2а. Очевидно, що обробка в плазмі Ar забезпечує більш гладку поверхню, ніж обробка в чистій плазмі N_2 , проте згладжування поверхні спостерігається при всіх плазмових обробках.

Гістограми висот та середньоквадратичні значення шорсткості поверхні характеризують рельєф лише у вертикальному напрямку (амплітуда рельєфу). Для того, щоб зіставити вертикальну амплітуду з просторовою частотою поверхневих особливостей зразків, оброблених плазмою, було використано більш складний аналіз спектральної густини потужності (СГП) (рис. 3.2б). Аналіз СГП ґрунтується на двовимірному перетворенні Фур'є поверхні та її логарифмічному графіку в залежності від частоти, який може кількісно визначати зміни рельєфу поверхні при обробках [99–101]. На кривих СГП можна виділити три характерні області: (I) не корельований білий шум, плато на низьких частотах, висота цього шуму визначається величиною шорсткості поверхні, тобто розмахом висот; (II) ділянка - область високих частот, де потужність починає падати. Нахил цієї ділянки відповідає за кореляційні характеристики поверхні (ступінь впорядкованості рельєфу на великих відстанях). Точка перегину між областями (I) та (II) є кореляційною довжиною та визначає латеральну протяжність шорсткої поверхні; (III) – область найвищих частот, що характеризує амплітуду коротких періодичних поверхневих утворень (ближній порядок).

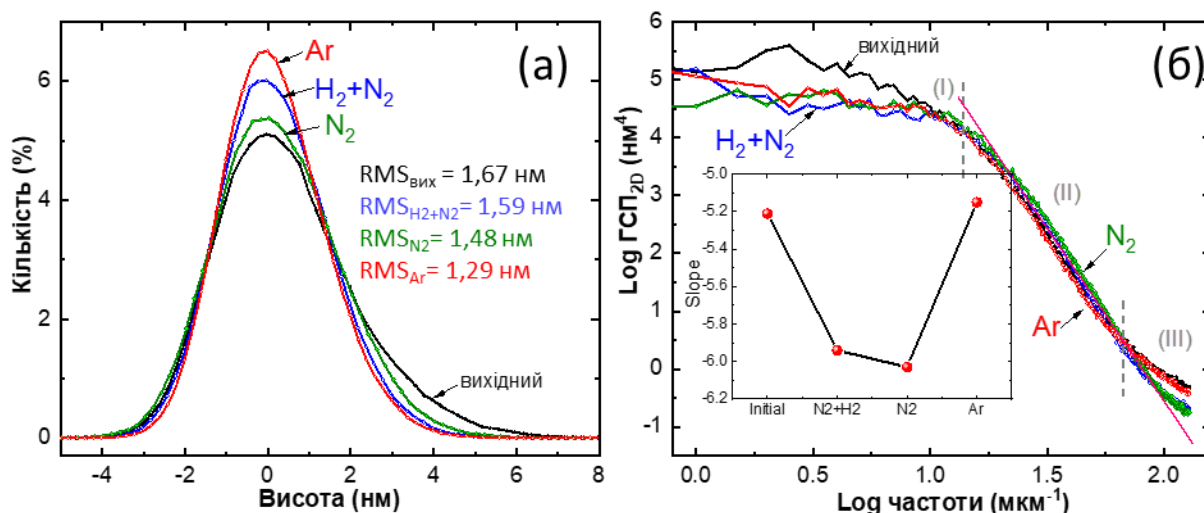


Рисунок 3.2 – Гістограми висот (а) та функцій 2-вимірної ГСП (б) для АСМ-зображень, представлених на рис. 3.1. На вставці показано нахил функції ГСП в зоні II для відповідних зразків.[86]

ГСП вихідного зразка на (I) вказує на найбільшу амплітуду рельєфу поверхні, яка згладжується в зразках, які пройшли плазмові оброблення. Таке ж згладжування ілюструють гістограми висот та зміни середньоквадратичної шорсткості. Просторові періодичності елементів рельєфу поверхні (II) виміряних зразків варіювалися в межах 12-77 нм. Характерна кореляційна довжина є практично однаковою для всіх зразків і становить 13 нм.

Значення нахилу ділянок (II) ГСП (вставка на рис. 3.2б) характеризують зміни дальнього впорядкування елементів рельєфу, у той час, як короткоперіодичні особливості поверхонь, підданих плазмовій обробці N_2 і $H_2 + N_2$, є приблизно однаковими. Зразок, оброблений в плазмі аргону, має подібні до вихідного зразка просторові періодичності в розташуванні елементів рельєфу, незважаючи на найменше середньоквадратичне значення шорсткості. Таким чином, ГСП дозволяє виявляти статистично значимі характеристики рельєфів, які не відображають гістограми висот та параметри шорсткості.

Важливо зазначити, що поверхня всіх протестованих плівок містить велику кількість заглиблень (пор) розміром кілька десятків нанометрів (чорні області, відзначені стрілками на вставках на рис. 3.1). Для аналізу діаметрів нанопор поверхні використовувалися коробкові діаграми (див. рис. 3.3). Перший та третій квартилі (25-й та 75-й процентилі відповідно) позначені як верхня та нижня сторони коробки, а середні та медіанні значення відзначені точками та лініями.

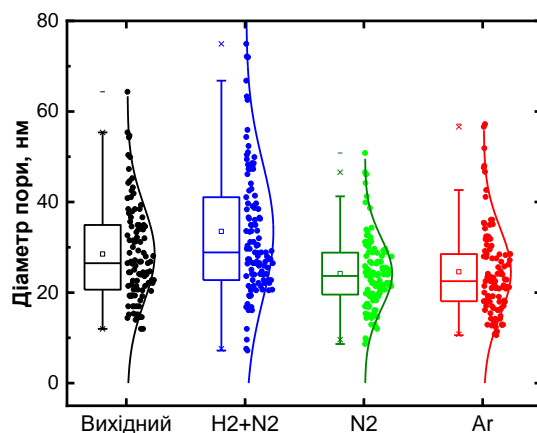


Рисунок 3.3 – Коробчаста діаграма діаметрів пор. Розкид точок та графіки нормального розподілу наведені для кращої візуалізації. Середні та медіанні значення позначені квадратними точками та лініями. [86]

Медіанні значення діаметрів пор знаходяться в межах 23-27 нм для всіх зразків. Однак процентилі 25 та 75 для вихідних зразків та зразків, оброблених плазмою, сильно різняться. Вихідний зразок має процентильні межі коробки 21/35 нм. Після обробки в плазмі N_2 та Ar межі коробки зменшилися до 20/29 нм та 18/19 нм відповідно. У той же час, після плазмової обробки у плазмоутворюючому газі коробка розширюється (до 41 нм) і сумарний діапазон вимірюваних діаметрів пор виявляється найбільшим. Це добре корелює із значеннями пористості отриманих за даними рентгенівської рефлектометрії [86]. Ймовірно, додавання водню в газову суміш

призводить до ефективної його дифузії до об'єму вуглецевої плівки при плазмовій обробці і додаткової ерозії поверхні [102].

3.3 Атомно-силова спектроскопія енергій адгезії вуглецевих плівок

На рис. 3.4 представлена коробчаста діаграма сил відриву для досліджуваних зразків. Для кожного зразка було виміряно сотні кривих сила-відстань. При вимірюваннях використовувались зонди АСМ двох видів: зонд Si_3N_4 із радіусом вістря 30 нм (коефіцієнт жорсткості кантилевера 0,32 нН/нм) і зонд, вістря якого являє собою кремнієву сферу радіусом 1000 нм (коефіцієнт жорсткості кантилевера 2,8 нН/нм).

Середні значення зусиль відриву малого зонда АСМ (рис. 3.4а) відповідають (опис методики визначення роботи адгезії наведено в пункті 2.2 дисертаційного дослідження) θ_{surf} 71° (вихідний зразок), 58° (зразок «Н2 + N2»), 51° («N2» зразок) та 72° (зразок Ar) . Зонд АСМ із радіусом вістря 1000нм показує ту ж тенденцію θ_{surf} , але менш чутливий до його зміни (рис. 3.4б). Розрахункові значення θ_{surf} становлять 72°, 69°, 69° та 73° відповідно.

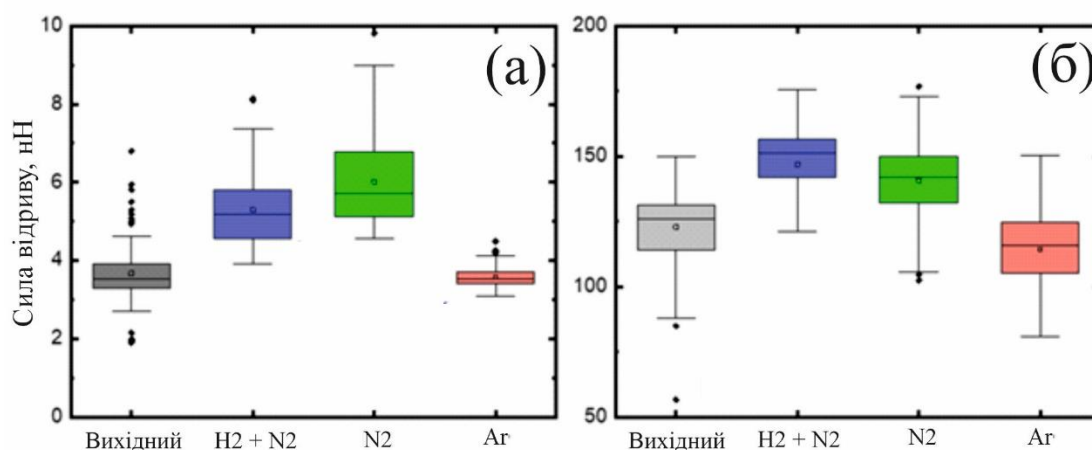


Рисунок 3.4 – Коробчасті діаграми сил відриву від поверхонь відповідних зразків для зондів із радіусом вістря 30 нм (а) та 1000 нм (б) [86].

Енергії поверхневої адгезії, оцінені за допомогою атомно-силової спектроскопії шляхом аналізу силових кривих для обох типів зондів у вигляді гістограми показано на рис. 3.5. Більш високі енергії поверхневої адгезії були виявлені для зразків після обробки плазмоутворюючим газом та азотною плазмою, і цей ефект не залежить від розмірів вістря зонду, яким проводилось вимірювання.

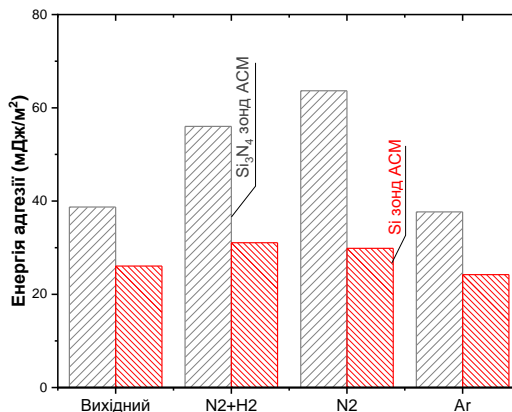


Рисунок 3.5 – Енергії адгезії поверхні оброблених плазмою вуглецевих плівок, оцінені методом атомно-силової спектроскопії. Зведені дані, отримані з допомогою двох різних зондів АСМ [86].

Встановлено, що залежність нахилу кривої СГП від типу плазмової обробки (див. вставку на рис. 3.2б) протилежна енергії адгезії. Спостерігаються деякі відмінності в абсолютних значеннях енергії адгезії, незважаючи на досить малу середньоквадратичну шорсткість поверхні вуглецевої плівки, які вимагають додаткового пояснення. Радіус вістря зонду Si₃N₄ має той самий порядок величини, що і параметр довжини кореляції рельєфу поверхні. Натомість кремнієвий зонд із радіусом вістря 1000 нм має значну площу контакту та взаємодіє з великою кількістю нерівностей поверхні, утворюючи множинні капілярні містки. Неоднорідна геометрія площі контакту і навіть різні матеріали зондів АСМ є основними причинами зазначеної вище відмінності в абсолютних значеннях енергії адгезії. Таким чином, в даному випадку внесок в роботу адгезії характеру розподілу поверхневих

періодичностей рельєфу переважає над амплітудними характеристиками рельєфу на нанорівні.

Значення енергій поверхневої адгезії (рис. 3.5) корелюють з даними про морфологію поверхні (див. вставку до рис. 3.2б) і можуть бути пов'язані з хімічними зв'язками, що утворюються на поверхні плівки в результаті плазмових обробок.

Висновки до розділу 3

Було запропоновано, реалізовано та випробувано спосіб контролю адгезивних властивостей поверхні сенсорних вуглецевих плівок методом АСМ. Встановлені кореляції між характеристиками нанорельєфу та енергією адгезії плівок. Обробка в плазмі азоту та плазмоутворюючому газі призводить до однакових змін в морфології поверхні тонких нанопористих вуглецевих плівок, як видно із аналізу двовимірних функцій ГСП АСМ-зображень. Обробка в аргонівій плазмі значно знижує шорсткість поверхні, а також поверхневу концентрацію зв'язків кисню та азоту. Ці плівки мають морфологію поверхні, подібну до морфології поверхні після осадження. Спостерігається чітка кореляція збільшення енергії адгезії та зміна сенсорних властивостей вуглецевих плівок, які піддавались тій чи іншій обробці. Показана ефективність плазмових обробок для направленої модифікації поверхні. Встановлені оптимальні параметри плазмових обробок параметрів нанорельєфу вуглецевих плівок для сенсорних застосувань. Так, обробка в плазмоутворюючому газі та азоті призводить до збільшення гідрофільності поверхні та збільшенню чутливості до пар аміаку. Поверхням, які піддавались таким обробкам відповідають більші значення енергій адгезії. І навпаки, поверхня, яка піддавалась обробці в плазмі аргону має гірші гідрофільні та сенсорні властивості на фоні менших значень енергій адгезії (у порівнянні з плівкою, яка обробці не піддавалась). Сенсорні та гідрофільні властивості досліджувались колегами із ІФН ім В.Є. Лашкарьова НАНУ та їх результати представлені в спільній роботі [86].

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

4.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження

Для досягнення мети роботи потрібно було з допомогою методик скануючої зондової мікроскопії вирішити ряд задач, зокрема:

- 1) розробити інструментарій для чіткого індексування граней кристалу, кількісної оцінки їх площ, ступеня відхилення від ідеальної симетрії і прогнозування реальної структури багатосекторних пластин,
- 2) оптимізувати метод виявлення дислокацій за допомогою селективного хімічного травлення для виявлення нанорозмірних морфологічних особливостей ямок травлення,
- 3) з'ясувати особливості дефектної структури різних граней напівпровідникового синтетичного алмазу на мікро- та нанорівні,
- 4) розробити підходи для характеристики локальних електрофізичних властивостей пластин напівпровідникових монокристалів алмазу засобами зондової мікроскопії.

Слід окремо зауважити, що в сучасній електроніці в основному використовуються саме алмазні плівки [23, 103], але використання в якості напівпровідникових підкладок саме пластинок, вирізаних із вирощених кристалів має ряд переваг, зокрема здешевлення технологічного процесу (не потрібно використовувати дорогу технологію МВЕ) та можливість отримання алмазних пластин великого розміру (10 мм і більше).

В цій частині дисертаційної роботи досліджувались монокристали алмазу кубооктаедричного габітусу, леговані бором, які було отримано методом

температурного градієнта при високому тиску та високій температурі (метод НРНТ) при тиску $P = 6,5$ ГПа та температурі $T = 1380...1420$ °С у попередньо підготовленій системі росту Fe-Al-B-C. Такі умови росту дозволяють контрольовано вводити легуючу домішку бору в межах $2 \cdot 10^{-4}...10^{-2}$ ат.% і дають можливість варіювати електрофізичні властивості кристалів. Для ініціації росту використовувались затравкові кристали розміром $0,4 \times 0,4$ мм і розміром кубічної грані 100×100 мікрометрів. Після цього методом лазерної різки були підготовлені алмазні пластини завтовшки 500 мкм паралельно та нормально до кристалографічної площини (100). Після лазерного різання вони були механічно відполіровані з допомогою наборів чавунних дисків та полірувальної емульсії. Шорсткість поверхні, виміряна з допомогою АСМ, полірованих алмазних пластин становила близько 0,3 нм. Поверхня полірованих зразків піддавалась хімічній очистці в суміші соляної та азотної кислот.

Нанорельєф поверхонь формоутворюючих граней кристалів, які відповідають ростовим секторам $\{001\}$, $\{111\}$ та $\{113\}$, досліджувався методом АСМ з використанням кремнієвих зондів із радіусом вістря 10 нм в напівконтактному режимі.

Для дослідження морфологічних та електрофізичних властивостей алмазних пластин, зокрема для отримання двовимірних карт контактної різниці потенціалів (КРП), із рівних поверхонь багатосекторної пластини легованого бором синтетичного алмазу застосовувались частотно-модульовані вимірювання СКЗМ (ЧМ-СКЗМ).

4.2 Особливості дефектної структури граней $\{001\}$, $\{111\}$, $\{011\}$ монокристалів НРНТ-алмазу типу ІІb

На рис. 4.1 показано відібрані для досліджень три типові монокристали НРНТ-алмазу кубооктаедричного габітусу, позначених як кристали А, В та С, з добре розвинутими гранями $\{111\}$, $\{100\}$ та значно меншими за розмірами гранями $\{110\}$ і $\{113\}$, які мають відповідні сектори росту в об'ємі монокристалу [104]. Зразки А і В

вирощувались 96 та 120 годин відповідно при додаванні визначеної кількості добавок бору; маси і об'єми кристалів А, В, С складали 0,585 кт і $\sim 33 \text{ мм}^3$, 0,440 кт і $\sim 21 \text{ мм}^3$ та 0,360 кт і $\sim 19 \text{ мм}^3$, відповідно.

Для індексації граней алмазу та прогнозування структури багатосекторних пластин, які в подальшому будуть отримані із останніх при їх розкрою було розроблено та впроваджено методику фотограмметрії [105, 106]. Результати розкрою кристалів на основі цієї методики проілюстровано на рис. 4.5.

Добре відомим є той факт, що кристали НРНТ-алмазу, вирощені в системах Fe-Co-Mg-C, мають ряд унікальних властивостей щодо мікро- та макроморфології, а також внутрішньої будови [107]. Слід зазначити, що дослідження мікрорельєфу граней та акцесоріїв росту на різних стадіях росту кристалів є досить інформативними щодо особливостей процесів кристалізації [108]. Такі особливості росту, особливо на ранніх стадіях, можуть призводити до формування небажаних включень та дефектів в об'ємі кристалу та обмежувати його використання. Зокрема, для алмазів, вирощених в системі Fe-Co-Mg-C, в ростових секторах $\{111\}$ та $\{100\}$ спостерігаються витягнуті ламінарні утворення з переходом в паралельну штриховку на ростовому секторі $\{110\}$ та $\{311\}$, що обумовлено пошаровим механізмом росту секторів $\{111\}$ та $\{100\}$ та пасивною формою росту ростових секторів $\{110\}$ та $\{311\}$ [109]; в мікрорельєфі спостерігаються як фігури зростання так і розчинення у вигляді характерних для алмазу порожнин (ямок) трикутної і шестикутної форми на гранях октаедра, та чотирикутної форми на гранях куба; крім цього, можуть бути присутні також елементи дендритного росту.

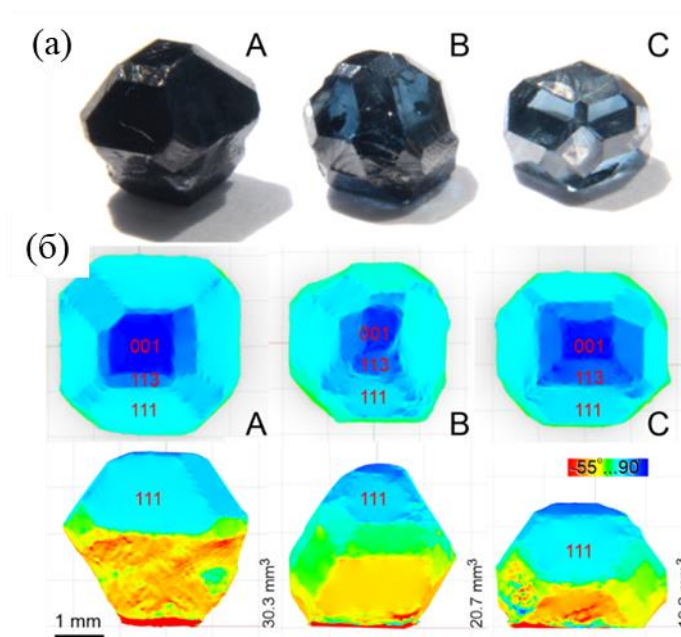


Рисунок 4.1 – (а) фотографії монокристалічних алмазів октаедричного та октаедр-тетрагонтриоктаедр-кубічного габітусів, вирощених з легуванням бором ростового середовища; маси кристалів А, В і С складає 0,585, 0,440 і 0,360 кт, відповідно; (б) – 3D зображення геометричної форми кристалів, отримані методом мікрофотограмметрії [105] із відповідними картами кутів нахилів нормалей поверхонь кристалографічних граней кристалу алмазу та їх відповідні об'єми [108].

На рис. 4.2 - 4.4 наведено порівняння низькоіндексних ростових поверхонь для трьох різних кристалів. На зображеннях оптичної мікроскопії на всіх кристалах простежуються ламінарні смуги росту, що проходять крізь грані різних індексів; ці смуги зумовлені специфікою затвердівання рідкого середовища при кристалізації під час росту [109]. В однорідних ділянках цих смуг проведено дослідження структури поверхонь методом АСМ. Для грані $\{001\}$ кристалу А характерним є чітко виражений пошаровий характер процесу затвердівання; спостерігаються видовжені, паралельні одиночні ростові тераси із висотою сходин біля 3 нм та їх нагромадження з утворенням сходинок до 10 нм рис. 4.2б, в. На грані $\{001\}$ кристалу В такі тераси вже

не спостерігаються - має місце утворення заглибин і плато із латеральними розмірами кілька десятків мікрометрів та з перепадами висот порядку 70 нм.

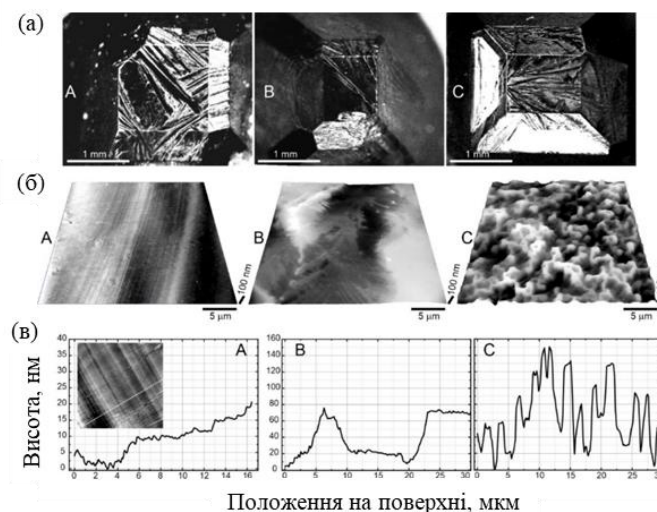


Рисунок 4.2 – Морфологічні особливості фігур росту грані $\{001\}$ для кристалів А, В та С: оптичні зображення (а), 3D АСМ-зображення характерних ділянок нанорельєфу (б), профілі висоти рельєфу граней, отримані за даними АСМ-вимірювань (в) [108].

Характерним також є утворення дендритоподібних наноструктур рис. 4.2б) на останніх стадіях кристалізації. Дещо неочікуваним є спостереження стовбчастих субструктур на поверхні грані $\{001\}$ кристалу С рис. 4.2б). Субструктури демонструють впорядковану текстуру із явною прив'язкою до виділених кристалографічних напрямків. Перепад висот цих структур складає 100-150 нм. З огляду на тривалість процесу росту і порівняно низьку швидкість росту цієї грані, утворення такої субструктури можна пов'язати із суттєвим впливом процесів розчинення (десорбції, травлення).

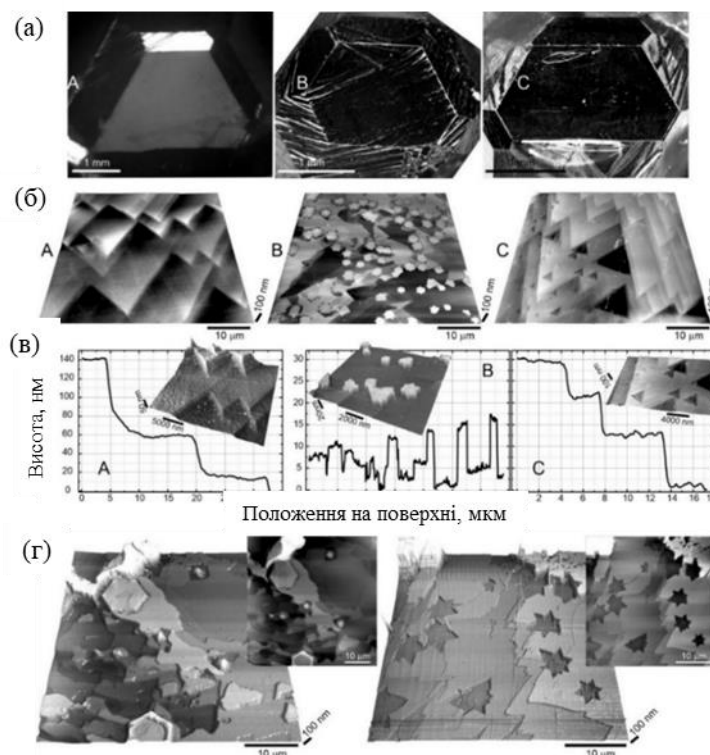


Рисунок 4.3 – Морфологічні особливості фігур росту грані $\{111\}$ для кристалів А, В та С: оптичні зображення (а), 3D АСМ зображення характерних ділянок нанорельєфу (б), профілі висоти рельєфу граней за даними АСМ вимірювань (в), мікро-дефекти на поверхні кристалу В (г). На вставках – збільшені фрагменти АСМ зображень [108].

