

На правах рукописи

Шаров Владислав Андреевич

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИТЕВИДНЫХ  
НАНОКРИСТАЛЛАХ  $A^{III}B^V$  ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Специальность 1.3.11 — «Физика полупроводников»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования и науки «Санкт-Петербургском национальном исследовательском Академическом университете имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

**Алексеев Прохор Анатольевич**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории оптики поверхности.

Официальные оппоненты:

**Голубок Александр Олегович**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе.

**Филатов Дмитрий Олегович**, доктор физико-математических наук, национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, ведущий научный сотрудник в лаборатории стохастических мультистабильных систем.

Ведущая организация:

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)**

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_ 2022 г. в \_\_ часов \_\_ минут на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе и на сайте [www.ioffe.ru](http://www.ioffe.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:

Доктор физико-математических наук

Сорокин Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Эволюция полупроводниковой электроники в последние десятилетия во многом определяется внедрением низкоразмерных структур. К ним, в частности, относятся нитевидные нанокристаллы (ННК) – квазиодномерные структуры, характеризующиеся высоким (50-1000) аспектным отношением и латеральными размерами, не превышающими нескольких сотен нанометров [1]. Разносторонние теоретические и экспериментальные исследования ННК на протяжении последних 20 лет показали перспективность их интеграции в полупроводниковую элементную базу в качестве активных [2, 3] и пассивных [4, 5] элементов микроэлектронных устройств, а также приборов оптоэлектроники [6, 7], фотоники [8, 9] и фотовольтаики [10, 11]. Развитие технологий синтеза и диагностики наряду с появлением новых теоретических моделей нуклеации позволило контролировать и воспроизводить геометрию и состав нанопроводов с высокой точностью, привело к улучшению их кристаллического качества и возможности интеграции в них аксиальных и радиальных гетероинтерфейсов, воспроизводящих идеи планарных эпитаксиальных структур.

Благодаря высокому отношению поверхности к объему ННК обладают набором уникальных физических свойств, позволяющих преодолеть некоторые рамки планарной технологии. Упругие напряжения, возникающие на интерфейсах решеточно-рассогласованных материалов во время эпитаксиального роста ННК, эффективно релаксируют на развитой боковой поверхности, что позволяет получать бездефектные кристаллы в сильно рассогласованных эпитаксиальных системах [12, 13], а также синтезировать бездефектные  $A^{III}B^V$  ННК непосредственно на кремниевых подложках [14, 15]. Кроме того, геометрия нанопровода позволяет управлять кристаллической фазой полупроводникового материала. Так, нитридные  $A^{III}B^V$  соединения – фосфиды, арсениды и антимониды третьей группы – в объемном виде имеют кубическую кристаллическую структуру – решетку цинковой обманки, в то время как для нитридов типична гексагональная структура типа вюрцита. Объемно-неустойчивая гексагональная фаза в нитридных  $A^{III}B^V$  соединениях может быть стабилизирована в ННК. Это приводит к появлению целого класса новых перспективных материалов – гексагональных  $A^{III}B^V$ , физические свойства которых отличаются от их кубических аналогов [16–19]. Возможен также синтез политипических ННК, в которых контролируемым образом комбинируются обе кристаллические фазы. В предельном

случае можно создать единичный монослой одной фазы в матрице другой – т.н. квантовую точку кристаллической фазы – атомарно-резкий гетеропереход [20].

Кроме того, развитая поверхность обуславливает исключительную механическую прочность ННК, позволяя создавать в них крайне высокие – до 15% – механические деформации, что на порядок больше, чем в объемных и планарных полупроводниках [21]. Исследование энергетической структуры и физических свойств кристаллов при сильной упругой деформации представляют фундаментальный и прикладной интерес. ННК являются подходящим модельным объектом для подобных исследований. Возможность существенного изменения параметров энергетической структуры ННК через деформации кристаллической решетки и наблюдение индуцированных этой деформацией изменений физических свойств были показаны в ряде работ [22–24]. Тем не менее, к настоящему моменту физические свойства вюрцитных  $A^{III}B^V$ , равно как свойства сильно деформированных ННК, остаются не до конца изученными.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию оптических и электронных свойств различных материалов группы  $A^{III}B^V$  (GaAs, InGaAs, GaP, GaAsP), синтезированных в форме ННК, в зависимости от их кристаллической структуры, состава и степени упругих деформаций. Вюрцитные ННК GaAs обладают комбинацией фотовольтаических и пьезоэлектрических свойств [25]. Для оптимизации солнечных элементов на основе ННК GaAs на кремнии необходимо исследование влияния индуцированных решеточным рассогласованием упругих деформация на эффективность фотопреобразования. Внешние деформации могут дополнительно увеличить эффективность. В ННК InGaAs проводимость определяется поверхностным закреплением уровня Ферми, который в зависимости от состава может находиться в запрещенной зоне или в зоне проводимости. Упругие деформации являются потенциальным инструментом модуляции проводимости через тензорезистивный эффект. ННК GaP перспективны в качестве волноводов благодаря высокому показателю преломления и прозрачности в диапазоне 0,5-11 мкм [26]. Для их полноценной интеграции в устройства нанопотоники необходимо исследование волноводных свойств при изгибных деформациях.

Целью работы является выявление электронных, электромеханических и оптомеханических эффектов в одиночных ННК  $A^{III}B^V$  при упругих деформациях, близких к критическим.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методов создания контролируемых деформаций в отдельных ННК

- с помощью атомно-силовой микроскопии;
2. Исследование пьезоэлектрической генерации и фотовольтаических свойств напряженных ННК GaAs. Исследование возможности увеличения эффективности фотопреобразования солнечных элементов на основе ННК GaAs с помощью упругих деформаций;
  3. Исследование проводимости вюрцитных ННК InGaAs различного состава и путей управления проводимостью с помощью упругих деформаций;
  4. Количественное исследование локальной работы выхода в политипических ННК GaP и механизмов ее изменения;
  5. Исследование эффектов упругой деформации в спектрах комбинационного рассеяния света в напряженных ННК GaP.

