



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Edgars Butanovs

PĀREJAS METĀLU HALKOGENĪDUS SATUROŠU KODOLA-APVALKA NANOVAĀDU SINTĒZE UN ĪPAŠĪBAS

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: materiālu fizika

Rīga, 2020

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2016. gada līdz 2020. gadam.

Darbs sastāv no ievada, 5 nodaļām un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, materiālu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr.phys.* **Boriss Poļakovs**, vadošais pētnieks.

Darba recenzenti:

1. *Dr.habil.phys.* **Linards Skuja**, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
2. *Dr.sc.ing.* **Andris Šutka**, vadošais pētnieks, Rīgas Tehniskā Universitāte
3. *Dr.sci.* **Alexey Romanov**, profesors, ITMO *University* (Sanktpēterburga, Krievija)

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2020. gada 11. septembrī Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Fizikas, astronomijas un
mehānikas zinātņu nozares
promocijas padomes

priekšsēdētājs

Dr.habil.phys. **Uldis Rogulis**

sekretāre

Karlīna Engere

© Latvijas Universitāte, 2020
© Edgars Butanovs, 2020

ISBN 978-9934-18-547-2

ANOTĀCIJA

Disertācija ir veltīta dažādu materiālu nanovadu (NW) un pārejas metālu halkogenīdu *kodola-apvalka* heterostruktūru izstrādei un to raksturošanai.

Ir demonstrētas jaunas kristālisku *kodola-apvalka* NW sintēzes metodes, tika raksturota nanomateriālu struktūra, sastāvs, morfoloģija un fotoelektriskās īpašības. Var izcelt šādus rezultātus:

- Jaunu ZnO-WS₂ *kodola-apvalka* NW heterostruktūru sintēze. Izaudzēto nanostruktūru atsevišķu nanovadu fotodetektoru izgatavošana un uzlabotu fotoelektrisko īpašību demonstrēšana, salīdzinājumā ar tīriem ZnO NW.
- Jaunu GaN-ReS₂, ZnS-ReS₂ un ZnO-ReS₂ *kodola-apvalka* NW heterostruktūru sintēze. Jaunas dažu slāņu ReS₂ sintēzes metodes izstrāde – iepriekš uzklāta ReO_x pārklājuma sulfurēšana.
- Jaunu ZnO-MoS₂ *kodola-apvalka* NW heterostruktūru sintēze, sadalot un sulfurējot iepriekš uzklātu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O pārklājumu, un salīdzinājums ar MoO₃ pārklājuma sulfurēšanu, kurš iepriekš uzklāts ar magnetrona izputināšanu.
- Jaunu PbI₂-dekorētu ZnO NW heterostruktūru sintēze. Jaunas dažu slāņu PbI₂ sintēzes metodes izstrāde – iepriekš uzklāta PbO_x pārklājuma jodēšana. Izaudzēto nanostruktūru atsevišķu nanovadu fotodetektoru izgatavošana un fotoelektrisko īpašību demonstrēšana.

Šajā darbā izstrādātās metodes neaprobežojas tikai ar pētītajām heterostruktūrām un var tikt piemērotas arī citiem materiāliem. Šis darbs sniedz ieskatu arī tajā, kā dažu atomāru slāņu plāns pārklājums var mainīt ZnO nanovadu fotoelektriskās īpašības.

Atslēgvārdi: nanovadi, pārejas metālu halkogenīdi, 2D materiāli, cinka oksīds, fotodetektoru, nanotehnoloģijas

SATURS

1. IEVADS	5
1.1 Problēmas un motivācija	5
1.2 Mērķis un uzdevumi	6
1.3 Zinātniskā novitāte	6
1.4 Autora ieguldījums	6
2. SLĀŅAINI 2D PĀREJAS METĀLU HALKOGENĪDI	8
3. NANOVAIDI	13
4. EKSPERIMENTĀLĀS METODEDES	17
5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	20
5.1 ZnO-WS ₂ kodola-apvalka nanovadi	20
5.2 GaN-ReS ₂ , ZnS-ReS ₂ un ZnO-ReS ₂ kodola-apvalka nanovadi.....	23
5.3 ZnO-MoS ₂ kodola-apvalka nanovadi	27
5.4 PbI ₂ -dekorēti ZnO nanovadi.....	31
5.5 Atsevišķu nanovadu fotodetektoru.....	34
6. SECINĀJUMI UN TĒZES	42
ATSAUCES	44
AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	50
DALĪBA VASARAS SKOLĀS UN KONFERENCĒS	51
PATEICĪBAS	52

1. IEVADS

1.1 Problēmas un motivācija

Nanovadi (NW) – 1D nanostruktūras – tiek pētīti kā daudzsološi materiāli pielietojumiem elektronikā, optoelektronikā, fotonikā un mikroelektromehāniskajās sistēmās (MEMS), un to potenciāls ir demonstrēts daudzās *proof-of-concept* ierīcēs [1]. Atkarībā no pielietojuma, var izšķirt divas dažādas NW integrēšanas pieejas ierīcēs – atsevišķu NW ierīces sastāv no viena nanovada kā aktīvās komponentes, turpretim “lielapjoma” ierīces satur periodiskus NW masīvus vai nejausi izkliedētus NW. Dažu NW pielietojumiem, galvenokārt atsevišķu NW ierīcēm, ir problēmas ar ierīču izgatavošanas mērogojamību, lai radītu rentablu ražošanas procesu, kas varētu konkurēt ar pašreizējām tehnoloģijām, piemēram, silīcija mikrorāžošanu. Ir piedāvāti dažādi risinājumi, piemēram, kontrolēta NW drukāšana ar ruļļu tehnoloģiju, kas izmanto mikrofluīdiku, lai sakārtotu NW [2]. Savukārt daudzi citi NW pielietojumi ir pilnīgi jauni vai papildina pašreizējās tehnoloģijas, un tos varētu ieviest daudz mērogojamākā veidā, kas pašlaik ir aktīva pētniecības joma. Vai arī ir jāierosina un jāizstrādā pilnīgi jauni pielietojumi vai ierīču risinājumi. Nepieciešamie zinātniskie pētījumi ir saistīti ne tikai ar konkurētspējīgu augšupēju metožu izstrādi, bet arī ar jaunu, uz NW bāzētu materiālu ražošanu un to fundamentālo īpašību izpēti jauniem pielietojumiem [3]. Viens no veidiem kā uzlabot un pilnveidot NW īpašības, piemēram, spektrālās absorbcijas diapazonu un elektriskās īpašības, ir radīt *kodola-apvalka* heterostruktūras – modificēt NW virsmu ar relatīvi plānu pārklājumu (salīdzinot ar NW diametru) no cita materiāla [4]. NW virsmai salīdzinājumā ar pierasto pusvadītāju plānu kārtiņu audzēšanu ir ievērojami atvieglots režģa nesakritības ierobežojums, tādējādi ļaujot elastīgāk izvēlēties materiālus heterostruktūru izgatavošanai un to īpašību pielāgošanai [5,6].

Slāņaini 2D van der Vālsa (vdW) materiāli ir piesaistījuši lielu interesi kopš monoslāņa grafēna iegūšanas 2004. gadā to unikālās struktūras un daudzsološo fizikālo īpašību dēļ, kas parādās, ja materiāla biezumu samazina līdz vienam atomāram slānim [7]. Pārejas metālu halkogenīdi (TMD) ir slāņaini materiāli ar vispārīgu ķīmisku formulu MX_2 , kur M ir periodiskās tabulas 4. –7. grupas pārejas metāls un X ir halkogēnu atoms, un tie tiek aktīvi pētīti pielietojumiem elektronikā un optoelektronikā to no biezuma atkarīgās aizliegtās zonas platuma dēļ [8]. TMD slāņiem ir noslēgtas virsmas bez brīvām saitēm, un savā starpā tie ir saistīti ar vājiem van der Vālsa spēkiem, tāpēc tos var nenospriegotus secīgi likt vienu otram virsū bez starpslāņu kovalentām saitēm, pat ja materiāliem ir atšķirīgas režģa konstantes [9]. Tiek pastāvīgi meklētas liela mēroga TMD sintēzes metodes uz dažādām pamatnēm, pirms iespējams realizēt jebkādus praktiskus pielietojumus [10].

Nanovadu un pārejas metālu halkogenīdu apvienošana *kodola-apvalka* heterostruktūrās var radīt jaunas zināšanas par dažādu materiālu saskarvirsmu veidošanos un cietvielu reakcijām šādās sistēmās, jaunas nanostruktūras ar uzlabotām īpašībām un jaunas TMD sintēzes metodes, jo nanovadi ir ērta platforma materiālu audzēšanas pētīšanai.

1.2 Mērķis un uzdevumi

Šī darba galvenais mērķis ir sintezēt jaunas *kodola-apvalka* nanovadu heterostruktūras no pusvadītāju nanovadiem un pārejas metālu halkogenīdiem, un raksturot sintezētos materiālus.

Tika izvirzīti šādi uzdevumi:

1. Sintezēt dažādu pusvadītāju materiālu NW ar *tvaiks-šķidrums-cietviela* (VLS) metodi un izpētīt to izmantošanas potenciālu kopā ar dažādiem TMD materiāliem *kodola-apvalka* heterostruktūrās.

2. Izstrādāt vai pielāgot dažādas metodes kristālisku dažu slāņu TMD audzēšanai ap NW, ķīmiski pārveidojot iepriekš uzklātu pārklājumu.

3. Raksturot izaudzētās nanostruktūras, lai iegūtu informāciju par to struktūru, sastāvu, morfoloģiju un optiskajām īpašībām, un izmantotu to augšanas procesa pielāgošanai.

4. Testēt dažus izvēlētos sintezētos materiālus, izgatavojot atsevišķu NW fotodetektoru ierīces, un noteikt to fotoelektriskās īpašības.

5. Novērtēt apvalka ietekmi uz NW fotoelektriskajām īpašībām un iespējas izmantot šādas heterostruktūras dažādos praktiskos pielietojumos.

1.3 Zinātniskā novitāte

Šajā disertācijā apkopotais darbs ietver jaunas zināšanas par dažādu materiālu dažu slāņu TMD sintēzi un par jaunu *kodola-apvalka* NW heterostruktūru izgatavošanu, un ietver to fizikālo īpašību skaidrošanu. Var izcelt šādus rezultātus:

1. Universālas divpakāpju metodes izstrāde dažādu slāņainu vdW materiālu audzēšanai uz pusvadītāju NW. Procedūra sastāv no prekursora pārklājuma uzklāšanas uz NW ar uzputināšanu vai iegremdēšanu šķīdumā, ko pēc tam ķīmiski pārveido reaktīvā tvaikā pie paaugstinātas temperatūras. Šajā darbā kristāliski WS₂, ReS₂, MoS₂ un PbI₂ apvalki tika izaudzēti uz monokristāliskiem NW. Sintēzes metode neaprobežojas tikai ar pētītajām *kodola-apvalka* heterostruktūrām, bet var tikt piemērota arī citiem materiāliem.

2. Izvēlētu jauno izaudzēto heterostruktūru fotoelektrisko īpašību pētījumi. ZnO-WS₂ *kodola-apvalka* NW divkontakta ierīcēm piemīt uzlabota spektrālā jutība līdz pat 7 A/W pie 405 nm apgaismojuma, salīdzinot ar tīriem ZnO NW, un gaismas absorbcija WS₂ apvalkā paplašina aktīvo spektrālo diapazonu līdz sarkanajai spektra daļai. PbI₂-dekorētu ZnO NW fotodetektoru ierīcēm tika nomērīta līdz pat 0,6 A/W augsta spektrālā jutība pie 405 nm apgaismojuma, un tika novērota ievērojami mazāka tumsas strāva nekā tīriem ZnO NW. Būtiski, ka ZnO NW virsmas pasivācija ar slāņainu vdW materiālu apvalku arī uzlabo to fotoreakcijas laiku par gandrīz divām kārtām, jo šādi tiek ierobežoti fotoinducētie procesi, kas saistīti ar atmosfēras skābekļa molekulu/jonu adsorbciju/desorbciju un kas parasti palēnina ZnO NW fotoreakcijas laiku.

1.4 Autora ieguldījums

Autora tiešais ieguldījums darbā ir šāds: NW audzēšana ar VLS metodi; sulfūrešanas/jodēšanas procesu izstrāde un procesa parametru pielāgošana *kodola-apvalka* heterostruktūru sintēzei; raksturošana ar skenējošo elektronu mikroskopu un rentgendifrāciju; atsevišķu NW fotodetektoru ierīču izgatavošana, ieskaitot optisko

litogrāfiju, *lift-off* un *in situ* NW manipulācijas SEM-FIB iekārtā; izgatavoto ierīču fotoelektriskie mērījumi; iegūto datu analīze un interpretācija.

Autors uzrakstīja I, III un VI publikāciju pamattekstu, un atsevišķas rakstu daļas II un IV publikācijām.

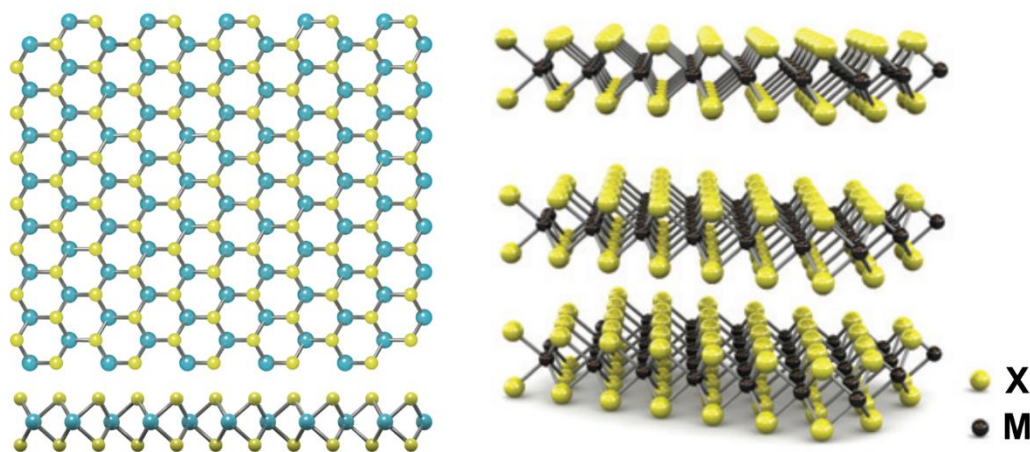
2. SLĀŅAINI 2D PĀREJAS METĀLU HALKOGENĪDI

Slāņaini 2D van der Vālsa (vdW) materiāli ir piesaistījuši lielu interesi kopš monoslāņa grafēna iegūšanas 2004. gadā un Nobela prēmijas fizikā 2010. gadā, pateicoties to unikālajai struktūrai (spēcīgām saitēm slānī un vājai mijiedarbībai starp slāņiem) un daudzsoļajām fizikālajām īpašībām, kas parādās, kad materiāla biezums tiek samazināts līdz vienam atomāram slānim. Mūsdienās tā ir aktuāla un plaša pētniecības joma, kas koncentrējas uz daudz dažādiem materiāliem, specifiskām sintēzes un raksturošanas pieejām, ierīču izgatavošanu un pielietojumiem [10].

2.1 Pārejas metālu halkogenīdu īpašības

Pārejas metālu halkogenīdi (TMD) var tikt aprakstīti ar vispārīgu ķīmisku formulu MX_2 , kur M ir periodiskās tabulas 4. –7. grupas pārejas metāls un X ir halkogēnu atoms (16. grupas elementi S, Se un Te) [7]. Disertācijas uzmanības centrā ir TMD, tomēr tiek pētīts arī svina jodīds PbI_2 , tādējādi, neskatoties uz to, ka PbI_2 ir metāla halīds, visi turpmāk pētītie slāņainie materiāli ir dēvēti par TMD to strukturālās līdzības dēļ un ērtības labad. Atkarībā no grupas, kurai pieder pārejas metāls, TMD īpašības var ievērojami atšķirties. Parasti TMD monoslānis ir izgatavots no heksagonāli izvietotu metāla atomu slāņa, kas ir “iespiests” starp diviem halkogēnu atomu slāņiem (skat. 2.1 att.). Slāņos metāla un halkogēna atomi ir savienoti ar spēcīgām kovalentām saitēm, bet slāņus savieno vāji van der Vālsa spēki. TMD ir ķīmiski diezgan inerti, jo tiem uz virsmas nav brīvas saites, jo visi savienojuma atomu elektroni ir sapāroti.

TMD elektroniskā struktūra ir atkarīga no metālu atomu koordinācijas un to d-elektronu skaita, tāpēc tiem ir plašs elektrisko īpašību klāsts [11]. Ņemot vērā pakāpenisku d zonu aizpildīšanos no 4. grupas līdz 7. grupai, savienojumiem var būt metāliska vadītspēja (daļēji piepildītas orbitāles) vai tie var būt pusvadītāji (pilnībā aizņemtās orbitāles). Halkogēnu atomi elektronisko struktūru ietekmē daudz mazāk nekā metāla atomi, tomēr joprojām ir novērojama atkarība, jo tiek paplašinātas d zonas – pieaugot halkogēna atomskaitlim, aizliegtā zona samazinās. Ir novērotas interesantas atšķirības starp monoslāņu un tilpuma pusvadītāju TMD materiālu elektroniskajām zonu struktūrām starpslāņu mijiedarbības, simetrijas elementu un kvantu ierobežojuma izmaiņu dēļ. Piemēram, tilpuma MoS_2 ir netiešās aizliegtās



2.1 attēls. Pārejas metālu halkogenīdu atomārās struktūras shematisks attēlojums.

pārejas pusvadītājs ar aizliegtu zonu ap 1 eV ar valences zonas maksimumu Γ punktā un vadītspējas zonas minimumu starp Γ -K Briljuena zonas simetrijas līnijām, taču MoS₂ monoslānim ir 1.8 eV plata tiešā aizliegtā zona K punktā [12,13]. Daudzu monoslāņu TMD tiešā aizliegtā pāreja ir viens no galvenajiem iemesliem šo materiālu aktīvajai pētniecībai, jo tiešo aizliegtu pāreju pusvadītāju izmantošana ir nepieciešama efektīvai optoelektronisko ierīču darbībai. No otras puses, ir teorētiski un eksperimentāli pētījumi, kas parāda zonu struktūras maiņu no tiešās aizliegtās pārejas uz netiešo, kad PbI₂ biezums tiek samazināts no tilpuma materiāla uz monoslāni, tāpēc nav paredzams, ka monoslāņa PbI₂ varētu būt efektīvs materiāls optoelektronikas pielietojumiem [14,15]. Vēl viens izņēmums – ReS₂ piemīt daudz vājāka starpslāņu mijiedarbība, tāpēc tas paliek tiešās aizliegtās pārejas pusvadītājs gan kā tilpuma, gan dažu slāņu un monoslāņa materiāls [16].

Elektronikas un optoelektronikas pielietojumiem ir nepieciešamas labas izmantoto materiālu elektriskās un optiskās īpašības. Pieejamo 2D vdW materiālu dažādība ļauj izgatavot ierīces tikai no 2D materiāliem, kur parasti h-BN izmanto kā izolatoru, grafēnu kā metālu un TMD kā pusvadītājus [10]. Lielākajai daļai 2D materiālu piemīt labas mehāniskās īpašības – to elektriskās un optiskās īpašības pasliktinās tikai nedaudz, tos lokot vai tiem pieliekot stiepes spriegumu [17]. Tas ļauj tos iestrādāt ierīcēs uz elastīgām pamatnēm, piemēram, polimēriem, tādējādi nākotnē veicinot valkājamas caurspīdīgas, lokāmas elektronikas attīstību [18,19]. TMD tiek plaši pētīti potenciāliem pielietojumiem elektroniskajās un optoelektroniskajās ierīcēs, jo liela daļa materiālu ir pusvadītāji ar plašu aizliegtu zonu izmēru klāstu, sākot no redzamā līdz infrasarkanajam diapazonam. Pašreizējie to lietošanas ierobežojumi augstas veiktspējas komutācijas ierīcēs ir to salīdzinoši zems lādiņnesēju kustīgums. TMD monoslāņa intensīvā fotoluminescence un liela optiskā absorbcija padara tos par daudzsoļiem dažādos optoelektronikas pielietojumos, piemēram, gaismas diodēs, fototranzistoros utt. uz caurspīdīgām lokāmām pamatnēm [8].

2.2 Sintēzes metodes

Intuitīvi ir tas, ka izolēts TMD monoslānis nevar būt stabils gaisā tikai pats par sevi – tā kā viens slānis ir plānāks par 1 nm, vdW spēki liek tam liekties, rullēties un krunkoties, veidojot cita veida nanostruktūras [20]. Tāpēc TMD tiek vai nu sintezēti uz atbalstošas pamatnes, vai tiek izklaidēti stabilizējošā šķidrumā.

Lejupējās metodes parasti ietver tilpuma materiāla kristālu, kas tiek samazināts, to, piemēram, šķeļot, atdalot, apstrādājot, kodinot utt., lai samazinātu tā dimensiju līdz 2D. Parasti tiek veikta mehāniska vai šķidrums eksfoliācija. Mehāniskā eksfoliācija sastāv no trim posmiem: uz pieejamā tilpuma kristāla virsmas uzklāj līmlenti; lenti atplēš no kristāla, lai iegūtu plāna materiāla slāņus, kas piestiprināti pie līmes vājās vdW mijiedarbības dēļ; lenti ar 2D kristāliem piespiež pie pamatnes un noņem. Šī šķelšanas metode ir samērā vienkārša, ātra un rentabla, tomēr šī procesa monoslāņu ražīgums ir ļoti zems, tāpēc to var izmantot tikai laboratorijas mēroga pētījumiem nevis liela apjoma ražošanai [11]. Tā kā šajā procesā netiek izmantotas nekādas ķīmiskas vielas un tas balstās tikai uz bīdes spēku, kas tiek pielikts kristālam atšķelšanas laikā, tiek saglabāts augsts kristāliskums, tāpēc tas ir piemērots materiālu īpašību fundamentāliem pētījumiem. No otras puses, 2D

kristālu masveida ražošanai var izmantot apstrādi šķīdumā [21–23]. Šķidrās fāzes eksfoliācija ietver tilpuma materiāla izkliedēšanu piemērotā šķīdinātājā un ultraskaņas vai jonu interkalācijas izmantošanu, lai atdalītu atsevišķus slāņus. Pēc eksfoliācijas procesa iegūto suspensiju var centrifugēt, lai atlasītu vēlamā biezuma un laterālā izmēra kristālus [24]. Ir pieejami daudzi drukāšanas paņēmieni, piemēram, *inkjet* vai fleksogrāfija, ko var izmantot masveida lētā ražošanā, lai izgatavotu ierīces uz cietām vai lokāmām pamatnēm [25].

Alternatīvi, augšupējās metodes raksturo materiālu atomu savietošana kopā, un parasti tas ietver termodinamiskus vai kinētiskus procesus, piemēram, tvaiku kondensāciju. Var izmantot pulsējoša lāzera pārklāšanu, molekulāra kūļa epitaksiju vai ķīmisko sintēzi, tomēr šīs metodes parasti ir lēnas, dārgas, nemērogojamas vai rada zemas kvalitātes materiālu. Visizplatītākā augšupējā pieeja TMD audzēšanai ir ķīmisku tvaiku kondensācija (CVD), jo to var mērotot masveida ražošanai [26,27]. Var izšķirt vairākas atšķirīgas CVD pieejas TMD mono- un dažu slāņu 2D kristālu audzēšanai. Visbiežāk izmantotā metode ir gāzveida fāzes reakcija starp pārejas metāla oksīdu un halkogēnu prekursoriem. Parasti attiecīgo metāla oksīda pulveri iztvaicē vienlaikus ar halkogēna pulveri augstas temperatūras reaktorā, kam seko gāzveida fāzes reakcija, veidojot atbilstošo TMD, kas difundē līdz pamatnei, lai veidotu slāņainus 2D kristālus [28,29]. Tomēr dažiem pārejas metālu oksīdiem ir augstas kušanas temperatūras (piemēram, titāna un niobija oksīdi), tāpēc tos ir grūti efektīvi iztvaicēt. Šādiem materiāliem kā prekursorus var izmantot pārejas metālu hlorīdus vai oksihlorīdus, jo tiem parasti ir daudz zemāka kušanas temperatūra. Cita pieeja ir tieši iztvaicēt TMD pulveri krāsns karstajā zonā, transportēt tvaikus ar nesējgāzi uz pamatni aukstajā zonā, kur notiek nukleācija un kristāla augšana. 2D kristālu biezumu un graudu izmērus var kontrolēt, regulējot augšanas temperatūru un laiku. Izmantojot minētās pieejas, ir iespējams audzēt dažādu TMD materiālu monokristāliskus domēnus, tomēr cietu prekursoru izmantošana apgrūtina tvaika spiediena un piesātinājuma precīzu kontroli, tādējādi ierobežojot vienmērīgu augšanu lielā laukumā [26,27]. 2D TMD audzēšana uz visas pamatnes laukuma ar labu viendabīgumu ir parādīta, izmantojot metālorganiskos prekursorus MOCVD procesā [30], tādējādi padarot to par perspektīvu metodi liela mēroga ražošanai nākotnē.