Морфологія граней $\{111\}$ кристалів А та С є досить схожою (рис. 4.3б). Спостерігається поширення характерних терас росту у вигляді трикутників з кутом 60° при вершині. Особливістю поверхні $\{111\}$ кристалу А є значна висота терас 40-80 нм та відсутність ростових дефектів на них. У той же час, для кристалу С характерним є поява від'ємних пірамід росту (трикутних заглибин) різного розміру та порівняно мала висота терас 10-15 нм. Типові східчасті профілі терас представлено на рис. 4.3в. Для кристалу В характерним є відсутність впорядкованих ростових смуг та наявність мікродефектів різної форми: від заглибин у вигляді пар зустрічних від'ємних пірамід росту до інверсії цих пар пірамід у виступи висотою 10 нм, а також виступів у вигляді

квадратів та правильних шестикутників (рис. 4.3г). Характерні поперечні розміри таких дефектів складають 1-10 мкм, а їх поверхнева густина до $1,6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

На гранях $\{113\}$ досліджуваних кристалів важко виділити індивідуальні особливості. Їх морфологію в значній мірі визначає характер поверхонь найбільш розвинених граней $\{111\}$. Так, для граней $\{113\}$ кристалу А (рис. 4.4) характерним є наявність слабо впорядкованих трикутних смуг росту із висотою сходин 10-50 нм. Для кристалу С маємо слабо виражені трикутні смуги росту із висотою сходин 5-20 нм. Кристал В має нерегулярні ростові поверхні $\{113\}$ із вираженими плоскими заглибинами та плато із перепадами висот біля 150 нм.

Отже, збільшення концентрації домішки бору в ростовій системі Fe-Al-B-C призводить до зростання швидкості росту та зміни ступеню розвитку граней кристалів алмазу; при однакових умовах вирощування при цьому спостерігається зменшення концентрації домішки бору в різних секторах росту кристалів в послідовності $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{113\} \rightarrow \{001\}$. Високолеговані кристали алмазу мають більш розвинені грані октаедру, його форму і витягнуті вздовж напрямку переносу вуглецю і осі росту. На ростових поверхнях граней таких кристалів присутні як макро- так і мікрофігури травлення (1-5 мкм). Фігури росту високолегованих зразків вказують на те, що ріст граней відбувався в найбільш однорідних умовах і із незначними процесами десорбції. Для грані $\{001\}$ спостерігається тільки пошаровий ріст, а для граней $\{111\}$ і $\{113\}$ цей пошаровий ріст супроводжується ще й утворенням на поверхні пірамід росту. Для грані $\{111\}$ кристалу з найменшою кількістю легування бором, а також і для сильно легованих зразків спостерігається пошаровий ріст із пірамідами росту значно менших розмірів; грань $\{001\}$ має ознаки травлення і при цьому в ній проявляються характерні фігури, конфігурація яких прив'язана до кристалографічної орієнтації кристалу. Для грані $\{113\}$ цього ж кристалу піраміди росту на поверхні проявляються слабо.

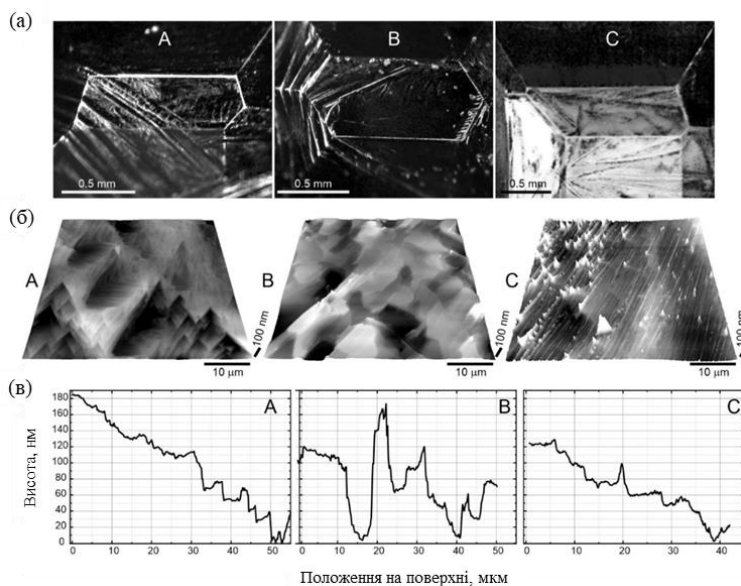


Рисунок 4.4 – Морфологічні особливості фігур росту грані $\{113\}$ для кристалів А, В та С: оптичні зображення (а), 3D АСМ зображення характерних ділянок нанорельєфу (б), профілі висоти рельєфу граней за даними АСМ вимірювань (в) [108].

Якщо розглядати секторальну будову вирощених кристалів, то кожна з пірамід росту граней $\{111\}$, $\{113\}$, $\{110\}$ і $\{100\}$ має визначене значення кількості бору, які можуть відрізнятися один від одного в декілька раз. Крім цього, суттєво відрізняються також дефектно-домішкові склади кожного з секторів росту. Ці причини обумовлюють вимогу використання односекторного матеріалу для одержання однаковості напівпровідникових властивостей зразків. У деяких випадках цей матеріал може бути алмазом сектору $\{111\}$ – наприклад, для використання у якості алмазних напівпровідникових терморезисторів. В інших випадках необхідно використовувати алмаз секторів росту $\{100\}$, $\{113\}$ і $\{110\}$. Як показав аналіз досліджень в цій галузі, найбільш перспективним напівпровідниковим матеріалом для використання в діодах Шотткі на основі алмазу є легований бором алмаз з дефектно-домішковою структурою секторів росту $\{100\}$ і $\{311\}$, що обумовлено кращими електричними характеристиками, зокрема, вищою рухливістю носіїв заряду в порівнянні з сектором росту $\{111\}$ [110, 111].

Достатній розвиток секторів росту $\{113\}$ і $\{110\}$ можливо забезпечити варіюванням умов вирощування і, в першу чергу, шляхом вибору визначеного складу розчинника. Використання ростових систем на основі Fe-Al-B-C дає можливість вирощувати напівпровідникові монокристали алмазу з достатньо великими значеннями об'єму секторів $\{113\}$ та $\{110\}$, (рис. 4.1в, кристал С), ці об'єми можна значно збільшувати за рахунок підвищення ступеню розвитку визначених секторів росту та маси кристалів. Після отримання таких кристалів виникає проблема їх розкрою, яка дозволила б отримати тільки одnoseкторні пластини. Ця проблема достатньо просто вирішується завдяки розробленому в процесі проведення дослідження цих кристалів методу мікро-фотограмметрії для контролю габітусу кристалів з можливістю побудови цифрових 3D-моделей [105]. Окрім візуалізації форми кристалів, які були вирощені на затравці, та визначеної конфігурації розміщення граней та ребер кристала, 3D-моделі представляють інтерес для визначення напрямків механічної або лазерної обробки кристалів та локалізації одnoseкторних областей напівпровідникових кристалів алмазу.

4.3 Особливості дефектної структури багатосекторних пластин напівпровідникового алмазу

Для дослідження властивостей секторів росту $\{100\}$, $\{111\}$ та $\{110\}$ були відібрані пластини із різним вмістом акцепторної домішки бору. Пластини монокристалічного алмазу вирізались вздовж типових напрямів розкрою: паралельно грані (111), рис. 4.5а, та перпендикулярно і паралельно напрямку росту $\langle 001 \rangle$, рис. 4.5б та в відповідно. Відбирались пластини які мали найбільші розміри секторів росту і не містили локальних сторонніх включень, локальних областей (концентраторів) залишкових механічних напружень, які можна спостерігати в поляризаційній мікроскопії.

Зображення типових монокристалів алмазу, ліній їх розкрою та досліджуваних пластин алмазу показано на рис. 4.5. Вирощені кристали мають кубооктаедричний габітус. При збільшенні вмісту домішки бору змінюється ступінь забарвлення монокристалів (від світло-блакитних до чорних, практично не прозорих). При цьому збільшуються розміри (площа) граней секторів росту $\{111\}$, площа граней $\{001\}$ значно зменшується, а форма кристалу наближається до октаедричного габітусу. Для алмазних пластинок з рівнем легування $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ чітка структура секторів росту проявляється в поглинутому світлі оптичного діапазону за рахунок різної кінетики входження домішки бору у різні сектори. На рис. 4.5 показано карти інтенсивності, отримані при проходженні білого світла через плоско-паралельні пластинки алмазу. Для алмазної пластини спостерігається чітка оптична картина з контрастом інтенсивності в областях з різним концентраційним розподілом домішки бору в секторах росту: мінімальний вміст бору реєструється в секторах росту $\{001\}$ і $\{011\}$, а максимальний - у секторах $\{113\}$ і $\{111\}$. На рис. 4.5 (знизу) показано модельне зображення очікуваного розподілу секторів росту для досліджуваних алмазних пластинок.

Із рис. 4.5 видно, що алмазна пластинка, вирізана паралельно грані (111) , містить практично один сектор росту $\{111\}$ і присутні лише невеликі фрагменти двох секторів росту $\{001\}$ різної направленості. На пластинах, які вирізані перпендикулярно та паралельно напрямку росту кристалу $\langle 001 \rangle$ присутні всі типові сектори росту (рис. 4.5б, в). Особливістю алмазної пластинки, вирізаної перпендикулярно напрямку кристалу $\langle 001 \rangle$ (рис. 4.5б) є наявність в центрі зображення сектору росту $\{001\}$ невеликої площі. На оптичному зображенні алмазної пластинки, вирізаної перпендикулярно напрямку кристалу $\langle 001 \rangle$ (рис. 4.5в) помітним є те, що сектори росту $\{113\}$ не утворюються безпосередньо в області поблизу зародкового кристалу, а починають з'являтися вже при добре сформованих низькоіндексних секторах росту $\{001\}$ та $\{111\}$.

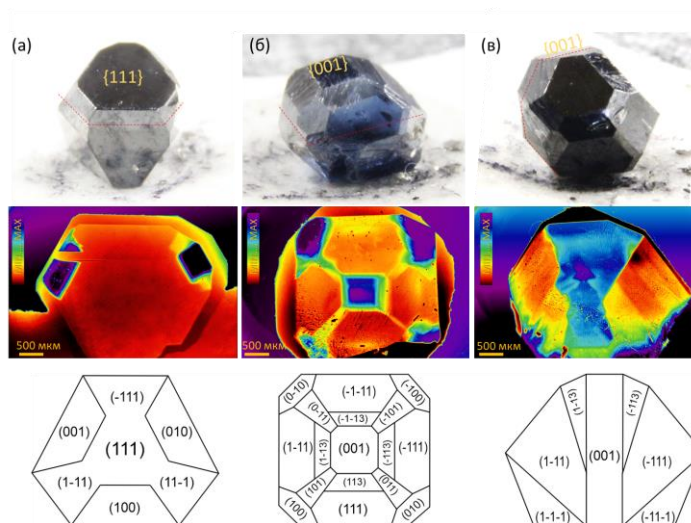


Рисунок 4.5 – Фотозображення досліджуваних монокристалів алмазу з різною концентрацією акцепторної домішки бору (зразки № 17-1 (а), 17-8 (б), 12-5 (в).

Напрямок розкрою монокристала алмазу показано лінією. Показані карти інтенсивності, отримані при проходженні білого світла через досліджувані плоско-паралельні пластинки алмазу. Модельне зображення розподілу секторів росту для алмазних пластинок, вирізаних із монокристалів алмазу в напрямку паралельно грані (111) (а), перпендикулярно та паралельно напрямку росту кристалу $\langle 001 \rangle$ (б,в) (напрямок розкрою показано лінією на верхніх фотозображеннях кристалу).

На рис. 4.6 показано АСМ зображення поверхні сильно легованої і слабо легованої бором алмазних пластинок (зразки №17-8 і 22-6, відповідно). Поверхня обох алмазних пластинок містить значний нанорельєф із характерною текстурою, спричиненою процесами різки і хіміко-механічної обробки (характерна середньоквадратична шорсткість складає 1,0 - 1,5 нм на площі 10x10 мкм). Зазначимо, що нанорельєф поверхні сильно- та слабо-легованих зразків є практично однаковим.

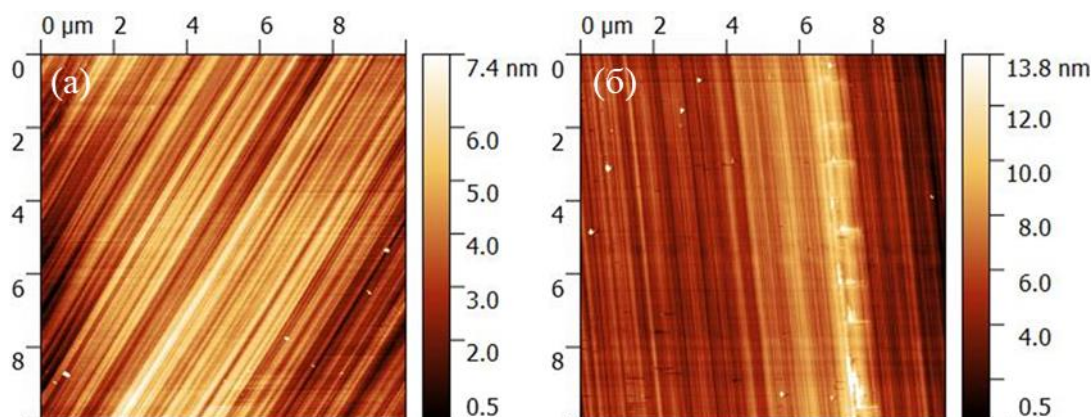


Рисунок 4.6 – Типові карти нанорельєфу алмазної пластинки після розкрою і хіміко-механічної обробки: (а) сильнолегований зразок №17-8, (б) слаболегований зразок №22-16.

Ефективним способом виявлення дефектів є селективне травлення [112]. Цей підхід є унікальним, і полягає у тому, що застосовувалися нетривалі хімічні обробки і поява дефектів фіксувалась безпосередньо на початкових стадіях травлення за допомогою скануючого зондового мікроскопу. Це дозволило детектувати в рельєфі ямки травлення та преципітати домішок із вертикальними розмірами $1 \div 2$ нм. Оскільки поверхні піддавались тільки слабкій хімічній модифікації, то це дало змогу виявляти електрично активні дефекти на поверхні методами струмочутливої та електросилової СЗМ.

Травлення кристалів здійснювали в розплаві гідроксиду калію (KOH) і калієвої селітри (KNO_3) при температурі 550°C . Тривалість травлення складала 10-20 хв. Перед травленням поверхні досліджуваних зразків очищались в суміші соляної та азотної кислоти. Поверхні зразків після розкрою попередньо полірувались. Шорсткість поверхні полірованих пластин алмазів складала біля 0,3 нм.

Результати досліджень мікро- та наноморфологічних особливостей фігур росту було описано у роботі [108]. Ростовим граням притаманні фігури росту у вигляді ростових терас, сходинок, дендритоподібних наноструктур, стовбчастих підструктур, від'ємних пірамід росту та ін. Для граней $\{001\}$ спостерігається однорідний,

пошаровий ріст, тоді як для граней $\{111\}$ і $\{113\}$ – пошаровий ріст із вираженими пірамідами росту. Зміна габітусу кристалів та наномасштабні особливості морфології граней кристалів пов’язані із неоднорідним характером зміни термодинамічних умов та особливостями процесів росту і розчинення кристалів з різною концентрацією домішки бору.

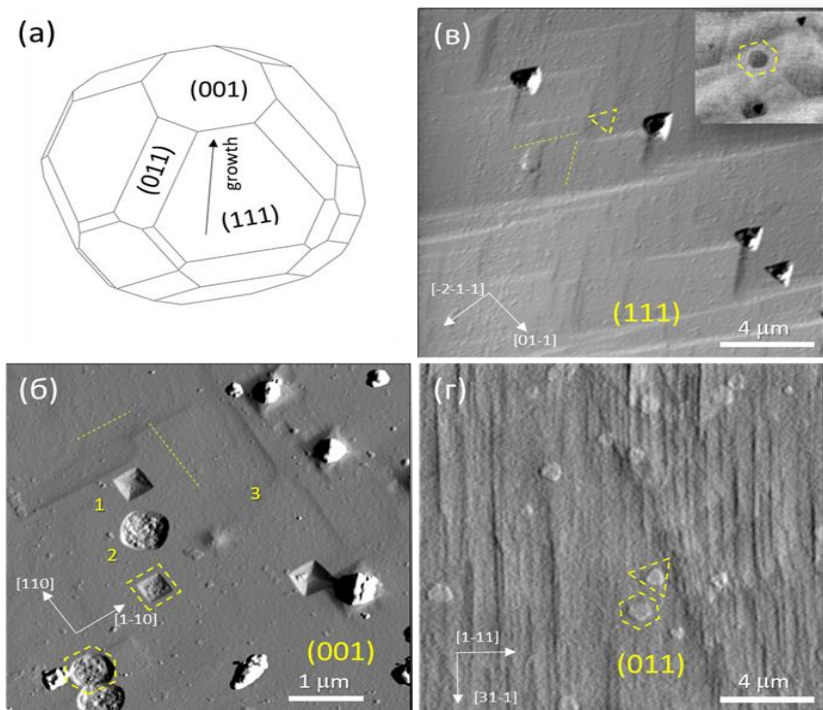


Рисунок 4.7 – Типова 3D модель досліджуваних кристалів алмазу (а). Контрастні СЗМ зображення ямок травлення на гранях (001) (б), (111) (в) та характерних виступів на гранях (011) (г). Квадратні та шестикутні ямки травлення позначені цифрами 1 та 2, краї терас росту - цифрою 3.

На рис. 4.7 показані типові дислокаційні ямки травлення для граней різної кристалографічної орієнтації. Всі кристали вирощувалися з напрямком осі росту $\langle 001 \rangle$ (рис. 4.7а). Низько-індексні грані кристалу $\{001\}$ та $\{111\}$ є формоутворюючими гранями. У меншій мірі на форму кристалу впливає ріст грані $\{011\}$. Грані $\{113\}$, $\{115\}$ слід розглядати як такі, що сформовані пірамідами росту, і які заповнюють прогалини між пірамідами росту низько-індексних граней. На грані

$\{001\}$ проявляються класичні квадратні ямки травлення та ямки травлення шестикутної форми, які часто виглядають округлими на початкових стадіях формування (рис. 4.7б). Для граней $\{111\}$ характерними є класичні трикутні ямки травлення (рис. 4.7в) з чітко виявленим дислокаційним ядром. Також трапляються ямки шестикутної форми з плоским дном. Орієнтація ямок на цих гранях добре корелює із напрямками поширення ростових терас. На гранях $\{011\}$ ямок травлення квадратної чи трикутної форми не виявлено. Натомість присутні нанометрові виступи трикутної або шестикутної форми (рис. 4.7в).

Слід звернути увагу, що виступи нанометрових розмірів також присутні і на низькоіндексних гранях кристалів (рис. 4.8). Основи цих виступів, як правило, мають правильну, форму із краями орієнтованими вздовж кристалографічних напрямків на поверхні. Як відомо [113], виступи, “горбики” травлення утворюються в тому випадку, коли розчиненню поверхні в деяких місцях перешкоджають локалізована агломерація домішки в ґратці, продукти реакції на поверхні або декорування дислокацій. У цьому випадку присутність невидалених продуктів реакції мало ймовірна через малий час травлення, перемішування травника та ретельне очищення поверхні перед нанозондовими вимірюваннями.

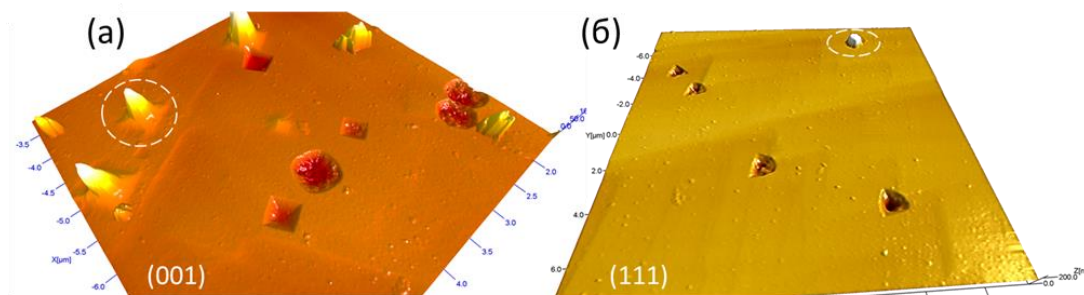


Рисунок 4.8 – 3D зображення фрагменту поверхонь граней кристалу (001) (а) та (111) (б). Штриховими лініями відмічено виступи на поверхні.

Пластини, вирізані з цих кристалів, травились в тих же режимах що і ростові грані кристалів. Характерні картини мікро дефектів після селективного травлення

показані на рис. 4.9. Зображення отримані в різних ділянках пластини вздовж осі росту кристалу. Видно, що в усіх ділянках кристалу присутні як агломерат домішок (білі виступи) так і дислокаційні ямки травлення (темні впадини у вигляді трикутників та шестикутників). Чітких тенденцій у розподілі агломератів домішок вздовж осі росту кристалу не виявлено. Їхні розміри та густина на поверхні коливаються приблизно в однакових межах ($\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$). У випадку дислокацій, чітко простежується збільшення їхньої густини в напрямку від зародку кристалу до поверхні. В приповерхневій області густину дислокації можна приблизно оцінити на рівні $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Більш детально рельєф травленої поверхні пластини представлений на рис. 4.10. На зображенні добре видно міжсекторальну границю пірамід росту $\{113\}/\{111\}$. Границя проявилась завдяки різній швидкості травлення секторів з різним вмістом домішки бору. Сектор $\{111\}$ з вмістом бору на рівні 10^{18} см^{-3} травиться швидше ніж сектор $\{113\}$ з вмістом бору 10^{16} см^{-3} . Висота цієї сходинок є в кілька разів меншою за висоту агломератів точкових дефектів, які повільно травляться. Відповідно, ростові дислокації, лінії яких перетнула вирізана поверхня, є гетерами легуючої домішки і проявляються у вигляді ямок травлення. Їх швидкість травлення є найвищою і глибина складає біля двох нанометрів. Цікавою особливістю є те, що часто дислокації декоруються кластерами домішок, які повільно травляться. Такі комплекси на рис. 4.10 позначені колами (ямки і виступи, які до них дотикаються).

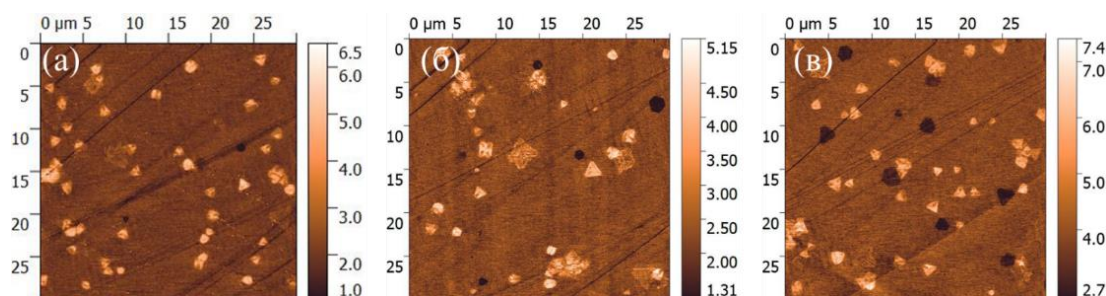


Рисунок 4.9 – СЗМ зображення фрагментів поверхні пластини алмазу, вирізаної вздовж напрямку росту кристалу $\langle 001 \rangle$. Фрагменти (а), (б), (в) зняті поблизу зародкової області кристалу, в середній частині та в приповерхневій області.

Проведені дослідження дозволяють зрозуміти внутрішню структуру секторів росту, зумовлених різною концентрацією домішки бору в НРНТ-алмазі, яка поступово зменшується від $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ у послідовності $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{113\} \rightarrow \{001\}$.

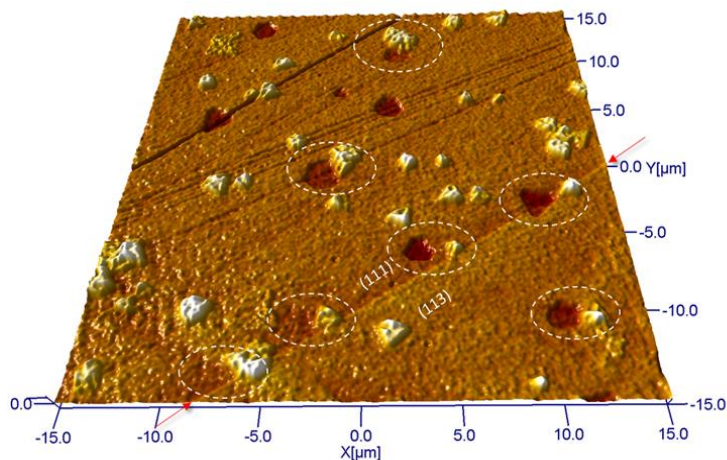


Рисунок 4.10 – 3D зображення травленої поверхні пластини. Стрілками відмічено міжсекторальну границю $\{111\}/\{113\}$. Колами позначено дислокації декоровані кластерами домішок.

4.4 Електрофізичні властивості багатосекторних пластин напівпровідникового алмазу

Наявність приповерхневого порушеного шару в алмазних пластинках зареєстровано при наноелектричних вимірюваннях. Для дослідження наявності такого електрично-активного шару використовувалась скануюча мікроскопія опору розтікання. Впливу хімічного очищення на поверхневий потенціал міжсекторних меж виявлено не було (для встановлення цього проводились СКЗМ-вимірювання до і після хімічної обробки). АСМ зображення та відповідна СМОР карта електричного опору розтікання для слабо легованої алмазної пластинки (зразок №22-6) показані на рис. 4.11. На зображеннях поверхні добре видно систему паралельних канавок та систему мікротріщин у перпендикулярному напрямку. На карті електричного опору розтікання (рис. 4.11б) спостерігаються флуктуації величини опору як від видимих в

рельєфі дефектів поверхні (канавок та тріщин), так і від прихованих приповерхневих дефектів (темні смуги в напрямках відмінних від напряму текстури рельєфу). У той же час на картах не виявлено фрагментів поверхні із суттєво нижчою чи вищою провідністю. Поверхні є однорідними і електрично активні мікрodefekти на них відсутні.

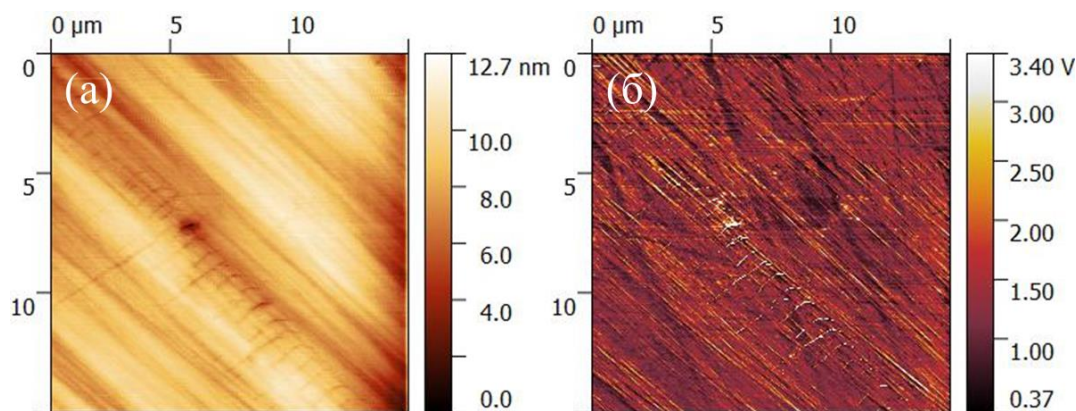


Рисунок 4.11 – АСМ карта рельєфу (а) та відповідна СМОР карта опору розтікання (б) для слабо легованої алмазної пластинки (зразок №22-б).