### **Научная новизна**

1. Показана возможность экспериментального исследования электрофизических свойств одиночных напряженных ННК с помощью атомно-силовой микроскопии.
2. Впервые экспериментально исследованы электрофизические свойства напряженных одиночных вюрцитных ННК GaAs и ННК InGaAs различного состава. Обнаружена пьезоэлектрическая генерация в одиночном вюрцитном ННК GaAs. Показано влияние деформации на проводимость ННК InGaAs.
3. Впервые экспериментально и теоретически исследовано влияние упругих деформаций на фотовольтаические свойства ННК GaAs на кремнии.
4. Экспериментально и теоретически показано влияние кристаллической фазы и эффектов двойникования на работу выхода ННК GaP.
5. Предложен новый механизм управления проводимостью InGaAs ННК, основанный на изменении положения поверхностного уровня Ферми при механической деформации.
6. Исследовано комбинационное рассеяние света в ННК GaP при сверхвысоких деформациях. Обнаружены и объяснены новые эффекты расщепления фононных мод при деформации.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость результатов состоит в получении новых фундаментальных данных о возникающих при упругой деформации ННК явлениях. Практическая значимость заключается в возможности применения этих явлений для развития полупроводниковых приборов на основе ННК.

1. Обнаружен эффект пьезогенерации в вюрцитных ННК GaAs перспективный для создания пьезоэлектрических сенсоров и гибридных генераторов.
2. Показано влияние пьезоэлектрического и тензоэлектрического эффектов на эффективность фотопреобразования в солнечных элементах на основе ННК  $A^{III}B^V$  на кремнии. Предложена новая политипическая структура GaAs ННК, в которой эффективность фотопреобразования увеличивается при внешней механической деформации.
3. Предложен метод управления проводимостью ННК InGaAs с помощью упругой деформации. При 4% растяжении проводимость показала увеличение на три порядка, что превосходит известные аналоги тензорезисторов.
4. Предложены методы управления работой выхода ННК GaP в пределах 600 мэВ, что важно для оптимизации высоты барьера Шоттки в электрических контактах устройств на основе ННК.
5. Предложен метод экспериментального измерения внутреннего распределения оптической мощности в ННК на основе спектроскопии комбинационного рассеяния.

## **Методология и методы исследования**

1. Синтез исследованных структур был осуществлен методом молекулярно-пучковой эпитаксии по механизму пар-жидкость-кристалл
2. Информация о морфологии и кристаллической структуре синтезированных ННК была получена методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции быстрых электронов на отражение. Отдельные ННК были дополнительно исследованы методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.
3. Для создания упругих деформаций в отдельных ННК использовалась атомно-силовая микроскопия. С ее помощью были созданы контролируемые деформации изгиба или одноосного сжатия вертикальных ННК, а также проведен изгиб планаризованных (горизонтальных) ННК. Исследование электрофизических свойств

вертикальных ННК путем регистрации импульсов пьезоэлектрического тока и записи вольт-амперных характеристик были проведены с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии. Картирование работы выхода планаризованных ННК проводилось с помощью микроскопии зонда Кельвина.

4. Для исследования оптических свойств напряженных планаризованных ННК применялась спектроскопия комбинационного рассеяния.

5. Для построения теоретических моделей, описывающих экспериментальные результаты, проводились численные расчеты методом конечных элементов в пакетах программ Comsol Multiphysics (анализ пространственного распределения упругих напряжений и модовой структуры ННК) и Silvaco TCAD (моделирование вольт-амперных характеристик и зонной структуры ННК).

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1) Исследование влияния механической деформации на электрофизические свойства вертикальных одиночных нитевидных нанокристаллов возможно осуществить с помощью атомно-силового микроскопа, зонд которого является одновременно наноманипулятором, индуцирующим одноосные или изгибные деформации, и электрическим контактом, позволяющим записывать вольт-амперные характеристики.

2) Во время роста нитевидного нанокристалла p-GaAs на (111) p-Si подложке происходит деформация кристаллической решетки в области ростового контакта. Эта деформация влияет на эффективность фотопреобразования за счет тензорезистивного и пьезоэлектрического эффекта и приводит к изменению полярности фотоэдс в структуре подложка-ННК-зонд АСМ.

3) В вюрцитных ННК  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при  $x > 0,85$  поверхностный уровень Ферми закреплён в зоне проводимости, что приводит к образованию поверхностного проводящего канала. Растяжение ННК вдоль оси роста приводит к понижению энергии дна зоны проводимости относительно положения закрепления уровня Ферми и формированию канала проводимости при меньших значениях  $x$ .

4) Локальная работа выхода окисленных поверхностей р-типа  $[110]$  сфалеритного GaP и  $[11\bar{2}0]$  вюрцитного GaP составляет 4,34 и 4,2 эВ соответственно. При наличии дефектов двойникования работа выхода принимает промежуточное значение, поскольку дефекты действуют как монослои другой кристаллической

фазы. Нанесение субмонослойной оболочки GaAsP увеличивает работу выхода GaP на 300 мэВ.

5) Вид спектра комбинационного рассеяния света от изогнутого ННК определяется не только величиной деформации, но и характером внутренней локализации электромагнитного поля. Изменение положения возбуждающего светового пучка относительно границ ННК позволяет управлять характером локализации поля.

### **Достоверность и апробация полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается их повторяемостью и воспроизводимостью, применением современного высокоточного оборудования, а также согласованностью данных различных взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов: растровой и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Основные результаты работы представлены докладами на научных семинарах ФТИ им. А. Ф. Иоффе и СПбАУ им. Ж. И. Алферова, а также на 14 всероссийских и международных конференциях:

1. Международная конференция Физика.СПб в 2017, 2019 и 2021 году;
2. II и IV международная конференция “Сканирующая зондовая микроскопия” в 2017 и 2019 году;
3. XVIII, XIX и XX Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике в 2018, 2019 и 2020 году;
4. Международная школа-конференция “Saint-Petersburg OPEN” в 2019, 2020 и 2021 году;
5. Международная конференция CLEO Europe, 2021 год;
6. Международная конференция Euromat, 2021 год;
7. III Международная конференция и школа «Наноструктуры для фотоники» (NSP-2021), 2021 год.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 печатных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Список работ приведен в заключении.