Vēl viena metodika, kā iegūt 2D TMD kristālus, ir iepriekš uzklātas prekursora plānas kārtiņas konvertēšana. Viena bieži izmantota pieeja ietver pārejas metāla vai pārejas metāla oksīda kārtiņas transformāciju halkogenīda tvaikos paaugstinātā temperatūrā, kur izejmateriāla kārtiņa ir uzklāta uz pamatnes ar fizikālu tvaiku kondensāciju (magnetrona izputināšanu utt.) [31–34]. Šīs metodes priekšrocība ir tā, ka var viegli iegūt pamatņu izmēra TMD plānas kārtiņas, tomēr tās parasti ir polikristāliskas ar mazu graudu izmēru prekursoru kārtiņu amorfās struktūras dēļ. Lai iegūtu 2D kristālus, var izmantot arī tiosāļu termisku sadalīšanu. Piemēram, lai uz pamatnes iegūtu 2D MoS₂, pamatne vispirms tiek iemērta (NH₄)₂MoS₄ šķīdumā, kam seko sadalīšana augstā temperatūrā, kas ietver N un H atomu atdalīšanos un MoS₂ slāņa augšanu [35]. Joprojām tiek veikti pētījumi, lai ar CVD metodi izaudzētu augstas kvalitātes pamatņu izmēra 2D TMD, jo process ir sarežģīts un ietver daudz mainīgos parametrus.

Mērogojama augstas kvalitātes 2D materiālu heterostruktūru izgatavošana ir nepieciešama lielākajai daļai potenciālo nākotnes pielietojumu. Tieša un secīga augšupēja 2D materiālu audzēšana tās mērogojamības dēļ šobrīd tiek pētīta kā perspektīvākā heterostruktūru izgatavošanas metode nākotnē [27]. Tā kā vdW materiāliem ir noslēgtas virsmas bez brīvām saitēm un tie aug bez kovalentām saitēm starp slāņiem, tos var nenospriegotus secīgi sintezēt vienu uz otra ar “van der Vālsa epitaksiju” šīs vājās vdW mijiedarbības dēļ, pat ja materiāliem ir atšķirīgas režģa konstantes [9,36,37]. VdW epitaksiālas audzēšanas joma joprojām ir jauna, un ir jāveic daudz pētījumu, lai pārvarētu grūtības, kas saistītas ar heterostruktūru graudu nelielo laterālo izmēru, atkārtojamību, ierobežoto ražību, kā arī jāizpēta vairāk materiālu kombinācijas.

2.3 Potenciālie pielietojumi

2D TMD tiek uzskatīti par ļoti perspektīviem plašam pielietojumu lokam, ieskaitot elektroniku, optoelektroniku un fotoniku, enerģiju, sensorus un pjezoelektriskās ierīces [8]. Minētos pielietojumus motivē 2D TMD unikālās īpašības, piemēram, pielāgojama elektroniskā struktūra, optiskā caurlaidība, mehāniskā izturība un sensoru jutīgums, no kurām vairākas galvenokārt parādās lielā virsmas ieguldījuma dēļ monoslānī. Īpaši interesants un daudzsološs pielietojums ir 2D materiālu izmantošana lokāmā elektronikā, kas tiek uzskatīta par potenciāli visur esošu nākotnes ierīcēs ikdienas dzīvē. Lokāmās tehnoloģijas apvieno dažādas mērogojamas ierīces, piemēram, tranzistorus, displejus, saules baterijas, ķīmiskos un mehāniskos sensorus, un enerģijas uzkrāšanu uz lokāmām pamatnēm vai nu liela mēroga pielietojumiem vai kompaktai valkājamai elektronikai [18,25].

Runājot šī darba kontekstā, ir parādīts, ka 2D TMD ir labi fotodetektori, kurus var izmantot attēlveidošanā, komunikācijā, pozicionēšanā un vadībā. Labi fotodetektora raksturlielumi ir neliels ierīces izmērs, ātrs reakcijas laiks un augsta jutība plašā viļņu garuma diapazonā [38,39]. Fotorezistoriem un fototranzistoriem (balstās uz fotovadītspēju, kad ar gaismu ierosināti lādiņnesēji piedalās strāvas vadīšanā), kuri izgatavoti no monoslāņa TMD, tai skaitā MoS_2 un WSe_2 , piemīt izcilas īpašības, piemēram, augsta spektrālā jutība un augsta kvantu efektivitāte [38,39]. Turklāt no biežuma atkarīgā aizliegtā zona un pieejamo TMD materiālu lielā daudzveidība ļauj pielāgot spektrālo darbības diapazonu. Visbiežāk sastopamo TMD materiālu gaismas detektēšanas īpašības ir pētītas diezgan plaši, tomēr pielietojumos ir nepieciešama turpmāka padziļināta izpēte, kā arī citu mazāk pazīstamu savienojumu izpēte.

Pašlaik vēl ir daudz šķēršļu un problēmu, kas jāpārvar, pirms 2D materiālus var izmantot jebkurā praktiskā pielietojumā, jo 2D materiāli tiek pētīti tikai apmēram pēdējos desmit gadus. Pirmkārt, tā ir 2D heterostruktūru liela mēroga sintēze. Ir demonstrēta monoslāņu TMD un grafēna ar apmierinošām īpašībām liela mēroga audzēšana [26,27], taču nav parādīta heterostruktūru tieša audzēšana (vairāki dažādu 2D materiālu slāņi viens uz otra), galvenokārt saistībā ar sākotnējo pamatnes izvēli, materiālu relatīvo termisko stabilitāti un precīzas temperatūras un gāzes parciālspliedienu kontroles sarežģītību [10]. Pašlaik vai nu ļoti neliela izmēra heterostruktūras tiek audzētas ar CVD, vai tiek izgatavotas ar mehāniskas pārnese metodi [40,41]. Otrkārt, lādiņnesēju tipa un koncentrācijas kontrole 2D TMD, kas ir

būtiska rūpnieciskiem pusvadītāju pielietojumiem, vēl nav pilnībā izpētīta [42]. Materiālu legēšana vai cieto šķīdumu veidošana ir izpētītas kā iespējamās materiālu elektronisko īpašību pielāgošanas metodes [43,44]. Treškārt, jebkuram reālam pielietojumam ir nepieciešams nodrošināt omiskus kontaktus pusvadītāju ierīcēs [45,46]. Tradicionālo pusvadītāju jonu implantācija metālu kontaktu apgabalos ļauj radīt pakāpenisku jonu blīvuma sadalījumu, lai samazinātu kontaktpretestību, tomēr šis koncepts nav piemērojams 2D materiālos, tāpēc tiek pētītas vairākas citas metodes, piemēram, slāņu fāzes izstrāde un grafēna kā elektroda materiāla izmantošana. Iepriekš minētie šķēršļi ir tikai daži galvenie, jo pastāv daudzi citi specifiskāki konkrētos pielietojumos.

2D materiālos ir novērojamas vēl dažas eksotiskas parādības, kuras nākotnē varētu pielietot praktiski. Spintronika pretstatā elektronikai, kur signāls tiek pārvadīts ar lādiņnesēja lādiņu, izmanto lādiņnesēja spina informāciju, lai pārvadītu signālu. Materiāli, kuriem ir izteikta spina šķelšanās kādas nesimetrijas vai nelīdzsvara stāvokļu dēļ, ļauj iegūt spin-polarizētu lādiņnesēju apdzīvotību. Ir pierādīta efektīva spinu injekcija no TMD uz grafēnu, tāpēc šādas grafēna/TMD heterostruktūras varētu izmantot nākotnes spintronikas ierīcēs. Turklāt TMD ir atšķirīgi spinu raksturlielumi K un K' punktos elektroniskajā zonu struktūrā, pateicoties spēcīgai spin-orbitālai mijiedarbībai, kas rada iespēju kontrolēt elektronus un to spinus dažādās impulsa telpas pozīcijās [47]. Lādiņnesējus šajās “ielejās” var selektīvi kontrolēt ar cirkulāri polarizētu gaismu. Šo parādību izmantošana potenciāli informācijas glabāšanai un apstrādei nākotnes ierīcēs tiek dēvēta par “*valleytronics*”, un 2D materiālu izmantošana šajās jaunajās jomās pašlaik tiek aktīvi pētīta.

3. NANOVAIDI

Viendimensiju (1D) nanostruktūras, piemēram, nanovadi (NW), nanostieņi, nanojostas un nanocaurulītes, ir plaši pētītas vairāk nekā divas desmitgades to unikālo fizikālo īpašību dēļ. Daži no galvenajiem pētniecības virzieniem mūsdienās ir hibrīdu NW un heterostruktūru izpēte [4], sarežģītu fotonikas un/vai plazmonikas NW integrālo shēmu izstrāde un izpēte [48], lokāmu un caurspīdīgu elektrodu izgatavošana no metāliskiem NW [49], un, protams, liela mēroga NW ierīču izgatavošanas metožu izstrāde, kas varētu nodrošināt masveida ražošanu [50]. Svarīga jauna parādība NW pētniecībā ir nepieciešamība pilnībā izprast ne tikai katras atsevišķas komponentes darbību hibrīdu materiālu sistēmās, bet arī to saskarvirsmas un mijiedarbību starp tām, kas nosaka ierīces veiktspēju un īpašības. [1].

3.1 Materiāli, īpašības un pielietojumi

Vispārīgā gadījumā funkcionālus NW var iedalīt divās lielās grupās – metāliskos un pusvadītāju, un tas nosaka perspektīvos pielietojumus, kuros var izmantot šādus NW. Pastāv daudzas pusvadītāju NW grupas: vislabāk pētītie elementārie pusvadītāji Si un Ge, III-V grupas savienojumi (GaN, GaAs, InP u.c.), II-VI savienojumi (CdS, In₂S₃, ZnSe u.c.), oksīdi (ZnO, MgO, SnO₂, ITO etc.) un karbīdi (SiC) [51]. Šajā darbā tika pētīti dažādu savienojumu pusvadītāju NW.

Ir svarīgi aprakstīt NW unikālās īpašības, neskaitot iespējamo miniaturizāciju, kas padara tos tik pievilcīgus, lai tos pētītu un tie konkurētu ar labi attīstītajām silīcija un plāno kārtiņu tehnoloģijām. Pirmkārt, to viendimensionalitāte ļauj pārvarēt dažas tehniskas problēmas, kuras piemīt optiski aktīvām plānām kārtiņām, tās integrējot ar silīciju. Lai vienā platformā apvienotu fotoniku un elektroniku, ir jānovērš kristālisko režģu nesakritība saskarvirsmā, kas noved pie defektīviem un neefektīviem optiskajiem materiāliem. Otrkārt, labi zināmu materiālu izmēru samazināšana līdz nanomērogam var mainīt un uzlabot to fizikālās īpašības un veiktspēju ierīcēs, kā arī ieviest pilnīgi jaunas īpašības. Dažas no izmēra atkarīgajām īpašībām ir gaismas absorbcija un emisija, lādiņnesēju transports un elastības modulis. Attiecībā uz NW elektronisko transportu, monokristālisko struktūru tajos var iegūt vairāku mikrometru garumā, tādējādi novēršot lādiņnesēju izkliedi uz graudu robežām, kas uzlabo elektriskās īpašības, tomēr, ja NW diametrs tiek samazināts līdz vērtībai, kas ir tuvu elektronu vidējam brīvajam noskrējienam, izkliede uz virsmas var kļūt būtiska. Turpinot – tā kā NW ir liela virsmas un tilpuma attiecība, gan virsmas, gan tilpuma režģis var dot ieguldījumu NW makroskopiskajās īpašībās. Tādējādi NW varētu aizstāt tilpuma materiālus pielietojumos, kur virsmas dominējoša īpašība, piemēram, virsmas lādiņa procesi ķīmiskajos vai bioloģiskajos sensoros, nosaka ierīces efektivitāti vai jutīgumu. Literatūrā ir aprakstīts, ka ZnO NW fizikālās īpašības un ierīču veiktspēja ir īpaši jutīga pret virsmas īpašībām, jo ZnO NW virsmas stāvokļus var ietekmēt atomi un joni no apkārtējās atmosfēras [52,53].

NW ir plaši pētīti kā iespējami pamatelementi daudziem dažādiem pielietojumiem, jo salīdzinājumā ar pierastajiem materiāliem ir demonstrēta to augstāka veiktspēja ierīcēs. Lietošanas jomas ietver lauktranzistorus, optoelektroniskās ierīces, fotoniskās shēmas, ķīmiskos sensorus, enerģijas uzkrāšanu un pārveidošanu. Optoelektronika ir viena no daudzsoļākajām nozarēm, kur var

izmantojot pusvadītāju NW. Ir plaši ziņots, ka NW fotodetektori uzrāda augstu fotojutību un fotovadītspējas pastiprinājumu [52,54,55]. Ņemot vērā NW lielo virsmas un tilpuma attiecību, tie satur ļoti lielu blīvumu virsmas stāvokļu, kas noved pie Fermi līmeņa piestiprināšanās virsmas tuvumā, veidojot tilpuma lādiņa slāni, kas atdala elektronus un caurumus un līdz ar to uzlabo fotoinducēto lādiņnesēju dzīves laiku. Tā kā lielu lādiņnesēju kustīgumu var viegli panākt ar VLS audzētos monokristāliskos bezdefektu NW, tas kopā ar ilgu lādiņnesēju dzīves laiku rada lielu fotovadītspējas pastiprinājumu, tādējādi padarot NW fotodetektorus ļoti daudzsoļus dažādos optiskajos pielietojumos [56].

3.2 Nanovadu sintēze ar tvaiks-šķidrums-cietviela mehānismu

Vispārīgā gadījumā visas NW sintēzes metodes var sagrupēt “lejupējās” un “augšupējās” metodēs. Lejupējās metodes parasti ietver tilpuma materiāla ķīmisku vai jonu kūļa kodināšanu, kas pirms tam ir strukturēts ar litogrāfiju. Šāds process ietver vairākus sarežģītus posmus, tostarp materiāla sintēzi, fotorezistu uzklāšanu/noņemšanu, kodināšanu, un tas kļūst pakāpeniski sarežģītāks blīviem NW masīviem ar maziem izmēriem, tomēr metodei ir būtiska priekšrocība – precīza kontrole pār NW novietojumu uz pamatnes, kas nepieciešams masveida ierīču ražošanai. Lai gan augšupējām metodēm parasti nav šādas kontroles pār NW pozīciju uz pamatnes, šī pieeja tiek izmantota daudz plašāk, jo tā ir universālāka, vienkāršāka un potenciāli lētāka ar lielu kontroli pār NW īpašībām, pat ja ir jāsteno NW pozicionēšana *in-situ* vai pēc sintēzes. Augšupējo pieeju var iedalīt šķidrās fāzes un gāzveida fāzes metodēs. Ir plaši izmantotas ķīmiskas šķīduma fāzes metodes, lai audzētu koloidālus NW, un kuras priekšrocības ir iespējama liela apjoma ražošana, NW ģeometrijas kontrole un virsmas pasivācija. Gāzveida fāzes metodes, piemēram, tvaika-šķidrums-cietvielas (VLS), ir vispieņemtākās metodes pusvadītāju NW audzēšanai to universāluma un augstās NW kvalitātes dēļ. Šajā darbā NW audzēšanai tika izmantota VLS metode ar metāla nanodaļiņu (NP) katalizatoru.

Vienkāršots VLS metodes vispārīgais princips ir shematiski attēlots 3.1 att., taču parasti augšana ietver vairāk soļu, jo var notikt daudzi citi sarežģīti procesi, kas parasti ir atkarīgi no izmantotajiem materiāliem. Vispārīgā gadījumā NW VLS sintēzi parasti veido trīs posmi: sakausējuma veidošanās, nukleācija un augšana. Pirmkārt, tvaika fāzes prekursori tiek adsorbēti un šķīst metāla katalizatora nanodaļiņā paaugstinātā temperatūrā, un veidojas sakausējums. Atkarībā no izmantotajiem materiāliem ķīmiskās reakcijas starp prekursoriem NW materiāla iegūšanai var notikt vai nu gāzveida fāzē, vai uz metāla piliena virsmas. Otrkārt, ja sakausējuma veidošanās process ir beidzies un tiek uzturēta prekursoru padeve, notiek nukleācija pārsātinājuma dēļ, kas noved pie NW materiāla iedīgļa izgulsnēšanās uz šķidrums-cietvielas saskarvirsmas. Visbeidzot, ja tiek piegādāta nepārtraukta un vienmērīga tvaika plūsma, NW aug atomāri slāni pa slānim vienā aksiālā virzienā, ko ierobežo piliena izmērs, un augšanas fronte ir pie šķidrums-cietvielas saskarvirsmas. Laiks un prekursoru tvaika plūsma (parciāls spiediens) parasti nosaka NW augšanas ātrumu, bet temperatūra ir noteikta virs attiecīgā sakausējuma eitektiskās temperatūras. Augšanas temperatūra var noteikt materiāla kristālisko fāzi, un NW fāzi var uzspiest arī pamatnes materiāls, ja pastāv epitaksiāla saderība.

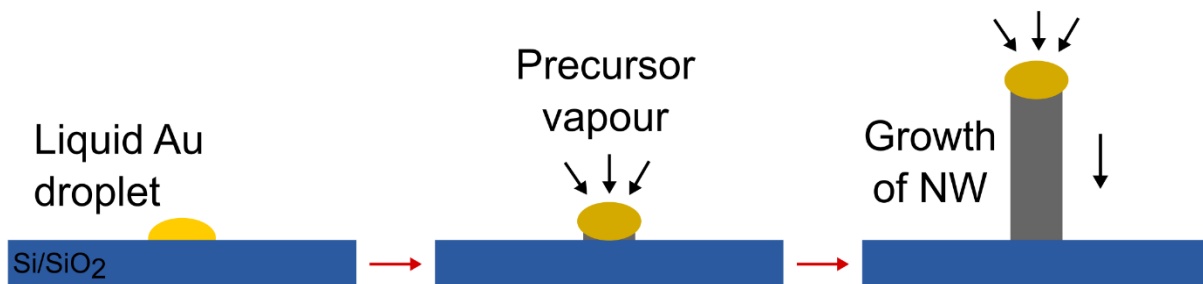
3.3 Kodola-apvalka heterostruktūras

Šobrīd daudzas tīru NW pamatīpašības ir labi izprastas. No otras puses, dažādu materiālu kombinēšana sarežģītākos hibrīdu NW dod papildu brīvību elastīgi pielāgot to īpašības un pievienot vēlamu funkcionalitāti [4]. Radiāli vai koaksiāli (parasti saukti par *kodola-apvalka*) NW ir heterostruktūras, kurās kodola NW ir pārklāts ar citu materiālu, lai uzlabotu tā īpašības. Tā kā NW virsma var būtiski ietekmēt tā īpašības, pat ļoti plāns pārklājums var krasī mainīt NW īpašības dažādos ierīču pielietojumos.

Kodola-apvalka NW var iedalīt divās grupās atkarībā no apvalka materiāla funkcijas. Apvalku var saukt par aktīvu, ja tas ir nepieciešams ierīces darbībai, piemēram, ja ir izveidota p-n pāreja starp kodolu un apvalku, un literatūrā ir diezgan daudz rakstu par pusvadītāju *kodola-apvalka* NW heterostruktūru elektroniskajām un optoelektroniskajām ierīcēm [5,57,58]. Pretējā gadījumā apvalku var saukt par pasīvu, ja tas tikai uzlabo kādu kodola NW īpašību un tiešā veidā nepiedalās ierīces darbībā. Ir daudz rakstu par NW mehānisko īpašību modifikāciju [4,59,60], un apvalka izmantošanu NW virsmas stāvokļu pasivēšanai [61], augstas elektrovadītspējas NW kanālu izveidei vai NW aizsargāšanai no atmosfēras apstākļiem [4].

Kodola-apvalka NW izgatavošanas metodes galvenokārt atšķiras atkarībā no nepieciešamajām to funkcijām. Parasti apvalku veido divpakāpju vai daudzpakāpju procesos, kad tiek mainīti vai nu audzēšanas parametri, vai arī sintēzes metode. CVD procesa laikā ir iespējams pārslēgties no aksiālā VLS augšanas režīma uz radiālo režīmu, mainot temperatūru un/vai prekursorus, tādējādi iegūstot vai nu atšķirīgi legētu vai atšķirīga materiāla apvalku [62,63]. Pretējā gadījumā pēc NW VLS audzēšanas jāmaina uzklāšanas metode. Atomāru slāņu uzklāšana ir lieliska metode precīzi kontrolējamai amorfū oksīdu, piemēram, SiO₂ un Al₂O₃, uzklāšanai, kurus izmanto virsmas pasivēšanai, mehānisko īpašību uzlabošanai un *wrap-around* aizvara dielektriķiem. Lai pusvadītāju materiālus uzklātu tieši uz NW, ir izmantotas citas plāno kārtiņu uzklāšanas metodes, piemēram, impulsa lāzera izputināšana un molekulārā kūļa epitaksija [64,65]. Lai iegūtu vienmērīgu un kristālisku apvalku ar plāno kārtiņu pārklāšanas metodēm pusvadītāju heterostruktūru pielietojumiem, jāņem vērā gan kodola, gan apvalka materiālu režģu parametri.

Šajā darbā tika sintezēti pusvadītāju materiālu *kodola-apvalka* NW ar slāņainu TMD apvalku. Šādas jaunas heterostruktūras varētu izmantot pielietojumiem optoelektronikā un foto- vai elektrokatalītiskā ūdeņraža iegūšanā. Literatūrā ir ļoti maz rakstu par līdzīgu *kodola-apvalka* nanostruktūru izgatavošanu [66–70], un ir demonstrētas perspektīvas īpašības, tāpēc disertācijas mērķis ir paplašināt šo jomu,



3.1 attēls. Tvaiks-šķidrums-cietviela augšanas mehānisma shematisks attēlojums.

izpētot jaunas materiālu kombinācijas un papildinošas sintēzes metodes un pētīt heterostruktūru pielietojamību optoelektronikā un katalīzē.

4. EKSPERIMENTĀLĀS METODEDES

4.1 Fizikāla tvaiku kondensācija

Fizikālā tvaiku kondensācijā (PVD), fiziski izsitot atomus vai molekulas no mērķa materiāla, plānā kārtiņa aug, kad tie kondensējas, un notiek nukleācija uz pamatnes virsmas. Šajā darbā tika izmantota *Sidrabs SAF25/50* daudzfunkcionālā klastera iekārta. Termiskā iztvaicēšana tika izmantota, lai uzklātu plānus 5 nm/45 nm Cr/Au elektrodus uz SiO₂/Si pamatnes, kur Cr slāni izmanto, lai palielinātu Au adhēziju ar virsmu. Izmantojot reaktīvu līdzstrāvas magnetronu izputināšanu, tika iegūti dažādi pārejas metālu oksīdu pārklājumi, piemēram, WO₃, MoO₃, ReO_x, PbO_x. Parasti tika izmantota 100 W līdzstrāvas jauda ar dažādiem Ar/O₂ parciālsplēdieniem un izputināšanas ilgumiem, atkarībā no iegūstamā materiāla.

4.2 Ķīmiska tvaiku kondensācija

Ķīmiska tvaiku kondensācija (CVD) tiek definēta kā metode plānu kārtiņu vai pārklājumu audzēšanai ar gāzveida fāzes prekursoru disociāciju un/vai ķīmiskām reakcijām aktivētā vidē. Šajā darbā CVD galvenokārt izmantoja divos gadījumos: NW audzēšanai, izmantojot VLS mehānismu, un pārejas metālu oksīdu pārklājumu sulfurēšanai/jodēšanai; tika izmantota termiski aktivēta atmosfēras spiediena CVD sistēma ar horizontālu kvarca caurules reaktoru.

Visi šajā darbā minētie NW tika sintezēti, izmantojot VLS metodi (skatīt 3.2 *nodalu*). Lai ap NW sintezētu slāņaina materiālu apvalku, pirms tam uzputināts metāla oksīda pārklājums tika pārveidots ar sulfurēšanas/jodēšanas reakciju. Sēra/joda tvaikus iegūva, iztvaicējot attiecīgo pulveri nepieciešamajā temperatūrā un ar nesējgāzi nogādājot līdz paraugam. Ievietojot paraugu vajadzīgajā temperatūrā, cietvielu reakcija notiek, kad tvaiks difundē oksīda apvalkā un reaģē ar to. Regulējot temperatūru, tiek kontrolēts difūzijas ātrumu, tādējādi arī apvalka kristāliskuma pakāpe.