Особливу увагу було приділено вивченню морфологічних особливостей мікро- та нанodefekтів в кристалах, що зумовлені дислокаціями та приципітатами домішок. Ці дефекти часто є електрично активними та можуть мати суттєвий вплив на електрофізичні параметри приладів.

Для виявлення особливостей струмопереносу в околі дефектів, які були візуалізовані селективним травленням, поверхні пластин досліджувалась методом скануючої зондової мікроскопії опору розтікання (СМОР). На рис. 4.12 показані взаємовідповідні карти рельєфу та опору розтікання. Сектор $\{111\}$ із високим вмістом домішки бору має значно менший опір розтікання ніж сектор $\{113\}$. Кластери дефектів та дислокаційні ямки травлення мають тенденцію до меншого опору розтікання у порівнянні із загальним рівнем опору в секторі.

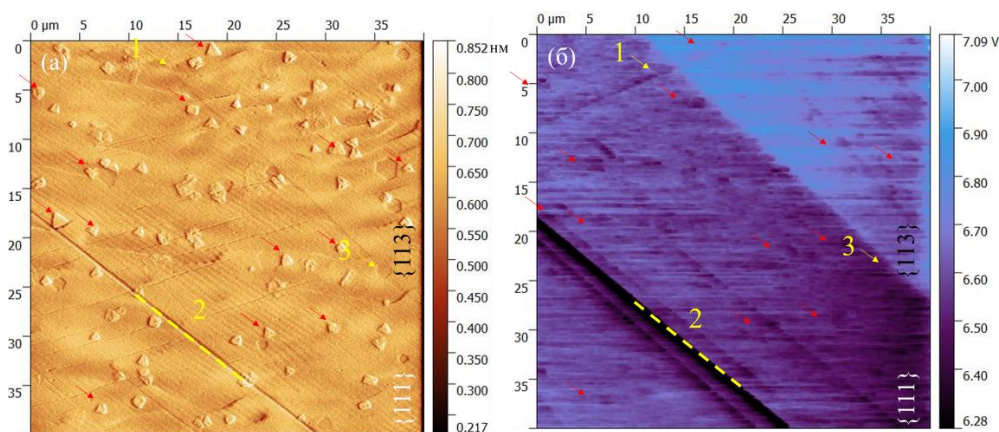


Рисунок 4.12 – Контрастне зображення рельєфу травленої поверхні пластини алмазу (а) та відповідна карта опору розтікання (б). Стрілками позначені взаємовідповідні елементи карти рельєфу та опору розтікання. Цифрою 1 відмічена міжсекторальна границя, цифрою 2 - подряпина на поверхні, цифрою 3 - одна з дислокаційних ямок.

Співвідношення зміни опору розтікання на міжсекторальній границі та кластерах/ямках травлення складають 1,00:0,19. Мова тут не йде про абсолютні значення провідності, оскільки вимірювання проводились без формування зворотного омичного контакту і опір в контакті зонд-поверхня знаходиться в межах 10^{11} - 10^{12} Ом. При цьому також спостерігається залежність опору від прикладеної напруги зміщення. Надійний контраст на карті опору розтікання отримується при зміщеннях величиною понад 7 В. При цьому зауважимо, що флуктуації опору розтікання є на порядок більшими в околі порушень кристалічної ґратки, що принесені подряпинами на початкових стадіях механічної обробки. Подряпина може бути видалена з поверхні, однак порушена область під нею має значну електричну активність внаслідок генерування дислокацій та зміни концентрації носіїв заряду в цій області (рис. 4.12б).

На міжсекторальних границях в пластинах алмазу спостерігалися стрибки поверхневого потенціалу (рис. 4.19). На травлених пластинах, звісно, ці стрибки добре відтворюються. Однак контраст від мікродефектів, візуалізованих селективним травленням, детектувати методом силової Кельвін-зонд мікроскопії не вдалося (рис.

4.13). Враховуючи, що чутливість методу складає 0,1 мВ (при перепадах на міжсекторальних границях 200-500 мВ), можна припустити, що флуктуації концентрації носіїв в околі зазначених дефектів проявляються тільки при їх активації достатніми потенціалами зміщення. Пасивна Кельвін-зонд мікроскопія бачить ці дефекти скомпенсованими, електронейтральними. Знову ж таки, порушені шари від подряпин демонструють значні флуктуації поверхневого потенціалу в їх околі.

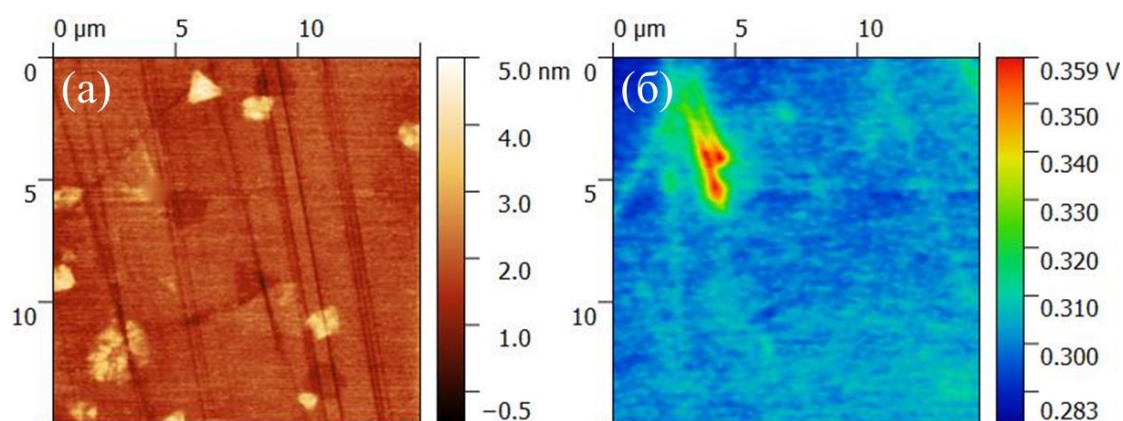


Рисунок 4.13 – Карта рельєфу (а) та відповідна карта поверхневого потенціалу (б) травленої пластини з дислокаційними ямками травлення й агломератами точкових дефектів.

Таким чином, проведено порівняння мікродефектів на ростових гранях легованих бором кристалів алмазу та відповідних пластинах, вирізаних в товщі кристалу вздовж осі росту. Показано, що на досліджуваних поверхнях присутні як дислокаційні ямки травлення так і виступи, пов'язані з агломератами домішкових дефектів. На пластинах вздовж напрямку росту концентрація агломератів домішкових дефектів залишається сталою, в той час як густина ростових дислокацій зростає від зародку до поверхні. Дислокаційні ямки часто декоруються кластерами домішкових дефектів. Мікродефекти є електронейтральними і активуються при прокладанні зовнішніх потенціалів зміщення. Як ямки так і агломерати домішок демонструють менший опір розтікання в контакті зонд-поверхня відносно загального

рівня опору сектора. Ці зміни опору розтікання складають менше 20 відсотків перепаду опору розтікання на міжсекторальних границях.

На рис. 4.14 приведено приклад типову локальну вольт-амперну характеристику (ВАХ), отриману при першому циклі вимірювання (пряме зміщення) з допомогою методики п-АСМ. Наростання струму починається при напрузі понад 1В, а при напрузі більшій 5 В має місце різке збільшення струму. При зменшенні напруги (червона крива) спостерігається гістерезис і ті ж значення струму підтримуються при величині зміщення біля 1В. Така поведінка ВАХ є характерною при формуванні провідного каналу в контакті зонд-поверхня і в об'ємі зразка.

Усереднення ВАХ за даними багатократного вимірювання в одній точці поверхні дозволяє отримати більш релевантну інформацію про характер струмопереносу в усталеному каналі. На рис. 4.15 показано типові ВАХ (пряме та обернене зміщення), отримані при усередненні по 20 вимірюваннях в одній точці зразка. Чорна крива відповідає режиму вимірювань із збільшенням напруги зміщення, а червона – із зменшенням напруги.

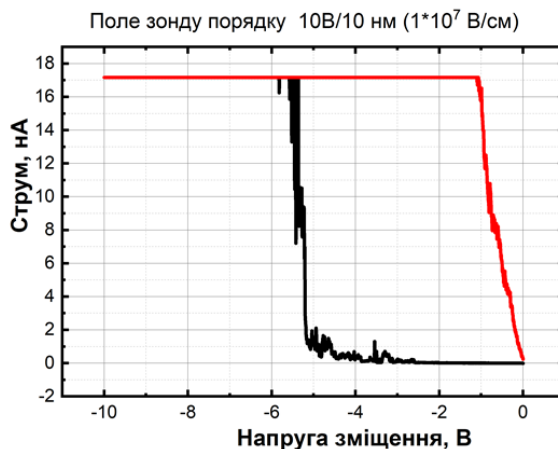


Рисунок 4.14 – Локальна ВАХ. Перший цикл вимірювання. Пряме зміщення (мінус на контакт, плюс на зразок *p*-типу).

В даному електричному колі вимірювання присутні два бар'єри: металічний столик-зразок та алмазний зонд-алмазний зразок. Контакт між зондом, покритим

низькоомною алмазною плівкою та зразком є псевдо-омічним. Столик мікроскопу є бар'єрним контактом Шотткі, що “працює” по всій площі поверхні пластини. Таким чином, ми маємо справу із модельною структурою вертикального діоду Шотткі, яка може використовуватись для проведення попередніх оцінок чи напівкількісного експрес-тестування діодів Шотткі створених на основі багатосекторних алмазних пластин. З рис. 4.14 видно, що обернена ВАХ дає струми на порядок вищі ніж пряма. Зважаючи на площу контакту зонд-поверхня біля 100 нм^2 , густина струму в цій діодній алмазній структурі є дуже високою.

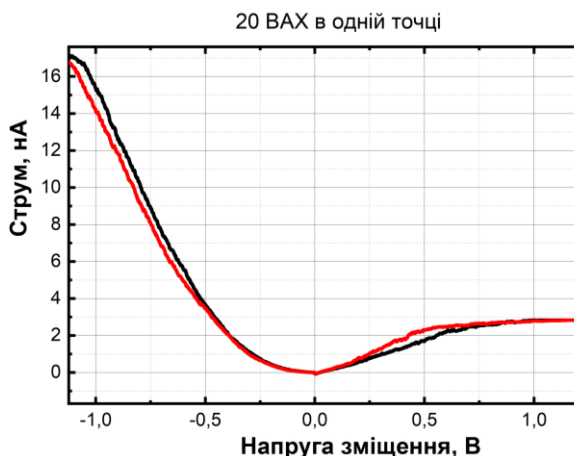


Рисунок 4.15 – Типові ВАХ (пряме та обернене зміщення), отримані при усередненні по 20 вимірюваннях в одній точці зразка. Чорна крива відповідає режиму вимірювань із зростанням напруги зміщення, а червона – із зменшенням напруги.

4.5 Морфологічні та електрофізичні особливості міжсекторальних границь пластин напівпровідникового синтетичного алмазу

Якісні оцінки розподілу концентрації вільних носіїв на міжсекторальних границях в зразках проведені методом СМОР. На рис. 4.16 приведено дані резистивної мікроскопії міжсекторальної границі $\{111\}/\{011\}$.

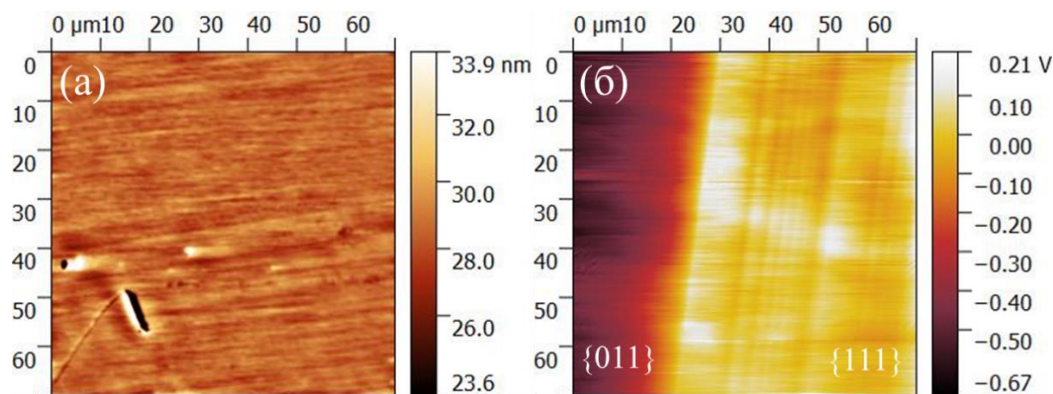


Рисунок 4.16 - Флуктуації опору розтікання на смугах росту сектору $\{111\}$ (сектор праворуч) Карта рельєфу (а) та відповідна карта опору розтікання (б).

Для нівелювання ефектів шорсткості поверхні та впливу порушеного шару карти СМОР знімалися вздовж напрямку текстури рельєфу і проводилася цифрова обробка даних для виокремлення корисного сигналу. На даному етапі проведені тільки оціночні розрахунки опору розтікання та питомого опору і відповідної концентрації носіїв. На СМОР-профілі міжсекторальної границі $\{111\}/\{011\}$ (рис. 4.17) видно суттєвий перепад опору розтікання. Відзначимо, що всі міжсекторальні границі в досліджуваних багатосекторних алмазних пластинах є досить різкими. Крім того, в локальних областях поблизу міжсекторальних границь не виявлено будь-яких кластерів електрично активних дефектів. Натомість в секторі росту $\{111\}$ із високим вмістом бору чітко проявляються смуги росту (вставка на рис. 4.18). Період смуг росту складає, в основному, 2,5-3,2 мкм. Інколи можуть спостерігатись і смуги шириною понад 10 мкм. Флуктуації концентрації носіїв в цих смугах знаходяться в межах одиниць одного порядку (рис. 4.18б). Тобто маємо структуру із зональним розподілом домішок бору, що зумовлено неоднорідним характером її входження в процесі росту.

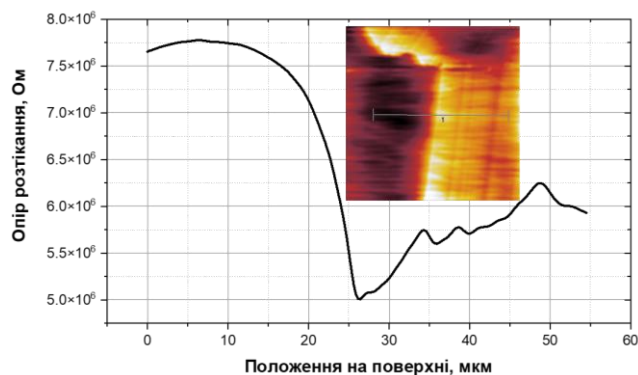


Рисунок 4.17 – Просторовий профіль електричного опору розтікання для міжсекторальної границі $\{111\}/\{011\}$, отриманий із відповідного перерізу карти СМОР (на вставці).

Таким чином, отримані карти СМОР підтвердили високу якість алмазних пластин р-типу легованих домішкою бору. Міжсекторальні границі є когерентними без включень електрично активних дефектів. В межах секторів росту, особливо з високим вмістом бору, чітко проявляються смуги росту із флуктуаціями концентрації носіїв заряду на рівні одиниць одного порядку.

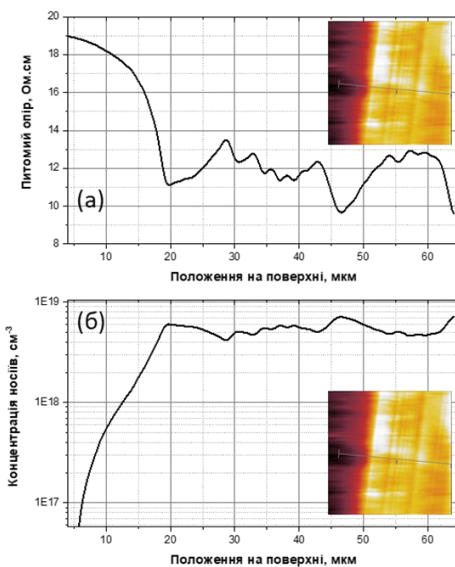


Рисунок 4.18 – Профіль питомого опору (а) та відповідний розподіл концентрації вільних носіїв впоперек смуг росту (б) сектора $\{111\}$, розраховані за відповідним перерізом.

Міжсекторальні границі також були досліджені безконтактним методом СКЗМ. Оскільки в цьому випадку відсутній безпосередній перенос заряду при вимірюваннях, то якість контактів не є критичною. На рис. 4.19 показані отримані 2D карти 70×70 мкм СКЗМ багатосекторної пластинки алмазу, вирізаної вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$, в локальній області міжсекторальних границь $\{111\}/\{113\}$ та $\{113\}/\{001\}$.

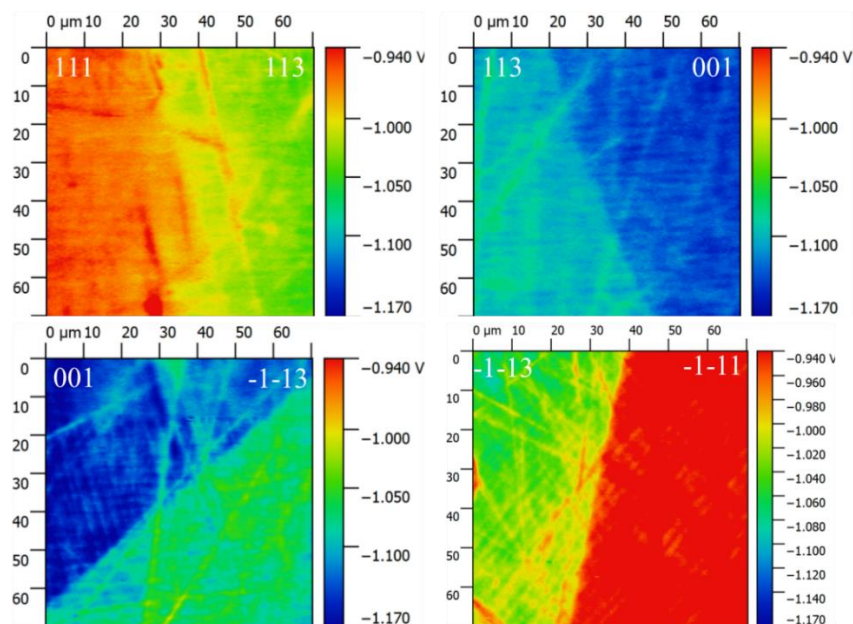


Рисунок 4.19 – СКЗМ карти контактної різниці потенціалів між PtIr зондом та поверхнею алмазної пластини, вирізаної вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$, на межах секторів $\{111\}/\{113\}$ та $\{113\}/\{001\}$ [114].

Як і на картах СМОР, електросилові вимірювання СКЗМ виявляють чіткі когерентні міжсекторальні границі на межах секторів $\{111\}/\{113\}$ та $\{113\}/\{001\}$. Також виявлено систему слідів мікро-подряпин в приповерхневому порушеному шарі алмазної пластинки. Смуг росту з різним вмістом бору в околі даних границь не виявлено. Напів-кількісний порівняльний аналіз електричного потенціалу секторів росту поблизу відповідних границь зручно проводити за відповідними гістограмами показаними на рис. 4.20. Так, за положеннями максимумів на гістограмі можна стверджувати, що електричний потенціал секторів росту $\{111\}$ є вищим в порівнянні

із сектором росту $\{001\}$ на 208,6 мВ. Різниця електричного потенціалу між секторами росту $\{113\}$ та $\{001\}$ складає 59,3 мВ. На границі секторів росту $\{111\}/\{113\}$ має місце різка зміна електричного потенціалу на $\sim 94,6$ мВ. Зауважимо, що різниця в значеннях електричного потенціалу сектору $\{113\}$ на цих границях є однаковою і складає 54,7 мВ і не залежить від того, чи межує сектор $\{113\}$ із нищим за потенціалом сектором $\{001\}$, чи із вищим $\{111\}$.

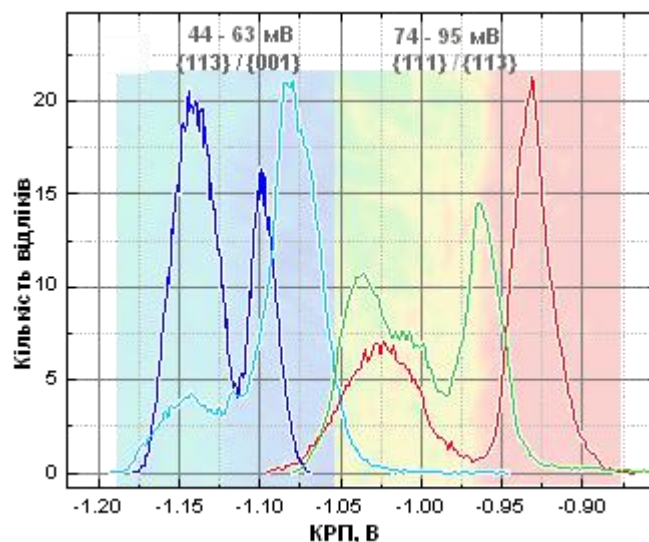


Рисунок 4.20 – Гістограми карт КРП, показаних на рис. 4.15 [114].

Отримані методами СЗМ дані щодо локальних електронних властивостей багатосекторних пластин синтетичних алмазів топу ІІв створюють підґрунтя для проведення кількісних оцінок концентрації вільних носіїв, вивчення особливостей зонної структури та відкривають нові можливості для локальної характеристизації бар'єрних контактів. Отримані результати тісно пов'язані із оптимізацією технології підготовки та модифікації поверхонь для застосування монокристалічних алмазів в електронних приладах.

Висновки до розділу 4

В рамках роботи над цим розділом дисертаційного дослідження було адаптовано та апробовано цілий ряд методів СЗМ для вирішення задач дослідження/картографування морфології поверхні, електрофізичних параметрів, розподілу електрично-активних домішок та дефектів для напівпровідникових монокристалів і багатосекторних пластин алмазів типів з нанометровою роздільною здатністю.

Було оптимізовано параметри селективного травлення напівпровідникових монокристалів алмазів для виявлення особливостей дислокаційної структури на нанорівні. Встановлено закономірності зміни густини дислокацій вздовж осі росту. Виявлено ефекти декорування дислокацій домішками.

Оптимізованими методами СКЗМ та СМОР охарактеризовано локальні електрофізичні особливості міжсекторальних границь та окремих дислокацій і кластерів домішок. Встановлено, що міжсекторальні границі є когерентними без скупчення дислокаційних дефектів. Ядра дислокацій дуже слабо, у порівнянні з границями секторів, проявляють електричну активність при картографуванні СМОР. В потенціалі поверхонь дислокації не проявляються.

Було показано, що завдяки бездефектності міжсекторальні границі забезпечують різкі границі поверхневого потенціалу з перепадом порядку 1В, це може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ В ДОСЛІДЖЕННЯХ ТА МОДИФІКАЦІЇ ЕПІТАКСІЙНИХ СТРУКТУР GeSn

5.1 Постановка задачі, матеріали та методи дослідження

Не зважаючи на ряд унікальних властивостей сплаву GeSn, існує цілий ряд фундаментальних задач які ще потрібно вирішити для успішного отримання пристроїв на його основі. Зокрема йдеться про значну невідповідність сталих ґраток GeSn та буфера германію, що зумовлює утворення значної кількості дефектів на їх інтерфейсі, нерівномірний розподіл олова по товщині, низьку рівноважну розчинність олова в германії (менше 1 ат.%), що при її перевищенні призводить до перебігу процесів деградації і фазової сепарації, появи в об'ємі матеріалу точкових дефектів р-типу значної концентрації і, відповідно, зменшення рухливості носіїв заряду. Відповідно, для успішного впровадження сплаву GeSn у масове виробництво наведені вище фізичні особливості підлягають детальнішому вивченню, створенню фізичних моделей для їх опису та покращенню технологічного процесу його синтезу на їх основі. Кінцевою метою розвитку технології GeSn є шари GeSn з відносно високим вмістом Sn, високою кристалічною якістю та повністю або частково ненапруженою кристалічною ґраткою. Тому також важливим є контроль рівня залишкових механічних деформацій у цих структурах для досягнення бажаної конфігурації енергетичних зон і рівня структурної якості.

Зважаючи на це, з допомогою методик СЗМ потрібно було вирішити низку задач:

- 1) дослідити вплив поверхневої сегрегації та формування мікрониток GeSn на процеси захоплення носіїв заряду та розподіл поверхневого потенціалу,

- 2) промодельовати зонну структуру досліджуваного матеріалу,
- 3) дослідити явище інверсії типу провідності в сегрегованих мікронитках $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на поверхні епітаксійної плівки,
- 4) дослідити процес міграції сегрегованих крапель олова по поверхні епітаксійної плівки,
- 5) провести дослідження зміни модуля пружності у тонкопліковій структурі GeSn . Пояснити його особливості.

Сплави $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ з $x = 10,5 \%$ із напруженою кристалічною ґраткою були отримані шляхом охолодження у вакуумній камері після МВЕ-вирощування від 300°C до кімнатної температури. Утворення поверхневих візерунків із нитками різної довжини та топології відбулося під час охолодження до температур, вищих за евтектичну точку $T_{\text{EC}} = 231^\circ\text{C}$ бінарного сплаву Ge-Sn , що забезпечує поверхневу міграцію крапель рідкого Sn та фазову сепарацію в сплаві $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Умови вирощування досліджуваних зразків та їх обробки перед дослідженнями більш детально описано в роботі [115].

Епітаксійне вирощування плівки GeSn проводилось на буферному шарі Ge товщиною 700 нм з міркувань мінімізації невідповідності решітки між епішаром та кремнієвою пластиною. Товщина шару GeSn з високим вмістом Sn була виміряна колегами із Університету Араканзасу за допомогою методики рентгенівської дифрактометрії і становила близько 46 ± 2 нм. Вимірювання зміни вмісту олова в сплаві GeSn також проводилась колегами із США із допомогою методики Раманівської спектроскопії. Ними були отримані наступні значення вмісту олова в різних частинах плівки GeSn :

- 1) $10,5 \pm 1\%$ для областей із гладкою плівкою, без поверхневого візерунку,
- 2) $3,4 \pm 1\%$ для областей в околі ниток на поверхні плівки,
- 3) $1,4 \pm 1\%$ для областей на поверхні самої нитки.