**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в планировании, проведении и анализе всех представленных в работе зондовых и спектроскопических экспериментов, а также в разработке теоретических моделей и проведении численного моделирования. Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, включая 61 рисунок, 4 таблицы и список цитируемых источников, содержащий 197 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и новизна проведённых исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, представлены теоретическая и практическая значимость полученных результатов, описана методология исследований и приведены выносимые на защиту научные положения.

**Первая глава** носит обзорный характер и приводит ключевые методы синтеза полупроводниковых нитевидных нанокристаллов группы  $A^{III}B^V$ , а также описывает их оптические и электрофизические свойства. Отдельное внимание уделяется способам создания и практическому применению механических деформаций в ННК. Современный уровень развития ростовых технологий позволяет предположить в скором времени изменение подхода к производству многих типов полупроводниковых устройств, характеризующийся переходом от планарной геометрии к нитевидным нанокристаллам. Полупроводниковые ННК обладают рядом преимуществ перед планарными структурами благодаря своей квазиодномерной геометрии. Вюрцитные  $A^{III}B^V$  соединения являются новым перспективным классом полупроводниковых материалов, а возможность комбинации кубической и гексагональной фазы в одном кристалле уже сейчас позволяет создавать новый тип гетероструктур, характеризующихся атомарно резкими границами. Возможность реализации в ННК бездефектных решеточно-рассогласованных эпитаксиальных гетероструктур расширяет доступный диапазон составов тройных растворов, используемых в оптоэлектронных устройствах, увеличивая их спектральный диапазон. Волноводные свойства обуславливают перспективность ННК для приложений нанопотоники, что особенно касается фосфида галлия. Эффект наноконцентрации света и низкая плотность дефектов делают солнечные элементы на ННК в перспективе более эффективными и экономичными, чем планарные. Исключительная механическая прочность нанопроводов облегчает

их приборную имплементацию и открывает пути для управления их характеристиками через приложение сильных упругих деформаций, позволяет создавать гибридные наногенераторы на основе прямозонных вюрцитных ННК. В то же время, явления, происходящие при деформации в одиночных ННК, не до конца изучены.

Во **второй главе** описаны физические принципы использованных в работе экспериментальных методик – атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Рассмотрены способы создания контролируемых деформаций в ННК, а также проводящие методики АСМ, позволяющие проводить измерения проводимости и работы выхода поверхности. АСМ – это гибкий инструмент, позволяющий исследовать упругие и электрические свойства одиночных ННК. Представленные в работе зондовые эксперименты характеризуются тремя вариантами геометрии: (а) в вертикальном ННК путем латерального смещения зонда создается боковой изгиб, (б) в вертикальном ННК путем смещения зонда по оси  $Z$  создается одноосное сжатие, (в) в горизонтальном ННК путем латерального смещения зонда создается боковой изгиб. В последнем случае возможно пространственное картирование сигнала комбинационного рассеяния от напряженного ННК для получения информации о его химическом составе, кристаллической структуре, наличии дефектов и упругих напряжений с субмикронным разрешением.

В **третьей главе** с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии были исследованы пьезоэлектрические и фотовольтаические свойства напряженных вертикальных ННК GaAs.

В разделе 3.3 был развит экспериментальный подход, позволяющий создавать контролируемые деформации латерального изгиба и одноосного сжатия в одиночных вертикальных ННК с помощью зонда АСМ с одновременным исследованием электрофизических их свойств путем использования зонда в качестве верхнего электрода. При сканировании одиночного ННК в режиме постоянной высоты с постепенным уменьшением расстояния зонд-поверхность  $Z$  происходила латеральная деформация ННК (боковой изгиб). При соскальзывании зонда с деформированного ННК была зарегистрирована импульсная генерация пьезоэлектрического тока. Схема и результаты эксперимента показаны на рис. 1. Амплитуда темновых токовых импульсов зависит от степени деформации и в исследованных ННК не превышает 10 пА. Надзонная засветка ННК индуцирует увеличение амплитуды токовых импульсов до сотен пА без изменения полярности

тока, что обусловлено вкладом фотоиндуцированных носителей. Результаты позволяют предложить гибридные устройства на основе ННК, сочетающие пьезо- и фотогенерацию.

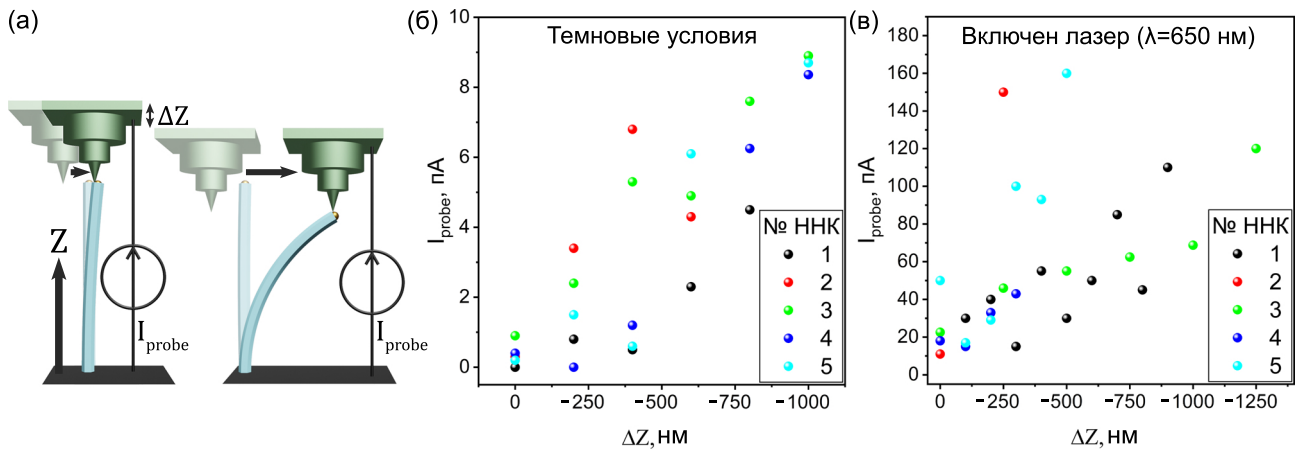


Рисунок 1 – (а) Схема латеральной деформации ННК для измерения пьезоэлектрической генерации, (б) зависимость амплитуды токовых импульсов от расстояния зонд-поверхность  $Z$ , полученная в темновых условиях и при освещении ННК лазером с длиной волны 650 нм.