4.3 Elektronu mikroskopija

Skenējošos elektronu mikroskopos (SEM) tiek izmantoti relatīvi mazas enerģijas elektroni, lai iegūtu informāciju par virsmas morfoloģiju no sekundārajiem un/vai atpakaļizkliedētajiem elektroniem. Viena no lielākajām SEM priekšrocībām ir plašais asuma dziļums pie liela diapazona palielinājumiem apvienojumā ar augstu izšķirtspēju. SEM ir būtisks rīks šajā darbā, lai vizualizētu sintezētos NW un nanostruktūras (tika izmantots *Lyra, Tescan SEM*). Turklāt atsevišķu NW ierīču izgatavošanai *in situ* tika izmantots iebūvēts fokusēts jonu kūlis (FIB) ar gāzes izsmidzināšanas sistēmu (GIS).

Pretstatā SEM, transmisijas elektronu mikroskopi (TEM) atklāj pētītā materiāla iekšējo atomāro struktūru. Bieži tiek iegūta atomāra izšķirtspēja, tādējādi sniedzot informāciju par kristālisko struktūru - fāzi, režģa konstanti un plakņu orientāciju. Šajā darbā TEM (*Tecnai GF20, FEI*) tika izmantots, lai vizualizētu sintezētās NW *kodola-apvalka* heterostruktūras un noteiktu apvalka slāņa biezumu, jo atšķirība starp kodolu un apvalku parasti ir skaidri izšķirama.

TEM augstas enerģijas elektronus to īso viļņu garuma dēļ var izmantot materiāla kristalogrāfisko īpašību pētīšanai, jo tā atomi var tos izkliedēt. Rezultātā

iegūtais attēls uz TEM ekrāna ir spilgtu punktu raksts – izvēlētā laukuma difrakcijas (SAED) raksts, kur katrs punkts atbilst noteiktam kristāla struktūras difrakcijas nosacījumam. Šajā darbā difrakcijas raksti tika analizēti, izmantojot CrysTBox programmatūru [71], kas ļauj automātiski identificēt punktus, veic inversā režģa konstruēšanu un kristālisko fāžu saskaņošanu.

4.4 Rentgenstaru difrakcija un spektroskopijas metodes

Rentgenstaru difrakcija (XRD) ir svarīga metode materiālu struktūras analīzei. Šajā darbā XRD izmantoja, lai noteiktu sintezēto paraugu fāžu sastāvu, izmantojot *Rigaku MiniFlex 600* rentgenstaru pulvera difraktometru ar Bragg-Brentano θ - 2θ ģeometriju un Cu anoda rentgenstaru avotu (Cu $K\alpha$ starojums, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Lai noteiktu materiāla ķīmisko struktūru, var izmantot Ramana spektroskopiju – monohromatiskas gaismas neelastīgo izkliedi. Šajā darbā tika veikti mikro-Ramana mērījumi, izmantojot konfokālo mikroskopu ar spektrometru *Nanofinder-S (SOLAR TII)*. Konfokālā mikroskopija ļauj atrast nanostruktūras uz pamatnes un fokusēt lāzera staru aptuveni 1 \mu m diametrā, tādējādi ir iespējams izmērīt atsevišķu NW un NW heterostruktūru Ramana spektru. Daudzi TMD uzrāda relatīvi spēcīgu Ramana izkliedi, tāpēc mikro-Ramana spektroskopija ir efektīva metode plānu TMD slāņu identificēšanai uz nanostruktūrām, kā tas ir parādīts šajā darbā.

Lai izpētītu interesējošā materiāla optiskās īpašības, izmanto optiskās luminescences spektroskopiju. Šajā darbā lielākoties tiek pētīti pusvadītāju materiāli ar aizliegto zonu redzamajā spektra diapazonā, tāpēc fotoluminescences mērījumi dod informāciju par optisko aizliegto zonu platumu un defektu joslām.

4.5 Optiskā litogrāfija

Šajā darbā tika izmantota tiešā ieraksta fotolitogrāfija (*μ PG101, Heidelberg Instruments*), kam sekoja metalizācija un *lift-off* process, lai iegūtu zelta mikroelektrodus uz oksidētām silīcija pamatnēm. Pirmkārt, ar rotējošā diska metodi uz SiO_2/Si pamatnes tiek uzklāts pozitīva fotorezista slānis. Otrkārt, rezists tiek izgaismots atbilstoši dizaina rakstam, un tiek pielietots ķīmiskais attīstītājs, lai noņemtu apgaismoto rezistu. Treškārt, tiek uzklāta $5 \text{ nm}/45 \text{ nm}$ Cr/Au kārtiņa uz strukturētās pamatnes ar termisku iztvaicēšanu. Visbeidzot, lai noņemtu nevēlamo metāla kārtiņu, *lift-off* veic, iemērcot pamatni organiskā šķīdinātājā, kas izšķīdina atlikušo fotorezistu, un tādējādi nevajadzīgā metāla kārtiņa atdalās no pamatnes. Sagatavotie metāla elektrodi ir lieli kvadrātveida elektrodi, kas vajadzīgi, lai pievienotu makroskopiskus kontaktus, ar diviem gariem “pleciem” ar atstarpi 2 \mu m , uz kuriem pēc tam novieto NW.

4.6 Atsevišķu nanovadu ierīču izgatavošana un fotoelektriskie mērījumi

Šajā darbā NW tika mehāniski novietoti uz iepriekš definētajiem elektrodiem ar nanomanipulatoru *in situ* SEM-FIB iekārtā. Pirmkārt, viens NW no pamatnes tiek piemetināts pie volframa nanomanipulatora adatas, izmantojot elektronu kūļa stimulētu platīna (Pt) uzklāšanu, kur Pt metālorganiku nodrošina GIS. Pēc tam NW tiek novietots uz elektrodiem, piemetināts ar Pt, lai nodrošinātu elektrisko kontaktu un fiksētu pozīciju, un nogriezts no nanomanipulatora adatas ar gallija jonu kūli.

Sagatavotās atsevišķu NW ierīces tika raksturotas kā divkontakta fotodetektoru. Strāvas-sprieguma ($I-V$) raksturlīknes un dažādu viļņu garumu gaismas fotojutības tika mērītas ar divkontakta mikrozondu staciju, kas savienota ar zema trokšņa strāvas pastiprinātāju (*SR570, Stanford Research Systems*) un osciloskopu (*TDS2004B, Tektronix*). Kā gaismas avotus izmantoja 405 nm, 532 nm un 660 nm viļņu garuma pusvadītāju diožu lāzerus ar $0,5 \text{ W/cm}^2$ lielu jaudu. Optiskā stara slēģi (*Thorlabs SH05*) izmantoja, lai veiktu laikā izšķirtus mērījumus; visi mērījumi tika veikti istabas temperatūrā un gaisā. Lai vadītu eksperimentālo iekārtu, tika izstrādāta *LabView* programma.

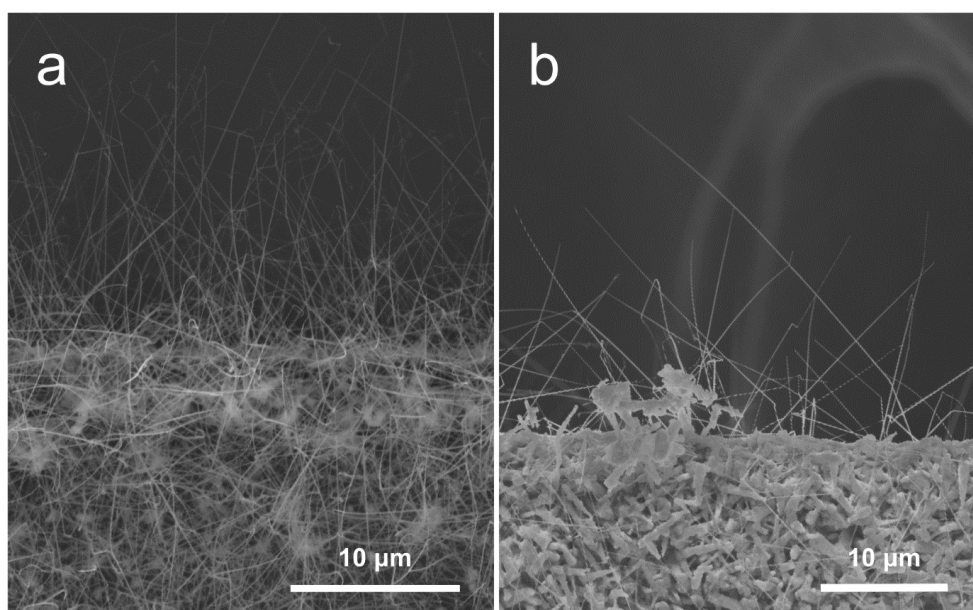
5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

5.1 ZnO-WS₂ kodola-apvalka nanovadi

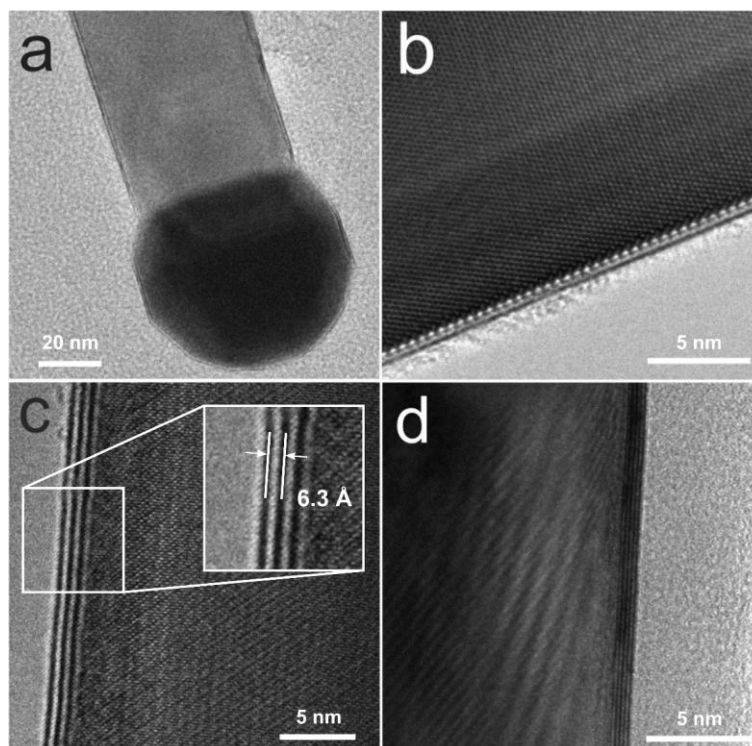
Volframa disulfīds WS₂ ir netiešās aizliegtās zonas pusvadītāju materiāls ar 1,3 eV aizliegtās zonas platumu, taču samazinot tā izmērus līdz monoslānim, pāreja kļūst tieša un nobīdās uz apmēram 1,9 eV [31]. 2D monoslāņa WS₂ kristāli ir iepriekš izaudzēti, izmantojot dažādas metodes, piemēram, CVD [28,72] un iepriekš uzklātu WO₃ kārtiņu sulfurēšanu [31,73]. WS₂ monoslāņiem piemīt augsts PL kvantu iznākums un apmierinošs lādiņnesēju kustīgums (līdz 200 cm²V⁻¹s⁻¹), tāpēc tiem ir potenciāls pielietojumiem nākotnes optoelektronikā [28,31,74]. Šajā darbā dažu slāņu WS₂ tika audzēts ap ZnO NW vienkāršā trīspakāpju procesā: izaudzētie ZnO NW tika pārklāti ar amorfu WO₃ slāni, izmantojot reaktīvo līdzstrāvas magnetronu izputināšanu, tad ZnO-WO₃ NW tika karsēti kvarca caurules reaktorā sēra atmosfērā pie 800°C, lai pārveidotu oksīda pārklājumu par WS₂, kam sekoja izkarsēšana N₂ atmosfērā, lai sublimētu atlikušo WO₃ [75].

Sākumā izaudzētie ZnO-WS₂ NW tika vizualizēti un pētīti ar SEM (skat. 5.1 att.). Tīru ZnO un kodola-apvalka NW garums un diametrs ir vienā un tajā pašā diapazonā, tādējādi NW morfoloģija tiek saglabāta pēc termiskās apstrādes heterostruktūru izgatavošanas laikā. NW garums ir no 10 līdz 50 μm, diametrs ir ap 100 nm.

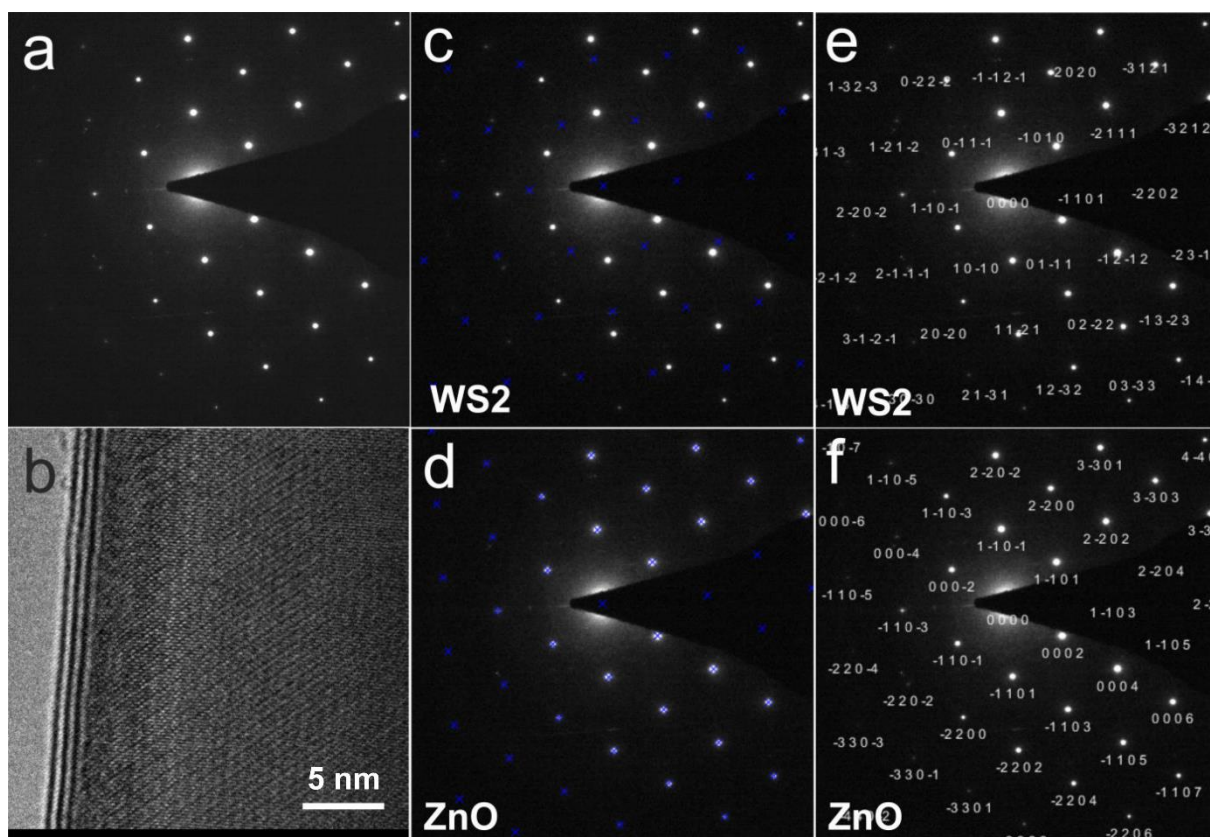
Lai pētītu NW iekšējo struktūru, tika izmantots TEM (skat. 5.2 att.). Pirmkārt, Au NP tika novērotas NW galos, kas tika izmantotas kā VLS augšanas katalizatori. Otrkārt, uz ZnO NW virsmas tika novērots dažu slāņu WS₂ apvalks, un tas ir skaidri redzams kā paralēlas melnas līnijas. Apvalka biezums bija 1-5 monoslāņi (katrs sastāv no S-W-S atomu plaknēm), un izmērītais starpplakņu attālums bija ap 6,3 Å, kas atbilst jau zināmam attālumam 6,2-6,4 Å WS₂ nanostrukturās [76]. Turklāt var labi redzēt ZnO NW kodola monokristālisko struktūru.



5.1 attēls. (a) Tīru ZnO NW un (b) ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW SEM attēli.

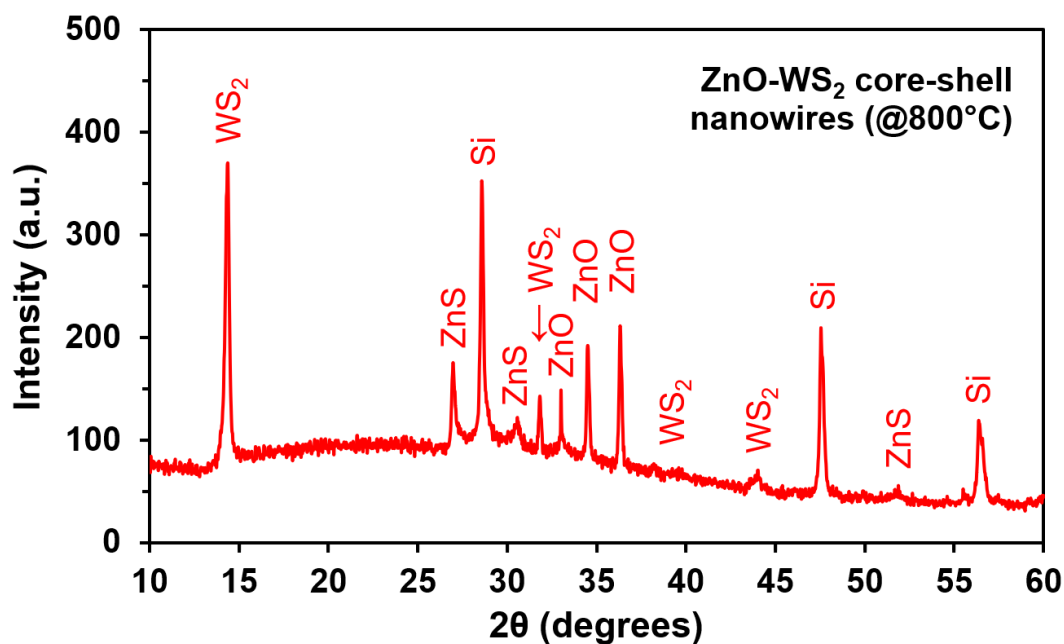


5.2 attēls. ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW TEM attēli. WS₂ var atšķirt kā paralēlas melnas līnijas uz NW virsmas. Mazajā attēlā parādīts izmērīto atomu starpplakņu attālums WS₂ apvalkā.

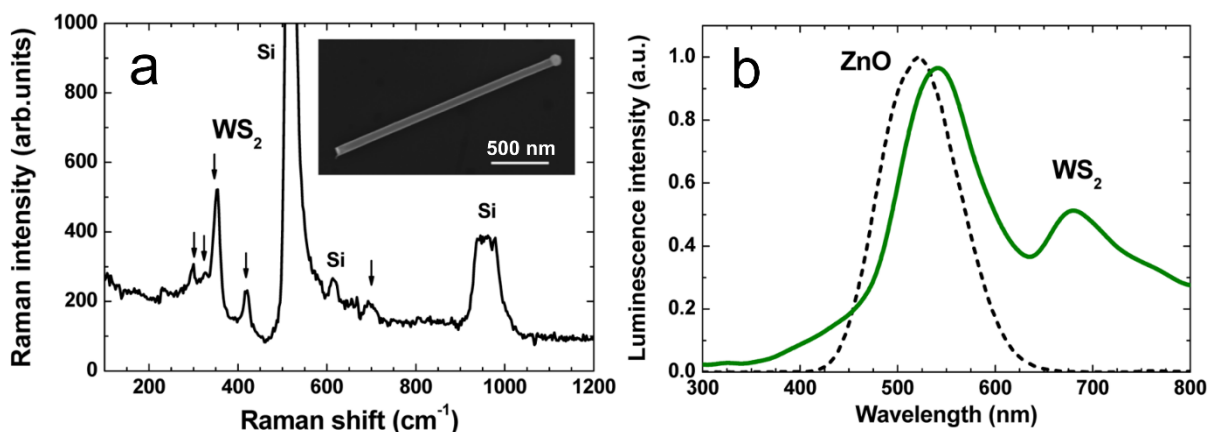


5.3 attēls. ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW SAED analīze. (a) SAED raksts, (b) NW TEM attēls, (c-f) fāžu analīze.

5.3 attēlā ir parādīts izmērītais ZnO-WS₂ NW SAED raksts. Analīze atklāja tikai divas atšķirīgas fāzes – WS₂ un ZnO, ar augstu kristāliskuma pakāpi. Lai



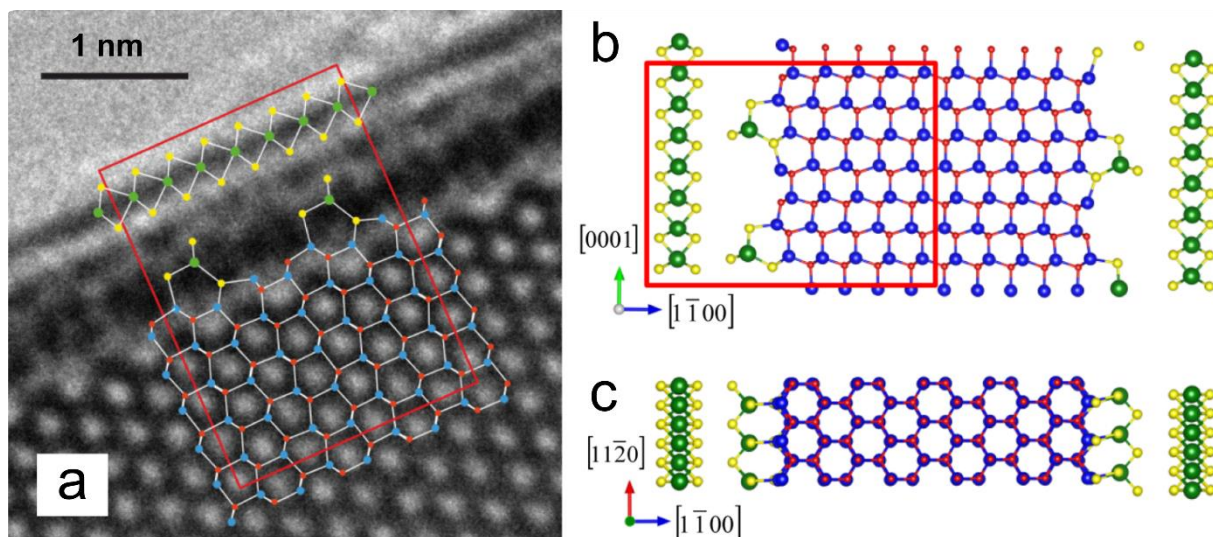
5.4 attēls. XRD spektrs ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW uz Si(100)/SiO₂ pamatnes.



5.5 attēls. (a) Atsevišķa ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW mikro-Ramana spektrs uz Si(100)/SiO₂ pamatnes (mazajā attēlā parādīta SEM bilde ar pētīto NW), (b) istabas temperatūras fotoluminescences spektrs tīriem ZnO NW (raustītā līnija) un ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW (nepārtrauktā līnija).

papildinātu SAED mērījumu, tika uzņemts arī XRD spektrs NW pilnajam paraugam uz Si(100)/SiO₂ pamatnes (skat. 5.4 att.). Tika identificēti Brega pīķi, kas atbilst WS₂ (ICDD-PDF #08-0237), ZnO (ICDD-PDF #36-1451), ZnS (ICDD-PDF #36-1450) fāzēm un Si pamatnei. Lai gan ZnS daudzums paraugā bija pietiekami liels, lai to varētu noteikt ar XRD, ZnO-WS₂ NW tas bija mazāk par monoslāni [75].

Lai apstiprinātu WS₂ veidošanos uz ZnO NW, tika izmantota mikro-Ramana spektroskopija. Atsevišķi NW tika pārnesti uz tīras Si(100)/SiO₂ pamatnes. 5.5(a) attēlā parādīts istabas temperatūras mikro-Ramana spektrs tipiskam ZnO-WS₂ NW (skat. SEM attēlu). Tika detektētas divas galvenās optisko fononu modas ¹E_{2g} pie 354 cm⁻¹ un A_{1g} pie 419 cm⁻¹, kā arī vairākas citas vājākas WS₂ fāzes Ramana joslas, un attēlā atzīmētas ar bultām. Izmērīto joslu pozīciju vērtības atbilst tilpuma WS₂ (355.5 un 420.5 cm⁻¹, attiecīgi) [31], taču intensitāšu attiecība starp šīm joslām norāda, ka WS₂ apvalka biezums ir tuvs monoslānim [77]. Lielie pīķi pie 521 un 959



5.6 attēls. (a) ZnO(1 $\bar{1}00$)/ 0.5 ML WS₂(1 $\bar{1}00$) /WS₂(0001) optimizēta atomārā modeļa saskarvirsmas attēlojums uz ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW TEM attēla un to pašu saskarvirsmu daļas pāri (b) (11 $\bar{2}0$) un (c) (0001) plaknēm.

cm⁻¹ attiecās uz silīcija pamatnes optiskajām modām. No ZnO NW kodola netika iegūts Ramana signāls tā vājās intensitātes dēļ, kad ierosina ar 532 nm gaismu.