Для вимірювань в режимі атомно-силового мікроскопу використовувались кремнієві зонди із дуже малим радіусом вістря (TESPA-HAR, Veeco Inc., номінальний радіус вістря – 10 нм, максимальний – 15 нм). Для картографування розподілу електростатичного потенціалу проводились вимірювання в режимі СКЗМ та СЕМ. В режимі СКЗМ використовувались зонди з металевим покриттям (Veeco Inc. SCM-Pit, з покриттям Si/Cr(3 нм)/PtIr(20 нм), номінальний радіус вістря – 25 нм). В процесі вимірювань в режимі СКЗМ і СЕМ між вістрям зонду мікроскопу та InGa електродом на поверхні GeSn (останній використовувався для створення омичного контакту між поверхнею досліджуваного зразку і столиком мікроскопу) прикладалися змінні і постійні напруги зміщення. Вимірювання СКЗМ проводилися в частотно-модульованому режимі. Вимірювання СЕМ проводилися в контактному режимі з амплітудою змінного струму 0,5 В на частоті 100 кГц. У деяких випадках додатково прикладалась напруга постійного зміщення між поверхнею та зондом мікроскопу. Проведення СЕМ-вимірювань на цих зразках є можливими завдяки наявності на їх поверхні тонкої плівки природного окислу, яка працює як шар діелектрика. Таким чином реалізується МДН-структура, необхідна для вимірювання локальної ємності в області контакту провідного зонду із досліджуваною поверхнею. Наноелектричні П-АСМ і СМОР вимірювання в контактному режимі проводилися за допомогою провідних АСМ зондів з алмазним покриттям з питомим опором 0,5-1,0 Ом·см (DCP11, K-TEK Nanotechnology).

5.2 Наномеханічні дослідження тонкоплівкової структури GeSn

Наноіндентування за допомогою засобів атомно-силової мікроскопії має ряд переваг перед звичайними методами індентування. Поєднання тривимірної поверхневої топографії високої роздільної здатності з високочутливою силовою спектроскопією дозволяє робити відбитки на ретельно вибраних ділянках відомої геометрії рельєфу, проводити наномеханічні випробування при надзвичайно низьких

навантаженнях, реєструвати як криві навантаження, так і точне відображення форми отриманих відбитків.

Криві навантаження-розвантаження були отримані при прикладеній силі 9 мкН, оскільки це значення є межею поверхневої пружно-пластичної деформації. Аналіз масивів даних індентування проведено з використанням моделі Герца для пружного сферичного контакту.

Приклад типової кривої індентування АСМ для плівки GeSn показано на рис. 5.1а. Максимальна глибина занурення алмазного зонду в поверхню становила близько 7 нм. Крива навантаження добре апроксимується моделлю пружного контакту Герца (пунктирна крива). Коефіцієнт підгонки визначався рівністю 2.9.

Невелика затримка при максимальному навантаженні (див. динаміку навантаження на вставці рис. 5.1а) призводить до певного викривлення кривої розвантаження. Тим не менш, нахили кривих навантаження та розвантаження однакові, що вказує на пружне відновлення форми ідентованої поверхні. Слідів будь-якої пластичної деформації поверхні після індентування не виявлено. Зважаючи на це, контакт зонд-поверхня можна вважати пружним. Слід зауважити, що все-ж існує певний вплив адгезивних взаємодій. Для повного відриву зонду від поверхні необхідно докласти деяку силу протилежного знаку. Далі в дослідженні аналізувалися лише криві навантаження.

Для вимірювання пружних характеристик нанорозмірних плівок найбільш привабливим з точки зору реалізації та фізичної інтерпретації є тест з використанням сферичних інденторів у поєднанні з аналітичним розв'язком для контакту Герца для систем із плівкою на поверхні [15, 16]. Сферичні індентори з оптимальним радіусом можуть забезпечити високу чутливість до властивостей поверхні, концентруючи максимальні деформаційні напруги в плівці на необхідній глибині від поверхні. Рис. 5.1б ілюструє змодельований розподіл компонентів напруги під поверхнею при максимальному тиску для випадку сферичного АСМ-зонду та плівки GeSn. Тут σ_x, σ_z

- розподіл складових напруги стиску, τ_{\max} - локальна максимальна напруга зсуву. У цьому випадку максимальна реакція матеріалу на вістря зонду лежить на глибині приблизно 5 нм під поверхнею.

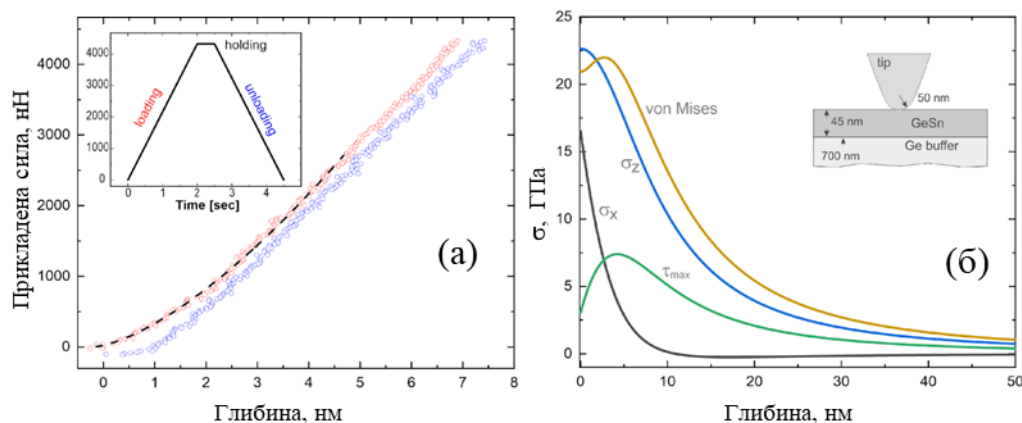


Рисунок 5.1 – (а) Типова експериментальна силова крива для плівки GeSn.

Пунктирна крива відповідає підгонці контактної моделі Герца. Вставка показує динаміку відведення індентора від поверхні. (б) Величина компонентів напруги під поверхнею при максимальному тиску контактної сфери як функція глибини. Діаграма базується на коефіцієнті Пуассона 0,27, модулях пружності зразка Ge та алмазного зонду 103 і 840 ГПа відповідно. Радіус вістря зонду 50 нм, сила навантаження 9 мкН. На вставці показаний випадок індентування найтоншої плівки в наборі досліджуваних зразків.

Водночас максимально можливе навантаження в межах пружної деформації найкраще описується напругою фон Мізеса (рис. 5.1б, «крива Мізеса»). Максимум напруги фон Мізеса завжди розташований на осі глибини для контакту осьової симетрії. Межу текучості GeSn можна прийняти рівною $1,15 E$, а в нашому випадку вона в два рази менша. При обраних умовах цілком можливо провести абсолютно пружні вимірювання. Крім того, напруга стиску σ_z та максимальна напруга зсуву, τ_{\max} викликані індентором, зменшуються до мінімуму на глибині приблизно 30 нм і повністю зосереджені в плівці. Таким чином, товщини досліджуваних плівок і

обраний режим індентування практично гарантують відсутність впливу буферного шару Ge на результати механічних випробувань.

Масиви експериментальних кривих вимірювались в матриці відбитків 3×3 з кроком між останніми 2 мкм. Перед вимірюваннями поверхні були спеціальним чином очищені. Область вимірювання попередньо сканувалась в режимі контактної АСМ із дещо збільшеною силою взаємодії зонду з поверхнею. Це, окрім контролю рельєфу, дозволяло механічно видалити залишки адсорбенту, якщо такі мали місце бути.

Невелика кількість відбитків за один цикл вимірювань знижує ймовірність неконтрольованої модифікації вістря зонду. Для контролю відтворюваності проводились повторні цикли вимірювань. Ступінь дисперсії кривих індентування в межах однієї матриці індентування залежить від нанорельєфу плівки. Загалом, значення шорсткості для порівнюваних плівок суттєво не відрізнялися і були в межах 0,2-0,7 нм на площі 1 мкм².

Типові експериментальні набори кривих навантаження – глибина проникнення для буфера Ge, плівок GeSn різного складу та для плівки Ge₈₈Sn₁₂ різної товщини показані на рис. 5.2а,б. Пари наборів даних для різних точок поверхні ілюструють типову дисперсію в межах однієї матриці відбитків.

На рис. 5.3, показано значення модулів пружності для плівок GeSn залежно від реального складу, виміряного рентгенівськими променями. Очікується лінійне зменшення значення модуля пружності зі збільшенням вмісту Sn від 1 до 12%. Цей підхід лінійної інтерполяції між модулями пружності Ge та Sn широко використовується при оцінці модуля пружності для GeSn відомого складу. Натомість тут спостерігається більш ніж удвічі зменшення модуля пружності для плівки GeSn, порівняно із очікуваним (відносно Ge), що містить 1% олова, і наступне лінійне зменшення для плівок на 3 і 5%, як і очікувалося. Далі аномальний ріст модуля пружності відбувається в плівках, що містять 8 і 12% олова. Відомо, що збільшення

вмісту Sn призводить до лінійного збільшення деформацій стиску в інтерфейсі плівка-підкладка за мінімумом Вегарда [116]. Товщина плівки визначає фактичний рівень залишкової деформації для плівки даного складу. Далі буде розглядатись ця одночасна залежність значення модуля пружності від складу та рівня залишкової деформації в плівці GeSn.

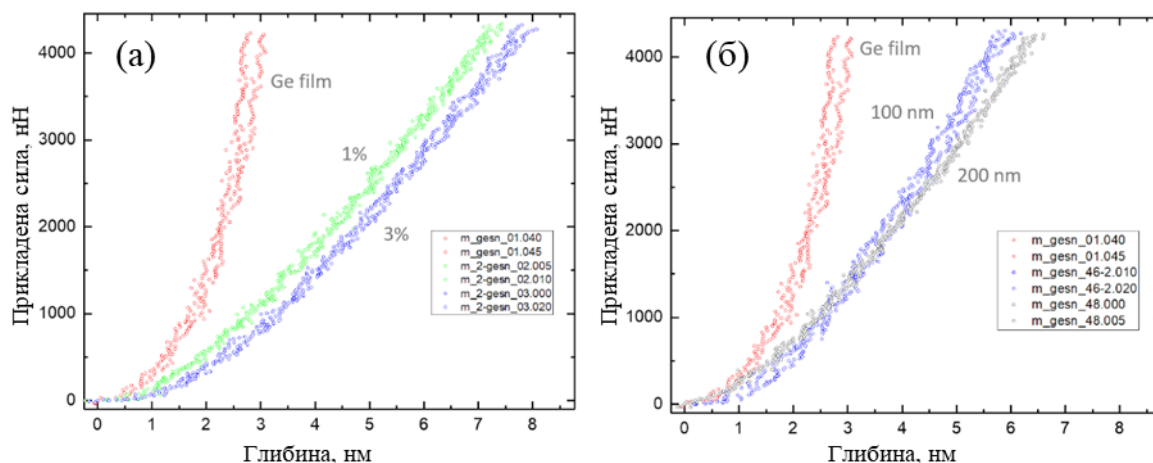


Рисунок 5.2 – Експериментальні набори кривих навантаження – глибина проникнення в поверхню для (а) буфера Ge та плівок GeSn різного складу та (б) для плівки Ge₈₈Sn₁₂ різної товщини. Показано пари з двох наборів даних для різних точок поверхні.

Перш за все, слід з'ясувати можливий вплив рельєфу підкладки та поверхні на виміряні значення модуля пружності. Як було показано вище (рис. 5.1б), нанорозмірне вістря зонду мікроскопу та мала сила навантаження забезпечують локалізацію складових напруження у приповерхневій області. Товщина плівок у вимірюваннях становила 90 нм і більше (окремий випадок 45 нм розглядається нижче). За таких умов можна нехтувати впливом підкладки на вимірювання. Максимальна деформація, викликана індентором, зосереджена на глибині 3-5 нм. Це значно більше, ніж локальні зміни висоти в топографії плівки GeSn із субнанометровою шорсткістю. У латеральному напрямку напруження локалізовані в зоні контакту радіусом близько 8

нм, що менше характерних поверхневих періодичностей рельєфу ($20 \div 50$ нм). Шорсткість поверхні деяких зразків, виміряна АСМ на площі 15 мкм^2 , сягала 2 нм, вона була викликана рельєфом германієвого буфера (Додаток Е) і розвиненою поперечною структурою поверхні. Однак латеральні періодичності рельєфу в даному випадку становлять $400 \div 700$ нм, що практично не впливає на геометрію контакту вістря з поверхнею. Вища дисперсія силових кривих спостерігається лише на буфері Ge (рис. 5.1). Але це екстраординарний випадок, коли шорсткість у п'ять разів вища, ніж у плівок GeSn. Таким чином, ми можемо виключити вплив рельєфу підкладки та поверхні на вимірний модуль пружності плівок GeSn.

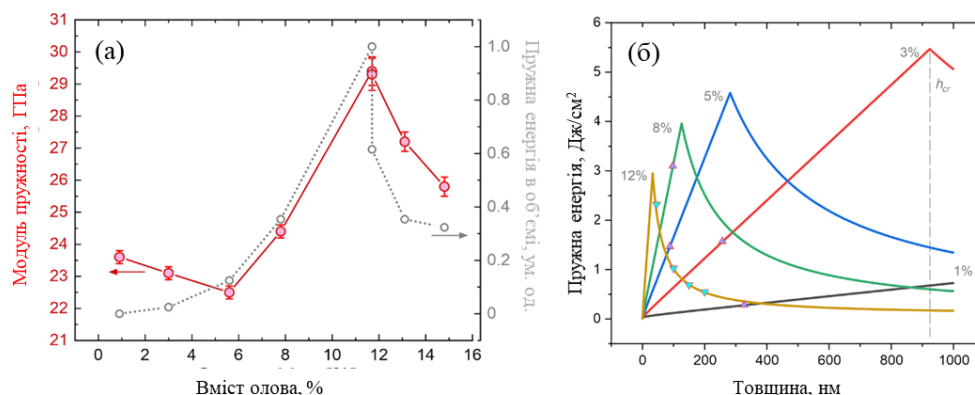


Рисунок 5.3 – (а) Модулі пружності для плівок GeSn різного складу та відповідні значення пружної енергії фактичних залишкових деформацій плівок, оцінені за допомогою рентгенівських вимірювань (виконано колегами з Університету Арканзасу, США). (б) Змодельовані залежності значень пружної енергії від товщини для плівок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Склад плівки зазначений на відповідній кривій, а товщина досліджуваних плівок позначена точками. Критична товщина позначена як h_{cr} .

Дійсно, найвища пружна енергія передбачена саме для плівок $\text{Ge}_{92}\text{Sn}_8$ і $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ (45 нм) (див. точки на рис. 5.3б), і обидва зразки мають максимальний модуль пружності в межах свого набору зразків. Зважаючи на високий рівень деформації ґратки в цих зразках можна припустити, що має місце деякий вплив деформації на вимірний модуль пружності. Перехресні штрихи, створені сітками дислокацій

невідповідності спостерігаються в зразках зі значним вмістом Sn і відсутні у плівках з низькою концентрацією олова (Додаток Е). Тим не менше, картина перехресного штрихування зафіксована в зразках $\text{Ge}_{95}\text{Sn}_5$ і $\text{Ge}_{92}\text{Sn}_8$ із субкритичною товщиною, і також присутнє слабке перехресне штрихування в зразку $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ (товщина плівки 45 нм). Це вказує на нетривіальну поведінку релаксації, спричинену розвинутим рельєфом буфера Ge та складними процесами впорядкування Sn у напружених та пластично-релаксованих плівках GeSn. Реальна структурна релаксація є досить складною, і її не можна було врахувати в рамках спрощеної моделі, показаної на рис. 5.46.

Більш адекватну кореляцію між оціненими пружними енергіями W та вимірними модулями пружності можна отримати за допомогою наступного рівняння [117, 118]:

$$W = 2\mu((1+\nu)/(1-\nu))\varepsilon^2. \quad (5.1)$$

Припускаючи постійні значення модулів зсуву μ та коефіцієнтів Пуассона ν , пружна енергія в об'ємі плівки GeSn залежить від їх залишкової деформації ε у квадраті (рис. 5.3а, пунктирна лінія). Як бачимо, існує задовільна кореляція вимірних значень модулів пружності та пружної енергії, що визначається реальними значеннями деформацій плівки. Очевидно, що вимірний тренд модулів пружності для плівок 1, 3 та 5% Sn не має кореляції з пружною енергією при низьких рівнях деформацій у плівках. У цьому випадку склад визначає модуль пружності. Слід зауважити, що фактичні склади, виміряні колегами із допомогою методики рентгенівської дифрактометрії, становлять 0,9, 3,0 і 5,6%.

Аномальне збільшення модуля пружності GeSn відбувається при товщині плівки, що дорівнює та перевищує h_{cr} . Залишкові деформації викликають достатньо високу пружну енергію, щоб впливати на пружність. Подальша тенденція до постійного збільшення модуля пружності та пружної енергії очікується в серії зразків

із постійним складом та більшою товщиною. Процеси релаксації структури в цих плівках призводять до добре відомих ефектів поділу фаз і сегрегації кластерів олова на поверхні [49, 119–122]. Збільшення вмісту Sn у верхньому шарі, кластеризація олова, що обумовлена значним зменшенням деформацій верхнього шару, призводить до значного зменшення пружної енергії та відповідного модуля пружності у випадку $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ (200 нм). У зразку $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ (150 нм) відбувається такий самий процес, але не так виражено.

5.3 Електронні та структурні особливості епітаксійних структур $\text{Ge}_{12}\text{Sn}_{88}/\text{Ge}/\text{Si}$

Сегрегація та міграція крапель Sn призводять до морфологічної еволюції та формування мікромасштабних візерунків зі мікро- та нанонитками під час росту та/або подальшої термічної обробки метастабільних плівок GeSn із вмістом $\text{Sn} > 8\%$ при відносно низьких температурах [123]. Залежно від умов вирощування утворюються різні структури внаслідок зменшення вільної енергії Гіббса під час міграції крапель на поверхні деформованого і перенасиченого Sn сплаву, зокрема олов'яні нитки [124], канали і виступи [125], а також нитки із високою кристалічною якістю з низьким вмістом Sn [126].

На рис. 5.4 представлено оптичне зображення поверхні плівки GeSn, де чітко видно ромбовидну ділянку зі нитками різної довжини й ширини та краплями всередині. В межах цієї ділянки представленими є два типи ниток, позначені як тип А і тип Б. Нитки типу Б мають довжину 120-140 мкм і орієнтовані вздовж кристалографічних напрямків $\langle 110 \rangle$. Деякі нитки, що рухаються поверхнею епітаксійного шару (100), повернулися на 90° і стали орієнтованими вздовж еквівалентних кристалографічних осей. Нитки типу А — це вузьчі гілки довжиною 20-60 мкм, які відходять від більших у перпендикулярних напрямках. Початки «гілочок» виявляються на відстані приблизно 5-6 мкм від більш виступаючого «стебла».

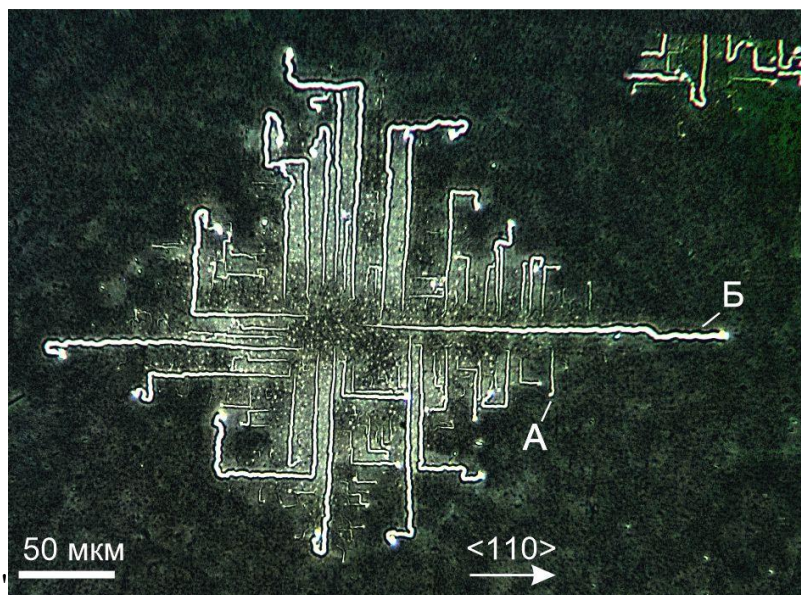


Рисунок 5.4 – Оптичне зображення поверхні плівки GeSn. Відповідними літерами позначені мікронитки типів А та Б [120]

Вимірювання в режимі АСМ проводилися в різних місцях поверхні для визначення морфології на нанорозмірному рівні. На рис. 5.5а показано складну топологію різних мікрониток і центральної області «візерунка». Поверхня за межами зони ромба, де не спостерігаються виділені краплі Sn, є гладкою із середньоквадратичною шорсткістю 0,6–0,9 нм (шорсткість визначалась на основі АСМ-зображення поверхні розміром 60×60 мкм). Слід відзначити, що в центрі візерунку утворився прямокутник розміром 25×25 мкм, всередині якого мікронитки не утворились. На рис. 5.5б представлено АСМ-зображення, яке показує частину цієї області разом із початком прямої та найбільш розширеної нитки. Як і очікувалось, краплі Sn повністю покривають поверхню та починають коагуляцію, утворюючи нитку, що розширюється.

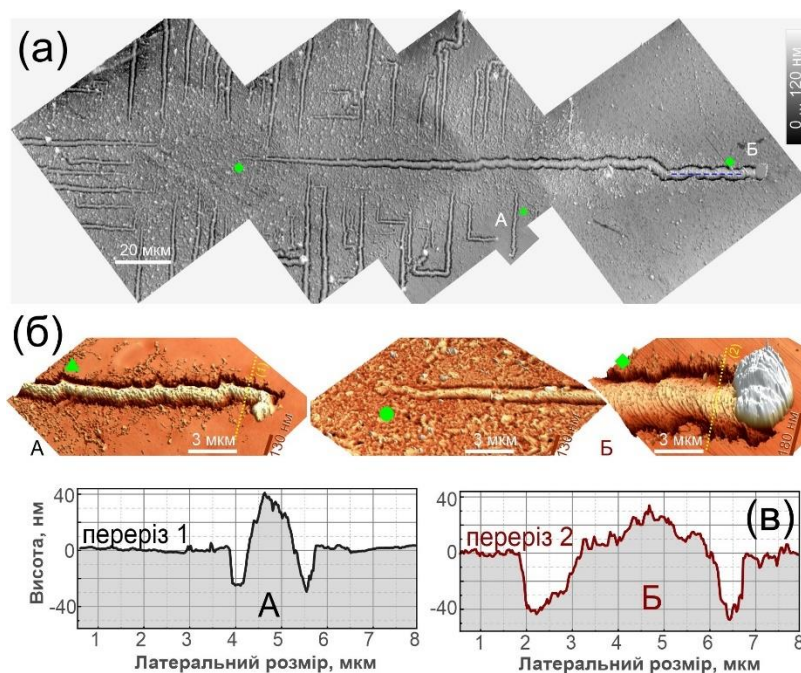


Рисунок 5.5 – Морфологія кластеру сегрегованих крапель Sn на поверхні плівки GeSn. (а) Суміщені АСМ зображення однієї мікронитки олова, спільні точки для всіх зображень позначені зеленим ●, зеленим ▲ і зеленим ◆. (б) Тривимірні АСМ зображення ниток типу А та типу Б на поверхні плівки. (в) Відповідні перерізи ниток типу А та типу Б, місця перерізів позначені жовтою штриховою лінією на фрагменті (б). [120]

Мікронитки відокремлені від навколишньої плівки GeSn неглибокими канавками з рваним краєм, глибина яких досягає 35 нм після проходження краплею по поверхні епітаксійного шару відстані в кілька мікрометрів і залишається постійною по всій довжині. Профілі перерізів типових ниток типу А та типу Б показані на рис. 5.5в. Обидві нитки піднімаються над поверхнею плівки на 30-40 нм, при цьому спостерігається залежність глибини канавок від їх розміру. Як правило, чим довша нитка, тим глибшою буде канавка по її периферії. Нитки типу Б розташовані на буферному шарі Ge і відокремлені від вихідної плівки GeSn. Орієнтовна оцінка площ канавок і ниток дає рівні значення (відхилення в межах $\pm 1-3\%$). Це означає, що кількість матеріалу майже постійна. Вздовж мікронитки по її поверхні спостерігалися

хвилясті нанонитки із середнім періодом 303 нм, що добре узгоджується з повідомленими дослідженнями [126], які показують високу кристалічну якість ниток, які були отримані із допомогою методу молекулярно-променевої епітаксії. Природа і більш детальні властивості цих нанониток будуть детальніше розглянуті далі в цьому дисертаційному дослідженні. Поява численних дрібних ниток між мікронитками, які не орієнтовані вздовж напрямків $\langle 110 \rangle$, разом із скупченнями крапель Sn свідчить про те, що їх утворення на початковій стадії зумовлене міграцією та коалесценцією численних крапель Sn на поверхні GeSn. Коли сусідні краплі починають поєднуватися (зливатися), відбувається часткова релаксація напруженості плівки, тоді як плівка GeSn, що розташована далеко від «візерунку», повністю деформується. Орієнтація довгих ниток строго корелює з кристалографічною анізотропією коефіцієнта Пуассона та модуля Юнга в кристалах кремнію та германію, які раніше були описані в роботі [127]. В нашому випадку спостережувані ефекти є наслідком гранецентрованої кубічної кристалічної структури Ge, що призводить до максимальних значень модуля Юнга вздовж напрямків $\langle 110 \rangle$ і, відповідно, до вищих компонент деформації в цьому напрямку. Отже, краплі Sn з більшою ймовірністю утворюватимуться та мігруватимуть саме у цих напрямках.