В разделе 3.4 было исследовано влияние одноосного сжатия на эффективность фотопреобразования ННК путем измерения и анализа его вольт-амперных характеристик. Для формирования стабильного верхнего электрического контакта использовалось основание острия зонда, как показано на рис. 2 а, одноосное сжатие осуществлялось путем уменьшения расстояния зонд-поверхность  $Z$ .

Было проведено численное моделирование ВАХ с учетом тензорезистивного и пьезоэлектрического эффектов. Результаты моделирования показывают, что индуцированные решеточным рассогласованием эффекты сдвига энергетических зон и возникновения фиксированного электрического заряда на интерфейсе между ННК и ростовой подложкой вносят существенный вклад в форму ВАХ и даже изменяют полярность фотоэдс за счёт изменения вкладов от включённых навстречу друг другу Шоттки-барьера зонд ННК и гетеробарьера ННК-подложка. Результаты моделирования показаны на рис. 2 б – красная кривая и черная кривые получены соответственно без учета и с учетом эффектов деформации.

В эксперименте было установлено, что одноосное сжатие уменьшает значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания, приводя к снижению эффективности фотопреобразования вюрцитных ННК GaAs – см. рис. 2 в. Моделирование ВАХ с учетом эффектов деформации воспроизводит экспериментальные результаты.

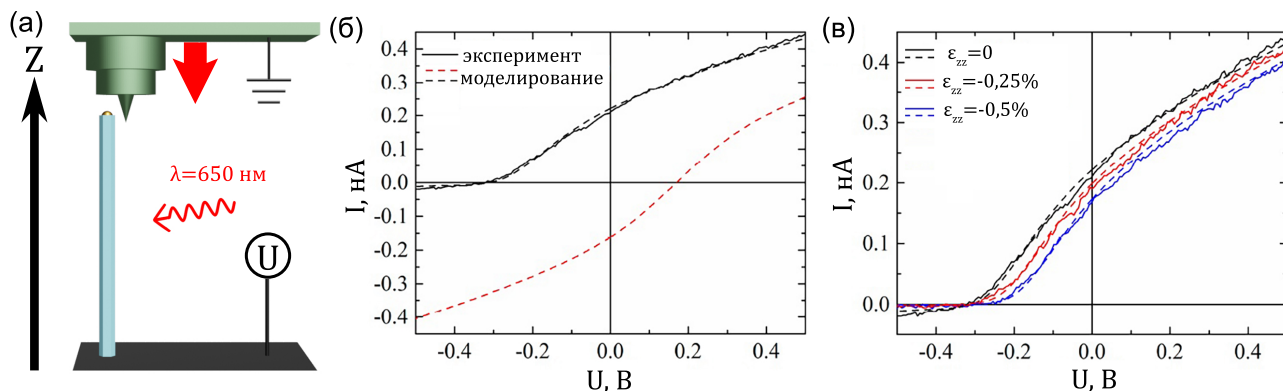


Рисунок 2 – (а) Схема эксперимента по одноосному сжатию вертикального ННК с записью ВАХ, (б) черная кривая – экспериментальная ВАХ, полученная в недеформированном ННК при освещении лазером с длиной волны 650 нм, красная пунктирная кривая – результат моделирования ВАХ ННК GaAs на кремниевой подложке без учета решеточного рассогласования, черная пунктирная линия – результат моделирования ВАХ с учетом тензорезистивного и пьезоэлектрического эффекта, (в) Серия ВАХ, полученная при разной степени одноосного сжатия ННК: сплошные линии – экспериментальные данные, пунктирные линии – результаты моделирования с учетом тензорезистивного и пьезоэлектрического эффекта.

Также в диссертации было выполнено численное моделирование напряженных солнечных элементов на ННК GaAs с аксиальным p-n переходом, показавшее, что эффективность фотопреобразования можно увеличить с помощью одноосного сжатия в сочетании с инженерией кристаллической фазы. Для ННК с политипической структурой n-WZ/p-ZB GaAs моделирование предсказало увеличение относительной эффективности на 6,3% при одноосном сжатии на 0,75%. Полученные результаты говорят о перспективности использования упругих деформаций в приборах пьезотроники и фотовольтаики на основе ННК GaAs. Учет деформационных эффектов в  $A^{III}B^V$  ННК, выращенных на кремнии, особенно важен при разработке солнечных элементов на их основе. Полученные в третьей главе результаты опубликованы в статьях [A1–A6].

В **четвёртой главе** приведено исследование влияния упругого растяжения на проводимость вертикальных непассивированных ННК InGaAs различного состава. При содержании  $In < 0,85$  ННК находится в состоянии поверхностного обеднения, т.к. поверхностный уровень Ферми  $E_{FS}$  находится в запрещенной зоне. При увеличении содержания In уровень Ферми переходит в зону проводимости, что приводит к образованию поверхностного проводящего канала. Проводящий канал также может быть создан путем растяжения ННК вдоль оси роста, поскольку при этом энергия дна зоны проводимости  $E_{CBM}$  понижается относительно

положения  $E_{FS}$  на  $-37$  мэВ на 1% деформации. При достаточном уровне деформации  $E_{CBM}$  оказывается ниже по энергии, чем  $E_{FS}$ , что приводит к формированию омического контакта и электронного канала проводимости даже при значениях  $x < 0,8$ . В работе путем записи ВАХ было экспериментально подтверждено, что растяжение ННК  $In_xGa_{1-x}As$  влияет на их проводимость. Деформация создавалась путем латерального смещения зонда – см. рис. 3 а. Стабильный верхний электрический контакт к ННК был сформирован с помощью боковой поверхности основания острия зонда, а само острие было предварительно удалено. ННК характеризовались градиентом состава и увеличением содержания In от 0,8 у основания до 0,95 у вершины. В отсутствие деформации нижний сегмент ННК находился в состоянии поверхностного обеднения, а в верхнем сегменте был поверхностный канал проводимости. При латеральном изгибе ННК с максимальным значением растяжения у основания  $\sim 4\%$  проводящий канал образовался по всей его высоте, что выразалось в увеличении прямого тока на 3 порядка и изменении характера проводимости с диодного на омический – см. рис. 3 б-г.