Tīru ZnO NW un ZnO-WS₂ NW istabas temperatūras fotoluminescences (PL) spektrs ir parādīts 5.5(b) attēlā. Tīriem ZnO NW parasti piemīt ar defektu saistīta PL josla ap 520 nm [78], kas tika novērota izmēritajā spektrā. ZnO-WS₂ NW PL spektrs ir sarežģītāks, jo tas satur emisijas joslas gan no ZnO, gan WS₂ fāzēm attiecīgi ap 540 nm un 680 nm. Šajā gadījumā ar ZnO saistītā josla ir nobīdījies uz sarkano pusi salīdzinājumā ar tīriem ZnO NW, ko varētu izraisīt elektronu blīvuma pārdalīšanās, ZnS tiltiņu veidošanās vai papildus defektu ietekme. Tāpat sarkanā nobīde tika novērota ar WS₂ saistītajai joslai, jo 2D WS₂ mikrokristālu PL josla atrodas pie 640 nm, kas atbilst 1,9 eV tiešai aizliegtajai pārejai. WS₂ PL pīķa nobīde varētu rasties apakšā esošā ZnO ietekmes dēļ.

Sadarbībā ar LU CFI *Cietvielu elektronisko struktūru datormodelēšanas laboratoriju* tika veikti liela mēroga *ab initio* aprēķini, lai izstrādātu ZnO un WS₂ saskarvirsmas atomāro modeli. Eksperimentāli tika novērots, ka WS₂(0001) apvalks auga uz ZnO(1 $\bar{1}00$) NW. Teorētiskajos aprēķinos tika konstatēts, ka WS₂(1 $\bar{1}00$) zemonoslāņa struktūras darbojas kā tiltiņi starp kodolu un apvalku, lai šāda orientācija būtu stabila (skat. 5.6 attēlu). Šī starpslāņa stabilitāte ir augstāka, ja to kvazimolekulārās grupas atrodas vismaz nākamā kaimiņa attālumā, un tas arī samazina spraigumu WS₂(0001) apvalkā. Šis modelis izskaidro WS₂ slāņa spēcīgo adhēziju ar ZnO NW un sakrīt ar eksperimentāli novēroto starpslāņu attālumu saskarvirsmā [75].

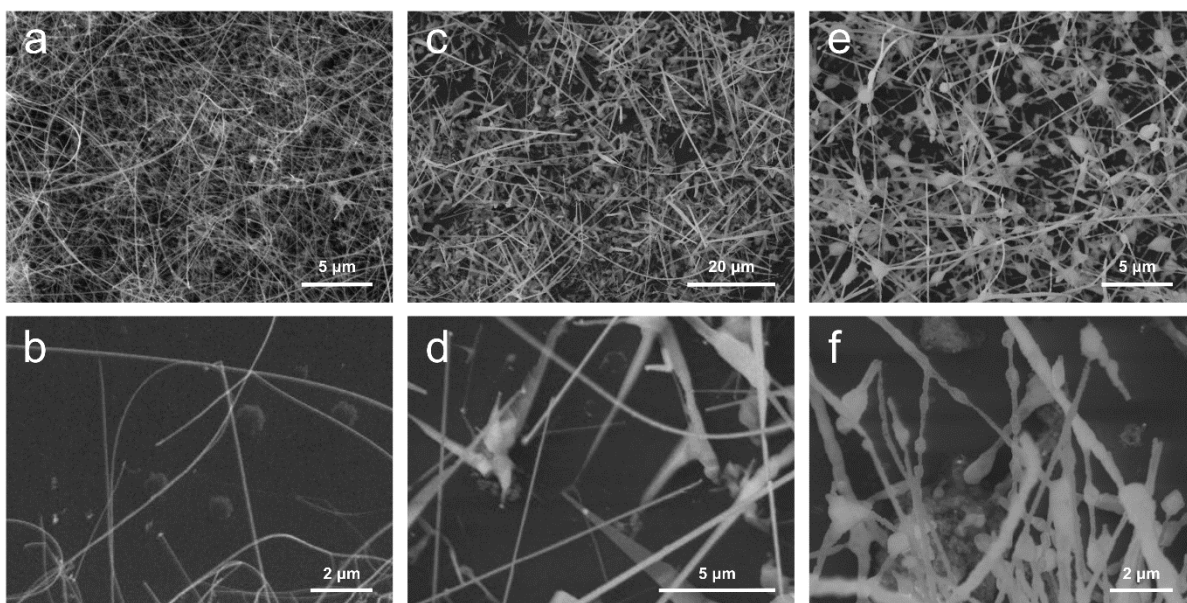
5.2 GaN-ReS₂, ZnS-ReS₂ un ZnO-ReS₂ kodola-apvalka nanovadi

ReS₂ ir daudz vājāka starpslāņu mijiedarbība salīdzinājumā ar citiem 2D materiāliem ar netiešo-uz-tiešo aizliegtās zonas pāreju monoslāņos, tāpēc tas paliek tiešās aizliegtās pārejas ($E_g \sim 1,5 - 1,6$ eV) pusvadītājs tilpuma, dažu slāņu un monoslāņa formās [16]. Tam ir unikāla deformēta oktaedriskā (1T) struktūra, kas rada atšķirīgas anizotropiskas optiskās un elektriskās īpašības plaknes virzienos [79],

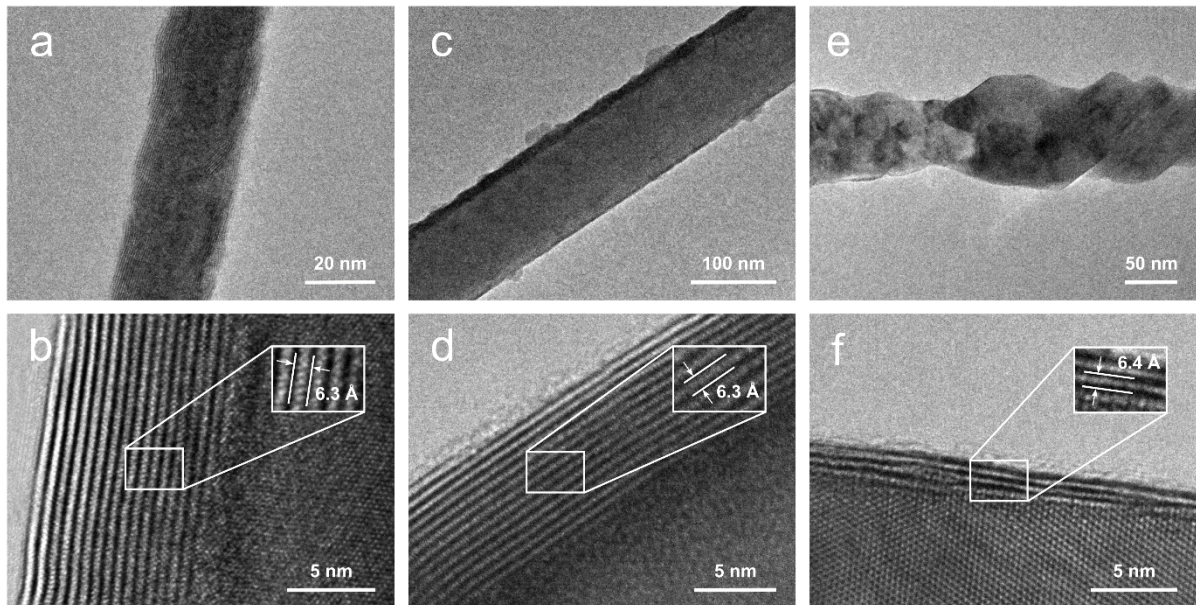
kas varētu būt noderīgi jauniem pielietojumiem elektronikā (tam ir nomērīts lādiņnesēju kustīgums ap $30\text{-}40\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) un optoelektronikā [80,81]. 2D ReS_2 ir iepriekš iegūti mehāniskās eksfoliācijas [81] vai CVD variāciju ceļā: iztvaicējot dažādus rēnija prekursorus (Re , ReO_3 , Re_2O_7 , NH_4ReO_4) [82,83] vai pārveidojot pirms tam uzklātu metālisku Re kārtiņu [84]. Tā kā ReS_2 ir vāja starpslāņu mijiedarbība, augšana ārpus plaknes ir dominējoša uz daudzām pamatnēm, veidojot krunckainu zemas kvalitātes polikristālisku kārtiņu vai biezu ziedam līdzīgu ReS_2 augšanu tipiskā CVD procesā [83]. Šajā darbā pirmo reizi tika demonstrēta dažu slāņu ReS_2 audzēšana uz dažādu pusvadītāju materiālu NW (GaN , ZnS , ZnO). Amorfs nestehiometrisks ReO_x pārklājums tika uzklāts uz tīriem NW ar reaktīvu līdzstrāvas magnetrona izputināšanu, kam sekoja pārklājuma sulfurēšana kvarca caurules reaktorā pie 800°C .

Izaudzēto *kodola-apvalka* nanostruktūru SEM attēli (skat. 5.7 attēlu) parāda, ka NW garums tiek saglabāts pēc procedūras un atbilst to attiecīgajam tīro NW garumam pirms augšanas temperatūras apstrādes, kā arī saglabājas NW izvietojuma blīvums. Tomēr, pēc karsēšanas 800°C temperatūrā, var novērot ZnO-ReS_2 NW morfoloģijas izmaiņas, kas norāda uz notiekošu rekristalizācijas procesu.

Tika izmantots TEM, lai pētītu NW heterostruktūru iekšējo kristālisko struktūru. 5.8 attēlā parādīti GaN-ReS_2 , ZnS-ReS_2 , un ZnO-ReS_2 *kodola-apvalka* NW, izgatavotu pie 800°C , TEM attēli dažādos palielinājumos. Mazāka palielinājuma attēli parāda, ka GaN un ZnS NW saglabā savu taisno formu, savukārt ZnO NW veic pāreju uz neregulāru formu, kā tas tika novērots arī SEM. Lielāka palielinājuma TEM attēli atklāj ReS_2 apvalka slāņaino struktūru (to var izšķirt kā paralēlas melnas un baltas līnijas gar nanovada virsmu) ar izmērīto starpplakņu attālumu ap $6,3\text{-}6,4\text{ \AA}$ visiem paraugiem, kas aptuveni atbilst trikļīnā ReS_2 režģa konstantei $a = 6,45\text{ \AA}$ [85]. ReS_2 apvalka raksturīgais biezums svārstās no 2 līdz 10 monoslāņiem (katrs sastāv no S-Re-S atomārām plaknēm), un apvalks ir vienmērīgi uzklāts visā NW garumā ar tikai nelielām biezuma svārstībām. Turklāt ir redzams,



5.7 attēls. (a,b) GaN-ReS_2 , (c,d) ZnS-ReS_2 un (e,f) ZnO-ReS_2 *kodola-apvalka* NW, izgatavotu pie 800°C , SEM attēli dažādos palielinājumos.

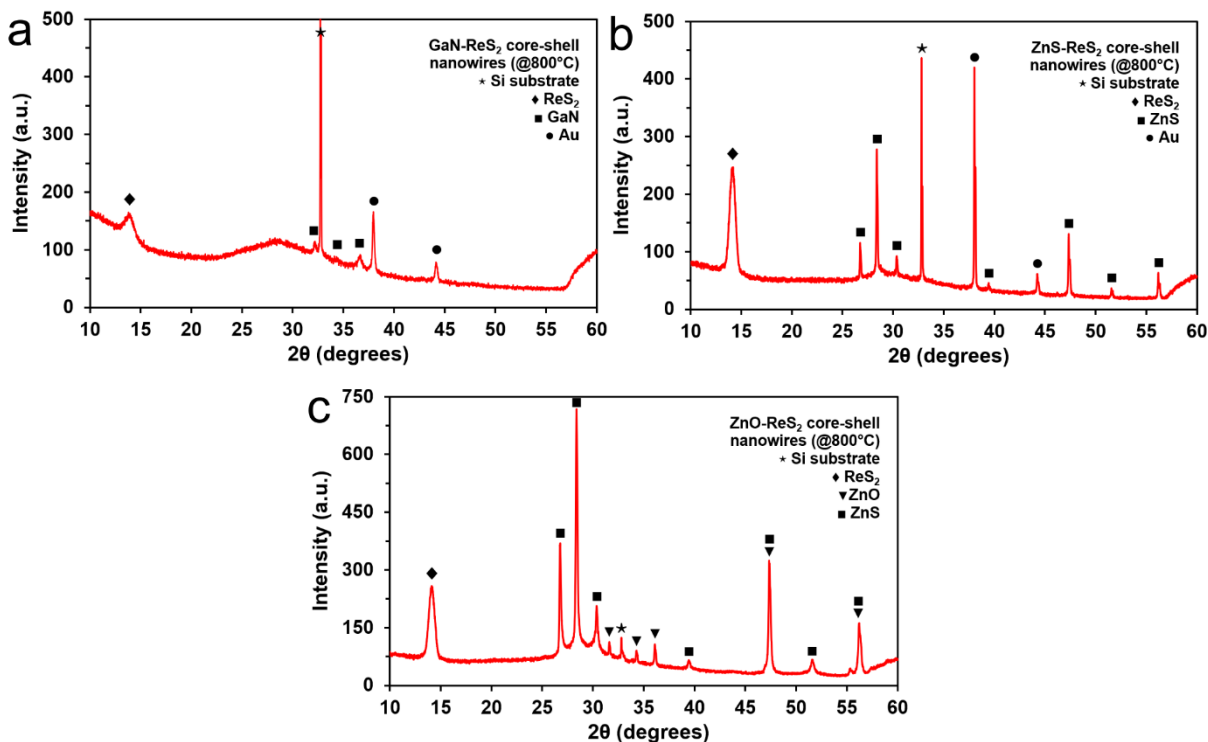


5.8 attēls. Izaudzēto (a,b) GaN-ReS₂, (c,d) ZnS-ReS₂, un (e,f) ZnO-ReS₂ kodola-apvalka NW, izgatavotu pie 800°C, TEM attēli dažādos palielinājumos. Mazajos attēlos parādīti izmērītie atomu starpplakņu attālumi ReS₂ apvalkā.

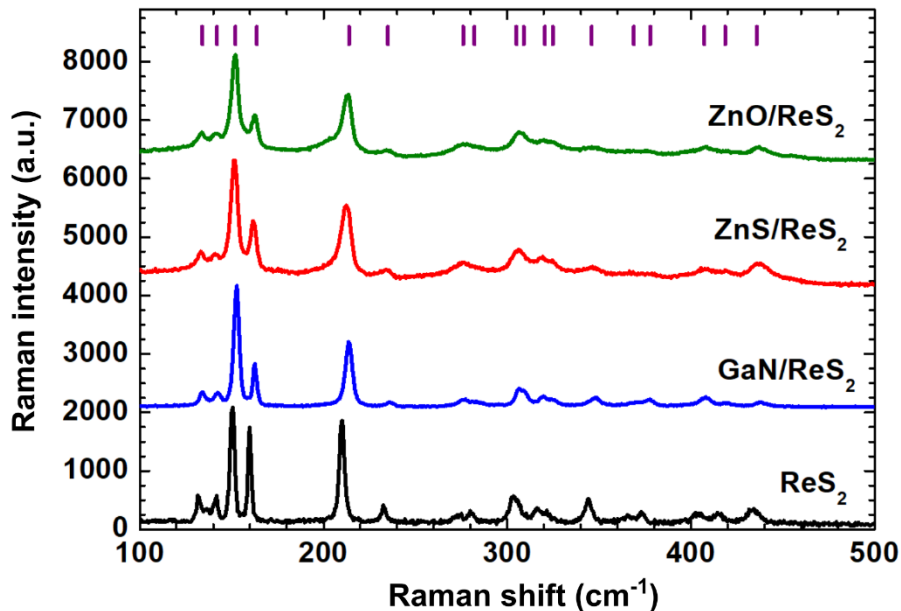
ka kodola NW (NW, kuru diametrs ir mazāks par 80 nm) ir monokristāliski, kas norāda uz izgatavoto kodola-apvalka heterostruktūru augsto kristālisko kvalitāti.

Saskaņā ar TEM mērījumiem tika konstatēts, ka optimālā sulfurēšanas temperatūra ir 750-800°C, lai iegūtu augstas kvalitātes monokristāliska ReS₂ slāņus no magnetrona uzputināta rēnija oksīda pārklājuma. ReS₂ apvalks, kas pārveidots 750°C temperatūrā, joprojām ir polikristālisks, par ko liecina neparalēls tā slāņu izvietojums, kamēr TEM attēlos 5.8. att. var novērot augstu kristāliskumu pie 800°C temperatūras. No otras puses, ZnO NW gadījumā NW struktūras izmaiņas var novērot ap 750 °C, tāpēc tika veikts papildus pētījums. Tika novērots, ka 700°C temperatūrā ReS₂ joprojām ir polikristālisks, bet augstākā temperatūrā tas kļūst monokristālisks, savukārt ZnO kodols pārkristalizējas 750°C temperatūrā. Acīmredzot šajā temperatūrā ZnO NW tiek sulfurēti un pārvēršas par ZnS fāzi [86,87]. Vērts atzīmēt, ka iepriekš apspriestajos ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW, pateicoties WS₂ apvalka unikālajam augšanas mehānismam, netika novērota detektējama ZnS fāzes veidošanās 800°C temperatūrā [75].

Lai apstiprinātu fāžu klātbūtni izaudzētajos kodola-apvalka NW, tika veikti XRD mērījumi NW paraugiem (pārveidoti 800°C temperatūrā) uz Si(100)/SiO₂ pamatnēm (skat. 5.9 attēlu). Visi XRD spektri satur izteiktu triklīnās fāzes ReS₂ (002) pīķi (ICDD-PDF #52-0818), kā arī Brega pīķus, kas atbilst Si(100) pamatnei pie 33 grādiem un zelta nanodaļiņām, kuras izmantoja VLS sintēzei (ICDD-PDF #04-0784). GaN-ReS₂ un ZnS-ReS₂ NW paraugiem, GaN (ICDD-PDF #50-0792) un ZnS (ICDD-PDF #36-1450) Brega pīķi ir skaidri izšķirami. ZnO-ReS₂ NW paraugos gan ZnO (ICDD-PDF #36-1451), gan ZnS fāzes ir izšķiramas, kas apstiprina, ka ZnO NW daļēji vai pilnībā pārveidojas par ZnS virs 750°C, kā tika novērots arī TEM mērījumos. Jāpiebilst, ka attiecība starp ReS₂ un NW XRD pīķu intensitāti ir saistīta



5.9 attēls. XRD spektri pie 800°C izaudzēto (a) GaN-ReS₂, (b) ZnS-ReS₂ un (c) ZnO-ReS₂ kodola-apvalka NW paraugiem uz Si(100)/SiO₂ pamatnēm. Ievērojiet ZnS fāzes pīķus ZnO-ReS₂ spektrā, kas parādās daļējas vai pilnīgas ZnO pārveidošanās par ZnS rezultātā, kas sākas ap 750°C.



5.10 attēls. Pie 800°C izaudzēto ZnO-ReS₂, ZnS-ReS₂ un GaN-ReS₂ kodola-apvalka NW un tilpuma ReS₂ mikro-Ramana spektri. Vertikālās līnijas norāda Ramana aktīvo A_g fononu modu pozīcijas.

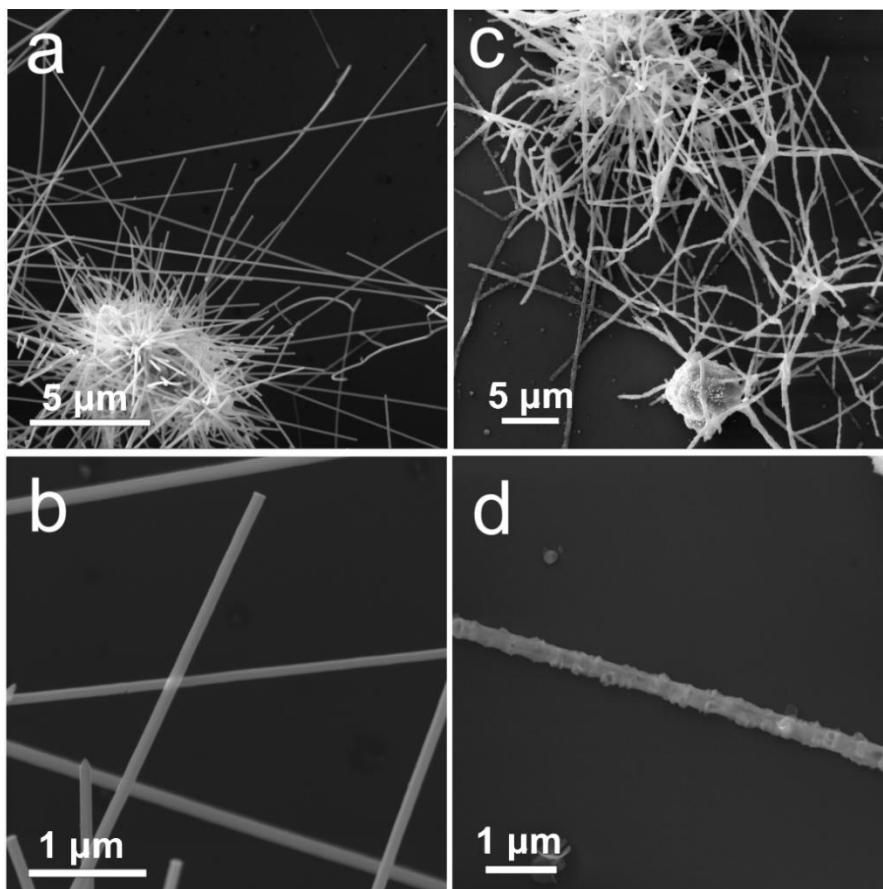
ne tikai ar ReS₂ daudzumu uz NW, bet arī uz Si(100)/SiO₂ pamatnes, tāpēc to nevar izmantot, lai kvantitatīvi raksturotu kodola-apvalka heterostruktūru fāžu sastāva attiecību. Tā kā ZnO NW rekristalizējas pirms monokristāliska ReS₂ apvalka izveidošanās, tas var nebūt piemērots materiāls ReS₂ audzēšanai, savukārt bija

iespējams izaudzēt augstas kvalitātes monokristāliskus ReS_2 slāņus uz GaN un ZnS NW.

5.10 attēlā tiek salīdzināti izaudzēto ZnO- ReS_2 , ZnS- ReS_2 un GaN- ReS_2 kodola-apvalka NW (katrā gadījumā mērīts atsevišķam NW) mikro-Ramana spektri ar tilpuma ReS_2 spektru, lai apstiprinātu ReS_2 klātbūtni. Vertikālās līnijas attēlā norāda Ramana aktīvo fononu modu pozīcijas. Visas Ramana aktīvās fononu modas tika novērotas tilpuma ReS_2 un kodola-apvalka NW. Ramana joslas ir šaurākas ReS_2 un GaN- ReS_2 NW, savukārt nedaudz paplašinātas ZnO- ReS_2 un ZnS- ReS_2 NW. Paplašināšanās izraisa tuvāko joslu pārklāšanos, kas atrodas ap 280 cm^{-1} , 307 cm^{-1} un 322 cm^{-1} . Visintensīvākās joslas (E_g līdzīgās modas) atrodas aptuveni pie 152 cm^{-1} , 163 cm^{-1} un 213 cm^{-1} un galvenokārt ir saistītas ar Re atomu svārstībām plaknē [88].