Для картографування поверхневого потенціалу мікрониток GeSn, меж розділу між ними, сусідніх областей з відокремленими краплями Sn, а також гладкої зони $\text{Ge}_{89,5}\text{Sn}_{10,5}$ за межами візерунків застосовувалась силова Кельвін-зонд мікроскопія. Попередньо була виміряна контактна різниця потенціалів і розрахована робота виходу електрона з поверхні зонду мікроскопа 4,8 eV, по методиці, описаній в розділі 2.4., що дозволяє розрахувати локальні значення роботи виходу електрону для досліджуваної поверхні GeSn з отриманих карт КРП. Отримані в одному циклі вимірювань зображення топографії поверхні та розподілу поверхневого потенціалу типових частин «візерунку», зокрема таких, що містять в собі мікронитки, краплі та область, прилеглу до плоскої плівки $\text{Ge}_{89,5}\text{Sn}_{10,5}$, представлені на рис. 5.6а–е. СКЗМ

вимірювання показали сильну (до 0,2 eV) зміну локальної контактної різниці потенціалів (локальної роботи виходу електрона) всередині «візерунка» порівняно з майже постійним потенціалом поверхні ($EW_F = 4,38$ eV) плоскої області епітаксійної плівки GeSn. Однак у гладкій області (без «візерунку») значних варіацій КРП не спостерігалось, що пояснюється її високою електропровідністю (приблизно $0,03 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та ефектом екранування через розподіл заряду рухомих дірок у площині плівки. Значну модуляцію електростатичного потенціалу всередині області «візерунка» можна пояснити надлишком сегрегованого Sn, на СКЗМ-карті йому відповідають області із низькими значеннями EW_F біля ниток. Можливою причиною цього є поверхнева сегрегація та фазова сепарація, що призводить до зміни вмісту Sn по всій площі плівки та до градієнта положень країв енергетичних зон, і, як наслідок, утворення градієнтної структури забороненої зони. Як випливає з розрахунків відповідно до моделі, описаної в роботі [119], гладка область за межами візерунка представляє собою сплав $\text{Ge}_{89,5}\text{Sn}_{10,5}$ з непрямою ЗЗ із шириною 449 меВ та прямою ЗЗ із шириною 493 меВ, означає вищу приблизно на 150 меВ енергію краю валентної зони, у порівнянні з областю із значно меншим вмістом Sn. Значення величини непрямої забороненої зони для напружених сплавів з вмістом $\text{Sn} = 1,4\%$ і $\text{Sn} = 3,4\%$ становили відповідно 690 і 600 меВ. В результаті створюються сприятливі умови для перетікання дірок в бік гладкої області, без «візерунку», що призводить до утворення р-і-р переходу, який складається із збідненої області з «візерунком», оточеної плівкою $\text{Ge}_{89,5}\text{Sn}_{10,5}$ з р-типом провідності. Як наслідок, на мікрорівні проявляється просторова модуляція електростатичного потенціалу вздовж поверхні візерунка при проведенні СКЗМ вимірювань.

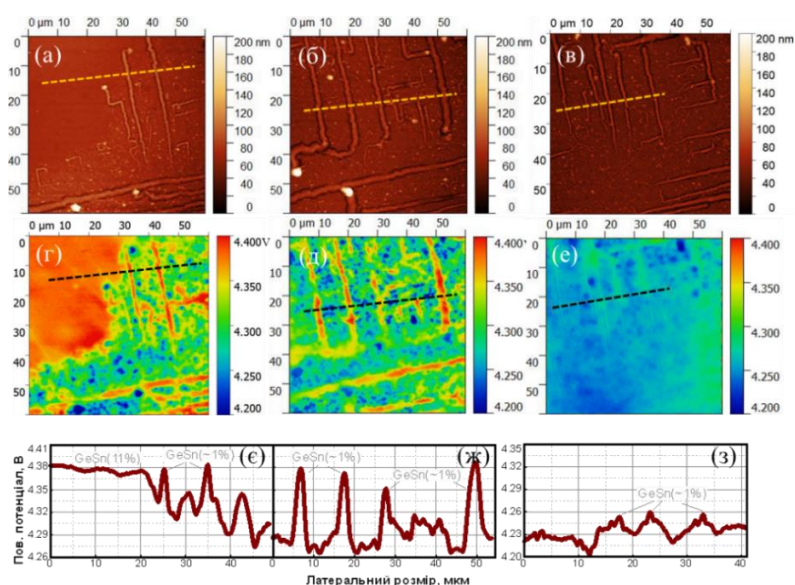


Рисунок 5.6 – Тривимірні АСМ-зображення рельєфу поверхні (а-в), та відповідні карти потенціалу поверхні СКЗМ (г-е). Зображення, зібрані на межі плівки та кластера (а), у середній частині візерунка (б) і в центрі кластера (в). Також показано локальні профілі значення роботи виходу електрона уздовж позначених ліній (є-з) [120]

На основі експериментальних значень EWF, значення спорідненості до електрона на рівні 4,1 еВ [48] і ширини забороненої зони, розрахованої з використанням напруженості та вмісту Sn у різних областях, які були отримані в суміжних вимірюваннях колег з допомогою методик Раманівської спектроскопії та дифракційного рентгенівського аналізу була побудована оціночна схема зонної структури плівки GeSn,. На рис. 5.7 показано оціночні енергетичні діаграми плівки GeSn в плоскій області (а), біля нитки $\text{Ge}_{98,6}\text{Sn}_{1,4}$ (б) і в області $\text{Ge}_{96,6}\text{Sn}_{3,4}$ біля краплі Sn (в). Припустивши, що рухливість дірок у сплаві GeSn становить $\mu_h = 250 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ [128], і використовуючи виміряний об'ємний питомий опір, було оцінено концентрацію дірок p , із використанням наступної рівності:

$$p = \frac{1}{\rho q \mu_h} \quad (5.2).$$

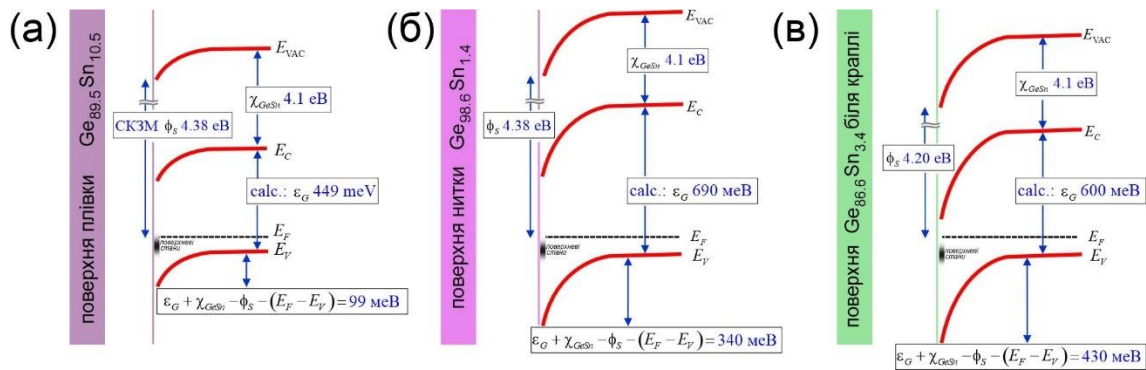


Рисунок 5.7 – Зонні діаграми плівки GeSn у плоскій області (а), поблизу нитки $\text{Ge}_{98,6}\text{Sn}_{1,4}$ (б) на поверхні та в області $\text{Ge}_{96,6}\text{Sn}_{3,4}$ поблизу краплі Sn (в). [120]

Отримане значення $p = 8,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ було використане для оцінки положення рівня Фермі в об'ємі плівки $\text{Ge}_{89,5}\text{Sn}_{10,5}$ із використанням рівності:

$$E_V - F = kT \ln\left(\frac{p}{N_V}\right), \quad (5.3)$$

де N_V – ефективна густина станів у валентній зоні. Положення рівня Фермі було поблизу валентної зони при $E_V - F = 70 \text{ meV} \pm 5\%$ при 300K, що є дещо нижчим значенням у порівнянні із отриманими положеннями глибоких акцепторних станів у сплавах GeSn, які виникли внаслідок надлишку атомів Sn та генерації дислокацій у роботах [47, 48, 129]. Ймовірно, це пов'язано з внеском паралельного провідного шару, який пов'язаний з міжфазною областю GeSn/Ge, що призводить до завищення концентрації дірок і, отже, до зниження положення рівня Фермі. Очевидно, через деформацію невідповідності локалізовані стани дефектів і дислокацій, що генеруються поблизу межі розділу Ge/Si під час епітаксійного росту на буферному шарі Ge, можуть забезпечувати появу вільних дірок в плівці GeSn, збільшуючи таким чином об'ємну провідність. Однак необхідні подальші дослідження для визначення ролі межі розділу в загальній провідності. Враховуючи побудовані зонні діаграми для GeSn, було оцінено значення викривлення зони вниз у 99 meV у області без

поверхневого «візерунку» та 340/430 меВ для області із «візерунком». Варто зазначити, що оцінений вигин зон відповідає збідненню позитивних носіїв заряду для всіх типів ниток і слабкій інверсії для області $\text{Ge}_{96.6}\text{Sn}_{3.4}$ поблизу краплі Sn. Довгі нитки біля краю візерунка мають таке саме значення роботи виходу електрона і концентрацію дірок, як у плоскій області плівки GeSn з високим вмістом олова. Одночасно в нитках поблизу центру «візерунка» спостерігаються набагато нижчі значення енергії Фермі із вигином зон вниз на рівні близько 340 меВ та помітною неоднорідністю через зростаючий вплив краплі Sn в її околі. Найбільш помітне зниження значення роботи виходу електрону з викривленням зон близько 430 меВ спостерігалось поблизу деяких крапель олова, що вказує на найвищу щільність позитивних зарядів, захоплених поверхневими станами на них. Оскільки сегреговане на поверхні олово окислювалося під час зберігання в атмосферних умовах, надтонкий шар SnO_2 , утворений на його поверхні є найкращим кандидатом для ефективного уловлювання дірок у порівнянні з неокисленим оловом. Як схематично показано на рис. 5.7, поверхневі стани, швидше за все, мають акцепторний характер і розташовані ближче до краю валентної зони на поверхні. Тому можна припустити, що захоплення дірок станами SnO_2 пояснює додатковий вигин зон вниз поблизу крапель Sn. Іншими словами, будучи гігантською пасткою для дірок, оксидний шар є причиною додаткового локального вигину зон вниз на рівні близько 90 меВ. Таким чином, із допомогою СКЗМ досліджень були виявлені зміни значення роботи виходу електрона внаслідок просторового перерозподілу вільних дірок у плівці GeSn із градієнтною зонною структурою із різним вмістом олова та захопленням дірок поверхневими станами Sn, що в свою чергу збільшує вигин зон вниз.

5.4 Наноструктурні особливості мікрониток GeSn

АСМ-зображення високої роздільної здатності на рис. 5.8 відображають еволюцію морфології ниток типу Б на поверхні плівки GeSn. Чіткий звивистий слід з

початковим поперечним розміром ~ 180 нм спостерігається поблизу центру ромбовидної мікроструктури («візерунку») (рис. 5.8а), де сегреговані атоми Sn, імовірно, створюють ядро (зародок) кристалізації Sn. Поперечний розмір збільшується до ~ 1 мкм по мірі збільшення довжини нитки понад 5 мкм у кристалографічному напрямку $\langle 110 \rangle$.

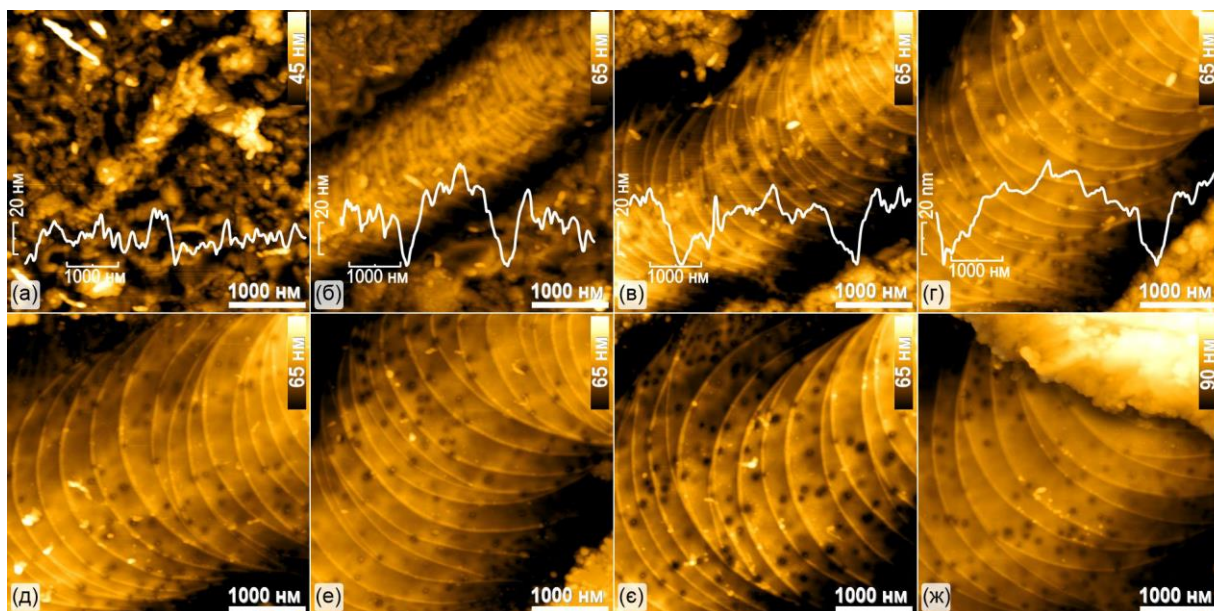


Рисунок 5.8 – АСМ зображення, які ілюструють еволюцію морфології поверхні для нитки типу Б [115]

Профіль цієї мікронитки, отриманий на основі АСМ зображення, що представлений на рис. 5.8а, б явно вказує на розчинення нижнього шару $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ краплею Sn, внаслідок чого по обидва боки від нитки типу Б утворилися канавки глибиною ~ 20 нм. Крім того, відповідно до еволюції мікрониток типу Б спостерігається їх тонка структура, що складається з пучкових дугоподібних ліній з періодичністю 60-100 нм (рис. 5.8б). Дійсно, тривале розчинення нижнього шару краплею Sn (рис. 5.8в) призводить до збільшення поперечного розміру нитки типу Б

(~ 2 мкм), збільшення її поперечного розмежування від навколишнього шару (глибина латеральних траншей мають ту ж товщину (~ 45 нм, що й товщина вихідного шару $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$), та більшої вираженості їх тонкої структури із періодичністю ліній в діапазоні $200\div 500$ нм. Аналіз АСМ-зображень (рис. 5.8 а-ж) показує, що поперечний розмір нитки типу Б складає $\sim 4,2\pm 0,1$ мкм а періодичність бічних дугоподібних ліній, що складає 350 ± 150 нм, виходить на насичення і залишається сталою після того, як її довжина сягає ~ 85 мкм. Це свідчить про насичення розмірів крапель Sn, незважаючи на безперервне розчинення шару $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$. Поверхня нитки між дугоподібними лініями складає кут $\sim 2,5\pm 0,5^\circ$ з поверхнею підкладки (001). Аналогічне спостереження було пояснене у роботі [130] із допомогою низькоенергетичних граней Ge. Припускається, що це пов'язано з особливостями розподілу рідкого Sn/Ge під краплею Sn до кристалізації мікронитки типу Б та/або нахилом між кристалічними площинами цієї нитки до підкладки Ge. Дійсно, нитки типу Б утворюються в рівноважних термодинамічних умовах із вмістом Sn, близьким до межі розчинності ~ 1 ат.%. У той же час утворення ниток типу Б вздовж кристалографічного напрямку вказує на епітаксійний зв'язок між ними і Ge-підкладкою. У цьому випадку для мінімізації енергії інтерфейсу між ними необхідно узгодити не тільки вміст Sn та розташування атомів, а й відстані між площинами атомних ґраток. Це призводить до нахилу між кристалічними ґратками ниток типу Б і Ge, який раніше також спостерігався та описувався для нанониток SnO_2 , поверхнево-орієнтованих по відношенню до сапфіру [131]. Було розраховано нахил між кристалічними площинами мікрониток і Ge залежно від вмісту Sn. Так, для ниток Б-типу $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ із вмістом Sn ~ 1 ат.% нахил між їх кристалічними площинами і Ge становить близько $\sim 3^\circ$, що корелює з АСМ- картуванням кутів нахилу (рис. 5.10). У той же час дослідження колег показують, що вміст Sn в нитках типу Б, що формуються в інтервалі від температури росту (300°C) до $\sim 231^\circ\text{C}$ (температура евтектики), становить близько ~ 1 ат.%. Отже, існує хороша

кореляція між термодинамікою утворення мікрониток Ge(Sn), вмістом Sn у них та нахилом їх площини (001).

Складна тонка структура ниток типу Б показана на АСМ-зображенні на рис. 5.9а. Дугоподібні виступи, що періодично утворюються, на вершині цих мікрониток являють собою сімейство нанониток з базовим латеральним розміром ~ 20 нм і висотою ~ 4 нм (рис. 5.9а,б).

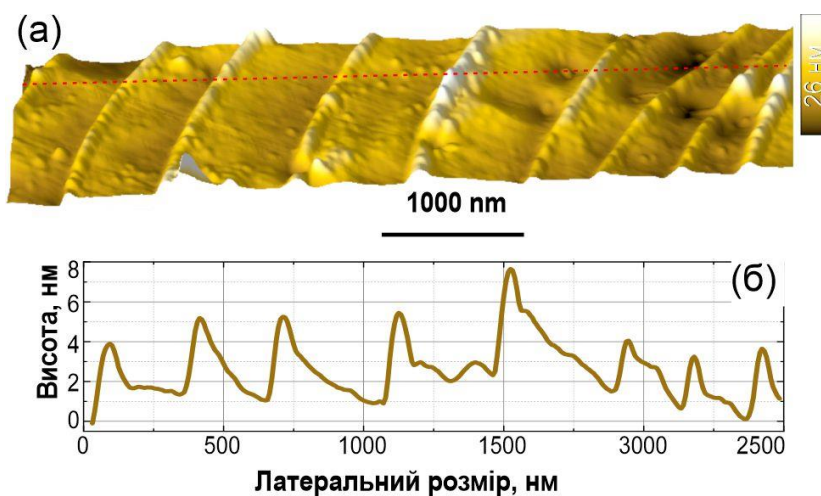


Рисунок 5.9 – АСМ-зображення (а) та профіль висоти (б) вздовж нитки $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [115]

За аналогією з мікронитками, ці нанонитки також утворюються внаслідок руху крапель Sn. Цей висновок можна зробити на основі кореляції між формою нанониток та задньою кромкою крапель Sn. Щоб пояснити механізм формування мікрониток, періодично покритих нанонитками, необхідно більш детально зрозуміти характер руху краплі Sn. Міграція крапель Sn на поверхні шару GeSn обумовлена розпадом всього шару $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ із залишанням після себе ниток типу А та Б [123, 126, 130]. Процес фазового розділу напруженого шару GeSn на краплі олова та кристалічні нитки А та Б типів відбувається вище за температуру евтектики, яка складає близько 231°C .

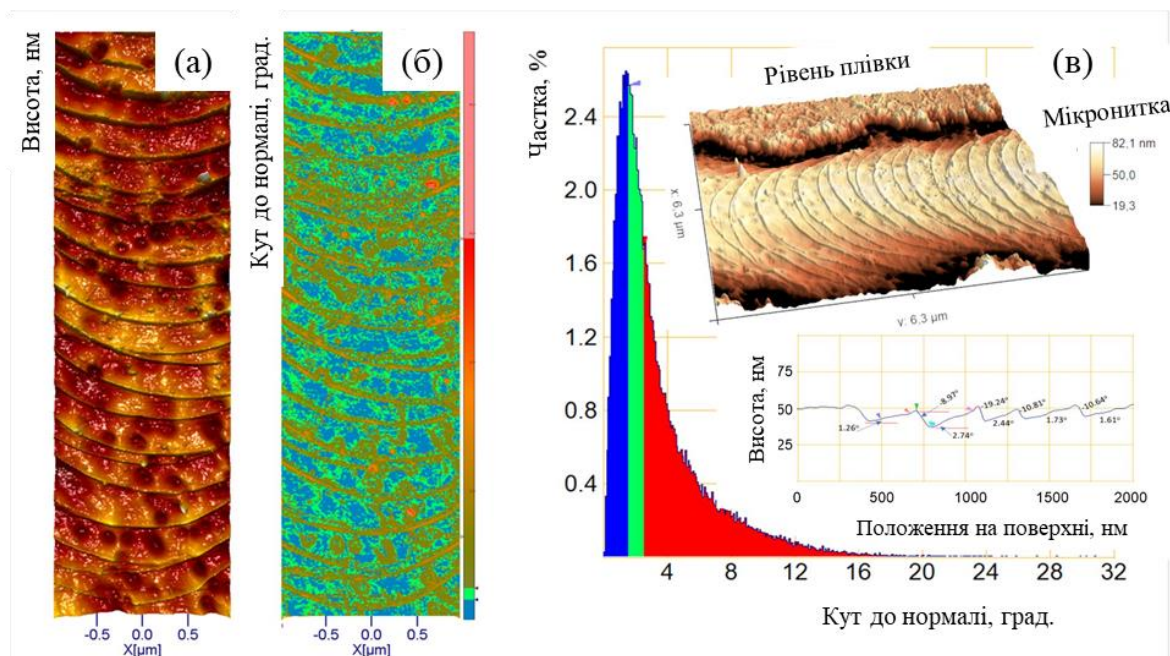


Рисунок 5.10 – АСМ-зображення (а), карта локальних кутів нахилу поверхні нитки типу Б маж дугоподібними лініями (б) та гістограма їх розподілу (в).

Рух рідкої краплі Sn на поверхні шару $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ призвів до утворення самостійно утворених мікрониток типів А та Б із нанонитками на їх поверхні. У такій системі нанонитки/мікронитки А та Б типів / шар GeSn / підкладка різниця в складі та/або напруженості і, отже, в енергії забороненої зони може сильно вплинути на перерозподіл носіїв. Для детальнішого вивчення цього явища, разом із топографією поверхні зразка проводились суміщені вимірювання локальних електричних властивостей з роздільною здатністю нанометрового масштабу за допомогою методик СЗМ. У цих вимірюваннях у якості заземлюючого електроду використовувався планарний омичний нікелевий контакт із зразком. На рис. 5.11 показано топографію поверхні та карти П-АСМ та СЕМ як функцію прикладеної напруги зміщення. Струм через нитки типу Б та шар $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ майже однаковий при напрузі зміщення ± 2 В (однакові значення величини струму по всій площ П-АСМ карт на рис. 5.11а(2,3)), хоча вони містять лише 1 ат. % Sn.

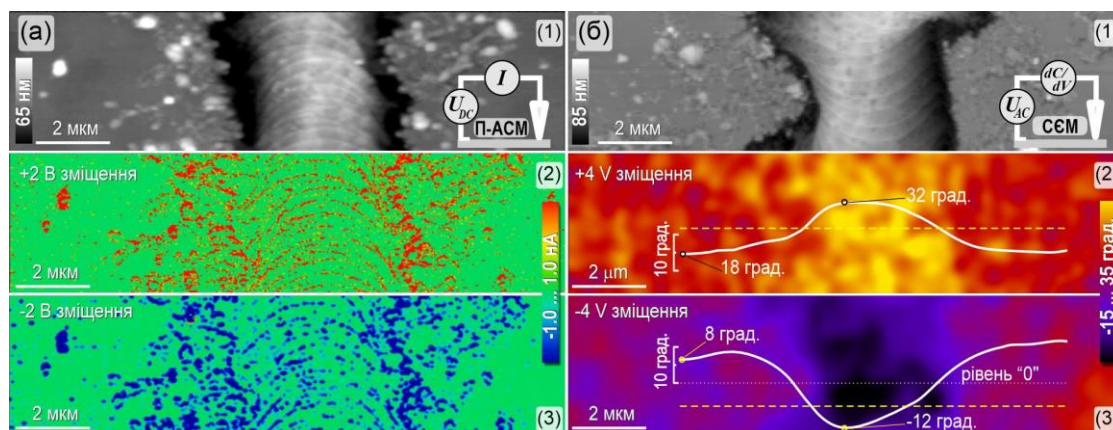


Рисунок 5.11 – (а) Карти П-АСМ (топографія (1) та відповідний струм (2,3)), зняті при зміщенні ± 2 В, прикладеному до зразка. (б) СЕМ-карти (топографія (1) і відповідна фаза dC/dV (2,3)), зняті при зміщенні зразка ± 4 постійного струму і напрузі змінного струму 1,5 В. Вставки в б(2,3) показують фазові профілі dC/dV через пунктирні лінії. [115]

Вища електропровідність крапель Sn і ділянок, поблизу ниток, пояснюється більшою концентрацією металевого Sn. Контраст у провідності також відображається на опорі, вимірюваному із допомогою методики скануючої мікроскопії опору розтікання. Кореляція між топографією та картою СМОР (див. рис. 5.12б) показує, що нанонитки GeSn мають менший опір у порівнянні із мікронитками. Таким чином, П-АСМ і СМОР доводять, що концентрація олова на провідних GeSn нанонитках, які утворюються на поверхні ниток типу Б є вищою, в порівнянні із його концентрацією в них. І П-АСМ, і СМОР використовують прямий механічний/електричний контакт із поверхнею за допомогою зонду з радіусом вістря ~ 30 нм, в такій системі деякі ефекти впливу зонду а також коливання площі та якості електричних контактів можуть впливати на результати вимірювання. Щоб їх виключити, для вимірювання електричних і в'язкопружних властивостей GeSn нанониток використовувалися напівконтактний режим вимірювань та кремнієві зонди із високою роздільною здатністю у методиці картографування фазового контрасту. Фазовий контраст виявляє тонку структуру поверхні, яка часто прихована високою амплітудою рельєфу поверхні на

топографічній карті АСМ. У той же час фазовий контраст АСМ візуалізує локальні ділянки поверхні з різними в'язкопружними властивостями шляхом вимірювання фазового зсуву коливань зонду. На рис. 5.12а показано топографію (вставка) та відповідні АСМ фазово-контрастні зображення Ge(Sn) ниток та нанониток. Фазовий зсув коливань вершини ~ 5 град. явно вказує на різні в'язкопружні властивості GeSn нанониток у порівнянні із Ge мікронитками.