Коэффициент увеличения тока  $K$  в исследованных ННК составил до  $10^4$ , что превосходит значения, полученные как в планарных кремниевых тензорезисторах ( $K \approx 200$ ), так и в кремниевых ННК ( $K \approx 6500$ ). Наблюдаемый эффект может быть применен для разработки высокоэффективных тензоэлектрических переключателей и датчиков. Полученные в данной главе результаты опубликованы в статьях [A7–A9].

В пятой главе представлены результаты исследования работы выхода горизонтальных ННК GaP в зависимости от кристаллической структуры, плотности дефектов и типа поверхности. Экспериментальные результаты получены с помощью Кельвин-зонд микроскопии и подтверждены теоретическими расчетами, основанными на теории функционала плотности и уравнении Шредингера-Пуассона.

С помощью градиентной Кельвин-зонд микроскопии было проведено исследование контактной разности потенциалов (КРП) ННК GaP в зависимости от типа их кристаллической структуры и плотности дефектов двойникования. Образцы были планаризованы на свежесколотом высокоориентированном пироли- тическом графите для повышения точности пересчета значения КРП в работу выхода. На рис. 4 приведены карты топографии и КРП, а также профили топографии, КРП и работы выхода по длине ННК. Было исследовано два типа нанопроводов: сфалеритные ННК GaP (рис. 4 а) и политипические ННК, содержащие вюр-

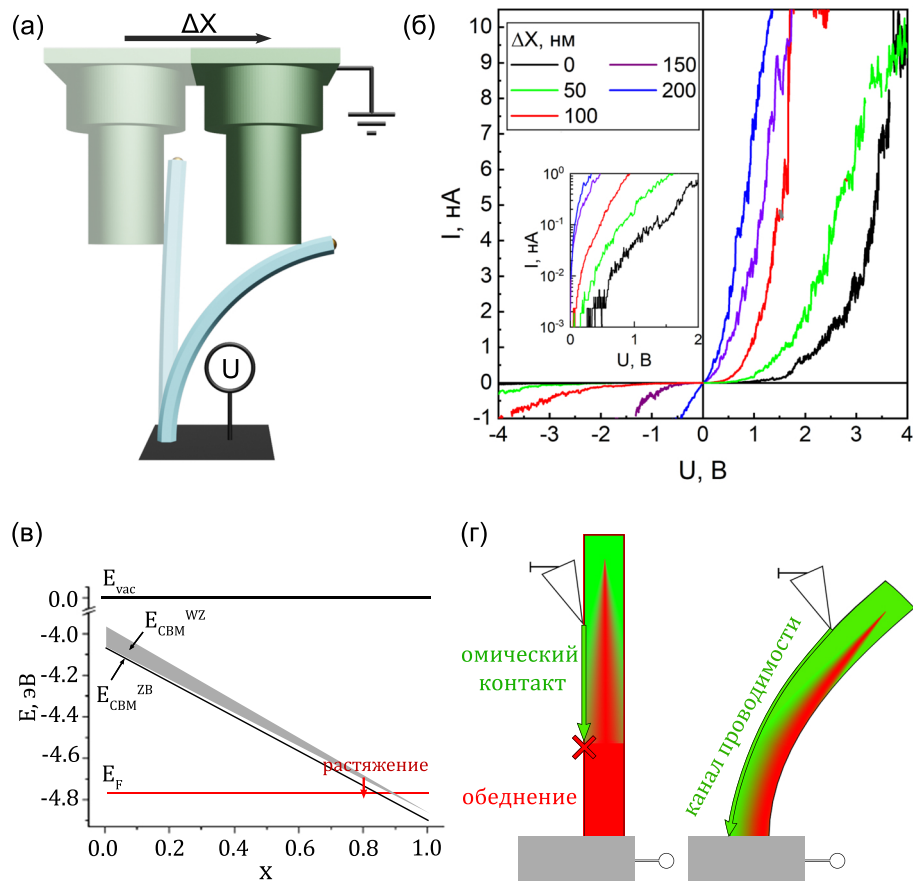


Рисунок 3 – (а) Схема изгиба одиночного ННК InGaAs путем смещения зонда с записью ВАХ, (б) ВАХ, полученные при различной степени латерального изгиба, (в) энергетическая диаграмма, показывающая положение  $E_{CBM}$  и поверхностного уровня Ферми (красная линия) относительно уровня вакуума в ННК InGaAs в зависимости от состава. Стрелкой показан сдвиг  $E_{CBM}$  при деформации 4%, (г) схематическое изображение поверхностного обеднения ННК и формирования проводящего канала при деформации.

цитный участок у вершины и в нижней части покрытые оболочкой GaAsP (рис. 4 б). Оценочная толщина оболочки не превосходит один монослой. Оба образца характеризовались наличием дефектов двойникования.