5.3 ZnO- MoS_2 kodola-apvalka nanovadi

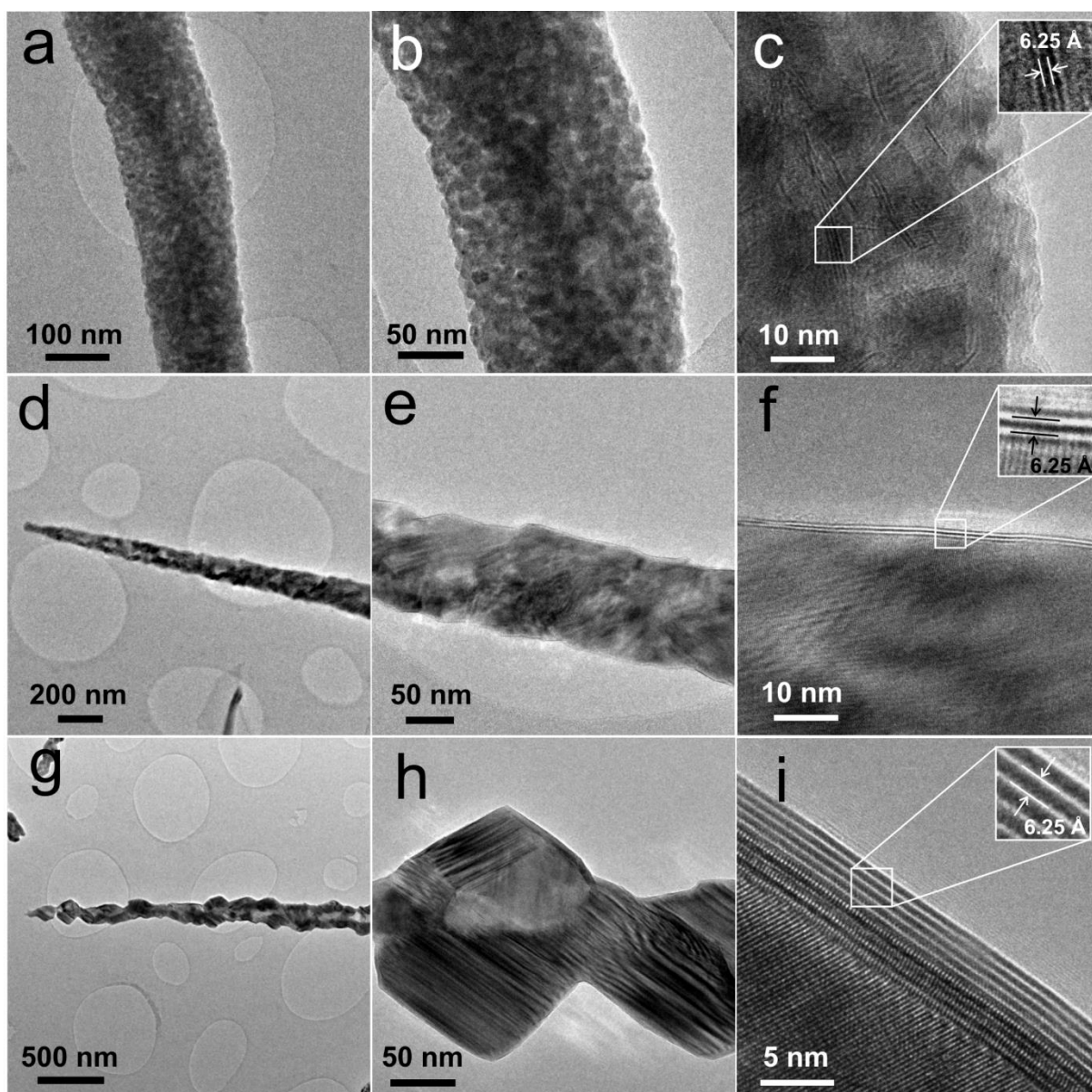
MoS_2 varētu būt populārākais un vislabāk izpētītais 2D TMD [8]. Tilpuma MoS_2 ir 1,2 eV plata netiešā aizliegtā pāreja, kamēr tā monoslānim piemīt 1,8 eV plata tiešā aizliegtā pāreja [12]. Tam ir salīdzinoši labs lādiņnesēju kustīgums ($\sim 700\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), tāpēc tas ir plaši pētīts pielietojumiem elektronikā un optoelektronikā. 2D monoslāņa MoS_2 ir iegūts, izmantojot daudzas dažādas metodes, no kurām CVD, MoO_3 pārveidošana un $(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ termiska sadalīšana visvairāk attiecas uz šo



5.11 attēls. SEM attēli (a,b) ZnO NW, iemērkti amonija heptamolibdāta šķīdumā un nožāvētiem; (c,d) ZnO- MoS_2 kodola-apvalka NW pēc karsēšanas sēra atmosfērā pie 700°C .

darbu [26]. Šajā darbā pirmo reizi demonstrēta ZnO-MoS₂ kodola-apvalka NW sintēze, kur izveidojas ZnS starpslānis starp ZnO un MoS₂ [86]. Process ietver tīru ZnO NW iemērķšanu amonija heptamolibdāta tetrahidrāta šķīdumā, kam seko karsēšana sēra atmosfērā pie 700°C.

SEM tika izmantots, lai pielāgotu NW sintēzes procesu un novērotu morfoloģijas izmaiņas pēc MoS₂ apvalka izaudzēšanas. 5.11(a,b) attēlos ir skaidri redzams, ka amonija heptamolibdāta šķīdumā iemērķto ZnO NW gludā virsma kļūst ievērojami raupjāka pēc karsēšanas (skat. 5.11(c,d) att.). NW garums saglabājas pēc termiskās apstrādes. Kodola-apvalka NW tika novērota spēcīga elektriskā uzlāde, kamēr tīros ZnO NW tās nebija. Tas var liecināt par to, ka ZnO NW elektriskās īpašības spēcīgi ietekmē apvalka slānis, padarot tos mazāk vadošus. Ir zināms, ka sērs reaģē ar ZnO temperatūrā virs 400°C, radot ZnS fāzi [87], kurai aizliegtās zonas platums (3,7 eV) ir lielāks nekā ZnO (3,4 eV).

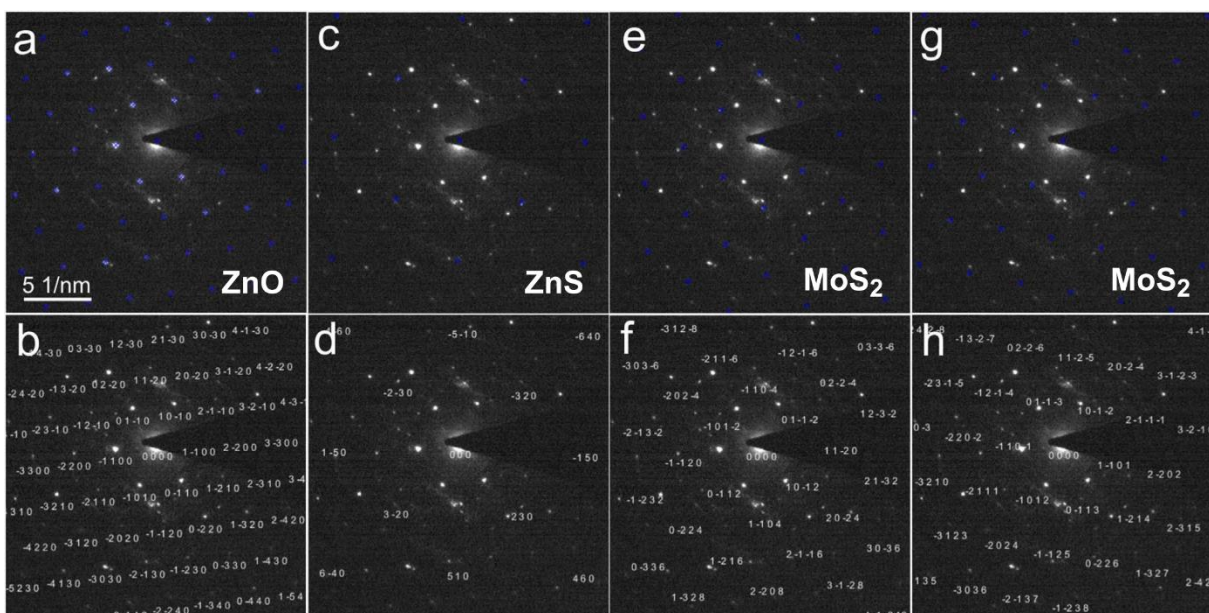


5.12 attēls. TEM attēli dažādos palielinājumos pie (a-c) 500°C un (d-i) 700°C temperatūras sintezētiem ZnO-MoS₂ kodola-apvalka NW. Mazajos attēlos parādīti izmērītie atomu starplikņu attālumi MoS₂ apvalkā.

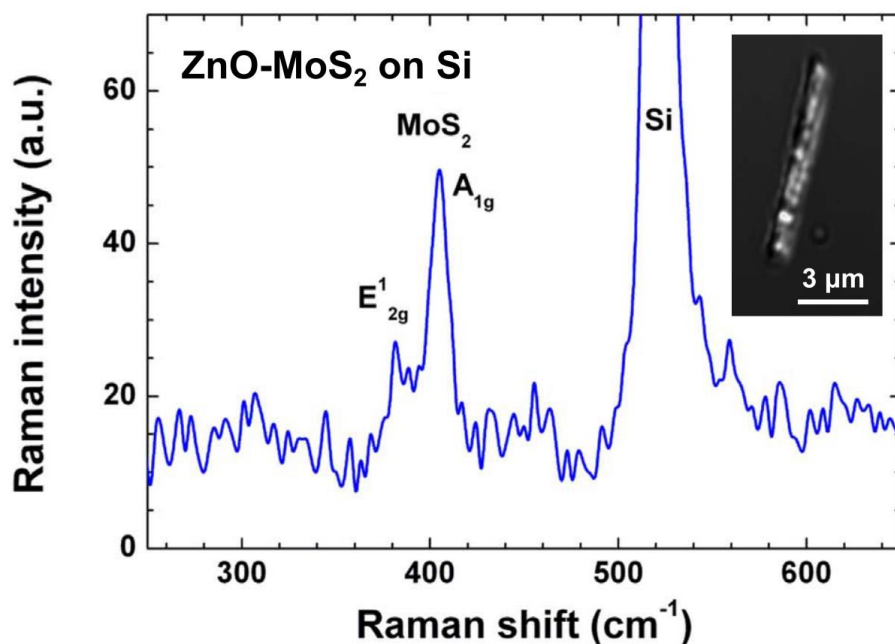
5.12 attēlā parādīti pie 500°C un 700°C sēra tvaikos karsētu kodola-apvalka NW TEM attēli. Pie 500°C karsētam paraugam ir polikristālisks apvalks ar atlikušo amorfo fāzi. Ap NW netika atrasta vienmērīgs MoS₂ apvalks, taču daži kristalīti, redzami kā paralēlas melnas līnijas (5.12(c) att.), var tikt identificēti kā MoS₂. Apvalks paraugā, kas karsēts 700°C temperatūrā, ir nevienmērīgs un parādās kā tumšu un gaišu plankumu mozaīka (5.12(d,e) att.) vai kā mikrokristāli, kas izveidojušies ap NW kodolu (5.12(g,h) att.). Saskaņā ar starpplakņu attālumu mērījumiem mikrokristālus uz NW virsmas var attiecināt uz zinčblende ZnS fāzi ar starpplakņu attālumu $d=3,1-3,2$ Å (ICDD-PDF #36-1450). Zināms, ka ZnO reaģē ar sēru un veidojas ZnS, sākot no 400°C. Tā kā ZnO kodola un ZnS apvalka kristālisko režģu struktūras nesakrīt, augšējais slānis nevar augt kā vienmērīgs monokristālisks slānis uz ZnO NW virsmas. Turklāt NW, kas sintezēti 700°C temperatūrā, ir pārklāti ar dažu slāņu MoS₂, kas ir redzams kā vairākas paralēlas melnas līnijas (5.12(f,i) att.). MoS₂ slāņu skaits variē 1-8 monoslāņu diapazonā, kas, iespējams, ir saistīts ar nehomogēnu amonija molibdāta prekursora pārklājumu. Izmērītais attālums starp monoslāņiem ir aptuveni 6,25 Å, kas labi atbilst 6,2-6,3 Å starpplakņu attālumam MoS₂ (ICDD-PDF #37-1492).

Kodola-apvalka NW SAED analīze (skat. 5.13 att.) uzrādīja sekojošās fāzes: ZnO zinicite (zonu ass $\langle 0001 \rangle$), ZnS zinčblende (zonu ass $\langle 001 \rangle$), un MoS₂ molybdenite fāzes (zonu asis $\langle -2201 \rangle$ un $\langle 14-53 \rangle$). Dominējošie (visintensīvākie) difrakcijas punkti pieder ZnO kodolam, bet mazāk intensīvi – ZnS un MoS₂ fāzēm. MoS₂ refleksu simetriskā orientācija attiecībā pret ZnO refleksiem var liecināt par MoS₂ epitaksiālu augšanu.

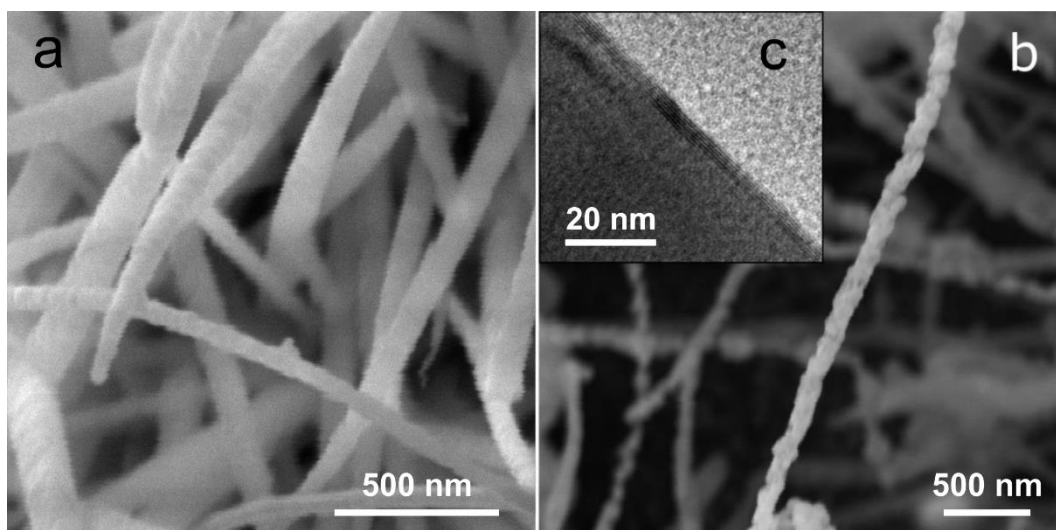
Lai apstiprinātu MoS₂ slāņu veidošanos uz NW, tika izmantota mikro-Ramana spektroskopija. Plaknes svārstību E_{12g} moda pie 384 cm⁻¹ un ārpusplaknes svārstību A_{1g} moda pie 407 cm⁻¹ tika skaidri izšķirtas uz kodola-apvalka NW (skat. 5.14 att.), kas atbilst tipiskam MoS₂ Ramana spektram [89]. Ievērojiet, ka lielais pīķis pie ~521 cm⁻¹ ir apakšā esošās silīcija pamatnes pirmās kārtas optiskā moda pie $k=0$.



5.13 attēls. ZnO-MoS₂ kodola-apvalka NW SAED analīze. Tika identificēta (a,b) ZnO zinicite zonu ass $\langle 0001 \rangle$, (c,d) ZnS zinčblende zonu ass $\langle 001 \rangle$, MoS₂ molybdenite fāžu (e,f) zonu ass $\langle -2201 \rangle$ un (g, h) zonu ass $\langle 14-53 \rangle$.



5.14 attēls. ZnO-MoS₂ kodola-apvalka NW uz Si(100)/SiO₂ pamatnes mikro-Ramana spektrs. Mazajā attēlā parādīta konfokālā mikroskopa bilde ar pētīto NW.



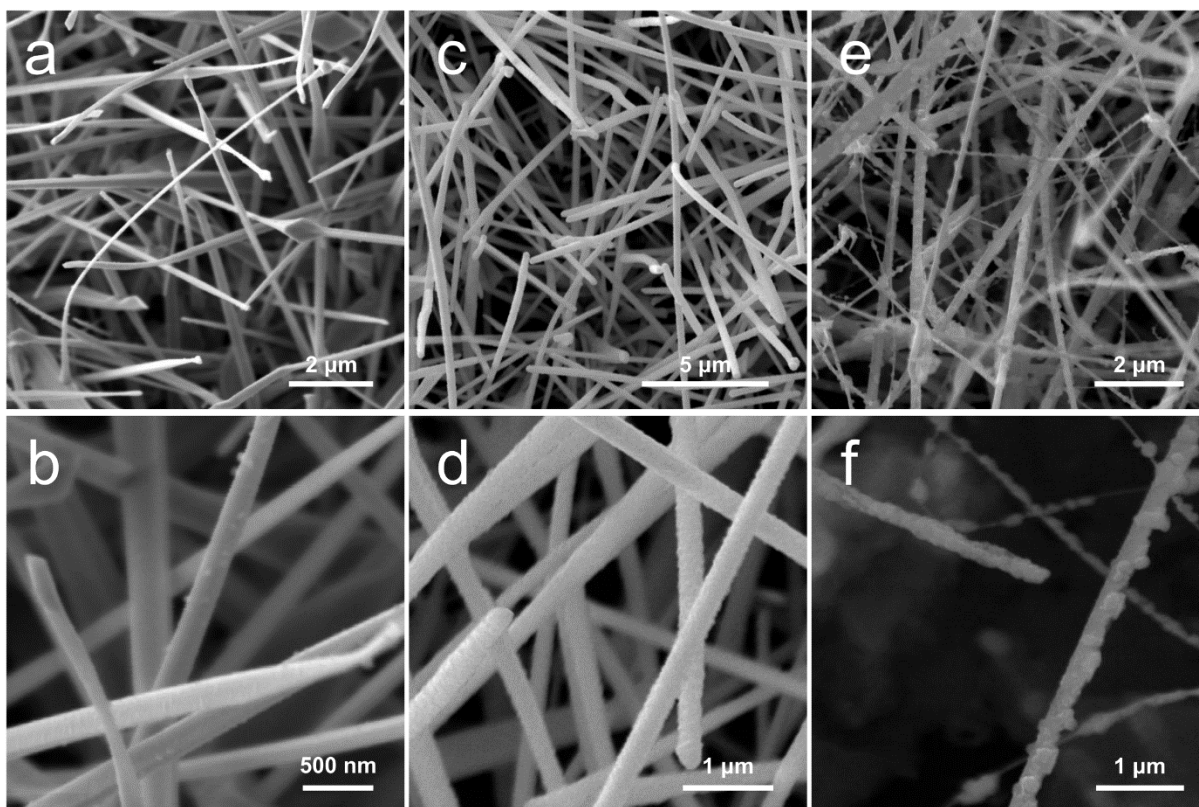
5.15 attēls. SEM attēli ar (a) ZnO-MoO₃ kodola-apvalka NW, uz kuriem apvalks uzklāts ar magnetrona uzputināšanu, (b) ZnO-MoS₂ kodola-apvalka NW pēc karsēšanas sēra atmosfērā pie 700°C. (c) Izgatavotā kodola-apvalka NW TEM attēls.

Alternatīvi, MoO₃ prekursora slānis tika uzklāts uz tīriem ZnO NW ar reaktīvu līdzstrāvas magnetronu izputināšanu, līdzīgi kā iepriekš apspriestajā ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW izgatavošanas metodē. Pēc ZnO-MoO₃ NW sulfurēšanas pie 700°C, šādi iegūtu kodola-apvalka NW morfoloģija ir līdzīga tai, ko iegūst no amonija heptamolibdāta šķīduma (skat. SEM attēlus 5.15(a,b) att.). Tomēr MoS₂ apvalks parasti ir ievērojami biežāks uzputinātā MoO₃ prekursora lielā daudzuma dēļ (ar magnetronu uzputināšanu ir grūti uzklāt ļoti plānu MoO₃ slāni), tāpēc šajā gadījumā labāka ir molibdēna prekursora uzklāšanas metode, iemērcot šķīdumā, salīdzinājumā ar magnetrona izputināšanu. Jebkurā gadījumā, TEM attēls (skat.

5.15(c) att.) parāda, ka ar šo metodi joprojām ir iespējams iegūt dažu slāņu MoS₂ uz NW, bet ar sliktāku vienmērību.

5.4 PbI₂-dekorēti ZnO nanovadi

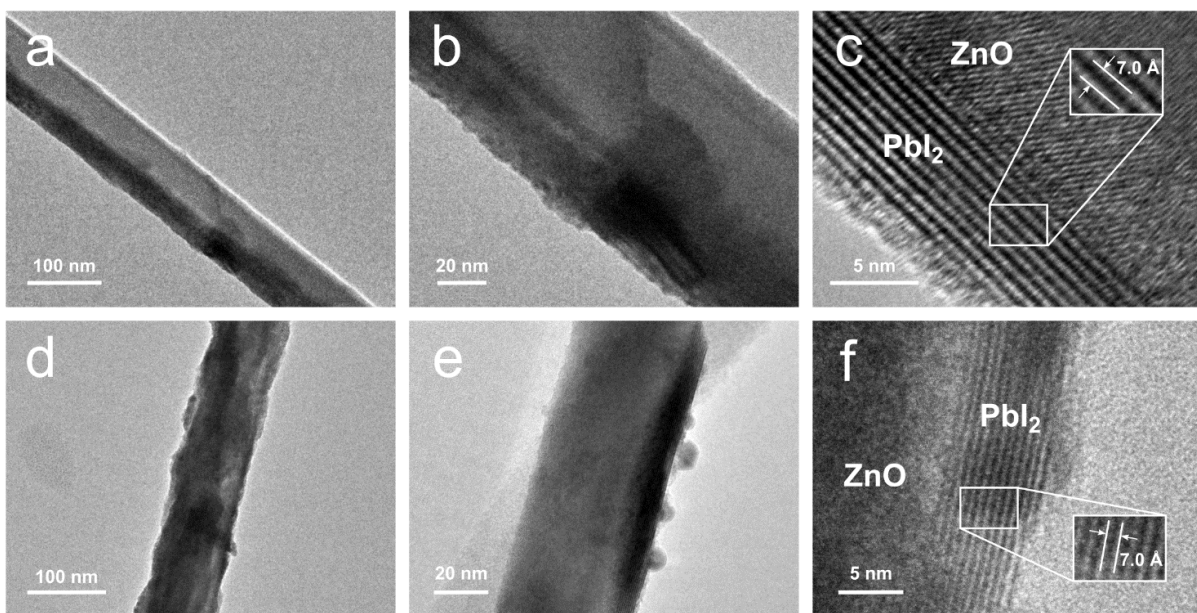
PbI₂ ir slāņains vdW materiāls ar līdzīgu struktūru un fizikālajām īpašībām kā TMD, tomēr tas nav TMD, bet tam ir joda atomi halkogēna atomu vietā. Tas ir pusvadītāju materiāls ar tiešu 2,2-2,55 eV platu aizliegto zonu, un to var izmantot fotodetektoros vai kā rentgena un gamma staru detektoru materiālu [90,91]. Ir teorētiski un eksperimentāli pētījumi, kas parāda zonu struktūras maiņu no tiešās uz netiešo aizliegto zonu, kad PbI₂ biežums tiek samazināts no tilpuma materiāla līdz monoslānim [14], atšķirībā no citiem plašāk pētītiem vdW materiāliem. Tāpēc nav uzskatāms, ka monoslāņa PbI₂ varētu būt efektīvs materiāls optoelektronikas pielietojumiem. Dažu slāņu PbI₂ kristalīti var tikt sintezēti šķidrā fāzē [92] vai CVD procesā [90,93]. Šajā darbā tika demonstrēts jauns PbI₂ nanokristālu divpakāpju sintēzes process, ar reaktīvu magnetronu izputināšanu uzputinot svina oksīda kārtiņu uz ZnO NW, kam seko tās jodēšana uz PbI₂ pie 420°C, un šādi izaudzētās hibrīdu nanostruktūras tika salīdzinātas ar tām, kas izgatavotas ar termiskās izputināšanas metodi [94]. Dažu slāņu PbI₂ vienmērīgi nepārklāj visu NW virsmu, tāpēc šādas heterostruktūras netiek dēvētas par *kodola-apvalka* NW, bet gan par PbI₂-dekorētiem NW.



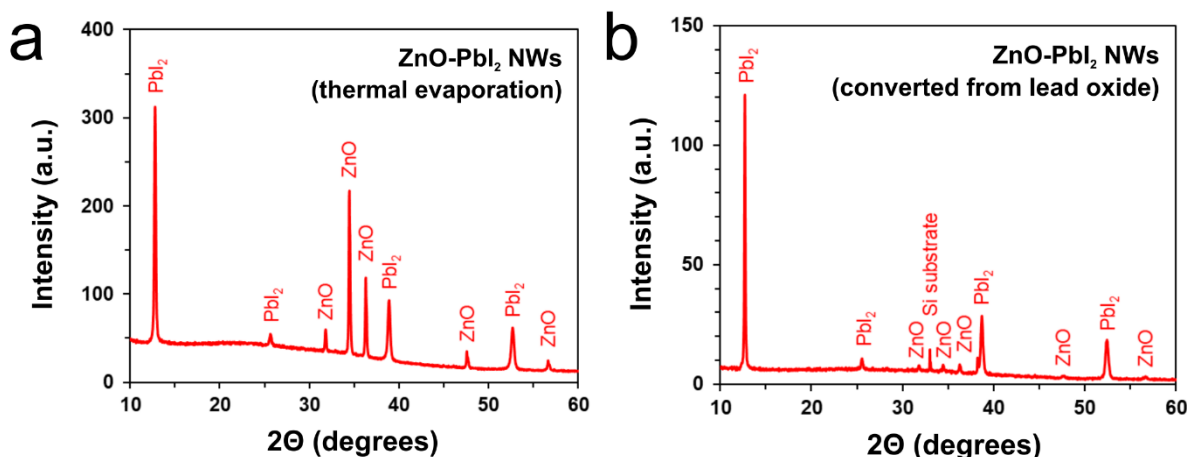
5.16 attēls. SEM attēli ar (a,b) ZnO-PbI₂ NW, kuri izgatavoti ar termiskās uzputināšanas metodi; (c,d) ZnO NW, kuri pārklāti ar magnetronu uzputinātu svina oksīda pārklājumu; (e,f) ZnO-PbI₂ NW, kuri izgatavoti no svina oksīda pārklājuma jodēšanas rezultātā.