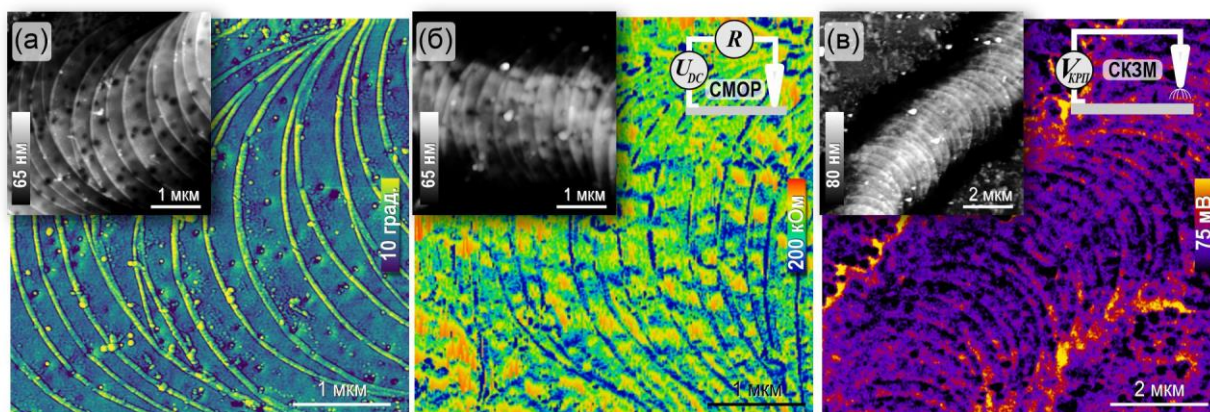


Рисунок 5.12 – Фазово-контрастне АСМ-зображення нанониток отримане в напівконтактному режимі над ниткою (а). Карта СМОР, отримана при зміщенні -2 В (б). Карта СКЗМ, знята «нейтральним» зондом (в). На вставках (а, б, в) показані відповідні топографічні карти. [115]

Для картографування локальних варіацій поверхневого потенціалу була використана методика СКЗМ. Варіації поверхневого потенціалу між нанонитками та мікронитками складали близько ~ 40 мВ. Крім того, виявлені значні варіації поверхневого потенціалу на нанорівні на межі мікрониток та плівки $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$ (в області «канавок») (рис. 5.12в). Ці особливості підкреслюють різницю в електричних властивостях нанониток та мікрониток GeSn. Отже, як контактні, так і безконтактні методи СЗМ доводять вищеприписане утворення нанониток GeSn з підвищеним вмістом Sn.

5.5 Інверсія типу провідності в сегрегованих мікронитках $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ на поверхні епітаксійної плівки

Для розрізнення внесків у формування зонної структури областей із високим вмістом олова, оксиду на поверхні сегрегованих крапель та інтерфейсу Ge/GeSn було застосовано методику скануючої ємнісної мікроскопії. Вона була використана для візуалізації просторового розподілу активних носіїв заряду шляхом вимірювання значень dC/dV у різних місцях під прикладеною змінною напругою між вістрям зонду та плівкою GeSn. Додатково аналізувався також фазовий зсув виміряних значень dC/dV з метою визначення полярності основних носіїв заряду. На рис. 5.13 показано СЕМ-карти, отримані при проведенні вимірювань для мікрониток типу А і Б.

Центральна область «візерунка» дуже неоднорідна, з бічними флуктуаціями dC/dV вздовж ниток на відстані від них від кількох сотень нанометрів до кількох мікрометрів. Позитивні значення виміряної фази для dC/dV демонструють домінування p -типу провідності в плівці GeSn та нитках із змінною концентрацією носіїв заряду. Найбільший зсув dC/dV спостерігався на нитках GeSn. Це вказує на те, що концентрація дірок в них на один порядок менша, ніж у області без «візерунка», із високим вмістом Sn.

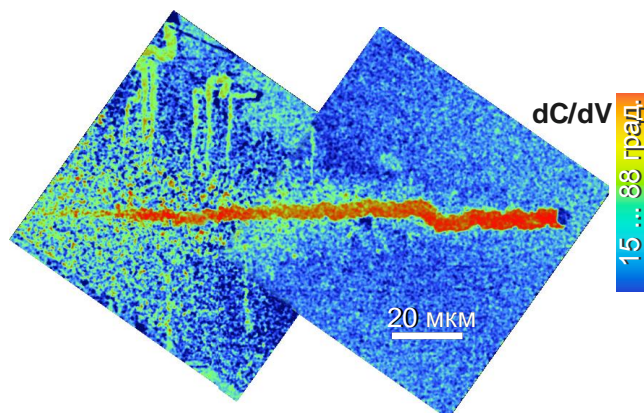


Рисунок 5.13 – СЕМ-зображення мікрониток типу А та типу Б, представлених на

Одночасно спостерігались локальні області (плями) із негативним зсувом фази при проведенні СЕМ-вимірювань, які відповідають провідності електронного типу, що пов'язана з індукованим інверсійним шаром у сплаві $\text{Ge}_{96.6}\text{Sn}_{3.4}$ під краплею Sn. Цей результат добре узгоджується із зонною діаграмою (див. рис. 5.7), яка побудована із використанням даних СКЗМ та розрахунків забороненої зони, які й прогнозують провідність p -типу для не спеціально легованого GeSn та спостерігання явища збіднення позитивних носіїв заряду в нитках. Разом із тим, для області в околі крапель олова було отримане вище значення вигину зон вниз, що відповідає явищу слабкої інверсії. Як впливає зі спостережень негативних значень зсуву фази dC/dV у деяких локальних областях на поверхні, про які говорилось вище, деякі сегреговані краплі Sn можуть збільшити вигин зон до значень, достатніх для досягнення електронного типу провідності в плівці GeSn у їхньому безпосередньому околі. Положення цих областей збігалося із сегрегованими краплями Sn, які, як показали СКЗМ вимірювання, є гігантськими пастками для дірок і збільшують вигин зон вниз (збільшують значення роботи виходу електрону).

В той же час, низька концентрація носіїв заряду на нитках дозволяє реалізувати інверсію типу провідності від p до n шляхом прикладання напруги позитивного зміщення до розміщеного над нею вістря зонду мікроскопу. На рис. 5.14в представлені СЕМ-зображення поверхні, отримані при прикладанні до вістря зонду позитивної напруги зміщення +3 В. На нитці GeSn спостерігався протилежний (негативний) зсув фази dC/dV порівняно із вимірюваннями, які проводились без прикладання напруги до вістря зонду (рис. 5.14б). Це означає, що інверсійний шар був індукований у нитці за рахунок позитивного зміщення, що аналогічно прикладенню відповідної напруги зміщення в структурі польового транзистора або діода Шотткі. Однак області біля нитки зберігають позитивний зсув фази із плямами негативних значень зсуву фаз, які відповідають електронному типу провідності.

Таким чином, прикладання зовнішньої напруги позитивного зміщення дозволяє досягти інверсії типу провідності в нитках, проте на області в їх околі прикладене зміщення впливає меншим чином. Ймовірно, це пов'язано з більшою щільністю поверхневих пасток поблизу сегрегованих крапель олова у порівнянні із мікронитками GeSn, які утримують вигин зон ближче до стану, який спостерігався при відсутності прикладеної до вістря зонду напруги позитивного зміщення. Для цієї інверсії типу провідності спостерігалась залежність від значення прикладеної до вістря зонду напруги зміщення та типу самої нитки.

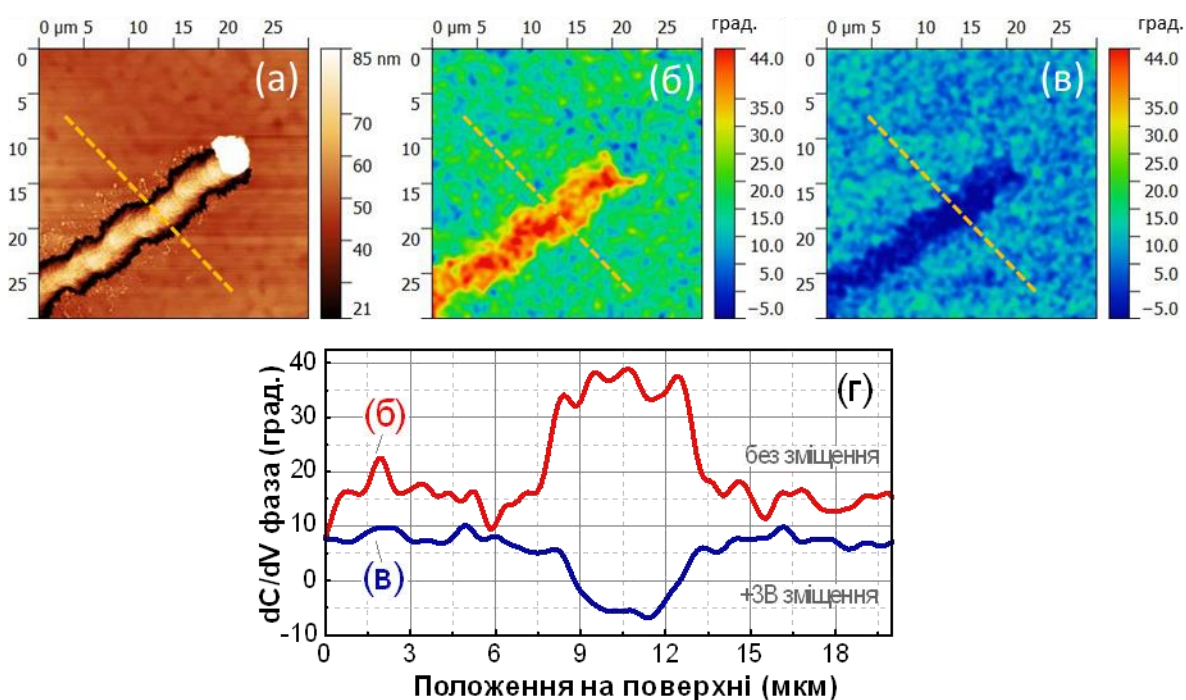


Рисунок 5.14 – АСМ-зображення рельєфу поверхні мікронитки типу Б (а); Фазові карти dC/dV ниток типу Б, зняті при нульовому зміщенні на зонді (б) та із прикладеним постійним зміщенням +3 В (в); відповідні поперечні перерізи по зазначених лініях, показані на (г) [120].

На рис. 5.15 представлено порівняння карт СЕМ для ниток типу А та типу Б. В різних областях на цих картах вимірювання проводились при різних напругах постійного зміщення, інші параметри проведення вимірювання залишались

незмінними. Було виявлено значення напруги постійного зміщення, яке необхідно прикласти до вістря зонду для досягнення інверсії. Для досягнення інверсії в мікронитках типу А і типу Б порогова напруга становила +2 і +3 В відповідно. Інверсія в нитках типу А була досягнута при нижчій напрузі через їх менші латеральні розміри та нижче значення роботи виходу електрону у порівнянні із типом Б. Слід також зазначити, що в областях із сегрегованими краплями Sn у їхньому безпосередньому околі також спостерігається інверсія типу провідності від діркової до електронної. Водночас для широкої нитки з шорсткою бічною стінкою (див. рис. 5.15e) спостерігалась можливість досягнення інверсії типу провідності лише в області самої нитки.

Є кілька можливих причин такої різниці в поведінці інверсії типу провідності. По-перше, вимірювання АСМ показали, що нитка типу Б електрично ізольована від навколишньої плівки GeSn за допомогою траншей, глибина яких (близько 40 нм) є порівнянною з її товщиною. Тобто, з'єднання через буферний шар Ge є недостатнім для ефективного просторового перерозподілу носіїв заряду та вирівнювання електростатичного потенціалу між ниткою типу Б та її оточенням. По-друге, шорстка бічна стінка, можливо, створює додаткові поверхневі стани, які обмежують зсув рівня Фермі. Таким чином, інверсії типу провідності в GeSn-нитках типу А досягти легше завдяки меншій щільності поверхневих станів, що дозволяє уникнути закріплення рівня Фермі на поверхні.

Крім того, на поверхневий потенціал менших ниток більше впливають краплі Sn, що в свою чергу збільшує початковий вигин зон та дозволяє досягнути інверсії при нижчій постійній напрузі зміщення. Більш детально ефект інверсії типу провідності який було показано на рис. 5.14 та рис. 5.15, можна проілюструвати за допомогою вольт-фарадної спектроскопії при різних положеннях вістря зонду АСМ. Через невелике значення ємності поверхні зонду, СЕМ видає значення dC/dV , викликані лише прикладанням змінної напруги. Таким чином, полярність СЕМ (вклад

фази dC/dV) вказує на тип носія, тоді як амплітуда сигналу СЕМ забезпечує оцінку концентрації легуючої домішки. Типові криві dC/dV в залежності від прикладеної напруги постійного зміщення, які було виміряно за допомогою СЕМ при контакті вістря з плівкою GeSn і ниткою, показали різну поведінку. Полярність сигналу dC/dV була негативною, коли між вістрям зонду і мікрониткою була прикладена напруга позитивного зміщення, що доводить накопичення електронів біля поверхні. Прикладання постійної напруги негативного зміщення очікувано призвели до збільшення концентрації дірок і позитивного значення dC/dV . І навпаки, значення dC/dV були позитивними в тому ж самому діапазоні напруг постійного зміщення із різними полярностями, що вказує на р-тип провідності областей плівки GeSn без ниток. Крім того, сусідні області плівки поряд із мікронитками зберігають р-тип провідності навіть при високих позитивних зміщеннях.

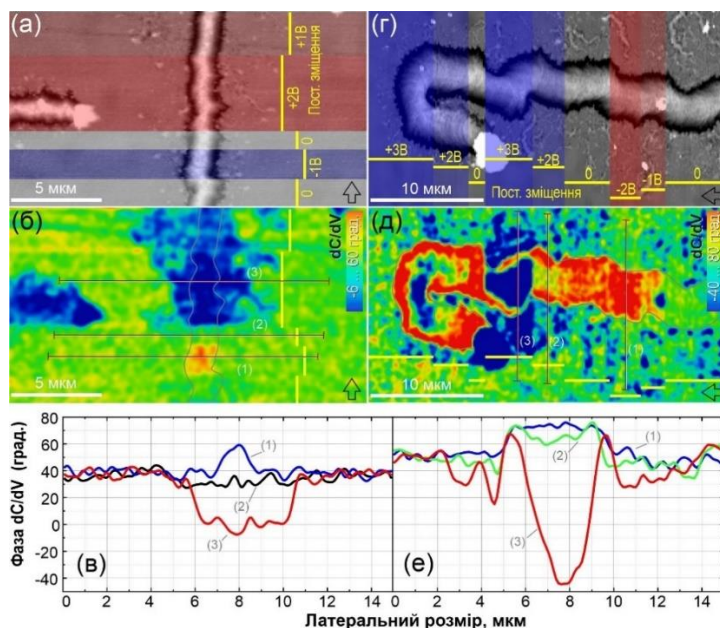


Рисунок 5.15 – АСМ-зображення рельєфу поверхні, на які накладені карти ділянок, на яких проводились вимірювання із різними прикладеними напругами зміщення для ниток типу А (а) та типу Б (г). Карти СЕМ ниток типу А (б) та типу Б (д) при різних напругах зміщення. Відповідні перерізи по зазначених лініях показані на (в) та (е) [120].

Таким чином, спостережувані зміни локального потенціалу поверхні, які було індуковано прикладанням напруги постійного зміщення до вістря зонду демонструють можливість отримання методом самозбірки ниток GeSn із високою кристалічною якістю, які є потенційно привабливими для розробки високошвидкісних електронних пристроїв малої потужності. Проте для покращення продуктивності пристроїв на їх основі необхідні подальші технологічні удосконалення технології для збільшення вмісту Sn без втрати кристалічної якості та зменшення розмірів самих мікрониток.

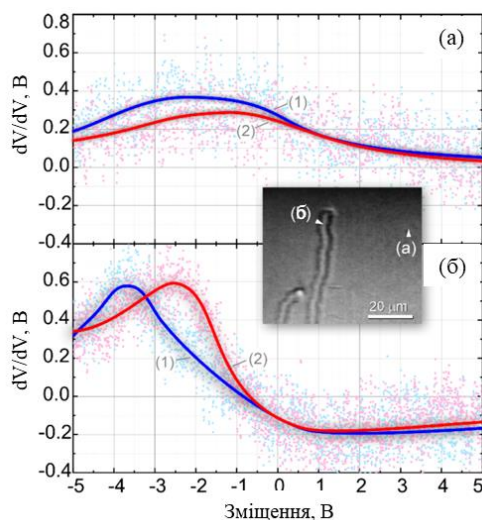


Рисунок 5.16 – Типові криві залежності dC/dV від напруги зміщення, виміряні за допомогою ССМ на плівці GeSn (а) та смузі (б), як показано на вставці. Кожна крива представляє фільтрацію сигналу Лоуса по 30 кривим, виміряним в одній і тій же точці (хмара точок). Криві (1) зняті при зміні напруги зміщення від +5 до -5 В, а криві (2) - від -5 до +5 В [120].

Висновки до розділу 5

Було виявлено і пояснено немонотонні зміни приведенного модуля пружності плівок GeSn в залежності від вмісту олова. Модуль пружності плівок $Ge_{1-x}Sn_x$ не може бути монотонно спадною функцією вмісту олова. Рівень залишкових механічних

деформацій визначає різні сценарії структурних релаксацій: від повністю деформованих псевдоморфних плівок до генерації дислокаційних сіток невідповідності та поділу фаз в об'ємі плівок. Модулі пружності плівок $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ можна вважати лінійною функцією вмісту Sn лише у випадку товщини плівки нижче критичної. Склад, залишкові деформації та ефекти поділу фаз одночасно впливають на фактичне значення модуля пружності плівок GeSn вище критичної товщини та створюють аномальні, нелінійні, немонотонні залежності модулів пружності від складу. Ці ефекти слід враховувати при проектуванні деформації зонної структури GeSn.

Виявлено ефект зміни типу провідності мікрониток GeSn під дією електричного поля зонду. Прикладення напруги позитивного зміщення до вістря зонду АСМ викликало інверсію типу провідності з діркової на електронну у самоорганізованій мікронитці GeSn. Водночас плівка навколо таких ниток зберігала провідність діркового типу не залежно від значення напруги постійного зміщення завдяки набагато вищій щільності поверхневих станів. На підтвердження цього було продемонстровано перемикання поведінки напівпровідника з р-типу на n-тип під впливом електричного поля в самоорганізованій нитці GeSn.

Відкрито і пояснено механізм утворення нанониток GeSn із значним вмістом олова. Явище їх утворення пояснюється дискретним стрибком заднього краю краплі Sn при її русі вздовж сімейства кристалографічних напрямків [110] у поєднанні зі складною кінетикою залучених процесів змочуваності поверхні. Посилене включення Sn в наноструктури пояснюється впливом малого розміру та складними міжфазними взаємодіями Ge-Sn в умовах високої концентрації Sn.

ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1) Розроблена методика вимірювання сил поверхневої адгезії наноструктурованих вуглецевих плівок на основі методу атомно-силової спектроскопії з використанням моделі механічних контактних взаємодій Джонсона-Кендалла-Робертса. Показана ефективність застосування функції спектральної густини потужності для статистичного опису рельєфів нанопористих вуглецевих плівок із шорсткістю поверхні порядку 1 нм. Встановлені кореляційні залежності між параметрами плазмохімічних оброблень, характеристиками нанорельєфу та енергією адгезії вуглецевих плівок. Визначені оптимальні параметри плазмових обробок вуглецевих плівок для підвищення їх ефективності та керування селективністю в сенсорних застосуваннях.

2) Оптимізовано параметри селективного травлення напівпровідникових монокристалів алмазів для виявлення особливостей дислокаційної структури на нанорівні. Засобами атомно-силової мікроскопії встановлено закономірності зміни густини дислокацій вздовж осі росту та в околі міжсекторальних границь. Виявлено ефекти декорування дислокацій фоновими домішками.

3) Адаптовано методики силової Кельвін-зонд мікроскопії та мікроскопії опору розтікання для виявлення локальних електрофізичних особливостей міжсекторальних границь та окремих дислокацій і кластерів домішок в монокристалічних пластинах напівпровідникового алмазу. Встановлено, що міжсекторальні границі є когерентними, без скупчення дислокаційних дефектів. Показано, що ядра дислокацій дуже слабо, у порівнянні з границями секторів, проявляють електричну активність при картографуванні контактним струмочутливим методом скануючої мікроскопії опору розтікання. При безконтактних електросилових картографуваннях локального поверхневого потенціалу методом Кельвін-зонд мікроскопії дислокаційні ямки травлення є електронейтральними і не виявляють потенціального контрасту. Встановлено, що завдяки відсутності структурних

дефектів міжсекторальні границі забезпечують різкі границі поверхневого потенціалу з перепадом порядку 1В, що може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

4) Методику наноіндентування, що базується на атомно-силовій спектроскопії, адаптовано до вимірювання модуля пружності тонких (50-200 нм) плівок станогерманидів. Виявлено немонотонні зміни приведенного модуля пружності плівок GeSn при зміні вмісту олова від 1 до 12%. Цей ефект пояснений особливостями перебігу процесів структурної релаксації при змінах товщини і компонентного складу плівок GeSn. Врахування нелінійності зміни модуля пружності при зміні компонентного складу є критично важливим в задачах деформаційної інженерії зонної структури GeSn для реалізації переходу непрямозонний/прямоzonний напівпровідник.

5) Методом скануючої ємнісної мікроскопії та силової Кельвін-зонд мікроскопії досліджено електронні властивості самоіндукованих мікрониток $\text{Ge}_{99}\text{Sn}_1$ на поверхні епітаксійних плівок $\text{Ge}_{88}\text{Sn}_{12}$. Виявлено ефект інверсії типу провідності мікрониток p -GeSn при прикладанні напруги зміщення між зондом мікроскопу та планарним омічним контактом на поверхні плівки Ge. Цей ефект може бути використаним при розробці прототипів діодних структур.

6) Виявлено самоіндуковане формування нанониток GeSn з вмістом олова понад 40%. Пояснено механізм їх утворення та проілюстровано їх локальні електрофізичні параметри струмочутливими методами зондової мікроскопії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*. 1982. Вип. 49, № 1. С. 57. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [2] ATOMIC FORCE MICROSCOPE AND METHOD FOR IMAGING SURFACES WITH ATOMIC RESOLUTION : пат. US4724318А, заявл. 09.02.88.
- [3] Nonnenmacher M., Boyle M. o', Wickramasinghe H. K. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics letters*. 1991. Вип. 58, № 25. С. 2921–2923. DOI: 10.1063/1.105227. DOI: 10.1063/1.368181.
- [4] Jacobs H., Leuchtmann P., Homan O., Stemmer A. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *Journal of applied physics*. 1998. Вип. 84, № 3. С. 1168–1173. DOI: 10.1063/1.368181.
- [5] METHOD USING CONDUCTIVE ATOMIC FORCE MICROSCOPY TO MEASURE CONTACT LEAKAGE CURRENT: пат. US6930502В2, заявл. 16.08.05.
- [6] APPARATUS AND METHOD FOR SCANNING CAPACITANCE MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY: пат. US20090084952А1, заявл. 02.04.09.
- [7] METHOD FOR DETERMINING LOCAL RESISTIVITY AND CARRIER CONCENTRATION USING SCANNING SPREADING RESISTANCE MEASUREMENT SET-UP: пат. US20140068822А1, заявл. 06.03.14.
- [8] Butt H.-J., Cappella B., Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*. 2005. Вип. 59, № 1–6. С. 1–152. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- [9] Johnson K. L., Johnson K. L. Contact mechanics. Cambridge university press, 1987. ISBN: 0-521-34796-3.
- [10] Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and interface science*. 1975. Вип. 53, № 2. С. 314–326. DOI: 10.1016/0079-6816(94)90044-2.

- [11] Derjaguin B., Rabinovich Y. I., Churaev N. Direct measurement of molecular forces. *Nature*. 1978. Вип. 272, № 5651. С. 313–318. DOI: 10.1038/272313a0.
- [12] Efremov A. A., Lytvyn P. M., Anishchenko A. O., Dyachyns'ka O. M., Aleksyeyeva T. A., Prokopenko I. V. Nanoprobe spectroscopy of capillary forces and its application for a real surface diagnostics. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2010.
- [13] Yousefi B., Gharehaghaji A. A., Jeddi A. A. A., Karimi M. Atomic force spectroscopy on the rough surface of micro/nanoporous fibers using a sharp tip. *Polymer Testing*. 2019. Вип. 74. С. 21–29. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.12.010.
- [14] Lytvyn P., Malyuta S., Indutnyi I., Efremov A., Slobodyan O., Min'ko V., Nazarov A., Borysov O., Prokopenko I. Features of mechanical scanning probe lithography on graphene oxide and As (Ge) Se chalcogenide resist. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*. 2018. № 21, № 2. С. 152–159. DOI: 10.15407/spqeo21.02.152.
- [15] Chudoba T., Griepentrog M., Dück A., Schneider D., Richter F. Young's modulus measurements on ultra-thin coatings. *Journal of Materials Research*. 2004. Вип. 19, № 1. С. 301–314. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.301.
- [16] Richard G. B. SHIGLEY'S MECHANICAL ENGINEERING DESIGN. McGraw-Hill Education, 2019. ISBN: 1-260-40764-0.
- [17] Hertz H. On the contact of elastic solids. *Z. Reine Angew. Mathematik*. 1881. Вип. 92. С. 156–171.
- [18] Hertz H. On hardness. *Verh Ver Beforderung Gewerbe Fleisses* 61 (1881) 410. Translated and reprinted in English. *Hertz's miscellaneous papers*. London: *Macmillan&Co*. 1896.
- [19] Zhang X., Ying C., Li Z., Shi G. First-principles calculations of structural stability, elastic, dynamical and thermodynamic properties of SiGe, SiSn, GeSn. *Superlattices and Microstructures*. 2012. Вип. 52, № 3. С. 459–469. DOI: 10.1016/j.spmi.2012.06.001.

- [20] Kosmaca J., Meija R., Antsov M., Kunakova G., Sondors R., Iatsunskyi I., Coy E., Doherty J., Biswas S., Holmes J. D., Ertz D. Investigating the mechanical properties of GeSn nanowires. *Nanoscale*. 2019. Вып. 11, № 28. С. 13612–13619. DOI: 10.1039/C9NR02740H.
- [21] Lanza M. *Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials*. John Wiley & Sons, 2017. 382 с. ISBN: 978-3-527-34091-0.
- [22] Celano U. *Electrical Atomic Force Microscopy for Nanoelectronics*. Springer, 2019. ISBN: 3-030-15612-5.
- [23] Kunuku S., Ficek M., Wieloszynska A., Tamulewicz-Szwajkowska M., Gajewski K., Sawczak M., Lewkowicz A., Ryl J., Gotszalk T., Bogdanowicz R. Influence of B/N co-doping on electrical and photoluminescence properties of CVD grown homoepitaxial diamond films. *Nanotechnology*. 2021. Вып. 33, № 12. С. 125603. DOI: 10.1088/1361-6528/ac4130.
- [24] Synge E. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1928. Вып. 6, № 35. С. 356–362. DOI: 10.1080/14786440808564615.
- [25] Young R. D. Field emission ultramicroscope. *Review of Scientific Instruments*. 1966. Вып. 37, № 3. С. 275–278. DOI: 10.1063/1.1720157.
- [26] Young R., Ward J., Scire F. The topografiner: an instrument for measuring surface microtopography. *Review of Scientific Instruments*. 1972. Вып. 43, № 7. С. 999–1011. DOI: 10.1063/1.1685846.
- [27] SCANNING TUNNELING MICROSCOPE: пат. US4343993A, заявл. 20.09.1979.
- [28] Jung M. W., Kang S. M., Nam K.-H., An K.-S., Ku B.-C. Highly transparent and flexible NO₂ gas sensor film based on MoS₂/rGO composites using soft lithographic patterning. *Applied Surface Science*. 2018. Вып. 456. С. 7–12. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.086.