Наблюдение и количественный анализ разницы работы выхода двух политипов GaP, сосуществующих в одном кристалле, были впервые проведены экспериментально. Согласно результатам исследования, работа выхода чистого (110) ZB-GaP и чистого (11 $\bar{2}$ 0) WZ-GaP составляет 4,34 и 4,20 эВ соответственно. Двойниковые дефекты в ZB-GaP можно рассматривать как монослой вюрцита. Каждый двойник представляет собой квантовую яму с выраженной спонтанной поляризацией  $P_{SP} = 5$  мКл/м<sup>2</sup> на границах раздела, возникающей вследствие внутренней деформации кристаллической решётки. Поэтому работа выхода двойникового ZB-GaP принимает промежуточные значения между 4,34 и 4,20 эВ, что было зарегистрировано экспериментально и подтверждено теорети-

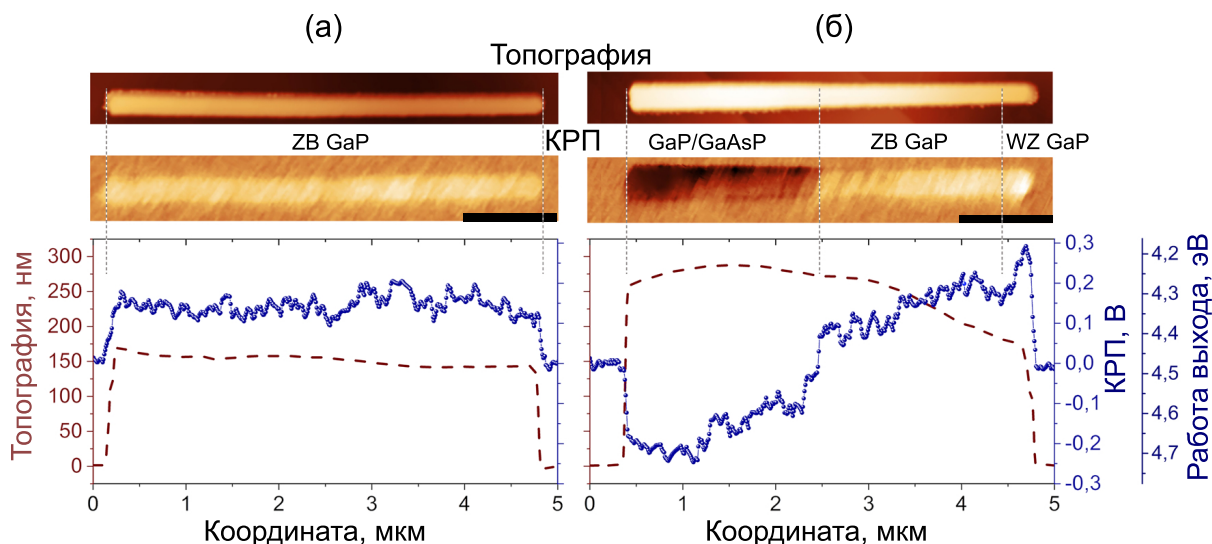


Рисунок 4 – Карты топографии и контактной разности потенциалов ННК GaP, полученные с помощью градиентной Кельвин-зонд микроскопии, а также продольные профили топографии, КРП и работы выхода: (а) полностью сфалеритный ННК GaP, (б) политипический ННК, содержащий вюрцитный участок у вершины, и наполовину покрытый оболочкой GaAsP.

ческими расчетами. Кроме того, было обнаружено существенное влияние на работу выхода оболочки GaAsP. Даже обладая субмонослойной толщиной, оболочка увеличивает работу выхода до 4,75 эВ. Таким образом, были показаны различные способы управления работой выхода в ННК GaP, которые в совокупности позволяют изменять ее в диапазоне от 4,2 до 4,75 эВ. Возможность настройки работы выхода и сродства к электрону может быть полезна для формирования омических контактов в устройствах на основе ННК GaP, а также для фотоэлектрохимического расщепления воды. Полученные в пятой главе результаты опубликованы в статьях [A10–A13].

В **шестой главе** было исследовано влияние деформации на спектры комбинационного рассеяния горизонтальных ННК GaP при уровне изгибной деформации до 5%. Проведено пространственное картирование сигнала КР в различных поляризациях от ННК разного диаметра, планаризованных на никелевой подложке. Рассматривалось влияние поляризации возбуждения, а также геометрии и степени деформации ННК на форму ТО моды КР. Были обнаружены новые индуцированные деформацией спектральные эффекты: двойное и тройное расщепление моды, причем форма спектра оказалась зависящей от положения возбуждающего лазера относительно границ ННК. Эти эффекты были объяснены неоднородной внутренней локализацией электрического поля  $E$ , поскольку интенсивность сигнала КР внутри ННК пропорциональна  $E^4$  [27]. Было проведено теоретическое

описание наблюдаемых эффектов, основанное на теории деформационного потенциала и численном моделировании распределения поля внутри ННК. Различные положения лазера относительно ННК, а также соответствующие им экспериментальные и смоделированные спектры и распределения поля показаны на рис. 5.