SEM tika izmantots, lai vizualizētu izaudzētus atsevišķus NW un NW masīvus, un pētītu to morfoloģiju. Tīri ZnO NW parasti ir 20-30 μm gari ar diametru ap 100 nm, un tiem ir gluda virsma. 5.16(a,b) attēlā parādīti ZnO NW ar termiski uzklātu PbI_2 pārklājumu. Nav novērojamas būtiskas diametra izmaiņas, tomēr ir redzams neliels virsmas raupjuma pieaugums. NW ar magnetronu uzputināšanu uzklātu svina oksīda pārklājumu ar smalku nelīdzenumu ir parādīti 5.16(c,d) attēlā, kur redzams ievērojams (līdz 100 nm) diametra pieaugums. Pēc šādu NW karsēšanas joda tvaikos paaugstinātā temperatūrā, virsmas raupjums būtiski palielinās, tomēr diametrs ievērojami samazinās, jo karsēšanas laikā daļa uzklātā materiāla tiek sublimēta (skat. 5.16(e,f) att.). Rezultējošais pārklājums nav vienmērīgs visā NW garumā, jo var novērot dažas biežākas daļiņas un salas.

Dziļāks ieskats nanostruktūru iekšējā struktūrā tika iegūts, izmantojot TEM. 5.17(a-c) attēlā parādītas TEM bildes dažādos palielinājumos ar ZnO- PbI_2 NW, kuri izgatavoti ar termiskās uzputināšanas metodi. Zemākas izšķirtspējas attēli parāda ievērojamu kontrastu starp abām NW pusēm (PbI_2 slāņi atbilst tumšākajam apgabalam), norādot uz nevienmērīgu pārklājuma uznešanu, kas tiek sagaidīts no termiskās iztvaicēšanas metodes, jo tā ir *line-of-sight* metode. Pie augstas izšķirtspējas atklājas nanostruktūru kristāliskā struktūra. PbI_2 slāņi, kas uzaudzēti uz ZnO NW virsmas, ir atšķirami kā paralēlas melnas līnijas. Tipiski, pārklājuma biezums mainās 5-10 monoslāņu (no kuriem katrs sastāv no I-Pb-I atomārām plaknēm) diapazonā, ar nomērītu starpplakņu attālumu 7 Å, kas labi saskan ar heksagonāla tilpuma PbI_2 (ICDD-PDF #07-0235) režģa konstanti ($a = 6,979$ Å). Ir skaidri redzams ZnO NW monokristāliskais raksturs; izmērītais starpplakņu attālums ir 2,8 Å, kas atbilst heksagonālai ZnO vurcīta struktūrai (ICDD-PDF #36-1451). TEM attēli ar ZnO- PbI_2 nanostruktūrām, kas iegūtas, pārveidojot ar magnetronu uzputinātu svina oksīdu, ir parādīti 5.17(d-f) attēlā. Šajā gadījumā PbI_2 pārklājums



5.17 attēls. TEM attēli dažādos palielinājumos ar (a-c) ZnO- PbI_2 NW, kuri izgatavoti ar termiskās uzputināšanas metodi, un (d-f) ZnO- PbI_2 NW, kuri izgatavoti ar magnetrona izputināšanu uznestā svina oksīda pārklājuma jodēšanas rezultātā. Mazajos attēlos parādīti izmērītie atomu starpplakņu attālumi PbI_2 slāņos.

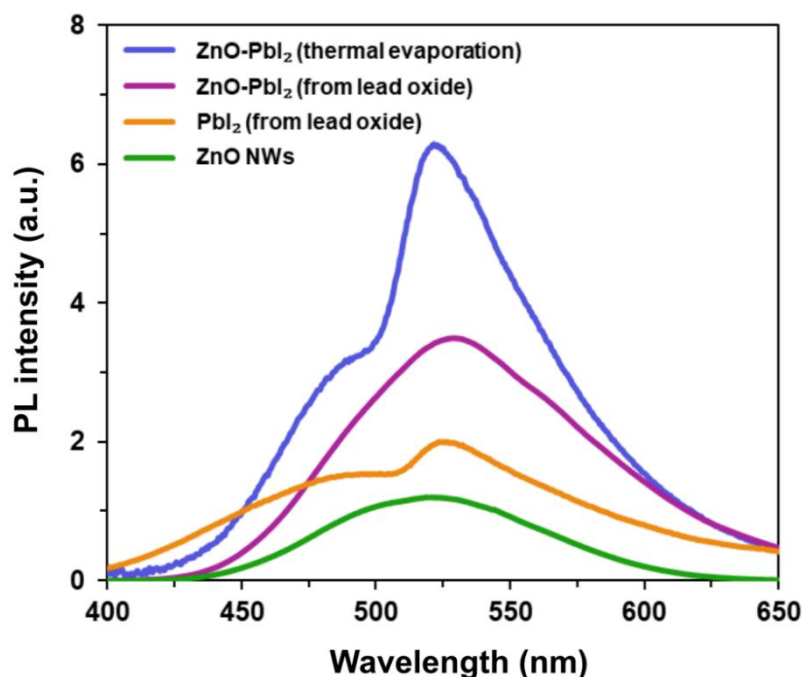


5.18 attēls. XRD spektri (a) ZnO-PbI₂ NW masīvam uz Si(100)/SiO₂ pamatnes, kuri izgatavoti ar termiskās uzputināšanas metodi; (b) ZnO-PbI₂ NW masīvam uz Si(100)/SiO₂ pamatnes, kuri izgatavoti ar magnetrona izputināšanu uznestā svina oksīda pārklājuma jodēšanas rezultātā.

ir vienmērīgi sadalīts pa visu ZnO NW virsmu, taču virsmas raupjums ir ievērojami palielinājies. Pārklājuma biezums parasti ir no 5 līdz 15 monoslāņiem, un dažas salas ir vēl biežākas. Tāpat kā pirmajā metodē, izmērītais starpplakņu attālums ir ap 7 Å.

Lai papildinātu TEM strukturālos pētījumus un apstiprinātu fāžu klātbūtni, sagatavotajiem paraugiem veica XRD mērījumus. 5.18 attēlā parādīti XRD spektri NW masīviem, sagatavotiem ar abām metodēm: termisko izputināšanu un ar magnetronu uzputinātā svina oksīda pārklājuma pārveidošanu. Abi spektri uzrāda kristāliskas heksagonāla ZnO vircīta (ICDD-PDF #36-1451) un heksagonāla PbI₂ (ICDD-PDF #07-0235) fāzes. Tā kā netika novērotas citas fāzes, tas apstiprina sagatavoto nanostrukturālu augsto kristāliskumu, tāpat kā veiktie TEM mērījumi. Ir vērts atzīmēt, ka attiecība starp PbI₂ un ZnO pīķu intensitāti ir saistīta ne tikai ar PbI₂ daudzumu uz ZnO NW, bet arī ar PbI₂ kristālītu daudzumu uz Si/SiO₂ pamatnes. Tāpēc spektrus nevar izmantot, lai aprakstītu fāžu sastāva attiecību nanostrukturās. Turklāt ZnO NW Brega pīķu intensitāte atšķiras starp paraugiem nehomogēna zelta nanodaļiņu katalizatora uznešanas dēļ no koloīda uz silīcija pamatnes – izaudzēto ZnO NW masīvu blīvums nebija homogēns, kamēr PbI₂ slānis ir relatīvi vienmērīgs uz visas pamatnes precīzi kontrolējamās uzklāšanas metodes dēļ. Brega pīķis pie 33° 5.18(b) attēlā var tikt attiecināts uz difrakciju Si(100) pamatnē (aizliegta Si(200) atstarošanās).

Lai pētītu optiskās īpašības, istabas temperatūras PL sagatavotajos paraugos mērīja viļņu garuma diapazonā no 400 līdz 650 nm, ko ierosināja 266 nm lāzers. Vispārīgā gadījumā, PbI₂ ir tiešā aizliegtā pāreja no joslas uz joslu pie aptuveni 495 nm (~ 2,5 eV) [95]; taču ir novērota arī plata josla ar maksimumu pie 510–525 nm, kura saistīta ar rekombināciju caur tādiem defektiem kā joda un svina vakances [90]. Tīros ZnO NW PL spektrā ir ar defektiem saistīta josla pie ~ 520 nm [78]. Tādējādi ZnO-PbI₂ nanostrukturālu spektru interpretācija varētu būt neviennozīmīga šo ZnO un PbI₂ PL joslu pārklāšanās dēļ, jo lielāka ZnO PL pīķa intensitāte var novest pie neizšķiramiem PbI₂ PL pīķiem un otrādi. 5.19 attēlā parādīti izmērītie tīru ZnO NW, PbI₂ plānas kārtiņas, un ar abām metodēm sintezēto ZnO-PbI₂ nanostrukturālu PL

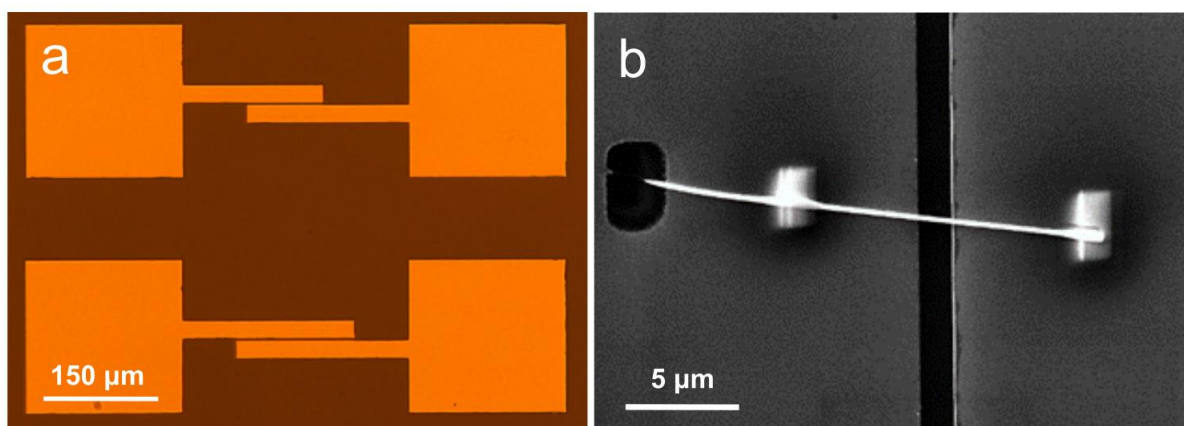


5.19 attēls. Dažādu izgatavoto paraugu istabas temperatūras fotoluminescences spektri pie 266 nm ierosināšanas viļņa garuma.

spektri. Ir būtiski atzīmēt, ka PL intensitāte ir attēlota patvaļīgās vienībās un nesatur informāciju par relatīvo intensitāti starp iegūtajiem spektriem. ZnO NW spektrs uzrāda tipisko defektu joslu pie 520 nm, un PbI₂ plānās kārtiņas paraugs (kas sagatavots, pārveidojot svina oksīda pārklājumu) uzrāda divus emisijas pīķus: tiešo aizliegtās zonas pāreju ap 495 nm un ar defektiem saistīto joslu ap 530 nm. ZnO-PbI₂ nanostruktūras (izgatavotas ar termiskās uzputināšanas metodi) uzrāda divus pīķus pie 495 nm un 525 nm; taču nanostruktūrām, kas izgatavotas, pārveidojot svina oksīdu, ir izšķirama tikai viena josla ar maksimumu pie 530 nm, jo tā pārklājas ar lielākas intensitātes ZnO pīķi. Var redzēt un interpretēt atšķirību starp PbI₂ pīķu attiecību paraugiem, kas sagatavoti ar dažādām metodēm, sakarā ar defektu pīķu maksimumu nobīdi. Piemēram, defektu / aizliegtās zonas pārejas pīķu intensitāšu attiecība termiski uzputinātajam PbI₂ ir ~2, kamēr no svina oksīda pārveidotajam PbI₂ tā ir ~1.33. Tāpēc, ņemot vērā arī ZnO pīķa ieguldījumu, var kvalitatīvi pieņemt, ka svina oksīda pārveidošana ar jodēšanu rada mazāk defektu PbI₂ pārklājumā nekā termiskās uzputināšanas metode.

5.5 Atsevišķu nanovadu fotodetektori

Lai pētītu izstrādāto NW heterostruktūru pielietojamību optoelektronikā, perspektīvākajām pētītajām nanostruktūrām tika izgatavotas atsevišķu NW divkontakta fotodetektoru ierīces. Izvēle tika balstīta uz veiktajiem struktūras un sastāva pētījumiem. Ierīču izgatavošanas un raksturošanas procedūras iepriekš aprakstītas 4.5 un 4.6 nodaļā. Tipiska izgatavota ierīce ir parādīta 5.20 attēlā, kur starp zelta mikroelektrodiem tiek novietots viens NW. Tika izgatavoti vismaz pieci atsevišķu NW fotodetektori katram materiālam vai sintēzes metodei, lai varētu izdarīt objektīvus secinājumus.



5.20 attēls. (a) Optiskā mikroskopa attēls zelta mikroelektrodiem uz oksidētas silīcija pamatnes; (b) SEM attēls tipiskam izgatavotam nanovadu fotorezistoram.

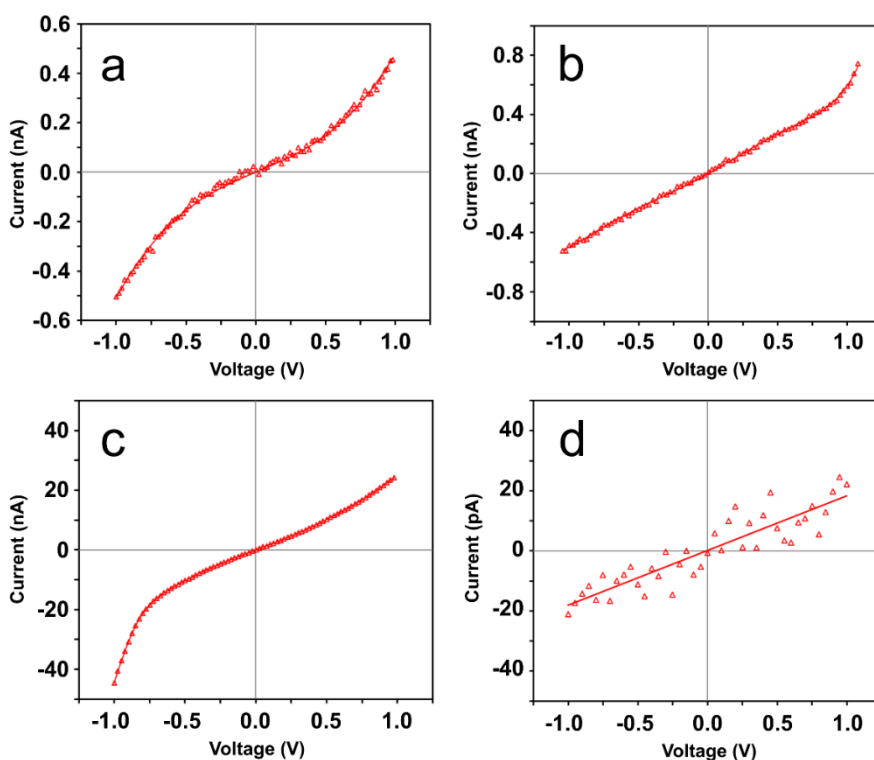
Lai raksturotu šādas ierīces, tika noteiktas tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlieknes, tumsas strāva, strāvas pieauguma attiecība I_{on}/I_{off} , augšanas un dilšanas fotoreakcijas laiks, spektrālā jutība R_λ un ārējā kvantu efektivitāte EQE; ierīces tika mērītas pie 405, 532 un 660 nm viļņu garuma apgaismojuma un parasti pie 1V pieliktā sprieguma. Tika novērtēta arī *on-off* mērījumu stabilitāte un atgriezeniskums. NW ierīču augšanas un dilšanas laiks tiek definēts kā nepieciešamais laiks, lai fotostrāva pieaugtu vai samazinātos līdz attiecīgi 90% vai 10% no tās maksimālās vērtības. R_λ un EQE izmanto, lai novērtētu materiāla fotovadītspējas īpašības – R_λ un EQE tiek attiecīgi definēti kā $R_\lambda = \Delta I / (PS)$ un $EQE = hcR_\lambda / (e\lambda)$, kur ΔI ir starpība starp fotostrāvu I_{on} un tumsas strāvu I_{off} , P ir gaismas jaudas blīvums, S ir efektīvais apgaismojuma laukums (aprēķināts kā NW garums starp kontaktiem \times NW diametrs), h ir Planka konstante, c ir gaismas ātrums, e ir elektrona lādiņš un λ ir gaismas viļņa garums. Lielas R_λ un EQE vērtības atbilst augstai fotodetektora jutībai, un EQE lielāks par 1 nozīmē, ka ierīcē ir fotovadāmības pastiprinājums.

5.5.1 PbS, In₂S₃, CdS un ZnSe nanovadu fotodetektoru

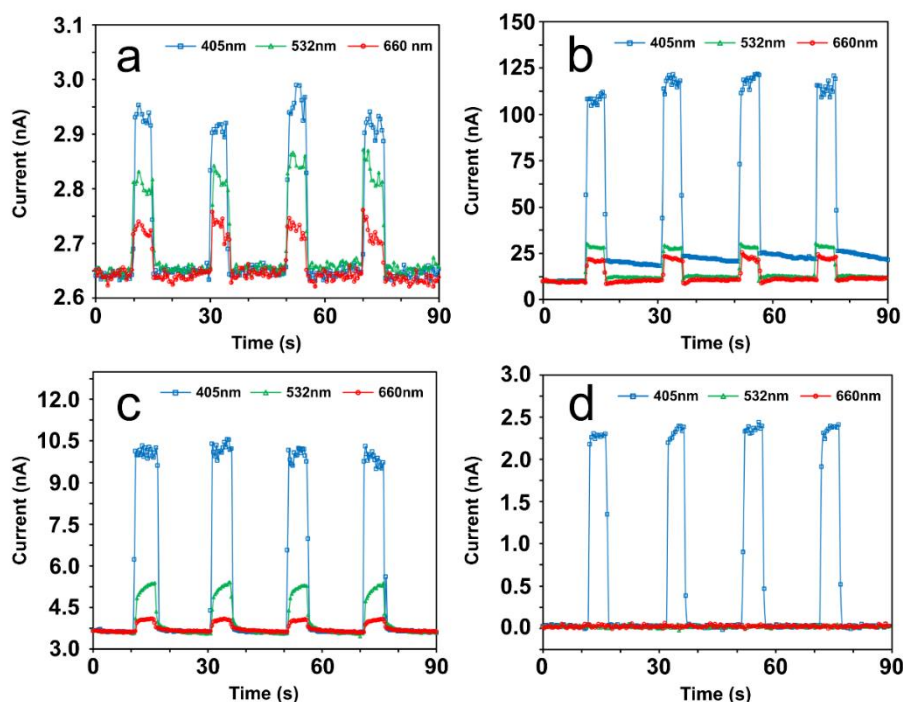
Pirmkārt, atsevišķu NW ierīču izgatavošanas un raksturošanas metodika tika izstrādāta un pārbaudīta uz tīriem metālu halkogenīdu NW [96]. Šādu tīru NW ierīču pētījums ir nepieciešams, lai pēc tam labāk izprastu fotoelektriskos procesus sarežģītākās kodola-apvalka sistēmās.

5.21 attēlā ir parādītas dažādu izgatavoto NW ierīču nomērītās I_{ds} - V_{ds} līknes. Visiem pētītajiem NW materiāliem tika iegūtas gandrīz simetriskas raksturlieknes, tādējādi norādot, ka starp elektrodiem un NW veidojas omiski kontakti. Nelineāri kvadrātiski ($I \sim V^2$) I-V līkņu apgabali var tikt interpretēti kā tilpuma lādiņa ierobežotas strāvas (SCLC) ietekme, kā citas zinātnieku grupas iepriekš ir parādījušas dažādu materiālu NW [97,98]. Turklāt ir vērts atzīmēt, ka izgatavotajām ierīcēm piemīt augsta pretestība, un tās, visticamāk, ievērojama daļa parādās kontaktu dēļ. Šādas palielinātas pretestības iespējamie cēloņi ir lielā uzklāto Pt kontaktu pretestība metālorganiskā prekursorā esošā oglekļa klātbūtnes dēļ [99].

Pēc tam tika pētīta izgatavoto NW ierīču elektriskā reakcija uz dažādu viļņu garumu apgaismojumu. Izgatavoto NW fotodetektoru *on-off* fotoreakcijas mērījumi, kuru pamatā ir fotoinducēta vadītspējas izmaiņa, trim dažādiem apgaismojuma viļņa



5.21 attēls. (a) PbS, (b) In₂S₃, (c) CdS un (d) ZnSe NW fotodetektoru tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlīknes.



5.22 attēls. (a) PbS, (b) In₂S₃, (c) CdS un (d) ZnSe NW fotodetektoru *on-off* fotoreakcijas mērījumi pie $V_{ds} = 1$ V pieliktā sprieguma un 405, 532 un 660 nm viļņu garuma un $0,5 \text{ W/cm}^2$ intensīva apgaismojuma.

garumiem pie $V_{ds}=1\text{V}$ sprieguma ir parādīti 5.22 att.. Var redzēt, ka visi četri pētītie NW materiāli uzrāda ātru (<1 sekundi vairumā gadījumu) strāvas palielināšanos un samazināšanos attiecīgi pēc apgaismojuma ieslēgšanas vai izslēgšanas, izņemot

5.1 tabula. Pētīto atsevišķu nanovadu fotodetektoru fotoreakcijas mērījumu salīdzinājums.

Materiāli	E_g (eV)	I_{dark} pie 1V (nA)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ attiecība		
			pie 405 nm (3.06 eV)	pie 532 nm (2.33 eV)	pie 660 nm (1.88 eV)
PbS NW	0.41	2.65	1.11	1.07	1.03
In ₂ S ₃ NW	2.1	9.95	11.3	2.8	2.1
CdS NW	2.4	3.65	2.7	1.4	1.1
ZnSe NW	2.7	0.02	115	1	1

In₂S₃ NW strāvas dilšanas laiku 405 nm apgaismojumam, kam ir otra, lēnāka laika komponente, kas, visticamāk, var tikt skaidrota ar ķērājcentru klātbūtni.

5.1 tabulā parādīts pētīto NW materiālu strāvas pieaugumu attiecību ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) salīdzinājums to aizliegto zonu platuma kontekstā, kas nosaka to *cut-off* viļņa garumu. Pirmkārt, var redzēt, ka PbS NW ir vāja ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ tuvu 1) fotoreakcija visiem trijiem apgaismojuma viļņu garumiem; tomēr tika novērota lineāra attiecība pret viļņu garumu. Otrkārt, In₂S₃ un CdS NW piemīt spēcīga fotoreakcija uz 405 nm apgaismojumu un ievērojami vājāka uz 532 nm un 660 nm apgaismojumu. Visbeidzot, ZnSe NW uzrāda ļoti spēcīgu reakciju uz 405 nm gaismu, un fotoreakcija netika novērota, tos apgaismojot ar 532 nm un 660 nm viļņu garuma gaismu. Iegūto $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ vērtību tendences lielākoties ir tādas, kādas tika prognozētas no materiālu aizliegto zonu platumu vērtībām, tomēr bija sagaidāma relatīvi vājāka fotoreakcija uz 660 nm apgaismojumu CdS un In₂S₃ NW. Šādu fotojutību virs *cut-off* viļņa garuma var izraisīt defekti, piemēram, piemaisījumu legēšana vai virsmas stāvokļi.