- [29] Shewale P. S., Yun K.-S. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Вып. 837. С. 155527. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155527.
- [30] Wu J., Feng S., Li Z., Tao K., Chu J., Miao J., Norford L. K. Boosted sensitivity of graphene gas sensor via nanoporous thin film structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Вып. 255. С. 1805–1813. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.202.
- [31] Speranza G. The role of functionalization in the applications of carbon materials: An overview. С. 2019. Вып. 5, № 4. С. 84. DOI: 10.3390/c5040084.
- [32] Sureshkumar N., Dutta A. Environmental gas sensors based on nanostructured thin films. *Multilayer Thin Films-Versatile Applications for Materials Engineering*. IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.77490.
- [33] Tulliani J.-M., Insera B., Ziegler D. Carbon-Based Materials for Humidity Sensing: A Short Review. *Micromachines*. 2019. Вып. 10, № 4. С. 232. DOI: 10.3390/mi10040232.
- [34] Bannov A. G., Jašek O., Prášek J., Buršík J., Zajíčková L. Enhanced Ammonia Adsorption on Directly Deposited Nanofibrous Carbon Films. *Journal of Sensors*. 2018. Вып. 2018. С. 1–14. DOI: 10.1155/2018/7497619.
- [35] Deokar G., Genovese A., Surya S. G., Long C., Salama K. N., Costa P. M. F. J. Semi-transparent graphite films growth on Ni and their double-sided polymer-free transfer. *Scientific Reports*. 2020. Вып. 10, № 1. С. 14703. DOI: 10.1038/s41598-020-71435-7.
- [36] Bannov A. G., Popov M. V., Brester A. E., Kurmashov P. B. Recent Advances in Ammonia Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterials. *Micromachines*. 2021. Вып. 12, № 2. С. 186. DOI: 10.3390/mi12020186.
- [37] Daboss S., Lin J., Godejohann M., Kranz C. Redox Switchable Polydopamine-Modified AFM-SECM Probes: A Probe for Electrochemical Force Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2020. Вып. 92, № 12. С. 8404–8413. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c00995.
- [38] Viljoen A., Mathelié-Guinlet M., Ray A., Strohmeyer N., Oh Y. J., Hinterdorfer P., Müller D. J., Alsteens D., Dufrêne Y. F. Force spectroscopy of single cells using atomic

force microscopy. *Nature Reviews Methods Primers*. 2021. Вып. 1, № 1. С. 63. DOI: 10.1038/s43586-021-00062-x.

[39] R. S. Sussmann CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors. Chichester, UK, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN: 9780470740392.

[40] Volpe P.-N., Muret P., Pernot J., Omnès F., Teraji T., Jomard F., Planson D., Brosselard P., Dheilly N., Vergne B., Scharnholtz S. High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer. *physica status solidi (a)*. 2010. Вып. 207, № 9. С. 2088–2092. DOI: 10.1002/pssa.201000055.

[41] Tarelkin S., Bormashov V., Buga S., Volkov A., Teteruk D., Kornilov N., Kuznetsov M., Terentiev S., Golovanov A., Blank V. Power diamond vertical Schottky barrier diode with 10 A forward current. *physica status solidi (a)*. 2015. Вып. 212, № 11. С. 2621–2627. DOI: 10.1002/pssa.201532213.

[42] Kato H., Oyama K., Makino T., Ogura M., Takeuchi D., Yamasaki S. Diamond bipolar junction transistor device with phosphorus-doped diamond base layer. *Diamond and Related Materials*. 2012. Вып. 27–28. С. 19–22. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.05.004.

[43] Iwasaki T., Yaita J., Kato H., Makino T., Ogura M., Takeuchi D., Okushi H., Yamasaki S., Hatano M. 600 V Diamond Junction Field-Effect Transistors Operated at 200 C. *IEEE Electron Device Letters*. 2014. Вып. 35, № 2. С. 241–243. DOI: 10.1109/LED.2013.2294969.

[44] Zheng J., Liu Z., Xue C., Li C., Zuo Y., Cheng B., Wang Q. Recent progress in GeSn growth and GeSn-based photonic devices. *Journal of Semiconductors*. 2018. Вып. 39, № 6. С. 061006. DOI: 10.1088/1674-4926/39/6/061006.

[45] Doherty J., Biswas S., Galluccio E., Broderick C. A., Garcia-Gil A., Duffy R., O'Reilly E. P., Holmes J. D. Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys. *Chemistry of Materials*. 2020. Вып. 32, № 11. С. 4383–4408. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04136.

[46] Bertrand M., Thai Q.-M., Chrétien J., Pauc N., Aubin J., Milord L., Gassenq A., Hartmann J.-M., Chelnokov A., Calvo V., Reboud V. Experimental Calibration of Sn-

Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers. *Annalen der Physik*. 2019. Вип. 531, № 6. С. 1800396. DOI: 10.1002/andp.201800396.

[47] Ryu M.-Y., Yeo Y. K., Ahoujja M., Tom Harris, Beeler R., Kouvetakis J. Degenerate parallel conducting layer and conductivity type conversion observed from p -Ge_{1-y}Sn_y ($y = 0.06\%$) grown on n -Si substrate. *Applied Physics Letters*. 2012. Вип. 101, № 13. С. 131110. DOI: 10.1063/1.4754625.

[48] Gupta S., Simoen E., Loo R., Shimura Y., Porret C., Gencarelli F., Paredis K., Bender H., Lauwaert J., Vrielinck H., Heyns M. Electrical properties of extended defects in strain relaxed GeSn. *Applied Physics Letters*. 2018. Вип. 113, № 2. С. 022102. DOI: 10.1063/1.5034573.

[49] Kondratenko S. V., Derenko S. S., Mazur Y. I., Stanchu H., Kuchuk A. V., Lysenko V. S., Lytvyn P. M., Yu S.-Q., Salamo G. J. Impact of defects on photoexcited carrier relaxation dynamics in GeSn thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Вип. 33, № 6. С. 065702. DOI: 10.1088/1361-648X/abc4ce.

[50] Pham T. N., Du W., Conley B. R., Margetis J., Sun G., Soref R. A., Tolle J., Li B., Yu S. -Q. Si-based Ge_{0.9}Sn_{0.1} photodetector with peak responsivity of 2.85 A/W and longwave cutoff at 2.4 μm . *Electronics Letters*. 2015. Вип. 51, № 11. С. 854–856. DOI: 10.1049/el.2015.0331.

[51] Tran H., Littlejohns C. G., Thomson D. J., Pham T., Ghetmiri A., Mosleh A., Margetis J., Tolle J., Mashanovich G. Z., Du W., Li B., Mortazavi M., Yu S.-Q. Study of GeSn Mid-infrared Photodetectors for High Frequency Applications. *Frontiers in Materials*. 2019. Вип. 6. С. 278. DOI: 10.3389/fmats.2019.00278.

[52] Lee K.-C., Lin M.-X., Li H., Cheng H.-H., Sun G., Soref R., Hendrickson J. R., Hung K.-M., Scajev P., Medvids A. Planar GeSn photodiode for high-detectivity photodetection at 1550 nm. *Applied Physics Letters*. 2020. Вип. 117, № 1. С. 012102. DOI: 10.1063/5.0006711.

- [53] Zhou Y., Dou W., Du W., Pham T., Ghetmiri S. A., Al-Kabi S., Mosleh A., Alher M., Margetis J., Tolle J., Sun G., Soref R., Li B., Mortazavi M., Naseem H., Yu S.-Q. Systematic study of GeSn heterostructure-based light-emitting diodes towards mid-infrared applications. *Journal of Applied Physics*. 2016. Вып. 120, № 2. С. 023102. DOI: 10.1063/5.0006711.
- [54] Elbaz A., Buca D., Driesch N. von den, Pantzas K., Patriarche G., Zerounian N., Herth E., Checoury X., Sauvage S., Sagnes I., Foti A., Ossikovski R., Hartmann J.-M., Boeuf F., Ikonik Z., Boucaud P., Grützmacher D., El Kurdi M. Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys. *Nature Photonics*. 2020. Вып. 14, № 6. С. 375–382. DOI: 10.1038/s41566-020-0601-5.
- [55] Homewood K. P., Lourenço M. A. The rise of the GeSn laser. *Nature Photonics*. 2015. Вып. 9, № 2. С. 78–79. DOI: 10.1038/nphoton.2015.1.
- [56] Roucka R., Mathews J., Beeler R. T., Tolle J., Kouvetakis J., Menéndez J. Direct gap electroluminescence from Si/Ge_{1-y}Sn_y p-i-n heterostructure diodes. *Applied Physics Letters*. 2011. Вып. 98, № 6. С. 061109. DOI: 10.1063/1.3554747.
- [57] Eckhardt C., Hummer K., Kresse G. Indirect-to-direct gap transition in strained and unstrained Sn_xGe_{1-x} alloys. *Physical Review B*. 2014. Вып. 89, № 16. С. 165201. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.165201.
- [58] Lu Low K., Yang Y., Han G., Fan W., Yeo Y.-C. Electronic band structure and effective mass parameters of Ge_{1-x}Sn_x alloys. *Journal of Applied Physics*. 2012. Вып. 112, № 10. С. 103715. DOI: 10.1063/1.4767381.
- [59] Wang L., Su S., Wang W., Gong X., Yang Y., Guo P., Zhang G., Xue C., Cheng B., Han G., Yeo Y.-C. Strained germanium–tin (GeSn) p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors (p-MOSFETs) with ammonium sulfide passivation. *Solid-State Electronics*. 2013. Вып. 83. С. 66–70. DOI: 10.1016/j.sse.2013.01.031.
- [60] Wirths S., Tiedemann A. T., Ikonik Z., Harrison P., Holländer B., Stoica T., Mussler G., Myronov M., Hartmann J. M., Grützmacher D., Buca D., Mantl S. Band engineering and

growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors. *Applied Physics Letters*. 2013. Вып. 102, № 19. С. 192103. DOI: 10.1063/1.4805034.

[61] Wirths S., Stange D., Pampillón M.-A., Tiedemann A. T., Mussler G., Fox A., Breuer U., Baert B., San Andrés E., Nguyen N. D., Hartmann J.-M., Ikonik Z., Mantl S., Buca D. High-k Gate Stacks on Low Bandgap Tensile Strained Ge and GeSn Alloys for Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Вып. 7, № 1. С. 62–67. DOI: 10.1021/am5075248.

[62] Gul Y., Myronov M., Holmes S. N., Pepper M. Activated and Metallic Conduction in *p* -Type Modulation-Doped Ge - Sn Devices. *Physical Review Applied*. 2020. Вып. 14, № 5. С. 054064. DOI: 0.1103/PhysRevApplied.14.054064.

[63] Martin Y., Wickramasinghe H. K. Magnetic imaging by ‘«force microscopy»’ with 1000 Å resolution. *Applied Physics Letters*. 1987. Вып. 50, № 20. С. 1455–1457. DOI: 10.1063/1.97800.

[64] Martin Y., Abraham D. W., Wickramasinghe H. K. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Applied Physics Letters*. 1988. Вып. 52, № 13. С. 1103–1105. DOI: 10.1063/1.99224.

[65] Belaidi S., Girard P., Leveque G. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. *Journal of applied physics*. 1997. Вып. 81, № 3. С. 1023–1030. DOI: 10.1063/1.363884.

[66] Noy A. Handbook of molecular force spectroscopy. Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-49989-5.

[67] Baró A. M., Reifenberger R. G. Atomic force microscopy in liquid: biological applications. John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 3-527-32758-4.

[68] Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics: an introduction. Springer, 2008. ISBN: 3-540-77607-9.

- [69] Kalinin S. V., Gruverman A. Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN: 0-387-28668-3.
- [70] Hou C., Sun D., Dong L. Nanomanipulation in Biomedical Applications. *Current Robotics Reports*. 2021. Вып. 2, № 2. С. 133–145. DOI: 10.1007/s43154-021-00047-4.
- [71] Muller C. AFM Assisted Nanomanipulation. 2019.
- [72] Lytvyn P. Scanning Probe Microscopy in Practical Diagnostic: 3D Topography Imaging and Nanometrology. 2014. С. 179–219. DOI: 10.1007/978-3-319-08804-4_10.
- [73] Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 2011. 708 с. ISBN: 978-0-12-391933-5.
- [74] Scherge M., Gorb S. N., Stone H. A. Biological micro-and nanotribology: nature's solutions. 2002.
- [75] Sitti M., Hashimoto H. Teleoperated touch feedback from the surfaces at the nanoscale: modeling and experiments. *IEEE/ASME transactions on mechatronics*. 2003. Вып. 8, № 2. С. 287–298. DOI: 10.1109/TMECH.2003.812828.
- [76] Cappella B., Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*. 1999. Вып. 34, № 1–3. С. 1–104. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5.
- [77] Schitter G., Menold P., Knapp H., Allgöwer F., Stemmer A. High performance feedback for fast scanning atomic force microscopes. *Review of Scientific Instruments*. 2001. Вып. 72, № 8. С. 3320–3327. DOI: 10.1063/1.1387253.
- [78] Chen J., Workman R. K., Sarid D., Hoper R. Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever. *Nanotechnology*. 1994. Вып. 5, № 4. С. 199. DOI: 10.1088/0957-4484/5/4/003.
- [79] Gates R. S., Reitsma M. G., Kramar J. A., Pratt J. R. Atomic force microscope cantilever flexural stiffness calibration: Toward a standard traceable method. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2011. Вып. 116, № 4. С. 703. DOI: 10.6028/jres.116.015.

- [80] Clifford C. A., Seah M. P. Quantification issues in the identification of nanoscale regions of homopolymers using modulus measurement via AFM nanoindentation. *Applied Surface Science*. 2005. Вып. 252, № 5. С. 1915–1933. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.08.090.
- [81] A. Tiwari, ed. S. Natarajan *Applied Nanoindentation in Advanced Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. ISBN: 978-1-119-08450-1.
- [82] Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences*. 1971. Вып. 324, № 1558. С. 301–313. DOI: 10.1098/rspa.1971.0141.
- [83] Jiang T., Zhu Y. Measuring graphene adhesion using atomic force microscopy with a microsphere tip. *Nanoscale*. 2015. Вып. 7, № 24. С. 10760–10766. DOI: 10.1039/C5NR02480C.
- [84] Efremov A. A., Lytvyn P. M., Gontar' A. G., Starik S. P., Perevertailo V. M., Prokopenko I. V., Kutsay O. M., Loginova O. B. Macro- and nanoscopic capillary effects on nanostructured real surfaces. *Journal of Superhard Materials*. 2012. Вып. 34, № 2. С. 81–94. DOI: 10.3103/S1063457612020025.
- [85] Butt H.-J., Kappl M. *Surface and interfacial forces*. John Wiley & Sons, 2018. ISBN: 3-527-34165-X.
- [86] Slobodian O. M., Okholin P. N., Lytvyn P. M., Malyuta S. V., Khyzhun O. Yu., Vasin A. V., Rusavsky A. V., Gomeniuk Yu. V., Glotov V. I., Nazarova T. M., Gudymenko O. I., Nazarov A. N. Plasma treatment as a versatile tool for tuning of sorption properties of thin nanoporous carbon films. *Applied Surface Science*. 2021. Вып. 544. С. 148876. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148876.
- [87] Strassburg E., Boag A., Rosenwaks Y. Reconstruction of electrostatic force microscopy images. *Review of Scientific Instruments*. 2005. Вып. 76, № 8. С. 083705. DOI: 10.1063/1.1988089.

- [88] Machleidt T., Sparrer E., Kapusi D., Franke K.-H. Deconvolution of Kelvin probe force microscopy measurements - Methodology and application. *Meas. Sci. Technol.* 2009. Вып. 20. С. 84017–6.
- [89] Machleidt T., Sparrer E., Kubertschak T., Nestler R., Franke K.-H. Kelvin probe force microscopy: Measurement data reconstruction. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2009. Вып. 7378. DOI: 10.1088/0957-0233/20/8/084017.
- [90] Cohen G., Halpern E., Nanayakkara S. U., Luther J. M., Held C., Bennewitz R., Boag A., Rosenwaks Y. Reconstruction of surface potential from Kelvin probe force microscopy images. *Nanotechnology*. 2013. Вып. 24, № 29. С. 295702. DOI: 10.1088/0957-4484/24/29/295702.
- [91] Park S.-H. Crystal Orientation Effects on Electronic Properties of Wurtzite GaN/AlGaIn Quantum Wells with Spontaneous and Piezoelectric Polarization. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Вып. 39, № 6R. С. 3478. DOI: 10.1143/JJAP.39.3478.
- [92] Eyben P., Denis S., Clarysse T., Vandervorst W. Progress towards a physical contact model for scanning spreading resistance microscopy. *Materials Science and Engineering: B*. 2003. Вып. 102, № 1–3. С. 132–137. DOI: 10.1016/S0921-5107(03)00019-9.
- [93] Gels M. W., Twichell J. C. Hole traps in natural type IIb diamond. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1997. Вып. 44, № 9. С. 1514–1522. DOI: 10.1109/16.622609.
- [94] Barjon J., Habka N., Mer C., Jomard F., Chevallier J., Bergonzo P. Resistivity of boron doped diamond: Resistivity of boron doped diamond. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2009. Вып. 3, № 6. С. 202–204. DOI: 10.1002/pssr.200903097.
- [95] Issaoui R., Achard J., Tallaire A., Silva F., Gicquel A., Bisaro R., Servet B., Garry G., Barjon J. Evaluation of freestanding boron-doped diamond grown by chemical vapour deposition as substrates for vertical power electronic devices. *Applied Physics Letters*. 2012. Вып. 100, № 12. С. 122109. DOI: 10.1063/1.3697568.
- [96] Ciampolini L., Giannazzo F., Ciappa M., Fichtner W., Raineri V. Simulation of scanning capacitance microscopy measurements on micro-sectioned and bevelled n+p

samples. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2001. Вип. 4, № 1. С. 85–88. DOI: 10.1016/S1369-8001(00)00169-4.

[97] Slobodian O. M., Rusavsky A. V., Vasin A. V., Khyzhun O. Yu., Gudymenko O. I., Kladko V. P., Nikolenko A. S., Tsykaniuk B. I., Lytvyn P. M., Gomeniuk Yu. V., Fesenko O. M., Nazarov A. N. Highly porous carbon films fabricated by magnetron plasma enhanced chemical vapor deposition: Structure, properties and implementation. *Applied Surface Science*. 2019. Вип. 496. С. 143735. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143735.

[98] Slobodian O., Milovanov Y. S., Skryshevsky V., Vasin A., Tang X., Raskin J.-P., Lytvyn P., Svezhentsova K., Malyuta S., Nazarov A. Reduced graphene oxide obtained using the spray pyrolysis technique for gas sensing. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*. 2019. № 22, № 1. С. 98–103. DOI: 10.15407/spqeo22.01.98.

[99] Pétri R., Brault P., Vatel O., Henry D., André E., Dumas P., Salvan F. Silicon roughness induced by plasma etching. *Journal of Applied Physics*. 1994. Вип. 75, № 11. С. 7498–7506. DOI: 10.1063/1.356622.

[100] Singh U. B., Yadav R. P., Pandey R. K., Agarwal D. C., Pannu C., Mittal A. K. Insight Mechanisms of Surface Structuring and Wettability of Ion-Treated Ag Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Вип. 120, № 10. С. 5755–5763. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11944.

[101] Cutler C., Thackeray J. W., DeSisto J., Lee C.-B., Li M., Aqad E., Hou X., Marangoni T., Kaitz J., Rena R., Mack C., Nelson J. Roughness power spectral density as a function of resist parameters and its impact through process. Ред. Kye J., Owa S. San Jose, United States:SPIE, 2018. ISBN: 978-1-5106-1666-0.

[102] Voitsenya V., Masuzaki S., Motojima O., Sagara A., Jacob W. Impact of N₂+ H₂ mixture plasma on carbon-containing film. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics*. 2006. Вип. 6. С. 141.

- [103] Handschuh-Wang S., Wang T., Tang Y. Ultrathin Diamond Nanofilms—Development, Challenges, and Applications. *Small*. 2021. Вип. 17, № 30. С. 2007529. DOI: 10.1002/sml.202007529.
- [104] Chepugov A., Ivakhnenko S., Garashchenko V. The study of large semiconducting boron doped single crystal diamond sectorial structure. *physica status solidi (c)*. 2014. Вип. 11, № 9-10. С. 1431–1434. DOI: 10.1002/pssc.201300633.
- [105] Lytvyn P. M., Strelchuk V. V., Nikolenko A. S., Danylenko I. M., Ivakhnenko S. O., Kovalenko T. V., Gontar O. G., Malyuta S. V. Digital micro-photogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds. *Review of Scientific Instruments*. 2022. Вип. 93, № 3. С. 033903. DOI: 10.1063/5.0078022.
- [106] СПОСІБ РЕКОНСТРУЮВАННЯ СЕКТОРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ЦИФРОВОЇ МІКРОФОТОГРАММЕТРІЇ: пат. 151361 Україна : G01C 11/00, G01C 11/10 (2006.01), G01C 11/26 (2006.01), G01N 21/87 (2006.01), G06V 10/40 (2022.01). № u 2021 06424 ; заявл. 15.11.2021 ; опубл. 13.07.2022, Бюл. № 28. 6 с.
- [107] Kovalenko T. V., Ivakhnenko S. A. Properties of diamonds seed-grown in the magnesium-carbon system. *Journal of Superhard Materials*. 2013. Вип. 35, № 3. С. 131–136. DOI: 10.3103/S1063457613030015.
- [108] Strelchuk V., Nikolenko A., Lytvyn P., Ivakhnenko S., Kovalenko T., Danylenko I., Malyuta S. Growth-sector dependence of morphological, structural and optical features in boron-doped HPHT diamond crystals. *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron*. 2021. Вип. 24. С. 261–271. DOI: 10.15407/spqeo24.03.261.
- [109] Kovalenko T. V., Lysakovskiy V. V., Kvasnytsya V. M., Ivakhnenko S. O., Suprun O. M., Burchenia A. V. Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Mg-C system. *Journal of Crystal Growth*. 2019. Вип. 507. С. 327–331. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.040.

- [110] Bormashov V., Terentiev S., Buga S., Tarelkin S., Volkov A., Teteruk D., Kornilov N., Kuznetsov M., Blank V. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique. *Diamond and Related Materials*. 2017. Вып. 75. С. 78–84. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006.
- [111] Blank V., Bormashov V., Tarelkin S., Buga S., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Volkov A. Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes. *Diamond and Related Materials*. 2015. Вып. 57. С. 32–36. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.01.005.
- [112] Супрун Е. М., Ивахненко С. А. Selective etching of diamond single crystals obtained by thermal-gradient method. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. Вып. 3, № 5(75). С. 47. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43454.
- [113] Sangval K. Etching of Crystals: Theory, Experiment, and Application. Netherlands. *Amsterdam: North Holland Publishing Company. Received*. 1987. Вып. 29. С. 2018. ISBN: 9780444599018.
- [114] Nikolenko A. S., Strelchuk V. V., Lytvyn P. M., Danylenko I. M., Malyuta S. V., Gontar O. G., Starik S. P., Kovalenko T. V., Ivakhnenko S. O. Correlated Kelvin-probe force microscopy, micro-FTIR and micro-Raman analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds. *Diamond and Related Materials*. 2022. Вып. 124. С. 108927. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.108927.
- [115] Kuchuk A. V., Lytvyn P. M., Mazur Y. I., Stanchu H., Kondratenko S. V., Oliveira F. M. de, Malyuta S. V., Teodoro M. D., Benamara M., Yu S.-Q., Salamo G. J. Sn-guided Self-Grown Ge Stripes Banded by GeSn Nanowires: Formation Mechanism and Electric-Field-Induced Switching from p- to n-type Conduction. *Applied Surface Science*. 2022. С. 154443. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154443.
- [116] Magalhães S., Dias M., Nunes B., Oliveira F., Cerqueira M. F., Alves E. Confronting Vegard's rule in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epilayers: from fundamentals to the effect of defects. *Journal of*

Physics D: Applied Physics. 2022. Вып. 55, № 29. С. 295301. DOI: 10.1088/1361-6463/ac677a.

[117] Magalhães-Paniago R., Medeiros-Ribeiro G., Malachias A., Kycia S., Kamins T. I., Williams R. S. Direct evaluation of composition profile, strain relaxation, and elastic energy of Ge:Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering. *Physical Review B*. 2002. Вып. 66, № 24. С. 245312. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.245312.

[118] Tsao J. Y. Materials fundamentals of molecular beam epitaxy. Academic Press, 2012. ISBN: 0-08-057135-2.

[119] Kondratenko S. V., Hyrka Yu. V., Mazur Yu. I., Kuchuk A. V., Dou W., Tran H., Margetis J., Tolle J., Yu S.-Q., Salamo G. J. Photovoltage spectroscopy of direct and indirect bandgaps of strained Ge₁-Sn thin films on a Ge/Si(001) substrate. *Acta Materialia*. 2019. Вып. 171. С. 40–47. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.04.004.

[120] Kondratenko S., Lytvyn P., Kuchuk A., Maia de Oliveira F., Stanchu H., Lysenko V., Teodoro M. D., Malyuta S., Yu S.-Q., Mazur Y. I., Salamo G. Conductivity-Type Conversion in Self-Assembled GeSn Stripes on Ge/Si(100) under Electric Field. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021. Вып. 3, № 10. С. 4388–4397. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00561.

[121] Margetis J., Yu S.-Q., Li B., Tolle J. Chemistry and kinetics governing hydride/chloride chemical vapor deposition of epitaxial Ge_{1-x}Sn_x. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2019. Вып. 37, № 2. С. 021508. DOI: 10.1116/1.5055620

[122] Stanchu H. V., Kuchuk A. V., Mazur Y. I., Margetis J., Tolle J., Yu S.-Q., Salamo G. J. Strain suppressed Sn incorporation in GeSn epitaxially grown on Ge/Si(001) substrate. *Applied Physics Letters*. 2020. Вып. 116, № 23. С. 232101. DOI: 10.1063/5.0011842.

[123] Wu S., Zhang L., Son B., Chen Q., Zhou H., Tan C. S. Insights into the Origins of Guided Microtrenches and Microholes/rings from Sn Segregation in Germanium–Tin Epilayers. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Вып. 124, № 37. С. 20035–20045. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03820.