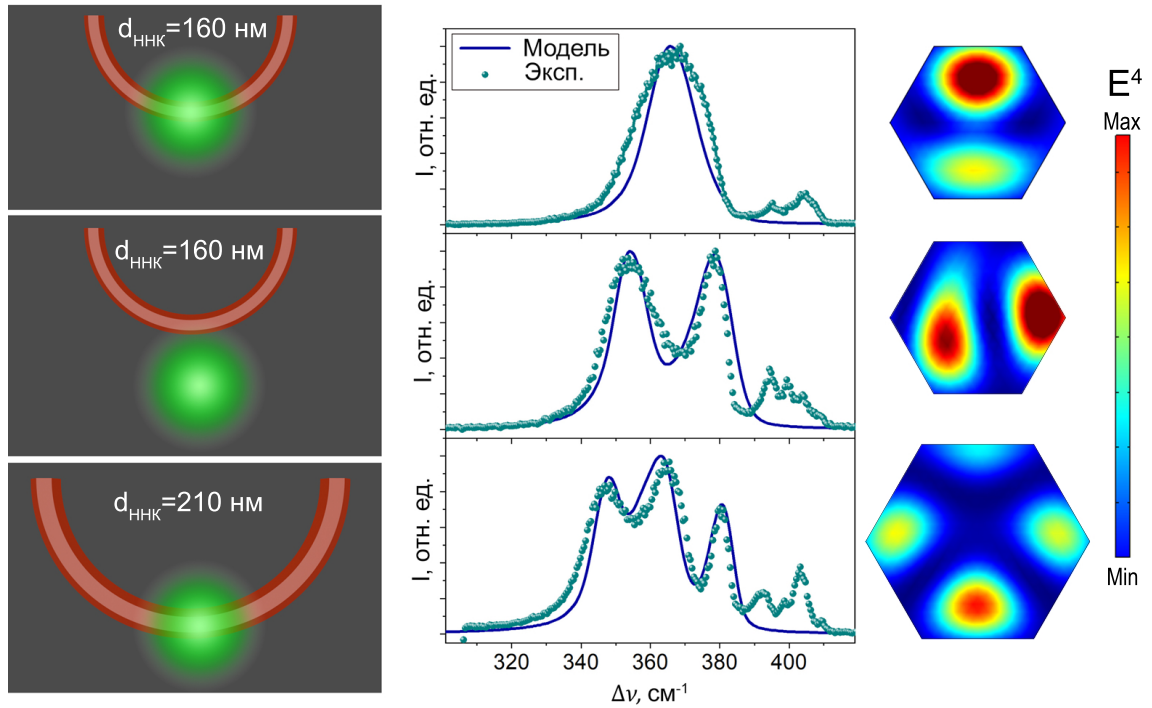


Рисунок 5 – Экспериментальные и смоделированные спектры комбинационного рассеяния напряженных ННК. Показано три случая, соответствующих разному диаметру ННК и положению возбуждающего лазера. Соответствующие профили внутреннего распределения электрического поля в четвертой степени, полученные с помощью численного моделирования, приведены справа.

Предложенная модель воспроизвела все наблюдаемые экспериментальные эффекты. Полученные результаты позволили предложить метод определения распределения электрического поля в ННК с субволновым пространственным разрешением, основанный на комбинации спектроскопии КР и сильных изгибных деформаций. Интенсивность поля модулирует интенсивность сигнала КР, а деформация определяет спектральное положение пика. Было показано, что с помощью изменения диаметра ННК, длины волны и положения накачки можно управлять характером локализации поля. Это важно для повышения эффективности источников излучения с оптической накачкой на основе радиально-гетероструктурированных ННК, где необходима локализация оптической мощности в активной области вблизи поверхности. Полученные в данной



главе результаты опубликованы в статьях [A14–A16].

**В заключении** обобщены основные результаты работы:

- Развита методология исследования электрофизических свойств вертикальных одиночных ННК при контролируемой деформации с помощью атомно-силовой микроскопии. Показана возможность записи вольт-амперных характеристик напряженных ННК, используя зонд АСМ и как наноманипулятор, индуцирующий деформацию, и как электрический контакт. Метод был применен для получения серии воспроизводимых ВАХ при последовательном осевом сжатии или латеральном изгибе ННК.
- При латеральном изгибе вюрцитного ННК GaAs впервые наблюдалась пьезоэлектрическая генерация тока с амплитудой импульсов до 10 пА, индуцированная уменьшением барьера Шоттки под действием пьезопотенциала.
- Установлено влияние упругих напряжений на эффективность фотообразования ННК p-GaAs, синтезированных на кремниевой подложке. Показано, что решеточное рассогласование GaAs/Si и вызванная им одноосная деформация GaAs индуцируют смещение энергетических зон и появление фиксированных зарядов в области ростового контакта за счет тензорезистивного эффекта и пьезоэлектрической поляризации. Наличие этих эффектов вносит вклад в форму ВАХ ННК, в частности меняя полярность фотоэдс, что необходимо учитывать при проектировании солнечных элементов на основе ННК  $A^{III}B^V$ , синтезированных на кремнии.
- Экспериментально установлено, что внешнее одноосное сжатие приводит к уменьшению напряжения холостого хода и тока короткого замыкания в системе ННК  $p^+$ -Si подложка–вюрцитный ННК p-GaAs–зонд АСМ. С помощью моделирования исследовано влияние деформации на ВАХ различных политипических конфигураций ННК GaAs с аксиальным p-n переходом. Показано, что в ННК n-WZ/p-ZB одноосное сжатие приводит к увеличению эффективности фотообразования на 6.3%.
- Получены серии ВАХ вюрцитных ННК  $In_xGa_{1-x}As$  с различным содержанием In при деформации. Установлено, что при  $x > 0,85$  в ННК возникает поверхностный канал проводимости, вызванный закреплением

ем уровня Ферми в зоне проводимости. Растяжение ННК вдоль оси роста приводит к понижению энергии дна зоны проводимости относительно положения закрепления уровня Ферми и формированию канала проводимости и при меньших значениях  $x$ , что выражается в увеличении проводимости на 3 порядка. Этот эффект может найти применение в тензорезисторах на основе ННК.

- Впервые проведено количественное экспериментальное исследование локальной работы выхода ННК GaP. Определено значение работы выхода в сфалеритном (4,34 эВ) и вюрцитном (4,2 эВ) GaP и показано, что при наличии дефектов двойникования работа выхода принимает промежуточные значения. Предложены методы управления работой выхода в пределах 4,2-4,75 эВ путем комбинации кристаллических фаз и нанесения As-оболочки.
- Впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния ННК GaP в присутствии упругих напряжений величиной 5%. Обнаружены новые спектральные эффекты расщепления фононных мод, связанные с неоднородной локализацией электрического поля внутри ННК. Предложен экспериментальный метод определения распределения поля в ННК при оптической накачке. Показано, что характером локализации можно управлять, изменяя диаметр ННК и пространственное положение возбуждения.

Полученные результаты указывают на перспективность применения упругих деформаций для управления оптическими и транспортными свойствами нитевидных нанокристаллов.

#### Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] V. A. Sharov, P. A. Alekseev, B. R. Borodin *u др.*. Inp/si heterostructure for high-current hybrid triboelectric/photovoltaic generation // *ACS Applied Energy Materials*. — 2019. — Т. 2. № 6. — С. 4395–4401.
- [A2] P. A. Alekseev, V. A. Sharov, B. R. Borodin *u др.*. Effect of the uniaxial compression on the gaas nanowire solar cell // *Micromachines*. — 2020. — Т. 11. № 6. — С. 581.
- [A3] P. A. Alekseev, V. A. Sharov, P. Geydt *u др.*. Piezoelectric current generation in wurtzite gaas nanowires // *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. — 2018. — Т. 12. № 1. — С. 1700358.