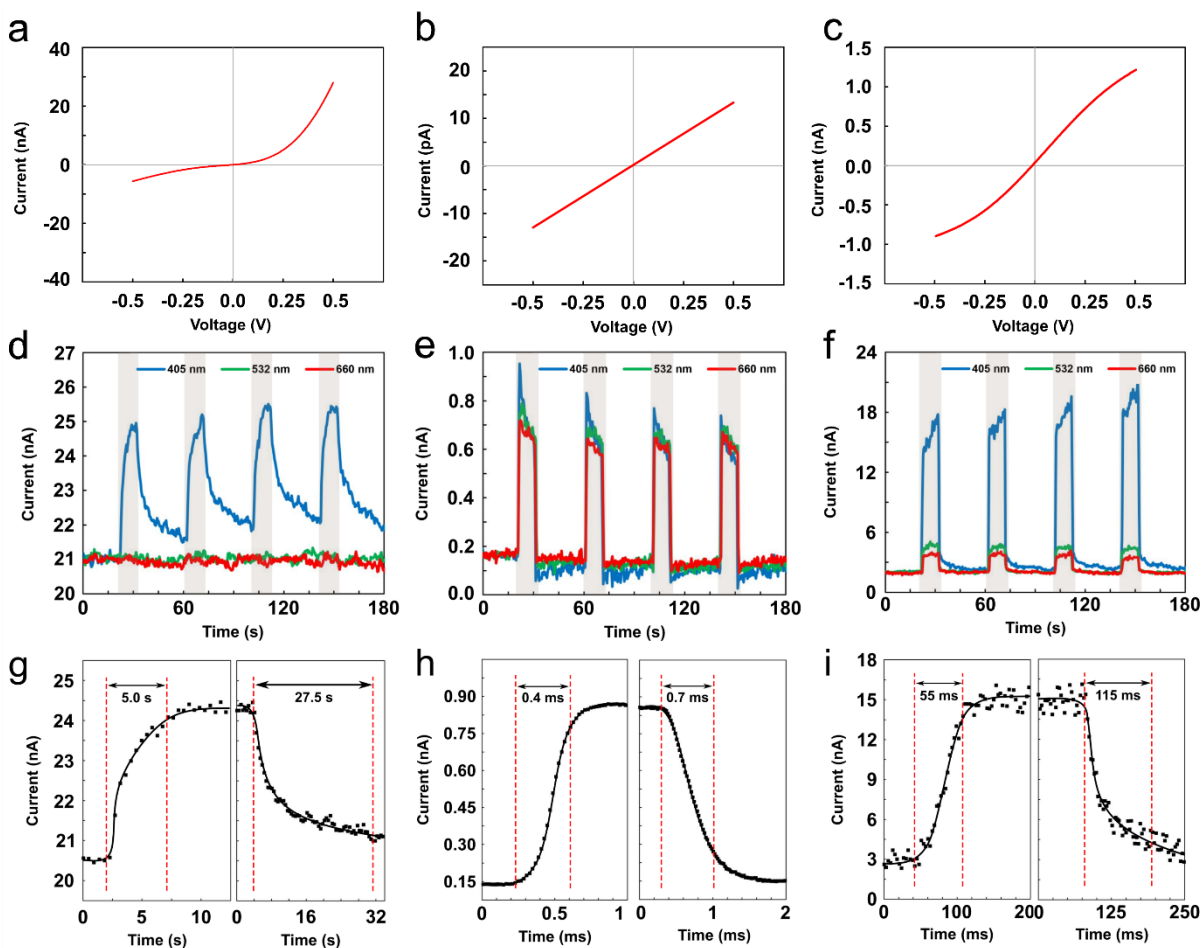
5.2 tabula. Pētīto atsevišķu nanovadu fotodetektoru spektrālās jutības R_λ un ārējās kvantu efektivitātes EQE vērtības pie dažāda viļņa garuma apgaismojuma.

Materiāli	Spektrālā jutība R_λ , A/W			EQE		
	pie 405 nm	pie 532 nm	pie 660 nm	pie 405 nm	pie 532 nm	pie 660 nm
PbS NW	0.06	0.04	0.02	18%	9%	3%
In ₂ S ₃ NW	16.01	2.80	1.71	4903%	652%	321%
CdS NW	0.86	0.20	0.05	264%	47%	10%
ZnSe NW	0.20	0	0	62%	0	0

5.2 tabulā norādītas pētīto NW ierīču aprēķinātās R_λ un EQE vērtības. Iegūtie dati parāda relatīvi plašu vērtību diapazonu dažādiem NW materiāliem, tomēr šīs vērtības ir salīdzināmas ar citiem tipiskiem *state-of-art* 1D nanostruktūru fotodetektoriem [100], tādējādi norādot uz šādu materiālu potenciālajām izmantošanas iespējām nākotnes pielietojumos.

5.5.2 ZnO-WS₂ kodola-apvalka nanovadu fotodetektoru

ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW fotoelektriskās īpašības tika salīdzinātas ar tīru ZnO NW un dažu slāņu WS₂ kristālu īpašībām. 5.36(a-c) att. ir parādītas tipiskas



5.23 attēls. (a) ZnO NW, (b) WS₂ kristālu un (c) ZnO-WS₂ NW fotodetektoru tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlīknes. (d) ZnO NW, (e) WS₂ kristālu un (f) ZnO-WS₂ NW fotodetektoru on-off fotoreakciju mērījumi pie $V_{ds} = 1$ V pieliktā sprieguma un 405, 532 un 660 nm viļņu garuma un 0.5 W/cm^2 intensīva apgaismojuma. (g) ZnO NW, (h) WS₂ kristālu un (i) ZnO-WS₂ NW fotodetektoru laikā izšķirti fotoreakcijas mērījumi pie $V_{ds} = 1$ V pieliktā sprieguma un 405 nm viļņu garuma un $0,5 \text{ W/cm}^2$ intensīva apgaismojuma.

izmērītās strāvas-sprieguma raksturlīknes ZnO NW, WS₂ kristālu un ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW fotodetektoriem. ZnO fotodetektoru uzrāda nesimetrisku I_{ds} - V_{ds} līkni, un tas ir raksturīgi Šotki barjerai, kas veidojas ZnO NW uz zelta kontaktiem [101]. Savukārt WS₂ kristālu un ZnO-WS₂ NW ierīcēm tika iegūtas praktiski simetriskas raksturlīknes.

On-off fotoreakcijas mērījumi tika veikti pie 1 V pieliktā sprieguma un 405, 532 un 660 nm viļņu garuma un $0,5 \text{ W/cm}^2$ intensīva apgaismojuma. Tīru ZnO NW, WS₂ kristālu un ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW ierīču tipiski fotoreakcijas mērījumi parādīti 5.23(d-f) att. Tīri ZnO NW reaģē tikai uz 405 nm viļņu garuma apgaismojumu un nereaģē uz 532 un 660 nm viļņu garumu (5.23(d) att.), savukārt WS₂ kristālu fotoreakcija ir gandrīz identiska 405, 532 un 660 nm viļņu garumiem (5.23(e) att.). ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW fotoreakcija pie 532 un 660 nm ir līdzīga, bet tā ir ievērojami spēcīgāka pie 405 nm (5.23(f) att.). Tā kā tīri ZnO NW nereaģē uz zaļo 532 nm (2,33 eV) un sarkano 660 nm (1,88 eV) gaismu to platās aizliegtās zonas dēļ ($E_g = 3,2 - 3.3 \text{ eV}$), ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW fotoreakciju

uz sarkano un zaļo gaismu var attiecināt uz WS₂ apvalku. Attiecībā uz violeto gaismu (405 nm) gan ZnO kodols, gan WS₂ apvalks iegulda ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW fotoreakcijā proporcionāli.

Laikā izšķirti fotoreakcijas mērījumi ir parādīti 5.23(g-i) att., un attiecīgie dati ir doti 5.3 tabulā. Tīriem ZnO NW ir raksturīgs lēns reakcijas laiks sekunžu diapazonā [52,101]. Kā arī WS₂ kristālu reakcijas laiks ir atkarīgs no materiāla izgatavošanas metodes un WS₂ slāņu skaita [102,103]. Perea-López et al. ziņoja par dažu slāņu WS₂ fotodetektora reakcijas laiku 5,3 ms [102], un Huo et al. ziņoja par daudzslāņu WS₂ fotodetektora reakcijas laiku, kas ātrāks par 20 ms [103]. Izstrādāto ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW reakcijas laiks ir ievērojami ātrāks par heterostrukturētu plānu kārtiņu ierīču, kuru pamatā ir ZnO-WS₂, reakcijas laiku [104]. Fotodetektoriem aprēķinātās R_{λ} un EQE vērtības ir dotas 5.4 tabulā, un iegūtie dati ir salīdzināmi ar citiem *state-of-art* ZnO nanovadu vai WS₂ nanocaurulīšu fotodetektoriem. Piemēram, Guo et al. demonstrēja ZnO NW UV fotodetektoru ar 40 A/W augstu jutību; taču pie 10 V pieliktā sprieguma fotodetektora kinētikas bija sekunžu diapazonā [101]. Salīdzinājumam, Zhang et al. demonstrēja daudzsienu WS₂ nanocaurulītes fotodetektoru ar $R_{\lambda} = 3,14$ A/W (pie 0,5 V sprieguma) un EQE = 615% pie 633 nm apgaismojuma [105].

5.3 tabula. Fotoreakcijas (pieaugšanas un dilšanas) laiki pētītajiem fotodetektoriem, kuri izgatavoti no tīriem ZnO NW, WS₂ kristāliem un ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW.

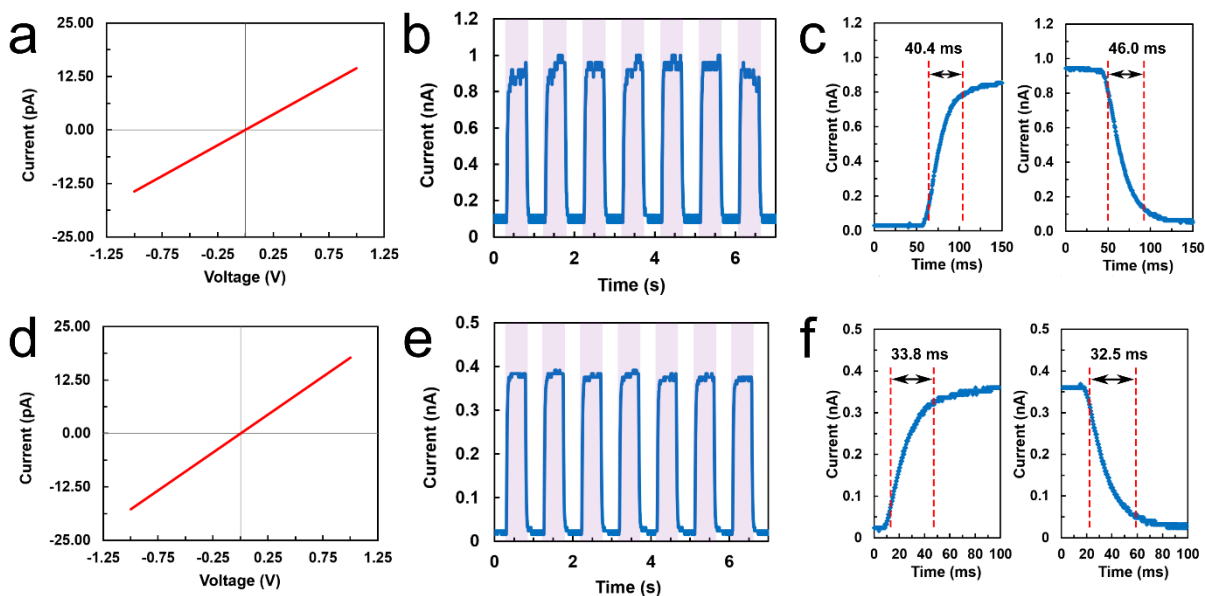
λ , nm	ZnO NW		WS ₂ kristāli		ZnO-WS ₂ NW	
	Aug, s	Dilst, s	Aug, ms	Dilst, ms	Aug, ms	Dilst, ms
405	5	27.5	0.4	0.7	55	115
532	-	-	0.3	0.65	21	95
660	-	-	0.53	1.35	22	50

5.4 tabula. R_{λ} un EQE vērtības pētītajiem atsevišķu nanovadu fotodetektoriem, kuri izgatavoti no tīriem ZnO NW, WS₂ kristāliem un ZnO-WS₂ kodola-apvalka NW.

Parametri	λ , nm	ZnO NW	WS ₂ kristāli	ZnO-WS ₂ NW
R_{λ} , A/W	405	1.50	5.03×10^{-4}	7.00
	532	-	4.84×10^{-4}	2.25
	660	-	4.58×10^{-4}	1.75
EQE, %	405	4.59	1.5×10^{-3}	21.4
	532	-	1.1×10^{-3}	5.2
	660	-	8.6×10^{-4}	3.3

5.5.3 PbI₂-dekorētu ZnO nanovadu fotodetektori

Fotoelektriskās īpašības PbI₂-dekorētu ZnO NW, kuri izgatavoti, jodējot ar reaktīvu magnetronu izputināšanu uzklātu svina oksīda kārtiņu par PbI₂, tika pētītas



5.24 attēls. ZnO-PbI₂ NW, kuri izgatavoti ar termiskās uzputināšanas metodi, (a) tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlīkne, (b) *on-off* fotoreakcija, (c) laikā izšķirti fotoreakcijas mērījumi; un ZnO-PbI₂ NW, kuri sintezēti, jodējot iepriekš uzklātu svina oksīda pārklājumu, (d) tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlīkne, (e) *on-off* fotoreakcija, (f) laikā izšķirti fotoreakcijas mērījumi pie $V_{ds} = 1$ V pieliktā sprieguma un 405 nm viļņu garuma un 0,5 W/cm² intensīva apgaismojuma.

un salīdzinātas ar hibrīdām nanostrukturām, kuras izgatavotas ar termiskās uzputināšanas metodi. 5.24(a-c) att. parādīti mērījumi divkontakta ZnO-PbI₂ atsevišķu NW ierīcēm, kuri sintezēti ar termiskās uzputināšanas metodi, savukārt 5.24(d-f) att. parādīti mērījumi ZnO-PbI₂ atsevišķu NW ierīcēm, kuri sintezēti, konvertējot pirms tam uzputinātu svina oksīda pārklājumu. Abos gadījumos tumsas stāvokļa I_{ds} - V_{ds} raksturlīknes ZnO-PbI₂ NW 5.24(a) un 5.24(d) att. uzrāda lineāru uzvedību, kas norāda, ka starp nanostrukturām un elektrodiem veidojas omiski kontakti, kā tas ir paredzams PbI₂ uz zelta [106] un kas ir būtiski efektīvai fotoģenerēto lādiņnesēju savākšanai. Turpretim tīri ZnO NW parasti veido Šotki kontaktus ar zelta elektrodiem (skat. nesimetrisko I-V līkni 5.23(a) att.) [101].

Ierīces tika periodiski apgaismotas ar 405 nm viļņu garuma gaismu, lai izpētītu to fotoreakcijas īpašības, kā parādīts 5.24(b) un 5.24(e) att. Visas ierīces testēja arī 532 nm un 660 nm apgaismojumam, tomēr netika novērota strāvas palielināšanās, jo pētīto materiālu aizliegtās zonas ir relatīvi platas. *On-off* mērījumi parāda vienmērīgu, ātru un atkārtojamu strāvas palielināšanos un samazināšanos, kad attiecīgi ir ieslēgts vai izslēgts apgaismojums, tādējādi parādot ierīču labo stabilitāti un atgrīzeniskumu. ZnO-PbI₂ NW ir zema tumsas strāva (10–100 pA), kas ir nepieciešams labiem fotodetektoriem, savukārt tīriem ZnO NW tā var būt līdz vairākiem desmitiem nA (skat. 5.23(d) att.). Ar abām metodēm izgatavoto nanostrukturā strāvas pieaugumu attiecības (I_{on}/I_{off}) tika noteiktas apmēram 10-20, pretstatā mazāk nekā 2 tīriem ZnO NW.

Lai novērtētu izgatavoto ZnO-PbI₂ ierīču fotoreakcijas augšanas un dilšanas laikus, tik veikti laikā izšķirti mērījumi. Kā parādīts 5.24(c) un 5.24(f) att., iegūtās vērtības ir diapazonā no 30 līdz 50 ms, kas ir gandrīz divas kārtas vairāk nekā tīros

ZnO NW (skat. 5.23(g) att.) un salīdzināmas ar tipiskiem NW vai 2D PbI₂ fotodetektoru reakcijas laikiem [14,92,93,100]. ZnO NW lēnā reakcija ir saistīta ar skābekļa molekulu ietekmi uz virsmas stāvokļiem, un to ietekme uz fotoreakcijas kinētiku ir plaši apspriesta literatūrā [107,108].

Šajā darbā ZnO NW virsma tika pasivēta, izmantojot plānu PbI₂ vai WS₂ pārklājumu, un šādu heterostruktūru fotodetektoru uzrāda samazinātu tumsas strāvu un fotoreakcijas laiku, lai gan tas arī samazina fotostrāvu I_{on} salīdzinājumā ar tīriem ZnO NW. Ir labi zināms, ka adsorbētas skābekļa molekulas/joni/atomi ietekmē metālu oksīdu nanostruktūru elektriskās īpašības (elektrovadītspēja samazinās ar skābekļa iedarbību) [52,109,110]. Līdz ar to, zonu izliekšanās pie virsmas, kuru izraisa adsorbētas skābekļa molekulas, kas seķer brīvos elektronus, izraisa efektīvu fotoierosināto elektronu-caurumu atdalīšanu, kas rada lielu pastiprinājuma efektu atsevišķu nanovadu fotodetektoros. PbI₂ slāņu klātbūtne nanostruktūrās aizsargā ZnO virsmu no skābekļa adsorbēcijas, kas var ietekmēt ar virsmu saistītos fotoinducētos procesus un samazināt lādiņnesēju ķērājcentru skaitu.

ZnO-PbI₂ atsevišķu NW ierīcēm, kuri sintezēti ar termiskās uzputināšanas metodi, tika aprēķināta jutība līdz ~0,6 A/W (EQE ~180%), un NW ierīcēm, kuri sintezēti ar uzputinātā svina oksīda jodēšanu, līdz ~0,3 A/W (EQE ~90%); taču šajā gadījumā nav objektīvi salīdzināt abas sintēzes metodes tikai pēc jutības vērtībām, jo aprēķināto vērtību diapazons visām ierīcēm savstarpēji pārklājas neatkarīgi no izmantotās sintēzes metodes. Iegūtās R_λ un EQE ir salīdzināmas ar citiem tipiskiem *state-of-art* 1D nanostruktūru [100] un 2D PbI₂ [92,93,111] fotodetektoriem.

6. SECINĀJUMI UN TĒZES

Šajā darbā tika demonstrēta dažādu materiālu nanovadu un pārejas metālu halkogenīdu *kodola-apvalka* heterostruktūru izstrāde un raksturošana, un tika pētītas to fotoelektriskās īpašības.

Šajā darbā izstrādātās sintēzes metodes neaprobežojas tikai ar parādītajām heterostruktūrām un var tikt pielietotas arī citiem materiāliem, ja tiek izsvērta to saderība. Tika pētītas arī daudzas citas materiālu kombinācijas, un tika secināts, ka: 1) prekursora apvalka materiāla sulfurēšanai jānotiek pie zemākas temperatūras nekā NW kodola rekristalizācijas temperatūra; 2) lai slāņaino materiālu audzētu paralēli un vienmērīgi ap NW, parasti materiālu simetrijai un režģa parametriem jābūt līdzīgiem, pretējā gadījumā slāņainais materiāls aug ārpus plaknes vai kā atsevišķas salas, ar atsevišķiem izņēmumiem. Tāpēc, ja tiek izpildīti kritēriji, jaunā metode ir diezgan universāla – ar šādu metodi varētu audzēt dažādus slāņainus materiālus, ja tiktu izvēlēts atbilstošs NW materiāls. Šajā darbā ir parādīts, ka augstas kvalitātes slāņainus materiālus var audzēt ap monokristāliskiem NW paralēli NW virsmas plaknei.

Vairumā gadījumu apvalka biezums nav simetrisks abās NW pusēs. Tas galvenokārt ir saistīts ar atšķirīgo nanovadu leņķisko sadalījumu prekursora materiāla uzputināšanas laikā – nanovadi, kas orientēti perpendikulāri pamatnes plaknei, ir pārklāti vienmērīgāk, savukārt uz horizontāli orientētiem nanovadiem augšējā puse ir pārklāta ar vairāk materiālu, salīdzinot ar apakšpusi. Vertikāli orientētiem nanovadiem, kuru garums nepārsniedz 10-20 μm , pārklājumam būtu jābūt vienmērīgam. Prekursora uzklāšanā ar sāls šķīduma iegremdēšanas metodi iegūst daudz vienmērīgāku apvalka biezumu, kas nav atkarīgs no NW orientācijas, pretstatā magnetrona uzputināšanai. Ar precīzi piemeklētiem procesa parametriem, piemēram, oksīda prekursora biezumu, NW garumu un orientāciju, temperatūru, sēra tvaiku un nesējgāzes plūsmu, būtu jāvar arī precīzi kontrolēt slāņu skaitu, izmantojot piedāvātās metodes.

ZnO NW ir īpaši interesanti šī darba kontekstā, jo tiem piemīt izteiktas fotoelektrisko īpašību izmaiņas pēc to virsmas modifikācijas. Izgatavojot divkontakta atsevišķu NW fotodetektorus no sintezētajām NW heterostruktūrām, tika parādīts, ka daži WS_2 vai PbI_2 slāņi var būtiski ietekmēt ZnO NW fotovadītspējas īpašības. Piemēram, ZnO- WS_2 *kodola-apvalka* NW divkontakta ierīcēm piemīt uzlabota spektrālā jutība, salīdzinot ar tīriem ZnO NW, un gaismas absorbcija WS_2 apvalkā paplašina aktīvo spektrālo diapazonu līdz sarkanajai spektra daļai. Būtiski, ka ZnO NW virsmas pasivācija ar slāņainu vdW materiālu apvalku arī uzlabo to fotoreakcijas laiku par gandrīz divām kārtām, jo šādi tiek ierobežoti fotoinducētie procesi, kas saistīti ar atmosfēras skābekļa molekulu/jonu adsorbciju/desorbciju un kas parasti palēnina ZnO NW fotoreakcijas laiku. Tāpēc, izmantojot šādus *kodola-apvalka* materiālus, var panākt NW fotodetektoru ātrāku darbību.

Divkontakta fotodetektori, kuru pamatā ir sintezētie *kodola-apvalka* NW, ir salīdzināmi ar citiem *state-of-art* 1D un 2D nanostruktūru fotodetektoriem, par kuriem ziņots literatūrā. Tomēr dažādu materiālu kombinēšana sarežģītākos hibrīdu NW dod papildu brīvību elastīgi pielāgot to īpašības un pievienot vēlamu funkcionalitāti. Šādas jaunas heterostruktūras varētu izmantot arī citiem

pielietojumiem optoelektronikā vai foto- vai elektrokatalītiskā ūdeņraža iegūšanā, ko var pieņemt no labvēlīgā heterostruktūru zonu novietojuma.

Tēzes

1. Dažu slāņu WS₂ var epitaksiāli audzēt uz ZnO nanovadiem 800°C temperatūrā, sulfurējot WO₃ pārklājumu, kas iepriekš uzklāts ar reaktīvu magnetrona izputināšanu. WS₂ apvalks uzlabo ZnO nanovadu fotojutību īsajā viļņa garumu diapazonā (spektrālā jutība palielinās no 1,5 A/W līdz 7,0 A/W pie 405 nm, tumsas strāvai nemainoties) un paplašina spektrālo diapazonu līdz sarkanajai spektra daļai. ZnO nanovadu virsmas pasivācija ar dažu slāņu WS₂ par gandrīz par divām kārtām uzlabo fotoreakcijas laiku no dažām sekundēm līdz desmitiem milisekunžu.
2. Dažu slāņu PbI₂ tika sintezēts, izmantojot jaunu metodi – PbO_x pārklājuma, kas iepriekš uzklāts ar reaktīvu magnetrona izputināšanu, jodēšanu 420°C temperatūrā. ZnO nanovadu virsmas modifikācija ar dažu slāņu PbI₂ izraisa ievērojamu tumsas strāvas samazināšanos (no dažiem nanoampēriem līdz desmitiem pikoampēru), samazinoties arī spektrālajai jutībai no 1,5 A/W līdz 0,6 A/W pie 405 nm. ZnO nanovadu virsmas pasivācija ar dažu slāņu PbI₂ par vairāk kā kārtu uzlabo fotoreakcijas laiku no dažām sekundēm līdz desmitiem milisekunžu.
3. Amonija heptamolibdāta tetrahidrāta pārklājuma, kas iepriekš uzklāts uz ZnO nanovadiem ar iemērķšanu šķīdumā, sadalīšana un sulfurēšana 700°C temperatūrā ir perspektīva metode ZnO-MoS₂ *kodola-apvalka* nanovadu sintēzei. Ar molibdēna prekursora uzklāšanu no šķīduma var iegūt ievērojami plānāku un vienmērīgāku dažu slāņu MoS₂ apvalku, salīdzinot ar magnetronu uzputināta MoO₃ pārklājuma pārveidošanu.
4. Tika demonstrēta GaN-ReS₂, ZnS-ReS₂ un ZnO-ReS₂ *kodola-apvalka* nanovadu heterostruktūru sintēze, izmantojot jaunu dažu slāņu ReS₂ audzēšanas metodi – ar reaktīvu magnetrona uzputināšanu uzklāta ReO_x pārklājuma sulfurēšanu 800°C temperatūrā. Pie temperatūras, kas nepieciešama kristāliska ReS₂ augšanai, tika novērota ZnO nanovadu rekristalizācija un pārveidošanās par ZnS fāzi. GaN un ZnS nanovadi tika konstatēti kā stabili *kodola-apvalka* heterostruktūru sintēzei, taču ReS₂ apvalka kristāliskā kvalitāte bija zemāka nekā uz rekristalizētiem ZnO nanovadiem.