- [124] Wang W., Li L., Tok E. S., Yeo Y.-C. Self-assembly of tin wires via phase transformation of heteroepitaxial germanium-tin on germanium substrate. *Journal of Applied Physics*. 2015. Вып. 117, № 22. С. 225304. DOI: 10.1063/1.4922423.
- [125] Deng X., Yang B.-K., Hackney S. A., Krishnamurthy M., Williams D. R. M. Formation of Self-Assembled Quantum Wires during Epitaxial Growth of Strained GeSn Alloys on Ge(100): Trench Excavation by Migrating Sn Islands. *Physical Review Letters*. 1998. Вып. 80, № 5. С. 1022–1025. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1022.
- [126] Wang N., Xue C., Wan F., Zhao Y., Xu G., Liu Z., Zheng J., Zuo Y., Cheng B., Wang Q. Spontaneously Conversion from Film to High Crystalline Quality Stripe during Molecular Beam Epitaxy for High Sn Content GeSn. *Scientific Reports*. 2020. Вып. 10, № 1. С. 6161. DOI: 10.1038/s41598-020-63152-y
- [127] Wortman J. J., Evans R. A. Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium. *Journal of Applied Physics*. 1965. Вып. 36, № 1. С. 153–156. DOI: 10.1063/1.1713863.
- [128] Sau J. D., Cohen M. L. Possibility of increased mobility in Ge-Sn alloy system. *Physical Review B*. 2007. Вып. 75, № 4. С. 045208. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045208.
- [129] Fischetti M. V., Laux S. E. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys. *Journal of Applied Physics*. 1996. Вып. 80, № 4. С. 2234–2252. DOI: 10.1063/1.363052.
- [130] Groiss H., Glaser M., Schatzl M., Brehm M., Gerthsen D., Roth D., Bauer P., Schäffler F. Free-running Sn precipitates: an efficient phase separation mechanism for metastable Ge_{1-x}Sn_x epilayers. *Scientific Reports*. 2017. Вып. 7, № 1. С. 16114. DOI: 10.1038/s41598-017-16356-8.
- [131] Bürger J.-C., Gutsch S., Thomann Y., Thomann R., Christian B., Ambacher O., Zacharias M. Analysis of the Growth of Laterally Aligned SnO₂ Nanowires by Thermodynamic Considerations and Experiments. *Crystal Growth & Design*. 2021. Вып. 21, № 1. С. 191–199. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00983.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А.

Список публікацій здобувача за темою дисертацій

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] O. M. Slobodian, P. N. Okholin, P. M. Lytvyn, **S. V. Malyuta**, O. Yu. Khyzhun, A. V. Vasin, A. V. Rusavsky, Yu. V. Gomeniuk, V. I. Glotov, T. M. Nazarova, O. I. Gudymenko, A. N. Nazarov, ‘Plasma treatment as a versatile tool for tuning of sorption properties of thin nanoporous carbon films’, *Applied Surface Science*, 2021, Vol. 544, P. 148876. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148876. *(Стаття в закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання морфології поверхні засобами атомно-силової мікроскопії і на основі них розраховано її статистичні параметри, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами, написано початковий текст статті.

[2] S. V. Kondratenko, P. M. Lytvyn, A. V. Kuchuk, F. M. de Oliveira, H. Stanchu, V. S. Lysenko, M. D. Teodoro, **S. V. Malyuta**, S.-Q. Yu, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, ‘Conductivity-Type Conversion in Self-Assembled GeSn Stripes on Ge/Si(100) under Electric Field’, *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, Vol. 3, № 10, P. 4388—4397, DOI: 10.1021/acsaelm.1c00561. *(Стаття в закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, скануючої

Кельвін-зонд мікроскопії та скануючої ємнісної мікроскопії, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[3] A. V. Kuchuk, P.M. Lytvyn, Yu.I. Mazur, H. Stanchu, S.V. Kondratenko, de Oliveira, F. M. de Oliveira, **S. V. Malyuta**, M. D. Teodoro, M. Benamara, S.-Q. Yu, G. J. Salamo, ‘Sn-Guided Self-Grown Ge Stripes Banded by Gesn Nanowires: Formation Mechanism and Electric-Field-Induced Switching from P- to N-Type Conduction’, SSRN Electronic Journal, Applied Surface Science, 2022. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154443. *(Стаття в закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до першого квартилю (Q1) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, скануючої Кельвін-зонд мікроскопії та скануючої ємнісної мікроскопії, проведено аналіз кореляції отриманих даних із даними, отриманими з допомогою інших вимірювальних методик, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[4] A. S. Nikolenko, V. V. Strelchuk, P. M. Lytvyn, I. M. Danylenko, **S. V. Malyuta**, O. G. Gontar, S. P. Starik, T. V. Kovalenko, S. O. Ivakhnenko, ‘Correlated Kelvin-probe force microscopy, micro-FTIR and micro-Raman analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds.’ Diamond and Related Materials, 2022, Vol. 124, P. 108927. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.108927. *(Стаття в закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та скануючої Кельвін-

зонд мікроскопії, проведено аналіз кореляції отриманих даних із даними, отриманими з допомогою інших вимірювальних методик (ІЧ- та раманівської спектроскопії), проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

Патенти на корисну модель:

[5] СПОСІБ РЕКОНСТРУЮВАННЯ СЕКТОРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ЦИФРОВОЇ МІКРОФОТОГРАММЕТРІЇ : пат. 151361 Україна : G01C 11/00, G01C 11/10 (2006.01), G01C 11/26 (2006.01), G01N 21/87 (2006.01), G06V 10/40 (2022.01). № у 2021 06424 ; заявл. 15.11.2021 ; опубл. 13.07.2022, Бюл. № 28. 6 с.

Особистий внесок здобувача: здобувачем розроблено частину алгоритму цифрової мікрофотограмметрії, проведено частину вимірювань, здійснено обговорення отриманих результатів із співвинахідниками, написано початковий текст патенту.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[6] **С. В. Малюта**, ‘Застосування штучних нейронних мереж в задачах атомно-силової спектроскопії’, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2019", Київ, 3-5 квітня 2019, С. 73-74.

Особистий внесок здобувача: здобувачем розроблено алгоритм та написано програмний код в середовищі MatLAB для аналізу та подальшої обробки даних, отриманих з допомогою методики атомно-силової спектроскопії, проведено обговорення отриманих результатів із співавторами.

[7] **S. V. Malyuta**, A.V. Rusavsky, O. M. Nazarov, P. M. Lytvyn, ‘Atomic force spectroscopy for sorption properties estimations of films in sensor applications’, in International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-6), Uzhgorod, 5-7 October 2020, P. 271–272.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та спектроскопії, проведено аналіз отриманих даних, оцінено кореляцію даних при проведенні вимірювань зондами із різним радіусом вістря (звичайний зонд АСМ із радіусом вістря ~ 20 нм та алмазний зонд ~ 1000 нм), проведено обговорення отриманих результатів із співавторами.

[8] С. В. Малюта, П. М. Литвин, Ю. Ю. Стурбов, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, Т. В. Коваленко, С. О. Івахненко, ‘Нанозондова діагностика просторового розподілу електронних властивостей секторів росту монокристалів НРНТ-алмазу типу Pb’, Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)», Ужгород, 4-8 жовтня 2021, С. 136-137.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, скануючої Кельвін-зонд мікроскопії провідної атомно-силової мікроскопії та скануючої мікроскопії опору розтікання, проаналізовано особливості отриманих результатів для різних кристалографічних площин напівпровідникового синтетичного алмазу та проведено обговорення результатів із співавторами.

[9] A. N. Nazarov, O. M. Slobodian, P. N. Okholin, I. Tyagulskyy, Yu. V. Gomeniuk, O. Yu. Khyzhun, A. S. Nikolenko, S. V. Malyuta, P. M. Lytvyn, A. V. Rusavsky, A. V. Vasin, D. Savchenko, ‘RF Plasma reduction of Graphene Oxide’, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2021), Lviv, 25-27 August 2021, P. 72.

Особистий внесок здобувача: здобувачем проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та скануючої Кельвін-зонд мікроскопії, проведено аналіз кореляції отриманих даних із даними, отриманими з допомогою інших вимірювальних методик (ІЧ-спектроскопії та рентгенівської

фотоемісійної спектроскопії), проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[10] A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, P.M. Lytvyn, S.V. Malyuta, I.M. Danylenko, O.G. Gontar, S.P. Starik, T.V. Kovalenko, S.O. Ivakhnenko, 'Intersectoral boron-impurity-related fluctuations of local electrical properties in semiconductor HPHT diamond plates of different orientations, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE "NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS" (NANO-2021), Lviv, 25-27 August 2021, P. 389.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та скануючої Кельвін-зонд мікроскопії, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[11] С. В. Малюта, І. М. Даниленко, 'Особливості розподілу поверхневого потенціалу на границях секторів росту напівпровідникових алмазів', Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2021", Київ, 5-7 квітня 2021, С. 49.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та скануючої Кельвін-зонд мікроскопії, проаналізовано вплив флуктуацій поверхневого потенціалу на властивості кінцевого напівпровідникового приладу (на прикладі діоду Шотткі) та проведено обговорення результатів із співавторами.

[12] S.V. Malyuta, P.M. Lytvyn, A.V. Kuchuk, S.V. Kondratenko, Yu.I. Mazur, 'Nanoelastics of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ films driven by composition and structural relaxation', in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE "NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS" (NANO-2022), Lviv, 25-27 August 2022.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії та спектроскопії, проведено аналіз отриманих даних, та їх обговорення із співавторами, написано початковий текст тез.

[13] P.M. Lytvyn, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, **S.V. Malyuta**, I.M. Danylenko, O.G. Gontar, T.V. Kovalenko, O.M. Suprun, S.O. Ivakhnenko, ‘Peculiarities of nanoscale structural defects in multisectoral HPHT-diamond plates reviled by selective etching’, in INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2022), Lviv, 25-27 August 2022.

Особистий внесок здобувача: здобувачем значною мірою проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, скануючої Кельвін-зонд мікроскопії та скануючої мікроскопії опору розтікання, проаналізовано особливості отриманих результатів та проведено їх обговорення із співавторами.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[14] O. M. Slobodian, Yu. S. Milovanov, V. A. Skryshevsky, A. V. Vasin, X. Tang, J.-P. P. Raskin, P. M. Lytvyn, K. V. Svezhentsova, **S.V. Malyuta**, A. N. Nazarov, ‘Reduced graphene oxide obtained using the spray pyrolysis technique for gas sensing’, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2019, Vol. 22, №1, P. 98-103, DOI: 10.15407/spqeo22.01.098. *(Стаття у періодичному науковому виданні, яке проіндексоване у базах WoS та/або Scopus).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем проведено вимірювання морфології поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[15] V. V. Strelchuk, A. S. Nikolenko, P. M. Lytvyn, S. O. Ivakhnenko, T. V. Kovalenko, I. M. Danylenko, **S. V. Malyuta**, ‘Growth-sector dependence of morphological, structural and optical features in boron-doped HPHT diamond crystals’, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2021, Vol. 24, № 3, P. 261—271, DOI: 10.15407/spqeo24.03.261. *(Стаття у періодичному науковому виданні, яке проіндексоване у базах WoS та/або Scopus).*

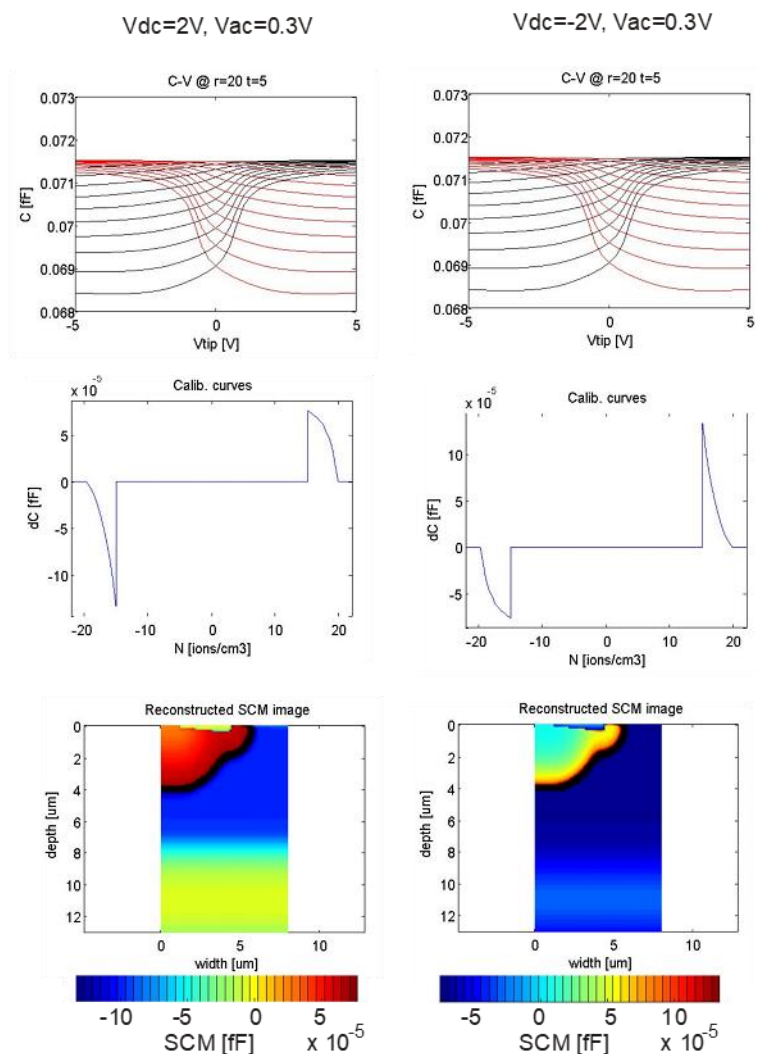
Особистий внесок здобувача: здобувачем проведено вимірювання властивостей поверхні засобами атомно-силової мікроскопії, встановлено морфологічні особливості різних ростових поверхонь синтетичного напівпровідникового алмазу, проаналізовано отримані результати та проведено їх обговорення із співавторами.

[16] . P. M. Lytvyn, V. V. Strelchuk, , A. S. Nikolenko, I. M. Danylenko, S. O. Ivakhnenko, T. O. Kovalenko, O.G. Gontar, **Malyuta S.V.**, ‘Digital micro-photogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds’, Review of Scientific Instruments (RSI), 2022, Vol. 94, № 3, P. 033903, DOI: 10.1063/5.0078022. *(Стаття в закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до другого квартилю (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: здобувачем розроблено частину алгоритму цифрової мікрофотограмметрії, виконано частину роботи із моделювання швидкості росту різних граней напівпровідникового синтетичного аналізу в залежності від умов росту, проведено частину вимірювань, здійснено обговорення отриманих результатів із співавторами.

ДОДАТОК Б

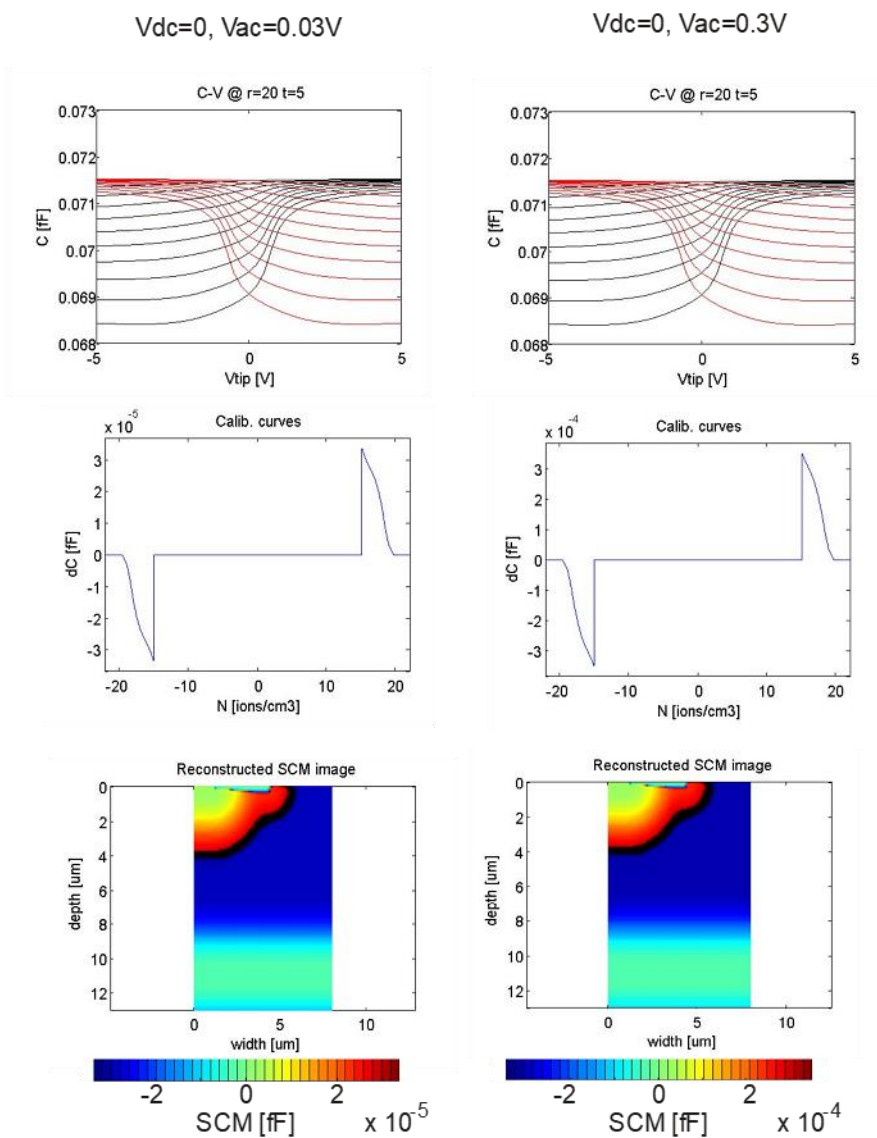
Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні для постійної напруги.



Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні. Постійна напруга зміщення на зразку -2В (ліворуч) та +2В (праворуч) при інших однакових параметрах. На калібрувальних кривих порядки значень концентрації позначено різними знаками (вісь абсцис) для різних типів легування.

ДОДАТОК В

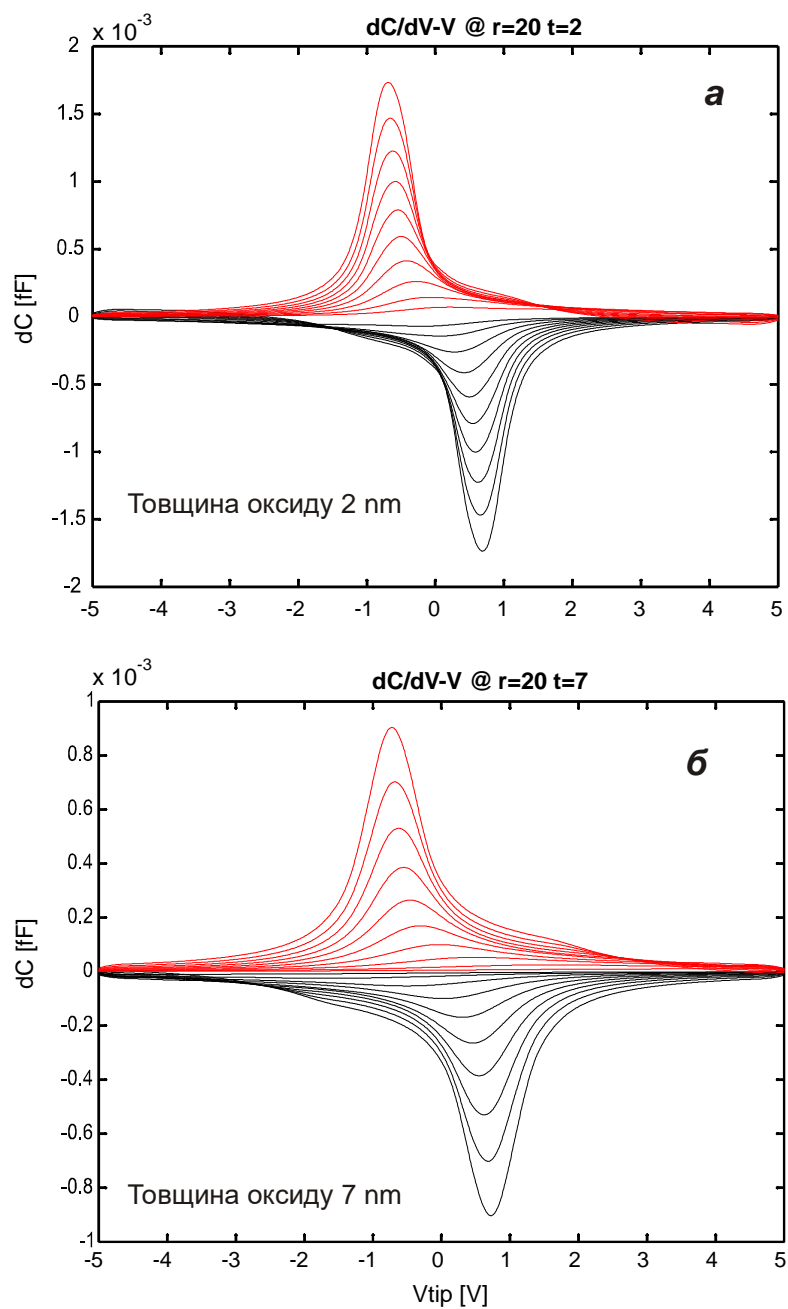
Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні для змінної напруги.



Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване СЕМ зображення модельної поверхні. Змінна напруга складає 0,03 В (ліворуч) та 0,3В (праворуч) при інших однакових параметрах.

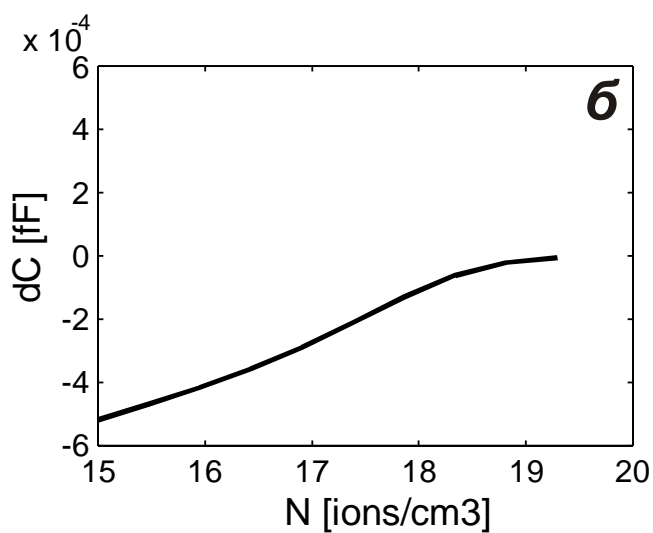
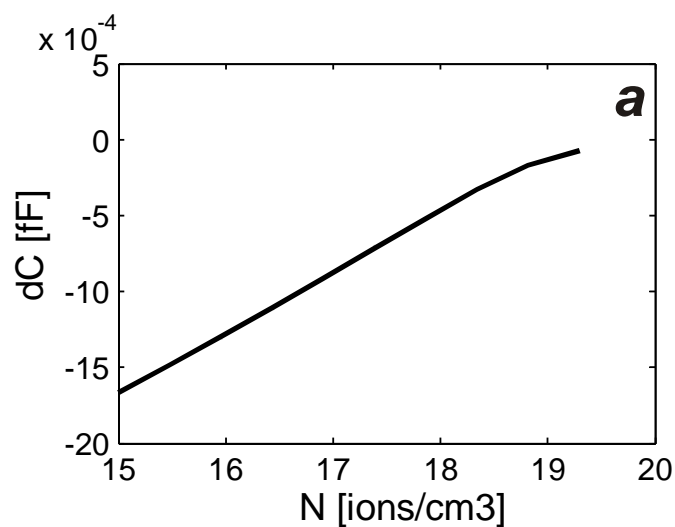
ДОДАТОК Г

Диференціальна ємності областей різних рівнів легування



Диференціальні ємності областей різних рівнів легування при товщині плівки оксиду 2 нм (а) та 7 нм (б).

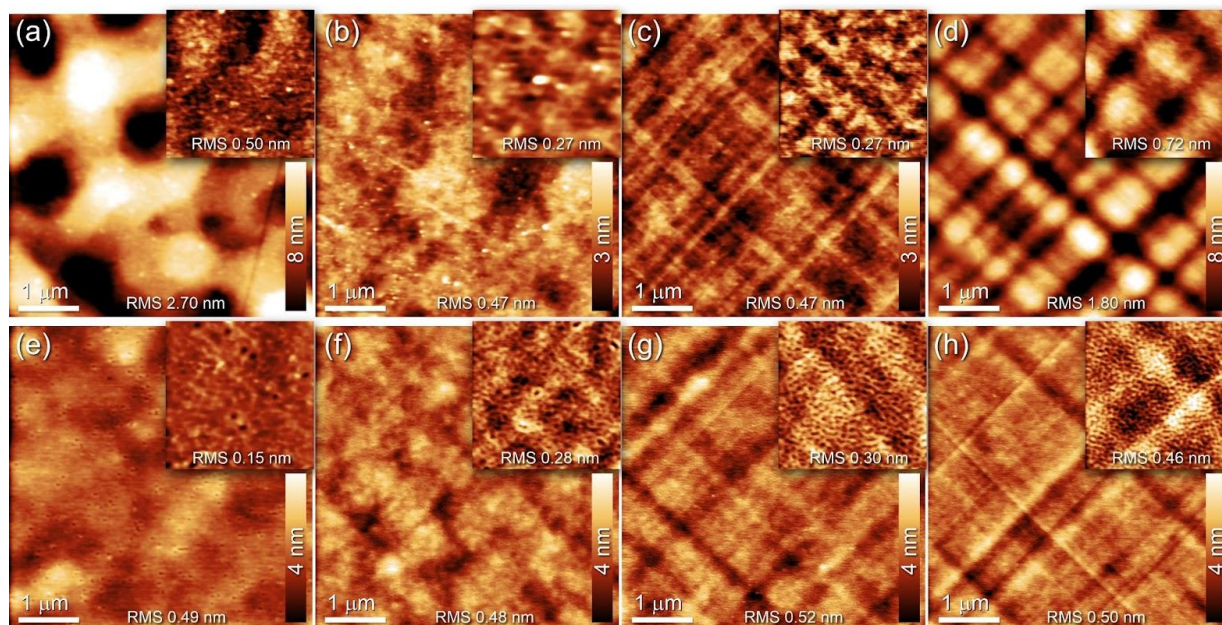
ДОДАТОК Д

Модельні калібрувальні криві кремнію n -типу

Модельні калібрувальні криві кремнію n -типу для товщини плівки окислу 2 нм (а) та 7 нм (б)

ДОДАТОК Е

АСМ-зображення буфера Ge до вирощування плівки GeSn



АСМ-зображення (а) буферу германію без плівки GeSn і (b-d) Ge_{1-x}Sn_x плівки різної товщини (45, 100 and 200 nm, відповідно). (e-h) Ge_{1-x}Sn_x плівки із різним вмістом олова (1, 3, 5 and 8%, відповідно). Вставки показують збільшені (1×1 мкм²) фрагменти. Значення шорсткості наведені на відповідних зображеннях.