- [A4] P. Alekseev, V. Sharov, P. Geydt *u dp.*. Gaas wurtzite nanowires for hybrid piezoelectric solar cells // *Semiconductors*. — 2018. — T. 52. № 5. — C. 609–611.
- [A5] V. Sharov, P. Alekseev, M. Dunaevskiy *u dp.*. Surface state density in wurtzite in p nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2019. — T. 1199. — C. 012021.
- [A6] P. Alekseev, V. Sharov, B. Borodin *u dp.*. Effect of the lattice mismatch on the efficiency of the gaas nanowire/si substrate solar cell // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — T. 2015. — C. 012004.
- [A7] P. A. Alekseev, V. A. Sharov, M. S. Dunaevskiy *u dp.*. Control of conductivity of in x gal-x as nanowires by applied tension and surface states // *Nano letters*. — 2019. — T. 19. № 7. — C. 4463–4469.
- [A8] P. Alekseev, V. Sharov, M. Dunaevskiy *u dp.*. Electromechanical switch based on in x gal-x as nanowires // *Semiconductors*. — 2018. — T. 52. № 14. — C. 1833–1835.
- [A9] V. Sharov, P. Alekseev, M. Dunaevskiy *u dp.*. Composition-dependent conductivity of in x gal-x as nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — T. 1124. — C. 081023.
- [A10] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov *u dp.*. Work function tailoring in gallium phosphide nanowires // *Applied Surface Science*. — 2021. — T. 563. — C. 150018.
- [A11] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov *u dp.*. Studying surface fermi level pinning in gap nanowires with gradient kelvin probe microscopy // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2019. — T. 699. — C. 012046.
- [A12] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov и I. Mukhin. Probing electric properties of gap nanowires with kelvin probe force microscopy // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — T. 2086. — C. 012207.
- [A13] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov *u dp.*. Work function of polytypic gallium phosphide nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — T. 2103. — C. 012231.
- [A14] V. A. Sharov, A. D. Bolshakov, V. V. Fedorov *u dp.*. Deep-subwavelength raman imaging of the strained gap nanowires // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — T. 124. № 25. — C. 14054–14060.
- [A15] V. Sharov, A. Bolshakov, V. Fedorov и I. Mukhin. Raman spectroscopy of strained gap nanowires // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — T. 1695. — C. 012102.
- [A16] V. Sharov, V. Fedorov, P. Alekseev и I. Mukhin. Polarized raman spectroscopy of gap nanowires under 5% elastic strain // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — T. 2015. — C. 012138.

## Список литературы

- [1] W. Lu *u òp.* *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Т. 39. № 21. — С. R387.
- [2] M.-W. Ahn *u òp.* *Applied physics letters*. — 2008. — Т. 93. № 26. — С. 263103.
- [3] J.-P. Colinge *u òp.* *Nature nanotechnology*. — 2010. — Т. 5. № 3. — С. 225–229.
- [4] D. Teng *u òp.* *Nanomaterials*. — 2020. — Т. 10. № 2. — С. 229.
- [5] C. Jia *u òp.* *Chemical reviews*. — 2019. — Т. 119. № 15. — С. 9074–9135.
- [6] S. W. Eaton *u òp.* *Nat. Rev. Mater.*. — 2016. — Т. 1. № 6. — С. 1–11.
- [7] R. Könenkamp *u òp.* *Applied Physics Letters*. — 2004. — Т. 85. № 24. — С. 6004–6006.
- [8] C. J. Barrelet *u òp.* *Nano Letters*. — 2004. — Т. 4. № 10. — С. 1981–1985.
- [9] H. Wei *u òp.* *Chemical reviews*. — 2018. — Т. 118. № 6. — С. 2882–2926.
- [10] B. Tian *u òp.* *Chemical Society Reviews*. — 2009. — Т. 38. № 1. — С. 16–24.
- [11] Z. Li *u òp.* *Adv. Mater. Technol. (Weinheim, Ger.)*. — 2018. — Т. 3. № 9. — С. 1800005.
- [12] O. Landré *u òp.* *Physical Review B*. — 2010. — Т. 81. № 15. — С. 153306.
- [13] S. A. Dayeh *u òp.* *Nano letters*. — 2013. — Т. 13. № 5. — С. 1869–1876.
- [14] H. Y. Kim *u òp.* *Chemical Physics Letters*. — 2003. — Т. 372. № 1-2. — С. 269–274.
- [15] J. Wu *u òp.* *Nano letters*. — 2016. — Т. 16. № 1. — С. 504–511.
- [16] D. Spirkoska *u òp.* *Physical Review B*. — 2009. — Т. 80. № 24. — С. 245325.
- [17] A. Senichev *u òp.* *Nano Research*. — 2018. — Т. 11. № 9. — С. 4708–4721.
- [18] S. Assali *u òp.* *Nano lett.*. — 2013. — Т. 13. № 4. — С. 1559–1563.
- [19] H.-J. Chu *u òp.* *physica status solidi c*. — 2010. — Т. 7. № 10. — С. 2494–2497.
- [20] N. Akopian *u òp.* *Nano letters*. — 2010. — Т. 10. № 4. — С. 1198–1201.
- [21] S. Wang *u òp.* *Advanced Science*. — 2017. — Т. 4. № 4. — С. 1600332.
- [22] G. Signorello *u òp.* *Nano letters*. — 2013. — Т. 13. № 3. — С. 917–924.
- [23] G. Signorello *u òp.* *Nature communications*. — 2014. — Т. 5. № 1. — С. 1–8.
- [24] G. Signorello *u òp.* *Nano letters*. — 2017. — Т. 17. № 5. — С. 2816–2824.
- [25] I. Åberg *u òp.* *IEEE Journal of photovoltaics*. — 2015. — Т. 6. № 1. — С. 185–190.
- [26] V. V. Fedorov *u òp.* *ACS nano*. — 2020. — Т. 14. № 8. — С. 10624–10632.
- [27] G. Chen *u òp.* *Nano lett.*. — 2008. — Т. 8. № 5. — С. 1341–1346.