ATSAUCES

- [1] Dasgupta, N. P. *et al.* 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires - Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **26**, 2137–2184 (2014)
- [2] Fan, Z. *et al.* Toward the Development of Printable Nanowire Electronics and Sensors. *Adv. Mater.* **21**, 3730–3743 (2009)
- [3] Yang, P., Yan, R. & Fardy, M. Semiconductor Nanowire: What's Next? *Nano Lett.* **10**, 1529–1536 (2010)
- [4] Sun, Y., Sun, B., He, J. & Wang, C. Compositional and structural engineering of inorganic nanowires toward advanced properties and applications. *InfoMat* **1**, 496–524 (2019)
- [5] Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Wang, D. & Lieber, C. M. Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. *Nature* **420**, 57–61 (2002)
- [6] Dong, Y., Tian, B., Kempa, T. J. & Lieber, C. M. Coaxial Group III–Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Lett.* **9**, 2183–2187 (2009)
- [7] Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **5**, 263–275 (2013)
- [8] Choi, W. *et al.* Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Mater. Today* **20**, 116–130 (2017)
- [9] Walsh, L. A. & Hinkle, C. L. van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators. *Appl. Mater. Today* **9**, 504–515 (2017)
- [10] Duong, D. L., Yun, S. J. & Lee, Y. H. van der Waals Layered Materials: Opportunities and Challenges. *ACS Nano* **11**, 11803–11830 (2017)
- [11] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012)
- [12] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 2–5 (2010)
- [13] Splendiani, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010)
- [14] Zhong, M. *et al.* Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their indirect band-gap related properties. *Nanoscale* **9**, 3736–3741 (2017)
- [15] Toulouse, A. S. *et al.* Frenkel-like Wannier-Mott excitons in few-layer PbI₂. *Phys. Rev. B* **91**, 165308 (2015)
- [16] Zhang, E. *et al.* ReS₂-Based Field-Effect Transistors and Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 4076–4082 (2015)
- [17] Bertolazzi, S., Brivio, J. & Kis, A. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂. *ACS Nano* **5**, 9703–9709 (2011)
- [18] Yi, F. *et al.* Wearable energy sources based on 2D materials. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3152–3188 (2018)
- [19] Kelly, A. G. *et al.* All-printed thin-film transistors from networks of liquid-exfoliated nanosheets. *Science (80-.)*. **356**, 69–73 (2017)
- [20] Gupta, A., Sakthivel, T. & Seal, S. Recent development in 2D materials beyond

- graphene. *Prog. Mater. Sci.* **73**, 44–126 (2015)
- [21] Coleman, J. N. *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science (80-.)*. **331**, 568–571 (2011)
- [22] Backes, C. *et al.* Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.* **29**, 243–255 (2017)
- [23] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science (80-.)*. **340**, 1226419–1226419 (2013)
- [24] Zhang, X., Lai, Z., Tan, C. & Zhang, H. Solution-Processed Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets: Preparation, Hybridization, and Applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 8816–8838 (2016)
- [25] Hu, G. *et al.* Functional inks and printing of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3265–3300 (2018)
- [26] Shi, Y., Li, H. & Li, L. J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2744–2756 (2015)
- [27] Chen, P., Zhang, Z., Duan, X. & Duan, X. Chemical synthesis of two-dimensional atomic crystals, heterostructures and superlattices. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3129–3151 (2018)
- [28] Cong, C. *et al.* Synthesis and Optical Properties of Large-Area Single-Crystalline 2D Semiconductor WS₂ Monolayer from Chemical Vapor Deposition. *Adv. Opt. Mater.* **2**, 131–136 (2014)
- [29] Van Der Zande, A. M. *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Mater.* **12**, 554–561 (2013)
- [30] Kang, K. *et al.* High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature* **520**, 656–660 (2015)
- [31] Gutiérrez, H. R. *et al.* Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers. *Nano Lett.* **13**, 3447–3454 (2013)
- [32] Lin, Y.-C. *et al.* Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization. *Nanoscale* **4**, 6637 (2012)
- [33] Wu, C.-R. *et al.* Establishment of 2D Crystal Heterostructures by Sulfurization of Sequential Transition Metal Depositions: Preparation, Characterization, and Selective Growth. *Nano Lett.* **16**, 7093–7097 (2016)
- [34] Bark, H. *et al.* Large-area niobium disulfide thin films as transparent electrodes for devices based on two-dimensional materials. *Nanoscale* **10**, 1056–1062 (2018)
- [35] Liu, K. K. *et al.* Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano Lett.* **12**, 1538–1544 (2012)
- [36] Bakti Utama, M. I. *et al.* Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy. *Nanoscale* **5**, 3570 (2013)
- [37] Koma, A. Van der Waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films* **216**, 72–76 (1992)
- [38] Xie, C., Mak, C., Tao, X. & Yan, F. Photodetectors Based on Two-Dimensional

Layered Materials Beyond Graphene. *Adv. Funct. Mater.* **27**, (2017)

- [39] Yan, F. *et al.* Toward High-Performance Photodetectors Based on 2D Materials: Strategy on Methods. *Small Methods* **2**, 1700349 (2018)
- [40] Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Carvalho, A. & Castro Neto, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* (80-.). **353**, aac9439 (2016)
- [41] Kang, K. *et al.* Layer-by-layer assembly of two-dimensional materials into wafer-scale heterostructures. *Nature* **550**, 229–233 (2017)
- [42] Wang, F. *et al.* Progress on Electronic and Optoelectronic Devices of 2D Layered Semiconducting Materials. *Small* **13**, 1604298 (2017)
- [43] Zhao, Y. *et al.* Doping, Contact and Interface Engineering of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenides Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **27**, (2017)
- [44] Xie, L. M. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications. *Nanoscale* **7**, 18392–18401 (2015)
- [45] Schulman, D. S., Arnold, A. J. & Das, S. Contact engineering for 2D materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3037–3058 (2018)
- [46] Farmanbar, M. & Brocks, G. Ohmic Contacts to 2D Semiconductors through van der Waals Bonding. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500405 (2016)
- [47] Schaibley, J. R. *et al.* Valleytronics in 2D materials. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1–15 (2016)
- [48] Sorger, V. J., Oulton, R. F., Ma, R.-M. & Zhang, X. Toward integrated plasmonic circuits. *MRS Bull.* **37**, 728–738 (2012)
- [49] Sannicolo, T. *et al.* Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review. *Small* **12**, 6052–6075 (2016)
- [50] Long, Y.-Z., Yu, M., Sun, B., Gu, C.-Z. & Fan, Z. Recent advances in large-scale assembly of semiconducting inorganic nanowires and nanofibers for electronics, sensors and photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4560 (2012)
- [51] Law, M., Goldberger, J. & Yang, P. Semiconductor Nanowires and Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 83–122 (2004)
- [52] Soci, C. *et al.* ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. *Nano Lett.* **7**, 1003–1009 (2007)
- [53] Gogurla, N., Sinha, A. K., Santra, S., Manna, S. & Ray, S. K. Multifunctional Au-ZnO Plasmonic Nanostructures for Enhanced UV Photodetector and Room Temperature NO Sensing Devices. *Sci. Rep.* **4**, 6483 (2015)
- [54] Deng, K. & Li, L. CdS Nanoscale Photodetectors. *Adv. Mater.* **26**, 2619–2635 (2014)
- [55] Xie, X. & Shen, G. Single-crystalline In₂S₃ nanowire-based flexible visible-light photodetectors with an ultra-high photoresponse. *Nanoscale* **7**, 5046–5052 (2015)
- [56] Soci, C. *et al.* Nanowire Photodetectors. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1430–1449 (2010)
- [57] Hayden, O., Greytak, A. B. & Bell, D. C. Core-shell nanowire light-emitting diodes. *Adv. Mater.* **17**, 701–704 (2005)
- [58] Adachi, M. M., Anantram, M. P. & Karim, K. S. Core-shell silicon nanowire solar cells. *Sci. Rep.* **3**, 1546 (2013)

- [59] Vlassov, S. *et al.* Shape Restoration Effect in Ag–SiO₂ Core–Shell Nanowires. *Nano Lett.* **14**, 5201–5205 (2014)
- [60] Liu, X. W., Hu, J. & Pan, B. C. The composition-dependent mechanical properties of Ge/Si core–shell nanowires. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **40**, 3042–3048 (2008)
- [61] Dan, Y. *et al.* Dramatic reduction of surface recombination by in situ surface passivation of silicon nanowires. *Nano Lett.* **11**, 2527–2532 (2011)
- [62] Barth, S., Hernandez-Ramirez, F., Holmes, J. D. & Romano-Rodriguez, A. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Prog. Mater. Sci.* **55**, 563–627 (2010)
- [63] Mieszawska, A. J., Jalilian, R., Sumanasekera, G. U. & Zamborini, F. P. The synthesis and fabrication of one-dimensional nanoscale heterojunctions. *Small* **3**, 722–756 (2007)
- [64] Han, S. *et al.* Transition Metal Oxide Core–Shell Nanowires: Generic Synthesis and Transport Studies. *Nano Lett.* **4**, 1241–1246 (2004)
- [65] Fontcuberta i Morral, A. *et al.* Prismatic Quantum Heterostructures Synthesized on Molecular-Beam Epitaxy GaAs Nanowires. *Small* **4**, 899–903 (2008)
- [66] Yu, H., Liu, C. M., Huang, X. Y. & Lei, M. Y. The microstructure and photoluminescence of ZnO–MoS₂ core shell nano-materials. *Mater. Res. Express* **4**, 015024 (2017)
- [67] Chen, F., Wang, T., Wang, L., Ji, X. & Zhang, Q. Improved light emission of MoS₂ monolayers by constructing AlN/MoS₂ core–shell nanowires. *J. Mater. Chem. C* **5**, 10225–10230 (2017)
- [68] Seo, B., Jeong, H. Y., Hong, S. Y., Zak, A. & Joo, S. H. Impact of a conductive oxide core in tungsten sulfide-based nanostructures on the hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.* **51**, 8334–8337 (2015)
- [69] Zhang, L., Liu, C., Wong, A. B., Resasco, J. & Yang, P. MoS₂-wrapped silicon nanowires for photoelectrochemical water reduction. *Nano Res.* **8**, 281–287 (2014)
- [70] Chen, Z. *et al.* Core–shell MoO₃ –MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials. *Nano Lett.* **11**, 4168–4175 (2011)
- [71] Klinger, M. More features, more tools, more CrysTBox. *J. Appl. Crystallogr.* **50**, 1226–1234 (2017)
- [72] Peimyoo, N. *et al.* Nonblinking, intense two-dimensional light emitter: Monolayer WS₂ Triangles. *ACS Nano* **7**, 10985–10994 (2013)
- [73] Elías, A. L. *et al.* Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: From single layer to few layers. *ACS Nano* **7**, 5235–5242 (2013)
- [74] Lien, D.-H. *et al.* Large-area and bright pulsed electroluminescence in monolayer semiconductors. *Nat. Commun.* **9**, 1229 (2018)
- [75] Polyakov, B. *et al.* Unexpected Epitaxial Growth of a Few WS₂ Layers on {1 $\bar{1}$ 00} Facets of ZnO Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **120**, 21451–21459 (2016)
- [76] Krause, M., Mücklich, A., Zak, A., Seifert, G. & Gemming, S. High resolution TEM study of WS₂ nanotubes. *Phys. Status Solidi Basic Res.* (2011) doi:10.1002/pssb.201100076

- [77] Butanovs, E. *et al.* Fast-Response Single-Nanowire Photodetector Based on ZnO/WS₂ Core/Shell Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 13869–13876 (2018)
- [78] Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005)
- [79] Rahman, M., Davey, K. & Qiao, S.-Z. Advent of 2D Rhenium Disulfide (ReS₂): Fundamentals to Applications. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1606129 (2017)
- [80] Gong, C. *et al.* Electronic and Optoelectronic Applications Based on 2D Novel Anisotropic Transition Metal Dichalcogenides. *Adv. Sci.* **4**, 1700231 (2017)
- [81] Lin, Y.-C. *et al.* Single-Layer ReS₂: Two-Dimensional Semiconductor with Tunable In-Plane Anisotropy. *ACS Nano* **9**, 11249–11257 (2015)
- [82] He, X. *et al.* Chemical Vapor Deposition of High-Quality and Atomically Layered ReS₂. *Small* **11**, 5423–5429 (2015)
- [83] Qin, J.-K. *et al.* van der Waals epitaxy of large-area continuous ReS₂ films on mica substrate. *RSC Adv.* **7**, 24188–24194 (2017)
- [84] Urakami, N., Okuda, T. & Hashimoto, Y. Epitaxial growth of ReS₂ (001) thin film via deposited-Re sulfurization. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 02CB07 (2018)
- [85] Ho, C. ., Huang, Y. ., Liao, P. . & Tiong, K. . Crystal structure and band-edge transitions of ReS₂-xSex layered compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1797–1804 (1999)
- [86] Butanovs, E., Kuzmin, A., Butikova, J., Vlassov, S. & Polyakov, B. Synthesis and characterization of ZnO/ZnS/MoS₂ core-shell nanowires. *J. Cryst. Growth* **459**, 100–104 (2017)
- [87] Panda, S. K., Dev, A. & Chaudhuri, S. Fabrication and Luminescent Properties of c-Axis Oriented ZnO–ZnS Core–Shell and ZnS Nanorod Arrays by Sulfidation of Aligned ZnO Nanorod Arrays. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5039–5043 (2007)
- [88] Feng, Y. *et al.* Raman vibrational spectra of bulk to monolayer ReS₂ with lower symmetry. *Phys. Rev. B* **92**, 054110 (2015)
- [89] Tonndorf, P. *et al.* Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Opt. Express* **21**, 4908 (2013)
- [90] Zhang, J. *et al.* Layered ultrathin PbI₂ single crystals for high sensitivity flexible photodetectors. *J. Mater. Chem. C* **3**, 4402–4406 (2015)
- [91] Sun, H. *et al.* Laser-induced surface recrystallization of polycrystalline PbI₂ thick films for X-ray detector application. *Appl. Surf. Sci.* **427**, 1146–1151 (2018)
- [92] Zheng, W. *et al.* High-Crystalline 2D Layered PbI₂ with Ultrasoft Surface: Liquid-Phase Synthesis and Application of High-Speed Photon Detection. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1600291 (2016)
- [93] Wang, Y., Gan, L., Chen, J., Yang, R. & Zhai, T. Achieving highly uniform two-dimensional PbI₂ flakes for photodetectors via space confined physical vapor deposition. *Sci. Bull.* **62**, 1654–1662 (2017)
- [94] Butanovs, E., Piskunov, S., Zolotarjovs, A. & Polyakov, B. Growth and characterization of PbI₂-decorated ZnO nanowires for photodetection applications. *J. Alloys Compd.* **825**, 154095 (2020)

- [95] Condeles, J. F., Ando, R. A. & Mulato, M. Optical and structural properties of PbI₂ thin films. *J. Mater. Sci.* **43**, 525–529 (2008)
- [96] Butanovs, E., Butikova, J., Zolotarjovs, A. & Polyakov, B. Towards metal chalcogenide nanowire-based colour-sensitive photodetectors. *Opt. Mater. (Amst)*. **75**, 501–507 (2018)
- [97] Talin, A. A., Léonard, F., Swartzentruber, B. S., Wang, X. & Hersee, S. D. Unusually Strong Space-Charge-Limited Current in Thin Wires. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076802 (2008)
- [98] Katzenmeyer, A. M. *et al.* Observation of Space-Charge-Limited Transport in InAs Nanowires. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10**, 92–95 (2011)
- [99] Vilà, A. *et al.* Fabrication of metallic contacts to nanometre-sized materials using a focused ion beam (FIB). *Mater. Sci. Eng. C* **26**, 1063–1066 (2006)
- [100] Zhai, T. *et al.* Recent Developments in One-Dimensional Inorganic Nanostructures for Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 4233–4248 (2010)
- [101] Lao, C. S. *et al.* ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes. *Nano Lett.* **6**, 263–266 (2006)
- [102] Perea-López, N. *et al.* Photosensor Device Based on Few-Layered WS₂ Films. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5511–5517 (2013)
- [103] Huo, N. *et al.* Photoresponsive and Gas Sensing Field-Effect Transistors based on Multilayer WS₂ Nanoflakes. *Sci. Rep.* **4**, 5209 (2015)
- [104] Lan, C. *et al.* ZnO–WS₂ heterostructures for enhanced ultra-violet photodetectors. *RSC Adv.* **6**, 67520–67524 (2016)
- [105] Zhang, C. *et al.* High-performance photodetectors for visible and near-infrared lights based on individual WS₂ nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 243101 (2012)
- [106] Zhong, M. *et al.* Flexible photodetectors based on phase dependent PbI₂ single crystals. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6492–6499 (2016)
- [107] Cheng, G. *et al.* ZnO nanowire Schottky barrier ultraviolet photodetector with high sensitivity and fast recovery speed. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 203105 (2011)
- [108] Mallampati, B., Nair, S. V., Ruda, H. E. & Philipose, U. Role of surface in high photoconductive gain measured in ZnO nanowire-based photodetector. *J. Nanoparticle Res.* **17**, 176 (2015)
- [109] Wu, J.-M. & Kuo, C.-H. Ultraviolet photodetectors made from SnO₂ nanowires. *Thin Solid Films* **517**, 3870–3873 (2009)
- [110] Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M. & Seiyama, T. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O AND H₂. *Surf. Sci.* **86**, 335–344 (1979)
- [111] Zhang, J. *et al.* Low-Temperature Heteroepitaxy of 2D PbI₂ /Graphene for Large-Area Flexible Photodetectors. *Adv. Mater.* **30**, 1803194 (2018)

AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Publikācijas par darba tēmu:

- I. **E. Butanovs**, S. Piskunov, A. Zolotarjovs, B. Polyakov. Growth and characterization of PbI₂-decorated ZnO nanowires for photodetection applications. *J. Alloys Compd.* 825, 154095 (2020)
- II. **E. Butanovs**, S. Vlassov, A. Kuzmin, S. Piskunov, J. Butikova, B. Polyakov. Fast-response single-nanowire photodetector based on ZnO/WS₂ core/shell heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10, 13869-13876 (2018)
- III. **E. Butanovs**, J. Butikova, A. Zolotarjovs, B. Polyakov. Towards metal chalcogenide nanowire-based colour-sensitive photodetectors. *Opt. Mater.* 75, 501–507 (2018)
- IV. **E. Butanovs**, A. Kuzmin, J. Butikova, S. Vlassov, K. Smits, B. Polyakov. Synthesis and characterization of ZnO/ZnS/MoS₂ core-shell nanowires. *J. Cryst. Growth.* 459, 100-104 (2017)
- V. B. Polyakov, K. Smits, A. Kuzmin, J. Zideluns, **E. Butanovs**, J. Butikova, S. Vlassov, S. Piskunov, Y. Zhukovskii. Unexpected epitaxial growth of a few WS₂ layers on {1100} facets of ZnO nanowires. *J. Phys. Chem. C.* 120, 21451-21459 (2016)
- VI. **E. Butanovs**, A. Kuzmin, S. Piskunov, K. Smits, A. Kalinko, B. Polyakov. Synthesis and characterization of GaN/ReS₂, ZnS/ReS₂ and ZnO/ReS₂ core/shell nanowire heterostructures. *Raksts sagatavots un iesniegts publicēšanai.*

Citas publikācijas:

- B. Polyakov, A. Kuzmin, S. Vlassov, **E. Butanovs**, J. Zideluns, J. Butikova, R. Kalendarev, M. Zubkins. Production and characterisation of heterostructured CuO/CuWO₄ nanowires and thin films. *J. Cryst. Growth*, 480, 78–84 (2017)
- J. Butikova, B. Polyakov, L. Dimitrocenko, **E. Butanovs**, I. Tale. Laser scribing on HOPG for graphene stamp printing on silicon wafer. *Central European Journal of Physics.* 11, 580-583 (2013)

Autora ieguldījums publikācijās

Raksts I: Korespondējošais autors, uzrakstīts viss raksta teksts; materiālu sintēze; SEM, XRD mērījumi; ierīču izgatavošana un raksturošana.

Raksts II: Uzrakstītas atsevišķas raksta daļas; materiālu sintēze; ierīču izgatavošana un raksturošana.

Raksts III: Korespondējošais autors, uzrakstīts viss raksta teksts; materiālu sintēze; SEM mērījumi; ierīču izgatavošana un raksturošana.

Raksts IV: Uzrakstītas atsevišķas raksta daļas; materiālu sintēze.

Raksts V: Materiālu sintēze.

Raksts VI: Korespondējošais autors, uzrakstīts viss raksta teksts; materiālu sintēze; SEM, XRD mērījumi.

DALĪBA VASARAS SKOLĀS UN KONFERENCĒS

Vasaras skolas:

1. Vasaras skola "European School On Nanosciences & Nanotechnologies 2019 (ESONN-2019)". Grenoble, Francija, 2019. gada 25. augusts – 14. septembris.
2. Vasaras skola "Optoelectronics on 2D materials". Davosa, Šveice, 2018. gada 20. – 25. augusts.

Konferences:

1. Starptautiskā konference "Functional materials and nanotechnologies 2018 (FM&NT-2018)". Stenda referāts: "ZnO/WS₂ nanowire core/shell heterostructures for light detection". Rīga, 2018. gada oktobris.
2. LU CFI 34. zinātniskā konference. Mutisks referāts: "1D un 2D ReS₂ nanostruktūru fotodetektori". Rīga, 2018. gada februāris.
3. Starptautiskā konference "Functional materials and nanotechnologies 2017 (FM&NT-2017)". Stenda referāts: "Engineering of metal sulfide nanowire photoresistors". Tartu, 2017. gada aprīlis.
4. 13. starptautiskā studentu un jauno zinātnieku konference "Developments in Optics and Communications 2017". Stenda referāts: "Engineering of metal sulfide nanowire photoresistors". Rīga, 2017. gada aprīlis.
5. LU CFI 33. zinātniskā konference. Mutisks referāts: "Metālu sulfīdu nanovadu fotodetektoru izstrāde". Rīga, 2017. gada februāris.
6. "Second European Workshop on Understanding and Controlling Nano and Mesoscale Friction" vietējās orgkomitejas loceklis un konferences dalībnieks. Rīga, 2016. gada jūlijs.
7. 12. starptautiskā studentu un jauno zinātnieku konference "Developments in Optics and Communications 2016". Stenda referāts: "Photoluminescence in 2D transition metal dichalcogenide nanostructures". Rīga, 2016. gada marts.
8. LU CFI 32. zinātniskā konference. Mutisks referāts: "2D pārejas metālu halkogenīdu nanokristāli". Rīga, 2016. gada februāris.
9. Starptautiskais simpozījs RCBJSF-2014-FMNT. Stenda referāts: "HOPG patterning methods for graphene transferring onto the substrate". Rīga, 2014. gada septembris.
10. LU CFI 30. zinātniskā konference. Mutisks referāts: "Dažādas HOPG gravēšanas metodes grafēna uznešanai uz Si pamatnes". Rīga, 2014. gada februāris.
11. LU CFI 29. zinātniskā konference. Mutisks referāts: "Lāzera HOPG spiedoga gravēšana grafēna uznešanai uz Si pamatnes". Rīga, 2013. gada februāris.

PATEICĪBAS

Es vēlos izteikt vislielāko pateicību Dr. Borisam Poļakovam par manu bakalaura, maģistra darbu un doktora disertācijas vadīšanu, par manis iepazīstināšanu ar nanotehnoloģiju jomu, par zinātnes filozofijas un daudz dažādu eksperimentālo metožu un triku iemācīšanu. Paldies par ilgstošo ieguldījumu manā zinātniskajā izaugsme!

Es vēlos pateikties visiem maniem kolēģiem no Plāno kārtiņu laboratorijas un Pusvadītāju optoelektronikas laboratorijas par palīdzību un sniegtajām zināšanām šo gadu gaitā. Īpašs paldies Dr. Aleksejam Kuzminam par Ramana mērījumiem, Aleksejam Zolotarjovam par fotoluminescences mērījumiem, Dr. Krišjānim Šmitam par palīdzību ar TEM un SAED mērījumiem, Dr. Sergejam Piskunovam par DFT aprēķiniem, Dr. Edgaram Nitišam un Dr. Robertam Rimšam par litogrāfijas soļu iemācīšanu.

Es vēlos pateikties savai ģimenei par atbalstu visu savu studiju laikā. Esmu parādā lielu pateicību saviem draugiem par atbalstu, īpaši Arturam Bundulim par daudzām lieliskajām diskusijām, kas mums bija, Agnesei Čikulei un Sindijai Balodei par to, ka aktīvi motivēja mani cītīgāk strādāt un rakstīt savu disertāciju.

Es vēlos apliecināt finansiālu atbalstu no Latvijas Nacionālās Pētījumu Programmas IMIS2, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Studentu un Jauno Zinātnieku projektiem Nr. SJZ/2016/6, Nr. SJZ/2017/1 un Nr. SJZ/2018/7, un Latvijas Zinātnes Padomes grantiem LZP FLPP Nr. lzp-2018/2-0353 un Nr. lzp-2018/2-0083.